

数理化自学丛书

化 学

第 二 册

数理化自学丛书編委会

化学編写小組編

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是数理化自学丛书中的化学的第二册,內容介紹化学中有关物质結構、元素周期律和周期表、电离学說等的基本理論知識,并討論了卤族、氧族、氮族、碳族等主要元素的性质、制法、用途等。书末提出了几个简单的实验。

凡学习过初中化学或本丛书化学第一册的讀者,均可用以自学。

数理化自学丛书

化 学(第二册)

数理化自学丛书編委会

化学編写小組編

上海科学技术出版社出版 (上海瑞金二路 450 号)

上海市书刊出版业营业許可証出 093 号

上海洪兴印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

开本 850×1156 1/32 印張 7 26/32 插頁 1 排版字數 193,000

1965 年 4 月第 1 版 1965 年 4 月第 1 次印刷

印數 1—37,000

統一書号 T13119·648 定价(科二) 0.70 元

前 言

在化学第一册里，我們已学习了化学中最重要的一些基本概念、基本定律、原子-分子論和学习化学所必需的“化学用語”——元素符号、分子式、化学方程式，以及氧、氫、碳三种重要元素的化学知識。

本册里将要繼續学习更多的重要元素(包括它們的化合物)的化学知識和进一步研究化学中的一些重要理論知識——原子結構、元素周期律、电离学說等。

为了使元素化学的学习更有系統，在学习方法上，我們將不是把元素一种一种地单独拿来研究，而是根据元素的性质，把它們分成若干个“元素族”，按族进行学习。这是由于某些元素彼此不仅具有一定的相似性，而且它們性质的差异一般也很有規律，自然地形成了“族”的緣故。并且，由于同样的原因，我們也有可能在这一族里，只要选择一、二个有代表性的，或在生产上有广泛应用的元素进行深入研究，通过分析类比，就可对其他元素有一定的認識和了解。这样，既节省了時間，又能获得巩固的系統的元素化学知識。本册里将学习卤族、氧族、氮族和碳族等四族元素，其中重点学习氯、硫、氮、磷、硅等几种元素。

化学中的理論知識，例如在第一册里已經学过的原子-分子論，它能把在那里所讲到的許多化学現象概括起来成为系統的科學知識，使我們的学习更清楚，更深入。但我們将会发现，这个理論不能圓滿地解釋今后学习中所遇到的另一些化学現象，这就需要我們討論更多一些理論知識。

現在已經知道，原子是具有复杂的內部結構的，原子結構理論，就是真實地反映物質結構的現代理論，它能說明許多用原子-分子論不能解釋的現象，本冊里將扼要地介紹這個理論。

元素週期律是本冊里要學習的另一個重要理論，它正確地自然地解決了元素分類問題，明確指出了不同元素的性質間存在着規律性的聯繫。它和原子結構理論有着密切的關係，因此我們把這兩個理論合為一章，交錯地來討論。

電離學說也是化學上的重要理論之一，它是以原子結構理論為基礎的，它能說明有關溶液的許多化學的和物理的現象。

原子結構、元素週期律、電離學說是現階段學習化學的最重要的理論，學會這些是今後進一步學好化學的必不可少的條件。

我們知道，理論是在一定事實材料的基礎上總結概括得出的，學習了一定的關於物質（元素）的具體知識，有利於理論知識的學習；而學習了一定的理論以後，又可以用來指導學習關於物質（元素）的具體知識。本冊內容，就是根據這樣的精神來安排的。

我們將首先學習鹵族元素（第一章）和氧族元素（第二章），通過這兩族元素的學習，可以獲得豐富的感性知識，為第三章和第四章討論“原子結構和週期律”、“電離學說”提供足夠的事實材料。在學習了這些理論以後，接着介紹氮族元素（第五章）和碳族元素（第六章），這時就着重以這些理論為指導，闡明物質變化的規律。這樣不僅能夠使我們對現象的認識逐步提高，而且還能夠幫助我們對理論的了解更加深入。

本冊內容是在第一冊的基礎上作了相應的提高。雖然在編寫過程中，我們力求文字通俗，深入淺出，但自學時仍會遇到一定的困難。只要讀者堅持不懈，反復鑽研，一定能夠學好。

本書末也附有幾個比較簡單易做的化學實驗，希望讀者能夠創造條件，動手試試。

編者

目 录

前 言

第一章 卤族元素.....1

§ 1.1 氯气的性质.....3

§ 1.2 氯在自然界的存在, 氯气的用途.....10

§ 1.3 氯气的制法.....12

§ 1.4 氯跟氢的化合物: 氯化氢, 盐酸.....15

§ 1.5 盐酸盐.....20

§ 1.6 盐酸的工业制法.....23

§ 1.7 氯的含氧化合物.....26

§ 1.8 氟.....28

§ 1.9 溴.....32

§ 1.10 碘.....35

§ 1.11 卤族元素.....38

本章提要.....41

复习题一.....42

第二章 硫, 氧族元素.....44

§ 2.1 硫.....44

§ 2.2 硫跟氢的化合物: 硫化氢, 氢硫酸.....49

§ 2.3 硫的氧化物.....54

§ 2.4 硫酸和硫酸盐.....62

§ 2.5 硫酸的工业制法.....70

§ 2.6 氧族元素.....74

本章提要.....77

复习题二.....78

第三章 原子结构和元素

周期律.....80

§ 3.1 原子的结构.....80

§ 3.2 原子核的结构, 同位素.....84

§ 3.3 原子核外电子的排布.....88

§ 3.4 化学键, 分子的形成.....91

§ 3.5 用原子结构理论解释元素的化合价.....99

§ 3.6 元素周期律.....101

§ 3.7 元素周期表.....105

§ 3.8 元素周期表呈元素性质的递变.....109

§ 3.9 元素周期律的重要意义.....114

本章提要.....115

复习题三.....116

第四章 电离学说.....119

§ 4.1 电解质和电解质的电离.....119

§ 4.2 电离学说.....123

§ 4.3 离子的性质.....125

§ 4.4 碱类、酸类和盐类的电离.....127

§ 4.5 电离度, 强电解质和弱电解质.....133

§ 4.6 离子反应和离子方程式.....138

§ 4.7 盐类的水解.....144

§ 4.8 电解.....151

本章提要.....156

复习题四.....158

第五章 氮和磷, 氮族元素.....161

§ 5.1 氮气.....162

§ 5.2 氨.....164

§ 5.3 铵盐.....169

§ 5.4 化学平衡.....171

§ 5.5 氮的工业制法.....177

§ 5.6 硝酸和硝酸盐.....181

§ 5.7 硝酸的工业制法	187	§ 6.6 胶体溶液	219
§ 5.8 氮肥	190	本章提要	223
§ 5.9 磷	193	复习题六	225
§ 5.10 磷酸和磷酸盐, 磷肥	195	总复习题	227
§ 5.11 氮族元素	199	附录 几个简单易做的	
本章提要	201	化学实验	231
复习题五	204	实验一 氯气的制法和性质	231
第六章 硅和硅的化合物	206	实验二 氯化氢和盐酸的制取	
§ 6.1 硅	207	和性质	233
§ 6.2 二氧化硅	209	实验三 硫和硫的化合物	235
§ 6.3 硅酸和硅酸盐	211	实验四 溶液的导电性	237
§ 6.4 硅酸盐工业	212	实验五 氮肥和磷肥	239
§ 6.5 土壤	216	习题答案	242

第一章 卤族元素

在第一册第五章里,我們研究了物质分类的方法,各类物质的通性和一般制法. 利用这些知識,不仅能够正确命名各类物质和书写它們的分子式,而且可以根据物质的分子組成,認識它是属于哪一类的物质,它应该有些什么样的性质,有哪些可能的制备方法等.

但是,同一类的物质,虽然在性质上,从而在制备方法上有着一定的共同的地方,然而对各个具体物质來說,它們除了具有所属那类物质的一般性质和制法以外,必然还有它自己特有的性质和制法. 因此,我們学习了前面这一章的内容,只能說,对今后研究各种元素会有一定的指导作用;但不能认为掌握了各类物质的通性和一般制法之后,就可以不必去深入研究各种具体的元素了.

研究元素,或者具体地說,研究元素(包括由它們組成的单质和化合物)的性质、在自然界的存在、制法和用途以及这几个方面的关系,在化学里叫做**元素化学**. 我們知道,化学是一門研究物质和物质变化的科学,因此,元素化学是化学里的重要组成部分之一.

在第一册第二、第三两章里,我們已經学习了氧、氫、碳三种元素. 但在那里,只是一种一种单独地来研究的,还不能說是系統的研究元素化学.

从本章开始,我們將有系統地来学习元素化学.

我們知道,現在已經发现的元素有 103 种. 在这 103 种元素

中，大概只有三、四十种是比较常见的，自然界绝大部分的物质都是由这三、四十种常见元素组成的。在本丛书里，主要研究其中十七种最常见的、和工农业生产最有关系的元素^①。

不同的元素(包括由它们组成的单质和化合物)，从它们的外表性状看来，好象是很不相同的。但仔细地研究了它们的结构和性质以后，现在已经知道，在这 103 种元素之间都存在着或多或少的联系。有许多元素不仅性质十分相似，而且它们性质的递变极有规律，于是可以把它们归成一“族”。因此，在化学上，系统研究元素化学，不是把各种元素单独地拿来研究，而是根据它们的性质和结构，分成若干个“元素族”(例如卤族元素、氧族元素、氮族元素等)来研究的。同一族的元素有些什么相似的地方？它们性质递变的规律怎样？各族之间存在着什么样的联系？不同族的元素的性质又是怎样演变的？有些什么规律？通过对这些问题的对比分析，我们就能掌握元素化学的系统知识。并且在丰富的事实材料的基础上，概括出物质变化的规律，以及物质变化和物质内部结构之间的相互关系。

这一章我们将研究卤族元素。

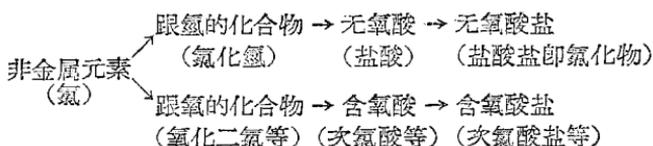
卤族元素包括氟、氯、溴、碘四种非金属元素。这四种元素的化学性质十分相似，它们都很容易跟金属直接化合生成盐，因此称做“卤族元素”。“卤”字的原意是“造盐”的意思，“卤族元素”就是“能生成盐的元素”。

在这四种元素中，氯不仅在工农业生产上有着广泛的应用，而且它的性质也是比较有代表性的。因此，在本章里，我们将重点讨论氯的单质(称做氯气)和氯的化合物。

在研究氯的化合物时，主要按照第一册第五章无机物分类的体系，即按照：(1)跟氢的化合物，(2)跟氧的化合物两个系统来学

^① 这十七种元素是：氧、氢、碳、氮、氟、溴、碘、硫、氮、磷、硅、钾、钠、钙、镁、铝、铁。

习,具体說来,就是:



在系統研究卤族元素(以及以后将研究到的其他各族元素)的化学反应时,也要經常根据第一册第五章里已經概括出来的物质变化的一般規律,并結合具体物质的变化和变化的条件来进行研究. 那就是根据物质分类的知識,先从理論上推断出某些变化发生的可能性,然后再結合实验事实,进一步了解这些变化发生的条件和伴随着变化发生的現象,以及具体的实验装置和操作手續等.

§1.1 氯气的性质

氯的元素符号是 Cl, 原子量是 35.5. 氯气的分子式是 Cl_2 , 分子量是 71.

氯气是一种有毒的气体. 在第一次世界大战快要結束的时候, 德帝国主义为了作垂死的掙扎, 曾把氯气用作軍事毒气, 在战场上施放, 这当然不能挽救他最后的失敗. 一般大家都知道氯气是一种很厉害的毒气, 但它究竟有些什么样的性质呢? 下面我們先来研究氯气的性质.

氯气的物理性质 氯气在普通状况下是一种黄綠色的气体. 如果在一瓶貯盛氯气的玻璃瓶的后面, 放一張白紙, 这种黄綠的顏色就特別明显. “氯”就是因它的顏色而得名的, 它的希腊原文就是“綠色”的意思.

氯气具有剧烈刺激性的气味. 我們平常用的漂白粉能放出微量的氯气, 打开貯放漂白粉的瓶盖, 可以聞到这种刺激性的气味. 氯气有毒, 它能刺激我們的鼻粘膜和喉头粘膜. 吸入少量的氯气,

就会引起咳嗽和胸部疼痛；吸入多量时，会窒息死亡^①。在实验室里如果要闻氯气的气味，千万不能把鼻子凑到瓶口直接去闻，而要用手轻轻地、在瓶口煽动，使仅有极微量的氯气飘近鼻孔（见第一册附录图附 31）。

氯气的分子量是 71，根据气体克分子体积的定义（第一册 § 3·11）可以算出，在标准状况下，1 升氯气的重量应该是 $\frac{71}{22.4} = 3.17$ 克，这 and 实际测得的结果正相符合。我们已知 1 升空气在标准状况下的重量是 1.29 克，因此，氯气比空气重，它是同体积空气重量的 $\frac{3.17}{1.29} = 2.5$ 倍。因此，如果要把氯气暂时保存在容器里，应该把容器直放，并用厚纸板或玻璃片盖住容器的口，和第一册第三章里讲过保存二氧化碳气体的方法一样。

氯气在加压或冷却的情况下容易变成液体。在常温下只要加 6 个大气压的压强，或者在常压下冷却到 -34°C 时，氯气就会液化变成一种黄色油状的液体。把氯气液化可使体积大大减小，便于贮存和运输。平常我们常把液氯贮存在圆柱形钢筒（和贮存压缩氧气的钢筒相同，见第一册图 2·9）里。把液氯继续冷却至 -101°C ，就凝成黄色固体。

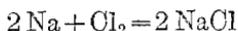
氯气在水里的溶解度，不仅比难溶的氢气、氧气要大得多，而且比溶解度不算太小的二氧化碳也还要大一些。在常温下，1 体积的水大约能够溶解 2.5 体积的氯气。氯气的水溶液叫做氯水，有强烈的氯气的气味。

氯气的化学性质 氯气的化学性质很活动，它能够跟氢气、所有的金属以及大部分的非金属直接化合，它还能够跟水、许多有机

^① 氯气对人体的作用主要在呼吸器官方面。少量的氯气能引起呼吸器官的发炎、咳嗽并感觉到呼吸困难。氯气和呼吸器官的粘膜相接触，就和粘膜上的水分反应： $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{O}_2$ ，产生的氧能氧化并破坏粘膜的组织；产生的盐酸也能刺激粘膜，引起垂涎、流泪等病症。在严重中毒时，将因引起肺肿以至因窒息而死亡。所以氯气是一种窒息性毒气。

化合物发生反应。下面是一些实际例子，可以说明氯气的这种活动性质。

1. 氯气跟金属的化合反应 氯气能够跟所有的金属化合，许多金属能够在氯气里燃烧。例如把燃着的小块金属钠放进盛有氯气的集气瓶里，金属钠能继续燃烧，生成氯化钠，反应的化学方程式是：



金属钠是一种柔软的银白色金属，可以用小刀切割。因为金属钠在空气里非常容易被氧化，跟水又能起剧烈反应，因此，平时都保存在煤油里。做这个实验的时候，先用镊子从煤油里夹出一小块金属钠，用滤纸吸干它表面的煤油，然后放在小块石棉布上，加热至钠开始燃烧，迅速连同石棉布一起放在燃烧匙里（这里所以要用石棉布，是为了防止燃烧匙本身也燃烧起来。因为燃烧匙一般是用铜制成的，在高温时，铜在氯气里也会燃烧），插进盛氯气的集气瓶里。金属钠在瓶里继续燃烧，发生明亮的黄色火焰，并有浓厚的白烟产生，这就是氯化钠（NaCl）的微粒。钠燃烧完毕后，可以看到集气瓶的内壁和石棉布上都附着有白色氯化钠的薄层（图 1·1）。

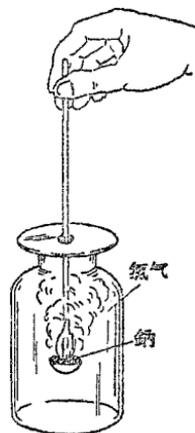
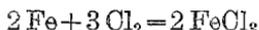
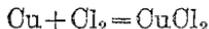


图 1·1 钠在氯气里燃烧

除金属钠以外，铜、铁等金属也都能在氯气里燃烧，生成氯化铜、氯化铁等。它们反应的化学方程式是：



找一段废旧的电线，剥去电线的外皮，取出里面的细软铜丝。把一束这种细软铜丝，先在酒精灯上灼热到发红的程度，趁热迅速插入貯有氯气的集气瓶里，铜丝就会在瓶里燃烧起来，产生一股浓厚的棕黄色的烟，这就是氯化铜的微粒。铜丝燃烧完毕后，在集气瓶里注入少量的水。用玻璃片盖住瓶口，加以摇动，结果瓶中生成绿色的氯化铜溶液（图 1·2）。

在做铁在氯气中燃烧的实验时，应先在盛氯气的集气瓶底铺一层细砂，这样可以防止燃着的铁屑落入瓶底时把集气瓶爆裂。先把少量的铁丝放在

在薄鉄片上加熱,当鉄絲絨开始紅熱时,用手指輕彈鉄片,使撒入貯有氯气的集气瓶里,鉄立刻就在氯气中燃燒起来,发出明亮的火花,同时生成褐色的氯化鉄(图1.3)。

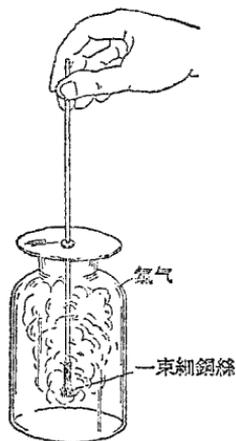


图 1.2 一束細鋼絲在氯气里燃燒

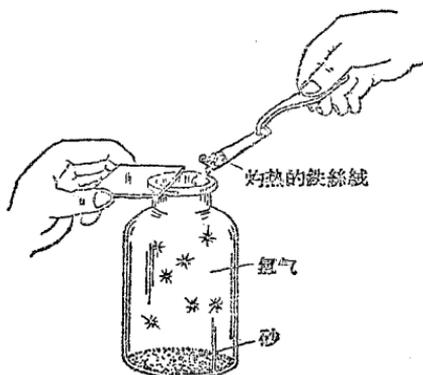
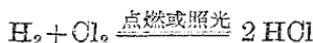


图 1.3 鉄絲絨在氯气里燃燒

2. 氯气跟氢气的化合反应 氯气跟氢气在常温时化合非常緩慢,但在太阳光直接照射下,或点燃氯气和氢气的混和气体时,立即发生猛烈的爆炸,化合生成氯化氢气体. 氯气跟氢气化合反应的化学方程式是:



先把氯气和氢气分别盛在两个集气瓶里,用玻璃片把瓶口盖好. 把这两个集气瓶瓶口相对迭合在一起(图1.4(a)),然后抽去两瓶間的玻璃片,把两集气瓶上下颠倒反复多次,使两瓶气体充分混和(图1.4(b)). 然后把两瓶分开,各用玻璃片盖好,并在瓶外用抹布裹住. 然后取去玻璃片,把集气瓶口朝着酒精灯火焰(图1.4(c)),瓶里的混和气体就会发生沒有危险的爆炸. 爆炸后立刻向集气瓶里注入5~10毫升的水,用玻璃片把瓶口盖好,并加搖动. 再在瓶里滴入紫色石蕊試液四五滴,紫色石蕊立即变成紅色(氯化氢的水溶液就是盐酸). 做这个实验时,在点燃混和气体以前,一切操作都只能在微弱的光綫下进行,千万不要让强光直接照射. 否則在混和这两种气体时,可能发生爆炸的危险.

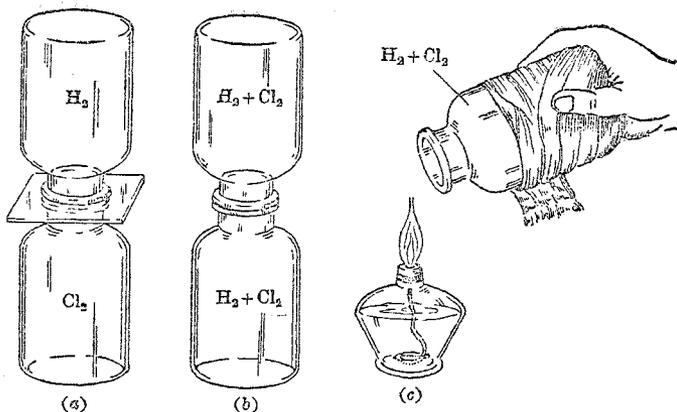


图 1-4 点燃氢气和氯气的混和气体发生爆炸

如果让氯气在氢气里燃烧，结果也同样能够相互化合生成氯化氢气体(图 1-5)。在做这个实验时，必须注意点燃氢气以前，一定要经过检纯的手续(第一册 § 2·12)。

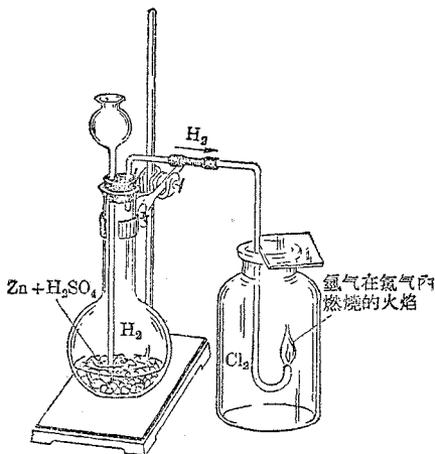


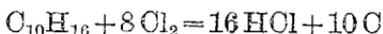
图 1-5 氢气在氯气里燃烧

氯气不仅能够跟氢气直接化合，还能夺取某些含氢化合物里的氢，与之化合生成氯化氢气体。如果用一条蘸有松节油(松节油

的主要成分是 $C_{10}H_{16}$ 的滤纸，放进存有氯气的集气瓶里，氯气能夺取松节油分子里的氢生成氯化氢气体，同时把松节油分子里的碳游离出来。这时我们会看到滤纸条上面很快就蒙上一层黑烟（碳），同时瓶里充满了白雾，这白雾就是反应后生成的氯化氢溶解在空气里的水蒸气所成的盐酸珠滴^①（图 1.6）。氯气跟松节油的化学反应，可用下面的化学方程式表示：

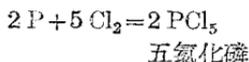
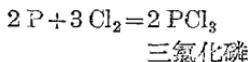


图 1.6 氯气跟松节油反应



3. 氯气跟非金属的化合反应 除了碳、氧、氮等少数几种非金属以外，氯气能跟大部分的非金属直接化合。例如磷能够在氯气里燃烧。

把少量红磷放在燃烧匙里，先用酒精灯的火焰加热到开始燃烧，迅速插入存有氯气的集气瓶里，磷在氯气里继续燃烧，发出很淡的火焰，反应结果生成三氯化磷和五氯化磷：



4. 氯气跟水的反应 氯气溶解于水，生成氯水。在氯水里，有一部分氯分子缓慢地跟水分子反应，生成盐酸并放出氧气。氯气跟水的反应可简单地用下面的化学方程式表示：



在日光照射下，这个反应进行较快。因此，氯水里除含有溶解的氯气外，还常含有盐酸。新制的氯水里含有盐酸的量很少，放置时间越长，所含盐酸也越多。

在圆底烧瓶里装满氯水，将烧瓶倒放在装有水的烧杯中，放在窗口有阳

^① 如果氯气是干燥的，又几乎不混有空气，所用的松节油又是纯净的，这时滤纸还会燃烧起来。

光的地方，經過几天以后，可以在燒瓶底部收集到一定量的氧气(图1·7)。这氧气可以拿帶有余烬的火柴梗来試驗。

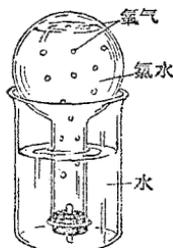


图 1·7 氯水受光的作用分解放出氧气

习 題 1·1

1. 氯气有哪些重要的物理性质?
2. 新制的氯水和长久搁置的氯水在成分上有什么不同?
3. 液态氯和氯水有什么区别?
4. 为什么在混和氯气和氢气时不能让强光直接照射?
5. 把錫粉撒入盛有干燥氯气的瓶里，錫粉会立刻燃燒起来，結果生成白色的三氯化錫(SbCl_3)和五氯化錫(SbCl_5)的混和物。写出这个反应的化学方程式。
6. 写出氯气跟(1)鉀，(2)鋅，(3)鋁，(4)硅化合时的化学方程式。
[提示：硅(Si)在化合物里的化合价是4价。]
7. 蜡烛的主要成分是碳和氢的化合物，当燃着的蜡烛插进氯气瓶里时，会有什么现象发生? 試解釋之。
[提示：參看松节油在氯气里燃燒的现象。]
8. 10 公斤液态氯如果完全蒸发变为氯气，在标准状况下，将占有体积多少升?
9. 铁跟盐酸反应产生氯化亚铁(FeCl_2)，铁在氯气里燃燒产生氯化铁(FeCl_3)。在这两种铁的氯化物里，氯的百分率各是多少?
10. 不用計算，直接回答：1 克分子氯气将跟多少克分子氢气完全化合? 化合后产生多少克分子的氯化氢气体? 1 升氯气将跟多少升氢气直接化合? 化合后产生的氯化氢气体又是多少升(假定各气体处在相同的条件下)?

§1.2 氯在自然界的存在,氯气的用途

氯在自然界的存在 前面已经讲过,氯是一种性质非常活动的元素,容易跟其他元素化合,特别容易跟金属元素化合。因此,在自然界里没有单质的氯存在。但氯的化合物却广泛地分布在自然界里,分布最广的是氯化钠(就是食盐)。大部分食盐存在于海水中,约含3%左右。除海盐外,还有“井盐”和“池盐”。此外,食盐还以固体状态存在于自然界,构成庞大的岩层,叫做“岩盐”。

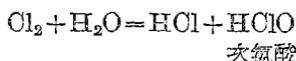
海水中除含有氯化钠外,还含有少量其他盐类如氯化镁($MgCl_2$)等。海水带有苦味,就是因为它里面含有氯化镁等盐的缘故。

除氯化钠外,氯化钾(KCl)在自然界里的分布也很广,它主要以钾石盐(主要成分是KCl)和光卤石(主要成分是 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)等矿石而存在。

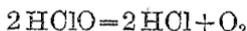
氯化钠、氯化钾等氯的化合物是工业上或实验室里制取氯气的主要原料。

氯的用途 氯气的应用很广,主要用在漂白、消毒、制造杀虫剂等几个方面。氯气的这些用途,和它的性质有着密切的联系。

前面讲到的氯气跟水的反应,实际上是分两步进行的。首先是氯气跟水反应生成盐酸和次氯酸:



次氯酸是一种很不稳定的酸,容易分解放出氧气:



因此,次氯酸有很强的氧化性,能够杀死水里的多种病原微生物(例如伤寒菌、赤痢菌等)。现在,在大城市里常用氯气来消毒自来水。用氯气消毒过的自来水里会含有微量的盐酸,但因含量很少,对人体并没有什么害处。

次氯酸还可以氧化許多有机色素，使有色物质变成无色的化合物。因此潮湿的氯气(或氯气的水溶液)可以用来漂白織物、紙浆等植物纤维。在使用氯气来漂白时必须十分小心，如果所用氯气的量过多，纤维本身也能被氧化而破坏。

因为氯气的漂白作用并不是氯气本身所产生的，而是氯气跟水反应后生成的次氯酸所产生的，因此，完全干燥的氯气不能对干燥的織物发生漂白作用。

由于氯气是一种气体，貯存、运输和使用都比较不方便。平常我們常把氯气吸收在消石灰里，所生成的物质叫做漂白粉(詳見§1.7 氯的含氧化合物)。漂白粉是一种白色固体，遇微量的酸时，能緩慢地放出氯气，同样具有消毒和漂白的作用，使用起来要比氯气方便得多。

氯气除用作消毒和漂白以外，还可直接用来杀菌和熏杀某些有害动物。我們知道，氯气是一种有毒的气体，人呼吸得多了，就会中毒。但在另一方面，氯气也能杀死許多对人有害的微生物，而且要杀死这些有害的微生物，只需极微量的氯气就足够了，而这样微量的氯气，对人來說却常是没有害处的。当然，时间一长，对人体也会有毒害的。

氯气可以有效地用来杀死对农作物有害的动物。例如要杀死田鼠，可以把鋼筒里的氯气向田鼠的洞穴喷射一、二秒钟，然后将洞穴堵塞，只要几分钟的时间，就能使洞里的所有田鼠因中毒而死亡。

氯气也可以用来熏杀仓库里的有害动物。

在农业上，多种重要的杀虫剂，例如我們非常熟悉的“六六六”(它的分子式是 $C_6H_6Cl_6$) 和“滴滴涕”(它的分子式是 $C_{14}H_9Cl_5$) 等都是用氯气来制造的。在使用这些农药时，为了提高杀虫效率和使用方便起见，常把它们制成不同的剂型。常用的有粉剂、可湿性粉剂、乳剂、油剂、烟熏剂等。

粉剂。例如在“六六六”原粉里，混入白土、滑石粉等，就成为六六六粉剂。制成粉剂的好处是能够把比较少量的药剂散布到广阔的田野里去，提高杀虫效率。

可湿性粉剂。“六六六”和“滴滴涕”都是不溶于水的。因此，先在药剂里混入少量的皂荚或纸浆废液，在使用时，药剂就能比较稳定地悬浮在水里，可以喷洒在地面上。这样制得的药剂称做可湿性粉剂（就是“可湿性六六六粉”、“可湿性滴滴涕粉”）。

乳剂。“滴滴涕”等药剂不溶于水，但能溶于煤油里。在它们的煤油溶液里，加入少许“乳化剂”（例如肥皂等），与水混和，制成一种乳状的液体，称为“乳剂”，可以喷射使用。

油剂。例如我们家庭里常使用 5% 的“滴滴涕”的煤油溶液，就是一种油剂。

烟熏剂。在药剂里混入木屑等可以燃烧的物质和火硝、硝酸铵等氧化剂，当燃点的时候，药剂就变成微粒，随烟上升。这样配制的药剂，叫做烟熏剂。

“六六六”可以防治蝗虫、稻螟、稻苞虫、棉蚜、玉米螟、小麦吸浆虫等。“滴滴涕”的杀虫范围很广，除对毛虫、青虫、甲虫等都很有效外，还能用来消灭蚊子、苍蝇、臭虫、跳蚤、虱子等害虫。

习 题 1.2

1. 为什么自然界里没有游离态的氯存在？
2. 氯气有哪些主要的用途？
3. 为什么完全干燥的氯气没有漂白的作用？
4. 六六六的分子式是 $C_6H_6Cl_6$ 。在六六六分子里，碳、氢、氯三种元素的百分比各占多少？

§1.3 氯气的制法

氯气在工业上是用电流分解食盐水溶液的方法来制取的。因为食盐是一种价廉易得的原料，因此，只要在电力比较充裕的地方，用这个方法生产氯气，是十分经济的。

利用这个方法生产氯气时，同时还有氢气和氢氧化钠产生。氢

气和氢氧化钠也是工业上的重要原料。

这个方法的原理和过程，将在本丛书化学第三册第二章里 (§ 2·4) 讲氢氧化钠的工业制法时详细介绍。

在实验室里，氯气是用二氧化锰氧化盐酸的方法制得的。加热二氧化锰和盐酸的混和物，就会有氯气放出。反应的化学方程式是：



实验室制取氯气的仪器装置如图 1·8 所示。我们知道，氯气容易溶解于水，它比空气重，和第一册 § 3·4 里讲过的二氧化碳相似。因此，在集取氯气时，要采用“下方排空气”的方法。

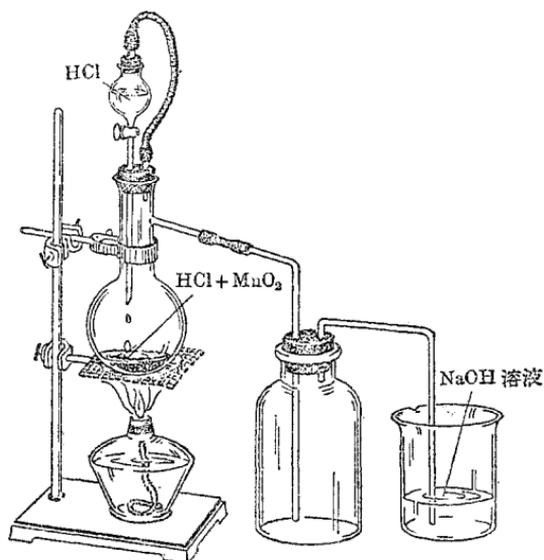
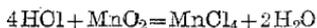


图 1·8 实验室制取氯气的装置

① 盐酸跟二氧化锰的反应，实际分两步进行：

第一步，盐酸跟二氧化锰发生复分解反应，生成四氯化锰和水：



第二步，四氯化锰很不稳定，生成后立即分解成为二氧化锰并放出氯气：



把这两个化学方程式合并起来，即得总的化学方程式如上。

因为氯气是黄绿色的气体，因此集气瓶中氯气是否已经集满，可以从它的颜色看出来。如果在集气瓶后面衬一张白纸，观察就更清楚。当集气瓶全部显现黄绿色时，表示瓶中氯气已经集满。

氯气集满后，把集气瓶直立桌上，用毛玻片或厚纸板盖好，就可供以后实验之用。

氯气是有毒的气体，因此在实验室里制取时，必须尽可能不让氯气逸散到空气中去。在收集氯气的集气瓶的后面，要联接一个盛有氢氧化钠溶液的烧杯（见图 1·8），把逸出的氯气吸收在氢氧化钠溶液里^①。

实验完毕后，停止加热，移去酒精灯，把仪器装置移放到通风橱里。在通风橱里拆开仪器装置，把冷水加入烧瓶至满，当瓶里氯气全部逐出后，再从通风橱里取出，把瓶里残余物质，倒在废液缸里。

如果只要制取少量的氯气，更简便的方法是在试管中装入少量的高锰酸钾（分子式是 KMnO_2 ，一种紫黑色的晶体，俗名叫做“灰锰养”，是很强的氧化剂，它的水溶液常用来消毒器皿），滴入浓盐酸，不需加热，立即就有氯气放出^②。

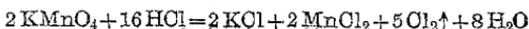
习 题 1·3

1. 为什么收集氯气时要用下方排空气方法？这和氯气的性质有什么关系？
2. 能不能利用启普发生器来产生氯气？为什么？
3. 制取氯气时，为什么要在集气瓶后面连接一个盛有氢氧化钠溶液的烧杯？
4. 35.5% 盐酸（比重 1.18）10 毫升，跟足够的二氧化锰反应后，能得氯气多少升（假定在标准状况下）？

① 氯气跟氢氧化钠溶液反应，生成氯化钠和次氯酸钠（ NaClO ），反应化学方程式是：



② 高锰酸钾跟盐酸反应的化学方程式是：



§1.4 氯跟氫的化合物：氯化氫，鹽酸

前面我們簡單介紹了氯氣，現在再來研究一下氯的幾種重要的化合物。首先要研究的是氯跟氫的化合物，那就是氯化氫(HCl)。

氯化氫的性質 氯化氫是一種無色氣體，具有強烈的刺激性氣味，聞到後會使人咳嗽。它比空氣稍重，和相同條件下同體積空氣的重量的比是1.3。氯化氫極易溶解於水，在 0°C 時，1體積的水大概能夠溶解500體積左右的氯化氫氣體。它在空氣裡會產生白霧，如果我們在貯盛氯化氫氣體的瓶口呵氣，這種白霧更加明顯，這是氯化氫氣體溶解在空氣裡的水蒸氣後所生成的一種酸霧。

氯化氫在水裡的極大的溶解性，可以通過下面的“噴泉實驗”充分地得到證明。

實驗裝置如圖1.9所示，在乾燥的廣口瓶A里集滿氯化氫氣體，廣口瓶B盛水約三分之二，並滴入幾滴紫色的石蕊試液。實驗時，先在a管口處向B瓶內吹氣，只要B瓶裡的液體有幾滴升入A瓶裡，立刻停止吹氣。由於氯化氫在水裡的溶解度很大，這幾滴水進入A瓶後，就能把A瓶裡幾乎全部的氯化氫氣體溶解，使得A瓶近乎變成真空。由於大氣壓強的作⽤，B瓶裡的紫色液體就會通過玻璃管b猛烈地沖入A瓶，象噴泉一樣地在玻璃管口噴射出來。同時，噴入A瓶的紫色液體立刻變成紅色，這是因為氯化氫氣體溶解後產生鹽酸的緣故。

氯化氫氣體溶解於水後生成鹽酸，但氯化氫氣體的化學性質和鹽酸卻是極不相同的。我們知道，鹽酸是一種強酸，它具有酸類的一切通性，但乾燥的氯化氫氣體的化學性質非常穩定，完全沒有酸性，不能使乾燥的藍色石蕊試紙變紅。當潤濕的藍色石蕊試紙遇到氯化氫氣體時，

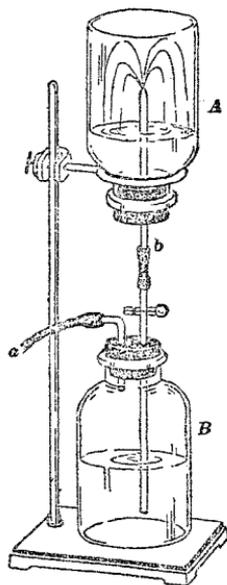


圖1.9 氯化氫溶解於水的噴泉實驗

虽然能够变紅,但这并不是氯化氢气体本身的性质,而是由于氯化氢气体溶解在試紙上的水里后产生的盐酸所发生的作用的結果。

氯化氢气体溶解于水产生性质完全不同的盐酸这一事实,进一步說明了物质溶解过程的复杂性(第一册 § 4·2),使我們更理解物质的溶解过程不能认为都是简单的物理过程。同时,氯化氢气体溶解于水时,有大量的热量放出,这也說明了在氯化氢气体的溶解过程里,包含着氯化氢分子和水分子間的化学反应。

虽然氯化氢气体溶解于水生成盐酸,包含着溶质分子和溶剂分子間的化学反应,但盐酸还是用分子式 HCl 来表示。这只是一种近似的、简单化的表示方法。实际上,在氯化氢气体的水溶液(即盐酸)里,并不真实存在着 HCl 的分子。关于这个問題,在学习到第四章“电离学說”时将再詳細說明。

习 題 1.4 (1)

1. 利用气体克分子体积概念,从氯化氢的分子量,計算 1 升氯化氢气体在标准状况下的重量。
2. 用嘴向氯化氢气体呵气,有什么現象发生? 为什么?
3. 为什么氯化氢气体不能使干燥的藍色石蕊試紙变紅,但能使潮湿的藍色石蕊試紙变紅?
4. 什么实验可以証明氯化氢气体在水里具有很大的溶解性?

氯化氢和盐酸的实验室制法 盐酸是氯化氢的水溶液。因此,要制造盐酸首先要制得氯化氢。制取氯化氢的可能的途径,可以根据第一册第五章所讲的酸(无氧酸)的一般制法推导出来。

在第一册第五章里已經讲到,无氧酸的一般制法有两种,即:(1)非金属单质跟氢气的化合反应,(2)盐跟酸的复分解反应。

現在我們要制造氯化氢,这两个方法是不是都适用呢?需用的原料是什么呢?反应进行能否近乎完成呢?需要怎样的外界条件呢?在应用某类物质的一般制法来制取某种具体物质时,这些具体

問題都是必須考慮的。

如果用第一个方法来制取氯化氫，需用的非金属单质当然就是氯气，即在一定条件下使氯气跟氫气直接发生化合反应，生成氯化氫。在前面談到氯气性质时，对这个反应我們已經初步研究过了。当阳光直接照射或者点燃氯气和氫气的混和气体时，就会发生爆炸而化合，生成氯化氫。但是这个方法由于很难控制，只能作为氯气的性质来研究，而不能用作氯化氫的制法。現在工业上所采用的是用氯气在純淨的氫气里燃燒的方法来制取氯化氫。

关于第二个方法，需用的盐当然是盐酸盐（就是氯化物），最常用的是氯化鈉，因为它是一种价廉易得的氯化物。所用的酸應該是比盐酸难揮发的，常用的是硫酸，它的沸点比盐酸高得多。

第一个方法的操作比較麻煩，所需設備也較复杂。因此，在實驗室里制取少量氯化氫，一般采用第二个方法。这个方法虽然要消耗掉价錢比較貴的硫酸，但制取很方便，反应容易控制，是符合實驗室的要求的。

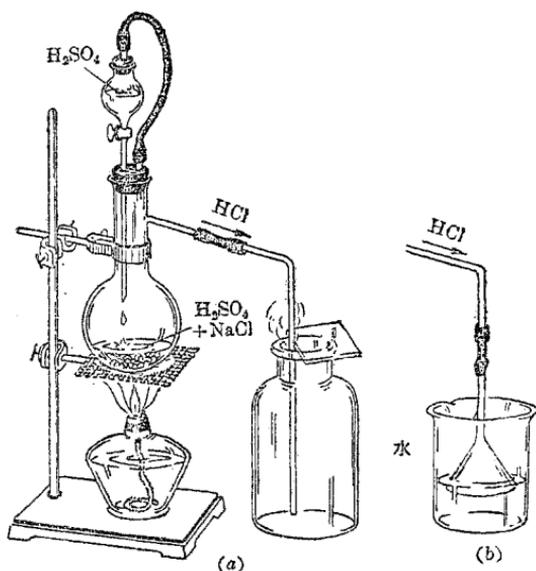


图 1-10 實驗室制取氯化氫和盐酸的裝置

在實驗室里制取氯化氫氣體所用的儀器裝置，大致和制取氯氣時的相仿(圖 1.10(a))。在燒瓶里所裝的是食鹽，硫酸自分液漏斗加入。

食鹽跟硫酸反應，如果加熱溫度不太高時，結果生成酸式鹽(硫酸氫鈉)和氯化氫，所起反應的化學方程式是：



如果加強熱(1000°C 左右)，結果生成正鹽(硫酸鈉)和氯化氫，所起反應的化學方程式是：



在實驗室里，反應一般只是進行到產生酸式鹽的階段。

氯化氫比氯氣更易溶解於水，且比空氣重，因此必須採用“下方排空氣法”來收集。用來集取氯化氫氣體的集氣瓶，必須是完全干燥的，因為即使集氣瓶的內壁上只是附有幾滴水滴，它所能溶解的氯化氫氣體的體積，已將是十分可觀的了。

氯化氫是無色氣體，不能利用顏色來辨別集氣瓶里氣體已否集滿。但氯化氫氣體遇到空氣里的水蒸氣會產生白霧，因此只要隨時向瓶口呵氣，如果看到瓶口出現濃厚的白霧時，表示瓶中氣體已經集滿。或者在瓶口放一張潤濕的藍色石蕊試紙，當藍色石蕊試紙變紅色時，說明瓶中氣體已集滿了(為什麼？可參看前面氯化氫的性質)。

如果在氯化氫的導管口連接一個漏斗，使漏斗口的邊緣剛好浸入燒杯里的水面下(圖 1.10(b))，氯化氫溶解在水里，便制得鹽酸。

在做這個實驗時，不能將導管直接插入水里而必須連接一個漏斗，這是因為氯化氫極易溶解於水，如果把導管直接插入水里，由於氯化氫氣體的迅速溶解，燒瓶里的壓強急劇下降，燒杯里的水就會向燒瓶倒流。這時燒瓶的溫度很高，當冷水流入時，燒瓶就會破裂。在導管口接一漏斗後，當水升入漏

斗时，烧杯里的水面就降到漏斗边缘以下，漏斗里的水立刻回落下来，不致倒流进烧瓶里去。

盐酸的工业制法，将在 § 1.6 介绍。

习 题 1.4 (2)

1. 绘出实验室里制取氯化氢和盐酸的装置图，并写出反应的化学方程式。

2. 用硫酸跟食盐制取氯化氢时，为什么所用硫酸必须是相当浓的？

3. 实验室里制取盐酸时，为什么不能将发生器（即发生气体的烧瓶）的导管直接插入水里，而必须在导管口连接一个漏斗？

4. 用硫酸跟食盐，或氯化钾(KCl)，或氯化镁(MgCl₂)，或氯化锌(ZnCl₂)起反应，生成 1 克分子的氯化氢，需用这四种盐各多少克？

5. 如果实验室里没有盐酸，可以用浓硫酸加入食盐和二氧化锰的混合物（并加热）来制取氯气。写出反应的化学方程式。

6. 食盐 5 克跟足量的硫酸反应后生成的氯化氢气体，如果完全吸收在 100 克水里，问所成盐酸的百分比浓度是多少？

盐酸的性质和用途 盐酸是氯化氢的水溶液。常用的浓盐酸是 37% 的氯化氢溶液，也就是说，在 100 克这种盐酸里，含有 37 克的氯化氢和 63 克的水。它的比重是 1.19。这样浓度的盐酸在空气里会产生浓厚的白雾，并有强烈的氯化氢的刺激性气味。

盐酸是一种容易挥发的、酸性很强的无氧酸。它具有酸（无氧酸）的一切通性。例如，盐酸的稀溶液有酸味；能使紫色的石蕊试液或蓝色的石蕊试纸变红；能跟活泼的金属（在金属活动顺序表里排在氢以前的金属）发生置换反应放出氢气；能跟碱、碱性氧化物发生复分解反应生成盐和水；也能跟某些盐类反应生成新酸和新盐（第一册 § 5.4）。

盐酸除了表现出以上这些酸的通性外，必然还有它本身的特性。例如盐酸跟金属、碱、碱性氧化物、盐等反应后产生的盐都是盐酸盐（而不是其他的盐）。另外，我们已知在氯化物中只有氯化

銀和氯化亞汞是不溶性的，因此，鹽酸只有在跟銀鹽或者亞汞鹽反應時，才会有不溶性的沉淀產生。

鹽酸是最重要的酸類之一。在實驗室里鹽酸是一種重要的試劑，常用它來中和鹼類、溶解鹼性氧化物等。在製造氫氣、某些揮發性酸[例如 H_2S 、 H_2CO_3 (實際上是製造 CO_2) 等]時也常使用它。另外，鹽酸也被用來制取氯氣和許多氯化物。鹽酸在工業上的應用也很大，例如在焊接作業上，鹽酸可以用來清除金屬表面的氧化物。在食品工業上，鹽酸常用來製造葡萄糖、膠等。此外，鹽酸還大量地用來製造人造橡膠、染料、塑料、藥劑以及氯化鋇、氯化鋅等氯化物。

習 題 1.4 (3)

1. 液態氯化氫和鹽酸有什麼區別？

2. 氫氧化鈉溶液吸收氯氣的反應，分兩步進行：(1) 氯氣跟氫氧化鈉溶液里的水反應生成鹽酸和次氯酸；(2) 生成的鹽酸和次氯酸被氫氧化鈉中和。試寫出這兩步反應的化學方程式。

3. 金屬鎂、氧化鎂、氫氧化鎂、碳酸鎂都能跟鹽酸反應生成氯化鎂。分別寫出它們反應的化學方程式。

4. 完全中和濃度為 6 M 的鹽酸溶液 50 毫升，需用濃度為 2 M 的氫氧化鈉溶液多少毫升？

5. 制取濃度為 6 M 的鹽酸溶液 1000 毫升，需用 31.5% (比重是 1.16) 的鹽酸多少毫升？

6. 如果在鹽酸中注入少許濃硫酸，鹽酸即發出白色的濃煙。試說明發生此種現象的原因。

[提示：濃硫酸具有強烈的吸水性。]

§1.5 鹽 酸 鹽

鹽酸分子里的氫原子被金屬原子置換後生成的鹽類就是**鹽酸鹽**(即金屬的氯化物)。因為鹽酸是一元酸，因此鹽酸鹽只有正鹽而沒有酸式鹽。鹽酸鹽大部分都是能夠溶解於水的，只有氯化銀

(AgCl)和氯化亚汞(Hg_2Cl_2)不溶于水,氯化鉛(PbCl_2)只微溶于水(参看第一册第五章附表1)。

盐酸盐可以由盐酸跟金属、碱性氧化物、碱或盐等反应而制得,也可由氯气跟金属直接化合而生成。在自然界里,有大量的氯化物存在。

几种重要的盐酸盐 盐酸盐在工农业生产上和日常生活上有着广泛而重要的用途。下面我们介绍几种重要的盐酸盐。

1. 氯化钠(NaCl) 氯化钠就是食盐。它广泛地存在于自然界中,有的以溶解状态存在于海水、湖水和井水中,有的则以固体状态存在于岩层中,它是古代海洋因地质变迁干涸后所构成的庞大的食盐岩层。根据制得食盐的来源不同,分为海盐、池盐、井盐、岩盐等。

制取食盐的最主要的来源是海水,全世界大约有80%左右的食盐是从海水制得的。赶上潮时把海水引进海边筑有围堤的盐田里,利用日光和风力来蒸发,当海水里食盐浓缩到一定程度时,食盐就结晶析出,称做**海盐**。我国海岸线长达一万多公里,有着极为丰富的制取海盐的资源。长芦、山东、两淮等盐场,自古即很有名。

有些地方埋藏在地下的盐层,被地下水所溶解,变成盐水,打井汲水经煎熬后就得食盐,称做**井盐**。我国四川自贡市是出产井盐最著名的地方,生产食盐已有两千多年的历史。

在内陆的咸水湖里,湖中咸水受到日光的自然蒸发,大量食盐从湖水里结晶析出,沉于湖底,用人工或机械挖掘出来,称做**池盐**。我国青海、甘肃等省盛产池盐。

纯净的食盐是白色晶体,易溶于水,但在空气里并没有吸湿性。我们日常所用的粗盐,因为里面含有氯化镁等杂质,它会吸收空气里的水分,逐渐变潮,如果空气里水分含得较多最后还会化为溶液。这种现象称做**潮解**。

食盐在我们日常生活里和工业生产上都有着十分重要的意

义。它是食用上不可缺少的調味剂，也是許多食品如蔬菜、魚、肉等的防腐劑。用食盐腌过的食品，可以久放不坏。这是因为食盐易溶于水，能减少食品的水分，結果使微生物不能生存。在工业生产上，食盐是一种重要的化工原料，它一方面可以用来制造氯气、盐酸和漂白粉等含氯的化合物，另一方面又可以用来制造金属鈉、苛性鈉、純碱(碳酸鈉)、硫化鈉和其他鈉的化合物。此外，在肥皂工业、制革工业、染色工业、烟草工业、造纸工业和紡織工业等生产中也都都要用食盐。

2. 氯化鉀(KCl) 氯化鉀在自然界里的分布比氯化鈉要少得多，它主要蘊藏在地壳的矿层里。

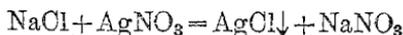
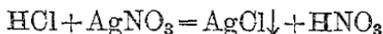
氯化鉀是白色晶体，易溶于水。它是植物发育上特別需要的一种肥料(鉀肥)，对一般植物都可施用，只是对馬鈴薯、烟草有不良效果，因为它所含的氯元素会减低馬鈴薯里淀粉的含量和影响烟草的气味。

在工业上，氯化鉀用来制造其他鉀的化合物，例如苛性鉀等。在玻璃工业上，应用它来制造质量优良的鉀玻璃(制化学器皿用)。

3. 氯化鋅(ZnCl₂) 氯化鋅也是白色晶体，非常容易溶解于水^①。它常由鋅或氧化鋅跟盐酸反应而制得。

木材經氯化鋅溶液浸过后，可以防腐。氯化鋅的濃溶液有显著的酸性，能够溶解金属氧化物。因此，在焊接金属时，常用氯化鋅来溶解金属表面的氧化物。

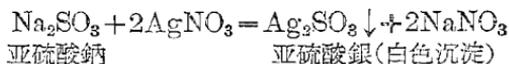
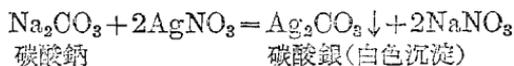
盐酸和盐酸盐的檢驗法 在盐酸和一切可溶性的盐酸盐的溶液里，加入硝酸銀溶液时，就会产生凝乳状的氯化銀白色沉淀。例如：



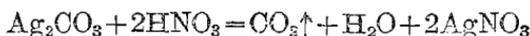
氯化銀不溶解于硝酸，因此，加入稀硝酸(如果原来用的是盐酸，它

^① 氯化鋅是固体中溶解度最大的一种，在10°C时，它的溶解度是330克。

跟硝酸銀反应自身就会产生出硝酸,不必再加),白色沉淀仍不溶解。这是盐酸和盐酸盐所特有的反应,可以用来檢驗盐酸和盐酸盐。因为其他化合物中,虽然也有能够和硝酸銀溶液发生反应生成白色沉淀的,例如可溶性的碳酸盐和亚硫酸盐,都能在溶液里跟硝酸銀反应,分別产生碳酸銀和亚硫酸銀的白色沉淀:



但是,不論碳酸銀或亚硫酸銀都能跟硝酸反应,分別产生二氧化碳和二氧化硫的气体,而使沉淀溶解。它們所起反应的化学方程式是:



因此,如果要檢驗溶液里是否含有盐酸或盐酸盐,只要滴进几滴硝酸銀溶液,看它有沒有白色沉淀产生。如果要檢驗的是盐酸盐,还应该在溶液里加入少許稀硝酸,如果产生的白色沉淀仍不溶解,那就可以断定溶液里一定有盐酸盐存在。

习 題 1.5

1. 写出五种生成氯化鋅的反应的化学方程式。
2. 氯化鈉、氯化鉀、氯化鋅各有什么重要用途?
3. 怎样区别氯化鈉和碳酸鈉?
4. 在6M的盐酸溶液50毫升里,加入硝酸銀25克,滤去生成的沉淀,在滤液中再加入硝酸銀溶液少許。此时是否还会有白色沉淀产生?通过計算来回答这一問題。

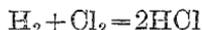
§1.6 盐酸的工业制法

在工业上,盐酸是用氯气在氫气里燃燒,生成氯化氫气体,再

用水吸收而制得的。利用单质直接化合的反应来制取物质的方法叫做合成法。用合成法制得的盐酸叫做合成盐酸。因为合成法制盐酸的化学反应十分简单，在化学反应过程里不会发生旁的副反应，因此制得的合成盐酸比较纯净。而且这个方法由于节省了大量的硫酸，因此生产成本也比较低廉。

用合成法制造盐酸的生产过程主要包括三个步骤，即：(1)氯化氢的合成，(2)氯化氢的冷却，(3)氯化氢的吸收。现在分别简单介绍如下：

1. 氯化氢的合成 氯化氢的合成是在合成塔里进行的。合成塔用一种耐高温的特殊钢制成。在合成塔的下部，装着一个特殊的燃烧管，它由两个同心的钢管组成。经过干燥的氯气从内管导入，氢气从外管导入。氯气和氢气在管口处燃烧，产生火炬状的巨大火焰，并放出大量的热。发生如下的化学反应：



产生的氯化氢气体，从塔的上部排出。

2. 氯化氢的冷却 因为氢气跟氯气燃烧时放出大量的热，所以从合成塔排出的氯化氢气体的温度，可以高达 1000°C 左右。但气体在水里的溶解度是随着温度的增高反而减小的（第一册 § 4-3）。因此，这样高温的氯化氢气体不能直接送去被水吸收，必须经过冷却气体的步骤。

冷却氯化氢气体，一般就利用空气。从合成塔上部排出的氯化氢气体，经过一个蛇形钢管。由于钢管外面空气的冷却，钢管里氯化氢气体的温度逐渐降低，一般控制在 $140\sim 250^{\circ}\text{C}$ 之间①。

3. 氯化氢的吸收 氯化氢气体的吸收在吸收塔里进行。吸收塔是用耐酸的砖砌成一个很高的（可达 10 公尺）圆筒形塔，在它的外面用钢皮包住。经过冷却的氯化氢气体从吸收塔下部导入，

① 钢管里的氯化氢气体的温度不能降得太低。因为氯化氢气体里难免杂有一些水蒸气，在较低温度下，氯化氢气体就会溶解在它里面，生成盐酸从而把钢管腐蚀。

水从塔頂淋下。在吸收塔里，氯化氫气体流动的方向和水流动的方向恰好相反，这称做“逆流吸收法”。这样，在塔的上部，因为氯化氫气体在經過塔的下部时已被塔頂流下的水溶解了大部分，因此到那里时，它的濃度已大为减小；但它和剛进吸收塔的淨水接触，淨水溶解氯化氫气体的能力很强，能够完全把它溶解。在塔的底部，水在从塔頂流下的过程里，已經溶解了相当多的氯化氫气体，这时它溶解氯化氫的能力，比剛进塔的淨水是大为减弱了；但在那里与它接触的却是剛进塔的濃度很大的氯化氫气体，因此仍有部分氯化氫气体能被溶解。由此可以看出，利用“逆流吸收法”，能够提高吸收气体的效率。

在吸收塔的里面，还填充着許多空心的瓷环。这样，水自塔頂

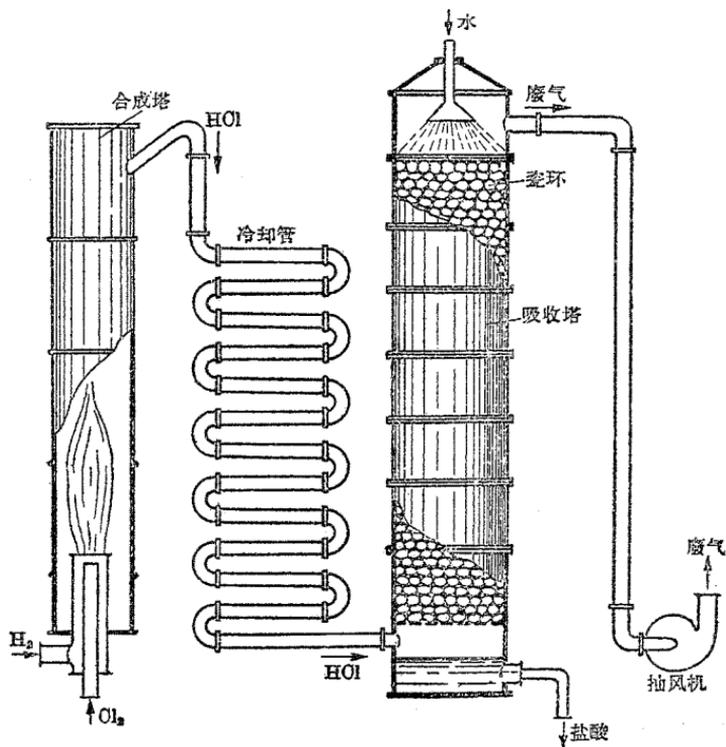


图 1·11 合成法制盐酸的生产流程简图

流下,以及氯化氫气体自塔底上升,都只能在瓷环的空隙間曲折地进行,大大减慢了它們流动的速度,并使水和气体接触的面积和時間都大为增加。因而能够更加有效地吸收气体。

合成法制盐酸的整个生产过程是連續进行的。經過干燥的氯气和氫气不断从合成塔的底部导入,并在燃燒管口燃燒生成氯化氫。生成的氯化氫气体又不断进入吸收塔,被水吸收,生成盐酸,从吸收塔的底部流出。象这样的生产过程,称做“連續生产”(图1·11)。

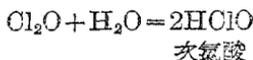
用合成法可以制得濃度在31%以上的濃盐酸,它的比重約为1.160。

习 題 1·6

1. 用合成法制盐酸有什么优点?
2. 用合成法制盐酸的生产过程,包括哪几个步骤?
3. 为什么合成塔里出来的氯化氫气体必須經過冷却,然后才能进入吸收塔?
4. 什么叫做“逆流吸收法”?为什么这种方法吸收气体的效率比較高?
5. 用合成法生产盐酸,一昼夜生产31%盐酸100吨,問每昼夜要廢去氯气多少吨?

