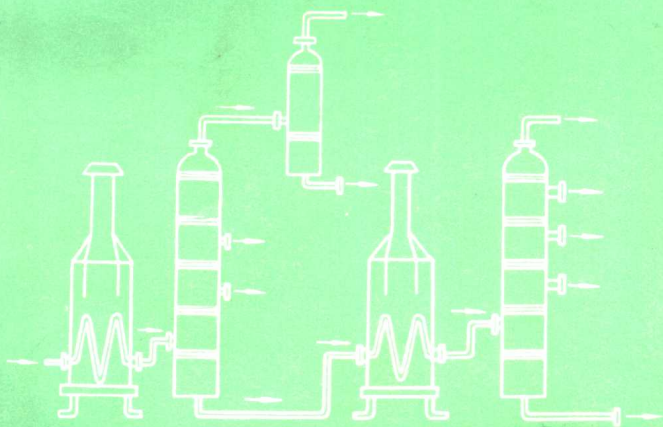
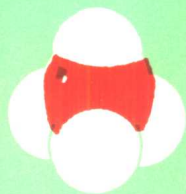
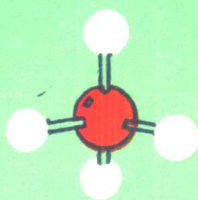


高级中学课本
(甲种本)

化学

HUAXUE

第三册



高级中学课本(试用)

化 学

(甲种本)

