

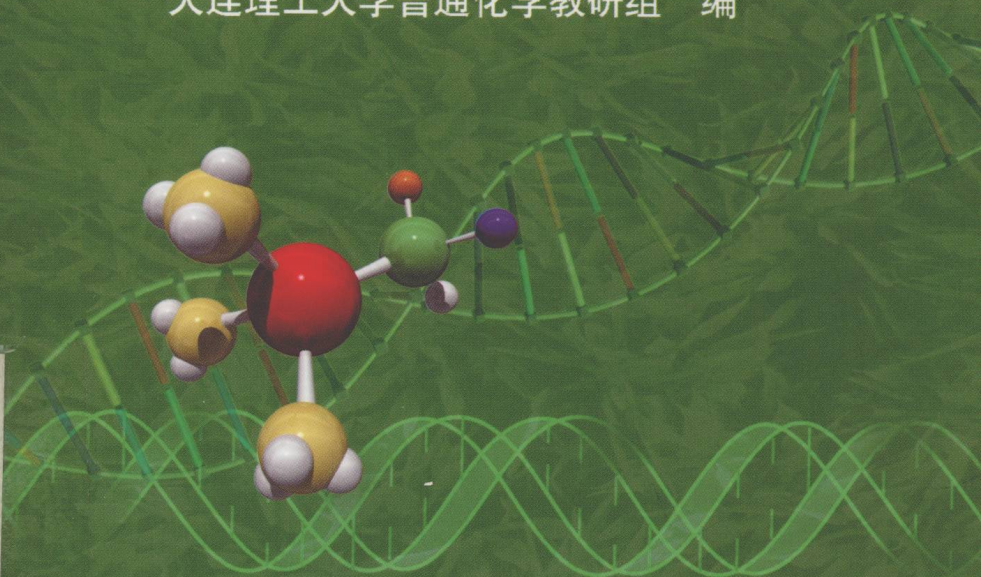
■ 高等学校理工科化学化工类规划教材辅导用书

大学普通化学

学习指导

(第四版)

大连理工大学普通化学教研组 编



大连理工大学出版社
DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY PRESS

高等学校理工科化学化工类规划教材辅导用书

大学普通化学学习指导

(第四版)

大连理工大学普通化学教研组 编

大连理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

大学普通化学学习指导 / 大连理工大学普通化学教研组编. —4 版. —大连: 大连理工大学出版社, 2008. 2
ISBN 978-7-5611-1807-8

I. 大… II. 大连理工大学普通化学教研组… III. 普通化学—高等学校—教学参考资料 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 052761 号

大连理工大学出版社出版

地址: 大连市凌水河 邮政编码: 116024

电话: 0411-84708842 传真: 0411-84701466 邮购: 0411-84707961

E-mail: dutp@dutp.cn URL: <http://www.dutp.cn>

大连理工印刷有限公司印刷 大连理工大学出版社发行

幅面尺寸: 140mm×203mm 印张: 11.625 字数: 353 千字
2000 年 7 月第 1 版 2008 年 2 月第 4 版
2008 年 2 月第 5 次印刷

责任编辑: 于建辉

责任校对: 欣 宇

封面设计: 宋 蕾

ISBN 978-7-5611-1807-8

定 价: 18.00 元

前 言

大学普通化学作为当代培养新型科技人才素质教育中必不可少的一门基础课程,其体系和内容有较明显的增新和拓展。为了便于学生学习和掌握必要的基本概念,启迪科学思维,培养独立学习和创新能力,同时也为了满足广大学生的学习需求,编写出版了与《大学普通化学》(第6版,孟长功主编,大连理工大学出版社出版)相配套的教学辅导书《大学普通化学学习指导》(第四版)。

本次修订将第4章“物质结构基础”置于第1章,并对原有阐述和计算过程的不妥和错误之处进行了全面修改。本书在编写上保持了原有风格,共分7章,每章5个模块:

1. 知识点归纳 简要归纳了《大学普通化学》的基本知识点,以便从深度和广度上对各章的内容有个全面的了解。

2. 典型题剖析 设置了相当数量的典型例题,并进行了剖析和解答,使学生充分理解《大学普通化学》的基

本知识,掌握解题的思路和方法,提高分析问题和解决问题的能力。

3. 拓展题解析 这类题综合性强,注重应用,对开拓知识视野、扩大知识面、培养理论联系实际的能力都很有益。

4. 综合能力自测 在学习各章的基础原理、基本概念后,可利用综合能力自测题进行自我检查。此类题覆盖面广、题量大、题型多,可使所学知识更加系统化。

5. 《大学普通化学》中的习题与解答 对《大学普通化学》中各章的习题做出了解答,体现了本书与教材的紧密结合,使学生的学习有的放矢。

本书还选编了4套模拟试卷并给出答案。经过这些试题的练习,学生既可以测试自己对各章内容掌握的程度,又可以有针对性地复习。

参加本书第1~3版编写及修订工作的有: 苏显云、郭丽娟、王金惠、宋志民、赵艳秋。

参加本书第4版修订工作的有:赵艳秋(第1、3、6章)、宋志民(第2、5章)、王金惠(第4、7章)。

本书虽然经过多次修订,但一定还有不妥甚至错误之处,恳请广大读者批评指正。

编 者
2008年2月

目 录

第 1 章 物质结构基础	1
知识点归纳	1
典型题剖析	11
综合能力自测	16
《大学普通化学》中的习题与解答	25
第 2 章 化学反应的基本原理	33
知识点归纳	33
典型题剖析	43
拓展题解析	62
综合能力自测	64
《大学普通化学》中的习题与解答	91
第 3 章 溶液与胶体	115
知识点归纳	115
典型题剖析	120
拓展题解析	139
综合能力自测	153
《大学普通化学》中的习题与解答	188
第 4 章 电化学原理及应用	200
知识点归纳	200
典型题剖析	204

拓展题解析·····	220
综合能力自测·····	231
《大学普通化学》中的习题与解答·····	257
第 5 章 化学与材料·····	274
知识点归纳·····	274
典型题剖析·····	280
综合能力自测·····	282
《大学普通化学》中的习题与解答·····	289
第 6 章 化学与能源·····	292
知识点归纳·····	292
典型题剖析·····	295
综合能力自测·····	300
《大学普通化学》中的习题与解答·····	309
第 7 章 化学与环境·····	317
知识点归纳·····	317
典型题剖析·····	321
综合能力自测·····	325
《大学普通化学》中的习题与解答·····	334
附录·····	338
参考文献·····	365

第1章 物质结构基础

● 知识点归纳 ●

一、原子结构

1. 微观粒子运动的特征

微观粒子:物质中电子、质子、中子、原子以及分子等静止质量不为0的实物粒子统称为微观粒子。

波粒二象性:既具有波动性,同时又具有粒子性,集波动性与粒子性为一体的特性称为波粒二象性。

测不准关系:对微观粒子,不能同时准确确定其位置和动量,二者在 x 轴方向分量的不确定程度之间关系式为 $\Delta p_x \Delta x \geq h$ (h 为普朗克常量)。

概率波:从统计意义上讲,空间任一点波的强度与微观粒子出现的概率密度成正比,因此微观粒子的波是具有统计性的概率波。

波函数:描述微观粒子空间运动的数学函数式,用符号 ψ 表示,通常也称原子轨道。

薛定谔(Schrödinger)方程式:量子力学中描述微观粒子运动状态的基本方程式。由奥地利物理学家 Schrödinger 提出因而命名。它的基本形式之一为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

对氢原子系统,式中 m 为电子质量; E 为总能量; V 为势能; x, y, z 为空间直角坐标; ψ 为波函数。求解 Schrödinger 方程式可得 ψ 和 E 。用坐标变换和分离变量法可将 ψ 表示为径向部分和角度部分的乘积。