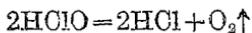
§1·7 氯的含氧化合物

氯气虽然不能直接跟氧化合,但用間接的方法,可以制得氯的氧化物。氯的氧化物跟水化合后生成相应的水化物是酸(含氧酸)。例如,氧化二氯(Cl_2O)跟水反应生成次氯酸:



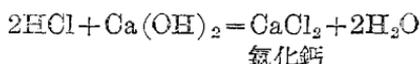
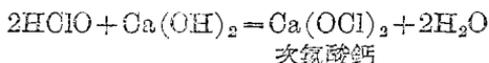
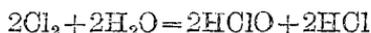
氧化二氯是次氯酸的酸酐。

次氯酸极不稳定,在常温下,特别是在日光照射下很容易分解放出氧气:

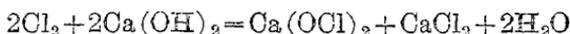


由于这一原因，次氯酸具有很强的氧化性，能够用来漂白織物、紙浆等植物纤维。氯气的漂白作用，实际上就是由于氯气跟水反应后产生的次氯酸所发生的（参看 § 1.2 氯气的用途）。

如果把氯气通入糊状的消石灰（氢氧化钙）里，氯气跟水反应后产生的次氯酸和盐酸，将进一步跟氢氧化钙（碱）反应，分别生成次氯酸钙（盐）和氯化钙（盐），它们所包含的化学反应是：

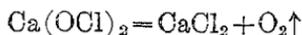


总的化学反应方程式可写成：

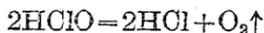


这个反应所得的产物——次氯酸钙 $[\text{Ca}(\text{OCl})_2]$ 和氯化钙 (CaCl_2) 的混和物称做漂白粉^①。漂白粉的有效成分是次氯酸钙，由于氯化钙的存在并不妨碍漂白粉的漂白作用，因此可以不必除去。

次氯酸钙也是不稳定的，能分解放出氧气：



在有酸和水存在的情况下，次氯酸钙首先分解生成次氯酸，次氯酸又立即分解放出氧气。由于空气里总是或多或少地存在着二氧化碳，因此，应用漂白粉漂白織物时，实际上是通过下面的反应产生氧以氧化織物的色素的：

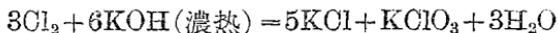


漂白粉常用来漂白植物性纤维如棉、麻、纸等。漂白粉也能杀死微生物，用来消毒污水坑和厕所等。在国防上，漂白粉是防止毒气的毒害作用的有效药剂。

^① 漂白粉的成分实际上还更加复杂，除了含有次氯酸钙、氯化钙外，还含有碱式盐 $\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$ 等其他成分。

实验室里用来制取氧气的氯酸钾(第一册 § 2·5)是另一种重要的氯的含氧化合物。它是一种白色晶体,有毒,能溶于热水,但在冷水里的溶解度比较小。

当氯气跟浓热的氢氧化钾溶液反应时,生成氯酸钾和氯化钾。冷却溶液,氯酸钾就会从溶液里结晶析出:



氯酸钾是一种强氧化剂,它和各种易燃物(碳、磷、硫等)的混合物,在撞击时会剧烈爆炸着火,因此可以用来制造炸药,也可用来制造火柴、烟火等。

习 题 1·7

1. 次氯酸的酸酐是什么? 写出它的名称和分子式。
2. 漂白粉是怎样制造的? 写出反应的化学方程式。
3. 漂白粉的漂白作用是怎样的? 写出反应的化学方程式。
4. 氯酸钾是氯酸的钾盐,写出氯酸的分子式。

§ 1·8 氟

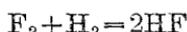
在前面几节里,我们比较详尽地研究了氯和氯的化合物。在卤族元素里,除氯以外,还有氟、溴、碘三种元素。由这三种元素组成的单质和化合物,不论在性质方面,在自然界里的存在和制法方面,或者化合物的组成方面,和氯以及相应的氯的化合物,都有着很大的相似性,在学习这些元素时,要经常和氯对比起来研究。通过这种对比,认识它们的相似点和相异点,了解它们性质递变的规律性,这样,就能系统地掌握卤族元素的知识。现在我们先来研究氟和氟的化合物。

氟气 氟的元素符号是 F, 原子量是 19. 氟气的分子式是 F_2 , 分子量是 38.

1. 氟气的物理性质 在通常情况下,氟气是一种几乎无色的

气体，只有在厚层时才显现出很淡的黄绿色。氟气有和氯气相似的刺激性气味，有毒，毒性比氯气更加剧烈，能强烈地刺激呼吸器官，吸入多量，会引起严重的中毒。氟气不象氯气那样容易液化，在平常压强下，要冷却到 -188°C 时才凝成液体，液态氟在 -223°C 时凝固。

2. 氟气的化学性质 氟气的化学性质和氯气十分相似，只是比氯气更加活泼。氟气跟氢气、金属、许多非金属以及某些有机化合物的反应，都十分剧烈。例如，氟气跟氢气相遇，即使在黑暗处和很低的温度下，也立即爆炸而化合，生成氟化氢气体：



氟气跟水的反应也比氯气强烈得多。前面讲过，氯气溶解在水里生成氯水。在氯水里，氯跟水的反应是极其缓慢的，只有在日光照射下，反应才容易被察觉到。但氟气跟水相遇，虽在常温和黑暗的地方，也会猛烈地发生反应，置换出水里的氧：



由于这一原因，氟气是不能够单纯地溶解于水的。

氟气跟金属的作用也远比氯气剧烈，许多金属都能在氟气里燃烧。

氟气还容易跟硫、磷、碳等许多非金属直接化合。

许多有机化合物在氟气里自己就会发火燃烧起来。

氟气是一切非金属单质里最最活泼的物质，氟的希腊原文是“摧毁者”的意思。

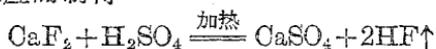
由于氟气的化学性质非常活动，因此，在自然界里没有单质氟存在。自然界里氟的最重要的矿石是萤石，它的主要成分是氟化钙(CaF_2)。天然出产的磷灰石里也含有氟。此外，动物的骨骼和牙齿里也都含有少量的氟。

氟气在工业上的应用近年来有很大的发展，它可以用来制造某些耐腐蚀性的、高绝缘性的塑料和能耐高温的润滑油。

氟的化合物 氟跟氢的化合物是**氟化氢**，它的分子式是HF。

氟化氢在许多方面和前面讲过的氯化氢都很相似。

在实验室里，氟化氢是由氟化物(常用的是氟化钙)跟酸(硫酸)经复分解反应而制得：



这个反应不能够在普通的玻璃器皿里发生，必须在铅制的容器内进行，这是因为氟化氢有腐蚀玻璃的性质。

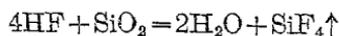
氟化氢也是一种具有刺激性气味的无色气体，非常容易溶解在水里，在潮湿的空气里会产生白雾。它的水溶液是一种酸，叫做**氢氟酸**，具有酸的一切通性，只是酸性比盐酸弱得多(氢氟酸是一种弱酸)。

前面讲到，单质氟的化学性质非常活泼，因此，在氟的化合物里，氟和别种元素的结合也就特别牢固。这就是说，氟的化合物比其他卤素的相应的化合物都要稳定得多。这里所讲的氟化氢也是一切卤化氢里最为稳定的化合物。

我们知道，盐酸(氯化氢的水溶液)能被二氧化锰所氧化，生成氯气(§ 1·3)。但氢氟酸不仅不能被二氧化锰氧化，即使现在已知的最强的氧化剂，也不能把它氧化。

氢氟酸有剧毒，碰到皮肤会引起痛而难于痊愈的灼伤。在使用氢氟酸时，最好能带上橡皮手套。

氢氟酸还有一种特殊的性质，就是它能够腐蚀玻璃。这是因为玻璃里含有一种叫做二氧化硅(SiO_2)的物质，它能够跟氢氟酸发生反应，生成水和四氟化硅(SiF_4)，四氟化硅是气体，生成后就逸散开去，这样玻璃就被腐蚀了。氢氟酸跟二氧化硅反应的化学方程式是：



利用这个反应，可以在玻璃上雕刻花纹，或在某些玻璃仪器(例如量筒、滴定管、温度计等)上面刻字或作各种标记。

如果要在玻璃上雕刻花紋，可取玻璃一小块，在它表面上涂一薄层熔化的石蜡，待冷凝后，用針尖在蜡上雕刻出一定的花紋，括去雕刻处的石蜡。

另外用一鉛制的蒸发皿，內放氟化鈣粉和硫酸。在蒸发皿的边緣上，垫一圈切开的橡皮管①。然后把涂蜡的玻璃片盖在蒸发皿上(涂蜡的一面朝下)，把蒸发皿放在石棉鉄絲网上，用酒精灯微微加热(图 1·12)。在看到玻璃表面雕刻处变得模糊不清时，取下玻片(这个实验要在通风的地方做，氟化氢有剧毒，切勿吸入)，用汽油揩去玻璃表面上的石蜡。这时玻璃上就刻有花紋。

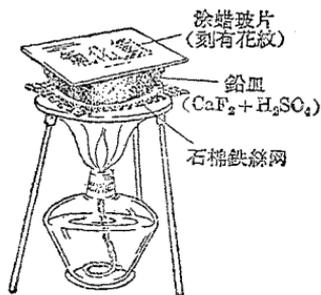


图 1·12 氟化氢腐蚀玻璃

氢氟酸的盐就是**氟化物**，例如，氟化鈉(NaF)、氟化鈣(CaF₂)等。在氟化物里，氟的化合价都是一价。

在氟化物的溶液里加入硝酸銀溶液沒有沉淀产生，这是因为氟化銀是能够溶解于水的(这点和其他的卤化物不同)。

氟的化合物在工农业上的应用，近年来有了很大的发展。例如，氟化鈉現在用来杀灭农作物的害虫(蝗虫、象鼻虫等)，某些含氟的有机化合物可以用来制造具有耐腐蝕性的塑料，沒有毒性的致冷剂②(例如“氟利昂”)，能够耐高温的潤滑剂和沒有着火危险的溶剂等。

习 題 1·8

1. 哪些实验事实可以证明氟气的化学性质比氯气更加活泼?
2. 写出氟气跟镁、跟鋁反应的化学方程式。
3. 说明氢氟酸腐蚀玻璃的原理。
4. 写出氟化鈉跟硫酸反应的化学方程式。

① 在鉛蒸发皿边上垫一圈橡皮的目的，是使玻璃片不直接和热的蒸发皿边缘接触，防止玻璃片上的蜡熔化。

② 致冷剂就是工业上用来产生低温的物质，例如第一册第三章里讲到的“干冰”，就是一种致冷剂。

§1.9 溴

溴 溴的元素符号是 Br, 原子量是 80; 分子式是 Br_2 , 分子量是 160.

1. 溴的物理性质 在通常情况下, 溴是一种深红色的容易挥发的液体. 如果在蒸发皿里滴入几滴液态溴, 迅即用一个玻璃钟罩盖住, 不久就会看到红色的溴的蒸气充满在整个钟罩里. 因此, 液态溴一般都贮放在密封的玻璃安瓿^①里, 并把它放在比较阴凉的地方.

溴的蒸气具有非常难闻的窒息性的恶臭, “溴”就是从它的恶臭而得名的. 它有毒, 能刺激鼻粘膜和呼吸道. 液态溴如果溅在皮肤上, 会引起难于治疗的烫伤. 由于液态溴极易挥发, 因此在贮盛



图 1.13 把液溴保存在水里

再用镊子取出安瓿碎片, 液溴即沉在水底(图 1.13).

液溴的沸点 58.8°C , 凝固点 -7.3°C .

溴能够溶解于水, 但溶解度不大. 在 20°C 时, 溴的饱和溶液的浓度是 3.4%. 溴的水溶液显橙色, 叫做溴水. 因为溴跟水反应很慢(比氯更慢), 因此, 溴水可以保存相当长的时间.

溴在汽油(或煤油)、苯^②、二硫化碳^③等溶剂里的溶解度相当

① 安瓿是一种装试剂或医药上用装针剂的小玻璃瓶, 它的口是用玻璃熔封的.

② 苯是一种有机溶剂, 详见本丛书化学第四册第一章.

③ 二硫化碳(CS_2)是一种无色液体, 它能够溶解许多水所不能溶解的物质, 例如油脂、蜡、橡胶以及硫、磷、碘等, 是一种很重要的溶剂.

大。利用这几种溶剂,可以把溴从它的水溶液里抽取出来。

先在試管里注入橙黄色的溴水約 $\frac{1}{3}$ 試管, 然后加入少量汽油, 搖动試管, 使汽油和溴水充分接触。靜置后, 由于汽油和水是不相混溶的, 試管里的液体很快就分成两层, 上层是汽油, 下层是水(图 1·14(a))。由于溴在汽油里的溶解度比在水里大得多, 大部分的溴都集中在上层汽油层里, 显出比較深的橙紅色。但在下层水层里, 由于原来溶有的溴已大部分轉到汽油层里去了, 因此, 顏色变得很淡(图 1·14(b))。

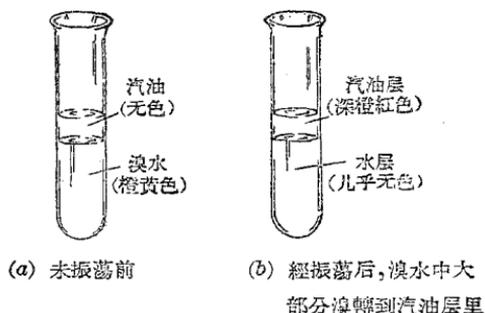
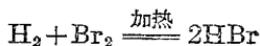


图 1·14 用汽油从溴水里抽取溴

2. 溴的化学性质 溴的化学性质和氯也很相似, 它也能跟氢气、金属、某些非金属反应。但溴的活动性比氯差, 因此, 这些反应进行的程度, 一般說来不如氯那样剧烈。例如, 溴跟氢气必須在加热的条件下, 才能直接化合, 化合时也不发生爆炸:



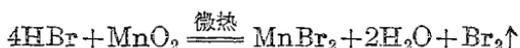
在自然界里也沒有单质的溴存在, 溴的化合物(溴化鈉、溴化鉀等)主要存在于海水(約含 0.007% 溴)里, 数量要比氯化物少得多。

溴常用来制造某些药剂、染料以及照相术上应用的溴化銀等。

溴的化合物 溴跟氢的化合物是溴化氢, 它的分子式是 HBr 。

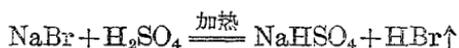
溴化氢是一种具有刺激性气味的无色气体, 容易溶解在水里, 在潮湿的空气里会产生白雾, 它的水溶液也是一种酸, 叫做**氢溴酸**。氢溴酸的性质和盐酸十分相似, 是一种强酸。

氢溴酸比盐酸更不稳定,容易被二氧化锰或其他氧化剂氧化,氧化后生成单质的溴:



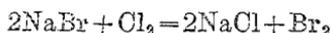
这就是实验室里制溴常用的方法。

除二氧化锰外,浓的硫酸也能使氢溴酸氧化。因此,如果用溴化物跟硫酸起复分解反应来制取溴化氢,由于生成的溴化氢有部分被硫酸所氧化,所得溴化氢气体中,常混杂有少许溴的蒸气。所起反应的化学方程式是:

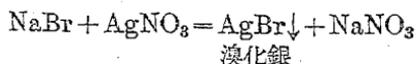


氢溴酸的盐叫做**溴化物**,例如溴化钾(KBr)、溴化镁(MgBr₂)等。在溴化物里,溴的化合价也都是价。

由于溴的活动性比氯弱,因此,溴的化合物不如相应的氯的化合物稳定(前面讲过,溴化氢不如氯化氢稳定,溴化氢能被浓硫酸氧化,但氯化氢则不能,即是一例)。如果在溴化物的溶液里通入氯气(或加入少许新制的氯水),氯就能把溴从溴化物里置换出来。例如,在无色的溴化钠溶液里加入少许氯水,由于溴化钠里的溴被氯置换后变成单质的溴,因而溶液迅即显现橙红色。如果这时再加入少量汽油,振荡,使生成的溴集中到少量的汽油层里,所得橙红色就更加明显。这个反应的化学方程式是:

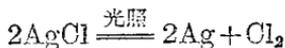


如果在溴化物(例如溴化钠)的溶液里加入硝酸银溶液,立刻就有淡黄色的沉淀产生,这就是溴化银,反应的化学方程式是:



溴化银以及前面讲过的氯化银在光的作用下,都能分解出极小颗粒的黑色的银,因此溴化银和氯化银的沉淀见光后会逐渐变

黑。它們反应的化学方程式是：

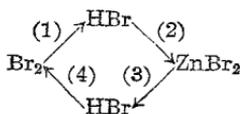


这种性质叫做感光性。利用这种性质，氯化銀和溴化銀（特别是溴化銀）可以用做照相和电影用的軟片、感光紙等的感光剂。

溴化鈉、溴化鉀以及某些其他溴的化合物在医学上广泛用作鎮靜剂。

习 題 1·9

1. 用什么方法可以从溴化銅 (CuBr_2) 溶液中制得(1)溴；(2)銅？写出反应的化学方程式。
2. 用两种不同方法从溴化鈉制取溴，写出反应的化学方程式。
3. 怎样証明溴化鈉里含有溴？
4. 用完整的化学方程式表示出下面物质的变化：



5. 为什么在鋸开貯液态溴的安甌时，最好先把它放在冰水里浸一下，或者把安甌放在水底击破？
6. 为什么用濃硫酸跟溴化鈉反应时，不能得到純淨的溴化氫？

§ 1·10 碘

碘 碘的元素符号是 I，原子量是 127；分子式是 I_2 ，分子量是 254。

1. 碘的物理性质 在通常情况下，碘是紫黑色的晶体。“碘”的希腊文原意就是“紫色”。

碘在常温下就能直接揮发生成紫色蒸气。碘的蒸气有难聞的窒息性的臭味，并也有毒。

如果把晶体的碘加热,在它还没有熔化之前,就直接气化变成蒸气。碘的蒸气遇冷,也不经过液体阶段,直接凝为固体。这种固体不经过液化直接变成蒸气,蒸气不经过液化直接变成固体的现象叫做升华。利用升华作用可以除去碘里面的不挥发性的杂质(图 1·15)。

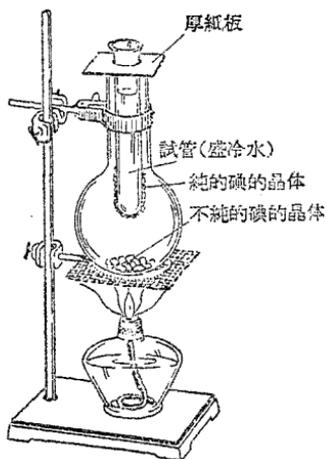


图 1·15 利用碘的升华作用精制碘

碘在水里的溶解度比溴更小(在 20°C 时,碘的溶解度只有 0.34 克),但它容易溶解在酒精、汽油、二硫化碳等溶剂中。碘的酒精溶液叫做碘酊,俗称碘酒,在医药上常用来消除肿毒。

2. 碘的化学性质 碘的化学活动性比溴更弱。例如,碘跟氢气只有在相当高温下才能化合生成碘化氢,而且碘化氢很不稳定,生成后立即有一部分重又分解。在非金属中,碘只能跟磷直接化合。

碘遇淀粉立即显现出深蓝色。利用淀粉糊可以检验出极微量的碘。但是,必须注意,只有单质的碘才能跟淀粉发生这样的反应。如果在碘的化合物(例如碘化钾)的溶液里滴入淀粉糊,便不会有蓝色出现。这是因为在碘的化合物里,并不含有单质的碘^①。

在自然界里没有单质的碘存在,碘的化合物(主要是碘化钠、碘化钾等)存在于海水、某些矿泉以及石油井的水里。海水里含碘的量比溴更少得多(大约只有 0.000005%),但它能被某些海藻所吸收,这些海藻体内常能积集相当大量的碘(例如我们食用的海带,风干后,含碘的量可达 0.5%),从它们的灰里,可以提取得碘。

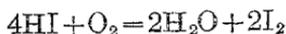
^① 碘化物和单质碘里虽然都含有碘元素,但前者碘是以化合态存在的,后者则是以游离态存在的。化合态的碘和游离态的碘在性质上是完全不同的。

生物机体内也含有碘，人的甲状腺内积聚着少量的碘。碘在人体的新陈代谢过程里起着重要的作用。人如果缺少了碘，甲状腺就会肿胀起来，俗称大脖子病。患这种病的人，要多吃海带、紫菜等含碘丰富的食物。

碘的化合物 碘跟氢的化合物是**碘化氢**，它的分子式是HI。

碘化氢也是一种具有刺激性气味的无色气体，容易溶解在水里，在潮湿的空气里会产生白雾，它的水溶液也是一种酸，叫做**氢碘酸**。氢碘酸的性质和前面讲过的盐酸、氢溴酸十分相似，它是一种强酸。

氢碘酸比氢溴酸更不稳定，它甚至能被空气里的氧气所氧化。露置在空气里的氢碘酸，不久就会因被氧化生成游离态的碘而使溶液变成棕色（氢碘酸本来是无色液体）：

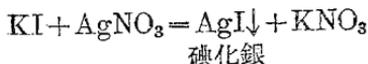


氢碘酸的盐就是**碘化物**。常用的碘化物有碘化钾(KI)、碘化钠等。在碘化物里，碘的化合价也都是一价。

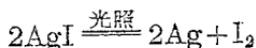
由于碘的活动性不仅比氯差，而且比溴也差，因此，在碘化物的溶液里通入氯气（或加氯水）或加溴水，都能把碘置换出来：



在碘化物溶液里加入硝酸银溶液，有黄色的碘化银沉淀生成。反应的化学方程式是：



和前面讲过的氯化银、溴化银相似，碘化银也有感光性，在日光作用下，会分解生成极其微小的黑色的银粒。反应的化学方程式是：



习 题 1·10

1. 把淀粉溶液加入碘化钾溶液,溶液并不变蓝,但在此混和溶液中加入少許氯水,溶液立即变蓝. 試說明其原因.

2. 利用在淀粉和碘化钾混和溶液里浸湿过的滤紙(平常称做“淀粉碘化钾試紙”)可以檢驗氯气, 这种試紙能否用来檢驗氯化鈉或氯酸鉀組成里所含的氯? 为什么?

3. 碘化钾的溶液是无色的, 氯水一般也是无色的, 当这两种液体相混时, 溶液顏色会有什么变化? 写出反应的化学方程式.

4. 能否用濃硫酸跟碘化钾反应来制取碘化氢? 为什么?

5. 将无色的碘化氢气体加热时, 气体渐变紫色, 温度愈高, 紫色愈濃. 試解釋它的原因.

6. 在 2M 的碘化钾溶液 25 毫升中, 需加入多少克硝酸銀, 才能把溶液中的碘全部沉淀出来?

§1·11 卤族元素

学习了氯、氟、溴、碘(包括由它們組成的单质和化合物)四种元素以后, 如果全面比較一下, 就可看到这四种元素在許多方面都表现出很大的相似性, 具体如下:

1. 它們都是比較活潑的非金属元素, 在自然界里, 都沒有以游离态存在的.

2. 它們单质的分子都是由两个原子組成的, 分子式可以用一个通式 X_2 (X 代表 Cl、F、Br 或 I) 来表示.

3. 它們的单质都具有刺激性或窒息性的臭味, 并都有毒.

4. 它們单质的化学性质都很活潑, 具体表现在:

(1) 能跟氢气直接化合, 生成相应的卤化氢. 在卤化氢分子里, 这四种元素的化合价都是 1 价, 卤化氢可以用通式 HX 来表示.

(2) 能跟許多金属直接化合, 生成相应氢卤酸的盐, 称做卤化

物。在卤化物分子里，这四种元素的化合价也都是1价。一价金属元素的卤化物可以用通式MX (M代表一价金属元素)来表示。例如：



不仅这四种元素的单质有很大相似性，它们化合物的性质也很相似。例如四种卤化氢(HCl、HF、HBr、HI)都是无色气体，有强烈的刺激性气味，极易溶解在水里，在潮湿的空气里都会产生浓厚的白色酸雾，它们的水溶液都呈现明显的酸性，是无氧酸——称做氢卤酸。又如各种金属的卤化物都是盐，具有盐类的通性。

但在另一方面，这四种元素又表现出一定的差异，如果把这四种元素按它们原子量增加的顺序，也就是按氟(原子量19)，氯(35.5)，溴(80)，碘(127)的顺序排列起来时，它们性质上的差异，又表现出按着一定方向递变的规律性。具体如下：

1. 它们单质的物理状态，在常温下，氟、氯是气体，溴是液体，碘是固体。它们的沸点和熔点按着氟→氯→溴→碘的顺序依次递增(见表1.1)。

表1.1 氟、氯、溴、碘的沸点和熔点

	氟(F ₂)	氯(Cl ₂)	溴(Br ₂)	碘(I ₂)
沸点(°C)	-188	-34	58.8	184
熔点(°C)	-223	-101	-7.3	114

2. 它们单质的颜色——氟气是极淡的黄色，氯气是黄绿色，溴是深红色，碘是紫黑色——依着氟→氯→溴→碘的顺序依次变深。

3. 它们单质的毒性，亦依着氟→氯→溴→碘的顺序依次减弱。

4. 它們单质的化学活潑性,依着氟→氯→溴→碘的順序依次減弱. 具体表現在:

(1) 跟氫或金属直接化合时的难易程度,氟最易,反应也最剧烈;氯次之;溴又次之;碘最难. 例如,氟气在冷、暗处就能跟氫气剧烈化合,发生爆炸;氯气跟氫气在日光照射下爆炸化合;溴跟氫气在加热时緩慢化合;碘只有在相当高温时才能跟氫气化合,同时生成的碘化氫部分分解.

(2) 气态氫化物的稳定性按 $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ 的順序減弱.

(3) 它們之間的置換作用是:

(i) 氟能够从氯化物、溴化物或碘化物的溶液里分別置換出氯、溴或碘;

(ii) 氯能够从溴化物或碘化物的溶液里分別置換出溴或碘,但不能从氟化物的溶液里置換出氟;

(iii) 溴只能从碘化物的溶液里置換出碘;

(iv) 碘不能从任何其他卤化物的溶液里置換出卤素.

由此可以看出,和金属元素的活动順序相似,这四种元素也可以按它們的化学活动性排成如下的活动性順序表:

氟—氯—溴—碘.

排在前面的元素(单质)能够把排在后面的元素从它化合物的溶液里置換出来.

从上面这些事实可以看出,氟、氯、溴、碘虽是四种不同的元素,但它們之間存在着某种內在的联系,它們形成一个元素族,称做“卤族”. 在这一个元素族里,元素(包括单质和它們的化合物)的性质随着原子量的增大而呈現規律性的变化,特别是它們的化学活动性(非金属性)随着原子量的增大而依次減弱.

本章提要

1. 氯气(Cl_2)

(1) 性质:

(i) 物理性质——黄绿色气体,有刺激性气味,有毒,极易溶于水,水溶液称做“氯水”。

(ii) 化学性质——相当活泼:在光照下能跟氢气爆炸化合;在一定条件下能跟所有金属和绝大多数非金属直接化合;能跟水缓慢反应放出氧气,具有漂白、杀菌等能力。

(2) 用途:漂白织物,消毒饮水,杀灭有害动物(如田鼠等)和制造六六六、滴滴涕等杀虫剂。

(3) 制法:

(i) 实验室制法——用二氧化锰或其他氧化剂(如高锰酸钾等)氧化盐酸。

(ii) 工业上制法——用电流分解食盐溶液。

2. 氯化氢、盐酸和盐酸盐

(1) 氯化氢(HCl)和盐酸的性质:氯化氢是无色、具有刺激性气味的气体,极易溶于水,在潮湿的空气里会产生白雾。氯化氢的水溶液是盐酸,是一种无氧酸,具有无氧酸的一切通性。

(2) 氯化氢和盐酸的制法:

(i) 实验室制法——加热食盐和浓硫酸的混和物,即有氯化氢气体放出,用水吸收,即成盐酸。

(ii) 工业上制法——使氯气在氢气里燃烧,化合生成氯化氢气体,经冷却后,用水吸收,即得盐酸。

(3) 盐酸盐(即氯化物):盐酸分子里的氢原子被金属原子置换后的化合物。下面是几种重要的盐酸盐:

氯化钠(NaCl)	氯化钾(KCl)	氯化锌(ZnCl_2)
即食盐,有海盐、井盐、池盐、岩盐等多种。用作调味剂和蔬菜、鱼、肉等防腐剂,并且是工业上的重要化工原料	是重要的钾肥之一,工业上用作制造其他钾的化合物的原料	是木材的防腐剂,在焊接时,用来清除金属表面的氧化物

(4) 盐酸和盐酸盐的檢驗:分两步进行:

(i) 在溶液里加入硝酸銀溶液,产生白色沉淀;

(ii) 加入稀硝酸,白色沉淀不溶解(如果是盐酸,只需第一步就可以了)。

3. 氯的含氧化合物

(1) 次氯酸(HClO):氯气溶解于水,跟水反应生成次氯酸。次氯酸不稳定,容易分解放出氧气,因此有很强的氧化性。氯水的漂白、消毒作用,实际上就是由次氯酸产生的。

(2) 漂白粉:当氯气吸收在糊状消石灰中时,得漂白粉。漂白粉主要是次氯酸鈣 $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ 和氯化鈣 CaCl_2 的混和物。遇酸容易分解放出氯气,它可以用来代替氯气作漂白、消毒之用。

4. 氟、溴、碘

氟和氟的化合物	溴和溴的化合物	碘和碘的化合物
氟(F_2)是一种几乎无色的气体,有剧毒,化学性质和氯气相似,但比氯更活泼	溴(Br_2)是一种深紅色、容易揮发的液体,有恶臭和毒,較难溶于水,但易溶于汽油、苯、 CS_2 等溶剂中。化学性质和氯气相似,但不如氯活泼	碘(I_2)是紫黑色晶体,有升华的性质,难溶于水,易溶于酒精,俗称“碘酒”。碘遇淀粉即显现藍色。碘的化学性质与氯、溴相似,但比溴更不活泼
氟化氢(HF)性质和 HCl 相似,但能腐蝕玻璃	溴化氢(HBr)性质和 HCl 相似,但不如 HCl 稳定,能被濃硫酸氧化生成单质的溴	碘化氢(HI)性质和 HCl 、 HBr 都很相似,但比 HBr 更不稳定,甚至在空气里就能被氧化生成单质的碘

5. 卤族元素 氟、氯、溴、碘是四种性质相似的非金属元素;它們形成一个元素族,称做“卤族”。在卤族元素中,元素的化学活潑性(非金属性)随着元素原子量增大的順序而依次减弱。

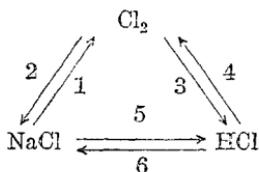
复习題一

1. 随着原子量的增大,氟、氯、溴、碘四种元素的物理性质和化学性质呈现怎样的規律性的变化?

2. 哪些卤族元素能够 (1) 从碘化物的溶液里置换出碘; (2) 从溴化物的溶液里置换出溴; (3) 从氯化物的溶液里置换出氯?

3. 写出下列物质相互轉变的反应的化学方程式,注明每一反应所需要

的条件:



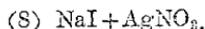
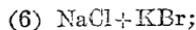
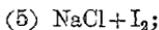
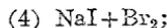
4. 氯化鈉、溴化鈉和碘化鈉都是白色晶体,你怎样区别它們?

[提示: 根据氯、溴、碘三种元素的活动順序来考虑.]

5. 氟化氫、氯化氫、溴化氫和碘化氫在性质上有哪些相似的地方, 又有
哪些不同的地方?

6. 分别写出氟气、氯气、溴、碘跟水反应的化学方程式.

7. 下面各組物质凡能发生反应的, 完成其化学方程式:



8. 使足量的盐酸跟 17.4 克二氧化錳反应, 能制得氯气多少克?

9. 如果已知 HCl 被 MnO_2 氧化后生成的氯气能从碘化鉀水溶液里置
換出 12.7 克碘. 計算會用多少克 HCl 和多少克 MnO_2 .

10. 使足量的硫酸跟 11.7 克氯化鈉反应所生成的氯化氫, 通过 45 克的
10% 氫氧化鈉溶液, 結果得到的溶液对石蕊将呈何反应? 根据計算来回答.

[提示: 先計算出 11.7 克氯化鈉和硫酸反应生成的氯化氫有多少克, 再
計算 45 克的 10% 氫氧化鈉溶液里含有氫氧化鈉多少克.]

第二章 硫, 氧族元素

在前面一章里, 我們学习了卤族元素, 本章我們將学习另一个元素族, 称做氧族元素。氧族元素包括氧、硫、硒、碲四种性质相似的非金属元素。在这四种元素中, 氧在第一册第二章里已經討論过了, 硒和碲是两种比較稀有的元素。因此, 在本章里, 我們着重討論硫元素——单质的硫和硫的化合物。在討論硫的化合物时, 仍按照, 它跟氢的化合物和它跟氧的化合物两个系統来叙述。

§ 2.1 硫

硫的元素符号是 S, 原子量是 32。

硫的物理性质 硫通常称做硫黄, 是一种淡黄色的晶体。在实验室里, 平常我們可以見到两种不同形状的硫: 一种是黄色粉末状的, 称做“硫华”; 另一种是淡黄色棒状的, 称做“硫棒”, 很脆, 容易把它敲成碎块, 或者研成粉末。硫具有八面体形的結晶, 它的外形好象是由两个四面稜錐体的底面合在一起而形成的 (图 2.1)。

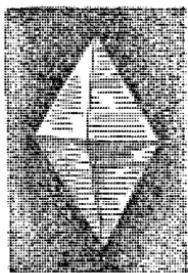


图 2.1 硫的八面体結晶

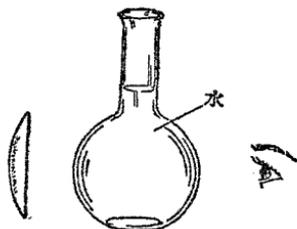


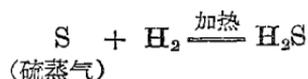
图 2.2 观察硫的晶体

把硫粉溶解在二硫化碳 (CS_2) 液体里, 再把少許这种硫的二硫化碳溶液倒在玻璃上或蒸发皿里, 让溶剂二硫化碳緩慢地蒸发干, 就可看到有許多細小的硫的結晶留存在玻璃上或蒸发皿里。用一个一般的放大鏡就能很清楚地看到硫的八面体的晶形。如果沒有放大鏡, 也可以用一個盛水的圓底燒瓶来观察这些結晶(图 2·2), 它具有同放大鏡相同的效能。

硫在加热时会发生一系列有趣的变化: 在試管里加进硫粉約半管, 加热到 $113^\circ C$ 左右, 硫就熔化成容易流动的深黄色的液体。繼續加热, 熔化的硫就逐漸变得粘稠起来, 顏色也开始变成暗棕色。当加热到 $200\sim 250^\circ C$ 时, 熔硫的粘性最大, 即使把試管倒轉豎直, 也不会流出来。但当繼續加热时, 熔硫又开始从粘稠轉成稀薄, 到 $300^\circ C$ 时, 重又恢复成容易流动的液体。温度升高至 $444.6^\circ C$, 熔硫开始沸騰而产生橙黄色的蒸气。这种蒸气遇冷能不经液态而直接凝成硫的很小的晶形粉末, 凝聚在試管上部的內壁上, 就是硫华。

硫的比重是 2.07 克/厘米³, 約是相同体积的水重量的两倍。它不溶于水, 但容易溶解在二硫化碳里。

硫的化学性质 硫的化学性质在許多方面和氧相似, 只是不如氧活潑。硫也很容易跟氫气、几乎所有的金属(金和鉑除外)以及某些非金属直接化合, 但化合时反应常不如氧那样剧烈。例如硫的蒸气在高温时能跟氫气直接化合生成硫化氫(H_2S) 气体:



但这个反应不象氧气跟氫气化合时那样会发生爆炸, 反应时放出的热量也远比氫、氧化合时为少(生成 1 克分子硫化氫放出 4.8 千卡的热量, 但氧跟氫生成 1 克分子水蒸气时, 要放出 57.8 千卡的热量)。

在燒瓶或試管里加入硫粉, 加热到硫沸騰, 然后通入氫气(图 2·3)。在燒瓶或試管的导管口处就可以嗅到硫化氫所特有的臭味(和腐敗鸡蛋发出来的臭味相似), 如果用一張蘸过鉛盐(例如硝酸鉛)溶液的滤紙放在导管口, 滤紙立

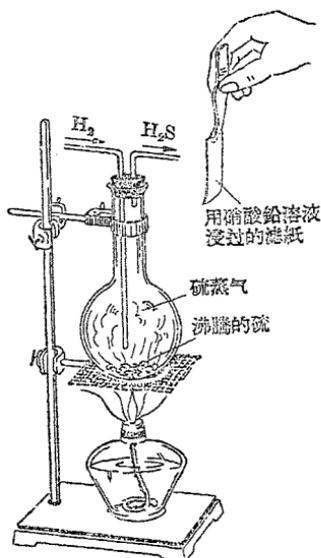
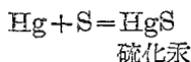
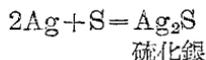


图 2·3 硫的蒸气跟氢气化合
成硫化氢气体

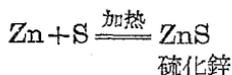
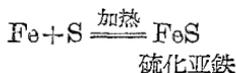
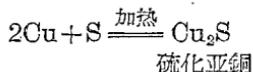
刻变黑(因为生成了黑色的硫化铅的缘故)。

硫跟金属直接化合后生成金属的硫化物(相当于金属跟氧化合后生成的金属氧化物)。例如银和汞在常温时就能跟硫直接化合, 分别生成硫化银和硫化汞, 反应的化学方程式是:



用湿布蘸一些硫粉摩擦银器, 不久, 银器表面就有黑色的硫化银的薄层生成。把潮湿的硫粉和汞一同放在研钵里研磨, 不久, 就变成黑色的硫化汞粉末。

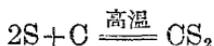
铜、铁、铝、锌等金属, 在加热条件下, 也都能跟硫直接化合, 生成相应的硫化物:



把硫粉和纯净铁粉混和后堆在石棉布上, 另用玻璃棒一根, 预先把它的一端在酒精灯上烧至红热, 然后迅速插入混和粉堆的中心, 在和玻璃棒接触处混和物首先发生反应, 并迅速扩展到整个粉堆, 发火燃烧。混和物在反应后变成块状的黑褐色的硫化亚铁。

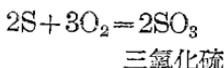
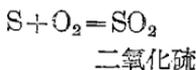
硫也能跟某些非金属象碳、磷、氮等直接化合。例如, 硫跟碳

在高温时能够直接化合生成二硫化碳(这个反应相当于氧跟碳化合生成二氧化碳):



此外,硫还能跟氧相互化合.在讲氧气化学性质(第一册 §2·2)时,已经讲过硫在空气或纯氧里都能燃烧,生成一种无色的、有刺激性的气体,叫做二氧化硫.

硫在空气或纯氧里燃烧时,除生成二氧化硫气体外,同时还有极少量的三氧化硫生成.硫跟氧反应的化学方程式是:



从这两种硫的氧化物的分子式可以看出:在二氧化硫的分子里硫是4价;在三氧化硫的分子里硫是6价,这是硫在一切化合物里的最高化合价.

硫在自然界的存在 硫和氧一样,在自然界里有以游离状态存在(称做天然硫)的,也有以化合状态存在的.

天然硫存在于火山附近及地球上其他各处.我国也有不少地方有天然硫的矿藏.

天然硫大都混在岩石里,埋藏在地下深处.开采硫矿,现在都用一种由三个粗细不同的同心管组成的特种套管,从地面直通至硫的矿层.在外管和中管之间的隔层里通入过热达160°C的水①,当它进到硫层时,就把硫熔化(硫的熔点约113°C),熔融的硫聚集

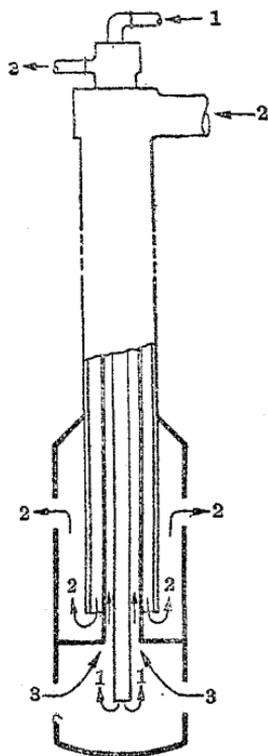


图 2·4 地下采硫的装置

1. 热空气; 2. 过热水蒸气;
3. 熔化的硫

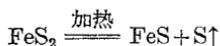
① 水在高压下可以加热到100°C以上,称为“过热的水”.

在外管的下端。再由內管通入壓縮的热空气，使熔融的硫成为泡沫状物质，經由內管和中管之間的道路噴出地面(图 2·4)，流至特設的容器內，逐漸凝固。

自然界里化合态的硫主要存在于各种含硫的矿物中，其中最重要的是金属的硫化物矿，例如：黄铁矿(FeS₂)、黄銅矿(Cu₂S·Fe₂S₃)、方鉛矿(PbS)、辰砂(HgS)等。此外，还存在于各种硫酸盐的矿物中，例如：石膏(CaSO₄·2H₂O)、重晶石(BaSO₄)等。

我国硫化物矿的产地很广，产量也很丰富。一般生产的硫，主要是由黄铁矿制得的。

从黄铁矿制硫的方法是：先把矿石搗碎(黄铁矿很脆，容易搗碎)，放进炉子里加热，并通入有限量的空气，炉子里一部分矿石燃燒时放出的热，使其余的矿石分解，发生如下的反应：



这个反应里产生的硫蒸气，經冷却后，就可制得硫华或硫块。

硫的化合物还常存在于火山噴发出的气体中，也含于某些矿泉中。另外，硫是組成某些蛋白质分子的成分之一，因此，它是动植物生活的必需的元素。在土壤里，通常都含有硫的化合物供植物摄取。

硫的用途 游离态的硫有着十分广泛的用途。硫华可以用来扑灭农业害虫，特别是用于葡萄园和棉田中。例如把硫粉撒在植物上来灭絕葡萄蚜(葡萄园的害虫)以及各种霉菌等。用硫华、生石灰和水熬煮而成的石灰硫黄合剂^①，可以用来防止棉花的害虫紅蜘蛛和棉花的叶斑病等。在橡胶工业中，大量的硫用于橡胶的“硫化”^②。天然的或人造的橡胶經硫化后，质量就大为提高。另外，硫还可以用来制造黑火药、火柴、二硫化碳以及其他許多重要产

① 石灰硫黄合剂的主要成分是多硫化鈣和硫代硫酸鈣。

② 生橡胶在温度較高时会发粘，温度較低时又会变脆。在生橡胶里加入硫粉，并再加热(这个过程叫做“硫化”)，生橡胶就变为不受温度变化影响的有弹性的熟橡胶(見第四册 § 5·2)。

品。硫也可以用来制造硫酸。在医药上，硫主要用来做杀灭疥虫的软膏(称做“硫黄软膏”)。

习 题 2·1

1. 在实验室里,怎样通过简单的方法(不用任何试剂),来证明一种淡黄色的粉末是硫?

2. 写出下列各组反应的化学方程式,注明反应发生的条件和发生时的现象:

(1) 硫跟氢化合, (2) 硫跟碳化合, (3) 硫跟锌化合,
 氧跟氢化合; 氧跟碳化合; 氧跟锌化合。

3. 硫在自然界里存在的状态怎样?

4. 说出硫的最主要的用途三种。

5. 使 4 克硫跟 8 克铁粉相互反应:

(1) 反应后剩下了哪种物质? 剩下多少克?

(2) 反应后生成了什么物质? 重多少克?

§ 2·2 硫跟氢的化合物: 硫化氢, 氢硫酸

前节讲过,硫跟氢直接化合后生成的化合物是**硫化氢**,它的分子式是 H_2S 。在硫化氢分子里,硫的化合价是 2 价。

自然界里也有硫化氢存在。在火山喷出的气体里,常含有硫化氢气体,某些矿泉里溶解有少量的硫化氢,这种泉水能够治疗皮肤病^①。

因为硫是构成动植物体内蛋白质的重要成分之一,当动植物的残骸腐烂时,蛋白质分解,其中的硫就跟氢变成硫化氢气体放出。鸡蛋腐败时发出的臭味,就是鸡蛋蛋白质分解时生成的硫化氢的气味。

硫化氢的物理性质 硫化氢是无色气体,有特殊的腐卵的臭味。比空气略重些,和相同条件下同体积空气的重量比是 1.172。

^① 溶有硫化氢的矿泉,受到空气的氧化,能够产生一种硫的胶体,它具有杀菌的作用。

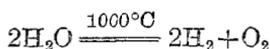
硫化氫能够溶解于水，它在水中的溶解度和氯气相近：在20°C时，1体积的水大約能够溶解2.4体积的硫化氫气体。硫化氫的水溶液具有强烈的硫化氫臭味。

硫化氫有毒。人如果吸入了混有硫化氫气体的空气，开始时会感到头痛、头晕和噁心。以后，人的嗅觉器官会因中毒而麻痹，这时就不再感到它的臭味，但这正是中毒的象征，如果不即采取适当措施，会继续中毒而有生命危险。因此，在实验室里用硫化氫做各种试验时，要特别注意室内的通风，一般都要求在通风橱里进行。

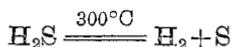
新鲜空气和微量氯气能够解除硫化氫的毒害作用。如果为了这个目的而需要微量氯气时，可以在小烧杯里放入少量高锰酸钾，再滴入几滴浓盐酸，立刻就有氯气放出。由于氯气本身也有毒性，因此在用氯气来解硫化氫的毒时，只能用极少量的氯气，一般只要空气里能够嗅出微弱的氯气的气味就可以了。

硫化氫的化学性质

1. 不稳定性 硫化氫和相应的氧的氢化物——水来比较，显得很不稳定。我们知道，水是一种相当稳定的化合物，只有加热到1000°C以上时，才开始分解：



但硫化氫只要受热到300°C以上时，就会分解成硫和氯气：



硫化氫不如水稳定这一实验事实，说明了硫的化学性质不如氧活泼。

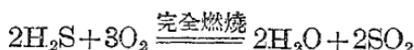
2. 跟氧的反应 硫化氫是一种可以燃烧的气体，它在空气里燃烧时发出淡蓝色的火焰。如果空气的供给不充分，硫化氫不完全燃烧时生成水和硫，反应的化学方程式是：



在硫化氢发生器的导管口处燃点硫化氢气体，管口即有微弱的淡蓝色火焰，用一只冷的瓷皿，使皿底靠近硫化氢的火焰(图 2·5)，这样，由于得不到充分的空气，硫化氢只能进行不完全燃烧，不久，皿底就会附有黄色的硫的薄层。

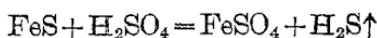
从上面的化学方程式可以看出，在这个反应里，单质的氧置换了硫化氢分子里的硫。这也说明了氧的化学性质比硫活泼。

当硫化氢充分燃烧时，有二氧化硫气体产生：



这很容易从二氧化硫气体的特殊刺激性气味辨认出来。如果在硫化氢火焰上方，悬置一张沾过水的蓝色石蕊试纸，很快就会变成红色。这是因为硫化氢燃烧后产生的二氧化硫，跟试纸上的水反应后生成亚硫酸(H_2SO_3)的缘故。

硫化氢的实验室制法 在实验室里，硫化氢是由硫化亚铁(FeS，一种黑色质脆的固体)跟稀酸(稀盐酸或稀硫酸)发生复分解反应而产生的。反应的化学方程式是：



这个反应所用的试剂，一种是固体的碎块(硫化亚铁)，另一种是液体(稀酸)，反应时又不需要加热，因此，可以用启普发生器来制取硫化氢气体(图 2·6)。

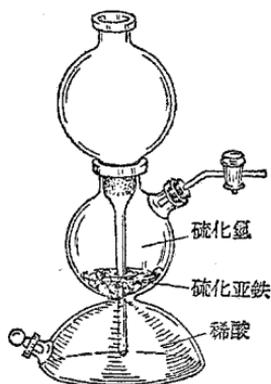


图 2·6 用启普发生器制取硫化氢气体

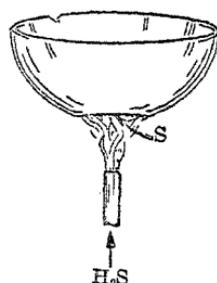
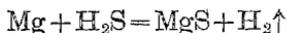


图 2·5 硫化氢不完全燃烧时产生硫

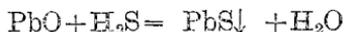
氢硫酸和氢硫酸盐(硫化物) 硫化氢的水溶液呈酸性，能使蓝色的石蕊试纸变红。它是一种无氧酸，按照无氧酸的命名原则，它应该叫做**氢硫酸**。

氢硫酸是一种弱酸，酸性要比前一章里讲到的氢氯酸(盐酸)弱得多。例如金属镁能跟氢硫酸发生置换反应放出氢气：

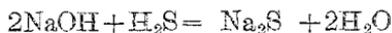


但这个反应比起镁跟盐酸的反应来要慢得多。

氢硫酸具有酸的一切通性，它能够跟各种碱性氧化物、碱类和盐类发生反应生成氢硫酸的盐(即硫化物)。例如：



硫化铅
(黑色)



硫化钠
(溶解于水)



硫化镉
(黄色)

上面这些反应里生成的硫化铅、硫化钠、硫化镉等都是氢硫酸的盐，称做**金属硫化物**。

各种不同的金属硫化物具有不同的溶解性：只有少数金属硫化物能够溶解于水；大多数金属硫化物都不溶于水。但其中有一部分能够溶解于稀盐酸中，另一部分则在稀盐酸中也不溶解。

各种不溶性的金属硫化物常显现出不同的颜色。

表 2.1 列出了一些金属硫化物的溶解性和颜色。

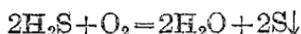
根据氢硫酸跟某种盐在溶液中反应后生成的金属硫化物的溶解性和颜色，可以初步判断出它是那一种金属的盐。例如，在某种盐溶液里加入氢硫酸的水溶液(或通入硫化氢)，如果生成黄色沉淀，就可断定这种盐是镉盐；如果生成黑色沉淀，加入稀盐酸，这种黑色沉淀仍不溶解，那末它可能是铅盐或者铜盐或者汞盐；如果没有沉淀生成，那应该是钠盐或钾盐。

氢硫酸除了具有酸的一般通性以外，还有它本身的特性：第一，氢硫酸是一种极易挥发的酸。即使在常温时，氢硫酸的水溶液

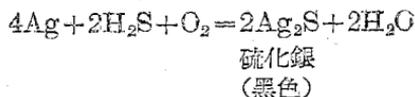
表 2·1 几种金属硫化物的溶解性和颜色

金属硫化物	分子式	溶解性	颜色
硫化钠 硫化钾	Na ₂ S K ₂ S	能溶于水	无 色 无 色
硫化亚铁 硫化锌 硫化锰	FeS ZnS MnS	不溶于水但能溶于 稀盐酸中	黑 褐 色 白 色 浅 红 色
硫化镉 硫化铅 硫化锑 硫化铜 硫化汞	CdS PbS Sb ₂ S ₃ CuS HgS	不溶于水也不溶于 稀盐酸中	黄 色 黑 色 橙 红 色 黑 色 黑 色

就具有浓烈的硫化氢臭味；如果加热，溶解在水里的硫化氢更易挥发逸出。因此，我们不可能用蒸浓氢硫酸水溶液的方法来制得纯的氢硫酸。在实验室里，我们只能制得比较稀的氢硫酸水溶液。第二，氢硫酸易被氧化。氢硫酸的水溶液在空气里搁置一些时候，就能被空气里的氧气所氧化，析出很细很细的硫，悬浮在水溶液里，使溶液变成浑浊。这个反应的化学方程式是：



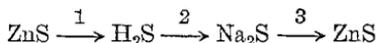
由于这个缘故，氢硫酸的水溶液是很难保存的。实验室里要用氢硫酸时，总是临时新制的。第三，在有氧气存在的条件下，氢硫酸的水溶液能够跟铜、银以及若干种其他化学性质不太活动的金属发生反应（注意，不是简单的置换反应），生成相应的金属硫化物。例如：



银器在空气里放置日久，由于空气里常混有微量的硫化氢气体（当然空气里还存在着氧气和少量的水蒸气），银器表面会发暗而失去光泽。

习 题 2·2

1. 硫化氢有哪些重要的物理性质?
2. 分别写出硫化氢在空气充足和不充足时燃烧的化学方程式。
3. 为什么硫化氢的水溶液静置一些时候会变浑浊?
4. 怎样用硫、盐酸、铁三种物质为原料制取硫化氢? 写出反应的化学方程式。
5. 为什么鸡蛋以及许多动植物残骸腐败时都会发生硫化氢气体?
6. 怎样利用硫化氢来区别钠盐、铜盐、铁盐和镉盐的溶液?
7. 怎样实现下列变化, 写出各个反应的化学方程式:



8. 在 ZnSO_4 溶液里通入 H_2S , 一般得不到白色的 ZnS 沉淀。但如果在 ZnSO_4 溶液里加入 Na_2S 溶液, 立刻就有 ZnS 沉淀生成。为什么?

[提示: ZnS 能够溶解于酸中.]

9. 在硝酸铅溶液中通入多量的硫化氢, 结果生成 1.195 克的硫化铅 (PbS) 沉淀。反应前溶液中含有多少克硝酸铅?
10. 在含有 10 克 NaOH 的溶液中通入硫化氢, 如果生成的盐是酸式盐 (NaHS) 时, 吸收了多少克分子的 H_2S ? 是正盐 (Na_2S) 时, 吸收了多少克分子的 H_2S ?

§ 2·3 硫的氧化物

在讲硫的化学性质时, 我们知道硫能跟氧气直接化合生成二氧化硫和三氧化硫两种硫的氧化物。这两种硫的氧化物都是酸性氧化物, 它们是相应的含氧酸(亚硫酸和硫酸)的酐。

二氧化硫(亚硫酸酐)和亚硫酸 二氧化硫的分子式是 SO_2 , 它相应的水化物是亚硫酸, 分子式是 H_2SO_3 。

1. 二氧化硫的物理性质 二氧化硫是无色的气体, 具有令人咳嗽的特殊的刺激性气味。在家庭里, 有时为了杀灭某种细菌, 在屋内熏烧硫黄时, 就能闻到这种气味。

二氧化硫有毒, 它对粘膜有强烈的刺激作用。因此, 在做有关

二氧化硫的試驗时,應該特別注意通风。

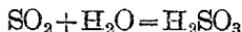
二氧化硫比空气重,和相同条件下同体积空气的重量比是 2.2.

二氧化硫容易溶解于水,在通常情况下,1 体积水大概能够溶解 40 体积的二氧化硫气体。

二氧化硫是最容易液化的气体之一,利用一般的致冷剂(冰和食盐的混和物),或者在平常温度下,把压强增加到 3~5 个大气压,就能把它冷凝成液体。液态二氧化硫的沸点是 -10°C 。

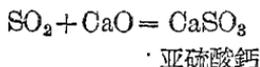
2. 二氧化硫的化学性质 二氧化硫是一种酸性氧化物,它具有酸性氧化物的一般通性。例如:

(1) 能跟水反应生成相应的酸(亚硫酸):

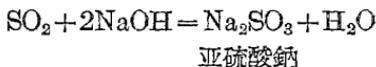


因此,二氧化硫又称**亚硫酸**。

(2) 能跟碱性氧化物化合生成盐(亚硫酸盐),例如:



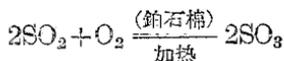
(3) 能跟碱反应生成盐(亚硫酸盐)和水,例如:



二氧化硫除具有上述的一般酸性氧化物的通性以外,还具有它自己的特性:

(1) 在二氧化硫分子里硫的化合价是 4 价,这还不是硫的最高化合价,因此,二氧化硫在一定条件下,还能跟更多的氧化合。二氧化硫在有催化剂(铂石棉^①等)存在时,在适当的高温下能够被空气里的氧气氧化,生成三氧化硫。反应的化学方程式是:

① 铂石棉就是表面上附有許多极細铂粉的石棉。把石棉在铂氯酸(H_2PtCl_6)的稀溶液里浸透,然后把它放在火焰上灼烧,铂氯酸受热分解,生成很細很細的铂粉,附着在石棉的表面上。由于铂分散很細,因此它的表面积很大,催化作用比普通的铂粉要强得多。



(2) 二氧化硫对某些有色的有机物质有漂白作用。如果在燃



图 2·7 用二氧化硫漂白有色的花

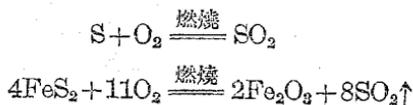
烧硫黄的玻璃钟罩里放置用水浸湿过的红色鲜花(图 2·7), 可以看到花的红色渐渐变淡。二氧化硫漂白物质的化学反应和上一章所讲的氯气的漂白作用完全不同。前面讲过, 氯气的漂白作用是由于氯气跟水反应后生成的次氯酸把色素氧化, 变成无色物质。二氧化硫不能氧化色素, 但它能和色素结合生成无色的化合物, 由于这种无色化合物不是十分

稳定的, 经过一些时候它又能重新分解。因此, 用二氧化硫漂白的物质, 例如, 象牙、草帽绳、丝等, 日久会重新变黄。

3. 二氧化硫的用途 二氧化硫有着广泛的用途。二氧化硫氧化后生成的三氧化硫, 是制造最重要的化工产品——硫酸的原料。二氧化硫可以用作杀灭许多微生物的药剂。潮湿的谷仓、地下室、地窖、发酵桶等可用燃烧硫黄来熏杀霉菌。二氧化硫可以代替氯气用来漂白毛、丝、草帽绳等, 因为这些物质如果用氯气来漂白, 它们的纤维容易受到伤害。

利用二氧化硫容易液化的性质, 可以用于某种机械冷却器(例如电冰箱)。先用压气机增加压强, 使二氧化硫气体液化, 然后让它膨胀蒸发。液态二氧化硫在蒸发时要吸收大量的热, 使周围空气的温度急剧下降。

4. 二氧化硫的制法 在工业上, 二氧化硫主要是由燃烧硫或黄铁矿(FeS_2)而产生的。反应的化学方程式是:



黄铁矿燃烧生成二氧化硫的化学方程式的平衡,可按以下步骤进行:

第一步,把反应物和生成物的分子式分写在方程式的两边,即



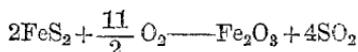
第二步,先平衡方程式两边的铁原子数,右边有 2 个铁原子,左边只有 1 个铁原子,因此在左边分子式 FeS_2 前面添一系数“2”,得



第三步,再平衡方程式两边的硫原子数,左边共有 4 个硫原子,右边只有 1 个硫原子,因此在右边分子式 SO_2 前面添一系数“4”,得



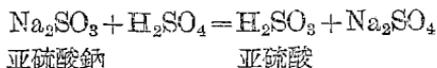
第四步,再平衡方程式两边的氧原子数,右边共有 11 个氧原子,左边只有 2 个氧原子,因此在左边分子式 O_2 前面添一系数“ $\frac{11}{2}$ ”,得



第五步,把各物质的系数都乘以 2,以消除 O_2 前面的分数,并在方程式两边划上等号,并注明反应条件,得



在实验室里,二氧化硫通常用亚硫酸的分解反应来制取。但是亚硫酸是一种极不稳定的酸,实验室里没有现成的亚硫酸,必须临时制备。因此,要制取二氧化硫,先要制得亚硫酸(象实验室里制取二氧化碳时先要制得碳酸一样)。亚硫酸可以利用亚硫酸盐(通常用亚硫酸钠)跟酸(通常用稀硫酸或稀盐酸)的复分解反应制得,这个反应在常温下就能进行。例如,



生成的亚硫酸,立即分解生成二氧化硫和水:



把这两个反应相加,总的反应是:



实验室里制二氧化硫的装置如图 2·8 所示。在蒸馏烧瓶(有

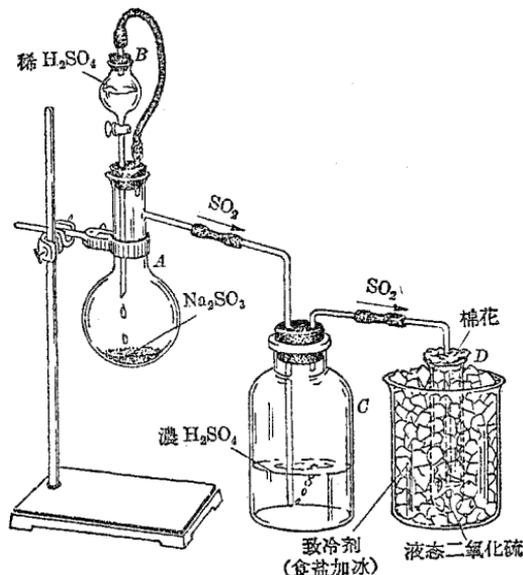


图 2·8 实验室制二氧化硫的装置

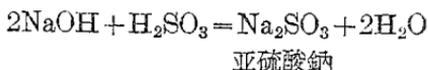
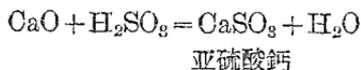
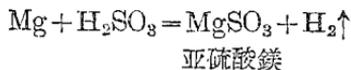
支管的) *A* 里放入亚硫酸钠粉末(亚硫酸钠是一种白色粉末), 由分液漏斗 *B* 逐滴滴入稀硫酸, 烧瓶里立即有二氧化硫气体产生。为了使生成的二氧化硫干燥, 先把它通过盛有浓硫酸的 *C* 瓶(浓硫酸有强烈的吸收水蒸气的性质, 因此能干燥气体), 再把这干燥的二氧化硫气体导入浸在致冷剂(冰和食盐的混和物)里的试管 *D* 里。几分钟后, 可以在试管里收集到少量液态的二氧化硫。如果把试管取出, 用手握住底部, 试管里的液态二氧化硫由于受到手心的热, 就立刻沸腾而气化。

5. 亚硫酸 二氧化硫溶解于水, 跟水反应生成亚硫酸。因为亚硫酸很不稳定, 容易分解重新放出二氧化硫。因此, 我们只能制得很稀的亚硫酸的水溶液(和第一册 § 3·4, § 3·5 所讲的碳酸一样)。

亚硫酸具有显著的酸性, 它虽弱于盐酸、硫酸和硝酸等强酸, 但强于碳酸、氢硫酸、醋酸等弱酸, 因此可以说它是一种中等强度

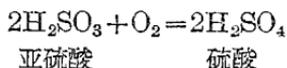
的酸。

亚硫酸具有酸的一般通性(参看第一册第五章 § 5·4)。例如:

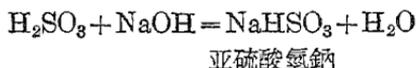


由于亚硫酸的不稳定性,它跟其他盐类的反应一般不易发生。

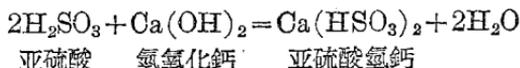
亚硫酸的特性是容易被氧化。把亚硫酸放在敞口容器里,慢慢地被空气里的氧气氧化而成硫酸:



6. 亚硫酸盐 亚硫酸是二价酸,因此,它可以生成正盐,也可以生成酸式盐。例如,当亚硫酸跟过量的氢氧化钠反应时,生成正盐(Na_2SO_3);氢氧化钠用量不足时,生成酸式盐(NaHSO_3):



过量的亚硫酸跟消石灰反应(或把二氧化硫气体通入氢氧化钙),生成亚硫酸氢钙 $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2]$:



亚硫酸氢钙能够溶解木材里的胶状物质(称做“木素”)。因此在造纸工业上,用亚硫酸氢钙和切成小片的木材共煮,可得比较纯粹的纤维素。

亚硫酸钠和草酸(一种有机酸,它的分子式是 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,是一种白色结晶)的混和物在干燥时不起反应,遇水能缓慢地放出二氧化硫,可以用来漂白草帽等。

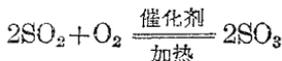
习 题 2·3(1)

1. 用化学方程式表示出三种制取二氧化硫的不同方法。
2. 为什么制取硫化氢时可以用启普发生器, 而制取二氧化硫时则不能? 为什么集取硫化氢和二氧化硫气体时都要用下方排空气法?
3. 比较二氧化硫和氯气的漂白作用。
4. 为什么不能用蒸发亚硫酸溶液的方法来制取无水的纯亚硫酸?
5. 在标准状况下, 1升二氧化硫是1升二氧化碳重量的多少倍?
[提示: 根据气体克分子体积定义可知, 在标准状况下(或其他任何相同的状况下), 1升二氧化硫和1升二氧化碳的重量比等于它们分子量的比。]
6. 蒸发1毫升的液态二氧化硫(重1.49克), 可以得到二氧化硫气体多少升(假设在标准状况下)?

