

毛主席语录

知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。

农村是一个广阔的天地，在那里是可以大有作为的。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

《青年自学丛书》编辑说明

毛主席教导我们：“知识青年到农村去，接受贫下中农的再教育，很有必要。”几年来，成千上万的知识青年，响应毛主席的伟大号召，满怀革命豪情，奔赴祖国的农村和边疆。他们认真读马、列的书，读毛主席的书，积极投入批林整风，朝气蓬勃地战斗在三大革命运动的第一线，坚定地走同工农相结合的道路，对建设社会主义新农村作出了贡献，阶级斗争和路线斗争的觉悟有了很大提高。无产阶级英雄人物不断涌现，一代革命青年正在茁壮成长。这是毛主席革命路线的伟大胜利。

按照毛主席关于“要关怀青年一代的成长”的教导，为了适应广大下乡上山知识青年自学的需要，特编辑、出版这套《青年自学丛书》。丛书以马列主义、毛泽东思想为指导，内容包括哲学、社会科学、自然科学的一些基本知识和鲁迅作品选。我们希望，这套丛书的出版，能对下乡上山知识青年的学习起积极作用，有助于他们进一步提高路线斗争觉悟、政治理论水平和文化科学水平，在又红又专的道路上阔步前进，更好地适应建设社会主义新农村和各项事业发展的需要。

我们对大力支持这套丛书的出版工作的有关单位和作者，表示衷心的感谢，并欢迎广大读者对这套丛书提出意见和批评，以便改进。

上海人民出版社

编者的话

青年自学丛书《无机化学》分上、下二册，着重介绍化学基本概念、碱酸盐、化肥和农药、物质结构以及化学平衡、电离平衡、氧化还原反应、土壤、钢铁等基础知识。

本书主要供上山下乡知识青年自学用。因此，在内容编排上，注意由浅入深，由易到难和避免不必要的重复。在编写中，我们力求坚持唯物论的反映论，批判唯心论的先验论，努力做到由现象到本质，理论联系实际，贯彻少而精的原则，此外，文字上力求简明扼要，通俗易懂。为了便于自学，书中多配插图，每节有习题，章末有复习题，并附有学习指导，书末有题解。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，业务水平有限，编写时间仓促，对广大知识青年了解也不够，因此，书中一定存在不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

在本书编写过程中，得到各级领导的关心、广大工农兵的协助和知识青年的广泛支持，在此表示感谢。

一九七四年四月

编者的话

《无机化学》分上、下二册，着重介绍化学基本概念、酸碱盐、化肥和农药、物质结构以及化学平衡、电离平衡、氧化还原反应、电化学、钢铁等基础知识。

本书主要供知识青年自学用。因此，在内容编排上，注意由浅入深，由易到难和避免不必要的重复。在编写中，我们力求坚持唯物论的反映论，批判唯心论的先验论，努力做到由现象到本质，理论联系实际，贯彻少而精的原则，此外，文字上力求简明扼要，通俗易懂。为了便于自学，书中多配插图，每节有习题，章末有复习题，并附有学习指导，书末有题解。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，业务水平有限，对反映近代化学学科理论和成就重视不够，因此，书中一定存在不少缺点和错误，希望广大读者批评指正。

在本书编写过程中，得到各级领导的关心、广大工农兵的协助和知识青年的广泛支持，在此表示感谢。

一九七八年十月

目 录

绪言	1
第一章 空气 氧气	6
第一节 空气	6
第二节 氧气	11
第三节 分子和原子	17
第四节 原子的组成	19
第五节 元素 同位素	26
第六节 分子式 化合价	30
学习指导	38
第二章 水 氢气	40
第一节 水	40
第二节 氢气	54
第三节 化学方程式	62
第四节 克原子、克分子、气体克分子体积、气体方程式	73
学习指导	90
第三章 溶液	92
第一节 溶液	92
第二节 溶解和结晶	96
第三节 溶液的浓度	108
第四节 溶液的性质	128
学习指导	139
第四章 几种重要的无机化工原料	141
第一节 烧碱和碱	142
第二节 硫酸和酸	149
第三节 食盐和盐	159

第四节	几种重要的金属、非金属及其氧化物	166
第五节	单质、氧化物、碱、酸、盐之间的相互关系	183
	学习指导	190
第五章	化学反应速度和化学平衡	191
第一节	合成氨工业简介	191
第二节	化学反应速度	196
第三节	化学平衡	210
第四节	合成氨最合适反应条件的选择	226
	学习指导	231
第六章	化肥和农药	233
第一节	化肥和农药在农业生产上的重要性	233
第二节	氮肥	237
第三节	磷肥	251
第四节	钾肥	267
第五节	无机农药	274
第六节	常用化肥的鉴别	283
	学习指导	301
第七章	元素周期律和原子结构	302
第一节	元素周期律和元素周期表	302
第二节	原子结构	318
第三节	原子结构与元素周期律的关系	340
	学习指导	352
第八章	分子结构和化学键	353
第一节	化学键	353
第二节	离子键	356
第三节	共价键	365
第四节	键的极性和分子的极性、元素的电负性	376
第五节	化合价的本质	384
	学习指导	388
附录		389

目 录

第九章 电解质溶液	399
第一节 强电解质和弱电解质	399
第二节 弱电解质的电离平衡	406
第三节 中和与水解	427
第四节 沉淀和溶解	440
第十章 卤素 氧化还原	457
第一节 氯及其重要化合物	458
第二节 卤素及卤化氢性质的变化规律	472
第三节 氧化还原	487
第十一章 电镀 电化学 络合物	507
第一节 无氰镀锌简介	508
第二节 电化学基础	514
第三节 化学运动与电运动的转化	535
第四节 络合物知识	549
第十二章 硅及硅酸盐材料	568
第一节 硅	568
第二节 二氧化硅 硅酸	576
第三节 硅酸盐材料	587
第十三章 钢 铁	614
第一节 生铁的冶炼	615
第二节 钢的冶炼	623
第三节 钢铁的分类、性能及用途	633
第四节 钢的热处理	642
第五节 钢铁的腐蚀和防腐	648

第六节	铁及其化合物	656
第十四章	过渡元素	673
第一节	过渡元素在周期表中位置及原子结构特征	674
第二节	锰的化合物	676
第三节	铬及其化合物	682
第四节	钛及其化合物	691
第五节	过渡元素的通性	697
第六节	稀土元素	704
第十五章	放射性同位素及其应用	711
第一节	人类对放射性认识的发展	711
第二节	放射性同位素的特性和制备	713
第三节	放射性同位素在农业上的应用	725
第四节	放射性同位素在工业、医学、地质上的应用	733

绪 言

我们的世界是由千千万万、形形色色的物质组成的。所谓物质，就是“作用于我们的感官而引起感觉的东西；物质是我们感觉到的客观实在，”空气和水、煤和石油等等都是自然界具体的物质形态。为了认识世界和改造世界，我们就必须研究物质的运动。因为“运动是物质的存在方式。”伟大领袖毛主席深刻地指出：“人的认识物质，就是认识物质的运动形式，因为除了运动的物质以外，世界上什么也没有，而物质的运动则必取一定的形式。”

物质的运动形式是多种多样的。根据现代科学已经达到的认识，物质的运动形式按照从低级到高级的顺序排列起来，大致可分为机械的、物理的、化学的、生命的以及社会的五种。这些运动形式既互相联系，又互相区别。每一种运动形式都有其特殊的本质，这种本质为它自己的特殊矛盾所规定，而每一门自然科学则是具有某种特殊矛盾的某种运动形式的反映。化学主要研究物质的化学运动形式。

在日常生活中，我们注意到：通常情况下水被加热到 100°C 就会沸腾，液体状态的水变成了水蒸气。而在 0°C 时，水又结成了冰，由液态转变成了固态。这就是水的一种运动形式。水由液态变成了气态或者固态，只是水的状态发生了变化，但水并没有变成新的物质。

物质只是它的外形或状态发生了变化而没有变成新物质的运动形式叫做物理运动或物理变化。

物质通常都可以有气态、液态和固态。物质的不同状态在一定的条件之下可以相互转化。除了物质的三态变化以外,分子的热运动和电、光、声等都是常见的物理运动。

在日常生活中,我们还常碰到另一类运动形式。例如,铁及铁制品在潮湿空气里生锈;碳酸氢铵肥料受热以后会分解,分解产生的气体散逸在空气中而使肥料重量减少。这里,无论是铁与铁锈,还是碳酸氢铵和它的分解产物都不再是同一物质。这类运动形式的特点是产生了新的物质。

这种有新物质产生的运动形式叫做化学运动或化学变化,也常叫做化学反应。

物质的某些性质,不经过化学变化就能表现出来,这些性质叫做物理性质,例如:颜色、气味、状态、熔点、沸点、硬度等。

物质的另一些性质只有在发生化学变化时才表现出来,这些性质叫做化学性质。例如铁会生锈,碳酸氢铵会受热分解,木炭能燃烧,氮气和氢气能合成氨等等。各种物质都有一定的性质,不同的物质,性质也不同。

在氢气和氮气合成氨的化学反应里,反应前是氢气和氮气两种物质,反应后生成一种新物质氨,象这一类由两种或两种以上的物质变成一种新物质的反应叫化合反应。在加热碳酸氢铵的化学反应里,反应前只有碳酸氢铵一种物质,反应后生成了氨、二氧化碳和水三种新物质,象这一类由一种物质变成两种或两种以上新物质的化学反应叫分解反应。在日常生活和生产上常常遇到此两类反应,例如:煤或木炭的燃烧、铁在空气中生锈是化合反应,石灰石的煅烧是分解反应。

由上所述可见,化学变化的主要特征是生成了新的物质。那么,新物质又是怎样生成的呢?

众所周知,物质的能量和质量是不生不灭的,它们既不能

无中生有，也不会化为乌有，而只能互相转化。因此，新物质只能从旧物质的消亡中产生出来。

辩证唯物主义认为，物质是无限可分的。物质可以分割成分子，分子是保持原物质基本化学性质的最小微粒。分子又可以分割成原子，原子是化学变化中的最小微粒。原子还可以分割成基本粒子，基本粒子还可以再分。物质是无限可分的。分子、原子、基本粒子、……，它们都是物质分割的无限序列中的各个不同的层次，是物质无限分割过程中的关节点，它们具有不同质的特点。物质的不同层次可以互相转化：分子可以分割成原子，原子也可以结合成分子；原子可以分割成基本粒子，基本粒子也可以结合成原子；……如此等等。

从物质构造的层次看，化学就是研究由分子分割到原子这个层次中的矛盾运动规律的科学。在化学运动中，分子分割成原子，而原子并没有进一步分割下去，只是组成旧分子的原子按照新的方式重新结合，形成了新的分子。因此，原子的化分（表现为旧分子的破坏）和化合（表现为新分子的形成）的矛盾运动构成了物质化学运动形式的基本矛盾。这也就是化学变化之所以产生新物质的本质原因。无产阶级的伟大导师恩格斯在《自然辩证法》一书中称化学为“关于原子运动的科学”，而把化学变化称为“永恒的分子变化”，深刻地阐明了化学运动的特殊本质。

因此，研究原子化分、化合的矛盾运动规律，例如原子在怎样的条件下按照我们所需要的方式化分和化合？以及化分、化合运动中的能量变化怎样？……这些就成为化学的主要任务。为要完成这一任务，就要具体地研究物质的组成、性质及其化学变化的规律。

由于物质运动形式之间的相互联系，物质的化学运动形

式也必然会与其他运动形式发生相互转化。因此，化学除了研究原子的化分和化合这一对主要矛盾外，对于其他运动（如热运动、电运动、磁运动、光运动等）与化学运动的关系也应当加以研究。

掌握物质化学运动的规律，我们就可以能动地实现原子的化分和化合，有目的地实行物质的转化工作。例如，以既廉价又极为丰富的水、空气、煤、石油以及各种矿石为原料，通过一番变革分子、原子的工作，就可以制造出各种有用的产品，如化肥、农药、药品、炸药、合成塑料、合成橡胶以及合成纤维等，从日常生活用品到尖端工业所需的各种特殊材料。它们中有些在自然界里也能找到，有的通过人工的方法合成的，性能更为优越。此外，运用化学的方法大搞综合利用，变废（废气、废液、废渣）为宝，对于化害为利，改善环境卫生，保障人民健康和为子孙后代造福有重要意义。

掌握物质化学运动的规律，还为我们更加充分地利用物质的化学能创造条件。迄今为止，煤和石油仍然是最主要的能源，它们燃烧所释放的化学能是人工获取能量的最重要手段。此外，利用化学反应原理制造的微型电池正在受到人们愈来愈多的注意，因为它具有其他能源无法代替的独特优点。

伟大领袖毛主席教导我们：“马克思主义的哲学认为，对立统一规律是宇宙的根本规律。这个规律，不论在自然界、人类社会和人们的思想中，都是普遍存在的。”原子的化分化合运动，就是对立统一规律在化学运动内的充分体现。因此，我们运用对立统一的宇宙观，观察和研究物质的化学运动规律，不但可以认识化学运动的本质，也将有助于我们学习和领会唯物辩证法。

毛主席还教导我们：“实践的观点是辩证唯物论的认识论之第一的和基本的观点。”自然科学来自实践，并且随着实践的发展而发展。因而紧密地结合实际进行学习，不但能使学习变得生动活泼，也将有助于我们树立正确的唯物辩证观点。

学好一门科学需要付出艰巨的劳动，而自学遇到的困难可能还要多。但是，广大知识青年都是战斗在三大革命运动中，有比较丰富的实践经验和更多的实践机会，因而能更多地获得独立思考、分析问题和解决问题的锻炼，收获也就往往更大。我们衷心地希望广大上山下乡知识青年红在农村，专在农村，为实现我国农业的现代化努力学习，在农村广阔天地里作出更大的贡献。

第一章 空气 氧气

第一节 空 气

空气是看不见、摸不着的，但是在呼吸、吹风的时候，我们可以感觉到它的存在。其实，空气并不空，它是真实存在的物质，它是可以称量的。例如把一只瓶子抽成真空，放在天平上称出它的重量，然后把空气放进去再称它的重量，这时瓶的容积就是空气的体积，两次重量之差就是空气的重量。

空气存在于地球表面的大气中，每平方公里的地面上约有一千多万吨的空气。它是人类进行生产活动时最重要的一种资源，随时随地可以很方便地得到它。人们为了更充分地利用空气，就需要研究它，需要知道它的性质和组成。

一、空气包含哪些成分

空气是纯物质呢，还是多种物质混和在在一起的混和物？我们可以通过科学实验来回答。

如图 1-1 所示，在一块木板上放一片铁皮，铁皮上放一小块白磷。把木板连同铁皮、白磷放在水槽里，使它浮在水面上。然后用一个打开盖的钟罩罩上，记下水面在钟罩上的高度。用一个在一端烧烫了的玻璃棒，从罩口伸入，使它接触白磷。白磷是一种非常容易燃烧的物质，灼热的玻璃棒使它立即燃烧起来。这时迅速地抽出玻璃棒并把钟罩盖盖好，然后

观察白磷燃烧时所发生的现象。我们看到白磷燃烧时产生白烟(白色粉末),同时看到罩内的水面上升。过了一会,白磷虽然没有烧光,但火熄灭了。罩内的水面为什么上升呢?这是因为空气中的某一成分(氧)在燃烧时消耗掉了。由于体积变小,水面就上升,代替了原来氧所占的体积。而燃烧后的白磷为什么熄灭了呢?这是因为空气的这一成分(氧)消耗完了,而剩余的成分不能与白磷发生燃烧。如果我们向水槽加水,使罩外水面与罩内水面等高,再记下水面在钟罩上的高度,对比这两次记下的高度就可以算出空气这一成分(氧)在空气中所占体积的百分数(磷燃烧生成的白色固体——五氧化二磷体积甚少,造成的误差极小)。

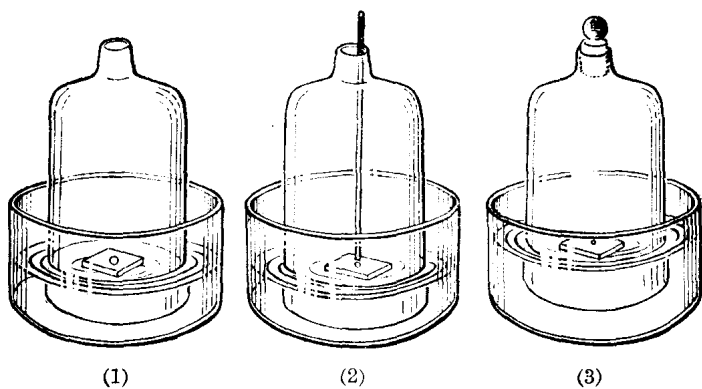


图 1-1 空气组成的实验

从这个实验可以得出这样的结论:

1. 空气不是纯物质,它至少含有一种以上的气体。它是多种物质混和在一起的混和物。
2. 能够使磷发生燃烧的氧,其体积占空气的五分之一,剩余的气体不能使磷发生燃烧。

一个科学结论还需要从多方面的生产实践和实验事实来验证。经过精密的科学实验,测定出了空气的组成,其各成分的体积百分比如表 1-1 所示。

表 1-1 空气的百分组成

氮	氧	氩	氖	氦	氙	氡	二氧化碳
78.03	20.99	0.94	0.0015	0.0005	0.00011	0.000009	0.03

人们的生产活动不断地消耗着空气的某些成分,同时也生成某些气体,所以空气的组成特别是在某一局部地点不能认为是固定不变的。不过空气的组成从整体讲大致是不变的。这是因为人们的生产活动与空气的数量比较,只是很微小的一部分,更重要的是自然界存在着一种循环关系,例如燃烧把氧变成二氧化碳,植物借光合作用又把二氧化碳转变成氧,如此等等。

二、空气的液化和分离

水蒸气在 100°C 冷却即凝成液体(水)。空气能不能冷却成液体呢?虽然十九世纪二十年代人们曾用加压的办法把氯、氨、二氧化碳等气体变成液体,但未能把空气变成液体。因此,当时一些人就断言空气是永久气体,它永远也不会变为液体,这种形而上学观点阻碍了人们进一步研究如何使空气液化。到了十九世纪七十年代,人们才找到用加压同时降温的办法把空气转变成液体,这种液体叫做液态空气。

液态空气是液态氮、液态氧、液态氩等的混和物,工业上采用蒸馏的方法把它们分离出来的。我国劳动人民在几千年前就已使用蒸馏的方法制酒。用粮食、水果等发酵可以得到

酒，但所含酒精的成分很少，主要的成分是水。由于酒精的沸点比水低，即酒精的挥发度（从液体挥发成气体的难易程度）比水高，因此当把低浓度的酒加热至沸腾时，蒸气内所含酒精的百分比就比原来的大，再把蒸气冷凝成液体就可得到酒精比较浓的酒。

液态空气中，各成分的沸点也是各不相同的，表 1-2 即为这些成分在一个大气压力下的沸点。

表 1-2 液态空气各成分的沸点(°C)

氮	氧	氩	氖	氙	氦	氫
-195.8	-182.8	-268.9	-245.9	-185.9	-152.3	-107.1

因为液态空气中氮的沸点比氧低，所以把液态空气加热到沸腾时所产生的蒸气内含氮量就有所提高，把蒸气冷凝成液体以后，又反复多次的进行沸腾与冷凝，就可以得到相当纯净的氮。用同样的方法也可以得到相当纯净的氧、氩等。这种利用液体混和物中各成分挥发度不同而将各成分分离出来的方法叫蒸馏。蒸馏在生产和科学实验中的应用很广，特别是在有机物的生产和研究上。

综上所述，可见空气是一个混和物，而我们识别和分离混和物的各个成分是利用各成分性质上的差别，例如利用氧和氮能否与白磷发生燃烧的差别来识别它们，利用各自不同的挥发度来分离它们。毛主席教导我们：“人的认识物质，就是认识物质的运动形式”。物质的物理性质和化学性质反映了物质的物理运动和化学运动。所以，为了识别、分离和利用物质，使它为社会主义革命和建设服务，就必须研究物质的性质。

三、惰性气体的性质、用途

空气中氧是比较活泼的，它可以与许多物质发生化学变化，例如燃烧和呼吸。氮是比较不活泼的，但在一定条件下它也可以和一些物质如氢、氧、金属等发生化学变化。工业上就是利用氮的这种性质来生产氨和硝酸等。空气中除了氧、氮、二氧化碳、水蒸气外，还有一些气体如氦、氖、氩、氪、氙等，它们的化学性质非常不活泼，化学上把它们叫做惰性气体。形而上学者根据惰性气体的结构和某些化学性质断定它们不可能与其他物质发生化学变化。按照这个观点，惰性气体就是僵死的、不会变化的东西，这就否定了物质内部有矛盾斗争。这种观点是反辩证唯物主义的。人们经过长期实践，在一九六二年开始制成了一些惰性气体的化合物如二氟化氙、四氟化氙等，这是辩证唯物主义战胜形而上学的又一个例证。

惰性气体在工业上、国防上都有重要用途。利用惰性气体的不活泼性，可以用做保护性气体，例如用电弧焊接不锈钢、铝、镁等合金时，可以用氩（惰性气体中氩的含量最多，较易取得）喷在焊接处，以隔绝空气，防止金属在高温下被氧化而损害金属的性能。又如把含少量氮的氩填充灯泡，可以减少灯丝在高温时气化，从而使灯丝可以在较高的温度下发出较强的光并延长灯泡的寿命。

把少量惰性气体通入真空的玻璃管内，两端通以高压电，就可以产生各种颜色的光。例如氖产生红光，氙产生粉红色光，氩产生紫蓝色光。充入氖气的灯，通电后发出的红光能穿透浓雾，所以氖灯可用作航空、航海的指示灯。当灯管内壁涂有不同的荧光粉，并充入氩气、氖气或水银，通电后能发出蓝、绿、黄等各色光，霓虹灯就是利用这种性质制成的。

在石英管内填充氙气制成氙灯, 具有极高的发光强度, 因此被叫作“人造小太阳”。这种灯可用于大面积照明, 例如用于体育场、飞机场、广场等。我国目前最大的氙灯, 其功率可达 20 千瓦, 达到了世界先进水平。

习 题

1. 为什么说空气是混和物? 如何证明?
2. 空气各成分是应用什么原理分离的?
3. 惰性气体的用途与它的性质有什么关系?

第二节 氧 气

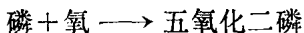
一、氧气的性质

氧气是空气中的一个重要的也是最活泼的成分。空气的某些化学性质实际上是氧所表现出来的化学性质。

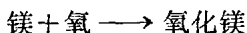
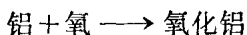
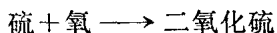
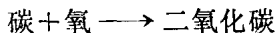
氧气是无色、无臭的气体, 微溶于水, 比空气稍重。在 0°C 、1 大气压下每升重 1.429 克。这些都是它的重要物理性质。

氧的化学性质表现在它能与许多物质发生化学反应。

上一节介绍了氧与白磷反应时出现燃烧现象。这个反应是化学变化, 可以用一个式子表示如下:



除了磷以外, 许多物质都可以在氧气(空气)中燃烧, 例如木炭、硫磺、铝、镁等, 这些化学变化也可以分别用下列式子表示:



物质与氧发生的化学反应叫氧化反应。

二、燃烧与灭火

(一) 燃烧

燃烧是一种常见的现象，如煤炭的燃烧、火油的燃烧等。这些物质燃烧时与空气中的氧气发生剧烈的氧化反应，以致物体灼热而发光。所以，燃烧的实质是灼热而发光的氧化反应。而呼吸、铁的生锈，虽然也是氧化反应，同样产生热量，但由于它没有灼热和发光，便不能叫作燃烧。电灯灼热而发光，但它不是氧化反应，因此也不能叫作燃烧。

有些可燃物容易燃烧，有些则较难，例如汽油比柴油易燃，木柴比煤易燃等。可燃物开始燃烧的温度叫燃点(又叫着火点)。例如黄磷的燃点约 30°C ，汽油约 250°C ，煤油约 300°C 。可燃物的燃点越低越容易燃烧。

可燃物的燃点反映了氧化过程中的一个转折点。当可燃物的温度在燃点以下时，可燃物虽然没有燃烧，但氧化反应仍然进行的。只是反应速度比较缓慢，反应放出的热量不大。当可燃物的温度达到燃点时，氧化反应速度很快，放出的热量较大，温度便迅速上升。温度的上升又加快了氧化反应，而氧化反应的加剧又进一步加快了热量的产生和温度的上升，所以可燃物的温度在燃点以上时，氧化反应是很剧烈的，以致物体灼热、发光，表现出燃烧现象。

由于可燃物所处的状态不同，实验的条件和方法不同，所以测得的燃点也就略有不同。

可燃物从未燃到燃烧，反映了物质从量变到质变的规律。可燃物的燃点就是它从量变到质变的转折点。可燃物的温度能否上升到燃点，决定于氧化反应产生的热量与向周围环境

散发的热量,当产生的热量大于散发的热量,热量就能积累而达到燃点。所以堆放可燃物时应注意通风,以加强热量的散发,在不便于通风的场合就不要堆放得过紧过大。这是防止仓库燃烧的一个重要措施。对于燃点低的物质更应注意这样做。

毛主席教导我们:“唯物辩证法认为外因是变化的条件,内因是变化的根据,外因通过内因而起作用。”我们要掌握燃烧的规律,就要分析燃烧的内因和外因,研究外因如何通过内因而起作用。

某些物质可以和氧发生氧化反应,而某些物质则不能,这是由物质的化学性质所决定的。这就是燃烧的内因。但可燃物和氧在一起并不一定会发生燃烧,例如煤、木炭贮放在空气中就没有发生燃烧,但是如果温度在可燃物的燃点以上,可燃物与氧的反应就剧烈到能够发生燃烧的程度。所以,可燃物与空气的接触和可燃物的温度达到燃点以上就是燃烧的外因。

(二) 燃料的合理燃烧

燃料的合理燃烧主要是指用最少的燃料获得最多的热量和最高的燃烧温度。燃烧温度越高,热量利用率也越高,这是因为燃烧温度和被加热物(例如锅炉内的水)的温度差越大,热量利用率越高。这就要求空气和燃料要有适当的比例和充分的接触。如果空气过少,燃料烧不完全,部分燃料以碳粒或可燃气体的形式从烟囱或炉渣中排走,这样既得不到最多的热量,又污染了环境。而空气过量,热量就耗费到加热多余的空气上,就得不到最高的燃烧温度,降低了热量利用率,大量未利用的热量将在烟道气中从烟囱排走。所以燃料最好是均匀地、连续地投入炉内,以保持燃料与空气的恰当比例。如果用人工分批地投燃料,应当每次少投一些,投的次数多一些。

燃料与空气的充分接触是十分重要的，接触不充分就会造成空气的局部过量和局部不足。把燃料气化(如把固体、液体燃料制成煤气)或雾化(如把液体燃料通过喷油嘴喷入炉内或汽车、拖拉机的汽缸内)或粉末化(如把煤磨成粉用空气喷入炉内)都是使燃料与空气充分接触的措施。

燃料的合理燃烧只是燃料合理使用的一个方面，为了节约燃料，还有其他方面的问题需要解决，如热量的传递问题和炉的构造问题等。

(三) 灭火

燃烧与灭火是一对矛盾。“一切矛盾都依一定条件向它们的反面转化着。”我们已知燃烧的必要条件是可燃物与空气的接触和可燃物的温度达到燃点，因此消除了燃烧的任何一个必要条件都可以使燃烧转化为灭火。例如燃着的火柴用嘴一吹，空气带走的热量大于它所产生的热量，以致木杆的温度降低到其燃点以下而熄灭。又如燃着的打火机，用盖子一盖，燃料与空气隔绝而熄灭。

建筑物失火，一般用水灭火，这是因为水是比较易于大量取得的灭火物，用水浇火可以降低可燃物的温度，同时水受热气化所产生的水蒸气又起到隔绝空气的作用。

油类起火不可用水浇，因为油燃烧所产生的热量很大，而其燃点又很低，所以很难使油温降低到其燃点以下，更重要的是因为水比油重，水不能覆盖在油面上使油隔绝空气，相反水把油溅开，增加了油与空气的接触机会而使火势扩大。

电器着火要先切断电源再灭火，因为水(一般都含有导电的杂质)和多数灭火物都是导电的，容易发生触电事故。

汽油和磷的燃点很低，很难用水扑灭，所以在战争时，对敌人投掷的凝固汽油弹、磷弹等所引起的爆炸燃烧，应当用沙

土、石棉布或浸湿了的棉被覆盖，以隔绝空气来扑灭。

对于小型的火灾可以用灭火器灭火。酸碱灭火器喷出的是水和二氧化碳。二氧化碳是灭火气体，它比空气重，可以覆盖在可燃物上以隔绝空气，所以能扑灭一般的火灾。泡沫式灭火器喷出的是带有泡沫的水和二氧化碳，因为泡沫比油轻，可以用来扑灭油类的起火。二氧化碳灭火器喷出的是低温的二氧化碳气体，一般用于电器设备、贵重仪器、化学物质和油类的灭火。除此以外，近年来还出现一些粉状灭火材料，它们被喷在燃着物上以后，可以产生浓度比较大的灭火气体。

毛主席教导我们：“武器是战争的重要因素，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”一切武器都要人掌握，为了保卫国家财产，发扬一不怕苦、二不怕死的无产阶级革命精神，采取科学的、合理的灭火措施，我们就能扑灭任何火灾。

三、氧气的用途

氧气在生产和日常生活中，有极为广泛的用途。

物质在氧气中的燃烧要比在空气中猛烈得多，产生的温度也高得多，这是因为空气中的氧气仅占五分之一，而其余部分不仅不参与燃烧，相反还要带走燃烧所产生的热量。

炼钢时，需要使生铁中的杂质经过氧化反应而除掉，如果用纯氧代替空气，不仅可以缩短炼钢的时间，而且还可以提高钢的质量（纯氧中杂质极少）。用纯氧炼钢是钢铁生产中一项重要的技术革新，近年来得到迅速发展。

电石气（乙炔）与氧气燃烧时可以产生高达 3000°C 的温度，常用于焊接和切割钢板。

用煤气和纯氧燃烧所产生的高温，可以用来吹制石英和

高级玻璃制品。

氧气还可以代替空气供病人、高空飞行员、登山运动员、潜水员等呼吸之用。

氧气的生产主要是通过把空气液化和蒸馏而取得的。为了贮存、运输和使用的方便，通常把氧气加压至 150 大气压，灌注在氧气瓶中，外壳涂以天蓝色作为标记。

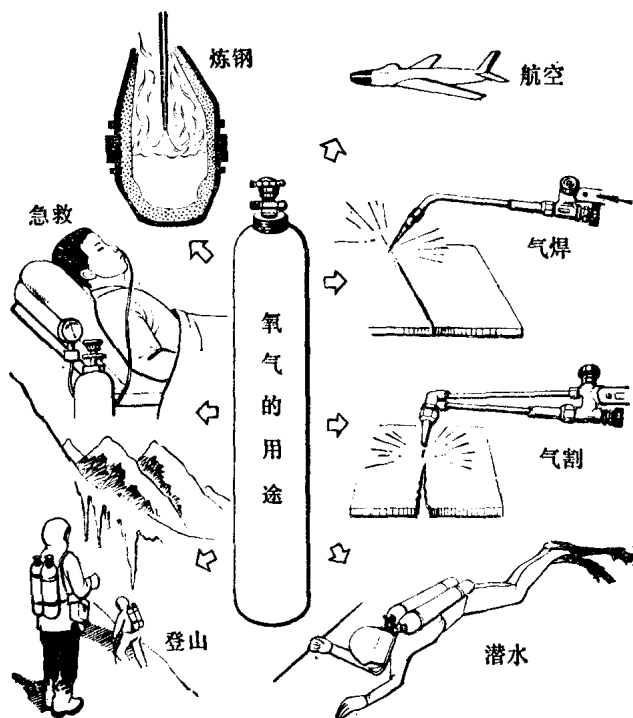


图 1-2 氧气的用途

习 题

1. 通过氧气的性质说明物质的物理性质与化学性质的区别。

2. 燃烧与氧化有何联系与区别? 物质的燃点由哪些因素决定?
3. 通过哪些途径可以做到燃料的合理燃烧?
4. 用燃烧的内因与外因来说明灭火的方法。
5. 氧气的用途和氧气的性质有何联系?

第三节 分子和原子

毛主席教导我们：“事物都是一分为二的。”物质从大的方面讲是无限的，从小的方面讲也是无限的。下面研究物质的可分性。

一、分 子

贫下中农用氨水施肥，很远的地方就可以嗅到氨的气味，这说明氨散发于空气中。氨的散发并没有改变氨的化学性质。糖溶于水是以肉眼看不见的微粒分散在水中，但糖仍能保持其原有的化学性质。

这些事实说明物质是可以分的，它可以分成十分微小的微粒，这种保持物质的化学性质的最小微粒叫作分子。分子不能用肉眼看见，它的重量和体积都非常小，例如水分子的重量是 $0.000,000,000,000,000,000,03(3 \times 10^{-23})$ 克，它的直径是 $0.000,000,028$ 厘米（即 2.8 \AA [音埃]， $1 \text{ \AA} = 10^{-8}$ 厘米）。分子虽然这么小，却是真实存在的。十九世纪的唯心主义、形而上学者认为分子并不是客观存在的，是不可认识的，分子只是人们为了说明物质而主观臆造的一个概念。近年来，由于科学技术的

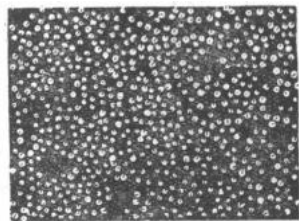


图 1-3 用电子显微镜拍摄的蛋白质分子的照片

发展,人们已经能够用电子显微镜来观察许多大分子。图1-3是用电子显微镜拍摄的蛋白质分子的照片。

物质是不断运动的,分子也是不断运动着的。氨扩散到空气中,糖溶解在水中,都说明分子是不断地运动着。固态物质的分子与分子间保持大致相对固定的位置,分子只是在一定的范围内振动着。液态物质的分子与分子间虽然也是靠近的,但并不保持相对固定的位置,而且互相碰撞作无规则的运动。与固态、液态相比,气态物质分子间的距离要大得多,同样互相碰撞作无规则的运动。

二、原 子

分子是物质保持其化学性质的最小微粒。这也就是说在保持其化学性质的前提下,物质不能再分了,但是物质在另一前提下可不可以再分呢?

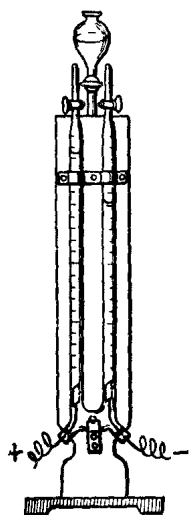
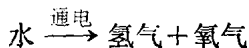


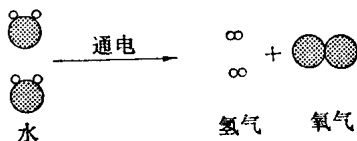
图1-4 水的电解

按照图1-4的装置,在电解器的玻璃管下端分别装有电极,水(加入少许导电物质如硫酸或氢氧化钠等)灌满了两个玻璃管,再把电极分别与直流电的正、负极接通,稍等片刻,便看到电极上出现气泡,气体聚集在两个玻璃管的上部,阴极(与电池负极相连的电极)产生的气体比阳极(与电池正极相连的电极)的多一倍。试验玻璃管中气体的性质,证明阳极产生的气体是氧气,阴极产生的气体是氢气,这个反应可以用下式表示:



这个实验说明水分子是可分的。在反应过程中，水分子分解成两种微粒，再由这两种微粒分别组合成氢气和氧气。这种微粒叫原子。

进一步的实验可以证明水分子是由两个氢原子和一个氧原子组成，每一个氢分子是由两个氢原子组成，每一个氧分子是由两个氧原子组成。如果用 \bigcirc 和 \bullet 分别代表氧原子和氢原子，上面的式子即可用如下示意图表示：



分子由原子组成，在分子中存在着原子间的吸引和排斥，分子是组成它的原子间吸引与排斥斗争的统一体，水分子在通电的条件下，使分子中吸引和排斥这一对矛盾激化起来，旧的统一体——水分子分裂为原子，然后再重新组合成新的统一体——氢分子和氧分子。

在化学变化中，分子发生了变化。旧的分子分裂了，新的分子形成了。在分子变化中，原子只是重新组合，并没有变成新的原子。原子是化学变化中的最小微粒。

习 题

1. 举例说明物质是可分的。
2. 分子与原子有什么区别？

第四节 原子的组成

原子是化学变化中的最小微粒。原子可不可以再分呢？这曾经是争论很多年的重大问题。

一、电子的发现

有关原子组成的研究，首先是在一八七九年通过阴极射线的实验发现了电子。如图 1-5 所示，阴极射线管是一根抽成真空的两端封有金属电极的玻璃管。实验时在电极上接通高压电，结果从阴极发射出一束看不见的射线——阴极射线。如果玻璃管壁上涂有荧光物质(主要成分是硫化锌一类的物质)，就可以看到这一束阴极射线的走向。在阴极射线经过的途中装上一个转轮，射线冲击了转轮，就使转轮旋转。如果在玻璃管外加上一个电场，射线就向正极偏移。这些事实说明阴极射线是由带负电荷的微粒所组成。经测定该微粒所带电荷是电量的最小单位，即 1.6×10^{-19} 库仑。它的质量为最轻的原子——氢原子的质量的 $1/1840$ 。这种微粒叫电子。阴极射

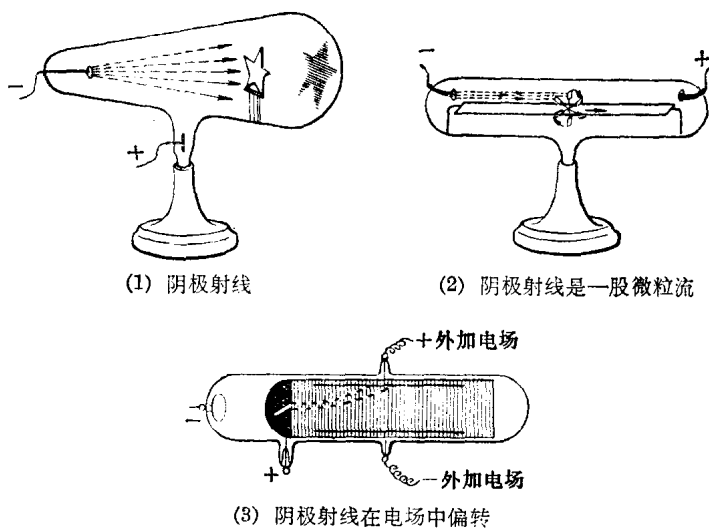


图 1-5 阴极射线

线管不论用哪一种金属作电极材料，都可以发射出电子。这就说明电子是原子的一种成分。

二、原子核

既然原子组成中有带负电的电子，而原子是电荷中性的，所以必定还有带正电的部分。这个带正电的部分是怎样的呢？

如图 1-6 所示，当一束高速的 α 质点（一种带两个正电荷，质量为电子的 7300 倍的微粒）穿过极薄的金属薄片时，在荧光屏上发现绝大多数的 α 质点没有改变方向，极少数的 α 质点有微小的偏转。只有个别的（大约 8000 至 10000 个质点中有一个） α 质点象碰上了坚硬的东西被弹了回来。这个实验说明了 α 质点穿过的金属原子的绝大部分空间分布着电子，而 α 质点的质量比电子大 7300 倍，当 α 质点接近电子时，只会把电子推开，它本身不会改变方向， α 质点只有遇到了质量和正电荷很集中的微粒才偏转方向或径直地被弹回来。所以，个别的 α 质点被弹回的实验事实说明了原子中有质量和正电荷都很集中的微粒，这个质量和正电荷很集中的微粒叫做原子核。

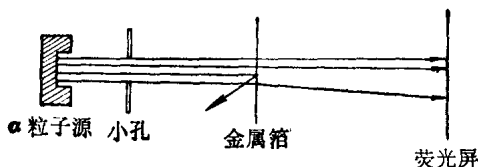


图 1-6 α 粒子散射实验

进一步的实验和计算证明了原子的直径大约 10^{-8} 厘米，而原子核的直径在 $10^{-10} \sim 10^{-12}$ 厘米以下（1 厘米的 1 万亿

分之一),也就是说原子核的直径为原子直径的几万分之一。这个比例相当于一个大礼堂里的一粒芝麻。原子核的体积虽然只占原子的极小一部分,但却几乎集中了原子的全部质量,原子核的质量约为核外电子总质量的几千倍。

原子核带正电荷,电子带负电荷,它们之间有静电引力。但电子并没有被吸进原子核中,这是因为电子以极高的速度绕核转动而产生了离心力。由此可见,在原子中,原子核与电子之间存在着吸引和排斥的一对矛盾。它们是对立的统一体。

三、原子核也是可分的

十九世纪末,人们发现某些物质如铀、镭、钍等能自发地放射出某些特殊看不见的射线。具有这种性质的物质叫放射性物质,放射性物质放出的射线有三种: α 射线、 β 射线和 γ 射线。这三种射线由于质量不同,所带的电荷也不同,它们在电场中就有不同的表现。如图1-7所示: α 射线向负极偏转曲率较小,说明它带正电,质量较大。 β 射线向正极偏转曲率较大,说明它带负电,质量较小。 γ 射线在电场中不偏转,说明它不带电荷。以放射性元素镭为例,镭原子在放射出 α 质点后变成氡(α 质点是带有二个正电荷的氦原子核,它最终成为氦)。

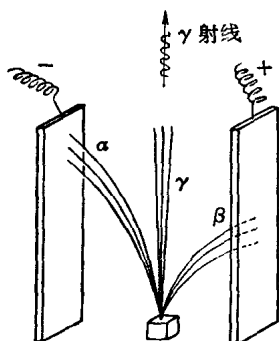
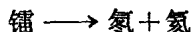


图1-7 放射性物质发射三种射线



这种变化虽然有新物质生成,但不属于化学变化,因为这种变化不是分子中原子的重新组合,而是

原子核发生了变化，这种变化称作核反应。

近年来核反应的研究和运用有了飞跃的发展，核反应放出大量能，这种能称作原子能。我们今天已能控制核反应用于发电和原子弹、氢弹爆炸，核反应在其他方面也有广泛的应用。

核反应的事实说明原子也是可分的。

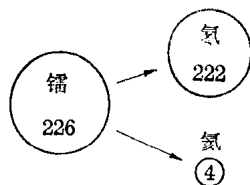


图 1-8 核反应示意图

四、原子的组成

人们研究了原子核分裂出的微粒，得知原子核的构造也是极复杂的，现在已经发现了二百多种比原子更小的微粒。根据它们质量的大小，大致可分成光子、轻子、介子、重子四类，这些微粒统称为“基本粒子”。它们都具有一定的质量、电荷、自转方向和平均寿命。它们在一定的条件下可以互相转化。组成原子的“基本粒子”是轻子类的电子和重子类的质子、中子。

因此，原子的组成可以粗略地概括如下：

原子	{	原子核	质子——带一个单位正电荷，一个单位质量。
			中子——中性不带电，一个单位质量。
		电子——带一个单位负电荷，一个单位质量的 1/1840。	

伟大领袖毛主席指出：“事物都是一分为二的。”这是一条普遍规律。任何否定矛盾的存在和斗争的观点都是错误的。“基本粒子”只是反映了人类对物质的微观结构的一个认识阶段。从一些最新的科学实验结果来看，它们很可能不属于物质无限可分的同一层次，既然它们可以转化，说明它们内部存在着矛盾和斗争。它们也是可分的，所以“基本粒子”并不基本。正如革命导师列宁早就指出：“电子和原子一样，也是

不可穷尽的”。

在指出物质无限可分性的同时，还应当指出物质在一定条件下它的可分性又是有限的。物质在物理变化中分割的极限就是分子，分子是保持物质的化学性质的最小微粒。超过了这个界限那就是化学变化。在化学变化中物质又分割成原子，原子是化学变化中的最小微粒，也就是化学变化中物质分割的极限，超过了这个界限那就是核反应。在核反应中，原子进一步分割成“基本粒子”。“基本粒子”在超过某个界限时又是可分的，如此等等。

物质在一定条件下分割的极限是物质在无限分割过程中的关节点。一个新的关节点并非旧的关节点的重复，而是包含着崭新的质的内容，是一个质的飞跃。例如物理变化、化学变化、核反应就反映了崭新的质。从一种质飞跃到另一种质。人们通过这些层出不穷的质的飞跃，把认识推进到一个新阶段。“客观现实世界的变化运动永远没有完结，人们在实践中对于真理的认识也就永远没有完结。”所以物质是无限可分的。人类对于物质世界的认识也是无限的。人类在对自然界的认识过程中必定是不断地有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

五、怎样表示原子的质量

物质是有质量的，所以原子也一定是有质量的。从原子的组成看，电子的质量很小，只有质子质量的 $1/1840$ ，因此，原子的质量近似地等于原子核的质量，即等于质子的质量再加上中子的质量。原子是这样的小，以致现在还无法直接称出一个原子的质量。不过人们可以通过质谱仪来测定不同原子的相对质量（指一种原子比另一种原子重多少倍）。质谱仪的

构造很复杂,但其基本原理还是比较简单的。在测定时,首先使要测定的原子带有一定的电荷,并以一定的速度通过恒定的磁场或电场,这时带电的原子受磁场或电场的影响,发生了偏转,其偏转的程度与微粒的质量成反比。用感光片记录下这一偏转,就可以计算出不同原子的质量之比。原子量就是表示不同原子的相对质量。国际上把一种碳原子的质量规定为12,其他原子的质量与它比较所得的数值就是这种原子的原子量。例如镁的原子量为这种碳原子的2.026倍,即镁的原子量是24.312;氢的原子量为这种碳原子的1/11.905,即氢的原子量是1.00797。

由于生产和科学研究的需要以及实验技术的发展,原子量的测定越来越精确,所以每隔若干年有关国际会议就发表一次新的更为精确的原子量。附表7-2所列的原子量是一九七一年发表的。

在一般化学计算中,用不着精确度这样高的原子量,表

表 1-3 某些常见元素的原子量表

元素名称	符号	原子量	元素名称	符号	原子量	元素名称	符号	原子量
氢	H	1.0	钾	K	39.1	铅	Pb	207.2
氧	O	16.0	钠	Na	23.0	锡	Sn	118.7
氮	N	14.0	钡	Ba	137.3	铜	Cu	63.6
氯	Cl	35.5	钙	Ca	40.1	汞	Hg	200.6
碳	C	12.0	镁	Mg	24.3	银	Ag	107.9
磷	P	31.0	铝	Al	27.0	金	Au	197.0
硫	S	32.1	锌	Zn	65.4			
硅	Si	28.1	铁	Fe	55.9			

1-3 是一个简要的原子量表, 它只有一位小数, 但对一般计算来讲已经够精确的了。

习 题

1. 怎样证明原子中含有电子? 怎样证明原子核是质量和电荷非常集中的微粒?
2. 试从自然科学的事实证明事物都是一分为二的。
3. 什么叫原子量? 它以什么作标准?

第五节 元素 同位素

一、物质的分类

(一) 纯物质与混和物

我们日常所接触的物质有纯物质和混和物之分。所谓纯物质就是物质中只含有一种分子, 而混和物则包含多种分子。“完全的纯是没有的, ……不纯是绝对的, 纯是相对的,” 我们通常所谓的纯物质与不纯物(混和物)是相对而言的, 它们之间并没有绝对的界限, 至于它们的相对界限只是根据生产和科学研究的需要而规定的。凡杂质的含量不足以使生产或科学研究过程发生有害的干扰就可以叫纯物质。确切地讲, 只能够说某物质的纯度有多高。物质的纯度由低到高, 可分成工业品、实验试剂、化学纯试剂、分析纯试剂、保证纯试剂、光谱纯试剂等若干等级。对每一种重要物质的不同纯度等级都规定了主要杂质的最高限量。有些高纯物规定杂质的含量用百万分之一(p. p. m.) 甚至十亿分之一(p. p. b.) 来计量。

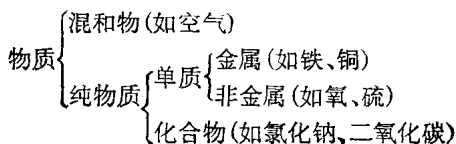
化学上为了研究上的方便, 首先是研究纯物质。因此, 掌

握了纯物质的性质(变化的规律),也就可以比较容易掌握不纯物的性质。化学上提到的各种物质,如不加指明,就是指的是纯物质。

(二)单质与化合物

物质的分子如果只含有一种原子,这种物质就叫作单质,例如氧气、氢气、铜、铁、铝、碳、硫等,如果物质的分子含有两种或多种原子,这种物质就叫作化合物,如氯化钠、二氧化碳等。氧化物也是一种化合物,它由两种原子组成,其中一种是氧,如二氧化碳、二氧化硫等。

综上所述,物质按其组成可分类如下:



二、元素和元素符号

氧分子中有氧原子,水分子中也有氧原子,二氧化碳分子中也有氧原子,不论氧原子存在于哪种物质的分子中,它们都是同种类的。我们把同种类的原子称作元素。

分子的种类目前已有几百万种,但组成物质的元素种类却不太多,到目前为止已发现 105 种(其中 12 种是人工合成的),常见的只有几十种。

根据元素的性质,元素可分为金属元素和非金属元素两大类。金属元素具有某种共同的化学性质,它们的物理性质一般地讲是电和热的良好导体,具有金属光泽和较好的可塑性(在一定温度下可以加压成型)。汉字中把金属元素的名称用金字作偏旁(汞除外)。非金属元素的性质与金属元素的性

质不同。汉字中把在常温是气态的非金属元素冠以气字头，如氢、氧等；液态的则用“氵”作偏旁，如溴；固态的则用石字作偏旁，如碳、硫等。

各种元素在自然界中的含量是不同的。图 1-9 表示出地壳中(包括水和大气)主要元素的百分含量。

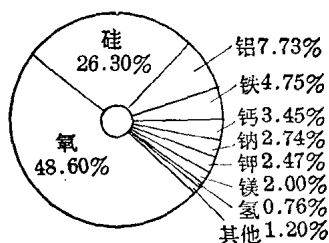


图 1-9 地壳中各种元素的含量

为了便于表达，各种元素都用一定的符号来表示，这种符号称作元素符号。

世界各国所用的元素符号是统一的，它用拉丁文名称第一个大写字母来表示。如遇几种元素名称的第一个字母相同时，则再加一个小写字母加以区别。如 O 代表氧元素，H 代表氢元素，N 代表氮元素，Na 代表钠元素，Ni 代表镍元素等。

元素符号表示一种元素，也表示一种元素的一个原子和它的原子量。例如 H 表示氢元素，也表示一个氢原子，它的原子量是 1.0。

三、同 位 素

原子核内的基本粒子有的是带正电荷的如质子，有的是电荷中性的如中子。整个原子核是带电荷的，因为是原子核所带的电荷，所以也称为核电荷。任何一种元素的原子的核电荷数与质子数是相同的(每一个质子带一个单位正电荷，中子不带电)；与核外电子数(每个电子带一个负电荷)也是相同的，整个原子是电荷中性的。例如氢原子的原子核带一个正电荷，核外也只有一个电子。碳原子的原子核带 6

个正电荷,核外也是6个电子。元素的化学性质主要是由核外电子决定的(在化学变化中,原子核没有发生变化,只是核外电子发生了转移或偏移),而核外电子数又是核电荷数决定的,所以元素的核电荷数便决定了元素的化学性质。所谓同种原子就是核电荷数相同的原子,至于原子的质量有多大,倒是不管的。以碳为例,有三种原子量不同的碳原子即原子量分别为12、13和14的三种。但它们的核电荷都是相同的,都是6,所以它们都是碳原子。至于它们的原子量各不相同的原因,则在于它们核内所包含中子数不同。我们将质子数相同(或核电荷数相同)而中子数不同的同种原子互称为同位素。这三种原子量不同的碳原子就相互称为碳的同位素。它们分别用 ${}_6\text{C}^{12}$ 、 ${}_6\text{C}^{13}$ 、 ${}_6\text{C}^{14}$ 表示,符号左下角的数值表示核电荷,符号右上角的数值表示该原子的原子量,几乎所有的元素都有同位素,只是有的多一些,有的少一些。目前知道的各种元素的同位素的总数有三百余种。同一元素的几种同位素在自然界的相对含量叫作丰度,例如 ${}_6\text{C}^{12}$ 、 ${}_6\text{C}^{13}$ 的丰度分别为98.9%、1.1%(${}_6\text{C}^{14}$ 是人造的)。元素的原子量是几种同位素的平均原子量。例如碳原子量是12.011就是 ${}_6\text{C}^{12}$ 和 ${}_6\text{C}^{13}$ 的平均原子量。

近年来同位素的应用发展很快,这方面的材料将在下册介绍。

习 题

1. 为什么说不是绝对的,纯是相对的?
2. 单质与化合物有何区别?
3. 元素与同位素的含意有何区别?
4. 元素符号包括哪些意义?

第六节 分子式 化合价

一、分子的组成

一种分子只含有一定种类和一定数量的原子，例如一个二氧化碳分子只含有一个碳原子和两个氧原子，一个一氧化碳分子只含有一个碳原子和一个氧原子。

怎样知道分子含有哪种元素和元素的原子个数？这需要通过实验来测定。人们利用各元素性质上的差别，通过它们在变化过程中所反映出来的现象来识别它们，并测出分子中各元素的相对含量。例如通过分析实验，测出二氧化碳分子中含有碳元素和氧元素，碳的含量为 27.27%，氧的含量为 72.73%，知道了分子中各元素的重量百分含量，就可以根据元素的原子量计算出分子中各元素的原子个数之比。碳的原子量是 12，氧的原子量是 16，把二氧化碳分子中碳与氧的重量比换算成原子个数的比，就要分别除以各自的原子量。在二氧化碳分子中：

$$\text{碳原子数}:\text{氧原子数}=\frac{27.27}{12}:\frac{72.73}{16}=2.27:4.54=1:2$$

这样我们就知道了在二氧化碳分子中，碳原子与氧原子的比是 1:2。但是仅仅知道原子个数之比是不够的，因为二氧化碳分子中碳原子与氧原子的数目可能是 1 与 2，也可能是 2 与 4，或 3 与 6 等等。如果二氧化碳分子中碳原子与氧原子数是 1 与 2，分子的质量就应该是： $1 \times 12 + 2 \times 16 = 44$ ，如果是 2 与 4 就应该是 88，如果是 3 与 6 就应该是 132。所以要知道一个分子中各元素究竟有几个原子，还得先知道它的分子量是多少。

二、分子量

分子也是有质量的。分子的质量虽比原子大，但仍旧太小，同样不能直接称出。和原子一样，表示分子质量的方法是用相对质量来表示的，它所用的标准和原子量也是一样的。所以，分子的相对质量即分子量就是分子中各种原子的原子量的总和。

分子量是测定出来的，例如可以用质谱仪或其他方法来测定。

知道了物质的分子量和组成，就可以知道该物质一个分子中各元素有多少原子。仍以二氧化碳为例，通过测定知道了它的分子量是44，根据前面的分析就可以确定它的分子中只有一个碳原子和两个氧原子。

三、分子式

我们既然知道了一个分子中各元素的原子个数，我们就可以用元素符号把分子的组成表示出来。分子式就是用元素符号表示分子组成的式子。

分子式有一个统一的写法，如果由金属与非金属组成的分子，先写金属元素，后写非金属元素，例如氯化钠写成 NaCl ；如果由非金属与氧、氯元素组成的分子，习惯上先写非金属元素，后写氧、氯，如一氧化碳写成 CO ；如果分子中某元素的原子数超过1，则用数字在该元素符号的右下角标出，如水分子含有两个氢原子与一个氧原子，就写成 H_2O ，同样，二氧化碳写成 CO_2 ，四氯化碳写成 CCl_4 ，五氧化二磷写成 P_2O_5 。

分子式表示了分子的组成，它具有如下的含义：

分子式具有的意义	以 CO_2 为例
1. 表明组成物质的各元素;	CO_2 由碳和氧两种元素组成。
2. 表明物质的一个分子;	代表一个 CO_2 分子。
3. 表示物质的一个分子中各元素的原子数;	CO_2 分子中含有一个碳原子和两个氧原子。
4. 表示物质的分子量;	CO_2 的分子量 $= 1 \times 12 + 2 \times 16 = 44$ 。
5. 表明组成物质各元素重量比;	CO_2 中 $\text{C}:\text{O} = 12:32 = 3:8$ $= 27.27\%:72.73\%$ 。

利用分子式可以反过来计算某一元素在分子中的百分含量,例如利用某种氮肥的分子式计算其含氮量。

[例 1] 试计算硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的含氮量。

解: 先计算硫酸铵的分子量:

$$2 \times (14 + 4) + 32 + 4 \times 16 = 132$$

其中氮的含量是: $2 \times 14 = 28$

所以硫酸铵的含氮量为:

$$\frac{28}{132} \times 100\% = 21.2\%$$

答: 硫酸铵的含氮量为 21.2%。

(作为化肥的硫酸铵含有少量杂质,其实际含氮量约 20.5~21%。)

[例 2] 氨水含氨 NH_3 20%, 求该化肥的含氮量。

解: 先计算氨分子的含氮量:

氨的分子量等于: $14 + 3 \times 1 = 17$, 其中氮占 14;

所以氨的含氮量为 $\frac{14}{17} \times 100\% = 82.4\%$

氨占氨水的 20%,

所以氨水的含氮量为 $82.4\% \times 20\% = 16.5\%$

答：该氨水的含氮量为 16.5% 。

我国不同地区所规定的氨水含氮量是不同的，有的氨水含氮量高达 20% 。

由于物质的分子式是根据物质的组成和分子量推算出的，所以，如果只知道物质的组成，不知道物质的分子量是写不出分子式的。这时我们只能写出表示其化学组成的化学式。以五氧化二磷为例，根据其化学组成（磷占 43.66% ，氧占 56.34% ）和原子量（磷为 31 ，氧为 16 ）可以计算出其分子中磷原子与氮原子之比为 $2:5$ 。

$$\frac{43.66}{31} : \frac{56.34}{16} = 1.41 : 3.52 = 2:5$$

由此可以写出它的化学式是 P_2O_5 。但是 P_2O_5 并不是五氧化二磷的分子式，因为现在还测不出固体五氧化二磷的分子量（已经测得五氧化二磷在气体状态时的分子量，其相应的分子式是 P_4O_{10} ）。

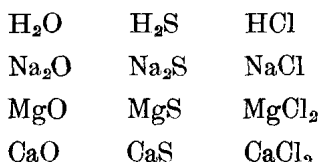
有些物质在不同状态下的分子量是不同的，与此相对应的分子式就有好几种。例如硫的分子式有 S_2 、 S_8 等几种。水的分子式有 H_2O 、 H_4O_2 、 H_6O_3 等几种。实际上许多物质（主要是固体物质）的分子量至今并未测出，或者虽已测出，但有几种分子量，在这些情况下，就用化学式代替分子式。例如 Fe 、 Cu 、 S 、 C 、 H_2O 、 $NaCl$ 、 MgO 、 P_2O_5 等都是化学式，通常就把它们当作分子式。

四、元素的化合价

（一）化合价

从我们已经学过的一些物质的分子式，可以知道化合物

的分子式中各元素的原子数目都有一定比例。在这些比例中我们能不能找出一些规律？我们选择一些分子式进行比较：



比较 H_2O 与 Na_2O 、 H_2S 与 Na_2S 、 HCl 与 $NaCl$ ，可见与同一种元素（例如氧、硫、氯）化合时，H 与 Na 的比价是相同的。即与同一种元素的一个原子相结合的 H 原子个数和 Na 原子个数是相同的。比较 MgO 与 CaO 、 MgS 与 CaS ，又可以看出 Mg 与 Ca 的比价也是相同的。再看第一、第二纵行，与同种元素（例如氧或者硫）的一个原子相结合的 H 原子个数与 Na 原子个数相同，Mg 原子个数与 Ca 原子个数相同。但 Mg、Ca 的比价比 H、Na 的大一倍，即一个 Mg 或一个 Ca 的比价相当于两个 H 或两个 Na。同样，从第一与第三纵行或第二与第三纵行比较，又可以看出 O 和 S 的比价比 Cl 大一倍。

为了归纳元素在化合物中的比价，化学上引入了化合价这一概念。H、Na 的比价最低，规定为 1 价。这样，Ca、Mg 就是 2 价。根据 Al_2O_3 、 CO_2 、 P_2O_5 等分子式，Al、C、P 分别是 3 价、4 价、5 价。同样，根据一系列的分子式，可以看出 Cl 是 1 价，S、O 是 2 价。习惯上，把单质的化合价当作零价。

（二）化合价的实质

毛主席教导我们：“认识有待于深化，认识的感性阶段有待于发展到理性阶段”。元素的化合价既然是有规律的，这就启示我们，它一定反映了更深刻的实质。化合价的实质究竟是什么？这个问题比较复杂，在这里先作一个粗浅的不太全面的介绍。

我们已经学过物质由分子组成，分子由原子组成。原子又大致包括两个部分——原子核与核外电子。一个原子在原子核与核外电子之间存在着既吸引（例如核与电子由于相反电荷而吸引）又排斥（例如电子绕核旋转而产生的离心力）的对立统一。而整个物质的分子之间、分子中原子之间同样也存在着这种既吸引又排斥的对立统一。在化学反应时不同物质的分子相互靠近，从而产生了新的吸引与排斥。这一新矛盾的出现，影响了原有的对立统一。这时分子中原子的核外电子有一部分向另一分子的原子转移或偏移。从而使旧分子中原有的吸引和排斥的对立统一破坏，使旧分子分裂，形成了新分子，建立了新分子中的新的吸引和排斥的对立统一。在一定的化学反应中，一种原子能够转移（或偏移）的电子数是一定的。同样，另一种原子能够接受的电子数也是一定的。以氯与钠反应生成氯化钠为例，一个钠原子只能转移出1个电子，一个氯原子也只能接受1个电子，所以氯化钠分子中氯与钠原子数之比是1:1。再以氯与镁反应生成氯化镁为例，一个镁原子总是要转移出2个电子，这样就需要有2个氯原子来接受这2个电子，所以氯化镁分子中氯与镁的原子数之比是2:1。从上面的例子中，可以看出化合价的实质就是元素的一个原子在一定的化学反应中所能转移出或接受电子的数目。钠能转移出一个电子，镁能转移出2个电子，所以钠的化合价是1价，镁是2价。氯只能接受1个电子，所以氯的化合价是1价。电子是带负电的，钠、镁失去电子后就变成带正电的微粒，氯获得电子后，就成为带负电的微粒。这种由于电子转移出或获得电子而成为带电的微粒叫离子。带正电的离子叫正离子，例如 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 Na^+ 就是带2个或1个正电荷的正离子。带负电的离子叫负离子，例如 Cl^- 、 $\text{S}^{=}$ 就是带

1个或2个负电荷的负离子。原子转移出电子成为正离子，其化合价是正价；原子获得电子成为负离子，其化合价是负价。

在一些化学变化中，有的原子不是把电子完全转移出或获得，而是电子发生了偏移，例如氢与氯的反应成氯化氢时，氢的电子不是完全转移到氯，而只是向氯偏移。至于为什么电子是偏移而不是转移？为什么一种原子在一定的条件下转移（或偏移）或获得电子的数目又是一定的？这些问题要在第七、八章中解决。化合价只是近似地反映了分子结构的某些方面。同时，化合价有一定的局限性，因为许多分子结构（例如络合物）是不能用化合价来说明的。

有些元素的原子在不同条件下转移（偏移）或获得电子数也不相同。例如碳与氧的反应，在一种条件下生成 CO_2 ，在另一条件下则生成 CO 。这样碳就有两种化合价+2和+4。下面列出一些常见元素的化合价。

表 1-4 某些常见元素的化合价

名称	符号	常见化合价	名称	符号	常见化合价
氢	H	+1	钾	K	+1
氧	O	-2	钠	Na	+1
氮	N	-3, +2, +4, +5	钙	Ca	+2
氯	Cl	-1, +1, +5, +7	镁	Mg	+2
碳	C	+2, +4	铝	Al	+3
硅	Si	+4	锌	Zn	+2
硫	S	-2, +4, +6	铁	Fe	+2, +3
磷	P	+3, +5	铜	Cu	+1, +2

(三) 运用化合价记忆和书写分子式

化合价是根据分子式归纳出来的，而分子式是反映物质组成的。由于物质无限多样，因此反映物质组成的分子式也很多，很难记忆，而元素的化合价远比物质的分子式容易记忆，所以常利用化合价帮助记忆和书写分子式。

任何化合物中，正化合价的总数一定等于负化合价的总数。这是因为一种元素的原子转移出的电子总数一定等于另一种元素的原子获得电子的总数。以氯化钙为例，钙的化合价是 +2，氯是 -1，运用上述原则，氯化钙的分子式应为 CaCl_2 。同样，铝的化合价是 +3，氧的化合价是 -2，这两种化合价绝对值的最小公倍数是 6，用化合价去除最小公倍数所得的商就是该元素的原子数，所以铝的原子数是 $\frac{6}{3}=2$ ，氧的原子数是 $\frac{6}{2}=3$ ，氧化铝的分子式应为 Al_2O_3 。

运用化合价记忆和书写分子式只是一种方法，而决不是根据。分子式的唯一根据是物质的化学组成及其分子量。

习 题

1. 分子式含有哪些意义？我们根据什么事实写分子式？
2. 分子量与原子量有何联系与区别？
3. 什么叫化学式？为什么许多物质都用化学式代替分子式？
4. 化合价的实质是什么？为什么分子式中正价元素的化合价与原子数的乘积等于负价元素的化合价与原子数的乘积？
5. 试运用元素的化合价写出下列物质的分子式：
硫化钠、氯化铝、氯化锌、氧化镁。

复 习 题

1. 试根据物质的性质识别或分离下列物质：

- (1) 识别酒精和水。
- (2) 识别氧气和二氧化碳。
- (3) 分离混有泥沙的食盐。
2. 如何理解燃点是物质在氧化过程中从量变到质变的转折点?
3. 为什么用嘴吹燃着的火柴会使它熄灭, 而用扇子扇煤球炉却越扇越旺?
4. 为什么锅炉加煤的时候烟囱冒黑烟? 怎样改善这种状况?
5. 怎样理解分子和原子是物质分割过程中不同质的关节点?
6. 书写下列元素的符号:
 氯、氢、碳、硫、铜、汞、铁。
7. 写出下列元素符号所代表的元素及其原子量:
 Na、K、Ca、Mg、Al、Zn、Pb。
8. 试运用分子式计算下列物质的分子量:
 硫酸(H_2SO_4)、生石灰(CaO)、碳酸钠(Na_2CO_3)。
9. 某铁矿石含 Fe_2O_3 80%, 试计算该铁矿的含铁量。
10. 钠的原子量为 23, 它的原子核内有 11 个质子。试问: 它的核外有多少个电子? 核内有多少个中子?

