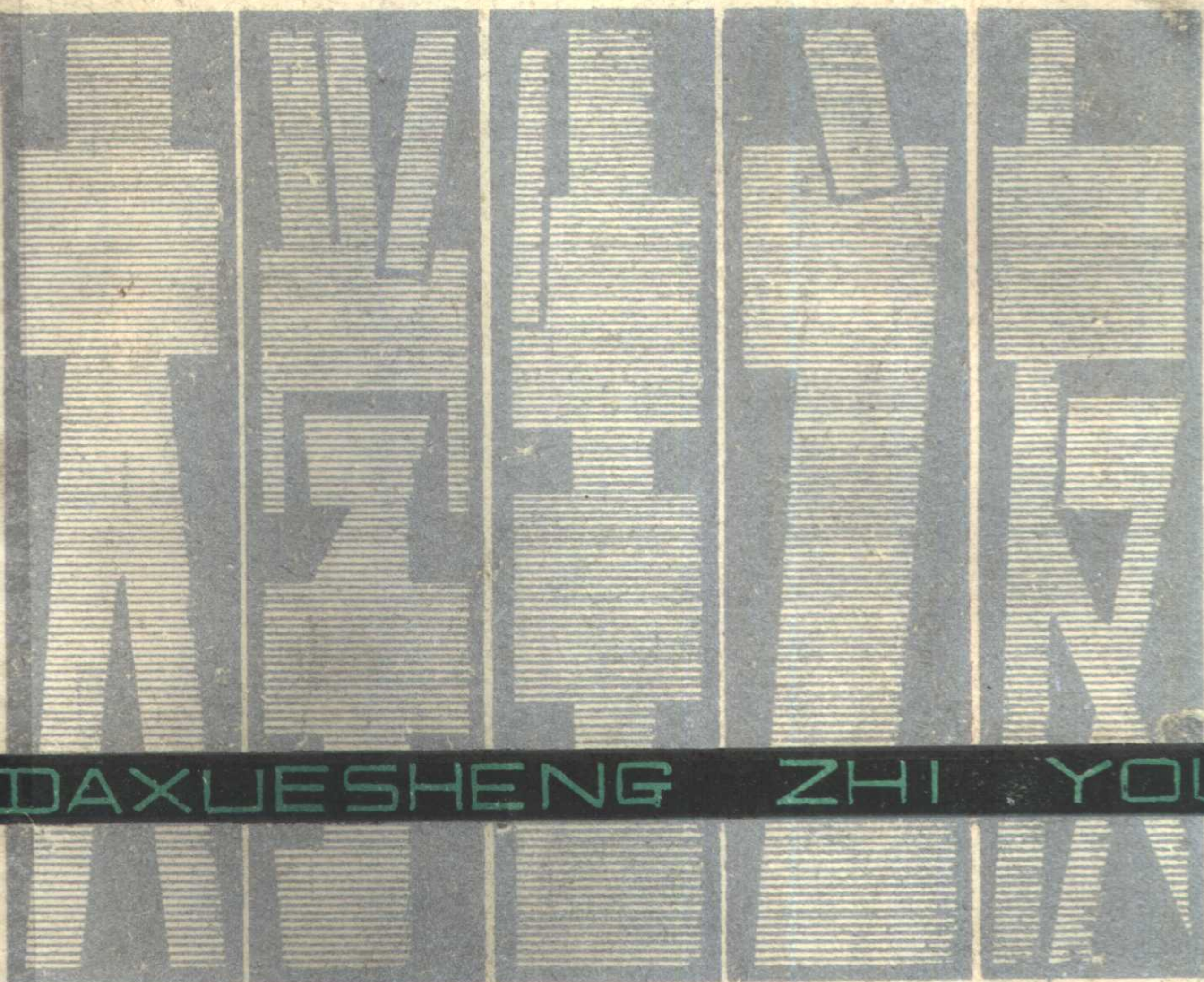




普通化学

解疑

江苏科学技术出版社

《大学生之友》丛书

普通化学解疑

史轶漪 邹宗柏

江苏科学技术出版社

普通化学解疑

史軼漪 邹宗柏

出版：江苏科学技术出版社

发行：江苏省新华书店

印刷：江苏新华印刷厂

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 7.75 插页 3 字数 168,500

1987 年 12 月第 1 版 1987 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—5,000 册