三氧化硫(硫酐) 三氧化硫的分子式是 SO_3 , 它是硫酸的酸酐, 叫做硫酐。把浓硫酸加热到它的沸点(338°C), 有一部分硫酸分解, 放出一团团的白烟, 就是三氧化硫:



1. 三氧化硫的制法 实验室里主要是用二氧化硫跟氧气化合来制取三氧化硫。这个反应前面已经讲过, 它要在适当高温(450°C)和催化剂的催化作用下才能顺利地进行:



最有效的催化剂是铂石棉, 此外, 常用的催化剂还有五氧化二钒(V_2O_5)、氧化铬(Cr_2O_3)和氧化铁(Fe_2O_3)等。

图2·9是实验室制取三氧化硫的装置。二氧化硫和氧气先通过浓硫酸使之干燥, 然后经过硬质玻璃管A, 在那里放有灼热的铂石棉(或氧化铬), 反应后生成的三氧化硫收集在用致冷剂(食盐和冰的混合物)冷却的试管中。不久, 试管里就积有少量三氧化硫的白色晶体。

2. 三氧化硫的性质 三氧化硫是白色丝状晶体, 熔点

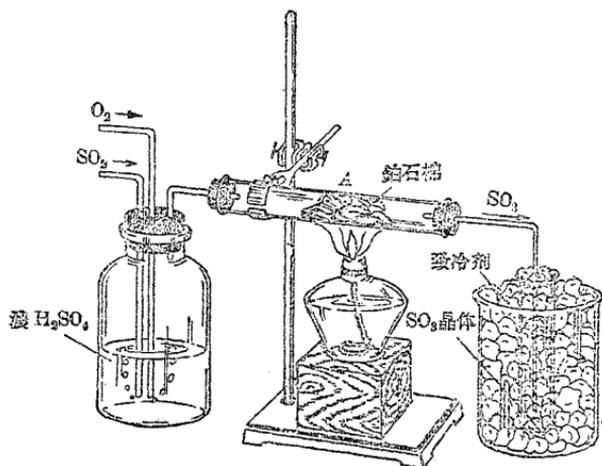


图 2-9 实验室制取三氧化硫的装置

16.8°C, 极易挥发, 它的蒸气在空气里会强烈“发烟”, 产生的白雾就是三氧化硫溶解于空气里的水蒸气所生成的微细的硫酸珠滴(酸雾)。在实验室里, 三氧化硫常保存在封口的玻璃瓶中, 因为它的蒸气对软木塞和橡皮塞都有破坏作用。

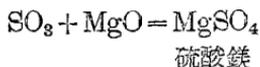
三氧化硫具有酸性氧化物的一般通性:

(1) 跟水反应生成硫酸:



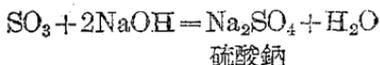
这个反应进行十分剧烈, 同时放出大量的热。

(2) 跟碱性氧化物化合生成硫酸盐, 例如:



这个反应进行时也有大量的热放出, 有时还能使反应物发红发光。

(3) 跟碱类反应生成硫酸盐和水, 例如:



习 题 2·3(2)

1. 怎样从二氧化硫制取三氧化硫?

2. 二氧化硫和三氧化硫都是酸酐，它們跟碱类、碱性氧化物等反应后的生成物有什么不同？

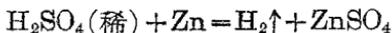
§ 2.4 硫酸和硫酸盐

硫酸的性质 在第一册第五章里，我們对硫酸的性质已經作了初步的介紹。純硫酸是一种无色粘稠油状液体，几乎比水重一倍。它能够以任何的比和水混和，同时产生大量的热。硫酸是一种不挥发酸，打开盛貯硫酸的瓶盖，不会冒“烟”，也聞不到什么气味。它的沸点是 338°C ，比盐酸、硝酸等都高得多。

市售的濃硫酸通常濃度是 98%，它的比重是 1.84。

下面我們比較詳細地来研究一下硫酸的化学性质。

硫酸是一种典型的强酸，它具有酸的一切通性。例如，它能使藍色石蕊試紙变紅；能跟活泼金属[即金属活动順序表(第一册，第 205 頁)里排在氢以前的金属]发生置换反应，放出氢气。例如，



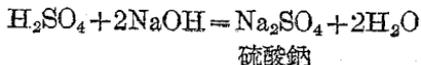
金属活动順序表里氢以后的金属，是不能置换硫酸分子里的氢原子的，虽然其中有些金属(例如銅)在一定条件下，也能溶解在濃硫酸里，但所发生的反应并不是置换反应，这个反应在下面还将詳細討論。

硫酸也能跟碱性氧化物反应生成盐(硫酸盐)和水。例如，

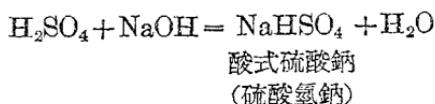


硫酸也能跟碱类发生中和反应。由于硫酸是二价酸，当所用碱的量不同时，它可以生成正盐或酸式盐。例如，

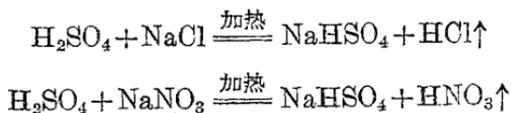
1 克分子硫酸跟 2 克分子氢氧化鈉反应时生成正盐：



1 克分子硫酸跟 1 克分子氢氧化钠反应时生成酸式盐^①：



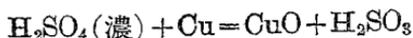
最后，硫酸也能跟其他酸的盐类发生复分解反应，生成新酸和新盐。由于硫酸的不挥发性，这个反应广泛地被用来制造其他酸类。例如，



硫酸除了具有上述这些酸的通性以外，浓硫酸还有許多特殊的性质，这些性质不仅和其他酸类不同，而且和稀硫酸也不相同。主要是：

1. 浓硫酸具有很强的氧化性 上面讲到某些不活泼的金属（例如铜）不能从稀硫酸里置换出氢，但当跟浓硫酸共热时，却能发生化学反应，使金属溶解在浓硫酸里。但这个反应并不放出氢气，它是由浓硫酸的强烈的氧化性而发生的。

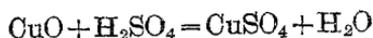
浓硫酸跟铜反应时，首先是浓硫酸把铜氧化成氧化铜，而自己则被还原成亚硫酸：



我們知道，亚硫酸是极不稳定的，生成后立刻分解成二氧化硫和水：



另外，铜被氧化生成的氧化铜是一种碱性氧化物，它能跟多余的硫酸发生复分解反应，生成硫酸铜和水：



这样，铜就溶解在浓硫酸里了^②。

① 很显然，如果所用 NaOH 超过 2 克分子，就只能生成正盐；如果少于 1 克分子，就只能生成酸式盐。

② 稀硫酸没有氧化性，因此，稀硫酸和铜是没有反应的。

把上面这些反应的化学方程式合并起来，就可看到濃硫酸跟銅反应总的化学方程式是：

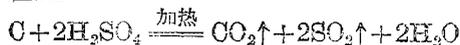


把这个反应和活泼金属（例如 Zn）跟稀硫酸发生的置换反应相比较，就可看出它們之間存在着本质的不同。前者反应的最后，虽然也生成金属盐类，但它放出的气体不是氢气而是二氧化硫，同时还有水生成。

濃硫酸跟銅的反应是一个氧化-还原反应，在这个反应里，濃硫酸是氧化剂，它把銅氧化成氧化銅（后来又跟多余的硫酸反应生成硫酸銅和水）；銅是还原剂，它把硫酸还原成亚硫酸（随即分解成二氧化硫和水）。

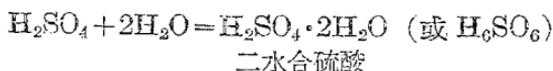
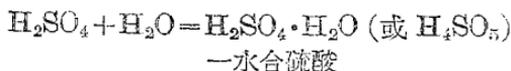
由于濃硫酸具有强烈的氧化性，我們可以用鉄器来盛貯它。当鉄和濃硫酸接触时，它的表面立刻被濃硫酸氧化成一种組成比較复杂的鉄的氧化物，这种鉄的氧化物不能溶解在濃硫酸里，它在金属表面上形成一层非常致密的薄膜，保护住内部金属不再受酸的作用。金属跟酸反应后，在表面上形成具有保护性的薄膜的作用，称做金属的“鈍化”（注意，鉄器不能用来盛貯稀硫酸，为什么？）。

濃硫酸也能跟某些非金属发生类似的氧化-还原反应。例如把木炭粉和濃硫酸放在試管里加热时，木炭就被濃硫酸氧化成二氧化碳，同时，硫酸則被木炭还原成亚硫酸（随即分解成二氧化硫和水），总的反应是：



2. 濃硫酸跟水的反应 濃硫酸溶解于水时，会放出大量的热。在第一册 § 5.4 里，我們曾着重指出，在稀釋濃硫酸时，一定要把濃硫酸慢慢地沿着容器的壁注入水里，注入时还須不断加以搅动；千万不要把水注入濃硫酸里。 否則，就可能会有硫酸飞溅出来，沾到皮肤或眼睛上，造成严重的伤害事故。

濃硫酸溶解于水放出大量的热这一事实，說明了濃硫酸的溶解过程，并不是一个简单的物理过程，而是同时包含有硫酸跟水之間发生的化学反应，这种反应可以用下面的化学方程式表示：



这些反应发生时，都有大量的热放出，这就是濃硫酸溶解时发热的原因。反应后生成的化合物，叫做硫酸水合物，在硫酸溶液里，这些水合物都是实际存在着的。

濃硫酸跟水的化合能力十分强烈，不跟硫酸起反应的气体，在通过盛濃硫酸的洗气瓶(图 2·10)后，其中含有的水蒸气就被濃硫酸所吸收，因而使气体变得干燥。

濃硫酸也能吸收空气里的水蒸气，因此，濃硫酸常用在干燥器里。

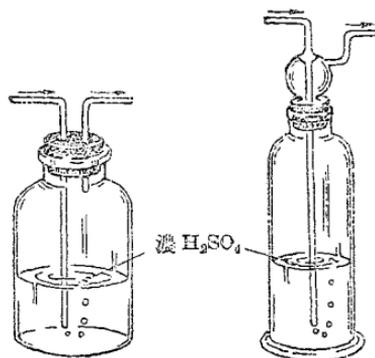
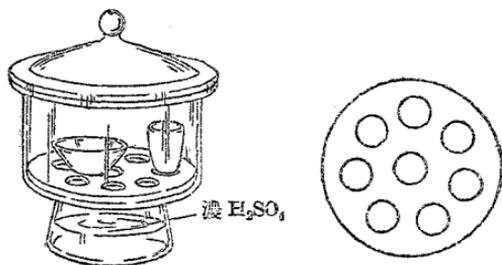


图 2·10 两种不同形式的洗气瓶

干燥器是一个有盖的玻璃缸。在干燥器的下部装有濃硫酸或其他干燥剂如无水氯化鈣等(图 2·11(a))，硫酸上面擱置一块有許多圓孔的瓷制的隔板(图 2·11(b))。要干燥的物质先放在坩埚或蒸发皿里，然后再把坩埚或蒸



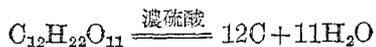
(a) 干燥器外形

(b) 瓷制的隔板

图 2·11 干燥器

发皿放在隔板上，盖紧缸盖。玻璃缸里的空气，因它所含的水蒸气被浓硫酸所吸收而变得十分干燥，这样，就能使坩埚或蒸发皿里的物质一直保持干燥。

3. 浓硫酸对有机物的脱水作用 有些有机化合物(例如纤维素、糖、淀粉等,在第四册要详细讨论)是由碳、氢、氧三种元素组成的。这类有机化合物遇浓硫酸时,成分里的氢、氧两元素按照水的组成(即按照2个原子氢和1个原子氧的比)被浓硫酸吸收掉。这种作用,叫做有机物的**脱水作用**。有机物经脱水后就变成炭(因为这时它成分里只剩下碳一种元素了),我们称这种作用为“**碳化**”。例如,在蔗糖(它的分子式是 $C_{12}H_{22}O_{11}$)里加入浓硫酸,不久,蔗糖被浓硫酸脱水而变成焦黑色的炭,反应的化学方程式是:



浓硫酸对有机物的脱水作用,还可以从下面的实验清楚地观察到。先用稀硫酸在普通的纸(它大部分是由纤维素组成的)上写好字,然后在酒精灯火焰的上方(要隔开相当距离)慢慢烘干。这时,稀硫酸由于水分蒸发而逐渐浓缩,变成浓硫酸,纸上写字的地方因碳化而变成焦黑,原来写的字迹就清楚地显现出来(图2·12)。

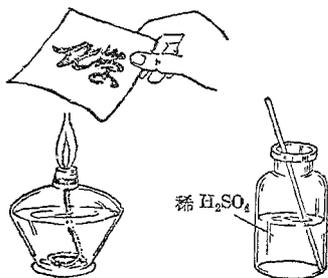


图 2·12 用硫酸使纸焦化

由于浓硫酸对有机物的强烈的脱水作用,如果皮肤上不慎沾着了浓硫酸,就会引起严重的烫伤。所以,应该尽快地用大量的水或稀的碳酸氢钠($NaHCO_3$)溶液来冲洗。

浓硫酸溅在衣服上,也会使织物碳化而变成许多小孔。有时在衣服上溅着了稀硫酸,当时并不察觉到,但当干了时,由于水分的蒸发,衣服上的硫酸变浓,也会产生许多小孔。因此在使用硫酸(即使是稀硫酸)时,必须十分小心。

硫酸的用途 硫酸是基本化学工业中最重要的产品之一,它

有着极为广泛的用途。

硫酸的各种用途,和它的性质是密切相联系的。

硫酸是工业用酸中最廉价的一种,它的酸性很强,但挥发性很小。利用硫酸跟金属或金属氧化物的反应,可以制造许多有实用价值的硫酸盐。例如,硫酸铜、硫酸锌、硫酸亚铁等。

在金属加工和金属制品进行电镀以前,常用硫酸来清除金属表面的氧化物。

利用硫酸的不挥发性,可以从它制得许多其他的酸。例如 § 1.4 讲到用硫酸跟食盐反应可以制得盐酸; § 1.8 讲到用硫酸跟萤石(氟化钙)反应可以制得氢氟酸; § 2.2 讲到用硫酸跟硫化亚铁反应可以制得氢硫酸等。

硫酸是制造化学肥料的重要原料之一,它能够使不溶性的天然磷灰石转变成成为容易被植物吸收的过磷酸钙(一种重要的磷肥,详见 § 5.10);它还用来吸收氨(NH_3)或跟氨水反应(详见 § 5.2)以制造硫酸铵(一种重要的氮肥,商业上称做“肥田粉”)。每年用在生产化学肥料上的硫酸,数量是十分巨大的。

硫酸具有强烈的吸水性,在实验室里和工业上常利用它来干燥气体。在制造炸药、赛璐珞、染料等时,要用浓硫酸做脱水剂,去化学反应过程里生成的水,使反应顺利地進行。

浓硫酸具有强氧化性,它对有机物质有破坏作用。浓硫酸跟油类里的有机杂质反应后,生成不溶于油也不溶于硫酸的物质,因此,浓硫酸可以用来精炼石油和植物油。

另外,在制糖、制革以及其他许多工业中,也都需要用到硫酸。

硫酸的用途是这样广泛,因此,在基本化学工业中,它是居首要地位的。

硫酸盐 硫酸盐除硫酸钡、硫酸铅外都能溶解于水(硫酸钙和硫酸银微溶于水,参看第一册第五章附表 1),硫酸盐的用途很广,下面我们介绍几种重要的硫酸盐的用途:

1. 硫酸鈉 商业上称做芒硝，带有10个分子的結晶水： $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，在医药上用作泻药。无水的硫酸鈉大量用在玻璃工业上。

2. 硫酸鎂 商业上称做泻盐或苦盐，带有7个分子的結晶水： $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，主要也是在医药上用作泻药。

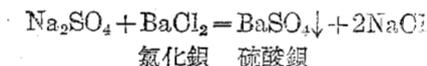
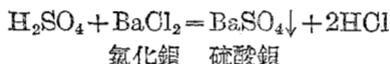
3. 矾 許多金属如銅、鉄、鋅等的含有結晶水的硫酸盐称为矾：

(1) 胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)：是藍色晶体。农业上用它来扑灭各种害虫^①；木材在硫酸銅溶液里浸过后可以防止腐烂；在工业上用它提炼純銅、鍍銅以及制造各种銅的化合物。

(2) 綠矾($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)：是淡綠色結晶。在农业上也用来扑灭害虫^②；它也用于木材防腐；在工业上用来制造藍黑墨水、普魯士藍(一种藍色顏料，用于制造油漆)等。

(3) 皓矾($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)：是无色晶体。在工业上也用于木材防腐，制造白色顏料(例如鋅白即氧化鋅)等，在医药上用以配制眼药水。

硫酸和硫酸盐的檢驗法 檢驗溶液里的硫酸或硫酸盐，也要分两步进行：第一步在溶液中加入氯化鋇(或硝酸鋇)溶液，如果溶液里有硫酸或硫酸盐存在，立刻就会有白色的硫酸鋇沉淀产生。例如：

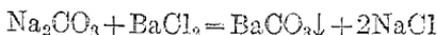


但是，某些可溶性盐类(例如碳酸盐、亚硫酸盐等)的溶液在加入氯化鋇溶液时，也会有白色沉淀(碳酸鋇、亚硫酸鋇)生成。

① 用硫酸銅、生石灰和水配制成的波尔多液，可以防止棉花的叶斑病和叶跳虫等。

② 主要用来防治果园中的病虫害。

例如：



因此，要确定溶液里存在着的是否硫酸盐，还必须进行第二步检验。

第二步检验是在生成沉淀的液体里加入稀盐酸或稀硝酸。因为硫酸钡不仅不溶于水，而且不溶于稀酸中，但碳酸钡、亚硫酸钡在加入稀酸时，白色沉淀立刻溶解：



因此，当加入稀酸后，如果白色沉淀不溶解，就能证明溶液里确实存在着硫酸盐（如果被检验的物质是硫酸，那就只要进行第一步就可以了，因为在第一步反应中，本身就有稀酸的生成，所以不必再加进稀盐酸或稀硝酸以试验生成的沉淀是否溶解）。

习 题 2·4

1. 从硫酸的分子式(H_2SO_4)计算硫酸里各元素的百分组成。
2. 怎样检验瓶中的硫酸是浓硫酸还是稀硫酸？
3. 为什么只能用浓硫酸来制造盐酸，而不能用盐酸来制造硫酸？
4. 把火柴梗在浓硫酸里浸过后取出，会有什么现象发生？试解释之。
5. 用同样重量的锌跟稀硫酸反应或跟稀盐酸反应，如果所取两种酸的重量相同，问生成的氢气哪个比较多？不经计算来回答这个问题。

[提示，比较锌跟硫酸，锌跟盐酸反应的化学方程式。]

6. 用两种不同的方法来区别亚硫酸的溶液和稀硫酸的溶液。
7. 为什么说浓硫酸跟铜的反应是一个氧化-还原反应？哪一种物质是氧化剂？哪一种物质是还原剂？

8. 为什么稀硫酸和铜不会发生反应？

[提示，要从两方面来回答这个问题：(1) 铜在金属活动顺序表里的位置，(2) 稀硫酸没有氧化性。]

§ 2.5 硫酸的工业制法

工业上制造硫酸有两种方法：一种叫做接触法，一种叫做铅室法。现在看来，铅室法已经是比较陈旧了，没有多大发展前途。下面我们只介绍接触法生产硫酸的概要情况。

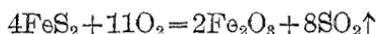
接触法制造硫酸的主要过程有：

- (1) 二氧化硫的制造；
- (2) 二氧化硫催化氧化成三氧化硫；
- (3) 三氧化硫的吸收和硫酸的生成。

其中，由二氧化硫催化氧化成三氧化硫是整个生产过程里最主要的部分。

1. 二氧化硫的制造 前面讲过，二氧化硫可以从燃烧硫黄而制得，但一般以黄铁矿(FeS_2)为生产二氧化硫的原料。

黄铁矿在特制的燃烧炉里燃烧时，就有二氧化硫气体产生。反应的化学方程式是：



黄铁矿燃烧炉(图 2-13)是用耐火砖砌成的一个巨大的圆筒，炉外包有钢皮，炉内有用耐火砖砌成的平坦的炉拱 8~9 层(图 2-13 只画了六层)，上数第一、三、五等奇数层炉拱的中心部分有一个围绕中心转轴的环形开口，第二、四、六等偶数层炉拱的外圈靠近炉壁处有数个开口。因此，各拱层是相連通着的。在各层炉拱間都有两个連結在中心轉軸上的鉄耙，奇数层鉄耙的耙齿稍向內斜，偶数层鉄耙耙齿稍向外斜。将預先压碎的黄铁矿矿石从入口 5 处加入炉中，被最上层炉拱中的鉄耙的耙齿(鉄耙随着中心轉軸緩緩地轉动)撥到中心开口处而落入第二层；然后又被第二层炉拱中的鉄耙的耙齿撥到外圈，經邊緣开口处落入第三层。其后依次逐层下落。供燃燒用的空气自入口 3 处送入，和矿石下落相逆的方向漸次上升(逆流)。矿石在炉里一边移动，一边燃燒产生二氧化硫气体(称为炉气)，最后由出口 4 处导出。矿石燃燒后剩下的廢矿渣，由出口处排出炉外。燃燒炉中心的轉軸和多层鉄耙的内部，都用空气来冷却。燃燒炉中部的第四、第五层附近的温度最高，一般控制在 850°C 左右，最高不应超过 900°C 。炉气出口温度約为 500°C 。

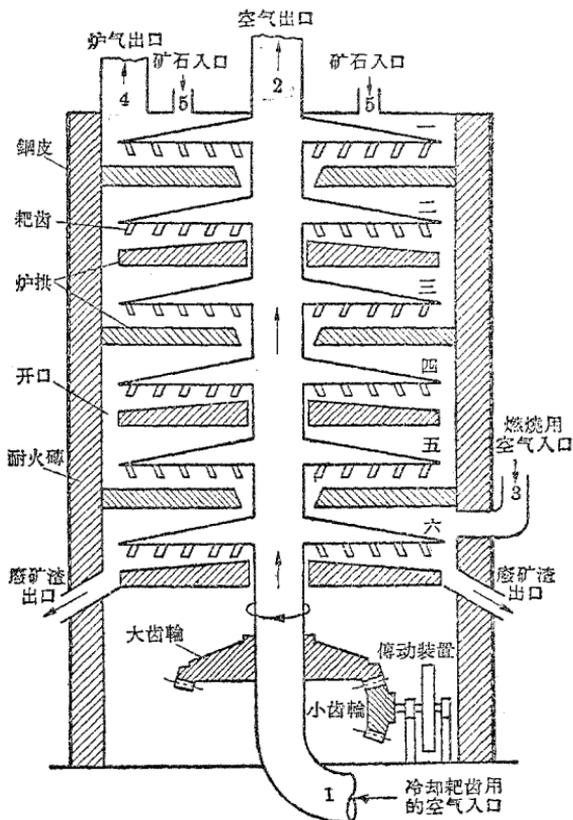


图 2·13 黄铁矿燃烧炉结构简图

2. 二氧化硫催化氧化成三氧化硫 从燃烧炉出来的炉气中，除含有二氧化硫外，还含有没有用尽的空气（氧气和氮气）、水蒸气、砷的化合物（砷音“申”，是一种化学元素，在黄铁矿里常含有少量的砷的化合物，因此炉气里也常有砷的化合物）和灰尘（飞散的黄铁矿粉和炉渣等）。为了保证二氧化硫催化氧化的正常进行，必须先经过一系列的精制系统：

(i) 除尘：把燃烧炉里出来的炉气经过除尘室^①，除去其中

^① 工业上用的除尘器有好多种，例如旋风除尘器、文丘里除尘器、电除尘器等，这些除尘器的结构，要在专门书籍里讨论，此处不作介绍。

大部分的灰尘。

(ii) 洗涤：经过除尘的炉气，导入洗涤塔用稀硫酸洗涤。洗涤塔是用铅制成的，里面填充着瓷环。由除尘室出来的气体从塔底导入，塔顶则有稀硫酸喷下(图2·14)。在洗涤塔里，可以洗去炉气中剩余的微量的灰尘和砷的化合物(它对催化剂有毒害作用)。

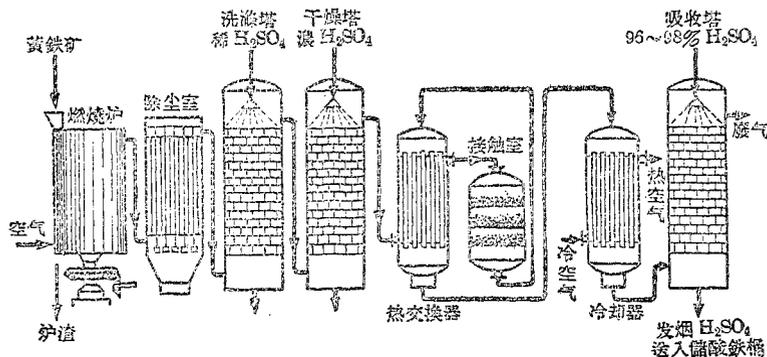


图 2·14 接触法制造硫酸的生产流程图

(iii) 干燥：从洗涤塔出来的气体，再送入干燥塔干燥。干燥塔是用钢制成的，内衬耐酸砖，塔里也填充着瓷环。塔顶用浓硫酸喷下，以吸去气体中的水蒸气(图2·14)。

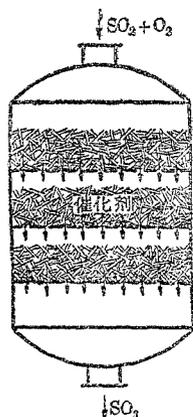
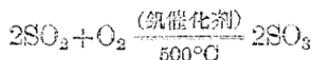


图 2·15 接触室筒图

炉气经上述一系列的精制系统后，其中有害杂质已大部份除去。这时气体中除含有二氧化硫外，还含有足够多量的空气。先把这种混和气体导入热交换器，把气体预热到大约 500°C 左右，然后再引入接触室。接触室是一个用钢制成的大圆筒(图2·15)，筒里有几层水平并列着的多孔隔板，催化剂(由于钨的价钱很贵，现在工业上一般是用五氧化二钨(V_2O_5)做成一段段空心的管状物，称做钨催化剂)就摊放在隔板上。在接触室里，二氧化

硫跟氧气在催化剂的作用下,迅速反应生成三氧化硫:



这个反应进行时,有大量的热放出,因此,自接触室出来的三氧化硫气体的温度很高,必须经过冷却,然后才能送入吸收塔吸收。三氧化硫气体冷却时放出的热量,一部分可以通过热交换器来预热二氧化硫和空气的混和气体。热交换器的结构如图 2·16 所示,热的三氧化硫气体从内管流过,把管外自干燥塔导来的二氧化硫和空气的混和气体预热,发生热交换作用。从热交换器出来的三氧化硫气体,温度仍嫌太高,要再经空气冷却器(它的结构和热交换器相同),用冷空气把它进一步冷却,然后导入吸收塔。

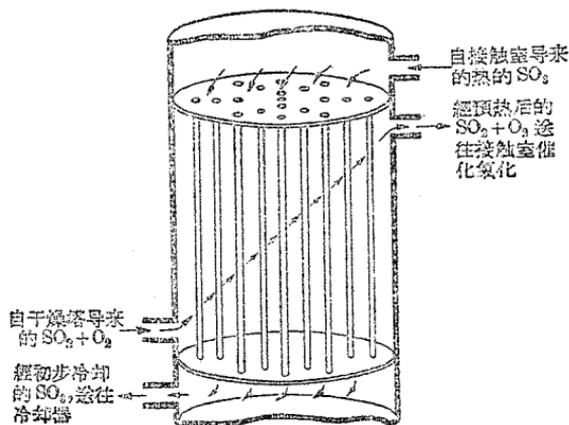


图 2·16 热交换器的热交换原理

3. 三氧化硫的吸收 经冷却后的三氧化硫气体,导入吸收塔。吸收塔的结构和前述干燥塔相似。

虽然三氧化硫能够直接跟水化合生成硫酸:



但在吸收塔里,并不用水来吸收三氧化硫。这是因为在自冷却器导来的三氧化硫气体里,杂有相当多的废气(主要是氮气),如果用

水来吸收,三氧化硫跟水剧烈反应,生成许多极其微细的硫酸珠滴(酸雾),随同废气一起上升至塔的上部逸散出去,会造成大量三氧化硫的损失。

工业上是用96~98%的浓硫酸来吸收三氧化硫的,当这样的浓硫酸从塔顶喷下时,除一小部分三氧化硫跟浓硫酸里少量的水分(2~4%)化合生成硫酸外,大部分的三氧化硫溶解于硫酸里,生成发烟硫酸^①。稀释发烟硫酸,可以得到各种浓度的纯净硫酸。

由接触法制得的浓硫酸,可以储存于巨大的耐酸铁桶里。

由接触法制造硫酸的生产流程简图,如图2·14所示。

习 题 2·5

1. 繪图說明热交换器的结构和热交换原理。
2. 在接触法制硫酸的生产过程里,哪些地方应用了逆流原理?
3. 二氧化硫炉气的精制包括哪些步骤?为什么要净化?
4. 为什么三氧化硫在被吸收以前要先经过冷却?
5. 为什么浓硫酸的儲酸桶是用铁制的?

§ 2·6 氧 族 元 素

在前面研究硫和硫的化合物时,我們已經多次提到,硫和氧是两种性质相似的非金属元素,但硫的化学活动性(非金属性)要比氧差些(詳見 § 2·1, § 2·2)。

另外,还有两种元素——硒(音“西”,元素符号是Se,原子量是78.9)和碲(音“帝”,元素符号是Te,原子量是127.6)的化学性质(包括它们的单质和相应的化合物)也与氧和硫(特别是硫)相似。

硒和碲在高温时都能够在空气里燃燒,生成相应的氧化物——二氧化硒(SeO_2)和二氧化碲(TeO_2)。

^① 溶解有三氧化硫的硫酸,会在空气里发“烟”(实际上是其中三氧化硫挥发出来,跟空气中的水蒸气化合形成的一种酸雾),所以叫做发烟硫酸。

硒在高温时可以跟氢直接化合，生成相当于硫化氢的硒化氢(H_2Se)。碲虽然不能直接跟氢化合，但当碲化物(相当于硫化物)跟稀酸反应时，可以得到碲化氢(H_2Te)。

硒和碲的气态氢化物(H_2Se 和 H_2Te)不仅在组成上和硫化氢(H_2S)相似，它们的性质也很相似：它们都是无色、有臭味和剧毒的气体，溶解于水所得的溶液都呈酸性，都能在空气里燃烧生成和二氧化硫相似的二氧化硒和二氧化碲。

硒和碲与某些金属共热时，可以生成硒化物(例如 K_2Se)和碲化物(例如 K_2Te)，它们的性质和相应的硫化物相似。

硒和碲的氧化物除二氧化硒和二氧化碲以外，还有和三氧化硫相似的三氧化硒(SeO_3)和三氧化碲(TeO_3)。硒和碲的氧化物也都有相应的水化物，它们都是属于酸类(含氧酸)的物质。表 2·2 是硫、硒、碲含氧化合物的比较：

表 2·2 硫、硒、碲的含氧化合物

元 素	氧 化 物	相应的水化物
硫 (S)	二氧化硫 SO_2	亚硫酸 H_2SO_3
	三氧化硫 SO_3	硫酸 H_2SO_4
硒 (Se)	二氧化硒 SeO_2	亚硒酸 H_2SeO_3
	三氧化硒 SeO_3	硒酸 H_2SeO_4
碲 (Te)	二氧化碲 TeO_2	亚碲酸 H_2TeO_3
	三氧化碲 TeO_3	碲酸 H_2TeO_4

但是，硒的化学活动性要比硫差些，碲更比硒差些，这具体表现在它们跟其他元素化合时的难易程度上。例如在跟氢化合时：硫最易，硒较难，碲不能。

从上面这些事实可以得出结论：和卤族元素相似，氧、硫、硒、碲也是四种性质相似的非金属元素，当按照这四种元素原子量递

增的順序(就是按照氧—硫—硒—碲的順序)排列起來時,可以看出,它們的化學活動性(非金屬性)也是隨着原子量的增大而漸次減弱。

氧、硫、硒、碲形成一個元素族,叫做**氧族元素**。

氧族元素和鹵族元素雖是兩個不同的元素族,但如果仔細比較這兩個元素族的性質(主要是化學性質),就可發現它們之間存在着某些相似的地方,具體列表於下:

表 2·3 氧族元素和鹵族元素性質的比較

相 似 的 性 質	相 異 的 性 質
(1) 都能跟金屬、氫氣直接化合	(1) 在跟金屬、氫氣化合後的生成物里,氧族元素是 2 價;鹵族元素是 1 價
(2) 跟氫氣化合後生成的氣態氫化物溶解於水都呈酸性(除氧)	(2) 氧族元素跟氫化合較難,生成的酸都是弱酸(如 H_2S);鹵族元素跟氫化合較易,生成的酸都是強酸(除 HF)
(3) 它們的氧化物都是酸酐(除氧、氟)	(3) 鹵族元素能置換氧族元素①

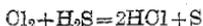
根據上表的比較,可以看出:氧族和鹵族這兩族非金屬元素中,鹵族元素的化學活動性(非金屬性)要比相應的氧族元素為強:例如氟比氧活躍,氯比硫活躍,……。

從前面所講的內容,我們可以得出一項具有十分深刻意義的結論,那就是:不僅在同族元素之間,而且在不同族元素之間,元素的性質都存在着某種相似性和一定方向的遞變性。這樣的實驗事實,有力地說明了存在于自然界里的各種元素並不是彼此孤立的,而是在它們之間存在着某種規律性的聯系。

① 鹵族元素可以置換氧族元素。例如,氟可以劇烈地置換出水里的氧:



這說明氟的非金屬活動性比氧強;氯可以劇烈地置換出硫化氫里的硫:



這說明氯的非金屬活動性比硫強。

本章提要

1. 硫 硫是具有八面体形的淡黄色的结晶，不溶于水，易溶于二硫化碳中。硫的化学性质和氧相似，能跟氢气、绝大部分金属和某些非金属直接化合，但反应程度不如氧剧烈。此外，硫还能跟氧相互化合。在自然界里，有游离态的硫存在；也有化合态的硫存在。硫主要应用在橡胶工业、硫酸工业以及农业上制作杀虫剂。

2. 硫化氢 硫化氢是无色、有腐蛋臭的气体，有毒。不稳定，受热容易分解，在空气中能燃烧生成水和二氧化硫（当空气充足时）或硫（当空气不充足时）。

硫化氢易溶于水，它的水溶液是一种弱酸，称做氢硫酸。氢硫酸能与许多金属盐类发生复分解反应，生成各种不同颜色和不同溶解度的金属硫化物，在化学分析上可以用来识别和分离金属。

在自然界里，硫化氢由含硫的动植物体的腐败而生成，也存在于火山气体和某些矿泉中。在实验室里，硫化氢可由硫化亚铁跟稀硫酸或稀盐酸反应而制得（用启普发生器发生）。

3. 二氧化硫和三氧化硫

(1) 二氧化硫：二氧化硫是亚硫酸的酐，又称亚硫酸酐。它是无色、有刺激性气味和有毒的气体，容易液化。二氧化硫有漂白某些有色物质的作用，可以用做漂白剂，又可用于杀灭霉菌。它最主要的用途是用来制造硫酸。

二氧化硫容易溶解于水，它的水溶液就是亚硫酸。亚硫酸是一种中等强度的酸，极不稳定，在常温时就易分解，在空气中能逐渐氧化成硫酸。

二氧化硫在工业上主要是由燃烧硫黄或黄铁矿而制得；在实验室里一般是由亚硫酸钠跟稀酸反应（也可由浓硫酸跟铜片共热）生成。

(2) 三氧化硫：三氧化硫是硫酸的酐，又称硫酸酐。它由二氧化硫经催化氧化而制得。三氧化硫是白色丝状晶体，能跟水剧烈化合而成硫酸，同时放出大量的热。

4. 硫酸 硫酸是一种不挥发的强酸。浓硫酸有氧化性，和水有极强的吸引力，能使某些有机化合物脱水而碳化。硫酸在工业上的应用很广，几乎一切工业都要用到它，在基本化学工业中，它居于首要的地位。

工业上制硫酸大多用接触法。由二氧化硫经催化氧化制得三氧化硫，吸收于浓硫酸中，制得“发烟硫酸”。稀释发烟硫酸，即得不同浓度的硫酸。

5. 硫酸盐 硫酸是二价酸，它的盐有正盐和酸式盐两类。大部分的硫

酸盐都能溶于水，硫酸钡不溶于水也不溶于稀酸，它的这种性质被利用来检验溶液中的硫酸和硫酸盐。

6. 氧族元素 氧、硫、硒、碲四种性质相似的非金属元素，构成一个元素族，称做氧族元素。氧族元素的化学活动性(非金属性)随着原子量的增大而减弱。

复习题二

1. 比较硫和氧的化学性质。为什么说硫的化学性质和氧相似，但不如氧活泼？

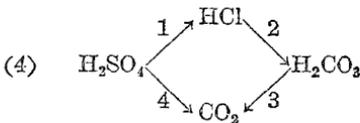
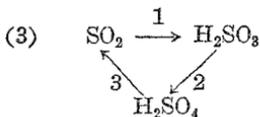
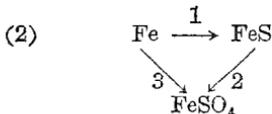
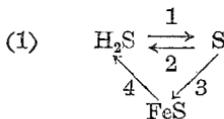
2. 氧族元素包括哪几种元素？它们的化学性质有哪些相似和不相似的地方？它们化学性质递变的规律怎样？

3. 为什么说氯的化学性比硫活泼？什么实验事实可以证明这一点？

4. 氧族元素和卤族元素之间有什么相似和不相似的地方？

5. 试用三种不同的方法来制取硫化银(Ag_2S)。写出反应的化学方程式。

6. 用哪些反应来实现下列的变化？写出反应的化学方程式：



7. 写出下列反应的化学方程式：

(1) 硫酸铜跟硫化氢；

(2) 氯气跟硫化氢；

(3) 氯化锌跟硫化钠；

(4) 硫酸钠跟氯化银；

(5) 亚硫酸银跟稀硝酸。

8. 比较二氧化硫和二氧化碳的制法和性质。

[提示：二氧化硫和二氧化碳都是酸酐。]

9. 怎样区别氯化氢和二氧化硫？

10. 怎样区别亚硫酸盐和硫酸盐？

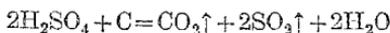
11. 在 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 里，硫的化合价各是几价？

12. 把濃硫酸盛在敞口容器里,过几天后,它的重量是減輕了呢,还是增加了?为什么?

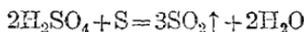
13. 举出氫硫酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐各两种(一种正盐,一种酸式盐)的名称和分子式。

14. 用相同重量的硫酸发生下述反应时,哪一种反应所制得的二氧化硫最多?哪一种最少?

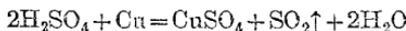
(1) 濃硫酸跟木炭粉共热:



(2) 濃硫酸跟硫粉共热:

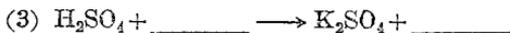
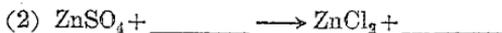


(3) 濃硫酸跟銅片共热:



15. 硫酸有哪些重要用途?硫酸的这些用途和它的性质有什么关系?

16. 补足下面的化学方程式,并加平衡(平衡后把箭头改成等号):



[提示:要注意溶液中复分解进行近乎完全的条件.]

17. 煨燒純度为 60% 的黃鉄矿 100 公斤,問有多少公斤二氧化硫生成?

18. 已知某稀硫酸溶液的百分濃度是 48% (比重是 1.380 克/毫升)。它的克分子濃度是多少?

19. 使 11 克純硫化亚鉄跟足量的稀盐酸反应,把生成的气体溶于 5 克分子濃度的氫氧化鈉溶液 50 毫升中。此时生成的是正盐还是酸式盐?通过計算来回答这一問題。

[提示:分下面三个步驟来解:(1) 11 克硫化亚鉄能产生多少克硫化氫?(2) 5 克分子濃度的氫氧化鈉溶液 50 毫升里含有多少克氫氧化鈉?(3) 这許多硫化氫和这許多氫氧化鈉反应应该生成正盐还是酸式盐?]

第三章 原子結構和元素周期律

前面我們已經學到了不少有關元素和它們所組成的單質或化合物的知識，知道不同的物質具有不同的性質。但在學習了鹵族元素和氧族元素之後，我們還知道同族元素在化學性質方面具有許多相似的地方，而且它們性質的變化，存在着一定的規律性。

為什麼不同的物質具有不同的性質呢？為什麼同族元素在化學性質方面具有許多相似的地方，又存在着規律性的變化呢？

要回答以上這些問題，我們就只能從原子的內部結構中去探討。因為物質的性質是由它們的結構所決定的，只有認識了原子的內部結構，才能更好地認識物質的性質和它們的變化規律。本章主要內容就是介紹原子結構的理論和它的具体應用。

§ 3.1 原子的結構

物質是由分子組成的，分子是由原子組成的，那末原子又是什麼組成的呢？

在 19 世紀末期以前，大多數的化學家和物理學家都認為原子是構成物質最小的、不能再分的微粒。一直到了 19 世紀末期，由於放射性現象等一系列的新發現，才打破了這種認為原子是構成物質最小的、不能再分的微粒的看法。

放射性現象 1896 年，法國物理學家貝克勒耳有一次偶然發現，用黑紙包着的照相底片和鈾(U)的化合物放置在一起後，照相底片感了光。這個現象，使他感到很大的興趣，因為普通光綫是不可能透過黑紙的。因此，他認為鈾的化合物可能放出一種特殊的

看不見的射綫，这种射綫会透过一般光綫不能透过的紙而使照相底片感光。

这个現象的进一步研究，是由当时在法国索本大学实验室内工作的居里夫人和她的丈夫居里进行的。经过他們长期艰苦的实验和研究，又发现了比鈾具有放出这种特殊射綫能力更强的两种元素——钋(Po)和鐳(Ra)。后来就把物质的这种自发的放出看不見的射綫的性质叫做**放射性**，具有放射性的物质叫做**放射性物质**。

那末放射性物质所放出的射綫究竟是什么呢？让我们来看下面的一个实验。

把放射性物质——鐳（实际上是用鐳的化合物）放在一只上方开有一个細孔的鉛制小盒里，由于鉛能阻止射綫通过，所以只有一束射綫通过小孔向外射出。如果在射綫通道的兩側放两块极板^①，并接通較强的直流电源，使成阴阳两极（图3-1）。这样，射綫就会受到它們的影响，分成三束前进：一束沒有变化，仍然以原来射出的方向前进，叫做 γ ^②射綫；一束向着带負电的极板偏轉，叫做 α ^③射綫；再有一束向着带正电的极板偏轉，叫做 β ^④射綫。

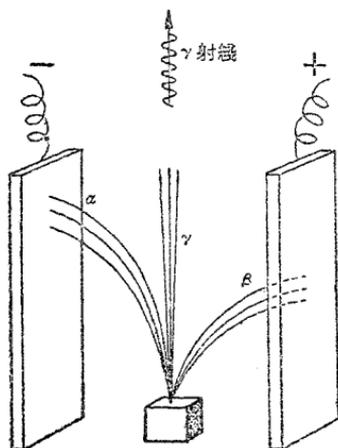


图 3-1 鐳的射綫，在通电的极板間发生偏轉的示意图

① 在自然界里有两种电荷，一种是正电荷，另一种是負电荷。同性电荷相斥，异性电荷相吸。电荷在导体中移动，使导体有电流通过。

② γ 是希腊字母，讀作 gamma（音：格馬）。

③ α 是希腊字母，讀作 alfa（音：阿尔法）。

④ β 是希腊字母，讀作 beta（音：倍塔）。鐳只放出 α 和 γ 射綫， β 射綫是由鐳进行放射后生成的其他产物繼續放出来的。

γ 射綫是一种特殊的光波,它不含任何带电的微粒,所以两旁电极对它沒有影响。

α 射綫是由高速度运动着的带正电的微粒組成的。这种微粒叫 α 粒子。每个 α 粒子的质量約等于 4 个氧单位,它带 2 个单位正电荷,所以受到带負电的阴极吸引,向該极板偏轉。

β 射綫是由高速度运动着的带負电的微粒組成的。这种微粒叫 β 粒子,就是电子。每个电子的质量約等于 $1/1840$ 个氧单位,它带 1 个单位負电荷,所以受到带正电的阳极吸引,向該极偏轉。

之后,居里夫人和其他科学家在研究鐳的放射現象时,又发现,尽管用来研究的鐳非常純淨,但在它的周圍常有两种新元素存在,一种是惰性气体氦(He),另一种是当时还不知道的元素氡(Rn)。經過仔細的研究,知道氦和氡都是鐳放射后的产物。象这种由于放射現象,由一种元素的原子轉变为其他元素的原子的作用,叫做原子的蜕变。

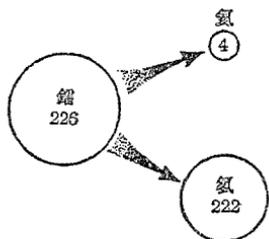


图 3·2 鐳原子的蜕变示意图

鐳原子的蜕变可用图 3·2 表示。这里还值得注意的是,鐳的放射現象既不决定于鐳含在哪种盐里,也不决定于外界温度、压强等等条件,这是鐳原子自发蜕变的结果。

放射性現象的发现,人們得到了下列的結論:

(1) 一种元素的原子可能变成其他元素的原子,也就是說,一种元素可以变成其他元素。

(2) 原子既然可以蜕变,并在蜕变的过程中有射綫放出,可見原子具有复杂的結構。

原子的結構 原子內部的結構究竟是怎样的呢?

1911 年,英国物理学家卢瑟福用一束高速度带正电荷的 α 微粒流来射击金属薄片的时候,发现絕大多数的 α 微粒能够穿过金

属薄片而不改变方向继续前进，这说明原子内部是很“空旷”的。但有一部分的微粒穿过金属薄片时方向稍有改变，并且有极少数的（平均每一万个中约有一个）偏转较大，甚至有个别的微粒好象碰到一种极硬的、不可穿过的东西一样被弹回来（图 3·3）。这些现象说明了 α 微粒一定碰到了一种体积很小、带正电荷的东西。因为 α 粒子带正电荷，同性电荷相斥，所以被弹了回来。卢瑟福把它叫做原子核，并认为每个原子都有一个原子核，原子核位于原子的中心，占有很小的体积，在原子核外有一定数目的电子，以极高的速度绕核运转着。一切原子的核所带的正电量和核外电子所带的负电总量相等，所以整个原子不显电性。

这里产生一个问题，电子带负电，原子核带正电，电子会不会被原子核吸引到核上去呢？卢瑟福认为，电子在原子核外以极高的速度绕核迅速运转，具有一定的能量，好象行星绕太阳运转一样，所以不会被吸引到原子核上去，因此电子和核就保持着一定的距离。

经过以后科学家进一步研究的结果，证实了卢瑟福的这些想法，而且发现各种元素的原子核所带的正电荷量（或称核电荷数）是不同的。

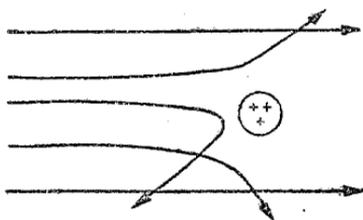


图 3·3 α 微粒穿过金属薄片时和原子核相遇的示意图

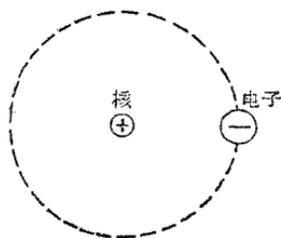


图 3·4 氢原子结构示意图

图 3·4 表示氢原子的结构示意图，其中氢原子核在原子的中心，带有 1 个单位正电荷；有 1 个电子在绕核迅速运转，电子带 1 个

单位負电荷。电子的质量极小,大約只等于氫原子质量的 $1/1840$ 。因此,原子的质量主要集中在它的核上。

上面有关原子模型的描述,可簡要地归納如下:

(1) 每个原子里都有一个体积小、带有正电的原子核,核外有一定数目的电子,以极高的速度繞核运轉着;

(2) 一切原子的核所带的正电量和核外电子所带的負电总量相等,所以整个原子不显电性;

(3) 原子的质量主要集中在它的核上。

习 題 3·1

1. 什么是放射性现象? 放射现象是怎样发现的? 放射性物质放出的射线有哪几种? 它們各具有什么性质?

2. 放射性蜕变现象和化学现象里的分解反应有什么不同?

[提示: 从元素的原子是否轉变为另一种元素的原子来考虑.]

3. 通过放射性现象的发现和研究,你对原子有了什么新的認識?

4. 你怎样理解原子内部很空敞,又怎样說明原子内部有个带正电荷的、体积很小但质量很大的原子核?

5. 既然原子中电子带負电,原子核带正电,为什么电子不会被原子核吸引到核上去?

6. 为什么說原子的质量主要集中在它的核上?

§ 3·2 原子核的結構, 同位素

在上一节里我們已經知道, 原子核是带有正电的; 并且知道, 鐳会蜕变成氦和氢。科学家认为, 原子的蜕变现象是由于原子核内部发生了变化而引起的。由此可見, 原子核一定具有比較复杂的結構。原子核的結構究竟是怎样的呢?