2. 量子数和 ψ

主量子数(n):表示电子离原子核远近(平均距离)和决定电子能量的高

低,称为主量子数。 n 可取值为:1,2,3等正整数。 n 值越大,电子的能量越高,电子离核越远。对氢原子, $n=1$ 时,原子处于基态,最稳定。

n 值相同的波函数或原子轨道处于同一电子层。

角量子数(l):决定电子运动角动量的量子数称为角量子数,决定波函数角度分布图的形状。 l 可取的值受 n 的制约,总要较 n 小1,即0,1,2,3, $\dots$, $n-1$ 。 n 值相同, l 值不同的波函数又称为“亚层”。 l 取值与电子亚层符号的对应为:

角量子数(l):0,1,2,3, $\dots$

电子亚层:s,p,d,f, $\dots$ (可分别称为s,p,d,f, $\dots$ 轨道)

磁量子数(m):决定电子的角动量在磁场方向的分量的量子数称为磁量子数,表示 ψ 的空间取向, m 有几个取值表明 ψ 有几个伸展方向。它可取的值为0, ± 1 , ± 2 , ± 3 , $\dots$, $\pm l$ 。

n, l, m 按着它们之间取值的相互制约关系的合理组合可代表一个波函数,即一个原子轨道。

自旋量子数(m_s):描述电子自旋运动状态的量子数称为自旋量子数。它的取值只有两个: $+\frac{1}{2}$ 和 $-\frac{1}{2}$ 。

n, l, m, m_s 四个量子数的合理组合表示一个电子的运动状态。

3. 概率密度(ψ^2)和电子云

电子在核外空间某单位微体积内出现的概率称为概率密度,用符号 ψ^2 表示。

电子云:用黑点的疏密表示空间各点概率密度大小的图形称为电子云。它是对概率密度的形象化描述。 ψ^2 大的黑点密度大, ψ^2 小的黑点密度小。

4. 波函数(原子轨道)角度分布图和电子云角度分布图

波函数(原子轨道)角度分布图:波函数(原子轨道)角度部分 Y 值随角度 θ, φ 变化的图形。该图形既可用平面图表示,也可用立体图表示。

原子轨道角度分布图的特点

(1)图形在直角坐标系的某方向上分别有极大值和极小值,这个特点一般被说成原子轨道角度分布图有一定的伸展方向。

(2)除s轨道角度分布图各处为正值外,其余原子轨道角度分布图均有

正、负值之分。

电子云角度分布图:波函数角度部分 Y^2 随角度 θ, φ 变化的图形。该图形也可用平面图和立体图表示。

电子云角度分布图的特点

- (1)有不同的伸展方向;
- (2)图形各处均为正值;
- (3)与相应的原子轨道角度分布图形相比较,电子云角度分布图形细小些。

5. 多电子原子结构

屏蔽效应:其他电子对研究电子的排斥作用称为屏蔽效应。电子的屏蔽效应可用屏蔽常数(σ)定量表达。

有效核电荷数(Z^*):多电子原子系统中,某一电子受原子核的吸引作用(核电荷数)减去所有参与屏蔽电子的屏蔽常数之和以后剩余的核电荷数,称为有效核电荷数:

$$Z^* = Z - \sum \sigma$$

最低能量原理:多电子原子在基态时,核外电子总是尽可能地尽先占据能级较低的轨道的现象,称为最低能量原理。

泡利不相容原理:在同一原子中不可能有四个量子数完全相同的两个电子,称为泡利不相容原理。

洪特规则:主量子数 n 和角量子数 l 都相同的电子,尽先占据磁量子数 m 不同的轨道,且自旋量子数 m_s 相同,即自旋平行。

全(充)满: n 和 l 相同的各轨道全部被自旋反平行的电子占有时称为全(充)满。

半(充)满: n 和 l 相同的轨道中各分布 1 个电子时称为半(充)满。

原子的电子构型:基态原子的电子分布式称为原子的电子构型。

原子的价电子构型:基态原子的外层电子分布式称为外层电子构型,也称价电子构型。

6. 周期系和元素性质

周期表的分区

根据各元素原子的外层电子构型特点,将周期表划分为五个区,每个区的名称、范围和外层电子构型分别为:

s 区: I A, II A, $ns^{1\sim 2}$;

p 区: III A~VII A, 0 族, $ns^2 np^{1\sim 6}$;

d 区: III B~VII B, VIII, $(n-1)d^{1\sim 8} ns^2$;

