

责任编辑：袁 伟

责任校对：李德文

图书在版编目 (CIP) 数据

化学原理选讲：基础化学知识规律揭示/严宣申著.
—海口：南方出版社，2001.7

ISBN 7—80660—283—6

I. 化… II. 严… III. 化学课—教学法—中学
—师资培训—教材 IV. G633.82

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 037145 号

化学原理选讲——基础化学知识规律揭示

严宣申 著

*

南方出版社出版发行

(地址：海口市海府一横路 19 号华宇大厦 1201 室)

邮编：570203 电话：(0898)5371546 传真：(0898)5371264

*

新华书店经销 湖南望城湘江印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：8.75 字数：175 千字

2001 年 7 月第 1 版第 1 次印刷

印数：1—5000 册

ISBN 7—80660—283—6/G·185

定价：14.00 元

本书如有印刷、装订错误，可向承印厂调换

中学化学教师继续教育丛书编委会

顾 问 张青莲

主 任 张健如

副 主 任 杨慧仙 袁 伟

编 委 (按姓氏笔划为序)

吴国庆 北京师范大学

严宣申 北京大学

张健如 人民教育出版社

杨慧仙 湖南省教科所

唐 力 广西师范大学

袁 伟 南方出版社

潘鸿章 河北师范大学

本册作者 严宣申

本册审稿 朱文祥 北京师范大学

刘 尧 北京教育学院

前 言

全面推进素质教育，是当前我国现代化建设的一项紧迫任务，是我国教育事业的一场深刻变革，是教育思想和人才培养模式的重大进步。实施“中小学教师继续教育工程”，提高教师素质，是全面推进素质教育的根本保证。

开展中小学教师继续教育，课程教材建设是关键。当务之急是设计一系列适合中小学各学科教师继续教育急需的示范性课程，编写一批继续教育教材。在教材编写方面，我司采取了以下几种做法：

(1) 组织专家对全国各省(区、市)推荐的中小学教师继续教育教材进行评审，筛选出了 200 余种可供教师学习使用的优秀教材和学习参考书。

(2) 组织专门的编写队伍，编写了 61 种教材，包括中小学思想政治、教育法规、教育理论、教育技术等公共必修课教材；小学语文、数学，中学英语、物理、化学、生物，小学社会、自然等学科专业课教材。上述教材，已经在 1999 年底以《全国中小学教师继续教育 1999 年推荐用书目录》(教师司 [1999] 60 号) 的形式向全国推荐。

(3) 向全国 40 余家出版社进行招标，组织有关专家对出版社投标的教材编写大纲进行认真的评审和筛选，初步确定了 200 余种中小学教师继续教育教材，这批教材，目前正在编写过程中，将于 2001 年上半年陆续出版。我们将陆续向全国教师进修院校、教师培训基地和中小学教师推荐，供开设中小学教师继续教育相关课程时选用。

在选择、设计和编写中小学教师继续教育教材过程中，我们遵循了以下原则：

1. 从教师可持续发展和终身学习的战略高度，在课程体系中，加强了反映现代教育思想、现代科学技术发展和应用的课程。

2. 将教育理论和教师教育实践经验密切结合，用现代教育理论和方法、优秀课堂教学范例，从理论和实践两个方面，总结教学经验，帮助教师提高实施素质教育的能力和水平。

3. 强调教材内容的科学性、先进性、针对性和实效性，并兼顾几方面的高度统一。从教师的实际需要出发，提高培训质量。

4. 注意反映基础教育课程改革的新思想和新要求，以使教师尽快适应改革的需要。

中小学教师继续教育教材建设是一项系统工程，尚处在起步阶段，缺乏足够的经验，肯定存在许多问题。各地在使用教材的过程中，有什么问题和建议，请及时告诉我们，以便改进工作，不断加强和完善中小学教师继续教育教材体系建设。

