



自学辅导丛书

自学化学的钥匙

(高中组)

上海市中学教师进修学院科普工作组

上海科学普及出版社

內 容 提 要

已經学過初中化学的人，对化学的基本理論与規律有了初步的了解；但是要进一步学习高中化学，必定会遇到一些新的困难，發生許多新的問題。本書对学习高中化学所需要知道的元素周期系、原子結構、电离理論、化学方程式和計算、重要的有机化合物等，有透徹的說明。并且作者根据多年教学的經驗，具体介紹重要气体和酸类的制取和性質实验，設備簡單，試法方便，使自学者可以动手来做。本書对自学青年和在职干部学习高中化学有一定的輔導作用。

总号：051

自学化学的鑰匙(高中組)

組 稿：上海市中学教师进修学院科普工作組

著 者：刘 途 生 張 蔚 之

封面設計：蔡振华

出 版 者：上海科学普及出版社
(上海市南昌路47号)

上海市書刊出版業營業許可証出字第085号

發 行 者：新华書店上海發行所

印 刷 者：商务印書館上海印刷厂
上海天通基路190号

开本：787×1092 耗 1/32 印張：4 13/16

字数：134,000 統一書号：T 70128·10

印数：95,000 定 价：4 角 3 分

1957年11月第一版 1957年11月第一次印刷

目 次

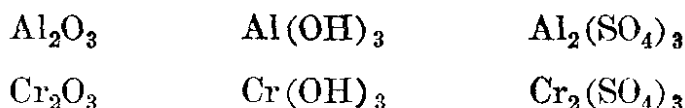
一、元素的周期律和周期表.....	(1)
二、原子結構.....	(18)
三、电离学說.....	(44)
四、有机化合物.....	(70)
五、化学方程式与計算.....	(113)
六、化学实验.....	(133)

— 元素的周期律和周期表

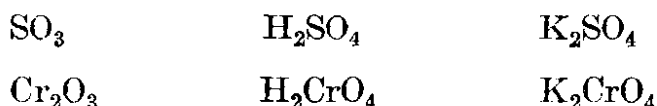
物質是化学研究的对象。要認識物質，必須先認識元素，因为一切物質都是由各种不同元素構成的。元素的种类有一百种以上，如果一个个地加以研究，势必零星孤立，沒有系統。因此，元素有分类研究的必要，分类研究元素，是學習化学最重要的工作。现在就先来談談元素分类的問題。

1. 元素分类的簡史

最初，人类根据元素的物理性質，把它們分成金屬和非金屬兩大类。以后对于元素的知識逐漸丰富，知道金屬和非金屬中間，沒有什麼严格的界限：有些金屬如銻，在某些化合物如銻酸 (H_3SbO_4) 中，表現非金屬的性質；有些非金屬如碘，在生成硫酸碘 [$\text{I}_2(\text{SO}_4)_3$] 时，又表現金屬的性質；又如鉻，有和鋁相似的金屬性，可以从下列分子式中看出来：



也有和硫相似的非金屬性，可以从下列分子式中看出来：



从上面所講的例子，可以知道金屬和非金屬是相对的，而不是絕对的。如果某一元素的金屬性占优势，就称它为金屬；反之，某一元素的非金屬性占优势，就称它为非金屬。这种分类方法，过于簡略，不能令人滿意。

后来，由于化学知識逐漸發达，人类根据化学性質，把相似的元素归并在一起叫做族，如鹵族、氧族和氮族等。所謂化学性質相似，具体

的說，就是：

(1)能和同样元素化合，和同样元素化合的化合价相同；

(2)和同样元素化合所生的化合物，性質相似。

例如氟、氯、溴、碘四种元素，都能与氢和金属直接化合，化合价都是1；它们与氢的化合物 HF、HCl、HBr、HI 都是无色而有刺激性臭的气体，都易溶于水而生成性質相似的酸；它们与金属的化合物如 NaF、NaCl、NaBr、NaI 都是白色立方晶体，都易溶于水，因此它们很自然地组成一族，叫做卤族。在任何一族中，随原子量的增加，同族元素的非金属性逐渐加强，金属性逐渐减弱。这种分类方法，比較根据物理性質把元素分成金属和非金属要好得多；但是不能把所有元素都分成族，是不够全面的。