ds 区: I B, II B, $(n-1)d^{10} ns^{1\sim 2}$;

f 区: 镧系, 锕系, $(n-2)f^{1\sim 14} ns^2$ 。

原子半径: 在晶体(或分子)中两个原子间距离的一半称为原子半径。

根据晶体(或分子)的类型,原子半径包括: 金属半径、共价半径和范德华半径三种。

元素的电离能: 使基态的气态原子失去 1 个电子成为 +1 价气态离子所需的最低能量, 称为第一电离能, 以符号 I_1 表示。

元素的电子亲和能: 基态的气态原子获得一个电子成为一价气态负离子所放出的能量, 称为第一亲和能, 以符号 A_1 表示。

电负性: 元素原子在分子中吸引电子的能力称为电负性。

元素周期表中, 元素的原子半径、电离能、电子亲和能、电负性以及金属性和非金属性均有一定的规律性。

镧系收缩: 从 La 到 Lu 15 个元素随着原子序数递增, 原子半径依次缩小不明显的现象称为镧系收缩。

二、化学键与分子结构

1. 化学键

化学键: 分子或晶体中相邻原子间强烈地相互吸引作用, 称为化学键。

化学键的类型: 共价键(包括配位键)、离子键和金属键。

2. 共价键

共价键: 电负性相等或相差较小的原子之间靠共用电子对结合所成的键, 称为共价键。

共价键的特点: ①具有方向性; ②具有饱和性。

共价键的重叠类型: 一种是原子轨道“头对头”地沿核间连线重叠, 所成

的键称为 σ 键;另一种为原子轨道垂直核间连线“肩并肩”地重叠,所成的键称为 π 键。

3. 杂化轨道与分子(或配离子)的空间构型

杂化轨道:原子中能量相近的不同的原子轨道混合,实现能量的再分配和改变空间伸展方向,重新组成新的原子轨道,称为杂化轨道。

物质的磁性是指物质在磁场中所表现出来的性质。大多数物质中没有未成对电子,因此是反磁性物质。有未成对电子的物质是顺磁性物质,如 O_2 、NO等。

杂化轨道类型与分子或配离子的空间构型如下:

①s-p 型杂化种类与分子的空间构型

sp 杂化——直线形;

sp^2 杂化——平面三角形;

sp^3 杂化——四面体形;

sp^3 不等性杂化:三角锥形或V字形。

②配离子和配合物的一般概念

配离子是由一个简单正离子和几个中性分子或负离子结合而形成的复杂离子。

含配离子的化合物或配合分子叫配合物。

a. 内界。是由配离子形成体(也叫中心离子)与配位体(中性分子或负离子)以配位键形成的结构紧密的部分。

b. 配位原子。在配位体中与中心离子直接结合的原子,例如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中 NH_3 是配位体,而其中的N是配位原子。

c. 中心离子的配位数。配位体中配位原子的总数。

d. 配离子的系统命名法。命名顺序为:配位体—合—中心离子。配位体前用一、二、三等标明数目、中心离子后用罗马数字表示氧化数。

③d-s-p 型或 s-p-d 型杂化与配离子的空间构型

dsp^2 杂化——平面四方形;

$d^2 sp^3$ 杂化——八面体形(内轨型);

$sp^3 d^2$ 杂化——八面体形(外轨型)。

4. 价层电子对互斥理论与分子或离子的空间构型

分子或离子的空间构型与中心原子的价层电子对数有关。价层电子对数等于中心原子形成的 σ 键电子对数与孤对电子对数之和。价层电子对之间尽可能远离以保持电子对间排斥力最小。

中心原子的价层电子对数可用下式计算：

$$\text{价层电子对数} = \frac{1}{2} \left[\text{中心原子的价电子数} + \text{配位原子提供的价电子数} \pm \text{离子电荷数} \begin{pmatrix} \text{负离子} \\ \text{正离子} \end{pmatrix} \right]$$

求出价层电子对数就可确定电子对的空间构型，再根据配位原子数可知中心原子的孤对电子对数(等于价层电子对数减去配位原子数)，从而可推断出分子或离子的空间构型，其关系见表1-1。

