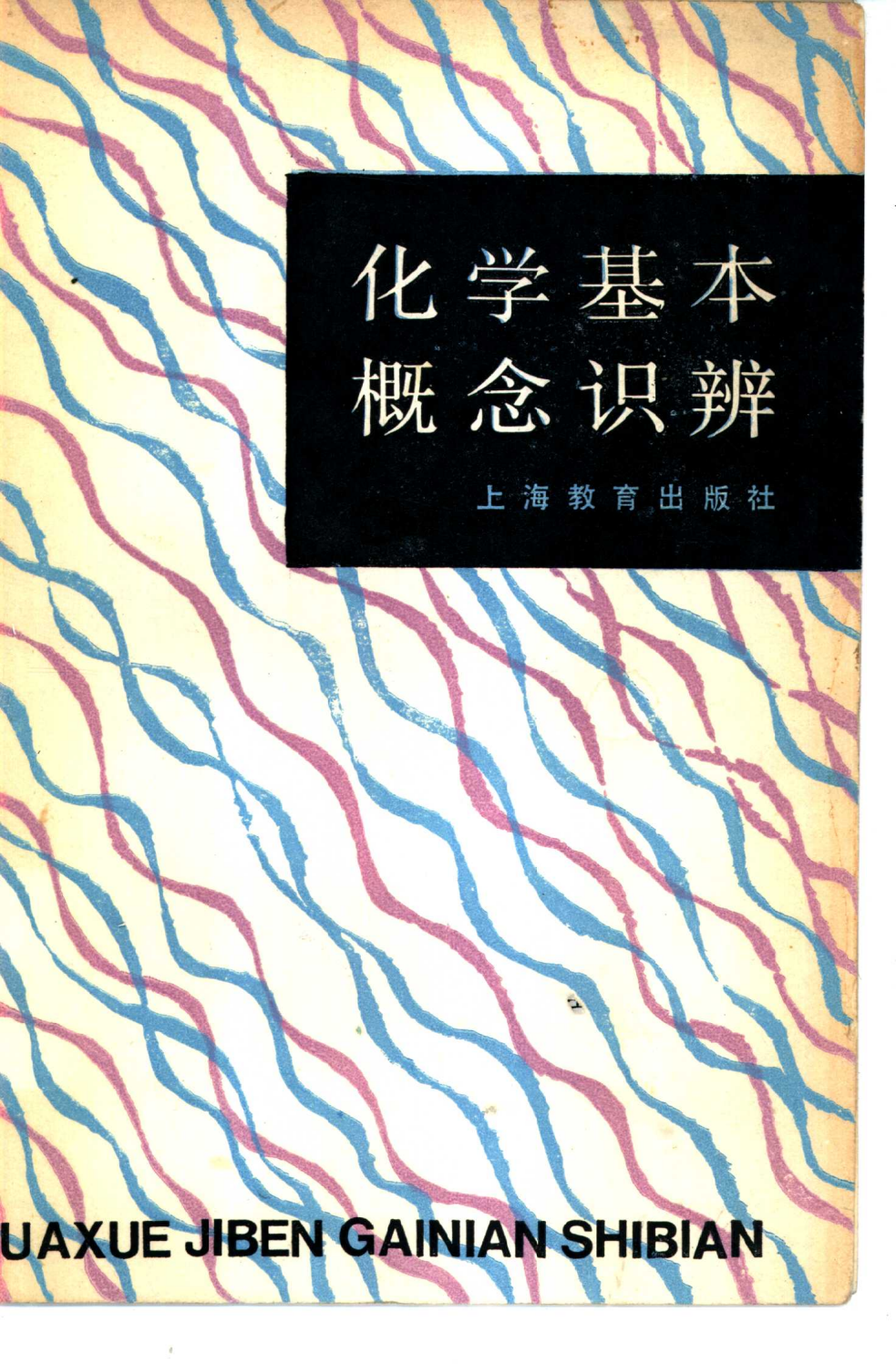




化学基本 概念识辨

上海教育出版社

UAXUE JIBEN GAINIAN SHIBIAN

化学基本概念识辨

白 丝 木

外

上海教育出版社

内 容 提 要

本书列述了中学化学教学中一些常见的、容易混淆的概念,辨析它们的差异,可以供中学化学教师、学生阅读参考,也可以供同等程度的其他读者阅读。

化学基本概念识辨

白 丝 木

上海教育出版社出版

(上海永福路123号)