第三册

人民教育出版社化学室编

*

人民教育出版社出版

北京出版社重印

北京市新华书店发行

北京新华印刷厂印刷

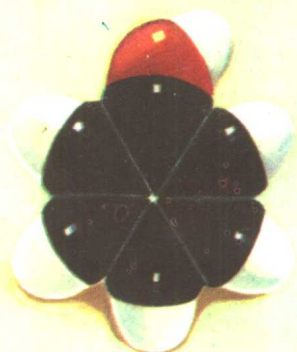
*

1985年10月第1版 1986年6月第1次印刷

书号 K7012·0818 定价 0.70元



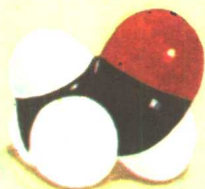
乙醇



苯酚



乙酸



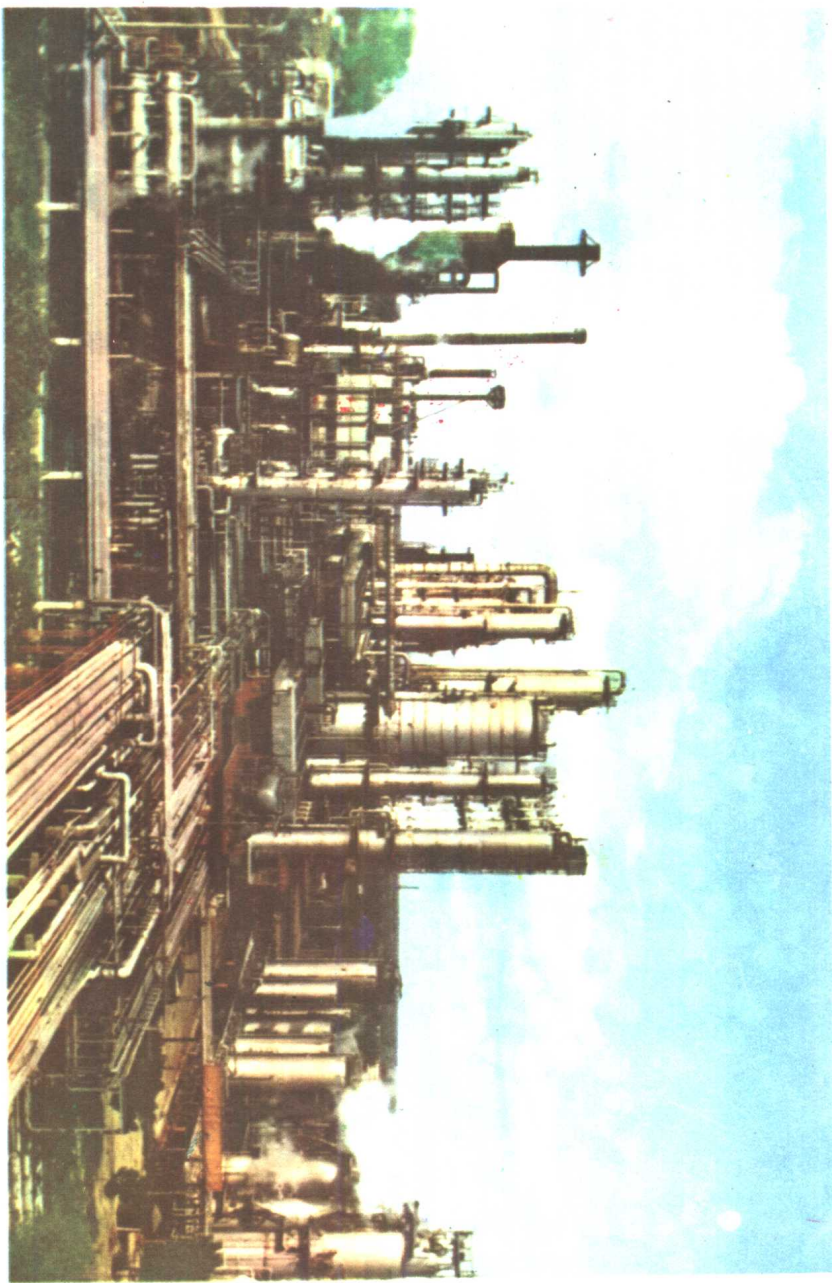
乙醛



甘氨酸



DNA 分子结构模型



加热炉和常减压分馏塔

说 明

本书是根据教育部1983年11月颁发的高中化学教学纲要(草案)中的较高要求内容部分,在人民教育出版社化学室编的六年制重点中学高中课本(试用本)《化学》第三册的基础上编写修改而成的。

教育部《关于颁发高中数学、物理、化学三科两种要求的教学纲要的通知》规定,首批办好的重点中学,可按较高要求的教学纲要进行教学,其它三年制高中,可根据学校的实际情况自行确定。因此,本书可供三年制高中三年级选用。

参加本书编写和修改工作的有许国培、程名荣、冷燕平等。北京师范大学化学系何少华也参加了编写修改工作。责任编辑是程名荣,审定者是武永兴、梁英豪。

希望广大教师和研究中学化学教学的同志提出批评和修改意见。

目 录

第一章 过渡元素	1
第一节 过渡元素概述	1
第二节 络合物	6
第三节 铁	12
第四节 炼铁和炼钢	17
第五节 铜	26
第六节 钛(阅读教材)	32
内容提要	34
第二章 烃	39
第一节 有机物	39
第二节 甲烷	41
第三节 烷烃 同系物	51
第四节 乙烯	59
第五节 烯烃	66
第六节 乙炔 炔烃	69
第七节 苯 芳香烃	75
第八节 石油和石油产品概述	84
第九节 煤和煤的综合利用	93
内容提要	97
第三章 烃的衍生物	101
第一节 卤代烃	101
第二节 乙醇	105
第三节 苯酚	113
第四节 醛和酮	117
第五节 乙酸	124

第六节	羧酸	128
第七节	酯	132
第八节	油脂	134
第九节	硝基化合物	141
第十节	胺 酰胺	143
	内容提要	147
第四章	糖类 蛋白质	151
第一节	单糖	151
第二节	二糖	155
第三节	多糖	157
第四节	氨基酸	162
第五节	蛋白质	164
	内容提要	169
第五章	合成有机高分子化合物	171
第一节	概述	171
第二节	加聚反应和缩聚反应	178
第三节	合成材料	183
	内容提要	193
学生实验		200
实验一	铜和它的化合物的性质	200
实验二	实验习题	202
实验三	甲烷的制取和性质	203
实验四	乙烯、乙炔的制取和性质	204
实验五	苯和甲苯的性质	206
实验六	乙醇和苯酚的性质	208
实验七	乙醛的性质	210
实验八	乙酸乙酯的制取	211
实验九	葡萄糖、蔗糖、淀粉和纤维素的性质	212
实验十	蛋白质的性质	214

