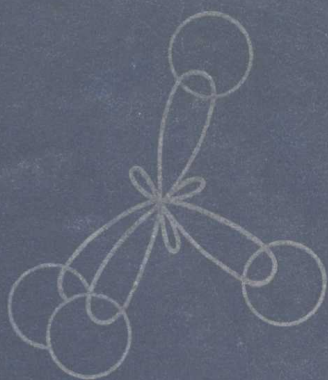




JICHU HUA XUE XUE XIZHI DAO JI TI JIE

基础化学学习指导及题解

黄德培 朱元保 龚洪钟 南轸 丁文玉 黄嘉梓 合编

基础化学学习指导及题解

黄德培 朱元保 龚洪钟 合编
南 珍 丁文玉 黄嘉梓
责任编辑：罗盛祖

*

湖南科学技术出版社出版

(长沙市展览馆路14号)

湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

*

1983年2月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张：23.875 字数：552,000

印数：1—17,800

统一书号：13204·72 定 价：2.45元

内 容 简 介

本书是一本以解题为主的基础化学教学参考书。它包括无机、分析(化学分析和仪器分析)、有机三大部分,共十九章。每章除简明扼要地叙述与解题有关的基本理论和基本知识外,着重选编了一定数量典型的例题,通过例题的求解帮助读者掌握解题的方法与技巧,同时还选编了数量较多的习题,使读者通过解题,巩固和加深有关的基础化学知识。本书可供自学青年,业余大学、基础大学、函授大学、电视大学和高等院校理工科学生以及中学化学教师参考,亦可供高等院校化学基础课教师参考。

编 者 的 话

本书是一本以解题为主的基础化学教学参考读物。它包括无机、分析、有机三大部分。习题的素材来源于学生的课堂练习、课外作业和测验试题，同时选择了部分国外高等院校化学习题和国内研究生入学考试试题。可供自学青年，业余大学、基础大学、函授大学、电视大学和高等院校理工科学生以及中学化学教师参考，也可供高等院校化学基础课教师参考。

每章开始，首先提纲挈领地叙述了与解题有关的基础理论和基本知识，接着安排了不同类型的例题，通过例题的求解，着重介绍解题的方法和技巧。最后安排了数量较多的习题，帮助读者熟练地掌握有关的基础理论与基本知识。章末附有习题的全部答案。

本书编写得到了南京大学田笠卿副教授、湖南大学张志华副教授以及江苏省泰县无线电厂的热情关怀与大力支持，田笠卿、张志华副教授，湖南大学梁本熹、陈同森、胡文琼讲师分别校阅了全书的各章节，卜庆生同志对无机部分亦提出了宝贵意见，特此一并表示深切的感谢。

参加本书编写工作的有南京大学化学系黄德培同志（1—8章），湖南大学龚洪钟同志（9章），朱元保同志（10章），南京中医学院南轸同志（11—13章），南京药学院丁文玉同志（14—16章）、黄嘉梓同志（17—19章）。最后由黄德培、龚洪钟、朱元保三同志定稿。限于编者水平，书中不妥和错误之处在所难免，敬希广大读者批评指正。

编者1982.12.

目 录

第 一 章	原子结构与周期律·····	(1)
第 二 章	分子结构与化学键·····	(33)
第 三 章	化学反应速度与化学平衡·····	(70)
第 四 章	电解质溶液和电离平衡·····	(106)
第 五 章	多相离子平衡·····	(144)
第 六 章	络离子平衡·····	(169)
第 七 章	氧化还原平衡·····	(196)
第 八 章	单质与重要无机化合物·····	(231)
第 九 章	化学分析法·····	(275)
第 十 章	电位法及离子选择电极·····	(348)
第十一章	比色及可见—紫外分光光度法·····	(394)
第十二章	红外分光光度法·····	(445)
第十三章	气相色谱法·····	(488)
第十四章	烃·····	(535)
第十五章	卤烃、醇、酚、醚·····	(566)
第十六章	醛、酮·····	(612)
第十七章	羧酸及其衍生物·····	(660)
第十八章	有机含氮化合物·····	(689)
第十九章	杂环化合物·····	(724)