新华书店上海发行所发行 黎明洪东印刷厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 1.75 字数 36,000

1985年3月第1版 1985年3月第1次印刷

印数 1—29,000 本

统一书号: 7150·3333 定价: 0.25 元

目 录

1. 元素 单质 单体	1
2. 原子 分子 离子	2
3. 原子团 根基 官能团	2
4. 原子量 质量数	3
5. 分子量 化学式量	4
6. 化合价 氧化数	4
7. 化学式 分子式 实验式 结构式 示性式 解析式	7
8. 键长 共价半径 范德华半径 金属半径 原 子半径 离子半径	10
9. 分子结构 分子构造 分子构型	13
10. 同素异形体 同分异构体	14
11. 键离解能 键能	16
12. 离子晶体配位数 络合物配位数	17
13. 分解 离解	19
14. 热解 裂解 裂化	21
15. 电离 电解	21
16. 部分电离 分步电离	23
17. 溶解 熔解	24
18. 置换 取代	25
19. 加成 合成	26
20. 缔合 聚合	27
21. 加成聚合 缩合聚合	28
22. 失水 脱水 缩水	29

23. 沉淀 沉降 沉积·····	30
24. 吸附 吸收·····	31
25. 灼烧 焙烧 煅烧·····	32
26. 渗透 渗析·····	32
27. 溶解性 溶解度·····	34
28. 酸碱溶解度 酸碱强弱 酸碱腐蚀性·····	34
29. 金属性 金属活动性·····	35
30. 化学惰性 化学钝态·····	36
31. 燃点 自燃点·····	37
32. 氧化物 含氧化合物·····	38
33. 二氧化物 过氧化物·····	38
34. 中性氧化物 两性氧化物·····	39
35. 碱 氢氧化物·····	39
36. 水化物 水合物·····	40
37. 氢离子 水合氢离子·····	40
38. 复盐 络盐·····	42
39. 氨 铵 胺 氨基·····	42
40. 液氨 氨水·····	43
41. 纤维 纤维素·····	43
42. 玻璃 玻璃纸 玻璃纤维 玻璃钢 有机玻璃·····	44
43. 煤气 发生炉煤气 水煤气 半水煤气 高炉 煤气 液化气·····	46
44. 钻石 金刚石·····	48
45. 电解质 电介质·····	48
46. 标准状况 标准状态·····	49
47. 正极和负极 阳极和阴极·····	49
48. 六氯代苯 六氯化苯·····	50

1. 元素 单质 单体

有些化学书籍把元素和单质两个不同的概念混为一谈，例如，有的书里说“元素氮的化学性质不活泼”，“元素氢跟元素氯能够直接化合”。其实这里指的是单质氮气、单质氢气和单质氯气。这种混淆是受英、美化学书本的影响，在英、美化学书本中，元素和单质是用同一个词 *element* 表示的。

元素是跟原子有关的概念，根据原子的核电荷数给原子分类，核电荷数相同的一类原子属于同一种元素。单质指一种物质，它是跟化合物概念对应的，根据物质所含元素的种类数目给物质分类，同种元素组成的物质叫做单质。红磷和白磷是两种不同的单质，但是它们由相同的元素磷组成。金刚石和石墨也是两种不同的单质，但是它们由相同的元素碳组成。在氧化钙里没有氧气和金属钙两种单质，而含有氧和钙两种元素。在水分子里不含氧气和氢气两种单质，而含有氧和氢两种元素。说元素氮的化学性质不活泼，这是指单质氮气里的氮原子，还是指硝酸或氨里的氮原子？只有分清元素和单质两个概念，才能作出回答。

单质和单体本来是扯不到一起的，但是在字面上不小心，往往会把它们混淆起来。单体指能聚合成高分子化合物的简单化合物。例如，乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 聚合成聚乙烯 $(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$ 。对聚乙烯来说，乙烯是单体，显然乙烯是一种化合物，不是单质。

2. 原子 分子 离子

原子、分子和离子都是构成物质的微粒。有的物质由原子构成,如石墨。有的物质由分子构成,如氧气。有的物质由离子构成,如食盐。

对由分子构成的物质来说,分子是保持物质化学性质的微粒。但是对由原子或离子构成的物质不能这么说。例如,在食盐晶体里没有氯化钠分子,是钠离子 Na^+ 和氯离子 Cl^- 保持食盐的化学性质。石墨的晶体里没有碳分子,是碳原子保持石墨的化学性质。