ISBN 7-5345-0196-2

O·16 定价：1.75 元

责任编辑 黄元森

前 言

高等院校的化学教材由于受到篇幅和体系的限制,有些内容在编写过程中常常无法详细叙述或展开,因而使读者难以进行更广泛、深入的探讨。《普通化学解疑》就是为了弥补这方面的不足而编写的。本书运用热力学和物质结构等基础理论知识,对大学一年级化学课程中经常遇到的一些疑难问题简明扼要地进行分析、论述和总结,适当地说明它们的来龙去脉、相互联系和适用范围,以利于读者加深对这些概念的认识和理解。

本书涉及的内容比较广泛,包括基本概念、化学反应的能量和平衡、物质结构、无机和有机化合物性质等,共104个问题。阐述时尽可能深入浅出,或用图表加以说明,重点放在概念和普遍存在的问题上。

本书可以供高等院校一年级学生或成人高校学生阅读,也可以供高等院校青年化学教师、化学化工类中等专科学校师生和中学化学教师参考。

由于编者水平有限,缺点、错误或不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。蒋鑑平同志审阅了本书,提出了一些好的意见,借此致谢。

编 者

于南京工学院理化系

1986年12月

目 录

一、基本概念

1. 元素是如何命名的? 1
2. 什么是核素、同位素、同量素和同素异形体? 3
3. 原子量、原子质量和质量数有什么区别? 4
4. 什么是分子式、分子质量、分子量、化学
式和式量? 7
5. 什么是国际单位制(SI)? 8
6. 什么是物质的量、摩尔和摩尔质量? 10
7. 冰的蒸气压曲线比水的坡度大吗? 13
8. 难挥发物质的稀溶液在沸腾或冷却过程中,
沸点或凝固点是否恒定? 16
9. 怎样才能正确地理解溶液的凝固点下降? 17
10. 如何从热力学观点来解释溶液的沸点上
升和凝固点下降? 19
11. 高压锅为什么能缩短蒸煮食物的时间? 21
12. 阿佛加德罗常数是如何测定的? 22

二、物质反应的能量变化及平衡

13. ΔH° 和 ΔG° 的单位是什么? 25
14. 在什么条件下可以分别用 ΔG° 、 ΔG 和 ΔH 判
别反应自发进行的方向? 28

15. ΔG° 为正的反应, 是否都不能进行呢?	30
16. ΔG° 和平衡常数的关系是什么?	32
17. $\Delta S_{\text{汽化}} = \frac{Q_{\text{汽化}}}{T_{\text{沸}}}$ 和 $\Delta S_{\text{熔化}} = \frac{Q_{\text{熔化}}}{T_{\text{熔化}}}$ 是如 何得来的?	36
18. 为什么可把 ΔH° 和 ΔS° 近似看成是不 随温度变化的常数?	40
19. 反应热的实质是什么?	41
20. 溶液中的热力学数据是如何测定的?	43
21. 反应速率定律是如何得来的?	45
22. 反应活化能是否随温度而变化?	48
23. 为什么温度每增加 10°C , 反应速率通常增加 到原来的2~4倍?	51
24. 如何正确地表达化学反应速率?	55
25. 为什么催化剂只能增加反应速率, 却不 能改变化学平衡?	58
26. 如何从热力学来分析浓度对化学平衡的影响?	61
27. 如何从热力学来分析温度对化学平衡的影响?	62
28. 离子反应都是瞬间完成的快速反应吗?	64
29. “酸度”是“酸的浓度”的简称吗?	66
30. 酸碱中和反应都能用离子方程式 “ $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ ”表示吗?	68
31. 盐类水解反应能进行到底吗?	70
32. 如何测定溶液的pH值?	72
33. 水的离子积 K_w 是如何测定的?	75
34. 是盐效应还是浓度影响了 $\text{Fe}^{3+}/\text{CNS}^-$ 平衡?	76