学习指导

一、目的要求

1. 从空气、氧气的性质认识世界是物质的, 物质是变化的。人的认识物质就是认识物质的运动形式, 并进而利用它为社会主义革命和建设服务。

2. 物质是无限可分的, 分子、原子是物质无限分割过程中的一个关节点。

3. 通过对空气、氧气的认识, 学习一些基本概念, 如分子、原子、原子的组成、元素、分子式、化合价等。

二、内容提要

1. 空气是人类进行生产活动的最重要的一种资源。空气各成分的识别和分离是利用各成分性质上的差别。掌握物质的性质是学习化学的关键。

2. 燃烧是灼热而发光的氧化反应。物质能否与氧发生氧化反应是燃烧的内因。可燃物与氧接触,温度达到燃点以上是燃烧的外因。消除了燃烧的任何一個必要条件就可以灭火。

3. 物质是由分子组成。原子是由基本粒子组成。基本粒子还可以再分。分子是物质保持其化学性质的最小微粒。原子是物质进行化学变化中的最小微粒。物质是无限可分的,但在一定条件下它的可分性又是有限的。分子、原子就是这种极限的关节点。

4. 元素是同种类原子的总称,所谓同种类原子就是含有相同核电荷数的原子。凡质子数相同、中子数不同的同种原子互相称为同位素。

5. 原子量是以一种碳原子质量为 12 作标准的相对质量。分子量是分子的相对质量。表示分子量的方法和标准与原子量相同。化学上用的原子量是各种同位素的平均原子量。

6. 一种分子只含有一定种类和一定数量的原子。根据分子中各元素的百分含量以及原子量和分子量可以推算出它的分子式。

7. 元素的化合价是根据分子式归纳出来的。作为一种方法可以运用元素的化合价记忆和书写分子式。

8. 化合价的实质是分子中的原子在化学变化中一部分核外电子转移(或偏移)到另一原子的数目。

第二章 水 氢气

水和空气一样在人类生活中起着非常重要的作用,除了日常生活需要大量的用水以外,工业、农业及交通运输方面也都需要用水。

通过对于水及其组成之一——氢气的性质的研究,可以进一步认识并利用水和氢气,同时掌握有关化学的一些基本概念。

第一节 水

天然水在地球上的总量估计有 2×10^{18} 吨。它分布得非常广,地球表面的 70% 以上覆盖着水,地球内部还包含着大量的水,一切生物体中也含有大量的水,如动物体中水分约占 70%,新鲜植物体含水量更多,如蔬菜约 80~90% 都是水。

一、水的组成和分子式

我们天天与水接触,究竟水是什么元素组成的?是单质还是化合物?它的分子式是什么?让我们复习一下第一章第三节用电流分解水的实验,通过这个实验我们已经认识到:

1. 用电流能够使水分解(叫做电解);
2. 水分解后生成的物质是氢气和氧气,也就是说水是由氢元素和氧元素组成的;

3. 水分解后生成的氢气体积是氧气体积的两倍。

根据气体的密度可以把体积换算成重量，已知氢气的密度是 0.0899 克/升，氧气的密度是 1.429 克/升。因此，电解水得到的氢气与氧气的重量比是：

$$\frac{\text{氢气重量}}{\text{氧气重量}} = \frac{2 \times 0.0889}{1 \times 1.429} = \frac{1}{7.94}$$

再由其他实验，例如从高温下水蒸气密度的测定求得水的分子量是 18.02。我们可以应用第一章学到的方法来求出水的分子式，即水分子中：

$$\begin{aligned} \frac{\text{氢原子数}}{\text{氧原子数}} &= \frac{\text{氢元素重量} / \text{氢原子量}}{\text{氧元素重量} / \text{氧原子量}} = \frac{\text{氢元素重量}}{\text{氧元素重量}} \\ &\times \frac{\text{氧原子量}}{\text{氢原子量}} = \frac{1}{7.94} \times \frac{15.999}{1.008} = \frac{2}{1} \end{aligned}$$

则水的化学式为 H_2O 。

设水的分子式是 $(\text{H}_2\text{O})_x$ ，已知蒸气状态的水的分子量是 18.02，即 $(2 \times 1.008 + 15.999) \times x = 18.02$

$$x = 1$$

所以蒸气状态的水分子式为 H_2O ，液态水中除了大量的 H_2O 外，还有 H_4O_2 和 H_6O_3 。

二、天然水的净化

天然水包括大气水、地面水、地下水等，大气水如云雾，地面水如江、河、湖、海之水，地下水如井水、泉水等。大气水、地面水和地下水是可以互相转化的，例如地面水可以受热气化上升到大气中成为大气水，大气水也可以冷凝成为雨、雪落到地面成为地面水及地下水，而地下水也可以泉水方式喷出地面成为地面水等。

(一)各种天然水所含杂质的情况

由于水能溶解许多物质,因此天然水都不是纯水,或多或少带有杂质。雨水和雪水是比较纯粹的天然水,其主要杂质是溶解的空气和二氧化碳气体。地面水有淡水和咸水之分,淡水含的矿物质约70~900毫克/升,有的淡水还有各种悬浮物质,如泥沙、水生生物及其残渣等。地下水一般是不含有大颗粒悬浮物的清水,因为土壤是去除水中一切悬浮物的良好过滤器,但是水通过土壤层时,溶解了土壤中的矿物质如钙、镁、钠的化合物等,因此含有较多的矿物质(一般按土质不同在100~5000毫克/升之间)。由于天然水中含有各种杂质,在使用时就要按照不同的水源水质以及人们对于水质的要求,采用各种方法进行净化处理。

(二)如何得到生活饮用水

生活饮用水要求水清而无毒,当水源是河水、塘水时,水质都是很浑浊,对于水里的泥沙等悬浮状态的杂质可以用凝聚沉淀的方法除去,如家庭里常用加明矾的办法。明矾的分子式是 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$,它和水发生作用后所生成的氢氧化铝 $[Al(OH)_3]$ 是一种胶粘性的絮状物质,这种物质能把水里的泥沙等悬浮小颗粒粘在自己的表面上,结成比较重的团粒而沉到水底,从而使上面的水澄清。明矾的用量和水源的混浊程度有关,加得太少达不到澄清的效果,太多则既浪费药品又使食用水中带有异味,最好通过试验来决定合适的用量。由于实际上起净化作用的只是明矾分子中的硫酸铝 $[Al_2(SO_4)_3]$,而硫酸钾(K_2SO_4)并未利用(硫酸钾是一种工业原料,也可作肥料),所以在城市里大量地处理生活用水时都用硫酸铝代替明矾作沉淀剂。此外,也可以用三氯化铁或硫酸亚铁(后者同时要加氯气),因为它们可与水作用生成氢

氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ ，其胶粘性类似于氢氧化铝。

天然水加了明矾后，应搅拌使作用完全，然后静置澄清一段时间，上层的清水就可以直接取用，在大量处理生活用水时也可以将上层的水通过某种多孔物质象砂、木炭、碎石层构成的过滤层，这样就可以把残剩的悬浮物都截留下来而得到很清的水。

但用上述的方法还不能去除溶解在水里的矿物质和细菌等微生物，饮用时须把水烧开将细菌煮死，也可以用漂白粉或漂粉精^①来进行消毒处理，一般每担水(100斤)中加漂粉精1克，搅拌后过30分钟才可取用。由于各地水源不同，水质不一，消毒剂用量也可以由少至多地作些试验，只要在消毒后的水中能嗅到有一点刺鼻的氯气味就可以了。

在城市供应的自来水是清除了天然水中的悬浮杂质和微生物后得到的。一般要经过凝聚沉降、澄清、过滤和消毒(通常是用氯气溶入水中生成的氯水杀菌)等步骤。其生产过程如图2-1所示。

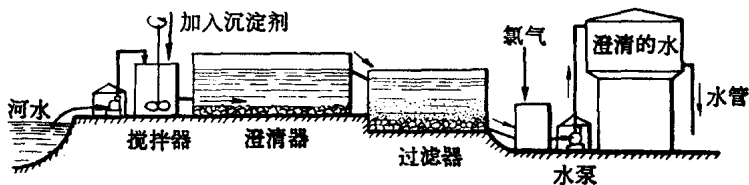


图 2-1 河水净化过程

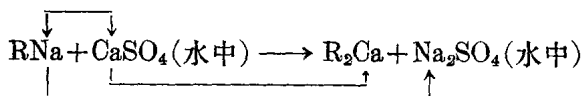
(三) 如何得到工业上锅炉用水

工业锅炉的用水要求不含或少含矿物质。因为含有较多

① 漂白粉或漂粉精的主要组成是次氯酸钙 $[\text{Ca}(\text{ClO})_2]$ ，它溶于水，与氯气溶于水一样，能生成次氯酸 (HClO) ，具有很强的氧化能力，能把细菌杀死。

量矿物质(主要是钙和镁化合物)的水^①,在煮沸时,其中的碳酸氢钙 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 和碳酸氢镁 $[\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2]$ 就会分解生成碳酸钙 (CaCO_3) 和氢氧化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$ 沉淀,它们与硫酸钙等一起附着在加热管及锅炉壁上,形成水垢(我们在开水壶里常能看到这种水垢),使锅炉传热不均匀,这样不仅要消耗燃料,降低锅炉产汽量,而且容易造成锅炉的局部过热以至使锅炉爆炸,因此就要求把“硬水”软化,即除去水中的钙、镁等杂质。目前,一般锅炉用的软水是采用离子交换法^②处理硬水而得到的。例如用钠型磺化煤^③做阳离子交换剂,当硬水通过磺化煤层时磺化煤分子中的钠离子可以和硬水中的钙离子和镁离子发生如下相互交换的反应:

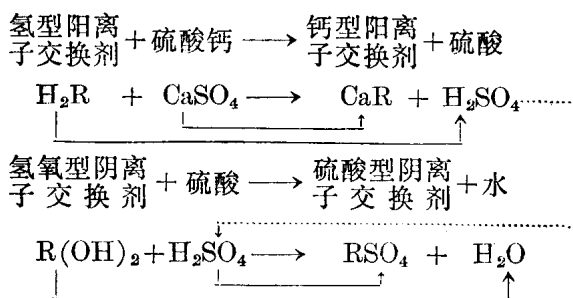
钠型磺化煤 + 硫酸钙 \longrightarrow 钙型磺化煤 + 硫酸钠



因此,当硬水通过装有磺化煤的软化器后,水中的钙、镁离子被交换成为钠离子,即硬水被转化为软水,而钠离子的化合物溶解度比较大,不会形成水垢。

- ① 溶有较多的钙、镁矿物质(主要是碳酸氢钙、碳酸氢镁、硫酸钙和硫酸镁)的水叫硬水,含极少量或几乎不含钙、镁矿物质的水叫软水。一般天然水中除雨水外都是硬水,其中以地下水的硬度最大。水的硬度通常用一种规定的标准来衡量,以相当于1升水中含有CaO 10毫克称为1度,而水的硬度在8度以下称为软水,8度以上属于硬水。
- ② 离子交换法指某些难溶的固体物质在从溶液内吸收某些阳离子或阴离子的同时,它本身也放出带同种电荷的其他离子于溶液中,这样便使该难溶物质中的离子与溶液中某些带电符号相同的离子进行交换,从而达到除去溶液中某些离子的目的。这种能交换阳离子的难溶固体物质叫阳离子交换剂,反之叫阴离子交换剂。
- ③ 钠型磺化煤是由烟煤经发烟硫酸或浓硫酸处理后,再洗涤、中和、干燥而得的产品。工业上简单地用RNa来代表钠型磺化煤。

另一种办法可用氢型阳离子交换剂(H_2R)和氢氧型阴离子交换剂 $R(OH)_2$ 把水相继进行处理, 其化学反应原理类似于磺化煤所起的作用, 是以氢离子(H^+)、氢氧离子(OH^-)与天然水中杂质的阳离子、阴离子交换, 二次交换的结果使 H^+ 与 OH^- 结合为水 H_2O , 从而达到除去杂质的目的。这样处理过的水叫去离子水。仍以杂质 $CaSO_4$ 为例:



去离子水除供作锅炉给水外, 还可代替蒸馏水用于化学分析以及高纯物质生产的工业中。

(四) 蒸馏水

医药用水要求把水中的杂质都除去。我们可用蒸馏的方法把水煮沸, 将蒸出的水蒸气收集起来, 使它冷凝成液态水, 这种水很纯净, 叫做蒸馏水, 可以用于医药上。

水的净化方法是多种多样的, 上面仅仅介绍了其中的一部分, 近年来发展了用电渗析法、反渗透法淡化咸水、海水和预处理锅炉用水, 以及从工业废水中回收有用物质, 变废为宝……等。

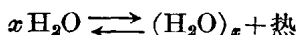
三、水的物理性质

纯净的水是无色、无味、无臭的透明液体, 不易导电, 在一

个大气压下水的凝固点(冰点)是 0°C , 沸点是 100°C 。水的比热^①较一般液体高。一般液体的密度是随着温度降低而增大的, 水的密度却在 4°C 时出现最大值, 等于1克/毫升。和绝大多数物质凝固时的情形不同, 水凝固时体积增大, 密度减小, 冰的密度只有0.92克/毫升。

(一) 水的密度在 4°C 时出现最大值的原因

人们通过科学实验测知, 液态水和固态水的分子量大于18.02, 并证明液态水中除含有 H_2O 分子外, 还含有较复杂的分子 $(\text{H}_2\text{O})_x$, $x=2, 3, 4, \dots$, 简单的水分子与复杂的水分子间存在着下列平衡关系:



这种由简单分子结合成比较复杂的分子, 而物质的化学性质不发生改变的现象叫做分子的缔合。水分子的缔合程度随着温度而改变。在沸点时, 蒸气中只有少数的二分子体 $[(\text{H}_2\text{O})_2]$, 在平常液态水中存在着二分子体或三分子体 $[(\text{H}_2\text{O})_3]$ 如图2-2(图中标有正负符号表示水分子为极性分子)。而在冰点时, 全部水分子结合成为一个巨大的缔合分子——冰, 如图2-3。

从图2-2可见水的二分子体中分子靠拢最紧, 三分子体中结构比较疏松。而图2-3中表示冰的结构有较大的空隙, 故其密度较小。在冰熔化成水时, 这种有空隙的结构遭到破坏。水分子在液态中排列得较紧密, 但在 0°C 时, 因其中含有较多量的三分子体, 故结构仍较疏松, 密度仍较小, 而当加热到 4°C 时, 大部分 $(\text{H}_2\text{O})_3$ 转化为 $(\text{H}_2\text{O})_2$, 此时水分子排列最

① 比热就是1克物质当温度升高(或降低) 1°C 所吸收(或放出)的热量的卡数(卡是热量的单位)。水的比热是1, 即1克水温度升高(或降低) 1°C 需要吸收(或放出)1卡热量。

为紧密,故其密度最大,达到1克/毫升。进一步加热时,简单分子 H_2O 开始占优势,它愈来愈多,且分子的热运动增强,扩大了分子间距离,使水体积增大,密度又减小。因此,在 4°C 时水的密度为最大。

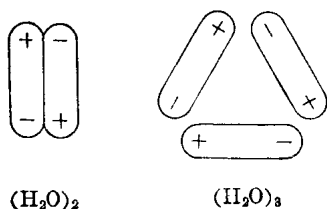


图 2-2 水分子示意图

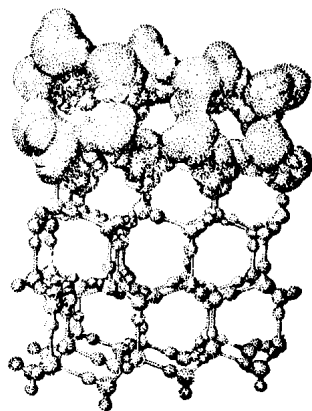


图 2-3 冰的结构

(二) 水的比热较大的原因

正由于水中存在缔合分子,在加热时缔合分子要分解成简单分子,而拆开缔合分子要消耗一定的能量,因此使水升高 1°C 所需的热量较不生成缔合分子的液体所需热量高,这也就是水的比热比一般液体大的原因。水的这种性质对调节气温起着巨大的作用,例如在沿海一带,白天虽然受到太阳的照射,但因水的比热特别大,以及水的气化吸热,在海水温度升高时,要吸收大量的热,因此气温不会升得太高,而到了晚上,海水温度降低,又放出大量的热,使气温不致降得太低。工业生产上就是利用水的比热大这一性质而大量采用它作为冷却剂。

(三) 水蒸气的性质

湿的衣服可以慢慢地变干,就是因为水从液态转化成水蒸气而离开衣服进入空间的缘故。雨过天晴,地面上的

水很快就干了。如果我们留心观察的话，可以发现在敞口的容器中，所有的液体都会或快或慢逃逸以致干涸；但是，如果把容器盖起来就不会干涸。这并不是说在密闭容器中的水就不会转化成蒸气，实际上其中水面上有一部分动能较高的水分子从面上逸出，飞入容器的空间而成为蒸气，这个过程称蒸发；而另一方面这些飞入容器空间的蒸气分子仍然在不断运动，或彼此碰撞或碰到器壁，其中有一部分碰撞液面或为液面水分子吸引又变为液体，这个蒸气变为液体的过程称为凝聚。

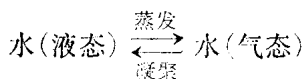


图 2-4 描绘了在密闭容器中水分子的蒸发与凝聚的运动。显然，在空间的蒸气分子越多，即蒸气的浓度越大时，凝聚速度就

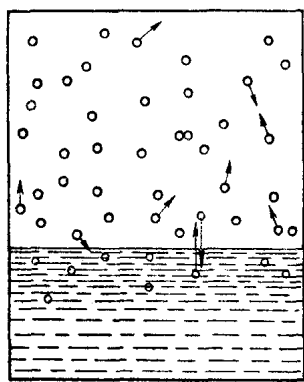


图 2-4 水的蒸发与凝聚示意图

越快。因此，将水放在一个密闭的容器中，最初，蒸发的速度比凝聚的大，随后当空间蒸气分子逐渐增加，蒸气浓度提高时，凝聚的速度便也逐渐增大。在一定温度下，单位面积水的蒸发速度是恒定的。所以经过一定时间后，凝聚的速度就会等于蒸发的速度，这时液面上的蒸气浓度不再改变。我们称这时的水和它的蒸气处在平衡状态，就是蒸发和凝聚

这一对矛盾达到暂时的相对的统一。这里必须指出，平衡时蒸发和凝聚两个过程仍然在继续进行，只是这两个相反过程的速度相等而已，所以说平衡状态并不意味着物质运动的停止，应该理解到平衡是动态的平衡。

一定温度条件下，达到平衡时的蒸气压称为该温度时水的饱和蒸气压，或简称为水的蒸气压。一定温度时，水的蒸气压一定；不同温度时，水的蒸气压不同，即当温度升高，水的蒸气压也增大。表 2-1 列出了不同温度条件下的水蒸气压数据。

表 2-1 水的蒸气压和温度的关系

温度 (°C)	压力 (毫米汞柱)	温度 (°C)	压力 (毫米汞柱)	温度 (°C)	压力 (毫米汞柱)
0	4.6	50	92.5	100	760.00
10	9.2	60	149.4	120	1520
20	17.5	70	233.7	140	2348
30	31.8	80	355.1	180	7775
40	55.3	90	525.8	374	165467

[注] 毫米汞柱是一种压力单位，760 毫米汞柱等于 1 个大气压。

根据表 2-1，在坐标纸上以温度为横坐标，蒸气压为纵坐标进行标绘，例如在横坐标为 0 处面上，取纵坐标为 4.6 点一小点；横坐标为 10 处面上，取纵坐标为 9.2 也点一小点等，如此标绘出各相应温度（横坐标）下的压力（纵坐标）点，最后将各点连接成一条光滑的曲线，此曲线称为水的蒸气压曲线（见图 2-5）。此曲线图用来表示温度和蒸气压之间的变化关系，可以从中查出上表未列出的数据。例如当锅炉的蒸气压是 10 个大气压（7600 毫米汞柱）时，可以从图查到它

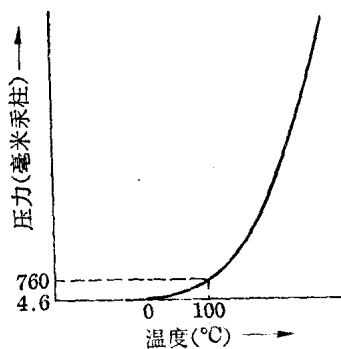


图 2-5 水的蒸气压与温度的关系

的温度是 179°C 。又如我们要获得高温的水蒸气时,可以从曲线上找到它的相应压力,然后根据这个压力选用高压炉锅炉。

(四) 水的沸点和凝固点(冰点)

我们都有煮开水的经验,当水煮沸时,锅中的水大量翻泡泡,这就是因为此时水的蒸气压等于外界的大气压,我们把水的蒸气压等于外界大气压时所表现的现象称为沸腾,而此时水的温度就是所谓的沸点。但是,外界大气压这个外因一般不是一个固定的数值。例如在山区由于大气比较薄,其大气压就较海面上的气压低;再如晴天和阴天的大气压也不一样,晴天空气中含水蒸气较少,因水蒸气比空气轻,所以晴天气压比阴雨天高。空气中湿度高时,空气的密度小导致气压低,相反,湿度低时气压高。由图 2-5 已知温度与蒸气压的关系。所以水的沸腾温度随着外界条件的不同而有所变化。这种沸腾现象的规律也适用于其他物质。即某物质的沸点为其液态的平衡蒸气压等于外界大气压时的温度。为了便于相互比较,我们把外界压力等于 1 个大气压(即 760 毫米汞柱)时某液体的沸腾温度称为该液体的沸点。因此沸点就是某液体的蒸气压等于 1 大气压时的温度。从表 2-1 或图 2-5 上可找到水的沸点是 100°C 。

在 1 大气压下将水冷却到 0°C , 并继续冷却下去,水就凝固成冰。如果把冰加热,冰就溶化成水。但如果在冰未溶化完就停止加热也不冷却,则水和冰共存,这时冰溶化为水和水凝固成冰这一相反过程的速度相等,即达成平衡。我们把水和冰达到平衡共存时的温度 0°C 称为水的凝固点(或熔点),习惯上又叫做冰点。这一特性对于其他物质也适用,即某物质的凝固点(或熔点)就是在一定外压(通常是常压)下,物质的液

态和固态达到平衡时的温度。外界压力对凝固点也有影响，下面是不同外压下水的凝固点(冰点)。

压力(大气压)	1	590	1090	1500	1910
凝固点(°C)	0.0	-5.0	-10.0	-15.0	-20.0

由此可见，外压对水的凝固点影响不大，约每增加1大气压，凝固点仅下降 0.01°C ，其原因是冰的体积与同量水的体积相差不大。

固体冰的水分子也能直接汽化成蒸气，在一定温度下达成平衡而具有一定蒸气压，下面是不同温度时冰的蒸气压。

温 度 (°C)	0	-2	-4	-6	-8	-10	-20
蒸气压 (毫米汞柱)	4.6	3.9	3.3	2.8	2.3	1.9	0.8

与图2-5比较， 0°C 时水的蒸气压与 0°C 时冰的蒸气压相等，其他物质也有类似的规律。所以，凝固点又是该物质液、固两态的平衡蒸气压相等时的温度。

其他固态物质与冰一样，也能或多或少地蒸发，因而也具有或大或小的蒸气压，但在一般情况下，固体的蒸气压都很小。

四、水的重要化学性质

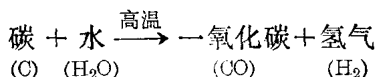
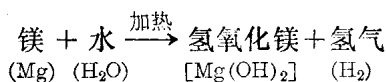
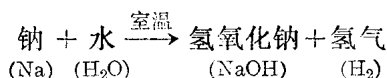
(一) 水的热稳定性

已经知道电流可将水分解成氢气和氧气。但是，如果将水加热，它表现得很稳定，即使加热到接近 1000°C ，也只有极小一部分(0.0008%)分解为氢气和氧气，根据水的这一特性，

工业上常用锅炉把水加热成高温、高压的水蒸气来传送热能。

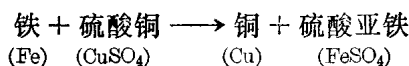
(二) 水与某些金属、非金属反应

某些化学性质比较活泼的金属如钠和钙在常温下就能使水分解而放出氢气。另外, 还有些金属和非金属如铁、镁、锌、碳等, 则需要在加热的条件下才与水发生明显的化学反应。上述水与金属及非金属的反应如下:



注意分析上述反应, 可以发现反应物都是一种单质(如钠)和一种化合物(水), 而生成物是一种新的单质(氢气)和一种新的化合物(氢氧化钠)。一种单质和一种化合物相互作用生成了一种新单质和新化合物的反应称为置换反应。

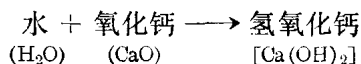
例如把铁屑放在胆矾(硫酸铜)的溶液中, 可以使铜析出:



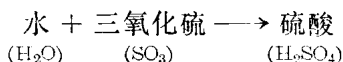
其中反应物是单质铁和化合物硫酸铜, 反应后产生了新单质铜和新化合物硫酸亚铁。

(三) 水能与某些氧化物反应

水还能和某些氧化物发生反应。例如, 水与氧化钙(俗称生石灰)反应生成氢氧化钙(俗称熟石灰), 它广泛应用于建筑业上。

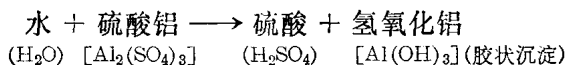


再如水能与三氧化硫反应生成硫酸，在化工生产上就是利用这一性质制取硫酸的。



(四)水能与某些其他化合物反应

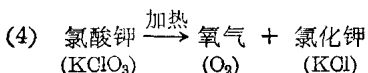
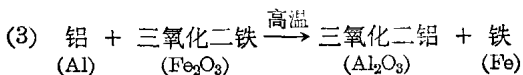
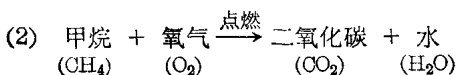
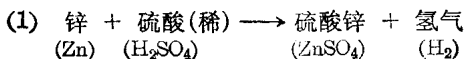
水也可使某些化合物分解而发生所谓水解作用，用硫酸铝净水就是利用这一性质。



由于水有能跟许多物质起化学反应的性质，因此在化工生产中，水也具有广泛的用途。

习 题

1. 为什么说貌似洁净的河水、井水都不是纯净的水？净化水有哪些方法？
2. 在我国北方，当气温降到摄氏零度以下后，会发现室外盛水的水缸发生冻裂现象，试用水的物理性质说明水缸冻裂的原因。
3. 水有那些重要的化学性质？
4. 什么叫置换反应？下述反应中那些是置换反应？



第二节 氢 气

氢气的用途很广,它大量用来与空气中的氮气制成氮肥,为农业提供重要的化肥。

氢元素在自然界里的含量比氧要少得多,但它的分布却很广。游离态的氢气因很轻,在接近地球表面的大气里是很少的,但含氢的化合物在自然界里非常多,例如水、石油、天然气、煤及生物体中都含有氢元素。

一、氢气的制取

在实验室中常用锌和稀硫酸(或盐酸)反应制取氢气,其反应如下:

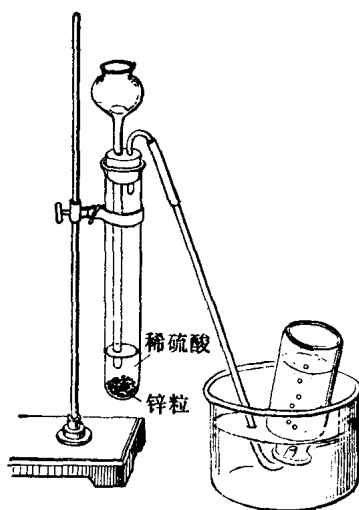
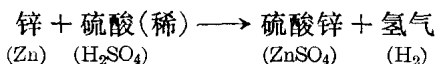


图 2-6 制取氢气的实验室装置

图 2-6 是制取氢气的实验室装置,在大试管里放入锌粒(可以用废干电池的外壳)以后,把装置连接好。向长颈漏斗里加入稀硫酸(长颈漏斗管必须插在液面以下,以防氢气经漏斗管逸出),锌粒和稀硫酸发生作用,很快就有氢气从锌粒表面放出。由于氢气难溶于水,产生的氢气用排水集气法收集(如图 2-6 所示,在集气瓶中预先盛满水)。

由于氢气比空气轻，所以氢气也可以采用容器口向下的排空气取气法收集，如图 2-7 中的 (2)。对于比空气重的气体集气时，容器口应当向上，即如图 2-7 中的 (1)。一般对于易溶解于水或易和水发生化学反应的气体，多采用排空气集气法收集。

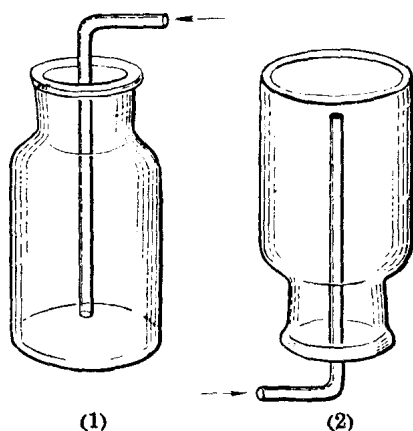


图 2-7 排空气集气法

工业上制取氢气的方法有几种，通常用电解水或电解食盐水溶液制取纯度较高的氢气。还可以用水蒸气通过赤热的焦炭层，按上一节所讲到的反应制得氢气，这就是小化肥厂中的制氢方法，也是制取煤气的方法之一。除此之外，氢气还可以从天然气、石油裂化气中制得。随着我国石油化工的迅速发展，它将成为氢气的重要来源。

二、氢气的性质和用途

(一) 氢气的物理性质

氢气和氧气一样，在通常情况下是无色、无味、无臭的气体。在 0°C 和 1 大气压下，每升氢气重 0.0899 克，相当于同

一状况下空气重量的 $1/14.4$ ，在所有气体中氢气最轻，因此得名，和被用于填充探空气球。

在加大压力和降低温度的条件下，氢气可以变成无色的液体，其沸点是 -252.8°C 。

氢气难溶于水，在 20°C 和 1 大气压下 1 升水中只能溶解 18 毫升氢气，但是某些金属（镍、铂、钯）却能溶解很多的氢气。例如 1 体积的钯能溶解 900 体积的氢气，利用钯的这一种性质，可以制备极纯的氢气。

(二) 氢气的主要化学性质

在常温下，氢气的化学性质是不活泼的，但在点燃或加热条件下能和很多物质起反应。

1. 氢气与氧气的点燃反应：如果我们把氢气发生器产生的氢气用一根具有尖嘴的管子通出来，然后把一根烧着的火柴

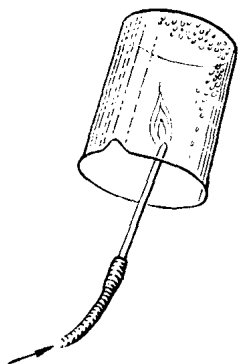
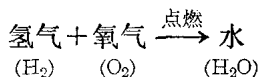


图 2-8 氢气在空气中的燃烧

移近管口，可以看到氢气会在空气里安静地燃烧，发出淡蓝色的火焰。我们把这个冷而干燥的玻璃杯罩在火焰上，过一会儿可以看到玻璃杯壁上出现雾状物，随后又变成许多小水珠。由此可知，氢气在空气里燃烧时，和空气中的氧气化合成水蒸气，水蒸气遇到冷的玻璃杯便凝聚在它的壁上。



这里要强调指出的是，在任何时候，点燃氢气都必须先确知它是纯净的，因为如果氢气里混有空气（或氧气），在点燃时有可能发生猛烈的爆炸，造成伤害事故。我们在集气瓶里收集约 $1/3$ 体积氧气和 $2/3$ 的体积的氢

气(就是体积比为 2:1 的氢氧混和气体),用玻璃片盖好瓶口充分混和,这时瓶内的氢气和氧气并不发生反应,因为氢气只有在点燃的条件下才能和氧气发生化合反应。用湿布^①包裹集气瓶,移开玻璃片,将瓶口迅速移近酒精灯的火焰(如图 2-9),立刻可以听到一种强烈的爆鸣声。如果我们把氢气和空气混和移近火焰也会产生这种爆鸣声。

为什么纯净的氢气能够在空气(或氧气)里安静地燃烧,而点燃氢气和氧气(或空气)的混和气体时却会发生爆鸣呢?这是因为(如图 2-8)在导管口点燃纯净的氢气时,虽然导管口的氢气与周围的氧气有接触,但燃烧只在导管口进行,因此不会有任何危险发生,而在混和气体里,全部氢气都和氧气



图 2-9 氢氧混和气的爆炸

密切接触着,点燃时,一瞬间容器里大量氢气和氧气同时迅速化合生成水蒸气并放出大量的热,生成的水蒸气受热便急剧膨胀起来,从容器口猛烈冲出而发出爆鸣声。通常人们把 2 体积氢和 1 体积氧的混和气体称做爆鸣气。实际上,氢气和氧气的混合气只要其中氢气体积在 4~74.2% 范围内^②,在遇到火种时都会发生爆炸式的反应。所以在使用氢气时应该特别注意安全。在工厂中,凡是使用氢气和氢气的储气柜附近必

① 用湿布包裹集气瓶是为了防止玻璃瓶可能破裂。

② 凡可燃气体和空气混合时都可能形成爆炸性的气体。但是,混合气体能否发生爆炸都有一个浓度范围,例如,在氢气与氧气的混合气中氢气含量在 4~74.2%,而氢气和空气的混合气中氢气含量在 9.5~65% 之内,都有发生爆炸的可能,浓度低于或高过这一范围,都不会发生爆炸。这个浓度范围称为氢气的爆炸极限。不同可燃气体的爆炸极限都不相同。

须严禁烟火。在点燃氢气之前应首先检查氢气的纯度。检查氢气纯度的简单方法就是用排空气集气法把氢气收集在一个小试管里，把试管口朝下，移近火焰点燃，如果发生尖锐的爆鸣声，说明这种氢气不纯，如果听到轻轻地响一声，甚至不发声，则说明该氢气中不混有氧气。这种方法叫爆鸣法。

利用氢氧吹管(使氢气在充足的氧气里燃烧的一种装置)可以得到温度很高(达 3000°C)的氢氧焰，它可以用来焊接、切割钢板和熔制石英制品等。

2. 氢气与金属氧化物反应(氧化还原反应): 氢气不但能和氧气反应, 而且还能和某些金属氧化物反应, 夺取其中的氧。下述的实验可以说明这一性质。

把黑色氧化铜粉末置放在干燥的试管底部, 然后将试管套在氢气发生器的导管上, 如图 2-10 所示。为安全起见, 在加热试管之前, 先让氢气通入片刻, 将原来试管中的空气赶

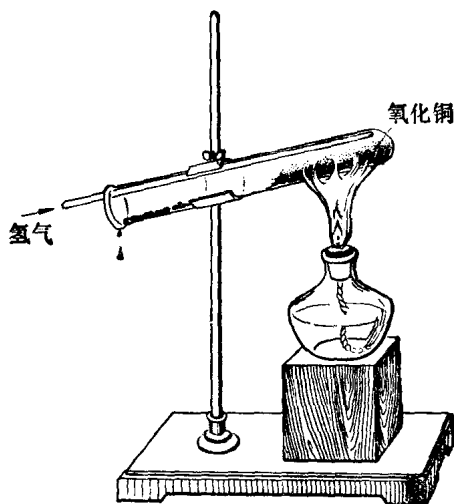
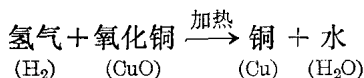


图 2-10 氢气与氧化铜的反应

走，然后点燃酒精灯灼热试管里的氧化铜粉末。这时氢气在热的氧化铜表面通过，不久可以看到表面上一部分的黑色氧化铜变成红棕色有金属光泽的铜，同时在试管口有水珠生成。实验结束时，应先停止加热，然后切断氢气流。

这一实验事实说明在试管内进行了下述反应：

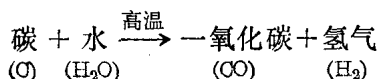
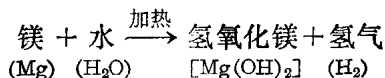


单质氢气与化合物氧化铜反应生成另一单质铜和另一化合物水。显然，这个反应是置换反应。

上述化学反应里的氧化铜可以认作是由铜和氧化合而生成的。而氢气把氧化铜里的氧夺取出来，使它重新变成单质的铜，同时氢气和夺取出来的氧化合成水，象这种含氧化合物里的氧被夺取的反应叫做还原反应。前面已学过，凡是物质与氧所起的反应是氧化反应。所以，实际上这一反应既包括氧化铜被还原为铜的还原反应，又包括了氢气被氧化为水的氧化反应。

氧化铜的还原是氢气夺走了它分子里的氧，并与氧化合成水的结果，也就是氢气被氧化的结果。由此可以看出，在这个反应里，氧化铜被还原的过程和氢气被氧化的过程是同时发生的和互为条件的，即没有氧化铜的还原就不会有氢气的氧化；没有氢气的氧化，也就不会有氧化铜的还原。

我们再分析一些已学过的化学反应例子：



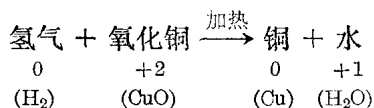
同样,在上述反应里水分子中的氧被夺走而还原成氢气的同时,镁或碳被氧化成为氧化镁及一氧化碳。

因此,可以得到这样的结论,即氧化和还原这二个相反的过程是在一个反应中一起发生的。我们把一种物质被氧化,同时另一种物质被还原的反应叫氧化还原反应。

在氧化还原反应里,被还原的物质(即分子里的氧被夺走的物质)称做氧化剂,如上述反应中的氧化铜;被氧化的物质(即夺得氧的物质)称做还原剂,如上述反应中的氢气。

综上所述,在氧化还原反应中,显然和所有事物发展过程的矛盾对立统一一样,氧化反应和还原反应必然同时发生,氧化剂和还原剂必然共同存在,它们彼此互相对立,但又互为存在的前提,双方共处于一个统一体中。

若我们进一步分析氢气还原氧化铜的反应,看一下反应物和生成物中各元素的化合价,可发现其中氢元素和铜元素的化合价发生了变化:

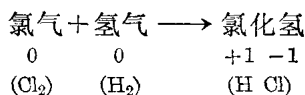
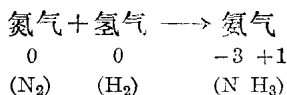


即氢元素经过氧化反应,它的化合价由低升高(0价 \rightarrow +1价);而铜元素经过还原反应,它的化合价是由高降低(+2价 \rightarrow 0价)。

由此可见,氧化反应是元素化合价升高的反应,而还原反应是元素化合价降低的反应。化合价降低的物质是氧化剂,化合价升高的物质是还原剂。氢气是最重要的还原剂之一。

因此,我们可以用反应前后元素化合价有无变化来判断某一反应是否是氧化还原反应和判断哪一种物质是还原剂或氧化剂。例如,化肥厂中合成氨反应和盐酸生产中合成氯化

氢的反应:



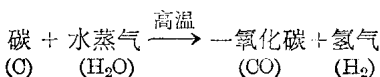
虽然在反应物质中没有氧元素,但反应前后元素的化合价发生了变化,所以它们都是氧化还原反应。其中在反应后氢元素的化合价是升高的,所以氢气是还原剂,而氮元素及氯元素的化合价是降低的,所以氮气和氯气分别是二个反应中的氧化剂。

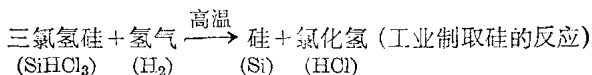
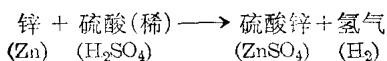
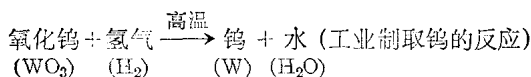
氧化还原反应是很普遍的,例如金属的冶炼、燃料的燃烧等都是氧化还原反应。所以氧化还原反应是一类很重要的反应。

氢气是一种重要的化工原料,大量用于合成盐酸、合成氨以及有机合成工业中。此外,利用氢气的还原性可以提取电子工业中的重要高纯材料硅、锗和国防工业、电光源工业中的钨、钼等。

习 题

1. 爆鸣气和水蒸气有什么不同?
2. 氢气有哪些重要用途?
3. 为什么说氧化反应和还原反应总是同时发生的? 什么叫氧化剂? 什么叫还原剂?
4. 分别指出下列反应中哪一种物质被氧化? 哪一种物质被还原? 并写出化合价的变化:





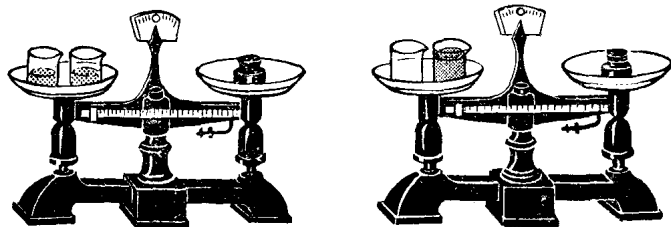
第三节 化学方程式

前面的章节在讨论化学反应时，只注意分析哪些物质参加了反应，反应后生成了哪些新物质，亦即只注意化学反应中质的变化。本节将讨论关于参与化学反应各物质之间量的关系。

一、在化学反应中物质是不生不灭的

一些物质经过化学反应生成了另外一些新物质，它们之间在反应时量的关系是怎样的呢？要解决这个问题就要确定在化学反应的前后物质的重量有没有增加或减少？让我们先动手做一些简单的实验。取二个烧杯，其中各盛石灰水溶液(无色)和硫酸铜溶液(天蓝色)放在天平盘的一个称盘上，在天平的另一个称盘上放砝码，使两边平衡(即称它们的重量之和)，如图 2-11(1)所示。然后将石灰水倒入盛有硫酸铜溶液的烧杯中去，可以看到有浅蓝色沉淀(氢氧化铜)生成；再把这两个烧杯一起放回原来那个天平盘上去称其总重量，可以发现天平的两边仍是平衡的，如图 2-11(2)所示，即和原先的重量相等，这说明在这个反应中反应前物质(氢氧化钙和硫酸铜)的总重量和反应后生成的新物质(氢氧化铜和硫酸

钙)的总重量相等。另取二个烧杯,各盛氨水和硫酸铜溶液,用上法称其重量,然后把二种溶液混合,溶液立刻转成深蓝色,说明已发生化学反应,我们再称这二个烧杯,可以看到它的重量仍是不变。



(1) 反应前两杯溶液的总重量和砝码平衡

(2) 反应后物质总重量仍和原砝码平衡

图 2-11 化学反应前后物质重量关系的简单实验

在电解水的实验中,同样可以测得电解前的水重量等于电解后剩余的水及生成的氢气和氧气的总重量,也就是电解时分解掉的水重量等于生成的氢气和氧气的重量之和。

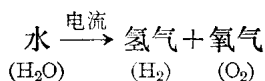
大量的实验事实都说明了:在化学反应里,参加反应的各种物质的总重量总是等于反应后生成的各种物质的总重量。我们在第一章中就学习到的化学反应,实际上是参与反应的物质分子中原子间的化分和化合的过程。反应前后各元素的原子总数保持不变,而各元素原子量一定,因此反应前后物质的总重量当然也必定相等。就是说:一种物质可以转变为另一种物质,但物质是不生不灭的。

二、化学方程式及其书写方法

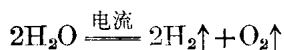
(一)化学方程式是化学反应的客观事实的反映

前面谈到过的许多化学反应都可以用一个式子来表达。

例如电解水的反应用下式表示:



用文字来表达化学反应非常繁琐,而且这种式子只表明了参加反应的物质和反应后生成的物质,它们之间量的关系无法表达出来,如果用分子式来表达化学反应的事实,就能反映出反应中“质”和“量”这两个方面的变化。例如电解水的反应可以写成:



这个式子不仅反映出反应物和生成物是什么,同时也可以看出反应式左边各元素的原子个数等于反应式右边各元素的原子个数,也就是符合反应前后物质总重量不变的原则。所以它能表达出参与反应各物质之间的质与量的变化关系。这种用分子式来表示化学反应的式子叫做化学方程式。

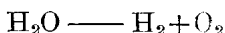
化学方程式是学习化学必须掌握的一个重要的工具,我们不仅要学会正确书写化学反应的化学方程式,还必须学会应用化学方程式进行有关的计算。

(二) 必须正确书写化学方程式

化学方程式是记述客观存在的化学反应事实,因此在书写某一化学反应的化学方程式之前,首先必须确切知道它所表示的化学反应是客观存在的,并确切知道在这一化学反应里反应物和生成物各是什么?反应发生的条件是什么?反应时有什么现象发生等等。这就是要以实验事实为依据,绝不能凭主观唯心的猜测,随便乱写。其次,化学方程式里应该把反应前后物质的重量关系表示出来,也就是必须符合反应前后物质总重量不变的原则。

下面用水的电解为例子，说明书写化学方程式的大致步骤：

(1) 根据化学反应事实，将反应物的分子式写在左边，生成物的分子式写在右边，如果反应物(或生成物)不是一种，就用“+”号将反应物(或生成物)的分子式连结起来。在反应物和生成物之间划一短线“—”，如下式：



(2) 在每一个分子式前面配上适当的系数。因为根据化学反应前后物质总重量不变的原则，对每种元素来说，反应前后原子个数是不变的，而每种物质的分子式是不能任意改变的。在这种情况下，只能在分子式前面配上适当的系数，使各种元素的原子数目在式子的两边都相等。这叫做化学方程式的配平。

上式右边的氧气分子里含有两个氧原子，而式子左边的水分子里只有一个氧原子，所以必须要有两个水分子才能分解出两个氧原子。因此，要在水的分子式前配上系数2。

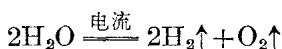
这样，虽然式子左右两边氧原子数目是相等了，但氢原子数目不相等，因两个水分子里共含有4个氢原子，而右边只有2个氢原子，所以在式子右边氢气分子式前面也应该配上系数2。这样，式子左右两边氢、氧元素的原子数目都已相等了，即方程式已配平，可以把中间的直线改成等号，即得：



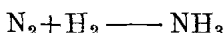
(3) 某些反应只在特定条件下才能发生，这时要在等号上注明反应发生的条件。例如水分解的条件是通以电流，则电解水的反应式应写成：



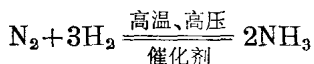
此外，如果反应物是液体、固体而反应产物中有气体产生时，我们用符号“↑”写在气态生成物分子式的右边来表示；在溶液中进行反应时，如果反应产物是难溶的沉淀，我们用符号“↓”写在难溶生成物分子式的右边来表示。因此，用来表示上述水的电解反应的完整的化学方程式是：



化学方程式的配平有时比较困难，必须采用一定的步骤，逐步进行平衡，但在开始学化学时，我们接触到的化学反应大都比较简单，它们的化学方程式一般只须采用视察法就能加以配平。例如小化肥厂中进行的主要化学反应是氢气和氮气化合生成氨，该反应要求在高温、高压和有催化剂^①存在的条件下进行，我们首先列出第一步的式子：



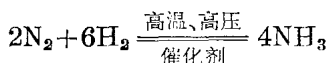
观察该式子两边氮原子和氢原子数目都不等，因生成物氨分子中只有一个氮原子，而反应物氮分子中有2个氮原子，故先在生成物氨分子式前配上系数“2”，使氮原子数相等，而生成2分子氨需要消耗6个氢原子，故在反应物氢气分子式前配上系数“3”，这样式子左右两边就配平了，然后将“——”写成“——”并加上反应条件：“高温、高压、催化剂”，于是得到氮、氢合成氨的化学方程式的完整写法如下：



在这个反应中，氨虽然是气体，但反应物也是气体，所以在氨分子式后面不用“↑”。

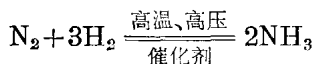
① 催化剂——能改变其他物质化学反应速度，而本身的化学性质及重量在反应前后并不改变的物质（详见第五章）。

在配平化学方程式时，分子式前面的系数应保持最简单的数目关系，例如上例不应写成如下形式：



(三) 化学方程式在化工生产实践中的重要作用

化学方程式表明了有关反应的重要事实。根据方程式不仅能知道反应物和生成物，还能知道它们之间的分子个数的比例关系和重量的比例关系。例如，在上面的合成氨的反应中：



反应物氮和氢与生成物氨之间的分子个数比是1:3:2,重量比是 $14 \times 2 : 3 \times 1 \times 2 : 2 \times (14 + 1 \times 3) = 28 : 6 : 34$

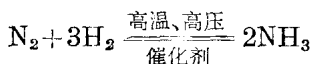
“理论的基础是实践，又反过来为实践服务。”在化工生产和科学实验中就是根据化学方程式所表示的质和量的关系去指导实践的。应用化学方程式，可以从理论上根据已知原料的量计算出产品的量，或根据产品的需要量计算出原料的用量，便于有计划地组织生产，做到胸中有数，有利于贯彻厉行节约、反对浪费这样一个勤俭建国的方针。

三、根据化学方程式计算的实例

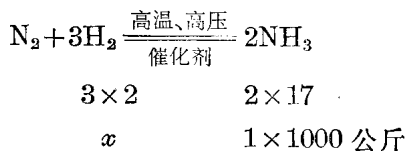
(一) 原料和产品都是纯净物的计算

[例1] 化肥厂制氮肥时一般均需首先将氮、氢合成氨，试计算每合成1吨氨时需用氢气多少公斤？

解：(1) 写出由氮、氢合成氨的化学方程式



(2) 根据原子量表计算出有关反应物和生成物的分子量,并将它们分别写在相应的分子式下面(分子式前有系数的须用系数乘分子量的乘积)。然后在这些数字下面再写上题目中告诉我们的条件,并假设未知的量为 x 。



(3) 根据原料的量与产品的量成正比例的关系列出比例式:

$$\begin{aligned} 3 \times 2 : x &= 2 \times 17 : 1000 \\ x &= \frac{3 \times 2 \times 1000}{2 \times 17} = 176.5 \text{ 公斤} \end{aligned}$$

答: 每合成 1 吨氨需要用去氢气 176.5 公斤。

应该指出,在处理某些简单的化学反应中,可以不一定根据化学方程式按上述步骤逐步运算,而可直接按照参加反应的物质间的转换关系来计算。例如,上例中原料 H_2 必然全部转移入成品 NH_3 中,所以可以直接按氢元素在 NH_3 分子中所占重量比例来算出原料 H_2 的耗用量 x :

$$\begin{aligned} x &= 1000 \text{ 公斤} \times \frac{3 \times \text{H 原子量}}{\text{NH}_3 \text{ 分子量}} \\ &= 1000 \text{ 公斤} \times \frac{3}{17} = 176.5 \text{ 公斤} \end{aligned}$$

此结果与前面的根据化学方程式计算的结果相同,而运算过程则可大为简化。

但此简化的计算方法不适用于较复杂的化学反应。例如,用水溶解二氧化氮制取硝酸的反应中:



反应物 NO_2 中的 N 并非全部转入生成物 HNO_3 中, 而是分别分配于二种生成物中, 这时就必须根据化学方程式来进行计算了。

(二) 原料和产品不纯时的计算

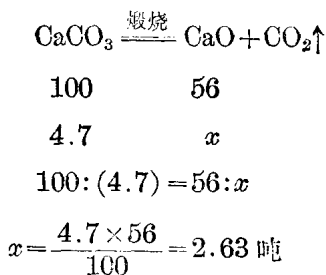
化学方程式所反映的物质之间的量的关系是纯物质之间的量的关系。但在实际生产中, 原料或产品往往都是不纯的混和物, 因此, 必须把不纯物质换算成纯物质。

[例 2] 工业生产上煅烧石灰石(含 CaCO_3) 来制造生石灰(CaO) 同时生成二氧化碳, 问煅烧含 CaCO_3 94% 的石灰石 5 吨, 能得到氧化钙多少吨?

解: (1) 石灰石是不纯物质, 其中所含纯的碳酸钙 CaCO_3 为 94%, 即每吨石灰石中含有 $1 \times 94\% = 0.94$ 吨 CaCO_3 。

则原料中纯 CaCO_3 量 $= 5 \times 0.94 = 4.7$ 吨

(2) 设能制得氧化钙 x 吨。



答: 煅烧含碳酸钙 94% 的石灰石 5 吨能制得氧化钙 2.63 吨。

由上例可见不纯物质与纯物质重量的换算关系如下:

$$W(\text{纯物质的重量}) = W'(\text{不纯物质的重量}) \times C\%$$

式中 C 为不纯物质(混和物)中所含纯物质的重量百分含量。

最后必须注意的是：根据化学方程式计算出的数量是理论计算值。在实际生产中，由于各种原因如反应进行得不完全，发生了某些副反应，或物料运送过程有漏失……等等，使实际产量总是小于按化学方程式计算出来的理论产量，实际产量占理论产量的百分率称为产品得率，即：

$$\text{产品得率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

同时，实际耗用原料量总是大于按化学方程式计算的理论耗用原料量，理论耗用原料量占实际耗用原料量的百分率称为原料利用率，即：

$$\text{原料利用率} = \frac{\text{理论耗用原料量}}{\text{实际耗用原料量}} \times 100\%$$

由于上述二公式均可反映出生产中的问题和生产工艺的合理程度，所以，在化工生产中常常需要检验这二个指标，以便进一步改进生产。

[例 3] 如果[例 2]中的石灰厂实际制得的生石灰是 2.53 吨，求产品得率。

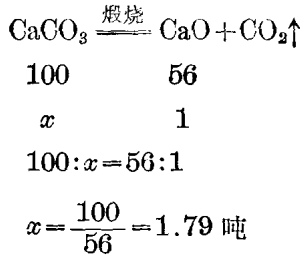
解：由[例 2]的答案已知理论产量是 2.63 吨，现在实际产量是 2.53 吨，则：

$$\begin{aligned} \text{产品得率} &= \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\% = \frac{2.53}{2.63} \times 100\% \\ &= 96.2\% \end{aligned}$$

答：产品得率是 96.2%。

[例 4] 用含碳酸钙 94% 的石灰石生产 1 吨氧化钙，理论上需用石灰石多少吨？在实际生产中，由于某些损耗，每生产 1 吨氧化钙用去 1.98 吨石灰石，求原料利用率。

解：设每生产 1 吨氧化钙需用纯的碳酸钙 x 吨。



由它折算成不纯的原料即理论上需用石灰石的量:

$$\frac{x}{94\%} = \frac{1.79}{94\%} = 1.9 \text{ 吨}$$

所以,

$$\begin{aligned}
 \text{原料利用率} &= \frac{\text{理论耗用原料量}}{\text{实际耗用原料量}} \times 100\% \\
 &= \frac{1.9}{1.98} = 96\%
 \end{aligned}$$

答: 原料利用率等于 96%。

在实际生产中, 参与化学反应的原料往往不只一种, 一般有两种以上。由于种种原因, 例如各种原料价格悬殊, 或某些特殊要求, 生产中常常不是按照理论反应量来配料, 而是使其中的一种(或几种)大于理论配量, 即保持一定的过量(一般使价廉的或易于处理的原料过量), 以使另一种原料得到充分利用。当然, 过量太多会导致浪费。适宜的过量值可以通过综合各方面的因素从实践中总结出来。

因此, 从已知原料量计算产量时, 首先必须分析一下哪一种原料是过量的。在确定了某过量原料适宜的过量值之后, 可以根据它来计算过量原料的实际消耗量, 而产量应按照完全反应掉的原料来计算。

例如工业上用氢气在氯气中燃烧, 生成氯化氢溶解于水,

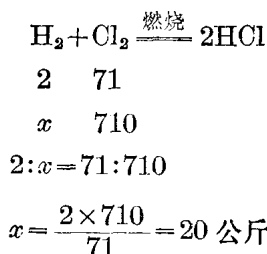
制得盐酸, 由于氯气易溶于水, 而氢气是基本上不溶于水, 所以用过量的氢气来确保氯气反应完全, 使生成的氯化氢气体不混杂氯气, 溶解于水后即可得到较纯盐酸。

[例 5] 合成盐酸工厂的工人师傅由实践总结出在生产氯化氢时应控制氢气过量 10%, 以确保氯气反应完全。问若通入 710 公斤氯气时, 应控制氢气量是多少?

解: 已知应控制氢气过量 10%, 也就是实际通入量要比理论需要量多 10%。设理论上应通入的氢气量为 x 公斤, 则实际通入量是:

$$x \times (1 + \text{过量}\%) = x \times (1 + 10\%)$$

1. 先计算理论配量 x



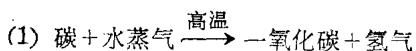
2. 实际上控制过量 10%, 故应通入量:

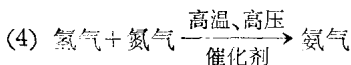
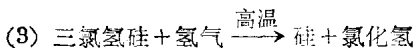
$$x \times (1 + 10\%) = 20 \times 1.1 = 22 \text{ 公斤}$$

答: 应控制通入的氢气量是 22 公斤。

习 题

1. 什么叫化学方程式? 怎样写化学方程式? 写出下列反应的完整化学方程式。





2. 写出氢气在氧气中燃烧的化学方程式, 若使 2 克氢气完全燃烧需要多少克氧气? 又能生成多少克水?
3. 电光源工业需要的金属钨是用氢气还原氧化钨 (WO_3) 制得的, 问用 174 公斤 WO_3 , 最多可制出多少公斤钨? 如果产品得率是 97.5%, 求实际产量是多少?
4. 某公社响应毛主席“五七”指示的伟大号召, 建立了石灰厂, 大力生产石灰支援国家建设, 若要烧出氧化钙 840 吨/日, 问至少需要含 CaCO_3 95% 的石灰石多少吨/日? 实际上平均每天烧掉 1720 吨, 求原料利用率?

第四节 克原子、克分子、气体克分子 体积、气体方程式

一、克原子、克分子、阿佛加德罗常数

参与化学反应的各物质之间是按一定的分子个数比相互反应的, 用化学方程式可以明确地表达出反应物分子个数的比例关系。但是在生产实践中, 人们还需要知道反应物的重量关系, 以决定称取多少重量的原料和计算可能获得的产品重量。由于各种元素的原子量都不一样, 各种物质的分子量也不一样。因此, 相同分子数的不同物质的重量显然是不相等的, 就好比 1000 粒蚕豆比 1000 粒芝麻重得多。那么, 物质的重量和分子(或原子)个数之间存在什么联系呢? 为了适应化学生产和科学实验的需要, 化学工作者在实践中找到了一种既表示物质重量又表示物质的分子(或原子)个数的特殊量度单位, 这就是克原子和克分子。

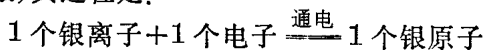
(一)克原子和阿佛加德罗常数

如果我们要称取原子数目相同的氢气(H_2)和氧气(O_2),决不能称取相同质量的 H_2 和 O_2 ,例如称取1克 H_2 和1克 O_2 ,那是达不到目的的。因为,由原子量表可得氢原子量和氧原子量之比是1:16^①,即1个氢原子的质量是1个氧原子质量的1/16,所以1克氢气中的氢原子数就应该是1克氧气中的氧原子数的16倍,显然只有16克氧气里所含的氧原子数才能跟1克氢气里所含的氢原子数相等。

同理,硫的原子量与氢的原子量之比是32:1,每个硫原子的质量是氢原子质量的32倍,所以要称取跟1克氢气里所含的原子数相等的硫时必须称取32克。

如果把每一种元素都如上述推算一下,就会得出共同的结论:相同数目的各种元素的原子总质量不一样,原子的质量愈轻,也就是原子量愈小时,同一数目的原子的总质量愈小。因为氢的原子量等于1,氧的原子量是16,硫的原子量是32,银的原子量是113.9,假如1克氢气中含有 N 个氢原子时,那么, N 个氧原子的质量应该是16克, N 个硫原子的质量应是32克, N 个银原子的质量应为113.9克。换句话说,1克氢、16克氧、32克硫和113.9克银中所含的原子数目都相同。

在1克(精确说应是1.008克)氢气里有多少个氢原子呢?或是在113.87克银里有多少个银原子呢?这个具体数字(N)可以用如下方法测定:类似于电解水的实验装置,将两电极插入含有银离子的溶液,并接通直流电后,可以在阴极上析出金属银,其过程是:



^① 精确值应为1.00797:15.9994,为便于讨论而用近似值,后面相同。

经测定获悉，为了在阴极得到 113.87 克银，必须通过的电量是 96500 库仑。现在已知每个电子的电荷是 1.602×10^{-19} 库仑，即每通过 1.602×10^{-19} 库仑电时能在阴极上得到一个银原子。假设通过 96500 库仑电时，将得到的银原子为 N 个，可列出下式：

$$N:96500 = 1:1.602 \times 10^{-19}$$

$$N = \frac{96500}{1.602 \times 10^{-19}} = 6.023 \times 10^{23}$$

就是说 113.87 克银里含有 6.023×10^{23} 个原子。

对于这个数值 N ，化学工作者还进行过十多种方法的研究测定，其结果皆相同，这个数字在自然科学上称为阿佛加德罗常数，用符号 N 表示。

化学上把 6.023×10^{23} ① 个原子的集体叫做克原子。 1 克原子 ② 的任何元素都含有相同数目的，即 6.023×10^{23} 个原子。所以只要知道有多少个这样的原子集体也就是克原子的数目，就可以知道其中含有的原子个数。

由于各种元素的原子量不同，所以相同克原子数的任何元素，它们的总质量并不相同。例如，1 克原子的氢是 1 克，1 克原子的硫是 32 克等。

1 克原子任何元素的总质量叫做克原子量。 克原子量在数值上等于元素的原子量而以克为单位来表示。

克原子是一种特殊的量度单位。某元素的 1 克原子既表

① 该数值相当于一九七一年十月第十四届国际权度大会通过的国际单位制中增加的第七个基本单位，即物质的数量单位，摩尔 (mol)。摩尔是一物系的物质的数量，该物系所包含的结构微粒 (可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子或这些粒子的特定组合体) 数目和 0.012 公斤碳-12 的原子数目相同。

② 1 克原子读做 1 个克原子。

示含有一定数目(即 N 个)的原子,又表示其重量等于以克为单位的该元素的原子量。例如,1克原子氧元素含有 6.023×10^{23} 个氧原子,重16克。

克原子数、克原子量和克数之间的关系是:

$$\text{克原子数} \times \text{克原子量} = \text{克数}$$

[例1] 铁的原子量是55.85,问2克原子铁重多少克?

解:按上述关系可得:

$$2 \times 55.85 = 111.7 \text{ 克}$$

答:2克原子铁重111.7克。

[例2] 60克碳是几克原子碳?含有多少个碳原子?

解:因碳的克原子量=12克

$$\text{故碳的克原子数} = \frac{\text{克数}}{\text{克原子量}} = \frac{60 \text{ 克}}{12 \text{ 克}} = 5$$

$$\begin{aligned} \text{其中所含碳原子个数} &= 5 \times 6.023 \times 10^{23} \\ &= 3.012 \times 10^{24} \end{aligned}$$

答:60克碳是5克原子碳,含有 3.012×10^{24} 个原子。

[例3] 4克氧气和1克氢气里所含的原子个数是否相同?那个多?

解:只有在克原子数相同的元素里含有的原子个数才相同。所以先要算出二者所相当的克原子数。

$$\text{氧的克原子数} = \frac{4}{16} = 0.25, \quad \text{氧原子个数} = 0.25 N$$

$$\text{氢的克原子数} = \frac{1}{1} = 1, \quad \text{氢原子个数} = 1 N$$

答:1克氢气所含原子个数比4克氧多。

(二)克分子及其在化学计算中的应用

克分子和克原子有相似的含义。

水的分子量跟氢的原子量之比是 18:1, 即 1 个水分子的质量是氢原子质量的 18 倍。因此, 在 18 克水里所含的水分子数必等于 1 克氢气里所含氢原子数。同理只要称取和物质分子量相同的克数的这种物质, 它所含的分子数都跟 1 克氢气里所含的原子数相等, 都等于 6.023×10^{23} 个。

化学上把 6.023×10^{23} 个分子的集体叫做克分子。1 克分子任何物质的总质量叫做克分子量。克分子量在数值上等于物质的分子量而以克为单位来表示。

克分子也是一种特殊的量度单位。某物质的 1 克分子既表示含有一定数目(即 N 个)的分子, 又表示其重量等于以克为单位的该物质的分子量。例如, 1 克分子水含有 6.023×10^{23} 个分子, 重 18 克。

同样, 也可得出如下克分子数、克分子量和克数之间的关系:

$$\text{克分子数} \times \text{克分子量} = \text{克数}$$

[例 4] 已知二氧化碳的分子量是 44, 问 11 克二氧化碳是多少克分子?

$$\text{解: 二氧化碳的克分子数} = \frac{\text{克数}}{\text{克分子量}} = \frac{11 \text{ 克}}{44 \text{ 克}} = 0.25$$

答: 11 克二氧化碳是 0.25 克分子。

[例 5] 多少克碳酸氢铵(NH_4HCO_3 , 分子量=79)和 36 克水所含分子个数相同?

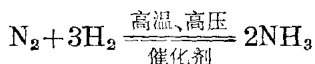
解: 只有在克分子数相同的物质中所含分子个数才相同。

$$\text{碳酸氢铵克分子数} = \text{水克分子数} = \frac{36 \text{ 克}}{18 \text{ 克}} = 2$$

$$\text{碳酸氢铵克数} = 2 \times 79 \text{ 克} = 158 \text{ 克}$$

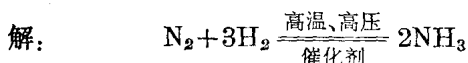
答: 158 克碳酸氢铵和 36 克水所含分子个数相同。

化学方程式中分子式前面的系数代表化学反应中各物质的分子个数的比例关系。如上节所述的合成氨的化学方程式为：



它表示在氮气和氢气合成氨的化学反应里氮气、氢气、氨气这三种物质分子个数之比是 1:3:2。由于任何物质的 1 克分子里所包含的分子个数是相同的，所以不同物质分子个数之比就等于克分子数之比。因此，化学方程式中的元素符号表示 1 克原子的元素，分子式表示 1 克分子的物质。在这个化学反应里，氮气、氢气和氨气这三种物质的克分子数之比也应该是 1:3:2。这样，掌握了克原子和克分子这二个特殊量度单位后，在根据化学方程式进行计算时就方便得多。显然，克原子、克分子的概念是根据生产实际的需要而产生的。

【例 6】 3 克分子的氮气在与氢气合成氨时，如果反应完全能生成多少克氨？



克分子数	1	3	2
			x

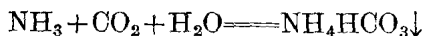
$$x = \text{生成氨的克分子数} = 3 \times 2 = 6$$

$$\text{生成氨的克数} = 6 \times 17 \text{ 克} = 102 \text{ 克}$$

答：能生成 102 克氨。

【例 7】 在小化肥厂中生产 1 吨碳酸氢铵，理论上需要多少公斤氨？

解：生产碳酸氢铵的化学方程式可以写成：



原料氨与产品碳酸氢铵的克分子数之比 = 1:1

1 吨碳酸氢铵所相当的公斤分子数^①

$$= \frac{1 \text{ 吨} \times 1000 \text{ 公斤/吨}}{79 \text{ 公斤}} = 12.66$$

所以, 原料氮理论耗量 = 12.66 × 17 公斤 = 250.2 公斤

答: 生产 1 吨碳酸氢铵理论上要用 250.2 公斤氮。

下面让我们应用克原子和克分子的概念计算一下各元素单个原子的绝对重量(以克为单位), 以及已知分子式的任何物质单个分子的绝对重量(以克为单位)。例如, 1 克原子的氢由 6.023×10^{23} 个氢原子组成, 重 1.00797 克。由比例可以求出 1 个氢原子的重量 x , 即:

$$x:1.00797 = 1:6.023 \times 10^{23}$$

$$\begin{aligned} x(\text{1 个氢原子的绝对重量}) &= \frac{1.00797}{6.023 \times 10^{23}} \\ &= 0.000, 000, 000, 000, 000, 000, 001673 \text{ 克} \\ &= 1.673 \times 10^{-24} \text{ 克} \end{aligned}$$

同样, 可得:

$$\begin{aligned} \text{1 个氧原子的绝对重量} &= \frac{15.9994}{6.023 \times 10^{23}} \\ &= 0.000, 000, 000, 000, 000, 000, 02656 \text{ 克} \\ &= 2.656 \times 10^{-23} \text{ 克} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{1 个氢分子的绝对重量} &= \frac{2.0159}{6.023 \times 10^{23}} \\ &= 0.000, 000, 000, 000, 000, 000, 003347 \text{ 克} \\ &= 3.347 \times 10^{-24} \text{ 克} \end{aligned}$$

① 由于工业生产上处理量较大, 其计量单位是公斤或吨, 为简化计算而采用公斤分子(原子)或吨分子(原子)。其含义是相同的, 数值上相应地相差 10^3 及 10^6 倍。

$$\begin{aligned}
 1 \text{ 个水分子的绝对重量} &= \frac{18.015}{6.023 \times 10^{23}} \\
 &= 0.000,000,000,000,000,000,000,02991 \text{ 克} \\
 &= 2.991 \times 10^{-23} \text{ 克}
 \end{aligned}$$

1 个原子(或分子)以克为单位的绝对重量是如此之小,在实际使用上非常不便,而应用国际原子量表所列的相对原子量要方便得多。

二、气体克分子体积

在化学反应中有气体参加或生成时,常用气体的体积来表示其数量。因为测量气体的体积较称量其重量更为方便,因此,生产中有时要从气体的体积来计算它的重量,有时要从气体的重量来计算它的体积。那么气体的体积和重量之间的关系是怎样的呢?

