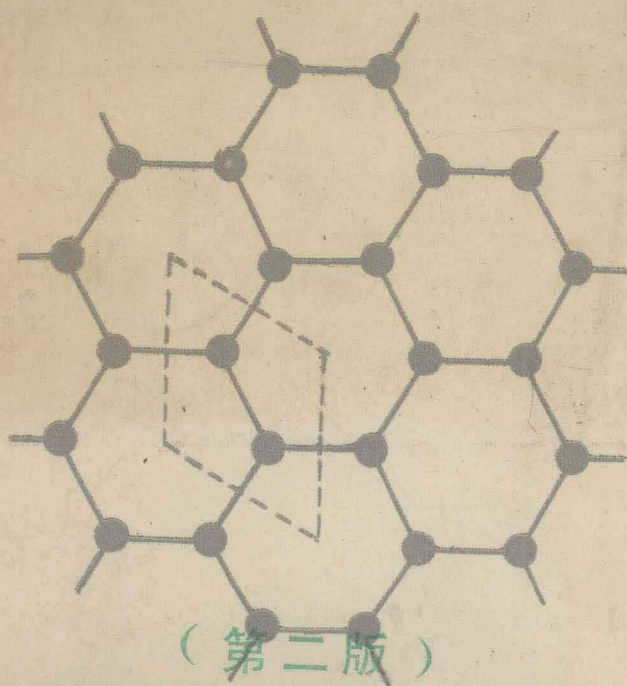




国际化学 奥林匹克 竞赛辅导 讲座

王 夔 王序昆 刘莲生
严宣申 吴国庆 吴俊明
张正斌 钮泽富 程铁明
彭 安 廖代正 编著

上海科学技术出版社

国际化学 奥林匹克 竞赛辅导 讲座

(第二版)

王 夔 王序昆 刘莲生 严宣申
吴国庆 吴俊明 张正斌 钮泽富 编著
程铁明 彭 安 廖代正

上海科学技术出版社

国际化学奥林匹克竞赛辅导讲座
(第二版)

王 夔 王序昆 刘莲生 严宣申
吴国庆 吴俊明 张正斌 钮泽富 编著
程铁明 彭 安 廖代正

上海科学技术出版社出版、发行
(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所经销 常熟第七印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 15 字数 353,000

1990年1月第1版

1996年1月第2版 1996年1月第2次印刷

印数 5,001—9,000

ISBN 7-5323-3830-4/G·727

定价: 17.00 元

前 言

本书第一版于1990年1月问世。这次第二版修订时,根据近几届国际化学奥林匹克竞赛的需要,增补了环境化学、海洋化学等内容。

我国从1987年开始派团参加国际化学奥林匹克竞赛,到1992年共参加6届。每届派出4名中学生,共派出24名选手。6届总共荣获24枚奖牌,其中金牌16枚、银牌5枚、铜牌3枚,4次为团体总分第一名,2次为团体总分第二名。

在胜利喜讯的鼓舞下,我国越来越多的青少年化学爱好者跃跃欲试,越来越多的地区举办起相应的化学竞赛辅导活动,以帮助这些青少年有崭露头角的机会。而他们又苦于手头无合适的辅导资料,为了满足这方面的需要,我社聘请我国化学普及工作领域内的部分知名学者执笔撰写了这本《国际化学奥林匹克竞赛辅导讲座》(第二版),以奉献给有志于化学竞赛的青少年朋友以及担任辅导工作的老师们。

本书编著者排列以姓氏笔划为序。

编 者

1995年1月

目 录

第一讲	充分发挥潜力 培养能力(北京医科大学药学院 王夔)	1
第二讲	无机化学中的几个问题(北京大学 严宣申)	5
第三讲	配合物的异构现象(南开大学 廖代正)	32
第四讲	分子结构与化学键(华东师范大学 钮泽富)	62
第五讲	化学平衡(北京师范大学 吴国庆)	91
第六讲	有机立体化学和反应机理(南开大学 王序昆)	100
第七讲	有机合成(北京医科大学药学院 程铁明)	139
第八讲	环境化学(中国科学院生态环境研究中心 彭 安)	164
第九讲	大气环境化学(中国科学院生态环境研究中心 彭 安)	177
第十讲	海洋化学(青岛海洋大学 张正斌 刘蓬生)	188
第十一讲	国际化学奥林匹克赛题的特点和题型(上海师范大学 吴俊明)	199
附录		216
附录 I	第 25 届国际化学奥林匹克竞赛试题	216
附录 II	第 25 届国际化学奥林匹克竞赛试题答案及应答分析	219
附录 III	中国化学会优秀中学生化学培训大纲	223

第一讲

充分发挥潜力 培养能力

北京医科大学药学院 王夔

怎样才能发现人才和培养人才?这是一个很难具体回答的问题。多少年来,成千上万的教育学家研究过这个问题,我们作为化学工作者当然提不出更加有效的办法。不过,自从我们参与国内的化学竞赛和国际化学奥林匹克,参加国际化学教育会议,与国内外从事化学教育研究的同行进行了多次交流之后,似乎对这个问题有了一些具体的想法和办法。也曾把这些想法和办法在中学生和大学低年级学生中做过试验,并且取得了一定的效果。它们反过来提示:我们必须认真检讨一下传统的课堂教学方法、成绩评估方法以及(也许是最重要的)教书育人的途径。

在介绍我们具体设想之前,须要先说明一下,我们的目的是培养人才。所谓人才是指智力和能力两方面都达到一定水平的人。既不是单纯知识储存量高的人,也不是单纯思想活跃、聪明能干而缺乏知识的人。智力与能力的同时发展与天赋有关,但很重要的是引导。我们在总结前一段工作的基础上,提出了我们的建议。这些建议的精神具体化在“中国化学会优秀中学生化学培训大纲”之中。为了把观点提得更加明确,在这里就几个问题再阐述一下。