35. 在多相离子平衡中固态物质的浓度与 K_{sp} 有何关系?	78
36. 金属的电离能、电极电势和活动顺序有 何关系?	81
37. 什么是自偶氧化还原反应和歧化反应?	85
38. 同一种金属的不同价态的离子, 在氧化 还原电极上是如何形成双电层的?	86
39. 浓差电池的电能从何而来?	87
40. 什么是元素电势图?	89
41. 如何求算某电对的未知标准电极电势?	92

三、物质结构

42. 为什么波函数和原子轨道是同义词?	95
43. 电子的几率、几率密度和电子云有什么区别?	100
44. 什么是能级、能级交错和能级组?	104
45. 何谓屏蔽效应和钻穿效应?	107
46. 什么是有效核电荷 Z^* ?	110
47. 何谓原子半径?	113
48. 元素的电负性是什么?	117
49. 如何从元素的电负性来预测反应的热效应?	119
50. 什么是熵的周期性?	121
51. 生成热(焓)、键离解能和键能有何区别?	122
52. 什么是杂化轨道?	125
53. 如何用价层电子对互斥理论预测分子的 几何构型?	127
54. 同类型分子具有相同的几何构型吗?	130

55. 化合价和氧化数有什么区别?.....	132
56. 什么是氢键?.....	135
57. 水的密度为什么在 4°C 时最大?.....	138
58. 晶格能除用玻恩-哈伯循环法可以确定外, 是否还有其它方法来确定?.....	140
59. 玻恩-哈伯循环和晶格能有哪些用处?	141
60. 为什么 Cr^+ 离子很不稳定(不存在), 而 Cr^{2+} 和 Cr^{3+} 离子却比较稳定呢?	145
61. 为什么 CO_2 形成小分子, 固态时为分子晶体, 而 SiO_2 却形成大分子, 固态时为原子晶体?.....	148
62. 什么是等电子原理?.....	150
63. 什么是离子的极化?.....	153
64. 键的强弱和电解质的强弱能完全等同对应吗?.....	156
65. 离子化合物和共价化合物有哪些差异?.....	158
66. 金属能简单地定义吗?.....	159
67. 溶解度与分子间力、热力学函数有什么关系?	160

四、无机化合物的性质

68. 为什么单质性质的变化规律同元素性质的变 化规律并不完全一致?.....	164
69. 为什么主族元素的金属活泼性从上到下递增, 而 副族元素的金属活泼性从上到下递减?.....	167
70. 为什么在 p 区元素中, 从上到下高氧化态化合 物稳定性依次减小, 而低氧化态化合物稳定性 依次增大?.....	169
71. 什么是对角线规则?.....	171

72. 为什么碱金属在空气中燃烧, 其产物为
 Li_2O 、 Na_2O_2 、 KO_2 、 RbO_2 和 CsO_2 ?173
73. 为什么银和镉的电离能小于铜和锌, 而银和
 镉单质的化学活泼性反而小于铜和锌?175
74. 为什么硝酸能溶解硫化铜, 而不能溶解硫化
 汞? 怎样才能使 HgS 溶解?176
75. 为什么单用盐酸或单用碘化钾溶液都不能溶解
 硫化汞, 但酸性碘化钾溶液却能将硫化汞溶解? ...179
76. 铁与稀盐酸(1mol/L)反应的产物是什么? 铁
 与稀硝酸(1mol/L)反应的产物又是什么?182
77. 为什么金属 Fe 和 CuSO_4 溶液反应生成 Fe^{2+}
 而不是 Fe^{3+} , 但和过量氯气反应时则生成
 Fe^{3+} 而不是 Fe^{2+} ?183
78. 为什么 Cu 能和 Fe^{3+} 反应而不能和 Fe^{2+} 反应?184
79. 为什么在水溶液中 Cu^+ 的水合离子不稳定
 而 Cu^{2+} 的水合离子稳定?187
80. 卤化氢分子的极性按 HF-HCl-HBr-HI 的顺序依
 次减弱, 但为什么氢卤酸的酸性却依次加强呢? ...189
81. 氢氟酸的酸性比盐酸弱, 但为什么氢氟酸能
 浸蚀玻璃, 而盐酸却不能呢?192
82. 无机含氧酸强度变化的规律如何?194
83. 氯的含氧酸酸性和氧化性强弱顺序如何?196
84. 为什么在酸性溶液中含氧酸的氧化性比在碱
 性溶液中强?198
85. 为什么磷酸 H_3PO_4 是三元酸, 亚磷酸 H_3PO_3
 是二元酸, 而次磷酸 H_3PO_2 只是一元酸?199