实验十一 酚醛树脂的制取.....	216
实验十二 有机物熔点、沸点的测定.....	217
实验十三 实验习题.....	219
选做实验 纸上层析.....	219
附录 I 土壤.....	222
附录 II 国际原子量表.....	231
附录 III 酸、碱和盐的溶解性表(20°C).....	232

第一章 过渡元素

第一节 过渡元素概述

一、过渡元素在元素周期表里的位置和外围电子层排布

我们从元素周期表上可以看到，表的中部从 IIIB 族到 IIB 族 10 个纵行，包括镧系和锕系，共有 63 种元素，这些元素包括了第 VIII 族和全部副族元素，人们习惯上把它们叫做过渡元素。它们分属于第四周期到第七周期，如图 1-1 所示。

过渡元素原子的电子层排布有共同的特征。从图 1-1 可以看出，它们的最外电子层都有 1—2 个 s 电子 (Pd 除外)，随着原子序数的递增，增加的电子大多填充在次外层的 d 轨道上。其中镧系和锕系元素的原子，增加的电子主要填充在倒数第三层的 f 轨道上，少数填充在次外层的 d 轨道上。过渡元素原子的外围电子层排布反映了它不同于主族元素原子的核外电子排布的特征。例如，钪 (Sc) 的外围电子层排布为 $3d^1 4s^2$ ，铀 (U) 的外围电子层排布为 $5f^3 6d^1 7s^2$ 。过渡元素的许多性质，都跟它们这样的外围电子层排布有关。

二、过渡元素的通性

1. 过渡元素都是金属

过渡元素都是金属，所以人们又把它们叫做过渡金属。它们原子的最外层电子数不超过 2 个，容易失去，原子间也容易

形成金属键，固态时呈金属晶体。过渡金属的原子跟同周期主族元素的金属原子相比，一般具有较小的原子半径。过渡金属有较大的密度，较高的熔点和沸点。例如，铂的密度是21.45克/厘米³，约是铝的8倍；钨的熔点是3410°C，是所有金属里最难熔的。

此外，过渡金属还往往具有较高的硬度，较好的延展性和机械加工性能，较好的导电、导热性能和耐腐蚀性能，并且可以组成具有多种特性的合金。例如金、银等金属有优异的延展性，可以抽成极细的金属丝，轧成极薄的金属箔；银、铜等金属具有良好的导电、导热性能，铂、钛、铬、镍等金属都有良好的耐腐蚀性能，等等。

表 1-1 第四周期过渡元素常见的化合价

族	元素符号	外围电子层排布	化 合 价
IIIB	Sc	$3d^14s^2$	<u>+3</u>
IVB	Ti	$3d^24s^2$	+2 +3 <u>+4</u>
VB	V	$3d^34s^2$	+2 +3 +4 <u>+5</u>
VIB	Cr	$3d^54s^1$	+2 <u>+3</u> <u>+6</u>
VIIB	Mn	$3d^54s^2$	<u>+2</u> +3 <u>+4</u> +6 <u>+7</u>
VIII	Fe	$3d^64s^2$	+2 <u>+3</u>
	Co	$3d^74s^2$	<u>+2</u> +3
	Ni	$3d^84s^2$	<u>+2</u> +3
IB	Cu	$3d^{10}4s^1$	+1 <u>+2</u>
IIB	Zn	$3d^{10}4s^2$	<u>+2</u>

2. 过渡元素常有多种可变化价

过渡元素在形成化合物时，最外层的 s 电子和次外层的 d 电子等都有可能参加成键。因此，过渡元素往往有变价。表 1-1 列出了第四周期过渡元素常见的化合价（下划横线的是比较稳定的价态）。

从表 1-1 可以看出，从 IIIB 族到 VIIB 族，元素的最高化合价在数值上跟它的族数相等，那是由于这些元素原子的外围电子层的 s 电子和 d 电子数目之和跟族数相等。