我们提出的第一个观点是要充分估计青年人学习的潜力和创造性工作的潜力。中学教学不足以把人培养成才,只能是发现有可能成才的青年,引导他们向成才之路迈出头几步。发现的依据是考查每个学生的潜力,引导的途径是使学生自觉地发挥其潜力。我们为习惯所限,往往对中学生的潜力认识不足。1986年我们作为观察员首次参加18届国际化学奥林匹克(荷兰,来顿),看到试题之后马上有一想法,认为我们的中学化学水平(按教学大纲以及高考试题)和我们中学生的灵活性与国际水平相差很多,不可能靠培训提高上去。国内有些热心的教授拿这样的题去考大学生、研究生,结果都摇头。究竟我们的中学生能否应付得了国际水平的竞赛?事实上有两种相反的回答。根据中学生、大学生甚至研究生的现有水平来判断,我们的中学生现在达不到这个水平,而且如不改变中学教学要求和方法,恐怕很难期望达到这个水平。相反的意见是,如果充分估计中学生的潜力而且使潜力发挥出来,那么我们现在的中学生完全可以在国际竞赛中一比高低。回顾在来顿10天,我们从持前一观点变成后一观点,这180°大转弯全在于我们第一次认识到发挥潜力的力量。在来顿10天的考察的第一印象是化学奥林匹克是一个教育过程,通过它可以有效地提高中学生素质,它是人

才教育,不是天才教育。应该叫更多的中学师生参加到这一活动中来,使他们明白这样的活动对中等以上水平的中学生来说都是可以接受的,可以受益的。使我们思想转变的第二个印象是绝大多数参赛的中学生他们的原有水平也并不特别高,关键是他们有一套教、学、评价的办法。只要抓住这三个环节就有可能把平时为无限的背诵、无边的题海所淹没的潜力发挥出来。1987年我们在这方面做了一个试验。这是一个以发挥潜力为中心的人才教育试验。通过全国各地中学教师和一些大学教师的共同努力,在短期内培训了10名中学生,从中选出4位参加了19届国际化学奥林匹克(匈牙利)。虽然他们在这次竞赛中得到的较好成绩还不足以说明我们的观点是正确的、试验是成功的,但是至少说明这种做法在提高中学生素质(不只在化学上)方面是有益的,值得进一步试验的。

我们提出的第二个想法是在评估学生群体(一个年级或一个班)的学习效果时,不要拘泥于传统的常态分布曲线(右图)。因为如果在潜力得以发挥的前提下来评估时,应该看到除表示一般学生优劣的一个常态分布峰外,在高分段还有另一个峰(左图)。如果不考虑潜力、不培养能力、考查能力,这个优秀峰就不会出现。因此,我们认为教育管理者和教师除要把全体学生的素质提高到一定水平之外,还应该努力把某些学生提高到优秀峰水平。

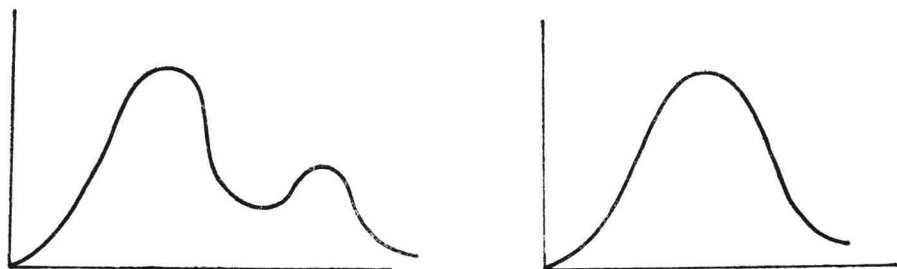


图 1-1 评估学生群体学习效果分布曲线图

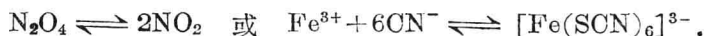
我们建议为发挥学生的潜力,要采取一些具体措施。有些措施与传统的概念可能有相当大的差距。一个具体措施是:对教师和学生提出的教学内容和教学目标要求(包括教学大纲)只能提出个最低要求,不宜用最高要求限制潜力的发挥。另一个提法是不宜以讲课内容的课堂吸收率高当做教学质量高的重要指标。像化学这样的自然科学,在中学阶段,每一理论、概念和知识都不可能讲到一定深度,势必留有大量问题。即使只讲授这么一点,也很难当堂学到手。正需要在教师的引导下,在课后自学中,多看有关书刊,多观察有关现象,反复思考,反复练习,才能逐渐理解它。万不可使学生感到他所掌握的某些内容已经够了。学贵知不足,如果学生觉得不必再多学了,那么他的潜力怎么能发挥呢?

我们认为培养学生的潜力重要的是叫学生自学。教师起“引而发之”的作用。这和放爆竹一样,教师要点燃引线,使内在潜力迸发出来。为什么在一些师资力量不甚强,实验条件很差的中学里会出现一些知识面广、思维活跃、应变能力强的学生,而在一些重点中学里却没有出现这种学生?原因很多,其中之一是前一种中学的学生和教师思想束缚小,自由度大,潜力容易发挥。如果学生受各种条条的限制,不得不在精心设计的超负荷学习计划中奋斗,哪里有丝毫旁顾的机会?应该说,这些师资力量强,参考书多、实验条件好的中学如能给优秀学生更多的自己学习(读书与实验)的机会,一定会出现更多更好的人才的。

我们还主张把充分发挥潜力的基础放在学生的素质培养上,把发挥潜力的目的也放在提高素质上。素质不是虚的性质,有它的具体表现。在培训大纲中提了八个方面。这八个方面不是针对学好化学来说的,而是对于一个人做事情的素质来说的。例如,我们把精确性当做一个重要素质。有人做分析,测定结果总是那么精确,他往往做什么事情都那么精确,在他的概念中就很少有差不多如何如何,大概怎么样,基本上怎么样等等。相反,有些人做实验总得不到准确的结果,实际上做什么事也都马马虎虎,总比别人少一两位有效数字。可以说每个人有他作事情的精确度。所以,若不培养学生做所有事情的精确度,就不可能叫他把实验做精确。其他的素质指标也都如此。