第一章 原子结构与周期律

一、基本概念

1. 核外电子运动的特点

1—1 能量的量子化

1900年普朗克根据实验情况，提出了原子只能不连续地吸收和发射能量的论点。这种不连续能量的基本单位称为光量子。各种能量有大有小，但它们在吸收、放出能量时，只能是光量子的整数倍，这种以光量子作为单位的能量变化称为量子化。光量子的能量(ϵ)与频率(ν)成正比。即：

$$\epsilon = h\nu \quad (1-1)$$

h 为普朗克常数，等于 6.63×10^{-27} 尔格·秒。

1913年里德堡又从实验中发现了氢原子可见光谱中各线条光频率之间的关系，即：

$$\nu = R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (1-2)$$

R 为里德堡常数，等于 3.289×10^{15} 周/秒。 n_1, n_2 为整数，且 $n_1 < n_2$ 。

同年波尔对上述事实作了理论说明：

(1) 原子在没有受到外界影响时，它的核外电子处于最低的能量状态，称为稳定态(或基态)。稳定态的电子不发射能量。

(2) 当原子受到足够大的能量激发时，它的电子可以从较

低的能级跳到较高的能级，称激发态。各个能级上的电子，能量是不同的。电子在不同能级之间的跳跃叫跃迁。

激发态和基态之间，以及各个激发态之间能量的差别是量子化的。电子在跃迁过程中，就会吸收或发射能量，不过这种能量的吸收或发射是量子化的，并等于前后两个能级的能量之差。即用波尔方程式表示：

$$\varepsilon = \varepsilon_{n_1} - \varepsilon_{n_2} = 21.79 \times 10^{-12} (\text{尔格/原子}) \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

1—2 “波粒”二象性

1942年德布罗意提出了微观粒子的“波粒”二象性。所谓微观粒子是指原子内的一些基本粒子——光子、电子、中子、质子等。

原子内核外电子运动的另一个特点是它既有微粒性 ($p = mv$)，又有波动性 ($\varepsilon = h/\lambda$)。式中 p 为微粒(电子)的动量； m 为微粒(电子)的质量； v 为微粒(电子)运动的速度； ε 为电子运动的能量； λ 为电子波动时的波长。按照相对论的质能联系定律，光量子的能量(ε)等于光量子的质量(m)乘以光速(c)的平方。

即： $\varepsilon = mc^2$

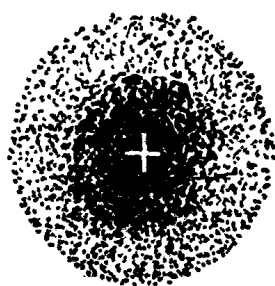
从而可以得到下列关系式：

$$p = h/\lambda$$

从上式明显地看出，等式的左边是微粒性，等式的右边是波动性，这就是微粒(电子)的“波粒”二象性。

由于核外电子运动的二象性，又在原子核外极小的空间(约 10^{-8}cm) 范围内以极高的速度运动着，所以当时海森堡认为，在同时准确地测定一个运动电子的动量和位置是不可能的，这就被称为海森堡测不准原理。那末怎样去了解和认识核外电子运动的特性呢？在量子力学中，用统计的方法去认识原子核外

电子在某个区域出现的机会，在数学上把这种出现机会的大小称为几率。拿氢原子来说，它的核外只有一个电子，这个电子在核外空间各处都有出现的可能，但各处出现的几率不同，如用小黑点的多少来表示电子在核外各处出现几率的大小，黑点多的地方就是电子出现几率大的地方，黑点少的地方就是电子出现几率小的地方，用这样的方法所描述的电子在核外出现几率的分布称为电子云。



电子云只是一种形象的比喻，**图1—1 氢原子的电子云示意图**决不是说电子可以分散成云。图(1—1)是氢原子电子云的示意图。

如果把几率密度相等的点连接起来就会形成一个界面，在连接的界面内电子出现的几率很大，如占95%，那么这个界面图就是电子云的形状。用形象的说法叫做原子轨道(简称轨道)。

2. 核外电子运动的状态

核外电子能量的量子化和波粒二象性，都是原子中所有电子的共同特点，实际上各个电子核外运动的状态是各不相同的。电子在轨道上运动所具有的能量与轨道离核的远近有关。电子在离核远近不同的轨道上所具有的不同能量，通常把它叫做处于不同的能级。在离核较近的轨道上运动的电子处在较低的能级，在离核较远的轨道上运动的电子处在较高的能级。能级之间的分布是不连续的，量子化的。为了描述电子运动的状态，量子力学中是用一些数字去区别它们。这些数字称为量子数，每一个量子数有一定的物理意义，下面分别进行讨论。