在 19 世紀 60 年代以前，科学家始終沒有找到一个統一原則，能把所有元素作全面的分类。主要原因是当时的科学家仅从变化的形式来看問題，只把性質相似的元素联系在一起，而忽視了本質上的联系。直到 1869 年，这个統一原則，才被俄国的天才化学家門捷列夫所發現，他所發現的規律就是著名的**元素周期律**。

2. 元素的周期律

門捷列夫从当时对元素的感性知識出發，加以研究，發現元素的性質，和它們的原子量大小有一定的关系；元素的分类基础，應該是原子量。按照原子量由小而大的順序，把所有元素从左到右排列起来，發現元素的性質逐渐改变，但有一定的規律。为便于說明起見，原子量最小的氢和氦暂时不談。現在从鋰开始，按照原子量由小而大的順序，从左到右，排列十六个元素，發現从鋰到氟，金属性（生成碱和从酸中置换氢的性質）逐渐减弱；非金属性（生成酸酐和酸类的性質）逐渐加强，如表 1 所示：

这样繼續排列下去，預料在氟后应出現一种非金属性較氟更强的元素；但事实上并不如此，随着出現的是氦，既無金属性，又無非金属性，是不与其他元素化合的惰性气体。氦后为鈉，反而成了强金属元

表1. 从锂到氟化学性质的变化

元素名称	锂	铍	硼	碳	氮	氧	氟
元素符号	Li	Be	B	C	N	O	F
原子量(约数)	7	9	11	12	14	16	19
金属或非金属	强金属	金属	弱非金属	非金属	显著非金属	典型非金属	强非金属

素，与锂相似，所以放在锂下。钠后为镁，也是金属，与铍相似，所以放在铍下。镁后为铝，是弱金属，化合价和硼相同，所以放在硼下。铝后为硅，在许多方面和碳相似，所以放在碳下。其次是磷，与氮相似，所以放在氮下。磷后为硫，具有显著的非金属性，与氧相似，所以放在氧下。硫后为氯，是极强的非金属，与氟相似，所以放在氟下。最后为氩，又是一种惰性气体，应该放在氩下(表2)。

从表2可以知道按照原子量由小而大的顺序排列元素。它们的性质，并不是随原子量的增大继续不断的变化下去，而是到一定数目之后，又重复着类似的变化，就是发生循环性的变化或周期性的变化，好象星期日到星期六，周而复始一样。不过这里所谓周期性的变化，不是简单的重复，而是向前变化和发展的。周期性的变化，具体表现在下列各方面：

(1)化学性质 随原子量的增大，金属性周期地减弱，非金属性周期地加强；

(2)化合价 随原子量的增大，与氧化合的最高价周期地增加，与氢的化合价周期地减少。

元素的性质与原子量的关系，已在前面讲过；元素化合物的性质，是怎样随元素的原子量的增大而变化呢？试先看下例：

氧化钠易溶于水，生成氢氧化钠，溶液呈强碱性。氧化镁微溶于水，生成氢氧化镁，溶液呈弱碱性。氧化铝难溶于水。再就上述氧化物的水化物来说，氢氧化钠是强碱，氢氧化镁是弱碱，氢氧化铝和酸作用时，表现碱性；和碱作用时，又表现酸性。这样，可知钠、镁、铝的氧

表 2. 从锂到氟化学性质和化合价的变化

元素名称 元素符号	锂 Li	铍 Be	硼 B	碳 C	氮 N	氧 O	氟 F	氖 Ne
原子量(约数)	7	9	11	12	14	16	19	20
金属或非金属	强金属	金属	弱非金属	非金属	显著非金属	典型非金属	强非金属	惰性气体
最高氧化物的分子式	Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5	—	—	—
氢化物的分子式	—	—	—	CH_4	NH_3	H_2O	HF	—
元素名称	钠	镁	铝	硅	磷	硫	氯	氩
元素符号	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
原子量(约数)	23	24	27	28	31	32	35.5	40
金属或非金属	强金属	金属	弱金属	非金属	显著非金属	典型非金属	强非金属	惰性气体
最高氧化物的分子式	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7	—
氢化物的分子式	—	—	—	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl	—
金属性								
非金属性								
与氧化合时的最高价	1	2	3	4	5	6	7	0
与氢化合时的化合价	—	—	—	4	3	2	1	0
→ 减弱 → 加强								

