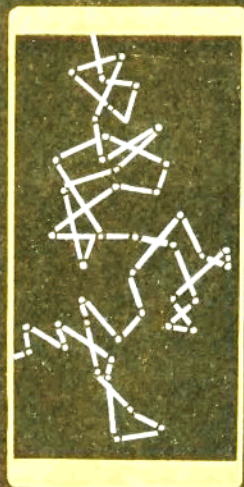


高等工业学校函授教材

(高等教育自学通用)



江玉和 主编

普通化学

下 册

高等教育出版社

高等工业学校函授教材

(高等教育自学通用)

普 通 化 学

下 册

江玉和 主编

TJ1/233/08



本书原由人民教育出版社出版。1983年3月9日，上级
同意恢复“高等教育出版社”；本书今后改用高等教育出版社
名义继续印行。

高等工业学校函授教材

(高等教育自学通用)

普通化学

下 册

江玉和 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

青浦任屯印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7 字数 160,000

1982年6月第1版 1983年9月第2次印刷

印数 13,500—23,500

书号 13010·0751 定价 0.64 元

目 录

第六章 元素周期律	1
学习方法指导.....	1
§ 6-1 原子结构与元素周期系.....	2
一、周期.....	2
二、族.....	3
问题和习题.....	5
§ 6-2 元素及其化合物某些性质的周期性.....	5
一、原子半径.....	8
二、金属性与非金属性.....	10
三、氧化数.....	12
四、单质晶体结构类型.....	14
五、单质的密度.....	18
六、熔点和沸点递变.....	18
七、氧化物的水化物的成酸成碱性.....	21
问题和习题.....	25
§ 6-3 元素周期系的意义.....	25
问题和习题.....	27
复习思考题.....	27
作业题.....	27
第七章 金属元素	29
学习方法指导.....	29
§ 7-1 第 I、II 主族金属元素.....	31
一、原子结构特征.....	31
二、化学性质.....	31
三、在工业上的用途.....	35
问题和习题.....	37

§ 7-2 第 III~IV 主族金属元素	37
一、原子结构特征	37
二、铝的化学性质	38
三、锡和铅的化学性质	40
四、在工业上的用途	41
问题和习题	43
§ 7-3 过渡金属元素的通性	44
一、原子结构特征	44
二、金属性和对酸碱的作用	46
三、氧化物及其水化物的酸碱性	47
四、硫化物的溶解性	48
五、水合离子带有颜色	49
六、容易形成络合物	50
问题和习题	51
§ 7-4 过渡金属元素分论(一)	52
一、铁及其化合物	52
二、铬及其化合物	57
三、锰及其化合物	60
问题和习题	63
§ 7-5 过渡金属元素分论(二)	64
一、钛及其化合物	64
*二、钛、钼、钨做为高熔点合金铜材料和金属多孔材料	65
三、铌、钽做为耐蚀性合金铜材料	68
*四、第 IB、IIB 族金属元素	69
问题和习题	76
本章小结	77
复习思考题	79
作业题	79
第八章 非金属元素	81
学习方法指导	81
§ 8-1 第 III~VII 主族非金属元素	82
问题和习题	84
§ 8-2 氢、氧和水	85

一、氢的还原性	85
二、氧和氧化物	87
三、水的性质	91
四、水的污染及其保护	92
问题和习题	97
§ 8-3 卤素及其化合物	98
一、卤化氢	99
二、卤化物	101
三、氯的含氧酸及其盐	104
问题和习题	106
§ 8-4 硫、氮、磷	107
一、硫及其化合物	107
二、氮和磷	112
三、硝酸盐和亚硝酸盐	113
四、大气污染及其保护	115
五、磷酸盐	118
*六、无机胶粘剂	120
问题和习题	122
§ 8-5 碳、硅、硼	123
一、碳和硅	123
二、碳化物	125
三、碳酸盐	129
*四、硅酸盐和硅酸盐材料	133
五、硼及其化合物	137
问题和习题	140
本章小结	141
复习思考题	144
作业题	145

第九章 有机化合物 146

学习方法指导	146
--------	-----

§ 9-1 有机化合物通论 147

一、有机化合物分子中碳原子的化学键	147
二、有机化合物的特点	150

三、有机化合物的分类	152
四、有机化合物的命名	156
问题和习题	159
§ 9-2 有机化合物的重要反应	160
一、取代反应	161
二、加成反应	164
三、消去反应	168
四、氧化反应	168
问题和习题	171
* § 9-3 润滑油	172
一、润滑油的化学组成	172
二、润滑油的精制	173
三、润滑油的主要物理化学性质	174
问题和习题	177
* § 9-4 炸药	177
一、爆炸及其特征	177
二、氧平衡	178
三、炸药的种类	180
问题和习题	181
§ 9-5 有机高分子化合物概论	182
一、高分子化合物的基本概念	182
二、高分子化合物的结构和性质	183
三、高分子化合物的合成	190
四、高分子化合物的名称和分类	192
§ 9-6 高分子化合物各论	193
一、塑料	193
二、离子交换树脂	198
三、合成橡胶	200
四、有机合成胶粘剂	201
问题和习题	230
本章小结	204
复习思考题	206