2—1 主量子数(n)

原子核外电子有规律地按离核的远近分为若干层，又称电子层。电子离核的距离，以及电子运动的能量大小常用主量子数 n 来表示。它们的数值是1,2,3,4……。有时也常用光谱学上的符号K,L,M,N……等表示。 n 值越大，电子离核越远，能量越高。

2—2 角量子数(l)

在同一电子层上还存在一个或几个分层(或称为亚层)，每个分层可以用角量子数(l)来表示。在不同分层上的电子，它们的能量稍有差别，这种差别表现在电子云形状的不同，不同形状的电子云常用s、p、d、f等表示。s表示电子云呈球形，p表示电子云呈哑铃形，d表示电子云呈花瓣形等等，这就是说，在同一电子层中，可能有一种或几种电子云形状不同的原子轨道。

每一个主量子数 n ，都有它自己的角量子数 l ，它可以用0,1,2,3……等表示。 l 的最大数值只能是 $(n-1)$ 。如：主量子数 n 为1，则角量子数为0，电子云形状只有一种呈球形1s；主量子数 $n=2$ ，则角量子数 l 只能是0、1，电子云形状有二种，一种呈球形2s，另一种呈哑铃形2p；主量子数 n 为3，则角量子数 l 只能是0、1、2，电子云形状有三种，一种呈球形3s，一种呈哑铃形3p，另一种呈花瓣形3d，其余类推。所以在同一电子层中，由于电子云形状的不同，电子的能量 ϵ 也不同，它们的能量顺序为： $\epsilon_{(s)} < \epsilon_{(p)} < \epsilon_{(d)} < \epsilon_{(f)}$ 等。

在不同的电子层中(主量子数 n 不同)，电子云形状虽相同但它们的能量却不同，如 $\epsilon_{(1s)} < \epsilon_{(2s)} < \epsilon_{(3s)} \dots\dots$ 或 $\epsilon_{(2p)} < \epsilon_{(3p)} < \epsilon_{(4p)} \dots\dots$ 。因此只有当主量子数 n 和角量子数 l 相同时，电子所具有的能量才相同。

2—3 磁量子数(m)

电子云不仅有一定的形状，而且还具有各种不同的伸展方向，有几个伸展方向，就有几个原子轨道。如： s 态电子呈球形见图1—2a，是对称的，没有方向的，所以只有一个原子轨道； p 态电子云呈哑铃形见图1—2b，它在空间具有三个相互垂直的方向，所以有三个相同类型的原子轨道； d 态电子云呈花瓣形见图1—2c，它在空间具有五个不同的伸展方向，有五个相同类型的原子轨道； f 态电子云在空间有七个不同的伸展方向，有七个相同类型的原子轨道。但必须指出，在同一电子层上，同一类型的电子云在空间伸展的方向虽然不同，能量却相同。如 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 三个原子轨道， $3d_{x^2-y^2}$ 、 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 、 $3d_{xy}$ 五个原子轨道，它们的能量是相同的。这叫做等价轨道或称简并轨道。

磁量子数(m)的数值，可以为0， ± 1 ， ± 2 ， $\pm 3 \cdots \cdots \pm l$ 。 m 的最大绝对值只能等于 l 的值。如： $l=0$ 时， m 只能等于0，即