化物和氧化物的水化物，它們的碱性是随鈉、鎂、鋁原子量的增大而減弱的(表 3)。

表 3. 鈉、鎂、鋁的氧化物和氧化物的水化物的碱性

元 素	鈉	鎂	鋁
氧化物	Na_2O	MgO	Al_2O_3
氧化物的水化物	NaOH	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$
碱 性 减 弱 → 金 属 性 减 弱			

再看鋁以后的元素硅、磷、硫、氯的氧化物和氧化物的水化物，它們的酸性是随原子量的增大而加强的(表 4)。

表 4. 硅、磷、硫、氯的氧化物和氧化物的水化物的酸性

元 素	硅	磷	硫	氯
氧化物	SiO_2	P_2O_5	SO_3	Cl_2O_7
氧化物的水化物	H_2SiO_3	H_3PO_4	H_2SO_4	HClO_4
酸 性 加 强 → 非 金 属 性 加 强				

由上列兩表可知：从鈉到氯七个元素的氧化物和氧化物的水化物，随原子量的增大，它們的碱性逐漸減弱，酸性逐漸增加，就是金屬性逐漸減弱，非金属性逐漸加强。

根据上面所講，可得結論如下：元素和它們的化合物的性質，随原子量的增大而改变，同时發生周期性的变化。或者說元素和它們的化合物的性質，周期地随着它們的原子量而改变。这种結論，就叫做**元素的周期律**。这一定律，可以表示物質的量和物質性質相互依賴的关系，是由量变引起質变的一个自然規律。

3. 元素周期表的組織和排列

按照原子量由小而大的次序，把所有的元素从左到右排列起来，并把性質相似的元素放在同一个縱行中，这样的表，可以表示所有元素間的相互联系，就叫做元素周期表。

按照原子量由小而大的次序，从左到右排列元素，至相似元素出現时，就放在前一元素的下面。这样，可以把元素分成几个部分，在每一个部分中，可以看到元素的性質按照一定的次序变化着。这每一部分，就叫做周期。如前面已講过的从鋰到氟和从鈉到氫两个部分，这两个部分都叫做周期。

氫的化合价和鈉相同，放在鋰上；氦是惰性气体，放在氟上。第一橫列(橫行叫列)中只含氫、氦兩元素，称为第一周期。第二橫列从鋰到氟一共 8 个元素，称为第二周期。第三橫列从鈉到氫一共 8 个元素，称为第三周期。以上第一、二、三个周期，都叫做短周期。每一周期(第一周期除外)都是从强金屬开始，逐步过渡到非金屬，最后以惰性气体結束。至于和氧化合的最高价，則从 1 逐漸增加至 7。氫以后为鉀，是一种强金屬，應該是第四周期的开始，直至鉀后第 18 个元素才是惰性气体——氬，第四周期才告結束。上面第二、第三周期，每一周期共有 8 个元素，現在第四周期既有 18 个元素，究竟應該怎样排列才合适呢？根据这 18 个元素的最高氧化物的分子式来观察化合价的变化，可以看到它們和氧化合的最高价先由 1 增至 7，然后出現三个性質極相似的元素——鉄、鈷、鎳。以后化合价又降低到 1，逐漸再升高至 7，最后一个元素的化合价为 0，見表 5。

表 5. 从鉀到氬与氧化合的最高价的变化

元素名称	鉀	鈣	鈦	鈦	鈦	鈦	鈦	鉄	鈷	鎳	銅	鋅	鎳	鋅	砷	硒	溴	氬
元素符号	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
与氧化合的最高价	1	2	3	4	5	6	7				1	2	3	4	5	6	(7)*	0
											(例外)							

* 溴的化合物沒有 7 价。

这样，我們可以把从鉀到氩 18 个元素，根据化合价的变化，分成两个部分，使每一个部分分别和短周期相对应(前一部分的金属性較后一部分的金属性为强)，見表 6。

表 6. 从鉀到氩根据化合价分成兩部分

周期	列											
3	III	鈉 Na	鎂 Mg	鋁 Al	硅 Si	磷 P	硫 S	氯 Cl				氩 A
4	IV	鉀 K	鈣 Ca	鈦 Sc	鈦 Ti	鈷 V	鉻 Cr	錳 Mn	鐵 Fe	鈷 Co	鎳 Ni	
	V	銅 Cu	鋅 Zn	鎳 Ga	鍺 Ge	砷 As	硒 Se	溴 Br				氙 Kr