作业题.....	206
附表 I 常见的几类有机化合物.....	208
附表 II 常用溶剂名称、性能和用途.....	212

第六章 元素周期律

学习方法指导

学习本章需要 8 学时。

本章主要包括三部分内容。一是用结构理论来讨论元素周期系的具体表现形式,即元素周期表;一是讨论元素性质的周期性递变规律。元素周期律不仅是贯穿全章的主线、也对以后元素及其化合物各章的学习有着重要的指导意义。最后,简单介绍元素周期系的意义。

§ 6-1 用结构理论讨论元素周期表。学习时要注意理解元素周期表划分为若干周期和族的内在原因。要求会应用元素原子的外层电子构型确定元素在周期表中的位置,反之,也应会根据元素在周期表中的位置判断出原子外层电子构型。

§ 6-2 中介绍了一些元素及其化合物的周期性递变规律。并对某些重要的周期性质,用结构理论进行简要解释,以加深理解元素周期律的本质。元素原子半径的周期性递变规律,是我们用以解释某些元素性质时经常要注意到的一个重要因素,应该掌握它。要特别注意元素的金属性和非金属性的周期性递变规律,它是一个很基本的规律。不但要很好地理解它的本质,并能随时运用这个规律。单质的熔点和沸点的周期性与元素的氧化物及其水化物的酸碱性的周期性,分别是重要物理性质和化学性质的变化规律,要求很好地理解它们。

最后,也要注意元素周期系的实际意义。

§ 6-1 原子结构与元素周期系

各种元素的单质和化合物的性质,随着原子的核电荷数的递增,呈现周期性的变化,这一规律叫做元素周期律。元素周期表则是元素周期律的具体表现形式。元素周期表有多种形式,目前较普遍使用的是长式元素周期表(附表)。

下面我们联系原子结构理论来阐述元素周期表。

一、周 期

在长式元素周期表中,把元素分为七个横行,每一横行叫做一个周期,即七个周期,其中包括三个短周期、四个长周期。长、短周期中的元素数目多少不等。这样,人们常常自然联想到,究竟什么是把元素分成一个周期一个周期的依据。

我们知道,随着原子的核电荷数的递增,基态原子的最外能级组上就不断有电子的填入。并且每当电子进入一个新的能级组时,周期系中就相应出现一个新的周期。因此,元素所在的周期数和它的原子最外能级组的序号是一致的。我们知道,原子的最外能级组的结构是不同的,例如有的最外能级组包含 ns 、 np 能级,有的还包含 $(n-1)d$ 能级。原子的核电荷每增加一个单位,它的最外能级上就要分布一个电子,周期表中也相应出现一个新元素。因此,原子的最外能级组的结构不同,最外能级组上分布的电子数目也不相同,周期表中就会有元素数目不同的周期,故周期有长短之分。每个周期所容纳的元素数目与能级组的关系列于表 6-1 中。

表 6-1 元素所在的周期和原子的最外能级组

周期数	最外能级组		元素数目	起始元素	终止元素
	序号	包含能级			
一	1	1s	2	H	He
二	2	2s2p	8	Li	Ne
三	3	3s3p	8	Na	Ar
四	4	4s3d4p	18	K	Kr
五	5	5s4d5p	18	Rb	Xe
六	6	6s4f5d6p	32	Cs	Rn
七	7	7s5f6d7p	21(未滿)	Fr	

二、族

周期表中有十八个纵行, 其中从 IA~VIIA 有七个 A 族; 从 IB~VIIB 有七个 B 族; 此外还有一个包括三个纵行的 VIII 族和一个 0 族, 共十六个族。