最后一个观点是要把训练能力放在重要位置。训练一个人时,不能只迫使他积累知识。一个人的记忆潜力即使充分发挥,也抵不上一台电子计算机。而把人当做人才来评价时,主要看他驾驭知识的能力。能力这个概念并不清楚,常被人误解。比如一个人记忆力强,背东西的能力很强,或一个人心算、速算能力很强……。诸如此类的能力很多。但是,正如我们在人的素质方面所讨论的,我们所教育的是一个人。一个人的能力是多种能力的综合表现,不能由某方面的技巧或能力来评价。例如,能背得下几千几万个化学反应方程式的人并不能做好化学工作。因此,我们在培训大纲中提出了具体的能力(以及实验室工作能力)。在这些能力中,为什么特别要强调思维能力,特别是抽象思维能力呢?在传统的教学方法中,从背四书五经到背周期表,从按照“子曰”如何如何写八股文到按照例题做内容基本一样的习题……,主要训练重复性思维。这种思维方法不能没有,但这是思维的低级形态。从奥林匹克预备题到正式赛题,这一飞跃要靠比较抽象的思维来完成。我们1987年在这方面下了功夫,使参加青岛夏令营的学生和在北京集训的10位同学在这方面有所提高。他们学会了从某些问题的解决中抽象出一些概念和方法,再以完全不同的形式,运用这些概念和方法去解决未知的问题。他们在能力上有了飞跃,就不怕那些看着陌生、复杂的问题了。当然,动手做实验的能力也是极为重要的。

从1984年办全国青年化学竞赛至今,我们的目的很明确,主要是全面提高青年人对化学的认识,提高中学化学教育水平。虽然在参加的八届国际化学奥林匹克中,每年都得到优异的成绩,但是我们也看到在全国范围内中学化学教学水平与国际中学化学教学水平相差还很大,尤其是实验。以背诵化学方程式和多做化学计算题为主体的化学教学方法使中学生丧失学化学的兴趣,磨掉他们探索化学问题的精神。所以我仍希望各位在不同岗位上工作的化学教师们和我们一起探索选拔培养优秀中学生的途径。目前偶读王船山先生在夕堂永日绪论内编中所写的一段话:“一解弈者,以诲人弈为游资。后遇一高手,与对弈至十数子,则揶揄之曰:‘此教师棋耳’。诗文立门庭,使人学已,人一学即似者,自诩为大家,为才子,亦艺苑教师而已”。为什么要引这一段话与诸位同行共勉呢?因为我们的教学常有一种“教师化学”的味道。讲弱电解质则是 HAc 。讲难溶电解质则是 AgCl 和 BaSO_4 。讲反应速率和化学平衡则是 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 。讲平衡移动则是



实际应用时,我们常遇到比这复杂得多的体系,但用简单的方法可以处理。例如把葡萄糖注射液加热灭菌时,遇到两组反应。一是葡萄糖分解;一是细菌蛋白质的分解。利用两组反应活化能不同,就可以在一定温度下加热一定时间,使葡萄糖没有显著量分解而细菌可以被杀死。这两组反应都不清楚,但可以用基本概念去处理。

十年辛苦不寻常。从1984年至今，我们是在“战战兢兢，如履薄冰”的精神下渡过的。面对世界各国对化学科学的日益增长的重视和化学教育的不断发展，我们绝不能自认为我们的中学化学教育已经达到国际水平了。但愿教育界和化学界的同志继续努力，使我们的中学化学教育从全国范围内有一个较大的提高，尽快接近国际中学化学教育的水平。

第二讲

无机化学中的几个问题

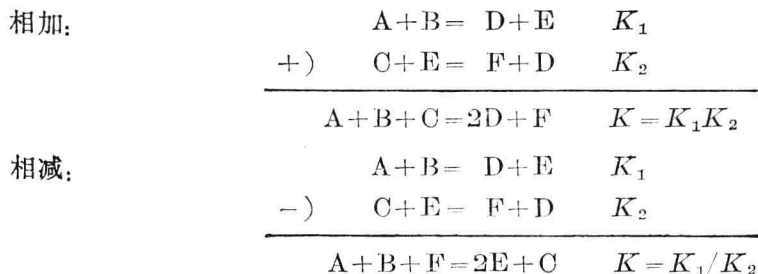
北京大学 严宣申

水溶液中的许多反应大致可归纳为电离平衡、溶度积平衡、配合物平衡及氧化还原平衡,以及这四种平衡相互间的关系。

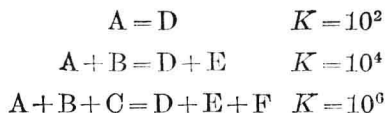
首先,介绍平衡常数及其相互关系:

1. 设某反应 $A+B=C+D$ 的平衡常数为 K ,
则 $nA+nB=nC+nD$ 的平衡常数为 K^n
 $nC+nD=nA+nB$ 的平衡常数为 K^{-n}

2. 两个反应式相加(减)得另一个反应式,后者的平衡常数是前两个反应平衡常数的乘积(商)。



3. 若设“完全的反应”达到平衡时的起码条件是:生成物的浓度(mol/dm^3)是反应物浓度 100 倍,则相应的平衡常数为

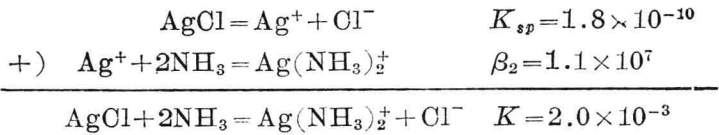


反之,若达到平衡时生成物的浓度只是反应物的 $1/100$,可认为这种反应极难进行,则上述三个反应的平衡常数分别为 10^{-2} 、 10^{-4} 、 10^{-6} 。

在多数情况下,反应物、生成物的摩尔为二、三个,所以可认为平衡常数 $K \geq 10^6$ 的反应是“完全的”, $K \leq 10^{-6}$ 的反应“难于进行”,而 $10^{-6} < K < 10^6$ 的反应是“不完全的”。

此外,在进行实验时,一般参与平衡各物浓度的改变幅度为一个数量级(通常是由 $10^{-1} \rightarrow 10^0 \text{ mol}/\text{dm}^3$, $10^{-1} \rightarrow 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$)。在这个前提下,改变反应物或生成物浓度(一个数