原子核的結構 1919年, 卢瑟福发现, 原子核所带的正电, 实际上是由核中的一种微粒, 叫做质子所具有的。每1个质子带1个单位的正电荷, 它的质量大約等于氫原子的质量(即約等于1个

氧单位),实际上就是氦原子的核。

既然质子带1个单位的正电荷,它的质量约等于1个氧单位;同时我們已經知道,原子的质量几乎全部集中在核上,那末,如果原子核完全由质子組成,某种元素的原子核所带的正电荷,在数值上岂不是等于該种元素的原子量嗎?事实上并不这样。例如,鈉的原子核带11个正电荷,但它的原子量却是23氧单位。因此,原子核里除了质子以外,必然还存在着別种微粒。

后来发现,在原子核里除了含有质子以外,还含有另一种微粒。这种微粒的质量跟质子的质量大約相等,它不带电,叫做中子。

根据上述发现,科学家提出了关于原子核組成的理論:**原子核是由质子与中子組成的;原子核里质子的数目等于原子核所带的正电荷数;原子核里中子的数目,等于这种元素的原子量的数值减去原子核里的质子数。**例如,鈉原子核里的正电荷数等于11,原子量是23。可以知道,鈉原子核里含有11个质子和 $23-11=12$ 个中子。

到此,我們可以把組成原子的三种微粒和它們的性质归納如下表:

表 3.1

名 称	电 量	质 量
质 子	1个单位正电荷	約1个氧单位
中 子	不带电	約1个氧单位
电 子	1个单位负电荷	約1/1840个氧单位

同位素 在研究原子核組成的同时,科学家們还发现,同一种元素的原子具有相等的核电荷数,但是具有不同的原子量;而且經

过仔细研究，发现大多数元素都是核电荷数相等而原子量不同的若干种原子的混和物。这是什么原因呢？我们知道，原子核所带的正电荷数，决定于核里所含质子的数目，而原子量，决定于核里质子和中子的总数。几种原子的核里既然带有同数的正电荷，同时又具有不同的原子量，那就可以知道，它们的核里一定有相同的质子数和不同的中子数。**原子核里具有相同的质子数和不同的中子数的同一元素的几种原子，叫做同位素。**

例如，已经发现，氢有三种同位素，它们是普通氢、重氢和超重氢^①。它们的原子量分别等于1, 2 和 3 个氧单位。这是因为普通氢的原子核里只有 1 个质子，重氢的原子核里含有 1 个质子和 1 个中子，而超重氢的原子核里含有 1 个质子和 2 个中子（图 3·5）。通常我们用 ${}_1\text{H}^1$ 、 ${}_1\text{H}^2$ 和 ${}_1\text{H}^3$ 表示氢的三种同位素。（元素符号右上角的数字表示原子量，左下角的数字表示核电荷数。）

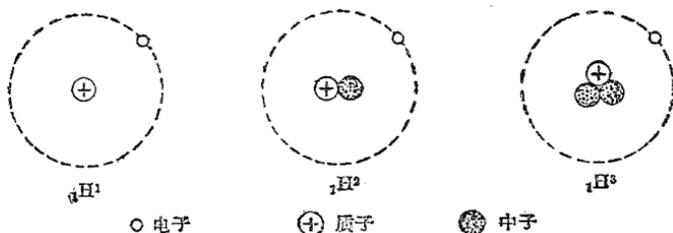


图 3·5 氢的三种同位素的原子结构示意图

这里有一个问题，元素的原子量，决定于核里质子和中子的总数，但质子和中子数都是整数，它们的质量也都是整数（各等于 1 个氧单位），但一般元素的原子量为什么都带有小数呢？原来所有的元素一般都有同位素，只是同位素的数目各不相同。可是，对每种天然存在的元素来说，各同位素所占的百分比往往是固定的。

^① 普通氢的学名叫氕，读作 piē（音：撇）；重氢的学名叫氘，读作 dào（音：刀）；超重氢的学名叫氚，读作 chuān（音：川）。

我們通常所說的某种元素的原子量，实际上是某种元素所含各同位素的平均原子量（按各同位素所占的一定百分比計算）。例如，平常的氯是 ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ 和 ${}_{17}\text{Cl}^{37}$ 二种同位素所組成的混和物，其中 ${}_{17}\text{Cl}^{35}$ 約占有77%， ${}_{17}\text{Cl}^{37}$ 約占有23%，从而求得氯的原子量約等于35.5。（算法： $35 \times 77\% + 37 \times 23\% \approx 35.5$ ）这就是一般元素的原子量所以都带有小数的原因。

在第一册 (§ 1.7) 我們已經知道，具有相同化学性质的同种原子叫做元素。現在学习了同位素后，我們就可以进一步理解，所謂同种原子就是指原子核具有相等核电荷数的一类原子；同种原子的化学性质相同，必然是它們具有相等核电荷数的緣故，也就是說，元素的化学性质决定于它的核电荷数。由此，我們可以給元素下一个更为完整和确切的定义：元素是具有相同核电荷数的一类原子的总称。

习 題 3.2

1. 原子核是由哪些微粒組成的？整个原子又是由哪些微粒組成的？每种微粒的质量与电荷怎样？
2. 既然原子是由带电的微粒所組成，为什么整个原子不显电性？
3. 放射性物质放出的 α 粒子，按它所带的电荷和它的质量，可以理解它是由哪些微粒組成的？
4. 根据原子結構理論，写出下列各概念的定义：元素；同位素；原子量。
5. 为什么一般元素的原子量常带有小数？
6. 如果說：“现在人类已发现了103种元素，也就是人类发现了103种不同的原子”。你认为对不对？为什么？
7. 氧元素有 ${}_{8}\text{O}^{18}$ 、 ${}_{8}\text{O}^{17}$ 和 ${}_{8}\text{O}^{16}$ 三种同位素，这些同位素的质子数、中子数和电子数各是多少？
8. 在鉀的同位素的混和物里， ${}_{19}\text{K}^{39}$ 約占93.4%， ${}_{19}\text{K}^{41}$ 約占6.6%，求鉀的平均原子量。
9. 氖的原子量（平均原子量）等于20.2。求元素氖的同位素 ${}_{10}\text{Ne}^{20}$ 和 ${}_{10}\text{Ne}^{22}$ 各占百分之几？

§ 3·3 原子核外电子的排布

在前面两节里，我們已經讲过原子是由原子核和核外电子組成的。原子核外电子的总数正好和核所带的正电荷数（也就是核内质子的总数）相等，因而整个原子不显电性。在本节里，我們將进一步来討論原子核外电子的运轉状况。

前面讲过，原子核外的电子是在繞核迅速运轉着的。为什么核外电子能够繞核迅速运轉呢？这是因为电子都具有一定的能量。如果电子的能量較小，它只能在离核較近的地方运轉；如果电子的能量較大，它就能在离核較远的地方运轉。在含有較多电子的原子中，常有一些电子的能量較低，另一些电子的能量較高，它們分別在离核远近不同的地方繞核迅速运轉。下面我們把几种簡單原子的核外电子运轉情况，根据核内质子数的順序，扼要介紹如下：

最簡單的是氫原子，原子核内只有 1 个质子（即 1 个单位的核电荷），核外也只有 1 个电子。在一般情况下，这个电子的能量較小，它在离核較近的地方繞核运轉，我們一般用图 3·6(a) 来描述氫原子的結構。

其次是氦原子，它的原子核内有 2 个质子，核外有 2 个电子，这 2 个电子的能量大致相同，它們以差不多相同的距离繞核运轉。我們說这 2 个电子是在同一个电子层（叫做第一电子层）上，一般用图 3·6(b) 来描述氦原子的結構。

按着原子核内质子数（亦就是核电荷数）递增的順序，第 3 个元素是鋰，它的原子核内有 3 个质子，核外相应也有 3 个电子，其中 2 个电子和前述的氦相似，它們的能量大致相同，在同一个电子层（第一电子层）上。另 1 个电子的能量較高，它在离核較远的地方繞核运轉，我們說这个电子是在第二电子层上。鋰原子結構的示意图如图 3·6(c) 所示。

第 4 个元素鈹以及后面的第 5、第 6、第 7、第 8、第 9 和第 10

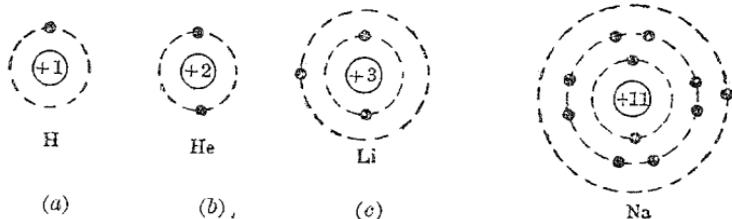


图 3·6

图 3·7 钠原子结构示意图

个元素(硼、碳、氮、氧、氟和氖),就是它们原子核内分别有 4 个、5 个、6 个、7 个、8 个、9 个和 10 个质子,核外相应也有同数的电子,它们都和锂相似,除其中 2 个电子的能量较低,是在第一电子层上外,其余电子的能量较高,都在第二电子层上。因此这些元素的原子的第二电子层上,分别有 2~8 个电子。

第 11 个元素是钠,原子核内有 11 个质子,核外相应应有 11 个电子:其中 2 个电子的能量较低,在第一电子层上;另外 8 个电子能量较高,在第二电子层上;最后一个电子的能量更高,它在离核更远的地方运转。亦就是这个电子是在第三电子层上。钠原子结构的示意图如图 3·7 所示。

从第 12 个元素镁,以下是铝、硅、磷、硫、氯到第 18 个元素氩,和前述的钠相似,它们都有 3 个电子层。第一电子层上有 2 个电子,第二电子层上有 8 个电子,第三电子层上有 2 个到 8 个电子。

从第 19 个元素钾开始,原子核外又有了一个新的电子层,即第四电子层。

由此可以看出,原子核外的电子是分成若干个电子层排布的。原子核外电子分层排布的理论,是丹麦科学家波尔首先提出来的,它相当成功地解释了许多实验事实。

从最简单元素氢到第 19 个元素钾,原子核外电子分层排布的情况,可以用图 3·8 来表示。

应该指出,原子核外电子的真实运动状况极其复杂,上面的这

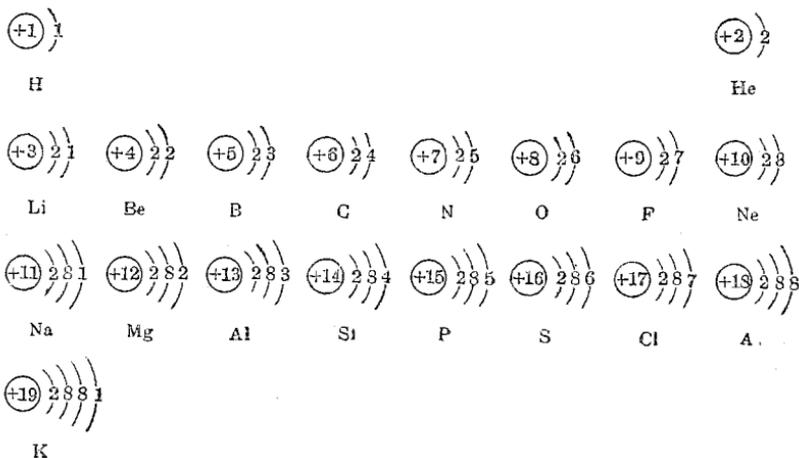


图 3-8 从氢到钾元素原子结构示意图

些示意图是大大简化了的，它只是表示了各个电子层上排布的电子数，以及它们能量的相对大小和运转范围离核的相对远近罢了。

在原子核外各电子层上最多可以容纳电子的数目是有一定限制的，它可以用一个公式 $2n^2$ 来表示，公式里的 n 代表电子层数。从这个公式可以算出，第一电子层 ($n=1$) 最多可以容纳 $2 \times 1^2 = 2$ 个电子；第二电子层 ($n=2$) 最多可以容纳 $2 \times 2^2 = 8$ 个电子；第三电子层 ($n=3$) 最多可以容纳 $2 \times 3^2 = 18$ 个电子，等等。但是，任何原子的最外电子层（不论它是第几层）上，最多不能超过 8 个电子。

如果电子层上排布的电子数目，已经达到了它可以容纳的最多电子数，我们称它为**饱和层**；反之，如果还没有达到可以容纳的最多电子数，我们称它为**不饱和层**。

凡是**最外电子层具有饱和层结构**的元素，它们的化学性质都非常稳定，一般不能参加任何化学反应。例如我们在第一册 (§2·1) 里讲过的惰性气体——氦、氖、氩、氪、氙、氡等，它们的最外电子层

都是饱和层。氦最外层（亦就是第一电子层）有 2 个电子，氖、氩、氪、氙、氡最外层都有 8 个电子（图 3·9）。

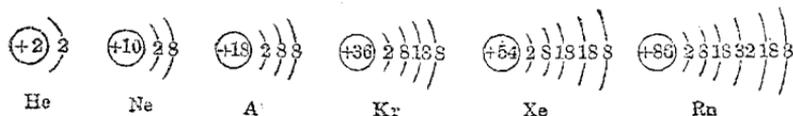


图 3·9 惰性气体的原子结构示意图

如果最外电子层是不饱和层，这些元素的化学性质就比较活泼。通过多种多样的化学反应，相同的或者不相同的原子可以结合成各种不同的分子。关于这个问题，我们将在下一节里详细讨论。

习 题 3·3

1. 电子在原子核外是怎样排布的？一般说来有怎样的规则？
2. 试用原子结构示意图表示下列各元素原子的结构，并比较它们在结构上的相同点与不同点（括号内数字是原子核内的质子数）：Be(4), Mg(12), Cl(17), K(19)。
3. 如果说：“氩原子核外只有一个电子层，如果它这层里有 2 个电子达到了稳定结构，就变成氦原子了。”你认为对不对？为什么？
[提示：从二个原子核内具有不同的质子数来考虑.]
4. 有人把 $(+16) 2 8 8$ 认为是氩的原子结构示意图；把 $(+19) 2 8 8$ 认为是钾的原子结构示意图。你认为对不对？为什么？并加以纠正。
5. 惰性气体具有什么特性？你怎样根据惰性气体原子的最外电子层的结构来说明这个特性？

§ 3·4 化学键，分子的形成

在第一册第一章里，我们已经知道，分子是由原子组成的；同种原子组成单质的分子，不同种原子组成化合物的分子。那么，原子是怎样结合而形成分子的呢？

上一节介绍的惰性气体元素的原子，它们具有饱和的最外电子层，是一种特别稳定的结构，所以它们一般都不参加化学反应，它们都是单原子分子。但是，其他元素的原子结构情况并不这样，它们的最外电子层都是不饱和的，然而它们都有要成为稳定结构的倾向。原子相互结合成分子，就是由于这种倾向所引起的。

分子里原子之间存在着各种不同的结合关系，也就是说，它们之间联系的方式有所不同。构成分子的各个原子之间的结合力，在化学上叫做**化学键**。化学键有多种不同的类型，这里我们介绍**离子键**和**共价键**两类。

离子键 大多数金属元素的原子，最外电子层只有1个、2个或3个电子，远没有达到饱和状态。同时，实验证明，这些金属原子最外层的电子和原子核的联系比较弱，因此比较容易离开原子。当金属原子参加化学反应时，最外层上的电子就会完全离开原子，使原来一般含有2个、8个或18个电子的次外层变为最外层，因此成为稳定的结构。但是我们知道，整个原子是不显电性的，当原子失去电子后，负电荷数减小，从而使整个原子显现出正电。例如钠原子的最外层上有1个电子，失去这个电子后，就显示出次外层上的8个电子，就象氩原子的结构一样（参看图3·8），变成了稳定结构，但带上了1个正电荷。

活动的非金属元素的原子，它们最外电子层有4个、5个、6个或7个电子，当参加化学反应时，它们的最外电子层，都具有吸引其他原子的电子，使本身达到稳定结构的能力。结合电子后，由于负电荷数增加，非金属元素的原子就带上了负电。

这种带有电荷的原子（或原子团）叫做**离子**。原子失去或得到多少电子，离子就带有多少正电荷或负电荷。带有正电荷的离子，叫做**阳离子**，在元素符号的右上角用一个或几个“+”表示所带的正电荷数。象失去1个电子后的钠原子，就变成带有1个正电荷

的鈉离子。鈉离子写成 Na^+ 。又象失去 3 个电子后的鋁原子，变成帶有 3 个正电荷的鋁离子。鋁离子写成 Al^{+++} 。帶有負电荷的离子，叫做**阴离子**，在元素符号的右上角用一个或几个“-”表示所帶的負电荷数。象結合 1 个电子后的氯原子，变成帶有 1 个負电荷的氯离子。氯离子写成 Cl^- 。結合 2 个电子后的硫原子，变成帶有 2 个負电荷的硫离子。硫离子写成 S^{--} 等等。

由于活动的金属原子和活动的非金属原子有放出电子和結合电子的傾向，因此，当它們相遇时，金属原子就会把最外层上的电子供給非金属原子，使双方都成为最稳定的結構。在这种情况下，金属原子变成阳离子，非金属原子变成阴

离子。由于帶有异性电荷的离子的相互吸引(这种吸引力，叫做**静电引力**)，它們就紧密地結合在一起而形成了分子。其中的化学鍵叫做**离子鍵**(或**电价鍵**)，是化学鍵的一个类型。由这种化学鍵結合起来的分子所組成的化合物，叫做**离子化合物**。例如氯跟鈉化合时，鈉原子和氯气分子里的氯原子在反应前是不显电性的。当氯原子从鈉原子那里得到了 1 个电子后，就变成了氯离子(Cl^-)；鈉原子失去了 1 个电子后，就变成了鈉离子(Na^+)。結果，鈉离子和氯离子就相互吸引而形成氯化鈉分子。在形成分子的时候，发生了电子从鈉原子轉移到氯原子的过程。图 3·10 是氯化鈉分子形成的示意图。氯化鈉分子里的化学鍵就是离子鍵，氯化鈉就是一种离子化合物。

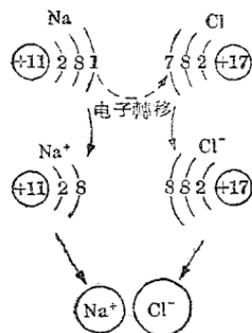
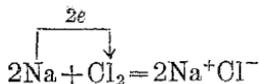


图 3·10 氯化鈉分子形成示意图

了氯离子(Cl^-)；鈉原子失去了 1 个电子后，就变成了鈉离子(Na^+)。結果，鈉离子和氯离子就相互吸引而形成氯化鈉分子。在形成分子的时候，发生了电子从鈉原子轉移到氯原子的过程。图 3·10 是氯化鈉分子形成的示意图。氯化鈉分子里的化学鍵就是离子鍵，氯化鈉就是一种离子化合物。

金属元素跟最活动的非金属元素生成的化合物，都是离子化合物。例如許多金属氧化物和盐类都是属于离子化合物。

离子化合物的形成过程，也可用电子轉移的形式表示。例如上述氯化鈉分子的形成也可表示如下：



这样写法要注意：(1)方程式必须平衡；(2)要写上电子转移的总数^①；(3)生成物上要写上离子符号。

共价键 上面介绍的是金属元素跟活动的非金属元素以离子键结合的离子化合物。当由二个相同的非金属原子，或性质相近的非金属原子结合成分子时，由于它们的原子核对电子的吸引力相等或相似，电子就不可能从一个原子转移到另一个原子，那么，它们又是怎样结合的呢？

首先，我们以氯分子的形成为例，来研究二个相同的非金属原子的结合情况。

氯原子的最外电子层上有7个电子，要使这电子层成为8个电子的稳定结构，还需要从其他原子中获得1个电子。当二个氯原子互相接近的时候，它们都倾向于从对方的最外电子层里取得1个电子。但是由于二个氯原子的电子层数相同，最外电子层上的电子数也相同，因此它们吸引电子的能力必然相等。它们就不可能从对方的最外电子层里将电子吸引过来。在这种情况下，只能由二个氯原子的最外层里各供给1个电子作为二个原子的共用电子，从而使二个原子都成为稳定结构。也就是说，它们通过共用电子的形式结合而成分子。这种由二个原子共用的一对电子叫做**共用电子对**。二原子就依靠这种电子对互相结合成为一个整体。

我们把原子和原子通过共用电子对而相互结合的化学键，叫做**共价键**(或**原子键**)。氯气分子里的化学键就是共价键。其他象氢分子、氧分子等的形成过程也同样。不过象氧原子与氧原子结合成氧分子时，二原子间共用2个电子对罢了。

以上这些分子的形成过程可采用电子式的形式来表示。所谓

^① 方程式中的 e 表示电子，也有用 \ominus 表示的。

由相同的非金属原子所結合成的分子里，和由性质相近的非金属原子所結合成的分子里，都有共用的电子对，那末，这共用的电子对在二原子間所处的位置是否相同呢？显然，这要看二个原子对这个共用电子对的吸引能力的强弱来决定。

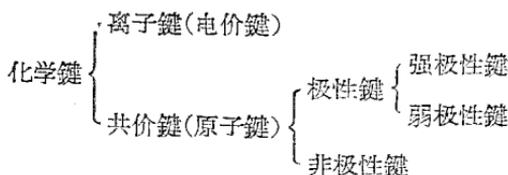
同种原子組成的单质分子里的各原子，对共用电子对的吸引力是相等的，共用电子对就处在二原子的中間。例如，氯气分子里的电子对就均匀地分布在二个氯原子的中間。写氯气的电子式时，我們把共用电子对写在两个氯原子的正中，如 $:\ddot{\text{Cl}}:\ddot{\text{Cl}}:$ 。化合物分子是由不同的原子所組成的，由于它們的原子結構不同，因此对共用电子对的吸引力就有差别，共用电子对就会或多或少地偏向于吸引力比較大的那个原子的一边。这种分子用电子式表示的时候，共用电子对应该偏近于对它吸引力比較大的那个元素的符号的一边。例如，氯化氢分子形成的时候，由于氯原子对共用电子对的吸引力大于氢原子对共用电子对的吸引力，因此，用电子式表示氯化氢的分子时，把共用电子对写在偏近于氯原子的一边，



在共价化合物里，和共用电子对距离較近的那个原子的一端必然負电荷較强，和共用电子对距离較远的那个原子的一端必然正电荷較强，好象有了二个电性不同的极。这种共价鍵叫做极性共价鍵或簡称为极性鍵。在具有极性鍵的各种化合物的分子里，由于共用电子对的偏向程度的不同，极性鍵又有强弱的区别。偏向程度大的叫做强极性鍵，偏向程度小的叫做弱极性鍵。除氯化氢分子具有极性鍵外，水(H_2O)、硫化氢(H_2S)、氨(NH_3)等許多化合物的分子，也都是由极性鍵形成的。

在氢气、氧气、氯气和氮气等等的分子里，电子对并不偏向于任何一个原子，分子的二端必然不会出现极性。这种共价鍵叫做非极性共价鍵或簡称为非极性鍵。

从上面的叙述，可见由原子形成分子的化学键主要有以下几种：



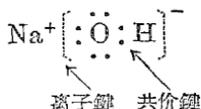
当性质极不相同的元素(最活动的金属和最活动的非金属)的原子结合成分子的时候，原子间产生离子键；而当同种原子或性质比较相近的元素的原子结合成分子的时候，原子间就产生共价键。但是不难想象，当共价键的极性很强时，也就是二个原子对共用电子对的吸引能力相差悬殊时，其中一个原子对这个电子对的控制能力将接近失去，这实质上等于它失去1个电子，那末，这个化学键也就变成了离子键。因此共价键与离子键之间并没有严格的界限，而极性键实际上是介乎典型的非极性键和典型的离子键之间的过渡状态，也就是说，典型的非极性键和典型的离子键只是极性键的二个极端罢了。下表所引的例子，可以说明这个问题。

表 3.2

分 子	键 的 形 成	键 的 极 性
$\begin{array}{c} \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \\ \vdots \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	共用电子对同等程度地分属于二个氧原子。(非极性键)	非极性键
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \vdots \\ \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:} \end{array}$	共用电子对偏向氧原子的一边。(极性键)	键的极性依次增强 ↓ 离子键
$\text{Na}^+ \quad \text{:}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	钠原子的最外层电子转移到氧原子上。(离子键)	

在三种或三种以上不同的原子结合成的分子里，可能既有离子键又有共价键。例如，在氢氧化钠的分子里，氢跟氧是通过共价键结合的，而钠跟氢氧根是通过离子键结合的。氢氧化钠分子的

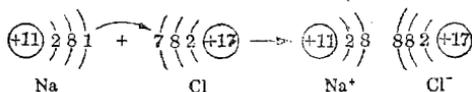
结构和它的键的性质,可表示如下:



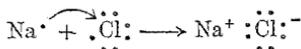
我們在这一节里已学到了几种表示分子形成过程的方式,現归纳如下:

(1) 离子化合物分子的形成过程,可以用三种形式来表示(以氯化钠分子为例)。

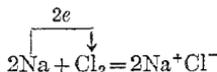
(i) 原子结构的形式:



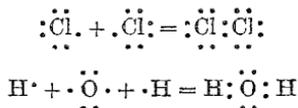
(ii) 电子式的形式:



(iii) 电子转移的形式:



(2) 共价分子的形成过程,一般只用电子式的形式来表示(以氯分子及水分子为例)。



习 題 3·4

1. 原子結合而形成分子是什么原因引起的? 并根据这个原因来解釋单质气体的分子都是双原子分子,而惰性气体只能是单原子分子的原因。

2. 什么叫做离子? 什么元素的原子会轉变为阳离子,什么元素的原子会轉变为阴离子,为什么?

3. 把 K^+ , Ca^{++} , S^{--} , Cl^- 这些离子的结构图画出来,并把它們跟氫的原子结构簡图作比較。

4. 什么叫做化学键? 什么叫做离子键和共价键?

5. 举例说明离子键和共价键有什么不同。为什么它们之间并不存在严格界限？

6. 共价键为什么又可分为极性键与非极性键，它们有什么不同？举例说明。

7. 已知钾的核电荷数是 19；硫的核电荷数是 16。

(1) 画出它们的原子结构简图和电子式。

(2) 说明当它们互相结合时形成什么类型的键？是什么化合物？为什么？

(3) 分别用原子结构图形式、电子式的形式和电子转移的形式来表示它们形成硫化钾分子的过程。

8. 什么叫做共用电子对？二个氮原子结合成一个氮分子时，氮分子里有几个共用电子对？用电子式的形式来表示氮分子的形成。

9. 用电子式的形式表示下列分子的形成，如形成的是离子分子，还要用电子转移形式加以表示。

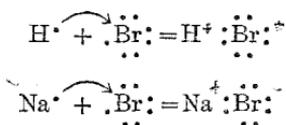
(1) 二个氮原子结合成氮分子。[提示：共价分子。]

(2) 钙和氟形成氟化钙分子。[提示：离子分子。]

(3) 氫与硫形成硫化氫分子。

[提示：共价分子。]

10. 如果用电子式的反应式表示溴化氫和溴化钠分子的形成如下：



你认为对否？如不对，先说明理由，再把正确的表示方法写出来。

[提示：HBr 是共价分子，NaBr 是离子分子。]

§ 3·5 用原子结构理论解释元素的化合价

在第一册 (§ 2·15) 里，我们已学习过元素的化合价，它是指任何元素的一个原子，能跟氫原子化合或者能从酸里置换出氫原子的数目。现在从离子化合物与共价化合物的形成，我们可以对化合价的本质得到进一步的认识。

在离子化合物里，如果将元素的化合价，与该元素的原子所形

成的离子所带的电荷数来比较，我們就会发现它們在数值上完全一样。如果把阳离子上带的正电荷数作为正价，阴离子上带的负电荷数作为负价，那么情况就更相同了。例如，在氯化钠分子里，我們根据第一册 § 2·15 中表 2·1 知道，氯和钠都是 1 价。现在根据原子结构理論，钠原子失去 1 个电子，变成了带一个正电荷的钠离子，因而钠是 +1 价；氯原子結合 1 个电子，变成了带一个负电荷的氯离子，因而氯是 -1 价。又如氧化钠分子里，二个钠原子各失去 1 个电子，变成了各带一个正电荷的二个钠离子，因而钠是 +1 价；一个氧原子結合 2 个电子，变成了带二个负电荷的氧离子，因而氧是 -2 价。但必須注意，分子本身是不显电性的。因此，在化合物里，各元素的正负化合价的代数和等于零。

由此，我們可以說，元素在离子化合物里的化合价，就是这种元素的原子，在形成化合物时失去或結合多少个电子的能力，在数值上，就等于生成的离子所带的电荷数。元素失去电子(阳离子)而显出的化合价叫做正化合价；結合电子(阴离子)而显出的化合价叫做负化合价。

同样，元素在共价化合物里的化合价，就是这种元素能通过电子对跟別种元素相結合的能力，在数值上就等于这种元素的原子跟其他元素的原子結合在一起时的电子对的数目。和电子对距离較近的那个元素显示负化合价；和电子对距离較远的那个元素显示正化合价。例如，在氯化氢(HCl)的分子里，氢原子与氯原子是通过 1 个电子对来相互結合的，而且由于电子对偏向于氯原子，使氯原子或多或少地带有负电，相对地氢原子或多或少地带有正电。所以氯化氢分子里的氢是 +1 价，氯是 -1 价。

从以上的叙述，我們清楚地看到，元素的化合价一般和原子的最外电子层上的电子数有着密切的关系。也就是說，元素的化合价决定于原子外层电子的排布，不同数目的外层电子会引起不同的化合价。

但是，在第一册 § 2·15 学习元素的化合价时，我們知道有些元素在不同的化合物里会显示出不同的化合价，这又是什么原因呢？原来有些金属元素的化合价，不仅决定于最外层上的电子数，而且与它們次外层上的电子数也有关系。这些金属元素在参加化学反应时，由于反应时的条件不同，它們可能失去最外层上的电子后，再失去次外层上的一部分电子，因而使这些元素具有可变的化合价。例如铁元素在参加化学反应时，随反应时的条件不同，它可以失去最外层上的 2 个电子，显示出 +2 价，又可能再失去次外层上的 1 个电子，显示出 +3 价。又如銅在不同的反应条件下，也有 +1 与 +2 的变价。同样，有些非金属元素，当它与其他非金属元素以共价鍵結合成共价化合物时，由于共用电子对数的不同，也会发生变价的情况。如硫元素可显示 -2 价、+4 价和 +6 价；氯元素可显示出 -1、+1、+3、+5 和 +7 价等。

习 題 3·5

1. 根据原子結構理論，解釋下列各名詞：化合价，正价，負价，可变化化合价。

2. 在氯化鈉分子中，氯显示 -1 价；在氯化氫分子中，氯也显示 -1 价，有否区别？为什么？

[提示：从氯化鈉和氯化氫具有不同性质的化学鍵来考虑。]

3. 为什么任何化合物里各元素的正負化合价的代数和总是等于零？

[提示：从滿足 8 个电子的最外电子层結構来考虑。]

4. 写出下列各种物质的电子式：

氯化鈉，氯化鋁，水，五氧化二磷。

5. 如果說：“非金属元素在一切化合物里都显負价”。你认为怎样？举实例加以說明。

[提示：从非金属元素在共价化合物分子里的情況来考虑。]

§ 3·6 元素周期律

核外电子排布的周期性和元素性质递变的关系 我們在 §3·3

里已經研究了原子核外电子排布的情况。图 3·8 中从氫到鉀这 19 个元素的原子結構示意图，是按照它們核电荷数从小到大的順序而排列的。也就是說，某元素的核电荷是几，它排列的順序数就是几。我們把元素按照它們的核电荷数从小到大进行排列的順序数，叫做**原子序数**。例如，氫原子的核电荷数是 1，排在第 1，所以它的原子序数是 1。氦原子的核电荷数是 2，排在第 2，所以它的原子序数是 2。鉀原子的核电荷数是 19，排在第 19，所以它的原子序数是 19，等等。显然，**原子序数就是原子的核电荷数**。

从图 3·8 还可以看到，随着原子序数(即核电荷数)的递增，原子最外层电子数的增加是有一定的規律的，这就是：第一橫列里，从氫到氦，最外层电子数从 1 个增加到 2 个；第二橫列里，从鋰到氖，最外层电子数从 1 个依次递增到 8 个；第三橫列里，从鈉到氩，和第二橫列里的一样，最外层电子数也是从 1 个依次递增到 8 个。如果我們把这个图里未列出的元素，也按它們原子序数递增順序排列下去，同样可以发现，它們的最外电子层里的电子数也总是由 1 个递增到 8 个。由此可知，随着各元素的原子序数的依次递增，它們的原子的最外层电子数就呈现出**周期性的变化**。

在上面二节的学习中，我們清楚地看到，元素的性质和电子层的結構，特別是最外层电子数有着密切的关系。所以原子的最外层电子数的周期性变化，也必然会表现在各种元素和它的化合物的性质上。現在我們把原子序数 1~18 的各元素的化合价、金属性质和非金属性质，以及它們最高价氧化物的水化物的酸碱性等，列于表 3·3 (見后插頁)。

从表 3·3 里可以看到，随着原子序数的递增，元素和它們的化合物的性质，有規律地变化着。

我們先看从鋰到氖这 8 个元素性质的变化：

1. 化合价 正化合价逐漸增大。从碳开始出现了負化合价，并且負化合价从 -4(碳)逐漸变化到 -1(氟)；最后一个元素氖的

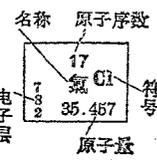
表 3.3

原子序数 (核电荷数)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
元 素	氢 H	氦 He	锂 Li	铍 Be	硼 B	碳 C	氮 N	氧 O	氟 F	氖 Ne	钠 Na	镁 Mg	铝 Al	硅 Si	磷 P	硫 S	氯 Cl	氩 Ar
原子核外电 子层数	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3
最外电子层 上电子数	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8
最高氧化物 分子式	H ₂ O	—	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂	N ₂ O ₅	—	—	—	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	Cl ₂ O ₇	—
氧化物的水 化物分子式	—	—	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃	HNO ₃	—	—	—	NaOH	Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃ H ₃ AlO ₃	H ₂ SiO ₃	H ₃ PO ₃ ?	H ₂ SO ₄	HClO ₄	—
气态氢化 物分子式	—	—	—	—	—	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	—	—	—	—	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl	—
化 合 价	+1	—	+1	+2	+3	+4 -4	+5 -3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4 -4	+5 -3	+6 -2	+7 -1	0
金属性与非 金属性的递 变	—	—	从左到右金属性逐渐减弱, 非金属性逐渐增强 →							—	从左到右金属性逐渐减弱, 非金属性逐渐增强 →							—
氧化物的水 化物的酸碱 性	—	—	从左到右碱性逐渐减弱, 酸性逐渐增强 →							—	从左到右碱性逐渐减弱, 酸性逐渐增强 →							—

元 素 周 期 表

周 期	列	元 素										0			
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
I	1	1 H 氢 1.0080									(H)				2 He 氦 4.003
II	2	3 Li 锂 6.940	4 Be 铍 9.013	5 硼 B 10.82	6 碳 C 12.011	7 氮 N 14.008	8 氧 O 16.000	9 氟 F 19.00							10 Ne 氖 20.183
III	3	11 Na 钠 22.991	12 Mg 镁 24.32	13 铝 Al 26.98	14 硅 Si 28.09	15 磷 P 30.975	16 硫 S 32.066	17 氯 Cl 35.457							18 Ar 氩 39.944
IV	4	19 K 钾 39.100	20 Ca 钙 40.08	21 Sc 钪 44.96	22 Ti 钛 47.90	23 V 钒 50.95	24 Cr 铬 52.01	25 Mn 锰 54.94	26 Fe 铁 55.85	27 Co 钴 58.94	28 Ni 镍 58.71				
	5	29 铜 Cu 63.54	30 锌 Zn 65.38	31 镓 Ga 69.72	32 锗 Ge 72.60	33 砷 As 74.91	34 硒 Se 78.96	35 溴 Br 79.916							36 Kr 氪 83.80
V	6	37 Rb 铷 85.48	38 Sr 锶 87.63	39 Y 钇 88.92	40 Zr 锆 91.22	41 Nb 铌 92.91	42 Mo 钼 95.95	43 Tc 锝 (99)	44 Ru 钌 101.1	45 Rh 铑 102.91	46 Pd 钯 106.4				
	7	47 银 Ag 107.880	48 镉 Cd 112.41	49 铟 In 114.82	50 锡 Sn 118.70	51 锑 Sb 121.76	52 碲 Te 127.61	53 碘 I 126.91							54 Xe 氙 131.30
VI	8	55 Cs 铯 132.91	56 Ba 钡 137.36	57* La 镧 138.92	72 Hf 铪 178.50	73 Ta 钽 180.95	74 W 钨 183.86	75 Re 铼 186.22	76 Os 锇 190.2	77 Ir 铱 192.2	78 Pt 铂 195.09				
	9	79 金 Au 197.0	80 汞 Hg 200.61	81 铊 Tl 204.39	82 铅 Pb 207.21	83 铋 Bi 209.00	84 钋 Po (210)	85 砒 At (210)							86 Rn 氡 (222)
VII	10	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 226.05	89** Ac 锕 (227)											
最高成盐 氧化物		R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	EO ₃	E ₂ O ₇	RO ₄						
最高气态 的化合 物					RH ₄	RH ₃	RH ₃	RH							

*) 镧系元素	58 Ce 铈 140.13	59 Pr 镨 140.92	60 Nd 钕 144.27	61 Pm 钷 (147)	62 Sm 钐 150.35	63 Eu 铕 152.0	64 Gd 钆 157.26	65 Tb 铽 158.93	66 Dy 镝 162.51	67 Ho 铈 164.94	68 Er 铒 167.27	69 Tm 铥 168.94	70 Yb 镱 173.04	71 Lu 镥 174.99
** 锕系元素	90 Th 钍 232.04	91 Pa 镤 (231)	92 U 铀 238.07	93 Np 镎 (237)	94 Pu 钚 (242)	95 Am 镅 (243)	96 Cm 锔 (247)	97 Bk 锫 (249)	98 Cf 锿 (251)	99 Es 镄 (254)	100 Fm 镆 (253)	101 Md 镈 (256)	102 No 镎 (254)	103 Lw 𬬻 (257)



(原子量以天然铟为16作为标准。圆括弧里的数字表示最稳定的同位素的质量数)

化合价是零。

2. 金属性和非金属性 鋰是一个非常活动的金属,铍的金属活动性比鋰弱,硼已經主要表现出非金属性质,硼后面的四个元素碳、氮、氧、氟都是非金属,而非金属性质依次增强,氟是一个非常活动的非金属元素。所以,从鋰到氟,金属性逐渐减弱,非金属性逐渐增强。最后一个元素氖,既沒有金属的性质,也沒有非金属的性质。

3. 氧化物的水化物的酸碱性 第一个元素鋰的氧化物的水化物(即 LiOH) 是一个强碱,而第三个元素硼的氧化物的水化物(即 H_3BO_3) 已是一个弱酸,到了后面第五个元素氮,它的氧化物的水化物(即 HNO_3) 已是一个强酸了。所以,随着原子序数的逐渐增大,各元素的氧化物的水化物,碱性逐渐减弱,酸性逐渐增强。

如果再来看一看紧跟在氖后面的 8 个元素(即从鈉到氫)性质的变化,我們就不难发现,这 8 个元素的化合价、金属性质和非金属性质以及氧化物的水化物的酸碱性等方面,都和从鋰到氖这 8 个元素同样地变化着。

所以可以說,元素和它們的化合物的性质,随着原子序数的递增而变化着。但是这种变化并不是連續不断地变下去,而是每隔一定数目的元素,后面的元素的性质基本上重复出現着前面元素的性质,也就是說,元素性质的变化是周期性的。如果把从鋰到氖和从鈉到氫各排成一排,并使性质相似的元素上下对齐,那末,元素性质的周期性变化就能看得更清楚了。

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A

这两排元素都是从一种最活动的金属开始,以一种惰性气体結尾。上下对齐的元素,如鋰与鈉,铍与鎂,……,它們都具有相似的性质。

如果根据氫的化合价是1, 氮的化合价是0的特点, 把它们各放在相同化合价的元素鋰和氮的上面, 这样就如图3·8的排列. 这使我们清楚地看到, 元素性质周期性的递变, 是原子核外电子排布的周期性的反映.

原子序数在18以后的元素的性质, 同样地起着周期性变化, 从原子序数是19的鉀元素起, 新的一排元素又开始了. 鉀的性质跟鈉的性质相似, 原子序数是20的鈣的性质跟鎂的性质相似, …….

元素周期律 根据以上的叙述, 我们可以概括出元素性质变化的规律, 这个规律就叫做**元素周期律**. 就是: **元素以及它们所形成的单质和化合物的性质, 都随着元素的原子序数(核电荷数)的递增而有周期性的变化.**

元素周期律是在1869年俄国化学家门捷列夫所发现的. 他根据当时已知的元素(仅63种)和从大量的实验事实的分析和概括, 得出: 元素以及由它所组成的单质和化合物的性质, 都随着元素的原子量的递增而有周期性的变化. 当时由于人们对原子的内部结构还没有充分认识和研究, 所以门捷列夫只能以元素的原子量着手, 从原子量的递变来研究元素性质的变化. 今天, 人们对原子的内部结构已有了进一步的认识, 知道了元素原子量的递增与原子核内质子数的递增有着密切的关系, 因此就可以更本质地来说明元素的性质所以具有周期性变化的真正原因, 这就是由于元素的原子随着核电荷数的递增, 核外电子(主要指最外层上的电子)周期性地重复着同样排布的缘故.

习 题 3·6

1. 什么叫做原子序数? 它和元素的核电荷数, 核内质子数, 核外电子数存在着怎样的关系?

2. 硒(Se)元素的原子序数是34, 原子量是79. 画出它的原子结构简

图,并写出原子核里所含的质子数、中子数和核外的电子数。

3. 什么叫做元素周期律?为什么元素的性质会随着元素的原子的核电荷数依次递增而出现周期性的变化?

4. 你怎样理解“元素的性质具有周期性变化”这句话?举例说明。

5. 原子序数从11到17的各元素的原子结构上有什么异同之处,有什么规律性?

6. 写出原子序数从11到17的各元素的最高价氧化物的分子式,和它们相应水化物的分子式,并注上它们的名称。

7. 原子序数从3到18的各元素,它们最高价氧化物的水化物的组成和性质的周期性变化表现在哪些方面?它们在这些水化物里的化合价是怎样改变的。

§ 3·7 元素周期表

根据周期律,把现在已知的103种元素,按照它们原子序数(核电荷数)递增顺序依次排成一个长列,然后把这个长列分成若干部分,每一部分都是从最活动的金属元素开始到惰性气体为止,并把这些部分各称为一个周期。然后再把各周期上下相迭,使不同周期内性质相似的元素处于同一纵行。就象上节中我们对从锂到氩所做的那样。这样就把所有元素进行了分类,制成了**元素周期表**^①。所以周期表实际上就是周期律的具体表现形式。(周期表见前插页。)

元素周期表里所显示出来的各种元素性质递变的规律,对指导学习化学有很大帮助,因此我们首先要熟悉一下这个表的结构。

周期与列 元素周期表里在横的方面共分7个部分,每个部分是一个周期,所以一共有7个周期。所谓**周期**,就是按照原子序数递增顺序排列,从一种最活动的金属开始(第一周期除外),到惰

^① 这个表的形式和所表示的元素性质递变规律,和1871年门捷列夫按当时已知的63种元素按原子量递增顺序所排列出来的,并没有多少变动,只是增加了后来发现的一些元素。

性气体为止的一系列元素。这些元素具有相同的电子层数。

在周期表里，我們可以看到，每个周期里元素的数目并不相同。第一周期里只有氦和氢 2 个元素，第二和第三周期里各有 8 个元素，这三个周期称为短周期。第四和第五周期各有 18 个元素，第六周期有 32 个元素，第七周期到现在为止，还只发现了 17 个元素。这四个周期都比较长，所以叫做长周期。其中第七周期还未成一个完整的周期，因此又叫做不完全周期。

在短周期里，元素最外电子层里的电子数依次从 1 个递增到 8 个（第一周期从 1 个到 2 个），比较简单。在长周期里，最外电子层里的电子数，虽然也是逐步从 1 个递增到 8 个，但元素的核外电子排布情况，就比较复杂。我们以第四周期为例来说明长周期里元素的电子排布，以及由此而引起的化合价变化的情况。

第四周期开始的两个元素钾和钙，电子增加在最外层里。从第 8 个元素钪到第 11 个元素镉共 9 个元素，它们的电子一般都增加在次外层里（个别例外），而从第 12 个元素锌开始，电子重新又增加到最外电子层里，直到惰性气体氩最外电子层达到 8 个电子。因此，这个周期里开始的两个元素（钾和钙）和最后的 6 个元素（镓起到氩止），它们最外电子层里电子数的变化和短周期的元素相似，也就是在最外电子层里，电子依次由 1 个递增到 8 个。这样比较复杂的电子排布，反映在各元素的化合价变化上的情况是：从钾到镉的最高正化合价是 +1 价增加到 +7 价，和短周期里各元素的正化合价的变化相同。但是，在短周期里，+7 价元素的后面接着是一个零价元素（惰性气体），而在这个长周期里，镉以后是三个性质相似的元素：铁、钴、镍。这三个元素和短周期里的任何元素都不相似。后面的铜，化合价又骤然降到 +1 价，以后从铜的 +1 价开始，又依次增加到溴达到 +7 价。溴以后是惰性气体氩，它是这个周期的最后一个元素。

在元素周期表里，每一横行元素叫做一列。根据化合价的变

化，我們可以把第四周期分成二个橫行，使每一橫行里元素的化合价变化都象短周期里那样，从 +1 逐渐增加到 +7，再降低到零价。这样，把这一周期分成了 2 列。可是这 2 列元素不能称为二个周期，因为第一列的最后一个元素不是惰性气体，而是三个性质相似的金属元素；第二列开始也不是一个最活动的金属元素。在长周期里，第一列元素在周期表里排列的顺序是偶数，叫做**偶数列**；第二列元素在周期表里排列的顺序是奇数，叫做**奇数列**。

第五周期的情况和第四周期一样，也可分成二列。

第六周期里，从原子序数是 57 的元素镧(La)起，到原子序数是 71 的元素镥(Lu)为止，共 15 个金属元素，它们组成**镧系元素**。由于它们的性质相似，在周期表里只能占一格位置，这样，表内格子中写不下这许多元素，所以把镧以后的 14 个元素排在表外，只是在镧的位置上用☆号注明。

第七周期里，原子序数 89 的元素锕(Ac)以后的 14 个元素彼此性质极为相似，称为**锕系元素**。我们也把锕以后的元素排在表外，并在锕的位置上用☆☆号注明。

在元素周期表里，橫的方面共有 7 个周期。第一，第二，第三 3 个短周期共 3 列；第四，第五，第六 3 个长周期各有 2 列，共 6 列。再加上第七周期一列，总共是 10 个列。

类和族 元素周期表里在纵的方面共有 9 个纵行。每一纵行里的元素的化合价都相同，它们组成元素的**类**。表上方的罗马数字就是类的编号，叫做**类序数**。类序数亦就是这类里各元素的**最高正化合价**。例如第 III 类元素，它们的最高正化合价就是 +3。

表里第 9 个纵行里全是惰性气体，它们的化合价等于零，所以称为**零类元素**。第 8 个纵行即第 VIII 类的元素，它们是连接长周期里偶数列和奇数列的桥梁，通常称为**过渡元素**。

由于各类元素的最高正化合价都相同，并且等于类序数。所以它们的最高价氧化物的分子式可用一个通式来表示。在表里除

零类外,每类下面分别用 R_2O , RO , R_2O_3 , …… 列出. 但也有少数元素是例外的. 例如第 I 类里的铜、银、金的最高正化合价都大于 1, 第 VII 类里的氟和溴的最高正化合价 (+7) 的化合物至今还没有制得(目前所有溴的化合物里,溴的最高正化合价是 +5).

第 IV 类以后的非金属元素会生成气态氢化物, 在这些气态氢化物里, 各类元素的负化合价依次为 -4 , -3 , -2 , -1 , 并用通式 RH_4 , RH_3 , RH_2 , RH 等表示在表的下面.

因为氢元素通常在化合物里的化合价都显示 +1, 所以把它放在第 I 类里. 但在高温下, 氢也能跟活动性强的金属化合, 生成固态氢化物, 如 NaH 或 CaH_2 等. 在这些固态氢化物里, 氢和在卤化物里的卤素一样, 它的化合价是 -1 . 所以有时也可以把氢元素放置在第 VII 类里.

根据同一类里元素性质的相似程度不同, 每一类(除第 VIII 类和零类)元素又分成两个族. 通常由短周期的元素和长周期的元素共同构成的族叫做主族; 完全由长周期的元素构成的族叫做副族. 例如第 VII 类中主族元素是氟、氯、溴、碘和砷; 副族元素是锰、镉和铯. 同族元素性质更相近似, 同类不同族的元素性质就有比较显著的差别. 例如第 VII 类里主族元素都是非金属元素, 而副族元素却是金属元素.

主族元素最外电子层上的电子数等于它们的类序数, 也等于它们的最高正化合价数. 副族元素最外电子层上的电子数不等于它们的最高正化合价数. 但是副族元素的最高正化合价还是等于它们的类序数, 这是要特别注意的.

在周期表里, 每个元素都占有一格, 在每格里, 除了元素符号外, 还写着元素名称、原子序数、原子量和原子核外电子的排布. 如右:

原子序数	17	
最外层电子数	7	氯 Cl 符号
核外电子排布	8	
	2	
	35.457	原子量
		名称

一般金属性比较强的族里的元素符号, 写在格子的偏左处, 金属性比较弱的族里的元素符号写在格子的偏右处, 这样就可以更清楚地看出哪些元素是同族元素。

习 题 3·7

1. 元素周期表里一共分成几个周期? 几个列? 几个类? 几个主族? 几个副族?

2. 什么叫做周期? 什么叫做长周期、短周期和不完全周期? 每一周期中各包括多少个元素? 什么叫做列?

3. 每个周期开始的元素和结尾的元素各具有什么样的性质? 这与它们最外电子层上的电子数有什么关系?

4. 什么叫做类序数? 它和主族元素最外电子层上的电子数有什么关系?

5. 氫元素为什么既可属于第 I 类, 又可属于第 VII 类?

6. 同类元素具有哪些共同性质? 同类不同族的元素性质上有什么不同? 举例说明。

[提示: 从化合价和金属性质或非金属性质考虑.]

7. 如果说: “在周期表里, 处于各类左边的一些元素是主族元素, 处于各类右边的一些元素是副族元素。”你认为对不对? 如果不对, 那末怎样来理解主副族?

8. 某元素的最高价氧化物是 R_2O_5 , 它能跟氫生成化合物, 其中含有 17.64% 的氫。这是什么元素?

[提示: 求出 R 的原子量.]

9. 用 1.1 克的某 1 价金属跟水反应时, 能生成 0.16 克的氫气, 这种 1 价金属是什么元素?

[提示: 设 R 代表是 1 价金属, 按反应求出这一价金属的原子量。化学方程式可表示如下: $2R + 2H_2O = 2ROH + H_2$.]

§ 3·8 元素周期表里元素性质的递变

元素周期表是根据元素周期律, 亦就是根据元素性质的周期性变化而排成的, 因此, 从元素周期表, 我们就可以更有系统地

來認識元素性質變化的規律性，為進一步學好化學提供有利的條件。

1. 同周期元素性質的遞變規律 在同一周期里，隨著原子序數(核電荷數)的遞增，元素的性質起着規律性的變化。這主要表現在元素的金屬性質與非金屬性質的遞變上。

原子得失電子的難易，可以衡量元素的金屬性質與非金屬性質的強弱。例如，第三周期里各元素的原子核外都有三個電子層，第一、第二兩層里的電子數相同，最外電子層(第三層)里的電子數從鈉到氯是從1個依次增加到7個。

我們知道，原子核帶有正電荷，電子帶有負電荷，它們之間有吸引力(靜電引力)。如果核電荷和電子都逐步增加，那末，引力亦將逐漸增強。由於在同一周期里電子層數相同，最外電子層上的電子由少而多，因此隨著核電荷的增加，核對最外電子層上的電子的引力逐漸增強，使原子失去電子的傾向減小，從其他原子獲得電子的傾向增大。因而表現在性質上，從表里自左向右的元素的金屬性逐漸減弱，非金屬性逐漸增強。

再有，元素的金屬性越強，它的最高價氧化物的水化物的鹼性也越強；元素的非金屬性越強，它的最高價氧化物的水化物的酸性也越強。這樣，在同一個周期里，表中自左向右元素所成的最高價氧化物的水化物的鹼性逐漸減弱，酸性逐漸增強。

和短周期元素的性質遞變一樣，長周期元素的性質也從最強的金屬性向最強的非金屬性過渡，最後以惰性氣體結尾。但長周期中部的元素，當它們核電荷數增加時，核外電子逐個增加在次外層，而不是增加在最外層，因此，長周期的偶數列里的元素最外電子層上都不超過2個電子，表現出金屬性。這樣，長周期里元素的金屬性的減弱就比短周期慢得多，這也就是長周期里金屬元素比較多的原因。

總上所述：我們可以知道，同周期元素自左向右金屬性逐漸減

弱,非金属性逐渐增强。

2. 同主族元素性质的递变规律 在同一主族里,随着原子序数的递增,元素的性质也有规律地变化着。我们在学习卤族和氧族时已看到这种规律性 (§ 1·11, § 2·6), 不过当时是以同主族元素的原子量递增来说明的。现在我们知道了元素的原子量的递增与原子核电荷数的递增有着密切的关系, 而元素的化学性质和原子核所带核电荷数有关。所以从本质上来看, 同主族元素性质变化的规律性是由元素原子核所带核电荷数的递增而引起的。

在同一主族元素里,它们最外电子层里的电子数是相同的。因此在参加化学反应时,倾向获得或失去的电子数也就相同,所以它们的化合价都相同,化学性质都相似。例如,卤族元素常见的化合价都是 -1 价,氧族元素常见的化合价都是 -2 价。但在同一主族里,元素的原子序数在递增,核外的电子数也在递增,虽然最外电子层上的电子数相同,但电子层数在递增,原子核对最外电子层上电子的引力就越来越弱,失去最外电子层上电子的倾向也就越来越强,而获得电子的倾向却越来越弱。这样,在同一主族里,随着原子序数的递增,在周期表里的元素,自上而下金属性递增而非金属性递减。例如卤族元素电子层数按氟、氯、溴、碘、砷的次序增加,这样获得电子的能力必然是氟最强,依次为氯、溴、碘和砷,也就是说,它们的非金属性在逐渐减弱;金属性在逐渐增强。

由于副族元素的原子结构与主族元素的原子结构有些不同,副族元素性质递变的规律,就和主族元素不完全相同。它们性质的变化情况比较复杂,这里不作介绍了。

总结以上所述,在周期表里,从左到右和从上到下各元素性质递变规律可用表 3·5 来表示:

根据这种递变规律,在周期表的左边和下边排列着金属元素,并且越往左下方(长周期部分)金属性越强,在左下方的铯(Cs)是最活动的金属元素。周期表的右边和上边(短周期部分)排列着非

表 3.5

周期 \ 类	I	II	III	IV	V	VI	VII
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							

金属性逐渐减弱 \rightarrow
 非金属性逐渐增强 \rightarrow
 金属性逐渐增强 \downarrow
 非金属性逐渐减弱 \downarrow

金属元素(第 VIII 类和 0 类除外), 在右上方的氟是最活动的非金属元素。

根据元素的原子结构和元素周期律的关系, 我们就可以很容易地来推测某一个元素的金属性, 非金属性, 正负化合价, 最高价氧化物的分子式和最高价氧化物的水化物的分子式以及它们的酸碱性, 有无气态氢化物和气态氢化物的稳定性等。

例如, 氯的原子序数为 17, 那末氯的原子结构简图是:



从这个简图可以说明:

(1) 根据电子层数等于周期数, 最外电子层上的电子数等于类序数, 可以知道, 这元素在周期表中处于第三周期, 第 VII 类主族。并由于最外电子层上的电子数已达 7 个, 它倾向于获得电子, 所以是一个非金属元素。

(2) 根据最外电子层上的电子数等于最高正化合价数, 可以知道, 这元素的最高正化合价为 +7 价, 最高价氧化物的分子式是 Cl_2O_7 , 对应水化物的分子式为 HClO_4 , 具酸性。

(3) 这元素是第 IV 类以后的主族元素, 能生成气态氢化物。

負化合价为 $8-7=1$, 故气态氫化物的分子式为 HCl , 稳定性較同族里上一个元素氟所成的氟化氫 (HF) 为差。

习 題 3·8

1. 用原子結構观点解釋, 为什么:

- (1) 同周期元素从左到右金属性逐漸减弱, 而非金属性逐漸增强?
- (2) 同主族元素从上到下金属性逐漸增强, 而非金属性逐漸减弱?
- (3) 元素的金属性质和非金属性质沒有严格的界限?

2. 根据元素在周期表里的位置, 下列各对元素中那一个表现出較强的金属性质或非金属性质:

- (1) 硫和氯;
- (2) 氧和硫;
- (3) 鈉和鉀;
- (4) 錫和鎳。

3. 根据元素在周期表里的位置, 下列三种氫氧化物: $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 哪一个碱性最强? 为什么?

4. 画出原子序数为 11 的鈉和原子序数为 19 的鉀的原子結構簡图, 并按图解釋为什么它們都是金属元素, 以及鉀的金属性較鈉的金属性强的原因?

[提示: 金属性的强弱根据电子层数来看, 核对最外层上电子的引力大小来考虑.]

5. 符合下列条件的元素各是什么?

(1) 第五周期的元素, 最高价氧化物的分子式是 RO_3 , 和氫不能反应生成气态氫化物。

(2) 第四周期的元素, 最高氧化物的分子式是 RO_3 , 跟氫反应生成气态氫化物 RH_2 。

6. 已知四种元素的原子序数分别是 16、18、20 和 35,

- (1) 画出它們的原子結構簡图和它們的电子式。
- (2) 指出它們各在哪一周期? 哪一类? 为什么?
- (3) 它們是金属元素还是非金属元素, 为什么?

(4) 写出它們最高价氧化物对应水化物的通式。如有气态氫化物, 写出它們气态氫化物的通式。(元素符号可用 R 、 R' 、 \dots 代替)

7. 用原子結構簡图形式表示原子序数为 16 与原子序数为 20 的两个元素的原子形成分子的过程。这种分子具有什么类型的化学鍵? 为什么?

§ 3.9 元素周期律的重要意义

元素周期律的发现,对化学,甚至对自然科学的发展,具有重大意义。元素周期表是周期律的具体表现,它不仅反映了元素的自然分类,同时也是学习和研究科学的重要工具。今后我们将以这个理论为基础,对其他各族元素进行研究。

元素周期律和周期表的作用具体表现在:

1. 推断元素的性质 元素周期律和周期表反映了元素间的内在联系,指出了元素性质的变化都是有规律的。元素的原子结构,或者说元素的性质,决定了元素在周期表里的位置;反过来,表里的每个位置也反映了那个元素的原子结构和它的一定的性质。因此,我们根据某元素在周期表里的位置,就可决定它的原子结构和推断它应该具有那些性质(如上节最后我们对氯所讨论的)。

2. 预言新元素 在门捷列夫编制周期表的时候,有许多元素还未发现,当时他在周期表里留出了一些空位,并根据空位周围元素的性质,预言了几种未知元素(如原子序数为 21, 31 和 32 即镓、铟、铊等元素)的性质。在以后几十年内,这些元素陆续被发现了。根据实验测得这些元素的性质,与门捷列夫所预言的非常近似。

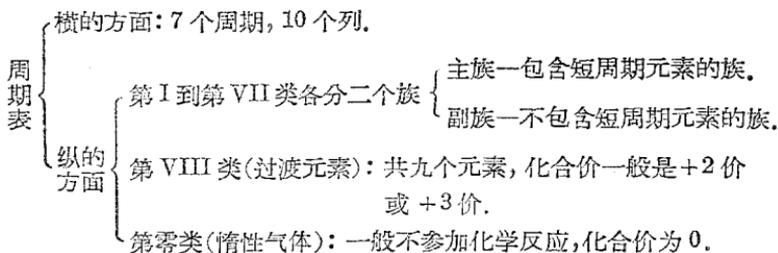
3. 纠正原子量 门捷列夫不仅预言了新元素,他根据周期表,还纠正了若干元素的原子量。例如元素铯(Cs),按照当时测定的原子量是 132.4, 但和它在周期表里的位置不相称。门捷列夫根据周期律判断,纠正为 132.9。纠正后的原子量,后来得到了实验的证实。另外如铍、钪、镧等元素,都因元素周期表的成立而纠正了原子量。

4. 探索新材料 周期表对工农业生产上探索新材料,也能提供一定的线索。例如通常用来制造农药的元素,象氟、氯、硫、磷、砷等,在元素周期表里占有一定的区域。对这个区域里的元素作进一步的研究,可以制出新品种的农药。又如锗(Ge)和硅(Si)在

3. 原子结构与元素周期律

(1) 周期律：元素和它所形成的单质以及化合物的性质，都随着元素的原子序数(核电荷数)的递增而有周期性的变化。

(2) 周期表的结构：



(3) 原子结构与周期律的关系：

(i) 电子层数 = 周期数。

(ii) 核内正电荷数(质子数) = 原子序数 = 核外电子数。

(iii) 主族元素最外电子层上的电子数 = 最高正化合价数 = 类序数。负化合价数 = 8 - 类序数。

(iv) 元素性质发生周期性变化的原因，在于原子核外的电子(主要指最外层)周期性地反复着同样的排布。

(4) 同主族元素性质递变的规律性：

(i) 各元素的原子最外电子层上电子数相同，所以它们的性质极相类似。例如它们有着相同的最高正化合价。

(ii) 各元素的原子序数逐渐增加，因此它们的核电荷数和核外电子层数也逐渐增加，核对最外电子层上电子的吸引力逐渐减弱，原子失去电子的倾向逐渐增强，结合电子的倾向逐渐减弱。所以在周期表中，从上到下元素的金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。

(5) 同周期元素性质递变的规律性：同周期元素的电子层数相同，随着原子核电荷数的逐渐增加，核外电子数也逐渐增加，原子核对最外电子层上电子的吸引力逐渐增强，原子失去电子的倾向逐渐减弱，结合电子的倾向逐渐增强。所以在周期表中，从左到右元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。

复习题三

1. 下列各种事实与原子结构中的哪一部分有关？

- (1) 元素在周期表中的排列顺序； (2) 原子量的大小；
- (3) 元素具有同位素； (4) 元素的化学性质；
- (5) 元素的化合价；
- (6) 元素在周期表里所处的周期数；
- (7) 主族元素在周期表里所处的类序数。

2. 用原子结构的观点解释：

- (1) 周期，周期律；
- (2) 元素的负化合价等于 8 减去元素的最高正化合价；
- (3) 同一周期元素的最高正化合价，自左向右依次递增，而惰性气体的化合价为 0。

3. 下列说法是否有错误或不够全面？为什么？并加以纠正。

(1) 元素是具有相同质子数的一类原子的总称，但核内质子数与核外电子数相等，因此具有相同核外电子数的就是同一种元素。

(2) 2H 、 2H^+ 、 H_2 、 ${}_1\text{H}^2$ 这些符号都代表氢，并无什么区别。

4. 周期表中第三周期的元素依次是：(括号内代表原子序数) $\text{Na}(11)$ ， $\text{Mg}(12)$ ， $\text{Al}(13)$ ， $\text{Si}(14)$ ， $\text{P}(15)$ ， $\text{S}(16)$ ， $\text{Cl}(17)$ ， $\text{A}(18)$ 。

(1) 画出它们的原子结构简图和电子式，它们在结构上有什么相似点和不同点？已知钠的原子量是 23，计算出钠原子中的质子数、中子数和核外电子数。

(2) 画出硫的阴离子和钠的阳离子的结构图式，指出上面哪一个元素的原子的电子分布与硫离子的电子分布是一样的。

(3) 从这些原子的结构图式，你怎样来解释它们的金属性在逐渐减弱，非金属性在逐渐增强？并举出它们最高正价氧化物对应水化物的酸碱性来加以具体证实。

(4) 用电子转移形式和电子式的形式表示钠跟硫形成硫化钠分子的过程。这样生成的硫化钠分子是离子化合物还是共价化合物？为什么？

5. 试画出钠(原子序数是 11)和氟(原子序数是 17)的原子结构简图，并根据简图推断：

(1) 它们各属第几周期？第几类？为什么？

(2) 如钠元素能从酸中置换出 0.2 克氢时需 4.6 克；氟元素在它的氟化物中占 97.26%，那末它们的原子量分别是多少？它们所含的中子数各是多少？

(3) 如这二个元素的原子相互结合形成分子时，分子里是什么类型的化

学键？用电子式表示这个分子的形成过程。在这种化合物的分子中，各原子的化合价如何决定？

(4) 如氟元素的二个原子形成氟分子时，分子里是什么类型的化学键？为什么？与上面分子里的化学键在本质上有什么不同？

6. 画出 Na(11)、Mg(12)、K(19)三个元素的原子结构示意图；并按它们的结构，说明为什么 Na 的金属性较 K 的金属性弱，但又较 Mg 的金属性强？

[提示：Na 与 K 比较时，从电子层数看核对最外层电子层上电子引力的大小来考虑；Na 与 Mg 比较时，从核内质子数，最外层电子数以及核对最外层电子的引力大小来考虑.]