教育部师范教育司

二〇〇〇年十一月一日

作者的话

化学是实验的科学。已故傅鹰教授指出：“实验是（化学的）最高法庭。”戴安邦教授认为：“化学实验室是培养全面化学人才的、最有效的场所。”只有真正重视实验，才有利于逐步树立实事求是的科学态度。化学课程的任务之一是培养学生的科学思维和方法。

化学课程要求的内容固然有它的实际意义，但还应重视它的普遍意义。如铝热法是因为在氧化物系列中，铝和氧的强“亲和力”，使铝能从许多氧化物中夺氧。因此，不难想象，必有某些物质能从氟化物、氯化物、硫化物中分别夺取氟、氯、硫，而“亲和力”可由反应的 Gibbs 自由能变判断。

把一个反应解析为若干个相对而言较为简单的过程，又有简单过程的数据，不难知道影响该反应的主要因素。金属在水中离子化过程的能量是 $M_{(s)} \xrightarrow{\text{升华能}} M_{(g)} \xrightarrow{\text{电离能}} M_{(g)}^{n+} \xrightarrow{\text{水合能}} M_{(aq)}^{n+}$ 的代数。如锌的后两项吸热量比铁（相应两过程）的大，而锌升华吸能显著小于铁，总结果，形成 $Zn_{(aq)}^{2+}$ 吸能少于形成 $Fe_{(aq)}^{2+}$ 。从简单过程中往往更容易发现某些反应间的“关系”。如 PCl_3 、 NF_3 的水解反应式， $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$ ， $2NF_3 + 3H_2O = NO + NO_2 + 6HF$ 。若把后者视为“首先”水解为 $2NF_3 + 4H_2O = 2HNO_2 + 6HF$ ，“而后” HNO_2 发生自氧化还原反应： $2HNO_2 = NO + NO_2 + H_2O$ ，那么两个反应的区别仅仅是 HNO_2 、 H_3PO_3 在室温下的稳定性不同。因此也就不难理解， IF_5 水解生成 HIO_3 和 HF ， Se_2Cl_2 水解生成 H_2SeO_3 （或 SeO_2 ）、 Se 和 HCl ……

在教学中联系实际是必要的。近期进展中不乏和基础化学要求有关的实例。如用超流体 CO_2 提取的营养素、色素……中不含对人体有潜在危害的有机溶剂，水热法合成水晶、方解石……等都是利用了溶解、结晶原理；20 世纪 80 年代后期兴起的高温超导体，如 YBaCu_2O_7 ，按化学式准确称取氧化物或（和）含氧酸盐，仔细研磨，压成小片，在电炉中烧结即得，其中涉及的知识是含氧酸盐热分解，氧化物间的反应；制备吸（ \square ）氢材料之一， TiFe 的方法：使钛化合物、铁化合物从溶液中沉淀，经过滤、洗涤、干燥后还原即得……总之，许多新进展中所涉及的“道理”就是在基础化学中所要求的内容。

注意反应条件和反应物间量的关系是必要的。如 AgCl 只能溶于过量、且 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 不很低的 ($\sim 1\text{mol/L} - 2\text{mol/L}$) 溶液中，因为它是不完全的反应。不完全的反应一般不被用于除杂质、定量分析，如用 Ba^{2+} 而不是 Ca^{2+} 除去或分析 SO_4^{2-} 。条件不同的反应，如气相反应和溶液中反应相互间不存在可比性。

此外，次级周期性、等电子原理是基础化学教学中值得注意的两个问题。

总之，本书以基础化学内容为基点，讨论某些与之相关的问题，期盼能起到“抛砖引玉”的作用。

本书是在张健如、杨慧仙先生鼓励、督促下完成的，成书过程中得到出版社的大力支持，在此一并表示衷心感谢。

目 录

第一章 溶液 溶解度

一	溶解过程的体积效应.....	(1)
二	溶解过程的热效应.....	(3)
三	溶解度.....	(7)
	1. 溶解度	(8)
	2. 相似相溶	(9)
	3. 某些无机物溶解性的定性规律	(13)
四	几个问题.....	(18)