原子、分子、离子三者既有区别又有联系,识辨原子、分子和离子,要从它们的构成来考虑。

原子由质子、中子和电子构成。

分子由原子构成。

离子是带电的原子或原子团。

3. 原子团 根 基 官能团

原子团是两个或两个以上的原子结合成的整体,在物质的组成和化学反应中相当于一个原子。例如,硫酸根 SO_4^{2-} 、铵根 NH_4^+ 都是原子团。

根和基一般都是原子团,不同的是根带电荷,基不带电荷。例如,在氢氧化钠 NaOH 、氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 里,有氢、氧两种原子组成的原子团,它们熔融或溶于水后,电离出

OH^- ，这种离子叫氢氧根。在乙醇 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 、苯酚 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 里，也有氢和氧两种原子组成的原子团，但是这些化合物熔融或溶于水后不电离出 OH^- 。这个原子团 $-\text{OH}$ 叫做氢氧基或羟基，不叫氢氧根。

官能团也叫功能团，它是指决定化合物的化学特性的原子或原子团。这个概念常用在有机化合物中。例如，羟基 $-\text{OH}$ 、胺基 $-\text{NH}_2$ 、羧基 $-\text{COOH}$ 、卤代烃中的卤素原子 $-\text{X}$ 都是官能团。

4. 原子量 质量数

原子量和质量数是两个不同的概念。原子量指元素原子的相对质量，这是以 ^{12}C 原子质量的 $1/12$ 作标准，其他元素的各种天然同位素原子的平均质量跟它比较得到的数值。例如，氧元素有 ^{16}O 、 ^{17}O 和 ^{18}O 三种天然同位素，它们的质量分别是 15.994915 u^* 、 16.999133 u 和 17.99916 u ，它们在自然界中的丰度分别是 99.759% 、 0.037% 和 0.204% 。氧元素原子的平均质量是

$$15.994915 \text{ u} \times 99.759\% + 16.999133 \text{ u} \times 0.037\% \\ + 17.99916 \text{ u} \times 0.204\% \approx 15.9994 \text{ u}$$

再跟 ^{12}C 的原子质量的 $1/12$ 相比，

$$15.9994 \text{ u} / (12.0000 \text{ u} \times 1/12) = 15.9994$$

得到氧元素的原子量。原子量是比值，所以没有单位。

质量数是原子中质子数跟中子数的和，它跟原子量无关。但是，通常质量数和原子量在数值上比较接近。例如， ^{16}O 的

* u 是原子质量单位， $1 \text{ u} \approx 1.66 \times 10^{-27} \text{ kg}$ 。

质量数是 $8+8=16$, 跟氧元素的原子量数值接近。

5. 分子量 化学式量

分子量是分子里各原子的原子量的总和。例如, 二氧化碳 CO_2 、水 H_2O 、甲烷 CH_4 的分子量分别是 $12+16\times 2=44$ 、 $1\times 2+16=18$ 、 $12+1\times 4=16$ 。这是完全正确的, 因为这些物质确实是由一个个的分子构成的。对于离子化合物如氯化钠、氢氧化钠来说, 在固态和在溶液里, 都没有一个个的 NaCl 、 NaOH 分子。所以 NaCl 、 NaOH 不是它们的分子式, 而是化学式。这样, 按 NaCl 、 NaOH 计算出来的原子量的总和叫做分子量就不确切了, 应该叫做化学式量。例如, 氯化钠 NaCl 的化学式量是 $23+35.5=58.5$, 氢氧化钠 NaOH 的化学式量是 $23+16+1=40$ 。化学式量简称式量。

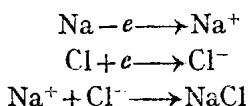
6. 化合价 氧化数

化合价和氧化数是两码事, 只是有时它们的数值相等, 容易混淆起来。

化合价跟物质结构和化学键有关。化合价也叫原子价, 简称价, 它包括电价和共价。

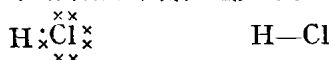
电价指离子的价。离子化合物由带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子构成, 阴、阳离子靠静电作用力结合起来。原子失去或获得电子的数目就是电价数, 失去电子形成的阳离子带正电荷, 化合价是正价, 获得电子形成的阴离子带负电。

荷, 化合价是负价。例如, 钠原子和氯原子的结合如下所示:



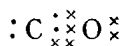
所以钠是 +1 价, 氯是 -1 价。

对共价化合物来说, 原子结合时不发生电子得失, 而是各以一定数目的电子跟对方共用, 使各自最外电子层形成较稳定的结构。元素的一个原子形成共价键时共用的电子对数就是它的共价数。由于没有电子得失, 共价一般不分正负。例如, 氢原子跟氯原子结合成的氯化氢分子如下所示:



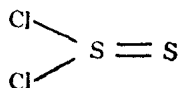
氢原子和氯原子共用一对电子, 所以氢和氯都是 1 价。

在共价键中, 共用电子对通常是由两个原子各提供一个电子组成的, 但是有时由一个原子单独提供。例如, 一氧化碳分子的电子式如下:



碳原子的最外层电子数是 4, 氧原子的最外层电子数是 6, 它们共用三对电子, 使各自的最外层电子数都达到 8, 形成较稳定的结构。在这三对共用电子中, 有一对是氧原子单独提供的。它们都是 3 价。一氧化碳分子的结构式可以写成 $\text{C} \equiv \text{O}$ 。式中箭头从氧指向碳, 表示这对电子由氧原子单独提供。

元素原子的化合价跟物质的结构有密切关系, 不能用算术方法计算出来。例如, 确定 S_2Cl_2 中硫的化合价要根据它的分子结构。 S_2Cl_2 是共价化合物, 如果它的结构是



那么当中一个硫原子是 4 价，另一个硫原子是 2 价。如果结构是 $\text{Cl}-\text{S}-\text{S}-\text{Cl}$ ，两个硫原子都是 2 价。现在已经确定它的结构是后一个，因此硫在 S_2Cl_2 中的化合价是 2。这说明化合价跟分子结构不可分割。

氧化数（又叫做氧化值）是指化合物中各原子形式上所带的电荷数，它跟分子结构无关，可以用算术方法计算出来。

下面是确定氧化数的几条规定：

1. 单质中原子的氧化数是零。
2. 氢原子（除了氢分子和离子氢化物中的氢外）氧化数是 +1。
3. 氧原子（除了氧分子、过氧化物和氧的氟化物中的氧外）氧化数是 -2。
4. 卤素在卤化物中的氧化数是 -1。
5. 化合物中各原子的氧化数代数和等于零。

根据这些规定，能计算化合物里各元素原子的氧化数。求氯化钾 KCl 中钾的氧化数时，设钾的氧化数是 x 。根据第 4、5 条规定，列出式子 $x + (-1) = 0$ 。所以 $x = +1$ ，钾的氧化数是 +1。求高锰酸钾 KMnO_4 中锰的氧化数时，设锰的氧化数是 x 。根据第 3、5 条规定和上面求得的钾的氧化数 (+1)，列出式子 $(+1) + x + (-2) \times 4 = 0$ 。所以 $x = +7$ ，得到锰的氧化数。

氯化钾和高锰酸钾都是离子化合物，钾的电价是 +1，氧化数也是 +1。可见，在离子化合物中，离子的电价和氧化数相同。

通过共价键结合的原子，共价和氧化数不同。以碳为例列表比较如下：

	单质碳	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂
碳 氧 化 数	0	+2	+4	-4	-2	-1
碳 的 共 价	4	3	4	4	4	4

元素的氧化值可以是分数,例如,在 Fe_3O_4 中铁的氧化数是 $8/3$ 。但是化合价不能是分数,因为原子不能得失几分之几个电子,也没有几分之几对电子。现在确定四氧化三铁的组成是 $\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}[\text{Fe}^{+3}\text{O}_4]$, 这里铁有两种价态 +2 和 +3。

在我国中学化学教材里,因为课本的知识基础的限制,不区分化合价和氧化数,教材里讲的化合价包含氧化数的概念。

7. 化学式 分子式 实验式 结构式 示性式 解析式

用化学元素符号表示物质组成或结构的式子叫做化学式。分子式、实验式、结构式、示性式和解析式都是化学式。

分子式表示分子的组成。它表明物质的分子是由什么元素的原子组成的,也表明组成分子的各种元素原子的数目。

分子式不是凭空杜撰出来的,是根据化学实验测出元素的百分组成和分子量,然后计算得出的。例如,要确定二氧化碳的分子式,先根据化学实验确定二氧化碳分子中含有碳和氧两种元素,并分析得知百分含量是碳 27.29%、氧 72.71%。再用碳和氧的原子量来计算,得出它们在二氧化碳分子中的原子个数比:

$$\text{C}:\text{O} = \frac{27.29}{12.01} : \frac{72.71}{16.00} = 2.27:4.54 = 1:2$$