第四章 电 离 学 說

在前一章里，我們学习了有关物质结构的初步知識。我們知道，物质的一切性质，归根到底，都是由它們的结构决定的。掌握了物质结构的知識，就能从本质上来了解物质的性质。

下面我們再来研究一下物质的导电性，以及它和物质分子结构的关系。

§ 4.1 电解质和电解质的电离

电解质和非电解质 試驗物质导电性的装置如图 4.1 所示。

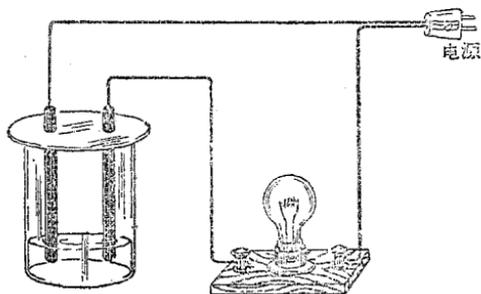


图 4.1 試驗物质导电性的装置

取燒杯一只，另取圓形木板一块，木板比燒杯口略大些，中开两孔，各插石墨棒一根。石墨棒上各連出一根金属导綫，其中一根直接与插头相連接，另一根則通过一个灯泡后再与插头相連接。試驗时，先把要試驗的物质（固态的、液态的或水溶液）放入燒杯內，使石墨棒的下端插入其中，然后把插头和电源相連接。如果灯泡发亮，表示試驗的物质能够导电；如果灯泡不亮，說明試驗的物质不易导电。

各种物质导电性的試驗結果,如下面的表 4·1 所示:

表 4·1 各种物质的导电性

物 质 导电性 状 态	氯化鈉	氫氧化鈉	硫 酸	蔗 糖	酒 精	純 水
固 态	不导电	不导电	—	不导电	—	不导电
液态(或熔融态)	能导电①	能导电②	不导电	—	不导电	不导电
水 溶 液	能导电	能导电	能导电	不导电	不导电	—

从上表可以看出:干燥的盐类(例如氯化鈉)、碱类(例如氫氧化鈉)在固态时虽然不能导电,但在熔融状态或溶解于水所成的溶液都能导电;无水的酸(例如純硫酸)在液态时虽然不能导电,但它們的水溶液能够导电;蔗糖、酒精、純水則不論是固态、液态或者是它們的水溶液都不能导电③。

在化学上,把在溶解或熔融状态下能够导电的物质叫做电解质,不能导电的物质叫做非电解质。盐类、碱类、酸类等都是电解质,蔗糖、酒精以及大部分的有机化合物都是非电解质。

电解质的电离 我們怎样来解釋电解质在一定条件下所表现出的导电性呢? 我們知道,物质导电是由带电的微粒移动的结果(例如金属导电是由于金属体内电子的移动)。根据物质結構理論来看,电解质的导电是由于它們分子里(或在溶解过程里产生出来的)带电的离子的移动。

盐类、碱类大多都是离子化合物(§ 3·4),它們的分子是由带

① 氯化鈉的熔点是 805°C 。

② 氫氧化鈉的熔点是 328°C 。

③ 这里所讲的“不能导电”,确切地说應該是“几乎不能导电”。在后面将会学习到,它們并不是絕對不能导电,只是导电能力极其微弱,不能使导电性試驗器的灯泡发亮罢了。

正电的阳离子和带负电的阴离子所组成。例如，氯化钠的分子是由带正电的钠离子(Na^+)和带负电的氯离子(Cl^-)所组成；氢氧化钠的分子是由带正电的钠离子(Na^+)和带负电的氢氧根离子(OH^-)所组成等。酸类虽不是离子化合物，它们分子里原来也不含有离子，但它们分子里的共价键有很强的极性 (§ 3·4)，即原子和原子(或原子团)间的共用电子对，强烈地偏向于对电子吸引力较大的那个原子(或原子团)。这种分子在受到某种外力作用(例如溶剂分子的作用)时，原来已经偏得很厉害的共用电子对，有可能进一步完全转移给那个对电子具有较强吸引力的原子(或原子团)。这时，分子也就分裂成为离子了。

蔗糖、酒精等有机化合物分子里的共价键的极性一般是很弱的，即使在溶剂分子的作用下，这些物质的分子仍然不能分裂成为离子，因此这类物质没有导电性。

显然，对于那些具有非极性键的非金属单质，例如氯气(Cl_2)、氧气(O_2)、氢气(H_2)等，它们的分子将更难分裂成为离子，因此它们更不可能会有导电性，它们都是非电解质。

但是，离子化合物不论在固态或液态时都含有离子，为什么它们在固态时不能导电，而一定要在液态(熔融状态)或溶解于水时才有导电性呢？

原来在固态的离子化合物里，阳离子和阴离子是一个一个相间地、很有规律地排列着的。在阳离子和阴离子间存在着一种强烈的吸引力(即静电引力)，使得这些离子不能自由移动。当固态的离子化合物受热熔化时，原来排列得很整齐的阳离子和阴离子，变得杂乱起来，离子间相互作用的力有一部分被抵消了；同时由于温度升高，离子的活动也加强了，它们在熔液^①里能够比较自由地移动。另外，当固态的离子化合物溶解于水时，由于水分子的作用，晶体表面上的离子和晶体内部的离子之间的引力大为减弱，

① 这里讲的是熔液，不是溶液。熔液就是熔融状态下的液体。

在水分子的吸引下，晶体表面上的离子逐渐进入溶液(溶解)。在溶液里，每一个离子的周围，都被若干个水分子所包围，称为“水合离子”。这种“水合离子”也能够溶液里比较自由地运动。

由此可以看出，离子化合物在固态时不能导电，是由于固态离子化合物里的离子不能自由移动的緣故。因此，物质里含有离子，并不能就断定这种物质一定具有导电性；只有当物质里含有的离子(或水合离子)是能够在熔液(或溶液)里自由移动时，才有导电的性质。换句话说，电解质的导电性是电解质里的能够自由移动的离子(简称自由离子)的性质。

前已述及，具有强极性键的化合物，例如酸类溶解于水时，由于水分子的作用，它们的分子分裂成为带电的离子，这种离子也是以自由离子的形式存在于溶液中的，因此它们的溶液也具有导电性。

电解质溶解于水或受热熔化时产生自由离子的过程，叫做电离。电解质的导电性是电解质电离的结果；非电解质不能电离，因此非电解质没有导电性。

习 题 4.1

1. 什么叫做电解质？什么叫做非电解质？各举三例。电解质和非电解质在分子结构上有什么不同？
2. 为什么盐酸溶液能够导电，而液态的氯化氢却不能导电？
3. 为什么液态的无水醋酸不能导电，而液态的(即熔融状态的)氢氧化钠却能够导电？
4. 为什么固态的食盐不能导电，而液态的(即熔融状态的)食盐和食盐的水溶液都能够导电？
5. 为什么液态的氯不能导电，而氯气溶解于水所成的氯水却能够导电？
6. 根据各类物质的导电性，在下表的空格里，分别填入“能导电”或“不导电”：

导电性 状 态	物 质	离子化合物	强极性化合物	弱极性化合物	非极性化合物
	固 态				
液态(或熔融状态)					
水 溶 液					

7. 什么叫做电离？离子化合物和强极性化合物在水溶液里电离的过程各是怎样的？

§ 4.2 电离学說

在前面一节里，我們已經从电解质的分子结构，指出电解质的导电性，是它在一定条件下电离生成自由离子的結果。其实，在近代物质结构理論尚未提出以前，科学家已經对电解质溶液(或熔液)的导电现象作了各式各样的解釋，其中比較成功的是1887年瑞典科学家阿倫尼烏斯提出的一个假設。后来阿倫尼烏斯自己和其他許多科学家又在实验的基础上，进一步論証和发展了这个假設，成为比較完整的学說，称做电离学說。

在近代物质结构理論建立以后，我們对电离学說有了更加本质的認識。这一学說虽然是在上一世紀提出来的，但即使今天看来，它的論点基本上还是符合于近代物质结构理論的观点的。因此現在肯定了这一学說。

电离学說的主要內容可以归納如下：

1. 在水溶液里，或在熔融状态下，电解质的分子能够或多或少地电离生成自由离子。离子可以由一个原子形成(例如鈉离子、鉀离子等)也可以由几个原子形成(例如氫氧根离子、硫酸根离子等)。

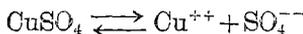
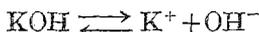
2. 每一种电解质都能电离生成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子。溶液(或熔液)里阳离子所带的正电荷和阴离子所带的负电荷的总和相等,因此整个溶液(或熔液)不显电性。

氢离子、铵根离子①、金属离子一般带正电荷。氢离子和铵根离子都带1个正电荷,金属离子所带的正电荷数,和它们在化合物里的化合价相等(§3·5)。例如在硫酸铜里,铜是2价,因此硫酸铜溶液里的铜离子带2个正电荷。

氢氧根离子和许多酸根离子都带负电荷。氢氧根离子带1个负电荷,酸根离子所带的负电荷数,也和它们在化合物里的化合价相等,例如在硝酸或硝酸盐里,硝酸根是1价,因此硝酸或硝酸盐溶液里的硝酸根离子带1个负电荷;在硫酸或硫酸盐里,硫酸根是2价,因此硫酸或硫酸盐溶液里的硫酸根离子带2个负电荷。

3. 在电解质的溶液里,带电的离子不停地、无秩序地运动着。有时,带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子相互碰撞,重新结合成为原来的分子,而这种分子,又能在水分子的作用下,再电离成离子。因此在电解质溶液里,一方面分子电离生成离子,另一方面离子结合生成分子,这两种相反的作用,经常总是在进行着的。或者说,电解质的电离过程,是一个可逆过程。

根据电离学说,电解质例如盐酸、氢氧化钾、硫酸铜等在溶液里的电离,可用如下的化学方程式(称做“电离方程式”)表示:



应该指出: 电解质的分子电离生成离子的过程,不是在电解质溶液里通入电流以后才发生的,而是在电解质熔化时,或溶解于水时就已发生了。这就是说,电解质的电离过程,是伴随着电解质的熔化或溶解过程同时发生的。明确这一点对后面的学习是十分重要的。

① 铵根离子的符号是 NH_4^+ ,它具有和1价金属离子相似的性质。

习 题 4·2

1. 电解质的分子在溶液里电离成离子，我們知道，离子是带电的，但为什么电解质溶液并不显电性呢？

2. 举出阳离子和阴离子各五种，写出它們的名称和符号。

3. 我們知道，液态氯化氢不能导电，而氯化氢的水溶液（即盐酸）能够导电。如果說：“盐酸能够导电，是因为它在电流的影响下，氯化氢分子电离成为离子的緣故”。为什么这个說法是錯誤的？正确的应该怎样？

4. 写出下列电解质在水溶液里的电离方程式：

(1) NaOH, (2) NaCl, (3) HCl, (4) Ba(OH)₂, (5) K₂SO₄.

§ 4·3 离子的性质

如前所述，电解质的分子在一定条件下能够电离成带电荷的离子，离子就是带正电荷或負电荷的原子（或原子团）。离子和原子的结构不同：在电中性的原子里，原子核外电子总数和原子核所带的正电荷数在数值上是相等的 (§ 3·3)；但在带电的阴离子或阳离子里，原子核外电子总数和原子核所带的正电荷数却不相等。在阴离子里，原子核外的电子总数比原子核所带的正电荷数为多；在阳离子里，原子核外的电子总数比原子核所带的正电荷数为少。

离子和相应原子在结构上的这种差别，使得离子和相应原子（或者由原子組成的分子）的性质完全不同。例如在氯化钠（NaCl）的水溶液里，存在着 Na⁺ 离子和 Cl⁻ 离子。当我们比較氯化钠溶液和由钠原子組成的金属钠、由氯分子（它是由两个氯原子构成的）組成的单质氯气的性质时，立刻就能看到它們在很多方面都是不相同的。

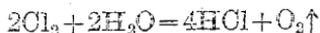
首先我們看到氯化钠的水溶液是完全沒有顏色的，这說明氯化钠溶液里的 Na⁺ 离子和 Cl⁻ 离子都是无色的。但是，由钠原子組成的金属钠是銀白色的，由氯分子組成的单质氯气又是黃綠色的。

金屬鈉是一種非常活潑的金屬，跟水能劇烈地發生反應，放出氫氣。反應的化學方程式是：



但是 Na^+ 離子並不能發生這樣的反應。當氯化鈉（食鹽）溶解於水時，雖然溶液里存在有許多 Na^+ 離子，但完全不會有氫氣放出。

氯氣也能緩慢地跟水發生反應，放出氧氣：



但是，氯化鈉溶液里的 Cl^- 離子，不論經過多少時候，都不會跟水反應放出氧氣。

另外，我們知道，氯氣還是一種有毒的氣體，但是，氯化鈉卻是人體所必須的，我們每天都要食用相當數量的食鹽，這說明 Cl^- 離子是沒有毒性的。

有些離子呈現出和它化合物完全不同的顏色。例如無水的硫酸銅 (CuSO_4) 是白色的，但硫酸銅的水溶液是藍色的，這藍色是銅離子 (Cu^{++}) 的顏色^①；又如無水的氯化亞鈷 (CoCl_2) 是藍色的，但氯化亞鈷的水溶液是紅色的，這紅色是亞鈷離子 (Co^{++}) 的顏色^②。

比較各種電解質溶液的顏色，可以確定某些離子的顏色。例如，氯化鈉的溶液（其中含有 Na^+ 離子和 Cl^- 離子）和硫酸鉀的溶液（其中含有 K^+ 離子和 SO_4^{--} 離子）都是無色的，這說明 Na^+ 離子、 K^+ 離子、 Cl^- 離子和 SO_4^{--} 離子都是無色的。硫酸銅的溶液（其中含有 Cu^{++} 離子和 SO_4^{--} 離子）是藍色的，既然 SO_4^{--} 離子已知是無色的，顯然這藍色一定是 Cu^{++} 離子的顏色。鉻酸鉀的溶液（其中含有 K^+ 離子和 CrO_4^{--} 離子）是黃色的，既然 K^+ 離子已知是無色的，顯然這黃色一定是 CrO_4^{--} 離子的顏色。同樣，我們可以從高錳酸鉀 (KMnO_4) 溶液呈紫紅色，氯化鐵 (FeCl_3) 溶液呈黃

① 正確地說，這藍色是水合銅離子的顏色。

② 正確地說，這紅色是水合亞鈷離子的顏色。

色，硫酸亞錳(NiSO_4)溶液呈綠色等得出 MnO_4^- 离子是紫紅色的， Fe^{+++} 离子是黃色的， Ni^{++} 离子是綠色^①的等結論。

根据電解質溶液的顏色，還可以粗略地判斷溶液里可能存在(或不可能存在)某些离子。例如在藍色的溶液里，可能存在有 Cu^{++} 离子；在無色的溶液里，不可能有 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Ni^{++} 、 Co^{++} 、 CrO_4^{--} 、 MnO_4^- 等有顏色的离子存在。

習 題 4.3

1. 阳离子和相對应的原子在結構上有什么不同？阴离子和相對应的原子在結構上有什么不同？各舉一例來說明。

2. 根据 Na_2S 溶液(其中含有 Na^+ 离子和 S^{--} 离子)和單質硫的性質，比較硫离子和硫原子在性質上有什么不同。

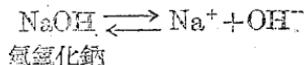
[提示： Na_2S 溶液是無色的.]

3. 硫酸銅溶液的藍色是(1)硫酸銅分子的顏色呢？還是(2)硫酸根离子的顏色呢？還是(3)水合銅离子的顏色？

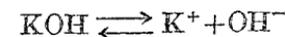
§ 4.4 碱类、酸类和盐类的電离

我們已經知道，碱类、酸类和盐类都是電解質，它們在水溶液里都能電离生成自由离子。但是碱类、酸类和盐类是不同种类的電解質，它們在水溶液里電离生成的离子当然也是不同的。在本節里，我們將討論这几类電解質在水溶液里的電离，从而进一步从本质上來認識它們的性質。

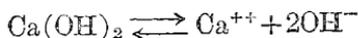
碱类在水溶液里的電离 碱类是离子化合物。在碱分子里，帶正電荷的金属离子和帶負電荷的氫氧根离子之間的化學鍵是离子鍵。当碱类溶解于水时，也就電离生成构成这种碱的金属阳离子和氫氧根阴离子。例如：



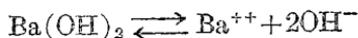
^① 正确地說，这些顏色都是它們水合离子的顏色。



氫氧化鉀



氫氧化鈣



氫氧化鋇

从上面这些碱类的电离方程式可以看出，在不同碱类的水溶液里，阳离子虽然是不同的金属离子，但阴离子却都是带1个负电荷的氢氧根离子。这就是说，各种碱类的分子组成虽然不同，但它们的水溶液里都含有氢氧根离子。

碱类在水溶液里主要是以离子形式存在的。碱类水溶液的性质，并不是碱分子的性质，而是它电离后生成的离子的性质。一切碱类溶液里既然都有氢氧根离子存在，那末它们必然也会有某些共同的性质。事实正是这样，在第一册 § 5·3 里已经讲过，一切碱类的水溶液，都具有如下的共同性质：

- (1) 使紫色的石蕊试液或红色的石蕊试纸变蓝；
- (2) 跟酸发生中和反应生成盐和水；
- (3) 对动植物体有腐蚀性。

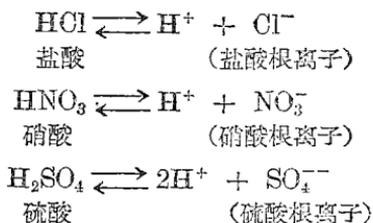
现在我们可以明白，各种碱类水溶液所显现的这些共同性质，并不是碱分子的性质，而是各种碱类的水溶液里共有的氢氧根离子的性质。

过去，我们从分子组成和性质两方面来给碱类下定义^①，但这两方面的相互关系怎样呢？这在过去我们还不能很好地加以说明。现在根据电离学说的观点，我们可以得出碱类的更确切、更本质的定义，那就是：碱是一种电解质，它在电离的时候，能够生成氢氧根离子，而且生成的阴离子只有氢氧根离子一种^②。

① 凡是分子由一个金属原子和一个或几个氢氧根组成的，并且能跟酸作用生成盐和水的化合物叫做碱（第一册 § 5·3）。

② 有些盐类在水溶液里也能电离生成氢氧根离子，但它生成的阴离子除了氢氧根离子外，还有其他的阴离子（酸根离子）。详见本节末碱式盐的电离。

酸类在水溶液里的电离 酸类是具有强极性键的共价化合物。在无水酸里，虽不含有离子，但当酸类溶解于水时，由于水分子的作用，酸分子里的强极性键会转变成为离子键，并电离为能够在溶液里自由移动的带正电荷的氢离子和带负电荷的酸根离子。例如：



从上面这些酸类的电离方程式可以看出，在不同酸类的水溶液里，阴离子虽然是各种不同的酸根离子，但阳离子却都是带1个正电荷的氢离子。我们知道，一切酸类的水溶液都具有如下的共同性质（第一册 § 5.4）：

- (1) 酸味；
- (2) 使紫色石蕊试液或蓝色石蕊试纸变红；
- (3) 跟碱类发生中和反应生成盐和水；
- (4) 跟某些活动的金属（例如锌）发生置换反应，放出氢气。

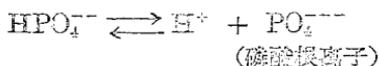
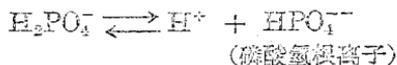
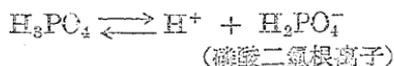
显然，这些性质也不是酸分子的性质，而是一切酸类溶液里共有的氢离子的性质。

过去，我们也是从分子组成和性质两方面来给酸类下定义^①。现在根据电离学说的观点，也可以得出酸类的更确切、更本质的定义，那就是：**酸是一种电解质，它在电离的时候能够生成氢离子，而且生成的阳离子只有氢离子一种**^②。

① 凡是分子由氢原子和酸根组成，并能跟碱反应生成盐和水化合物叫做酸（第一册 § 5.4）。

② 有些盐类在水溶液里也能电离生成氢离子，但它生成的阳离子除氢离子外，还有其他的阳离子（金属离子）。详见本节末酸式盐的电离。

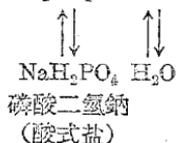
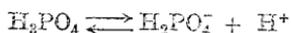
最后，我們再来談談多价酸的电离。在多价酸的分子里含有不止一个氢原子。它們在水溶液里电离时，并非一步把所有氢离子一起电离出来的，而是分步地电离出氢离子的。例如磷酸(H_3PO_4)在水溶液里的电离分三步进行：



从上面三个电离方程式可以看出，第一个氢离子是从不带电的磷酸分子里电离出来的。第二个氢离子是从已經帶有 1 个負电荷的磷酸二氢根离子里电离出来的。因为氢离子是带正电荷的，因此不难料到，第二步电离比起第一步电离来将要困难得多。第三个氢离子是从已經帶有 2 个負电荷的磷酸氢根离子里电离出来的，因此，第三步电离比起第二步电离来更将困难得多。由于这样原因，在多价酸溶液里，常含有多种不同的阴离子。例如在磷酸溶液里，就含有三种阴离子，即：带 1 个負电荷的磷酸二氢根离子(較多)、带 2 个負电荷的磷酸氢根离子(較少)和带 3 个負电荷的磷酸根离子(最少)。

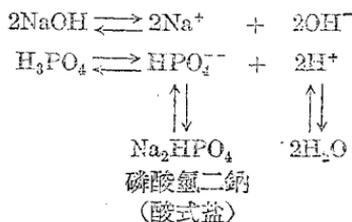
当用氢氧化鈉(或其他碱)来中和磷酸时，由于碱的用量不同，可以得到不同的盐类(正盐或酸式盐)。

1 克分子 NaOH 和 1 克分子 H_3PO_4 反应时，



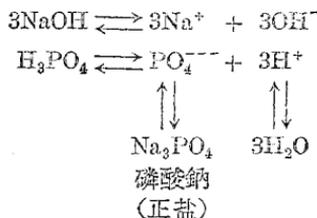
总的反应是： $\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

2 克分子 NaOH 和 1 克分子 H_3PO_4 反应时，



总的反应是： $2\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

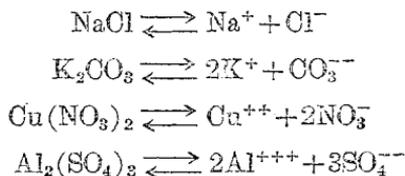
3 克分子 NaOH 和 1 克分子 H_3PO_4 反应时，



总的反应是： $3\text{NaOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_3\text{PO}_4$

由此可以看出，酸式盐的生成是由于多价酸的分步电离^①。

盐类在水溶液里的电离 盐类和碱类一样，也是离子化合物。在盐分子里，带正电的金属离子和带负电的酸根离子间的化学键是离子键。当盐类溶解于水时，也就电离成构成这种盐的金属阳离子和酸根阴离子。例如：



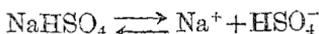
从上面这些盐类的电离方程式可以看出，在盐类的水溶液里，并不存在有为一切盐类所共有的阴离子或阳离子。因此，盐类和碱类、酸类不同，它们的水溶液并不具有某种为一切盐类共有的

① 关于酸碱中和反应的本质，在 § 4.6 里还将详细讨论。

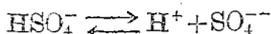
性质。

正由于盐类没有共同的性质，过去我们也只是从分子组成一个方面来给盐类下定义^①。现在根据电离学说的观点，我们可以得出盐类的更确切、更本质的定义，那就是：**盐是一种电解质，它在电离的时候能够生成金属阳离子和酸根阴离子。**

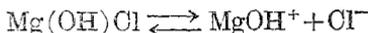
上面这个定义只是对正盐来说的。酸式盐在溶液里电离出的阳离子除金属离子外，还可以有氢离子。例如：



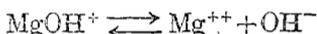
硫酸氢钠



碱式盐在溶液里电离出的阴离子除酸根离子外还可以有氢氧根离子。例如：



碱式氯化镁



习 题 4.4

1. 什么离子决定酸溶液的通性？什么离子决定碱溶液的通性？为什么盐类没有为一切盐溶液所共有的通性？

2. 根据电离学说的观点，碱、酸、盐的定义是怎样的？为什么说这样的定义比过去学过的更确切、更本质？

3. 完全干燥的氯气能否使蓝色石蕊试纸变红？为什么？

4. 写出下列各种电解质在水溶液里的电离方程式：(1) KNO_3 ，(2) CaCl_2 ，(3) MgSO_4 ，(4) HNO_3 ，(5) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，(6) KMnO_4 ，(7) HClO_3 ，(8) H_2S 。

5. 写出能够在水溶液里电离出下列离子的电解质的分子式：(1) Ca^{++} 和 NO_3^- ，(2) K^+ 和 SO_4^{2-} ，(3) H^+ 和 Cl^- ，(4) Al^{+++} 和 NO_3^- ，(5) K^+ 和 S^{2-} ，(6) K^+ 和 OH^- 。

6. 写出硫酸在水溶液里的电离方程式。在硫酸溶液里含有那几种阴离

^① 盐是由金属原子和酸根结合而成的化合物(第一册 § 5.6)。

子？哪种阴离子较多？哪种阴离子较少？

7. 在蒸馏水里至少加入那几种物质，结果可使溶液里含有以下离子： Na^+ 、 SO_4^{2-} 、 Br^- 和 Mg^{2+} ？这一问题可能有几种解答？

【解】 可以有两种解答：(1) $\text{NaBr} + \text{MgSO}_4$ 或 (2) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MgBr}_2$ 。

8. 在蒸馏水里至少加入那几种物质，结果可使溶液里含有以下离子： K^+ 、 Cu^{2+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 Fe^{3+} ？这一问题可能有几种解答？

9. 在下面各种物质里，那几种物质在溶液里能够电离出硫离子？哪几种可以电离出氢离子？(1) 硫酸钾，(2) 亚硫酸，(3) 氢硫酸，(4) 硫化钾。

§ 4.5 电离度，强电解质和弱电解质

在上一节里我们讲到酸溶液显现的某些通性，是各种酸类在水溶液里共有的氢离子的性质。但是，不同酸溶液在显现这些性质时，在程度上却有很大的不同。例如，在盐酸溶液（即使是很稀的）里滴入紫色石蕊试液，立刻看到溶液变成红色，现象十分明显；但在相同浓度的氢氰酸^①溶液里滴入紫色石蕊试液，溶液颜色变红的现象却很不显著，有时甚至不易辨别出来。

在第一册 § 5.4 里讲过，酸类可以根据它们酸性的强弱，分成强酸和弱酸两类。盐酸、硫酸、硝酸等是强酸，碳酸、醋酸、氢硫酸等是弱酸。

各种酸类酸性的强弱，还可以通过下面的实验加以比较。

在两个平底烧瓶里，分别装入克分子浓度相同的盐酸和醋酸溶液。另把同样大小的锌块，分别投入两烧瓶中，迅速以带有导气管的塞子塞紧瓶口。烧瓶里锌跟酸反应放出氢气，用排水集气法收集在大试管里（图 4.2）。

实验结果指出，锌跟盐酸的反应比跟醋酸快得多，在相同时间内大试管里收集到的氢气的体积也多得多。

但是，我们所用的盐酸溶液和醋酸溶液的克分子浓度是相同的，而且每一个盐酸分子和每一个醋酸分子在水溶液里同样都能电离出一个氢离子：

^① 氢氰酸(HCN)是一种很弱的酸。

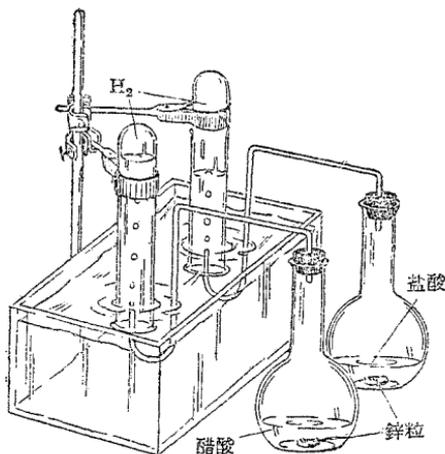
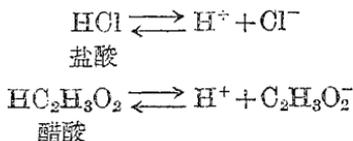


图 4·2 在相同时间里，锌粒从盐酸里置换出的氢气比从醋酸里置换出的多



为什么在一定时间内，锌从盐酸溶液比从醋酸溶液里能置换出更多的氢气呢？

根据电离学说，在电解质的水溶液里的电离过程是一个可逆过程。这就是说，在电解质溶液里，不仅存在着电解质的分子电离成阴离子和阳离子的过程，而且也存在阴离子和阳离子重新结合成为电解质分子的过程。因此，在电解质溶液里，不仅存在着由电解质分子电离生成的离子，而且还存在着没有电离的电解质的分子。对某种电解质来说，在一定条件（主要是一定浓度）下，溶液里已电离的电解质的分子数和电解质分子总数（包括已电离的分子数和未电离的分子数的总和）的比，常有一定的值。这个比值称做**电离度**。电解质的电离度一般用百分数来表示，它可以用下面的分数式来代表：

$$\text{电离度} = \frac{\text{电解质溶液里已电离的电解质分子数}}{\text{电解质溶液里电解质分子的总数}} \times 100\%$$

不同电解质在溶液里的电离度是不同的。例如 0.1 克分子浓度的盐酸溶液的电离度是 92%，但同样浓度的醋酸溶液的电离度却只有 1.3%。这就是说，在这样浓度的盐酸溶液里，每 100 个氯化氢分子里有 92 个分子电离成为离子，但在同样浓度的醋酸溶液里，每 1000 个醋酸分子里只有 13 个分子电离成为离子。前面讲过，每 1 个氯化氢分子或醋酸分子电离后都生成 1 个氢离子。因此，上面实验所用的这两种酸的分子浓度虽然是相同的，但其中氢离子的浓度却大不相同。盐酸溶液里的氢离子浓度比醋酸溶液的约大 70 倍。这样就解释了锌跟盐酸溶液反应比跟同样浓度的醋酸溶液反应强烈得多的原因。

电离度比较大的电解质，叫做**强电解质**；电离度比较小的电解质，叫做**弱电解质**。电离度的大小是电解质强弱的定量表示。当然，强电解质和弱电解质之间，并没有严格的界限。

在酸类里，盐酸、硫酸、硝酸等我们过去称做强酸的是强电解质；碳酸、醋酸、氢硫酸等我们称做弱酸的是弱电解质。在碱类里，氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡等是强电解质，我们也称它们为“强碱”；氢氧化铵^①、氢氧化铜、氢氧化银等是弱电解质，我们也称它们为“弱碱”。盐类在水溶液里的电离度大都很大，它们都是强电解质。

前面讲过，电解质的电离过程是一个可逆的过程 (§ 4.3)，也就是说，在电解质的水溶液(或熔液)里，除了包含有电解质的分子电离生成带相反电荷的离子的过程，同时还包含有阴、阳离子重新结合成为电解质分子的过程。如果阴、阳离子间的引力较大，那么后一过程的进行将比较容易，而前一过程的进行则比较困难。最后溶液里已电离的电解质分子数和电解质分子总数的比值(即电

^① 氢氧化铵的分子式是 NH_4OH ，它虽不是由金属离子和氢氧根离子所组成，但由于铵根离子 (NH_4^+) 具有和一价金属离子相似的性质，氢氧化铵的溶液也显现出碱类的一般通性，因此氢氧化铵也属于碱类。

离度)就比较小。反之,如果阴、阳离子间的引力较小,那么前一过程的进行比较容易,而后一过程的进行则比较困难。最后溶液里已电离的电解质分子数和电解质分子总数的比值(即电离度)就比较大。

构成电解质分子的阴、阳离子间的引力的大小,又决定于离子的结构(包括离子半径的大小、核电荷的多少和离子所带的电荷数等)。例如在盐类里, Na^+Cl^- 、 K^+NO_3^- 等盐类 (B^+A^- 型盐类) 的电离度一般比 $\text{Cu}^{++}\text{SO}_4^{--}$ 、 $\text{Zn}^{++}\text{SO}_4^{--}$ 等盐类 ($\text{B}^{++}\text{A}^{--}$ 型盐类) 的电离度为大,这是因为带 1 个单位电荷的离子间的引力,要比带 2 个单位电荷的离子间的引力为小的缘故。

电解质的电离度,除和构成它的离子结构有关外,对同一种电解质来说,电离度还因溶液的浓度不同而异。一般说来,溶液愈稀,电解质的电离度愈大。这可以从下面电解质溶液稀释时,导电性变化的实验清楚地观察出来。

在烧杯里盛无水醋酸少许,利用如图 4.1 的装置,试验它的导电性。可以看到灯泡并不发亮,说明无水醋酸不能导电。然后把蒸馏水缓缓加入无水醋酸中,并不时搅动溶液,即见灯泡开始发亮,以后又发暗光,并随着溶液浓度的逐渐变稀,灯泡发光也逐渐增亮。

表 4.2 不同浓度醋酸溶液的电离度

浓度 (克分子/升)	电 离 度 (%)
0.2	0.95
0.1	1.34
0.01	4.19
0.005	5.85

以上实验说明醋酸在稀释时,电离度渐次增大,溶液里离子浓度也随着渐次增大,因而导电性也渐次增强(参看表 4.2)。

应该指出,电解质溶液导电性的强弱,和电解质电离度的大小是两回事。如前所述 (§ 4.1), 电解质溶液(或熔液)的导电性是电解质溶液里的离子(自由离子)的性质。电解质溶液导电性的强弱,决定于溶液里离子浓度的大小,亦即单位体积溶液里离子数的多少。电解质的电离度是电解质溶液

里已电离的电解质分子数和电解质分子总数的比值。当稀释电解质溶液时，溶液里已电离的电解质分子数在电解质分子总数里所占的百分率就要增大，溶液里离子的总数也就增加。因此我们说，电解质的电离度随着溶液的稀释而渐次增大。但是，由于溶液的体积也在同时增大，因此，单位体积溶液里的离子数（即离子浓度）却不一定增加。一般说来，当溶液较浓时，稀释电解质溶液将使电解质的电离度迅速增大，溶液里的离子数随着迅速增加。这时，虽然溶液的体积也有了增大，但总的结果仍使溶液里的离子浓度增大，溶液的导电性也增强。与此相反，当溶液已较稀时，如再继续稀释，这时电解质的电离度增加得比较缓慢，而由于溶液体积的增大，单位体积溶液里的离子数（即离子浓度）不仅不因稀释而增大，反而要降低。溶液的导电性也不仅不增强，反而要减弱。例如硫酸溶液在浓度为 30% 时的导电性最强，过浓或过稀的硫酸溶液的导电性都较差。

为什么稀释电解质溶液时会使电解质的电离度增大呢？前面讲过电离度的大小和构成电解质分子的阴、阳离子间引力的大小有关。溶液愈稀，溶液里阳离子和阴离子间的平均距离就愈大，它们之间的引力也就愈弱，因此电离度愈大。

前面讲过，强电解质的电离度较大，即使在不太稀的溶液里，几乎也能完全电离。但是，弱电解质只有在极稀的溶液里，才能接近于完全电离。因此，在一般浓度时，强电解质溶液的离子浓度总比弱电解质大得多，它们性质（例如导电性等）上的差别也很明显。但在极稀的溶液里，强电解质和弱电解质都接近于完全电离，强、弱电解质间的差别也就渐次消失了。

习 题 4·5

1. 什么叫做电离度？有 0.5 升 2M 的某电解质溶液，其中有 0.2 克分子的电解质电离成离子。该电解质的电离度是多少？

[提示：在該电解质溶液里溶有 $0.5 \times 2 = 1$ 克分子的溶质.]

2. 有 1 升 1 M 的硝酸鉀溶液, 已知硝酸鉀在此溶液中的电离度是 70%. 有多少克硝酸鉀电离成离子?

3. 什么叫做弱电解质? 什么叫做强电解质?

4. 在克分子濃度相同的醋酸 ($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 和醋酸钠 ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$) 的溶液里, 醋酸根离子 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$) 的濃度那个較大? 那个較小? 为什么?

5. 电解质的电离度和它的溶液濃度的关系怎样? 为什么?

6. 在稀釋电解质濃溶液时, 为什么开始时溶液的导电性逐渐增强, 以后又逐渐减弱?

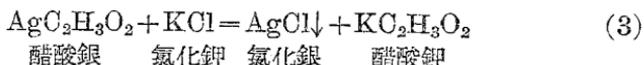
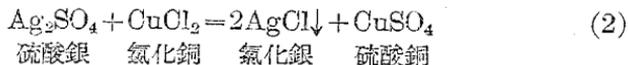
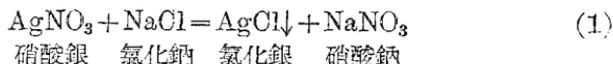
7. 今有 0.1 M 的醋酸溶液(它的电离度是 1.33%) 和 0.01 M 的醋酸溶液(它的电离度是 4.17%) 各 1 升, 哪种溶液里所含氢离子較多?

8. 已知 0.1 M 醋酸溶液的电离度为 1.33%. 在 1 升此种溶液里, 含有醋酸分子、氢离子和醋酸根离子各多少个?

[提示: 1 克分子的任何物质里含有 602,000,000,000,000,000,000,000 个分子. 每 1 个醋酸分子电离生成 1 个氢离子和 1 个醋酸根离子.]

§ 4.6 离子反应和离子方程式

离子反应 在学习电离学說以前, 我們对电解质在溶液里进行的某些化学反应, 不能得到很好的解釋. 例如, 把不同銀盐的溶液跟不同氯化物的溶液相混和时, 都会产生氯化銀的白色沉淀. 例如:



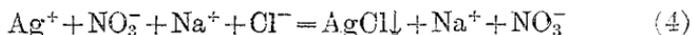
在上面这三个化学反应里, 所用的反应物的分子組成是各不相同的. 但为什么它們都能生成同一种沉淀呢? 如果說, 这是因为在这些化合物里都含有銀元素和氯元素. 那末, 是不是含有銀元素的化合物和含有氯元素的化合物相遇时, 总能生成氯化銀沉淀呢?

我們知道，当硝酸銀(AgNO_3)溶液跟氯酸鉀(KClO_3)溶液混和时，或者硝酸銀溶液跟四氯化碳^①(CCl_4)相遇时，都并没有氯化銀沉淀生成。显然，这些实验事实是不能用分子論的观点来解釋的。

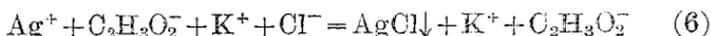
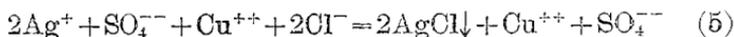
利用电离学說，就可以对电解质在水溶液里的相互反应作出本质的解釋。

根据电离学說，在水溶液里，电解质(特别是强电解质)并不以分子状态存在，而主要是以离子状态存在的。因此，电解质在水溶液里的相互反应，实际上参加反应的并不是电解质的分子，而是由它电离生成的离子；反应結果也不决定于电解质分子的种类，而决定于它溶液里存在的离子的种类。这种反应，我們称做离子反应。

在硝酸銀溶液里，实际上并不存在着 AgNO_3 分子，主要存在着的只是 Ag^+ 离子和 NO_3^- 离子^②。同样，在氯化鈉溶液里，实际上也不存在着 NaCl 分子，主要存在着的只是 Na^+ 离子和 Cl^- 离子。当这两种溶液混和并发生化学反应时，实质上是这四种离子間的相互反应： Ag^+ 离子跟 Cl^- 离子結合成难溶解的氯化銀沉淀； NO_3^- 离子跟 Na^+ 离子結合后生成硝酸鈉，但由于硝酸鈉是容易溶解的强电解质，因此实际上它們并不結合成为硝酸鈉分子，主要仍以离子状态存在于溶液中。因此，化学方程式(1)更加符合于真实情况的写法应该是：



同样，化学方程式(2)，(3)也应该分別写成：



氯酸鉀在溶液里虽然也能电离，但电离結果生成 K^+ 离子和 ClO_3^- 离子，并不生成 Cl^- 离子。因此，当氯酸鉀溶液跟硝酸銀溶

① 四氯化碳是一种无色液态的有机化合物。

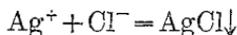
② 因为 AgNO_3 是盐类，是强电解质，它在溶液里几乎能够完全电离成为 Ag^+ 离子和 NO_3^- 离子。

液相混和时,是不可能生成氯化銀沉淀的。

四氯化碳是一种非电解质,它根本不能电离成离子。因此,四氯化碳跟硝酸銀溶液相遇时,也不可能会有氯化銀沉淀产生。

离子方程式 如前所述,电解质(主要是碱、酸、盐)在溶液里所起的反应,主要是它們离子間的反应。为了更加符合于真实情况,在表示这种反应的化学方程式里,应该用离子符号来代替溶液里的电解质的分子式(当然,反应里的非电解质,或主要以分子状态存在的、电离度很小的弱电解质,仍应以分子式来表示),象这样的化学方程式,称做**离子方程式**。例如上面(4)、(5)、(6)这几个化学方程式,就是离子方程式(相对于离子方程式,一般完全用分子式表示的化学方程式,可以称做“分子方程式”)。

从上面这三个离子方程式还可看到,在这些化学反应里,有些离子实际上并没有参加反应,如(4)式中,反应物和生成物中都有 NO_3^- , Na^+ ; (5)式中,反应物和生成物中都有 Cu^{++} , SO_4^{--} ; (6)式中反应物和生成物中都有 K^+ , $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$, 我們可以把它們从化学方程式的两边消去。这样,上面这三个离子方程式,最后将变成相同的形式,即



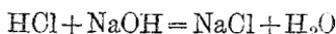
经过这样简化后的离子方程式,称做**简化离子方程式**。上面这个简化离子方程式,清楚地表明了这三个化学反应的实质是完全相同的,它們都只是溶液里的 Ag^+ 离子和 Cl^- 离子相互結合,成为难溶解的(因而也是难电离的)氯化銀分子。

从这个简化离子方程式还可进一步看出:任何含有 Ag^+ 离子的溶液跟任何含有 Cl^- 离子的溶液相混和时,都将会有氯化銀沉淀生成。因此,我們可以用硝酸銀(或其他可溶性的銀盐)溶液(其中含有 Ag^+ 离子)来檢驗盐酸和一切可溶性的盐酸盐(其中含有 Cl^- 离子),这在 § 1.5 里已經介紹过了。

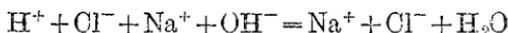
由此可以看出，离子方程式更能表现出离子间相互反应的实质。

现在我们再用电离学说的观点来研究一下强酸(例如盐酸)跟强碱(例如氢氧化钠)在溶液里发生的中和反应的实质。

盐酸跟氢氧化钠在溶液里发生中和反应生成氯化钠(盐)和水,这个反应的分子方程式是:



写成离子方程式是:

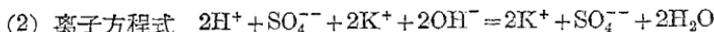
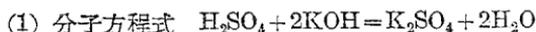


简化后得简化离子方程式:

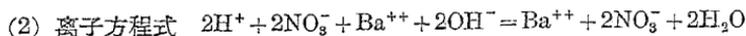
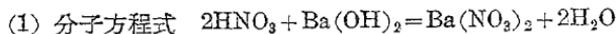


从这个简化离子方程式，可以看出这个化学反应的实质是：由盐酸分子电离生成的氢离子，和由氢氧化钠分子电离生成的氢氧根离子，相互结合成为难电离的水分子。当盐酸和氢氧化钠的用量恰好完全反应时，溶液里既没有氢离子(它使溶液显现酸性反应)，也没有氢氧根离子(它使溶液显现碱性反应)存在。因此，这时溶液呈现中性^①。

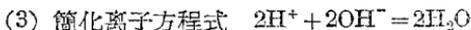
不仅盐酸跟氢氧化钠反应的实质是这样的，其他任何强酸跟强碱的中和反应的实质也都是这样的。例如硫酸跟氢氧化钾的反应:



又如硝酸跟氢氧化钡的反应:



^① 应该指出，除强酸和强碱外，其他酸和碱完全中和时，溶液并不一定呈中性。这在§4.7“盐类的水解”一节里还将详细讨论。



离子方程式的写法 我們学习了离子方程式和简化离子方程式后, 现在再把书写离子方程式和简化离子方程式的具体步骤概括如下:

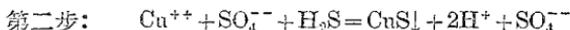
第一步: 写出反应的分子方程式.

第二步: 把在溶液里主要以离子状态存在的物质(即容易溶解的强电解质)改写成离子形式, 对那些在溶液里主要以分子状态存在的物质(非电解质或弱电解质以及难溶解的沉淀或气体), 仍保留它们的分子式.

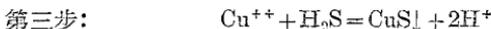
第三步: 消去方程式两边相同的离子, 得简化离子方程式.

下面再举几个例子, 根据上述步骤来书写离子方程式(简化离子方程式):

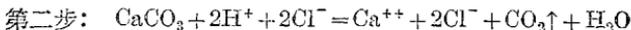
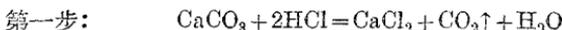
例 1. 在硫酸铜溶液里通入硫化氢生成黑色的硫化铜沉淀.



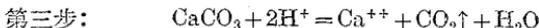
(H_2S 是弱电解质, CuS 是不溶性的沉淀, 因此仍保留分子式.)



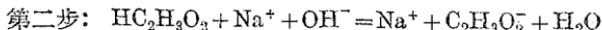
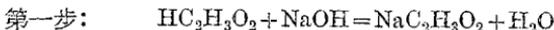
例 2. 盐酸跟碳酸钙(固体)发生反应放出二氧化碳气体.



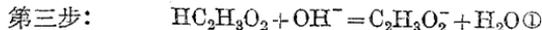
(CaCO_3 是难溶解的固体, CO_2 是难溶解的气体, H_2O 是极弱的电解质, 因此仍保留分子式.)



例 3. 醋酸溶液跟氢氧化钠溶液中和后生成醋酸钠和水.



($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 是弱电解质, H_2O 是极弱的电解质, 因此仍保留分子式.)



① 从这个简化离子方程式可以看出, 这个中和反应的实质和前述的强酸、强碱的中和反应的实质是有区别的.

电解质溶液里的复分解反应进行近乎完全的条件 碱类、酸类、盐类都是电解质，它们在溶液里的相互反应（一般是复分解反应），主要也是离子间的反应。

在第一册 § 5·6 里讲到碱、酸、盐在溶液里相互发生复分解反应进行近乎完全，至少必须具备下面三个条件中的一个：(1) 生成难溶解的沉淀；(2) 生成挥发性的气体；(3) 生成水。

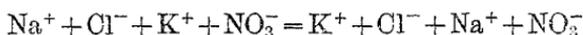
利用电离学说，可以很好地解释碱、酸、盐在溶液里相互间的复分解反应进行近乎完全的条件。

碱、酸、盐在溶液里的复分解反应既是离子间的反应，那末，如果溶液里的某些离子，能够结合成为难溶解的沉淀，从溶液析出；或结合成为容易挥发的气体，从溶液逸出；或结合成为极难电离的物质（例如水），这些离子实际上就从溶液里分离了出来，不会再跟溶液里的其他离子相互反应。这样，反应就朝着生成这些物质的方向进行到近乎完全。

与此相反，电解质在溶液里的复分解反应，如果不具备上述的任何条件，反应就不能向一个方向进行近乎完全。例如，当把氯化钠溶液跟硝酸钾溶液相混和时，我们观察不到有任何现象发生。这两种物质如果能够发生复分解反应，那将是：



写成离子方程式时是：



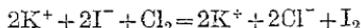
从这个离子方程式可以看出，当这两种溶液混和后，溶液里主要仍是四种离子。只有当把溶液蒸发时，溶液里的离子才有可能结合生成硝酸钠和氯化钾的分子；当然，同样也有可能结合生成氯化钠和硝酸钾的分子。因此，当把溶液完全蒸干时，所得晶体将是硝酸钠、氯化钾、氯化钠和硝酸钾四种物质的混和物。由此可以看出，上述反应是不能向一个方向进行到近乎完全的。

习 题 4·6

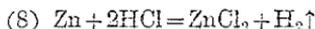
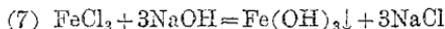
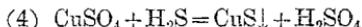
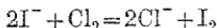
1. 把下列反应的化学方程式改写成离子方程式:



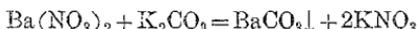
【解】 KI、KCl 是易溶于水的强电解质, 可以写成离子形式; Cl_2 、 I_2 是非电解质, 仍保留分子形式. 得离子方程式:



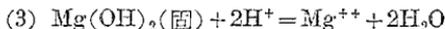
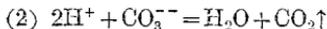
消去等号前后相同的离子, 得简化离子方程式:



2. 举出能被下列离子方程式所表示的分子方程式(各举两例):



以上这两个分子方程式都可以用离子方程式 $Ba^{++} + CO_3^{--} = BaCO_3 \downarrow$ 来表示.



3. 写出用硝酸银($AgNO_3$)溶液检验盐酸和盐酸盐的离子方程式.

4. 写出用氯化钡($BaCl_2$)溶液检验硫酸和硫酸盐的离子方程式.

§ 4·7 盐类的水解

在 § 4·4 里讲到, 酸类溶液显现的酸性, 实质上是溶液里 H^+ 离子的性质; 碱类溶液显现的碱性, 实质上是溶液里 OH^- 离子的

性质。我們知道，正盐在水溶液里只能电离生成带正电荷的金属离子和带负电荷的酸根离子，而不能电离生成 H^+ 离子或 OH^- 离子，因此正盐溶液似乎应该呈现中性反应——即不论用蓝色石蕊试纸或者用红色石蕊试纸去试验它，都不应该变色。

但是，事实并不完全这样。有一些正盐（例如氯化铵、硫酸铜等）的水溶液呈现出明显的酸性；而另一些正盐（例如醋酸钠、氯化钾等）的水溶液又呈现出明显的碱性。

怎样来说明这些实验事实呢？

首先我们应该了解，纯净的水虽然在用导电性试验器（图4·1）试验时，不能使电路上的灯泡发亮，但如果用一种更加精密的仪器来试验，可以测知纯水也有极微弱的导电性，它是一种极弱的电解质。纯水的电离度很小（在 $22^\circ C$ 时，只有 0.00001% ），它电离生成极少量的 H^+ 离子和 OH^- 离子：



从这个纯水的电离方程式可以看出，每1个水分子电离后将生成1个 H^+ 离子和1个 OH^- 离子。显然，在纯水里， H^+ 离子的浓度正好和 OH^- 离子的浓度相等。因此，纯水既不显现酸性也不显现碱性。但当盐溶解于水时，电离生成的金属阳离子或酸根阴离子，如果和溶液里的 OH^- 离子或 H^+ 离子发生了某种反应，结果使溶液里的 OH^- 离子和 H^+ 离子浓度变得不同，这样溶液就会显现出酸性或碱性。

盐跟水相互反应，使溶液里 H^+ 离子和 OH^- 离子的浓度发生变化，从而使溶液呈现酸性或碱性的反应，叫做盐类的水解。

由于组成盐的酸和碱的强弱不同，它们进行水解的过程是不同的，因而水解的结果也就不同。下面我们介绍几种不同类型的

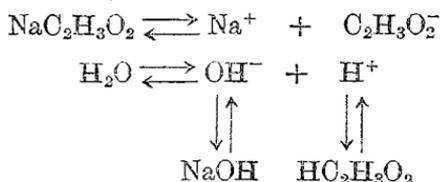
① 有时，为了表明这两个相反的反应在程度上有很大的不同，把这一离子方程式里的两个箭头写得不同，一个粗些和长些（表示是主要的）；一个细些和短些（表示是次要的）。即



盐的水解反应。

由弱酸跟强碱所生成的盐的水解反应 这一类型盐的水解反应,可以用醋酸钠($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$)^①作为例子来说明。

醋酸钠是一种强电解质,它在水溶液里几乎完全电离成 Na^+ 离子和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子。另外,溶液里的水分子也微弱地电离生成 OH^- 离子和 H^+ 离子。由此可以看出,在醋酸钠溶液里,总共存在有 Na^+ 、 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 、 OH^- 和 H^+ 四种离子。这四种离子相互碰撞重新结合成分子时,除可能生成原来的醋酸钠分子和水分子外,也可能生成新的分子—— H^+ 离子和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子结合成为醋酸分子, Na^+ 离子和 OH^- 离子结合成为氢氧化钠分子。当然这两种新分子生成后,也能重新电离成为相应的离子。溶液的这些反应,可以用如下的图式来表示:



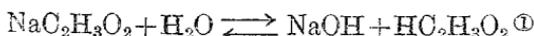
溶液里的 H^+ 离子和 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子容易结合成 $\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 分子,我们知道,醋酸是一种弱电解质,当形成了它的分子之后,就很难重新电离生成离子^②。相反,氢氧化钠是一种强电解质,溶液里的 Na^+ 离子和 OH^- 离子很难结合成 NaOH 分子,即使形成了这种分子也几乎完全电离。这样,溶液里的 H^+ 离子由于生成了难电离的醋酸分子而减少,但溶液里的 OH^- 离子却并不能生成氢氧化钠分子(因生成后立即完全电离)。前面讲过,纯水中的 H^+ 离子浓度和 OH^- 离子的浓度原来是相等的,现在在醋酸钠溶液里,由于上述离子间的相互反应,溶液里的 H^+ 离子减少了,而

^① 醋酸钠是由醋酸($\text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$,一种弱酸)跟氢氧化钠(NaOH ,一种强碱)中和后生成的一种盐,称为弱酸-强碱盐。

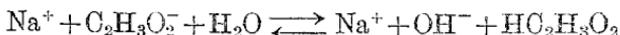
^② 在 18°C 时, 0.1M 醋酸溶液的电离度约为 1.34% 。

OH^- 离子却相对地增多了，这样溶液就不是呈中性而是呈碱性了。

醋酸钠跟水的反应，如果用分子方程式来表示，是：



把上式改写成离子方程式，得：



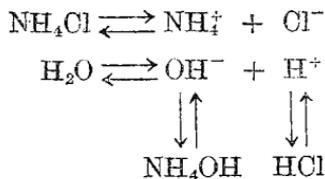
消去两边相同的离子，得简化离子方程式：



从这一简化离子方程式可以看出，醋酸钠在溶液里的水解反应的实质是：溶液里的 $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2^-$ 离子跟水分子反应，生成难电离的醋酸分子，并使溶液里含有过剩的 OH^- 离子。显然，醋酸钠溶液应该呈碱性。

由强酸跟弱碱所生成的盐的水解反应 这一类盐的水解反应，可以用氯化铵 (NH_4Cl) $\textcircled{2}$ 作为例子来说明。

和前一种情形相似，在氯化铵溶液里，也存在着四种离子： NH_4^+ 、 Cl^- 、 H^+ 和 OH^- 离子。这四种离子相互碰撞，也可能产生两种新分子—— NH_4OH 和 HCl ，这两种新分子生成后，也能重新电离生成相应的离子。溶液里的这些反应，可以用如下图式来表示：



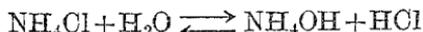
但是我们知道，氢氧化铵是一种弱电解质，和前述的醋酸一样，溶

$\textcircled{1}$ 从这个方程式可以看出，这个反应实质上是氢氧化钠跟醋酸的中和反应的逆反应。显然这个反应是不能进行到底的。为了表示这个反应的可逆性，我们在这里也采用了“ \rightleftharpoons ”的可逆符号。

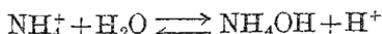
$\textcircled{2}$ 氯化铵是由盐酸 (HCl ，一种强酸) 跟氢氧化铵 (NH_4OH ，一种弱碱) 中和后生成的一种盐，称为强酸-弱碱盐。

液里的 NH_4^+ 离子和 OH^- 离子,容易結合成 NH_4OH 分子,而这种分子在形成之后,很难重新电离生成离子^①; 盐酸是一种强电解质,和前述的 NaOH 一样,溶液里的 H^+ 离子和 Cl^- 离子,很难結合成 HCl 分子,即使形成了这种分子,也几乎完全电离. 这样,溶液里的 OH^- 离子由于生成难电离的氢氧化铵分子而减少,而 H^+ 离子则相对地增加,因而溶液呈现酸性.

氯化铵水解反应的分子方程式是:



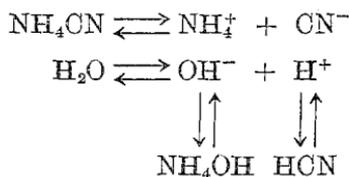
写成离子方程式,并消去两边相同的离子后,得简化离子方程式:



从这一简化离子方程式可以看出,氯化铵在溶液里的水解反应的实质是:溶液里的 NH_4^+ 离子跟水分子反应,生成难电离的氢氧化铵分子,并使溶液里含有过剩的 H^+ 离子. 显然,氯化铵的水溶液应该呈酸性.

由弱酸跟弱碱所生成的盐的水解反应 这一类盐的水解反应,可以用氰化铵(NH_4CN)^②作为例子来说明.

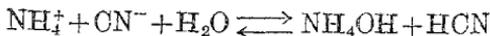
在氰化铵的溶液里也有四种离子: NH_4^+ 、 CN^- 、 H^+ 和 OH^- 离子. 它们在溶液里的相互反应,可以用如下图式来表示:



因为氢氧化铵和氢氰酸都是弱电解质,溶液里相应的离子容易結合成分子,而这些分子在形成之后也很难重新电离生成相应的离子. 氰化铵水解反应的离子方程式是:

① 在 18°C 时, 0.1M 氢氧化铵溶液的电离度约为 1.34% .

② 氰化铵是由氢氰酸(HCN , 一种弱酸)跟氢氧化铵中和后生成的一种盐,称为弱酸-弱碱盐.



从这个离子方程式看来，氰化铵在溶液里发生水解反应的结果，既没有过剩的 H^+ 离子生成，也没有过剩的 OH^- 离子生成。这样，溶液似乎应该是中性。但是，各种弱电解质的电离度虽然一般说来都很小，但对不同的弱电解质，它们还可能有程度上的区别。在我们现在所举的这个例子里，氢氰酸是比氢氧化铵更弱的电解质^①，也就是说，溶液里的 H^+ 离子和 CN^- 离子结成氢氰酸分子的倾向比 NH_4^+ 离子和 OH^- 离子结合成氢氧化铵分子的倾向更大，而结合后生成的 HCN 分子却比 NH_4OH 分子更难电离成相应的离子。因此，氰化铵的溶液带有微弱的碱性。

在这一类型的盐类里，也有一些盐（例如蚁酸铵^②）水解后生成的弱碱（在本例中是氢氧化铵）比生成的弱酸（在本例中是蚁酸）的电离度更小些，这种盐类的溶液将带有微弱的酸性。

在这一类型的盐类里，当然也可以有一些盐（例如醋酸铵）水解后生成的弱碱（在本例中是氢氧化铵）和弱酸（在本例中是醋酸）的电离度相差不多。只有这种盐类的溶液才是中性的，但必须注意水解反应是强烈地发生着的。

由强酸和强碱所生成的盐不能发生水解反应 我们最常用的盐类——食盐（氯化钠 NaCl ）可以作为这一类盐的代表。

在氯化钠的溶液里，虽然也有四种离子存在： Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 和 OH^- 离子。但 Na^+ 离子实际上不能跟 OH^- 离子结合成氢氧化钠分子（因为氢氧化钠是强碱）；同样， Cl^- 离子实际上也不能跟 H^+ 离子结合成氯化氢分子（因为盐酸是强酸）。因此，氯化钠实际上不跟水发生反应，氯化钠的溶液也是呈中性的。但这和某些弱酸-弱碱盐虽然发生强烈水解，而溶液仍呈中性的情况完全不同。

① 在 18°C 时， 0.1M 氢氰酸溶液的电离度只有 0.0063% ，而同样条件下氢氧化铵的电离度是 1.34% 。

② 蚁酸铵的分子式是 NH_4CHO_2 ，它是一种有机酸叫做蚁酸（ HOCHO_2 ）的铵盐，蚁酸也是一种弱酸，但酸性比醋酸略强。

由此可以看出，强酸和强碱所生成的盐是不能发生水解反应的。

总结上面所讲，我们可以概括出下面三点结论：

1. 盐类(正盐)溶解于水时，虽然它本身并不电离生成 H^+ 离子或 OH^- 离子，但由于它跟水发生离子反应的结果，可以使得溶液里的 H^+ 离子和 OH^- 离子的浓度变得不同，因而使溶液呈现酸性或碱性：

(1) 弱酸强碱所组成的盐水解结果，溶液呈碱性。

(2) 强酸弱碱所组成的盐水解结果，溶液呈酸性。

(3) 弱酸弱碱所组成的盐水解结果，溶液或呈微弱的酸性或呈微弱的碱性或呈中性，决定于组成这种盐的弱酸和弱碱的相对强弱。

(4) 强酸强碱所组成的盐，在溶液里实际上不发生水解反应，溶液呈中性。

2. 盐类的水解反应是盐跟水作用(复分解反应)生成酸和碱的反应，因此是酸碱中和反应的逆反应，一般说来，它是不能进行到近乎完全的。所以，在写盐类水解反应的化学方程式时，应该用可逆符号“ \rightleftharpoons ”来代替一般方程式里的等号。

3. 当酸碱完全中和时，由于生成的盐的水解反应，溶液不一定刚好呈中性，只有强酸跟强碱完全中和时，溶液才呈中性。

习 题 4·7

1. 填充下表：

盐 的 类 型	举 例	水解的离子方程式	溶液的酸碱性
弱酸强碱所成的盐			
强酸弱碱所成的盐			
弱酸弱碱所成的盐			
强酸强碱所成的盐			

2. 下列盐的水溶液是呈酸性? 碱性? 还是中性?