86. 正盐和酸式盐的溶解度哪个大?.....	201
87. 什么是配合物、配位数、配位体和配位原子?.....	202
88. 为什么在配位平衡中, 只能计算配体过量时 配位平衡的组成?.....	205
89. 为什么螯合离子比配离子稳定?.....	208
90. PbCl_2 和 KI 都是无色的, 而 PbI_2 却是黄色 的, 为什么?	211
91. 为什么形成 HgS 时有不同的颜色变化?.....	213
92. 普鲁士蓝就是滕氏蓝吗?.....	215
93. 四氧化三铁中铁呈何价态?.....	216
94. 为什么“惰性”气体不为惰性?.....	218

五、有机化合物的性质

95. 有机化合物为什么比无机化合物的数量多得多?...	220
96. 有机化学中酸和碱的概念是什么?.....	222
97. 有机化学中的氧化-还原概念如何理解?	224
98. 有机化学反应的基本类型有哪些?.....	226
99. 为什么在烷烃的同分异构体中, 分子对称性 高的或支链少的烷烃其熔点和沸点较高?.....	229
100. 为什么小环烷烃不稳定?.....	231
101. 用键能或体系能量来比较 $\text{C}=\text{C}$ 双键中 σ 键 和 π 键的强度时, 有无矛盾?.....	233
102. $\cdot\text{CH}_3$ 、 CH_3^- 和 CH_3^+ 有何差异?	234
103. 丁二烯-1,3 在什么条件下有利于进行 1,4-加成作用或 1,2-加成作用?	235
104. 乙炔比乙烯分子活泼吗?.....	238

一、基 本 概 念

1. 元素是如何命名的？

组成宇宙万物的化学元素命名各异，含意深奥，若追根朔源，趣味无穷。

1860年，世界各国化学家在卡尔斯卢制定和通过了统一的化学元素符号，规定一切化学元素符号都采用拉丁文名称，为了方便常列出其英语名称。除了十一个元素外，所有元素都有与其英语名称一个或两个字母相应的符号。第一个字母应该大写，第二个字母应该小写。其中钨是例外，它的符号(W)来自元素的德文名称 Wolfram。其它十个元素的符号仅与拉丁文名

表 1 11 个元素的名称和符号

拉丁文名称	元素符号	英语名称	中文名称
stibium	Sb	antimony	锑
cuprum	Cu	copper	铜
aurum	Au	gold	金
ferrum	Fe	iron	铁
plumbum	Pb	lead	铅
hydrargyrum	Hg	mercury	汞
kalium	K	potassium	钾
argentum	Ag	silver	银
natrium	Na	sodium	钠
stannum	Sn	tin	锡
wolfram (德文)	W	tungsten	钨

称相符，而与英语名称不符。现列表如表 1。

化学元素名称都用一个中文字表示。有的是原有中文字，例如金、银、铜、铁和锡等；有的是由原来中文字变化或加偏旁组成的，例如碳、磷等；有的是会意字，例如氢、氧最初曾用轻气、养气；有的是译音，例如钠、镁、锰等。