3. 过渡元素的化合物往往带有颜色

过渡元素的化合物往往带有颜色。这些颜色跟过渡金属离子的结构有关系，也跟所结合的阴离子的种类、晶体里是否有结晶水等因素有关系。例如，氟化铜(CuF_2)是白色的，硫化铜(CuS)是黑色的；二氯化钴(CoCl_2)是蓝色的，六水合二氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)是粉红色的；无水硫酸铜(CuSO_4)是白色的，五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)是蓝色的。

过渡元素的化合物在水溶液里也往往有颜色，这些颜色是过渡金属水合离子的颜色，水合离子的颜色跟化合物晶体的颜色常常是一致的或者相近的，有时也有所不同。例如，水合铜离子呈蓝色，跟五水合硫酸铜的颜色一致，但跟无水硫酸铜的颜色就有所不同了。

此外，过渡元素还容易形成络合物。关于络合物的知识，我们将在下一节里学习。

三、过渡元素对于国防和国民经济的重要意义

过渡元素对于国防和国民经济各部门有着极其重要的意

义。因为国防和国民经济各部门需要大量的钢铁，同时也需要各种各样的其它过渡金属。例如，电器工业需要大量的铜，电子工业还需要银、金、铂、钯等金属。高速飞机、火箭和舰艇的制造需用钛。铬、锰、镍、锌、钴、钨、钼、钒、铌、钽、镧系元素等，广泛用于生产各种合金或合金钢，而这些合金或合金钢对于制造导弹、坦克、枪炮等武器和各种机器、设备是必不可少的。钢系元素的铀是原子核反应堆的燃料和制造原子弹的材料。多种过渡金属如铂、钯、钒、钛、镍、铁等还是化学工业的重要催化剂。

我国许多过渡元素(例如镧系元素、钨、钼、锰、钒、钛等)的矿藏十分丰富，这对于我国实现四个现代化是一个有利的条件。

习 题

1. 什么叫过渡元素？它们的电子层排布有什么特点？写出铬、锰、钴、镍的电子排布式。
2. 为什么过渡元素都是金属？它们多数具有哪些共同的物理性质？
3. 为什么过渡元素常有多种可变化合价？举例说明。
4. 硅胶(二氧化硅的水合物，又叫硅酸凝胶)是一种干燥剂，里面加有一定量的显色剂 CoCl_2 以指示吸湿程度。这种干燥剂未吸水时呈蓝色，吸水过多失去干燥能力时呈粉红色。试说明硅胶变色的原因。
5. 过渡元素对于国防和国民经济具有什么重要意义？

第二节 络合物^①

在上节里我们已经知道，白色的无水硫酸铜溶于水，它的水溶液呈蓝色，这是铜的水合离子的颜色。实验测定，铜的水合离子是一种带有4个水分子的复杂离子 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 。下面我们来学习这类复杂离子的知识。

一、络合物的组成

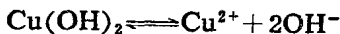
1. 络合物的概念

先做下面的实验。

[实验 1-1] 在盛有硫酸铜溶液的试管里滴入少量氢氧化钠溶液，生成蓝色的氢氧化铜沉淀；然后滴入适量浓氨水，沉淀消失，得到深蓝色的溶液。再滴入少量氢氧化钠溶液，深蓝色溶液不发生变化，不再生成氢氧化铜沉淀。

现在让我们来分析这个实验所发生的反应。

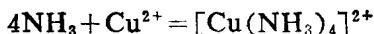
我们早已知道，硫酸铜跟氢氧化钠起反应能生成氢氧化铜沉淀。根据物质的溶解性， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 虽然难溶，但终究有一定的溶解度。因此， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀跟溶液里微量的 Cu^{2+} 、 OH^- 之间存在着平衡：



从分析实验证明，当加入氨水后， NH_3 分子跟溶液里微量的 Cu^{2+} 结合，在水溶液里生成一种呈深蓝色的复杂离子——

^① 络合物又叫配位化合物。

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，它叫四氨合铜(II)①离子或铜氨络离子。这个反应可以用离子方程式表示如下：