(一)标准状况和气体克分子体积

我们早已熟知气体的体积是和温度、压力有关的,一定量的气体在温度升高时,体积要增大(例如打足了气的自行车胎在夏天的烈日下暴晒后会自行爆破,就是由于其中的气体在吸收太阳的热能后温度升高,体积膨胀的缘故),压力加大时,体积要缩小(例如可把数百升的氧气加压压缩后储存在氧气钢瓶中)。因此,在讨论气体的体积时均应说明它所处的温度和压力条件,而比较气体体积时必须在同一温度和同一压力条件下进行。人们规定了一个所谓标准状况,即温度为摄氏零度、压力为 1 大气压(或 760 毫米汞柱)的状况。

那么在标准状况下 1 克分子的气体所占体积是多少呢?这可以从气体在标准状况下测得的密度求出。例如氢气在标准状况下的密度是 0.0899 克/升,因 1 克分子氢气重 2.016

克, 假设它在标准状况下所占的体积是 x 升, 那么从下面的关系:

在标准状况下 1 升氢气重 0.0899 克,

在标准状况下 x 升氢气重 2.016 克。

可以得出如下的比例关系式:

$$1 \text{ 升} : x \text{ 升} = 0.0899 \text{ 克} : 2.016 \text{ 克}$$

$$x = \frac{1 \times 2.016}{0.0899} = 22.4 \text{ 升}$$

即 1 克分子氢气在标准状况下所占的体积是 22.4 升。

又如在标准状况下氧气的密度是 1.429 克/升, 1 克分子氧气重 32 克, 按同样关系处理可以解得:

$$x = \frac{1 \times 32}{1.429} = 22.4 \text{ 升}$$

即 1 克分子氧气在标准状况下所占的体积也是 22.4 升。

再如, 二氧化碳在标准状况下的密度是 1.96 克/升, 1 克分子二氧化碳重 44 克, 根据同样的关系计算可以解得:

$$x = \frac{1 \times 44}{1.96} = 22.4 \text{ 升}$$

即 1 克分子二氧化碳在标准状况下所占体积也是 22.4 升。

从上述例子可以看出 1 克分子的氢气、氧气和二氧化碳在标准状况下所占的体积都相等, 都是 22.4 升。也就是说, 1 克分子的任何气体在标准状况下都占有 22.4 升。这 22.4 升的体积称为气体克分子体积。它是量度气态物质的一种特殊单位。

(二) 应用气体克分子体积进行化学的计算

利用气体克分子体积可以算出一定重量气体在标准状况

下所占的体积。从气体克分子体积的定义可以知道，在标准状况下，气体所占体积等于气体的克分子数 $\times 22.4$ 升。

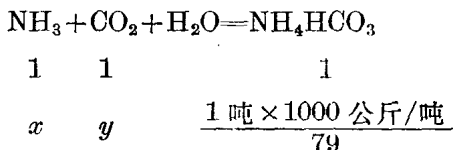
[例 1] 8.5 克氨气在标准状况下所占体积是多少升？

$$\begin{aligned} \text{解：} 8.5 \text{ 克氨在标准状况下所占体积} &= \frac{8.5}{17} \times 22.4 \\ &= 11.2 \text{ 升} \end{aligned}$$

答：8.5 克氨气在标准状况所占体积是 11.2 升。

[例 2] 小化肥厂用氨、二氧化碳与水作用生产碳酸氢铵，生产 1 吨碳酸氢铵理论上需消耗原料氨及二氧化碳各多少公斤分子？标准状况下各为多少立方米？各为多少重量？

解：设 x 为用去氨公斤分子数， y 为用去二氧化碳公斤分子数。



$$(1) x = \frac{1000}{79} = 12.7 \text{ 公斤分子}$$

同样，

$$y = \frac{1000}{79} = 12.7 \text{ 公斤分子}$$

(2) 在标准状况下与 12.7 公斤分子相当的体积：

$$12.7 \times 22.4 = 284 \text{ 米}^3 \text{①}$$

(3) 与 12.7 公斤分子相当的重量：

$$\text{氨：} 12.7 \times 17 \text{ 公斤} = 216 \text{ 公斤}$$

$$\text{二氧化碳：} 12.7 \times 44 \text{ 公斤} = 559 \text{ 公斤}$$

① 工业上常用重量单位是公斤 (1 公斤 = 1000 克)，常用的体积单位是米³ (1 米³ = 1000 升)，所以工业上常用气体公斤分子体积，它等于 22.4 米³。

答：理论耗用原料：

	氨	二氧化碳
公斤分子数	12.7	12.7
体积(标准状况下, 米 ³)	284	284
重量(公斤)	216	559

由[例2]可见,凡有气体参加反应的化学方程式,其气体分子式前面的系数除了表示它们分子数或克分子数之间的关系外,还表示了它们体积之间的关系。即如在生产碳酸氢铵的反应中,氨与二氧化碳反应的公斤分子数比等于1:1,反应的体积比也等于1:1(就是化学方程式中的系数之比)。

在学完本节时,我们可以体会到应用克原子、克分子和气体克分子体积来计算化学反应中物料之间的数量关系比较方便,因此我们一定要理解和掌握它们。

三、气体分子的运动特性——气体方程式

(一)克分子气体方程式

气体克分子体积是采用标准状况即0°C和一个大气压下的体积,但在实际的化工生产和科学实验中,所采用的温度、压力条件往往不是标准状况,所以我们必须进一步找出气体的体积与温度、压力之间的定量关系。

由实验得知:在压力不变时,一定量的任何气体的体积(V)和绝对温度^①(T)成正比,即

$$V \propto T \quad (1)$$

① 在化学上,温度的表示法常用两种标度:摄氏温度°C,以 t 表示;绝对温度°K,以 T 表示。绝对温度的度数间隔与摄氏温度相同,但起点比摄氏温度低273°,例如:

$t^{\circ}\text{C}$	-273	0	100	1000	即 $T=t+273$
$T^{\circ}\text{K}$	0	273	373	1273	

在温度不变时，一定量气体的体积 (V) 和它所受的压力 (P) 成反比，即

$$V \propto \frac{1}{P} \quad (2)$$

将上列(1)、(2)两式联系起来，则得：

$$V \propto \frac{T}{P}$$

设以 K 为比例常数，则可写成：

$$V = K \frac{T}{P}$$

即：

$$PV = KT$$

或

$$\frac{PV}{T} = K \quad (3)$$

对 1 克分子气体来说，则常用克分子气体常数 R 来代替 K ，因此，公式(3)可以写成：

$$PV = RT$$

或

$$\frac{PV}{T} = R \quad (4)$$

式中 V 等于 1 克分子气体所占体积。

这就是克分子气体方程式^①。克分子气体方程式表示的物理意义是：1 克分子的任何气体，在压力不变时，体积与绝对温度成正比，即体积随温度的增加而增加；在温度不变时，体积与压力成反比，即体积随压力的增加而减小。

对于 1 克分子的任何气体，不论压力和温度如何变化，它的克分子气体常数 R 总是固定不变的，它可以由已知标准状况下的气体克分子体积来算出，但是 R 的数值是随压力及体

① 由于此方程式原始实验条件的限制，只适用于一般的温度和压力条件，当气体压力很大时和温度很低时，就显示出很大的误差，这是由于在这种条件下气体分子间的距离大大缩小以致接近液体的性质。

积所取的单位而不同。如果压力单位为大气压、体积单位为升,则:

$$R = \frac{PV}{T} = \frac{1 \text{ 大气压} \times 22.4 \text{ 升}}{273^\circ \text{K}} = 0.082 \text{ 升} \cdot \text{大气压} / ^\circ \text{K}$$

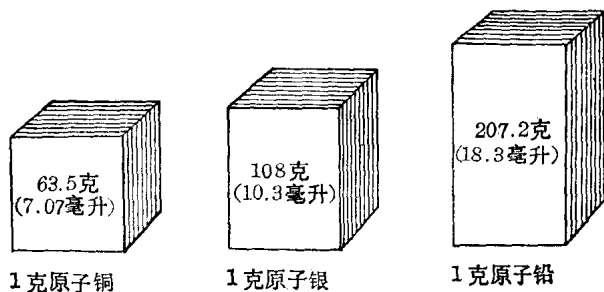
如果压力单位为毫米汞柱、体积单位为毫升,则:

$$\begin{aligned} R &= \frac{PV}{T} = \frac{760 \text{ 毫米汞柱} \times 22400 \text{ 毫升}}{273^\circ \text{K}} \\ &= 62400 \text{ 毫升} \cdot \text{毫米汞柱} / ^\circ \text{K} \end{aligned}$$

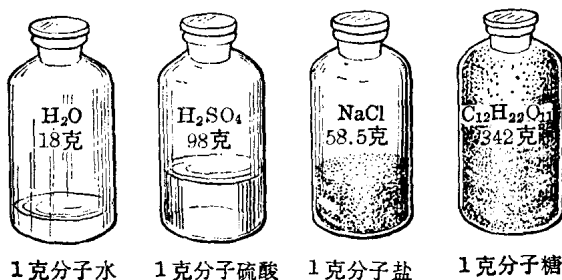
从克分子气体方程(4)可以得出 $V = \frac{RT}{P}$, 可见在温度 T 、压力 P 一定时, 1 克分子气体的体积 V 就是一个定值。因此, 在相同温度、相同压力条件下, 1 克分子的任何气体的体积都相等(如在标准状况下, $V = 22.4$ 升)。

我们不禁要问: 是否 1 克分子的任何物质的体积都相等呢? 这可以由实验证明, 即 1 克原子铜占 7.07 毫升, 1 克原子银占 10.3 毫升, 1 克原子铅占 18.3 毫升和 1 克分子水占 18 毫升, 1 克分子硫酸占 53 毫升, 可见与气体不一样, 固态和液态物质的 1 克原子或 1 克分子所占的体积都不相等。如图 2-12 所表示那样。

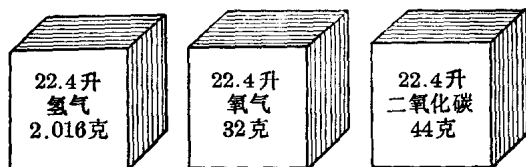
这是由于固态和液态物质分子间的距离较接近, 分子间的相互作用力较显著。而不同物质分子间的相互作用力是不相等的。所以, 对于 1 克原子(或克分子)不同固态或液态物质, 虽则其中所包含的原子(或分子)个数都等于 6.023×10^{23} 个, 但它们所占体积却由于分子间的相互作用强弱的影响而各不相同。至于气体虽然多种多样的, 但在同温同压下, 1 克分子即 6.023×10^{23} 个分子的任何气体都占有相同的体积。这是由于与液态、固态物质不同, 气态物质分子间有很大的距离, 以致使其相互间的作用力削弱到可以忽略的程度, 因此,



(1) 几种金属 1 克原子的体积比较



(2) 几种物质 1 克分子的体积比较



(3) 各种气体在标准状况下 1 克分子的体积比较

图 2-12 固、液、气态物质的克分子(克原子)体积比较

在同温、同压下, 气态物质的体积只与其分子个数有关。

根据式(4)我们可以将标准状况下的气体体积换算成各种实际温度、压力条件下的体积。

[例 3] 如果[例 2]中小化肥厂所用原料的实际状况是氨气: 5°C , 1.3 大气压; 二氧化碳: 30°C , 1.5 大气压, 则每

吨碳酸氢铵理论耗用的氨与二氧化碳的实际体积各是多少？

解：由式(4) $V = \frac{RT}{P}$ 可求出实际的温度、压力条件下的克分子体积。

$$\text{对于 NH}_3, V = \frac{0.082 \times (5 + 273)}{1.3} = 17.5 \text{ 升}$$

$$\text{对于 CO}_2, V = \frac{0.082 \times (30 + 273)}{1.5} = 16.6 \text{ 升}$$

由[例2]的答案已知理论耗用原料 NH_3 和 CO_2 各为 12.7 公斤分子。所以，折成实际状况下的体积时，

$$V_{\text{NH}_3} = 12.7 \times 17.5 = 222.3 \text{ 米}^3$$

$$V_{\text{CO}_2} = 12.7 \times 16.6 = 210.8 \text{ 米}^3$$

答：每吨碳酸氢铵耗用 NH_3 222.3 米³， CO_2 210.8 米³。

(二) 气体方程式

由于 1 克分子任何气体在同温、同压时有相同的体积，所以，对于 n 克分子的任何气体来说，它的体积应 n 倍于在同温同压时 1 克分子气体的体积，即：

$$V = n \frac{RT}{P}$$

由此可得下列方程式：

$$PV = nRT = \frac{W}{M} RT \quad (5)$$

式(5)就是气体方程式，适用于任何个克分子的气体。式中 V 代表 n 克分子气体的体积， W 代表气体的重量(克)， M 代表 1 克分子气体的重量(克)，即该气体的克分子量。

[例4] 某科学实验中应用 SO_2 气体，在 25°C 和 745 毫米汞柱的条件下 SO_2 气体流量为 304 毫升/分，试计算每分钟

用去 SO_2 多少克?

解: 因为 $PV = \frac{W}{M} RT$

即 $W = \frac{MPV}{RT}$

$$M_{\text{SO}_2} = 64$$

由于题中压力用毫米汞柱作单位, 体积用毫升作单位, 所以 $R = 62400$, 将各相应数值代入上式:

$$W = \frac{64 \times 745 \times 304}{62400 \times (273 + 25)} = 0.78 \text{ 克}$$

答: 每分钟用去 SO_2 0.78 克。

[例 5] 用氧气充灌钢瓶。在 17°C 时钢瓶中压力等于 87 大气压, 此时称得充灌入的氧气净重为 2.4 公斤, 试计算该钢瓶的容积为多少升?

解: 应用气体方程式

$$PV = \frac{W}{M} RT,$$

即 $V = \frac{WRT}{PM}$

其中 $M_{\text{O}_2} = 32$

$$R = 0.082 \text{ 升} \cdot \text{大气压/度}$$

将各相应值代入上式:

$$V = \frac{2.4 \times 0.082 \times (273 + 17)}{87 \times 32} = 20.5 \text{ 升}$$

答: 钢瓶的容积等于 20.5 升。

习 题

1. 为什么说克分子和克原子是特殊的量度单位? 克分子数相同的不

同物质的重量是否相同？其所包含的分子个数是否相等？

2. 算出下列物质的重量：

1 克分子 NH_4HCO_3 ， 0.5 克分子 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，

1.2 克分子 NaCl ， 2.5 克原子 C ，

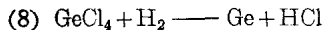
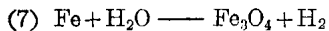
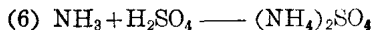
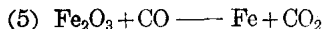
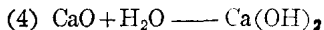
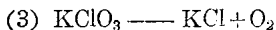
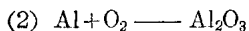
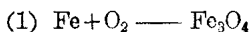
2 克原子 Si ， 0.3 克分子 NH_3 。

3. 多晶硅是用氢气在高温下还原三氯氢硅 (SiHCl_3) 制得的，问要得到 100 克纯硅，至少需要多少克氢气？相当于多少体积 (设原料 H_2 的状况是 25°C ，770 毫米汞柱)？同时可产氯化氢气体多少克？
4. 飞行员呼吸每小时约需 60 升 (标准状况) 的氧气，设共有 1 公斤氧气的装备能维持他在高空飞行多少时间？
5. 试用气体克分子体积和气体方程式的概念来说明下述定律 (即阿佛加德罗定律)：“同温、同压下同体积的任何气体都含有相同数目的分子。”或“含有相同数目分子的任何气体在同温、同压下占有相同的体积。”

复 习 题

1. 从水的物理、化学性质论述其重要性。

2. 配平下列方程式：



分别指出这些化学反应哪几个是分解反应？哪几个是化合反应？哪几个是置换反应？哪几个是氧化还原反应？

3. 某县级小化肥厂利用氮气和氢气合成氨制造碳酸氢铵，该厂平均每月可产氨 420 吨，如果全部用来生产碳酸氢铵，问该化肥厂年产碳酸氢铵多少吨？如果实际年产量是 21000 吨，则平均全年氨的利

用率是多少?

4. 计算一下在标准状况下的氧气 11.2 升和氢气 5.6 升混合点燃反应后,可生成几克水?
5. 经实验得某气体中含碳元素 27.18%、氧元素 72.72%, 在 25°C 和 770 毫米汞柱压力下该气体的密度是 1.82 克/升。试求出该气体的分子量和分子式。

提示: 先应用气体方程式将该气体的密度换算成标准状况下的密度。

6. 应用气体克分子体积和气体方程式的概念, 结合已学过的气体反应, 如:
 - (1) 氢气和氧气化合成水蒸气;
 - (2) 氮气和氢气化合成氨;
 - (3) 氢气和氯气化合成氯化氢。

分析归纳出气体反应的一个共同规律: “在温度和压力不变的情况下, 参加反应的各气体的体积和反应生成的各气体体积互成简单整数比。” 这就是气体反应中的化合体积规律(气体反应体积简比定律)。

学习指导

一、目的要求

1. 了解水的物理、化学性质, 进一步认识水在人类生活和工农业生产中的重要作用。
2. 从了解氢气的化学性质, 理解氧化还原反应的辩证关系, 掌握氧化反应、还原反应及氧化剂、还原剂等基本概念。
3. 能根据物质的化学反应, 写出较简单的化学方程式, 并根据化学方程式进行物料计算。
4. 了解克原子、克分子、气体克分子体积的意义, 能运用于化工生产中化学反应的物料计算。
5. 掌握气态物质的体积与温度、压力的关系。

二、内容提要

1. 天然的水是不纯净的, 要按使用要求分析水源性质, 采用不同

净化方法。

2. 水在物理性质上表现的特殊性是与水分子内在的缔合性有关的。

3. 氧化还原反应是在反应过程中元素化合价发生了变化的化学反应。

氧化剂：具有氧化性，本身被还原，反应过程中元素化合价降低。

还原剂：具有还原性，本身被氧化，反应过程中元素化合价升高。

氢气是重要的还原剂。

4. 化学方程式是用元素符号和分子式来反映化学反应事实的式子。

(1) 化学方程式必须根据物质的重量在反应前后不变的原则进行配平。

(2) 根据化学方程式可以进行化工生产中原料与产品之间量的关系的计算。

5. 克原子和克分子是化学上常用的两种特殊单位，它们既表示物质重量又表示其中所含的原子、分子个数。它们应用于化学反应中有关物料的计算，运算可以大为简化。

6. 气体克分子体积是化学上常用的气态物质的特殊单位，它既表示标准状况下气态物质的体积；又表示其中所含分子个数及其相当的物质重量。将它应用于有气态物质参与化学反应的物料计算，运算也可以大为简化。

7. 通过气体方程式可以把气体的体积与温度、压力间的关系进行定量的计算。故可更广泛地应用于实际化学反应(处于非标准状况下)中。

第三章 溶 液

我国十七世纪的著作《天工开物》一书中，已有冶金、晒盐、酿酒等工业技术的全面记载，表明了我国古代劳动人民在长期的生产实践中，早就发现了有关物质的溶解和结晶、分离和提纯等规律。随着生产的发展，人们对溶液的认识更深化了。

其实，溶液对我们来说并不陌生，空气、海水等天然资源是溶液，生理盐水、消毒酒精等药剂也是溶液，氨水、盐酸、液碱等化工产品也都是溶液。农业生产上，化肥和农药常常是配成一定浓度的溶液才施用的；化工生产中，许多化学反应是在溶液里进行的；一切生命现象也离不开溶液，动植物所摄取的养料，都必须将其变成溶液，才能被动植物的有关部分所吸收，就是远在三十多亿年前，生命的起源也与溶液有着密切的关系。

由此可见，溶液在工农业生产、生命现象及日常生活中具有十分重要的作用，研究溶液有着很大的实际意义。

第一节 溶 液

一、溶液、悬浊液、乳浊液

什么是溶液？它具有哪些特点呢？我们先进行如下实验，通过观察到的现象，加以分析，再回答这个问题。

取三个烧杯，分别加入少量的泥土、“二二三”乳剂和食盐

(氯化钠 NaCl)，然后分别注入半烧杯水，加以搅拌，观察现象。放置一段时间，再观察现象。

“有比较才能鉴别。”我们观察这三种液体，看到加入泥土、“二二三”乳剂的液体是浑浊的。放置久了发现细泥的颗粒沉在烧杯底部与水分层，而“二二三”乳剂的小油滴，飘浮在液面上，也与水分层。可见这两种液体均有浑浊、不稳定等共同点，而它们的差别，仅仅在悬浮的质点，前者是固体颗粒，后者是液体小滴。这种散布着固体小颗粒的液体叫做悬浊液；散布着液体小滴的液体叫乳浊液。这种固体颗粒和液体小滴都是分子的集合体，颗粒直径大于 100 毫微米^①。

在农业生产中，不溶于水的农药，象可湿性“六六六”、“乐果”等，常常被配成悬浊液或乳浊液使用，可达到喷洒均匀、节省农药、使用方便等目的。又如，化工生产中，许多高分子化合物象聚氯乙烯等，也常以悬浊液或乳浊液的形式聚合而得。

再来看看第三种加入食盐的液体，发现与以上两种绝然不同，食盐溶解在水里得到的是均匀透明的液体，这是因为组成氯化钠的钠离子和氯离子均匀分散到水中去的缘故。另外，若将它密封盖紧后，无论放置多久，食盐也不会析出，这种液体是很稳定的。我们把一种物质以分子或离子状态均匀地分布于另一种物质中所得到的均匀的、澄清的、稳定的液体叫溶液。上述的盐水是溶液，糖溶解在水里得到的糖水也是溶液，不同的是糖以分子状态均匀分散在水中。溶液和乳浊液、悬浊液的区别见表 3-1。

溶液是由溶质和溶剂所组成。溶质可以是固体(如食盐、糖等)，也可以是液体(如酒精等)，或者是气体(如二氧化碳、氯化氢、氨等)。溶剂一般常用水，通常不指明溶剂的溶液，

^① 1 毫微米 ($1 \text{ m}\mu$) = 10^{-7} 厘米。

表 3-1 溶液、悬浊液、乳浊液的比较

性质 类别	颗粒的存在状态及大小	主要特性
溶液	以分子或离子状态存在 颗粒直径 $< 1 \text{ m}\mu$	均匀, 澄清, 稳定, 久置, 不分层
悬浊液	分子的集合体 颗粒直径 $> 100 \text{ m}\mu$	浑浊, 不均匀, 不稳定, 久置要分层
乳浊液	分子的集合体 颗粒直径 $> 100 \text{ m}\mu$	同上

[注] 三者的区别在于溶质颗粒的大小, 如果液体中分散的颗粒直径在 $1 \sim 100 \text{ m}\mu$ 是胶体溶液。

就是指水溶液; 其他液体象酒精、汽油、苯等也可作为溶剂, 得到的相应的酒精溶液、汽油溶液、苯溶液等统称为非水溶液, 如消毒用的碘酒, 就是将碘(溶质)溶解在酒精中得到的碘的酒精溶液。

溶质和溶剂是相对的。如果两种液体彼此溶解成溶液, 通常把含量较多的物质称为溶剂, 把含量少的物质称为溶质。例如, 酒精的水溶液, 通常把水看成溶剂, 酒精看成溶质, 但对较浓的酒精溶液来说, 也可以把酒精看成溶剂, 而把水看成溶质, 它们之间并没有截然的界限。

我们在日常生活中大量接触的是液态溶液, 而空气、某些合金钢等从广义来说也是溶液, 只不过前者是气态溶液, 后者是固态溶液。本章研究的对象, 主要是水溶液。从前面的讨论, 我们已了解了溶质溶解在溶剂中成为溶液以及溶液的特征。那末, 物质是怎样溶解的呢?

二、物质的溶解过程

物质溶解时常常伴随着其他种种的现象, 我们不妨先做

个实验。

取两只烧杯,各加入 100 毫升水,并用手摸一下烧杯壁,在一只烧杯中加入 20 克的硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 或碳酸氢铵 $(\text{NH}_4\text{HCO}_3)$,不断搅拌,我们再用手接触烧杯壁,有冰凉的感觉。说明此溶液的温度显著下降,硫酸铵的溶解过程是吸收热量的。在另一只盛水的烧杯中,慢慢地加入浓硫酸 10 毫升,并不断搅拌,我们也用手触及烧杯壁,有热的感觉,说明此溶液的温度显著升高,浓硫酸的溶解过程是放出热量的。

又如将等体积的水和酒精混和,得到溶液的体积比原来两液体体积之和略小。我们在上述实验中,看到物质在溶解过程中发生能量变化以及体积变化等,这说明物质的溶解,并不是溶质和溶剂之间的机械混和,不是单纯的物理过程,还表现了化学反应的特征。溶解过程的实质究竟是什么呢?

物质在溶解的时候,首先是溶质分子(或离子)在水分子的作用下,克服溶质分子(或离子)间的相互吸引力,扩散到水中去,这是一种物理过程,需要吸收热量。与此同时,溶质分子(或离子)在不断地运动,又和水分子相互吸引形成一种水合分子(或水合离子),这个过程是化学过程,这时有热量放出、体积变化或颜色的变化。因此我们说溶解既不是纯粹的物理过程,也不是纯粹的化学过程,而是一种较复杂的物理化学过程。

在整个溶解过程中,究竟是吸热还是放热?这是由取得支配地位的矛盾的主要方面所规定的。象硫酸铵溶解于水,就是溶质在扩散过程中所吸收的热量大于在水合过程中所放出的热量,吸热成为矛盾的主要方面,则整个溶解过程是吸热的。反之,象浓硫酸溶于水,水合过程中所放出的热量大于溶质扩散过程中所吸收的热量,放热成为矛盾的主要方面,则整

个溶解过程是放热的。

同样,物质溶解后所形成的溶液,也不是溶质和溶剂的机械混和物,它们的组成也较复杂,除了溶质和溶剂之外,还有溶质和溶剂所形成的组成不确定的溶剂合物。

习 题

1. 什么叫溶液? 溶液和乳浊液、悬浊液有何区别? 试举出在生产和日常生活中所遇到的实例。
2. 从硫酸铵和浓硫酸溶解于水时的吸热或放热现象,说明物质的溶解过程是个复杂的物理化学过程。

第二节 溶解和结晶

物质可以溶解在水里,那么是否能无限地溶解在一定量的水里呢?各种物质在相同量的水里所溶解的量是否相等呢?

一、溶解和结晶——溶液中的一对矛盾

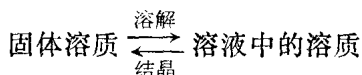
要回答上述的问题,我们也先做个实验。

在两个烧杯里,各加入 100 毫升的水,并分别加入少量食盐和硫酸铵,不断搅拌,待溶解后继续分别加入食盐和硫酸铵直到不再溶解为止。

从实验看出,食盐和硫酸铵都溶解于水,但在一定量(如 100 毫升)的水中都不能无限地溶解。在一定量水中,它们为什么不能无限地溶解呢?

我们知道,当固体物质放到水中时,溶质固体表面的微粒(分子或离子)由于本身的振动及水分子的作用,就离开了固体表面进入水中,并通过扩散作用均匀地分散在水的各部分,

这个过程叫做溶解。与此同时，溶液中还进行着另一个相反的过程，就是溶解在水里的溶质微粒(分子或离子)在溶液中不断运动，其中有些溶质微粒当碰到尚未溶解的固体表面时，又被吸引住而重新回到固体表面上去，这个过程叫做结晶①。因此，溶解过程的同时必然有结晶的过程，这种有正过程(溶解)和逆过程(结晶)同时进行的过程叫做可逆过程。它常用符号“ \rightleftharpoons ”表示。



溶解和结晶是溶液中的一对矛盾，并在一定条件下相互转化。当溶解开始时，溶液里溶质的微粒较少，溶解的速度大于结晶的速度，故溶解是矛盾的主要方面，整个过程表现为溶质的不断溶解；随着溶解的进行，矛盾的主要方面和非主要方面逐渐转化，溶液里的溶质的微粒逐渐增加，溶质微粒被吸引回到固体表面的机会增多了，因此结晶速度逐渐增大。当溶液中溶质的量增加到一定的程度时，结晶速度和溶解速度相等，即溶解和结晶这两个过程处于平衡状态，矛盾达到了暂时的统一。这时从表面看来，溶质不再继续溶解。实际上，溶解和结晶这两个相反的过程仍然在不断地进行，只不过是两者的速度相等，即单位时间里溶质溶解的量和溶质结晶的量相等而已。因此这样的平衡是一种动态平衡。

处于上述动态平衡的溶液，当条件不改变时，不能再继续溶解某种溶质；如有过量的固体溶质存在时，此溶液中溶质的量既不增加也不减少，此时，溶液和过量的固体溶质能保持平衡而达到了饱和状态。我们把在一定温度下，溶解和结晶达到

① 从溶液中析出的固体溶质，其质点作有规则的排列，具有一定的几何形状，这种具有几何形状的固体叫晶体，析出晶体的过程叫结晶。

动态平衡时的溶液叫饱和溶液；即是能够和过量的固体溶质保持平衡状态的溶液。饱和溶液中溶质的量达到了最大值，因此配制饱和溶液时，常常把溶质溶解到不再继续溶解，并且保持过量的固体溶质。溶液中溶质的量如果低于最大值，固体溶质的溶解速度就大于结晶速度，溶质就能继续溶解，通常把一定温度下还能继续溶解某种溶质的溶液，叫做不饱和溶液。也有这样的情况，把热的饱和溶液象芒硝(十水合硫酸钠，分子式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)小心冷却，过量的溶质并不析出，此时溶液中所含溶质的量超过了饱和溶液的最大值，这种溶液称过饱和溶液。它很不稳定，当振荡溶液，摩擦器壁或加入晶种^①，过量的溶质就会结晶析出。结晶析出后的溶液，就是饱和溶液。

二、溶解度

(一)溶解度

从上述的实验，还可以看出，在100毫升水中，加入食盐和硫酸铵，加至不再继续溶解，它们所需要的量是不同的，也就是说食盐和硫酸铵在水里的溶解能力是不同的。由大量实验可知各种物质在水中的溶解能力是不同的，通常用溶解度表示物质溶解能力的大小。一定温度时，饱和溶液中所含溶质的量为一定值，叫做物质的溶解度。一般以物质在100克溶剂里达到饱和时所溶解的克数，来表示该物质的溶解度。例如，在 20°C 时100克水里，食盐和硫酸铵溶解至饱和时的量分别是35.8克和75.4克，即在 20°C 时，食盐的溶解度是35.8克，硫酸铵的溶解度是75.4克。

显然，各种不同的物质在水里的溶解度是不同的。因此，

^① 晶种就是溶质的晶粒或晶形相同的其他物质的晶粒。

溶解度是物质的一种属性。通常把室温下溶解度大于10克的叫做易溶物质；溶解度在1克到10克之间的物质叫可溶物质；溶解度小于1克的叫微溶物质；溶解度在0.01克以下的叫难溶物质。绝对不溶的物质是没有的，只不过它的溶解度极小而已，如大理石(CaCO_3)溶解度仅0.0013克，人们误认为它不溶。各种物质的溶解度可查化学手册。

物质的溶解度也是相对的，在一定条件下才是确定的数值，但当条件改变时，物质的溶解度也就随着发生变化。

(二)影响溶解度的因素

1. 溶质和溶剂的本性：溶质在溶剂里的溶解度，首先由溶质和溶剂的本性决定。从上面介绍，我们已经知道各种溶质在水中的溶解度相差甚大，例如在 20°C 时，食盐的溶解度是35.8克，而氢氧化钙(熟石灰)的溶解度是0.165克。这是由于不同物质具有不同结构，而造成性质上的差异。不仅不同溶质在同一溶剂(水)中的溶解度不同，而且同一种溶质在不同溶剂里溶解度也不同。如衣服上的油渍，不易用水而容易用汽油洗去，说明油污在汽油中的溶解度比在水中大。有条件时可做如下实验。

在两个试管里，各加极少量碘。然后在一个试管里加入 $1/3$ 试管的水，另一个试管里加入 $1/3$ 试管的四氯化碳，振荡试管，观察现象。

从实验看出，碘难溶解在水里，而易溶解在四氯化碳里。可见碘在四氯化碳里的溶解度比在水里大，大约大85倍。

以上这些都说明了同一种物质在不同溶剂里，溶解度差别也很大，这是由于同一种物质和不同溶剂分子相互作用力的差异所造成的。

虽然我们知道溶质和溶剂的本性是影响物质溶解度的内

因，但是，到目前为止还没有找到一个普遍适用的溶解度规律，而只是从大量实验事实得出一个粗略的经验规则，即物质易溶于与它结构相似的溶剂里，就是所谓相似相溶。上面的实验正说明了相似相溶， I_2 是非极性分子^①，水是极性溶剂，而 CCl_4 是非极性溶剂，非极性分子 I_2 易溶于非极性溶剂四氯化碳中。

液体和气体在水或其他溶剂里的溶解度，也是大小不一。这与固体物质类似，首先决定于液体和气体的溶质及溶剂的本性。象酒精和水能按任何比例相互溶解，而汽油、植物油、四氯化碳都难溶于水。氨和氯化氢都易溶解在水里，而氧气、氢气、氮气比较难溶于水。在1大气压下、 $20^\circ C$ 时，1升水里可溶解氨700升、氯化氢440升、氧气0.028升、氢气0.017升、氮气0.015升。

除此以外，物质溶解度的大小，还受某些外界条件如温度和压力的改变的影响。

2. 温度对溶解度的影响：把上述实验所得的食盐和硫酸铵的饱和溶液分别倒入两只试管，另各再加入小量同种固体，振荡试管，可看到固体不再溶解，并沉至试管底部。若将盛硫酸铵溶液的试管加热，固体就会继续溶解，然后把试管冷却，固体的硫酸铵又重新结晶析出。但若将盛食盐溶液的试管同样加热并冷却，发现食盐的溶解情况变化不大。

从实验看出，硫酸铵的溶解度随温度的升高而增大，而食盐的溶解度受温度的影响不大。大量的实验告诉我们，大多数固体物质的溶解度随温度的升高而增大，也有少数固体物质的溶解度受温度影响不大，甚至有个别物质随温度的升高溶解度反而减小，例如熟石灰。温度对物质溶解度的影响的

^① 极性分子、非极性分子见第八章“分子结构”。

差别,也是由于各种物质的本性不同而造成的。

气体的溶解度受温度的影响如何呢?在生产中,我们都有经验,氨水应该保存在阴凉的地方,而且不能在炎热的中午施用。因为氨水受热时,其中的氨就会挥发,也就是说氨气在水中的溶解度随温度升高而减小。许多事实证明:气体的溶解度一般随温度的升高而减小的。气体的溶解度还受压力的影响,如汽水是在加压下使二氧化碳溶解于水的液体,当把瓶盖打开时,由于压力减小,大量的二氧化碳冲出发生泡沫,说明了气体溶解度一般随着压力的增大而增大。

由实验得出的各种物质在不同温度下的溶解度,见表 3-2。

表 3-2 不同温度下某些物质的溶解度[100 克水中
所溶解该物质(无水)的克数]

溶解度 物质	温度							
	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	60°C	80°C	100°C
NaCl	35.6	35.7	35.8	36.1	36.3	37.1	38.1	39.2
KCl	28.2	31.3	34.4	37.3	40.3	45.6	51.0	56.2
KNO ₃	13.9	21.2	31.6	45.6	61.3	106.2	166.6	245
MgCl ₂	52.8	53.5	54.3	55.3	57.5	60.7	65.87	72.7
(NH ₄) ₂ SO ₄	70.4	72.7	75.4	78.1	81.2	87.4	94.1	102
NH ₄ Cl	29.7	33.5	37.4	—	46.0	55.3	65.6	77.3
NH ₄ HCO ₃	11.9	16.1	21.7	—	36.6	59.2	109.2	335
Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18H ₂ O	31.2	—	36.3	—	45.6	58	73	89
CuSO ₄	14.8	—	20.9	—	29.0	39.1	53.6	73.6
CaSO ₄	0.176	0.1925	0.2036	0.210	0.2122	0.200	—	0.067
Ca(OH) ₂	0.185	0.176	0.165	0.153	0.141	0.116	0.094	0.077

(三) 溶解度曲线

各种物质的溶解度和温度的关系，可以作溶解度曲线来表示。以纵坐标表示溶解度，划为若干等分，每格表示5克；以横坐标表示温度，也划为若干等分，每格表示5°C，根据各种物质在不同温度下溶解度数据可以在此坐标轴上画出相应的溶解度曲线图。

以硫酸铵的溶解度曲线为例，由实验可以知道不同温度时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度(见表 3-2 中第五行)，可在坐标纸上画出相应的各点。

点号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
温度	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C	60°C	80°C	100°C
溶解度	70.4	72.7	75.4	78.1	81.2	84.3	87.4	94.1	102

第1点作法：在横坐标上找到0°C这点，通过此点作横坐标垂直线；在纵坐标上找到70.4克的这点，通过此点作纵坐标的垂直线；两条垂直线的交点——点1就是0°C时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度70.4克的点。

第3点作法：在横坐标上找到20°C这点，通过此点作横坐标垂直线，在纵坐标上找到75.4克这点，也作纵坐标的垂直线，两条垂直线的交点3就是20°C时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度75.4克的点。同样，可分别作出40°C、60°C……等等各点，然后把这些点依次联结成一条光滑的曲线，即为硫酸铵的溶解度曲线。同样，也可以作其他物质溶解度曲线。根据实际生产的需要，常将几种物质的溶解度曲线绘在同一坐标图上(如图3-1)。

溶解度曲线表示什么含义呢？溶解度曲线上每一个点代表着一定温度下某种物质的溶解度，因此应用溶解度曲线可以查出各种物质在不同温度下的溶解度，如氯化钾在20°C时

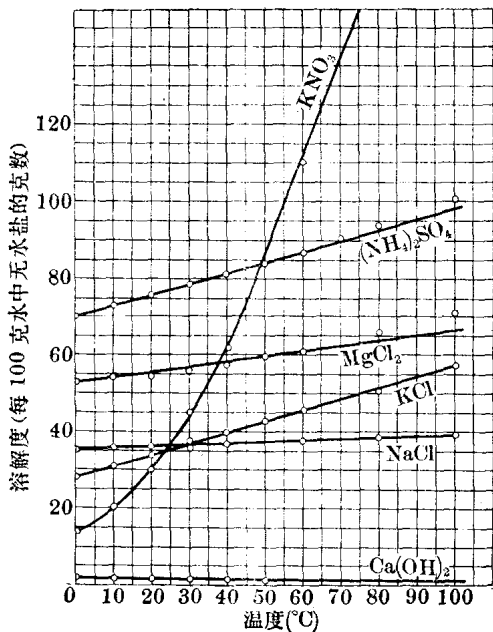


图 3-1 溶解度曲线

溶解度 34.4 克。同时,可以比较在同一温度下不同物质溶解度的相对大小,如在 100°C 时, KCl 的溶解度 56.2 克, NaCl 的溶解度 39.2 克, (NH₄)₂SO₄ 的溶解度 102 克,三者相互比较, (NH₄)₂SO₄ 的溶解度最大。从图中还可以清楚地看出温度对溶解度影响的大小,形成几种不同类型的曲线形状。如 KNO₃、(NH₄)₂SO₄ 等曲线较陡的,表示温度对溶解度影响较大;如 NaCl 等曲线较平坦的,表示温度对溶解度影响不大;而 Ca(OH)₂ 等曲线表示溶解度随温度升高而降低。

三、溶解和结晶在生产上的应用

从上面的学习,我们知道了溶解和结晶是溶液中的一对

矛盾，在饱和溶液里溶质的溶解和结晶处于动态平衡，“所谓平衡，就是矛盾的暂时的相对的统一。”同样，溶解和结晶的动态平衡也是暂时的、有条件的，就是当温度和溶剂量一定时才存在；当条件改变时，例如降低温度或减少溶剂，则溶解和结晶的动态平衡就被破坏，这时结晶速度大于溶解速度，溶质就会结晶析出，最后达到新的平衡。反之，如果升高温度或增加溶剂，则旧的平衡被破坏，这时溶解速度大于结晶速度，溶质可以继续溶解，直到建立新的平衡。在生产上，我们运用物质溶解平衡的建立和破坏，可以创造条件促成溶解和结晶的转化，从而达到分离和提纯物质的目的，下面我们从五个实例来阐明它的原理。

(一)从糖液提取糖

用甘蔗、甜菜等可以制糖。将蔗汁澄清处理后放入蒸煮锅里，加热蒸发，除去大量水分，使糖液达到饱和，此时，蔗糖的溶解和结晶达到了动态平衡，再蒸煮至粘稠状，然后把它倒进糖床里，温度逐渐降低，原来的动态平衡被破坏，结晶速度大于溶解速度，蔗糖就慢慢结晶而析出。

凡是物质的溶解度受温度影响较大的，均可采用这样冷却饱和溶液的方法来结晶，象 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 KNO_3 等。

【例】将 KNO_3 饱和溶液 345 克从 100°C 冷却到 20°C 时，可析出 KNO_3 晶体多少克？

解：查表可知， KNO_3 的溶解度在 100°C 时为 245 克， 20°C 时为 31.6 克。根据溶解度的含义， 100°C 时 100 克水中溶解 KNO_3 为 245 克，也就是 345 克饱和溶液中有溶质 245 克，而在 20°C 时 100 克水中溶解 KNO_3 31.6 克，所以可析出晶体：

$$245 - 31.6 = 213.4 \text{ 克}$$

答：可析出 KNO_3 晶体 213.4 克。

(二)晒盐

从海水可以提取食盐。提取的办法是将海水引入海滩上的盐田里，利用日光和风力逐渐使水分蒸发，慢慢浓缩，使食盐呈结晶析出。为什么不用冷却方法使食盐结晶呢？我们查表 3-2，知道食盐的溶解度在 100°C 时为 39.2 克， 20°C 时为 35.8 克，从 100°C 冷却到 20°C ，139.2 克的食盐饱和溶液只析出 3.4 克的 NaCl 。显然用冷却的方法是得不到大量食盐的，所以采用蒸发(减少溶剂)的方法进行结晶。

凡是溶解度受温度影响不大的物质可考虑用此方法。实际生产上常同时用蒸发和冷却的方法来分离和提取物质的。

(三)从盐卤提取氯化钾

海水是个宝，它含有“取之不尽，用之不竭”的种种宝藏，综合利用海水资源的工作具有无限广阔的前途。就拿晒盐后剩下的盐卤来说吧，还含有多种原料，其中可提取农业上重要的钾肥——氯化钾(KCl)。

从盐卤中先提取光卤石($\text{KCl}\cdot\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，还含有 8% 左右的 NaCl)，然后将光卤石所含的 KCl 、 MgCl_2 、 NaCl 这三种可溶性混和物进行分离。我国广大盐业工人经过多次反复实践——认识——再实践，掌握了分离这三种物质的客观规律，采用两次加水，两次分离的方法。第一次加水除去 MgCl_2 ，第二次加水除去 NaCl ，最后得 KCl 。

它的原理也是利用这三种物质溶解度的差别。可先分析一下 MgCl_2 、 NaCl 及 KCl 这三条溶解度曲线，从图 3-1 看出：室温时(20°C 左右)， MgCl_2 的溶解度大于 NaCl 和 KCl 的溶解度。其次 KCl 和 NaCl 两条溶解度曲线在 27°C 相交，即在 27°C 以上， KCl 的溶解度大于 NaCl 的溶解度，在 27°C 以下， KCl 的溶解度小于 NaCl 的溶解度。因此当在室温第一次加

适量水时，由于 $MgCl_2$ 比 $NaCl$ 及 KCl 溶解度来得大，所以 $MgCl_2$ 溶解于水中，而 KCl 和 $NaCl$ 大部分未溶，从而可分离除去 $MgCl_2$ 。接着，在低于 $27^\circ C$ 时，第二次加适量水，由于 $27^\circ C$ 以下， $NaCl$ 的溶解度比 KCl 大，所以 $NaCl$ 溶解于水，而 KCl 大部分未溶，从而可分离除去 $NaCl$ ，得 KCl 的粗品。

由此可见，对于可溶性物质的分离，主要根据物质的溶解度的不同，或温度对于溶解度影响的不同，而创造条件（改变溶剂量和温度等），促使溶解和结晶的转化进行分离。

(四) 氯化钾的精制

由上制得的粗 KCl ，还含少量可溶性和不溶性的杂质，如作为化学试剂还需要将它进一步提纯。如何提纯呢？将粗 KCl 溶解在一定量热水中，使溶液接近饱和，趁热过滤，除去不溶性杂质。然后将滤液冷却（如浓度稀将其浓缩），则 KCl 由于含量已达饱和而结晶析出，可溶性杂质却由于含量少未达饱和程度结晶不出来，这样便可除去可溶性杂质，而得到精制的氯化钾。这种提纯物质的方法叫重结晶。如纯度要求更高，可以进行多次重结晶。

重结晶也是利用不同物质在同一温度时溶解度的差别，和同一物质在不同温度时溶解度的差别，来分离杂质，而达到提纯物质的目的。

(五) 从海藻提取碘

海藻、海带等海生植物都含有碘，人们是怎样从中提取碘呢？通常将海藻等灼烧成灰烬，将灰烬化学处理后，先得到碘的水溶液，然后将一定量的四氯化碳加入碘的水溶液中振荡或搅拌，由于碘在四氯化碳中的溶解度比水大 85 倍，因此碘大部分从水溶液被提取到四氯化碳中，这种抽提过程叫做萃取。水和四氯化碳的比重不同又不互溶，所以抽提液分成两

层，四氯化碳的比重大于水而在下层，工业上用萃取箱、实验室里用分液漏斗(见图 3-2)将上、下两层液体分开，这样可分别得到下层液体——含大量碘的四氯化碳层，以及上层液体——含少量碘的水层。由于水层还含有部分碘，为了把大部分碘从水溶液中提取出来，可用四氯化碳萃取多次，再将含碘的四氯化碳进行处理，最后可得固体碘。

萃取分离是利用同一种溶质在不同溶剂里溶解度不同的原理，而选择一种恰当的溶剂(也称萃取剂)来进行的。随着工农业生产的发展，萃取的运用也越来越广，在中草药或农副产品加工处理中，也常用萃取来分离和提纯某种有效成分。

从上面五个实例的介绍，我们知道了生产上运用的结晶、重结晶、萃取等方法，主要是根据物质的溶解度及其受温度影响差别的原理，而采取冷却(改变温度)、蒸发(改变溶剂量)和改变溶剂等措施，使溶解和结晶转化，来达到分离和提纯物质的目的。生产上究竟用哪一种方法来分离？这决不是靠什么人“天才”和“灵感”可以想出来的，必须从实践中，根据物质及杂质的性质差异，运用有关溶解和结晶的规律，反复大量实验来确定其中比较恰当的方法。

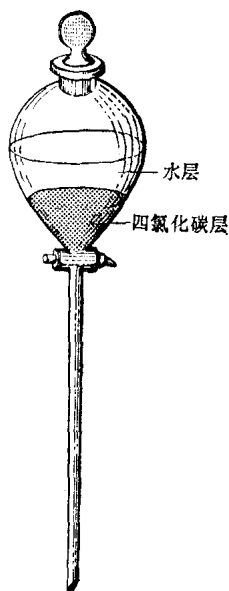


图 3-2 分液漏斗
分离液体

习 题

1. 什么是饱和溶液？试用溶解和结晶的动态平衡来说明。

2. 什么是溶解度?温度对固体和气体溶解度有什么影响?
3. 已知 20°C 时硫酸铜的溶解度为 20.9 克。要配制 100 公斤饱和硫酸铜溶液,需要用硫酸铜多少公斤?
4. 目前国内常用二次加水、二次分离的方法从光卤石中提取化工产品氯化钾和氯化镁,试根据溶解度曲线(图 3-1)来阐明生产原理。

提示: 参看“从盐卤中提取氯化钾”一节内容。

第三节 溶液的浓度

在农业生产中,常常需要确切地知道一定量的溶液里究竟含有多少溶质,做到“胸中有数”。例如麦田里施氨水时,需要根据氨水的浓淡来决定加水量,否则过浓麦苗要“烧坏”,过稀肥效很差。再如施用农药时,必须使药液里含有一定量的农药,如果药液太稀,就达不到杀虫和灭菌的目的,如果药液过浓,又会伤害作物。因此,掌握好溶质、溶剂与溶液之间的量的关系,我们将能更好地为工农业生产服务。

一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫做溶液的浓度。对于同一种浓度的溶液,根据生产实际需要,可用各种不同的表示方法。下面我们介绍几种常用的浓度表示方法。

一、重量百分浓度和 p. p. m.

(一)重量百分浓度

我们常用 16% 的食盐水来浸选稻种,这里的 16% 是指 100 斤的食盐水溶液里含 16 斤的食盐,84 斤水。再如 98% 的浓硫酸是硫酸厂的成品酸,这里的 98% 就是表示 100 克硫酸溶液含 98 克硫酸,2 克水。

这种用溶质的重量占全部溶液重量的百分比来表示溶液

的浓度叫做重量百分浓度,以%表示。

$$\text{溶液的重量百分浓度}(\%) = \frac{\text{溶质重量}}{\text{溶液重量}} \times 100\%$$

或

$$= \frac{\text{溶质重量}}{\text{溶质重量} + \text{溶剂重量}} \times 100\%$$

了解了百分浓度的含义,可以计算并配制一定浓度的溶液。

[例] 某生产队浸选稻种,需要16%的食盐溶液200斤,问怎样配制?

解: (题意分析)已知重量百分浓度=16%,溶液的重量=200斤,按题意就是求用多少斤食盐溶解在多少斤水里,来配制200斤16%的食盐水。

(1) 先求配制200斤16%的食盐溶液所需要食盐的重量。

$$200 \times 16\% = 32 \text{ 斤}$$

(2) 再求这些溶液需要水的重量。因为食盐溶液的重量为200斤,溶质(食盐)的重量为32斤,显然水(溶剂)的重量:

$$200 - 32 = 168 \text{ 斤}$$

答: 称取32斤食盐,倒入在168斤水中,充分搅拌溶解后就配得200斤16%的食盐溶液。

象这类问题就是从一定量的百分浓度的溶液中,求出溶质和溶剂的重量。

$$\text{溶质重量} = \text{重量百分浓度} \times \text{溶液重量}$$

[例] 水稻追肥时,常用硫酸铵配成溶液泼施。配制时用硫酸铵1斤加水60斤,问配成的溶液百分浓度是多少?

解: (题意分析)求算百分浓度,只要知道溶质重量和溶

液重量。

已知：溶质重量 = 1 斤

$$\begin{aligned}\text{溶液重量} &= \text{溶质重量} + \text{溶剂重量} \\ &= 1 \text{ 斤} + 60 \text{ 斤} = 61 \text{ 斤}\end{aligned}$$

因此，硫酸铵溶液的百分浓度为：

$$\frac{\text{溶质重量}}{\text{溶液重量}} \times 100\% = \frac{1}{61} \times 100\% = 1.6\%$$

此类问题就是已知溶质、溶剂的重量后计算溶液的百分浓度。

[例] 某生产队购回氨水的浓度是 18%，而施返青肥时必须稀释到 0.3%，否则会产生烧苗现象。如何将一坛（设为 50 斤）18% 的氨水稀释成 0.3% 的稀氨水？

解：（题意分析）

已知：浓氨水的百分浓度 = 18%

浓氨水的重量 = 50 斤

稀氨水的浓度 = 0.3%

按题意就是求将 50 斤 18% 的浓氨水稀释成 0.3% 稀氨水所需的加水量。我们知道溶液稀释前后，溶质的重量不变，只是溶剂的量增加而已，因此浓氨水稀释后，它的浓度由 18% 减小到 0.3%，但是稀释前后溶液里所含氨（溶质）的重量并没有改变，先求出这个溶质的重量。

(1) 稀释前，50 斤浓氨水中，含氨（溶质）的重量是：

$$50 \times 18\% = 9 \text{ 斤}$$

(2) 稀释后，0.3% 的稀氨水中含氨溶质的重量仍为 9 斤，设配制成的稀氨水为 x 斤。根据百分浓度含义列成比例：

$$100:0.3 = x:9 \quad x = \frac{9 \times 100}{0.3} = 3000 \text{ 斤}$$

(3) 稀释时加水多少呢?

稀释后溶液的总重量为 3000 斤, 因此加入水的重量是:

$$3000 - 50 = 2950 \text{ 斤}$$

答: 将一坛 18% 的浓氨水稀释至 0.3%, 需要加水 2950 斤。

在工农业生产上经常碰到这种稀释的问题, 也就是已知一种百分浓度求另一种百分浓度, 解此类问题, 应该抓住稀释后, 溶质的重量不改变, 而只是溶剂的重量发生变化, 来进行考虑。

在生产实践中, 溶液的稀释常采用一种简便的计算方法——对角线法。例如, 将 18% 的浓氨水, 稀释为 0.3% 稀氨水, 可用对角线法求得:

$$\begin{array}{l} 18 \text{ (浓溶液的浓度)} \\ 0 \text{ (稀释液的浓度)} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 18 \\ 0 \end{array}} \right\} 0.3 \text{ (要配制溶液的浓度)} \left\{ \begin{array}{l} 0.3 \text{ (所需浓溶液的重量份数)} \\ 17.7 \text{ (所需稀释液重量份数)} \end{array} \right.$$

图中左上角数字是浓溶液(浓氨水)的浓度, 左下角数字是稀释液(这里是水)的浓度, 中间数字是要配制的溶液的浓度, 而右上角数字是中间数字和左下角数字之差, 表示所需浓溶液(浓氨水)的重量份数, 右下角数字是左上角数字和中间数字之差, 表示所需稀释液(这里是水)的重量份数。

按上图所示, 每 0.3 份重的 18% 浓氨水加 17.7 份重的水, 就可以配成 18 份重的 0.3% 的稀氨水。0.3 份重的浓氨水, 需加 17.7 份重的水, 现有 50 斤浓氨水, 需加水 x 斤。

$$0.3:17.7 = 50:x \quad x = \frac{50 \times 17.7}{0.3} = 2950 \text{ 斤}$$

由此算出加水量也为 2950 斤, 但比前述的解法简便。

有时，我们不知道某种溶液的浓度，要测出溶质、溶剂的

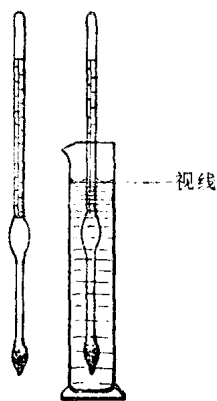


图 3-3 用比重计测定溶液的比重

量又较困难，这时可以用比重计（见图 3-3）测出溶液的比重。由于溶液的比重随着它的重量百分浓度的改变而改变，因此，根据溶液的比重（查表）就可间接地知道溶液的重量百分浓度。表 3-3 是 20°C 时的硫酸溶液比重和它的百分浓度的对照表。

化学上，比重通常用单位克/厘米³来表示。知道了溶液的体积 (V) 和比重 (d) 就能方便地计算溶液的重量 (W)。

$$\text{重量}(W) = \text{比重}(d) \times \text{体积}(V)$$

表 3-3 硫酸溶液比重和百分浓度对照表 (20°C)

比 重	1.006	1.068	1.142	1.222	1.307	1.3999
硫酸的百分浓度	1	10	20	30	40	50
比 重	1.502	1.615	1.732	1.820	1.84	1.837
硫酸的百分浓度	60	70	80	90	98	100

在生产中，还常用波美度 (Bé) 来表示溶液的浓度。用波美比重计^①（也叫波美表）测出溶液的波美度后，同样可从相

① 波美比重计有两种，测定比水重的液体用重表，测定比水轻的液体用轻表。波美度和比重换算公式：

$$\text{比水重的液体：比重} = \frac{144.3}{144.3 - ^\circ\text{Bé}}$$

$$\text{比水轻的液体：比重} = \frac{144.3}{144.3 + ^\circ\text{Bé}}$$

应的对照表中查出它的比重和百分浓度。波美度测定简易，又是整数，在生产上应用较方便。例如， 15°C 时，测出浓硫酸的波美度为 66°Bé ，查表可知此浓硫酸比重为 1.843，百分浓度为 98%。

(二) p. p. m.

在生产实践中，还常常遇到一些极稀的溶液，如植物生长激素的使用，污水中微量有害杂质的分析，如果仍然以百分浓度表示它们的浓度，使用及计算都极不方便，而通常用 p. p. m. (百万分之几浓度)表示。

p. p. m. 是指一百万份重量的溶液中，所含溶质的重量份数。例如 1 p. p. m. 的“九二〇”溶液，就是一百万份重量的“九二〇”溶液中，含有一份重量的“九二〇”。如果在 100 万斤“九二〇”溶液中，含有“九二〇”20 斤的话，此溶液就是 20 p. p. m.。

[例] 需要用 20 p. p. m. 的“九二〇”溶液喷射菜菔，问一克纯的“九二〇”粉剂如何配制成 20 p. p. m. 的“九二〇”溶液？

解：(题意分析)根据 p. p. m. 的含义，20 p. p. m. “九二〇”溶液就是 20 克纯的“九二〇”能配成 1,000,000 克的浓度为 20 p. p. m. 溶液，那末，1 克纯“九二〇”能配制成多少 (x 斤)这种浓度的溶液，即：

$$20:1 = 1,000,000:x$$

$$x = \frac{1,000,000}{20} = 50,000 \text{ 克} = 100 \text{ 斤}$$

因为 1 克的溶质相对于 50,000 克溶液来说，数值极小可忽略不计。50,000 克的溶液可看成 50,000 克的溶剂(水)。

答：1 克纯的“九二〇”加水 100 斤，即可配得 100 斤 20 p. p. m. 的“九二〇”溶液。

重量百分浓度是工农业生产上常用的一种浓度表示方法。但是,它只表示了溶液中溶质和溶剂的相对重量,并没有反映溶液中所含溶质的克分子数,而物质相互间的化学反应是按量(象克分子数)的关系来进行的,因此在化工生产或科学实验中,通常用克分子浓度或当量浓度表示溶液的浓度比较方便。

二、克分子浓度(M)

1升溶液中所含溶质的克分子数就是溶液的克分子浓度,用 M 表示。

即:
$$M = \frac{\text{溶质的克分子数}}{1 \text{ 升溶液}}$$

例如,1升溶液里含有1克分子的 H_2SO_4 溶质,则此硫酸溶液的浓度为1克分子浓度,即1 M 。如果2升溶液里含1克分子的 H_2SO_4 溶质,也就是1升溶液里含0.5克分子的 H_2SO_4 ,则此硫酸溶液的浓度为0.5 M 。

[例] 怎样配制500毫升的0.5 M 的氢氧化钠溶液?

解:按题意是求用多少克 NaOH 来配成500毫升的0.5 M 的溶液。

(1) 0.5 M 的 NaOH 溶液就是1000毫升溶液中含 NaOH 0.5克分子。

(2) 设配制该溶液所需的 NaOH 的克分子数为 x ,即:

$$1000:500 = 0.5:x$$

$$x = \frac{500 \times 0.5}{1000} = 0.25 \text{ 克分子}$$

(3) NaOH 的克分子量=40克

则须用 NaOH 的重量: $0.25 \times 40 = 10$ 克

答：把 10 克的氢氧化钠先加少量水使其溶解，然后稀释到 500 毫升，即得 500 毫升的 0.5 M 的氢氧化钠溶液。

由于物质溶解时，溶液的体积往往发生变化，因此配制一定的克分子浓度的溶液，跟配制一定百分浓度的溶液的方法不同，通常在一定体积的容器——容量瓶(图 3-4)中进行。

例如上题要配制 500 毫升 0.5 M 的 NaOH 溶液，实际配制是如下进行的：

先准确称取固体氢氧化钠 10 克，放在烧杯内用少量水溶解，等溶液冷却至室温，再全部注入 500 毫升的容量瓶中（用少量蒸馏水洗涤烧杯 3~4 次，每次洗涤所得溶液都注入容量瓶中），然后加适量的水，使液面升达容量瓶瓶颈的刻度线处，将容量瓶塞好，摇动或倒转几次，使溶液完全混合，就可配制成 500 毫升 0.5 M 的氢氧化钠溶液。

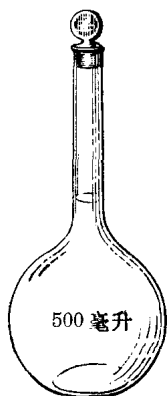


图 3-4 容量瓶

由上述例题，我们可以进一步求出溶液的克分子浓度 (M) 与克分子量、溶质的重量 (W) 以及溶液的体积 (V) 相互关系。已知：

$$M = \frac{\text{溶质的克分子数}}{1 \text{ 升溶液}} \quad (1)$$

$$\text{克分子数} = \frac{\text{物质的重量}(W)}{\text{克分子量}} \quad (2)$$

如果体积是 V 毫升，可将它换算成 $\frac{V}{1000}$ (升)，则 (1) 式可写成：

$$M = \frac{\text{溶质的克分子数}}{\frac{V}{1000}} \quad (3)$$

移项可得：克分子数 = $M \times \frac{V}{1000}$ (4)

(2)式可变换成：

物质的重量(W) = 克分子数 × 克分子量

把(3)式代入，即：

$$W = M \times \frac{V}{1000} \times \text{克分子量} \quad (5)$$

在已知溶质的克分子数和溶液体积时，用(3)式可方便地求出克分子浓度(M)；在已知克分子浓度和溶液体积时，用(5)式可以较方便地求出溶质的重量。

[例] 现有浓度为 $2M$ 的葡萄糖溶液，若需要 $0.2M$ 500 毫升的葡萄糖溶液，应怎样配制？

解：我们已经知道溶液稀释前后，溶质的重量(或克分子数)不变。

设 $2M$ 葡萄糖溶液的体积为 V 毫升，则

$$\text{稀释前，葡萄糖的克分子数} = 2 \times \frac{V}{1000}$$

$$\text{稀释后，葡萄糖的克分子数} = 0.2 \times \frac{500}{1000}$$

则： $2 \times \frac{V}{1000} = 0.2 \times \frac{500}{1000}$

$$V = \frac{0.2 \times 500}{2} = 50 \text{ 毫升}$$

答：取 $2M$ 的葡萄糖溶液 50 毫升，加水稀释至 500 毫升，即得 $0.2M$ 的葡萄糖溶液 500 毫升。

根据稀释前后溶质的克分子数相等。由式(3)可得溶液

的稀释规则:

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

式中 M_1 、 V_1 分别代表浓溶液的克分子浓度和体积, M_2 、 V_2 分别代表稀溶液的克分子浓度和体积。

三、当量浓度

上述的稀释规则 ($M_1V_1 = M_2V_2$) 仅适用于含有同一溶质的浓溶液的稀释, 而不适用于两种不同溶液进行化学反应时量的关系的计算。若溶液的浓度采用当量浓度来表示, 则两种物质反应时量的关系也成类似上述的简单关系, 这样, 在生产和科研上运算就很方便。所以, 在工农业生产和分析工作中, 通常是用当量浓度来表示溶液的浓度。要了解当量浓度, 首先要知道什么是物质的当量, 这里着重讨论酸、碱、盐的当量。

(一) 物质的当量

物质的组成是一定的, 而在进行化学反应时, 各种物质的重量比也一定的。例如盐酸与氢氧化钠作用, 反应式如下:

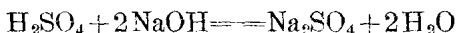


即 1 克分子的盐酸与 1 克分子的氢氧化钠的作用, 生成 1 克分子氯化钠和 1 克分子的水; 也就是 40 重量单位的 NaOH 与 36.5 重量单位的 HCl 完全作用。作用时的重量比为:

$$40:36.5 = \frac{\text{NaOH 的分子量}}{1} : \frac{\text{HCl 的分子量}}{1}$$

同时, 可看出在 36.5 重量单位的盐酸中含有 1.008 份可被金属置换的氢。

又如, 硫酸与氢氧化钠作用, 反应式为:



即 1 克分子的硫酸与 2 克分子的氢氧化钠作用，生成 1 克分子的硫酸钠与 2 克分子的 H_2O ；也就是 98 重量单位的硫酸和 80 重量单位的氢氧化钠完全作用，作用时重量比为：

$$80:98 = 40:49 = \frac{\text{NaOH 分子量}}{1} : \frac{\text{H}_2\text{SO}_4 \text{分子量}}{2}$$

同样，也可以看出在 98 重量单位的硫酸中，含有 2×1.008 份可被金属置换的氢，即 49 重量单位的硫酸中含有 1.008 份可被置换的氢。

已经知道 36.5 重量单位的盐酸中含有 1.008 份可被置换的氢，因此，49 重量单位的硫酸正好和 36.5 重量单位的盐酸相当，都可以和 40 重量单位的氢氧化钠作用，都含有 1.008 份重量单位的氢。

我们将凡能同 1.008 份氢起作用，或含有 1.008 份可被置换的氢，或含有同 1.008 份氢相当的化合物的重量，称为该化合物的当量。顾名思义，当量是物质起反应时彼此相当的重量。按此可推知：

$$\text{HCl 的当量} = 36.5 = \frac{\text{分子量}}{1} = \frac{36.5}{1}$$

$$\text{H}_2\text{SO}_4 \text{的当量} = 49 = \frac{\text{分子量}}{2} = \frac{98}{2}$$

(这是因为 49 重量单位的 H_2SO_4 中含有 1.008 份可被置换的氢)。

$$\text{NaOH 的当量} = 40 = \frac{\text{分子量}}{1} = \frac{40}{1}$$

(因为 40 重量单位 NaOH 含有一个氢氧根可以和 1.008 份氢起作用)。

$$\text{NaCl 的当量} = 58.5 = \frac{\text{分子量}}{1}$$

(因为一个氯原子或一个钠原子和 1.008 份氢相当)。

$$\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 的当量} = 71 = \frac{\text{分子量}}{2} = \frac{142}{2}$$

(一个钠原子和 1.008 份氢相当，而 Na_2SO_4 分子中含两个钠原子，因此应将分子量除以 2)。

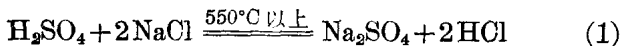
所以，36.5 份重量的盐酸和 49 份重量的硫酸、40 份重量的氢氧化钠、58.5 份重量的氯化钠以及 71 份重量的硫酸钠都是彼此相当。按上所述，酸、碱、盐的当量可归纳为如下关系：

$$\text{酸的当量} = \frac{\text{酸的分子量}}{\text{酸分子中参加反应的氢原子数}}$$

$$\text{碱的当量} = \frac{\text{碱的分子量}}{\text{碱分子中参加反应的氢氧根数}}$$

$$\text{盐的当量} = \frac{\text{盐的分子量}}{\text{盐分子中金属原子数} \times \text{金属的化合价}}$$

应当指出，同一物质在不同的反应中，它的当量也可能不同，因此应对具体情况作具体分析，根据具体反应进行计算。例如 H_2SO_4 和 NaCl 反应时，在不同条件下发生不同的反应：



在(1)反应中， H_2SO_4 中的 2 个氢原子被置换，所以此 H_2SO_4 的当量为 $\frac{98}{2} = 49$ ；而在(2)反应中 H_2SO_4 中的 1 个氢原子被置换，则该 H_2SO_4 的当量为 $\frac{98}{1} = 98$ 。可见，物质的当量必须从实际所发生的反应来计算。

和克分子量一样，也有克当量的概念。物质的当量用克为单位所表示的量称为该物质的克当量。如以毫克为单位所表示的当量，称毫克当量，它是克当量的千分之一，因此1克当量=1000毫克当量。例如下表中①：

分子式	分子量	当量	克当量	毫克当量
H ₂ SO ₄	98	$\frac{98}{2}=49$	49克	49毫克
NaOH	40	$\frac{40}{1}=40$	40克	40毫克
Na ₂ SO ₄	142	$\frac{142}{2}=71$	71克	71毫克
Al ₂ (SO ₄) ₃	342	$\frac{342}{2 \times 3}=57$	57克	57毫克

还有和克分子数相应，也有克当量数的概念。物质的克当量数就是指一定量的该物质中含有几个克当量。

[例] 98克的硫酸能和80克的氢氧化钠完全作用，问：
(1) 98克的硫酸是几个克当量的硫酸？(2) 80克的氢氧化钠是几个克当量的氢氧化钠？

解：(1) 因为，H₂SO₄的克当量为 $\frac{98}{2}=49$ 克

所以 克当量数 = $\frac{98 \text{ 克}}{49 \text{ 克}} = 2$

(2) 因为，NaOH的克当量为 $\frac{40}{1}=40$ 克

所以 克当量数 = $\frac{80 \text{ 克}}{40 \text{ 克}} = 2$

克当量数、克当量和物质的重量之间有如下的关系：

① 表中所列出的物质的当量数值，一般是指物质在最常见化学反应中的当量。

$$\text{克当量数} = \frac{\text{物质的重量(克)}}{\text{克当量}}$$

(二) 当量浓度

当量浓度是指 1 升溶液中所含溶质的克当量数，可用 N 来表示。

例如：1 升氢氧化钠溶液中含有 1 克当量（40 克）的 NaOH ，这溶液的当量浓度就是 $1N$ ；1 升硫酸溶液中含有 2 克当量（98 克）的 H_2SO_4 ，它的当量浓度则为 $2N$ 。

[例] 怎样配制 $0.2N$ 500 毫升的氢氧化钠溶液？

解：（题意分析）按题意就是求出用固体氢氧化钠多少克才能配制成 $0.2N$ 500 毫升的氢氧化钠溶液。根据当量浓度的含义， $0.2N$ 氢氧化钠溶液就是指在 1000 毫升氢氧化钠溶液中含有 NaOH 0.2 克当量。

设配制 $0.2N$ 500 毫升氢氧化钠溶液中需 NaOH x 克当量，即：

$$1000:500=0.2:x$$

$$x=0.2 \times \frac{500}{1000}=0.1 \text{ 克当量}$$

因为 氢氧化钠的克当量 = 40 克

所以 氢氧化钠的重量 = $40 \times 0.1 = 4$ 克

答：将 4 克氢氧化钠溶解于水，加水稀释至溶液总体积为 500 毫升，即得 $0.2N$ 的 500 毫升的氢氧化钠溶液。

同样，配制当量浓度的溶液，与配制克分子浓度的溶液相仿，也应该在容量瓶中进行。

当量浓度 (N) 和克当量数、物质的重量 (W)、溶液体积 (V , 毫升) 之间的关系：

$$\text{当量浓度}(N) = \frac{\text{溶质的克当量数}}{\frac{V}{1000}}$$

也就是:
$$\text{克当量数} = \frac{V}{1000} \times N$$

所以,
$$\text{物质的重量}(W) = \frac{V}{1000} \times N \times \text{克当量}$$

(三) 当量定律

物质在化学反应中,按照什么量的关系相互作用呢?我们先分析一下本节开始时所谈到的两个酸、碱反应。相互作用的酸、碱两种物质的克分子数、克当量数、重量和当量之间存在着下列的关系:

	NaOH	+	HCl	\rightleftharpoons	NaCl	+	H_2O
克分子数	1		1		1		1
重量	40 克		36.5 克		58.5 克		18 克
当量	40		36.5		58.5		18
克当量数	1		1		1		1
	2NaOH	+	H_2SO_4	\rightleftharpoons	Na_2SO_4	+	$2\text{H}_2\text{O}$
克分子数	2		1		1		2
重量	80 克		98 克		142 克		36 克
当量	40		49		71		18
克当量数	2		2		2		2

由此可见,在这两个化学反应中,反应物和生成物的克分子数并不一定相等,但它们的克当量数却是相等的。在其他的化学反应中也是如此,因而得出一个重要规律:在任何反应中,各反应物及生成物的克当量数是相等的;或者说物质是按照当量比例互相进行化学反应的,此规律称为当量定律。它可以用数学形式来表示。设 N_1 、 N_2 分别为两种溶液的当量浓度, V_1 、 V_2 分别为两种溶液中溶质完全作用时所需的溶液

体积。则：

$$N_1V_1 = N_2V_2$$

当 V 以升为单位时，意味着相互作用的两种物质的克当量数相等，若 V 以毫升为单位，则表示它们的毫克当量数相等。

由于物质之间是以等克当量数进行反应的，但不一定是等克分子数反应，因此使用当量浓度比克分子浓度，计算时更为方便，特别在分析化学中应用更为广泛。

[例] 中和 40 毫升的氢氧化钠溶液，需要加入 24 毫升 0.2 N 的硫酸溶液，试求：(1) 氢氧化钠的当量浓度；(2) 40 毫升氢氧化钠溶液中，含 NaOH 的克数。

解：(1) 设氢氧化钠溶液的当量浓度为 N_1 ，体积 $V_1 = 40$ 毫升

硫酸溶液的当量浓度 $N_2 = 0.2N$ ，体积 $V_2 = 24$ 毫升

根据 $N_1V_1 = N_2V_2$

$$N_1 \times 40 = 0.2 \times 24 \quad N_1 = 0.12(N)$$

(2) 欲求 40 毫升氢氧化钠溶液中，所含 NaOH 的克数，首先要知道它的克当量数，而它的克当量数应与硫酸的克当量数相等。

所以，NaOH 的克当量数 $= 0.2 \times \frac{24}{1000} = 0.0048$ 克当量

[也可以从氢氧化钠的当量浓度 (0.12 N) 求出 40 毫升溶液中 NaOH 的克当量数即 $0.12 \times \frac{40}{1000} = 0.0048$ 克当量]

NaOH 的重量 $= 0.0048 \times 40 = 0.192$ 克

答：(1) 氢氧化钠的当量浓度为 0.12 N 。

(2) 40 毫升氢氧化钠溶液中，含氢氧化钠 0.192 克。

[例] 今有 $36 N$ 的市售浓硫酸 50 毫升, 将它稀释为 $0.5 N$ 的硫酸溶液, 问稀释后溶液的体积应为多少?