上式中 12.01 和 16.00 分别是碳和氧的原子量。

按二氧化碳分子中碳跟氧的原子个数比，可以写出它的化学式 CO_2 。但是也可以写成 C_2O_4 、 C_3O_6 、 C_4O_8 等等，因为在这些式子中碳跟氧的原子个数比也是 1:2， CO_2 只是其中最简单的一个。 CO_2 这个式子叫做二氧化碳的实验式。

要确定二氧化碳的分子式，还要通过化学实验测得它的分子量。当测得二氧化碳的分子量是 44 或接近这个数值时，可以确定二氧化碳的分子式是 CO_2 。按这个式子分子量是 $1 \times 12.01 + 2 \times 16 = 44.02$ ，符合实验结果。如果测得分子量是 88，那么分子式是 C_2O_4 。事实上，二氧化碳的分子量是 44，因此 CO_2 是二氧化碳的分子式。

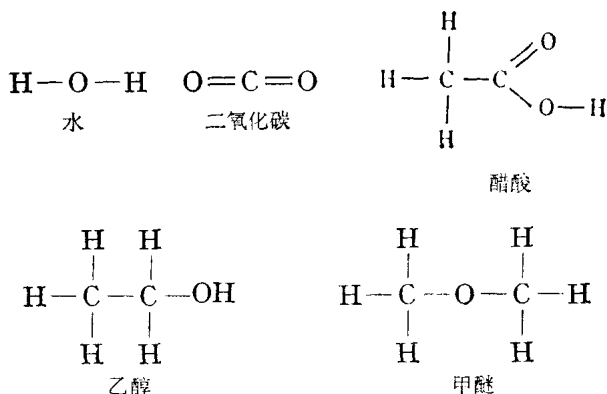
二氧化碳的分子式跟它的实验式相同。有些化合物的实验式跟它们的分子式不同。例如，乙炔和苯的实验式都是 CH ，而它们的分子式分别是 C_2H_2 和 C_6H_6 。

在离子晶体、原子晶体和金属晶体中不存在分子，这些物质没有分子式。 NaCl 不是氯化钠的分子式，只能叫做氯化钠的化学式。同样， C 是金刚石和石墨的化学式，不是它们的分子式。 Cu 、 Fe 、 Zn 是金属铜、铁、锌的化学式，不是它们的分子式。

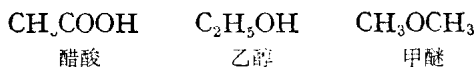
分子式只表明一种物质的分子由什么元素的原子和多少个原子组成，不表明分子中原子互相连接的方式和次序，而结构式能表明这一点。结构式也叫构造式*。水、二氧化碳、醋

* 根据国际纯粹和应用化学协会的建议，分子中原子互相连接的方式和次序叫做构造，而结构这一概念用在更广泛的场合，例如，物质结构、原子结构和电子结构。不过，不少现行的化学书籍还是把构造式叫做结构式。

酸、乙醇、甲醚的结构式如下:



结构式(特别是有机化合物的结构式)写起来比较复杂,式子比较庞大,对有机化合物的结构式作些简化,把所含的官能团表示出来,写成如下各式:



这种表示化合物分子中所含官能团的简化结构式叫做示性式,示性式主要用在有机化合物中。上述简化的结构式也叫结构简式。

还有一种化学式叫做解析式,多用来表示复杂的盐,特别是用在表示各种硅酸盐中。例如,正长石 KAlSi_3O_8 常常写成 $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ 。这种表示方法只是从分析化学的角度处理复杂盐类的化学组成,不能表示复杂盐类的结构和性质,在正长石晶体里不存在 K_2O 、 Al_2O_3 和 SiO_2 。但是我们不能把有圆点(·)的化学式一律当作解析式,例如, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 就不是解析式,硫酸镁从水溶液里结晶出来时确实含有一定量结晶水。

8. 键长 共价半径 范德华半径 金属半径 原子半径 离子半径

键长是化学键的一个重要物理量。分子中两个相互成键的原子核间的平衡距离叫做键长。分子中的原子即使在很低的温度下也在振动,这里的平衡距离是指平衡的平均距离。

下面列出一些共价键的键长,单位是 pm(皮米) (10^{-12} 米)。

N—N 145	C—C 154	C—O 143	O—O 145
N=N 125	C=C 134	C=O 121	O=O 121
N≡N 109	C≡C 120	H—H 74	C—H 109
F—F 142	Cl—Cl 199	Br—Br 228	I—I 267
H—F 92	H—Cl 127	H—Br 141	H—I 161