第二章 金属活动序

一	标准电极电势——活动序.....	(31)
二	关于金属活动序的几个问题.....	(35)
	1. 对于变价金属, 金属活动序是形成低价水合离子的倾向	(35)
	2. 由已知标准电极电势求其他反应 (半反应) 的标准电极电势	(36)
	3. 藉电势差判断氧化还原反应完全程度	(37)
	4. 固态物间能否发生置换反应——浓度对电极电势的影响	(40)
	5. 为什么 H_2 不能还原 $CuSO_4$ 溶液中的 Cu^{2+}	(41)
	6. 不能判断不是水溶液中的反应	(42)
三	金属和酸、碱、盐的反应.....	(43)

1. 活动金属 ($E^\theta < 0V$) 和盐酸、稀硫酸的反应	(43)
2. 金属和硝酸的反应	(44)
3. 金属和浓硫酸的反应	(45)
4. 金属和碱溶液的作用	(45)
5. 金属和盐的反应	(46)
6. 金属和混合酸的反应	(46)
四 非水溶液中的金属活动序	(47)

第三章 含氧酸盐的热分解反应

一 非金属含氧酸盐热分解反应的本质和规律	(50)
1. 非金属含氧酸盐热分解反应的本质	(50)
2. 非金属含氧酸盐热分解反应的产物	(53)
二 金属含氧酸盐的热分解反应	(58)
三 铵盐的热分解反应	(60)
1. 铵盐热分解反应温度的高低	(60)
2. 铵盐热分解反应产物的判断	(61)
四 含氧酸盐热分解温度高低的定性判断	(63)
1. 碱土金属碳酸盐热分解温度高低的定性判断	(63)
2. 碱土金属其他含氧酸盐热分解温度高低的定性判断	(65)
3. 碱金属过氧化物、超氧化物热稳定性的定性判断	(65)
五 配卤化物的热分解反应	(66)
1. H_2SiF_6 、 HF_4 的酸性 (Arrhenius 酸碱理论)	(67)
2. 配卤酸及其盐的热分解反应	(67)
六 几个问题	(68)

第四章 制备单质

一	还原氧化物制备金属.....	(72)
1.	铝作还原剂——铝热法	(74)
2.	氢作还原剂	(76)
3.	碳 (\rightarrow CO)作还原剂	(77)
二	还原氟化物、氯化物、硫化物制备金属.....	(78)
三	氧化法制备单质.....	(81)
四	电解法制备单质.....	(83)
1.	水溶液中电极氧化	(83)
2.	水溶液中电极还原	(84)
3.	电解熔盐制备活泼金属	(85)

第五章 二元化合物

一	氧化物.....	(88)
1.	单一氧化态元素的氧化物	(89)
2.	多氧化态元素的氧化物	(90)
3.	氧化物的制备	(91)
4.	最高氧化态氧化物和相应单质反应	(92)
5.	氧化物的某些性质	(93)
二	硫化物.....	(95)
1.	硫化物	(95)
2.	多氧化态元素的高氧化态硫化物	(96)
3.	硫化物的熔点、沸点	(96)
4.	酸碱性	(97)
5.	硫化物的制法	(98)
三	卤化物.....	(99)
1.	卤化物的制备 (主要讨论氯化物)	(100)

2.	p 区元素卤化物 (有限分子) 的组成和构型	(103)
3.	卤化物间互相结合	(106)
四	含氢的化合物.....	(107)
1.	制备	(107)
2.	性质	(108)