量级)对“完全的”反应($K \geq 10^6$)及“难于进行”反应($K \leq 10^{-6}$)的影响不大①,但反应物或生成物浓度改变对“不完全”反应($10^{-6} > K > 10^6$)的影响很大①。如卤化银和 NH_3 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的反应



反应物、生成物各为两个 mol, 平衡常数 $K \sim 10^{-3}$, 介于 $10^{-4} \sim 10^4$ 之间, 属不完全反应。事实是, AgCl 能明显溶于 $>1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 而难溶于 $0.1 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (溶解很少)。

$\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^- \quad K = 3.0 \times 10^{-13} \times 1.1 \times 10^7 = 3.3 \times 10^{-6}$
 $K \sim 10^{-6}$, 比较小, 所以 AgBr 只能溶解于浓(较浓, $>5 \text{ mol/dm}^3$)的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 而不易溶于 $2 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

$\text{AgI} + 2\text{NH}_3 = \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{I}^- \quad K = 8.9 \times 10^{-17} \times 1.1 \times 10^7 = 9.8 \times 10^{-10}$
 $K \sim 10^{-9}$, 太小了, 表明即使在浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, AgI 也不溶解。

AgX 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 中溶解反应为

$$\text{AgX} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-} + \text{X}^-$$
$$\text{X} = \text{Cl} \quad K = 1.8 \times 10^{-10} \times 4.0 \times 10^{13} = 7.2 \times 10^3$$
$$\text{X} = \text{Br} \quad K = 3.0 \times 10^{-13} \times 4.0 \times 10^{13} = 12$$
$$\text{X} = \text{I} \quad K = 8.9 \times 10^{-17} \times 4.0 \times 10^{13} = 3.6 \times 10^{-3}$$

根据平衡常数判断: AgCl 极易溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 且反应较完全; AgBr 也能溶于 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; AgI 需溶于较浓($\geq 1 \text{ mol/dm}^3$)的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。

总之, 根据反应物、生成物的物质的量及相应的平衡常数值, 可判断反应的倾向及进行反应所需的(浓度)条件。下面将讨论几类常见化合物的性质。

一、氢氧化物沉淀的生成

常见的金属氢氧化物中, 除碱金属氢氧化物易溶, 钙、锶、钡氢氧化物微溶, 其余均为难溶物。总的看来, 氢氧化物因金属氧化态升高, 变得更为难溶(表 2-1)

表 2-1 难溶氢氧化物的溶度积

$\text{M}(\text{OH})_n$	AgOH^*	CuOH^*	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Cu}(\text{OH})_2$
K_{sp}	2.0×10^{-8}	1×10^{-14}	5.5×10^{-6}	1.8×10^{-11}	4.0×10^{-14}	8.0×10^{-16}	2.6×10^{-19}
$K_{\text{②}}$	9.0×10^2	1.8×10^9	5.9×10^{-5}	1.8×10	8.0×10^3	4.0×10^5	1.2×10^9

$\text{M}(\text{OH})_n$	$\text{La}(\text{OH})_3^{**}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Ce}(\text{OH})_4$	$\text{Th}(\text{OH})_4$	$\text{Sn}(\text{OH})_4$
K_{sp}	1.6×10^{-19}	6×10^{-31}	1.3×10^{-33}	4×10^{-38}	2×10^{-44}	1.3×10^{-45}	1×10^{-56}
$K_{\text{②}}$	5.3×10^4	9.7×10^{13}	4.5×10^{18}	6.9×10^{24}	2.9×10^{23}	8.1×10^{25}	1.1×10^{37}

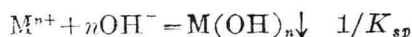
* 为 $\frac{1}{2} \text{M}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O} = \text{M}^+ + \text{OH}^-$.

** 镧系元素的 K_{sp} 为 $10^{-19} \sim 10^{-24}$.

① 此处所谓影响大或小, 是指改变物质浓度能否使反应按反向进行。

氢氧化钠、氨水和可溶性金属盐溶液反应生成难溶氢氧化物。

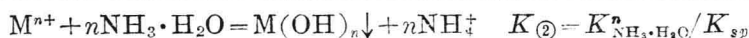
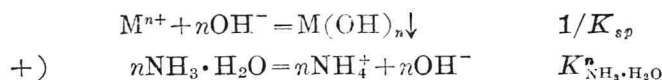
1. M^{n+} (金属离子) 和 NaOH 溶液反应式为



$n=1$, M 为 Cu^+ 、 Ag^+ , 其 $K_{sp} < 10^{-8}$, 则 $1/K_{sp} > 10^8$, 沉淀完全; $n=2$, M 为 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 其 $K_{sp} < 10^{-5}$, 则 $1/K_{sp} > 10^5$, 除 $Ca(OH)_2$ 沉淀不完全外, 其余 M^{2+} 均能和 NaOH 发生完全的沉淀反应; $n=3$, $M(OH)_3$ 的 $K_{sp} < 10^{-19}$, $La(OH)_3$, 即 $1/K_{sp} > 10^{19}$; $n=4$, $M(OH)_4$ 的 K_{sp} 更小, 沉淀反应均很完全。

结论: 用 NaOH 溶液作沉淀剂时, 常见金属离子中除 $Ca(OH)_2$ 沉淀不完全, $Ba(OH)_2$ 难沉淀 [$Sr(OH)_2$ 介于两者之间] 外, 都能发生完全的沉淀反应。

2. M^{n+} 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 的反应式为



$n=1$, $K_{NH_3 \cdot H_2O} = 1.8 \times 10^{-5}$, $AgOH$ 的 $K_{sp} \sim 10^{-8}$, 表明 Ag^+ 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 反应, 虽然仍能生成 $AgOH$ 沉淀, 但反应不如用 NaOH 作沉淀剂完全 (平衡常数 $K_{\textcircled{2}}$ 见表 2-1)。