解: 稀释前后溶质的重量(克当量数)不变。 $N_1V_1=N_2V_2$ 关系也适用于溶液的稀释。

设稀释后的硫酸体积为 V_2 , 当量浓度 $N_2=0.5 N$

稀释前的硫酸体积 $V_1=50$ 毫升, 当量浓度 $N_1=36 N$

$$36 \times 50 = 0.5 \times V$$

$$V = \frac{50 \times 36}{0.5} = 3600 \text{ 毫升}$$

答: 稀释后的硫酸溶液的体积为 3600 毫升。

在化工生产中还常用每升溶液中所含溶质的克数(克/升)来表示溶液的浓度, 它的计算和配制都较简单。例如, 用于钢铁发蓝的氧化处理液, 其中含氢氧化钠浓度为 600 克/升, 就是指 1 升溶液中含氢氧化钠 600 克。配制时只要称 600 克固体氢氧化钠, 加水溶解至溶液体积为 1 升, 即得氢氧化钠浓度为 600 克/升的溶液。

四、各种浓度的相互换算

以上介绍了溶液浓度的几种表示方法, 在生产实践中, 根据实际需要采用相应各种浓度来表示。但市售的许多原料常常只标明比重或百分浓度, 因此浓度之间的相互换算显得十分重要。浓度的换算主要抓什么? 溶液浓度的表示方法虽有很多, 但实际上可分为两大类, 一类是重量浓度, 如重量百分浓度, 表示溶液中溶质和溶剂的相对重量; 另一类是体积浓度, 如克分子浓度、当量浓度, 表示一定体积溶液中所含溶质的量。这两大类浓度之间可以相互换算。我们先把两类浓度分析一下, 然后从差别中找出它们的联系:

$$\text{百分浓度} = \frac{\text{溶质的重量(克)}}{\text{溶液的重量(克)}} \times 100\%$$

$$\text{克分子浓度} = \frac{\text{溶质的重量(克分子数)}}{\text{溶液的体积(升)}}$$

从上面两式中可看出,在分数的分子部分,两者都是溶质的重量,差别只是重量单位不同,只要知道克分子量就可以解决克与克分子数的换算。另外,在分数的分母部分,两者都是溶液的量,差别是在百分浓度(%)中,溶液的量以重量(克)表示,而在克分子浓度(M)中,溶液的量用体积(升)表示。溶液的重量和体积,通过“比重”可以联系起来,因此“比重”就成为两类浓度换算的桥梁。如果以 W 表示溶质的重量(克), d 表示比重, V (毫升)表示溶液的体积, $\%$ 表示溶液的百分浓度,则溶质的重量 $W = d \cdot V \cdot \%$ 。然后由 W 与克分子量的比值可求得克分子数,再求得 M 。

[例] 市售的浓硫酸比重为 1.84 克/毫升,求: (1) 它的克分子浓度和当量浓度; (2) 用此浓硫酸来配制 500 毫升, 0.2*N* 的硫酸溶液; (3) 用 24 毫升 0.2*N* 的硫酸溶液, 中和了 50 毫升的氢氧化钠, 问此氢氧化钠溶液的当量浓度?

解: 从百分浓度和比重对照表中查出, 比重为 1.84 的浓硫酸浓度为 98%。

(1) 根据克分子浓度的含义, 只要求出 1 升硫酸溶液中所含溶质 H_2SO_4 的克分子数, 就可知道该溶液的克分子浓度。

① 计算 1 升硫酸溶液中所含溶质 H_2SO_4 的重量:

$$W = 1000 \times 1.84 \times 98\%$$

② 再计算 1 升硫酸溶液中所含溶质 H_2SO_4 的克分子数:

$$\text{克分子数} = \frac{1000 \times 1.84 \times 98\%}{98} = 18.4$$

所以此溶液的克分子浓度为 18.4 M 。

求当量浓度与 M 相仿, 求出 1 升硫酸溶液中所含溶质 H_2SO_4 的克当量数。

$$\therefore \text{克当量数} = \frac{1.84 \times 1000 \times 98\%}{\frac{98}{2}} = 36.8$$

因此溶液的当量浓度为 $36.8 N$ 。

也可以这样计算: 因为 1 克分子的硫酸 = 2 克当量的硫酸, 所以知道了溶液的克分子浓度为 $18.4 M$, 就可以很简便地得出它的当量浓度为 $36.8 N$ 。

此类问题是由百分浓度换算成克分子浓度或当量浓度。

(2) 此题解法有两种。

(解法一) 已知比重 1.84 的浓硫酸其当量浓度 $36.8 N$, 根据稀释前后溶液中溶质的毫克当量数相等, 设 V 为所需浓 H_2SO_4 毫升数, 因此:

$$0.2 \times 500 = 36.8 \times V$$
$$V = \frac{500 \times 0.2}{36.8} = 2.72 \text{ 毫升}$$

(解法二) (题意分析) 先求出 500 毫升 $0.2 N$ 硫酸溶液所需要的溶质 H_2SO_4 的重量, 因为取用的硫酸是 98%, 所以先将溶质量折算成 98% 的量, 再根据比重算出所需要 98% 硫酸的体积。

① 500 毫升 $0.2 N$ 硫酸溶液中所含溶质 H_2SO_4 的重量:

$$W = \frac{500}{1000} \times 0.2 \times 49 = 4.9 \text{ 克}$$

(克当量数) (克当量)

② 4.9 克的纯硫酸相当于 98% 的硫酸重量:

$$\frac{4.9}{98\%} = 5 \text{ 克}$$

③ 5克98%的硫酸所相当的体积为： $\frac{5}{1.84}=2.72$ （毫升）。

将2.72毫升浓硫酸慢慢加入水中，使溶液总体积为500毫升，即得浓度为0.2N的硫酸溶液。这类配制稀释溶液问题，仍应抓住“溶质的量不变”这个关键。

(3) 根据当量定律 $N_1V_1=N_2V_2$

$$24 \times 0.2 = 50 \times N_2$$

$$N_2 = \frac{24 \times 0.2}{50} = 0.096 N$$

此氢氧化钠溶液的当量浓度为0.096N。

答：(1) 它的克分子浓度为18.4M，当量浓度为36.8N。

(2) 将2.72毫升浓硫酸慢慢加入水中，使溶液总体积为500毫升。

(3) 此氢氧化钠溶液的当量浓度为0.096N。

习 题

1. 某连队用十担水（设为1000斤）溶解20斤碳酸氢铵，给一亩小麦施肥，求此碳酸氢铵溶液的百分浓度。
2. 如何配制25 p. p. m. 100市斤的“九二〇”溶液？
3. 防治叶菜类、瓜类霉病要用波尔多液（硫酸铜：生石灰：水=1:2:200），现有硫酸铜0.5斤，需要生石灰和水各若干斤？可配制波尔多液多少斤？
4. 农具修配厂清洗农具表面，要用10%的硫酸溶液。问怎样用98%的浓硫酸配制500斤10%的硫酸溶液？
5. 10毫升氯化钠饱和溶液重12.00克，将其蒸干后，得盐3.173克，求：(1)此温度下的食盐溶解度；(2)溶液的重量百分浓度；(3)溶液的克分子浓度；(4)溶液的当量浓度。

第四节 溶液的性质

人们在日常生活中都很熟悉：纯水在1大气压、 100°C 时沸腾， 0°C 时结冰，而海水却在高于 100°C 时沸腾， -2°C 时结冰；生活在河水中的鱼不能生活在海水里，反之亦然。这是为什么呢？原来是溶质溶解在水中后所成的溶液，与纯溶剂比，性质发生了变化。在这一节里着重讨论溶解有不挥发性溶质的稀溶液中，溶液的性质所发生的变化^①。

一、溶液的蒸气压降低

将等体积的水和糖水各一杯放在密闭的钟罩里，如图3-5

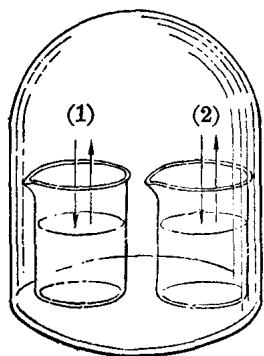


图3-5 水的转移

所示。经过一段时间可以发现，杯(1)水的体积减少了，而杯(2)糖水的体积却增大。这现象说明：纯水饱和蒸气压必然大于糖水的蒸气压，因此在钟罩空间的水蒸气压力，对水来讲，刚好饱和，而对糖水来讲则已超过它的饱和蒸气压，结果必然有一部分水蒸气分子在糖水上面凝聚，以维持糖水的饱和蒸气压。但是这时对纯水讲又变成未达到饱和，因此就有更多的液体水分子蒸发成蒸气。如此反复不止，水从水表面上不断蒸发，并在糖水表面上不断凝聚，结果水从杯(1)自动转移到杯(2)中。

^① 例如糖水或盐水中的溶质——糖或食盐是不挥发性溶质，而象盐酸中氯化氢是挥发性溶质。

为什么糖水的蒸气压比纯水小呢？因为水中溶解不挥发性的溶质后，水的一部分表面或多或少地被溶质的溶剂合物质点占据着（见图 3-6）。因此在单位时间内逸出液面的水分子数比纯溶剂（水）相应地减少，结果在达成平衡时，在溶液上面的单位体积内水分子数目比在纯水上面少，溶液的蒸气压就比纯水为低。

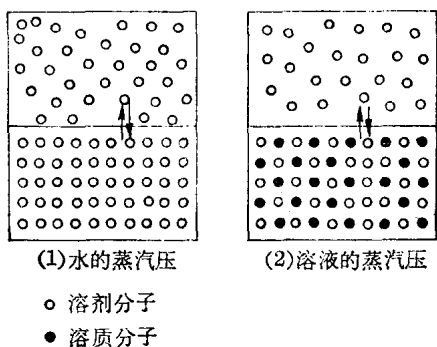


图 3-6 溶液蒸气压下降的原因

在同一温度下，溶液蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。这里所指溶液的蒸气压实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。纯溶剂蒸气压和溶液蒸气压的差，叫做溶液蒸气压下降。某些固体物质在空气中易吸收水分而潮解，就是和溶液蒸气压下降有关的。因为固体表面吸水后成溶液，它的蒸气压比空气中水蒸气分压为小^①，结果空气中水蒸气不断地凝聚进入溶液，使物质继续潮解。正由于这一性质，这些易潮解物质象 CaCl_2 、 P_2O_5 等常用作干燥剂。

① 在气体混合物的总压力中，由其中某一气体所产生的那一部分的压力，叫做该气体的分压。

二、溶液的沸点升高

在 1 大气压下, 水在 100°C 沸腾, 然而在高山上, 水不到 100°C 即沸腾。这是为什么呢?

我们知道, 液体的蒸气压是随温度升高而增大的。当液体的蒸气压等于外界大气压力时, 液体即沸腾。蒸气压等于外界压力(通常为 1 大气压)时的温度称为该液体的沸点。因此沸点与外界压力有关, 1 大气压下, 水沸点为 100°C ; 高山地区, 由于空气稀薄, 大气压较低, 故水的沸点低于 100°C , 以上是指纯溶剂情况。当溶入不挥发性溶质时, 溶液的蒸气压即降低。那末, 要使溶液的蒸气压和外界大气压相等, 显然要升高温度; 也就是说, 溶液的蒸气压和外界大气压相等时的温度要比纯溶剂的蒸气压和外界大气压相等时的温度来得高, 即溶液的沸点要比纯溶剂的沸点高。海水的沸点大于 100°C , 就是这个道理。

同样, 溶液的沸点也与外界压力有关, 如果降低外界压力, 则溶液沸点也会降低。因此在化工生产中, 尤其是某些有机溶剂在较高温度时易分解, 常采用减压(或抽真空)操作, 进行蒸发, 一方面可以降低沸点, 节省加热用的蒸气量, 另一方面可以避免一些产品因高温分解而影响质量和产量。

三、溶液的凝固点降低

溶剂的凝固点是指液态溶剂和固态溶剂平衡存在时的温度, 例如水的凝固点是 0°C , 在 0°C 时水和冰能平衡存在, 此时, 水的蒸气压和冰的蒸气压相等(4.6 毫米)。如果在 0°C 的水中溶解不挥发性溶质, 所成溶液的蒸气压就会降低(低于

4.6 毫米), 这时冰的蒸气压高于溶液的蒸气压, 于是冰便会融化掉。因此, 只有将温度降低至比 0°C 更低的温度下, 冰的蒸气压和溶液的蒸气压才会相等(实验证明, 冰的蒸气压随温度降低而减小的幅度比溶液蒸气压减小的幅度大)。此时冰和溶液能平衡存在。溶液和固态溶剂平衡存在时的温度称为溶液的凝固点。显然, 溶液的凝固点要比纯溶剂的凝固点为低。

溶液凝固点降低的现象有广泛的应用, 例如在严寒的冬天, 在汽车水箱里加入甘油以防止水的冻结。食盐和冰的混合物可以作为冷冻剂, 可能达到最低温度为 -22.4°C , 因为食盐溶解在冰表面的水中成为溶液, 使溶液蒸气压下降而低于冰的蒸气压, 冰就融化, 冰在融化时要吸收大量的热能, 因此, 使温度降低。氯化钙溶液(29.9%)作为冷冻媒介, 甚至可降低到 -55°C 。

四、溶液的渗透压

如果把一株小麦连根拔起, 你会发现, 即使土壤较干燥, 嫩根里也总是充满水分; 而茎、叶虽远离土壤, 也会充满水分。是什么原因使得根、茎、叶能顺利吸收水分及营养? 原因是多方面的, 但主要是渗透作用。渗透现象普遍存在于自然界, 如动物体及人体组织中存在着各种各样的渗透现象。在这节里, 我们着重介绍渗透原理及其应用。

(一) 渗透压

什么是渗透作用呢? 可以通过一个简单的实验来说明。取一大一小的两个玻璃容器, 如图 3-7 所示, 把小容器放在大容器之内, 小容器的底部用半透膜扎紧。所谓半透膜, 就是一种具有特种性质的薄膜, 它象一个“筛子”, 只能让水分子自由透

过, 而把溶质分子拒之“门外”。半透膜有天然存在的, 象动物的肠衣、膀胱膜、鸡蛋衣等; 也可以人工制得, 如羊皮纸、火棉胶等。

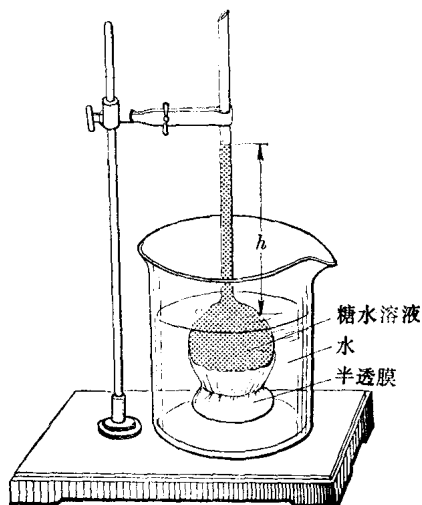


图 3-7 溶液渗透压的装置

在大容器内装入水而在小容器内装入糖水, 使大小容器的液面相平。一段时间后, 便可看到一种有趣的现象, 小容器内液面会慢慢升高, 说明水能透过半透膜进入溶液, 使溶液的液面上升, 这种现象叫渗透^①。

水分子为什么能透过半透膜进入溶液呢? 也就是说, 为什么会产

生渗透现象呢? 在半透膜内是糖水溶液, 而膜外是纯水, 因此半透膜内外水的浓度(单位体积内水分子的个数)不相等, 糖水溶液中水的浓度相对地比纯水小。因为水分子能自由透过半透膜, 而溶质分子不易透过, 所以单位时间内水分子由纯水方面渗入溶液方面的分子数, 比水分子从溶液方面渗入纯水方面的分子数要多一些, 因而产生了渗透现象, 使溶液的液面上升。从外观看来, 好象水不断地渗入溶液中, 实际上糖水溶液中的水分子也同时渗入纯水中, 只是速度不一样。渗透的结果使溶液的液面逐渐升高, 内外液面产生液位差。随着液位

① 我们也可以蚕豆壳或萝卜(将心挖去)等作半透膜的代用品, 将玻璃管扎在蚕豆壳中, 或插在空心萝卜上, 在壳内或萝卜内装入糖水, 悬在盛水的玻璃杯中, 在一段时间后, 也可以看到同样现象。

差的增加,糖水溶液液面上受到水柱静压力的作用,使水分子渗入纯水中的速度渐增,直到单位时间内水分子从纯水进入溶液数目与从溶液进入纯水的数目相等时,达到了渗透平衡,此时,液面不再上升。结果,溶液的液面比纯水高出“ h ”厘米,这段液面高度之差所产生的压力,称为该溶液的渗透压。亦即是为阻止渗透作用所需加予溶液的额外压力叫渗透压。实验证明,溶液的浓度越大,渗透压越大。凡是溶液都有渗透压,因此,渗透压是溶液的一个重要性质。

也不难想象,即使大容器盛的不是纯水,而是浓度较低的糖水,那末,溶剂水也会向浓度较高的小容器渗透。

(二)渗透作用的应用

渗透现象广泛地存在于动植物体内,大多数生物机体的组织都具有半透膜的性质。植物细胞膜是一种半透膜,当水渗入细胞中后,就产生相当大的压力,将细胞膜稍微撑紧,并使它继续保持紧张状态,致使植物的茎、叶、花瓣具有一定的弹性。植物的生长发育和土壤中溶液的渗透压有关,如果土壤中溶液的渗透压高于植物细胞液的渗透压,则植物细胞内水分会向外渗透,导致植物枯萎。只有土壤溶液的渗透压低于植物细胞液的渗透压时,植物才能不断吸收水分和营养,进行正常的生长发育。农业生产上改造盐碱地和施用适量的化肥就是根据这个道理。

动物的新陈代谢,如细胞生长,也与渗透现象有关。淡水鱼不能生活在海水里,海鱼不能生活在河水里,也是由于河水和海水的渗透压不同,引起鱼体细胞膨胀和皱缩的缘故。

人体组织内有许多薄膜,如细胞膜、血球的膜、毛细血管壁等,都具有半透膜的性质,因而人体的体液(血液、组织液、细胞内液)也具有一定的渗透压。在医药上,当需要给人注射

大量液体，特别是静脉输液的时候，需要考虑所用的注射液的渗透压，和人体体液的渗透压相等，因此临床常用0.9%的生理盐水和5%葡萄糖溶液的等渗溶液（渗透压相等的溶液称等渗溶液）。否则由于渗透作用，可使血球膨胀或皱缩而引起十分严重的后果。再如眼药水必须和眼球组织内的液体具有相同渗透压，否则会疼痛。

在化学上，也可以利用渗透作用来分离溶液中的杂质。近来，电渗析法和反渗透法的新技术，引起了人们很大的重视。长期来找不到理想的经济简便的方法使海水、咸水淡化，目前普遍采用电渗析法和反渗透法来解决这个问题。例如处理含盐量在5 p. p. m. 以下的内陆咸水或少量海水，用电渗析法则是目前最好的一种方法。电渗析是利用一种具有选择性的离子交换膜，在两侧装入正负电极形成电场，使溶液中盐类离子，从一部分进入另一部分，以达到浓缩，分离的目的。我国东海某发电厂曾在海潮倒灌时，由于运用了电渗析法净化了海水，所以还满载运转超额供电。对于大量海水的淡化，反渗透法

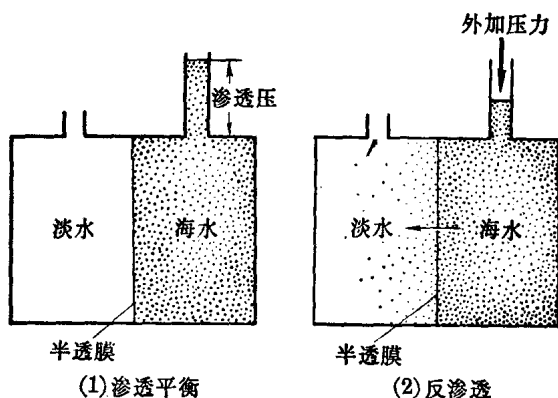


图 3-8 反渗透法原理示意图

则是很有发展前途的。淡水经半透膜渗透到盐水中，这是我们熟悉的渗透。若将海水和淡水以薄膜隔开时，于海水一侧施加一个大于海水渗透压(24.8 大气压)的外压力，则海水中水分子能通过薄膜渗透到淡水一边，而无机盐的杂质不能透过去，这样就能淡化海水，叫反渗透法。图 3-8 是反渗透法原理的示意图。

反渗透法也是利用渗透的原理，它的应用很广，除海水淡化外，也为重金属盐的回收、沸点接近的液体的分离等提供了有效的途径。反渗透法具有设备简单、动力消耗少、经济合理的优点，但也存在渗透流量小、膜的耐酸碱能力不强等缺点。总之，目前电渗析法和反渗透法虽只是初露头角，却已显示了广阔的应用前景。

上面所介绍的几种溶液的性质，表明了溶质溶解在溶剂中的结果，不仅溶质的性质起了变化，溶剂本身的性质亦起了变化。而由溶质的性质过渡到溶液的性质，如蒸气压下降、沸点升高、凝固点下降、渗透压等，这一类性质的变化和溶质、溶剂的性质几乎无关，只决定于溶液的浓度，即决定于溶液中溶质的粒子数，这些性质通常称为溶液的依数性。其他一些性质(如颜色、体积等)的变化，则决定于溶质和溶剂的本性，象溶液的导电性即属于这类性质的变化。

五、溶液的导电性

按图 3-9 所示，试验物质的导电性。把两节干电池和一个小电珠串联起来，两端分别用导线连接两根碳棒电极(干电池芯)，将电极插入盛着被试物质杯内。如果电珠亮了，说明这种物质能够导电；电珠不亮，就说明不能导电。

用这种装置依次对干燥的食盐、蔗糖、食盐溶液、蔗糖溶

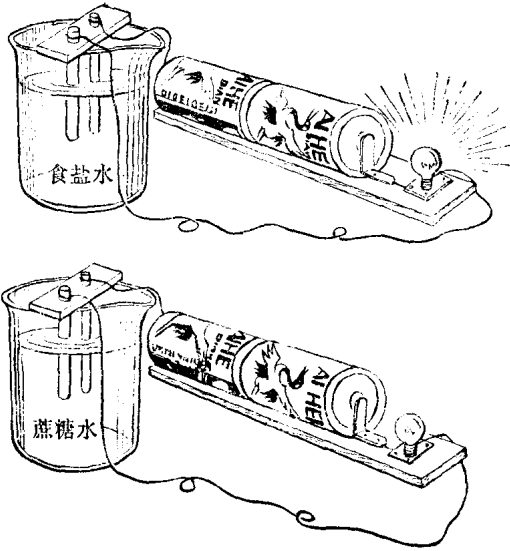


图 3-9 溶液导电实验装置

液、盐酸进行试验。实验证明，食盐溶液、盐酸能导电，而其余三者均不能导电。如果进一步试验各种物质的导电性，发现酸、碱和盐类的水溶液都能导电，而酒精、蔗糖等水溶液却不能导电；同时发现碱类和盐类在固体状态不能导电，但在熔融状态却能导电。

在化学上，常常把溶于溶剂或熔融状态下，能够导电的物质称为电解质，如食盐、硫酸铵、氢氧化钠、盐酸等。不能导电的物质称为非电解质，绝大多数的有机化合物如甘油、酒精、蔗糖等是非电解质。

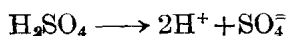
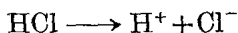
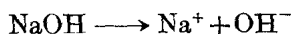
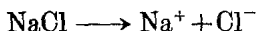
为什么食盐等物质在干燥时不能导电，而溶于水或熔融时却能导电？这必须从这些物质的结构和它溶在水里的情况进行了解。“事物都是一分为二的。”酸类、碱类、盐类等电解

质，都含有带正电荷和带负电荷的两个部分，在固体状态时，由于正、负电荷间的静电引力，它们之间互相吸引，又互相排斥，按一定规则紧密地排列在一起，带正电荷部分和带负电荷部分虽然都在运动，但这种运动受到了约束，不能自由移动，因此，这些物质不能导电。当电解质溶在水里以后，因为水分子具有减弱这两种电性相反微粒之间的静电引力的作用，使这两部分在水里分离开来，带正电荷部分叫阳离子，带负电荷部分叫阴离子。溶液里有了这些能自由移动的阴、阳离子，因而电解质溶液具有导电性。当某些电解质(如食盐)在高温下熔融时，由于离子运动十分剧烈，足以克服离子之间的静电引力的束缚，而成自由移动的离子，所以这些物质在熔融状态下也能导电。

蔗糖、甘油等物质，溶解在水中，由于没有自由移动的离子，所以蔗糖溶液、甘油不能导电。

我们把电解质溶解于水或受热熔化时，能离解成自由移动的离子的过程叫电离。应当指出电离和通电并不是一回事，电离过程不是由于电流的影响才发生，而是当电解质溶解在水里时就已经发生了，正由于离子的存在，溶液才能导电。

电解质电离时，生成带正电荷的阳离子和带负电荷的阴离子，阴、阳离子所带电荷的总数是相等的，所以整个溶液不显电性。电解质的电离，可以用电离方程式来表示，例如：



习 题

1. 为什么溶液的沸点升高,凝固点下降?试说明之。
2. 什么是渗透压?它有哪些应用?
3. 有人说:“电解质通过电流后发生电离”,这句话对吗?为什么?

复 习 题

1. 溶解度和百分浓度有何区别?食盐在 20°C 的溶解度是 35.8 克,能不能配制 20°C 的 35.8% 的食盐溶液?为什么?
2. (1) 在加热情况下,300 克水中溶解了 231.9 克氯化铵,如将此溶液冷却到 10°C ,有多少克氯化铵析出?
(2) 若把析出的氯化铵在此温度下,又配成饱和溶液,需要加水多少克?
3. 氯化铵中混入了少量食盐,如何除去?
4. 下列各种说法是否正确,为什么?
(1) 浓溶液一定是饱和溶液,稀溶液一定是不饱和溶液。
(2) 克分子浓度是指 1 升的水中,所含溶质的克分子数。
(3) 49 克的硫酸就是 1 克当量的硫酸,也就是 1N 的硫酸溶液。
(4) 根据反应: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, 如果用 0.1 克当量的氯化铵和 0.1 克当量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 完全作用,则产生 0.1 克当量的 NH_3 。
5. 某生产队为了预防马铃薯晚疫病,需用 200 公斤 0.29% 的硫酸铜溶液。求配制这些溶液需要多少公斤胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)?
6. 防治四龄后的麦粘虫需要 0.2% 的敌百虫溶液 500 公斤,问怎样用 90% 的敌百虫晶体配制这种药液。
7. 为了防治水稻的徒长病,需用 0.8% 的甲醛水溶液(福马林)浸种。怎样用 40% 的甲醛溶液配制 50 斤 0.8% 的甲醛水溶液。
8. 市售浓盐酸比重为 1.19,含 HCl 38%,计算此溶液的克分子浓度和当量浓度?如何用此浓盐酸配制 500 毫升 1N 盐酸溶液?用 1N 的盐酸滴定 25 毫升氢氧化钠溶液,消耗了 32 毫升的盐酸,问此氢氧化钠溶液的当量浓度?

学习指导

一、目的要求

1. 通过本章的学习,要求掌握有关溶液、溶解度、溶液浓度的基本知识。

2. 培养看溶解度曲线图、查阅常数(溶解度、比重等)的能力,并运用溶液的基本矛盾——溶解与结晶(利用溶解度及其曲线)来分析解决物质的提纯和分离。

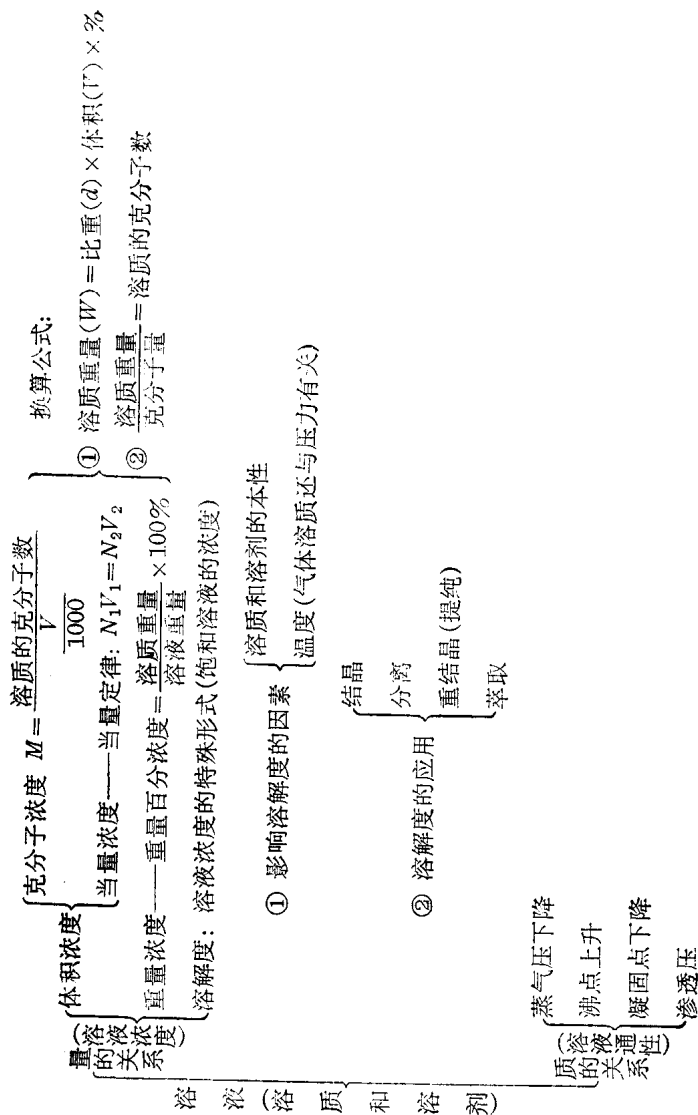
3. 通过本章的学习,要求学会分析溶液里溶质和溶剂的重量关系及换算。例如,溶解度、溶液的浓度及换算、稀释规则和当量定律等。

二、内容提要

溶液、溶解度及溶液浓度是本章的重点,这三者是有内在联系的。溶液由溶质和溶剂组成的;在溶液中溶质和溶剂有一定的重量关系。溶液的浓度是以一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量来表示,常用的有重量百分浓度(%)、克分子浓度(M)、当量浓度(N)、比重等。饱和溶液的浓度除了用上述的浓度表示方法外,还可以用溶解度来表示,溶解度即一定温度下,饱和溶液中溶质的含量为一定值,一般用100克水中含溶质的克数表示。

同一种溶液,它的浓度可以用各种不同的表示方法,这决不是什么“天才”人物的创造,而是劳动人民在生产实践中总结出来的。人们根据生产实际的需要,而选择浓度的某种表示方法。这往往要碰到浓度的相互换算。物质的溶解度可以直接换算成重量百分浓度;而物质的重量百分浓度只有在饱和溶液的情况下,才能换算成溶解度。重量百分浓度与克分子浓度、当量浓度之间,可以根据溶液中溶质的量不变的关系来换算。通过比重作桥梁来求得溶质的重量: $W = d \times V \times \%$ (W 表示溶质的克数, d 、 V 、 $\%$ 分别表示溶液的比重、体积、百分浓度),然后再由 W 与克分子量、克当量的比值求得克分子数、克当量数,即可得溶液的克分子浓度、当量浓度。

对于稀溶液的通性我们只要求一般的了解。为了帮助掌握本章内容的相互联系,列表如下:



第四章 几种重要的无机 化工原料

世界是物质的，物质是多种多样的，目前已知的超过了300万种以上。人们如果孤立地去研究各种物质，不知要到哪年哪月才能认识世界？这样又如何能改造世界呢？劳动人民在长期的生产实践中，发现有些物质在组成、性质上有共同的地方，这就启示人们对物质进行分门别类地研究。名目繁多的物质通常可以分为两大类，一类叫做有机物，另一类叫做无机物。我们日常所见的各种金属、非金属、氧化物及绝大多数的碱、酸、盐等都是属于无机物^①。

碱、酸、盐、氧化物、金属和非金属是工业的基本原料，在冶金、化肥、石油、塑料、纺织、建筑和电子等工业部门都有着广泛的应用，特别是三酸（硫酸、盐酸和硝酸）两碱（烧碱和纯碱）应用更为广泛。我国的碱、酸、盐工业在党和毛主席的领导下，取得了迅速的发展，产量和品种与日俱增，质量也日益提高，为国家提供了大量的基本化工原料。在本章内将介绍三酸两碱、食盐、镁、铝、碳和硫等重要的无机化工原料，并遵循毛主席关于“就人类认识运动的秩序说来，总是由认识个别的和特殊的事物，逐步地扩大到认识一般的事物”的教导，在认识个别无机化工原料的基础上，概括出碱、酸、盐和氧化物、单质各类物质的通性以及相互之间的联系，并运用这些规律

^① 有机酸、植物碱等不包括在内，它们属于有机物。

解决工农业生产实际中的某些问题。

第一节 烧碱和碱

一、烧碱 (NaOH)

烧碱的化学名称叫氢氧化钠。它是重要的基本化工原料之一,用途极广。如纺织、印染工业用它除去纤维素表面的油脂;造纸工业用它除去非纤维成分;石油工业也利用它除去石油产品中的酸性杂质;而肥皂、合成洗涤剂以及塑料、橡胶、人造纤维、冶金、医药等生产也离不开烧碱。

烧碱应用如此之广,它究竟是一种什么样的物质呢?

纯净的烧碱是白色的固体,比重为 2.130,熔点为 318.4°C ,沸点为 1390°C 。它极易溶于水,溶解时放出大量的热。如果将固体烧碱露天放置,它很易吸收空气中水分而潮解。烧碱的水溶液有涩味和滑腻感,并有强烈的腐蚀性,能腐蚀皮肤和衣物,所以俗称苛性钠或火碱。热的浓碱液腐蚀性更强,因此在使用时,要注意安全。如果皮肤或衣物不慎沾上了碱液,应立即用水冲洗,然后再用 3% 硼酸冲洗。

至于氢氧化钠的化学性质,让我们通过下面的实验来了解它。

[实验] 取两个试管,各加入少许氢氧化钠的稀溶液,然后分别滴入 2~3 滴紫色石蕊试液和无色的酚酞试液,观察溶液颜色的变化。

我们可以看到,在上述实验中,氢氧化钠溶液能使紫色石蕊试液变成蓝色,无色的酚酞试液变成红色。

石蕊和酚酞这类化合物,通常称指示剂,在碱性、中性或酸性溶液里可呈显不同的颜色,所以常用来鉴别溶液的酸碱

性。在分析化学上,对指示剂的选择要求比较严格。除石蕊、酚酞外,用来鉴别酸碱性的代用指示剂很多,凡是在自然界存在的植物根、茎、叶和花,其汁水具有色素,大多数可以做代用指示剂,见表4-1。

表4-1 代用指示剂

指示剂	指示剂颜色			备注
	原液颜色	在酸中颜色	在碱中颜色	
紫草液	红色	红色	蓝色	中药房有卖的,需用酒精浸取
牵牛花汁	紫色	红色	蓝色	
紫向日葵种子皮	紫色	红色	蓝色或深绿色	弱碱性呈蓝色,强碱性呈深绿色
红萝卜皮浸液	紫色	红色	绿色或黄色	弱碱性呈绿色,强碱性为黄色
杨梅果实浸液	红色	红色	蓝色	
紫罗青花	紫红色	红色	绿色	
月季花汁	红色	红色	草绿色	
石榴花浸液	浅红色	浅黄色	橙色	对强碱性灵敏,在酸性中颜色变化不显著
蔷薇花浸液	几乎无色	绯红色	橙黄色	
油菜花浸液	黄白色	白色	浅绿色	
茶树花浸液	黄白色	黄白色	殷红色	
丝瓜花浸液	黄色	土红色	大黄色	
南瓜花浸液	黄色	褪 色	黄色	
烟草花浸液	红黄色	白色	黄绿色	
白菜叶汁	绿色	黄色	黄绿色	
梨树叶汁	土 色	暗红色	黄绿色	

代用指示剂中,尤其是含紫色的色素,更为灵敏。紫牵牛花的汁直接可用做指示剂。紫萝青花用酒精浸泡,其酒精溶液在中性溶液中呈紫红色,在酸性溶液中呈红色,在碱性溶液中呈绿色;若用白纸浸在它的汁水内就可制成试纸,可起石蕊试纸同样的作用。

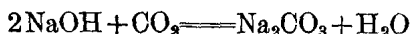
由上所述,可知氢氧化钠能使指示剂变色。

[实验] 取上述使酚酞变为红色的氢氧化钠溶液的试管,逐滴加入盐酸(HCl),直至溶液红色消失。取几滴溶液放在玻璃片上蒸干,可观察到有少量白色的固体,这就是氯化钠。表明氢氧化钠和盐酸反应生成了氯化钠和水:

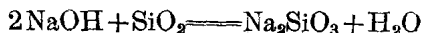


精炼石油时,加碱液可以洗去石油中的酸性杂质,就是利用氢氧化钠和酸反应生成盐和水的性质。碱和酸作用生成盐和水的反应叫中和反应。中和反应是最常见而又重要的反应之一。分析上,测定酸或碱的浓度就是以中和反应为基础的。

氢氧化钠除了上述性质外,还能和非金属氧化物反应。例如前面讲到氢氧化钠长时间露天放置,除吸收水分外,还会吸收空气中的二氧化碳,生成碳酸钠和水,所以氢氧化钠应存放在密封的容器内。配制氢氧化钠溶液时也应随用随配,不宜配制太多以免变质。氢氧化钠与二氧化碳化学反应式如下:



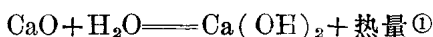
此外,装氢氧化钠溶液的玻璃瓶要用橡皮塞,不能用玻璃瓶塞。也是因为它能与玻璃成分之一——非金属氧化物二氧化硅(SiO_2)作用,生成粘性的硅酸钠(Na_2SiO_3),而使玻璃瓶塞和瓶口粘结在一起的缘故。



二、熟石灰 [Ca(OH)₂]

熟石灰又称消石灰，它的化学名称叫氢氧化钙。我们对它是很熟悉的，用来粉刷墙壁的石灰浆就是氢氧化钙的悬浊液。熟石灰在工农业生产上应用很广，除了用于建筑工程外，农业上用它来配制波尔多液，改良酸性土壤等。

氢氧化钙是一种白色固体，由生石灰和水反应制得。反应时放出大量的热。



反应物生石灰即氧化钙(CaO)，属于碱性氧化物。生石灰是除作建筑材料外，也是重要的化工原料，例如可用于生产漂白粉和电石等。

氢氧化钙微溶于水，它的澄清的饱和溶液俗称石灰水，它具有哪些化学性质呢？

(一)使指示剂变色

[实验] 取两个试管，各加入少许澄清的氢氧化钙溶液，然后分别滴入2~3滴紫色石蕊试液和无色酚酞试液，观察溶液颜色的变化。

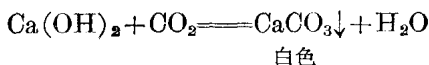
同样，可看到氢氧化钙溶液能使紫色石蕊试液变成蓝色，无色酚酞试液变成红色。

(二)和非金属氧化物反应

[实验] 在盛有澄清石灰水的容器里，插入玻璃管或表

① 物质发生化学反应的同时，总是伴随着能量的变化。凡是放出热量的反应叫做放热反应，吸收热量的反应叫做吸热反应。反应中所放出的或吸收的热量，是可以测定的，而且可以写在化学反应式中，分别用+热量或-热量来表示，这种标出反应中放出或吸收热量的化学反应式称热化学方程式。

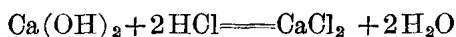
杆，然后用嘴吹入二氧化碳气体，可以看到溶液变浑。此是氢氧化钙和二氧化碳反应，生成难溶于水的白色碳酸钙(CaCO_3)。此反应常用来检验二氧化碳的存在。



建筑上用熟石灰、粘土和砂子制成三合土，也是利用熟石灰和空气中二氧化碳作用，生成坚固的碳酸钙这一性质。

(三)和酸反应

[实验] 取上述使酚酞变为红色的氢氧化钙溶液的试管，逐滴加入盐酸，直至溶液呈无色。这是氢氧化钙和盐酸生成了氯化钙和水的缘故。



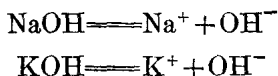
可见，氢氧化钙具有和氢氧化钠相似的化学性质，同样能使指示剂变色，和非金属氧化物、酸等反应，因此氢氧化钙也是一种碱。

三、碱的组成、命名和通性

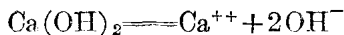
从烧碱和熟石灰这种个别碱的性质，可以进一步认识碱类的共性。

(一)碱的组成和命名

工业上常用的碱除氢氧化钠和氢氧化钙外，还有氢氧化钾、氨水^①等，它们在水溶液中都能电离出氢氧根离子(OH^-)和金属离子。

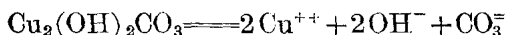


① 氨水的分子式常用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 来表示，详见第六章的有关部分。 NH_4^+ (铵根)起一价金属离子的作用。



化学上，把在电离时所生成的阴离子全部是氢氧根离子的化合物叫做碱。

为什么强调“全部”两字呢？因为有的化合物电离时，除生成氢氧根阴离子外，还生成别的阴离子，例如碱式碳酸铜（溶解度很小）：



它不属于碱类，而属于盐类。所以必须强调碱类在电离时生成的阴离子必须全部是氢氧根离子。

正负价之和等于零的化合价规律也同样适用于碱类的分子。氢氧根的化合价是负一价，因此某种碱的金属离子的化合价数，即为跟它结合的氢氧根个数。例如氢氧化铁中的铁离子(Fe^{+++})的化合价是+3价，则和它结合的氢氧根个数也必是3个，所以氢氧化铁的分子式写成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。注意，在书写分子式时，如果氢氧根不止一个，需用括号把OH离子符号括起来，并在括号右下角用阿拉伯数字注明个数。

碱的命名较简单，根据氢氧根离子和金属离子的名称来命名，叫做氢氧化某。如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 叫做氢氧化镁。如果某金属离子具有可变化合价，则显示高价金属离子的碱叫做氢氧化某，显示低价的金属离子的碱叫氢氧化亚某。如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 叫做氢氧化铁， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 叫做氢氧化亚铁。

(二) 碱的通性

由于碱类在水溶液里或熔融状态时都能电离出相同的氢氧根离子，因此碱类都具有相似的性质。例如，碱类的水溶液都具有涩味和滑腻感。在化学性质上：

1. 能使指示剂变色。即使紫色石蕊试液变蓝，使无色酚

酞试液变红等。

2. 能和金属氧化物反应,生成盐和水。
3. 能和酸起中和反应,生成盐和水。
4. 能和盐反应。

碱类的这些通性,实质上是氢氧根离子(OH^-)所决定的。由于组成碱类的金属离子的不同,因而它们还具有各自的特性。例如各种碱的碱性强弱不一,氢氧化钠、氢氧化钾是强碱,氢氧化钙是中强碱,而氨水是弱碱;各种碱在水中的溶解性也不相同(参看表4-2),大多数碱都难溶于水,只有少数碱象氢氧化钠、氢氧化钾等易溶于水,熟石灰等微溶于水。

习 题

1. 什么叫碱?它有哪些共同的化学性质?为什么?
2. 写出下列物质的电离方程式:
(1) 氢氧化钾, (2) 氢氧化钙, (3) 氢氧化钡。
3. 某化工厂大搞三废综合利用,用废碱液(NaOH)和烟道气(主要成分 CO_2)制得了重要化工原料——纯碱(Na_2CO_3),每年可为国家提供一万吨纯碱。试计算该厂每年相当于利用烧碱多少吨?

第二节 硫酸和酸

一、硫酸 (H_2SO_4)

硫酸是化学工业中重要的产品之一。它有着广泛的用途(见图4-1),因此,长时期来,它被列入国家的重工业产品。

硫酸大量应用于制造肥料以及合成有机物,如化肥、农药、塑料、染料、化纤、炸药、医药等,还应用于冶金、石油、电化学等工业部门。在新兴的尖端工业,如原子能工业中,从铀矿

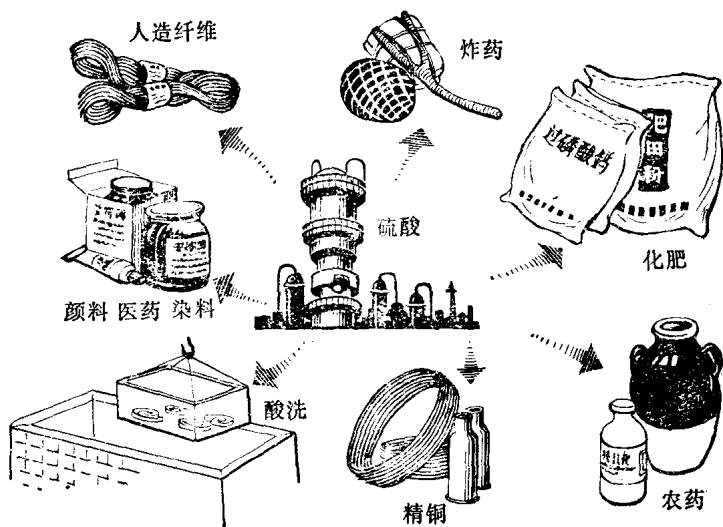


图 4-1 硫酸的主要用途

提炼铀也用到硫酸；此外，还用于制造火箭用的高能燃料。

纯净的浓硫酸是无色、粘稠、油状的液体，不易挥发，没有气味，它能以任何比例溶于水。市售的浓硫酸一般百分浓度为 98%，当量浓度约为 36N，比重为 1.84，沸点是 338°C。硫酸具有强烈的腐蚀性，触及皮肤会造成严重的灼伤。因此，在使用时要注意安全，如不慎溅在皮肤或衣服上，应立即用大量水冲洗，再用稀的碳酸钠溶液冲洗。若稀硫酸溅在身上，也不能忽视，因水分挥发后，其作用与浓硫酸相当，因此，同样应及时用水冲洗。

硫酸具有哪些化学性质呢？

(一) 能使指示剂变色

[实验] 在两个盛有稀硫酸的试管中，分别滴入 2~3 滴紫色石蕊试液和橙色甲基橙试液。观察颜色的变化。可看到

稀硫酸溶液能使紫色石蕊试液变成红色，使橙色的甲基橙试液变成红色。

(二)能和金属氧化物作用，生成盐和水

[实验] 将一生锈的铁钉或钢铁小零件，放入盛有稀硫酸的烧杯里，过一会取出，发现铁锈“消失”。

这是铁锈（主要是铁的含水氧化物 $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）和硫酸反应生成了能溶于水的硫酸铁的缘故：

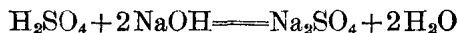


因此，工业上常用硫酸溶液来清洗钢铁表面的铁锈。

(三)能和碱反应，生成盐和水

[实验] 取上面使紫色石蕊试液变红的硫酸溶液试管，逐滴加入氢氧化钠，直至溶液又变为紫色，取几滴溶液放在玻璃片上蒸干，得到少量白色固体 (Na_2SO_4)。

实验说明了酸能和碱反应，生成盐和水，这个反应也就是上面谈到的中和反应。



(四)能和某些金属反应

[实验] 在盛有稀硫酸的三支试管里，分别加入几颗小铁钉、锌粒和铜片，可以看到锌和稀硫酸反应十分剧烈，铁次之，铜则不起反应。用点燃的木条接近有气体放出的试管口，会产生爆鸣声，证明它是氢气。



这就是在第二章中所介绍的置换反应。实验表明活泼金属象铁、锌、铝等能与稀硫酸发生置换反应，放出氢气，而铜、银、金、铂等许多金属不与酸发生置换反应。经过大量实验，按照各种金属与酸反应难易程度的不同，从易到难，排列成一个表，叫金属活动性顺序表，氢也列在表中：

K Na Ca Mg Al Mn Zn Fe Ni Sn Pb (H) Cu Hg Ag Pt Au
钾 钠 钙 镁 铝 锰 锌 铁 镍 锡 铅 氢 铜 汞 银 铂 金

金属活动性增强

此表反映了金属元素的化学活动性。在金属活动顺序表中,位于氢左边的金属能从酸中置换出氢,位于氢右边的金属则不能。

二、盐 酸 (HCl)

盐酸也是重要的化工原料之一。它在冶金工业中常用于湿法冶金和清洗金属表面的铁锈;此外,在焊接、电镀、制革、食品、医药等工业部门也有着广泛的应用。

盐酸是氯化氢气体的水溶液,纯净盐酸是无色液体,工业盐酸因含杂质而显黄色。常用的浓盐酸百分浓度为31.5%,当量浓度约为12*N*,比重为1.19。盐酸具有挥发性,有刺激性气味。浓盐酸在空气中会形成白雾,这是它逸出的氯化氢气体遇空气中的水蒸气生成盐酸小液滴,而形成的酸雾。

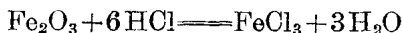
盐酸具有酸味,人的胃液里含0.5%盐酸。盐酸的化学性质和稀硫酸很相似:

(一)能使指示剂变色

盐酸能使紫色石蕊试液变为红色,使橙色的甲基橙变为红色。

(二)能和金属氧化物反应

[实验] 将一生锈铁钉或钢铁小零件,放入盛有盐酸的烧杯里,过一会取出,发现铁锈也会消失。

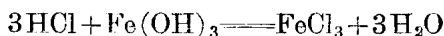


工农业生产中,锈蚀农具加工前的清洗,以及各种金属在

电镀、焊接前的处理，都常用盐酸和金属表面的氧化物作用，生成可溶性盐，以达到洗净金属表面的目的。

(三)能和碱反应

盐酸能和氢氧化钠起中和反应，生成氯化钠和水。盐酸还能和氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 等碱作用生成可溶性的盐 (FeCl_3) 和水。



(四)能和活泼金属发生置换反应，并放出氢气



三、酸的组成、命名和通性

硫酸、盐酸和硝酸都是酸，它们虽有差异，但在化学性质上却存在很多共同的性质。

(一)酸的通性

1. 能使指示剂变色。即使紫色石蕊试液变红，使橙色甲基橙变红等。

2. 能和金属氧化物反应，生成盐和水。

3. 能和碱起中和反应，生成盐和水。

4. 能和活泼金属起置换反应，生成盐，并放出氢气。

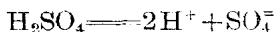
5. 能和盐反应。

酸类之所以有这些共同的性质，是因为它们有共同的组成。

(二)酸的组成和命名

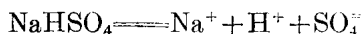
硫酸、盐酸和硝酸等在水溶液中电离时，都能生成带正电荷的氢离子 (H^+) 和带负电荷的酸根离子。





酸在水溶液中都能电离出相同的氢离子，就是酸类具有共性的内因。化学上把在电离时所生成的阳离子全部是氢离子的化合物叫做酸。

同碱一样，强调“全部”两字，因为有的化合物在电离时所生成的阳离子，除氢离子外，还有别的阳离子，例如硫酸氢钠：



它不属于酸类，而是属于盐类。因此，必须强调在电离时所生成的阳离子全部是氢离子的化合物才是酸。

根据酸根是否含氧，酸可分为含氧酸和不含氧酸。我们前面碰到的 H_2SO_4 叫硫酸， H_3PO_4 叫磷酸， HNO_3 习惯上叫硝酸。可见，含氧酸一般就根据组成该酸（氢、氧除外）的元素名称来命名，称为某酸。那末，象含硫的另一种酸 H_2SO_3 又如何命名呢？如果成酸元素具有可变化合价，按成酸元素化合价的高低来命名，把较稳定的常见化合价的酸叫某酸（正酸）；比正酸少一个氧原子（低二价）的酸叫亚某酸；比亚某酸少一个氧原子（低二价）的酸叫次某酸；比正酸多一个氧原子（高二价）的酸叫高某酸。 H_2SO_4 是硫酸，比它低二价的 H_2SO_3 叫亚硫酸。又例如氯的含氧酸 HClO_3 叫氯酸， HClO_4 叫高氯酸， HClO_2 叫亚氯酸， HClO 叫次氯酸。

不含氧酸即无氧酸的命名，是在氢字后面加上另一元素的名称，称为“氢某酸”。如 HCl 叫氢氯酸（俗称盐酸）， H_2S 叫氢硫酸。

各种酸由于组成它的酸根离子的不同，因而酸性强弱也不同，盐酸、硫酸、硝酸是强酸，磷酸是中强酸，碳酸、氢硫酸是弱酸。不仅如此，不同的酸，也具有各自的特性，如浓硫酸和

硝酸具有很强的氧化性。

下表 4-3 列出的是几种常见酸的分子式、酸根离子及其化合价。

表 4-3 常见酸的分子式、酸根离子和价数

酸 的 名 称	酸 的 分 子 式	酸 根 离 子	酸 根 离 子 的 化 合 价
盐 酸	HCl	Cl ⁻	-1
硫 酸	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	-2
硝 酸	HNO ₃	NO ₃ ⁻	-1
磷 酸	H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	-3
碳 酸	H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻	-2
氢 硫 酸	H ₂ S	S ²⁻	-2

四、浓硫酸和硝酸的特性

铜和盐酸、稀硫酸等不能反应，而与浓硫酸、硝酸能起反应，只不过放出的气体不是氢气。这就告诉我们浓硫酸和硝酸除了具有酸的一般通性外，还具有某些独特的性质。掌握了这些特性，就能更好地利用它们为生产服务。

(一) 浓硫酸的特性

1. 吸水性和脱水性：浓硫酸溶于水时，和水分子结合形成一系列稳定的水合物^①，而放出大量的热，因此浓硫酸具有强烈的吸水性，工业上常用它作干燥剂。

由于浓硫酸水合时放出大量的热(20°C时与过量水混合，其溶解热为 20.42 千卡/克分子。即 1 公斤浓硫酸和水化合放出的热量，足以使 2 公斤水升高到 100°C)，因此稀释浓硫酸必须当心，将浓硫酸慢慢地沿着容器壁倒入水中，并不断搅动，使产生的热量迅速地扩散。切不可将水倒入敞口的浓硫

^① 一系列水合物为 H₂SO₄·H₂O、H₂SO₄·2H₂O、H₂SO₄·4H₂O 等。

酸中。如果把水倒进浓硫酸,由于水比浓硫酸轻,水就浮在浓硫酸上,此时所释放的热量,使水顿时沸腾起来,正象水滴落在滚烫的油锅里,四下飞溅,会灼伤皮肤或烂掉衣服。

浓硫酸不仅能吸水,而且具有极强的脱水性,能使某些有机物如木材、棉布、纸张等脱水碳化。

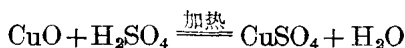
[实验] 在木条、布片上,分别滴几滴浓硫酸,可观察到它们碳化变黑。

这是由于这些有机物都是由碳、氢、氧三种元素组成,浓硫酸夺取了有机物质中与水的组成相当的氢、氧后,只留下了碳,所以使它们碳化变黑。

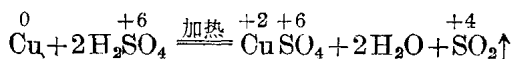
2. 氧化性:

[实验] 在盛有少量浓硫酸的试管中,投入一小片铜片,加热,观察现象。

由实验可以看到,浓硫酸和铜发生了反应,放出有刺激性的二氧化硫(SO_2)气体,铜片表面逐渐变黑。若加水稀释,溶液呈蓝色(CuSO_4)。这是因为浓硫酸具有强烈的氧化性,它首先将铜氧化成氧化铜,然后硫酸和氧化铜再作用生成硫酸铜和水。



总的化学方程式:



上述反应中,反应物浓硫酸的硫化合价为 +6,而产物二氧化硫的硫化合价为 +4 (二份浓硫酸,只有一份浓硫酸反应后生成了二氧化硫,另一份只起一般酸的作用),而反应物铜的化

合价为 0，产物硫酸铜的铜化合价为 +2。显然，硫元素和铜元素的化合价发生了变化，因此，这一反应属于氧化还原反应，化合价降低的物质——浓硫酸是氧化剂，化合价升高的物质——铜是还原剂。浓硫酸在加热情况下，不仅与铜反应，还能和某些不活泼金属如汞、银等反应，所以浓硫酸是一种很强的氧化剂。

在常温下，浓硫酸能将铁、铝等金属表面氧化，生成一层致密的氧化物薄膜，保护内部的金属不再继续被腐蚀，这种现象叫钝化。因此，工业上可把浓硫酸放在铁罐里贮存和运输。

此外，浓硫酸能与有机化合物发生磺化反应^①。

总之，稀硫酸具有酸的一切通性，而浓硫酸具有强烈的吸水性、脱水性、氧化性。浓硫酸不仅和活泼金属反应，也能和铜、汞等不活泼金属反应，但反应放出的气体不是氢气，而是二氧化硫气体。

(二) 硝酸的性质

纯硝酸是无色而有挥发性的液体，比重为 1.522，沸点是 86°C。市售的浓硝酸百分浓度为 68%，比重为 1.42，当量浓度约为 16*N*。沸腾时，一部分硝酸会分解，不仅如此，它在见光或受热时，也会按下式慢慢分解，因此，硝酸很不稳定。



所生成的红棕色二氧化氮溶于硝酸，常常使硝酸呈黄色；硝酸越浓，越易分解，二氧化氮溶解量也越多，甚至会使它变棕红色。若将二氧化氮溶于 100% 硝酸内，则得红褐色的“发烟硝酸”。

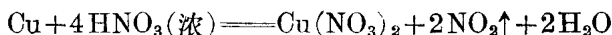
由于硝酸的不稳定性，故存放时，必须把它盛在棕色瓶内，并置于温度较低的阴暗地方。硝酸也具有强烈的腐蚀性，

① 磺化反应将在《有机化学》一书中作介绍。

使用时亦应注意安全。

在化学性质上，稀硝酸和盐酸、稀硫酸等一样，具有酸的一切通性，此外，硝酸还具有某些特殊的性质。

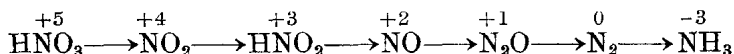
硝酸是强氧化剂，其氧化性甚至超过浓硫酸，这是硝酸最显著的特性。除金、铂外，几乎所有的金属在常温下皆与硝酸发生反应，但并不放出氢气，而生成硝酸盐、氮的氧化物和水等。



硝酸和金属反应的产物比较复杂，主要取决于硝酸的浓度和金属还原剂的强弱。一般地说，硝酸越浓，氧化性越强，浓硝酸总是被还原为 NO_2 ；硝酸越稀，则被还原的氮的化合价下降得越低，稀硝酸通常被还原为 NO 。



当和较活泼的金属如 Fe 、 Zn 、 Mg 等作用时，稀硝酸主要被还原为 N_2O 。极稀的硝酸被还原的主要产物是 NH_3 ， NH_3 与未作用的酸生成铵盐 (NH_4NO_3)。总而言之，硝酸在进行氧化作用时，它可被还原为下列不同还原程度的化合物之一：



一体积浓硝酸和三体积浓盐酸的混和液，氧化性更强，能够溶解金、铂等性质极稳定的金属，这种混和液叫“王水”。

硝酸另一化学特性是对许多有机化合物的硝化作用^①。如皮肤接触硝酸显黄色，就由于硝化作用生成硝基化合物的缘故。

硝酸也是重要的化工原料之一，它的各种广泛的用途主要根据它的两种特性：氧化性和硝化作用。如工业上常利用

① 硝化作用将在《有机化学》一书中介绍。

硝酸或“王水”的氧化性,来溶解不活泼金属;有机合成工业常利用硝酸的硝化作用,来制造染料、炸药、药品等。

习 题

1. 什么叫酸? 酸有哪些共同的化学性质? 为什么?
2. 写出下列物质的电离方程式:
(1) 硫酸, (2) 亚硫酸, (3) 硝酸。
3. 人的胃液中含极稀的盐酸,以帮助消化和杀菌,但胃酸过多会使人感到不舒服。服用小苏打(NaHCO_3)或胃舒平[含 $\text{Al}(\text{OH})_3$],即可制止。为什么?并用化学方程式表示。
4. 在盛放或运输稀硫酸时,不能用铁制容器,而浓硫酸可以用铁制容器,为什么?
5. 浓盐酸、浓硝酸、浓硫酸在存放时,为什么都不能敞口?而硝酸又为什么必须存放在温度较低的阴暗地方?
6. 在 $0.5 N$ 的 50 毫升的氢氧化钠溶液中,分别加入下列一种溶液,用紫色石蕊试液试验,会发生什么现象(根据计算回答)?
(1) $0.5 M$ 的 25 毫升的硫酸溶液。
(2) 含有 2 克硝酸的溶液。
(3) 含有 0.5 克盐酸的溶液。

提示:运用第三章“溶液的浓度”的有关知识进行计算,如果计算结果是酸过量,将会使紫色石蕊试液变红。

第三节 食盐和盐

关于“盐”这个名词,我们是很熟悉的,具有咸味供食用的食盐(氯化钠)就是“盐”。但在化学上“盐”所包含的内容则更为广泛,也并不都有咸味,如碳酸钠、硫酸铜等都属于盐。在本节内将介绍几种重要的盐及盐的性质。

一、几种重要的盐

(一) 食盐 (NaCl)

食盐化学上叫氯化钠，往往呈六面体的白色结晶。人体中含 0.66% 左右的食盐，它在人体组织内，起维持一定渗透压的作用，是人体正常生活机能不可缺少的物质之一。食盐用途很广，除供食用外，大量地用于化工生产。制造农药、化肥、烧碱、盐酸和化学试剂，以及塑料、橡胶、合成纤维，甚至火箭用的固体燃料等等，都要用食盐作基本原料。食盐的几种主要用途如图 4-2 所示。

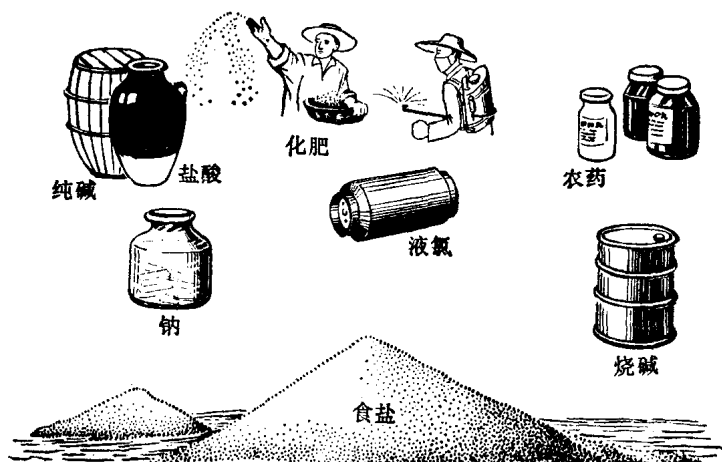


图 4-2 食盐的主要用途

我们伟大的祖国蕴藏着极为丰富的食盐资源。漫长的海岸线(12000 多公里)及平坦的海滩，到处可以建设盐场，我国是世界上产海盐最多的国家。我国内地盛产优质的岩盐、井盐、池盐。近年，在历史上一向不产盐的江西省，也找到了蕴藏量十分丰富的大盐矿。这都为发展我国化学工业创造了极

为有利的条件。

(二) 纯碱(Na_2CO_3)

纯碱即碳酸钠, 俗称苏打。无水碳酸钠为白色固体, 易溶于水, 溶解时放热, 溶解热为 5570 卡/克分子, 溶于水后其水溶液呈碱性。

日常所用的石碱是含有结晶水^①的碳酸钠, 主要为十水碳酸钠($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 它广泛存在于我国内地的盐碱湖中。透明结晶十水碳酸钠在干燥空气中易失去结晶水而变成粉末(主要为一水碳酸钠, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)。此种在常温下, 失去一部分或全部结晶水, 使晶体破坏的过程叫风化。

纯碱的用途很广, 用量也很多, 冶金、纺织、玻璃、染料、石油、国防, 以及肥皂、食品等工业的生产都需要纯碱。因此, 从纯碱的产量也往往可以衡量一个国家化学工业发展的水平。

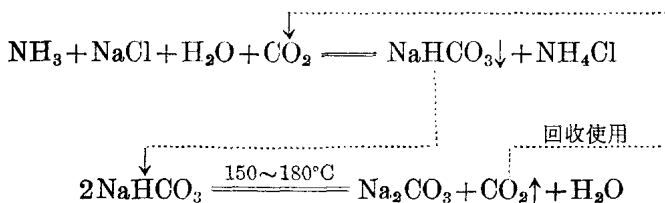
目前纯碱的工业制法有氨碱法和联合制碱法。氨碱法有一定的优点, 例如所用原料(石灰石和食盐)容易取得且便宜, 产品纯度也较高, 但它也有很大的缺点, 就是原料未充分利用, 食盐利用率还不到 1/3, 仅 Na^+ 成为产品成分, Cl^- 却随 CaCl_2 完全废弃, 而废渣难以处理, 成本较高。在合成氨工业中, 也有此种类似的情况, 即在生产过程产生了大量的二氧化碳, 往往排空放掉。针对制碱工业和合成氨工业存在的缺点, 长久以来各国不遗余力地寻求合理综合利用的办法。一种比较理想的办法, 是氨、碱两大工业联合生产, 以食盐、合成氨及合成氨工业的副产品二氧化碳为原料, 同时生产纯碱和氯化铵, 这称为“联合法生产纯碱和氯化铵”, 简称“联碱”。我国联合制碱法的生产研究, 早在一九三八年就开始, 一九四二年提

^① 晶体中所结合的一定量的水叫结晶水, 含有结晶水的晶态物质叫结晶水化物。

出了比较完整的工艺流程,由于国民党反动派的腐败无能,这项新技术根本不能实现。解放后,在党和毛主席的英明领导下,联碱技术研究工作进展很快,一九五三年大连化工厂首先投产,并在全国获得推广。随着小化肥的普及和发展,不少小化肥厂也都扩建了联合制碱的车间,可以预见,联合制碱厂不久将象烂漫的山花开遍祖国的各地。

联合制碱分两个过程,第一过程为纯碱的生产,第二过程为氯化铵的生产,两个过程构成一个循环,在生产中连续加入原料 (NH_3 、 NaCl 、 H_2O 和 CO_2), 同时也不断地生产纯碱和氯化铵成品。生产原理用反应式表示如下:

1. 纯碱的生产①:



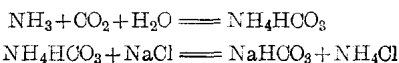
(氨、二氧化碳来自合成氨系统,一部分二氧化碳来自碳酸氢钠的煅烧)。

2. 氯化铵的生产:首先在母液中通氨,使溶解度小的 NaHCO_3 中和为溶解度大的 Na_2CO_3 ,并增加氨离子浓度,然后冷却,加食盐,增加氯离子浓度,使氯化铵从溶液中单独结晶析出。

(三) 硫酸铜 (CuSO_4)

无水硫酸铜是白色粉末,而含有 5 个结晶水的硫酸铜是

① 反应较复杂,比较明确的反应过程大致有下面两步:



蓝色的晶体($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 俗称胆矾。

硫酸铜是一种重要的铜盐, 在电解精炼铜和电镀铜及制造各种铜盐都要用到它。硫酸铜和其他铜盐都是有毒的, 农业上常用硫酸铜配制波尔多液, 作为防治农作物病害的杀菌剂。

(四) 碳酸钙(CaCO_3)

碳酸钙在自然界里分布很广, 以石灰石、大理石、白垩等多种形态存在。大理石可作建筑材料, 石灰石是炼铁的熔剂, 也是生产生石灰、水泥、玻璃等的原料。

二、盐的性质

上面介绍的几种重要的盐, 它们有不同的性质和用途, 但都能电离成金属阳离子和酸根阴离子, 化学上将此类化合物叫做盐。盐类根据组成的不同可分为正盐如碳酸钠(Na_2CO_3)、酸式盐如碳酸氢钠(NaHCO_3)和碱式盐如碱式碳酸铜 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3]$ 等。对于正盐来说, 无氧酸盐称为“某化某”, 含氧酸盐称为某酸某, 前面一个“某”是代表成酸的元素, 后面一个“某”是指金属。如 NaCl 叫氯化钠, CuSO_4 叫硫酸铜等。

由于盐类电离时不一定有共同的离子生成, 因而它不象碱和酸那样有显著的通性。盐大多数是晶体, 不同种类的盐在水中的溶解性不同, 见表 4-1 碱、酸、盐的溶解性表。下面介绍盐类的化学性质。

(一) 盐类能和金属反应

[实验] 在盛有硫酸铜溶液的试管里, 放入一颗无锈的铁钉, 片刻后可看到铁钉表面覆盖一层紫红色的铜。



说明盐和金属反应时, 生成一种新盐和新的金属, 这也是置换反应。

到有白色氯化银(AgCl)沉淀生成。反应如下:

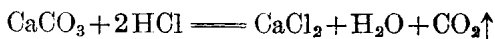


从上面盐和碱、酸、盐的三个反应,可以看出它们都是由两种化合物相互反应,彼此交换成分,生成两种新的化合物,这种反应叫做复分解反应。中和反应是复分解反应的特例。

三、复分解反应趋于完成的条件

盐可以跟碱、酸、另一种盐发生复分解反应,但是,一种盐是否能与任何一种碱、酸、盐反应呢?碱、酸、盐之间的复分解反应,有些进行得比较完全,有些则不能,这就要认真研究客观事物,从中找出规律性的东西。

现在,我们在学过的盐的化学性质的基础上,分析一下复分解反应进行的条件。



这些复分解反应中,有的放出气体,有的析出沉淀,有的生成水,反应并能趋于完成。

如果把氯化钠溶液和硝酸钾溶液混和后,我们察觉不到上述一些特征(如放出气体、析出沉淀等),说明这个复分解反应没有完成。

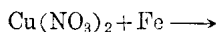
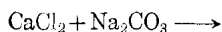
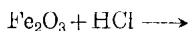
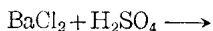
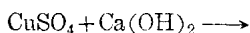
可见,复分解反应趋于完成的条件,是反应生成物之一是沉淀、气体或难电离的物质(如水)。掌握物质发生复分解反应的规律性,对于指导工农业生产和科学实验有着重要的意义。

习 题

1. 配制波尔多液时,硫酸铜溶液不能用铁器盛放,否则会发生“铜咬

铁”现象,使药液失效。为什么?并写出化学方程式。

2. 酸碱式灭火器内分别装有碳酸钠溶液和硫酸溶液。使用时将它倒过来,让这两种溶液混合,就能使灭火器起灭火作用。为什么?写出化学方程式。
3. 完成下列反应的化学方程式,并指出哪个反应是复分解反应,为什么?