第六章 元素的某些周期规律性

一	对主族元素原子结构的初步讨论.....	(110)
1.	碱金属族	(110)
2.	卤化物	(111)
3.	关于卤素最高正价化合物	(113)
二	第四周期 p 区元素最高氧化态化合物的性质.....	(113)
1.	溴 (VII) 化合物	(113)
2.	硒 (VI) 化合物	(114)
3.	砷 (V) 化合物	(116)
4.	镓 (III) 化合物	(116)
三	第五周期 p 区元素最高氧化态化合物的性质.....	(119)
四	第六周期 p 区元素最高氧化态化合物的性质.....	(120)
1.	铋酸钠	(120)
2.	铅 (IV) 化合物	(120)
3.	铊 (III) 化合物	(121)
4.	第六周期 p 区元素最高氧化态化合物具有强氧化性的原因	(121)
五	次级周期性.....	(122)
1.	第二周期 p 区元素最高氧化态化合物的性质	(122)
2.	次级周期性	(123)
六	p 区元素非最高氧化态含氧酸 (盐) 的自氧化还原反应.....	(124)

1. 第二周期 p 区元素中间氧化态含氧酸 (盐)	(124)
2. 其他周期 p 区元素中间氧化态含氧酸 (盐)	(125)
七、过渡元素化合物性质简介	(127)
1. 一过渡元素性质简介	(127)
2. 同族元素性质变化规律	(129)
八 镧系元素	(130)

第七章 等电子原理 常见分 (离) 子的构型

一 等电子原理	(132)
二 常见的等电子体	(133)
1. 常见的等电子体	(133)
2. 等电子原理能否用于固态物	(140)
3. 等电子原理应用时要注意什么	(141)
三 按中心原子的成键轨道判断分 (离) 子构型	(143)
1. 中心原子是第二周期元素原子	(143)
2. 中心原子是第三周期元素原子	(145)
四 再讨论等电子原理	(148)
1. 从周期表横向关系讨论主族元素原子为中心形成的 等电子体	(148)
2. 等电子体的化学性质是否相似	(149)
3. 目前等电子体的函意	(150)

第八章 氧化还原反应 电极电势的运用

一 氧化态 (数) 氧化还原反应方程式的配平	(152)
1. 氧化态 (数)	(152)
2. 氧化还原反应方程式的配平	(154)
二 藉电极电势判断氧化还原反应完全程度	(158)
1. 电极电势是水溶液中氧化还原反应完全程度的判	

据	(158)
2. 浓度对电极电势的影响	(159)
3. 浓度改变很大时, 对氧化还原反应的影响	(160)
4. 氧化型、还原型都形成沉淀对氧化还原反应的影响	(162)
5. 氧化型、还原型都是配离子 (配位体相同) 对氧化还原反应的影响	(163)
6. 氧化型和还原型间可能发生的反应	(164)
三 氧化还原反应与酸碱性的关系	(166)
1. 酸碱性对氧化还原反应的影响	(166)
2. 制备高氧化态化合物的反应条件	(169)
四 有关电解的某些问题	(172)
1. 电解 NaCl 水溶液	(172)
2. 电化学膜基分离	(174)
3. 湿法冶金	(175)
4. 电化学在环境保护中的运用	(176)

第九章 化学平衡

一 化学平衡的移动	(177)
1. 恒温, 改变某物浓度、体系压强对平衡移动的影响	(178)
2. 恒温, 往合成氨平衡体系加少量“惰气”, 平衡是否移动	(179)
3. 弱电解质电离平衡的移动	(180)
4. 温度对平衡移动的影响	(180)
5. 分步讨论	(181)
二 化学平衡的计算	(183)
1. 只有两类化学方程式	(183)

2. 只有两种题	(184)
3. 反应量	(184)
四 化学平衡的图示.....	(190)
1. 恒温, 改变压强对 $A_{(g)} + B_{(g)} = C_{(g)} + D_{(g)}$ 平衡位置 无影响	(190)
2. 改变温度或压强对 $2A_{(g)} + B_{(g)} = 2C_{(g)}$ 平衡的影响	(191)
五 平衡常数.....	(192)
1. 有关平衡常数的计算	(193)
2. “复杂”反应平衡的计算.....	(194)
3. 按要求进行计算	(196)