表 1-1 价层电子对与分子或离子的空间构型

价层电子对数	电子对空间构型	配位原子数	孤对电子对数	分子或离子空间构型
2	直线形	2	0	直线形
3	正三角形	3	0	正三角形
		2	1	V 字形
4	正四面体	4	0	正四面体
		3	1	三角锥形
		2	2	V 字形
		5	0	三角双锥
5	三角双锥	4	1	变形四面体
		3	2	T 形
		2	3	直线形
6	八面体	6	0	八面体
		5	1	四方锥
		4	2	平面正方形

5. 分子轨道理论

分子轨道：分子中由原子轨道线性组合形成的轨道称为分子轨道，其中有成键分子轨道(能量较原子轨道低)和反键分子轨道(能量较原子轨道能量高)。

电子在分子轨道中的分布规律类似于多电子原子系统中电子的分布规则。

6. 离子键

离子键:正、负离子之间由静电引力形成的化学键称为离子键。

离子键的特点:①没有方向性;②没有饱和性。

离子极化:离子可视为正、负电荷中心重合于球心的球体,在电场作用下,正、负电荷中心分离,离子产生变形,此过程称为离子极化。

极化力:使其他离子变形的能力,称为极化力。

极化率:被极化离子的变形性,称为极化率。

7. 金属键和金属键能带理论模型

金属键:金属原子外层价电子游离成为自由电子后,靠自由电子的运动将金属离子或原子联系在一起的作用,称为金属键。

金属键的能带理论:在金属晶体中,由金属原子形成的分子轨道对应的能级间能量差甚微,可看做是一连续的、具有一定能量范围的能带,称为金属键的能带理论。

在金属键的能带理论里,根据能带中电子的占有情况,将能带分为三种类型:

满带:分子轨道能级全部被电子占据的能带称为满带。

半满带:分子轨道里部分(1/2)被电子占据的能带称为半满带,又称为导带。

空带:分子轨道能级中无电子的能带称为空带。

禁带:相邻能带之间的能量间隔称为禁带。

禁带宽度:禁带的能量范围称为禁带宽度,用 E_g 表示。

一般 $E_g < 2 \text{ eV}$ 为半导体, $E_g > 6 \text{ eV}$ 为绝缘体, $2 \text{ eV} < E_g < 6 \text{ eV}$ 为导体。

三、分子间力与氢键

1. 分子间力

分子间力:分子与分子之间的相互作用力,称为分子间力。

分子的电偶极矩:分子总体是电中性的,但分子内部有带正电荷的原子

核和带负电荷的电子,设正、负电荷分别集中于称为正、负电荷中心的两点,又称为分子的两个极。两极间的距离 d 与电量 Q 之积称为电偶极矩,用 μ 表示。

$$\mu = Qd$$

非极性分子: $\mu=0$ 或 $d=0$ 的分子称为非极性分子。

极性分子: $\mu \neq 0$ 或 $d \neq 0$ 的分子称为极性分子。 μ 或 d 越大,分子的极性越强。

分子的极化率:表明分子在外加电场作用下的变形性能。分子变形越大,极化率越大。

色散力:非极性分子之间由于瞬时偶极而产生的相互吸引力称为色散力。

诱导力:非极性分子受极性分子固有偶极的作用产生诱导偶极,诱导偶极与固有偶极之间的作用力,称为诱导力。

取向力:极性分子之间由于固有偶极采取异极相邻的取向而产生的作用力,称为取向力。

色散力、诱导力、取向力是分子间力的三种类型。其中色散力普遍存在于一切分子之间;诱导力存在于极性分子和非极性分子之间;取向力存在于极性分子和极性分子之间。

2. 氢键

当氢原子和电负性很大的其他原子 x ,例如 N、O、F 等原子,形成共价键时,共用电子对强烈偏向 x 原子,几乎裸露的氢原子核能与另外电负性大的 x 原子或 y 原子的孤对电子相互吸引,这种吸引作用称为氢键,用“...”表示。例如, $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 。

氢键形成的条件是:①要有氢原子;② x 或 y 原子元素的电负性大、半径小、有孤对电子。一般来说 H 和 N、O、F 形成的化合物能形成氢键。

氢键的特点:

①键能与分子间力数量级相同;

②氢键强弱与元素电负性有关;

③氢键具有方向性和饱和性。这一点使氢键有别于分子间力而类似于共价键。

四、晶体结构和晶体缺陷

1. 晶体结构

晶体:一般指那些具有一定几何外形,内部粒子按一定规则呈周期性排列,具有一定熔点,而光学、力学、导电、导热等各向异性的固态物质。

晶格:晶体内粒子在空间按一定方式,有规则、周期性地排列,所形成的几何构型,称为晶格。

晶格结点:晶格中排有物质粒子的点,称为晶格结点或晶格点、格点。

晶胞:是平行六面体构成的最小晶格,是构成晶体的最小重复单元,是表示晶体的最小实际晶体。

晶胞两个要素:晶胞的大小和形状由晶胞参数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 表示;晶胞的内容由晶胞中粒子种类、数量及在晶胞中的相对位置来表示。

根据晶胞参数的差异和六面体有无面心和体心,晶体可分为七大晶系 14 种晶格。

2. 球的密堆积

晶体中的原子或离子可以看成球形,晶体的微观结构可以用球的堆积来描述。在圆球紧密堆积形成的结构中主要有三种:

六方密堆积:每个球周围有 12 个球相邻,配位数 12,按 ABAB...方式排列。

面心立方密堆积:每个球周围也有 12 个球相邻,配位数是 12,但是按 ABCABC...方式排列。

体心立方堆积:每个球周围有 8 个球相邻,配位数 8,8 个球占据晶体的 8 个顶角。

四面体空隙:在一层 3 个球与上层或下层紧密接触的第 4 个球间存在的空隙称四面体空隙。

八面体空隙:在一层 3 个球与交错排列的另一层 3 个球之间形成的空隙称八面体空隙。

3. 晶体类型

离子晶体:正、负离子交替排列以离子键结合而构成的晶体称离子晶体。

离子晶体有 AB 型,即只有一种正离子和一种负离子,且电荷数相同,还

有 AB_2 型和 ABX_3 型等。常见的 AB 型离子晶体有三种类型: NaCl 型、CsCl 型和 ZnS 型。离子晶体中没有独立的分子存在。

离子晶体的配位数与正、负离子半径之比有关,见表 1-2。

表 1-2 离子半径比与配位数的关系

r_+/r_-	配位数	晶体类型
0.225~0.414	4	ZnS 型
0.414~0.732	6	NaCl 型
0.732~1.000	8	CsCl 型

晶格能:在标准状态下,使离子晶体变为气态正离子和气态负离子时所吸收的能量称为晶格能。

原子晶体:由原子相互间以共价键结合而构成的晶体。共价键有方向性和饱和性。因此原子晶体配位数低。晶体中没有独立的分子存在。

分子晶体:分子之间以分子间力结合而形成的晶体。分子间采取紧密堆积方式,配位数高达 12。晶体中有独立的分子存在。

金属晶体:由金属原子或正离子以金属键结合而形成的晶体。金属晶体采用紧密堆积方式,大多数金属配位数是 12,少数为 8。晶体中没有独立的分子存在。

在晶体中,晶格结点微粒之间只有一种作用力时,称为基本类型晶体。离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体是常见的四种基本晶体。

混合型晶体:晶格结点微粒之间的相互作用力有两种或两种以上时,称为混合型晶体。如层状结构的石墨晶体和链状结构的硅酸盐晶体等。

4. 晶体缺陷及其类型

晶体缺陷:由于各种原因,使晶体内部晶格结点上粒子的排列出现偏离理想晶体状态的现象,称为晶体缺陷。晶体缺陷实际上是客观普遍存在的,有缺陷的晶体又称为实际晶体。

晶体缺陷类型:根据晶体缺陷的几何因素将缺陷划分为:点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷等。

点缺陷:晶格结点粒子发生局部错乱的现象称为点缺陷。

本征缺陷:由晶体本身偏离晶格结构形成的缺陷。如错位粒子缺陷和空位缺陷。