从结构上看, 同族元素虽然它们的电子层数不同, 然而都有相同的外层电子构型。例如, IA 族——碱金属, 外层电子构型都是 ns^1 ; VIIA 族——卤素, 外层电子构型都是 ns^2np^5 ; IB 族都是 $(n-1)d^{10}ns^1$; IIB 族都是 $(n-1)d^{10}ns^2$; VIIB 族都是 $(n-1)d^5ns^2$ 等等。A 族(或主族)元素是包括长、短周期的元素, 而 B 族(或副族)元素只包括长周期元素。A 族元素外层电子构型特征为

$$ns^{1-2} \text{ 和 } ns^2np^{1-5},$$

B 族元素外层电子构型特征为

$$(n-1)d^{1-5}ns^{1-2} \text{ 和 } (n-1)d^{10}ns^{1-2}$$

因此, 同族元素的外层电子构型是相同的。

至于“0”族元素, 因为它的原子外层电子构型特征为 ns^2np^6 (He 为 $1s^2$), 是全充满的稳定结构, 在通常情况下不易起化学变

化,化合价是零^①,因此称为零族,用“0”表示。

VIII 族元素共有九个元素,它们是: Fe、Co、Ni; Ru、Rh、Pd; Os、Ir、Pt。过去常称它们为过渡三元素组。它们的外层电子构型为 $(n-1)d^{6-8}ns^2$ ^②。

值得提出的是,随着原子的核电荷数增加,核外电子也增加,它们在原子中的分布进入外数第三层的 f 亚层,形成了第六或第七能级组。其中外层电子构型为 $4f^{1-14}6s^2$ 的 14 个元素构成镧系元素,外层电子构型为 $5f^{1-14}7s^2$ ^③ 的 14 个元素构成锕系元素。

一般情况下,元素在周期表中所处的族数等于外层电子构型中电子的总数(ⅠB、ⅡB 等于最外层电子数);第 VIII 族元素外层电子构型中电子的总数为 8~10;零族元素外层电子构型中电子的总数为 2 或 8。

综上所述,如果我们知道某元素在周期表中的位置,就能写出它的核外电子构型;若知道元素原子的核外电子构型,也能指出它在周期表中的位置。

例 1. 已知溴(Br)是第四周期 VIIA 族元素,试写出它原子的电子构型。

解: 因为元素所处的周期数和它原子的最外能级组的序号一致,所以它的原子最外能级组序号为 4。又因溴为 VIIA 族,溴原子的外层电子构型应为 $4s^24p^5$ 。根据能量最低原理,原子中第四能级组之前的各个能级都应充满,故可写出溴的核外电子构型为

① 零族元素包括 He、Ne、Ar、Kr、Xe 和 Rn 都是稀有气体,由于化学性质很不活泼,一般条件下不易与其它物质发生反应,所以曾经叫做“惰性气体”。六十年代后已合成了一系列稀有气体的化合物,化合价就不再是零,这里仍沿用旧称呼。

② 有例外,参见上册表 5-4。

③ 例外较多,参见上册表 5-4。镧系和锕系元素在长式周期表中分别占有相当于一个元素的位置。

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$$

例 2. 某元素的原子序数为 25, 写出元素原子的电子构型, 并指出它是属于周期表中哪个周期和哪个族。

解: 因为原子序数为 25, 所以核外电子数为 25 个, 根据核外电子的排布规则, 其电子构型为

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$$

由于最外能级组为 $3d^5 4s^2$, 属于第四能级组, 所以该元素位于第四周期 B 族。最外能级组中 d 电子数与 s 电子数之和为 $5+2=7$, 所以该元素是第四周期 VIIB 族。

问题和习题

1. 试用原子结构理论说明长、短周期和主、副族的划分。
2. 元素在周期表中的位置(周期数和族数)与原子的电子层结构有何联系。
3. 什么是元素周期律, 举例说明之。
4. 第三周期只有 8 种元素, 而第三电子层最多可容纳 18 个电子, 为什么?
5. 周期表中的元素共分几个族, 各族元素的外层电子构型如何?
6. 从下列元素原子的外层电子构型, 推断元素的原子序数, 在周期表中的位置(周期和族):
 - (1) $3s^2 3p^6$;
 - (2) $2s^2 2p^2$;
 - (3) $3d^{10} 4s^2$ 。
7. 用结构理论如何说明按元素原子的核电荷数的增加顺序, 元素的性质呈周期性变化?

§ 6-2 元素及其化合物某些性质的周期性

元素周期律告诉我们: 元素的性质是呈周期性递变的。为什么能呈周期性, 周期性的本质是什么?