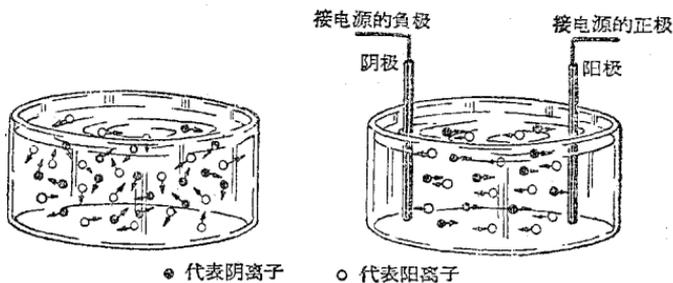
3. 将濃的 FeCl_3 溶液跟 Na_2CO_3 溶液相混和时, 会有少量的二氧化碳气体放出, 并生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀. 用离子方程式表示它們間的化学反应.

[提示: FeCl_3 、 Na_2CO_3 都能发生水解反应, 根据它們水解后的产物来回答本題.]

§ 4·8 电 解

在前面几节里, 我們扼要介绍了电离学說的主要内容, 并应用电离学說, 从本质上闡述了电解质在溶液里所进行的离子間的反应. 在这一节里, 我們將再应用电离学說, 研究一下当电流通过电解质溶液时所发生的化学反应, 以及这种化学反应在工业生产上的实际应用.

根据电离学說, 电解质溶解于水后, 它的分子或多或少地电离成为带正电荷的阳离子和带負电荷的阴离子, 这些离子在溶液里自由地、杂乱地运动着(图 4·3(a)).



(a) 沒有通入电流时

(b) 通入电流后

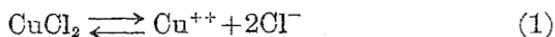
图 4·3 电解质溶液里离子的运动方向示意图

如果在电解质溶液里插入两根碳棒(或金属板), 分別用金属导线和电池(或其他直流电源)的两个电极相連接. 这时电解质溶液里离子的运动, 立刻变得很有秩序: 带負电荷的阴离子向着那根和电池正极相連接的碳棒(我們称做阳极)移动; 带正电荷的阳离子

子向着那根和电池正极相连接的碳棒(我們称做阴极)移动(参看图 4·3(b)). 当阴离子接触到阳极时, 它把多余的电子, 递给了阳极(因阳极是电子缺乏的一极), 变成不带电荷的中性原子; 当阳离子接触到阴极时, 从阴极获得了它所缺少的电子(因阴极是电子过剩的一极), 也变成不带电荷的中性原子. 带电荷的物质失去它所带电荷的作用, 叫做**放电**.

現在我們举氯化銅(CuCl_2)溶液为例, 来说明当电流通过电解质溶液时, 溶液里的离子在两个电极上所发生的放电作用.

在氯化銅溶液里, 氯化銅的分子电离成为带正电荷的 Cu^{++} 离子和带负电荷的 Cl^- 离子:



通电时, 溶液里的 Cu^{++} 离子移向阴极, 最后在阴极上取得 2 个电子变成不带电荷的銅原子. Cu^{++} 离子在阴极上的放电作用可用下式表示:

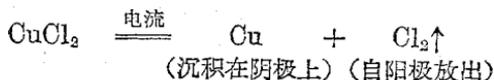


由此生成的銅原子, 附着在阴极表面上. 经过一定时间后, 在阴极上就能形成一层銅的薄层.

同时, 溶液里的 Cl^- 离子移向阳极, 在阳极上放出它所多余的电子, 变成不带电荷的氯原子. 以后, 每 2 个氯原子又相互结合成为氯分子, 从阳极放出. Cl^- 离子在阳极上的放电作用可用下式表示:



把上述 (1)、(2)、(3)、(4) 四个式子加在一起, 并加以简化后, 就可以看出当电流通入氯化銅溶液时所起化学反应的总的結果是:



很显然，这个反应是属于分解反应类型的。象这样由于电流的作用而引起的分解反应，称做**电解**。

氯化铜溶液的电解产物，很容易从下述实验观察得到。实验装置如图4.4所示：在一个U形管里装入氯化铜溶液，用两根石墨棒做电极，分开插入U形管的氯化铜溶液里。然后接通直流电源，不久就可看到阴极表面上沉积有一层赭红色的铜的薄层；阳极上附有許多微小的气泡，并逐渐有气体放出，如果用一条蘸过淀粉碘化钾溶液的滤纸放在B管管口，滤纸立即显现很深的蓝色，证明B管处有氯气放出①。

在第一册§2.14里讲到电解水时，在两个电极(铂片)上分别放出氢气和氧气。因为水是极弱的

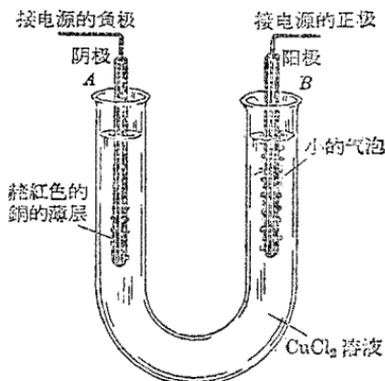
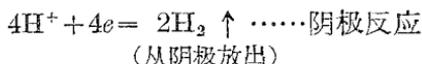
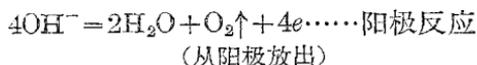
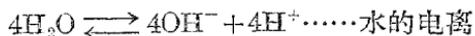


图4.4 电解氯化铜溶液的实验

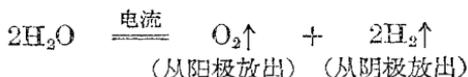
的电解质，它的导电能力很差，所以在电解水时，常在水里加入少量的硫酸(或氢氧化钠)。这样，溶液里除了含有由水电离生成的少量的 H^+ 离子和 OH^- 离子外，还含有由硫酸电离生成的 H^+ 离子和 SO_4^{2-} 离子(如果加入的是NaOH，则含有 Na^+ 离子和 OH^- 离子)。当通入电流时，溶液里带负电荷的 OH^- 离子和 SO_4^{2-} 离子都向阳极方向移动，但由于 OH^- 离子比 SO_4^{2-} 离子更加容易放出它所多余的电子，因此实际上只有 OH^- 离子在阳极上放出电子，变成不带电的OH原子团。这种不带电的OH原子团是极不稳定的，它生成后立刻分解放出氧气，从阳极放出；溶液里带正电荷的 H^+ 离子，向阴极方向移动，并在阴极上获得它所缺乏的电子，变成不带电荷的氢原子，然后，每2个氢原子又结合成为氢分子，从阴极放出(如果加入的是NaOH，溶液还有带正电荷的 Na^+ 离子，它

① 氯气和滤纸上的碘化钾反应，使碘游离出来，它立即跟淀粉反应而产生深蓝色。

虽也向阴极移动,但由于它比 H^+ 离子难结合电子,因此它实际上不能在阴极上放电)。电解水的全部反应可以用如下化学方程式来表示:



把上面三个式子加在一起,简化后得:



这就是电解水的总的化学方程式①。

电解在工业上的应用很广,它可以用来制取某些活泼的金属。例如,电解熔融状态的氢氧化钠时,可以制得金属钠(详见第三册第二章);电解熔融状态的氧化铝时,可以制得金属铝(详见第三册第四章)等等。

电解某些化合物的溶液,可以制得许多重要的工业原料。例如,电解食盐溶液可以得到氯气、氢气和氢氧化钠三种产物,它们都是化学工业上的重要原料。

利用电解的方法,还可以在某些金属的表面上涂上一层在空气里不容易发生变化的金属,例如镀镍、镀银、镀金等。这样,不仅可以保护金属,防止它在空气里发生锈蚀,而且可以增加美观。这种方法在工业上叫做电镀。

电镀的原理和操作方法,和前述的电解基本上是一样的。

例如在铜器上镀银时,先把一块银板和待镀的铜器②(例如铜匙)一起浸

① 从这个方程式可以看出,在电解含有少量硫酸或氢氧化钠的水时,溶液里的硫酸或氢氧化钠并不被电解。

② 待镀的铜器必须先放在碱溶液里煮沸,以除去表面油污,再浸在酸溶液里,以除去表面的氧化物。然后再用清水冲洗干净,方能应用。

在硝酸銀溶液^①里，銀板和直流电源的正极相連；待鍍的銅器和直流电源的負极相連(图 4.5)。硝酸銀是一种电解质，它在溶液里电离生成 Ag^+ 离子和 NO_3^- 离子。当通电时， Ag^+ 离子移向阴极(銅器)，并在阴极上放电变成銀原子，附着在銅器的表面上，形成一层很薄的、致密复盖着的銀层； NO_3^- 离子移向阳极(銀板)，但是 NO_3^- 离子很不容易放出它所多余电子，因此阳极所需的电子，将不能从 NO_3^- 离子的放电而取得，而是通过阳极(銀板)本身的溶解，即

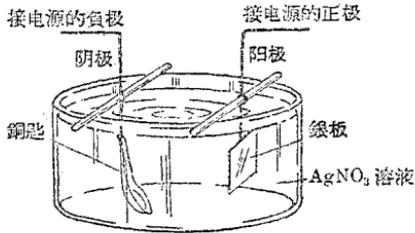
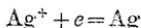


图 4.5 在銅匙上鍍銀

而取得。因此，在銅器上鍍銀时两极上所发生的化学反应是：



(1) Ag^+ 离子在阴极(銅器)上放电：



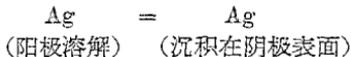
产生的銀沉积在阴极表面上。

(2) 阳极(銀板)溶解，并以 Ag^+ 离子的形式进入溶液：



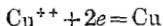
这样就补偿了溶液里因在阴极上放电而减少的 Ag^+ 离子，使溶液里的硝酸銀濃度保持恒定不变。

由此可以看出，电鍍銀的总的反应的实质是：作为阳极的銀通过电解质溶液，鍍在作为阴极的銅器表面上，即：



利用电解的方法还可以把粗銅精炼成为純銅。

用一块薄的純銅板做阴极，一块厚的粗銅板做阳极，把它們一起浸在硫酸銅溶液里，然后通电。溶液里的 Cu^{++} 离子移向阴极并在阴极上放电：

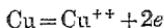


产生的銅逐渐沉积在阴极上，使純銅板漸漸变厚。

同时，溶液里的 SO_4^{--} 离子移向阳极，由于 SO_4^{--} 离子很不容易放出它所

^① 用硝酸銀做电解液时，阴极上銀析出太快，致使鍍面不均匀。为了克服这个缺点，通常在硝酸銀溶液里加入少量的氰化鉀溶液。剛加氰化鉀溶液时，有白色沉淀产生，繼續加入，沉淀就会溶解，这样就制得了鍍銀的电解液。

多余的电子,因此阳极所需的电子,将通过阳极(粗銅)本身的溶解,即



而获得。

和前述电鍍銀的情况相似,在电解过程中,阳极(粗銅板)逐渐溶解,阴极(純銅板)則由于銅的不断沉积而逐渐变厚,而电解质溶液硫酸銅的濃度則保持不变。因此,精炼銅的总的反应是:



这样所得的銅,称做电解銅,它的純度达 99.99%,可以用来制造电綫、电綫等导电用具①。

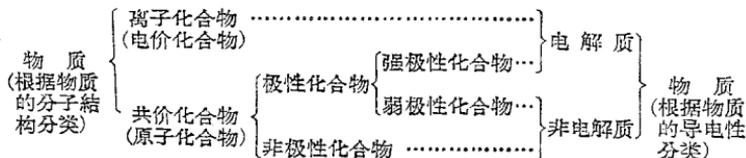
习 題 4·8

1. 在通入电流以前和通入电流以后,电解质溶液里离子运动状况有什么不同?
2. 什么叫做电解? 电解和电离有什么区别?
3. 电解盐酸溶液时,阳极上和阴极上的产物各是什么? 写出它們所起反应的化学方程式。
4. 鍍銀和精炼銅时为什么电解质溶液的濃度一直保持恒定不变?
5. 电鍍时,待鍍的金属器皿應該和直流电源的正极相連接呢? 还是和負极相連接? 为什么?
6. 在电解氯化銅溶液时,如果阴极上有 0.01 克原子銅析出时,阳极上将有多少毫升氯气放出(假定生成的氯气全部放出,并在标准状况下)?

本 章 提 要



1. 物质的分子結構和它的导电性的关系



① 銅中如有杂质,它的导电能力就会减低,因此制造电綫、电綫等导电用具,必須用电解銅。

2. 电离学说的要点

- (1) 电解质在熔融状态或溶液中, 电离生成能够自由移动的、带电荷的离子。
- (2) 电解质电离生成的阳离子所带正电荷的总和等于阴离子所带负电荷的总和。
- (3) 电解质的电离是一个可逆的过程。

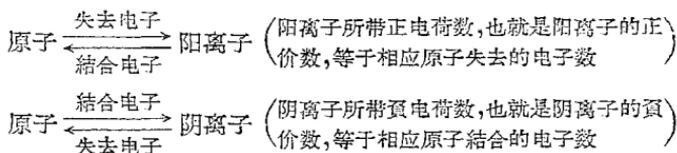
3. 离子和原子

- (1) 离子和原子的结构不同:

原	子	核外电子数 = 原子核所带正电荷数 (电中性)
离 子	阳 离 子	核外电子数 < 原子核所带正电荷数 (带正电)
	阴 离 子	核外电子数 > 原子核所带正电荷数 (带负电)

- (2) 离子和原子的性质完全不同。

- (3) 离子和原子可以相互转变:



4. 碱类、酸类和盐类的电离

	电离生成的离子		水溶液所显现的通性和离子的关系	从电离学说的观点得出的定义
	阳 离 子	阴 离 子		
碱类	金属离子 或铵根离子	氢氧根 离子	碱溶液所显现的通性, 是一切碱溶液里共同存在的 OH^- 离子的性质	碱是能够在溶液里电离出 OH^- 离子 (而且电离出的阴离子只有 OH^- 离子一种) 的一类电解质
酸类	氢 离 子	酸 根 离 子	酸溶液所显现的通性, 是一切酸溶液里共同存在的 H^+ 离子的性质	酸是能够在溶液里电离出 H^+ 离子 (而且电离出的阳离子只有 H^+ 离子一种) 的一类电解质
盐类 (正盐)	金属离子 或铵根离子	酸 根 离 子	在盐溶液里, 没有为一切盐类共有的离子, 因此也没有为一切盐溶液共有的通性	盐是能够在溶液里电离出金属离子 (或铵根离子) 和酸根离子的一类电解质

5. 水的电离 水是极弱的电解质,它能极微弱地电离。每1个水分子电离生成1个 H^+ 离子和1个 OH^- 离子,在純水里 H^+ 离子的濃度正好和 OH^- 离子的濃度相等,因此,純水既不显现酸性也不显现碱性。

6. 电离度

$$\text{电解质的电离度} = \frac{\text{溶液里已电离的电解质分子数}}{\text{溶液里电解质分子总数}} \times 100\%$$

电解质电离度的大小,决定于:

(1) 离子間的引力: 离子間的引力愈大,电离度愈小。而离子間引力的
大小,又决定于离子的结构(离子半径、核电荷、离子电荷等)。

(2) 溶液的濃度: 溶液濃度愈小,一般电离度也就愈大。

7. 强电解质和弱电解质 电离度較大的电解质,叫做强电解质,强酸、强碱以及大部分的盐类都是强电解质;电离度較小的电解质,叫做弱电解质,弱酸、弱碱以及純水等是弱电解质。

8. 离子反应和离子方程式

(1) 电解质在溶液里的反应主要是离子間的反应,它向着:

(i) 生成难溶解的固体,或(ii) 生成难溶解的气体,或(iii) 生成难电离的物质(水或其他弱电解质)的方向进行近乎完全。

(2) 把化学方程式里的易溶解的强电解质的分子式写成离子形式,并消去化学方程式两边相同的离子,这样的方程式称为离子方程式。离子方程式比分子方程式更能反映出离子反应的实质。

9. 盐类的水解 盐在水溶液里电离生成的离子,和水(实际上是和水电离生成的 H^+ 离子或 OH^- 离子)作用,使溶液呈现出酸性或碱性的化学反应叫做盐类的水解。

弱酸、强碱所成的盐水解后溶液呈碱性;强酸、弱碱所成的盐水解后溶液呈酸性;弱酸、弱碱所成的盐水解后,溶液因組成这种盐的弱酸和弱碱的相对强弱不同,而呈微弱的酸性或微弱的碱性或中性;强酸、强碱所成的盐不发生水解作用,它們的水溶液呈中性。

10. 电解 电解质溶液(或熔液)在电流的作用下,溶液里的阳离子和阴离子分别在两个电极上放电,生成新物质的作用,叫做电解。

复习题四

1. 用图式表示以下离子的结构,并指明它們各和那个惰性元素的原子具有相同的电子层结构: (1) Na^+ , (2) Cl^- , (3) Al^{+++} , (4) Ca^{++} , (5) S^{--} 。

【解】 (1) Na^+ 离子的结构图式是 $(+11)2\ 8$ ，它和惰性元素氖 (Ne) 具有

相同的电子层结构。

2. 比较钠原子和钠离子 (Na^+) 的结构和性质。

3. 写出三种酸、三种碱、三种盐在水溶液里的电离方程式。

4. 写出下列反应的离子方程式：(1) 硝酸跟氢氧化钙，(2) 硫酸跟氢氧化钠，(3) 盐酸跟氢氧化钡。从上面这些离子方程式，可以看出强酸跟强碱中和反应的实质是什么？

5. 电解质的电离度决定于哪些因素？它们对电离度的影响各怎样？

6. 醋酸是一种弱酸，氢氧化铵是一种弱碱，它们溶液的导电性都比较小。但当这两种溶液混和时，溶液的导电性显著增加，试解释之。

7. 在新制的氯水里含有哪几种离子？

8. 利用图 4.6 所示的装置来做下面的实验：先在烧杯里盛氢氧化钡溶液约 $\frac{1}{3}$ ，然后由滴定管向杯中滴入硫酸溶液。随着硫酸的滴入电灯渐渐变暗，同时烧杯里有白色沉淀生成。过一些时候电灯完全熄灭。如果继续滴入硫酸，不久电灯又渐渐发亮。如果滴定管里装的是盐酸，在做同样的实验时，烧杯里没有白色沉淀生成，电灯也不发暗。试用电离学说来解释这一现象。

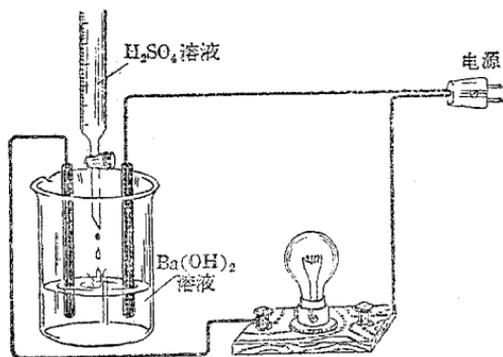


图 4.6

[提示：氢氧化钡、硫酸、盐酸都是强电解质，它们的溶液都有很好的导电性。硫酸跟氢氧化钡中和后生成的硫酸钡是难溶解的，因而也是难电离的；盐酸跟氢氧化钡中和后生成氯化钡，是一种容易溶解的盐类。]

9. 将下列电解质溶液两两混和起来： Na_2CO_3 ， CuSO_4 ， MgCl_2 和 K_2S (共有六种组合)，哪些组发生反应并进行近乎完全？写出它们的分子方程式

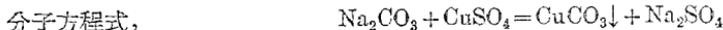
[复习题四]

和离子方程式。

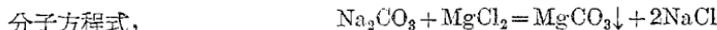
【解】 这六种组合是：



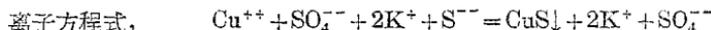
这两种溶液混和时，因有不溶解的 CuCO_3 沉淀生成，故反应能进行近乎完全。



这两种溶液混和时，因有不溶解的 MgCO_3 沉淀生成，故反应能进行近乎完全。



这两种溶液混和时，因有不溶解的 CuS 沉淀生成，故反应能进行近乎完全。



(4) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{S}$
(5) $\text{CuSO}_4 + \text{MgCl}_2$
(6) $\text{MgCl}_2 + \text{K}_2\text{S}$ } 当这三对溶液两两混和时，没有难溶解的沉淀或气体发生，也没有难电离的物质生成，因此反应不能进行近乎完全。

10. 将下列电解质溶液两两混和起来： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ， Na_2S ， CuSO_4 和 KCl （共有六种组合），哪些组发生反应并进行近乎完全？写出它们的分子方程式和离子方程式。

[提示：反应后的生成物能否溶解，可查看第一册第五章附表 1 “酸、碱、盐的溶解性”。]

11. 写出弱酸、强碱所成的盐，强酸、弱碱所成的盐和弱酸、弱碱所成的盐各一种水解的化学方程式（分子方程式）。从这些方程式看出盐的水解反应是属于哪一类型的化学反应？它和中和反应的关系怎样？

第五章 氮和磷, 氮族元素

学习了原子结构和周期律理论, 我们已知, 元素和它的化合物的性质与它的原子结构有着密切的内在联系. 周期表中的同类元素(特别是同主族元素)具有相同的最外层电子数, 这就反映在它们的最高化合价都相同; 它们的性质也非常近似. 但由于同类元素的电子层数的逐渐递增, 使它们的性质也显出规律性的递变. 这些事实, 当我们复习一下已学过的卤族和氧族元素的性质时, 就能得到印证.

现在, 我们将分别学习周期表里的其他各族元素. 本章研究第V类主族元素——氮族元素.

氮族元素包括氮、磷、砷、锑、铋五种元素. 根据原子结构和周

表 5.1

名称	符号	原子序数	原子量	原子结构简图	最高正化合价和负化合价	最高氧化物通式	气态氢化物通式
氮	N	7	14	$(+7) \begin{array}{c} 2 \\ 5 \end{array}$	+5, -3		
磷	P	15	31	$(+15) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 5 \end{array}$	+5, -3	R_2O_5	RH_3
砷	As	33	75	$(+33) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 5 \end{array}$	+5, -3		
锑	Sb	51	122	$(+61) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 18 \\ 5 \end{array}$	+5, -3		
铋	Bi	83	209	$(+83) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 5 \end{array}$	+5, -3		

期律理論，它們的結構和主要的化學性質等，都應有很多的類似性和規律性。現在把它們概括列出如表 5·1。

從這些元素的原子結構不難看出：由於這族元素的最外電子層有 5 個電子，接受外來電子的傾向較失去電子的要大，因此，可以預測它們的性質基本上是屬於非金屬類型的。當然，它們的非金屬性較鹵族、氧族元素相對地都要弱一些，特別是銻和鉍，由於電子層數的增加，已顯出較強的金屬性了。

在這一族里，氮和磷是具有代表性的元素，它們和它們的化合物對動植物的生命和工農業生產都具有重要的意義。因此，本章重點學習氮和磷。

§ 5·1 氮 氣

氮的元素符號是 N，原子量是 14，氮氣的分子式是 N_2 ，分子量是 28。

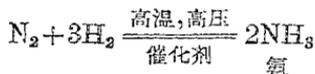
氮元素的單質是氮氣，它是空氣的主要組分之一，這在第一冊 (§ 2·1) 里我們已經知道了。現在就從氮氣談起。

氮氣的物理性質 純淨的氮氣是一種無色、無嗅、無味的气体。比空氣稍輕，與同體積空氣重量的比是 0.97。微溶于水，在水里的溶解度比氧氣在水里的溶解度還小。

如果把氮氣加高壓並降低到一定溫度，可使液化成為液態氮。液態氮的沸點 (-196°C) 比液態氧的沸點 (-183°C) 稍低，所以，用液化空氣法制氧時 (見第一冊 § 2·5)，首先得到的是氮氣。工業上也就是用這個方法來制得氮氣的。

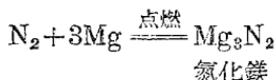
氮氣的化學性質 氮氣的分子是由二個氮原子共用 3 個電子對構成的 ($:\text{N}::\text{N}:$)。這樣的分子結構使氮原子間結合得很牢固，不易分離。因此氮氣的性質在常溫時較穩定，不易跟其他元素直接化合。它與氫氣、氧氣不同，本身既不能燃燒，也不能支持燃燒，所以能大量游離存在於空氣里。

在一定条件下，氮气也能跟氢、氧、金属或其他非金属等化合，例如，在高温、高压并有催化剂存在的条件下，氮气能跟氢气直接化合生成一种有刺激性气味的气体，叫做氨。



有关氨的知识，我们将在下一节详细研究。

又如镁在空气里燃烧时，除跟氧化合生成氧化镁外，也能跟氮化合生成微量的氮化镁：

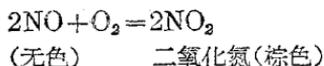


氮跟氢或金属化合时，化合价是-3价。

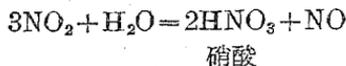
在高温或在电火花等条件下，氮跟氧气直接化合生成无色的一氧化氮气体：



一氧化氮在常温下，很易跟氧气进一步化合，生成棕色并有刺激性气味的气体——二氧化氮：



二氧化氮有毒，是易溶于水的酸性氧化物(NO不溶于水)。它溶于水后生成硝酸和一氧化氮：



一氧化氮和二氧化氮是二种重要的氮的氧化物。氮的氧化物除这二种外，还有如一氧化二氮(N₂O)、三氧化二氮(N₂O₃)、五氧化二氮(N₂O₅)等。由此可看出，氮跟氧化合时，化合价是不定的，可能是+1、+2、+3、+4、+5价等，但最高是+5价。

习 题 5.1

1. 在三个玻璃瓶里分别装有：氧气、氮气、二氧化硫三种气体。怎样鉴定哪一瓶是氮气？

2. 混有硫化氢和水蒸气的空气先通过氢氧化钠的溶液，再通过浓硫酸，最后通过灼热的铜。在最后所得的气体里含有哪些成分，为什么？写出有关的化学方程式。

3. 氮气、氧气、氟气各跟氢气反应时，条件怎样？生成的气态氢化物哪一个最稳定？

4. 以空气为原料，可用哪二种方法制取氮气？分别说明是利用了氮气的什么性质？

[提示：用磷在密闭容器内燃烧和蒸发液态空气.]

5. 一氧化氮是什么颜色的气体？实验室收集一氧化氮时往往有棕色，为什么？

6. 二氧化氮与溴的蒸气都是棕色的气体，怎样用化学方法鉴别它们？

[提示：将二种气体分别溶于水，各滴入 AgNO_3 溶液，分别有什么反应发生？]

7. 画出氮族元素的原子结构简图，并比较它们有什么相同点和不同点。

§ 5.2 氮

在上节我们知道，在一定条件下，氮气能跟氢气直接化合生成氨。氨是一种很重要的氮氢化合物，这一节我们就来研究它。

氨的分子式是 NH_3 。这个分子式的写法，与卤族、氧族元素跟氢的化合物，如 HCl 、 H_2S 等的分子式的写法不一样。这是因为性质上它们有所不同。例如氨不是酸，在水溶液里不会电离成 H^+ 离子。氨的分子式里虽然 H 写在 N 的后面，但氨分子里的氢的化合价仍是 +1 价，氮是 -3 价。

氨的物理性质 氨是无色且有刺激性气味的气体（如厕所里闻到的那种臭味。这是因为人尿中有一种有机物，能分解产生氨的缘故）。它比空气轻，对同体积空气的重量比是 0.59。

氨很易溶解于水。在常温下，1 体积的水大約可以溶解 700 体积的氨，它的溶解度比氯化氢还要大（常温下，1 体积的水只能溶解約 500 体积的氯化氢）。所以，把充滿氨的瓶子顛倒將瓶口浸入水里时，就能看到水迅速进入瓶里，直到充滿全瓶为止。我們也可以用象做氯化氢“噴泉实验” (§ 1.4) 一样的方法，来証明氨的极易溶解于水的性质。

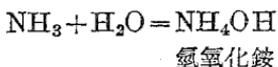
氨的水溶液叫做**氨水**。溶解的氨容易从氨水里逸出，所以氨水总是有强烈的氨的气味。将氨水加热，氨在水里的溶解度减小，放出的速度更快。利用这个性质，在实验室里，有时为了方便起见，就用加热濃的氨水的方法来制取氨气 (图 5.1)。

氨很容易液化。把氨冷到 -33°C ，或在常温下加压到 7~8 个大气压，就能使氨气凝結成无色液体，同时放出大量的热。相反，液态氨也很容易气化。减低压强，它就急剧蒸发，并吸收大量的热，使周圍温度迅速降低。

利用氨的这种性质，液态氨常用在冷冻設備里，例如冷藏庫、电冰箱等。

氨的化学性质

1. 氨跟水的反应 滴一滴氨水到紅色石蕊試紙上，試紙就变成藍色，說明氨水是具有碱性的。这是因为溶解在水里的氨有一部分跟水发生了化学反应，生成了一种具有碱性的化合物——**氢氧化铵**：



氢氧化铵能电离，产生 OH^- 和 NH_4^+ (铵离子)：

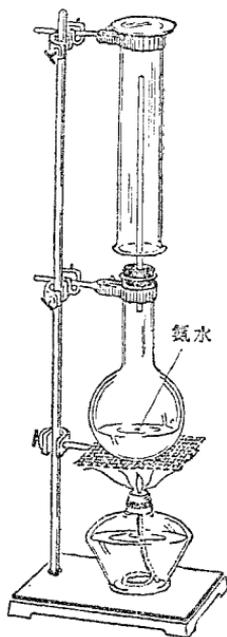
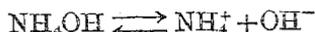
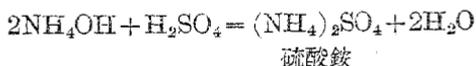
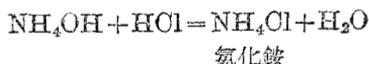


图 5.1 由氨水制取氨气



OH^- 的存在,可以說明氨的水溶液呈碱性的原因(§ 4.4).

氫氧化銨能跟酸起中和反应,生成盐和水,例如跟盐酸或硫酸的反应是:



生成的盐——氯化銨和硫酸銨,統称**銨盐**.因为这些盐在水溶液中将电离成銨离子 NH_4^+ 和酸根离子.

銨离子是带一个正电荷的原子团,它的性质和正一价的金属离子,如 Na^+ 、 K^+ 非常相似,所以它們的对应盐类的性质也非常近似.

必須注意,銨和氨是不同的:銨(NH_4^+)是一价的阳离子,不能单独存在;而氨(NH_3)是一种化合物.

从上述的氫氧化銨的性质来看,它是一种碱.不过它是一种弱碱,在水溶液中仅能电离成少量离子,这在电离学說一章里已經提到过(§ 4.5).并且,氫氧化銨只能在水溶液中存在,我們无法得到純淨的氫氧化銨,因为它一受热就会分解:



2. 氨跟酸的反应 不仅氫氧化銨能跟酸类起中和反应生成銨盐,而且氨也能直接跟酸化合生成銨盐.例如氨跟盐酸反应,生成氯化銨.我們来看下面一个实验:

拿二根玻璃棒,分别在氨水和濃盐酸里蘸一下,把这二根玻璃棒接近(不要碰着)时,就有濃厚的白烟(图 5.2)产生.这白烟是氨水里放出的氨气跟濃盐酸里放出的氯化氢相遇化合所生成的氯化銨的微小晶粒:



氨同样能跟其他酸化合生成銨盐.例如把氨通入硝酸或硫酸,就会生成硝酸銨或硫酸銨:

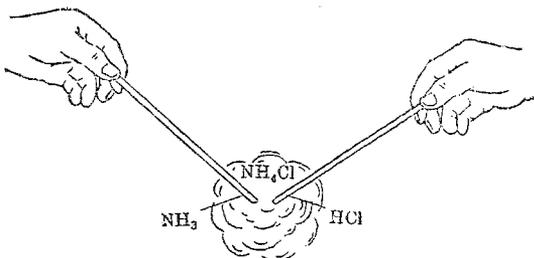
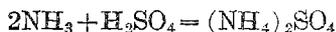
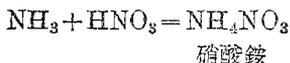
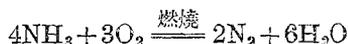


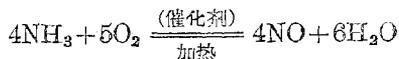
图 5·2 氨跟氯化氢反应



3. 氨跟氧的反应 氨不能在空气中燃烧,但能在纯净的氧气里燃烧。如果用铂(Pt)做催化剂,氨也能跟空气中的氧反应,但在不同条件下,反应将得到不同的生成物。例如氨气在纯氧中燃烧,生成物是氮气和水蒸气:



而在铂的催化作用下,反应的生成物是一氧化氮和水:



后面的一个反应,叫氨的接触(催化)氧化,是工业制硝酸的基础化学反应之一,在后面将详细介绍(§ 5·7)。

氨的用途 氨是现代化学工业的最重要的产品之一, 可用来制造硝酸、铵盐、各种氮肥和某些炸药等。氨也是一种很好的致冷剂,这在讨论氨的物理性质时已经谈过了。在塑料工业、纯碱工业和制药工业等方面,氨也是常用的原料。另外,氨的水溶液是一种很重要的氮肥。但氨水有挥发性和腐蚀性,在运输、贮存和施肥过程中,要特别注意这一点。氨水在实验室里和医药上亦有广泛的用途。

氨的实验室制法 在实验室里，除上面讲过的可用氨水加热来制取氨外，通常是加热氯化铵跟消石灰 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 的混和物来制取的，反应如下：

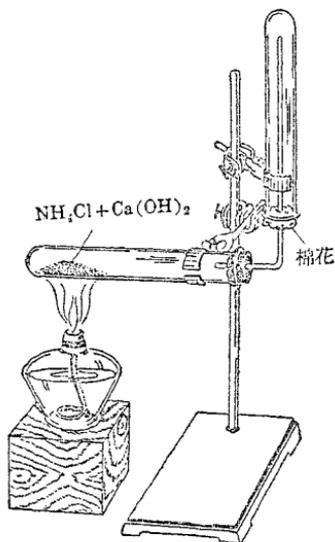
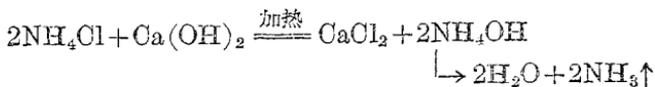


图 5·3 实验室制氨的装置

实验仪器装置如图 5·3 所示。用作发生器的试管口应向下略作倾斜，以免生成的水蒸气在管口凝结后倒流到试管底的受热部分，致试管因冷热不均而破裂。由于氨易溶于水，而且比空气轻，因此，用作收集器的试管要干燥，管口要向下，用排空气法收集。

如果需要得到干燥的氨，可在导管外口接一只干燥管（其中装有“碱石灰”——石灰与氢氧化钠的混和物，是一种干燥剂），这样可以吸去氨气中所含的水蒸气。

习 题 5·2

1. 分别写出氨跟盐酸、硫酸、硝酸反应的化学方程式，并注上生成物的名称。这些反应的共同点是什么？写出简化离子方程式。
2. 氨水如何制得？为什么它呈碱性反应？氨水中存在哪些分子和哪些离子？
3. 在实验室里通常用什么方法制取氨？写出相应的化学方程式。画出制取时的实验装置图，并加说明：
 - (1) 用作发生器的试管口为什么要向下略作倾斜？
 - (2) 用作收集器的试管口为什么要向下？
 - (3) 怎样知道收集器中已集满了氨气？

[提示：用潤湿的紅色石蕊試紙檢驗.]

4. 濃硫酸常用作气体的干燥剂, 是否可用作氨气的干燥剂? 为什么?

5. 用 10.7 克 NH_4Cl 跟过量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 加热反应生成的氨, 溶解于水制成 500 毫升的氨水. 計算这种溶液的克分子濃度.

6. 如果用上题制得的氨与硫酸反应来制取硫酸銨, 間需用多少克 98% 的硫酸? 能生成 94% 的硫酸銨多少公斤?

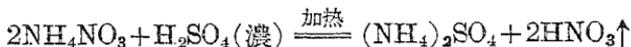
§ 5.3 銨 盐

銨盐是氨跟酸化合的生成物, 可由氨水跟酸中和制得. 这在上节已經讲过. 从銨盐的分子組成来看, 它是一类由銨离子(NH_4^+)和酸根离子結合而成的离子化合物, 具有典型盐类的一切通性, 現介紹如下.

銨盐的物理性质 銨盐都是晶体, 在外观上它們与鈉、鉀相对应的盐很相象. 例如, 氯化銨就很象氯化鈉. 一切銨盐也都能溶解于水.

銨盐的化学性质

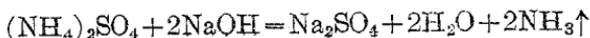
1. 銨盐跟其他盐类和酸类的反应 銨盐和一般盐的性质一样, 在水溶液里能跟其他盐类或酸类发生复分解反应. 例如



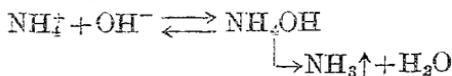
2. 銨盐跟碱类的反应 銨盐跟碱的反应不同于一般的盐, 情况比較特殊. 銨盐跟碱反应时, 就生成氢氧化銨和另一种盐. 从第一册 § 5.6 中我們知道, 盐跟碱起复分解反应生成新盐和新碱. 如以硫酸銨(銨盐)跟氢氧化鈉(碱)反应, 按理应生成氢氧化銨(碱)和硫酸鈉(盐):



但由于 NH_4OH 的分解, 实际上的反应却是:



这个反应的实质,可用简化离子方程式表示如下:



铵盐与碱反应放出氨这个性质,是一切铵盐的通性,在实验室里就是利用这样的反应来制取氨的。

在实验室里检验铵盐的存在,也常利用这个性质。把要检验的盐(固体或溶液)放在试管里,滴入碱溶液(常用10%的氢氧化钠溶液),然后微微加热。如果闻到有刺激性的氨的气味;或者用润湿的红色石蕊试纸接近管口时变成了蓝色,那末就可断定被检验的盐一定是铵盐。

3. 铵盐加热分解 铵盐的另一特性是加热容易分解。例如,

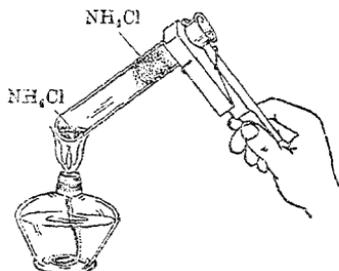
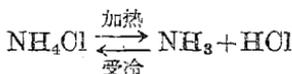
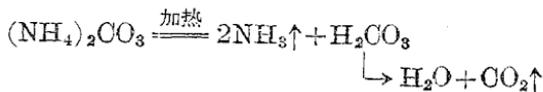


图 5·4 氯化铵的分解和合成

把氯化铵放在试管里加热,它就会分解,生成易挥发的氯化氢和氨,但这二种物质在试管上部内壁遇冷时,又重新结合成氯化铵(图 5·4)。反应可用下式表示:



此外,象硫酸铵、硝酸铵、磷酸铵等加热时,也都很容易分解。特别如碳酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ 更容易分解,稍稍加热,就生成氨和碳酸,碳酸不稳定,又立刻分解生成水和二氧化碳:



铵盐的用途 铵盐在工业、农业以及日常生活上都有十分重要的用途。象硝酸铵和硫酸铵大量地用作肥料。硝酸铵还用来制造炸药。氯化铵可用作制干电池的原料。在焊接金属时,可用氯化铵来清除金属表面上的一层金属氧化物。因为当氯化铵接触到红热的金属表面时,会分解生成氯化氢,它立即跟金属氧化物反应,

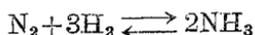
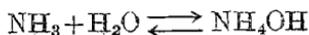
变成易溶的或挥发性的氯化物。这样，金属表面的氧化物就被去除，使焊料与焊件能更好地结合。

习 题 5·3

1. 氯化钠与氯化铵在物理性质和化学性质上有什么相似的地方？有什么不同的地方？
2. 用什么方法可以分离氯化钠与氯化铵二种晶体的混和物？为什么？
3. 怎样用化学方法证明氯化铵既是铵盐又是氯化物？写出方法、现象和有关的离子方程式以及简化离子方程式。
4. 在四个试管里分别装着氯化铜，氯化铵，硫酸钠和硫酸铵四种晶体。怎样鉴别它们？
[提示：先把二种氯化物和二种硫酸盐鉴别出来。]
5. 将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 跟 NH_4Cl 各 10 克反应所得的氨，全部溶解在 20 克的水中，那末这溶液的百分比浓度是多少？
6. 如果这样来鉴定氯化铵：把这种盐放在试管里加热，在管口放一张润湿的红色石蕊试纸来看试纸能否变成蓝色。这样的鉴定方法错在哪里？为什么？正确的鉴定法应该怎样？

§ 5·4 化学平衡

在电离学說一章里，我们知道电离是一个可逆的过程。在我们学过的化学反应中，很多也是可逆的。所谓“可逆”就是说：在相同条件下，反应能同时向二个相反方向进行。例如我们知道，氨溶解于水，就跟水化合，生成了氢氧化铵；而氢氧化铵也容易分解，重新生成了氨和水。又如，氮跟氢化合成氨，而氨也会分解成氮和氢。如果用化学方程式把它们表示出来，我们常写成：



这些反应叫做“可逆反应”。用“ \rightleftharpoons ”符号代替一般化学方程式中的“ $=$ ”符号来表示。这一方面是形象地表示出方程式中所列的物质，可以照箭头所示的二个相反方向进行反应，把二个方向相反

的方程式合并起来写成了一个方程式；另一方面更重要的是，表示它们的任何一个方向，反应都是不能进行到底的。例如， NH_3 在水中不会全部变成 NH_2OH ，而 NH_2OH 也不会全部分解成 NH_3 （除非从水中逸出去了）。那末，为什么有些反应，不能进行到底呢？要解答这个问题，我们需要学习一个理论，就是**化学平衡**。这个理论很重要，它能解决很多问题，现在我们就来扼要地讨论它。

化学平衡状态 前面提到氮和氢化合生成氨是一个可逆反应，现在，就用这个反应为例来讨论。当氮气跟三倍体积的氢气的混和物通过加热的催化剂（还原铁粉）的时候，有氨生成，但生成的数量很少，绝大部分的反应物没有化合。实验证明，即使把它再三通过催化剂，或者等待很长时间后，结果还是一样。反过来，如果把纯净的氮气，在同样的条件下，通过同样的催化剂，结果有一部分氮分解成氮气和氢气，但也不会全部分解。

如果把上述二个相反方向进行的实验结果的反应物和生成物的混和物（以下简称反应混和物）来分析一下，还会发现它们的百分组成是完全相同的。就是说，不论反应是从哪一种物质开始和向哪一个方向进行的，只要条件相同，结果，反应混和物里的氮、氢、氨的比率是一样的。

这是什么原因呢？原来氮气和氢气化合生成氨，是要氮分子和氢分子互相碰撞后才有可能，而碰撞的机会和它们的浓度（单位体积内分子个数）有一定的关系。当氮气和氢气的混和物，在特定的条件下反应，开始时，由于浓度最大，分子碰撞的机会自然也最多，因此它们互相结合成氨分子的速度也最快。可是随着化合反应的进行，氮和氢的浓度就会逐渐变小，因此化合反应的速度也随着下降。

另一方面，开始时，由于混和物里没有氨，当然没有氨的分解。化合反应进行后，氨开始生成而且浓度随着化合反应的进行而逐渐增大，因此就发生了氨的分解反应，并且分解的速度，随着氨的

濃度增大而加速。

这样，随着时间的进行，一个反应(上列的化合反应)的速度，从最大而逐渐下降，而另一个相反的反应(上列的分解反应)的速度，从最小而逐渐加速。结果，在一定时间后，二个相反的反应速度必然会达到相等。这时，氮分子的生成速度(单位时间里生成的分子数)和它的分解速度相等，虽然反应还是在不断进行(一方面继续化合，另一方面继续分解)，但氮分子的浓度却是既不增加，也不减小。就是说，反应混和物的百分组成，到此以后，就不再发生变化了。这时，我们说，反应已经达到了**化学平衡状态**。

而且，反应混和物的百分组成，三种气体不是平均分配的。例如，在 600°C 和 200 大气压下，把氮气跟氢气，按 1:3 的体积比率混和后，密闭在有催化剂的容器里。一定时间后，反应混和物中得到氮 9.2%，还有 90.8% 的原气体未曾化合。如果我们放进去的是纯净的氮，在同样条件下，结果有 90.8% 的氮分解成氮和氢(按 1:3 比率)，而留下 9.2% 的氮。结果完全一样。

这是为什么呢？因为在上述的条件下，氮的分解要比合成容易些。当混和物里已有氮 9.2% 时，它的分解速度已与合成速度相等，所以氮的百分组成不会再提高了。相反的过程也是如此。

到此，我们再把化学平衡状态的概念概括地说一说。如果我们把可逆反应的一个方向的反应(例如方程式中向右进行的)称做**正反应**；那末，相反方向的反应(例如向左进行的)就叫做**逆反应**。(当然正、逆是相对的，我们也可以交换地来叫)在**一定条件下**(指物质的浓度，压强，温度等条件)，当**正反应的速度等于逆反应的速度**的时候，反应混和物的百分组成就固定不变，这时反应混和物的状态就叫做**化学平衡状态**(简称**化学平衡**)。

化学平衡的移动 我们知道，条件对反应速度有很大的影响。例如，提高温度能加速一般反应的速度，所以可燃物在高温下容易燃烧。但是同样条件，对不同反应的影响程度就未必完全相同。

就以提高温度來說，对某些反应的促进作用可能很大，但对另一些反应就未必一样。对可逆反应來說，由于正反应和逆反应的性质恰巧相反，因此，同样条件对正反应和对逆反应的影响往往是不同的，这是容易理解的道理。所以，在一定条件下，已达到平衡状态的反应混和物，当条件改变时，可能因其中一个反应的速度增进，而另一个反应的速度减退，就会变成不平衡起来。这时，从表面上看来，反应又向速度大的方向进行了。直到后来，因这个方向反应的生成物增加，就会提高反方向的反应的速度，而达到新的平衡状态。这个过程叫做**化学平衡的移动**。

那末，各种条件对化学平衡移动的关系怎样呢？它們有無一定的規律呢？我們分別來討論。

1. 物质濃度对化学平衡的影响 前面說过，物质的濃度大，分子互相碰撞的机会就多，从而反应的速度也就快。因此，如果在已达平衡状态的反应混和物里，从外界改变其中一种或几种物质的濃度，从而引起一个反应速度的改变，必定会破坏这个平衡。

举例來說：在氮跟氫合成氨的平衡中，如果从外面加入一些氮或氫，使反应物濃度增大，促进正反应（生成氨）的速度（这时氨的濃度相对地减小，分解速度反而降低了），使平衡破坏，反应就向前发展，直到氨的濃度增加，使逆反应（氨分解）的速度和正反应的速度重新相等为止。这时又达到了新的平衡。

如果在平衡混和物中加入些氮，則其作用恰巧和前面相反，平衡破坏以后，反应将按逆反应方向前进了。

如果在平衡混和物中設法降低氨的濃度，則其作用，相对地說，和加入一些反应物的作用一样，反应将向正反应方向进行。

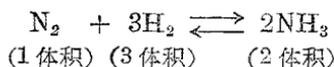
总之，在其他条件不变的情况下，增大反应物质的濃度，或者减小生成物质的濃度，都可使平衡破坏，反应向正反应的方向进行，直到新的平衡建立时为止。

2. 压强对化学平衡的影响 如果反应物或生成物，在反应的

条件下是气态物质,那末改变压强就会改变气体的体积,也就改变了它们的浓度,从而影响到反应的速度. 如果反应物和生成物都是气体,只要反应前后的总体积不相等,压强对正、逆反应速度的影响,也就会不一样. 这时,如果在已达平衡状态的混和物上改变压强,就会破坏化学平衡,使平衡移动.

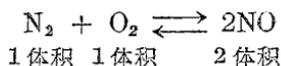
实验证明:增大压强,会使化学平衡向着缩小气体体积的那个反应方向移动;减小压强,会使化学平衡向着增大气体体积的那个反应方向移动.

举例来说,下面反应里:



1 体积氮气和 3 体积氢气化合生成 2 体积的氨,因此,每当 2 体积的氨生成时,总共要消耗 4 体积的反应气体. 就是说,正反应是使气体体积缩小的. 所以,如果增大压强,反应就会向生成氨的正反应方向进行,也就是化学平衡向右移动. 反之,如果降低压强,则化学平衡就向着逆反应(增大气体体积)方向移动了.

如果在反应前后,气态物质的总体积没有改变的一些反应,例如:



那末,压强的改变对这个反应的化学平衡就没有影响. 因为压强对正、逆反应速度的影响是相等的.

如果一部分反应物或生成物是液体或固体,由于压强对它们的体积没有影响(或者说很小),因此它们的体积可以不计算在总体积之内.

3. 温度对化学平衡的影响 改变反应混和物的温度,也能使化学平衡移动. 温度对反应的影响,和反应是放热的还是吸热的有着一定的关系.

我们知道:有些反应是放热的,例如硫黄燃烧,氨的合成都是

放热反应。也有一些反应是吸热的，例如氧化汞的分解反应。但是，在可逆反应里，如果一个反应是放热的，那末它的逆反应一定是吸热的了。举例来说：



生成氨的反应既是放热反应，那末氨的分解反应就是一个吸热反应，并且它们放出和吸收的热量是相等的。

因此，如果提高温度对吸热反应有利，就会妨碍放热反应。反之，降低温度就对放热反应有利了。由于可逆反应包含着二个相反过程，所以改变温度就会对化学平衡发生影响。

实验证明：温度升高，会使化学平衡向着吸热反应的方向移动；温度降低，会使化学平衡向着放热反应的方向移动。

以上例来说，降低温度，平衡向正反应（生成 NH_3 ）方向移动；升高温度，就向逆反应方向移动了。

4. 催化剂对化学平衡的关系 我们知道，催化剂能促进化学反应的速度，但它对可逆反应的正、逆反应的作用是相同的。因此，催化剂和上述其他条件不同，它对化学平衡状态不会发生破坏作用，不会使平衡移动。也就是说，平衡时反应混和物的组分百分比是不会改变的。

但是，催化剂在可逆反应中也有很重要的意义，因为它能促进反应很快达到平衡状态。我们知道，有些反应从开始到达平衡状态需要很长的时间。不难想象，愈接近平衡，由于正、逆反应的速度愈接近，反应前进的速度就愈来愈慢。如果我们采用催化剂，使它很快到达平衡状态，从而缩短了生产的周期，也就提高了劳动生产率。所以使用催化剂，现在已成为化学工业的重要研究课题了。

① 这样写法的方程式叫做热化学方程式。它表示，当生成 2 个克分子氨的同时，将放出 22 千卡的热量。如果把硫的燃烧和氧化汞分解反应写成热化学方程式，则为： $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + 69 \text{ 千卡}$ ， $2\text{HgO} = 2\text{Hg} + \text{O}_2 \uparrow - 43 \text{ 千卡}$ ，正、负号分别表示这个方向反应是放热的或是吸热的。

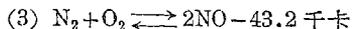
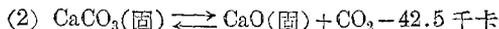
总的看来,条件对可逆反应的化学平衡状态是有影响的,而且具有一定的规律性。我们了解了这些原理,对设法促进我们所希望发生的化学反应,提高化学生产的获得率,有很大作用。例如,要合成氨并希望获得率高些,我们根据理论就可提出这样的措施:增大反应物的浓度或不断拿掉生成物;提高压强;降低温度和使用催化剂等。当然,这些条件的选择还要考虑到其他各种因素,这将在下一节氨的工业制法里得到证明。

习 题 5.4

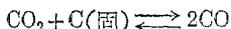
1. 什么叫做可逆反应? 什么叫做化学平衡? 化学平衡状态具有什么特征?

2. 什么叫做化学平衡的移动? 影响化学平衡移动的因素有哪些?

3. 升高温度和增大压强,对下列化学平衡将发生什么影响? 为什么?



4. 用改变物质浓度的方法,怎样可使下面反应的平衡向正反应方向移动:



如果升高温度,可使平衡向正反应方向移动,那末生成 CO 的反应是放热反应还是吸热反应? 为什么?

5. 按化学平衡移动的规律,在合成氨的反应里,我们要想增加 NH_3 的产量,可以采用哪些方法? 为什么?

6. 既然催化剂不能影响平衡的移动,那末,为什么在许多化学工业生产上却又常常使用催化剂?

7. 离子反应能够进行到底的条件是:生成物中必须有沉淀、气体或难电离的物质生成。试用平衡理论加以解释。

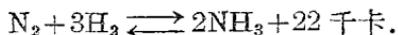
[提示:找出反应物与生成物离子浓度的变化.]

§ 5.5 氨的工业制法

工业上氨是利用氮气跟氢气的化合反应来制取的,叫做氨的

合成法。合成氨所用的原料是普遍存在的水、空气和煤，它是利用游离氮制取化合态氮的主要方法。由于工农业生产对氮以及其他氮的化合物的需要(如氮肥、硝酸等)日益增长，因此，合成氨工业目前已经是化学工业里的一个极重要的部门了。

从上节我们已知，氮跟氢化合成氨的反应是一个可逆反应：



并且由于反应放热和生成的气体体积缩小的缘故，从化学平衡的理论上来看，增加压强和降低温度，会使化学平衡向生成氨的方向移动。但在实际生产上，温度不可过低，因过低温度就会使反应速度很慢，到达化学平衡的时间就拖延得很长，这样对生产是没有好处的；压强也不可过高，否则对生产设备和操作技术上都会带来一定的困难。因此在合成氨工业里，反应是在适当的温度和压强，并有催化剂存在的条件下进行的。目前一般采用 $450 \sim 530^\circ\text{C}$ 的温度， $200 \sim 320$ 大气压，用还原铁为催化剂，其中加入少量氧化钾(K_2O)和氧化铝(Al_2O_3)等以增强铁的催化作用。

以上是合成氨的反应原理。而合成过程仅是全部生产过程的一部分，在它之前有原料的准备过程；在它之后有产品的处理过程等部分。全部生产的流程可用简图表示如下(见图 5·5)。其中可

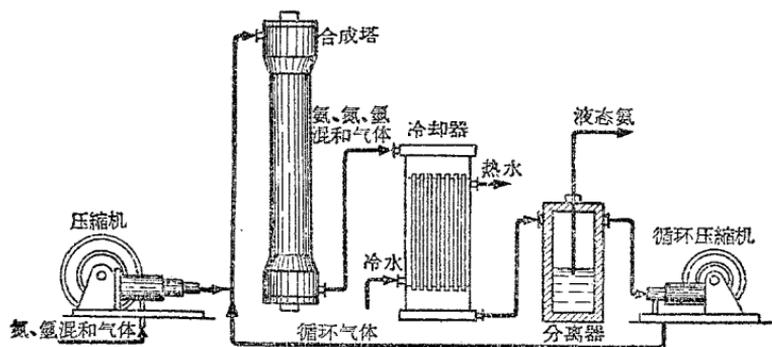


图 5·5 合成法制氨的生产流程简图

划分成三个阶段：即(1)氮气和氢气的制取，混和，净化并增大压强；(2)氨的合成；(3)使氨液化和分离。现分述于下：

1. 氮气和氢气的制取，混和，净化并增大压强 氮气一般可以通过蒸发液态空气的方法制得（参看§5.1）。氢气通过从水煤气中分离出氢的方法来制得（参看第一册§3.7一氧化碳工业制法）。这样制得的氮气与氢气，常含有 CO 、 CO_2 、 H_2S 、水蒸气等杂质，必须把它们清除掉，否则这些杂质会使合成氨所用的催化剂“中毒”失效或腐蚀设备。这个过程叫做原料的净化。净化后的氮气和氢气，按氮气1体积，氢气3体积的比混和后导入压缩机压缩，以加大压强。然后把混和气体通入合成塔。

2. 氨的合成 氨的合成是在合成塔里进行的。合成塔是一个能耐高压的厚壁圆形钢筒(图5.6)，它主要由二部分组成。上面一部分是接触室，装有粒状的催化剂；下面一部分是热交换器。

氮、氢混和气体先通入热交换器进行预热，然后就在接触室里反应生成氨。由

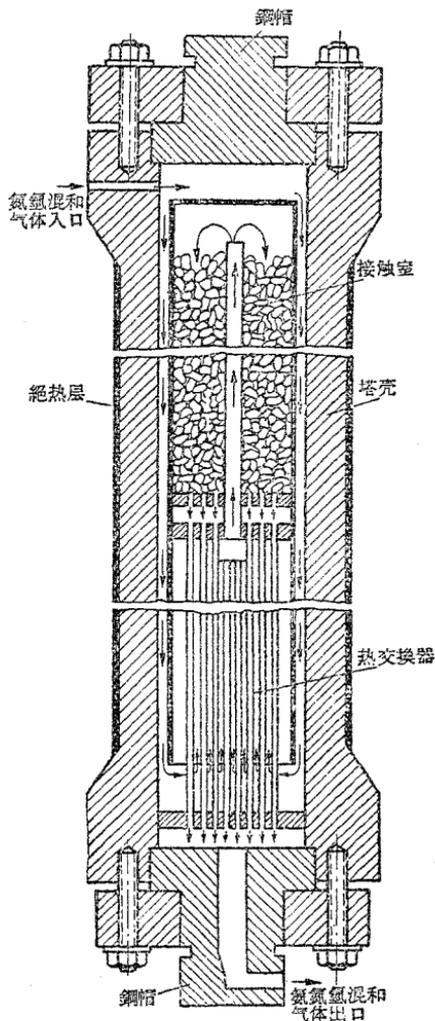


图5.6 氨的合成塔

于合成氨是个放热反应,反应时放出的热量足以使以后进入的氮、氢混和气体达到反应所需要的温度,同时接触室也能经常保持 $450\sim 530^{\circ}\text{C}$ 的温度,所以不需再由外界供给热量。

从接触室里出来的气体的温度很高,通过热交换器的管子,被从塔外新导入的混和气体所冷却;同时亦将这些新导入的混和气体预热,进行热量的交换。

如果进入接触室的氮、氢混和气体里的杂质已经全部清除掉,那末催化剂就可连续使用若干年,反应就能连续进行。合成塔里反应混和物的进行路线,如图 5·6 中箭头所示。

3. 氨的液化和分离 从合成塔里出来的混和气体,通常约含 15% 的氨,其余是未起反应的氮气和氢气。必须把生成的氨分离开来,然后再把未起反应的氮气和氢气重新导入合成塔去。

分离氨的方法是根据氨气比氮气和氢气容易液化的性质,把混和气体先通入一个冷却器使氨液化,再通过一个分离器。把液态氨分离出来,然后导入液氨储桶储存。未被液化的氮气和氢气,可以用一个循环压缩机送回到合成塔去。这种使未起反应的物质从反应后的生成物里分离出来,并送回到反应器里去的工艺过程,叫做循环操作过程。利用循环操作过程,可以充分地利用原料来制取所需要的生成物,以弥补在可逆反应达到平衡后,反应混和物里生成物含量不多的缺点。

习 题 5·5

1. 工业上合成氨时,为什么必须要在适当的温度和适当的压强并有催化剂存在的情况下进行? 目前在实际生产时的具体条件怎样?

2. 画出合成氨生产的流程简图,并解答下列各问题:

(1) 各个设备的名称是什么? 并用箭号表示设备之间的通路。在各个通路上写上进出物质的名称和这些物质的状态。

(2) 热交换器装在哪一个设备里? 为什么要有热交换器?