第四节 几种重要的金属、非金属及其氧化物

重要的无机化工原料,除了碱、酸、盐外,还有金属、非金属及其氧化物。

一、钠、镁、铝

(一) 钠及其氧化物

1. 钠的性质和用途:在人们的印象中,金属是不怕水的,但恰恰就有这样的金属,碰不得水,如果碰上了水,立刻会引起燃烧或爆炸。钠、钾、锂等就是这样的金属。

钠是银白色的金属。它不同于一般金属,有轻、软、易熔的特征。它比重小,仅0.97,比水还轻;熔点很低,为 97.9°C ;沸点也较低,为 883°C ;而硬度也很小,可以用小刀切割(见图4-3)或用力挤压成任意形状。新切开表面的银白色的金属光泽会很快消失,这是因为钠与空气中的氧和二氧化碳反应,生成氧化物和相应碳酸盐的缘故。

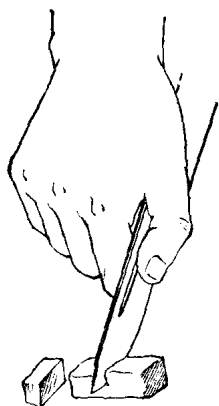


图 4-3 用刀切割金属钠

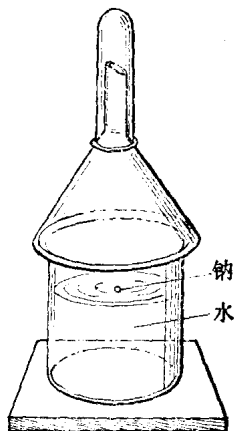
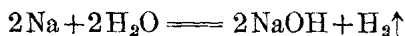


图 4-4 钠与水的反应



由于钠在空气中易氧化，故通常保存在煤油里。

钠和水反应较剧烈，当钠遇到水时，立即发生反应并放出大量的热，使尚未反应的钠立刻熔化成小球，浮在水面上游动（见图 4-4），同时放出氢气，并由于反应放热过于猛烈而使反应生成的氢气燃烧起来。大量的钠遇水，反应更剧烈，甚至爆炸。若存放金属钠的地方失火，千万不能用水，而只能用黄砂、石棉等其他灭火器材来扑灭火焰。钠与水作用的反应式如下：



钠与酸作用也置换出氢，不过反应更为迅速而剧烈（由于反应十分猛烈，不要随意进行此实验，以免发生危险）。

钠也能与卤素、硫、氢等很多非金属发生剧烈反应。例如：



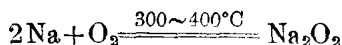


综上所述，钠是活泼的金属元素，由于化学活动性强，属于危险品，所以在使用、运输和保存时应予加注意。

钠具有相当广泛的用途，主要用作还原剂。它还是制造过氧化钠、氰化钠、氨基钠的原料，并且用于许多有机化合物的合成及某些合金的制造上。某些低沸点的含钠合金，可作原子能工业中的载热体。

锂、钾和钠性质极为相似，既轻又软（锂是最轻的一种金属），化学性质也很活泼。通常将锂、钠、钾和铷、铯称为碱金属。

2. 钠的氧化物：钠在低温时缓慢氧化生成白色粉末状的氧化钠。在氧气充足时，急剧氧化生成黄色的过氧化钠。



氧化钠和过氧化钠都是碱性氧化物，与水反应都能生成碱。过氧化钠和水反应时，除生成碱外，还生成氧气。



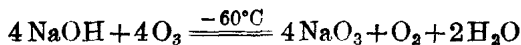
过氧化钠在潮湿空气中吸收二氧化碳，并放出氧气。



所以过氧化钠常用在缺乏空气的场合，如采矿、潜水、宇宙航行等方面，将人呼出的二氧化碳再转变成氧气。

此外，过氧化钠具有很强的氧化性，工业上常用作漂白剂、氧化剂。

低温下，碱金属的化合物和臭氧(O_3)作用，生成臭氧化物，例如：



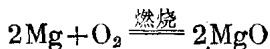
由于高能燃料的发展，臭氧化物受到很大注意，因为 NaO_3 可被看成氧的固态载体，可用作高能氧化剂。

(二) 镁、铝及其氧化物

1. 镁、铝的性质和用途: 在日常生活中, 有许多镁、铝、镁合金及铝合金的制品, 例如, 经常使用的硬币及各种食用器皿, 以及汽车、飞机等, 都离不开镁、铝。

镁、铝是银白色的轻金属, 比重较小, 分别为 1.74 及 2.70, 熔点分别为 651°C 及 658°C , 都有较大的硬度。镁主要应用在制造各种轻合金, 这些合金具有极大的坚硬性、牢固性、耐腐蚀性, 尤其是电子合金(约 90% 是 Mg, 其余是 Al、Zn、Mn) 具有特别可贵的性能, 应用在飞机、汽车、导弹的制造上; 此外, 冶金上, 镁常用作还原剂, 如冶炼金属钛、锆等。铝有良好的延展性, 是电、热的良导体, 又较轻, 因而铝广泛代替铜做电缆、电线; 化工设备象热交换器、散热器、耐腐蚀管道等, 也有用铝做的。近年来, 铝还应用在低温设备中, 象液化天然气的储槽及运输船等。铝的热中子俘获面较小, 可用于核反应堆中, 作燃料片和包壳材料等。此外, 铝也常作为冶金上的还原剂。总之, 随着现代科学技术的飞跃发展, 镁、铝及镁合金、铝合金的应用也越来越广, 同时促使镁、铝工业的迅速发展。如世界产铝量在 1940 年为 81 万吨, 而 1970 年已达 938 万吨, 每年约增长 10%, 世界镁的产量也逐年增长, 目前年产已达 20 万吨以上。

镁、铝除了上述物理性能外, 还具有较强的化学活泼性, 在空气中易氧化。镁在空气中燃烧时, 反应十分剧烈, 发出含有紫外线的强烈白光, 故镁用于制造照明弹、镁光灯等。

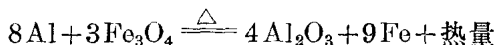


铝在空气中较稳定, 因为它表面生成了一层致密氧化物薄膜, 保护内层金属不再继续受空气的氧化作用, 铝制品这样经久

耐用,与此性质有关。如强热铝的粉末或薄箔,铝即着火燃烧而发出眩目的亮光,生成氧化铝。

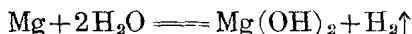


铝不仅能与空气中的氧化合,而且还能夺取金属氧化物里的氧跟它化合,同时把金属还原出来。例如,把铝粉和四氧化三铁混和后,用镁条点燃混和物,就很快燃烧起来,温度可以高达 3500°C , 反应如下:

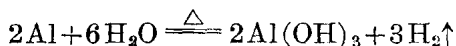


铝粉和其他金属氧化物的混和物称铝热剂。铝热剂法可用于制备游离的金属,如铬(Cr)、锰(Mn)、钒(V)等,还可用于金属的焊接等。

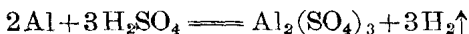
镁、铝也能与水反应,只是比钠弱得多,镁与冷水作用较慢,与热水作用较快。



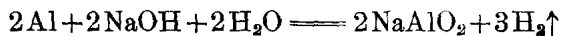
将铝表面的氧化物薄膜用碱或酸处理,再用水冲洗,然后将处理后的铝放入热水中,虽看不到明显的反应,但用酚酞检验反应液,可看到略呈红色,这说明实际上发生了反应:



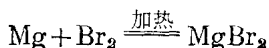
镁、铝也都能与酸反应,置换出氢。

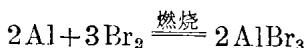


铝还能与强碱反应,生成偏铝酸钠,并放出氢气;而镁则不能。



镁、铝还能与卤素、硫等非金属反应。





可见，镁、铝是化学活泼性较强的金属，能与多种非金属元素反应，在空气中易被氧化，能置换出酸和水中的氢。但它们的活泼性比钠要差些。

2. 镁、铝的氧化物：氧化镁(MgO)，又名苦土，是白色固体，熔点较高，为 2800°C。工业上用它作耐火材料、耐火坩埚、耐火砖等。将光谱纯氧化镁微晶粉末在高温高压下热压，可制成多晶氧化镁，它是新型的红外光学材料，能透过红外线，高温性能和机械性能较好，可用来制作红外仪器的窗口、头罩等。

氧化铝(Al_2O_3)，俗称矾土，是一种难熔(熔点 2050°C)和不溶于水的白色粉末。在自然界里天然存在的结晶氧化铝称刚玉，它的硬度很高，仅次于金刚石和金刚砂(碳化硅)，可用作磨料、机器轴承、钟表钻石等。人工高温烧结的氧化铝称人造刚玉，用作耐火材料，可耐 1800°C 的高温。人工高温烧结的氧化铝还可熔炼成人造宝石，含有极微量的氧化铬时，即得红宝石；含有极少量的钛和铁的氧化物时，即得蓝宝石。图 4-5 是人造红宝石的结晶。

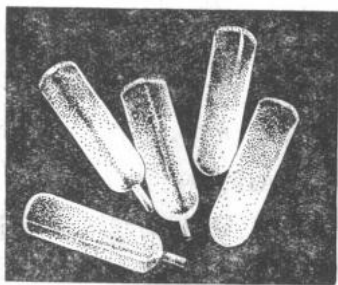
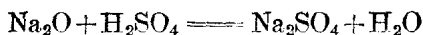


图 4-5 人造红宝石的结晶

它们除作轴承、钟表钻石外，红宝石可作为固体激光器的工作物质，蓝宝石可作集成电路基底的介电晶体，也是透红外线的光学材料。

氧化镁、氧化钠及氧化钙等，都能和酸作用：





象这类能和酸起反应并生成盐和水的氧化物，叫碱性氧化物。金属氧化物多数是碱性氧化物。氧化钠、氧化钙等碱性氧化物能直接和水化合生成碱。但是大多数碱性氧化物(如氧化镁、氧化铜等)不能直接和水化合，与这些氧化物相对应的碱(如氢氧化镁、氢氧化铜等)，显然不能用氧化物和水作用制得，应该用其他方法制取。另外，有些氧化物，象氧化铝等，它既能与酸作用，也能与碱作用，此类氧化物称两性氧化物。

氧化铝与酸作用生成铝盐：



氧化铝还可与碱作用生成偏铝酸盐：



氧化铝是典型的两性氧化物。铝锅不能长时间地盛放食物，也是由于氧化铝薄膜既能与酸又能与碱作用的缘故。

(三) 钠、镁、铝的存在和制法

钠、镁、铝的化学性质较活泼，所以在自然界中没有游离态存在，而以化合态存在，例如氯化钠、菱镁矿(MgCO_3)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、矾土($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、冰晶石(Na_3AlF_6)等。

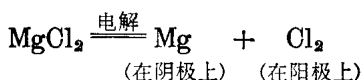
钠、镁、铝的制取，要用还原法，把它们从相应的化合物中还原出来。工业上一般采用电解法还原，电解熔融的氧化物、氯化物或氢氧化物来制备。

金属钠是用电解熔融的氯化钠或氢氧化钠来制得。近年来，采用二次电解(第一电解槽先得钠汞齐，第二电解槽得金属钠)的方法制得金属钠，较电解熔融盐方法优越得多。

金属镁的生产方法，一种是电解熔融的无水氯化镁；另一

种是用碳或硅铁等,在高温和高真空下,使氯化镁还原。

目前世界上镁的生产,多数以海水为原料。我国沿海的盐化工厂,正大力发展炼镁工业。它的生产过程大致是这样的:将晒盐后的苦卤先制得光卤石,然后分离光卤石得氯化钾和氯化镁。这种氯化镁是含结晶水的水合物,主要为 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 须先把它脱水为 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 然后加到熔剂中熔融脱水为无水氯化镁^①, 并配成电解液。将熔融的电解液置于矩形的电解槽(见图 4-6)内,进行电解,石墨制的阳极上产生氯气,铁板制的阴极上得到的液态金属镁浮在电解液上面,定时取出铸成镁锭。阴极与阳极之间有用耐火材料做的隔板,它起隔开镁和氯气的作用。



电解液成分可为: MgCl_2 15%、 NaCl 40%、 CaCl_2 35%、 KCl 10%。主要原料是无水氯化镁,后三种成分为熔剂,除降低电解质的熔化温度外, NaCl 可增加电解质的导电性; CaCl_2 增加电解液的比重(约 1.73),有利于镁(比重 1.68)浮在电解液上面,同时使电解液有较大的表面张力,致使镁表面仍有电解液薄膜覆盖,保护镁不被氧化; KCl 的作用是防止 $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 脱水时的水解作用。

金属铝的生产,工业上也是用电解熔盐的方法。炼铝的主要原料是纯度很高的氧化铝,它先从矾土矿(含有杂质的氧化铝)去除杂质后制得,然后将此氧化铝溶解在熔化的冰晶石(Na_3AlF_6)中,组成电解液,放在电解槽内,约在 1000°C 进行电解,在阴极上得到液态的金属铝,然后定时放出,铸成铝锭。

^① 不用加热进一步脱水的原因,是 MgCl_2 极易水解的缘故。

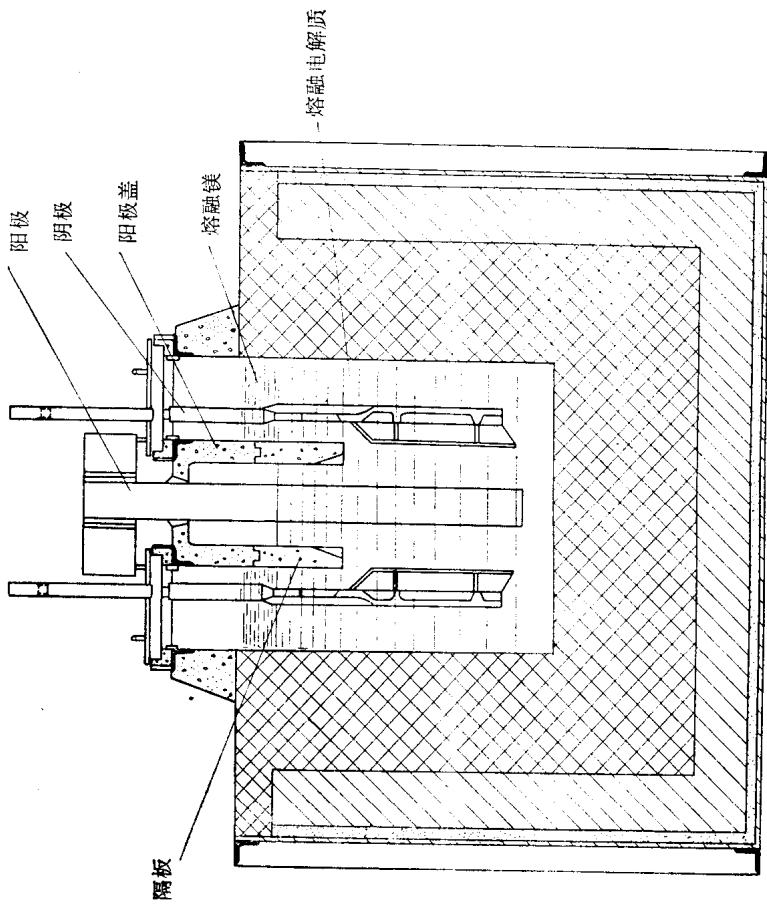
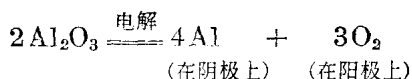


图 4-6 电 解 槽



二、碳、硫

(一) 碳

我们和碳打交道是够多的啦，象煤、石油、天然气等燃料，食用的脂肪、淀粉等，呼出的二氧化碳都含有碳。碳是生物界必要的成分，在自然界中分布极广，大多数以化合态存在（例如碳酸盐等），也有以游离态存在，如金刚石、石墨、无定形碳都是游离态的碳，它们都是由同一种碳元素组成的。这种由同一种元素生成几种单质的现象，叫做同素异性现象，由同一种元素生成的多种单质，叫做这种元素的同素异性体。金刚石、石墨、无定形碳就是碳的同素异性体，它们各有其独特的性能和用途，现分别叙述如下。

1. 金刚石、石墨、无定形碳：

(1) 金刚石是无色、透明、折光性极强的晶体。折光率为 2.42，比重为 3.5。在天然物质中它是最硬的。它不受碱和酸的作用，但在氧中加热到 800°C 以上则燃烧，生成二氧化碳；在与空气隔绝情况下，加热即转变为石墨。金刚石由于硬度极大，所以常制成钻头、磨具和车刀等，来钻探矿层、磨削硬质合金、切割玻璃等，广泛应用于冶金、地质勘探、石油开采等工业部门。象 IIa 型金刚石，在室温下有良好的导热性，可用作散热元件；IIb 型金刚石具有半导体的特性，可制成整流器、三极管和温度计等。这些器件性能很好，因此金刚石在电子工业及空间技术方面获得了新的应用。

天然金刚石比较少，因此近来发展了人工制备金刚石。在高温（2000°C）、高压（约 5 万大气压）下，采用静压法可将石墨

结晶成金刚石(见图4-7),此法设备和技术较复杂,成本较高,

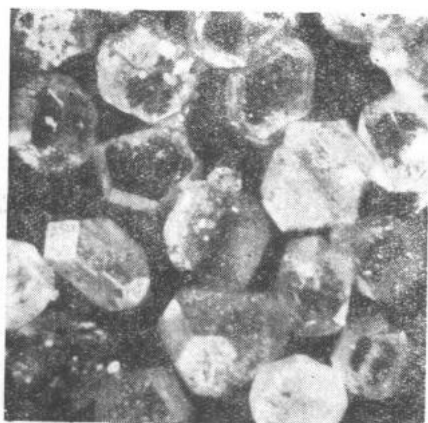


图4-7 人造金刚石晶体的照片

但结晶颗粒大些。最近,我国还试验成功用爆炸法人工合成金刚石,它是利用炸药爆炸时产生的瞬间冲击波的高温高压,使石墨直接转化为金刚石,此法设备比静压法简单,成本低。这一新技术的推广,将为我国社会主义建设提供大量的金刚石原料。

(2) 石墨和金刚石绝然不同,是一种灰黑色的不透明的鳞片状晶体,比重为2.2,质地较软。将石墨在纸上磨擦时,细小的鳞片状结晶就会附在纸上,并留下灰黑色的痕迹。石墨常用来制铅笔芯,和油混和可作润滑剂。它又是电和热的良导体,熔点很高,可用来制造电极、耐火坩埚等。

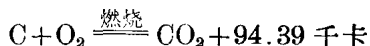
金刚石和石墨都是碳元素所组成,为什么它们的性质相差如此悬殊呢?这是由于它们的分子结构不同,这将在第八章中叙述。

(3) 无定形碳由于制取的原料和方法不同,具有不同的物理性质和用途。主要的有木炭、焦炭、骨炭、碳黑等。焦炭常作冶金工业的还原剂,木炭、骨炭用来制活性炭做脱色剂、吸附剂等。无定形碳本来是因看不到晶形结构而得名的,实际上它的精细结构和石墨一样,无定形碳还是定形的。

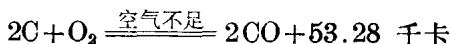
碳不论是何种形式,总是非常难熔和难挥发的,它不溶于通常的溶剂,但能溶于象铁一类的熔化的金属。碳是不太

活泼的非金属元素，在常温时，它的化学性质不活泼，只有在加热情况下，才容易跟氧化合。在高温下，碳也能与氢、硫、硼等非金属化合。它与许多金属如钙、铝、钨等化合时，生成相应的碳化物。

碳在空气里充分燃烧，生成二氧化碳气体，同时放出大量的热。用煤作燃料，就是这个道理。



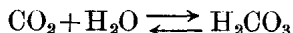
碳在空气不充分时，燃烧不完全，生成有毒的一氧化碳气体。



二氧化碳和一氧化碳就是碳的两种氧化物。

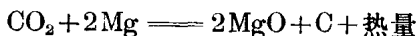
2. 碳的氧化物:

(1) 二氧化碳 燃料的燃烧、动植物的呼吸，都有二氧化碳产生。大气中约含有 0.03% 体积的二氧化碳。二氧化碳是无色无臭的气体，比空气重 1.53 倍，能溶于水，常温下一体积水约能溶解一体积的二氧化碳。二氧化碳溶于水后，跟水化合生成碳酸。碳酸极不稳定，易分解成二氧化碳和水：



在温度不高和加压情况下，主要是二氧化碳溶解生成碳酸，在加热减压情况下，主要是碳酸的分解。

二氧化碳属于酸性氧化物，它的化学性质不活泼。在高温时，能与某些金属作用（象钾、镁等）。因此金属镁等着火时，不能使用二氧化碳灭火。

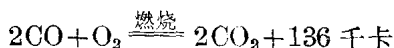


二氧化碳与碱作用生成碳酸盐：



二氧化碳不能燃烧,比空气重,因此可用它来灭火。它又易液化,在 20°C 时,加压至56.5大气压,就液化成液体,在高度冷却下,二氧化碳凝结成白色雪状固体,称为干冰,常用它作致冷剂。随着激光技术的广泛应用,二氧化碳还用于气体激光器中。

(2) 一氧化碳 是无色无臭的气体,比空气稍轻,难溶于水,有剧毒,空气中含有0.006%的一氧化碳时,就会造成中毒。一氧化碳在空气中燃烧,也会发出热量:



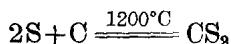
因此它是一种重要的气体燃料。煤气中也含有一氧化碳等。一氧化碳同样也应用于气体激光器中。一氧化碳具有还原性,冶金上常用作还原剂。



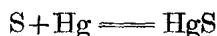
一氧化碳不具备酸性氧化物的性质,常称为不成盐氧化物。

(二) 硫及硫的化合物

1. 硫: 硫和碳相似,也有斜方硫、单斜硫、弹性硫等多种同素异性体。然而,硫是较活泼的非金属元素。加热时能同氧、氯、碳等非金属反应:



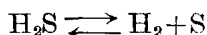
除金、铂外,硫与一般的金属都能直接化合:



硫在自然界中有游离态和化合态存在。我国的硫矿,主

要以硫化物及硫酸盐的形式存在，象黄铁矿(FeS_2)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等。硫的用途很广，工业上用来制火柴、黑火药和硫化橡胶等。农业上用作杀虫剂，医药上用以制硫磺软膏等。

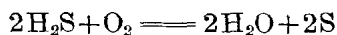
2. 硫化氢和金属硫化物：在火山喷出的气体和某些温泉的水中含有硫化氢。它是一种具有腐蛋的特殊臭味的无色气体，比空气稍重，并且有毒，吸入少量即发生头晕恶心，吸入大量有生命危险。硫化氢不稳定，受热会分解：



它也是一种还原剂，在空气中完全燃烧时，火焰呈淡蓝色，生成二氧化硫和水：



若空气不足，燃烧不完全时，生成硫和水：



某些工厂有含硫化氢的废气，有的用燃烧方法来处理，所得到的硫还可作为工业原料。这种处理方法，就是根据上述的反应原理。

硫化氢较易溶于水，在 20°C 时，一体积水约能溶解三体积的硫化氢，它的水溶液称为氢硫酸。氢硫酸是一种弱酸，但还原性较强，此外还具有酸的一切通性。它是常用的试剂，但不能长久保存，因空气中的氧会使它氧化而析出硫。

氢硫酸与碱类、盐类发生的反应如下：



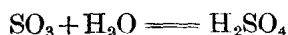
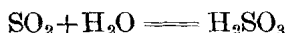
硫化钠、硫化铜是金属硫化物，即氢硫酸的盐类，属于无氧酸盐。许多硫化物可由硫化氢作用于相应的金属可溶性盐

而制得。金属硫化物中大多数重金属硫化物如硫化铜等不溶于水，并且具有特征的颜色。部分硫化物不溶于水而能溶于稀酸，如硫化亚铁等；只有碱金属的硫化物，如硫化钠等能溶于水。利用金属硫化物的溶解度及颜色的不同(见表 4-4)，在化工生产上，常用以分离或分析某种金属离子。

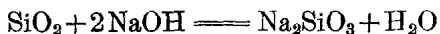
表 4-4 金属硫化物的颜色和溶解性

名 称	硫化钠	硫化亚铁	硫化锌	硫化锰	硫化镉	硫化锑	硫化铜	硫化银
分 子 式	Na ₂ S	FeS	ZnS	MnS	CdS	Sb ₂ S ₃	CuS	Ag ₂ S
颜 色	白色	黑色	白色	肉红色	黄色	桔红色	黑色	黑色
在水中的溶解性	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
在稀酸中的溶解性	易溶	易溶	易溶	易溶	不溶	不溶	不溶	不溶

3. 硫的氧化物：二氧化硫和三氧化硫是硫的重要氧化物，均属于酸性氧化物，都具有溶于水成相应的酸、与碱或碱性氧化物作用生成相应的亚硫酸盐或硫酸盐等性质。

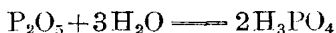
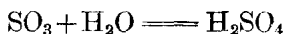


不仅二氧化硫、三氧化硫有这些性质，其他象二氧化碳、二氧化硅也能与碱作用：



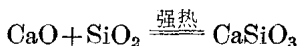
象这类能和碱起反应，生成盐和水的氧化物，叫酸性氧化物。非金属氧化物大多数是酸性氧化物，二氧化硫、三氧化硫、二氧化碳、二氧化硅等，都是酸性氧化物。大多数酸性氧

化物能够和水直接化合生成酸。例如：



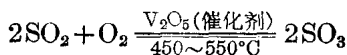
二氧化硅不能直接与水化合，与二氧化硅相对应的酸是用可溶性的硅酸盐和酸反应来制取的。

酸性氧化物和碱性氧化物能起反应而生成含氧酸的盐：



二氧化硫是无色、有刺激性臭味的气体，易液化且有毒。它易溶于水，20°C 时，一体积水能溶解四十体积的二氧化硫。它主要用于制硫酸，还大量用于制合成洗涤剂、漂白剂、消毒剂、防腐剂等。

二氧化硫中硫的化合价为 +4 价，它既可以增加为 +6 价，也可降低为 0 价或 -2 价，因此二氧化硫既可作氧化剂，又可作还原剂，但还原性是它的主要性质。例如：

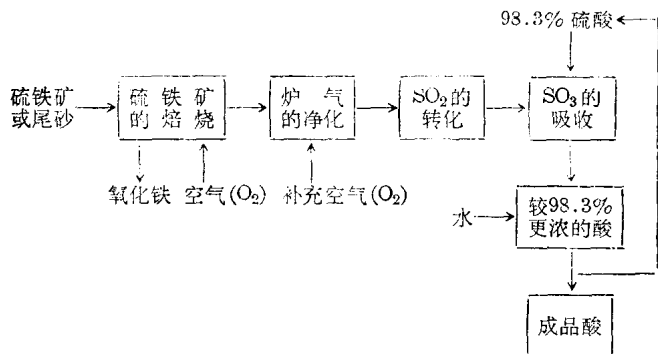


此反应是工业上生产硫酸的关键。

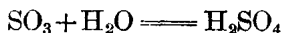
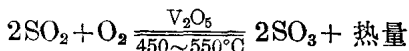
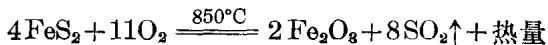
三氧化硫的性质与二氧化硫不同，是由于其中硫的化合价不同所造成的。三氧化硫中硫的化合价是 +6 价，所以它是很强的氧化剂。它遇水的蒸气易形成酸雾而不易被水吸收，生产上常用浓硫酸来吸收三氧化硫，三氧化硫溶于水成对应的硫酸。现代工业上多用接触法制硫酸，我国主要用硫铁矿和尾砂^①作原料，其生产过程主要为：(1) 焙烧硫铁矿制取二氧化硫，经除尘、洗涤和干燥，将二氧化硫炉气净化。(2) 在高温及催化剂条件下，将二氧化硫接触氧化成三氧化硫。(3) 将三

① 精选有色金属矿(如铜、铅、锌等)后留下的矿砂称尾砂，主要成分为 FeS_2 。

氧化硫与水作用成硫酸。由于遇水蒸气生成酸雾而不易被水吸收，因此生产上用 98.3% 浓硫酸作吸收剂来吸收三氧化硫，再稀释得成品酸。接触法生产硫酸过程的示意图如下：



生产硫酸的基本化学原理用反应式表示如下：



习 题

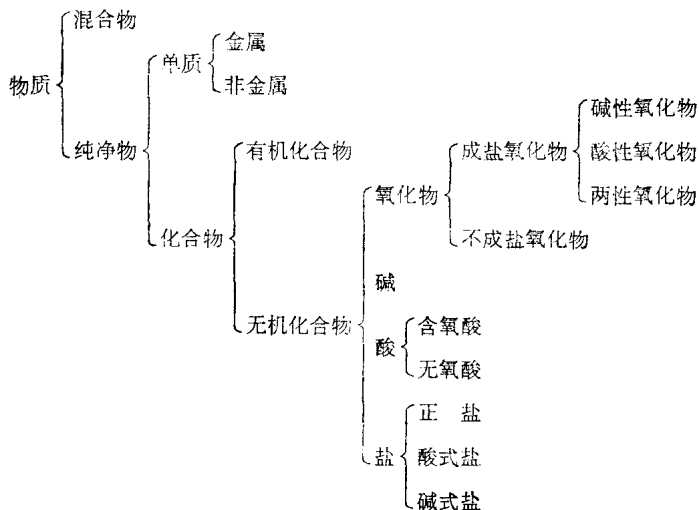
1. 金属钠要保存在煤油里，氢氧化钠的保存须密封，生石灰在空气中也不能长时间地保存，这都是为什么？如将它们长期置放在空气中，会发生怎样的变化？用化学方程式表示。
2. 试比较钠、镁、铝的性质：(1)与水反应，(2)与酸、碱的反应，(3)氢氧化物的酸碱性，你能得出什么结论？
3. 氢硫酸在空气中久置为什么会变浑浊？
4. 某化工厂用下列两种方法来处理废气硫化氢：(1)用氢氧化钠废液来吸收，(2)用硫酸铜废液来吸收，写出它们的化学方程式。

第五节 单质、氧化物、碱、酸、盐之间的相互关系

唯物辩证法认为,世界是物质构成的,物质之间是互相影响,并具有内在联系的。正如伟大领袖毛主席指出的:“一切客观事物本来是互相联系的和具有内部规律的”。

一、物质的分类

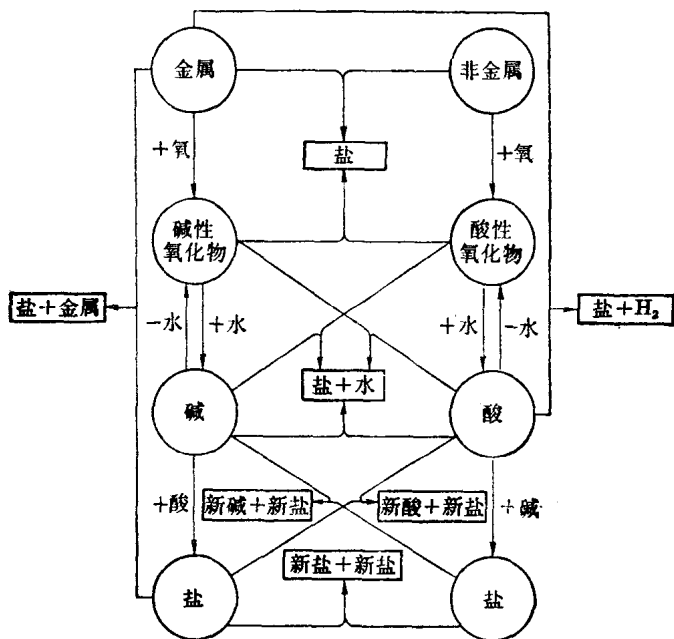
各类物质的分子组成和化学性质都是有区别的,并各有各的特点,通过这些特点,我们就能认识和区分各类物质。物质的分类如下:



二、单质、氧化物和碱、酸、盐之间的关系

金属、非金属、氧化物和碱、酸、盐相互之间是有联系的,

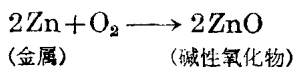
可以相互发生化学反应,而且在一定条件下,是可以互相转化的。各类物质的化学性质,大多是在和其他类物质相互反应中表现出来的,反应结果又产生了新的物质。因此,从某类物质的某一性质,也可反映出他类物质的性质,同时又可知另一类物质的制法。例如酸碱中和生成盐和水的反应,既是酸类的性质,又是碱类的性质,同时还是制备盐的方法之一。各类物质的相互关系可用下表表示:



从上图可看出各类物质之间的相互关系。

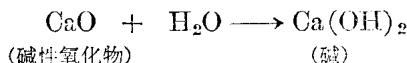
(一)表的左纵行是从金属到盐的变化关系,举例如下:

1. 金属 + 氧 \longrightarrow 碱性氧化物



由较纯的锌所制得的氧化锌，可用于医药(氧化锌软膏)及橡胶填料等。

2. 碱性氧化物+水 → 碱



生石灰加水生成熟石灰，就是发生了上述化学反应。

3. 碱+酸 → 盐



由氢氧化钾和磷酸，在一定条件下所生成的磷酸氢二钾是制备焦磷酸钾(无氰电镀中用来代替山奈)的中间产品。

(二)表的右纵行是从非金属到盐的变化关系，以磷为例：



最后一个反应，就是上面碱加酸生成盐的反应；前面三个反应，就是由黄磷制取磷酸的基本化学原理。

(三)表的横的方面是金属和非金属、碱性氧化物和酸性氧化物、碱和酸、盐和盐……之间的变化关系。

上表还能反映各类物质的主要化学性质及制法等。但这个物质之间相互联系的内在规律，仅反映了各种物质之间进行反应的可能性的一般规律，在分析某个具体反应时，还应该考虑到物质的特性及某些特殊规律。例如，实验室制备氢气，可用活泼金属锌和酸作用而制得，这是酸的共性；但不能用硝酸，因硝酸具有强氧化性的特性，和金属作用不会产生氢气；也不大用盐酸，因它具有挥发性，制得的氢气不纯；而较多的是采用稀硫酸。在生产实践中，除去考虑反应进行的可能性和现实性外，还得根据原料、产品质量、成本及劳动保护等情

况,选择适当的方法。方法是否恰当,最终还得由实践来检验,我们要在实践中深化对于这些规律的认识,并不断有所发明,有所创造。

三、变“废”为宝

毛主席教导我们:“马克思主义的哲学认为十分重要的问题,不在于懂得了客观世界的规律性,因而能够解释世界,而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。”

各类物质相互反应的客观规律,在生产上有很重要的意义,可以指导无机物的制备,特别是盐类的制备,“三废”——废水、废气、废渣的化学处理以及综合利用等。下面列举如何运用物质相互反应的客观规律来进行“三废”的综合利用。

(一)烟道气制纯碱

过去一些化工厂的大炉烟灰到处飞扬,既浪费燃料,又严重影响环境。现在大力开展综合利用后,根据酸性氧化物能与碱反应生成盐的性质,将含量只有7~8%的二氧化碳的烟道气,通入氢氧化钠溶液中,制出了纯碱溶液,打破了所谓没有30%二氧化碳制不出纯碱的洋框框,既解决了烟尘污染,又满足了生产需要,化害为利,变“废”为宝。反应式如下:



某些工厂还利用废碱液吸收二氧化碳(石灰窑窑气、烟道气等)制造纯碱,有力地支援了社会主义建设。

(二)废硫酸制硫酸亚铁

很多工厂利用硫酸来清洗钢铁表面,常有大量的废硫酸(含10~14%稀硫酸,9~15%硫酸亚铁)产生,如果把它任意排放,会污染水源,给工农业生产和人民生活带来危害,而

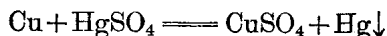
且大量财富也白白流失了。工人师傅将废铁屑加入上述稀硫酸溶液中,可生成 20% 左右的硫酸亚铁溶液。铁和稀硫酸反应如下:



反应后,经浓缩结晶、分离、干燥等,最后得硫酸亚铁结晶(俗称绿矾: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),在农业上可用作杀虫剂,还可用作木材的防腐,水的净化,染色,制蓝黑墨水等等。

(三)含汞废水中回收汞

一些化工厂因应用含汞催化剂,以致废水中含少量汞。汞是剧毒的,在资本主义国家中,生产根本不顾人的生命安全,汞害十分严重,常引起水俣病等。我们社会主义国家的新建厂,不解决“三废”问题是不允许投产的,必须将废水认真处理。用还原方法可从含汞废水中回收汞。汞在金属活动顺序中,位于铁、氢和铜的后面,因此如汞以硫酸盐形式存在,可以用铁粉处理含汞废水,将铁粉加到含汞废水中,在酸性条件下,汞就会析出。或用紫铜屑处理含汞废水,使汞析出。过滤后,可除去污水中的汞。



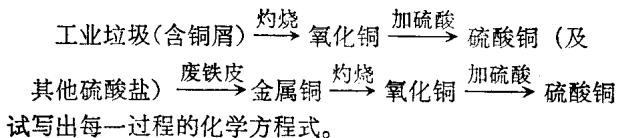
用铁粉还原法除汞,效率可达 99% 以上。还可再加硫化钠,使汞成硫化汞沉淀,或用其他方法进一步除去微量汞。

上面三个综合利用的实例,就是运用金属、氧化物、碱、酸、盐之间的相互关系来解决“三废”问题的。然而纯粹的化学规律决不能解决“公害”问题,它首先取决于社会制度的本身。在腐朽没落的资本主义、修正主义国家根本无法解决“公害”问题。在苏联、美国、日本等公害泛滥,天空毒雾弥漫,地面垃圾成灾,清澈河流因污染而浑浊,肥沃土地因腐蚀而贫

痛,广大劳动人民的生命受到严重的威胁,甚至出现购买新鲜空气、小学生绘画竟把天空画成灰色等的奇闻,可见“公害”严重到何等程度。我国无比优越的社会主义制度为我们大搞综合利用,创造了十分有利的条件。特别是经过无产阶级文化大革命,狠批了刘少奇、林彪反革命修正主义路线,认真落实毛主席关于综合利用的一系列指示,积极开展“三废”综合利用,为人民除害兴利,取得了很大成绩。按照辩证唯物主义观点看来,事物在一定条件下可以转化。在某种条件下的废物,在另一种条件下就成为宝贵财富,在某一条件下的有害物质,在另一条件下就成为有益资源。自然资源的利用是没有止境的,自然界只有尚未利用的东西,没有不能利用的东西,工业“三废”经化学加工,可以制得许多重要化工产品,使资源获得充分利用,为多快好省地建设社会主义作出贡献。

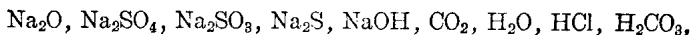
习 题

1. 某化工厂的废液中含有硝酸银 (AgNO_3), 可用什么方法从含银的废液中回收金属银呢?
2. 某化工厂工人师傅大搞综合利用,用工业垃圾(含铜屑的抛布灰等)制得硫酸铜。其主要过程如下:



复 习 题

1. 掌握碱、酸、盐、氧化物的定义,比较它们的分子组成和化学性质。
2. 写出下列分子式表示的化合物的名称,并指出各属于哪类化合物:



H_2S , Si , $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaCO_3 , Zn , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, KHCO_3 ,
 KHS , V_2O_5 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, Cl_2O_3 , KMnO_4 , NaClO 。

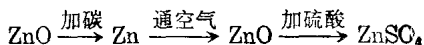
3. 下列反应能否发生? 为什么? 完成能发生反应的化学方程式, 同时指出属于哪种反应类型。

- (1) 铜和稀硫酸;
- (2) 硝酸铅溶液中加入铁;
- (3) 氯化钾溶液和硝酸钠溶液;
- (4) 氯化铁溶液和氢氧化钠溶液;
- (5) 碳酸钙和盐酸;
- (6) 氯化铝溶液中加入铁;
- (7) 铜和浓硫酸;
- (8) 氯化钡溶液和硫酸钠溶液;
- (9) 生石灰和水;
- (10) 石灰水和硫酸溶液;
- (11) 硝酸铜溶液中通入硫化氢;
- (12) 盐酸溶液中加入铁。

4. 某实验小组, 为了做化学实验, 找来了废铁钉、铁锅上的铁锈、生石灰、纯碱、食盐、火硝(KNO_3)、木炭、废干电池壳(锌)和硫酸等, 用这些原料制备某些化学药品, 你认为他们能制备哪些药品呢? 用化学方程式表示。

提示: 制备药品, 是指直接反应的产物, 产物再与原料的反应不必考虑。

5. 某工厂用闪锌矿(主要成分为 ZnS) 经脱硫后的矿粉(主要成分为 ZnO , 含量 40% 左右), 先处理制得纯度较高的氧化锌(ZnO 含量 90% 左右), 再进一步制得中间体硫酸锌, 其生产过程如下:



- (1) 写出每步骤的化学方程式。
- (2) 制备 1 吨硫酸锌, 需要多少公斤含量为 90% 的氧化锌作原料?
- (3) 实际生产中硫酸应过量 2%, 那么制备 1 吨硫酸锌, 需要硫酸(浓度为 92.5%)的实际投料是多少公斤?

- (4) 浓度为 92.5% 的硫酸溶液, 它的克分子浓度为若干?
6. 为什么实验室中, 从大理石制取二氧化碳时, 用盐酸而不用硫酸?
7. 某氯碱厂的产品之一是氢氧化钠溶液。在分析时, 测得 3.012 克氢氧化钠溶液, 能与 23.00 毫升 1.000 N 的盐酸完全中和, 试计算氢氧化钠的百分含量。

学 习 指 导

一、目的要求

(一) 通过本章学习, 了解无机物的分类, 掌握各类物质之间相互联系及内在规律。

(二) 熟悉几种重要化工原料, 如三酸两碱、金属和非金属等的性能。

(三) 掌握碱、酸、盐的组成和性质, 并能用化学反应式正确地表示它们的化学反应。

二、内容提要

对元素及其化合物的认识, 是无机化学的重要内容之一。

本章介绍了重要的无机化工原料——三酸两碱、若干种重要的金属、非金属、氧化物及盐类, 使我们获得一个关于无机物分类的轮廓, 同时认识各类无机物的特征性质, 并进一步找出它们之间的相互联系, 从而掌握化学反应的一般规律。

本章的重点应放在各类无机物的性质以及相互关系上。制法、用途、存在是物质某些性质的体现, 了解了各类物质的性质, 就能帮助我们掌握它们的用途、存在、制法。我们在认识各类无机物的特征性质和相互关系时, 必然涉及到各种类型的化学反应, 目前遇到的, 大致不外乎分解、化合、置换和复分解这几种类型。掌握金属活动性顺序、复分解反应趋于完成的条件, 能帮助我们判断化学反应发生与否, 以初步掌握化学反应的规律性。然而, 认识规律不是我们的最终目的, 应该运用这些规律, 去分析和解决工农业生产实际问题。

学习本章时, 可以找些代用品来进行必要的实验, 并参观附近的化工厂、农村试验站等, 在感性认识的基础上, 再上升到理性认识, 以帮助我们掌握本章内容。同时, 可采用比较和归纳的方法, 来加深对本章内容的理解。

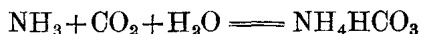
第五章 化学反应速度 和化学平衡

农业生产中合理施用化肥，是增产粮、棉、油等农作物的重要措施之一。化肥中氮肥需要量最大，氨水、碳酸氢铵、尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 、硫酸铵等是常用的氮肥，它们均含有植物生长所必需的氮素。利用空气中的氮来合成氨，是氮肥生产的关键所在。本章通过简单地介绍如何利用空气中氮合成氨制造化肥，来阐明化学反应速度与化学平衡理论以及怎样用它们来指导解决合成氨工业生产中实际问题的。

第一节 合成氨工业简介

一、合成氨及小化肥工业生产

一般小化肥工业指规模较小的合成氨化肥的生产。例如常用的氮肥碳酸氢铵即是小化肥工业的产品之一，它可由 NH_3 、 CO_2 和水合成：



其他氮肥的生产同样要以氨为原料，往往和合成氨工业联合生产，所以氢氮合成氨显得十分重要。

(一)合成氨工业的重要性

氨本身是一种氮肥，又是制造碳酸氢铵、硫酸铵、尿素以及复合肥料磷酸铵等的原料，因此，大量的氨用在肥料工业

上。氨又是炸药、塑料、冶金以及橡胶、食品、药物等工业的原料，制造纯碱工业中也要用到氨，可见氨在国民经济中有重要作用。

解放前，我国在三座大山压迫下，全国只有二个合成氨工厂，技术十分落后，生产水平极低。解放后，在毛主席关于“以农业为基础、工业为主导”的发展国民经济总方针指引下，合成氨及氮肥工业获得高速发展，在发展大中型氮肥厂的同时，大力举办小化肥厂。小化肥厂投资少，设备易于制造，便于在全国各地推广，发挥了很大作用。

小化肥厂与其他新生事物的成长一样是在两条道路、两条路线的斗争中成长发展的。当小化肥厂这一新生事物刚一出现，刘少奇及其一伙即叫嚷“氮肥工业只能办大厂，不能办小厂，这是一条客观规律”，胡说什么“外国人办工厂，不办小厂，你们这条路走不通”，千方百计破坏小化肥厂。化肥战线广大职工，顶逆风，战恶浪，冲破重重阻碍，经过艰苦奋战，反复实践，小化肥厂终于得到巩固发展。目前，小化肥厂生产的氮肥，要占氮肥总产量的一半，大力地支援了农业生产。

(二)合成氨工业生产简述

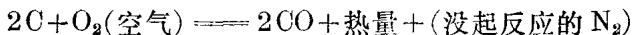
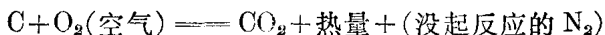
工业上氨是用氮气和氢气在一定条件下化合而成的。它的生产过程分为造气、变换、压缩精炼和合成等工段。

1. 造气工段：造气工段主要任务是制造合成氨所需要的一定比例的氮、氢混合气。

(1) 氮气 氮气从空气中来。空气的主要成份是氮气(78%)和氧气(21%)，工业上可以利用空气液化的方法直接将氮和氧分离，但设备及技术等比较复杂，合成氨工业一般不用此法制氮。

合成氨厂目前采用的是将煤(主要成分是碳)和空气一起

燃烧，此时空气中氧即和碳反应生成二氧化碳及一氧化碳气体，同时放出大量的热，而氮在此条件下不和碳反应留在炉气中：



日常取暖、做饭用的煤炉里即发生这样的反应，不过我们烧煤炉的目的是利用反应所发出的热量，生成的 CO_2 、 CO 和没有反应的氮都让它们跑掉了，工业上则既要制氮又要利用热量。

(2) 氢气 高温下红热的碳与水蒸气作用可以制造氢气：



反应时需要吸收热量，因此反应过程中要不断补充热量。工业上即利用煤燃烧时发生的热量来补充。为此工业上是把制氮和制氢的反应在一只煤气发生炉中完成的。原料是空气、水和煤。

先将煤装入煤气发生炉内，通入空气燃烧制造氮气，并使炉温提高约 1000°C 左右。此时停止通空气，开始通水蒸气制造氢气。由于反应吸热，炉温开始下降，温度下降到一定程度，停通水蒸气，再通空气。如此空气、水蒸气轮流通入发生炉内，既可使炉温保持稳定，又可制得含氮、氢、一氧化碳、二氧化碳及硫化氢(H_2S)^①的炉气。这种混合气体工业上叫半水煤气。半水煤气的成分大致如下：

H_2 : 38~42% N_2 : 21~23%

CO : 30~32% CO_2 : 8~9%

H_2S : 0.2~0.5%

① 硫化氢是因煤中含有的杂质硫起反应产生的。

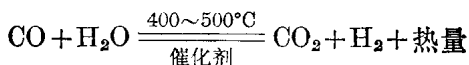
2. 脱硫、变换工段：本工段主要有二个任务。第一，除去有害杂质 H_2S ，这过程生产上称为脱硫；第二，将对合成氨生产有害的气体 CO 转化为有用的原料氢气，这过程称为变换。

半水煤气中除氢、氮外，其他均不是原料气，它们的存在还会使合成氨的催化剂中毒失去催化能力，必须予以除去。

(1) 脱硫 脱硫有各种方法，主要依据 H_2S 是酸性气体，可以与碱性物质反应成为溶液状态除去。目前小化肥厂常用的方法是用稀氨水与 H_2S 发生中和反应以除去，称为稀氨水中和法：



(2) 变换 CO 是有害气体，这原是件坏事，但“在一定的条件下，坏的东西可以引出好的结果，” CO 气既难溶于水，又难液化，不易用一般方法除去，但是它在催化剂作用下可以和水蒸气作用生成 H_2 和 CO_2 ，这样就能化害为利，既增加原料气氢的含量，又除去了 CO 。工业上在 $400\sim 500^\circ C$ 和催化剂存在下进行变换反应：



变换后气体叫变换气，其主要成分如下：

H_2 : 50~52% N_2 : 17~19%

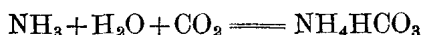
CO_2 : 27~29% CO : <3%

3 压缩、精炼工段：变换气中含有大量 CO_2 和少量 CO ，还要进一步除去，这一过程叫做精炼。

CO_2 既是易溶于水的气体，又是酸性氧化物，可与碱作用。利用 CO_2 的这些性质，我们就可以将它清除。联系前二

工段的情况,我们可以发现不论是空气、水或CO中的氧元素均通过反应成为CO₂,这并不是巧合,而是人们在实践中认识了CO₂的性质,知道它较易除去。

CO₂气体在水中的溶解度比变换气中的其他成分的溶解度大,特别是在加压情况下,CO₂的溶解度比其他成分气体的溶解度增加得更多,更有利于CO₂的清除。故一般合成氨厂采用加压水洗法清除CO₂,在生产NH₄HCO₃的化肥厂则用氨吸收法,即使变换气与氨水作用,生成碳酸氢铵:

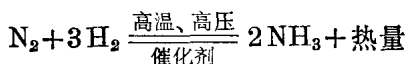


这样既去除了变换气中的CO₂,又制得了碳酸氢铵。因此在这种化肥厂这个工段是一个主要产品的生产工段,称为碳化工段。

清除CO₂后的变换气中还含有少量CO需加以除去,因此还需进一步精炼来得到合格的原料气。

将精炼后合格的原料气在加压到150~300大气压下,送入合成塔进行合成。

4. 合成工段:本工段的主要任务是将精炼后的氢氮混合气在合成塔中进行化合,生成产品氨。



氢气同氮气在常温、常压的条件下反应是非常缓慢的,此外,氢和氮化合时并不能一次全部转变为氨,即氮或氢的转化率很低,也即是氨的合成率很低。因此,要使N₂、H₂合成氨进行工业规模的生产,就必须解决加快反应速度和尽可能提高氨合成率的问题。化学反应进行的快慢是化学反应速度问题,提高合成率是化学平衡问题。下面我们就来学习有关这方面的知识。

习 题

1. 合成氨工业生产四个工段的主要反应和主要任务是什么？
2. 造气工段将煤与空气反应制氮及煤与水蒸气反应制氢在一个炉气发生炉内交替进行，这样设计在热量利用上有什么优点？
3. 工业上生产 NH_3 会碰到哪些问题？

第二节 化学反应速度

一、反应速度首先与物质的本性有关

化学反应有快有慢。 H_2S 气体被氨水吸收的中和反应进行得很快，而 CO_2 气体被氨水吸收的中和反应却比它要慢几十倍。合成氨生产的脱硫过程中，就是利用上述反应速度上的矛盾，缩短与半水煤气接触时间，这样使氨吸收 H_2S 的反应已经完成达到脱硫目的，而 CO_2 则很少被吸收。

反应速度首先与物质本性有关，这是内因。但相同物质反应时，在不同条件下，反应速度可以显著不同，例如 N_2 、 H_2 合成氨在常温常压下合成速度很慢，在高温高压下速度显著加快，这说明同样的物质在不同条件下反应进行的快慢程度会有很大的差异。很多反应在平时很慢，但可以创造条件使它们加快。

在另一方面，我们还常常碰到这样的情况，即有些反应我们不希望它们发生，或者希望进行得慢一些，例如金属的生锈，碳酸氢铵的分解，食物的腐败等都是。

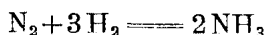
二、反应速度是怎样表示的

物质起反应时，有两个变化着的因素，一个是时间，另一

个是反应物或生成物的浓度。反应物的浓度随着反应不断进行而减少，生成物的浓度则不断增加，因此化学反应速度通常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。

浓度单位用克分子/升表示，时间单位则根据反应速度的快慢，用秒或分来表示，反应速度单位用克分子/升·秒或克分子/升·分来表示。

例如 N_2 、 H_2 合成氨的反应：



设反应前 N_2 的浓度： $[N_2]^{①} = 1$ 克分子/升

反应前 H_2 的浓度： $[H_2] = 3$ 克分子/升

一秒钟后测得 N_2 的浓度为 0.9 克分子/升， H_2 的浓度为 2.7 克分子/升，生成的 NH_3 的浓度为 0.2 克分子/升。则以 N_2 的浓度变化表示的反应速度 v_{N_2} 应为：

$$v_{N_2} = (1 - 0.9) \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒} = 0.1 \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒}$$

以 H_2 的浓度变化表示的反应速度 v_{H_2} 应为：

$$v_{H_2} = (3 - 2.7) \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒} = 0.3 \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒}$$

现综合如下：

	N_2	+	$3H_2$	\rightleftharpoons	$2NH_3$
开始时浓度：	1		3		0
一秒钟后浓度：	0.9		2.7		0.2
一秒钟内浓度 的变化：	0.1		0.3		0.2

由 N_2 和 H_2 的浓度变化可知是符合化学反应方程式中所表示的各物质之间的定量关系的，即反应中每消耗掉 0.1 克分子 N_2 的同时，必消耗 0.3 克分子的 H_2 ，生成 0.2 克分子的

① 本章中的 [] 符号均表示有关物质的浓度。

NH_3 , 因此 N_2 、 H_2 相互反应的速度也可用 v_{NH_3} 表示:

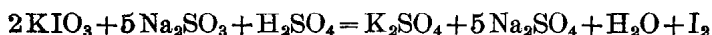
$$v_{\text{NH}_3} = 0.2 \text{ 克分子/升} \cdot \text{秒}.$$

三、控制反应速度要考虑哪些问题?

化学反应速度快慢首先是由参加反应的物质的本性所决定的。但对于同一个反应,除了物质的本性以外,外界条件——反应物浓度、反应时的温度、催化剂等也能影响反应速度。在实际生产过程中,选择了合适的原料以后,还必须选择生产条件和设计生产工艺流程,以达到优质高产。

(一) 浓度对反应速度的影响

1. 增加反应物浓度可增加反应速度:先让我们做个实验来观察一下浓度对反应速度的影响。取三只烧杯盛含有硫酸的碘酸钾(KIO_3)溶液,加进含有淀粉的亚硫酸钠(Na_2SO_3)溶液。它们相互反应生成硫酸钠(Na_2SO_4)及单质碘(I_2)等:



反应生成的 I_2 遇淀粉即呈蓝色,根据呈现蓝色的快慢来判断反应速度的快慢。实验时,亚硫酸钠溶液浓度不变,只变化碘酸钾溶液的浓度。具体实验步骤如下:

第一只烧杯内加浓度为 $0.005M$ KIO_3 溶液(含 H_2SO_4) 30 毫升,

第二只烧杯内加浓度为 $0.004M$ KIO_3 溶液(含 H_2SO_4) 30 毫升,

第三只烧杯内加浓度为 $0.003M$ KIO_3 溶液(含 H_2SO_4) 30 毫升。

在每一只烧杯内加入浓度为 $0.005M$ 的 Na_2SO_3 溶液(含淀粉) 10 毫升时,立刻开始记时,最后记下自溶液混合至变蓝所需的时间。

实验的结果是第一只烧杯出现蓝色所需的时间最少，即反应速度最快，第二只烧杯出现蓝色比较慢，第三只烧杯出现的蓝色更慢，由此可知反应物浓度愈大反应速度愈快。

2. 反应物浓度与反应速度的定量关系：反应物浓度与反应速度之间存在一定的定量关系，即在其他条件不变的情况下，简单化学反应的反应速度和反应物浓度的乘积成正比，这叫做质量作用定律。

以碘和氢反应生成碘化氢(HI)为例：



设 v 表示反应速度，

$[\text{H}_2]$ $[\text{I}_2]$ 分别表示氢和碘的浓度，

则根据质量作用定律，

$$v \propto [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

则

$$\frac{v}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]} = k$$

或

$$v = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$$

此即为质量作用定律的数学表示式，式中 k 为比例常数，称为反应速度常数。同一反应，在同一温度时， k 值不随浓度而变，这是因为增加反应物浓度，仅按比例的增加反应速度，并不影响 k 值。但 k 值随温度而变；不同反应， k 值也不同，它与反应物的本性有关。

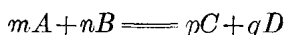
如果反应物的浓度均为一克分子/升时，则：

$$v = k$$

所以反应速度常数 k 的物理意义即是单位浓度时的反应速度。即作用物浓度的乘积并不等于反应速度，反应速度还与 k 值有关， k 值愈大，反应愈容易进行。

当表示物质反应的方程式中各反应物或生成物分子前系

数不是 1, 而是其他数值, 则根据分子碰撞理论及各种实践结果, 反应速度不是简单地与反应物浓度的乘积成正比, 还与前面的系数有关。假设 A 与 B 二物质反应生成 C 与 D 二个生成物, 它们的化学反应式为:



按质量作用定律则反应速度应为:

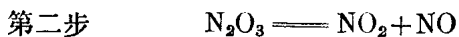
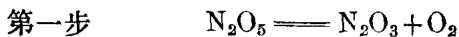
$$v = k[A]^m[B]^n$$

式中反应物浓度的方次 m 、 n 即是化学方程式中该反应物分子式前的系数。但对于一些比较复杂的反应, 实际测得的反应速度与按质量作用定律计算所得并不一致。例如, 五氧化二氮 (N_2O_5) 蒸气的分解反应:



按照质量作用定律, 此反应的速度应与 N_2O_5 浓度的二次方成正比, 实际测得的反应速度 v 不与 $[N_2O_5]^2$ 成正比, 即 $v \neq k[N_2O_5]^2$ 而是 $v = k[N_2O_5]$ 。实践是检验真理的唯一标准, 我们应该根据实践来寻找矛盾的原因, 进一步发展、丰富或纠正现有理论。

对 N_2O_5 蒸气分解的进一步研究, 一般认为上面所写的反应式仅表示反应的最后产物, 实际上 N_2O_5 的分解过程比较复杂, 它是分步进行的:



在这三步反应中第一步反应速度最慢, 第二、三步反应均较快。整个 N_2O_5 的分解速度, 受分步反应中最慢的反应所决定。而第一步的反应速度 v_1 为:

$$v_1 = k[N_2O_5]$$

因此实际测得的反应速度是与 N_2O_5 浓度的一次方成正比。

由此可见质量作用定律在化学反应中的应用，必须以实验为依据，特别是对比较复杂的反应必须具体情况具体分析，决不能仅仅以化学反应方程式来决定反应速度与反应物浓度间的定量关系。

了解了反应速度与反应物浓度间的定量关系以后，对前一节中关于反应速度的定义可以从运动的观点作进一步的讨论。

由于反应过程中反应物的浓度随反应的进行而不断减少，因此反应速度在反应过程中也不断地减慢。这是一个连续变化的过程，所以反应速度应该是指某一瞬间的速度才有意义。但在具体测量反应速度时，我们不得不选择一段时间内浓度发生的变化，故这样测量出来的速度，实际上是该反应在这一段时间内的平均速度。

3. 压力对反应速度的影响：有气态物质参加的反应，压力对反应速度有影响。根据克分子气体方程式，气体的压力与浓度成正比。在一定的温度时，对一定量的气态反应物施加压力，其体积就缩小。压力增加一倍，体积就缩小一半。这样，单位体积里的克分子数就比原来增加一倍，也即浓度增加一倍，反应速度也就增加。因此压力对反应速度的影响，在一般情况下实质上是和反应物浓度对反应速度的影响一致的。

对液体或溶液来说，因为它们的体积受压力后变化很小，所以只要压力改变程度不是极大，它们的浓度一般可以认为基本上没有改变。

4. 固体物质的表面积对反应速度的影响：对有固体参加的反应来讲，固态粒子的大小与反应速度有很大的关系。例如煤粉的燃烧就比大块煤来得快。又如面粉的细粒散布在

空气中,如碰到火种也会立即激烈燃烧,发生爆炸。我们可以做一个面粉爆炸性燃烧的实验。

在一个废铁罐靠近底部的边上开一个小洞,洞的大小刚好插进一根橡皮管(没有橡皮管也可用空心的麦管,大葱管等代替),将少量预先炒干的面粉,堆在罐内近洞口的底部,在罐内放一支点燃的蜡烛,把罐盖轻轻盖上。(装置见图 5-1)

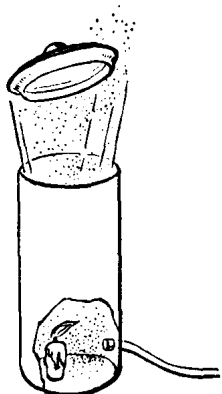


图 5-1 面粉燃烧
爆炸装置

这时只要用嘴对着橡皮管口向里一吹,被吹起的面粉遇火种迅速燃烧而爆炸,刹那间,“嘭”一声,罐盖即被冲起。爆炸是燃烧反应非常迅速进行的结果,凡是象面粉一样可燃烧性物质的细尘,如煤粉、棉花絮等悬浮在空气中达到一定的浓度,碰到火种,均会激烈燃烧而爆炸,因此储存面粉、棉花的仓库或纺织、面粉等工厂,均绝对不允许吸烟或带进火种,以避免国家财产损失和保障人民安全。

当固体物质与气体物质起反应时,例如煤的燃烧:



由于反应只在固体表面上进行,反应速度只与固体物质的表面积和气体的浓度有关。对于粉碎到一定程度的煤(即接触面的大小基本上一定),则在一定温度下的燃烧速度只与空气中氧的浓度成正比,此时反应速度可用下式表示:

$$v = k[\text{O}_2]$$

(二)温度对反应速度的影响

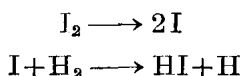
1. 增加温度一般可以增加反应速度: 上述氮与氧的反

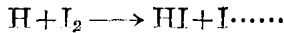
应、氢与氧的反应都说明增加温度一般都能增加反应速度。为什么温度升高，反应速度会加快呢？“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”要解决这个问题，必须从物质内部本身的矛盾运动中找原因。

2. 温度影响反应速度的实质——有效碰撞及活化能

(1) 有效碰撞 化学反应产生的先决条件是反应物分子间要互相碰撞，但是并不是反应物分子间的每一次碰撞都能产生反应。以气体间的反应来说，气体分子是以极大的速度向各个方向运动的。据测定，在 0°C 及 1 大气压下，气体分子的平均速度为 10^5 厘米/秒，所以分子间碰撞的机会是很多的。如果每一次碰撞都能起反应，则气体间的反应都能很快地进行。但事实并非如此，在常温下氢气、氮气或氢气、氧气间的反应都进行得很慢，慢到不能觉察到，这说明并不是每一次碰撞都能起反应，在千万次碰撞中，只有少数的分子在碰撞时能够起反应，这种能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。

(2) 活化能 从增加温度能增加反应速度这一事实来分析，有效碰撞应与分子间相互碰撞，促使能量的传递，使一些分子具有较高的能量有关。即在组成反应物分子的原子重新组合、形成新分子的运动过程中，反应物的分子必须具有足够的动能相互碰撞，使反应物分子充分接近，同时有足够的能量使反应物分子分解为原子，相互反应，从而形成新的分子。例如 I_2 与 H_2 反应生成 HI ， I_2 分子在外界供应的能量影响下，先分解成 I 原子，然后与高速运动的具有足够大动能的 H_2 分子碰撞，在促使 H_2 分子分解为原子的同时形成新的 HI 分子，反应过程可以表示如下：





所以从化学运动的特殊性来看，要发生化学变化首先必须具备一定的能量条件，也即产生有效碰撞时，分子相互碰撞的动能必须具有足够的能量数值，这种产生有效碰撞时，分子相互碰撞的动能所必须具有的最低值，称为反应的活化能。例如上述氢与碘反应的活化能为 40 千卡/克分子，即 H_2 与 I_2 碰撞产生一个克分子 HI 时，必须具有的相互碰撞的最低能量为 40 千卡。

反应活化能的大小，对反应速度的影响很大。在同一温度时，一个反应的活化能愈大，反应速度愈小，反之，反应的活化能愈小，它的反应速度愈大。不同的反应具有不同的活化能，因此具有不同的反应速度。一般化学反应的活化能在 10~100 千卡/克分子之间。活化能小于 10 千卡/克分子的反应，其反应速度往往快得不易测定了。

某一反应的活化能是衡量这一反应速度快慢程度的依据，这是有关物质分子内部结构对反应速度的影响在能量上的表现，它是决定反应速度的内因。因此，我们可以从改变有效碰撞的机会及反应活化能等因素来控制某一反应的速度。

(3) 增加浓度实质上是按比例地增加有效碰撞的机会

温度一定时，增加反应物浓度，分子总数增加，分子相互碰撞的机会增加，因此有效碰撞的机会也按比例地增加，反应速度也随之加快。

(4) 增加温度，实质上是增加分子相互碰撞的动能

温度对反应活化能的影响很小，所以升高温度，不能改变反应活化能。但升高温度为什么一般又能增加反应速度呢？这一方面是由于温度升高，分子运动加快，有效碰撞机会有所增加，反应速度也会有所增加；另一方面，最主要是由于外界供

应的能量,使分子相互碰撞的动能增加,分子有效碰撞的机会也就大大地增加,反应速度必然加快。温度变化,反应速度常数 k 也随之变化,实际上即反映了分子有效碰撞机会的变化。一般情况下,增加温度,有效碰撞机会增加,因此 k 值也增加。

除温度外,反应物质受光照,或受一定强度射线的照射等也能增加反应速度。

温度、浓度均是通过改变分子有效碰撞的机会来达到增加反应速度的目的,但对反应活化能都不发生或少发生影响。那么怎样才能改变反应活化能而使反应速度改变呢? 催化剂在这方面发挥了作用。

(三) 催化剂对反应速度的影响

1. 催化作用和催化剂: 在合成氨的反应中,常温时反应速度缓慢到无法觉察的程度,温度升高能加快反应速度,但是对氨的最高合成率反而会减少,因为这个反应是放热反应。在这种情况下,如果将氢、氮混合气通过特制的铁粒,则可明显的加快反应速度,但铁粒本身在反应前后,组成和质量却没有变化。我们把这种凡是能改变化学反应速度,而其本身在反应前后不论在化学组成或在质量上均不发生变化的物质,称为催化剂(工业生产中常称触媒)。上述的粒状铁即是合成氨的催化剂。在催化剂影响下,使反应速度改变的现象称为催化作用。

催化作用在农业生产及生命现象中均有重要作用。有了高效催化剂,合成氨才能实现工业化,其他如硫酸、硝酸的生产,以及许多主要有机物的合成、石油的裂解等均要应用催化剂。据统计,目前化学工业的生产约有 85% 以上是借助于催化剂的作用来进行加速反应的。在农业生产上这方面的例子也很多,生物体内有各种酶,是生物体内进行反应的蛋白质

催化剂，每一种酶只能催化某一类化学反应。例如，尿素通过催化剂来加速它与水的反应，分解出对植物有营养价值的 CO_2 和 NH_3 ：



土壤中或植物体中存在的一种叫脲酶的物质，就是使尿素发挥肥效的催化剂。我们可以做一个实验来验证。称取一定量的尿素配成5%的水溶液，取5毫升上述尿素溶液，加入约1克磨细的黄豆粉，将容器浸入约 40°C 温水中，不久，在容器口就可以嗅到氨的气味，若取同样多的尿素溶液，但不加黄豆粉，同样浸在 40°C 温水中，在相同时间内，却嗅不到氨的气味，这说明尿素在黄豆中的脲酶的催化作用下加快了被水分解的速度。

催化剂可分成二类，一类能增加反应速度的叫正催化剂，如上述合成氨用的铁粒、分解尿素的脲酶等；另一类能降低反应速度的催化剂叫负催化剂。但一般所说的催化剂是指正催化剂。负催化剂近年来正逐渐受到人们的重视。有一种叫做六次甲基四胺的有机化合物，是一种减缓钢铁被水或酸腐蚀的缓蚀剂，即是一种负催化剂，在工业上有很大的应用。例如用盐酸去除锅炉里的锅垢时，加入适量缓蚀剂，则不仅能保持除垢速度快和除垢比较彻底的优点，而且使盐酸对锅炉本身的锈蚀作用减慢，延长锅炉使用寿命。

另外，有一些物质本身不起催化作用，但把它加入催化剂中却能增加催化剂的催化能力，这种物质称为助催化剂。例如，合成氨的铁触媒中添加的氧化钾(K_2O)及氧化铝(Al_2O_3)即为助催化剂。

还有一些物质，即使是很少量，当混入催化剂时会急剧的

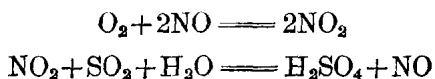
降低、甚至破坏催化剂的催化能力，这种物质称为催化毒物，这种催化毒物使催化剂催化能力降低或破坏的现象称为催化剂的中毒。硫化物、CO、O₂等均是合成氨铁触媒的催化毒物，因此生产合成氨必须进行脱硫及净化精炼过程。

2. 催化作用的原理：催化剂为什么能够改变化学反应速度呢？目前虽有不少解释，但尚没有可以对所有的催化作用进行满意解释并指导寻找和合成有效催化剂的成熟的理论。由于在生产中催化作用愈来愈重要，所以，需要我们在实践基础上不断研究，不断总结，逐步完善能够指导生产的催化理论。

催化剂所以能加快速度，总的说来，是由于催化剂的存在，降低了反应的活化能，从而增加了有效碰撞的机会，大大地增加了反应速度。例如合成氨反应在没有催化剂时，反应活化能大于80千卡/克分子，有铁触媒存在时，活化能降为14~16千卡/克分子，分子有效碰撞的机会大大增加，反应速度也就大大加快，约为原来的10¹⁶倍。

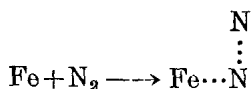
目前已根据大量事实总结出关于催化剂能够降低反应的活化能的一些原因，其中有中间产物理论和活化中心理论，但均不成熟。下面仅作简单介绍。

(1) 中间产物理论 在对一些催化作用进行研究时，发现反应过程中催化剂与反应物往往形成一些中间产物，使反应分几步进行，而这些反应的活化能均比较小，因而加速了反应速度。例如工业制硫酸过程中SO₂氧化成SO₃，目前均采用V₂O₅为催化剂，而以前曾用NO（一氧化氮）为催化剂来加快反应速度：



NO 与 O₂ 反应的速度很快, 生成的 NO₂ (二氧化氮) 氧化 SO₂ 的速度也快, 因此总的反应速度也加快了, 这里 NO₂ 即为中间产物, NO 先参加了反应, 生成中间产物 NO₂, 然后 NO 又从中间产物中再生出来, 这就是催化作用的中间产物理论。