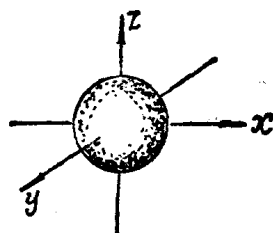


图1—2a s 电子云

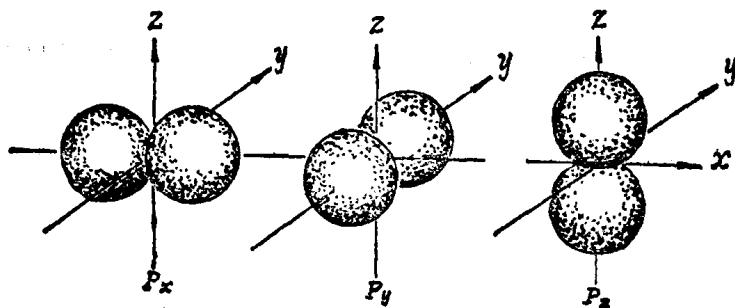


图1—2b 三个伸展方向不同的 p 电子云

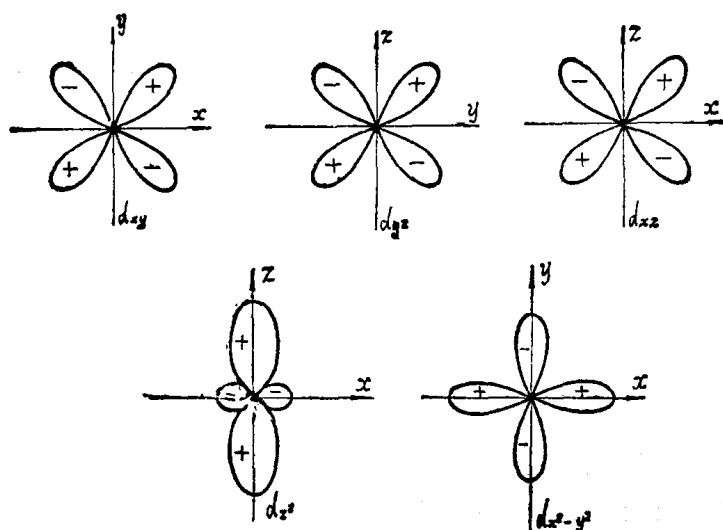


图1—2c 五个伸展方向不同的d电子云

电子云呈球形,只有一个原子轨道, $l=1$ 时, m 值可以为 $0, \pm 1$,即电子云呈哑铃形,有三个伸展方向或三个原子轨道,其余类推。

2—4 自旋量子数(m_s)

原子中电子除了它以高速度在核外空间运动之外,还绕着自己的轴作两种不同方向的自旋,即顺时针和逆时针两种方向自旋。自旋量子数 m_s 是表示电子本身的旋转方向,通常用 $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 两个数值或用圆圈“○”加上向上或向下的箭头表示电子的自旋方向 $\uparrow, \downarrow$ 。

3. 核外电子排布规律

以上讨论了核外电子可能具有的状态,但对于多电子原子的核外电子是怎样排布到这些状态中去的呢?它不是无规则的、

任意的，而是严格地遵守着某些基本原则。

3—1 不相容原理(保利原理)

在任何一个原子中不可能有运动状态完全相同的两个电子这就叫做不相容原理(或保利原理)。这就是说在同一原子中不可能有两个完全相同的四个量子数(n 、 l 、 m 和 m_s)的电子。

3—2 能量最低原理

核外电子在依次进入原子轨道时，在不违反不相容原理的条件下，总是尽先占领能量最低的轨道。然后依次由低到高地逐个排列。这个规律称为能量最低原理。

3—3 电子层最大容量原理

原子核外电子，在每一电子层上的排布，不是无限的，而是有一定的最大容量。电子层最大容量原理是指每一电子层上最多只能容纳与该层主量子数 n 的平方值的两倍，即 $2n^2$ 个电子。

3—4 最多轨道原理(洪特原理)

在相同能量的原子轨道上，电子的排布将尽可能占据不同的轨道，而且自旋的方向相同。如， $2p$ 态上有三个能量相同的原子轨道(等价轨道) p_x 、 p_y 、 p_z 。如果有二个电子进入 $2p$ 轨道，则每一个电子将各占据一个轨道 p_x 和 p_y ，并且自旋方向相同。可以写成①①○($2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^0$)。而不是共同占有一个轨道(自旋方向相反)即①○○($2p_x^2$ 、 $2p_y^0$ 、 $2p_z^0$)。这原理叫做最多轨道原理。

3—5 屏蔽效应与能级交错

在多电子层的原子中，由于外层电子受到内层电子的排斥作用，使得外层电子与核电荷之间的引力减弱，好象原子的核电荷的有效电荷降低。这种因内层电子对外层电子的作用被称为屏蔽效应。在同一主层中，不同运动状态的电子彼此互有屏蔽作用，但它们屏蔽作用的大小是 $ns > np > nd > nf$ 。这种屏蔽

作用的存在,使得主量子数小的电子能级高于主量子数大的电子能级,造成了所谓“能级交错”的现象。即 $4s < 3d < 4p$, $5s < 4d < 5p$ ……。这种能级交错,在确定原子中电子排布顺序的先后是极其重要的。为了便于应用,可以把电子布入量子轨道的顺序用图1—3表示。括号中的数字是电子填入的先后顺序,里面的符号是原子轨道的符号。