因此，第四、第五兩個橫列組成第四周期，如表 7 所示。氩以后从强金屬——鉀到惰性气体——氙，共計 18 个元素，可依同样方法分成第六、第七兩個橫列組成第五周期。氙以后从强金屬——鉀到惰性气体——氙共計 32 个元素，也可依同样方法分成第八、第九兩個橫列，組成第六周期，不过第八橫列从左到右的第三方格內包括 15 种性質非常相似的鐳系元素。氙以后从强金屬——鈾开始，現在已排列十五个元素。組成第七周期，是一个不完全的周期。在鐳之后，跟着一系列的元素，称为鐳系元素。鐳系元素和鐳系元素的名称、符号和原子量等，都另列在周期表的下面以供参考。以上第四、第五、第六、第七共計四个周期，都叫做長周期。短周期和長周期相同的地方，都是从强金屬开始，逐漸过渡到非金屬元素，而終止于惰性气体；不同的地方是：

(1) 所含元素的数目不同：短周期只含 2 种或 8 种元素；長周期包括 18 种或 32 种元素。

(2) 金屬性减弱的快慢不同：在短周期中，随原子量的增大，金屬性减弱很快，因而金屬元素很少，如在第三周期中，只有鈉、鎂、鋁是金屬元素，其余如硅、磷、硫、氯、氩都是非金屬元素。在長周期中，随原子量的增大，元素的金屬性减弱很慢，所以金屬元素較多，只到最后

才有非金屬元素出現。如在第四周期中，金屬元素有鈉、鈣、鈦、欽、釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鎳、鎳；非金屬元素只有砷、硒、溴、氬。由上可知元素周期表中共有 10 个橫列，分元素为 7 个周期，三短四長。

元素周期表中共有九个縱行，分元素为九类。在表的上端，用羅馬字表示类序 (I—VIII)。类序是根据它們和氧化合的最高价依次排定的。在惰性气体發現后，門捷列夫在表上添設第 0 类，因為它們的化合价等于 0。表的下端註明各类最高成鹽氧化物和最高气态含氫化合物的通式。R 不是元素的符号，而是用来代表各类元素的。第八类中的元素与氧化合的最高价应为 8，事实上只有鐵的化合价为 8，其它元素都未發現有八价的化合物。第八类中的元素，不是每种元素都占一格，而是在橫列中的每三个元素如鐵、鈷、鎳；鈦、鈦、鈦；鐵、鈦、鈦共占一格。在第八类中，同一橫列中的三元素性質相似的程度，反大于同一縱行中的三元素，就是鐵、鈷、鎳性質相似的程度較大；鐵、鈦、鐵或鈦、鈦、鈦或鐵、鈦、鈦的性質相似的程度反而減少。

長周期中化合价相同的元素，虽可归成一类，但是它們的性質仍有区别。因此从第一类到第七类，应把每一类中性質相似的元素再分成兩族。在某一类中，每一長周期中上面橫列的元素，就是每一長周期中化合价相同而金屬性較强的元素 (如第四周期中化合价为 1 的鈉，第五周期中化合价为 1 的鉀等)，可以組成一族，符号靠左边写。例如在第一类中，第四周期中的鈉，第五周期中的鉀，第六周期中的鈾，第七周期中的鈾，可以組成一族，符号靠左边写。又在第七类中，第四周期中的鐵，第五周期中的鎳，第六周期中的鎳，可以組成一族，符号靠左边写。

在某一类中，每一長周期中下面橫列的元素，就是每一長周期中化合价相同而金屬性較弱的元素 (如第四周期中化合价为 1 的銅，第五周期中化合价为 1 的銀等)，可以組成一族，符号靠右边写。例如在第一类中，第四周期中的銅，第五周期中的銀，第六周期中的金，可以組成

9-10

元素原子中电子的分布 (依照离核远近为次序)									
K	L	M	N	O	P	Q			
2	—	—	—	—	—				
2	8								
2	8	8							
2	8	18	8						
2	8	18	18	8					
2	8	18	32	18	8				