(2) 活化中心理论 活化中心理论往往用来解释反应物为气体, 而催化剂为固体的一类催化反应。在这类催化反应中, 反应都在催化剂的表面进行, 例如氢、氮合成氨均在铁催化剂的表面进行。由于催化剂表面结构是不均匀的, 表面结构的有些部分对氮分子进行吸附作用。这种吸附不同于一般固体物质如活性碳等对气体的吸附, 加热以后活性碳往往可以将吸附的气体放出(这种现象称为吸附剂的解吸, 这种吸附称为物理吸附), 而这种吸附在升高温度时并不发生解吸现象, 相反却有增加吸附量的情况出现, 这种吸附称为化学吸附。化学吸附的结果, 吸附剂的这些部位与被吸附的气体相互作用, 从而破坏了气体分子的统一体, 使它们向分解为原子的状态过渡, 这样就使组成这种分子的原子间的结合能比没有被吸附时降低, 降低了反应的活化能, 加速了反应速度。例如, 铁催化剂对合成氨反应的催化作用, 主要是铁催化剂表面一部分特别活跃的部位能对 N₂ 分子进行化学吸附, 可以这样表示:



即 Fe 对氮的吸附使氮分子内部原子间的联系松弛, 这样就使氮、氢反应时, 氮分子分解为原子的能量大大降低, 也即降低了反应的活化能, 从而加快了反应速度。由于化学吸附只发

生在催化剂表面的一小部分，这小部分被称为催化剂的活化中心。这样解释催化作用的理论称为活化中心理论。

用这个理论还可以解释催化剂衰老中毒现象，即催化剂在使用过程中由于催化毒物占据了活化中心而失效；或由于使用过程中的物理或化学原因，主要是长期温度影响，使催化剂表面结构有所改变，减少了表面的活化中心，从而使催化剂逐渐衰老失效，这现象称为催化剂的衰老。

化学吸附说明了此类反应的催化作用需要在一定温度范围内才迅速进行，因为活化中心对气体的吸附实际上起了化学作用，因此需要一定的活化能。催化剂发生催化作用的合适温度称为催化剂的活性温度。

上面讨论了影响反应速度的因素，并且指出了外因受内因(活化能)所制约，通过内因而起作用的，这对怎样控制反应速度有一定的实际意义。但化工生产不仅仅要考虑反应速度问题，而且还得考虑反应转化率或产物的合成率，这就是化学平衡问题。

习 题

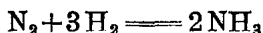
1. 为什么说反应速度应该是指某一瞬间的速度？
2. 下列反应在密闭的容器中进行： $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$ 。(1)反应开始时，反应物浓度 $[\text{NO}] = 0.3$ 克分子/升， $[\text{O}_2] = 0.2$ 克分子/升。试写出反应速度表示式；(2) 相同温度下，使 $[\text{NO}] = 0.6$ 克分子/升， $[\text{O}_2] = 1.2$ 克分子/升，问这时反应速度比(1)大几倍？
3. 什么叫有效碰撞和活化能？试用分子有效碰撞及活化能的概念说明浓度、温度、催化剂对反应速度的影响。
4. 反应速度常数 k 的大小表示什么含义？它的数值与反应时的温度、浓度有什么关系？
5. 试说明催化剂在化工生产中的重要作用。

第三节 化学平衡

一、可逆反应与化学平衡

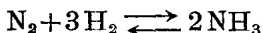
在合成氨的生产中,当压力为300大气压、温度为500°C、 N_2 与 H_2 的体积比为1:3时, NH_3 的最大合成率可达26.44%。又如 H_2SO_4 生产中,在1大气压、500°C、原料气 SO_2 和 O_2 的体积比为7:11(其余还有82体积为空气中的氮气)时, SO_2 转化为 SO_3 的最大转化率为93.5%。为什么上述的原料气不能全部转化为产品呢?这是因为存在着反应的可逆性问题。

例如:



当 N_2 、 H_2 反应生成 NH_3 的同时, NH_3 又分解为 N_2 和 H_2 。

在同一条件下,既能自左向右方向进行,又能向相反方向进行的反应,称为可逆反应。为了表示反应的可逆性,在化学方程式中可以用两个方向相反的箭头代替等号:



习惯上把自左向右进行的反应叫做正反应,自右向左进行的反应叫做逆反应。从物质运动的矛盾斗争的绝对性来看,可逆性应是化学反应的共性,在化学反应中这种两方面对立进行的倾向都是存在的。但在不少的反应中,在同一条件下,某一倾向占主要地位,另一倾向很不明显。这种情况下的反应被认为是单向进行的。例如强酸和强碱的中和反应:



反应进行得既快又完全,这时我们说强酸和强碱的中和反应是单向进行的。因此,可逆反应一般指同一条件下正、逆两个

方向都较明显进行的反应。

可逆反应有什么特点呢？正、逆反应是一对矛盾，在同一条件下 N_2 、 H_2 化合成 NH_3 ， NH_3 又分解为 N_2 与 H_2 ，这是两个互相排斥、互相斗争，而又互相联系、互相转化的对立倾向。下面我们来分析一下这对矛盾的发生和发展情况。在密闭的反应器中，在一定条件下，当 N_2 、 H_2 化合反应一开始，这对矛盾就产生了。反应开始时，由于 N_2 、 H_2 的浓度大，正反应速度最大。随着反应的进行， N_2 、 H_2 的浓度逐渐减小，正反应速度也渐渐减慢（图 5-2 中的曲线 I）。同时，在 NH_3 生成的一瞬间起，逆反应也就开始了。开始时由于 NH_3 的浓度很小，逆反应的速度也很慢，但随着反应的进行， NH_3 浓度渐增，逆反应速度也随着时间的增加而增加（图 5-2 中的曲线 II）。在正反应速度随时间增加而渐减，而逆反应速度渐增的过程中，经过一段时间，正反应速度与逆反应速度最后趋于相等（图 5-2 中曲线 III）。对立倾向的矛盾斗争至此处于暂时的平衡，在化学上称此可逆反应处于平衡状态。关于平衡问题，我们在讨论溶解过程中的矛盾斗争时已经碰到过，这里

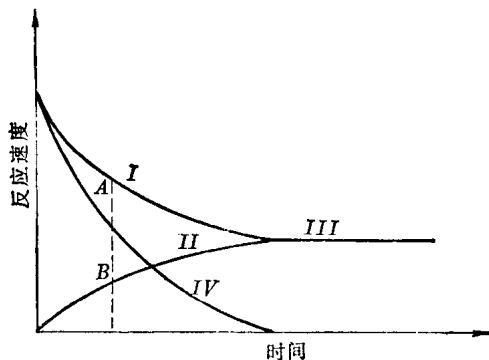


图 5-2 正、逆反应速度变化示意图

仅是针对可逆的化学反应而言。

下面我们继续讨论上述矛盾斗争在反应速度及 NH_3 的合成率问题上的表现。

(一)可逆反应的速度问题

若正反应速度以 $v_{\text{正}}$ 表示,逆反应速度以 $v_{\text{逆}}$ 表示,反应的总速度以 $v_{\text{总}}$ 表示。在平衡达到以前, $v_{\text{正}}$ 由大到小, $v_{\text{逆}}$ 则由小到大。在达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ 。但在达到平衡以前, $v_{\text{正}}$ 始终大于 $v_{\text{逆}}$, 即 $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ 。

总速度应是正逆反应速度之差, 即 $v_{\text{总}} = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}}$ 。也即总反应速度表示矛盾斗争过程每一瞬间斗争的结果。图 5-2 中, 如果通过曲线 *I* 上的 *A* 点对横坐标作垂直线, 此线与曲线 *II* 交于 *B* 点, *A* 点表示某一瞬间正反应的速度设为 v_A , 则 *B* 点表示同一瞬间逆反应的速度 v_B , 则此瞬间的 $v_{\text{总}} = v_A - v_B$ 。因此, 曲线 *I* 与曲线 *II* 之间的线段则表示每一瞬间的 $v_{\text{总}}$ 。 $v_{\text{总}}$ 开始时接近正反应速度, 随时间的增加而逐渐减少, 达到平衡状态时 $v_{\text{总}} = 0$, 图 5-2 中曲线 *IV* 即为总反应速度曲线。

(二)可逆反应的合成率(转化率)及最大合成率(最大转化率)问题

反应速度愈快, 单位时间内生成的产物愈多, 合成率(或转化率)愈大, 因此合成率与速度有关。但在合成氨的可逆反应中, NH_3 的合成率不能简单地与正反应速度有关, 因为在氨生成的同时又分解了, 因此每一瞬间氨的合成率应与 $v_{\text{正}}$ 与 $v_{\text{逆}}$ 之差即 $v_{\text{总}}$ 有关, $v_{\text{总}}$ 愈大, 氨合成率愈大。由于 NH_3 的总反应速度在变化, 因此氨合成率也是一个变值。在其他条件不变下, 随着反应时间的增加, $v_{\text{总}}$ 渐渐变慢, 每一瞬间的合成率逐渐减少, 也即随着反应的实际状态渐渐接近平衡状态, 合成

率逐渐减小。因此,反应的实际状态离平衡状态愈远,反应物转化为产物的能力愈强,但因总反应速度始终是个正值,每个瞬间 NH_3 的转化率也是正值,反应的转化率是每一瞬间转化率之和,因此在达到平衡状态以前,随着时间的增加,总转化率是增加的。

到达平衡状态时, $v_{\text{正}}=0$, 即意味着达到平衡状态后,不管反应再继续进行多长时间,总合成率不会再增加。也即达到平衡状态后,单位时间内有相等克分子数的 NH_3 同时生成与分解,因此 NH_3 的量不会再增加,总合成率达到了一个最大极限,此时反应物和生成物的浓度也不再改变。但是,这时正逆反应还在进行,仅处在“势均力敌”状态而已,因此化学平衡是动态平衡。

上面讨论的是在密闭容器中进行的可逆反应,当达到平衡时,不论尚未反应的原料还剩下多少,也不论反应再继续进行多久,反应的产物不会再增加,达到了最大的转化率,或最高合成率。在实际生产中,反应一般不在密闭容器内进行,也不允许化很长时间来等待反应达到平衡状态,因此实际上达不到平衡状态,但又要创造条件,使反应趋近于平衡状态以获得较高的转化率。例如, N_2 、 H_2 的合成反应在催化反应区不断趋近于平衡状态,又由于新的原料气不断进入,和 NH_3 与未反应的 N_2 、 H_2 一起不断离开催化反应区而破坏了这种状态。这种不断趋近平衡又不断远离平衡的过程也就是 N_2 、 H_2 原料气不断转化成 NH_3 的过程。

既然生产中并不一定要求达到平衡状态,则我们学习、研究化学平衡又为了什么? 我们研究平衡是为了利用可逆平衡来衡量正、逆反应的矛盾运动在特定条件下所能达到的最大限度,即研究最大可能的转化率问题,其次利用可逆反应某一

实际状态(例如某一瞬间的总速度)与平衡状态之间的差距来衡量反应物转化为生成物的能力,以此来选择生产条件及进行工艺设计。

可逆反应达到平衡状态时的最大合成率或转化率究竟有多少,这可由平衡常数来计算。

二、平衡常数及有关计算

(一)平衡常数

当合成氨反应达平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 根据质量作用定律:

$$v_{\text{正}} = k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3$$

$$v_{\text{逆}} = k_2 [\text{NH}_3]^2$$

平衡时

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

则

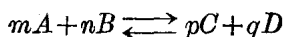
$$k_1 [\text{N}_2] [\text{H}_2]^3 = k_2 [\text{NH}_3]^2$$

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = \frac{k_1}{k_2}$$

k_1 、 k_2 分别是正反应和逆反应的速度常数,在一定温度下,它们是一个常数,因此比值 $\frac{k_1}{k_2}$ 也是常数。即:

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = K_0$$

对于一般的可逆反应:



$$\frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} = K_0$$

K_0 称平衡常数,整个式子称为平衡常数式。这个平衡常数是以平衡时反应物和生成物的浓度表示的,因此叫浓度平衡常数,以 K_0 表示。对于气体间的可逆反应,则由于一定温度下,气体的压力与浓度成正比,因此平衡常数式中平衡浓度 c 可

用平衡时气体的分压 p 来代替, 此时的平衡常数以 K_p 表示, 用前述普遍式表示:

$$\frac{p_C^n \cdot p_D^m}{p_A^a \cdot p_B^b} = K_p$$

如用分压来表示合成氨的平衡常数, 则:

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

p_{NH_3} 、 p_{N_2} 及 p_{H_2} 分别表示平衡时混合气体中各成分气体的分压力。

某一气体的分压是指气体混合物中这一气体所表现的压力。混合气体中各气体分压的大小以及总压和分压的关系, 可用下面实验来说明。取 1 升氧气和 1 升氮气分别装于用开关隔开的二个连通器中, 它们的压力分别为 1.5 和 0.5 大气压 (见图 5-3)。如果打开连通器开关, 同时将上面活塞下移将氧气压入盛氮气的容器中, 则混合气体的总体积仍为 1 升, 测其总压力等于 2 大气压。这是因为混合后, 氮气的量和体积没有变, 因此压力仍为 0.5 大气压, 和氧气没有压入时即单独占有容器时一样; 而氧气压入盛氮容器后, 还是充满整个容

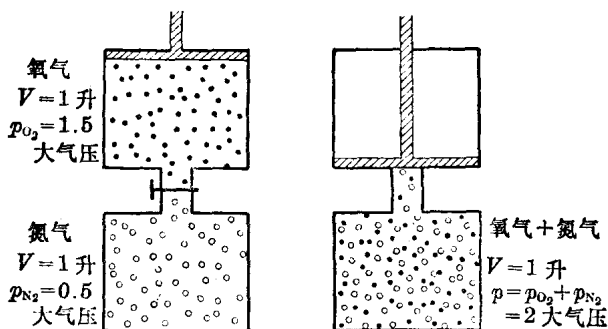


图 5-3 分压与总压关系实验示意图

[注] 连通器系狭小通道, 其体积可忽略不计。

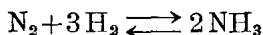
器，因此体积未变，氧气的量也未变，则此时氧气的压力应仍为 1.5 大气压，和没有氮气存在时，即单独占有容器时一样。因此混合气体中的氧气、氮气的分压分别为 1.5 和 0.5 大气压，而总压力则是两个分压之和。由此可得出下列结论：

某一气体在气体混合物中产生的分压，等于它单独占有容器时产生的压力，而混合气体的总压力，等于各分压之和。

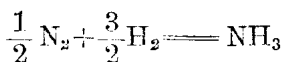
应用平衡常数时必须注意下列几点：

(1) 在平衡常数式中各物质的浓度或分压均是达平衡时的浓度或分压。书写时通常将生成物的浓度写在分式的上面，反应物的浓度写在下面，式中每种物质浓度或分压的方次就是化学方程式中该物质分子式前的系数。

(2) 在化工生产中，常用生成 1 克分子的生成物来写化学方程式，则平衡常数表示式也不同，例如合成氨反应：



亦可写成



$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} = K_0$$

$$\frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}} = K_0$$

显然两者 K 值不同，因此查反应的平衡常数时要注意相应化学方程式的书写法。

(3) 平衡常数不因浓度变化而改变，但随温度变化而改变。表 5-1 为 N_2 、 H_2 合成氨时 K_p 与温度关系。

(4) K_0 或 K_p 值表示平衡时生成物与反应物浓度乘积的比值， K 值愈大，表示比值愈大，也即反应完成程度愈大，合成率愈大； K 值愈小，表示反应完成程度愈小，合成率愈

表 5-1 N_2 、 H_2 合成氨时 K_p 与温度的关系 (300 大气压时)

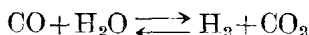
温度 ($^{\circ}C$)	200	400	450	500
$K_p = \frac{P_{NH_3}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot P_{H_2}^{3/2}}$	0.912	0.0169	0.00884	0.00498

小。如合成氨的 K 值随温度升高而变小，即表示 NH_3 的合成率随着温度升高而减少，因此要保持一定的合成率，生产温度就不能太高。

(二) 根据平衡常数的计算

平衡常数一般可以由实验测定平衡时反应物和生成物的浓度后求得。根据一定温度下的平衡常数，可以计算这一可逆反应所能进行的程度。例如，计算合成氨工厂变换反应的最大变换率（即转化率）、 NH_3 的最大合成率等。

[例] 已知 CO 变换反应：



在 $427^{\circ}C$ 时的平衡常数 $K_e = 9.4$ ，若反应开始时 CO 和水蒸气的浓度均为 2 克分子/升，试计算在这种条件下 CO 的变换率最大能够达到多少？

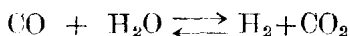
解：因为可逆反应达到平衡时，CO 的变换率最大，因此只要求得反应达平衡时有多少克分子 CO 已变换成 CO_2 ，即为最大变换率。

设 x (克分子/升) 为反应达到平衡时已反应掉的 CO 的浓度，则根据化学方程式所表示的量的关系知道：

① 达到平衡时有 x 克分子/升，CO 反应掉，必定生成 x 克分子/升的 H_2 和 x 克分子/升的 CO_2 。

② 达到平衡时，剩下未反应的 CO 浓度应为 $(2-x)$ 克分子/升，同样也有 $(2-x)$ 克分子/升的水蒸气未反应，这也即是

这两种反应物平衡时的浓度, 所以:



起始浓度(克分子/升): 2 2 0 0

平衡浓度(克分子/升): (2-x) (2-x) x x

根据平衡关系:

$$K_c = \frac{[\text{H}_2][\text{CO}_2]}{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}$$

将 K_c 及有关数值代入:

$$9.4 = \frac{x \cdot x}{(2-x)(2-x)}$$

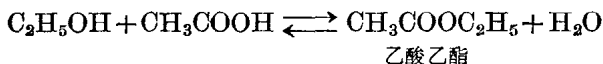
$$x = 1.5 \text{ 克分子/升}$$

已知 CO 原始浓度为 2 克分子/升, 现计算知平衡时有 1.5 克分子/升 CO 已转换成 CO_2 ,

$$\therefore \text{平衡变换率} = \frac{1.5}{2} \times 100\% = 75\%$$

答: 在此条件下, CO 变换反应中最大变换率为 75%。

[例] 酒精($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和醋酸[学名叫乙酸(CH_3COOH)]反应生成乙酸乙酯和水:



100°C 时, 3 克分子酒精和 3 克分子醋酸起反应, 达到平衡时测得转化率为 66.7%, 求平衡时反应物和生成物的浓度及 K_c 。

解: 设反应物总体积为 V 升, 酒精和醋酸的起始浓度均为 3 克分子/ V 升, 其中有 66.7% 已转化, 所以平衡时已经转化为产物的酒精和醋酸的浓度为 3 克分子/ V 升 \times 66.7%, 则: 平衡时未反应的酒精的浓度:

$$3 \text{ 克分子}/V - 3 \text{ 克分子}/V \times 66.7\% = 1 \text{ 克分子}/V$$

平衡时未反应的醋酸的浓度:

$3 \text{ 克分子}/V - 3 \text{ 克分子}/V \times 66.7\% = 1 \text{ 克分子}/V$
平衡时生成的乙酸乙酯的浓度:

$$3 \text{ 克分子}/V \times 66.7\% = 2 \text{ 克分子}/V$$

代入平衡常数式

$$K_c = \frac{[\text{乙酸乙酯}][\text{水}]}{[\text{酒精}][\text{醋酸}]}$$
$$= \frac{2 \text{ 克分子}/V \times 2 \text{ 克分子}/V}{1 \text{ 克分子}/V \times 1 \text{ 克分子}/V} = 4$$

答: 平衡时酒精的浓度为 $1 \text{ 克分子}/V$ 升, 醋酸的浓度也为 $1 \text{ 克分子}/V$ 升, 乙酸乙酯的浓度为 $2 \text{ 克分子}/V$ 升, $K_c = 4$ 。

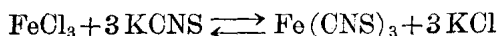
三、平衡移动及影响平衡移动的因素

“一切平衡都只是相对的和暂时的。”由表 5-1 推知 NH_3 的合成率随温度变化而变化, 这是改变温度使平衡破坏的结果。

这也就是说, 平衡状态的存在是有条件的, 一旦条件如浓度、温度、压力等变化, 平衡即被破坏。这些条件怎样破坏平衡? 平衡破坏后矛盾双方如何斗争? 向哪一方向转化? 这些规律又有什么实际意义? 下面我们来讨论这些问题。

(一) 平衡移动及浓度对平衡的影响

先做一个实验。在 500 毫升的烧杯中加入 0.01 克分子浓度的三氯化铁 (FeCl_3) 溶液和 0.01 克分子浓度的硫氰酸钾 (KCNS) 溶液各 200 毫升, 充分搅拌混合, 由于生成硫氰酸铁 [$\text{Fe}(\text{CNS})_3$] 而使溶液呈红色。这是一个可逆反应:

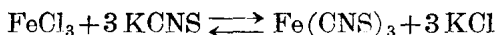


将所得红色溶液分装在三只烧杯中, 在其中的二只烧杯中分

别加入 FeCl_3 饱和溶液和 KCNS 饱和溶液各 2 毫升，注意两烧杯中溶液颜色的变化，并与另一烧杯中溶液的颜色相比较。

从实验结果看出二只烧杯中溶液的红色都加深了，也即是说当加入饱和 FeCl_3 溶液或饱和 KCNS 溶液后，都有更多的红色的 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 生成。

这是因为 FeCl_3 溶液及 KCNS 溶液混合产生了下述可逆反应：



当此可逆反应到达平衡后， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，此时反应物和生成物的浓度不再改变，即烧杯中的红色保持不变。在此平衡系统中加入饱和 FeCl_3 溶液或饱和 KCNS 溶液，则由于反应物浓度增加，正反应的速度增加，大于逆反应速度，原来旧的平衡被破坏了。但随着反应时间的增加， $v_{\text{正}}$ 渐减， $v_{\text{逆}}$ 渐增，最后正逆反应速度又趋于相等，建立了新的平衡。达到新平衡时，四种物质的浓度与旧平衡时的浓度有所不同。从实验现象可知 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的浓度增加了， KCl 的浓度也相应增加，而 KCNS 或 FeCl_3 的浓度减少了。

在化学上，把这种由于反应条件的变化而造成一个平衡状态向另一个平衡状态转化的过程，称为平衡移动。或者说因平衡被破坏而引起的浓度变化过程，称为平衡移动。达到新平衡后，如果使反应物的浓度增加，则此平衡向正方向（向右）移动。如果达到新平衡后，使生成物的浓度增加或使反应物的浓度减少，则此平衡向逆方向（向左）移动。在上述实验中，当达到新平衡后，增加 FeCl_3 或 KCNS 的浓度，则 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 及 KCl 的浓度增加了，因此此平衡向正方向（向右）移动了。反之，如果增加 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ 的浓度，平衡就向左移动。因此要使一个可逆反应向正方向进行得完全些，可以

采取增加反应物浓度或减少生成物浓度的方法来实现。

根据上面分析可以得出以下结论：

(1) 在反应达到平衡以后，改变反应物的浓度，平衡就被破坏，随着反应的进行，又建立新的平衡。

(2) 增加反应物的浓度(或减少生成物的浓度)，平衡被破坏并向增加生成物浓度方向移动，也即向正方向移动。这个结论具有重大实际意义。在生产上，为了使贵重原料充分利用，同时考虑到不会给后面工序增加困难，常常使用过量的另一较廉价的原料。如 CO 变换反应中常常用过量水蒸气以提高 CO 的变换率，CO 与 H₂O 的体积比一般保持在 1: (4~7) 范围内。

(3) 在生产上也常采用使生成物不断离开反应区，降低生成物浓度，促使平衡反应向正方向移动，达到原料充分利用目的。例如，N₂、H₂ 合成氨时，即使生成的氨与未反应的原料气一起离开合成塔，然后将分离掉氨以后的原料气再压入合成塔反复使用。

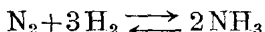
(二) 压力对平衡的影响

对反应中气态物质增加压力等于增加气态物质的浓度，因此增加压力对反应速度的影响实际上和增加浓度的影响是一致的。在合成氨的工业生产中，反应一般在 300 大气压下进行，有时甚至高达 500 大气压或 1000 大气压。这仅仅是为了加快反应速度吗？生产实际证明，采取高压生产可以增加 NH₃ 的合成率，因此也同平衡移动有关。

增加反应总压，虽然反应物的浓度均相应增加，但是对于化学平衡的影响，则不同反应有所不同。例如 CO 的变换反应在平衡状态时，增加总压，并不影响反应的平衡状态；而 NH₃ 的合成反应，在平衡状态时，增加总压，就会影响反应的平衡

状态,使平衡向生成 NH_3 的方向移动。为什么增加压力对前述两个反应的平衡有不同的影响?

下面先讨论压力对合成氨的影响。



平衡时: $v_{\text{正}} = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3$

$$v_{\text{逆}} = k_2[\text{NH}_3]^2$$

在总压力增加一倍时,体积减少一半,各气体的浓度均增加一倍。各反应物的浓度是指它们参加反应的总浓度,因此增加总压后对正逆反应速度的影响为:

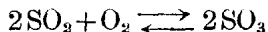
$$v_{\text{正}} \text{ 增加 } 2 \times 2^3 = 16 \text{ 倍}$$

$$v_{\text{逆}} \text{ 增加 } 2^2 = 4 \text{ 倍}$$

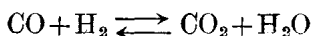
即正反应速度较原来平衡时速度增大 16 倍,逆反应速度增大 4 倍, $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$, 平衡受到破坏,向右移动,因此有更多 NH_3 生成。反之如总压力减少一倍,则正反应速度减少为原来平衡时的 $1/16$, 而逆反应速度减少为原来的 $1/4$, 这样逆反应速度大于正反应速度,平衡也被破坏,但平衡移动方向相反,即向左移动,不利于 NH_3 的合成,所以生产上采取加压措施。

显然,增加或减少总压能破坏平衡的关键在于反应前后分子数发生了变化。合成氨反应前 N_2 、 H_2 分子总数为 4, 反应后生成 2 分子的 NH_3 , 即分子总数减少了。这样增加或减少压力,对正逆两反应的速度影响不同。当增加气体反应的总压力时,平衡向分子数减少的方向移动,平衡移动的结果,使压力降低;减低压力,平衡向增加分子数方向移动。

又如二氧化硫 (SO_2) 氧化成三氧化硫 (SO_3), 是制造硫酸的主要反应:



反应前后分子数也不相等，由 SO_2 氧化为 SO_3 的反应是分子数减少的反应，如增加反应的总压力，平衡向分子数减少的方向移动，即向生成 SO_3 的方向移动，因此，从平衡移动角度看，增加压力有利于增加 SO_2 的转化率。但在 SO_2 氧化的实际生产中一般不加压力，这是由于在一定温度条件及催化剂存在下，反应速度及转化率均已可满足生产要求，因此可以不必加压，否则高压生产必然会提高对设备材料耐压及抗腐蚀性能的要求，同时动力消耗也增加，势必增加生产成本。相反，在 CO 变换反应中：

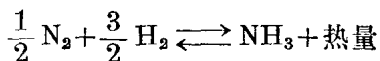


反应前后分子数无变化，则增加压力对平衡无影响。但有些工厂生产中，考虑了设备紧凑，加快速度等因素又往往采取适当加压生产。所以我们在一般理论指导下，还要具体情况具体分析，不能生搬硬套。

由于在气体参加的反应中，改变压力实际上是改变反应物质(包括正、逆反应)的浓度，因此改变压力有时虽可以破坏平衡，但平衡常数 K_p 不受影响。

(三) 温度对平衡的影响

一般升高温度对正逆反应的反应速度均会增加，但不同的反应，活化能不同，速度常数 k 值也不同，因此温度对反应速度的影响也不同。例如合成氨反应：



$$v_{\text{正}} = k_1 p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}$$

$$v_{\text{逆}} = k_2 p_{\text{NH}_3}$$

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

实际测定合成氨反应的 K 值与温度的关系为：200°C, $K_p = 0.912$; 500°C, $K_p = 0.00498$ 。温度升高, K_p 值减少, 说明温度对 k_1 、 k_2 影响不同。升高温度, k_1/k_2 的比值减小, 又说明升温使 k_2 的增加程度比 k_1 大, 即升高温度, 逆反应速度大于正反应速度, 原来的平衡被破坏, 并向逆反应方向(向左)移动, 结果使氨分解。

氨的合成是放热反应。由于能量守恒, 合成一克分子氨放出的能量必等于一克分子氨分解时所吸收的能量, 也即氨分解的反应是一个吸热反应。

从上面分析可以知道升高温度可以破坏可逆反应的平衡状态, 使平衡向吸热反应的方向移动, 平衡移动的结果使温度降低了; 反之, 降低温度, 平衡向放热反应的方向移动。这种温度对平衡及平衡移动的影响不仅适用于合成氨的反应, 而是一个普遍的规律。掌握了这个规律, 我们可以在化工生产中采取合适的温度来提高合成率, 相应也就提高原料利用率。

(四)平衡移动的总规律——吕·查德理原理

浓度、压力和温度对化学平衡的影响可以归纳如下：如果改变影响可逆反应平衡状态时的条件之一(例如改变浓度、压力或温度), 平衡就破坏, 也就是平衡向减弱这个改变的方向移动。这个规律叫平衡移动原理, 也称为吕·查德理原理, 对物理或化学平衡的移动均适用。

毛主席教导我们：“所谓平衡, 就是矛盾的暂时的相对的统一。”化学平衡同样遵守这一客观规律。可逆反应在一定条件下, 在密闭容器内是可以达到平衡状态的, 但是外界客观条件例如温度、压力等是在不断的变化着的, 平衡也就不断地被破坏。所以从总体讲, 平衡总是相对的、有条件的, 不平衡才

是绝对的,正因为不平衡是绝对的,平衡是可被打破的。我们的思想不要被平衡状态时转化率达到最大值所束缚,最大转化率仅仅是一定条件下可逆反应转化率大小的比较标准,更重要的是掌握平衡移动规律,创造条件使平衡向生产所需方向移动,使理论为社会主义建设服务。旧化学书受形而上学观点的束缚,既少介绍可逆反应矛盾斗争中速度及转化率变化过程,又把注意力引导到平衡的建立上,宣扬违背事物发展本来面目的“平衡论”,把暂时的、相对的平衡描述成为物质相互反应的必然结果。我们必须在学习和实践的基础上,不断批判“平衡论”,逐步树立辩证唯物的观点。

(五) 催化剂不影响平衡

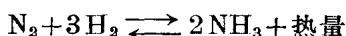
由于催化剂只能同样倍数的增加正、逆反应速度,因此它只能使平衡较快的到达,但不能使平衡移动。例如在 H_2SO_4 工业生产中,用 7% SO_2 、11% O_2 和 82% N_2 在 1 大气压力、 500°C 时生产 SO_3 , 无论用不用催化剂,最大转化率均为 93.5%, 但如果不用催化剂,要在很长时间才能达到平衡,用了催化剂,数小时即能达到。因此催化剂在工业生产中作用是很大的。

习 题

1. 为什么可逆反应的原料利用率不能达 100%?
2. $2\text{CO} + \text{O}_2(\text{空气}) \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 136 \text{ 千卡}$
上述可逆反应,要使 CO 尽量多的转变为 CO_2 应如何选择反应条件? 为什么?
3. 合成氨反应在一定温度下达到平衡时各物质浓度分别为:
[N_2]=3 克分子/升, [H_2]=8 克分子/升, [NH_3]=4 克分子/升。
求该温度下平衡常数 K_c 及起始浓度。
4. 催化剂不影响平衡,生产中为什么又要应用催化剂,试举例说明。

第四节 合成氨最合适反应条件的选择

毛主席教导我们：“马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。”我们不仅要懂得化学反应速度和化学平衡的规律，更重要的是怎样运用这些规律解决生产实际问题。在研究化工生产中的产率问题时，化学反应速度与化学平衡又是互相密切联系的，因此必须综合考虑速度与平衡两个方面的因素来选择最适宜的生产条件。现在以 N_2 、 H_2 合成氨的工业生产为例进行讨论。



合成氨反应的特点是一个可逆反应，正反应是一个分子数减少的反应，又是放热反应，放出的热量大小随温度、压力的不同而不同，见表 5-2。

表 5-2 500°C 时合成氨反应中压力与反应放出热量的关系

压力(绝对)	1	100	300	500	1000
放出热量 (千卡/克分子)	11.99	12.43	13.32	14.66	16.44

根据平衡移动原理，降低温度，平衡向右移动，有利于增加氨的合成率，见表 5-3。

从表 5-3 可见，如果只考虑 NH_3 的合成率，温度应愈低愈好。例如在 300 大气压，200°C 时， NH_3 的百分含量为 89.94%，升温到 700°C 却只有 7.28%。但“世界上的事情是

表 5-3 平衡时氨含量(%)与温度、压力的关系

温 度 °C	压 力 (绝 对)					
	10	100	200	300	600	1000
200	50.66	81.54	86.35	89.94	95.37	98.29
300	14.73	52.04	64.24	70.96	84.21	92.55
400	3.85	25.12	38.20	47.00	65.20	79.82
450	2.11	16.43	27.40	35.82	53.71	69.69
500	1.21	10.61	19.12	26.44	42.15	57.47
600	0.49	4.52	9.15	13.77	23.10	31.43
700	0.23	2.18	4.61	7.28	12.60	12.87

复杂的,是由各方面的因素决定的。看问题要从各方面去看,不能只从单方面看。”降低温度虽然可以增加 NH_3 的含量,但是合成的速度太慢,得到较大 NH_3 含量所需的时间很长,即单位时间内的产量很低,以致在工业上失去实用价值。这个矛盾的解决是靠选用合适的催化剂,使反应既能在较低温度进行,又能保证一定的反应速度,以符合生产实际的需要。但催化剂有一定的活性温度,催化剂只有在活性温度范围内才有较高的催化能力,而温度太高时,又使催化剂很快衰老,增加生产成本和操作上的麻烦。目前我国自制的 A_0 型合成氨催化剂,活性温度为 $400\sim 520^\circ\text{C}$,因此反应温度也应控制在这一范围内较为合适。此外,在催化剂活性温度范围内,反应初期可以控制在较高温度范围,后期则应控制在较低温度范围,因为在合成氨的过程中, N_2 、 H_2 和 NH_3 的浓度在不断变化,反应初期 N_2 、 H_2 的浓度较大, NH_3 的浓度相对地较小,正反应速度就比逆反应速度快得多,升高温度,虽对正逆反应速度均增加,但正反应速度增加远比逆反应大,因此这时采取较高温度有利于获得较高的合成反应速度。到了反应后期, N_2 、

H_2 浓度逐渐减少, NH_3 浓度逐渐增加, 接近于平衡, 总反应速度减少, 这时升高温度会使转化率降低, 因此, 如果采取较低温度, 有利于得到较高的转化率。可见反应速度与转化率这一对矛盾在可逆的放热反应中, 反应初期矛盾的主要方面是反应速度, 因此可采用较高温度; 在反应后期, 平衡问题也即转化率问题渐占主要地位, 因此要采用较低温度以获得较高的转化率。这种反应温度由高到低的规律, 也适用于一般的可逆放热反应。

根据合成氨反应是分子数减少的反应这一特点, 增加压力有利于增加氨的合成率, 同时增加压力对反应速度也有利, 所以增加压力对速度与平衡都有利。但是生产时还要考虑设备材料、动力消耗等, 目前采用高压(450~1000 大气压)、中压(300 大气压左右)与低压(100 大气压左右)三种。高压法产量大, 但需要耐高压、材料质量高的设备, 投资大; 低压法材料要求虽降低, 但所需设备庞大, 产量低; 中压法介于二者中间, 而设备投资可比前二法减少, 材料问题也易于解决, 便于推广。关于压力与氨合成率关系见表 5-3。表 5-3 中氨的合成率都是最高合成率, 但在实际生产时, 因为要提高合成氨的产量, 把原料气在通过触媒层反应得到一定氨含量后即引出反应区, 使反应不在平衡条件下进行, 因此实际合成率比表 5-3 所列出的为低。例如在 300 大气压 $500^{\circ}C$ 左右, 实际合成率是 10~15%。

合成氨可逆反应还有一个特点就是平衡常数 K_p 值均较小, 即使在 $200^{\circ}C$ 也仅 0.912, $500^{\circ}C$ 时则更低(见表 5-1), 因此实际合成率均不高。为此生产中要考虑原料气的循环使用, 即从合成塔出来的 N_2 、 H_2 和 NH_3 混合气体, 可采用冷却法使氨成液态与 N_2 、 H_2 分离, 分离后的 N_2 、 H_2 与补充的原

料气经加压后再使用。正由于原料气要循环使用，因此原料气的比例尽可能与化学方程式表示的比例量符合，即 $N_2:H_2$ 为 1:3，实际生产时 $N_2:H_2$ 为 1:2.8， N_2 略为过量一些。

图 5-4 是合成氨工艺流程示意图。

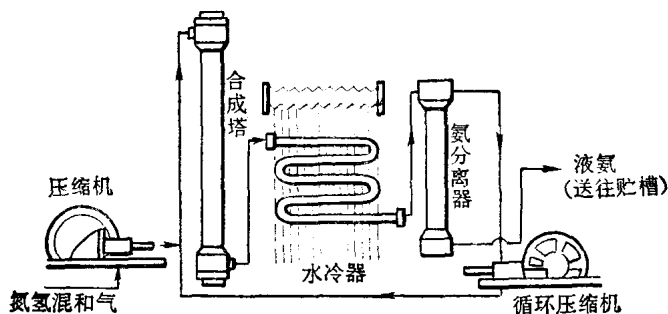


图 5-4 合成氨工艺流程示意图

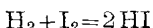
以上关于合成氨生产中矛盾的分析，说明合成氨的关键问题是既要降低温度以提高氨合成率，又要升高温度以增加反应速度，要解决这个问题必须寻找更高效的催化剂。目前，合成氨催化剂的研究，一方面向活性温度低的催化剂方面发展，另一方面寻找类似生物固氮酶的能在常温常压进行的催化剂方面发展。如果合成氨能在常温常压下进行，则必然给合成氨工业带来重大的革新，大大促进合成氨工业的迅速发展。

习 题

- 为什么工业制硫酸采用下列条件使 SO_2 转化为 SO_3 ：
 - 通入过量的氧；
 - 适当较低的温度；
 - 采用 V_2O_5 (五氧化二钒) 为催化剂？
- 变换反应： $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 + \text{热量}$
试从压力、温度条件讨论生产上应采取怎样合适的条件？

复 习 题

1. 试用生产或生活实例说明反应速度和温度的关系, 并加以解释。
2. 什么叫活化能? 活化能的大小与反应速度有什么关系? 为什么?
3. 升高温度或用催化剂均能加快反应速度, 两者的原因是否相同? 为什么?
4. 氢与碘蒸气在高温时按下式反应进行:



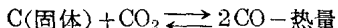
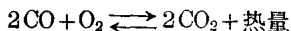
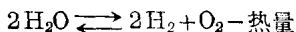
若二者的浓度均为 1 克分子/升时, 测得反应速度为 0.05 克分子/升·秒。设 $[\text{H}_2]$ 为 0.1 克分子/升, $[\text{I}_2]$ 为 0.5 克分子/升时, 问反应速度为若干?

提示: 先求出反应速度常数 k , 再求速度。

5. 在 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 中, 测得 400°C 时, $K_p = 442.4$; 500°C 时, $K_p = 50$, 据此说明生成 SO_3 的反应是放热还是吸热反应?

提示: 首先考虑温度升高, K_p 值降低, 与平衡移动的方向间的关系, 其次考虑升温时, 平衡将向吸热还是放热方向移动, 然后进行判断。

6. 在密闭容器内 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 反应达平衡后, 在 440°C 时测得 $K_c = 51$, 如果上述反应用 (1) $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI}$
(2) $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ 表示, 试分别求出它们的 K_c 值。
7. 当下列各反应达平衡后:



如果(1)降低温度, (2)增加压力, 平衡向哪一方向移动?

8. 在密闭容器内进行下述反应: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
 - (1) 已知 SO_2 和 O_2 的起始浓度分别为 $[\text{SO}_2] = 0.4$ 克分子/升, $[\text{O}_2] = 1$ 克分子/升, 达到平衡时有 80% SO_2 转化为 SO_3 , 求平衡时三种气体的浓度及平衡常数 K_c 。
 - (2) 温度不变, O_2 的起始浓度为 2 克分子/升时, 此反应的 K_c 又为多少? SO_2 的平衡转化率又是多少?

9. 下述反应 476°C 时 $K_c=2.6$, 在密闭容器中建立了平衡:



- 求: (1) 开始时 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 分子比为 1 时, CO 的转化率为多少?
(2) 开始时 $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}$ 分子比为 3 时, CO 的转化率为多少?
(3) 试就计算结果说明浓度对平衡影响, 以及在化工生产上
有何指导意义?

10. 某温度时, 下列反应的平衡常数为 0.0045。假定用 2.5 克分子 O_2 和 2.5 克分子 N_2 , 在 15 升容器中进行反应, 问达到平衡时有多少 NO 生成?



学 习 指 导

本章围绕合成氨工业生产讨论了化学反应速度和化学平衡问题。

一、目的要求

1. 了解影响反应速度的因素及其内因, 以及学习这些内容的实际意义。
2. 掌握化学反应的基本状态是不平衡, 而化学平衡是相对的、暂时的、有条件的思想, 据此学习化学平衡的移动和影响平衡的因素, 这是本章重点。
3. 学会运用平衡常数进行基本计算。
4. 学习综合考虑反应速度及平衡两个方面的因素来选择化工生产中合适的条件。

二、内容提要

1. 浓度、压力、温度和催化剂对反应速度的影响均可用反应的活化能及分子的有效碰撞来解释, 即外因必须通过内因才能起作用, 内因是根据, 外因是条件。
2. 增加反应物的浓度、压力、温度或使用催化剂均能增加反应速度, 但改变速度最有效的措施往往是选用合适的催化剂。
3. 可逆反应平衡体系中条件改变会破坏平衡, 促使平衡移动。主要原因是条件改变时, 对正逆反应速度影响的程度不同, 使正逆反应速度不再相等, 破坏了原有的平衡状态, 矛盾斗争又趋于激化, 最后平衡向

反应速度快的一方即矛盾的主要方面转化。影响平衡移动的因素与影响反应速度的因素是相辅相成的，但速度与平衡又是两个不同的概念。

4. 外界条件对化学反应速度及化学平衡的影响可以综合如下：

条件变化	反应速度	化学平衡	平衡常数
恒温、恒压下增加反应物浓度	加 快	向右移动，即向生成物方向移动	不 变
恒温下增加总压	加 快	向分子数减少的方向移动	不 变
恒浓、恒压下升高温度	加 快	向吸热方向移动	改 变
恒浓、恒压、恒温下加催化剂	加 快	不 变	不 变

5. 化工生产既要速度快又要转化率高，因此必须综合考虑外界条件对化学反应速度及化学平衡的影响。通过讨论合成氨工业适宜生产条件的选择，能帮助我们理解怎样综合考虑速度与平衡来选择适宜生产条件。

第六章 化肥和农药

伟大领袖毛主席亲自制定的农业“八字宪法”：土、肥、水、种、密、保、管、工，是发展农业生产不可忽视的八个基本因素。化肥、农药的生产和使用是落实其中“肥”和“保”字的重要措施。

第一节 化肥和农药在农业生产上的重要性

一、化肥在农业生产上的重要性

作物与肥料的关系就好象人类每天需要吃饭一样的重要。作物必须吸收养料才能生长、发育、开花和结果。过去，人们凭实践经验只限于用农家能自给的肥料，包括人畜的粪尿、绿肥、各种饼肥、骨粉和草木灰等。随着农业生产发展的需要，人们研究了肥料和作物生长的关系，逐步地弄清了肥料中所含的各种营养元素在作物生长过程中所起的作用。原来农作物在它的生长过程中，要不断地从外界摄取营养。它所需要的营养元素有六、七十种之多，其中有十五种是目前认为作物不可缺少的营养元素，它们就是碳、氢、氧、氮、磷、钾、硫、钙、镁、铁、硼、铜、锰、锌、钼。因为农作物对它们的需要量有的很多，有的极少，所以习惯上将前十种称为大量元素，后五种称为微量元素。

十种大量元素中，碳、氢、氧约占作物总重量的95%以

上。这三种元素，作物可以从空气中的二氧化碳和土壤里的水获得。而硫、钙、镁、铁以及其他微量元素，除了部分地区的土壤中缺个别元素外，一般来说，土壤中的给养有余。只有氮、磷、钾三种元素，土壤里的含量有限而作物的需要量又大。它们大部分都随着种植作物而消耗掉，使土壤中的含量愈益降低，不能满足农业持续增产的需要，往往成为影响收成的主要因素。所以，必须依靠人工施肥加以补充。人们把氮、磷、钾三种元素称为肥料三要素。

随着农业生产的发展，肥料的施用量越来越大，全部依靠农家肥料显然是不够的。为了满足实际需要，人们研究用化学加工方法制造出含有氮、磷、钾三种元素和微量元素的肥料，称为化学肥料。

化学肥料具有养分含量高、见效快、用量少、运输贮存和施用方便等优点。但是应该指出，化肥也有不及农家肥料之处。如农家肥料所含养分较全，特别是含有有机物质和刺激作物生长的植物生长激素；它可以改进土壤结构，可以在作物整个生长期间陆续不断地供给所需的各种养分。化肥所含养分较单纯，有的在长期使用后会破坏土壤结构，不利于作物的生长。此外，有些化肥对于作物和土壤有一定的选择性。所以农家肥料和化学肥料不能偏废，二者要合理施用，互补长短。

二、农药在农业生产上的重要性

“保”字主要指的是植物保护，保护农作物不受病、虫和杂草等危害，从而促进作物茁壮成长。植物保护的方法很多，其中重要的一项就是利用农药进行防治。

用农药杀虫剂可以把各种害虫杀死。我国劳动人民在解放以前，身受三座大山的残酷压迫，反动统治阶级对植保事业

漠不关心,对于农业上的病虫害任其泛滥,更加重了农民的灾难。如历史上多次蝗虫危害成灾,农作物被吃得一扫而光,造成农民四出逃荒。解放以后,在蝗区实行飞机喷洒农药灭蝗,加以其他防治方法的密切配合,蝗虫为灾的情况早已一去不复返了。

用农药杀菌剂可以把导致植物病害的病菌杀死,使农作物健壮地生长。

用农药除草剂可以把杂草消灭在萌芽之前,不让它与农作物争夺土壤肥力。

用农药植物生长调节剂可以按照人们的意愿去调节植物的生长规律,以提高收获量和改进产品质量。

此外,用农药杀虫剂还可以消灭蚊、蝇、臭虫等危害环境卫生的虫害和消灭粮食仓库、工业品(织物、皮毛)仓库中的蛀虫。

由此可见农药是多种多样的,它从各方面保护作物的健壮生长。农药的施用是不断提高单位面积产量不可缺少的一个重要条件。

三、增产化肥和农药,支援农业生产

化肥、农药的生产和施用,大大加速了我国农业技术革命和农业化学化的发展,对农业大面积增产、稳产起了一定的作用,加强了工农联盟,体现了我国社会主义制度的无比优越性。解放前,我国化肥、农药工业都是极端落后的,农业上使用极少量的化肥、农药几乎全部靠进口。解放后,在党中央和毛主席的领导下,我国化肥和农药生产得到了巨大的发展。特别是在一九五八年大跃进以来,我国工人阶级在建设社会主义总路线的指引下坚持独立自主、自力更生,贯彻“以农业为

基础、工业为主导”的方针，使我国化肥和农药的科学研究、工业生产都获得了迅速的发展。

在伟大的无产阶级文化大革命中，化肥、农药工业战线上的广大职工坚决捍卫毛主席的无产阶级革命路线，批判了刘少奇、林彪的反革命修正主义路线，急贫、下中农之所急，大力发展化肥、农药工业，大搞小化肥；广大贫下中农发扬自力更生的精神，破除迷信，解放思想，大搞土化肥、土农药，使我国化肥和农药生产出现一派欣欣向荣的崭新景象。近年来，我国还发展推广了细菌肥料，如‘5406’ 抗生素肥，既是肥料又是农药，受到贫下中农的欢迎。细菌肥料将成为肥源之一。

“武器是战争的重要因素，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”虽然，肥料和农药对作物的生长很重要，但是要靠人去掌握使用它，如果不根据作物在各个生长发育时期所需要情况而乱用就得不到好的效果，甚至可能产生相反的破坏作用。因此，必须掌握作物生长的特点、土质及各种肥料、农药的性质，从中找出规律性的东西，进行合理的施肥和用药。“群众是真正的英雄”，广大贫、下中农在全面贯彻执行业八字宪法的生产斗争实践中创造和积累了许多施肥、用药的丰富经验。革命知识青年要遵循毛主席关于“许多东西单从书本上学是不成的，要向生产者学习，向工人学习，向贫农下中农学习”的伟大教导，拜贫下中农为师，向贫下中农学习，为发展我国农业生产，实现农业现代化作出应有的贡献。

习 题

1. 农作物所必需的营养元素有哪些？我们经常施用的有哪几种？为什么叫肥料三要素？
2. 试举例说明农药的作用。

第二节 氮 肥

氮是组成作物体的细胞和蛋白质不可缺少的成分，在蛋白质中含有16~18%的氮。恩格斯说：“生命是蛋白体的存在方式”。没有氮就没有蛋白质，也就没有生命。

氮是作物叶绿素的主要组成部分。作物缺氮时，叶绿素形成缓慢，植株矮小，茎秆很细，叶子发黄，开花、结果迟缓，严重落果和种子小而轻。当氮素供应充分时，作物长得叶茂枝壮。但是氮素过多会引起疯长，招致倒伏和延长成熟期，产量不一定高。

由于氮的性质不活泼，所以在自然界中绝大部分以游离态的氮存在于空气之中。氮的无机化合物存在不多，只有硝酸钠存在于若干地区。此外，氮也以铵盐、硝酸盐或亚硝酸盐形式存在于肥沃土壤中。氮的有机化合物如蛋白质存在于一切生物体中。

虽然空气中含有大量的氮气，但是除了少数有根瘤菌的作物外，绝大部分作物不能直接吸收空气中的大量游离氮素，它们只能从土壤中吸收铵态和硝态的氮(也就是固定态的氮)。肥沃土壤中固定态的氮是由动植物遗体(蛋白质)在微生物如氨化细菌和硝化细菌的作用下形成的。近年来，我国进行了生物模拟固氮的研究，为直接利用空气中游离氮素开辟了新途径。有时，在夏天下雷雨时，也会有硝态氮生成。单由自然形成的固定态氮肥数量有限，一般土壤中含氮量仅0.1~0.2%，其中大部分是有机态氮化合物，可供作物吸收利用的只占千分之几。因此，人工施氮肥是主要的。

氮肥的品种很多，有碳酸氢铵、氨水、硫酸铵、氯化铵、硝

酸铵、尿素、硝酸钾、硝酸钠等等。为了便于比较，一般都用所含氮素的重量百分数来表示各种氮肥中的有效组成：

$$N\% = \frac{\text{样品中所含氮素重量}}{\text{氮肥样品重量}} \times 100\%$$

例如，对于纯的碳酸氢铵可以从分子式来计算：

$$\begin{aligned} N\% &= \frac{N \text{ 原子数} \times N \text{ 原子量}}{NH_4HCO_3 \text{ 分子量}} \times 100\% \\ &= \frac{1 \times 14}{79} \times 100\% = 17\%。 \end{aligned}$$

一、氨 水

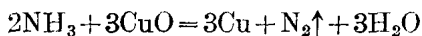
(一) 氨的性质

1. 氨的物理性质：氨是无色且有刺激性气味的气体，沸点 $-33.4^{\circ}C$ 。气态氨很易被液化，在常温下加压到 9~10 大气压时，就可变成液体。另一方面，液态氨也很容易气化，当液态氨的压力降为 1 大气压时，液氨就急剧蒸发气化。由于氨分子和水相似，也能形成缔合分子，所以氨的蒸发热很高。氨在气化时要吸收大量的热，因此液态氨常被作为冷冻剂，用于冷藏库、电冰箱等。

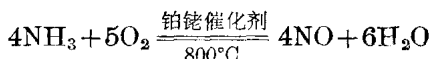
氨在水中的溶解度大于所有其他的气体， $0^{\circ}C$ 时 1 体积水约可溶解 1200 体积的氨， $20^{\circ}C$ 时 1 体积水约可溶解 700 体积的氨。氨的水溶液叫做氨水，一般浓氨水含 25% 的氨，比重 0.91，农用化肥氨水约含氨 17~20%。溶解的氨容易从氨水里逸出，所以氨水总是有强烈的氨的气味。随着温度升高，氨的溶解度减小，逸出的氨更多。

2. 氨的化学性质：氨的化学性质较活泼，能和许多物质反应。

(1) 氨具有还原性 氨和氢一样，在通过某些加热的氧化物如氧化铜时也能夺取其中的氧，发生氧化还原反应：



氨一般不能在空气中燃烧，但是可以在纯氧内燃烧，生成氮气和水。如果有铂铈催化剂存在时，氨也能跟空气中的氧反应：



氨的这个催化氧化反应有很大的实际意义，它是工业上从氨制造硝酸的基本反应。

(2) 氨的加合作用 很多盐能吸收氨而生成结晶型的氨合物。例如 $\text{AgCl}\cdot 3\text{NH}_3$ 、 $\text{CaCl}_2\cdot 8\text{NH}_3$ 、 $\text{CuSO}_4\cdot 4\text{NH}_3$ 等，氨合物和结晶水合物相似。

(3) 氨与水的反应 我们做一个实验，装置如图 6-1，在干燥的圆底烧瓶里充满氨气，用带有玻璃管和滴管（滴管里预先吸入一些水）的塞子塞紧瓶口，并立即将烧瓶倒置，使玻璃管插入盛有水的烧杯（在烧杯里加入少量酚酞溶液）。挤压滴管的胶皮头，压出少量水，氨立即溶解在水中，使烧瓶里的压力减小。此时，外界的大气压将烧杯里的水迅速压上去形成喷泉。同时，可以看到这含

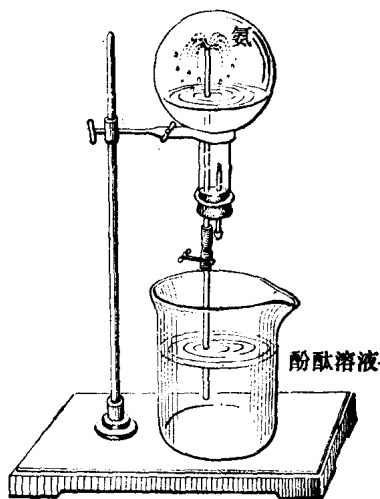
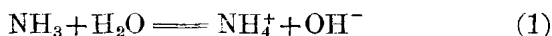


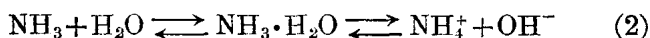
图 6-1 氨与水的反应

有少量酚酞的水变成红色。

· 实验结果表明氨极易溶解在水中,并且氨水具有碱性,即在氨水中存在着 OH^- 离子。这说明氨和水发生作用生成了 NH_4^+ (铵)离子①和 OH^- 离子。



由实验测知氨在水溶液内主要是以加成化合物一水合氨($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)形式存在的,它在低温时结晶析出,其熔点是 -79°C 。所以式(1)可以分步写为



可见,氨水中存在着 NH_3 分子、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子、 NH_4^+ 离子和 OH^- 离子。因为一水合氨的离解反应是可逆的,离解量很少,溶液中大量的是 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$,而 OH^- 离子较少,因此氨水是一种弱碱。习惯上,人们将氨水称为氢氧化铵(NH_4OH)。

(4) 氨与酸的反应 氨能直接和酸化合生成铵盐,氨气跟氯化氢气体也能反应生成氯化铵。我们把两根分别蘸有浓氨水和浓盐酸的玻璃棒靠近,如图 6-2 所示,立刻可以看到有浓厚的白雾生成,这白雾是氨水里挥发出来的氨气和盐酸里挥发出来的氯化氢化合生成的氯化铵微小晶粒。

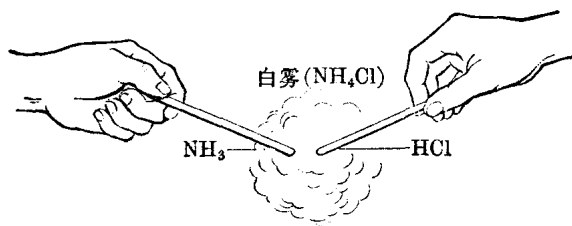
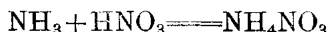
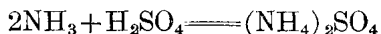


图 6-2 NH_3 与 HCl 反应

① 铵离子和氨是不同的,铵离子(NH_4^+)是正一价的阳离子,而氨(NH_3)是一种化合物。



把氨通入硫酸或硝酸，分别生成硫酸铵和硝酸铵：



硫酸铵和硝酸铵都是氮肥，工业上就是利用上述反应制取它们的。

(二) 氨水是一种液体氮肥

近十多年来，液体氮肥的发展很迅速，已成为主要氮肥品种之一。液体氮肥有液氨、氨水和含氮溶液。因生产液体氮肥不象生产固体氮肥那样需要庞大的氨加工车间，产品成本要低得多，这对支援农业生产有很大的经济意义；另外，施用液体肥料更容易实现机械化施肥。

目前，我国施用的液体氮肥品种是氨水和碳化氨水^①。农业用氨水的浓度一般为20%左右，折合成含氮量约为16%。纯净的氨水是无色的液体，工业制品因含杂质而常呈浅黄色。氨水有腐蚀性，所以它不仅具有肥效，还可以起杀虫和除草的作用。

氨对多种金属有腐蚀作用，以铜最为严重，其次为铁。因此，贮存和运输氨水必须用耐腐蚀的容器，如陶瓷坛或内壁涂有沥青等防腐材料的金属容器。为了防止氨挥发损失，容器要严密封装，贮存时间不宜过长，贮存时应放在阴凉背风的地方。

氨水生产简单、成本低、施用方便，长期施用不会破坏土壤的结构，而且它具有“肥”和“药”的双重作用，增产效果很好，深受贫下中农的欢迎，现已成为我国主要的氮肥品种

^① 因氨水易挥发和具碱性，为了改善这种情况，一般农用氨水中通入CO₂气以中和掉部分氨，称为碳化氨水。

之一。

氨水因具有碱性而适用于酸性土壤。为了减少氨的挥发损失,应在早晚温度较低时施用,不要在烈日下施。另外,在施肥时应掺水稀释,一般应使含氨在 0.5% 以下,否则易把作物“烧”死。

不施肥,庄稼就长不好;但施肥太浓,又会“烧”死作物。我们可做如下的实验来观察浓肥“烧”死作物的情况。用一只广口瓶,装上大半瓶的肥田粉(硫酸铵)加一些清水使它溶解成

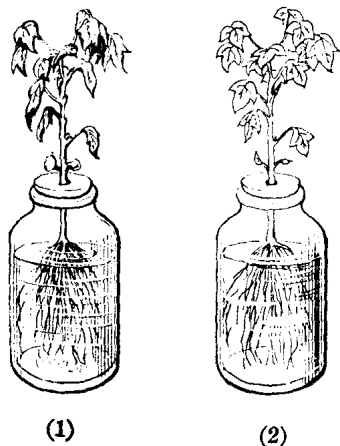


图 6-3 浓肥“烧”死作物的实验

很浓的溶液。瓶口上放一张用硬纸做的盖子,并且由旁边向中央开一道隙缝,然后在里面插进一棵棉花幼苗。过不多久,就可以发现,本来长得挺直的棉苗,好象被抽掉骨架似的,叶子逐渐低垂下来。而且时间越久,情况越显得严重。最后,几乎到了就要枯死的地步,如图 6-3(1)。这时,如果赶快把棉苗移栽到另一只盛着清水

的瓶子里,不久又可以看到,那些叶片又昂起头来,恢复了它们本来的面目,如图 6-3(2)。

为什么作物在浓肥液中会枯萎以致被“烧”死呢?因为植物体都是由细胞组成的,细胞里含有很多水分及其他物质,相当于一一种很稀的溶液,而细胞壁就是一层半透性的膜,它只让水分子自由出入,溶质则不能通过。当这些细胞碰到浓度较高的盐类,如肥田粉或其他物质的溶液时,由于这层半透膜两

边的浓度不同,细胞里的水分就不断地向外渗透,直到这层薄膜两边的浓度相等,水分子的渗透达到平衡为止。上述实验中的棉花幼苗在浓肥田粉溶液中的枯死现象就是细胞里的水分不断向外渗透的结果,这就是作物被浓氨水“烧”死的原因。所以在施用肥料时,一定要注意不能使溶液太浓,一般在0.5%以下。即使人粪尿等农家肥料也不宜太稠,要用水冲稀后才能施用。

由于氨水具有挥发性,在运输和储存中氨或多或少挥发逃逸而使浓度降低,因此在施用前必须测定其实际浓度(如测其比重,由附表二查得相应浓度),然后按第三章中介绍的对角线法计算出加水量,给以稀释。

二、铵态氮肥

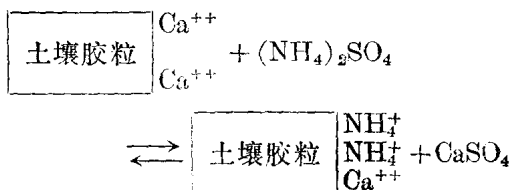
按照氮肥品种中氮存在的形式,氮肥可分为铵态和硝态^①两大类。它们都易溶于水。它们在土壤中被吸收的情况可以由下述实验来分析:取二个漏斗,内放折迭好的滤纸,各放入20克中性或微碱性的土壤,漏斗下各放一只烧杯,然后分别把30毫升水和30毫升7%醋酸铵(NH₄Ac)溶液倒入二个漏斗中,它们就透过土壤层和滤纸流入烧杯,称为滤液。用试管从烧杯中各取2毫升滤液,各加入醋酸3~4滴后,把滤液加热至沸,再加入草酸钠(Na₂C₂O₄)饱和溶液3~4滴,这时可以看到用醋酸铵溶液淋洗土壤的滤液中有沉淀析出,经检验它是草酸钙(CaC₂O₄),表明醋酸铵溶液淋洗过土壤后,会有钙离子带到滤液中,因此加入草酸钠会有沉淀析出:



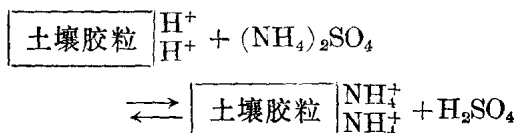
而单纯用清水淋洗过土壤的滤液中就没有Ca⁺⁺离子。

^① 实际上不能绝然地分成两大类,因硝酸铵既是铵态又是硝态氮肥。

“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”滤液中所以会出现钙离子必然与土壤的本质有关。原来土粒有粗细，最细的土粒直径很小，在0.0001毫米以下，称为胶粒。胶粒有一种特性，它们的表面带有电荷，一般所带的主要是负电荷，所以它能吸引带正电荷的阳离子，如 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 K^+ 、 H^+ 、 Na^+ …等，并且具有交换阳离子的能力。上述实验结果就反映出它的交换阳离子的性能。因此，施用铵态氮肥如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时，在中性或微碱性土壤胶粒上附着的 Ca^{++} 就与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的 NH_4^+ 相互交换而析入溶液中：



如果是酸性土壤，则交换的是 H^+ ：



即铵态氮肥施入土壤后， NH_4^+ 离子通过离子交换被土壤吸附住，不易被水冲走，随着植物根部的吸收，再陆续从土壤中交换出来^①。至于硝态氮如 NO_3^- 离子，则因土壤胶粒带正电荷很少，吸附和交换阴离子的能力很差，故 NO_3^- 不易为土壤所

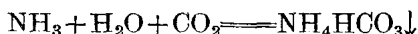
① 植物吸收肥料也是一个离子交换的过程，盐类阳离子和阴离子都可被植物细胞的原生质表层的生物胶粒所吸附，植物主要的交换基是 H^+ 和 HCO_3^- 离子，这两种离子是由植物呼吸时释放的 CO_2 溶于水后电离而形成的。

吸附,而随土壤中水分流动,易流失,因此氮肥中大多是铵盐。

(一) 碳酸氢铵

碳酸氢铵简称碳铵,分子式 NH_4HCO_3 , 白色结晶,有时在工业产品中因混有杂质而带有灰色。含氮量约为 17%。我国各地建立的小化肥厂,基本上都生产氨水和碳铵,所以它也是目前农村中使用较普遍的一种氮肥。

碳铵可用浓氨水吸收二氧化碳制成,其反应如下:



这也就是小化肥厂中脱除合成氨原料气中的二氧化碳的过程。

碳铵是一种中性肥料,其中除 NH_4^+ 离子为氮肥外, HCO_3^- 离子也是作物需要的养料,它有助于植物的光合作用。因此,作物吸收碳铵比较完全。碳铵适用于各种作物和各种土壤。碳铵吸湿性强,易结块,性质不稳定,常温下就能分解,其分解反应如下:



故它常带有刺激性的氨的气味,称为挥发性氮肥。当温度升高时,氨的挥发加快。在通常压力下,温度升高到 69°C 时,碳铵将全部分解。因此固体碳铵切不可在烈日下暴晒。另外,碳铵结晶本身含有水分,易引起潮解和挥发。当碳铵含水量小于 0.5% 时,不易挥发; 2.5% 以下分解较慢; 大于 2.5% 时,分解就明显加快。但由于工业生产上的某些困难,肥用碳铵都含有 5% 的水分。因此包装要严密,防止吸水潮解,保管时应贮藏在温度较低和较干燥的地方,注意随开袋随使用。

碳铵的分解挥发,导致肥效降低和氨气熏伤作物的恶果。几年来经过广大贫下中农的反复实践和有关部门的科学实验,逐渐明确并形成了关于合理施用碳铵的经验,那就是“不

离水、不离土”（把碳铵化在水中，混在土内）。由于 NH_4^+ 能被土壤胶粒吸附，因而可起到“先肥土，后肥苗”的效果。据统计，将碳铵用作旱地追肥时，肥效差，利用率低，例如，施于南方茶园，利用率仅17.5%；但碳铵用于水田作基肥，利用率可提高，深施时可达51.6%，若用于土表，利用率较低，仅28.6%。因此，施用碳铵时，不能直接把固体撒在作物茎叶上，即使化成溶液也不宜用于土表，而应深施入土层下，以提高肥效。

（二）硫酸铵

硫酸铵简称硫铵，俗称肥田粉，分子式 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，是一种白色透明的晶体，含氮量20~21%。硫铵不易吸潮和结块，便于储存，肥效很好，是我国农村中最早使用的一种氮肥。

由于制取硫铵要消耗大量硫酸，且 SO_4^{2-} 离子有害无益，所以现在世界上用合成氨直接加工制硫铵的比重逐年降低，而着眼于综合利用回收炼焦、石油化工等工业部门中的副产氨加工制成硫铵。例如，煤中一般含有0.5~1%的氮，在炼焦过程中，这部分氮就转化为氨，随同焦炉气一起排出。如果用硫酸洗涤焦炉气吸收其中的氨气，就可以制得硫铵。炼焦时每用100吨煤，一般就能回收制得1吨硫铵。

在中性或微碱性土壤中， NH_4^+ 离子被土壤胶体吸附，而交换出 Ca^{++} 离子。如长期使用铵态肥会造成土壤中 Ca^{++} 离子过少，而破坏土壤的结构，使土壤板结。在酸性土壤中， NH_4^+ 离子被土壤胶体吸附，而交换出 H^+ 离子，更提高了土壤的酸性。硫铵是一种生理酸性肥料^①，长期施用硫铵还会

① 在施用某种肥料后，由于植物根部对离子能选择性地吸收，如吸收 NH_4^+ 离子而交换出 H^+ 离子，因此使土壤酸性提高，这种肥料叫做生理酸性肥料。与之对应的，由于植物根部吸收作用而使土壤碱性增强的肥料称为生理碱性肥料。

使土壤变成酸性或酸性增强。酸性过强的土壤是不利于植物生长的。采用交替施用化肥和农家肥料及其他措施，可以保持良好的土壤结构。

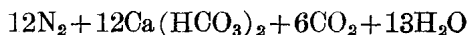
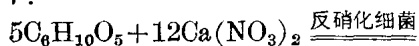
(三) 氯化铵

氯化铵分子式 NH_4Cl ，白色晶体，含氮 24~25%。氯化铵和硫酸铵相似，不吸湿也不结块，在水田和石灰质土壤中使用，肥效很好。但氯化铵不宜施用于某些忌 Cl^- 离子的作物，如烟草、甘蔗、甜菜、马铃薯等，因它会使这些作物的质量降低，如燃烧性差(烟草)，糖份或淀粉含量减少等。它特别适用于麻类作物。

(四) 硝酸铵

硝酸铵简称硝铵，分子式 NH_4NO_3 ，白色结晶。它是用稀硝酸和氨中和而制得的。它适用于各种土壤和作物，含氮量高约 34%，铵态和硝态氮均可被吸收掉，不破坏土壤的结构，是一种优良的高效氮肥，在我国北方地区使用很普遍。

硝态氮 NO_3^- 离子在土壤中经过反硝化作用而被转化成游离态的氮。反硝化作用是由特殊的细菌类群进行的，这类细菌统称反硝化细菌。反硝化过程是在土壤内空气不流通，土壤呈碱性反应和土壤中有过多的未分解的有机质(其中含有大量的纤维素或其他碳水化合物)的条件下发生的。反应式如下：

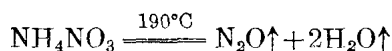


在一般田间条件下，此过程进行得非常微弱，但在长期淹水的水稻田内，很容易发生反硝化过程。水稻田的土壤可分为氧化层(表层 0~1.0 厘米)和还原层(1.0 厘米以下)二层。当施用硝态氮肥(NO_3^-)，或表层施铵态氮肥在氧化层被硝化细

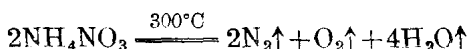
菌氧化^①成为 NO_3^- 后, NO_3^- 离子随水分移动到还原层, 就可以引起反硝化作用, 导致有效氮素的损失。因此, 对于水稻田不宜用硝态氮肥; 用铵态氮肥时也应深施入还原层中。

由于硝铵易吸湿和易结块, 所以工业上多做成颗粒状肥料, 减少与湿气接触的表面积, 降低吸湿和结块性。

硝铵受热时不稳定, 要分解, 不同温度下分解产物不一样。例如:



当温度超过 300°C 时, 会发生爆炸性分解:



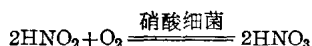
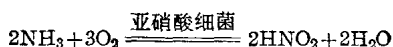
所以, 硝铵除作肥料外还是制造炸药的原料之一。根据这一特点, 在运输和储存硝铵时, 应避免和易燃物质一起堆放, 以免发生意外。同时为了防止受潮结块, 应保存在干燥阴凉处。如已结块, 最好用水溶化使用, 或用木锤轻轻敲碎, 不要用铁锤猛击, 以防发生爆炸。

铵态氮肥(铵盐)的共性可以归纳如下:

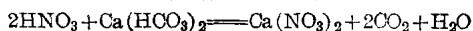
(1) 它们都易溶于水, 能为土壤胶体吸附, 直接为作物根部吸收, 肥效快, 不易流失。

(2) 它们都易和碱性物质发生反应而使氨游离挥发, 造成氮素的损失。例如:

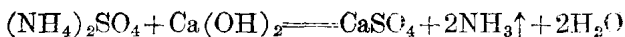
① 氨的硝化过程:



所形成的硝酸立刻和土壤中的盐作用成为硝酸盐, 如:

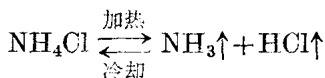


硝化过程必须在通气良好、土壤呈中性或微酸性条件下才强烈进行。



所以在贮存或施用时都不能和碱性物质混和。例如在施用硫酸铵后，决不可以同时施用石灰以中和土壤的酸性，而应间隔4~5天。

(3) 它们一般都不稳定，受热易分解，其分解产物常决定于组成铵盐的酸的性质。由氧化性的酸所组成的铵盐，如 NH_4NO_3 ，其分解产物为氮气或氮的氧化物。由非氧化性酸组成铵盐，其分解产物便决定于该酸有无挥发性，如果不是挥发性的酸，则加热时只有氨气逸出，而酸残留下来；如果是挥发性的酸，则在加热时，氨和酸都挥发出来，冷却时，它们又重新化合成盐。例如：

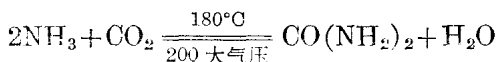


另外，铵盐的稳定性还决定于组成它的酸的酸性强弱。强酸的铵盐常温时稳定，而弱酸的铵盐在常温时就会部分分解。例如硫酸铵在熔化(250°C)时尚不分解，而碳酸氢铵在常温下就能部分分解。因此铵态氮肥(铵盐)都应贮存在温度较低的地方。

三、尿 素

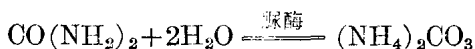
尿素的分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，白色结晶，含氮量约为46%，因为在人尿中有这种物质，故取名尿素。它是一种中性肥料，适用于各种土壤和作物，构成尿素的氨和二氧化碳都是作物需要的。它是目前氮肥中性能较好和有发展前途的一种高效化肥。

尿素是用氨和二氧化碳为原料，在200大气压和180°C时合成的：



制造尿素的设备需要耐高温、耐高压、耐腐蚀的特种钢材，生产技术也比较复杂。世界上用工业方法大量生产尿素只有近二十年历史。我国工人阶级和技术人员遵循毛主席的教导：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”经过不懈的努力，攻克了设备和技术难关，于一九六五年建成了第一套生产尿素工程。近年来，尿素生产技术不断提高，新厂不断建立，尿素将成为我国主要氮肥品种之一。

尿素是有机态的氮肥，施入土壤后，不能直接为作物吸收，必须经过由微生物催化的水解作用转化为铵态才能被作物吸收：



转化的过程并非一下子完成的。在 10°C 时需要7~10天， 20°C 时需要4~5天， 30°C 时只要2天就可以转化完全。因此施用尿素应根据气候条件，按作物的实际需要，提前几天施，才能适时地见到肥效。尿素在转化前容易被水溶解而流失，所以不要在下雨前施，而且在施用尿素后要注意水的管理，必须过几天才能灌水。

由于尿素能使蛋白质变质，所以不能用作种肥，否则影响种子发芽。

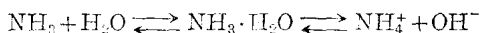
尿素有吸水性，在热、湿条件下易吸水成糊状，干后又结成硬块，所以工业上也制成颗粒状。尿素不挥发，在常温下很稳定，但热到 150°C 以上会分解变质，因此应将尿素贮存在避热、干燥的地方。

尿素除作为高效氮肥外，还可供作反刍动物(如牛、羊)的

辅助饲料。此外,尿素还是有多种用途的工业原料,广泛用于医药、石油、纺织等部门。

习 题

1. 试列举氨水溶液中存在着氨分子 (NH_3)、一水合氨分子 ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、铵离子 (NH_4^+)、和氢氧根离子 (OH^-) 的实验事实,来证明在氨水中存在下列平衡关系:



2. 铵态氮肥在保管和施用时要注意哪些问题?为什么?尿素在保管施用时要注意哪些问题?为什么水稻田不宜用硝态氮肥?
3. 试计算下列各氮肥的含氮量%:
(1) 25% 的氨水(比重 0.907), (3) 氯化铵,
(2) 硝酸铵, (4) 尿素。
4. 用什么简便的方法可以把 NH_4Cl 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 两种固体混合物分开?