表 6-2 原子的

IA									
1	H 32								
		IIA							
2	Li 123	Be 89							
3	Na 154	Mg 136							
			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	
4	K 203	Ca 174	Sc 144	Ti 132	V 122	Cr 118	Mn 117	Fe 117	Co 116
5	Rb 216	Sr 191	Y 162	Zr 145	Nb 134	Mo 130	Tc 127	Ru 125	Rh 125
6	Cs 235	Ba 198		Hf 144	Ta 134	W 130	Rc 128	Os 126	Ir 127

镧系元素	La 169	Ce 165	Pr 164	Nd 164	Pm 163	Sm 162	Eu 185
------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

* 根据《无机化学》编写组《无机化学》，上册，人民教育出版社，1978年版，表

** 0族元素原子半径系范德瓦半径。

共价半径(pm)*

									0
									He
									93**
			IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
			B	C	N	O	F	Ne	
			82	77	70	66	64	112	
			Al	Si	P	S	Cl	Ar	
			118	117	110	104	99	154	
IB		IIB							
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
115	117	125	126	122	121	117	114	169	
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
128	134	148	144	140	141	137	133	190	
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
130	134	144	148	147	146	146	145	220	
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
162	161	160	158	158	158	170	158		

1-5 摘录。

我们知道, 同一周期元素原子的外层电子构型是从 $ns^1 \sim ns^2 np^5$, 而且每一周期都重复着 $ns^1 \sim ns^2 np^5$ 外层电子构型。我们也知道, 外层电子构型相同, 性质就相似。因此元素的性质之所以随着核电荷数的递增而呈周期性的根本原因在于元素原子的外层电子构型重复着 $ns^1 \sim ns^2 np^5$ 的分布。下面我们将介绍一些较为重要的周期性质, 并从结构观点给以简要说明。

一、原子半径

原子的外层电子构型和原子的相对大小, 都是影响元素物理化学性质的重要因素。前面已在不少地方涉及到原子半径这个概念。

所谓原子半径, 只是原子成键时所显现出的大小, 并非单个原子的半径, 这是因为单个原子周围的电子云, 并没有明确的边界。所以, 我们通常所讲的原子半径是指共价半径或金属半径。

同种元素的两个原子以共价单键连接时, 它们核间距离的一半叫做该原子的共价半径。

金属晶格中, 金属原子核间距离的一半叫做金属半径。原子的金属半径一般比它的单键共价半径大 10~15%。本教材以单键共价半径作为原子半径。周期表中各元素原子的共价半径汇列在表 6-2 中。

对于原子半径, 因测定方法和测定者不同, 同一元素的原子半径数据可能不同, 使用时要采用同一套数据。

(1) 原子半径在同周期中的变化 在同周期中, 由左至右原子半径递减显著^①。这是因为同周期中, 主族元素的最后一个电子

^① 稀有气体例外, 原子半径突然变大。这是由于稀有气体的原子半径不是共价半径, 而是分子(即原子)的接触半径。稀有气体单原子分子仅以色散力相互作用, 所以两个原子间的核间距较大, 测出的半径就大, 这种半径又叫做范德华半径。目前的稀有气体原子半径基本上是理论推算值。

都是分布在最外能级组中 s 或 p 亚层上。核每增加一个正电荷,最外层就增加一个电子。但是根据电子的屏蔽效应我们知道,原子中任一电子都是处在有效核电荷 Z^* 的引力作用之下,计算结果^①表明同周期元素原子的 Z^* 对于最后进入的电子的吸引力是自左而右增大的,因而在周期表中自左至右随着核电荷的增大,原子半径逐渐减小。

对于副族元素来说,虽然总趋势仍是自左至右原子半径递减,但要缓慢的多。这是因为副族元素的原子中后进入的电子都是分布在次外层 $(n-1)d$ 轨道上,而 $(n-1)d$ 电子的屏蔽效应比 ns 或 np 电子的大;使 Z^* 的增大相对减小, ns 电子受 Z^* 的引力的增大相对较小,所以原子半径缩小缓慢。

对于镧系元素来说,最后的电子是进入 $(n-2)f$ 亚层上,屏蔽效应更大,因此原子半径几乎不再改变。出现了镧系收缩的现象。由于镧系收缩的存在,使镧系后面同一副族元素的原子半径,即第五周期和第六周期的差不多相等。例如, Zr 和 Hf 、 Nb 和 Ta 、 Mo 和 W 等各组中的原子半径。离子半径都很接近,这就决定了它们彼此性质上的相似而难以分离。第 VIII 族中的两列铂系^② 元素在性质上的极为相似,也是镧系收缩的影响。

(2) 原子半径在同族中的变化 在同一族中,从上到下原子半径一般递增。因为随着主量子数的增加同族元素原子的电子层数由上而下增多,核电荷也迅速增加。但有效核电荷 Z^* 变化很小,所以原子半径随着原子序数的增大而依次增大。对于副族元素,由于受到镧系收缩的影响,第五、六周期的元素的原子半径非常接近。

① 指徐光宪编著《物质结构》,人民教育出版社,1959年12月第一版,108~109页所给数据的计算结果。

② 指原子序数为 44、45、46 和 76、77、78 六种元素。