化学元素的外文名称往往含有一定的意义：

表示发现元素的地点。例如，铈的原意是欧洲，铕的原意是德国或日耳曼，镱的原意是巴黎的古称，镱的原意是法国的古称“家里亚”，铈的原意是“斯堪的纳维亚”。

表示纪念。例如，镅是为了纪念居里夫妇，镎是为了纪念爱因斯坦，钽是为了纪念门捷列夫，镨是为了纪念诺贝尔，镧是为了纪念在中子轰击研究中作出卓越贡献的费米，镥是为了纪念回旋加速器的发明者劳伦斯，钷是居里夫人在法国发现的，它不是为了纪念某个科学家，而是为了纪念自己的祖国“波兰”。

表示蕴藏元素的矿物。例如，铈的原意是斯里兰卡的风信子石矿，镱的原意是异极矿，铈的原意是绿柱石，钽的原意是重晶石，氟的原意是萤石。

表示神话中的人物。本世纪四十年代，从原子能反应堆的铀裂变产物中分离出了第 61 号元素钷 Pm ，它表示了古希腊神话中偷盗天火给人间的英雄普罗米修斯。钽 Ta 表示古希腊神话中浸身水中而不吸水的英雄坦塔拉斯，以显示钽不受酸浸蚀的优良稳定性。铌 Nb 和钽 Ta 性质相似，因而用坦塔拉斯的女儿尼奥勃表示。

表示行星。例如，1789 年德国化学家发现的铀取名于天王星，1940 年美国科学家发现的镎 Np 取名于海王星，1942 年发现的钷 Pu 取名于冥王星。

表示元素的特征。例如表示颜色，碘(紫色)，氯(绿色)，钷(红色)(钷的化合物遇热变红)。例如表示光谱谱线的颜色，铯(天蓝)，铷(暗红)，铊(绿色)，铟(蓝靛)。例如表示其它特性，氩表示“不活泼或懒惰”；氮表示不能供人呼吸，称“无生命”；砷表示半衰期较短，称“不稳定”；磷表示能在黑暗中发光，称“发光者”；镭具有放射性，称“射线”；氡是镭蜕变后的气体产物，称“射气”；镅表示第一个“人工制造的”元素；镍矿与铜矿相似，称镍为“尼克尔铜”(假铜)。

2. 什么是核素、同位素、同量素和同素异形体？

核素是质子数和中子数一定的一类原子的总称。例如，原子核中有 8 个质子和 8 个中子的氧原子，其质量数为 16，我们称这类原子为氧-16 核素(或 ^{16}O 核素)。原子核中有 8 个质子和 9 个中子的氧原子，质量数为 17，称氧-17 核素(或 ^{17}O 核素)。原子核中有 8 个质子和 10 个中子的氧原子，质量数为 18，称氧-18 核素(或 ^{18}O 核素)。因此氧元素有三种核素： ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 核素。这种具有多种核素的元素称多核素元素。钠元素只有一种原子，其原子核中有 11 个质子和 12 个中子，质量数为 23，我们把这类原子称为 ^{23}Na 核素。由于这种元素只存在一种核素，故称为单核素元素。

质子数相同而中子数不同的同一元素的不同原子互称为同位素。由于这些原子的质子数相同，因而在周期表中占据同一位置，顾名思义把这些占有同一周期表位置的相同元素的不同原子称为同位素。也即在多核素元素中不同的核素互称为同位素。同位素有稳定同位素和放射性同位素两种。天然元素大多数是几种同位素组成的混和物。例如碳有三种同位素： $^{12}_6\text{C}$ 、 $^{13}_6\text{C}$ 和