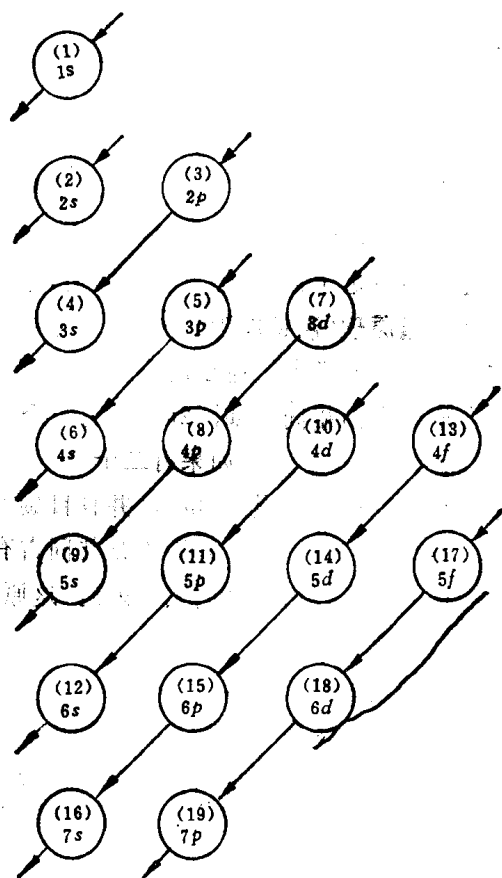


图1—3 电子布入各量子轨道的先后次序

4. 核外电子的排布与周期律

以上讨论了原子核外电子在填充到各原子轨道时, 必须遵守的几条规律, 如果按照元素的原子序数 (或更确切地说核电荷) 的大小顺序, 把元素排列起来, 就会清楚地看出, 每经过一定的数目, 就重复出现一个和前面元素的性质十分相似的元素, 这种现象称为元素周期性的重复, 这种规律叫做周期律。

元素原子的核外电子数目和排布是决定元素的物理化学性质的主要因素, 它随元素的原子序数的增加而递增。因此, 通过原子核外电子的排布, 就能判断元素在周期表中的位置。现将元素原子核外电子的排布与元素在周期表中所占位置的关系归纳如下:

(1) 元素原子核外的电子数等于该元素的原子序数。

(2) 元素原子的电子层数恰好等于该元素在周期表中所处的周期数, 并与主量子数 n 相对应。

(3) 主族元素中原子最外层的电子数目等于该元素的族数。也等于该元素的最高化合价(除氧、氟外)。

(4) 副族元素中, 次外层上的电子数目一般是多于8个而少于18个。它们除了能失去最外层上的电子外, 还能失去次外层上的部分电子, 所失去的电子总数一般等于该元素所属的族数, 也等于该元素的最高化合价。

5. 核外电子的排布与元素的性质

元素原子外层电子结构的周期性, 决定了元素性质的周期性。与电子结构相关的一系列原子的性质, 如: 原子半径、电离势、亲合势、电负性等性质也呈周期性变化。

5-1 原子半径

原子半径的单位以 $\text{\AA}$ (10^{-8} 厘米) 表示。所谓原子半径一般是指共价半径或金属半径。共价半径是两个相同原子以共价单键结合时，两原子核间距离的一半。金属半径是指在金属晶体中，相邻的两个原子的核间距离的一半。在同一主族中，随着电子层的增加，从上到下原子半径逐渐增大。在同一周期中，从左到右随着元素原子核电荷的递增，原子半径依次减少。

5-2 电离势(或电离能)

元素原子失去电子的难易程度可用电离势来衡量，电离势是指从一个气态原子在基态失去一个电子成为一价阳离子所消耗的能量叫做第一电离势，再从 +1 价阳离子失去一个电子所消耗的能量叫做第二电离势，其余类推，电离势的单位常用电子伏特(eV)表示。各元素原子的电离势大小，主要决定于原子的电子层结构、核电荷以及原子半径的大小。在同一族中，从上向下随着原子半径的增大，外层电子逐渐离核更远，元素原子的第一电离势逐次下降。在同一周期中，从左向右随着原子序数的增大，元素第一电离势的变化有些曲折，这与原子的外层电子构型有着密切关系。如，氮原子的第一电离势比同周期的碳和氧都要高，原因是氮原子的外层电子构型具有较稳定的 P^3 半满结构。又如，氧原子的第二电离势比同周期的氮和氟第二电离势要高，这由于氧原子失去一个电子之后，具有较稳定的 P^3 半满的电子构型。一般说来，如果电子层结构相似，核电荷越多，半径越小的原子，核对外层电子的吸引力就越大，越不容易失去电子，电离势就越大，元素的金属性就减弱。