一族，符号靠右边写。又在第七类中，第四周期中的溴、第五周期中的碘和第六周期中的砷，可以组成一族，符号靠右边写。其它各类中所包括的长周期元素，均可依上法分成两族。

短周期中的元素，根据它们的性质，有的和长周期中上面横列的元素归成一族，如第一类中的锂、钠与钾、铷、铯、钫组成一族。有的和长周期中下面横列的元素归成一族，如第七类中的氟、氯与溴、碘、砷组成一族。因此每类有两种不同的族：含有短周期元素的族叫做主族，如第一类中，锂、钠、钾、铷、铯和第七类中的氟、氯、溴、碘、砷都属于主族。不含短周期元素的族叫做副族，如第一类中的铜、银、金和第七类中的锰、锝、铼都属于副族。从第一类到第七类，每类各分两族，共计十四族。第八类中依横列分为铁族(铁、钴、镍)和铂族(钌、铑、钯、银、金、汞)，第0类称为惰性气体族，所以元素周期表共分元素为十七族。最重要的是第一类到第七类的主族和第八类的铁族。

表8中每一方格里都标出元素的名称、符号和原子量。方格里左上角或右上角的整数，用来表示元素在表中排列的顺序，叫做原子序数。如氢的原子序数为1，氧的原子序数为8，镧系元素的原子序数为57—71。锕系元素的原子序为89—101。

表8. 元素周期表中方格里所表示的事项

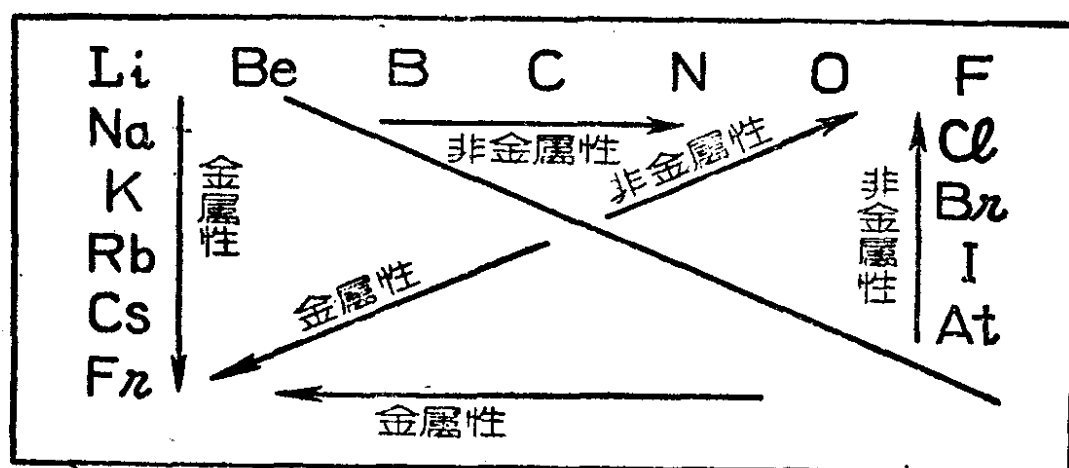
名称		名称	
符号	H	原子序数	8
	氢		氧
	1.008		16.00
	原子量		原子量

有三对元素的位置和原子量增加的次序不相符合，如氢的原子量39.944比钾的原子量39.096为大，锶的原子量127.61比碘的原子量

126.92 为大，钴的原子量 58.94 比镍的原子量 58.69 为大；但又不能把钾放在惰性气体一类中，而把氩放在碱金属一类中，或从卤族中把碘除去而放入碲等，这不是偶然的事，不是原子量数值的错误，便是还有根本的原因。但经过详细研究以后，证明它们的原子量并不错误。这种似乎违反周期律的情形，要在揭露原子结构的秘密以后，才可以获得解决。

如从周期表中硼的方格左上角到砹的方格右下角划一条对角线，可以很清楚地看出：在对角线右上方的元素都是非金属元素（长周期的上面横行除外）；而在对角线左下方的元素，则全是金属元素。最右上角的元素——氟，是一种最活泼的非金属元素。最左下角的元素——钫，是一种最活泼的金属元素。在靠近对角线的元素，多半可以表现金属性，又可以表现非金属性，如铊、铋、砷、锑、锡、铅等（表 9）。