(3) 使用分离器的目的何在? 为什么在分离器前要用一个冷却器?

(2) 氧化反应：硝酸是一种强氧化剂，它能氧化许多非金属，

有时氧化很剧烈，甚至引起燃烧。例如把一小块燃烧得红热的炭放入热的发烟硝酸里(图 5·7)，炭就会被硝酸氧化，使燃烧更加剧烈，并发出明亮的光来。它们的反应是：

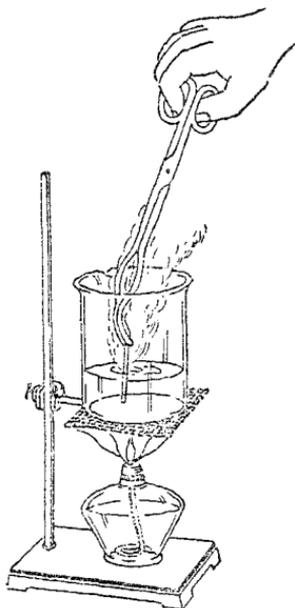
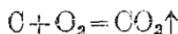
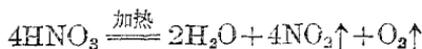


图 5·7 炭在浓硝酸里燃烧



把二个方程式合并，消去中间产物氧气，就得到总的反应式：



硝酸也能氧化多种有机物。例如在纸上滴一滴硝酸，纸张立刻会受到氧化而焦化。如果衣服或皮肤上溅着

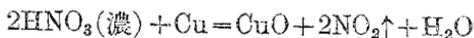
硝酸，也同样会受到破坏或灼伤。所以使用硝酸（特别是浓硝酸）的时候要特别小心。万一硝酸溅在皮肤上或衣服上时，就应该立刻用大量的水冲洗。

(3) 跟金属的反应：硝酸也能跟绝大多数的金属(金、铂等少数金属除外)起反应，金属被硝酸氧化生成金属氧化物，接着又进一步跟未分解的硝酸起反应生成硝酸盐，同时硝酸本身被还原生成氮的氧化物。因此硝酸跟金属反应后的生成物是硝酸盐、水和氮的氧化物(一般是一氧化氮气体或者二氧化氮气体)^①。即使最活动的金属跟硝酸反应的时候，也没有氢气放出来，因为游离出来的氢气被硝酸氧化而成水了。

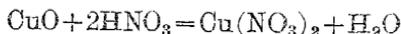
例如，浓硝酸跟铜反应，就把铜氧化成氧化铜而本身还原成二

^① 在个别的情况下，还会生成铵盐，究竟生成什么，是与硝酸的浓度和金属的活动性有关的。

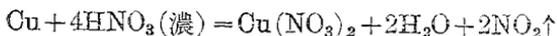
氧化氮：



生成的氧化銅，又立刻跟硝酸反应，生成硝酸銅和水：

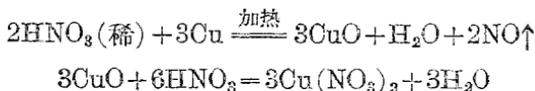


把上述二个化学方程式合并，消去中間产物 CuO ，就得到下式：

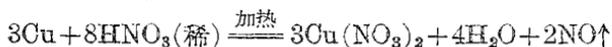


在實驗室里，我們就是利用这个反应来制取二氧化氮的。

稀硝酸也能跟銅反应，使銅氧化成氧化銅，接着生成硝酸銅。但硝酸本身被还原成一氧化氮。这个反应要在加热的情况下进行。反应的化学方程式如下：



总的化学方程式是：



在實驗室里，我們就利用这个反应来制取一氧化氮的。

如果在 1 体积的硝酸里加入 3 体积的盐酸，这个混和溶液的氧化能力将更加强烈。因为它们互相反应后的生成物具有比硝酸更强的氧化作用，所以能腐蝕并溶解那些不能被普通酸溶解的金属，如金与鉑。这种混和液叫做“王水”。

硝酸的實驗室制法 硝酸的沸点較低，因此，当硝酸盐和高沸点的酸，如硫酸共热时，硝酸就会揮发出来。實驗室里就是利用这个原理来制取硝酸的。一般常用硝酸鈉和濃硫酸装在曲頸甌（管）里混和加热；生成的硝酸蒸气冷凝后即制得硝酸（图 5·8）



这个方法和以前讲过的（§ 1·4）在實驗室里制盐酸的方法原理相同，但由于硝酸具有强氧化性，制取时就不能用象制取盐酸时所用的那种配有軟木塞或橡皮塞的圓底燒瓶，因为反应时生成的

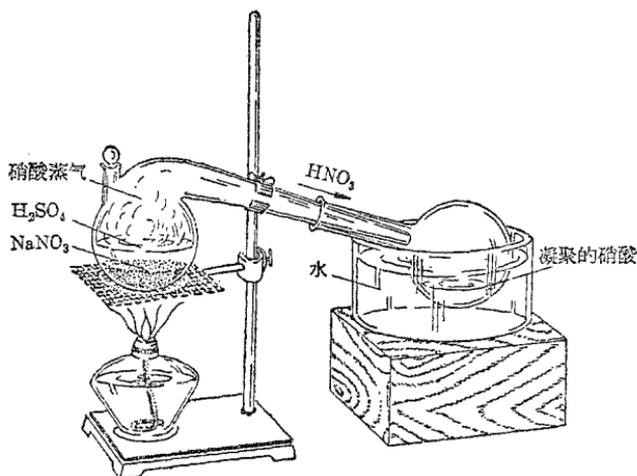


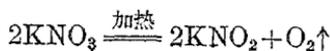
图 5-8 实验室制硝酸的装置

硝酸蒸气会腐蚀软木塞或橡皮塞。所以我们常用一个全部由玻璃制成的仪器叫做曲颈甑。曲颈甑的颈口特别长，可以代替冷凝器，使硝酸蒸气冷却并凝结成液滴。加热的温度不宜太高，否则生成的硝酸将会分解。

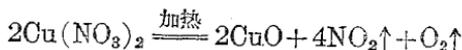
硝酸盐 由硝酸根离子(NO_3^-)和金属离子结合而成的一类离子化合物，统称硝酸盐。绝大部分硝酸盐都可用金属和硝酸直接反应而制得。硝酸盐是实验室里常用的试剂，它们都易溶于水，并能精制成纯净的晶体。在自然界里存在的、数量较多而有较大经济意义的硝酸盐有硝酸钠(NaNO_3)、硝酸钾(KNO_3)和硝酸钙 $[\text{Ca}(\text{NO}_3)_2]$ 等几种。

硝酸盐在高温下都不稳定，象浓硝酸一样，加热能够分解放出氧气。所以高温下硝酸盐是强氧化剂。但它们的水溶液几乎没有氧化性。

硝酸盐的加热分解规律不是完全一样的，例如硝酸钾的分解是：



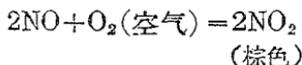
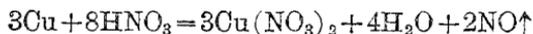
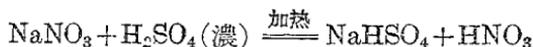
产物是氧气和亚硝酸钾 (KNO_2)，它是亚硝酸 (HNO_2) 的一种盐。又如硝酸铜的分解是：



产物除氧气外，没有亚硝酸盐而是氧化铜和二氧化氮。这两个反应可以代表二类硝酸盐的加热分解的规律：最活动的金属（如钠，钾等）的硝酸盐加热分解生成亚硝酸盐和氧气；其余大部分比较不活动的金属（如铜，铅等）的硝酸盐加热分解均生成金属氧化物，二氧化氮和氧气。

硝酸和硝酸盐的检验法 在上一节里我们知道，浓硝酸跟铜加热反应，会生成棕色的二氧化氮气体。这是其他常用酸类所没有的现象。因此，我们可以利用这个反应来检验硝酸。

同时，硝酸盐跟浓硫酸加热反应能生成硝酸，如果数量较多，当遇到铜时，自然也会产生棕色的二氧化氮气体。因此，上述反应可作为间接检验一种盐是否是硝酸盐的根据。如以硝酸钠为例，反应的化学方程式是：



所以，检验硝酸盐，可把固体试样放在试管里，加入少许浓硫酸，再加几片铜片，然后加热。如果有棕色气体产生，就可证明这固体试样是一种硝酸盐。

但是，这个检验法对数量多的固体试样比较正确，对少量或溶液试样，因二氧化氮溶于水，看不到棕色气体放出，有时就不够正确。

硝酸和硝酸盐的用途 硝酸和以前学过的硫酸、盐酸称为化学基本工业的三强酸，有着极为广泛的用途。它是制造多种炸药的必要原料，也可用来制造染料、塑料和多种药剂等。硝酸与氨反

应生成的硝酸铵，是含氮量很高的氮肥；所以，它对发展国民经济增强国防力量都有着重要意义。

硝酸盐也有很多用途，除上面曾经提到的用作试剂和制造硝酸外，在工农业上的用途主要有二方面，就是制造炸药和用作肥料。

我国最早发明的黑火药就是用硝酸钾、硫黄、木炭的粉末混和而成的，它的成分大致是75%的 KNO_3 、10%的S和15%的C。黑火药燃烧反应是非常复杂的，大致说来，利用硝酸钾加热后的强氧化性，它剧烈氧化易燃的硫和碳，生成气态物质如 CO_2 、 N_2 等和固态物质如 K_2SO_4 、 K_2CO_3 、 K_2S 等。反应高速进行，同时产生大量热量，使反应的气态产物的体积骤然膨胀，几乎达到原来火药体积的2000倍，于是就发生爆炸现象；固态物质的微细颗粒分散在气体中，就形成了浓厚的黑烟。黑火药现在大都用在爆炸矿藏、隧道以及制造烟火等方面。

硝酸铵是一种更不稳定的硝酸盐，所以现在也广泛用它来制造爆炸物。“阿芒拿”就是由硝酸铵和铝粉等各种可燃性物质混和而成的爆炸物，用于军事和工业的爆炸作业。

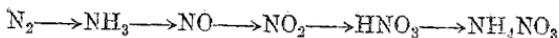
硝酸盐是最易被植物吸收的含氮无机物，所以是很好的氮肥。常用的有 $NaNO_3$ 、 KNO_3 、 $Ca(NO_3)_2$ 和 NH_4NO_3 等。

习 题 5·6

1. 从下列几方面比较硝酸、硫酸和盐酸的性质：

- (1) 稀溶液对指示剂(例如石蕊, 酚酞)的反应；
- (2) 稀溶液跟金属铜反应(加热)；
- (3) 浓溶液跟金属铜反应(加热)；
- (4) 浓溶液跟非金属碳反应(加热)。

2. 依次写出下述变化的化学方程式，并注明反应发生的条件以及生成物的颜色和状态：



3. 制取 0.3 公斤 65% 的硝酸，要用多少公斤 95% 的硝酸鈉和足量的濃硫酸完全反应？

4. 黑火药是由哪三种成份組成的？其中硝酸鉀在黑火药爆炸时起什么作用？能否用硝酸鈉来代替？为什么？

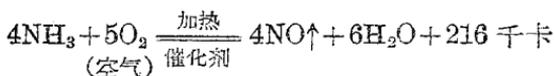
[提示：硝酸鈉具有潮解性.]

5. 有二种白色晶体分别是 NH_4NO_3 与 KCl ，怎样檢别它們？写出方法步骤、现象以及有关反应的分子方程式和离子方程式。

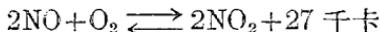
6. 怎样檢别下列三种氮肥：硝酸鉀，硝酸鈣，硝酸銨；并計算哪一种含氮百分率最高？

§ 5·7 硝酸的工业制法

現代工业上制造硝酸的方法，大都采用合成法。这个方法的主要反应过程是氨的接触（催化）氧化。在介紹氨的性质 (§ 5·2) 时，我們曾經提到过这个反应，并說它是工业上制造硝酸的基础反应之一。这个反应是在催化剂——鉑的作用下，氨跟氧气（空气）反应，生成一氧化氮和水：



再由一氧化氮跟氧气繼續反应，就生成二氧化氮：



二氧化氮用水吸收，就生成了硝酸



后面二个反应，实际上是同时进行的。因此，在水和过量空气存在下，全部 NO 将变成硝酸。

合成硝酸的最原始的原料是水（制取氢气）和空气（制取氮气和供給氧气），它們是普遍存在的物质，在原料供应上不会发生困难，同时它們容易提淨，使产品比較純淨。因此用这个方法制得的硝酸，成本低，质量高，現在已被普遍采用了。

現在我們就来簡略地談談合成硝酸法。

根据上述的化学原理,合成硝酸法基本上也可划分成二个阶段:(1)把氨氧化成一氧化氮;(2)把一氧化氮氧化,溶解成硝酸。整个生产流程大致如图 5·9 所示,其中以接触氧化器和吸收塔为中心,分别进行上述二个过程。

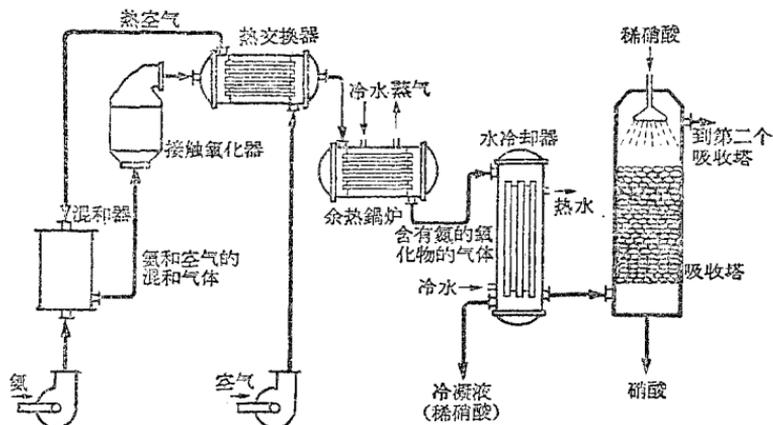


图 5·9 合成法制硝酸的生产流程简图

1. 氨氧化成一氧化氮 反应是在接触氧化器中进行的,我們知道,反应需要在有催化剂存在和加热(800°C)的条件下进行的。但氨与氧反应本身是一个放热反应,放出的热,除能維持催化剂的一定温度外,还足够預热进入的原料到反应时所必需的温度。接触氧化器后面的一个热交换器,就是把輸入的空气和从接触器出来的热气体进行热量的交换。空气用鼓风机鼓入,經過热交换器使温度升高后,就在混和器中跟氨(由另一只鼓风机鼓入)混和,再进入接触氧化器进行反应。为了使氨能比較充分地氧化,一般使用了过量的空气。

接触氧化器的内部构造如图 5·10 所示。催化剂通常是用多层的細铂絲网,水平地固定在接触氧化器的中部。开始时先用氩气燃燒管加热铂网,此后由于反应热的产生,催化剂能經常保持

在 800°C 左右,从而使反应能一直进行下去,直到损坏为止. 如果空气和氨都相当纯净,催化剂能使用比较长的一段时期.

从接触氧化器出来的含有氮的氧化物的气体 (主要是一氧化氮和水蒸气), 温度很高,当它通过热交换器后,经过冷空气的冷却,温度虽有所降低,但仍然很高,如果把它直接送到吸收塔去,显然是不利的. 因为在吸收塔里的反应是一氧化氮氧化生成二氧化氮和二氧化氮的吸收成硝酸,它们都是放热的反应. 根据化学平衡理论,降低温度,有利于反应向生成 NO_2 和 HNO_3 的方向进行,所以必需让它进一步冷却. 于是再通过一个

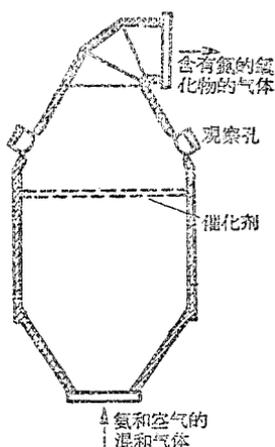


图 5-10 氨的接触氧化器

余热锅炉. 在余热锅炉里,由于不断灌入冷水,使高温气体的温度一再降低,而冷水接受了这些热量,生成了大量水蒸气,可供工厂应用. 余热锅炉的内部结构基本上与热交换器相似. 它们都是为了节约燃料而设计的设备.

2. 一氧化氮氧化,溶解成硝酸 一氧化氮氧化成二氧化氮,与水反应成硝酸,这二个反应在吸收塔里进行.

从余热锅炉里出来的含有氮的氧化物的混和气体,在进入吸收塔之前,再通过一个水冷却器,使气体温度下降到 100°C , 以利于最后反应的进行. 这里可能由早已生成的少量二氧化氮与冷凝成的水反应,生成少量的稀硝酸. 大部分的混和气体从冷却器出来,进入吸收塔.

吸收塔的内部结构和作用,与制取盐酸、硫酸时所用的吸收塔相似. 高大的塔身内部用瓷环填充,以增大接触面;并且利用逆流吸收原理,混和气体自下而上,水或稀硝酸自上而下,这样来达到充分且迅速吸收的目的. 在吸收塔里,一氧化氮氧化成二氧化氮,

二氧化氮跟水反应成硝酸。为了使氮的氧化物能被充分吸收，常連續用多只吸收塔来吸收。

在塔里生成的是稀硝酸。如果要把稀硝酸制成濃硝酸，可以用下列二种方法：(1)把制得的稀硝酸与濃硫酸混和以后一起加热蒸餾，即可得較濃的硝酸。(2)把用水吸收二氧化氮的操作，在50个大气压下进行。由于水跟二氧化氮的反应是一个气体体积縮小的可逆反应，按化学平衡理論，增大压强，可使化学平衡向生成 HNO_3 的方向移动。这样，硝酸的濃度就可增大了。

习 題 5·7

1. 工业上用合成法制硝酸的生产过程可划分成哪几个阶段？写出每个阶段所进行反应的化学方程式。
2. 画出合成硝酸的生产流程簡图，說明各个设备的名称，并注明通路，以及各个通路上进出物质的名称和这些物质的状态。
3. 为什么在接触氧化器和气体吸收塔之間要装置一系列的冷却设备？
4. 为什么吸收塔里要填充瓷环和采用逆流的吸收操作方法？
5. 用化学平衡理論說明用水吸收二氧化氮时，为什么增加压强可得到較濃的硝酸？

§ 5·8 氮 肥

氮素是組成蛋白质的主要成分，动植物必須不断地吸收含氮物质来維持它的生命。

但是，动植物不能直接从大气中摄取游离态的氮。动物只能从植物性食料或其他动物性食料那里摄取含氮的有机物，而綠色植物却只能从土壤里摄取含氮的盐类(如硝酸盐，銨盐)。因此，必須供給足够的含氮盐类以促进农作物的生长。这些含氮的盐类农业上統称氮肥。

在自然条件下，土壤里存在的氮肥量是很少的。并且由于植物的生长不断吸收含氮盐类，以及某些自然作用，例如某些細菌会

促使含氮化合物分解而成游离氮，雨水、河水对土壤的冲洗作用，使一部分可溶性氮的化合物流失等，因此，土壤中的氮肥量自然会变得更少。如果不加补充，看来土壤将会逐渐变成贫瘠而影响农作物的生长。

在自然界里，确实也存在着另一种相反的作用，在不断补充土壤里逐渐消耗的含氮物质。例如，当植物残体腐败时，含氮有机化合物，除部分分解成氮气而逸出外，也有一部分回到土壤里去，经过土壤里某些特殊细菌的作用，变成了可供植物吸取的铵盐和硝酸盐；又如在雷雨时，由于空中放电的作用，使空气中的氮与氧结合生成氮的氧化物，从而生成了硝酸，进入土壤，在土壤里转化为硝酸盐；再如有一类特殊的细菌，叫做根瘤菌，它们寄生在豆科植物的根瘤上，能直接摄取空气中的氮气，使它变成氮的化合物，当根瘤在土壤里腐烂后，就增加了土壤的含氮量；此外，土壤本身也含有某种能直接摄取空气中游离氮的细菌等等。因此在一般情况下，土壤是不会变得十分贫瘠的。

但是，由于人类有意识的活动结果，例如人们每年从田地大量收获农作物，从而带走了农作物从土壤里摄取到的含氮物质；把有机物（如植物躯干等）烧掉，而不让它在土壤里腐烂，从而把一部分含氮化合物分解成游离态氮而逸去，等等，这会使土壤里的含氮物质大量而迅速地消耗，影响了农作物的生长。人工施肥的目的，就是向土壤里补充含氮化合物以及农作物所需要的其他化合物，以充分满足农作物生长发育的需要。

氮肥除天然肥料，如人粪尿，廐肥等外，现在人们已经能够用人工的方法，把空气中的氮气变成氮的化合物——叫做氮的人工固定——再制成化学肥料。

常用的含氮化学肥料有硝酸盐如硝酸钠、硝酸钾、硝酸钙等；铵盐如硫酸铵、氯化铵、硝酸铵等。目前使用最普遍的化学氮肥是硫酸铵和硝酸铵。

(1) 施用銨盐氮肥时,为什么不能和消石灰混和使用? 写出有关的简化离子方程式。

(2) 在长期施用硫酸銨肥料之后,人們又施用一些消石灰,为什么? 写出有关的离子方程式。

6. 含杂质的氯化銨 5.5 克跟足量的氫氧化鈉溶液反应,生成了 1.7 克氮,求氯化銨的純度。

7. 有一不純的氯化銨样品,分析結果,知含氮 24.82%。求該样品內含有 NH_4Cl 的百分率?

【解】 解这題时,首先要明确,氮总是从 NH_4Cl 来的。因此,不純的氯化銨中含氮百分率与純氯化銨中含氮百分率之比,就等于不純氯化銨的含量与純氯化銨含量的百分比。

$$\text{純氯化銨的含氮百分率是 } \frac{14}{53.5} \times 100\% = 26.16\%;$$

$$\text{現在 } \frac{24.82}{26.16} \times 100\% = 94.9\%.$$

答: 該样品內氯化銨的百分率是 94.9%。

8. 有一不純的硫酸銨样品,經分析后知道它含有 20% 的氮,求样品里含 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的百分率。

§ 5.9 磷

磷的元素符号是 P, 原子量是 31。

磷在自然界的存在 单质磷的化学活动性比氮气强得多, 极易跟氧化合, 因此在自然界里, 游离态的磷是不存在的; 化合态磷主要以磷酸盐的形式存在。最主要的含磷矿物是纤核磷灰石 [主要化学成分是 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 和磷灰石 [主要化学成分是 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 或 $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$]。由于磷和氮一样, 是生命的基础——蛋白质的成分之一, 因此磷广泛存在于动植物的机体中, 例如, 在动物的骨骼、神經組織和植物的果实中都含有磷的化合物。

磷的性质 单质磷有多种同素异形体, 其中主要的是白磷(也叫黄磷)和紅磷(也叫赤磷)。

白磷是一种无色蜡状固体, 不溶于水, 能溶于二硫化碳。在光的作用下会渐变黄色。有剧毒(誤食 0.1 克就能致死)。在空气里,

即使在常温下,会很快氧化,如果放在暗处,还能发光.白磷的着火点很低(40°C).如放置在空气里,由于氧化发热,极易到达它的着火点,从而发生自燃现象.因此白磷必须放在密封的容器里,少量白磷可保存在水里,以隔绝空气.使用白磷时,如果需要把它切割成小块,应在水面下进行,否则,由于切割时摩擦生热,也可能使白磷燃烧起来.

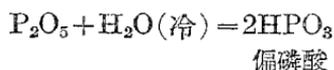
红磷是一种暗红色的粉末,不溶于水,也不溶于二硫化碳.无毒.在空气里氧化很慢,在暗处也不发光.加热到 240°C 时才能着火燃烧,着火点比白磷高得多.

白磷和红磷的物理性质虽然不同,但它们能相互转变.如果把白磷隔绝空气加热到 260°C 时,它就转变为红磷.红磷隔绝空气加热到 416°C 时,就会升华变成蒸气,冷却后转变成白磷.

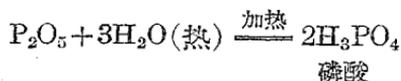
白磷和红磷的化学性质很相似,例如它们都很容易跟氧化合,生成五氧化二磷(P_2O_5),证明它们是互为同素异形体.

磷跟氧气反应非常剧烈,能猛烈地燃烧,产生浓厚的白烟,这是生成的五氧化二磷的白色固态微粒浮悬在空气中所形成的.在五氧化二磷分子里,磷是+5价,这是磷的最高正化合价.

五氧化二磷极易跟水化合,但随着温度的不同,能跟不同数量的水相化合.在冷水中溶解时,生成极毒的偏磷酸:



但在热水中溶解,或将溶液煮沸,则生成了无毒的正磷酸(简称磷酸):



五氧化二磷是酸性氧化物,溶于水成对应的酸类,故也叫磷酸酐.由于磷酸酐极易跟水化合,有强烈的吸水性,甚至能从其他化合物中夺取水出来,故可用作某些气体的干燥剂或用作脱水剂.

磷跟氫气很难直接化合,用間接的方法可得磷跟氫的化合物。最普通的是磷化氫(PH_3),是一种无色而有大蒜气味的氣體,在空气里能燃燒,晚間在野外有时会看到一种小的火光,过去有人說是“鬼火”,其实就是动物尸体里分解出来的磷化氫的燃燒現象^①。在磷化氫里,磷的化合价是 -3 价。

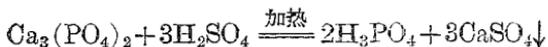
磷的用途 单质磷的用途很少,主要是用来制造火柴。現在安全火柴盒側面所涂的赤色物质,就是用紅磷、玻璃粉等混和而成的。利用磷的易燃性,摩擦时发火会引起火柴头上的易燃物质(一般火柴头上是氯酸鉀、硫等)燃燒,从而使火柴杆着火。白磷有剧毒,現在已不多用。另外,由于磷燃燒时能产生濃厚的白烟,在軍事上利用它制造烟幕等。

习 題 5·9

1. 比較白磷和紅磷的性质,怎样証明白磷和紅磷是同素异形体?
2. 从磷跟氫和跟氧的反应上,比較氮和磷的性质。

§ 5·10 磷酸和磷酸盐,磷肥

磷酸 磷酸是无色透明的晶体,易溶于水。通常所用的磷酸是一种含磷酸 $70\sim 80\%$ 的糖漿状溶液。工业上制取磷酸是用磷酸鈣(象纤核磷灰石)跟硫酸共热,反应如下:



滤去微溶于水硫酸鈣沉淀,所得滤液就是磷酸溶液。

磷酸是一种三价酸,它的分子里含有三个可电离的氫离子,在水溶液里将分步电离出氫离子,同时生成三种不同的阴离子:带1个負电荷的(或負1价的)磷酸二氫根离子 H_2PO_4^- ,带2个負电荷

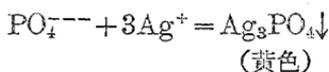
^① 伴随 PH_3 的生成,常有少量的 P_2H_4 产生, P_2H_4 在空气里能自燃,由于 P_2H_4 的燃燒,引起了 PH_3 的燃燒。

的(負2价的)磷酸氫根离子 HPO_4^{2-} 和带3个負电荷的(負3价的)磷酸根离子 PO_4^{3-} (参見并复习 § 4.4)。第一步电离比較容易, 电离度較大, 所以磷酸是一种中等强度的无机酸。工业上、农业上, 除硫酸、盐酸、硝酸外, 磷酸也是常用而有价值的酸类。主要用途是制造各种磷酸盐和磷肥。

磷酸盐 由于磷酸是一种三价酸, 能生成三种不同的阴离子, 因此也有三种和它們相对应的不同盐类。以鈉盐为例, 它們的組成是: NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 。前二种是酸式盐, 后一种是正盐。

磷酸的盐类, 除鉀盐、鈉盐和鉍盐能溶于水外, 其他金属的磷酸盐的溶解度大都很小。以同一种金属的盐来說, 磷酸二氫盐的溶解度比較最大, 依次减少, 正盐几乎都不溶于水。碱金属的正盐在水中强烈水解而成酸式盐, 并使溶液呈强碱性。所以磷酸鈉可用作洗滌剂。

磷酸銀 (Ag_3PO_4) 是一种黄色固体, 不溶于水而能溶于稀酸, 因此在可溶性的磷酸溶液中加入銀盐溶液时, 就会产生黄色沉淀:



溶液加酸后沉淀又将溶解。这个現象, 有时可利用它作为檢驗磷酸盐的方法, 但結果不一定可靠, 因为另外还有一些盐, 如砷酸盐、硅酸盐等也有类似的反应。

在磷酸盐中, 鈣盐是有重要实际意义的。前面曾提过, 它們是制造磷酸、各种磷酸盐, 特别是农业上所必需的磷肥的原料。

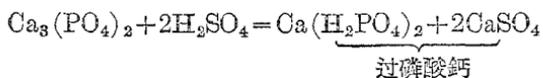
磷肥 磷元素和氮元素一样, 是植物需要的一种重要养分, 它能促进植物发育和成熟, 并使果实結得更飽滿。所以缺乏磷元素对种子植物, 如谷物和果树的收获量都有很大影响。在土壤里虽有少量的磷酸盐存在, 但即使是肥沃的土壤, 能被植物摄取的可溶性磷酸盐的含量还是不多的。所以施用磷肥和施用氮肥一样, 是提

高农业生产的重要措施之一。

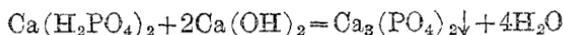
过去农民常用动物骨粉、鳥糞等作为磷肥的主要来源,但这些东西的数量有限,对现代化农业来说,显然是不够的。因此,化学磷肥的生产,也是重要化学工业之一。

制法最简便的化学磷肥是**磷矿粉**,就是把天然产的磷矿石磨成細粉即成。由于磷矿粉的主要成分是不溶于水的磷酸鈣,不能为植物直接摄取,只有在酸性土壤里,和那里存在的有机酸反应后,生成了能溶于水的酸式盐,才有可能被摄取。因此作用較慢,肥效不高。所以現在已把磷矿石經過化学加工,做成可溶性的磷酸盐,使植物容易摄取。

应用最广泛的可溶性磷肥是**过磷酸鈣**。它是用适量的硫酸跟纤核磷灰石起反应而制得的磷酸二氢鈣和硫酸鈣的混和物:



把反应的生成物經過破碎、干燥、篩析,制成顆粒状的物质即成过磷酸鈣磷肥。使用时,可以单独施用,也可以和天然肥料混和使用。但应注意,过磷酸鈣也不能与消石灰混和使用,因为它们会发生反应,生成不溶性的磷酸鈣而失去肥效:



由于过磷酸鈣中存在着大量的沒有肥效的硫酸鈣,所以肥效不高。工业上又制成一种成分比較純粹的磷酸二氢鈣,叫做**重过磷酸鈣**的磷肥,它的肥效較高。也有制成成分为磷酸氢鈣(CaHPO_4)的磷肥,叫做**沉淀磷酸鈣**。但这种磷肥只能应用于酸性土壤中。当然,这些磷肥的制造过程比較繁复,一般先制成磷酸溶液后,再中和制得。

此外,还有一种既含有磷,又含有氮的肥料,叫做**磷酸銨**肥料(通常叫做安福粉)。它是用氨来中和磷酸而制得的磷酸二氢銨

($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 和磷酸氫二銨 [$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$] 的混和物, 是一种肥效很高的氮磷混合肥; 如果再加些鉀盐进去, 就成一种完全肥料。

磷肥的种类很多, 計算它的有效成分含量, 习惯上总是折算成含 P_2O_5 的量的百分率来表示。例如純淨磷酸鈣肥料和純淨沉淀磷酸鈣肥料的有效成分, 用 P_2O_5 含量表示, 分别为:

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} \times 100\% = \frac{142}{310} \times 100\% = 45.76\%$$

$$\frac{\text{P}_2\text{O}_5}{2\text{CaHPO}_4} \times 100\% = \frac{142}{2 \times 136} \times 100\% = 52.2\%$$

如果把它們折算起来, 那末, 1 斤純淨沉淀磷酸鈣肥料的有效成分, 相等于 1.14 斤純淨磷酸鈣肥料的有效成分。計算如下:

$$1 \text{ 斤} \times 52.2\% = x \text{ 斤} \times 45.76\%$$

$$\therefore x = \frac{52.2\%}{45.76\%} = 1.14 \text{ 斤}$$

习 題 5.10

1. 下列各种物质是怎样依次变化的? 写出相应的化学方程式:



2. 把 NH_3 通入磷酸溶液, 可以生成哪些物质? 写出有关的化学方程式, 并注明生成物的名称。

3. 写出下列各化合物的分子式:

磷酸二氫鉀, 磷酸氫二鉀, 磷酸氫鎂, 磷酸鈣, 偏磷酸鈣。

4. 写出下列各化合物的名称, 并注明能否溶解于水:



5. 用計算回答下列磷肥中, 哪一种含磷的百分率最高?

(1) 过磷酸鈣; (2) 重过磷酸鈣; (3) 沉淀磷酸鈣。

6. 过磷酸鈣与磷酸銨肥料为什么不能和消石灰混和使用? 分别說明理由, 并写出有关化学方程式。

7. 用 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 含量为 60% 的纤核磷灰石 1 吨, 可以制得过磷酸鈣多少吨? 并需 98% 的硫酸多少吨?

8. 含 30% P_2O_5 的纤核磷灰石 100 斤, 相等于使用多少斤过磷酸鈣肥料?

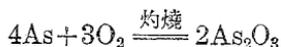
[提示: 先算出过磷酸鈣折合成 P_2O_5 含量的百分率.]

§ 5.11 氮族元素

砷、锑、铋 氮族元素除氮和磷外，还有砷(As)、锑(Sb)、铋(Bi)三种元素，它们的原子量，原子结构简图等在本章开始已经介绍过了。在自然界里，砷、锑、铋的存在量不多，大都以硫化物的形式存在，例如雄黄(As₂S₂)、雌黄(As₂S₃)、辉锑矿(Sb₂S₃)、辉铋矿(Bi₂S₃)等。把这些矿石煅烧成氧化物后，用碳还原可得这些单质。

1. 单质的性质 单质砷和单质锑与磷一样，也各有几种同素异形体，其中最重要的是**灰砷**和**灰锑**。它们色带灰白，质很脆，但都具有金属光泽，能传热导电，具有不同程度的金属性。铋为浅红色的金属，质也较脆，没有延展性。

砷、锑和铋在空气里灼烧时，能生成三价的氧化物，例如：



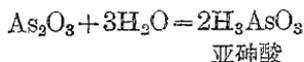
如果在强氧化剂的作用下，它们也能生成五价的氧化物，如As₂O₅，Sb₂O₅。但Bi₂O₅很不稳定，容易分解，这是因为铋的金属性已较显著的缘故。

砷、锑和铋都不能跟氢直接化合，但可用间接方法制得气态的氢的化合物，如砷化氢(AsH₃)，锑化氢(SbH₃)等。但它们都不稳定，容易分解成氢和游离单质，特别是铋化氢。

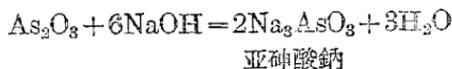
2. 化合物 砷、锑和铋的较重要的化合物是它们的氧化物和它们氧化物对应的水化物(酸类)以及部分盐类。

一般地说，砷、锑和铋都各有二种氧化物，即三价的和五价的氧化物，但普通以三价的氧化物为主要。

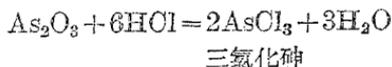
三氧化二砷(As₂O₃)是白色粉末状晶体，通常叫**砒霜**，性极毒。相当难溶于水，但易溶于碱溶液。溶解于水时，生成亚砷酸：



溶解于碱时，生成亚砷酸盐，例如：



但三氧化二砷也能跟酸反应生成盐类,例如:



这说明三氧化二砷具有两性,但以酸性较强些,所以它的水溶液叫做亚砷酸。

五氧化二砷的性质,大致和三氧化二砷的性质相似,但酸性更强,这是服从元素化合价愈高氧化物的酸性愈强的一般规律的。五氧化二砷的对应酸叫砷酸(H_3AsO_4),酸性较亚砷酸强得多,接近于磷酸。砷酸盐与相当的磷酸盐大致相似。砷和它的一切化合物都有毒。

锑的化合物和相当的砷的化合物很相似,但锑显出较强的金属性。例如三氧化二锑(Sb_2O_3)是典型的两性氧化物,并且碱性较强些;三氧化二铋(Bi_2O_3)仅具有碱性。

3. 用途 单质砷的用途很少,但它的化合物有广泛的用途。主要利用它的毒性,作为医药上的杀菌剂和农业上的杀虫剂。由于毒性很强,使用时要特别当心中毒。锑和铋虽是金属,但因质脆,不能单独使用。它们常和其他金属做成合金,例如锑、铅、锡制成“活字金”用来作为印刷用的“铅字”;铋、锡、铅、镉制成“武德合金”,以其熔点很低可以制造保险电丝等。

氮族元素 学习了氮、磷、砷、锑、铋和它们的一些主要化合物的性质以后,可以看出它们在性质方面有很多相似的地方,但也有一定的差别。我们从以下几方面来看:

1. 单质的性质 氮气、磷、砷是非金属,但砷表现出一些金属性质,如有金属光泽,能导电、导热等。锑和铋是金属,但也有一些非金属性,如性脆,没有延展性等;锑、铋的金属性较非金属为强。

2. 气态氢化物 氮、磷、砷、锑、铋的气态氢化物分别是 NH_3 ,

PH_3 , AsH_3 , SbH_3 和 BiH_3 . 在这些气态氢化物里, 它们的化合价都是 -3 价. 但是随着各元素原子序数的增加, 也就是各原子的电子层数的增加, 它们的气态氢化物越来越不稳定. NH_3 是最稳定的, BiH_3 最不稳定, 常温下就会分解.

3. 氧化物和氧化物的对应水化物 氮、磷、砷、锑、铋的最高价氧化物分别是 N_2O_5 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , Bi_2O_5 , 在这些氧化物里, 它们的化合价都是 $+5$ 价, 这与它们最外电子层上都有 5 个电子有密切关系的. 这些高价的氧化物都是酸性氧化物, 对应的水化物硝酸, 磷酸, 砷酸等, 酸性依次减弱. 氮, 磷的低价氧化物 (N_2O_3 , P_2O_3) 是酸性氧化物, 砷、锑的低价氧化物 (As_2O_3 , Sb_2O_3) 是两性氧化物, 铋的低价氧化物 (Bi_2O_3) 是一种碱性氧化物. 与这些低价氧化物对应的水化物, 亚硝酸 (HNO_2), 亚磷酸 (H_3PO_3) 显酸性, 亚砷酸 (H_3AsO_3), 亚锑酸 (H_3SbO_3) 显两性, 氢氧化铋 [$\text{Bi}(\text{OH})_3$] 主要显碱性.

由此看来, 不论从单质的性质, 气态氢化物的性质, 最高价的或低价的氧化物和对应的水化物来看, 说明在氮族元素里, 随着元素的原子序数的逐渐增大, 元素的非金属性逐渐减弱而金属性逐渐增强. 这与我们一开始从原子结构与周期律的理论所作出的推论是完全一致的.

习 题 5·11

1. 氮族元素的最高正化合价是几? 负化合价是几? 为什么铋的最高正化合价的化合物是较不稳定的?
2. 同一种元素的高价氧化物的酸性比低价氧化物的酸性要强还是弱? 为什么?
3. 为什么从氮到铋的非金属性逐渐减弱而金属性逐渐增强?

本 章 提 要

1. 氮气 氮气是空气的主要组分之一. 无色, 无嗅, 无味, 水中溶解度很小. 常温下很稳定, 高温下能跟部分金属、氢气、氧气以及其他一些非

金屬直接化合。工業上用蒸發液態空氣而制得氮氣，主要用作合成氨的原料。

2. 氨 無色有刺激性氣味的气体，比空氣輕，易液化和溶于水。實驗室里用氯化銨跟消石灰共熱制取；工業上用氮氣跟氫氣，在 $450\sim 530^{\circ}\text{C}$ 的溫度和 $200\sim 320$ 大氣壓，並有催化劑的條件下合成。可用作致冷劑，是合成硝酸和製備銨鹽(氮肥)的原料。

3. 銨鹽 都是固體，能溶于水。加熱後分解是它的特性。加入濃氫氧化鈉溶液並加微熱，就會放出氨氣，據此能檢驗銨鹽。

4. 硝酸和硝酸鹽

(1) 硝酸：無色有刺激性氣味的液體。發煙硝酸是一種濃度很大的(98%)硝酸水溶液，有揮發性。硝酸具有酸類的一般通性，並有強氧化性，能氧化金屬、非金屬以及許多有機物。在實驗室中用不揮發性酸(濃 H_2SO_4)跟硝酸鹽混和加熱來制取。發生器常用“曲頸甌”。工業上一般用合成硝酸法制取。

(2) 硝酸鹽：都是固體，能溶于水。高溫下易分解放出氧氣，是強氧化劑。跟濃硫酸和銅一併加熱，能產生棕色的二氧化氮氣體，據此可以檢驗硝酸鹽。主要用於製造炸藥和用作肥料。

5. 磷 磷的二種主要同素異形體——白磷和紅磷。白磷是白色蠟狀固體，有毒，着火點 40°C ；紅磷是暗紅色粉末，着火點 240°C ，無毒。磷很易跟氧化合，生成 P_2O_5 ，是磷酐。磷與氫可用間接方法化合成 PH_3 ，在空氣中能自燃。

6. 磷酸和磷酸鹽

(1) 磷酸：磷酐溶于水成磷酸，是無色晶體。工業上用磷酸鈣跟硫酸反應制得。是中等強度的酸。主要用來製造各種磷酸鹽和磷肥。

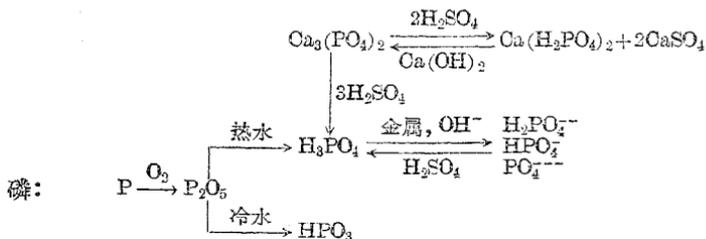
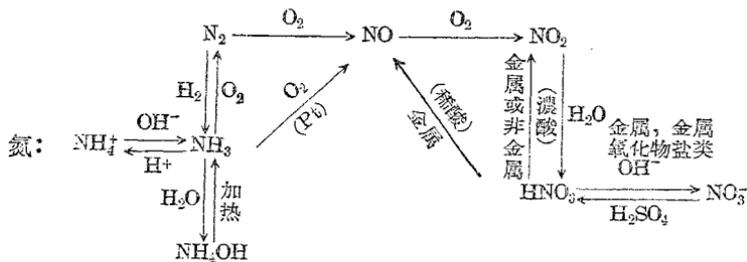
(2) 磷酸鹽：有三種：二種酸式鹽(磷酸二氫鹽和磷酸氫二鹽)和一種正鹽(磷酸鹽)。鈉、鉀和銨的磷酸鹽都能溶于水，其他金屬的磷酸鹽除磷酸二氫的酸式鹽外，都不溶于水。

7. 氮肥和磷肥

常用的氮肥有硝酸鈉、硝酸鉀、硝酸鈣、硫酸銨、氯化銨、硝酸銨等，其中以硫酸銨與硝酸銨最普遍。

常用的磷肥有過磷酸鈣、重過磷酸鈣、沉淀磷酸鈣等。應用最廣的是過磷酸鈣。

8. 氮與磷和它們主要化合物之間的關係



9. 氮族元素 基本上属于非金属类型,随着原子序数增加,逐渐向金属性方向递变。

元素	N	P	As	Sb	Bi
原子序数	7	15	33	51	83
气态氢的化合物的分子式	NH ₃	PH ₃	AsH ₃	SbH ₃	BiH ₃
气态氢的化合物的稳定性	能直接合成, 很稳定	很难直接合成, 高温时不稳定	不能直接合成, 加热时易分解	不能直接合成, 加热时更易分解	不能直接合成, 常温时即易分解
主要氧化物的分子式	N ₂ O ₅ NO ₂ N ₂ O ₃ NO	P ₂ O ₅ P ₂ O ₃	As ₂ O ₅ As ₂ O ₃	Sb ₂ O ₅ Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
氧化物的对应水化物	HNO ₃ HNO ₂	H ₃ PO ₄ H ₃ PO ₃	H ₃ AsO ₄ H ₃ AsO ₃	H ₃ SbO ₄ Sb(OH) ₃	Bi(OH) ₃
酸性逐渐降低同时碱性逐渐增强 →					

10. 化学平衡 在可逆反应里,在一定条件下,当正反应的速度等于逆反应的速度时,反应混和物的百分组成就固定不变,这时反应混和物的状态叫做化学平衡。

已处在化学平衡状态的反应混和物，如果条件改变，原来的平衡状态会受到破坏，这时反应混和物的組成随着改变，直到建立了能适应新的条件的平衡为止，这叫做化学平衡的移动。

影响化学平衡的因素：(1) 物质浓度的改变；(2) 气体压强的改变；(3) 温度的改变。

催化剂对化学平衡的移动没有影响，但能加速反应的进行，使它很快达到平衡状态。

复习题五

1. 填写下表：

氮族元素	名称及符号					
	原子结构简图					
	气态氮化物的分子式					
	高价氧化物的分子式					

根据气态氮化物的稳定性比较，归纳出氮族元素性质递变的规律。

2. 已知有四种白色固体：硝酸钠、硫酸铵、磷酸铵和氯化钠。试用化学方法把它们鉴别出来。写出实验方法，现象，结论和有关的简化离子方程式。

3. 用空气、水和碳为原料，怎样制造硝酸铵？写出有关的化学方程式。

[提示：先把空气跟碳制得氮气，把水跟碳制得氢气。]

4. 今有白色晶体试样，跟浓氢氧化钠溶液反应，能放出无色气体，且使润湿的红色石蕊试纸变蓝；而跟浓硫酸反应，也能放出无色气体而使润湿的蓝色石蕊试纸变红。如果这两种无色气体相遇，则会产生浓厚的白雾。这种白色晶体是什么物质？写出有关的简化离子方程式。

[提示：可根据铵盐和氯化物的性质来考虑。]

5. 有三种白色化肥。一种跟硫酸反应时，能生成使石灰水混浊的气体；另一种加浓硫酸再加铜片加热时，会产生棕色气体；再一种跟氯化钡溶液反应时，能生成不溶于酸的白色沉淀。这三种化肥分别与消石灰混和，结果都产生一种刺激性气味的气体，并能使润湿的红色石蕊试纸变成蓝色。根据这些现象，判断它们各是什么肥料，写出有关的化学方程式或简化离子方程式。

[提示：根据铵盐、硝酸盐、硫酸盐的性质来考虑。]

6. 用含有杂质 20% 的 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 31 公斤，能制得过磷酸钙肥料多少

公斤？

7. 2.4 克分子濃度的磷酸溶液 500 毫升，加氫氧化鈉來制取磷酸二氫鈉，需加入氫氧化鈉多少克？

8. 有不純的氯化銨 10.7 克，溶解於水後，加足量硝酸銀溶液，生成氯化銀沉淀 14.35 克，求氯化銨純度的百分率。

9. 硝酸銅可以用下列三種方法製備：銅跟濃硝酸反應；銅跟稀硝酸反應；氧化銅跟硝酸反應。如果用這三種方法製取等量的硝酸銅，問消耗硝酸的重量是否相等？

[提示：按化學方程式求出製等量硝酸銅所用純硝酸的克分子數的比，然後得出結論。]

第六章 硅和硅的化合物

硅是一种非金属元素，构成地壳的岩石和许多矿物中都含有硅元素。所以它在自然界里存在的量很大，在所有的元素中仅次于氧。

在元素周期表里硅的位置是在第三周期第四类。它和碳元素属于同一族——碳族。因此，它们的性质在很多方面都非常相似。它们都有很多的化合物，而且都很重要；碳是构成有机体的主要元素，而硅是构成地壳、矿物界的一种重要元素。

碳族元素——周期表第四类的主族元素，除上述的碳、硅外，还有锗、锡和铅三种元素。它们的元素符号、原子结构简图和主要性质等，概括列表如下：

表 6·1

元素名称	符号	原子序数	原子量 (近似值)	原子结构简图	最高正化合价及负价	最高氧化物通式	气态氢化物通式
碳	C	6	12	$(+6) \begin{array}{c} 2 \\ 4 \end{array}$	+4, -4		
硅	Si	14	28	$(+14) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 4 \end{array}$	+4, -4		
锗	Ge	32	73	$(+32) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 4 \end{array}$	+4	RO ₂	RH ₄
锡	Sn	50	119	$(+50) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 18 \\ 4 \end{array}$	+4		
铅	Pb	82	207	$(+82) \begin{array}{c} 2 \\ 8 \\ 18 \\ 32 \\ 18 \\ 4 \end{array}$	+4		

从原子的电子层结构来看，碳族元素的最外电子层有4个电子，这种特殊的结构，使失去电子和结合电子的倾向几乎相等。因此，在化学反应里，它们一般不能形成离子化合物，而往往是和其他原子共用几个电子对形成共价化合物。在絕大多数的化合物里，碳和硅都是4价(共价)。

当然，由于电子层数的逐渐增加，原子核对外层电子的引力逐渐减弱，失去电子的倾向增大，使锗、锡、铅等元素的主要性质，逐渐向金属性发展。即使以硅和碳来比较，前者的非金属性较弱而表现出一定的金属性了。这在后面学习中可以得到证实。

在这族元素里，碳和硅是二种很重要的元素。碳的单质和部分简单化合物，我们在第一册第三章里已经学过了，可以复习一下，看看它们的性质是否符合上述理论上的推断。其余大部分的碳的化合物称为有机物的，将在第四册里——有机化学中去学习。这一章里，我们将着重学习硅和硅的化合物，以及和它有关的一些工业和农业生产知识。

§ 6·1 硅

硅的元素符号是Si，原子量是14.28

硅在自然界里的存在 硅元素的单质在自然界里是不存在的，这是硅和碳不同的地方。在自然界里，它都以化合态存在。例如石英、长石、云母等都是硅的化合物。这些矿物集合而成各种岩石，是构成地壳的主要组份。由岩石风化^①而成的砂和粘土是形成土壤的矿物质。所以，硅元素在自然界里的存在量很大，约占地壳重量的1/4。

单质硅在工业上用纯砂(二氧化硅)跟适量的碳，放在电炉里高温还原而制得：



^① 岩石的风化和含水结晶体的风化，在意义上不同，可参阅§6·5“土壤的形成”。

在高温下生成的硅还能跟过量的碳直接化合生成碳化硅(SiC):



硅的性质 单质硅有无定形和结晶形二种。结晶形硅是一种灰色并有金属光泽的晶体,它是一种半导体;无定形硅是褐色的粉末。

在常温下,硅很稳定,只有非常活泼的氟能直接跟它化合生成氟化硅(SiF₄)。但在灼热情况下,硅也能跟氯、溴、硫、碳等直接化合。在空气中,如果把硅研成粉末状,再加强热,能燃烧生成二氧化硅:



硅跟氢不能直接化合,但可通过间接方法制得多种硅的氢化物,其中最简单的是硅化氢(SiH₄)。它是无色气体,很不稳定,在空气里能自燃生成二氧化硅和水。



从硅的以上一些性质来看,硅和碳确是非常类似的,它主要也表现了非金属的性质,但又不及碳的非金属性强,这可从它和氢不能直接反应,以及硅氢化合物不如对应的碳氢化合物稳定可以看出。

硅的用途 硅可用来制造合金。含硅4%的钢可以做变压器的铁芯,含硅量高于15%的钢是很好的耐酸材料。特别纯净的硅是半导体,在无綫电和自动化装置方面用途很大。硅跟碳反应生成的碳化硅(SiC)俗名金剛砂,硬度很大,可用作打磨金属的砂輪或砂紙。

习 題 6.1

1. 碳族元素包括哪些元素? 写出它们的名称和元素符号。
2. 碳族在元素周期表里的位置怎样? 据此,它们应该有哪些特征性质?
3. 从元素命名的字形上来看:碳和硅从“石”旁,是非金属,而锗、锡和铅

从“金”旁,是金属。同族元素而有这样不同的性质,你怎样来理解?

4. 怎样从原子结构和具体性质上,可以说明碳的非金属性要比硅强?

5. 什么是金刚砂? 它和金刚石是同一种东西吗? 它们的哪些性质是相同的?

§ 6·2 二氧化硅

硅的氧化物,常见的一种是二氧化硅。但它和二氧化碳不同,是一种坚硬而极难熔化的固体。

二氧化硅的存在 自然界里的二氧化硅,总称**硅石**,但有很多别名。纯净而结晶的硅石叫做**石英**。不同形态的石英矿又有不同的名称,如大而无色透明的六棱柱晶体叫做**水晶**;水晶因混有少量杂质而使晶体染成不同颜色,例如紫水晶、烟水晶等。普通的砂是细小的硅石颗粒,一般是不透明的。洁白的海砂是比较纯净的,一般混有较多量杂质(铁质)使颜色带黄或淡红。

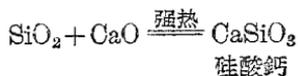
硅石常和其他硅的化合物存在在一起,构成复杂的岩石,如花岗岩、片麻岩等。而普通的砂,是它们的风化产物。

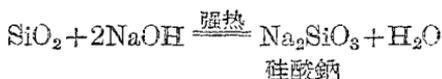
自然界里也存在着少量无定形的二氧化硅,例如构成某些低级水草——藻类的细胞壁的物质。由这些藻类堆积而成的矿层叫**硅藻土**,是一种多孔性的、具有很大吸附力的物质。

粉末状的无定形硅石也可用人工制得。

二氧化硅的性质 二氧化硅的性质非常稳定。在常温下,几乎不跟其他物质反应(除 HF 和浓碱外)。不溶于水。在高温下能熔化,但不挥发,也不分解;冷却后,变成透明或半透明的玻璃状物质,叫做**石英玻璃**。

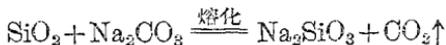
在高温下,二氧化硅能跟碱性氧化物或碱类反应,生成**硅酸盐**,例如





上面的反应表明,二氧化硅与二氧化碳一样,也是一种酸性氧化物,它是硅酸(H_2SiO_3)的酸酐。但二氧化硅与二氧化碳不同,不能直接跟水反应生成硅酸。

在高温下,二氧化硅还能跟某些盐类共熔而发生反应。例如碳酸钠和硅石混和灼烧,就发生下面的反应:



在这个反应里,二氧化硅把盐里的挥发性酸酐置换了出来。这是由于它的不挥发的特性导致的。

二氧化硅的用途 二氧化硅的用途很广泛,除水晶等天然产物可直接利用外,还有很多经过工业加工的产品。例如石英玻璃,各种普通玻璃等,这在后面将会学到。

石英玻璃是由纯净的石英熔化、冷却而成的。它和普通玻璃不同,能透过紫外线。在医疗方面能制作透过紫外线的水银灯。石英玻璃的膨胀系数很小,把它加热到红热,立即放到冷水里,也不会破裂,因此可以用来制造耐温度剧烈变化的化学仪器,如石英坩锅等。

至于砂的用途亦很广,在建筑工程上要大量应用。

习 题 6.2

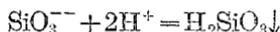
1. 试比较二氧化硅和二氧化碳的性质,有哪些相同? 哪些不同?
2. 怎样证明二氧化硅是一种酸酐?
3. 写出二氧化硅跟碳酸钙混和煅烧时的反应方程式。从这个反应表明二氧化硅有什么特性?
4. 石英玻璃具有那种特性? 因而有什么用途?
5. 把 15 克的砂跟 30 克的石灰石 (CaCO_3) 加热熔化, 能生成多少克的硅酸钙? 在标准状况下能生成多少升的二氧化碳?

§ 6.3 硅酸和硅酸盐

硅酸 硅酸 (H_2SiO_3)^① 是二氧化硅的对应水化物, 是一种极弱的酸, 酸性比碳酸还弱。硅酸不能直接由酸酐跟水反应制得, 而只能用可溶性的硅酸盐^② 跟酸反应而制得。例如:



如以简化离子方程式表示, 就是:



其实, 任何可溶性硅酸盐跟酸反应都可用此一般式表示。

硅酸虽然不溶于水, 但放在水里往往不见立刻产生沉淀。当溶液浓度很稀时, 几乎是透明的液体。浓度较大时, 则形成稠厚的胶状沉淀, 其中含有大量水分, 使体积非常膨大, 不易沉底, 也不易过滤分离。如果把这胶状物加热, 不仅吸附的水蒸发, 而且硅酸本身亦随着分解成硅酐和水:



因此, 我们不能制得纯净的硅酸。这和碳酸的性质相类似。

硅酸盐 硅酸的盐类叫做硅酸盐。可用二氧化硅跟碱性氧化物、碱类或盐类混和在一起加热熔融而制得, 这在前面已经讲过。

硅酸盐里, 只有钠、钾的硅酸盐 (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3) 能溶解于水。它们的水溶液叫做**水玻璃**, 因能强烈水解, 使水溶液呈碱性, 故俗名**泡花碱**。在肥皂里加些水玻璃, 有帮助发泡和防止体积缩小的作用。水玻璃可以用作粘合剂, 如用来粘合碎云母片, 做成电热器中的耐热云母板。把水玻璃涂在蛋壳上, 干燥后堵住了壳上的气孔, 可以防止因细菌侵入而引起的腐败。浸过水玻璃的木材、织物具有耐火的性质。

自然界里存在的硅的化合物, 它的组成往往非常复杂, 单纯的

① 严格地讲, H_2SiO_3 应该叫做偏硅酸, 但习惯上称它为硅酸。

② 偏硅酸所生成的盐, 应该叫做偏硅酸盐, 但习惯上称它为硅酸盐。

如石英或简单的硅酸盐存在不多，一般除含有硅外，还含有其他金属，如铝、镁等。含铝的叫铝硅酸盐，也有很多种，如长石、云母等。它们的组成很难用普通常用的分子式来表示。一般是用成分元素的氧化物形式，按一定组成比来表示。例如：



必须注意，实际上它们不是以氧化物形式存在的，而是以各种盐的形式存在的。

习 题 6.3

1. 怎样证实硅酸确是一种酸？

[提示：从酸的通性上考虑.]

2. 能否直接用二氧化硅跟水反应制取硅酸？为什么？应该怎样来制得硅酸？写出有关的离子方程式。

3. 什么叫做水玻璃？有什么用途？如何制取？

4. 水玻璃必须保存在密闭的容器里。如果敞开瓶口，经过一定时间后，就会开始生成胶状的硅酸。怎样解释这种现象？写出有关反应的化学方程式。

[提示：跟空气中 CO_2 反应.]