$^{14}_6\text{C}$, $^{12}_6\text{C}$ 和 $^{13}_6\text{C}$ 是稳定同位素, $^{14}_6\text{C}$ 是放射性同位素。同一元素的各种同位素因中子数不同, 其原子核虽有差异, 但它们的质子数和核外电子数相同, 因此, 同一元素的各种同位素的化学性质相同。同一元素的各种同位素按一定比例均匀地混和在一起, 同时存在于自然界的各种单质和化合物中, 每种同位素的百分含量(丰度)基本上是恒定的。同位素的组成可用仪器分析法测定。例如, 碳的两种稳定同位素的丰度: $^{12}_6\text{C}$ 为 98.89%, $^{13}_6\text{C}$ 为 1.11%。自 1961 年起, 国际上把同位素碳-12($^{12}_6\text{C}$)作为测定原子量的新标度。

质量数相同、质子数不同、元素不同的各种原子互称同量素。例如, $^{14}_6\text{C}$ 和 $^{14}_7\text{N}$, 质量数都是 14, 但质子数不同, 分别为 6 和 7, 因此, 上述的碳和氮互称为同量素。虽然同量素的各种原子质量数相同, 但因其质子数和核外电子数不同, 故化学性质也不同。

组成元素相同而晶体结构不同的单质称同素异形体。在组成元素中都含有相同的稳定同位素丰度。例如, 石墨晶体和金刚石晶体虽然都是由碳元素组成的, 但石墨和金刚石的晶体结构不同, 石墨是层状结构晶体, 金刚石是原子晶体。

3. 原子量、原子质量和质量数有什么区别?

原子量是元素的相对原子质量的简称。在许多化学参考书后, 常附有各种元素的相对原子质量表, 表中的数值是一种元素的原子(若干种同位素混合组成的平均值)与另一种元素的原子的相对比值。

在选择另一种元素的原子时, 历史上曾发生过一次著名的“公案”, 化学家一致同意以氧的平均原子量精确地等于 16 为标

度，而物理学家决定将氧的最常见的同位素 $^{16}_8\text{O}$ 的原子量规定为 16 作标度，两家各不相让，由于天然氧中含有少量重同位素，所以，两种标度得出的原子量略有不同。直到 1961 年，大家一致同意以碳的最常见同位素 $^{12}_6\text{C}$ 作为统一的标度，这种混乱才得到解决。这是因为碳可生成许多碳氢化合物，便于与欲测的同位素进行比较。其次是因为 $^{12}_6\text{C}$ 已用作质谱仪测定原子量的主要工作标准，所以，它能广泛和直接地比较其它原子质量。而且，使用 $^{12}_6\text{C}$ 作标准，只有 O、Ag、Cl、Br、K 和 Ar 六种元素的原子量数值需要改动，因此，选用 $^{12}_6\text{C}$ 做标准较合适。

1979 年国际原子量委员会定义：一种元素的原子量是该元素 1 摩尔质量对核素 $^{12}_6\text{C}$ 1 摩尔质量 $\frac{1}{12}$ 的比值。原子量可

以用符号 $Ar(E)$ 表示， Ar 表示相对原子质量， E 表示元素，由于是一种相对比值，故原子量仅是一种数值而没有量纲或单位。例如，氧元素的原子量为 15.9994，即

$$Ar(\text{O}) = 15.9994。$$

利用质谱仪测量带电粒子的质荷比，就可以测定各种元素的原子量。下面用元素氦为例简单介绍质谱仪测定原子量的基本原理。使含 $^{12}_6\text{C}$ 的低压气体分子进入质谱仪，发生电离形成 $^{12}_6\text{C}^+$ 离子，受电场作用而加速，接着离子通过磁场，使 $^{12}_6\text{C}^+$ 离子到达检验器某点 A ，记录此时的磁场强度。当用含 ^4_2He 的低压分子在相同的电压和磁场强度等条件下重复上述实验时，发现较轻的 $^4_2\text{He}^+$ 离子偏向另一点 B ，逐渐减小磁场强度，使 $^4_2\text{He}^+$ 离子束的偏转也随之减少，直至正好落在 A 点。利用 $^{12}_6\text{C}^+$ 离子和 $^4_2\text{He}^+$ 离子到达同一点的磁场强度 H 的比值，即可以求得 $^{12}_6\text{C}$ 和 ^4_2He 的相对原子质量比值，这就是 He 的原子量。