这样就使溶液里存在的 Cu^{2+} 离子浓度降低，从而破坏了 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 跟 Cu^{2+} 、 OH^- 之间的平衡，促使 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀逐渐溶解。这个反应所生成的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在水溶液里较难电离，溶液中存在的 Cu^{2+} 很少。因此，当再加入少量 OH^- 时，就不能生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀了。如果把这种溶液浓缩结晶，我们就可以得到一种深蓝色的晶体—— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ ，它叫硫酸四氨合铜(II)或硫酸铜氨。硫酸铜氨是一种复杂的化合物，在这种化合物里含有复杂的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。这种由一种离子跟一种分子，或由两种不同的离子所形成的一类复杂离子，叫做络离子。象硫酸铜氨这样含有络离子的化合物，就属于络合物。上面讲到的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 也是络离子，含有 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 的胆矾 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是一种络合物。从前学过的冰晶石 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (六氟合铝酸钠)也是络合物。

2. 络合物的组成

根据研究知道，络合物的结构很复杂，但一般说来，它都有一种成分作为整个络合物的核心，其它成分都围绕这个核心作一定的排列。例如，在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 这种络合物里， Cu^{2+} 就是核心，叫做中心离子，4个 NH_3 分子均匀地分布在它的周围，叫做络合物的配位体。中心离子和配位体结合在一起就构成络离子。 SO_4^{2-} 距中心离子比较远，跟中心离子的

① 括号内的数字表示化合价。

关系不象配位体那么密切。人们把中心离子和配位体一起构成的络离子叫做络合物的内界（在化学式里常用方括号把它们括起来）；把其它部分如 SO_4^{2-} 离子叫做络合物的外界（图 1-2）。

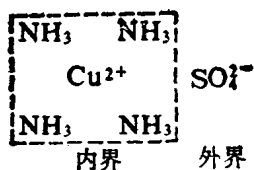


图 1-2 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 的组成示意图

络合物的中心离子，一般都是阳离子。络合物的配位体可以是分子，也可以是阴离子。如在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 里，配位体 NH_3 是中性分子，在 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 里，配位体 F^- 是阴离子。络离子是带电荷的，而络合物呈电中性。因此，组成络合物的外界离子、中心离子和配位体离子电荷的代数和必定为零。

一个中心离子所能结合的配位体的总数，叫做中心离子的配位数^①。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 络离子里， Cu^{2+} 的配位数是 4，在 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 里， Al^{3+} 的配位数是 6。影响中心离子配位数的因素很多，它跟中心离子和配位体的电荷、半径和外围电子层排布等因素都有密切的关系。

3. 络合物中的化学键

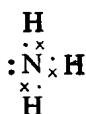
络合物的各个部分是靠什么键结合起来的呢？根据研究

^① 严格说来，应是“一个中心离子(或原子)所能结合的配位体的配位原子(直接同中心离子络合的原子)总数，就是中心离子(或原子)的配位数。”

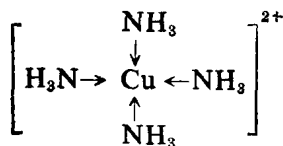
知道, 络合物的外界离子跟络离子之间以离子键相结合, 中心离子跟配位体之间以配位键相结合。

我们知道, 形成配位键必须具有两个前提, 一是一方有空轨道, 一是另一方能提供孤对电子。现在来分析 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 里配位键的形成。

Cu^{2+} 的 $3d$ 轨道没有填满, $4s$ 、 $4p$ 轨道的能级跟 $3d$ 轨道相近, 它们是空的, 所以 Cu^{2+} 有空轨道, 而 NH_3 有一对孤对电子:



当 Cu^{2+} 跟 NH_3 作用时, 便以配位键形成了 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$:



过渡元素离子如 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} 等都具有空轨道, 因此都容易形成络合物, 这是过渡元素的特性。至于 F^- 、 Cl^- 、 CN^- 、 SCN^- 等阴离子或 H_2O 、 NH_3 等分子都有孤对电子, 因而都可以成为配位体。凡是可作配位体(或含有可作配位体的离子)的物质叫做络合剂。常用的络合剂有氰化物、氟化物和氨等。

络合物在水溶液里的电离平衡

络合物的外界跟内界是以离子键结合的, 因此, 当络合物溶于水时, 络合物会发生电离而形成外界和内界两种离子。同