一般说来,同元素两原子构成的键越短,键能越大,键也越牢固。

通常同种元素的原子组成的共价单键键长的一半是这个原子的共价半径。例如,碳原子的共价半径是 $154 \text{ pm}/2 = 77 \text{ pm}$, 氯原子的共价半径是 $199 \text{ pm}/2 = 98.5 \text{ pm}$ 。

惰性气体和金属元素的原子通常不形成共价键。惰性气体元素的原子以范德华力(分子间的力)结合在一起,相同惰性气体原子以范德华力结合时,相邻两原子的核间平衡距离的一半是这个原子的范德华半径。金属元素的原子是以金属键结合在一起的,它们在金属晶体中紧密堆集。相同金属原子紧密堆集时,相邻原子的核间平衡距离的一半是这个原子的金属半径。

共价半径、范德华半径、金属半径都是原子半径的不同表示方式。

以共价键结合成的分子也会以范德华力聚集，聚集时两个相邻的相同原子核间平衡距离的一半就是这个原子的范德华半径。因此，一些非惰性气体元素的原子半径也可以用范德华半径表示。同样，一些金属元素可能形成共价键，它们的原子半径也能用共价半径表示。

以共价键结合的两原子之间，电子云互相重叠，这缩短了两原子的核间距离，因此一种元素原子的共价半径总是比范德华半径和金属半径小。图 1 是氯原子的共价半径和范德华半径。

下面列出一些元素原子的范德华半径(pm):

H 110	N 150	O 140
Cl 180	Br 195	I 215

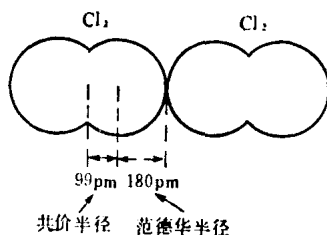


图 1 比较氯原子的共价半径和范德华半径

原子的共价半径、范德华半径和金属半径都是由实验测得的。它们表示各种元素原子大致的相对大小。

原子半径的大小由原子的核电荷和核外电子的排布决定。在元素周期表的同一短周期中，从碱金属到卤素，原子的核电荷逐渐增加，而电子层数不变，因此核对电子的吸引力逐

渐加大,原子半径逐渐减小。在同一主族中,自上而下,电子层增多,原子半径逐渐变大。

惰性气体元素的原子半径通常用范德华半径表示,卤素原子的半径通常用共价半径表示,所以在有些原子半径数据表格中,惰性气体元素的原子半径似乎大一些。

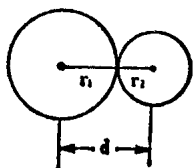


图 2 离子半径

离子半径是指离子在晶体中的接触半径。把离子晶体中的阴、阳离子看成一个个紧密堆集的小球,晶体中相邻的阴、阳离子的核间距离就是阴、阳离子半

径之和,即 $d=r_1+r_2$ 。

下面列出一些元素的离子半径(pm):

O^{2-} 140 S^{2-} 184 F^- 136 Cl^- 181

Br^- 195 I^- 216 Na^+ 95 K^+ 133

一种元素的阳离子半径比它的原子半径小,一种元素的阴离子半径比它的原子半径大。

对同一周期中电子层结构相同的主族元素来说,从左到右,阳离子半径随电荷增加而减小,例如, $Na^+(95\text{ pm}) > Mg^{2+}(65\text{ pm}) > Al^{3+}(50\text{ pm})$, $K^+(133\text{ pm}) > Ca^{2+}(99\text{ pm}) > Ga^{3+}(62\text{ pm})$ 。

对主族元素中电荷相同的同族元素来说,离子半径随电子层数增加而逐渐增大,例如,IA族元素的离子半径 $Li^+(60\text{ pm}) < Na^+(95\text{ pm}) < K^+(133\text{ pm}) < Rb^+(148\text{ pm}) < Cs^+(169\text{ pm})$, VIIA族元素的离子半径 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$ 。

同一元素形成带不同电荷的阳离子时,离子半径随正电荷增加而减小,例如, Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的半径是 $Fe^{2+}(76\text{ pm}) > Fe^{3+}(64\text{ pm})$, Pb^{2+} 和 Pb^{4+} 的半径是 $Pb^{2+}(120\text{ pm}) >$