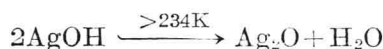
$n=2$, $K_{NH_3 \cdot H_2O}^2 = 3.2 \times 10^{-10}$, $Ca(OH)_2$ 很难沉淀, $Mg(OH)_2$ 沉淀不完全, 过量 NH_4^+ 将抑制 $Mg(OH)_2$ 沉淀的生成, $Mn(OH)_2$ 的沉淀反应也将被浓 NH_4^+ 所抑制, 其余 $M(OH)_2$ 仍能较完全地沉淀。

$n=3$, $n=4$, 由 $K_{NH_3 \cdot H_2O}^3 = 5.0 \times 10^{-15}$, $K_{NH_3 \cdot H_2O}^4 = 1.0 \times 10^{-19}$ 比 $M(OH)_3$ 、 $M(OH)_4$ 的 K_{sp} 大了许多, 所以 M^{3+} 、 M^{4+} 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 沉淀反应都比较完全。

结论: 和 NaOH 相比, 当用 $NH_3 \cdot H_2O$ 作沉淀剂时, 除得不到钙、锶、钡氢氧化物沉淀及银、镁、锰(II)沉淀不完全外, 其余均能较完全地沉淀。

关于难溶氢氧化物还有以下几点要引起注意:

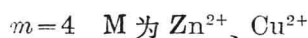
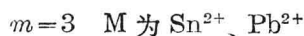
(1) NaOH 或 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 M^{n+} 的反应产物有时是氧化物。如 Ag_2O 、 HgO 。某些氢氧化物经适度加热转化为相应的氧化物



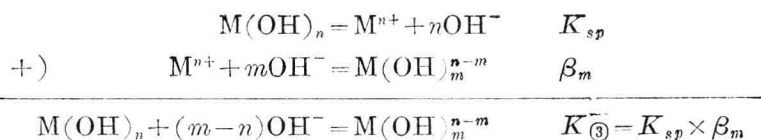
总的看来, $18e$ 和 $(18+2)e$ 金属阳离子的氢氧化物较易脱水。

(2) 某些氢氧化物生成后立即被空气中的 O_2 氧化 (虽然完全氧化需要一段时间)。如 $Mn(OH)_2 \longrightarrow MnO(OH)_2$ (棕黑色), $Fe(OH)_2 \longrightarrow Fe(OH)_3$ (红棕色), $Co(OH)_2 \longrightarrow Co(OH)_3$ (棕色, 氧化速度稍慢些)。因此只能在无 O_2 的条件下制备这几种氢氧化物。

(3) 两性氢氧化物, $Zn(OH)_2$ 、 $Cu(OH)_2$ 、 $Sn(OH)_2$ 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Cr(OH)_3$ 及 $Sb(OH)_3$, 和 NaOH 反应生成相应的含氧酸盐。如:



反应的完全程度取决于 $M(OH)_n$ 的 K_{sp} 和 $M(OH)_m^{2-m}$ 的 β_m 之积



$K_{\text{③}}$ 值都较小,表明两性氢氧化物均仅溶于一定浓度的 NaOH 溶液。

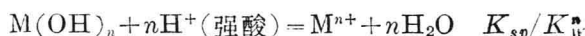
(4) 许多 M^{2+} 和 NaOH 或 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液反应的产物是碱式盐。碱式盐的组成常因所用反应物浓度、相对量及加试剂的顺序而异。通常碱式盐的化学式,如 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 SbOCl ……是示性式,和实际组成不一定相符。

表 2-3 两性氢氧化物的 β_m 和 $K_{\text{③}}$ 值

M(OH)_m^{n-m}	Zn(OH)_2^{2-}	Cu(OH)_2^{2-}	Sn(OH)_3^-	Pb(OH)_3^-	Cr(OH)_4^-
β_m	3.2×10^{15}	1.3×10^{16}	5×10^{24}	2×10^{13}	4×10^{30}
$K_{\text{③}}$	3.8×10^{-2}	3.4×10^{-3}	7×10^{-3}	5×10^{-3}	2.4

(5) 难溶氢氧化物的颜色。如 M^{n+} 是无色的,其 M(OH)_n 往往是白色的,如 Ca(OH)_2 、 Cd(OH)_2 、 Fe(OH)_2 (附: Ag^+ 无色, AgOH 为白色,但见到的是 Ag_2O , 显褐色); 若 M^{n+} 有颜色,则 M(OH)_n 也有颜色。如 Fe(OH)_3 红棕色、 Cu(OH)_2 浅蓝色。[附: Co^{2+} 和 KOH 反应生成蓝色 Co(OH)_2 , 随后转化为浅紫色]

(6) 难溶氢氧化物和酸的反应



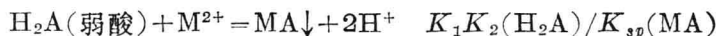
K_w 为水的离子积, 10^{-14} 。 $n=1, 2, 3, 4$, K_w^n 分别为 10^{-14} 、 10^{-28} 、 10^{-42} 、 10^{-56} , 均小于相应 M(OH)_n (n 不同) 的 K_{sp} 。因此 M(OH)_n 都能溶于强酸溶液, 只是所需酸的浓度不同而已。如 $n=3$ 时, Al(OH)_3 和 Fe(OH)_3 的 K_{sp} 分别为 10^{-33} 和 10^{-38} , ($K_w^3 = 10^{-42}$) 显然使 Fe(OH)_3 溶解所需强酸的浓度要比溶解 Al(OH)_3 所需酸的浓度大。

二、难溶弱酸盐的生成和溶解

常见的难溶弱酸盐有碳酸盐、硫化物、草酸盐、磷酸盐、硫酸盐、铬酸盐。其中有些可用相应弱酸和 M^{n+} 反应生成, 有些需用相应酸式盐、甚至可溶性正盐作沉淀剂。下面首先讨论弱酸和 M^{n+} 的反应。

1. 弱酸和 M^{n+} 反应

为讨论方便起见, 设反应式为



比较 $K_1 K_2 (\text{H}_2\text{A})$ 和 $K_{sp}(\text{MA})$ 可知上述反应的倾向:

$K_1 K_2 \gg K_{sp}$, 则 $K_1 K_2 / K_{sp} \gg 1$, 表明反应完全;

$K_1 K_2 \sim K_{sp}$, 则 $K_1 K_2 / K_{sp}$ 在 1 附近, 表明反应不完全;

$K_1 K_2 \ll K_{sp}$, 则 $K_1 K_2 / K_{sp} \ll 1$, 表明反应不能进行。

几种弱酸 ($K_1 K_2$) 和难溶弱酸盐 K_{sp} 的比值列于表 2-3。

表 2-3(a) M^{2+} 和 H_2S ($K_1=1.3 \times 10^{-7}$, $K_2=7.1 \times 10^{-15}$) 的反应

硫化物	MnS	FeS	ZnS	CdS	CuS	HgS
K_{sp}	2×10^{-15}	4×10^{-19}	2×10^{-22}	8×10^{-27}	6×10^{-36}	4×10^{-53}
K_1K_2/K_{sp}	4.6×10^{-7}	2.3×10^{-3}	4.6	1.2×10^5	2×10^{14}	2×10^{51}

表 2-3(b) M^{2+} 和 H_2CO_3 ($K_1=4.2 \times 10^{-7}$, $K_2=5.6 \times 10^{-11}$) 的反应

碳酸盐	MgCO ₃	BaCO ₃	MnCO ₃	CoCO ₃	PbCO ₃
K_{sp}	1.0×10^{-5}	5.1×10^{-9}	7.9×10^{-11}	1.4×10^{-13}	1.6×10^{-15}
K_1K_2/K_{sp}	2.4×10^{-12}	4.6×10^{-9}	3.0×10^{-9}	1.7×10^{-4}	1.5×10^{-2}

表 2-3(c) M^{2+} 和 $H_2C_2O_4$ ($K_1=5.9 \times 10^{-2}$, $K_2=6.4 \times 10^{-5}$) 的反应

草酸盐	MgC ₂ O ₄	BaC ₂ O ₄	CuC ₂ O ₄	CdC ₂ O ₄	CaC ₂ O ₄
K_{sp}	7.9×10^{-6}	1.6×10^{-7}	2.9×10^{-8}	1.6×10^{-8}	2.5×10^{-9}
K_1K_2/K_{sp}	4.8×10^{-1}	2.4×10	1.3×10^2	2.4×10^2	1.5×10^3

表 2-3(d) M^{2+} 和 HSO_4^- ($K_2=1.0 \times 10^{-2}$) 的反应

硫酸盐	CaSO ₄	SrSO ₄	PbSO ₄	BaSO ₄
K_{sp}	9.1×10^{-6}	2.5×10^{-7}	1.6×10^{-8}	1.1×10^{-10}
K_2/K_{sp}	1.1×10^3	4.0×10^4	6.3×10^5	9.1×10^7

表 2-3(e) M^{2+} 和 H_2CrO_4 ($K_1=4.1$, $K_2=3.2 \times 10^{-7}$) 的反应

铬酸盐	SrCrO ₄	BaCrO ₄	Ag ₂ CrO ₄	PbCrO ₄
K_{sp}	2.2×10^{-5}	2.0×10^{-10}	2.0×10^{-12}	2.8×10^{-13}
K_1K_2/K_{sp}	6.0×10^{-2}	6.6×10^3	6.6×10^5	4.7×10^6

由表 2-3(a)~(e) 数据可知: 生成 CuS、HgS、CdS、PbSO₄、BaSO₄、Ag₂CrO₄、BaCrO₄、PbCrO₄ 的反应极为完全; 而生成 BaC₂O₄、CuC₂O₄、CdC₂O₄、CaC₂O₄、CaSO₄、ZnS 的反应不完全; 其他反应较难发生。

需要指出, 把 CO₂ 通入 Pb(NO₃)₂ 溶液得不到 PbCO₃ 沉淀, 但若把它通入 Pb(CH₃COO)₂ 溶液, 则生成 PbCO₃ 沉淀。这是因为 PbCO₃ 沉淀时释出的 H⁺ 与 CH₃COO⁻ 生成弱电解质 CH₃COOH 之故。



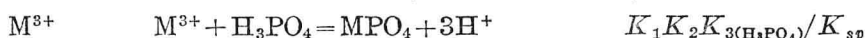
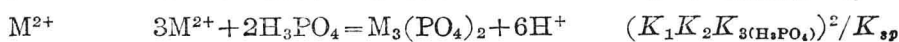
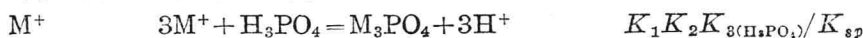
结论: H_2S 和多数 M^{2+} (除 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 外) 能生成 MS 沉淀;

H_2CO_3 只和 $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 生成 PbCO_3 沉淀;

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 能和多数 M^{2+} (Mg^{2+} 等除外) 生成沉淀;

HSO_4^- 和 Sr^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 生成 MSO_4 沉淀。

许多磷酸盐也是难溶物, 能用 H_3PO_4 和 M^{n+} 作用的平衡常数判断:



H_3PO_4 的 $K_1 K_2 K_3 = 2.1 \times 10^{-22}$, Ag_3PO_4 的 $K_{sp} = 1.6 \times 10^{-21}$, 可见 Ag^+ 和 H_3PO_4 混合得不到沉淀; $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 分别为 1.0×10^{-25} 、 4.1×10^{-28} 、 3×10^{-44} , 前两者远远大于 $(K_1 K_2 K_3)^2 = 4.4 \times 10^{-44}$, 而后者和 10^{-44} 相近, 因此三者中, 只有 Pb^{2+} 能和 H_3PO_4 作用生成 $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$ 沉淀 (反应不完全)。显然, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 和 H_3PO_4 反应, 因生成 CH_3COOH 而更为完全; LnPO_4 (Ln 为镧系元素) 的 K_{sp} 为 $\sim 10^{-22}$, 所以 Ln^{3+} 能和 H_3PO_4 作用生成 LnPO_4 沉淀 (反应不完全)。