第十章 水解反应 脱水反应 加成反应

一 水解反应.....	(198)
1. 氯化物的水解反应	(198)
2. 其他二元化合物的水解反应	(202)
3. 溶剂解反应	(205)
二 脱水反应.....	(206)
1. 含氧酸(盐)的脱水反应	(207)
2. 含氧酸(盐)脱水条件	(210)
3. 脱水含氧酸(盐)的主要性质	(210)
4. 其他脱水反应	(212)
5. 脱小分子的反应	(213)
三 加成反应.....	(215)

第十一章 教学中应注意的几个问题

一 化学反应完全程度.....	(218)
1. 判据	(219)

2. 几个问题	Q22)
二 重视反应过程.....	Q25)
三 重视反应条件.....	Q30)
1. 比较酸(碱)性的强弱	Q31)
2. 比较难溶物的难溶程度	Q31)
3. 比较氧化剂、还原剂相对强弱	Q31)
4. 比较配位作用相对强弱	Q32)
四 认真重视实验.....	Q35)
1. 气体的收集和验纯	Q35)
2. 某些试剂可能和空气发生反应	Q37)
3. 关于 Fe(II) 被氧化的实验	Q38)
附录	
表 1 弱酸、弱碱的电离常数 (25°C).....	Q41)
表 2 难溶化合物的溶度积 (室温).....	Q42)
表 3 标准电势表 (25°C).....	Q45)
表 4 配(络)离子稳定常数 (室温).....	Q50)
表 5 某些单质、化合物的 $\Delta_f H_m^\theta$ 、 $\Delta_f G_m^\theta$ 、 S_m^θ	Q51)

第一章 溶液 溶解度

溶解是重要的物理化学现象之一，溶液不仅每时、每刻和生命有关，还在工、农业生产、科技方面有着广泛的运用。

溶质微粒(原子、分子、离子)均匀分散于溶剂中形成的稳定体系叫溶液。因溶质、溶剂物态(固、液、气态)不同而有9种溶液，其中最重要的是液态溶液，尤其是水溶液。近期非水(液态)溶液的重要性与日俱增，从中制得许多新的化合物，如在液态 N_2O_4 中制得不是离子型的 $Cu(NO_3)_2$ 。

一 溶解过程的体积效应

溶质微粒与溶剂微粒间的相互作用导致溶解。若溶质、溶剂都是非极性分子，如 I_2 和 CCl_4 ，白磷和 CS_2 ，相互作用以色散力为主；若一种是极性分子，另一种是非极性分子，如 I_2 和 C_2H_5OH ，相互间是分子间作用力；在强极性分子间以取向力为主；若一种溶质微粒是离子，在水中形成水合离子，在液氨中则形成氨合离子，在其他溶剂中成相应的溶剂合离子。

因溶质微粒和溶剂微粒相互作用——溶解常伴随体积效应。

若溶质微粒和溶剂微粒间相互作用和原先溶质微粒间、溶剂微粒间作用相近，如 C_6H_6 和 $C_6H_5CH_3$ 互溶，溶液体积“是”溶质体积与溶剂体积之和；在许多情况下，溶质微粒和溶剂微粒间作用较强，一定程度上缩小了溶质、溶剂微粒间距离，所以溶液体积($V_{液}$)常小于溶质体积($V_{质}$)与溶剂体系($V_{剂}$)之和。如

25℃ NaCl 的摩尔体积为 $58.5\text{g/mol} \div 2.17\text{g/mL} = 27.0\text{mL/mol}$ ，1mol NaCl 溶于大量水 ($V_{\text{剂}}$)，形成溶液的体积 $V_{\text{液}} \text{ mL} = (V_{\text{剂}} + 17)\text{mL}$ ，比两者之和小了 10mL；液态溶质，如 20℃ 50mL $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 50mL H_2O 混合得 97mL (另有报道为 96.5mL) 溶液，减少了 3mL，为 3%。体积减小的幅度是溶质微粒和溶剂微粒间作用和原先溶质微粒间、溶剂微粒间作用差的一种体现。