表 9. 元素的性质和它们在周期表中位置的关系



3. 从元素周期表认识元素性质的变化

元素性质变化的规律性，都能在元素周期表上表现出来，我们学习元素周期律和元素周期表，最主要的，就是要能从元素周期表来掌握元素性质变化的规律性。现在分述于下：

(1) 从‘周期’看 同周期元素，从左到右，随原子量的增大，金属性逐渐变弱，非金属性逐渐变强。例如磷和氯为同一周期元素，磷在氯

的左边，所以氯的金属性较磷为弱，非金属性较磷为强， Cl_2O_7 的酸性较 P_2O_5 强， HCl 较 PH_3 稳定。又如砷和溴同为第四周期元素，溴在砷的右边，所以溴的非金属性较砷为强，金属性较砷为弱； HBrO_3 的酸性较 H_3AsO_4 为强， HBr 较 AsH_3 稳定。

(2) 从‘类’看 同类元素在一定程度上性质相似。它们与氧化合的最高价和与氢化合的化合价都相同。

表 10. 同类元素的化合价

类 别	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
最高氧化物的通式	R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4
与氧化合的最高价	1	2	3	4	5	6	7	8
含氢化合物的通式 (指主族)	—	—	—	RH_4	RH_3	RH_2	RH	—
与氢的化合价	—	—	—	4	3	2	1	—
上列两种化合价的总和	—	—	—	8	8	8	8	—

从表 10 可知：

I. 同类元素与氧化合的最高价相同，等于所在类数，例如硫在第六类，它与氧化合的最高价为 6。

II. 从第四类到第七类，同类元素与氧化合的最高价和与氢化合的化合价(指主族)的总和等于常数 8。例如磷在第五类与氧化合的最高价为 5，所以它与氢化合的化合价应为 $8-5=3$ 。

(3) 从‘族’看 同族元素的性质比较同类元素更加相似。在主族里，从上到下，随原子量的增大，元素的金属性逐渐变强，非金属性逐渐变弱。例如镁和钙为同一主族内的元素，钙在镁的下面，所以钙的金属性比镁为强， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的碱性应比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 为强。又如第四类的主族——碳、硅、锗、锡、铅，碳和硅的非金属性较金属性为强，锡和铅虽为金属，但也有非金属性，如锡有锡酸 (H_2SnO_3)，不过锡、铅的金属性较非金属性为强。又如第五类的主族——氮、磷、砷、锑、铋，氮和磷

具有純非金屬性，砷具有非金屬性，也具有金屬性，銻和鉍的金屬性都強。

4. 元素周期表在化學研究上的功用

元素周期表對於化學更進一步向前發展具有很重要的意義，現在分述於下：

(1) 預測元素的性質

根據某一元素在元素周期表中的位置，可以推定它的性質，因為從元素周期表可以了解元素性質變化的規律性。某一元素在表中的位置，可以反映它的性質，如原子序數為 13 的元素，它的性質可以推定如下：

I. 它的位置在鎂和硅的中間，鎂是較強的金屬，硅是非金屬，因為同周期元素，從左到右，金屬性逐漸減弱，非金屬性逐漸加強，所以它是弱非金屬。又它的位置，是在硼和銦的中間，因為同一主族內的元素，從上到下，金屬性逐漸加強，非金屬性逐漸減弱，硼是弱非金屬，銦是較強金屬，所以它是弱金屬。

II. 因為它是在第三類，與氧化合的最高價為 3，所以它的最高成鹽氧化物的分子式應為 R_2O_3 ，不能生成氫化物。

III. 因為它是弱金屬，所以它的最高成鹽氧化物有弱鹼性。

又如原子序為 85 的元素，可以推定它的性質如下：

I. 狀態和顏色 隨原子量的增大，鹵族元素的狀態是由氣態經過液態而到固態，顏色由淺逐漸變深。它是鹵族中的一個元素，位置恰在碘的下面，所以它是顏色很深的固體。

II. 與氧化合的最高價 它在第七類，所以與氧化合的最高價應為 7。最高成鹽氧化物的分子式應為 R_2O_7 。

III. 與氫的化合力 它在第七類，可以與氫化合，與氫化合的化合價應為 $8-7=1$ ，氫化物的分子式應為 RH 。

IV. 氫化物的穩定性 因為它的位置是在碘的下面，非金屬性較碘更弱，所以它的氫化物較碘化氫更不穩定。