2. 酸式根和 M^{n+} 反应

还是先以二元酸的酸式根与 M^{2+} 的反应为例:

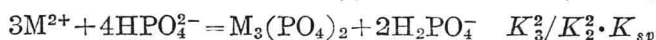


暂时硬水 (含 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 HCO_3^-) 受热软化也是发生了上述类型的反应, 在生成 CaCO_3 、 MgCO_3 的同时, 释出的 H^+ 和 HCO_3^- 结合成 H_2CO_3 , 所以反应物中需 2HCO_3^- 。

用 HCO_3^- 作沉淀剂和 M^{2+} 反应的平衡常数为 $K_2 / (K_1 K_{sp}) = 1.3 \times 10^{-4} / K_{sp}$, 比用 H_2CO_3 作沉淀剂 $K_1 K_2 / K_{sp} = 2.4 \times 10^{-17} / K_{sp}$ 大了 $1.3 \times 10^{-4} / 2.4 \times 10^{-17} = 5.4 \times 10^{12}$ 倍, 显然, $K_{sp} \leq 10^{-5}$ 的 MCO_3 均能由 M^{2+} 和 HCO_3^- 反应生成, 即绝大多数 M^{2+} 均能和 HCO_3^- 作用生成 MCO_3 , 其中生成 MgCO_3 的反应不完全。

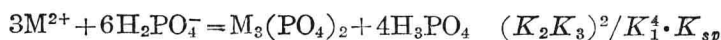
同理, 用 HC_2O_4^- 作沉淀剂将比用 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 更容易得到 MC_2O_4 沉淀, 如能生成 MgC_2O_4 。

酸式磷酸盐有 $\text{M}^+\text{H}_2\text{PO}_4$ 和 M_2^+HPO_4 两种, 先讨论 M_2^+HPO_4 和 M^{2+} 的反应。



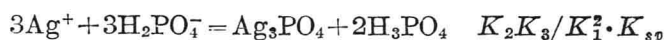
H_3PO_4 的 $(K_3 / K_2)^2 = 4.9 \times 10^{-7}$ 。所以 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 等大多数 M^{2+} 及 Ag^+ 均能和 HPO_4^{2-} 生成 $\text{M}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 Ag_3PO_4 沉淀, 而且反应完全。

H_2PO_4^- 和 M^{2+} 的反应式为



$(K_2 K_3)^2 / K_1^4 = 2.3 \times 10^{-80}$, 此值比 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 K_{sp} 小了许多, 即比用 HPO_4^{2-} 作沉淀剂的平衡常数值小了许多, 所以 H_2PO_4^- 和 Ca^{2+} 混合得不到沉淀。

H_2PO_4^- 和 Ag^+ 的反应式为



$K_2 K_3 / K_1^2 = 1.5 \times 10^{-15}$, 此值大于 Ag_3PO_4 的 K_{sp} (10^{-21})。所以 Ag^+ 能和 H_2PO_4^- 作用生成 Ag_3PO_4 , 显然这个沉淀反应不如用 HPO_4^{2-} 作沉淀剂完全。

3. 可溶性正盐和 M^{n+} 反应

可溶性正盐中除 M_2SO_4 外, 均有明显的水解作用, 因此必须考虑溶液中 OH^- 可能对生成沉淀的影响. 下面重点讨论 Na_2CO_3 和 M^{n+} 的反应.

M^{n+} 和 Na_2CO_3 溶液反应或生成正盐沉淀, 如 $CaCO_3$ 、 Ag_2CO_3 , 或生成碱式盐 $M_2(OH)_2CO_3$, 或生成氢氧化物, 如 $Fe(OH)_3$. 按说, 可以根据碳酸盐、碱式碳酸盐、氢氧化物的溶度积对反应产物作出判断, 但由于碱式碳酸盐的溶度积的数据不全, 所以只能用简化的判断方法. 设取 0.20 mol/dm^3 Na_2CO_3 和等体积 0.20 mol/dm^3 MCl_2 溶液混合. 混合后 (产生沉淀前) Na_2CO_3 、 MCl_2 的浓度均降为 0.10 mol/dm^3 . 0.10 mol/dm^3 Na_2CO_3 溶液中的 $[CO_3^{2-}] \approx 0.10 \text{ mol/dm}^3$ 、 $[OH^-] = 4.5 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ (水解计算从略), 此时溶液中

$$[M^{2+}][OH^-]^2 = 2.0 \times 10^{-6}$$

$$[M^{2+}][CO_3^{2-}] = 10^{-2}$$

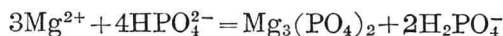
若某二价金属 MCO_3 的 $K_{sp} \ll 10^{-2}$, 而 $M(OH)_2$ 的 $K_{sp} > 10^{-6}$, 则生成 MCO_3 . 如 Ag_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 、 $BaCO_3$; 若 MCO_3 的 $K_{sp} \ll 10^{-2}$, $M(OH)_2$ 的 $K_{sp} \ll 10^{-6}$, 则生成碱式盐, 事实上绝大多数 M^{2+} 和 Na_2CO_3 反应均生成碱式盐, 如 $Mg_2(OH)_2CO_3$ 、 $Cu_2(OH)_2CO_3$; 若 $M(OH)_n$ 的 K_{sp} 非常小, 则生成氢氧化物, 如 $Al(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Cr(OH)_3$ 等.

欲使用正盐作沉淀剂生成碱式碳酸盐的金属转而生成正碳酸盐, 需改用酸式碳酸盐作沉淀剂 (如 $MgCO_3$, 已如前述), 某些甚至需用酸, 如 CO_2 作沉淀剂和 $Pb(CH_3COO)_2$ 反应制 $PbCO_3$. 总之, 用酸式碳酸根作沉淀剂比用可溶性正碳酸盐作沉淀剂更容易得到正碳酸盐的沉淀.

现在用上述观点讨论其他可溶性多元酸正盐溶液和 M^{n+} 的反应.