较少遇到的情况是： $V_{\text{液}} > (V_{\text{质}} + V_{\text{剂}})$ ，如 50mL C_6H_6 和 50mL CH_3COOH 混合得 101mL 溶液，这是因为原先 CH_3COOH 分子间的氢键在溶解过程被削弱了。个别实例是， $V_{\text{液}} < V_{\text{剂}}$ ，如 20℃， $< 0.07\text{mol} (\text{MgSO}_4) / \text{kg} (\text{H}_2\text{O})$ 溶液的体积 $< 1001.8\text{mL}$ (是 20℃，1kg H_2O 的体积 $1000.0\text{g} / 0.99823\text{g/mL}$)，在近 0.07mol/kg 时， $V_{\text{液}}$ 略小于 1001.7mL。这个现象显然是 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 水合所引起的 (图1-1)。

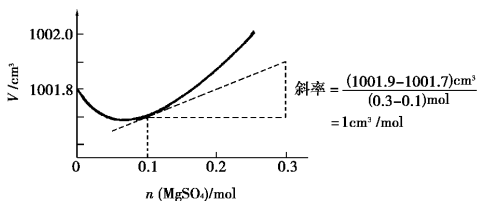


图 1-1 含 1000g 水和 $n\text{mol MgSO}_4$ 的溶液在 20℃ 的体积

总之，在大多数情况下， $V_{\text{液}}$ 和 $(V_{\text{质}} + V_{\text{剂}})$ 间有差值。那么为什么要强调体积效应是在大量溶剂中的数据呢？这是因为“差值”和溶质、溶剂相对量有关。如 15℃ 1.000L 98.2% H_2SO_4 (1.841g/mL) 和水 (为简化起见把 0.99913g/mL 近似为 1.000g/mL) 混合，溶液体积列于表 1-1。

表 1-1 H_2SO_4 溶于 H_2O 的体积改变

$\text{H}_2\text{O}/\text{mL}$		163	280	413	734	1162	1762	2663	4160	7160	16150	34140
溶 液	$w/\%$	90	85	80	70	60	50	40	30	20	10	5
	V/mL	1102	1189	1302	1595	2001	2579	3452	4919	7898	16872	34860
$(V_{\text{质}} + V_{\text{剂}}) - V_{\text{液}/\text{mL}}$		61	91	111	139	161	183	211	241	262	278	280

由表中数据知，加水量增多，体积效应（指差值）几为“定值”。所以体积效应是以 1mol 溶质溶于大量溶剂来衡量的。

顺便提及，当两种稀溶液混合时（溶剂相同），通常近似为：

$$V_{\text{混合液}} = V_{\text{液}1} + V_{\text{液}2}$$

二 溶解过程的热效应

溶解热是溶质微粒和溶剂微粒相互作用（释热）与拆开原先溶质微粒间作用（吸热）、部分溶剂微粒间作用（吸热）（在能量方面的）代数和，以 1 摩尔溶质溶于大量溶剂（通常是水）时的热效应为准，用 kJ/mol 表示。强调大量溶剂是因为热效应随溶剂量（在一定范围内）而改变。如 $1\text{mol H}_2\text{SO}_4$ 、 1mol HCl 在水中溶解热和溶剂量的关系见表 1-2。

表 1-2 H_2SO_4 、 HCl 在 H_2O 中的溶解热

$n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$ (摩比)	2.0	1.0	0.67	0.50	0.33	$1/\infty$	
溶解释热/ kJ/mol	-15.73*	-27.82	-35.90	-41.46	-48.91	-95.27	
1mol HCl 加 H_2O 量/ mol	5	10	20	50	100	200	400
溶解释热/ kJ/mol	-62.8	-67.8	-70.3	-72.0	-72.5	-72.7	-72.7

* 负值表示释热，正值表示吸热。

由 H_2SO_4 溶解释热的前 3 竖行知：往 $n(\text{H}_2\text{SO}_4)/n(\text{H}_2\text{O})$