5-3 元素的电负性

元素的原子在分子中吸引电子对的能力叫做该元素的电负性。在同一周期中，元素的电负性随原子序数的增加而逐渐增强。在同一族中，元素的电负性随着原子序数的增加逐渐减弱。

所以元素电负性越大则非金属性越强，电负性越小则金属性越强。

二、例 题

【例1】 当氢原子的一个电子从第二能层跃入第一能层，发射出光子的波长是1216 Å。当电子从第三能层跃入第二能层，发射出光子的波长是6563 Å。试问：

(1) 哪一个光子的能量大？

(2) 氢原子中，从第三与第二能层的能量之差及第二与第一能层的能量之差的比较，说明什么？

【解】 (1) 电子在每一能层上的能量为 ϵ ，电子从一个能层向另一能层跃迁时，所发射(或吸收)光的频率为 ν ，则它们的能量差 $\Delta\epsilon$ 为：

$$\Delta\epsilon = h\nu \quad \text{已知 } \nu = c/\lambda$$

则得下式

$$\Delta\epsilon = h \frac{c}{\lambda}$$

根据题意，电子从第二能层跃迁到第一能层的波长为1216 Å，则它们之间的能量差 $\Delta\epsilon$ 为：

$$\frac{6.63 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}}{1216 \times 10^{-8} \text{ 厘米}} \cdot 3 \times 10^{10} \text{ 厘米/秒}$$

$$= 1.635 \times 10^{-11} \text{ 尔格/原子}$$

电子从第三能层跃入第二能层的能量差 $\Delta\epsilon$ 为：

$$\frac{6.63 \times 10^{-27} \times 3 \times 10^{10}}{6563 \times 10^{-8}} = 3.030 \times 10^{-12} \text{ 尔格/原子}$$

因此， $\epsilon_2 - \epsilon_1$ 的能量之差大于 $\epsilon_3 - \epsilon_2$ 的能量之差。

(2) 从离核近的能层之间跃迁能量大, 可以推理, 随着离核逐渐远离, 能层之间差值将逐渐减小。

【例2】 试计算氢原子中, 电子从第三能层 ($n=3$) 跃迁到第一能层 ($n=1$) 时, 发射出能量和光辐射的频率。

【解】 根据波尔方程式:

$$\begin{aligned}\Delta\varepsilon &= \varepsilon_3 - \varepsilon_1 = 21.79 \times 10^{-12} \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_3^2} \right) \\ &= 21.79 \times 10^{-12} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 1.937 \times 10^{-11} \text{ (尔格/原子)}\end{aligned}$$

格/原子) 根据里德堡方程式:

$$\begin{aligned}\nu &= R \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_3^2} \right) = 3.298 \times 10^{15} \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{3^2} \right) \\ &= 2.932 \times 10^{15} \text{ (周/秒)}\end{aligned}$$

计算结果说明电子从第三能层跃迁到第一能层时, 发射的能量为 1.937×10^{-11} 尔格/原子, 光辐射频率为:

$$2.932 \times 10^{15} \text{ (周/秒)}$$

【例3】 试计算电子运动速度为光速的 $1/2$ 时, 它所表现出波动时的波长。若已知电子质量 $m = 9.11 \times 10^{-28}$ 克, 光速 $c = 3 \times 10^{10}$ 厘米/秒。

【解】 根据核外电子运动时的波粒二象性,

$$p = h/\lambda \quad \lambda = h/p = h/mc$$

$$\begin{aligned}\lambda &= \frac{6.63 \times 10^{-27} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}}{9.11 \times 10^{-28} \text{ 克} \times \frac{3}{2} \times 10^{10} \text{ 厘米/秒}} \\ &= \frac{4.85 \times 10^{-10} \text{ 尔格} \cdot \text{秒}}{\text{克} \cdot \text{厘米/秒}}\end{aligned}$$

由于 $1 \text{ 尔格} = 1 \text{ 克} \cdot \text{厘米}^2 / \text{秒}^2$

$$\therefore \lambda = 4.85 \times 10^{-10} \text{ 厘米} = 0.0485 \times 10^{-8} \text{ 厘米}$$