M^{n+} 和 $Na_2C_2O_4$ 反应 由于 $Na_2C_2O_4$ 溶液中的 $[OH^-]$ 很小 ($C_2O_4^{2-}$ 水解能力弱), 一般均生成草酸正盐的沉淀, 如 CaC_2O_4 、 BaC_2O_4 等.

M^{n+} 和 Na_3PO_4 反应 由于 Na_3PO_4 溶液中的 $[OH^-]$ 较大, 也容易生成碱式磷酸盐, 所以制备正磷酸盐沉淀, 常用 Na_2HPO_4 作沉淀剂. 如:



附 Ca^{2+} 、 Ag^+ 等和 Na_2HPO_4 作用, 开始生成不稳定的酸式盐沉淀, 如 $CaHPO_4$ 、 Ag_2HPO_4 .

M^{n+} 和 Na_2S 反应 由于大多数难溶金属硫化物的溶解度比相应氢氧化物的溶解度小得多, 所以都生成金属硫化物沉淀. 由于 $Al(OH)_3$ 、 $Cr(OH)_3$ 的溶解度很小, 所以 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Na_2S 反应的产物是相应氢氧化物. Fe^{3+} 和 Na_2S 反应产物因溶液 pH 而变, pH 大时生成 Fe_2S_3 , 不久转化为 $Fe(OH)_3$. 随着溶液 pH 逐渐减小, 主要产物是 FeS 和 S , Fe^{2+} 和 S .

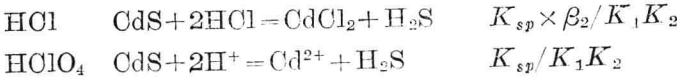
附 目前确证的酸式硫化物是汞的化合物. 如 $HgS \cdot HgCl_2$.

4. 难溶弱酸盐和酸的反应

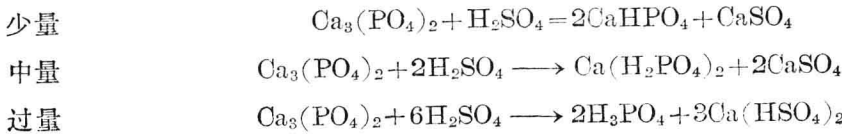
难溶弱酸盐和强酸的反应平衡常数是表 2-3(a)~(e) 中各反应常数的倒数. 即除 $PbSO_4$ 、 $BaSO_4$ 、 HgS 、 CuS 等少数几个难溶盐外, 绝大多数难溶弱酸盐均能溶于一定浓度的强酸. 如 $CaSO_4$ 、 CaC_2O_4 、 $CaCO_3$ 、 ZnS 等均能溶于强酸.

常用的三种强酸是 HCl 、 HNO_3 、 H_2SO_4 , 其中的 Cl^- 与 M^{n+} 的络合能力最强. 就是说, 当用 HCl 时, 除生成弱酸外, 还应考虑 M^{n+} 和 Cl^- 间的配位作用. 因此, 当用 HCl 溶解难溶金属弱酸盐的“效率”常较用 HNO_3 、 H_2SO_4 为高. 最能说明问题的实验是: 试用 $3 \sim 4 \text{ mol/dm}^3$ 的 $HClO_4$ 和 $3 \sim 4 \text{ mol/dm}^3$ HCl 溶解黄色 CdS 沉淀, 其结果是: CdS 溶于 $3 \sim 4 \text{ mol/dm}^3$

dm³ 的 HCl 而在酸性极强的 HClO₄ 中却不溶, 这是因为 CdCl₂ 的 $\beta_2 = 3.2 \times 10^2$, 而 ClO₄⁻ 几乎不和 Cd²⁺ 络合.



难溶三元弱酸盐(以磷酸盐为例)和强酸反应的产物取决于强酸的相对用量. 若强酸过量, 则生成磷酸; 若不过量生成相应酸式盐, 如:



三、难溶物和配位体反应

前述卤化银和 NH₃·H₂O、Na₂S₂O₃ 以及 KCN[Ag(CN)₂⁻ 的 $\beta_2 = 1.3 \times 10^{21}$] 的反应都是难溶物和配位体的反应. 只要根据难溶物的 K_{sp} 和配离子的稳定常数 β_n 就能对反应倾向作出判断.

常见的配位体是卤离子、拟卤离子(如 CN⁻)、NH₃(即 NH₃·H₂O)、Na₂S₂O₃, 它们往往既是沉淀剂, 又是配位体. 因此当把它们加到可溶性 Mⁿ⁺ 溶液中去时, 往往首先产生沉淀, 随后, 因配位体浓度增大又溶解. 下面重点讨论氢氧化物和 NH₃·H₂O 的反应, 拟卤离子和 Ag(I)、Hg(II) 的反应.

1. 某些难溶氢氧化物和 NH₃·H₂O 的反应

易形成氨络离子的形成体有: Ag⁺、Cu²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Co²⁺... 它们的氢氧化物和 NH₃·H₂O 的反应式为

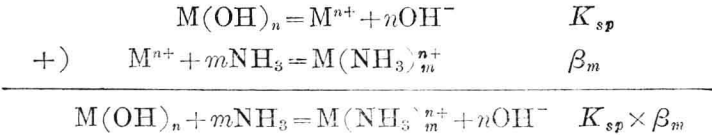


表 4 M(OH)_n 和 NH₃ 反应的平衡常数

氨络离子	Ag(NH ₃) ₂ ⁺	Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	Zn(NH ₃) ₄ ²⁺	Co(NH ₃) ₆ ³⁺
β_m	1.1×10^7	4.7×10^{12}	1.2×10^9	1.3×10^7
$K_{sp} \times \beta_m$	2.2×10^{-1}	1.0×10^{-6}	2.4×10^{-7}	3.3×10^{-7}
$\frac{K_{sp} \times \beta_m}{\Lambda_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}^n}$	1.2×10^4	3.1×10^3	7.4×10^2	1.3×10^5

除 Ag⁺ 外, 其他反应的平衡常数都较小, 表明需用较浓 NH₃·H₂O 才能使反应顺利进行.

当平衡体系中有 NH₄⁺ 时, 它将和反应中释出的 OH⁻ 结合成 NH₃·H₂O