5. 将无色酚酞试剂滴入盛有水玻璃的试管里，加以振荡，水玻璃就显出红色。为什么？写出有关的离子方程式。

§ 6.4 硅酸盐工业

把硅石和天然的硅酸盐为原料进行加工，在化学工业中叫做**硅酸盐工业**。硅酸盐工业的制品有陶瓷、耐火材料、玻璃和水泥等。这些加工产品在冶金、电气、建筑和水利等方面都有广泛的用途，对国民经济的发展有着极重大的作用。

现在，我们把上面这几种产品的制法、性能分别作简单的介绍。

陶瓷 我們日常所看到的磚瓦、砂鍋、瓷碗、茶壺以及絕緣瓷(俗稱白料)等都是陶瓷制品。它們都是用粘土作原料,混入少量細砂,用水調和塑成所需要的各種形狀,然後把它陰干,再在高溫下煨燒而成。這樣的成品變得十分堅硬,遇水也不再會變軟。由於所用粘土的純淨程度與煨燒時的溫度不同,可分別制得陶器或瓷器。

陶器是用普通粘土,在 1000°C 以下,在煨燒窯里煨燒而成的。它是一種多孔的物質,容易滲水。為了彌補這個缺點,可以在陶器表面加一層透明的保護物,這層保護物叫做釉。釉是用長石、石英、硼砂、氧化鋅等為原料製成的。方法是:把原料磨成細粉,用水調和,塗在陶器的表面,然後放在窯里煨燒。燒好後,在陶器表面就會形成一層透明有光彩不滲水的釉。

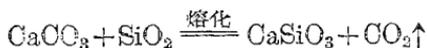
瓷器是用純淨的粘土加入一定量的石英和長石的粉末,把它們攪拌均勻,塑成一定形狀的物品,干燥,上釉,然後放在窯里在 1200°C 到 1400°C 的高溫下煨燒而成。

瓷器是我國勞動人民的偉大發明之一。遠在一千年以前,我國的瓷器製造就很發達,並且質地潔白,光亮,很致密,象玉石一樣,品種多而有特色。解放後,在品種、數量以及質量上都有很大的提高。全國瓷器產地很多,其中江西省景德鎮市出產的瓷器,聞名全球。

耐火材料 耐火材料是指能耐 1580°C 以上高溫,並能保持一定強度的材料。廣泛用作鋼鐵工業上的爐襯,耐火磚,耐火容器等。耐火材料是用粘土、石英、氧化鋁、氧化鎂、白云石等為原料,按要求加以配制的。由於所用配料不同,制得的耐火材料的性質也各各不同。製造方法與制陶瓷相似(不需用釉)。但在煨燒窯中煨燒的時間和溫度應隨原料的種類不同而不同。通常須煨燒1~2星期,溫度低於 1500°C 。

玻璃 玻璃的種類很多。有鈉玻璃(普通玻璃)、鉀玻璃、鉛玻

璃、硅硼玻璃等等。制造钠玻璃的原料是 SiO_2 (砂)、 Na_2CO_3 (苏打) 和 CaCO_3 (石灰石)。把它们按一定比率混和后，在特制的高温炉内加热，所起反应可用化学方程式表示如下：



得到的 Na_2SiO_3 、 CaSiO_3 和过量的 SiO_2 的混和物是粘稠的液体，冷却后即得钠玻璃。如果把玻璃熔化时所成的粘稠液体放在模子里，用吹或压的方法就可制得不同形状的制品。钠玻璃的熔点较低，大都用作窗玻璃和做玻璃容器。

如果用 K_2CO_3 代替 Na_2CO_3 ，就可制得熔点较高的钾玻璃，可用作制造化学仪器。如果用 PbO (氧化铅) 代替 CaCO_3 ，就可制得折光率很大的铅玻璃，亦用来制造光学仪器。如果在原料里加入 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (硼砂)，就可制得熔点高，能耐酸，耐碱性强的硅硼玻璃，它是高级化学仪器玻璃。

有些玻璃具有各种颜色，这是因为含有某些金属氧化物的缘故。例如，在原料里加入微量的 Cr_2O_3 (氧化铬)，可制得绿色的玻璃；加入 Cu_2O (氧化亚铜)，可制得红色的玻璃。普通玻璃常带有一些绿色，因为使用的原料里含有少量铁的化合物。

另外还有一种叫钢化玻璃，它性质坚韧，能耐骤冷骤热，广泛应用于化工设备、汽车、飞机的窗用玻璃上。使用这种玻璃可确保安全。

玻璃还可制成玻璃纤维。方法是把熔化状态下的玻璃经特制的细孔压出并拉成丝。它是热和电的绝缘体，在航空、造船和电机工业中用途很广。

水泥 水泥俗名水门汀，是建筑业上不可缺少的材料。制造水泥的原料主要是石灰石和粘土。把原料磨细，按适当比混和，放在圆筒形的回转窑里煨烧。回转窑的长可达 150 公尺 (图 6·1)，

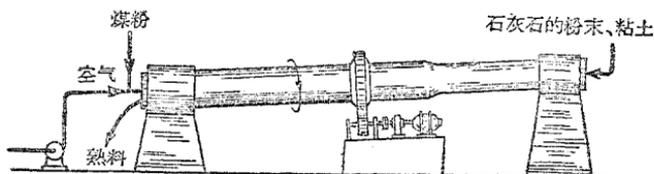


图 6·1 水泥回轉窑示意图

窑身稍稍傾斜，橫臥在托輪上，用电动机帶动旋轉。原料从較高的一端放入，从另一端吹入煤粉（燃料）和空气并点火燃燒。原料跟燃料就在逆流的情况下进行煨燒。由于回轉窑的轉动，原料就慢慢向前移动，从而发生反应燒結成块，从較低的一端放出。經過冷却，加入少量石膏（用以調节水泥硬化的時間）并磨成細粉，就是水泥。

水泥的最大优点是它在水中也能硬結，又不易受水的侵蝕，所以它是水下工程必不可少的材料。水泥、砂子和水的混和物，叫做水泥砂浆，能粘結磚、石等，在建筑工程上用它作为磚石的粘剂。水泥、砂子、碎石和水的混和物叫做混凝土，常用来建筑厂房、桥梁、水坝以及其他巨大建筑物。为了使建筑物更加巩固，常在混凝土里插一些鋼条，这叫做鋼筋混凝土。鋼筋混凝土的建筑物是现代最坚固的建筑物之一。

解放以来，我国水泥工业在产量与质量以及品种等方面都有了很大的发展和提高。可以預料，随着工农业生产的需要，水泥工业还将取得进一步的发展。

习 題 6·4

1. 硅酸盐工业包括哪些主要部門？它們在国民經济中有哪些作用？
2. 在陶瓷器的制造上，是利用粘土的什么性质？为什么在陶瓷器表面要加上一层釉？
3. 什么叫耐火材料？有什么用途？它用什么原料制造的？
4. 制造鈉玻璃时，发生了哪些主要的化学反应？写出有关化学方程式。

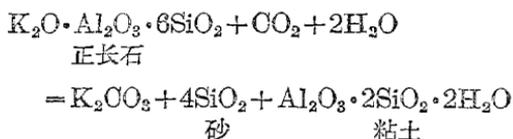
5. 水泥如何制造？有什么可贵的性质？列举它的一些重要用途。
6. 水泥砂浆，混凝土和钢筋混凝土有什么区别？各有什么用途？

§ 6·5 土 壤

土壤可以种植庄稼，生产粮食、棉花等等。但有的土壤肥沃，有的土壤瘠薄，这是什么道理呢？要知道这些，首先要知道土壤是怎样形成的，土壤有哪些类型，以及土壤和庄稼的关系等等。

土壤的形成 前面 (§ 6·1) 曾经提到过，构成地壳的岩石，风化而成的砂和粘土，是形成土壤的矿物质。所谓“岩石的风化”，就是长期暴露在地面的坚硬岩石，受到水、空气和生物的共同作用，不断地变化着，结果瓦解而成微小的颗粒的过程。

风化过程中的化学反应，我们以正长石为例来说明。正长石在二氧化碳和水的共同作用下，发生下面的反应：



岩石风化过程里生成的可溶性盐 (K_2CO_3)，可被植物摄取作为养分，使植物生长。以后由于植物的死亡和生长的过程不断在岩石风化后的生成物里交替进行，由于细菌和微生物的活动以及有机体的腐败，并在水和空气的作用下，使岩石风化后的生成物逐渐形成了土壤。

土壤的成分和类型 从土壤的成分来看，它含有无机物质和有机物质。土壤里的无机物质（矿物质）主要是岩石的风化生成物。种类很多。如果用各种元素的氧化物形式来表示，主要有 SiO_2 ， Al_2O_3 ， Fe_2O_3 ， MgO ， CaO ， Na_2O ， K_2O ， H_2O ， SO_3 ， P_2O_5 等。土壤里砂 (SiO_2) 和粘土 ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 在不同的土壤里的含量有很显著的差别。含砂较多的土壤叫做**砂土**；含粘土较多的土壤叫做**粘土**；含砂和粘土的量大约相等的叫做**壤土**；含较多氧

化鉄的土壤叫做紅壤；含有較多碳酸鈉(Na_2CO_3)和氯化鈉(NaCl)的土壤叫做鹽鹼土。

土壤中的有机物质,主要来自动植物死亡后的殘体,經過微生物的活动,发生一系列的分解和化合反应,逐漸变成复杂的化合物而轉变成所謂“腐殖质”,土壤中腐殖质的含量和性质,有很大差別。普通含有腐殖质的土壤顏色呈灰色、褐色或黑色;并且,它还能把土壤中的矿物质粘結起来,使土壤变成一团团有很多孔隙的坚固顆粒,就是土壤的**团粒結構**。具有团粒結構的土壤是比較肥沃的,一般叫做**沃土**或**熟土**。

土壤和植物的关系 土壤的性质对植物的生长有很大的影响。土壤不仅要供給植物需要的养料,而且要提供有利于植物生长发育的优良环境。

具有团粒結構的沃土,特別适合于植物的生长发育。因为这种土壤是一个多孔体:在团粒內部孔隙較細小,由于毛細管現象,能吸引和保持一定水分,使土壤干湿度;在团粒或砂粒之間,空隙較大,有利于空气流通。我們知道,水分能溶解氧气、二氧化碳、矿物质盐和可溶性的有机物质等,通过植物根部輸送到植物体里去,供植物吸收生长;空气不仅是植物呼吸所必需的,而且也是土壤中微生物生命活动所依賴的。植物在这种环境下生长,产量就会很高。

与此相反,例如砂土,由于土质疏松,透水和通气的性能虽好,但水分和养料容易流失;粘土的透水和通气的性能較差,并且湿润时发粘,干燥时硬結,这对植物根部的发育都不利。所以砂土和粘土都是瘠薄的土壤。

此外,象在第一册的§5·5里曾經提到过的,具有酸性过强或碱性过强的土壤,都是不利于植物生长的。那末,有没有办法把瘠薄的土壤变成肥沃的呢?这就是改良土壤的工作了。

土壤的改良 改良土壤的目的是增进土壤的肥力和去除妨碍

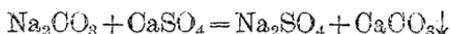
植物生长的因素。

什么叫做土壤的肥力呢？就是土壤所具有的能提供給植物所需要的养料、空气和水，促其生长发育的能力。增加土壤的腐殖质含量能增进土壤的肥力。因为腐殖质不仅能不断补充植物所需要的，象氮、磷、钾等主要元素和其他元素；而且能改进土壤的结构，有利于保持水份、肥料和流通空气。

多施有机肥料，如粪便、厩肥，多种绿肥，以及轮作等，都能提高土壤的肥力。合理施用化学肥料也能改进土壤肥力。但不恰当的施肥反而有害。例如多用肥田粉（硫酸铵）会增加土壤的酸度，因此肥田粉不宜用于酸性土壤，但对碱性土壤就会有改良作用。相反，过磷酸钙在强碱性土壤里几乎完全沉淀，失去肥效。一般说来，土壤通过合理的耕作、施肥和灌溉，就会越种越肥。因此，原来是瘠薄的土壤，都可能改变成为沃土。

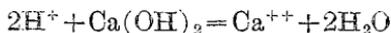
至于某些特殊的土壤，例如盐碱地，酸性很强的红壤等，就需要特殊的措施才能改良。

盐碱地除多用水洗涤以及用深沟排水的方法以减低盐分外，还可用石膏（ CaSO_4 ）来消除它的碱性。因为石膏能跟碱性土壤里所含的 Na_2CO_3 起下列反应：



生成的 Na_2SO_4 溶解在水里，能逐渐被洗掉； CaCO_3 无害。

酸性土壤可使用石灰或草木灰（主要成分是 K_2CO_3 ）来消除它的酸性。因为石灰或草木灰能跟酸性土壤里的 H^+ 起中和反应：



我国土地辽阔，沃野千里，又通过我国勤劳、智慧的农民几千年的耕种经营，耕地肥力更是逐步增加。但在旧社会，由于封建主义、帝国主义和官僚资本主义的压迫和剥削，生产力的发展受着很大限制，从而荒废了一部分可耕地，亦留下了不少比较瘠薄

的土地。今天在党的领导下,在三面紅旗的指引下,全国人民公社依照农业八字宪法,正在大力提高农业生产,并且积极地改良和利用各种瘠薄土地,使全国的可耕地越来越大,农业发展的前景非常宏偉。

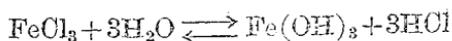
习 題 6.5

1. 土壤是怎样形成的?有哪些类型?什么类型最好?
2. 什么是土壤的肥力?怎样提高土壤的肥力?
3. 什么叫做砂土、粘土、壤土、紅壤和盐碱土?
4. 什么样的土壤改良需要特殊措施?分别說明改良方法,并写出有关的化学方程式。

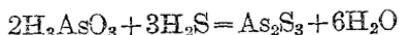
§ 6.6 胶 体 溶 液

什么是胶体溶液 在第一册溶液一章里 (§ 4.1), 我們已經知道, 溶液是具有澄清、透明、均一的外形特征的液体; 而另一方面, 悬浊液和乳浊液就不是这样, 它們往往是渾浊、不透明和不均一的。这是由于分散在溶剂里的物质的顆粒大小不同所导致的。在溶液里, 溶质分散成分子, 因此顆粒的直徑一般小于 $\frac{1}{1000000}$ 毫米。而在悬浊液或乳浊液里, 分散的顆粒都是很多分子的聚集体, 因此它們的直徑一般大于 $\frac{1}{10000}$ 毫米。

現在, 我們要学习另一类溶液, 叫做**胶体溶液**, 它們的性质与上述的溶液、悬浊液或乳浊液都不同。在这类溶液里分散的顆粒通常不是单个分子, 而也是很多分子的聚集体, 但顆粒較小, 直徑一般在 $\frac{1}{1000000}$ 毫米到 $\frac{1}{10000}$ 毫米之間。象硅酸溶液、肥皂水、鸡蛋白的水溶液等都是胶体溶液。还有許多物质也常易形成胶体溶液, 例如, 当氯化鉄在热水里进行水解时, 能生成褐色透明的氫氧化鉄的胶体溶液:



在亚砷酸(H_3AsO_3)溶液中通入硫化氢,也可以得到透明而黄色的硫化砷胶体溶液:



胶体溶液的制取 从胶体溶液里的分散物质的颗粒大小来看,我们不难理解,制取胶体溶液的方法不外乎两个途径,即把较粗的如构成悬浊液的颗粒弄细;或从分子聚集成胶体微粒来制成。具体方法如下:

1. 分散法 即把粗大的粒子粉碎为较小的粒子。通常用一种特别的胶体磨,把物质研磨成能形成胶体溶液的程度。例如将烟黑放入水中,再加明胶一同研磨,就可制得胶态的墨汁。明胶的作用是使已磨碎的粒子不再聚集,这样就容易制成胶体溶液,而且能保持长久。近代亦有利用电或超声波把大颗粒分散成胶体微粒,制成胶体溶液。

2. 凝聚法 即把较小的粒子(分子)聚集成较大的粒子。在适当的条件下,通过化学反应,可以形成胶体溶液。例如前面提到的在热水里水解氯化铁生成氢氧化铁。氢氧化铁难溶于水,但亦不沉淀,而成为很细的粒子分布在溶液中,形成氢氧化铁的胶体溶液。

胶体溶液的性质 胶体溶液从外表看来,与溶液很少有区别,它也是透明的液体,但有很多性质它们是不同的。胶体溶液有如下一些性质:

1. 胶体溶液能发生丁达尔现象 我们经常会看到这样一个现象:当太阳光穿过一个小孔,射到屋里的时候,我们从侧面可以看到一条光亮的“通路”。这个光亮的“通路”是由于光线射到散布在空气里的灰尘上,灰尘对光起了散射而形成的。根据同样的原理,如果在黑暗的地方,让光线通过胶体溶液,由于胶体颗粒也会对光产生散射现象,所以我们从侧面也可以看到胶体溶液里有

一条光亮的“通路”。这种现象叫做丁达尔现象。但当光线通过溶液的时候，就看不到这种现象（图 6·2），因为溶液里的溶质颗粒（分子或离子）太小，我们无法看到分子或离子对光线发生的散射现象。

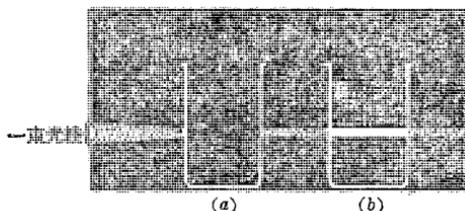


图 6·2 光线通过溶液(a)和胶体溶液(b)

2. 胶体颗粒带有电荷 胶体颗粒的表面能够吸附溶液里的离子，这样使胶体颗粒带有电荷。有些胶体颗粒（例如金属的氢氧化物等）吸附阳离子，因而带正电。有些胶体颗粒（例如硫化物、硅酸等）吸附阴离子，就带负电。但是同一种胶体颗粒在同一种溶液里总是吸附着相同电荷的离子，因此颗粒之间就存在着斥力，阻碍小颗粒相互接近，从而不能合并成较大的颗粒而下沉。

3. 胶体溶液中的颗粒在不断运动着^① 在第一册溶液一章 (§ 4·1)里我们知道，溶剂的分子是处在不断运动状态中的。在胶体溶液中，胶体颗粒不断地受到溶剂分子的碰撞，因此它们也在不断地运动着；由于分子运动的不规则性，胶体颗粒移动的方向也随时改变。这也是使胶体颗粒不致下沉的另一个原因。

破坏胶体的方法 胶体溶液对人类和自然界的作用很大，这在下面要详细介绍。但有时胶体对于生产会产生一定的害处，例如天然水中的胶体颗粒对造纸工业、人造丝工业、印染工业等都有危害性，因此必须把它除去。针对以上胶体颗粒不会下沉的原因，我们就可以找到使胶体颗粒下沉的方法。一种方法是，在胶体溶

^① 这种运动，不仅在胶体溶液中存在，在溶液中也存在。由于这是由英国人布朗首先发现的，因此叫布朗运动。

液里加入一种电解质。由于电解质电离出来的带有和胶体颗粒相反电荷的离子，能够中和胶体颗粒的电荷，这样就可减弱胶体颗粒间的相互斥力，促使小颗粒合并成较大颗粒而沉淀析出。这种使胶体小颗粒合并成较大颗粒的过程叫做凝聚。例如，在 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的胶体溶液里加入少量 CaCl_2 溶液，由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体颗粒带的正电荷，被 CaCl_2 电离出来的 Cl^- 所带的负电荷中和，立即发生凝聚作用，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 小颗粒合并成较大的颗粒沉淀析出。通常食用的豆腐，就是应用盐卤（主要成分是 MgCl_2 ）或者石膏（ CaSO_4 ）溶液加入豆浆里，使蛋白质胶体颗粒凝聚而制成的。在自然界里，淤积在河口的沙洲（三角洲），就是由于含有泥砂等胶体颗粒的河水，和含食盐较多的海水相遇，产生了凝聚作用，泥沙下沉而形成的。

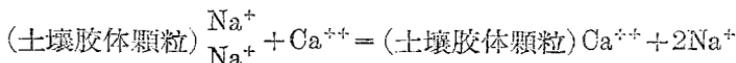
另一种方法是，在胶体溶液里加入另一种带有相反电荷的胶体溶液，同样能使胶体颗粒下沉。例如，将带有负电荷的三硫化二砷（ As_2S_3 ）胶体溶液加入带有正电荷的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体溶液中，虽然二种物质并不会发生化学反应，但是由于正、负电荷的电性中和，也会发生胶粒凝聚的现象。

此外，加热胶体溶液，使胶体颗粒的运动速度增加，相互碰撞机会增加，也能加速胶粒的凝聚。如把硅酸溶液加微热，就有絮状物质析出。

胶体溶液的作用 胶体溶液在自然界里和生产上都有着重要的作用。一切生物细胞的原生质，动物的血液，植物的液汁等等都是非常复杂的胶体溶液。工业上制漆，制造照象软片、橡胶、塑料等等的过程也都要应用胶体的性质。

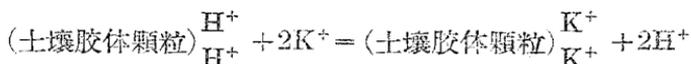
土壤的结构和性质，也跟胶体有关。上一节里讲到土壤里所含的铝硅酸盐和有机腐殖质等，都能形成胶体溶液，它们具有吸附 Ca^{++} ， Mg^{++} ， K^+ ， Na^+ ， H^+ 等阳离子的能力。这种吸附的阳离子还能够发生交换作用。例如，当土壤里加入石膏后， Ca^{++} 的浓度

就大大增加,可以交換出土壤里吸附的 Na^+ ,使土壤表面产生不溶性的并具有粘性的鈣盐,使土粒相互胶結成团粒結構。



从这里看到,在土壤里加入石膏,不仅可以消除土壤的碱性,同时由于产生了有粘性的鈣盐,对于巩固土壤的团粒結構有很大的帮助。

加入作为肥料的中性盐类,往往会交換出土壤胶体吸附的 H^+ ,使土壤的酸度增加,从而影响农作物的生长。例如,把 KCl 肥料施入土壤,可能发生下列反应:



所以在这种情况下,我們需要加一些石灰来减低土壤里的酸度,以利于农作物的生长。

习 題 6.6

1. 列表比較胶体溶液,溶液,悬浊液,乳浊液的外形特征和溶质顆粒直徑的大小。
2. 怎样用实验的方法来証明肥皂水不是溶液,而酒精的水溶液是溶液?
3. 胶体顆粒为什么不会下沉?
4. 試用三种方法把氫氧化鉄胶体溶液中的胶体顆粒沉淀下来,并分別說明理由。
5. 豆浆里加些食盐就容易凝聚,但加些糖却不能凝聚,这是什么原因?
6. 为什么长期施用硫酸銨与氯化鉀肥料时,往往都会使土壤的酸度增加?如果已发现土壤有这种情况,应该怎样处理?为什么?写出有关的化学方程式。

本 章 提 要

1. 硅和硅的化合物

(1) 硅:是一种非金属元素,在自然界里分布很广,是构成多种矿石和

岩石的主要元素之一。它的氧化物(SiO_2)很稳定;气态氢化物(SiH_4)不稳定,在空气里能自燃。主要用途是做合金、耐酸钢等;纯净的硅可用作半导体。

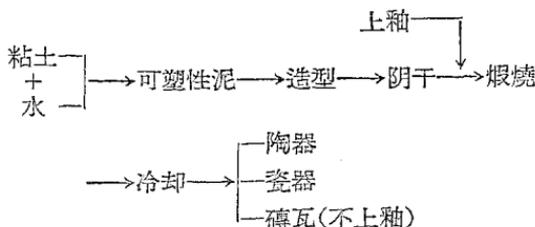
(2) 二氧化硅: 硬度大, 熔点高, 是一种酸酐。不挥发性是它的特性之一, 在高温下, 能把挥发性酸酐从对应的盐里置换出来。二氧化硅熔化后冷却, 可制得石英玻璃, 供医疗及制化学仪器用; 它亦是制造各种玻璃的原料。

(3) 硅酸: 不溶于水, 但易成胶体溶液, 不挥发, 易分解成酸酐。一般用可溶性硅酸盐跟酸反应制得。

(4) 硅酸盐: 除 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 能溶于水外, 其余都不溶于水。 Na_2SiO_3 、 K_2SiO_3 的水溶液叫做水玻璃, 可作粘合剂等。铝硅酸盐是一类存在于自然界里的成分很复杂的硅酸盐, 象长石、云母和粘土等都是。粘土、长石是制造陶瓷、耐火材料以及水泥的原料。

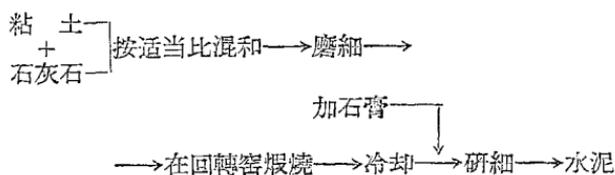
2. 硅酸盐工业

(1) 陶瓷制造:



(2) 耐火材料: 制造耐火材料的原料是粘土、石英、氧化铝、氧化镁、白云石等。制造方法与制造陶瓷相似, 但煨烧温度较高, 时间也长。

(3) 水泥制造:



(4) 玻璃制造:



3. 土壤 土壤是由“岩石风化”后的生成物, 加上有机腐殖质、水等混和形成的, 因此土壤成分包含有机物、无机物和水等。土壤供给植物生长发育的

养分、空气和水的力量,叫做土壤的肥力.在土壤溶液里, H^+ 浓度比较大的叫酸性土壤; OH^- 浓度大的叫做碱性土壤.改良酸性土壤可用石灰 $[Ca(OH)_2]$ 或草木灰 $[K_2CO_3]$;改良碱性土壤可用石膏 $[CaSO_4]$.

4. 胶体溶液 溶液里的溶质颗粒直径在 $\frac{1}{10000}$ 毫米至 $\frac{1}{1000000}$ 毫米之间的一种溶液,叫做胶体溶液.

胶体溶液,溶液,悬浊液和乳浊液的区别:

名称	溶液	胶体溶液	悬浊液和乳浊液
特征	均一而透明,静置不会析出溶质	透明,静置不会析出溶质,有丁达尔现象	不透明,浑浊,静置时颗粒下沉或分成两层
颗粒的直径	单个分子(或离子)状态,颗粒直径小于 $1/1000000$ 毫米	许多分子集合体,颗粒直径在 $1/10000$ 毫米与 $1/1000000$ 毫米之间	巨大数量分子的集合体,颗粒直径大于 $1/10000$ 毫米

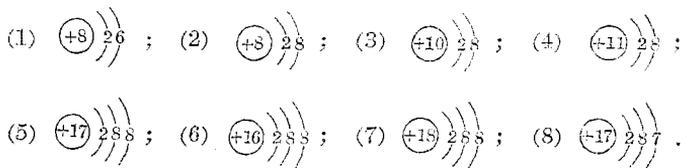
复习题六

1. 试以 SiO_2 为原料来制取 H_2SiO_3 ,写出有关的化学方程式.
2. 为什么不能用玻璃容器盛氢氟酸(HF)? 写出有关的化学方程式.
3. 现有 $CaCO_3$ 、 Na_2CO_3 、 K_2CO_3 和 $Ca(OH)_2$,用这些物质跟 SiO_2 反应能制得哪些硅酸盐? 写出化学方程式和条件,在生成物下面各注明它们的名称.
4. 土壤中含有大量的 Na_2CO_3 ,为什么就会使土壤具有碱性? 用什么方法可以消除土壤的碱性? 写出有关的化学方程式.
[提示:从 Na_2CO_3 在水溶液里水解后,溶液呈碱性考虑.]
5. 水玻璃、石英玻璃、普通玻璃的成分各怎样? 分别具有什么主要性质? 根据它们的性质说出它们的主要用途.
6. 填写下表:

族名	碳族	氮族	氧族	卤族
元素	Si	P	S	Cl
原子序数	14	15	16	17
原子量	28	31	32	36
核内中子数				
原子结构简图				
正、负化合价				
气态氢化物分子式				
气态氢化物的稳定性	—————>			
最高氧化物的水化物的分子式				
最高氧化物的水化物酸性强弱	—————>			
非金属性	—————>			

总复习题

1. 下列各结构简图, 分别代表什么原子或离子? 为什么?



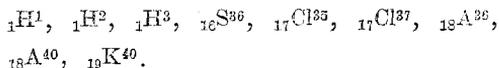
2. 填写下表:

原子或离子	原子核内	原子核外电子的排布			
	质子数	第一层	第二层	第三层	第四层
H					
H ⁺					
H ⁻					
Mg					
Mg ⁺⁺					
K					
K ⁺					

3. 用电子式的形式表示下列分子的形成过程:

- (1) 硫化锌 (ZnS, 离子分子);
 (2) 二氧化碳 (CO₂, 共价分子).

4. 在下列这些原子的原子核里, 含有中子和质子各多少个:



它们之中哪些互为同位素? 为什么?

5. 在元素周期表里, 元素性质递变的规律是怎样的? 这和它们原子的结构有什么关系? 试以一个短周期和一个主族元素为例加以说明.

6. 根据元素在周期表里的位置, 回答以下问题:

(1) 下列各对元素的金属性或非金属性哪个较强? 哪个较弱?

(a) 铝和镁; (b) 氮和砷; (c) 碲和碘; (d) 铯和氟.

(2) 氢氧化钠 (NaOH)、氢氧化镁 [$\text{Mg}(\text{OH})_2$] 和氢氧化铍 [$\text{Be}(\text{OH})_2$] 的碱性哪个最强? 哪个最弱?

(3) 硼酸 (H_3BO_3)、碳酸 (H_2CO_3) 和硝酸 (HNO_3) 的酸性哪个最强? 哪个最弱?

(4) 氨 (NH_3)、磷化氢 (PH_3) 和砷化氢 (AsH_3) 的稳定性哪个最大? 哪个最小?

7. 解释下列名词:

(1) 化学平衡; (2) 离子化合物和共价化合物;

(3) 盐类的水解; (4) 岩石的风化.

8. 画出氟、氯、溴、碘四种元素的原子结构简图, 并据此解释下列实验事实:

(1) 它们都容易跟金属化合生成卤化物;

(2) 在卤化物里它们都表现为 -1 价;

(3) 它们跟金属化合时所表现的活动性, 随着原子序数的增大而减弱.

9. 在下列各化合物里氯的化合价各是几价(注明正价或负价):

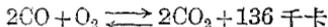
(1) 氧化二氯 (Cl_2O); (2) 氯化铜 (CuCl_2);

(3) 次氯酸钙 [$\text{Ca}(\text{OCl})_2$]; (4) 氯酸钾 (KClO_3);

(5) 七氧化二氯 [Cl_2O_7]; (6) 过氯酸 (HClO_4).

10. 举出三种实验事实, 说明氧的非金属性比硫强.

11. 在下述可逆反应已达平衡状态时,



说明下面每一个变化, 将使平衡向哪一个方向移动(或者对平衡没有影响):

(1) 增加压强; (2) 使用某种催化剂;

(3) 增加氧气的浓度; (4) 增加温度;

(5) 减少二氧化碳的浓度.

12. 电解和电镀的原理有什么相同的地方和不同的地方?

13. 下述各对物质能否发生化学反应? 如不能, 说明为什么; 如能, 写出它们的分子方程式和简化离子方程式:

(1) $\text{Cu} + \text{ZnSO}_4$; (2) $\text{Cl}_2 + \text{KI}$; (3) $\text{KCl} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$;

(4) $\text{CuSO}_4 + \text{BaCl}_2$; (5) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HC}_2\text{H}_3\text{O}_2$;



14. 举例,并分别用分子方程式和简化离子方程式表示下列中和反应:

- (1) 一种强酸和一种强碱的中和反应;
- (2) 一种强酸和一种弱碱的中和反应;
- (3) 一种弱酸和一种强碱的中和反应;
- (4) 一种弱酸和一种弱碱的中和反应.

15. 溶液、胶体溶液和浊液三者的本质的区别是什么? 怎样区分溶液和胶体溶液? 怎样区分胶体溶液和浊液?

16. 写出下列物质变化的化学方程式:

- (1) $S \longrightarrow FeS \longrightarrow H_2S \longrightarrow CuS$;
- (2) $N_2 \longrightarrow NH_3 \longrightarrow NO \longrightarrow NO_2 \longrightarrow HNO_3$;
- (3) $NH_3 \longrightarrow NH_4OH \longrightarrow NH_4Cl \longrightarrow NH_3$;
- (4) $P \longrightarrow P_2O_5 \longrightarrow HPO_3 \longrightarrow H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$
 $\longrightarrow Ca(\underbrace{H_2PO_4}_\text{过磷酸钙})_2 + 2CaSO_4$.

17. 用什么实验方法可以证明:

- (1) 在硫酸里含有氢元素和硫酸根;
- (2) 在氯化铵里含有氯元素和铵根;
- (3) 在硝酸银里含有银元素和硝酸根.

18. 现有氢气,氨气,氯化氢,一氧化氮和氮气五瓶. 试用最简便的方法把它们区别开来.

19. 在实验室里集取: (1) 氯化氢; (2) 氨气; (3) 氧气; (4) 氢气时,在方法上有什么不同? 这和它们的性质有什么关系?

20. 在实验室里制取下述气体时,哪几种可以利用启普发生器? 哪几种不能? 为什么? 应用何法制取?

- (1) 用大理石跟盐酸制取二氧化碳;
- (2) 用硫化亚铁跟硫酸制取硫化氢;
- (3) 用氯化铵跟消石灰制取氨气;
- (4) 用二氧化锰跟盐酸制取氯气;
- (5) 用亚硫酸钠跟硫酸制取二氧化硫;
- (6) 用氯化钠跟硫酸制取氯化氢.

21. 怎样区别下列各对物质:

- (1) $NaCl$ 和 $NaBr$;
- (2) $NaCl$ 和 NH_4Cl ;

(3) Na_2SO_4 和 Na_2SO_3 ;

(4) NaNO_3 和 Na_2PO_4 ;

(5) NaCl 和 Na_2S ;

(6) Na_2CO_3 和 Na_2SO_3 .

22. 一种溶液可能含有 OH^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 、 CO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} 五种阴离子中的某几种。取少许溶液分装 3 个试管，然后进行如下操作：

(1) 在一试管里滴入酚酞，溶液变红色。加热浓缩，加浓硫酸和铜屑，再加热，有红棕色气体放出。

(2) 在第二试管里加入硝酸银溶液，发生白色沉淀。

(3) 在第三试管里逐渐加入稀硝酸，发生无色气体，这种气体能使澄清石灰水变浑浊。继续加入稀硝酸，到溶液显酸性时，加入硝酸银溶液，不生沉淀；再加硝酸银溶液，也不生沉淀。

试判断，这溶液中含有哪几种阴离子？不含有哪几种阴离子？分别说明理由。

23. 有一白色固体物质，当和浓 NaOH 溶液共热时，产生一种无色气体，它能使润湿的红色石蕊试纸变蓝；当和浓 H_2SO_4 共热时，也产生一种无色气体，它能使润湿的蓝色石蕊试纸变红。如使这先后产生的两种气体相混和，立刻发生浓厚的白烟。问原来的白色固体是什么物质？

24. 完全吸收 1000 公升（在标准状况下）氮气，需用 75% 硫酸多少公斤？

25. 分析某硫酸铵的试样，知每 100 克中含氮 20.79 克，问该试样含硫酸铵的百分率是多少？

[提示：硫酸铵中含氮的百分率 $= \frac{2\text{N}}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4} \times 100\% = \frac{28}{132} \times 100\% = 21.21\%$ 。]

附 录

几个简单易做的化学实验

实验一 氯气的制法和性质

【实验目的】 1. 进一步熟练集取气体(下方排空气法)的操作技能; 2. 学会制取少量氯气的方法; 3. 认识氯气的重要性质。

【实验前的准备】

1. 明确下列问题:

(1) 怎样检查装置是否漏气(参看第一册附录 I)? 在用下方排气法集取气体时应注意哪些问题(参看第一册附录 I)?

(2) 实验室里用什么含氯的化合物来制取氯气? 二氧化锰在这个反应里起着什么作用?

(3) 为什么集取氯气要用下方排空气法? 这根据它的什么性质?

(4) 氯气具有哪些重要的化学性质?

2. 预备实验用品:

仪 器			试 剂	
品 名	数 量	附 注	品 名	附 注
大试管	3	20×200 毫米	高锰酸钾	药房有售
酒精灯	1		盐酸	市售浓盐酸
塞 子	1	单孔,配大试管用	氢氧化钠溶液	5% 溶液
塞 子	2	配大试管用	废旧电线	
试管架	1		棉花	
导 管	2	弯	布	用红墨水染过
橡皮管	1	约 7~8 厘米		
铁架台	1	带铁夹		
小烧杯	1	100 毫升,可用玻璃茶杯代		
角 匙	1	可用小瓷匙代		
量 筒	1	100 毫升,可用有刻度的药水瓶代		

【实验内容】

1. 装配氯气发生器：装配方法和装配氯气发生器同（参看第一册附录 III 图附 33）。装配好后检查一下这个装置是否漏气。

2. 氯气的制取和收集：在上述装置的大试管里，加入高锰酸钾固体约 5

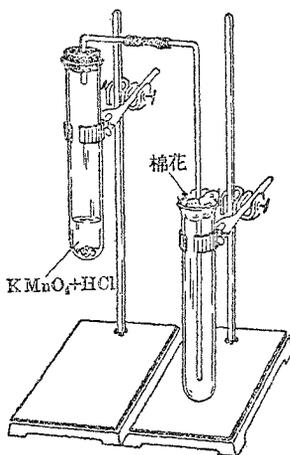


图 附 1 氯气的制取

克（参看第一册附录 I 图附 7），再沿管壁加入浓盐酸约 10 毫升，迅速塞上带有导管的塞子，并把发生器固定在铁架台上。另取大试管一只，管口向上，使发生器的导管伸入管里至接近管底处，并在管口疏松地塞上一团棉花，用下方排气法集取氯气（图附 1）。如果气体发生缓慢，可用酒精灯在发生器底部微微加热（注意不要加热太猛），当见管中有大量氯气发生时即移去酒精灯。

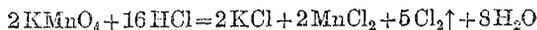
氯气是有颜色的气体，可以直接观察出试管里氯气是否已集满（如果在试管后面衬一张白纸，观察起来就更清楚）。试管里集满氯气后，取出导管，用橡皮塞塞紧试

管口，管口向上，放在试管架上，留待以后实验。

利用上述方法集取氯气两试管。

由于氯气有毒，实验时应尽可能防止它逸散到空气中。收集氯气完毕后，这时发生器里可能仍有氯气继续发生，应另取小烧杯一只，内盛 5% 氢氧化钠溶液约 30 毫升，将发生器的导管口浸入烧杯内溶液中^①，至氯气不再发生为止。

用高锰酸钾跟盐酸反应生成氯气的化学方程式是：



3. 氯气的性质：

(1) 氯气的物理性质：在集取氯气时，注意氯气的颜色和气味（氯气有毒，闻气味时一定要按第一册附录 II 图附 31 的方法）。

(2) 氯气的漂白作用：取一小块完全干燥的、用红墨水染过的布块，投入第一管氯气里，仍用橡皮塞塞住管口，放置 3~4 分钟后，观察有无变化。然后再投入另一块潮湿的、用红墨水染过的布块，做同样的实验，结果红色褪去。

^① 氯气能被氢氧化钠溶液所吸收 ($\text{Cl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{NaCl} + \text{NaClO} + \text{H}_2\text{O}$)。

为什么?

(3) 氯气跟金属的反应: 取一段废旧电线, 取出里面的细软铜丝. 先在酒精灯上灼热到发红程度, 趁热迅速插入第二管氯气里, 即见铜丝在氯气里燃烧, 产生浓厚的棕黄色的烟, 这就是铜跟氯气化合后生成的氯化铜微粒(氯化铜有毒, 应注意尽可能不使它逸散到空气中去). 迅速在试管里加水约10毫升, 塞住管口, 振荡, 观察试管里溶液的颜色.

实验二 氯化氢和盐酸的制取和性质

【实验目的】 1. 练习实验室里溶解气体的操作方法; 2. 实验氯化氢和盐酸的制取和性质, 进一步巩固有关氯化氢和盐酸的化学知识.

【实验前的准备】

1. 明确下列问题:

(1) 氯化氢和盐酸有什么区别? 有什么关系?

(2) 为什么集取氯化氢气体时必须用十分干燥的试管(或集气瓶)?

(3) 实验室里制取氯化氢的反应是属于哪一类型的反应? 为什么这个反应必须加热?

(4) 盐酸有哪些重要的化学性质?

2. 预备实验用品:

仪 器			试 剂	
品 名	数 量	附 注	品 名	附 注
烧 瓶	1	100 毫升	食 盐	用市售浓硫酸
酒 精 灯	1		硫 酸	
石棉铁丝网	1		蓝色石蕊试纸	
铁 架 台	1	带铁夹	锌 粒	可用废干电池外壳剪成小块代
塞 子	1	单孔, 配烧瓶	大 理 石	可用墨鱼(又名乌贼)骨代
导 管	2	弯	石 灰 水	
橡 皮 管	1	长 7~8 厘米	石 棉	
橡 皮 试 管	2	20×200 毫米		
塞 子	1	配大试管		
试 管	2	15×150 毫米		
试 管 架	1			
水 槽	1	可用面盆代		
玻 棒	1	可用竹筷代		
量 筒	1	100 毫升, 可用有刻度的药水瓶代		

【实验内容】

1. 氯化氢和盐酸的制取:

(1) 装配氯化氢气体发生器: 装配方法和装配二氧化碳气体发生器同(参看第一册附录 III 图附 36)。装配好后, 检查一下这个发生器是否漏气。

(2) 制取氯化氢气体并用下方排气法收集: 先在烧瓶里放入食盐 10~12 克, 然后沿瓶壁加入浓硫酸约 15 毫升, 迅速塞住瓶口, 把发生器固定在铁架台上。

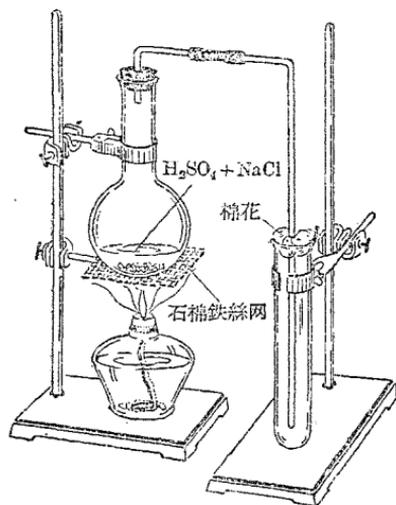


图 附 2 氯化氢气体的制取

另取完全干燥的大试管一只, 使发生器的导管伸入管中至接近管底处, 并在管口疏松地塞一团棉花。然后用酒精灯加热烧瓶(烧瓶底部要衬一块石棉铁丝网, 全部装置见图附 2), 并不时在试管口处呵气。如果看到管口有很浓的白雾生成, 说明管里氯化氢气体已经集满(为什么?)。用橡皮塞塞住管口, 放在试管架上, 留待后面实验应用。

(3) 盐酸的制取: 把上面发生器的导管伸入另一大试管, 管内盛水约 15 毫升。导管口要接近液面(离液面约 0.5 厘米处), 但切勿触着液面, 以防止管内液体倒吸入发生器内(如果管内液体倒吸入发生器, 会有什么危险发生?)。发生器产生的氯化氢气体溶解于水即成盐酸。经 3~5 分钟后, 停止加热, 再经 3~5 分钟, 发生器内气体已停止发生, 取出导管。试管里的盐酸留待后面实验应用。

2. 氯化氢和盐酸的性质:

(1) 氯化氢的物理性质: 在集取氯化氢气体时, 注意氯化氢气体的颜色和气味。

(2) 氯化氢的溶解性: 用大拇指捺住集有氯化氢气体的试管口, 倒放在水槽里, 在水面下松开大拇指, 水即迅速压入试管将满, 为什么? 仍用大拇指捺住试管口, 从水中取出试管, 倒转, 用一条蓝色石蕊试纸试验管中液体, 试纸变成红色, 为什么?

(3) 盐酸跟金属的反应: 把前面制得的盐酸分成两试管。在第一只试管内投入锌粒 2~3 小粒, 不久即有气泡发生。用大拇指捺住管口约 1~2 分钟,

大姆指感到微有压力，放开姆指，用点着的火柴接近管口，有爆鸣声，这说明管中有氢气产生。盐酸跟锌粒反应的化学方程式怎样？这个反应属于哪一类型？

(4) 盐酸跟大理石的反应：在第二只试管的盐酸里投入小块大理石，见有气体发生。另用玻璃棒蘸澄清的石灰水一滴，悬放在试管口上方，不久见石灰水变为浑浊，这说明试管里发生的气体是二氧化碳。盐酸跟大理石反应的化学方程式怎样？

实验三 硫和硫的化合物

【实验目的】 1. 实验硫和硫的化合物(二氧化硫、硫酸)的主要性质，进一步巩固有关这些物质的化学知识；2. 练习稀释浓硫酸的方法。

【实验前的准备】

1. 明确下列问题：

- (1) 硫有哪些主要的化学性质？
- (2) 实验室里怎样制取二氧化硫？
- (3) 二氧化硫是属于哪一类的化合物？它有哪些主要的化学性质？
- (4) 稀释浓硫酸的正确操作方法是怎样的？为什么？
- (5) 浓硫酸和稀硫酸在性质上有什么不同？

2. 预备实验用品：

仪 器			试 剂	
品 名	数 量	附 注	品 名	附 注
烧 瓶	1	100 毫升	硫 粉	中药铺有售，称“硫黄”
塞 子	1	单孔，配烧瓶用	铜 片	
导 管	2	弯	浓 硫 酸	市售浓硫酸
橡 皮 管	1	长约7~8厘米	氢 氧 化 钠 溶 液	5% 溶液
酒 精 灯	1		锌 粒	
石 棉 铁 丝 网	1		蔗 糖	
铁 架 台	1	带铁夹	红 色 鲜 花	
大 试 管	3	20×200 毫米	蓝 色 石 蕊 试 纸	
玻 棒	1		棉 花	
试 管 架	1		滤 纸	可用宣纸或毛边纸代
试 管	3	15×150 毫米	稀 硫 酸	1:5 (即把1体积浓H ₂ SO ₄ 逐渐注入5体积水稀释而得)
塞 子	2	配大试管		
量 筒	1	10 毫升		
滴 管	1			

【实验内容】

1. 硫的燃烧：取硫粉少许，放在石棉铁丝网上，另取玻璃棒一根，先在酒精灯上把它的一端烧热，蘸硫粉少许，再放入酒精灯火焰内。这时棒端的硫粉燃烧，发出蓝色的火焰，并闻到有特殊的刺激性气味。硫燃烧后产生的是什么气体？在火焰上方用一条潮湿的蓝色石蕊试纸来试验这种气体，会有什么现象发生？为什么？

2. 二氧化硫的制取和性质：

(1) 二氧化硫的制取：先用烧瓶等装配好如图附 2 的一个气体发生器，在发生器的烧瓶内加入铜片约 5 克，再沿烧瓶壁徐徐注入浓硫酸约 7~8 毫升，塞住瓶口。把发生器固定在铁架台上，用酒精灯加热烧瓶（烧瓶底部要衬一块石棉铁丝网）。用下方排气法集取二氧化硫气体（和收集氯化氢气体的方法相同，用以收集二氧化硫气体的大试管也必须是十分干燥的）。在大试管口放一条潮湿的蓝色石蕊试纸。当试纸变红时，表明管中气体已集满（为什么？）。用橡皮塞塞住管口，放在试管架上。共收集两试管，以备后面实验应用。

铜片和浓硫酸反应的化学方程式是：



另取大试管一只，内盛 5% 氢氧化钠溶液约 10 毫升。把发生器的导管伸入该试管，并使导管口接近液面（但勿接触液面）。继续加热烧瓶约 3~5 分钟，熄灭酒精灯。再经 3~5 分钟，此时发生器内气体已停止发生，取出导管，试管内液体留待后面实验应用（二氧化硫跟氢氧化钠反应后生成亚硫酸钠 Na_2SO_3 。它们反应的化学方程式怎样？）。

(2) 二氧化硫的漂白作用：在第一只集有二氧化硫气体的大试管里，投入红色鲜花一朵，仍用橡皮塞塞住管口，经 3~5 分钟，见有什么现象发生？

(3) 二氧化硫跟水的反应：在第二只集有二氧化硫气体的大试管里，加入水约 10 毫升，仍用橡皮塞塞住管口，充分振荡约 2 分钟。用玻璃棒蘸取管中液体一滴，放在舌上尝尝，觉有酸味。另用蓝色石蕊试纸一条投入管中，即变红色。二氧化硫跟水反应的生成物是什么？它们反应的化学方程式怎样？

(4) 亚硫酸盐的性质：在前面制得的吸收有二氧化硫气体的氢氧化钠溶液里滴入稀硫酸数滴，见有气体发生。用手在管口轻轻煽动，使管中发生

的气体有微量飄近鼻孔，聞之有刺激性气味。用一条潮湿的藍色石蕊試紙放在管口，即变紅色。这些都說明管中放出的气体是什么？

3. 硫酸的性质：

(1) 稀硫酸溶液的酸性：在試管内加水約 10 毫升，另用量筒取濃硫酸 3 毫升，沿試管壁緩緩加入試管中，随加随作振蕩，使之充分混和。用手摸試管底部，有什么感觉？用玻棒蘸取試管里液体一滴，滴在藍色石蕊試紙上，有什么現象发生？在試管里投入鋅粒几小块，見有气体放出。用大姆指捺住試管口，約 1~2 分钟，姆指略感有压力。松开姆指，用燃着的火柴接近試管口，有爆鳴声，这說明放出的是什么气体？

(2) 濃硫酸的吸水性：在干燥的試管内加进蔗糖約 2~3 克，再用滴管滴入濃硫酸 7~8 滴，稍待 1~2 分钟，观察試管里蔗糖的顏色有什么变化？用手摸試管底部，有什么感觉？另取滤紙一張，用玻棒蘸取稀硫酸溶液，在滤紙上书写“化学”的字样，然后将該紙在酒精灯火焰上方烘干(参看圖 2·12)，有什么現象发生？为什么？

(3) 濃硫酸跟金属的反应：在試管里加入濃硫酸約 5 毫升，再加鋅粒若干，稍稍加热，見有气体放出。但用燃着的火柴接近管口，并无爆鳴声。用手在試管口輕輕搖动，使有少量气体飄近鼻孔，聞之，有刺激性气味。試管里放出的气体是否氫气？为什么？如果不是那又是什么气体？鋅和濃硫酸反应的化学方程式怎样？

实验四 溶液的导电性

【实验目的】 1. 练习制作一个簡單的导电性試驗器；2. 应用导电性試驗器，实验电解质和非电解质在导电性上的区别；3. 認識电解质溶液濃度和电离度的关系。

【实验前的准备】

1. 明确下列問題：

(1) 什么叫做电解质？什么叫做非电解质？哪些物质是电解质？哪些物质是非电解质？

(2) 为什么电解质的溶液能够导电？为什么非电解质的溶液不能导电？

(3) 什么叫做电离度？电解质溶液的濃度和电解质的电离度的关系怎样？

(4) 什么叫做强电解质？什么叫做弱电解质？

2. 预备实验用品：

仪 器		试 剂		
品 名	数 量	附 注	品 名	附 注
电 灯 泡	1		蒸 餾 水	可用雨水或雪水代
电 灯 头	1		食 盐 溶 液	30% 溶液
插 头	1	带导線	蔗 糖 溶 液	10% 溶液
直 玻 管	2	各长 25~28 厘米	无 水 醋 酸	药房有售, 商品名“冰醋酸”
粗 橡 皮 管	1	长约 15 厘米	醋 酸 溶 液	30% 溶液
小 烧 杯	2~3	可用小玻璃杯代	硫 酸 溶 液	30% 溶液
试 管	2	15×150 毫米	氢 氧 化 鈉 溶 液	30% 溶液
量 筒	1	100 毫升, 可用有刻度的药水瓶代	稀 盐 酸	1:1
皮 线	2	各长约 20~25 厘米	锌 粒	
			酒 精	

【实验内容】

1. 制作一个导电性试验器：取两根较粗的皮线，一根直接和灯头相接，另一根在和灯头连接处接上一个带有导线的插头。皮线的另一端剥去少许外包橡皮，使有一段铜丝（约长 1 厘米）露出外面（图附 3(a)）。为了安全起见，皮线外面各套直玻璃管一根，并使皮线一端剥开处的铜丝，缩在玻璃管里约 1~2 厘米处，这样可以防止这两段铜丝的相互接触（图附 3(b)）。另取粗橡皮管一根，把两根玻璃管一齐套住（图附 3(c)）。使用时，可以用手直接握住橡皮管，十分方便。

2. 溶液的导电性试验：取小烧杯 1 只，逐次加入以下各种液体各 20~30

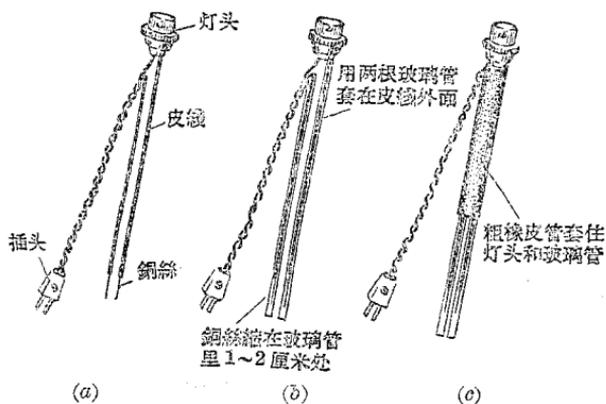


图 附 3 简单的导电性试验器

毫升：(1)蒸餾水，(2)蔗糖溶液，(3)鹽酸溶液，(4)食鹽溶液，(5)酒精，(6)氫氧化鈉溶液。

在導電性試驗器的燈頭上裝上一個燈泡，并把插頭和電源（一般即用家用電燈插頭）相連接，然后把導電性試驗器的下端逐一插入上述各燒杯的液體里。如果燈泡發亮，說明這種液體能夠導電，否則，即不能導電。

做上述實驗時，每試驗一種液體後，必須將插頭拔離電源，然後倒掉小燒杯里的液體，把小燒杯用水洗淨，再倒入次一種液體。另外，導電性試驗器的下端也須用水沖洗乾淨，然後再插上電源，進行次一實驗。

上述實驗結果，哪幾種液體能夠導電？哪幾種液體不能導電？在上述6種物質里，哪幾種是電解質？哪幾種是非電解質？

(3) 電解質溶液的濃度和電離度的關係：取小燒杯一只，內盛液態的無水醋酸①約10毫升，插入導電性試驗器，可以看到燈泡並不發亮（或僅發暗紅光）。逐漸加入蒸餾水稀釋，隨加隨攪拌（可即用導電性試驗器的下端來攪拌），即見燈泡發光漸亮。繼續加水，燈泡又漸漸變暗。怎樣解釋這一現象？

(4) 強電解質和弱電解質：取小燒杯2只，分別盛入30%的食鹽溶液和30%的醋酸溶液各約20毫升。用導電性試驗器逐一試驗它們的導電性。比較導電性試驗器燈泡發亮的程度。另取試管2只，分別盛入30%的硫酸溶液和30%的醋酸溶液各約10毫升，同時投入大小相同的鋅粒各一粒，觀察兩試管里發生氫氣的速率有什麼不同？在上述三種物質（食鹽、醋酸、硫酸）里，哪種是強電解質？哪種是弱電解質。

在用導電性試驗器進行各項實驗時，要特別當心觸電。除了試驗器插入液體時插頭接通電源外，其餘時間插頭都必須拔離電源。當接通電源後，不要使剝去外包橡皮的二根銅絲頭相接觸！也不能用手去碰銅絲！

實驗五 氮肥和磷肥

【實驗目的】 1. 學會硫酸銨 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 和硝酸銨 (NH_4NO_3) 肥料的簡單檢驗法； 2. 認識過磷酸鈣 $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 + 2\text{CaSO}_4]$ 肥料的一些重要特性。

【實驗前的準備】

1. 明確下列問題：

- (1) 怎樣通過實驗的方法鑑定硫酸銨肥料和硝酸銨肥料？
- (2) 過磷酸鈣肥料有哪些重要特性？

① 無水醋酸又稱冰醋酸，在天氣較冷時，可凝結成晶體，它的外形象“冰”，它的熔點是 16.5°C ，略微加熱，即可使它熔化。

(3) 氮肥和过磷酸钙肥料为什么不能与消石灰混和使用?

2. 預备实验用品:

仪 器			試 剂	
品 名	数 量	附 注	品 名	附 注
試 管	3	15×150 毫米	硫酸銨 (俗名肥田粉)	把消石灰加水, 攪拌, 过 滤所得澄清液体
酒精灯	1		硝酸銨	
試管夹	1	可用坚韧紙条代	过磷酸钙 (又名过磷 酸石灰)	
角 匙	1	可用小瓷匙代	消石灰 (又名熟石灰)	
玻 棒	1	可用新竹筷代	石灰水	
			氯化銨	
			硝酸銀	
			蒸餾水	
			盐 酸	
			紅色石蕊試紙	
			銅片 (或銅絲)	可用盐銨水代, 五金店有 售
			硫酸 (1:1)	

【实验內容】

1. 硫酸銨肥料的檢驗:

(1) 取一角匙硫酸銨肥料倒在一張紙上。把角匙擦干净后, 再取一角匙的消石灰粉末倒在硫酸銨肥料上, 用玻棒充分拌和, 这时能嗅到有刺激性的气味, 为什么? 再用一張潤湿的紅色石蕊試紙接近这堆混和物, 石蕊試紙的顏色变藍, 为什么? 从聞到的气味和看到的現象, 來說明硫酸銨肥料里含有銨根(NH_4), 写出有关的化学方程式。

(2) 取少量 (盖滿試管底就可以) 硫酸銨肥料放入試管里, 加水溶解使成透明溶液。然后在这溶液里滴入几滴无色的氯化銨溶液。看到有白色沉淀生成, 再滴入几滴盐酸, 沉淀不消失, 为什么? 从看到的現象, 來說明硫酸銨肥料里含有硫酸根(SO_4), 写出有关的化学方程式。

2. 硝酸銨肥料的檢驗.

(1) 硝酸銨肥料里含有銨根的实验, 可仿照上述实验硫酸銨肥料里含有銨根的方法进行。

(2) 硝酸銨肥料里含有硝酸根(NO_3)的实验: 取一角匙硝酸銨肥料放入試管里, 滴入 4~5 毫升硫酸 (1:1), 再小心地放进 1~2 小块銅片。用試管

夹住試管并在酒精灯上加热。試管内出現紅棕色气体，同时又看到溶液变成藍色，为什么？从看到的現象，来說明确酸銨肥料里含有硝酸根(NO_3)，写出有关的化学方程式。

从以上鉴定二种氮肥里含有銨根(NH_4)的实驗，試說明为什么氮肥不能与消石灰混和使用。

3. 过磷酸鈣肥料的几种重要特性：取一钩匙过磷酸鈣肥料，先观察它的顏色和状态，然后放入試管里，再加进 10~15 毫升蒸餾水，用玻璃棒攪拌，观察一下它能否全部溶解？

把制得的溶液分倒在三个試管里。

在第一个試管里滴入几滴氯化銀溶液，看到有白色沉淀生成；再滴入几滴盐酸，看到大部分沉淀消失，为什么？写出有关的化学方程式。

在第二个試管里滴入几滴硝酸銀溶液。看到有黄色沉淀生成；再滴入几滴盐酸，沉淀消失，为什么？

在第三个試管里倒入少量石灰水。有白色沉淀生成，为什么？通过这个实驗所看到的現象，試說明为什么过磷酸鈣肥料不能与消石灰混和使用？

习題答案

第一章

- 习题 1.1 8. 3155 升; 9. 55.9%, 65.5%;
10. 与 1 克分子氫气完全化合, 产生 2 克分子氯化氫气体, 与 1 升氫气化合, 产生 2 升氯化氫气体.
- 习题 1.2 4. 碳 24.74%, 氫 2.06%, 氯 73.20%.
- 习题 1.3 4. 0.64 升.
- 习题 1.4(1) 1. 1.629 克.
- 习题 1.4(2) 4. NaCl 58.5 克, KCl 74.5 克, MgCl₂ 47.5 克,
ZnCl₂ 68 克; 6. 3%.
- 习题 1.4(3) 4. 150 毫升; 5. 600 毫升.
- 习题 1.5 4. 跟 6M 的盐酸 50 毫升完全反应, 需用硝酸 51 克.
- 习题 1.6 5. 30.15 吨.
- 习题 1.10 6. 8.5 克.

复习題一

8. 14.2 克; 9. 73 克 HCl 和 43.5 克 MnO₂;
10. NaOH 不足, 故溶液对石蕊試液呈酸性.

第二章

- 习题 2.1 5. (1) 反应后剩下鉄粉 1 克, (2) 生成硫化亚鉄 11 克.
- 习题 2.2 9. 1.655 克; 10. $\frac{1}{4}$ 克分子, $\frac{1}{8}$ 克分子.
- 习题 2.3(1) 5. 1.46 倍; 6. 0.522 升.
- 习题 2.4 1. H 2.04%, S 32.65%, O 65.31%.

复习題二

17. 64 公斤; 18. 6.76 克分子濃度.

- 习题 5.10 5. 重过磷酸钙, 26.5%; 7. 0.98 吨, 0.39 吨;
8. 106.15 斤.

复习题五

6. 40.48 公斤; 7. 48 克; 8. 50%.

第六章

- 习题 6.2 5. CaSiO_3 29 克, CO_2 5.6 升.

总复习题

22. 含有 OH^- 、 NO_3^- 和 CO_3^{2-} , 不含有 Cl^- 和 SO_4^{2-} ;
23. 是 NH_4Cl ;
24. 2.917 公斤;
25. 98%.