$$\frac{{}^4_2\text{He 的质量}}{{}^{12}_6\text{C 的质量}} = \left(\frac{\text{He 的 } H \text{ 值}}{\text{C 的 } H \text{ 值}} \right)^2 = 0.3336$$

$$Ar(\text{He}) = 0.3336 \times 12.00 = 4.003$$

原子质量是某核素的一个原子的质量,也称同位素质量。原子质量可以用该元素 1 摩尔质量除以其微粒数,即阿佛加德罗常数(6.022×10^{23}) 得到。1973 年国际计量局公布了精确的原子质量单位,规定用一个 ${}^{12}_6\text{C}$ 核素原子质量的 $\frac{1}{12}$ 作为统一的

原子质量单位,用符号 u 表示。

$$1u = (1.66043 \pm 0.00008) \times 10^{-27} \text{kg}$$

$${}^{12}_6\text{C 的原子质量} = 12u$$

$${}^{69}_{31}\text{Ga 的原子质量} = 68.95u$$

$${}^{71}_{31}\text{Ga 的原子质量} = 70.95u$$

根据实验测定, ${}^{69}_{31}\text{Ga}$ 和 ${}^{71}_{31}\text{Ga}$ 两种同位素的丰度分别为 60.16% 和 39.84%, 这样我们根据原子量的定义,可以求得镓的原子量。

$$\begin{aligned} Ar(\text{Ga}) &= \frac{68.95u \times 60.16\% + 70.95u \times 39.84\%}{12u \times \frac{1}{12}} \\ &= 69.72 \end{aligned}$$

综上所述,原子量和原子质量有如下差别:

原 子 量	原 子 质 量
1. 无单位	1. 有单位
2. 相对比值	2. 绝对值
3. 一种元素只有一个原子量	3. 一种核素有一个原子质量
4. 与核素的丰度(同位素丰度)有关,是平均数值。	4. 与核素的丰度(同位素丰度)无关,不是平均数值

质量数表示某核素原子核中质子数与中子数之和，虽然质子和中子的质量接近于 $1u$ ，但并不等于1，另外，因有静质量亏损，故除 ^{12}C 核素的原子质量是整数，数值正好等于质量数之外，其它核素的原子质量都有小数，而质量数则全是整数，所以若用质量数表示原子质量，只是一个近似数值，通常情况下不用它来表示原子质量。

4. 什么是分子式、分子质量、分子量、化学式和式量？

用元素符号表示物质的分子组成的式子称分子式。分子式能表示单质或化合物的一个分子中所含一种或多种元素的原子数目。物质的分子质量等于组成该分子各原子的原子质量总和，是一个绝对值。

物质的分子量表示该分子与 $^{12}_6\text{C}$ 的比值，是相对质量，故没有量纲及单位。分子量等于组成该分子各原子的原子量总和。例如，通过实验知道甲烷分子由1个碳原子和4个氢原子组成，因此，分子式为 CH_4 ， CH_4 的分子量为：

$$\begin{aligned} M(\text{CH}_4) &= Ar(\text{C}) + 4 \times Ar(\text{H}) \\ &= 12.01 + 4 \times 1.008 = 16.04 \end{aligned}$$

化学式是用化学符号表示各种物质的化学组成的式子，包括分子式、实验式和结构式等。但习惯上常把实验式就称为化学式，实验式是表示组成该物质的元素、各元素的原子（或离子）数比的最简式，故也称最简式。有些物质不是由分子聚集而成的，而是由原子或离子等构成的，实际上并不存在单个分子，因而不能用分子式表示。例如，金属铁是由金属离子、金属原子和自由电子构成的， Fe 只能代表单质铁的最简式。

化学式或最简式表示的相对质量称式量。故 Fe 的式量为