第三节 磷 肥

磷是作物不可缺少的元素之一,是作物细胞中所含核蛋白和磷脂类化合物的必要组分。植物体内的重要代谢过程,如氨基酸的合成、蛋白质、淀粉、糖类和脂肪等的转化都需要磷,所以在种植薯类、糖料和油料作物时应施磷肥。如果这些作物缺磷,即使施入过量氮肥,作物也无法吸收而仍呈缺氮的症状。因此,氮肥与磷肥二者有密切关连,必须配合施用。

一般土壤中约有 0.05~0.2% 的 P_2O_5 ,但其中可供作物吸收利用的只有百万分之十到二十。作物缺磷时不易生根发芽,叶子变得卷曲,容易脱落。作物含氮素而缺磷素时的显著特征是嫩叶的绿色非常浓厚,而叶面上许多地方呈红紫色。

在加施磷肥后,由于它促进了植物体内各种代谢过程,更易吸收水分和养料,增进作物的抗旱、抗寒性能,同时生长快、成熟早、果实饱满,因而增产效果显著。

单质磷的化学活泼性比氮强得多,它极易和氧化合。因此,在自然界中游离态的磷是不存在的,而是以磷酸盐(主要是磷酸钙)的天然磷矿形式存在。磷还存在于生物体中。在植物体内,磷主要含于种籽和果实内。在动物体内,则含于乳液、血液、脑及神经组织的蛋白质中。此外,还有大量的磷以磷酸钙的形式存在于脊椎动物的骨骼中。

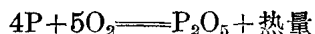
一、磷、磷酸和磷酸盐

(一) 磷

单质磷有多种同素异性体,其中主要的是白磷和红磷。

纯白磷是无色而透明的晶体,遇光即逐渐变为黄色,所以又叫黄磷,有剧毒,误食0.1克就能致死;它不溶于水但极易溶于二硫化碳(CS_2)中。经测定,不论在溶液中或在蒸气状态,磷的分子量都相当于分子式为 P_4 ,即以四原子分子的形式存在,一般以化学式P来表示。

白磷的化学性质很活泼,在空气里,即使在常温下亦会很快被氧化:

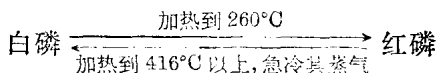


由于氧化放热,使温度升高而发生自动燃烧的现象。磷暴露在空气中,在暗处可以看到它发光,就是由于磷所逸出的微量蒸气与空气中的氧化合之故。因此白磷平时贮存于水中,以隔绝空气。

红磷是一种暗红色的粉末(又叫赤磷),它不溶于水,也不溶于二硫化碳,没有毒。它的化学活泼性比白磷小得多,在空

气中氧化很慢,在暗处不会发光,要热到 400°C 以上才着火。

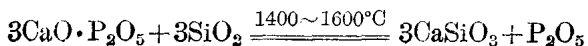
白磷和红磷的性质虽不相同,但它们能相互转变,如果把白磷隔绝空气加热到 260°C ,它就转变成红磷。红磷隔绝空气加热到 416°C 时就会升华(固体直接气化成气体的过程),变成蒸气,迅速冷却时就得到白磷。

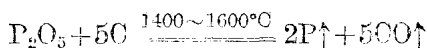


单质磷不易与氢直接化合,用间接的方法可以得到磷和氢的化合物如膦(PH_3)。它是一种无色而有大蒜气味的气体,在空气里能燃烧。这是因为生成 PH_3 时,常有少量的联膦(P_2H_4)伴随产生, P_2H_4 在空气里能自燃,由于 P_2H_4 的燃烧,引起了 PH_3 的燃烧。有时在晚上田野中会看到一种小的火光,过去有人迷信说是“鬼火”,其实这就是动物尸体里分解出来的磷化氢的燃烧现象。

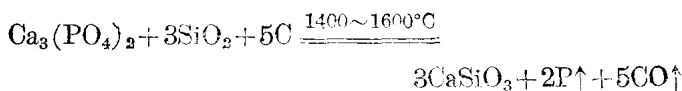
单质磷的用途不很广。白磷用于制造纯度高的磷酸;红磷用于制农药外,主要用于制安全火柴。火柴盒侧面所涂的物质就是用红磷、三硫化二锑等混合而成的,而火柴头上的物质一般是氧化剂氯酸钾、二氧化锰和易燃物硫磺等。当两者摩擦时,因摩擦而生的热使盒面上的红磷升华为黄磷而发火,并引起火柴头上的易燃物燃烧,从而使火柴杆着火。此外,由于磷在空气中燃烧时能产生浓厚的白雾(这是生成的 P_2O_5 白色固体微粒悬浮在空气中形成的),故在军事上利用它制造烟幕弹。

单质磷是将磷酸钙、硅石和碳粉混合,在电炉中加热制得的。先是硅石的 SiO_2 使 P_2O_5 从磷酸钙 $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$ 可写成 $3\text{CaO}\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ 内释出,然后碳再使 P_2O_5 还原。





总反应式为：



生成的磷蒸气通到水面下急冷，就得到白磷。

(二) 五氧化二磷

五氧化二磷是磷在充分的空气或氧气中燃烧而生成的白色雪花状固体。根据蒸气密度的测定，证实五氧化二磷的正确分子式应是 P_4O_{10} ，但一般也可用化学式 P_2O_5 表示。

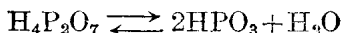
P_2O_5 是酸性氧化物，与水化合生成磷酸，所以称它为磷酐。由于磷酐极易与水化合，有强烈的吸水性，能吸收空气中的水蒸气而迅速潮解，甚至能将其他化合物中的水夺取出来，故可用作气体和液体的干燥剂和脱水剂。

(三) 磷酸

当 P_2O_5 与水作用时，随着温度的高低，可以和不同数量的水相化合，生成下列几种磷酸：



正磷酸含水最多，当强热时可脱水，逐渐变为焦磷酸和偏磷酸：



相反，当偏磷酸和热水作用时（或煮沸溶液），它将转变为焦磷酸和正磷酸。

正磷酸（简称磷酸）是无色透明的晶体，易溶于水，通常所

用的磷酸是一种含 H_3PO_4 83~98% 的糖浆状溶液。

磷酸是一种重要的化工原料,除硫酸、盐酸、硝酸外,磷酸也是常用的有价值的酸类,主要用以制取各种磷酸盐和磷肥。

工业上制取磷酸有两种方法,一种是热法(又称干法),一种是酸法(又称湿法)。

热法制磷酸就是将由电炉制得的单质黄磷先在空气中燃烧成 P_2O_5 气体,然后用水来吸收,就可得到纯度很高的磷酸,浓度可达 98%。此法耗电多,一般用于制药和化学试剂等特殊需要。

酸法制磷酸就是将硫酸和磷矿作用:

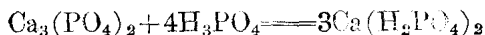


滤去微溶于水的硫酸钙沉淀,得到的滤液就是磷酸,其中杂质含量高,浓度仅 35~50%,但成本低,通常用于制造高效磷肥。

(四)磷酸盐

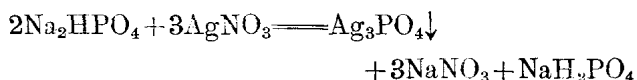
磷酸含有三个 H^+ 离子,与碱中和制备磷酸盐时,由于中和掉的 H^+ 离子数不同,能形成三种类型的盐。例如,磷酸的钙盐有磷酸二氢钙[或称第一磷酸钙, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$]、磷酸氢钙(或称第二磷酸钙, CaHPO_4)和正磷酸钙[或称第三磷酸钙, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$]三种,它们都是常用的磷肥。其中前二种是酸式盐,后一种是正盐。所有第一磷酸盐都易溶于水,在第二和第三磷酸盐中只有钾、钠和铵盐能溶于水。

可溶性磷酸盐可以利用酸碱中和反应,或用酸溶解不溶性的磷酸盐的反应来制备,如:



不溶性磷酸盐则是利用可溶性磷酸盐和盐类的复分解反应来

制取的,如:



二、介绍几种磷肥

(一)磷肥简介

过去以动物骨粉、鸟粪等作为磷肥的主要来源,随着农业生产的发展,要求供应大量化学磷肥。生产化学磷肥的原料主要是天然磷矿石,其次是炼钢后的含磷钢渣。

天然磷矿石可分为磷灰石和磷块岩两种类型。它们的主要成分都是含氟磷酸钙 $[\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3]$,此外,还含有钙或镁的碳酸盐和硫酸盐、二氧化硅和硅酸盐,以及铁、铝化合物和少量碘、锰、硼、铀等。由于磷灰石和磷块岩地质形成的过程不同,所以在它们的性质上是有差别的。磷灰石是由熔融的岩浆冷却结晶而成,颗粒较粗,而磷块岩主要是由海水中的磷酸钙沉积而成,颗粒细小,成为非晶形或胶状的。磷矿的品位即质量等级是以其中所含 P_2O_5 的重量百分数来表示的(杂质愈少品位愈高)。在磷肥生产中,习惯把品位30%以上的称为富矿,品位30%以下的称为中低品位矿。磷灰石的品位一般较低,在15%以下,它所含的磷酸盐不溶于水和弱酸。磷块岩的品位一般在15%以上,高的可达38%,它所含的磷酸盐中有部分可被植物根部分泌的有机酸所分解,故较磷灰石易为植物吸收。

磷肥的品种很多,其中较重要的有过磷酸钙、重过磷酸钙、钙镁磷肥、磷矿粉、磷酸铵和钢渣磷肥等。在比较磷肥和磷矿的有效成分含量时,习惯上都折算成 P_2O_5 的百分含量:

$$P_2O_5\% = \frac{\text{样品中所含磷素重量} \times \frac{P_2O_5 \text{ 分子量}}{2 \times P \text{ 原子量}}}{\text{磷肥(矿)样品重量}} \times 100\%$$

例如,对于纯的普通过磷酸钙 $[3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4]$ 中有效 $P_2O_5\%$ 可以计算如下:

$$P_2O_5\% = \frac{6 \times P \text{ 原子量} \times \frac{P_2O_5 \text{ 分子量}}{2 \times P \text{ 原子量}}}{[3Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + 7CaSO_4] \text{ 的分子量之和}} \times 100\% = \frac{3 \times 142}{3 \times 252 + 7 \times 136} \times 100\% \approx 25\%$$

磷肥按其可溶性分成三类:

(1) 水溶性磷肥 这类磷肥中所含 P_2O_5 绝大部分能溶解于水中,称为水溶性磷肥。它们适用于各种土壤,且施肥后见效快,故又称速效磷肥,如过磷酸钙、重过磷酸钙、磷酸铵等都属这一类。

(2) 枸溶性磷肥 这类磷肥中所含 P_2O_5 绝大部分不溶于水,而可以溶于作物根系分泌的相当于2%枸橼酸(柠檬酸)或2%的枸橼酸铵弱酸溶液中,称为枸溶性磷肥。它们的肥效较慢,适宜于作基肥,如钙镁磷肥和钢渣磷肥等属于这一类。

由于土壤中有有机质分解时所产生的弱酸和植物根毛所分泌出来的弱酸都能使枸溶性磷肥慢慢地溶解,对各种作物都有一定的增产效果,而用于酸性土壤比用在中性或微碱性土壤效果更好。所以它们适用于酸性土壤,比水溶性磷肥效能慢,但肥效长。

(3) 难溶性磷肥 这类磷肥是指脱脂骨粉和磷矿粉,它们不溶于水,而在2%枸橼酸和枸橼酸铵溶液中,有一部分或一小部分可以慢慢地溶解的,所以它们也可以看作枸溶性磷

肥,适用于酸性较强的土壤。

如果按对磷矿石的加工方法来分类,可以有酸法和热法两种磷肥。凡用无机酸分解磷矿而得到的磷肥统称为酸法磷肥,如普通过磷酸钙、磷酸铵;凡用高温处理得到的磷肥统称热法磷肥,如钙镁磷肥。

(二)常见磷肥

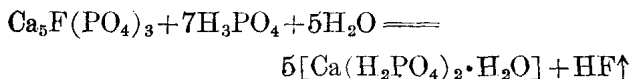
1. 过磷酸钙: 过磷酸钙是世界上最早生产的一种磷肥,通常称为普通过磷酸钙,简称普钙,为灰白色粉末或颗粒。普钙的主要成分是磷酸二氢钙和硫酸钙的混和物,含有效 P_2O_5 14~20%,是一种水溶性磷肥。它是我国生产最多的磷肥品种。由于普钙生产过程简单,容易土法上马,所以目前生产普钙的磷肥厂遍于全国各地,为发展我国的磷肥生产,支援农业,起了很大作用。

普钙的制取就是用硫酸分解磷矿粉,把不溶的磷酸钙转化为易溶于水的磷酸二氢钙。反应分二步进行:

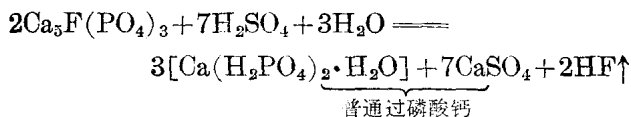
第一步,硫酸和约70%的磷矿粉作用生成磷酸和硫酸钙(相当于湿法制磷酸的反应);



第二步,磷酸和剩余的磷矿粉作用生成一水磷酸二氢钙;



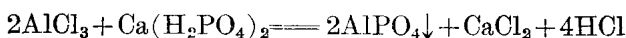
总的反应可以归纳为:



由于在反应过程中的生成物除氟化氢气体逸出外,都是固体,所以反应物料变得愈来愈稠厚。由于生成物包裹作用,而使磷

矿粉的分解不易进行得完全,并使肥料中含有过剩的游离酸。当肥料中游离酸过高时易吸水而变粘结,使包装运输不便,而且用以施肥会使植物根茎遭到腐蚀,影响种子发芽等。所以要求在反应后,再堆置熟化(使反应继续完全)一段时间,把游离酸含量降到2~4%(以 P_2O_5 计)。熟化过程往往需要1~2个星期。有时为了加速降低游离酸含量,可以用石灰石粉末或通入适量氨气进行中和,后者还可以制得含氮的磷肥。

普钙因含游离酸,易提高土壤酸性,对作物生长不利。另外,在酸性土壤中含 Al^{+++} 、 Fe^{+++} 离子较多,而在碱性土壤中含有大量 $CaCO_3$,它们易和可溶性的磷酸根反应生成难溶的磷酸铝、磷酸铁及磷酸三钙,从而降低了肥效。这种作用叫做土壤的磷素固定作用。其反应如下:



根据实践经验,施用普钙最好是与氨水及土杂肥、厩肥、人粪尿等有机肥混合或经堆沤除去游离酸后再用。这样,氨水和有机肥料中分解出的氨,在中和掉游离酸的同时,把氨也结合成较稳定的铵盐,可减少氮肥肥效的损失;另一方面,还能使有机肥包裹在普钙的周围,减少它直接与土壤的接触面积,从而避免与 Al^{+++} 、 Fe^{+++} 、 Ca^{++} 离子反应。为了减少普钙与土壤的接触,提高施肥效率,往往采用集中施肥方法,如沾秧根、条施、穴施或做成颗粒肥料等。对于被固定在土壤中的磷素也可通过施用磷细菌肥料使之再转化为水溶性的磷。

水溶性磷肥除了作基肥或追肥使用外,还可以用作叶面喷施(称为根外施肥),它是一种施用磷肥的补充措施。

普钙受热到 $120^\circ C$ 以上时,失去结晶水转化为无水物,温度再升高,可进一步失水转化为焦磷酸钙($CaH_2P_2O_7$)和偏磷

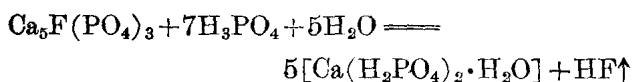
酸钙 $[\text{Ca}(\text{PO}_3)_2]$ 。它们都不能为植物吸收，所以在保存普钙时，应放在阴凉干燥的地方，避免受潮粘结，受热变质。

另外，磷酸二氢钙能与碱性物质发生反应，生成难溶于水的磷酸钙而使肥效降低：



所以在施用和贮存普钙时，不能与石灰、草木灰等碱性物质混和。

2. 重过磷酸钙：重过磷酸钙简称重钙，是用磷酸分解磷矿制得的，是灰白色粉末。还有用硫酸和磷酸的混合酸来分解磷矿，得到的产品称为富过磷酸钙(富钙)。它们的主要成分也是磷酸二氢钙，所以都是水溶性的速效肥料，性质与普钙相似，就是重钙含有有效 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 最高，可达40~50%。制取重钙的反应如下：



此反应中不生成石膏，所以重钙的有效 $\text{P}_2\text{O}_5\%$ 高。

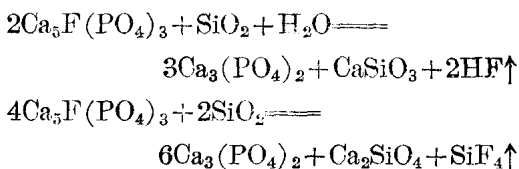
重钙的施用和保存中应注意的问题与普钙相同。

3. 钙镁磷肥：钙镁磷肥是一种枸溶性磷肥。根据制造原料及条件的不同，产品有鲜绿、灰黑、黑褐等几种不同的颜色，除含 P_2O_5 16~20%外，还有 CaO ~30%、 MgO 15~20%和 SiO_2 ~20%等，都是弱酸溶性的，可以被植物吸收的营养组分。

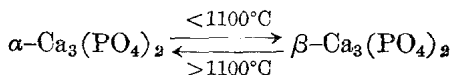
(1) 钙镁磷肥的生产原理 当磷矿石中氟磷酸钙的晶体结构遭到破坏，并且磷酸三钙成为 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (α 型磷酸三钙是枸溶性的)后，其中的 P_2O_5 才能为植物所吸收。那么，怎样才能打破氟磷酸钙的晶体结构？又怎样才能使其中的磷酸

三钙成为 α 型呢? 经过实践得知, 首先必须使磷矿粉在熔剂①参与下进行高温熔融反应, 然后将高温熔料用水淬急冷。

当磷矿粉在高温下被熔化为液态时, 氟磷酸钙的晶体就不存在了, 但如将此熔料缓缓冷却, 在 $1200\sim 700^{\circ}\text{C}$ 范围内仍将析出氟磷酸钙晶体, 因此还必须与水淬急冷紧相配合。另外, 在高温熔化时, 由于硅砂和空气及燃料中或多或少带入的少量水蒸气, 能和一部分氟磷酸钙发生脱氟反应:



由脱氟而生成的磷酸三钙有 α 和 β 两种结晶体, 它们的互变温度是 1100°C 。



其中 α 体结晶是枸溶性的, 而 β 体则是难溶的。只有把熔料进行水淬急冷, 才能保持高温时存在的 α 体, 如果缓冷, 就会转化成为 β 体的磷酸三钙, 所以生产中不允许缓慢冷却。在淬冷时, 熔料中的磷酸三钙迅速结晶, 形成细微的晶体, 基本上都保持为 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, 因而具有高的枸溶率②。

综上所述, 磷矿粉在熔剂(硅酸镁矿等)的参与下经过高温熔融, 再水淬急冷, 就可以得到钙镁磷肥。在总体上它是一

- ① 因磷矿粉的熔点很高, 在 1550°C 以上才开始熔融, 这样高的熔炼温度对设备材料要求很高, 故工业生产上都加入熔剂以降低熔化温度和使熔融物有好的流动性。这里的熔剂都是用含硅、镁的矿物, 如蛇纹石, 主要成分为 $3\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、橄欖石, 主要成分为 $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ 、白云石, 主要成分为 $\text{MgCO}_3\cdot \text{CaCO}_3$ 和硅砂 SiO_2 。
- ② 枸溶率是指肥料中枸溶性的 P_2O_5 与总 P_2O_5 之比, 故又称转化率。

种无定形的玻璃体,其中含有细微的 $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 晶体。

(2) 钙镁磷肥是一种“灵肥” 钙镁磷肥是一种微碱性的玻璃质肥料,有良好的物理性能,不吸潮、不结块,不含游离酸,不烂包装材料,其中所含枸溶性 P_2O_5 不易流失,也不易被土壤中的铁、铝离子所固定。它是迟效肥料,施用后往往在第二季甚至第三季作物的生长中还可显示出肥力,所以它适用作基肥。

我国经过多年来肥效试验结果证明,只要合理使用钙镁磷肥,如沾秧根、拌种、作基肥等,它的肥效是很好的,尤其是使用在酸性土壤、砂质土壤和缺镁贫瘠土壤上。对绿肥、水稻、麦子、棉花和油菜等作物的肥效特别显著。它的肥效正在被人们所认识,许多地区的贫下中农热情地称它为“灵肥”。

4. 磷矿粉肥: 磷矿粉肥是将磷矿石直接磨细而成的,为灰色或褐色粉末,细度达100目^①,加工方法简单,既不用酸又不用焦炭,可以节约大量原料,投资省、成本低。它是一种难溶性磷肥,肥效缓慢但能持久,可达2~3年之久,使用保存方便。由于磷块岩粉的可溶性比磷灰石粉大,所以目前大部分用磷块岩加工制磷矿粉肥。

不溶于水的磷肥也能被一些作物所吸收,这可能与作物根系分泌出有机酸对它有一定的溶解能力有关。不同种类的作物对无机磷酸盐的吸收能力是不同的,有的吸收能力很强,象豆科绿肥作物中的苜蓿、苕青、禾本科作物中的高粱以及油菜、荞麦等都能很好地吸收难溶性磷肥;有的吸收能力中等,如玉米、番茄;有的吸收能力很弱,几乎不能吸收难溶性磷肥,如稻谷和小麦。一般作物在幼苗期根系弱小,吸收能力差,等

^① 这是表示固体颗粒粗细的筛分标度,100目是指能通过每英寸(2.54公分)长度上有100个孔的筛子的颗粒大小。

到成长后,吸收能力就逐渐增强。另外,酸性土壤也有利于难溶性磷肥的溶解。所以,应针对不同土壤、不同作物选择不同的磷肥。

贫下中农在使用磷肥中,创造了“以磷增氮”的经验,就是将枸溶及难溶性磷肥用于豆科绿肥作物,利用豆科作物的根瘤菌有固定空气中氮气的 ability 而毋需另施氮肥。即磷肥(枸溶及难溶的)促使绿肥(氮肥)增产,这些氮肥,包括原来所施的磷肥一并留供下茬作物使用,这就叫做“以磷增氮”。据推算,约每斤磷素可增加氮素1斤左右。

我国幅员广大,磷矿蕴藏量极为丰富,有许多富矿是酸法磷肥生产的原料外,各地区还有许多中低品位矿,因杂质含量较多,不宜用酸法加工。考虑到生产钙镁磷肥毋需消耗无机酸,并且对磷矿的含磷量并不苛求;而磷矿粉肥仅需机械加工粉碎即可,这就为中低品位磷矿的利用开辟了道路。因此,因地制宜地在我国发展磷矿粉肥及钙镁磷肥的生产是完全正确的,有很强的生命力。目前,磷矿粉肥和钙镁磷肥在我国磷肥的生产和使用中已占很大的比重。

5. 钢渣磷肥: 钢渣磷肥是热法磷肥之一,是炼钢工业的副产品,由碱性炼钢炉中提取的。

用磷铁矿炼得的生铁中含有磷,用以炼钢时必须去除其中的磷,否则会使钢的质量降低,因此在炼钢时需加入造渣剂石灰,当含磷铁水在高温下熔炼时,其中的磷被通入的空气(或纯氧)氧化成 P_2O_5 并与石灰、硅、锰、镁等其他杂质形成炉渣浮在钢水上面。将此炉渣扒出,经过冷却、磁选、磨细即成为钢渣磷肥,为黑色的粉末。

我国含磷铁矿资源丰富,随着钢铁工业的迅速发展,副产钢渣磷肥是多快好省地发展磷肥生产和综合利用资源的重要

途径。如用含磷2%的铁水炼钢，每产1吨钢材就可副产0.25吨钢渣磷肥（含有效 P_2O_5 14~18%）。

钢渣磷肥是一种枸溶性磷肥，主要成分是硅磷酸五钙 $5CaO \cdot P_2O_5 \cdot SiO_2$ 。除了磷以外，它还含有钙、镁、硅、锰、硼等多种营养组分。它是碱性肥料，适用于酸性土壤。

三、多效肥料

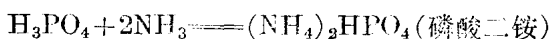
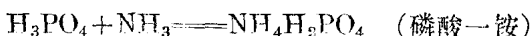
多效肥料包括复合肥料和混合肥料，它们含有化肥三要素中的两种或两种以上的养分。复合肥料是用化学方法制成的化合物，例如硝酸钾中含有氮、钾二元素；氨化过磷酸钙和磷酸铵中含有氮、磷二元素。混合肥料一般是用机械混合方法得到的混和物，例如钾氮混肥。

由于复肥的生产使氮、磷、钾肥可以相应地集中制造，肥料中各元素有效组分集中，无效杂质含量大为减少。例如，1吨磷酸铵中所含营养成分相当于0.5~0.75吨硫酸铵和2.5~3吨过磷酸钙之总和。所以，生产和使用复合肥料能降低单位养分的生产成本和运输成本，节约施肥劳力，降低农业成本，并且它含有多种养分，使作物可以同时吸进几种养分，而各种养分在作物体内发挥作用时可以达到互相促进的效果，同时它对土壤结构的影响比单一化肥小。但是，复合肥料也有不足之处，例如各地土壤肥力不同，养分含量不一，各种作物所需养分也不一致，而复合肥料的养分比例是固定的，不能完全符合各种土壤和各种作物的需要，往往需另用单一化肥来调节配合。因此，使用复合肥料时应注意这些问题，以充分发挥其优越性。

复合肥料是当前化肥的发展方向之一。我国生产的复合（混合）肥料种类很多，有氮、磷、钾三元复合肥料（有效成分各

占10%左右)、氮钾复合肥料(如钾氮混肥,有效成分各为12~14%)和氮磷复合肥料(如氨化过磷酸钙含N2~3%、 P_2O_5 13~14%;硝酸磷肥含N12~19%、 P_2O_5 12~14%;磷酸铵含N12~18%、 P_2O_5 46~52%)。

这里介绍一种复合肥料磷酸铵。磷酸铵是用氨中和磷酸而制得的,由于磷酸是三元酸,故中和时可以生成三种铵盐:



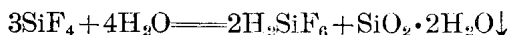
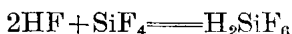
其中磷酸三铵是极不稳定的,它暴露在空气中易分解失去氨变成磷酸二铵,磷酸二铵只有在高温下才会分解失去氨而转化为磷酸一铵,而后者是比较稳定的。因此,工业生产制得的磷酸铵肥料都是磷酸一铵和二铵的混合物,为灰白色颗粒。例如安福粉就是含有70~80%一铵和20~30%二铵的混合物,其中含N13%,含有效 P_2O_5 50%,它是高浓速效肥料。在施用磷酸铵复合肥料时,应注意到其中磷多氮少而须补加适量的氮肥。近年来,我国生产的液体磷酸铵肥料,经过大田肥效试验,效果良好。

四、磷肥生产过程中的综合利用

磷矿石中含有氟,在磷酸和磷肥生产过程中被分解逸出,大量含氟气体放入大气中,不仅污染空气,腐蚀设备,损害周围农田作物的生长,而且严重地危害人民的身体健康。但氟却是一种用途广泛的重要工业原料,如把它回收,就可以综合利用磷矿中氟的资源,变“废”为宝,化害为利。

(一)含氟气体的吸收

在磷肥生产中，含氟气体一般以氟化氢和四氟化硅的形式存在，将它们通入水中可以生成氟硅酸 (H_2SiF_6) 和硅胶 ($\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)。其反应式如下：



分离掉硅胶后，可以得到澄清的氟硅酸。

(二) 副产氟硅酸钠

在氟硅酸中加入饱和食盐溶液，可以生成氟硅酸钠结晶，反应如下：

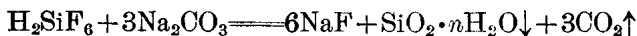
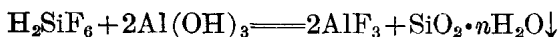


氟硅酸钠是白色的结晶粉末，有吸湿性，微溶于水。它的用途广泛，在农业上用做杀虫剂，在工业上常用以做木材的防腐剂、制造耐酸水泥和应用于玻璃、搪瓷工业等。

(三) 副产氟铝酸钠

氟铝酸钠 (Na_3AlF_6) 又名冰晶石，是炼铝工业的重要原料之一。

将氟硅酸分别和氢氧化铝及碳酸钠反应，制得氟化铝和氟化钠：



分离反应中生成硅胶后，将 AlF_3 和 NaF 溶液按照炼铝厂所需要的钠、铝比值进行反应，制得氟铝酸钠。



习 题

1. 下列各种物质是怎样依次变化的？试写出相应的化学方程式。



2. 过磷酸钙和安福粉为什么不能和消石灰混和使用？写出有关化学方程式。
3. 要生产 100 吨普钙肥料时，理论上需用含氟磷酸钙 80% 的磷矿石多少吨？需用 78% 的硫酸多少吨？
4. 目前农村中有将碳酸氢铵和普钙混合使用的，试分析其利弊。
提示：从碳酸氢铵具挥发性和碱性，而普钙中含游离酸来考虑。

第四节 钾 肥

钾与植物所必需的其他大量矿质元素不同，它不参加植物体内重要的有机物组成，主要以溶解的无机盐形式存在，因此很容易用水从干燥的植物中浸出全部的钾。钾在植物中的作用是多方面的，首先，它能促进光合作用，对于淀粉等碳水化合物的形成和积累有密切的关系；其次，它在蛋白质的合成中起一定作用，即促进作物对氮素的吸收；此外，它还能促进作物茎秆坚韧，增强抗倒伏和抗病虫的能力。因此钾肥除能提高作物产量外，还可改善其质量，例如提高豆类种子中的蛋白质含量；提高甜菜、甘蔗及柑桔中的糖分含量；增加麻的纤维拉力；提高茶叶、烟草的质量等。

当作物缺钾时，由于光合作用受到抑制，叶子软弱和下垂，在老叶的叶尖和叶子的周缘出现缺乏叶绿素的黄斑，并渐次枯萎，但在叶脉两边和中部仍旧保持原有的绿色；此外，植株矮小，生长缓慢，易感染病虫害；茎秆细而软弱，易倒伏，产量很低。

地球上含钾资源很多，约有一百余种，其中有可溶性的钾盐矿藏如钾石盐(KCl 和 NaCl 混合物)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2$ ·

6H₂O)等, 和不溶性的钾盐矿藏如明矾石[K₂SO₄·Al₂(SO₄)₃·4Al(OH)₃]、钾长石(K₂O·Al₂O₃·6SiO₂)等。此外, 在海水、某些天然卤水(盐湖)及提取食盐后的浓缩卤水中亦含有钾盐, 它们大都形成光卤石。

我国地大物博, 含钾资源种类较多, 除了钾石盐矿以外, 并且拥有大量的含钾盐湖、地下卤水、海盐苦卤等资源, 钾长石矿几乎遍布全国各省, 明矾石储量较多。这些资源为我国钾肥工业的发展提供了有利的条件。

长期来, 资产阶级学术权威虽然承认钾素是作物不可缺少的营养物质, 但却认为我国土壤含钾丰富, 因而否定施用钾肥会有增产效果。实际上我国多数土壤的含钾量以K₂O计约在0.5~2%, 但这些钾素绝大部分形成不溶于水的硅酸钾, 不易为作物吸收。在缺钾的土壤中增施钾肥后, 会大大增强作物对氮、磷等养分的吸收能力。由于氮肥、磷肥、钾肥三者作物的吸收转化过程中是相互促进的, 缺少其中任何一种都会影响作物对另外二种肥料的吸收, 因此, 随着农业生产的大发展, 钾肥的施用量必将日益增长。

目前农村中广泛使用的钾肥是草木灰, 其主要成分是碳酸钾。工业上生产的钾肥主要品种有氯化钾和硫酸钾(碳酸钾主要用于工业)。钾肥的肥效大小是用它所含的钾折合为K₂O的量来相互比较的(固体钾矿的品位也以K₂O%来表示):

含钾物质中

$$K_2O\% = \frac{\text{样品中含钾重量} \times \frac{K_2O \text{ 分子量}}{2 \times \text{钾原子量}}}{\text{含钾物质样品重量}} \times 100\%$$

例如纯氯化钾含

$$\begin{aligned}
 \text{K}_2\text{O}\% &= \frac{\text{K 原子量} \times \frac{\text{K}_2\text{O 分子量}}{2 \times \text{K 原子量}}}{\text{KCl 分子量}} \times 100\% \\
 &= \frac{\text{K}_2\text{O 分子量}}{2 \times \text{KCl 分子量}} \times 100\% \\
 &= \frac{94.2}{2 \times 74.55} \times 100\% = 63.17\%
 \end{aligned}$$

即纯氯化钾中含有 K_2O 63.17%。一般工业钾肥含 K_2O 40~60%。

一、草木灰

草木灰是植物残体燃烧后所剩余的灰分，一般是黑灰色粉末，主要成分是 K_2CO_3 ，它极易溶于水，是一种速效肥料。如果燃烧温度过高，钾与硅酸熔在一起形成溶解度较低的硅酸钾 (K_2SiO_3)，这时灰呈灰白色，这种钾肥肥效较低。草木灰中的有效成分主要是钾，其次是磷，以磷酸三钙形态存在，能溶于弱酸，肥效比骨粉、磷矿粉肥好。它还含有镁、钙、硅、铁及各种微量元素，都是作物需要的养分。

由于草木灰中的钾盐易溶于水，所以它不宜堆放在露天，以免被雨水淋溶而使肥效流失。另外，因为草木灰中的 K_2CO_3 溶于水中呈碱性反应，所以不能和铵态肥料、普钙、腐熟的人畜尿混和贮存和施用，以免氮素肥挥发损失，和使可溶性磷肥转化为不溶性而降低了肥效。

二、氯化钾

氯化钾是白色结晶，分子式 KCl ，纯品含 K_2O 63.17%。氯化钾在水中的溶解度随温度升高而急剧增加，故可利用此特性，把氯化钾从其复盐（如光卤石）或可溶性矿石（如钾石

盐)中提取出来。

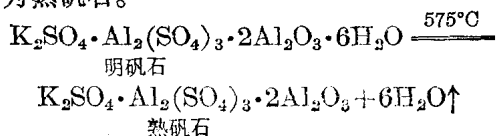
氯化钾在工业上供作制取其他钾盐的原料。作为肥料用的氯化钾一般含 K_2O 40~60%，有吸湿性、易结块。氯化钾肥料主要用于粮、棉作物，肥效快，可做基肥，更适宜作追肥，但对于盐碱地和忌 Cl^- 作物不宜使用。

三、硫酸钾

硫酸钾的分子式 K_2SO_4 ，纯品含 K_2O 54.06%，为白色结晶。农用肥料一般是灰绿、灰黄或棕色粉末， K_2O 含量在 50% 左右，有辣味，吸湿性小，不易结块，其水溶液是中性的，化学性质稳定，所以便于保管、运输和使用。它适用于棉花、水稻、油菜、甘蔗、甜菜、大麻等作物，而且对于不宜用 KCl 的作物如烟草、甘薯、马铃薯等也有肥效，所以在钾肥中硫酸钾的用途更广泛些。

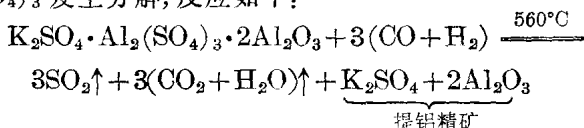
我国是世界上明矾石矿蕴藏量最多的国家之一。纯明矾石的分子式是 $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ 。一般开采的矿石中含纯明矾石 45% 以上，其他杂质主要为二氧化硅和黄铁矿。现在工业上正大力进行明矾石中钾、铝、硫三元素的综合利用。

明矾石中的硫酸钾和硫酸铝是不溶于水和无机酸的，所以不能直接用水或酸来浸取溶解。但是把矿石加热焙烧到 $575^\circ C$ 时，明矾石的结构发生了变化，其中的结晶水挥发掉后，矿石中的 K_2SO_4 和 $Al_2(SO_4)_3$ 就可以溶解了。明矾石脱水以后称为熟矾石。



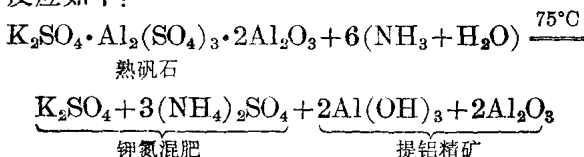
由熟矾石进一步加工可以有以下二种方法：

1. 还原热解法制 K_2SO_4 , H_2SO_4 和 Al_2O_3 。用 $CO+H_2$ 作还原剂，在 $560^\circ C$ 的高温下还原熟矾石，可以使其中的 $Al_2(SO_4)_3$ 发生分解，反应如下：



经还原反应得到的 SO_2 可引去生产硫酸；提铝精矿（主要是 $K_2SO_4 + Al_2O_3$ ）可利用 Al_2O_3 的两性反应，用 $NaOH$ 处理，使 K_2SO_4 与 $Al(OH)_3$ 沉淀分离，进而分别得到 K_2SO_4 和 Al_2O_3 产品。此 Al_2O_3 可供炼制金属铝。

2. 氨浸法制取钾氮混肥和氧化铝。熟矾石中的硫酸铝能与氨水反应生成硫酸铵，同时 K_2SO_4 溶于该溶液中，固体残渣为提铝精矿，而溶液经过蒸发、结晶、干燥可得到固体钾氮混肥。反应如下：



四、窑灰钾肥

水泥窑出口的窑气中带有一部分细粒粉尘，这就是水泥窑灰。这种窑灰有的可以作为肥料使用，其中主要有效成分是钾，还含有钙、镁等，所以又称为窑灰钾肥。

窑灰中的钾是从哪里来的呢？原来制造水泥的原料是石灰石、粘土等，大多含有钾元素。水泥窑中的煅烧^①温度很高（在 $1100^\circ C$ 以上），原料中的钾元素便成气态挥发出来，并与

^① 煅烧是在低于熔点的温度下加热物料，使之发生化学反应的过程。

窑气中的 SO_2 或 CO_2 等气体化合。随着窑气温度的降低，气态的钾盐逐渐冷凝成固态的钾盐结晶，混入窑灰。一般情况下，每生产 1 万吨水泥约可回收得到含 15 吨氧化钾的钾肥。

(一) 窑灰钾肥的组成和性能

窑灰钾肥中的 K_2O 含量是随着生产水泥的原料组成及其配料比而变化的。一般窑灰中含 K_2O 6~10%。其中钾是以多种化合物形态存在的，水溶性钾（包括硫酸钾、碳酸钾、氧化钾）一般占 K_2O 总量的 40% 左右，枸溶性钾占 50~60%。

窑灰钾肥是一种灰黄色或灰褐色的粉末，颗粒很细，由于其中 CaO 含量很高（达 35~40%），所以它是吸湿性很强的碱性肥料，宜施于酸性土壤作基肥用。根据对早稻的肥效试验结果表明，以等量的 K_2O 计算，窑灰钾肥和硫酸钾肥的肥效大致相同。

(二) 窑灰钾肥的捕集及其意义

窑灰的捕集要用吸尘设备。一般大厂用回转窑生产水泥，多采用静电吸尘器。小厂用立窑生产的，多用玻璃纤维布袋式吸尘器。捕集下来的窑灰钾肥可供直接使用，也可以再通过风选（类似于扬稻谷）设备，把其中的粗粒杂质除去，而把颗粒较细的含钾盐部分富集起来。经过富集的窑灰钾肥中的 K_2O 含量可以达到 40~50%。

水泥窑灰的颗粒很细，随窑气逸散在空间，如果不加以回收，会造成环境污染。另外，窑灰混入水泥产品中，会降低水泥的质量。所以，回收窑灰钾肥的工作对于防止环境污染、提高水泥质量和支援农业生产都有积极的意义。

小 结

通过氮肥、磷肥、钾肥的介绍，我们对化肥的知识已有了

一个概貌的了解。这里应当指出，对于施肥和产量、人和物的辩证关系要有足够的认识。俗话说：“春天肥满坑，秋后粮满仓。”这说明了肥料在农业生产中的重要作用。在一定条件下，这样说是正确的，但是，肥多了，秋后粮仓是否一定会满？还得看肥料是否充分发挥了效用。必须看到肥料仅仅是物质条件，物的作用要通过人的作用来发挥，如果片面强调多施化肥，往往会使庄稼疯长，初看长相喜人，实际产量并不高。贫下中农说得好：“肥是庄稼宝，要靠施得巧，人勤肥料足，施好产量高。”因此，科学用肥、合理施用化肥，以提高化肥利用率，是十分重要的。在施用中应注意：

(一)要与农家肥料配合

化学肥料可以有目的地用来调节土壤养分含量和比例，使之更能满足农作物生育期中对养分的需要。但是，若长期单独使用化学肥料，会带来土壤中某些养分的短缺，以及使土壤结构板结、不利于作物生长的恶果。而农家有机肥料中含有的丰富有机物质可以改进土壤结构和提高化肥利用率，所以只有在施用农家有机肥料的基础上，化肥才能更好地发挥作用。

(二)要做到“胸中有数”

应该根据土壤中已有的各种营养元素的实际状况，以及农作物在各个生长发育期对各种营养元素的实际需要量，来确定所需施用肥料的品种与数量。为此，最好事先能进行土壤养分的测定，并把作物——土壤——肥料三者综合起来考虑，使化肥发挥更好的效果。

(三)要防止肥分损失

化肥几乎全是水溶性的，通常一次施入土壤的化肥量超过了作物当时的吸收量，该多余部分便会通过挥发、流失、硝

化——反硝化和固定等途径而损失。广大贫下中农在实践中积累了防止肥分损失的丰富经验，如采用深层施肥、球肥种植等施肥方法可以减少肥分损失。另一方面，战斗在化肥生产战线上的广大工人和科技人员研制了缓效肥料和氮肥增效剂（硝化抑制剂）等，对提高施肥效率亦收到了较好的效果。

习 题

1. 钾元素对作物有那些作用？
2. 对草木灰的使用和保存应注意那些问题？为什么？
3. 某水泥厂生产的窑灰钾肥中 K_2O 含量为 8%，试计算每吨窑灰相当于多少公斤 K_2SO_4 ？

第五节 无机农药

农药在农业生产中的地位已在前面讨论过，本节将具体介绍几种无机农药。

从农药的来源看，最早的杀虫剂和杀菌剂都直接来源于矿物或植物。我国劳动人民利用矿石为原料，制成无机农药，防治农业病虫害，已有悠久的历史。例如，用砒霜 (As_2O_3)、硫磺杀虫；用硫酸铜、硫磺防病；用烟叶水杀虫或驱虫。但是无机农药有一定的缺点，如品种少、防治效率低、成本高、易造成药害^①、不易分解、易滞留在作物上形成残留毒性等。因此农药的大量推广使用还是从有机合成农药问世以后才实现的。

① 凡农作物在正常施用农药的情况下，农作物发生不正常现象，例如叶子产生叶斑、穿孔、变黄、落叶，果子发生果斑、畸形、落果等，称为药害。由于农作物对无机农药的最高忍受剂量很接近它的最低有效防治的剂量，所以使用时稍不注意，就有发生药害的危险。

有机合成的农药品种繁多、可以适应种种不同的需要、用量少、效果显著,因此有机合成的化学农药在当前农药生产中占有突出的地位。但是事物总是一分为二的,有机农药也有一些缺点,如毒性的残留、农药进入土壤、水道造成污染问题等。因此目前一方面不断改善品种,改进使用方法;另一方面正在发展新型的微生物农药,例如细菌杀虫剂等。

农业上的病虫害的多种多样决定了农药品种多的特点。农业生产的需要是不断发展的,人们对自然界也是逐步认识的,“在生产斗争和科学实验范围内,人类总是不断发展的”,农药品种的发展正在向愈来愈广阔的天地进军。无机农药的来源较广,制造方便,而且有一定的药效。各地区应根据本地的资源情况,因地制宜、就地取材地生产一些无机农药(以及植物农药),以解决当地的需要。

一、杀 虫 剂

无机农药主要靠害虫把它吃下去才能起作用,称为胃毒剂。有些害虫如蝗虫专咀嚼叶子,在叶子上撒上胃毒剂(砒霜或氟硅酸钠等),害虫吃下去后,药物的毒性就能发挥作用。有的农药能通过表皮进入生物体而发挥毒杀作用。如石灰硫磺合剂等只要喷洒在虫体上或作物上,使虫爬过时与之接触,就可以被毒死,这种农药称为触杀剂。也有的农药易于气化或发生有毒气体,通过虫体上的气孔进入其体内而发挥毒杀作用。这种药剂虽然蒸气浓度很低,也可以迅速毒死害虫,称为熏蒸剂,如磷化铝。

无机杀虫剂有砷、氟、硫、磷等元素的化合物,其中氟化物杀虫剂如 NaF 、 Na_2SiF_6 是胃毒剂,它们易引起对植物的药害;砷化物如砒霜、砷酸钙、砷酸铅等都有较强的胃毒作用。在

有机合成杀虫剂未大量应用之前，这两类杀虫剂曾被认为是防治虫害的首要药剂，但它易造成作物中的残留毒害，故目前已很少使用。磷化物可兼有熏蒸和胃毒作用，硫和硫化物还可供作杀菌剂，将在后面予以介绍。

二、杀 菌 剂

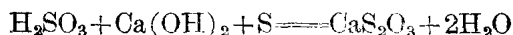
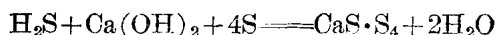
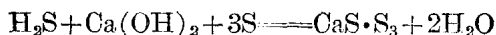
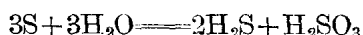
杀菌剂用于防治作物的病害。根据杀菌剂使用以后所表现的作用，一般可分为保护剂(或称防御剂)和直接杀菌剂(或称铲除剂)。保护剂多为非水溶性的，它能在植物表面形成薄膜且保持较长久的药效，以抑制来自外界的病原菌孢子的萌发或将其杀死，从而预防病害发生，例如波尔多液。直接杀菌剂多为水溶性的，其杀菌能力较强。所谓保护剂和直接杀菌剂之间并没有绝对界限的，只是根据表现的现象而划分的。实际上，即使同一种药剂，针对不同病害，可以采用不同的浓度，表现出不同的作用。例如，石灰硫磺合剂在喷布于植物体的当时，有直接杀菌作用，而经过与空气接触，发生化学变化后析出单体硫附着于植物表面时，就起了保护剂的作用。同一石灰硫磺合剂在果树休眠期可使用很高的浓度，此时主导作用是直接杀菌。目前所用的杀菌剂是含铜、硫……等的化合物。

(一)硫磺及石灰硫磺合剂

硫磺经过粉碎，细度达到 200 目，就可直接作为杀虫剂和杀菌剂使用。作为农药使用的硫磺颗粒的粗细，对药效有很大影响。粒子愈小，相同重量的表面积就愈大，不仅杀菌力大，且在植物上附着良好，有效覆盖面积也大。粒子直径为 1 微米时，比 12 微米的效力高 50 倍；若直径大于 27 微米，硫磺不但不易挥发也难以附着在作物表面，效果极差。药效最好的是胶体硫磺，其粒子直径仅为 1~2 微米，使用时可以均匀

地分散在水中，有利于喷洒和散布均匀。

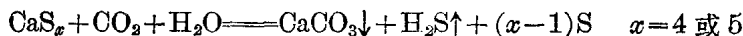
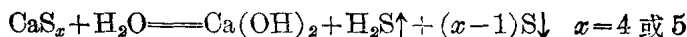
石灰硫磺合剂简称石硫合剂，是农村中广泛应用的杀菌杀螨剂。它是由生石灰、硫磺和水按比例配制的药液。配制时将生石灰、硫磺（粉）、水按 1:2:10 混合^①，在搅拌下煮沸 1 小时，发生了下列反应：



当药液呈现透明的淡酱油色，且液面上出现绿色泡沫时，停止加热，所得到的清液就是石灰硫磺合剂原液。使用时应按照各种作物和病害的需要，稀释到一定的浓度。

石灰硫磺合剂中主要含有四硫化钙 (CaS_4) 和五硫化钙 (CaS_5) 的混合物 10~30%，及硫代硫酸钙 (CaS_2O_3) 5% 左右。该药液一般呈酱油色，具强碱性，有强烈的硫化氢臭味。

石硫合剂在空气中能和 O_2 、 H_2O 、 CO_2 等发生一系列化学反应：



在这些反应中都能生成大量游离的硫磺，后者有强大的杀菌

① 配制时，先加少量水于新鲜的块状生石灰中，使化成糊状，其次加入硫磺粉，搅拌混和，然后加水，并在铁锅中搅拌煮沸，同时不断补充蒸发掉的水分。

作用。

关于元素硫的杀菌原理还有许多问题不够明确，有待进一步深入研究。根据前人长期试验研究，证明硫的杀菌是由于硫的蒸气能渗透进入病菌的细胞，使之中毒。硫磺的蒸气压受温度的影响很大， $30\sim 35^{\circ}\text{C}$ 的硫蒸气压可较 $24\sim 26^{\circ}\text{C}$ 时的大6倍。所以，硫磺的杀菌作用及它对植物的药害受温度影响很大。

硫制剂如石硫合剂的杀菌能力比硫磺粉大，一般认为是由于其碱性对病菌起腐蚀作用，同时由于它在分解时产生的新生态的硫，比一般的单体硫具有较强的活性而容易渗入病菌体内。

石硫合剂不宜在较高温度下使用，因温度高时，化学活性强（蒸气压高），同时植物的代谢作用也旺盛，叶面气孔开启多而大，此双重因素都有利于药剂侵入植物组织而引起药害，一般使用时气温不宜超过 32°C 。

石硫合剂不能和含有肥皂的农药，以及硫酸铜、波尔多液、磺胺汞等含有重金属的农药混合使用，因它能与这些农药发生化学反应，生成一种不溶于水的钙肥皂，以及重金属（如铜、汞、铅等）的硫化物而发生沉淀。这种反应不仅破坏了混合药液中原有药剂的防治药效，而且反应生成的硫化物沉淀会产生药害。

石硫合剂具强碱性和腐蚀性（易与铜发生作用），所以在配制贮存和使用时不能用铜制容器。另外因多硫化钙性质很不稳定，空气中的 O_2 、 CO_2 和 H_2O 都可以使多硫化钙分解，降低了它的药效，故石硫合剂原液最好随配随用，如果必需提前生产备用，则应贮放在小口缸里，并滴入一薄层火油，隔绝空气，同时要严密封口。

(二) 硫酸铜、波尔多液

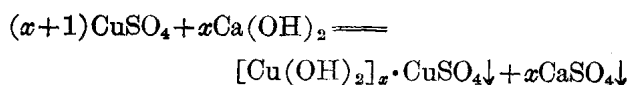
硫酸铜又称胆矾，分子式 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，是蓝色晶体，易溶于水，其杀菌能力很强，甚至在很低的浓度下，就能抑制多种真菌孢子的萌发。由于硫酸铜单独使用时对植物药害很大，一般和石灰乳按比例混合（称为波尔多液）使用。但用于某些对硫酸铜的忍受力较强的作物（如马铃薯）上，仍有一定的价值。硫酸铜也常用以处理水稻秧田，消灭青苔及绵腐病菌。

波尔多液具有广泛的杀菌和预防保护作用，喷洒在植物上粘着力很好，不易被雨水冲刷掉。

配制波尔多液时，硫酸铜和生石灰^①的比例可以是 1:1、1:2 或 2:1 不等，水的用量亦由不同作物、不同病害以及季节气温等因素来决定。

配制波尔多液最好用“两液法”，即将硫酸铜和生石灰先分别溶解于所需的半量水中，然后同时倾入第三个容器中（不断搅拌），便得天蓝色的胶状液。如静置过久，胶状粒子会渐渐变大下沉而降低药效，故应现配现用。

波尔多液的配制虽然简单，但发生的化学反应却很复杂，生成多种碱式硫酸铜：



波尔多液中实际有效的成分为 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_x \cdot \text{CuSO}_4$

波尔多液呈强碱性，有腐蚀性。因为铁会溶解在铜盐溶液中，所以不能用铁制容器配制，最好用陶瓷缸或木桶。

一般认为铜素药剂的杀菌是由于可溶性铜盐即 Cu^{++} 离子具有较强的杀菌能力。有关铜离子杀菌的原理还不很清楚。据研究，可能是铜离子进入病菌细胞后，使细胞的蛋白质

① 要求选用质量高的块状新鲜生石灰。

凝固；或是铜离子使细胞中的某种酶受到破坏，因而妨碍了代谢作用的正常进行；铜离子与细胞原生质膜上的正常阳离子（如 H^+ 、 Ca^{++} 、 NH_4^+ 、 K^+ 等）发生交换吸附作用而使之中毒等原因。

波尔多液的有效成分是碱式硫酸铜，它本身并没有杀菌作用，只有把它转化为可溶性铜才能发挥其杀菌防病作用。在作物体的表面上有作物新陈代谢所分泌的酸性液体，以及病菌入侵作物机体时所分泌的酸性物。这些微酸性物的浓度足以使波尔多液中碱式硫酸铜分解生成少量的可溶性铜，如果这时病菌萌发，侵入农作物机体，正好可以遇到这些逐渐分解出来的有毒物质而被杀死。这也就是它作为保护性杀菌剂的保护作用。

在配制波尔多液时，可以取不同的原料配比。当生石灰含量的比例增大时，在波尔多液中所形成的碱式硫酸铜的溶解量较小，对作物就比较安全，适用于幼嫩组织及对石灰忍受能力强而对铜素敏感的植物。反之，则形成的碱式硫酸铜的溶解量较大，防治病害的效果随之增大，但铜离子浓度过高，易引起药害。

有种种原因能使可溶性铜的浓度增高，例如不慎将石灰硫磺合剂和波尔多液混合使用时，它们会发生强烈的反应，先生成黑褐色的 CuS 沉淀，然后又溶解于过量的石灰液中生成 Cu^{++} ；或与过量的酸性液接触，如在雨后或早晨露水未干时，作物的叶面有积水，水内溶解的 CO_2 和作物、病菌分泌的有机酸等较多，这时碱式硫酸铜溶解量也就增多。这种超过防治病害的过量可溶性铜对植物毒害很大，可以使叶片和果实呈灼伤状病斑，叶片干缩，并能引起落叶、落果。因此，切不可将石灰硫磺合剂和波尔多液混合使用，在交替使用这两种

农药时,必须间隔较长的时间(半月至1月)。此外,波尔多液不宜在早晨露水未干时和下雨天使用,宜在晴天使用。

(三)其他

除上述杀菌剂外,还常用石灰水浸种杀菌,用硫酸亚铁($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶液消毒,防治作物及果树的某些病害。

三、粮食熏蒸杀虫剂

(一)磷化铝

磷化铝是一种没有气味、近似白色的固体,它极易吸水而分解放出一种有特殊臭味的气体,叫磷化氢:



这种气体剧毒,它可以杀死害虫,因此磷化铝可作为熏蒸杀虫剂,防治粮仓的蛀粮害虫。

磷化氢气体对人也有剧烈毒性,当空气中含量达到10毫克/米³时,人在里面停留6小时会出现中毒现象;若含量达500毫克/米³时,在30~60分钟内就有生命危险。

磷化氢气体在空气中能自燃,在空气中浓度过高时会自动起火。因此在作为杀虫剂的磷化铝中须加入30~40%的氨基甲酸铵,利用它容易分解放出不燃的 CO_2 气体而将磷化氢稀释,以免燃烧。

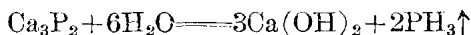
粮食入库时就可将磷化铝混入粮食中(对于面粉,应放在堆积面粉袋的间隙内),靠粮中的水分慢慢分解放出 PH_3 气体,在粮食的间隙里扩散,同时发挥其杀虫作用。一般约须一个星期左右才能分解完。它对各种粮食,如大米、小麦、玉米、豆类等的蛀虫都有很好的杀虫效果,并且没有残留毒性,对种子发芽率无不良影响。

磷化铝是用磷和铝直接化合制取的:



(二) 磷化钙

磷化钙 Ca_3P_2 的作用和磷化铝相同，吸收水分后也能放出磷化氢气体：



应用磷化钙代替磷化铝，可以节省大量金属铝。

四、杀鼠剂——磷化锌

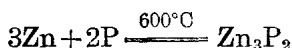
磷化锌 (Zn_3P_2) 是灰黑色且有光泽的粉末，比重 4.72，不溶于水而能溶于酸并放出剧毒的磷化氢气体：



当鼠类吞食拌有磷化锌的毒饵后，鼠的胃酸就可以分解磷化锌而放出磷化氢，起到毒杀鼠类的作用。

磷化锌在干燥及较暗的条件下，化学性质较稳定，但在潮湿和强光下易分解。分解出的 PH_3 有大蒜气味，为鼠类所爱好，故毒杀效果好。

磷化锌的制取是将赤磷和锌粉混合均匀，在反应炉内加热到 600°C ，反应 2 小时，即可得到磷化锌：



毛主席教导我们说：“武器是战争的重要因素，但不是决定的因素，决定的因素是人不是物。”在防治病虫害的斗争中，农药虽是重要的武器，但它要靠人来掌握和使用。要充分发挥人在防治工作中的主要作用，要开展防治农业病虫害的群众运动，按照以防为主，防治结合的原则大力开展生物防治、物理防治、农业防治、人工防治与农药防治相结合的综合防治，合理使用农药，才能充分发挥它的作用。在使用农药时应

注意人畜安全。大部分农药均有毒甚至剧毒，所以要提高警惕，防止阶级敌人破坏。施药人员要严格遵守安全使用规程，防止中毒事故。

有关农药浓度适用范围、具体配制使用方法和施药人员安全使用守则等，应参阅专业性植保手册。

习 题

1. 无机杀虫剂是通过那些途径把害虫杀死的？
2. 什么叫保护性杀菌剂？用石灰硫磺合剂和波尔多液的杀菌作用来说明。
3. 磷化锌是杀鼠剂，是否可以用来作为粮食熏蒸杀虫剂？

第六节 常用化肥的鉴别

各种化肥都有它的特性，使用方法也不一致，我们应根据它的特性合理地保管和使用，以充分发挥其肥效，避免损失和防止损害作物。如果把尿素当成硫酸铵，则施肥量可能会过多，无形中就浪费了尿素；如把碳铵当成氯化铵而不严密保管，就会使碳铵分解跑掉，造成浪费；如把氯化铵当成硫酸铵施在烟草田里就会使烟草质量降低等等，所以在施肥前必须把化肥的品种弄清楚。

固体化肥的口袋上通常都标有名称。但有时在运输或贮存保管过程中，化肥的标志丢失，那么怎样来鉴别它们呢？

一、常用化肥的简易识别

化肥的品种虽则繁多，但每一种物质都具有区别于其他物质的特殊性质（包括物理性质和化学性质）。“有比较才能

鉴别。”因此，可以利用各种化肥的已知性能来进行从简到繁、由粗及细的区分与鉴别。

毛主席教导我们：“一切真知都是从直接经验发源的。”“你要有知识，你就得参加变革现实的实践。”现在让我们应用已学过的化肥性能(汇总于表6-1)以及有关化学知识，进行一些初步试验，以粗略区分所属化肥的类别。

1. 外表观察。从观察各种化肥的形状、颜色、气味等物理性质来粗略地识别，如白色结晶且有氨气臭味的是碳酸氢铵，液态而有强烈氨臭的是氨水。

2. 加水溶解。在一烧杯中盛半杯清水，取一小匙(约0.5克)化肥，慢慢加入水中，搅拌后静止一会，观察溶解情况。由溶解情况可以大致分类，凡全溶的是氮肥或钾肥，不溶或部分溶解的是磷肥(除磷酸铵等可溶性复合肥料)。

3. 将在水中全部溶解的化肥，分别加石灰混合研磨，如闻到氨臭，则为铵态氮肥。

4. 灼烧试验。取研细的固体肥料放在烧红的木炭上(木炭可放在铁台或铁丝网上)，可以由灼烧现象进行分类：

(1) 灼烧时能助燃，发出火星并迅速熔化的是硝酸盐；其中发白烟有氨味的是 NH_4NO_3 ；滋滋作响，有紫色火焰的是 KNO_3 ；有黄色火焰的是 NaNO_3 。

(2) 灼烧时熔融并发白烟、有氨味的可能是尿素和硫铵。

(3) 灼烧时直接升华、分解的是 NH_4Cl 和 NH_4HCO_3 ，其中迅速消失并散发氨味的是 NH_4HCO_3 ，发生浓白烟、有氨味和盐酸味的是 NH_4Cl 。

(4) 灼烧时不变化而有滋滋发响声，可能是 KCl 、 K_2SO_4 。

(5) 磷肥灼烧时不变化，有刺鼻臭味的是过磷酸钙，而发

表 6-1 各种化肥主要理化性状汇总表

名称	主要成分	养分含量, %	化学反应	生理反应	溶解性	外形观察
硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	N: 20.5 ~21	弱酸性	酸性	水溶性	白色结晶, 略有吸湿性。
氯化铵	NH_4Cl	N: 25	弱酸性	酸性	水溶性	白色结晶, 略有吸湿性。
碳酸氢铵	NH_4HCO_3	N: 17	弱碱性	—	水溶性	白色结晶, 吸湿性很强, 易潮解, 有冲鼻氨味。
氨水	NH_3	N: 15~17	弱碱性	—	水溶性	透明或暗黄色液体, 有冲鼻氨味。
硝酸铵	NH_4NO_3	N: 34	微酸性	—	水溶性	白色结晶, 易潮解, 结硬块。
尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	N: 45~46	中性	—	水溶性	白色针状结晶, 有吸湿性。
过磷酸钙	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4$	P_2O_5 : 16~18	酸性	—	有效成分 P_2O_5 水溶性	灰白色粉末或颗粒, 稍有吸湿性。
重过磷酸钙	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P_2O_5 : 40~50	酸性	—	有效成分 P_2O_5 水溶性	灰白色粉末, 不易吸湿。
钙镁磷肥	$\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	P_2O_5 : 16~20	碱性	碱性	枸溶性	绿或灰黑色粉末, 不吸湿。
钢渣磷肥	$\text{Ca}_4\text{P}_4\text{O}_{13}$, CaSiO_3	P_2O_5 : 15	碱性	碱性	枸溶性	黑色粉末, 性重, 不吸湿。
磷矿粉	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	P_2O_5 : 10~35	中性	碱性	微溶 (枸溶)	灰色或褐色粉末, 不吸湿。
安福粉	$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5 : 50 N: 13	酸性	—	水溶性	灰白色颗粒, 略有吸湿性。
氯化钾	KCl	K_2O : 50~56	中性	酸性	水溶性	白色结晶, 有吸湿性。
硫酸钾	K_2SO_4	K_2O : 48~52	中性	酸性	水溶性	灰黄或灰绿色粉末, 稍有吸湿性。
窑灰钾肥	K_2CO_3 , K_2SO_4 , KCl , K_2SiO_3 , CaO	K_2O : 6~10	碱性	—	水溶性 40% 枸溶性 50~60%	灰黄色或灰褐色粉末, 性轻, 吸湿性很强。

生荧光的是磷矿粉。

在一般情况下，用上述的方法就可以对常用的化肥作出粗略的区分。如果需要进一步鉴别和确证，例如区分铵态氮肥中的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl ，可采用常见离子的鉴定办法。

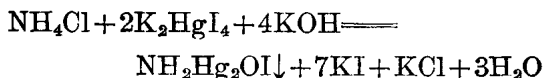
二、常见离子的鉴定

化肥一般是无机盐(尿素除外)，是由金属阳离子和酸根阴离子所组成的。所以，我们可以利用组成盐类的离子的某些特效反应来进行鉴别和确证其组成。这也就是一般的定性分析的方法。学习和掌握鉴定离子的方法，不仅可以鉴别化肥品种，而且根据其共性，将有助于我们开展一定的科学实践活动。

(一) 常见阳离子的鉴定

1. NH_4^+ 离子的鉴定

(1) 奈氏试剂法 奈氏试剂是碘汞化钾(K_2HgI_4)的碱性溶液，与 NH_4^+ 离子作用生成红棕色的碘化氧二汞胺沉淀：



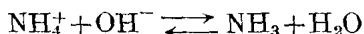
鉴定步骤：在离心试管中用滴管加入含 NH_4^+ 试液数滴，再加奈氏试剂二滴，观察有红棕色沉淀生成，表示有 NH_4^+ 离子存在。

当试液中含 NH_4^+ 离子量多时，生成红棕色沉淀；少量时就生成黄色溶液。另外，如果试液中有 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 等有色阳离子存在时，它们在奈氏试剂的碱性溶液中能生成深色的氢氧化物沉淀。这种有色沉淀会在 NH_4^+ 离子的鉴定试验中造成假象，干扰 NH_4^+ 离子的鉴定。这种妨碍被测离子鉴定的离子称为干扰离子。在分析鉴定离子的实验中必须首先把干扰离子除去，或者采用其他避免干扰的办法来进

行鉴别,下述的气室法就是其中之一。

(2) 气室法 当试液中 NH_4^+ 离子数量很少时,为了使加碱后发生的少量氨不致逸散而影响实验,可采用气室法。此外,当试液中有有色的干扰离子存在时,亦可采用此法。

检定步骤:取二块大小一样的表面皿,在其中一块表面皿中滴数滴含 NH_4^+ 离子的试液,然后加数滴 $6N$ NaOH 溶液,增加 OH^- 离子浓度,而使平衡向生成 NH_3 的方向移动:



立刻把另一块凹面贴有润湿的红色石蕊试纸的表面皿盖上,造成气室如图 6-4,并放在水浴上加热。观察到试纸由红变蓝色,表示有 NH_3 溶入润湿的试纸的水中,而使之呈碱性反应。这样,也就证明了试液中有 NH_4^+ 离子存在。

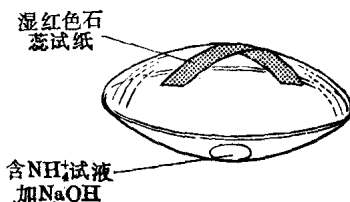


图 6-4 气室法检验 NH_4^+ 离子

2. Na^+ 离子的鉴定

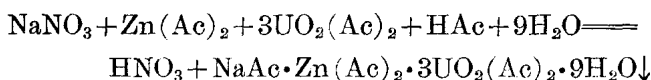
(1) 焰色反应 某些金属元素如钾、钠、钙及其离子在无色火焰中灼烧时,能发出特征的颜色,例如钠——黄色,钾——紫色,钙——砖红色。因此可以用它来判断这些金属离子或元素是否存在。这种方法称为焰色反应。

鉴定步骤:取清洁电热丝①沾取含 Na^+ 离子的试液,在酒精灯无色火焰中灼烧,可以观察到有黄色的火焰持续数秒钟不退,这表示有 Na^+ 离子存在。

① 将电热丝一端做成赤豆大小的环,另一端连结在玻璃棒上,用浓盐酸滴在环状的电热丝上,在酒精灯(或煤气灯、酒精喷灯)无色火焰中灼烧,观察火焰是否有颜色,如果火焰显色,则应继续上述操作,一直到火焰不再显色为止。此时表示电热丝已很清洁了。

(2) 醋酸铀酰锌法 因绝大多数的钾、钠盐类都易溶于水,溶解度小的仅是个别的,所以 Na^+ 和 K^+ 离子除了用焰色反应外,还可以用生成溶解度很小的盐的反应来鉴别。

在中性或醋酸酸性溶液中, Na^+ 离子和醋酸铀酰锌试剂 [醋酸锌 $\text{Zn}(\text{Ac})_2$ 、醋酸铀酰 $\text{UO}_2(\text{Ac})_2$ 及醋酸 HAc 的混合液] 作用可生成醋酸铀酰锌钠淡黄色沉淀。



因为在碱性溶液中会有 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 沉淀析出或形成 ZnO_2^- 离子,而在强酸性溶液中醋酸铀酰锌钠沉淀的溶解度增大,因此鉴定反应必须在中性或微酸性溶液中进行。

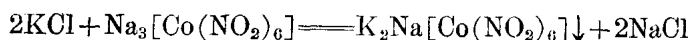
鉴定步骤: 取含 Na^+ 离子试液 3 滴于离心试管中,加 6*N* 氨水中而至碱性,再加入 6*N* HAc 酸化,然后滴加醋酸铀酰锌试剂 8 滴,搅拌并放置片刻,可以观察到有淡黄色晶形沉淀生成,这表示有 Na^+ 离子存在。

3. K^+ 离子的鉴定

(1) 焰色反应

鉴定步骤: 用清洁的电热丝沾取含 K^+ 离子溶液,在酒精灯的无色火焰中灼烧。当用含有钴成分的蓝色玻璃片(称钴玻片)隔开观看,可以看到紫色的火焰,就表示有 K^+ 离子存在。我们用钴玻片观看,是为了把黄色光吸收掉,以排除钾盐中可能存在的少量钠盐的干扰。

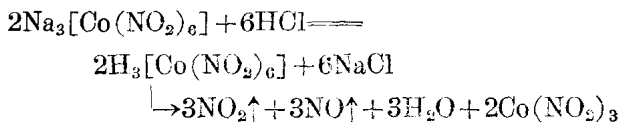
(2) 钴亚硝酸钠法 在中性或弱酸性溶液 ($\text{pH}=3\sim 7$) 中, K^+ 离子和钴亚硝酸钠 ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) 试剂反应生成亮黄色的钴亚硝酸钠钾沉淀:



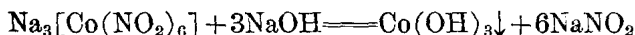
在进行此反应时应注意:

① 反应必须在中性或弱酸性溶液中进行,因在强酸性或碱性溶液中,试剂都会分解。

强酸性溶液中:

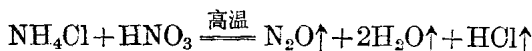


碱性溶液中:



因此在鉴定时,首先要用 pH 试纸检验和调节试液的酸性。若试液为强碱性时,加醋酸 HAc 使呈弱酸性;若试液为强酸性时,应加入醋酸钠 NaAc,使强酸转变为弱酸。

② 试液中必须没有 NH_4^+ 离子。因为钴亚硝酸钠试剂也能与 NH_4^+ 生成类似的黄色沉淀。所以应把含有铵盐的溶液加硝酸后加热、蒸发至干涸后,再加以灼烧,使铵盐分解挥发。钾盐只有在温度超过 1000°C 时,才能挥发,故不致于损失掉 K^+ 离子。在除铵后,将残渣用热水溶解就得到检验 K^+ 离子的试液。除 NH_4^+ 离子的反应是:



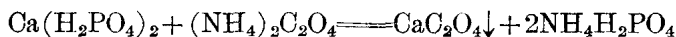
③ 试液中如果含有色离子如 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 等,应在鉴定 K^+ 离子前加入纯碱 Na_2CO_3 溶液,使它们生成碳酸盐沉淀而分离掉。

鉴定步骤: 取除掉了 NH_4^+ 和有色离子后的含钾试液 2~3 滴在离心试管中,用 6NHAc 和 NaAc 溶液调节至蓝色石蕊试纸转红色,然后滴加 2 滴钴亚硝酸钠溶液后,用玻璃棒轻轻摩擦试管内壁,稍等片刻可以观察到有亮黄色沉淀析出。这表示试液中有 K^+ 离子存在。

4. Ca^{++} 离子的鉴定

(1) 焰色反应 用清洁电热丝沾取 CaCl_2 溶液, 在酒精灯的无色火焰上灼烧, 可以观察到有砖红色火焰生成, 这表示有 Ca^{++} 离子存在。

(2) 草酸钙法 在中性或微碱性溶液中, Ca^{++} 离子能与草酸盐生成难溶于水的白色草酸钙沉淀:



Ba^{++} 和 Sr^{++} 离子也能和 C_2O_4^- 离子生成难溶于水的白色沉淀, 但 BaC_2O_4 和 SrC_2O_4 在醋酸溶液中的溶解度较大, 而 CaC_2O_4 则不溶于醋酸, 故可利用这一特性来鉴别 Ca^{++} 离子。

鉴定步骤: 取含 Ca^{++} 离子试液 2 滴于离心试管中, 再加入 4~5 滴 0.5N 的草酸铵溶液。如果试液呈强酸性, 用 6N NH_4OH 中和至微碱性, 然后在水浴上加热, 可看到有白色沉淀生成。再加入 6N 醋酸 3~4 滴, 继续加热至沸, 如果白色沉淀仍不溶解, 就可确证试液中有 Ca^{++} 离子存在。

5. Mg^{++} 离子的鉴定

镁试剂法 镁试剂(对硝基苯偶氮间苯二酚)是鉴定 Mg^{++} 离子存在的特征试剂。它是一种染料, 在酸性溶液中呈黄色, 在碱性溶液中呈红紫色。当它被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 吸附后, 会呈现出鲜艳的天蓝色。但是如果溶液为酸性, 不可能有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 也就无法鉴定。所以应该加入 6N NaOH 使呈碱性。此外在鉴定前尚应注意:

① 试液中不允许有过浓的 NH_4^+ 离子, 因 NH_4^+ 会把溶液中的 OH^- 离子结合掉生成 NH_3 , 从而减少或不生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的沉淀, 也就是干扰了 Mg^{++} 离子的检出, 因此应除去 NH_4^+ 离子。

② 试液中不允许有能生成深色氢氧化物的金属离子, 因

它们将妨碍对镁试剂所显现的天蓝色的观察。对于这些干扰离子可以采用试剂进行络合掩蔽^①。

鉴定步骤：取含 Mg^{++} 离子试液 2~3 滴于离心试管中，加 2 滴饱和 EDTA 二钠盐溶液（络合剂），搅拌后加入 1~2 滴 6N NaOH 溶液，有白色沉淀 $Mg(OH)_2$ 析出。最后，在此悬浮液中加入 1 滴紫色的镁试剂，溶液立即呈现天蓝色，证明试液中有 Mg^{++} 离子存在。

6. Al^{+++} 离子的鉴定

铝试剂法 铝试剂是金黄色素三羧酸的铵盐 $[(NH_4)_3C_{19}H_{11}O_3(COO)_3]$ ，是一种红色染料。 Al^{+++} 离子与铝试剂在醋酸和醋酸盐的弱酸性溶液中反应生成红色化合物，如再加氨水碱化后，可以得到鲜红色的絮状沉淀。

但 Cr^{+++} 、 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Bi^{+++} 、 Ca^{++} 等离子在醋酸溶液中也和铝试剂作用生成红色化合物。如加入氨水， Cu^{++} 离子的内络盐就可以分解；加入 $(NH_4)_2CO_3$ 可使 Ca^{++} 离子生成 $CaCO_3$ 白色沉淀；另外可以预先用过量 NaOH 和双氧水 H_2O_2 使 Fe^{+++} 和 Bi^{+++} 离子生成沉淀分离，而 Cr^{+++} 离子则被氧化成 CrO_4^- 离子，从而排除了干扰。

鉴定步骤：取试液 4 滴于离心试管中，以 6N NaOH 碱化，再过量 3 滴，加 3% H_2O_2 2 滴，加热约 2 分钟，离心分离后，弃去沉淀。溶液以 6N HAc 酸化，加铝试剂 3 滴，搅和后放置数分钟再加入 4N $(NH_4)_2CO_3$ 2 滴，6N 氨水 2 滴，振荡后在水浴中加热，有红色絮状沉淀，表示有 Al^{+++} 离子。

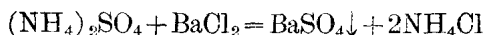
由于铝试剂和 Al^{+++} 离子的反应较慢，所以必须经放置数分钟后才能加氨水碱化。

^① 在分析实验中，加入一种试剂使某干扰离子结合成更稳定的络合物，不经过分离也不会妨碍其他离子鉴定的方法，称为络合掩蔽。

(二) 常见阴离子的鉴定

1. SO_4^{2-} 离子的鉴定

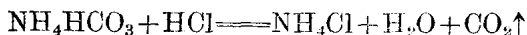
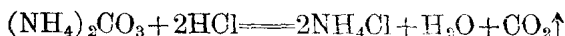
在硫酸盐中, 硫酸钡极难溶于水, 而且在盐酸和硝酸中亦难溶; 其他阴离子如 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 等, 虽与 Ba^{2+} 离子生成的盐也难溶于水, 但它们可溶于盐酸和硝酸中。因此可以在盐酸溶液中用 Ba^{2+} 离子来鉴别 SO_4^{2-} 离子。



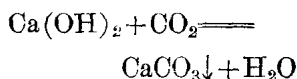
鉴定步骤: 取含 SO_4^{2-} 离子的试液数滴于离心试管中, 加 $2\text{N}\text{HCl}$ 溶液 2 滴和 BaCl_2 溶液数滴, 有白色沉淀生成, 就说明试液中有 SO_4^{2-} 离子存在。

2. CO_3^{2-} 离子(及 HCO_3^- 离子)的鉴定

盐酸和碳酸盐作用能放出二氧化碳:



这是 CO_3^{2-} 离子(及 HCO_3^- 离子)的特征反应, 反应生成的 CO_2 气体可以使澄清的石灰水变浑浊:



有时试液量少, CO_3^{2-} 离子量很少时, 可以用图 6-5 的装置来检验。

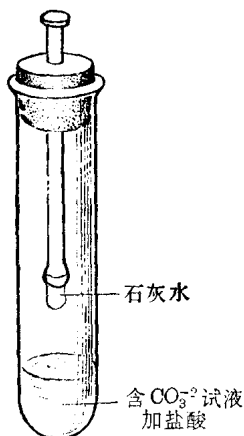


图 6-5 CO_3^{2-} 离子的检验

鉴定步骤: 取含 CO_3^{2-} 离子的试液 5~8 滴于试管中, 加 2N 盐酸数滴后, 迅速将具有玻璃棒(玻璃棒上沾悬 1 滴石灰水)的软木塞塞好(小心, 勿使玻璃棒碰

到试管壁)。可以观察到玻璃棒底端的石灰水变浑浊。这就表示试液中含有 CO_3^{2-} 离子。

3. Cl^- 离子的鉴定

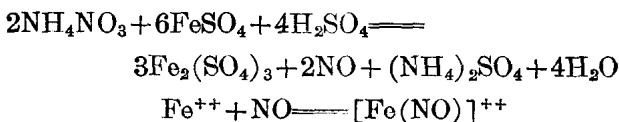
Cl^- 离子能与 Ag^+ 离子生成白色的氯化银 (AgCl) 沉淀, 而且难溶于硝酸, 但能溶于氨水中。 Br^- 离子和 I^- 离子也能与 Ag^+ 离子生成沉淀, 但 AgI 是深黄色的且不溶于氨水, 而 AgBr 是黄色的, 仅微溶于氨水中。利用这一特性可将 Br^- 、 I^- 离子与 Cl^- 离子分开, 然后再加以确证。

鉴定步骤: 取含 Cl^- 离子的试液数滴于离心试管中, 加 HNO_3 酸化, 再加入 AgNO_3 溶液 2~3 滴, 如有沉淀生成, 在水浴中加热^①, 促使沉淀 (AgCl 、 AgBr 、 AgI) 凝聚, 离心分离, 弃去溶液, 沉淀用热水数滴洗涤后, 再加入 AgNO_3 -氨溶液 5 滴, 加热搅拌, 析出 AgBr 及 AgI 沉淀, 分离沉淀后, 在溶液中加入 6N HNO_3 酸化, 如有白色沉淀生成, 就确证有 Cl^- 离子存在。

4. NO_3^- 离子的鉴定

NO_3^- 离子是硝酸的阴离子, 而硝酸具有强氧化性。几乎所有硝酸盐都溶于水。因此鉴定 NO_3^- 离子不是用生成沉淀的方法, 而是利用它在酸性条件下的强氧化性。

在浓硫酸存在的条件下, NO_3^- 离子可以被 Fe^{2+} 离子还原成 NO , 而 NO 和过量的 Fe^{2+} 离子作用可生成亚硝基亚铁离子 ($[\text{Fe}(\text{NO})]^{2+}$) 而呈棕色。反应如下:



① 如果溶液中有 S^{2-} 及 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子存在时, 将生成 Ag_2S 黑色沉淀, 但在 HNO_3 溶液中加热时都能溶解。

在进行上述反应时,应注意:

(1) 使用浓硫酸。因只有浓硫酸才能分解 NO_3^- 离子成 NO 。

(2) 使用 FeSO_4 结晶或饱和溶液,以保证有过量的 Fe^{++} 存在。

(3) 必须在冷溶液中进行反应。因受热会使 $[\text{Fe}(\text{NO})]^{++}$ 离子分解。

鉴定步骤: 取含 NO_3^- 离子的试液 4 滴于离心试管中,加固体硫酸亚铁少许,用玻璃棒搅拌,待全部溶解后,斜持试管,沿管壁慢慢加入浓硫酸 4~5 滴,不要摇动,让硫酸与试液分成上下二层,观察二层液体的接触面上出现棕色环,它表示试液中有 NO_3^- 离子存在。

在本鉴定试验中, Br^- 、 I^- 、 SO_3^- 、 S_2O_3^- 等阴离子有干扰,可预先加入 Ag_2SO_4 将它们沉淀除去。

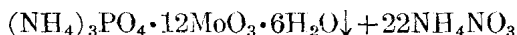
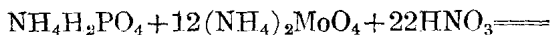
NO_2^- 离子有相同的反应,而且在稀硫酸或醋酸溶液中就能进行,故应预先将 NO_2^- 离子除去。可在稀 HCl 或 H_2SO_4 溶液中加尿素,使之分解。



但在除去 NO_2^- 离子时,会有少量的 NO_2^- 离子氧化成 NO_3^- 离子。此外由于亚硝酸盐容易氧化,当溶液中有相当多量 NO_2^- 离子存在时,几乎经常有 NO_3^- 离子存在。所以在除去 NO_2^- 离子后,再鉴定 NO_3^- 离子时,只有结果十分明显,才可断定 NO_3^- 离子的存在。

5. PO_4^- 离子(及 HPO_4^- 、 H_2PO_4^- 离子)的鉴定

PO_4^- 离子(及 HPO_4^- 、 H_2PO_4^- 离子)在 HNO_3 溶液中能与钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$ 试剂生成特殊的黄色晶状磷钼酸铵沉淀,例如:



此沉淀能溶于过量的磷酸盐中，因此必须加入大量过量的试剂。因沉淀也能溶于碱和氨水中，所以应保证试验溶液呈酸性反应。此外，当溶液中有还原剂存在时，能使 Mo^{+6} 离子还原成“钼蓝”^① 而使溶液呈现深蓝色，因此加入强氧化剂硝酸，

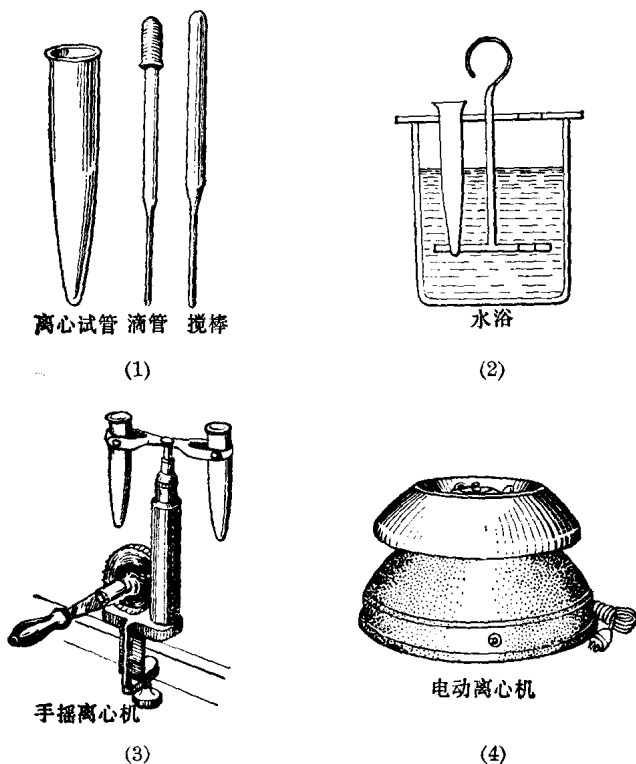


图 6-6 离子鉴定用仪器简图

① “钼蓝”是一种由五价钼和六价钼的钼酸所组成的蓝色化合物，其中 Mo^{+5} 与 Mo^{+6} 的比例可在 2.0~2.5 之间变动。

以防止 Mo^{+6} 离子产生还原反应。

在这些条件下, AsO_4^{3-} 离子也能生成类似的黄色晶形沉淀——砷钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。但是磷钼酸铵在较低温度 ($40 \sim 50^\circ\text{C}$) 下即可沉淀, 而砷钼酸铵则需要将在近沸腾时沉淀。所以可以通过控制温度条件来排除 AsO_4^{3-} 离子的干扰。

鉴定步骤: 取含 PO_4^{3-} 离子的试液 2 滴于离心试管中, 加入 $6N\text{HNO}_3$ 5 滴及钼酸铵溶液 $8 \sim 10$ 滴, 稍微加热 ($40 \sim 50^\circ\text{C}$), 静置片刻, 如有黄色沉淀生成, 表示有 PO_4^{3-} 离子存在。

图 6-6 为离子鉴定中所应用的一些简单仪器。

(三) 离子鉴定在化肥鉴别中的应用

在上述化肥的简易鉴别的基础上, 可以再根据离子的性质用离子鉴定的方法予以确证。具体可参考 297 页上常用化肥的鉴别系统(氨水和磷肥从略)。

三、离子鉴定的一般规律

综上所述, 离子的鉴定是根据各离子能选择地与某些试剂产生某一特征反应, 而这些特征反应都有某种特定的外观效果。例如:

- ① 有色沉淀的生成;
- ② 沉淀的生成与溶解;
- ③ 有显色反应;
- ④ 有气体产生, 而该气体又可由另一特征反应来鉴别。

现将本节介绍的常见离子鉴定的外观效果汇总附于表 6-2。

应该指出, 特征反应的选择性并不那么理想, 往往由于各种因素使某些离子成为该反应中的干扰离子, 例如:

常用化肥的鉴别系统
晶状易溶于水的肥料(氮肥和钾肥)

在烧红的木炭上的现象

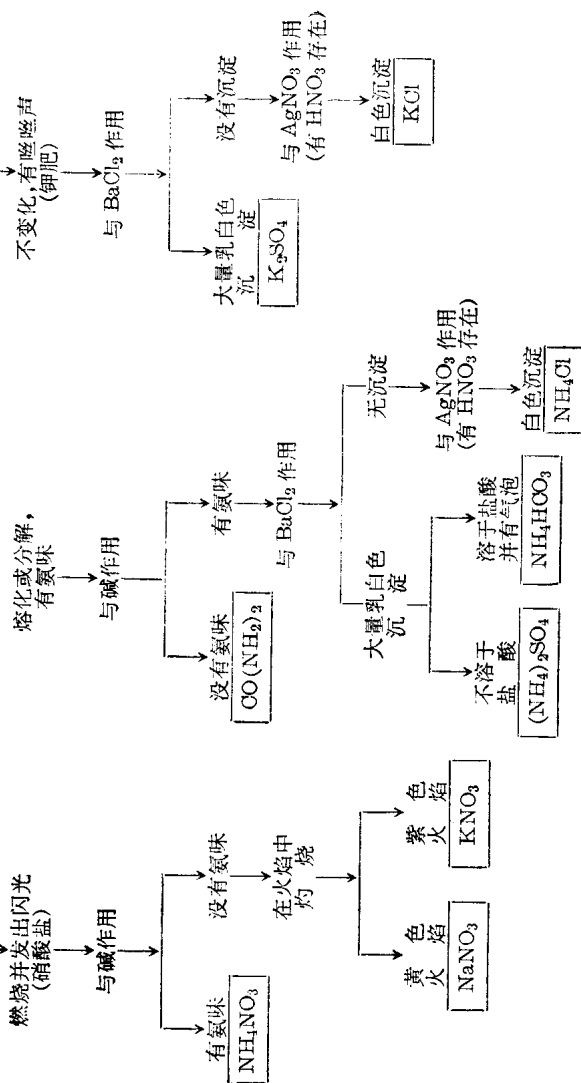


表 6-2 常见离子鉴定的外观效果汇总表

外观效果	待鉴离子	加入试剂	反应特征	干扰离子及其排除法
生成有色沉淀	NH_4^+	奈氏试剂	红棕色沉淀	有色离子 Fe^{+++} 、 Cr^{+++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 存在时,改用气室法(即为挥发分离法)。
	Na^+	醋酸铀酰锌	淡黄色沉淀	
	Ca^{++}	草酸铵	白色沉淀	用 HAc 溶解 Ba^{++} 、 Sr^{++} 离子所生成的草酸盐沉淀。
	K^+	钴亚硝酸钠	亮黄色沉淀	NH_4^+ 离子用挥发分离法;有色离子 Cu^{++} 、 Fe^{+++} 、 Co^{++} 、 Ni^{++} 用 CO_3^{--} 离子沉淀分离。
	Al^{+++}	铝试剂	红色絮状沉淀	Fe^{+++} 、 Bi^{+++} 离子用 OH^- 沉淀分离; Cr^{+++} 氧化转化为 CrO_4^{--} ; Ca^{++} 形成 CaCO_3 沉淀。
	SO_4^{--}	可溶性钡盐 BaCl_2	白色沉淀	在酸性溶液中 CO_3^{--} 、 SO_3^{--} 、 PO_4^{--} 离子不生成钡盐沉淀。
	PO_4^{--}	钼酸铵试剂	黄色晶状沉淀	保持 $40\sim 50^\circ\text{C}$ 下结晶,可防止 AsO_4^{--} 离子的干扰。
沉淀生成与溶解	Cl^-	可溶性银盐 AgNO_3	白色沉淀,不溶于 HNO_3 ,溶于过量氨水中	Br^- 、 I^- 离子可由 Ag^+ 离子在氨溶液中沉淀分离。
显色反应	Mg^{++}	镁试剂	溶液呈天蓝色	NH_4^+ 离子过量时,用挥发分离;有色金属离子用 EDTA 络合掩蔽。
	NO_3^-	硫酸亚铁及浓硫酸	棕色环	Br^- 、 I^- 、 SO_3^{--} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{--}$ 离子用 Ag^+ 离子沉淀分离; NO_2^- 离子用尿素转化成气体挥发分离。
气体逸出	NH_4^+	NaOH 碱化和加热	逸出的气体使石蕊试纸由红变蓝	
	CO_3^{--}	盐酸酸化	逸出的气体使澄清的石灰水变浑浊	

1. 干扰离子可以与试剂反应并产生同样的外观效果。如用钴亚硝酸钠法鉴定 K^+ 离子时, NH_4^+ 离子也可以生成黄色沉淀; CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 离子和 SO_4^{2-} 离子一样, 可以和 Ba^{2+} 离子生成白色难溶于水的沉淀。

2. 干扰离子为有色离子, 会影响鉴定分析中对外观效果的观察。例如 Cu^{2+} 离子(蓝色)、 Fe^{3+} 离子(黄色)、 Ni^{2+} 离子(绿色)等存在时, 就不易观察出钴亚硝酸钠钾黄色沉淀的生成。

3. 干扰离子在反应条件下可以生成深色的沉淀, 妨碍鉴定试验的观察。例如在用奈氏试剂检定 NH_4^+ 离子的碱性环境下, 可以促使 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子生成深色的氢氧化物沉淀, 从而妨碍了对棕色沉淀 NH_2Hg_2OI 的观察。

因此, 为了使离子的鉴定效果能如实地反映出来和观察清楚, 就必须排除干扰离子的影响, 一般可采用下述方法(参见表 6-2):

(1) 创造某些特殊反应条件如加酸、碱或某种试剂, 使干扰离子被结合掉, 或使它不生成沉淀, 或使它的沉淀溶解掉。如在鉴定 SO_4^{2-} 离子时, 加盐酸可防止 $BaCO_3$ 、 $Ba_3(PO_4)_2$ 沉淀, 而只有 $BaSO_4$ 沉淀出来。

(2) 将干扰离子与待鉴定离子分离。可以用不同的分离方法, 如:

① 使干扰离子生成沉淀而进行分离。例如在鉴定 K^+ 离子前, 可以加 Na_2CO_3 使 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等离子生成碳酸盐沉淀, 而与 K^+ 离子分开。

② 使干扰离子转化成气体进行分离。如用加硝酸后加热蒸发灼烧的方法去除 NH_4^+ 离子。

③ 将待鉴定离子转化成气体挥发出来与干扰离子分开，然后加以单独鉴定。如用气室法测定 NH_4^+ 离子。

上述第①种方法属沉淀分离，第②、③种方法属挥发分离。在离子鉴定分析中，分离组分的方法很多，除这里涉及的二种类型外，根据各种离子特点，还有萃取分离、离子交换分离等。如读者需要进行有关分析实验时，可进一步参阅专门的分析化学书籍。

习 题

1. 在进行离子鉴定时，一般可以采用那些方法？如何排除干扰离子？
2. 某生产队买来三种化肥，不慎把包装标志弄模糊，经检定：其中的一种跟硫酸反应时，能生成使石灰水浑浊的气体；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，并写出有关的化学方程式或简化离子方程式。
3. 有一种未知的化肥，其水溶液呈酸性，当加入 NaOH 溶液时，可使试管口的湿润的红色石蕊试纸变蓝；当加入浓硫酸于溶液中，加热，则能使试管口的湿润的蓝色石蕊试纸变红。如果这两种气体相遇就发生白色的烟。试问原来那种化肥可能是什么？并写出各反应的化学方程式。

复 习 题

1. 依次写出下述变化的化学方程式，说明反应发生的条件及生成物的颜色、状态。
$$\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$$
2. 磷灰石对于非酸性土壤不能直接用作肥料，而必须先进行化学加工，试举加工方法及加工目的。

3. 化肥三要素是什么？各自对作物起什么作用？为什么化肥生产大发展之后，仍然要强调农家肥料的积肥造肥工作？
4. 草木灰和窑灰钾肥是否可以和铵态氮肥、人粪尿及普钙、重钙混合使用？
5. 石灰硫磺合剂和波尔多液都是保护性杀菌剂，为什么不可以混合使用？
6. 有四种白色固体：硝酸钠、硫酸铵、磷酸铵和氯化钾，试用化学方法把它们鉴别出来，写出实验方法、现象、结论和有关的化学方程式。

学习指导

一、目的要求

1. 了解肥料的三要素及其对农作物的作用。
2. 了解和掌握主要的氮肥、磷肥、钾肥的品种、性能、使用和保管中应注意的问题及其简易鉴别方法。
3. 了解主要无机农药的性能和作用。
4. 初步掌握离子鉴定的一般规律。

二、内容提要

1. 肥料三要素氮、磷、钾是作物生长不可缺少的养分，是影响农业收获的重要因素。
2. 常用的氮肥有氨水、碳酸氢铵、硫酸铵、硝酸铵和尿素等。铵态氮肥是主要的氮肥品种。常用的磷肥有过磷酸钙、磷矿粉肥、钙镁磷肥等。常用的钾肥为草木灰。
3. 氮肥的性能是与氨和铵盐的性质有关的，而磷肥的性能则是与磷酸及其盐的性质有关的。
4. 化肥的方向是发展液体肥料和高浓度、多组分复合肥料。
5. 无机农药有一定的优越性，应就地取材和因地制宜加以生产和应用。主要有石灰硫磺合剂、波尔多液、磷化铝、磷化锌等品种。
6. 离子的鉴定是根据离子与某些试剂能进行有特定外观效果的特征反应来进行的。在鉴定的实验中，往往有干扰离子妨碍对特征效果的观察，故必须采用各种方法消除干扰。

第七章 元素周期律和原子结构

我们周围的一切物质都是由元素组成的。然而到目前为止，我们只发现了 105 种元素，而由它们组成的单质和化合物却有数百万种。为什么 100 多种元素却能组成数百万种物质呢？现在我们知道，这不仅和各种元素按怎样的种类及原子个数互相结合有关，而且与元素原子间结合的顺序、结合作用的性质和空间构型有关。所有这些，都属于物质结构的内容。了解物质的内部结构，搞清物质的性质和结构之间的关系有十分重要的意义，它不仅能使我们从物质的内部去认识物质的性质，而且使我们有可能人工合成具有预定结构的预定性质的物质。

本章和第八章将在已有元素化合物性质的基础上介绍物质结构的入门知识，和物质某些性质的变化规律性。而为要认识物质的结构，首先就要对构成物质的“材料”——元素的性质加以进一步的归纳讨论。

第一节 元素周期律和元素周期表

一、元素周期律

通过前面的学习，我们开始积累了不少元素的化学知识，同时，也产生了一些问题。例如，我们知道了钠(Na)、钙(Ca)、镁(Mg)、铝(Al)都是金属元素，它们和氧、氮、硫等非金属元素在性质上差别很大，金属往往显示出正的化合价，而非金属

却往往显示出负的化合价；金属氧化物相应的水化物常常表现碱性，如 NaOH 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等，而非金属氧化物相应的水化物却常常表现出酸的性质，如 HNO_3 、 H_2SO_4 。这是问题的一方面。可是，问题还有另外一方面，这就是类同中也包含着差异，而差异中也存在着联系。例如，钠、钙、镁、铝都是金属，但它们的金属活动性并不一样。在金属活动性顺序表中，它们的排列次序是 $\text{Na} > \text{Ca} > \text{Mg} > \text{Al}$ ，这就是类同中的差异。另外，它们相应的氢氧化物虽然都能表现出碱的性质，但它们碱性的强弱也不一样。 NaOH 是一种典型的强碱，可是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 不仅表现出碱性，而且还能表现出酸的性质。它能象盐酸、硫酸一样和氢氧化钠反应，生成盐和水。这样看来，金属元素和非金属元素之间也有着某种内在的联系。

在生产实践和科学实验的过程中，人们发现元素之间的联系并不只是偶然地出现，这就向我们提出了这样一个问题：既然元素之间是有内在联系的，那么这种联系的纽带究竟是什么？经过劳动人民长期的实践，分析、归纳、解决这个问题的条件逐渐成熟了。一八九六年在劳动人民长期实践的基础上，门捷列夫不自觉地运用量变转化为质变的规律，认真研究了原子量与元素性质变化之间的关系，发现元素性质随着原子量的增加而呈现出周期性的变化。以后，随着科学的发展，人们认识到原子量还不是最能反映本质的一个量，而核电荷数比原子量更能揭露事情的本质，于是将上述规律表达为：元素的性质随着核电荷数的增加而呈现周期性的变化，这个规律就叫做元素周期律。

例如，我们将锂、铍、硼、……直到氩这十六种元素按核电荷数增加的次序排出来，并且将它们的一些主要性质列成如表 7-1。

表 7-1 元素性质随核电荷数的变化情况

核电荷数	元素名称	元素符号	最高正价	氧化物及相应的水化物		氢氧化物的酸碱性	氢化物(气态)	负价	性质变化规律
3	锂	Li	+1	Li ₂ O	LiOH	↑碱性增强	—	—	↑金属性增强
4	铍	Be	+2	BeO	Be(OH) ₂		—	—	
5	硼	B	+3	B ₂ O ₃	H ₃ BO ₃	↑酸性逐渐增强	—	—	↑非金属性增强
6	碳	C	+4	CO ₂	H ₂ CO ₃		CH ₄	-4	
7	氮	N	+5	N ₂ O ₅	HNO ₃		NH ₃	-3	
8	氧	O	—				H ₂ O	-2	
9	氟	F	-1				HF	-1	
10	氖	Ne	0				0		
11	钠	Na	+1	Na ₂ O	NaOH	↑碱性逐渐增强	—	—	↑金属性增强
12	镁	Mg	+2	MgO	Mg(OH) ₂		—	—	
13	铝	Al	+3	Al ₂ O ₃	Al(OH) ₃		—	—	
14	硅	Si	+4	SiO ₂	H ₂ SiO ₃	↑酸性逐渐增强	SiH ₄	-4	↑非金属性增强
15	磷	P	+5	P ₂ O ₅	H ₃ PO ₄		PH ₃	-3	
16	硫	S	+6	SO ₃	H ₂ SO ₄		H ₂ S	-2	
17	氯	Cl	+7	Cl ₂ O ₇	HClO ₄		HCl	-1	
18	氩	Ar	0					0	

由上表可见,随着核电荷数的增加,元素的性质并不是一直地变化下去,而是经过一定数目的元素之后,在不断发展的基础上,后面的元素又重复出现了前面元素的类似性质,就象过了星期日之后,又重复出现了星期一、二……六、日一样,这就是周期性的含义。

例如,元素的化合价从锂到氮,正价数依次增加,从+1、+2……一直到+5,而元素在气态氢化物中的负化合价数,从碳开始,绝对值依次递减,即从-4、-3到-2、-1,最后出现惰性元素氦的0价。此后,核电荷数仍在增加,但元素化合价的变化不再继续下去,而是重新开始了一个相似的循环。即元素的正化合价从钠到氯由+1、+2……依次递增,就象从锂到氮一样,而在气态氢化物中的负化合价从硅开始,绝对值依次下降,最后又出现了惰性元素氩的0价,就象从碳到氮的变化一样。又如氧化物相应的水化物的酸碱性变化也表现出类似的周期性。从锂开始,由氢氧化锂的碱性,经过氢氧化铍这种两性氢氧化物进入酸性,而且此后酸性随核电荷数的增加而逐渐增强^①。然而从钠开始,核电荷数虽仍在增加,但这种变化不再一直线的继续下去,而是重新开始了一个相似的循环。即从氢氧化钠的强碱性,经过氢氧化铝的两性而进入酸性,而且从硅到氯,氧化物的水化物的酸性逐渐增强。

元素周期律的发现深刻地揭示了元素之间本来就存在着内在联系,这就是随着元素的核电荷数这个量的变化,必然引起元素性质的周期性变化。所以,元素周期律不仅批判了元素彼此之间毫无联系的形而上学观点,而且雄辩地表明了物质由量变到质变乃是自然界普遍遵循的客观规律。

^① 氟还没有发现氧化物相应的水化物,因此它还不存在可以与HNO₃等比较的类似的酸。

元素周期律使我们最终摆脱了在形而上学观点的支配下,孤立地认识元素性质的盲目性。从此,我们不再只是一个一个地去认识元素,而且还努力地从元素性质的变化规律中,从一元素与其他元素的相互联系上去把握元素的主要性质。同时,由于元素是组成各种物质的基础,所以,掌握元素性质及其变化规律还能帮助我们认识各种物质的性质。因此,元素周期律无论在生产上或者在理论研究上都有极为重要的作用。

为了更加方便地使用元素周期律这个重要的规律,更加直观地将元素的性质加以联系比较,人们在发现元素周期律的同时,就制成了化学元素周期表。这是人们从事化学工作经常使用的一个重要工具。

二、怎样看元素周期表

根据元素原子核电荷数由小到大的次序,将已经发现的一百多种元素依次排列起来。这样,每种元素就有了自己相应的号数,这个号数就叫做元素的原子序数^①。显然,原子序数等于原子的核电荷数,也等于质子数或核外电子数。然后,根据元素的性质按周期性变化的规律,每当元素性质重复出现时,就把它折过来重迭着排列,使性质相似的各元素处在同一个竖行里。这样,就构成了化学元素周期表。所以,元素周期表是元素周期律的具体表现形式。然而,由于将一个长列改变成了一张表,每个元素就不但与其左右元素,而且与其上下

① 历史上,由于先找到了原子量与元素性质的关系,因此,根据原子量由小到大的排列顺序,已经排出了各元素的原子序数,以后才进一步明确,原子序数的真正含义是原子的核电荷数,而不是原子量由小到大的顺序编号。

元素之间也建立了联系，使元素在性质上的联系和区别就表现得更为直观，更为清楚，所以我们平时在运用元素周期律时，总离不开元素周期表。

(一) 化学元素周期表

元素周期表有多种形式，目前最常用的元素周期表是长式元素周期表，即象表 7-2 那样的表。为要弄懂和运用它，就需要对它有一个概括的了解。

1. 短周期和长周期：元素周期表从上到下共有七个横排，每一横排叫做一个周期。一般以阿拉伯数字 1、2、3……7 标出。第一、第二、第三周期分别由二种、八种、八种元素组成，由于每个周期所包含的元素数目较少，就叫做短周期。第 4、5、6、7 周期则是长周期。第 4、第 5 周期各有十八种元素，第 6 周期有三十二种元素，第 7 周期到现在只发现了十九种元素，按周期律推测，第 7 周期应和第 6 周期相仿，排满后也要有三十二种元素。目前第 7 周期尚未排满，所以它又叫做不完全周期。这也说明，不久以前发现的第 105 号元素还不是元素名单的终结，新元素还会继续被发现，周期表也会不断地被充实。

此外，在表下还有二个横排，第一横排是第六周期中第三个元素镧(57 号)到镱(71 号)共十五种元素，它们的性质很相似，但若将他们放在周期表中一个位置里，又破坏了周期表一个位置排一种元素的规则，若排十五格，就会使周期表拉得很长。因此把这十五种元素在表下另辟一个横排，叫镧系元素。同样，第七周期中第三个元素锕(89 号)开始，到铪(103 号)也有十五种元素，性质也十分相似，放在表下第二个横排，叫锕系元素。

2. 主族和副族：周期表从左到右共分十八个纵行，除中

间第八、九、十这三个纵行算一族叫第 VIII 族外^①，其他十五个纵行的每一个纵行叫一个族。当纵行里既有短周期的元素又有长周期元素时，就叫主族，长表中左边两个族和右边五个族都是主族，分别标以 I_A 、 II_A ……直至 VII_A 。根据从周期律到周期表的转变原则，显然，同一族元素的性质是相似的。在周期表中间，那些只有长周期元素组成的族叫副族，自左至右用 III_B 、 IV_B …… VII_B 以及 I_B 、 II_B 来表示。长表最右边一个族里都是惰性气体元素，在通常条件下，一般不起化学变化，化合价为 0，所以这一族叫零族，用“0”标出。所以总起来看，周期表一共包括十六个族。

七个主族，习惯上又各有一个名称，象 I_A 叫碱金属， II_A 叫碱土金属， III_A 叫土族， IV_A 叫碳族， V_A 叫氮族， VI_A 叫氧族， VII_A 叫卤族。长表中所有副族元素（包括第 VIII 族元素）广义地统称为过渡元素。

长式周期表只是元素周期律的一种表现形式，但不是唯一的形式。为着使用的方便，人们还将化学元素周期表表达成别的样子，例如物理书常用三角形的，以前中学课本里常用短式周期表等等，只是因为长式周期表既能较确切地反映元素性质和原子结构的关系，又具有使用方便的突出优点，才获得了较为广泛的应用。但这种情况肯定也不是固定不变的。随着科学的发展，人们对元素周期律的内容及本质的认识将越来越深刻，周期律的应用也将越来越广泛，周期表的形式也就会发生相应的变化。

① VIII 是罗马字，意义是“8”，其他数字的相应关系如下：

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

罗马字母下面的 A 表示主族元素，B 表示副族元素。

(二) 周期表中元素性质变化的规律性

元素周期律在元素周期表中怎样更加直观地、清楚地表现出来呢？为了运用周期律能动地改造客观世界就必须对此有比较确切的了解。

1. 同一周期元素性质的递变规律：元素性质的总的变化是随核电荷数的增加呈现出明显的周期性。那么，在每一个周期中，元素性质的变化规律又怎样呢？

我们以第三周期为例。表 7-3 列出了第三周期元素性质的变化情况。

表 7-3 第三周期元素性质变化的情况

族数	元素的化合价	元素符号	元素的性质递变	元素的氢氧化物及其性质递变	元素气态氢化物及其水溶液性质递变
I _A	+1	Na	很活泼金属	NaOH 强碱	
II _A	+2	Mg	活泼金属	Mg(OH) ₂ 中强碱	
III _A	+3	Al	两性元素	Al(OH) ₃ 两性的氢氧化物	
IV _A	+4 -4	Si	不活泼非金属	H ₂ SiO ₃ 弱酸	SiH ₄ 水溶液呈中性
V _A	+5 -3	P	非金属元素	H ₃ PO ₄ 较强酸	PH ₃ 水溶液呈中性
VI _A	+6 -2	S	活泼非金属	H ₂ SO ₄ 强酸	H ₂ S 水溶液弱酸性
VII _A	+7 -1	Cl	很活泼的非金属	HClO ₄ 很强酸	HCl 水溶液呈强酸性

* SiH₄ 在水中能缓缓水解，不能存在于碱性溶液中。

** PH₃ 在水中的溶解度很小，不与水作用。

由表可见：同一周期的元素从左到右，元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强；元素的氢氧化物(包括碱及含氧酸)的碱性逐渐减弱，酸性逐渐增强；非金属元素的气态氢化物的水溶液，酸性逐渐增强。

2. 同一主族元素性质的递变规律：我们必须学会全面地看问题，在研究同族元素性质的变化规律时，不仅要注意它们性质上有相似性的一面，而且要注意它们性质上有差异性的一面，将使我们更为深刻地理解元素周期律。

我们以碱土金属及氧族为例。表 7-4 列出了第 II_A、VI_A 族元素性质的变化情况。

表 7-4 中，同一主族的元素，自上而下，元素的金属性逐

表 7-4 第 II_A、VI_A 族元素性质变化情况

第 II _A 族元素性质变化情况	元素符号及性质变化	元素的氢氧化物及其性质递变	第 VI _A 族元素性质变化情况	元素符号及其性质递变	元素氢氧化物及其性质递变	元素气态氢化物及其水溶液性质递变
	Be 两性元素	Be(OH) ₂ 两性氢氧化物		O 典型非金属元素		H ₂ O 中性
	Mg 金属元素	Mg(OH) ₂ 中强碱		S 较活泼非金属	H ₂ SO ₄ 强酸	H ₂ S 弱酸
	Ca 活泼金属	Ca(OH) ₂ 强碱(溶解度小)		Se 不活泼非金属	H ₂ SeO ₄ 强酸(比 H ₂ SO ₄ 弱)	H ₂ Se 弱酸(比 H ₂ S 强)
	Sr 活泼金属	Sr(OH) ₂ 强碱(溶解度小)		Te 具有金属性的非金属	H ₆ TeO ₆ 弱酸	H ₂ Te 弱酸(比 H ₂ Se 强)
	Ba 很活泼金属	Ba(OH) ₂ 强碱(溶解度较大)		Po* (放射性元素)		

渐增强,非金属性逐渐减弱;元素氢氧化物的碱性逐渐增强,酸性逐渐减弱。在同一主族中,自上而下,非金属元素的气态氢化物的水溶液,酸性逐渐增强。

由此可见,将周期律改变成周期表的形式,不仅直观地体现了元素性质的周期性变化,而且由于能够清楚地将相似的元素,即同一族元素的性质也加以比较,所以,它能够更直观地反映出这样一个事实:元素性质周期性的出现并不是简单的重复,而是一种螺旋式的上升运动。

3. 元素化合价的规律. 一般地讲,主族元素的最高正价数等于元素在周期表中的族数;第四—七主族的元素还有负化合价,其数值等于8减族数,惰性气体元素的化合价为0。知道了元素的化合价,我们就可以写出它们最高正价氧化物及其水化物以及氢化物的分子式。表7-5列出了周期表各主族元素的化合价及其分子式的通式。

应当指出,表7-5仅仅列出了各主族元素的某些化合物(最高正价氧化物、最高正价氢氧化物和气态氢化物)的分子式通式,而且只是一般规律性的总结。至于个别元素的某种化合物的分子式,仍然决定于它的实际组成,而不决定于化合价,也不能硬套表中的通式。例如第二周期的氧(O)和氟(F),至今还没有+6和+7价的化合物。另外,第VIII族里除钌(Ru)、铑(Rh)二元素外,都还未制得+8价的化合物。副族元素一般都有可以变化的化合价,其情况就较复杂,这些我们将在下册有关章节中介绍。

4. 元素周期表的分区情况: 根据元素性质,加以整理归纳,人们发现,具有类似用途的元素常常落在周期表的同一个区域。因此,为着日常使用的方便,人们还把周期表分成若干区域,分别给以一定的名称,如表7-6所示。

表 7-5 化合价与分子式通式

族	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A
最高正化合价数	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
最低负价数				-4	-3	-2	-1
最高正价氧化物分子式通式	R ₂ O	RO	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇
最高正价氧化物(包括碱和含氧酸)分子式通式	ROH	R(OH) ₂ 或 H ₂ RO ₂ (某酸)	R(OH) ₃ 或 H ₃ RO ₃ (某酸) ↓ -H ₂ O HRO ₂ (偏某酸)	R(OH) ₄ 或 H ₄ RO ₄ ↓ -H ₂ O H ₂ RO ₃ (某酸)	R(OH) ₅ 或 H ₅ RO ₅ ↓ -H ₂ O H ₃ RO ₄ (某酸) ↓ -H ₂ O HRO ₃ (偏某酸)	R(OH) ₆ 或 H ₆ RO ₆ ↓ -2H ₂ O H ₂ RO ₄ (某酸)	R(OH) ₇ 或 H ₇ RO ₇ ↓ -3H ₂ O HRO ₄ (高某酸)
气态氢化物(包括氢酸)的分子式通式				RH ₄	RH ₃	H ₂ R	HR

这种分区表明元素的性质与元素在周期表中的位置有一定的对应关系。因此，知道了元素在周期表中的位置，我们就可以根据周期表中元素性质的变化规律性，从该元素与它上、下、左、右元素的联系中去推测它的一般化学性质。例如元素硫(S)，它位于周期表中第二周期的偏右边，第六主族的偏上面，它的左边是元素磷(P)，右边是元素氯(Cl)，这两种元素都是非金属元素。根据周期表中同一周期元素性质的变化规律，可以推断硫也是一种非金属，而其非金属性比磷强，比氯弱。根据其上、下面元素的性质，又可知道硫的非金属性比氧的非金属性弱一些。把两者综合起来，就大体可以推测，硫也是一种比较典型的非金属元素。

再结合元素化合价的变化规律，对于硫的化学性质，我们就能够作出以下估计：硫的最高正化合价为+6（因为它在第六主族 VI_A），其最高正价氧化物的分子式为 SO₃。其相应的水化物的分子式是 H₂SO₄，它应当是一种比 H₃PO₄ 还强的酸（因为 P、S 在同一周期，而 P 在 S 的左边）。另外，由于硫的非金属性比较显著，因此硫还有比较稳定的气态氢化物，其分子式应当是 H₂S，它的水溶液呈酸性，但其酸性比盐酸(HCl)要弱。

毛主席教导我们：“实践是真理的标准”。实践表明硫的化学性质与上述推断基本一致，这也进一步证实了元素周期律的正确性。对于初学化学的人，这种做法无疑带来了极大的便利，因为我们可以很方便地从周期表中找到我们还不熟悉的某一元素的位置，从而了解它的主要化学性质。但是，必须先要熟悉一些元素的性质，否则是无从推断的。还应指出，对于一些比较特殊的化合物，情况就比较复杂，必须进行具体的分析，例如过氧化物、焦某酸、过某酸等，不能机械地搬用。

所以要确切了解元素的性质,仍应坚持实践第一的观点,坚持以实践为根据而不是以推断为根据。

此外,元素周期律和元素周期表对工农业生产上探索新物质、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,可能制出新品种农药。又如半导体材料锗(Ge)和硅(Si)也在周期表的一定区域,这就为我们进一步去寻找半导体的新材料提供了线索。

三、元素周期律源于实践,来自群众

元素周期律的发现,不仅对化学、甚至对整个自然科学的发展,具有重大意义。对于它的发现和发展有着完全相反的两重评价,一种是宣扬“天才创造科学”、“头脑制造法则”,搞反动的唯心论,为剥削阶级服务;另一种则坚持唯物论的反映论,坚持用历史的本来面目来估价它。这是一场斗争。那么究竟应当怎样看待元素周期律的发现和发展呢?

(一) 周期律发现的历史必然性

“人民,只有人民,才是创造世界历史的动力。”科学的历史,同样是千千万万劳动人民写成的,而决不是少数几个“天才”、“英雄”创造的。周期律的发现也不例外。

十九世纪后半叶,采矿、冶金、化学等工业已有相当发展,自然界里天然存在的九十多种元素中,已发现了六十多种,即大部分的、主要的化学元素的物理性质及化学性质的资料已经积累起来了,这就为周期律的发现,提供了客观可能,也提出了日益迫切的要求。另外,人类对元素的认识也是逐步深入的。到十九世纪初,人们不仅已经进行了寻求元素间统一联系的许多次尝试,而且先后提出了象“三素组”、“八音律”等

表达这一相关现象的设想。从前人所已经积累的科学知识的程度来看，元素周期律的发现也日趋成熟。因此，几乎与门捷列夫在一八九六年发现周期律的同时，也有人提出了跟他十分相似的看法。正如恩格斯所说的：“恰巧某个伟大人物在一定时间出现于某一国家，这一情况完全是种偶然性。但是，如果我们把这个人除掉，那时就会需要有另外一个人来代替他，并且这个替代者是会出现的，——也许是较好些或较差些，但经过一些时间总是会出现的。”因此，周期律的发现首先是历史的趋势，是生产发展到一定阶段上的必然产物。

（二）周期律的发现决不是“天才”头脑中的“灵感”

从自然科学的发展史来说，杰出的科学成就都有其历史的必然性。科学发现由谁来实现，那是偶然的。可是，对于这一科学成就的发现者本人来说，那就决不是靠头脑中的“灵感”或幸运的机遇。门捷列夫在当时这样的历史条件下，善于吸取前人和群众的实践经验与教训，经过长期艰苦的科学实验，不自觉地运用了正确的思想方法，对大量的资料加以分析、类比和联想、归纳，才揭露出元素之间的内在联系，而决不是象资产阶级宣传的那样，是他随便摆弄纸牌而成功的。这也就是在一定的历史条件下的个人作用。至于把门捷列夫和别的什么科学家吹捧为“天才”，那是荒谬的，别有用心的。事实上，门捷列夫在发现元素周期律之后的三十几年中，由于受资产阶级世界观的支配，看不到事物发展的必然性，甚至在电子发现之后，仍然十分顽固地否认原子的可分性，而且一直到死都没有改变这种完全错误的认识。这在当时，就已经受到了一些化学工作者的批评。恩格斯对门捷列夫（也译作门得列耶夫）发现周期律曾给予这样的评价：“门得列耶夫不自觉地应用黑格尔的量转化为质的规律，完成了科学上的一个勋

业”，因此，我们必须在千千万万人民群众实践活动的基础上，正确地评价个人的作用。

(三) 元素周期律是在不断发展的

伟大领袖毛主席教导我们：“一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。”元素周期律也是这样。它从发现到现在已经经历了多次重大考验，其内容无论在广度还是在深度上都有了很大的发展。当年发现元素周期律时还只是根据六十三种元素的原子量和性质，而现在已经发现了一百零五种元素，并且正在进行人工合成新元素的试验，有人还预言了这些尚未发现的元素的性质变化规律。对元素周期律的阐述，也早已从原子量的肤浅认识，发展到了现在这样的概念，即：元素性质随原子核电荷数的递增而呈现周期性的变化，而周期律是原子内部结构周期性变化的外部反映。同时，在元素周期律以及其他实验事实的基础上发展起来的近代原子结构理论，反过来又深化了对元素周期律的认识，赋予周期律以更大的活力。然而矛盾是层出不穷的，科学的发展是永远不会完结的。近年来数十种惰性元素化合物的制得，以及一些副族元素及其化合物性质递变的特殊性等等，都说明我们对元素周期律的认识并没有到顶。人们对于原子结构及元素周期律的认识，正随着实践的发展而不断深化，不断走向更高级的程度。

习 题

1. 什么叫元素周期律？试用元素的金属性、非金属性和氧化物相应的水化物的酸、碱性来说明。
2. 什么叫周期？什么叫长周期、短周期和不完全周期？周期表一共分成几个周期？每一周期中各包括几个元素？

3. 什么叫主族? 什么叫副族? 周期表中有几个主族? 几个副族?
4. 在下列每一对元素中, 哪一种元素表现出更强的金属性或非金属性?
钾与钠, 硼与铝, 磷与氯, 氧与硫。
5. 根据 Cl 和 Si 在周期表中的位置, 推知它们的最高正价和负价是多少? 它们氧化物相应的水化物是酸还是碱?
6. 什么叫核电荷数? 原子量和核电荷数有什么区别? 从化学元素周期表中氩(Ar)与钾(K); 钴(Co)与镍(Ni); 碲(Te)与碘(I)的位置来说明为什么核电荷数比原子量更能揭露元素周期律的本质?
提示: 如果按照原子量由小到大的次序排列, 元素性质的变化规律将会怎样?

第二节 原子结构

元素周期律发现以后, 获得了日益广泛的应用。同时, 问题也愈来愈突出, 即元素周期律的本质是什么? 为什么随着核电荷数的递增, 元素性质会呈现周期性的变化呢? 这种周期性的变化为什么又不是简单的重复, 而是螺旋式的上升呢?

正当化学理论急待发展的时候, 门捷列夫等人跳出来, 大谈周期律的神秘性, 他们宣称: “元素周期律只能运用, 而它的秘密是不可认识的。”辩证唯物主义反对这种观点, 认为物质及其变化是无限的, 人类的认识也是无止境的。元素周期律既然是客观规律, 那它一定是由当时尚未认识的、更加深刻的原因所决定的, 而且这种原因也一定是能够被认识的。辩证唯物主义还认为, 元素性质并不是偶然的表現, 而是原子内部各种矛盾运动在一定外界条件下的必然反映。因此, 元素性质及其变化规律的本质原因只有从原子的内部构造上才能找到。

这个问题的探索过程不但颇为曲折, 而且富有启发性。这

里只结合有关内容，适当地介绍一些人们探索原子内部结构的重要指导思想，以帮助理解有关结论，破除物质结构神秘难懂的观点。

一、核外电子运动的特殊性

(一)为什么要着重研究核外电子的运动规律？

首先，人们注意到这样一个事实：在化学反应中，原子核虽然也在不停地运动，但它的组成却并不发生变化。例如，钠在氯气中燃烧，发光、发热，最后生成了白色的固体氯化钠。将所得到的氯化钠熔融，试验出它有导电性，证明反应产物中存在着能够导电的钠离子和氯离子。进一步比较钠原子和钠离子的结构，可以知道，激烈的化学反应使钠原子失去了一个核外的电子，而核电荷并没有发生什么变化。按元素周期律，核电荷数决定着元素的性质及其变化规律，可是在真正发生化学变化的时候，核电荷数本身却并不变化。这个事实告诉我们，核电荷数虽然决定着元素的性质及其变化规律，但它的这种决定性影响，却是通过核外电子的运动才表现出来的。因此，要弄清元素周期律的本质，就必须了解原子核外电子的运动状况，寻找核电荷数与核外电子运动状况之间的本质联系。

我们已经知道，整个原子是电中性的，所以原子的核电荷数等于核外电子数。例如钠原子的核电荷数为 11，它的核外就有十一个电子。但是钠在化学反应中通常显 +1 价（例如 NaCl），也就是说，钠原子通常只是失去一个电子，而并不是两个电子，更不是全部核外电子。这就进一步启示我们，钠原子核外虽然有十一个电子，但这十一个电子的运动状况决不可能是一样的，其中只有一个电子处在一种比较特别的状态。所以它容易发生变化，参与化学反应。这一事实意味着：核外

电子并不是无规则的堆积,而一定有着严密的排列。同样,核电荷数为12的镁,其核外有十二个电子,但镁的化合价通常是+2(例如 MgCl_2),这就表示,镁通常失去两个电子,而不是一个或三个,更不是全部核外电子。和钠一样,镁原子核外十二个电子中有两个电子的运动状态一定比较特别,而这两个电子所处的情况又比较相近。如果我们把钠与镁的这两种情况联系起来,就不难获得一个极为重要的结论,即核电荷数不只是简单地决定着核外电子的个数,更为重要的是,核电荷数在决定核外电子个数的同时,也决定着核外电子的排布。

那么,随着核电荷数的增加,核外电子究竟又是依照怎样的规律排布呢?不科学地回答这个问题,我们就不能正确地回答周期律为什么是这样,而不是那样的问题(例如,为什么每个周期的元素数目是2、8、8、18、18、32……而不是别的数字?为什么元素氢氧化物的性质按这样的规律,碱性由强到弱到酸性增强,而不是从强酸性开始一个新的周期呢?……等等)。更为重要的是,正确地回答了这个问题,我们就有可能运用科学的物质结构知识,更有依据地去进行工农业生产和科学研究。

问题的深入要求我们了解核外电子的运动规律。尽管这对于初学化学不久的人来讲是会比较困难的,但是我们必须下定决心,“走进”这个我们从未去过的“世界”,看看那些极其微小的电子究竟是怎样运动的。

(二)核外电子的运动有什么特性?

我们知道,原子极为微小,而电子就更微小了。如果可能把某个原子放大一百亿倍的话,它将成为一个直径为1米的大球,如果把一枚钉头放大这样的倍数它就会变成地球这样大。看一看这个想象中的直径等于1米的原子球,实在是惊人的。第一眼我们简直什么也没有看见,只有用极高倍的

放大镜来帮忙,才能在中心看到一个很难察觉的粒子,这就是原子核,还需用更高倍的放大镜才能在这个球体的某个区域找到一些非常渺小的粒子,这就是以巨大速度绕核运转的电子。类似这种描述可以帮助我们形象地想象微观世界的成员是多么微小,但这种人为地放大,本质上却是错误的。因为,微观粒子不只是小,而且有着我们常见的宏观物体(例如一颗炮弹、一只小钉或一粒灰尘等等,它们与微观粒子相比都是宏观物体)不大表现出来的特殊的性质。因此,将微观粒子放大成宏观物体一样的东西,就抹杀了微观粒子的运动特性。那么,微观粒子运动时具有什么特性呢?

在日常生活中,我们对于波动(例如电磁波和声波等的运动)与粒子的运动(例如炮弹的运动、飞机的运动和汽车的运动等等)有着明确的概念,这两种运动的区别是清清楚楚的。我们不知道炮弹的运动和电磁波的运动之间有什么相似之处,或者认为,即使有,也并不重要,因为它对我们确实无关紧要,并不妨碍我们准确地计算炮弹的运动轨道,计算它在轨道上某一点时的运动速度。但是微观粒子就不同。例如核外电子,它既表现出粒子的运动特性,例如在阴极射线管中电子流能象炮弹一样地打击小轮子使它旋转,或者打得对阴极上的荧光屏发光;又表现出波动的性质,例如电子在通过一个极微的小孔时,可以象光线一样发散为一圈一圈的环纹(图 7-1 表示了这种实验的装置及电子衍射的图象)。微观粒子的运动同时兼有粒子和波这样两种运动的特性,这是微观粒子运动的一个基本特征。

此外,核外电子绕核运动时所具有的能量也并不是任意的,它不象地球绕太阳运动那样,不断地释放能量。当电子在原子核外一个确定的稳定状态上运动时,它并不释放能量,只

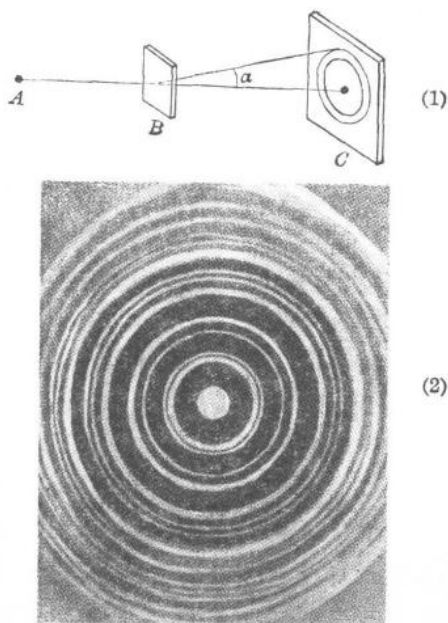


图 7-1 (1) 电子衍射的装置示意图; (2) CaI 的电子衍射图象

有当电子由于外界的作用，从一种运动状态跳到另一种运动状态时，才吸收或释放出一个确定的能量，它等于这两种运动状态的能量差。电子运动能量的这种不连续性叫做量子化特性。任何一个物理量的变化，如果是不连续的，而是以某一最小单位作跳跃式的增减，我们就说这一物理量是量子化的。量子化是微观粒子运动的另一个基本特征。

正因为微观粒子的运动形式有自己的特征，因此就不能用研究宏观物体运动规律的牛顿力学去描写和总结微观粒子的运动规律。例如，核外电子运动时，并不象炮弹或卫星那样只在一个确定的轨道上运动；而是有时在这里出现，有时在那里出现，在瞬刻之间，同一个电子可以出现在不同的位置，但

我们无法同时准确地说出电子在某一时刻的位置和它在该位置时的速度。然而，这决不意味着核外电子的运动规律就不可认识了。随着事物性质的变化，我们认识事物的方法也必须随之而变化。我们必须在牛顿力学之外，去寻找新的适用于微观粒子运动的研究方法。随着认识的深入，人们发现，尽管核外电子的运动看起来有点“乱”，但它在核外空间任何一个确定的微小体积内出现的机会（也称为几率）却是不随时间而改变的。当我们对一个电子的许多次行为或许多电子的行为作总的考察时，核外电子的运动就表现出明显的规律性。这种通过对大量考察对象或同一考察对象的大量行为作总的处理的方法称为统计方法，从中得出的规律称为统计规律。核外电子的运动具有统计的规律性。因此，我们可以用统计的方法去认识核外电子的运动规律。

（三）电子云

电子如此微小，运动如此迅速，那么我们又是怎样去对它的行为进行统计呢？

辩证唯物主义认为，现象与本质是有联系的。要认识事物的本质，就要抓住反映本质的现象，而通过这类现象的分析，我们就可以认识事物的本质。

我们虽然不能象看宏观物体那样，看到个别电子的运动轨迹。但是只要我们抓住了能够反映核外电子运动状况的现象，我们就可以从这些现象的规律性中科学地推出看不见的核外电子的运动规律性。

例如，原子的发光是与原子核外电子运动状态的变化有关的。所以光线的强弱及分布情况（通过光线的波长或频率得到反映）就与核外电子运动状态之间的能量差别有关，也即是与电子运动状态的差别有关。因此，深入地研究各种元素

的原子光谱，就可以推断核外电子的运动规律。人们认识这一点之后，还用生产发展所提供的种种手段，例如强磁场等等，使反映本质的现象更加明显。在原子结构理论形成和发展的过程中，各种原子光谱的研究曾起过很重要的作用。

此外，还有许多其他方法。例如使原子核外电子激发，各个电子所需要的外加能量大小不同，通过对这些数据的分析也能帮助我们认识核外电子的运动规律。当然，无论是那一种实验方法所反映出来的现象，都是许多电子或一个电子的大量行为的总的结果。例如氢原子核外有一个电子，但它每一秒钟就能在各种可能的运动状态之间变化一亿次。因此，即使最简单的氢原子所发出的光，也都具有统计的意义。

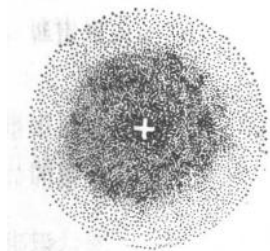


图 7-2 氢原子电子云示意图

为了直观地反映核外电子运动的统计性规律，即反映出电子在原子核外空间各处出现的几率，人们经常使用图解的表示方法。例如我们常用小黑点表示电子的几率分布，如图 7-2。小黑点多的地方表示几率密度大。这种小黑点的分布通常叫做电子云。因此，

电子的几率密度也叫做电子云密度。

二、核外电子的运动状态

我们可以通过表 7-7 元素电离势数据的分析，来进一步了解核外电子的运动状态。

(一) 元素的电离势

原子是一个矛盾的统一体，一方面，带正电的核要吸引带负电的电子，构成主要的吸引因素，即核要把电子吸进去；但

另一方面，电子具有一定的能量，它以很高的速度运动，来反抗和脱离核的吸引，这就是主要的排斥因素。排斥因素使电子不被原子核吸引进去，而与其相对立的吸引因素又使电子不会自动离开原子核而飞出去。核与核外电子就处在这样一个既对立又统一的原子中。但是，统一是有条件的、相对的、暂时的，而斗争则是绝对的，假如条件改变，例如通过加热，通电或用高能量粒子打击等办法，使核外电子的能量增加时，核与核外电子原来的统一就会被破坏。当这种外加能量足够大时，排斥因素就会占压倒的优势，核外电子就可能完全脱离核的吸引而分离出来。我们把从各元素气态原子^①中分离出第一个电子所需的能量叫做该元素的第一电离势^②。从分离出电子后的正离子中继续分离出第二、第三个电子所需的能量相应地称为第二、第三电离势。依此类推。电离势是将电子拉出原子所需的外加能量，因此电离势越大，表示该电子的运动能量越小，越不容易使它脱离。现将实验得到的部分元素的电离势按核电荷数由小到大的顺序排列成表7-7。原子分离出电子后成为离子，它就不再呈中性，而带上了正电，因而对余下的带负电的电子吸引作用就更强了，所以，要从正离子中再继续分离出电子，就需要更多的能量，这就是第二电离势比第一电离势大，越往后电离势越大的原因。但仔细地计

① 气态原子是指气体状态的原子。由于物质的状态不同，其原子核外电子所受的作用力也就不相同。例如，固态和液态的原子不仅受自己核的吸引，还常常受到其他核的吸引，比较复杂；而气态的原子，这种外界的作用力要小得多，比较简单，所以元素的电离势规定以气态原子的电离势作为计算的标准。

② 核外电子所具有的能量是指核外电子绕核运动时所具有的总能量（包括动能与势能），这种能量不是固定不变的，电离势所反映的是核外电子运动时处在最稳定状态，即基态时的能量。

算一下元素各个电离势之间的差值，就会发现对每个元素而言，总有几个地方的电离势之间的差值有特别大的增加，即发生了电离势的突变。通过对这些突变规律的分析，将能帮助我们认识核外电子的运动状态。

(二) 电离势数据的简要分析

表 7-7 列出若干元素的电离势数据，从这些数据中我们可以作以下的分析：

1. 原子序数从 3~10 的八个元素，每当他们剩下最后两个电子时，再要分离出一个电子所需要的能量总是特别大(见表中*处)。原子序数为 3 的锂(Li)核外有三个电子，拉出第一个电子需要能量 5.4 电子伏特，这时它还剩下两个电子，而再要从中拉出一个电子时，就需要 75.6 电子伏特的能量，比第一电离势要大得多。而分出第三个电子所需要的能量，与第二电离势的差值就没有这样大。又如原子序数为 4 的铍(Be)，其第三电离势比第二电离势增加了 135.7 电子伏特，而第二电离势仅比第一电离势大 9，第四电离势也只比第三电离势大 63.8。又如原子序数为 8 的氧(O)，第一到第六电离势之间平均相差仅 20 电子伏特左右，而第七电离势，即要使最后两个电子中的一个电子电离时，就需要增加 601 电子伏特。氟(F)也是一样，从一般相差 30~50 电子伏特，突然变化为相差 768.5 电子伏特。这些实验数据说明，在元素的原子中，总有两个电子的能量和其余电子不同，尽管这两个电子之间的能量以及别的电子之间的能量比较接近(无明显的电离势突变)，但是这两个电子与别的电子之间却有着明显的能量差别，这两个电子被核吸引得特别地牢，因此，将它们分出来就要付出特别大的能量。

2. 原子序数 11~18 这八个元素的电离势，每当元素的

表 7-7 部分元素的电离势

元 核电 荷数	元 素		电 离 势 (电子伏特)①									
	元素 名称	元素 符号	第一电 离 势	第二电 离 势	第三电 离 势	第四电 离 势	第五电 离 势	第六电 离 势	第七电 离 势	第八电 离 势	第九电 离 势	
1	氢	H	13.6									
2	氦	He	24.6	54.4								
3	锂	Li	5.4 *	75.6	122.4							
4	铍	Be	9.3	18.2 *	153.9	217.7						
5	硼	B	8.3 △	25.1	37.9 *	259.6	340.1					
6	碳	C	11.3	24.4 △	47.9	64.5 *	392.0	489.8				
7	氮	N	14.5	29.6	47.4 △	77.5	97.9 *	551.9	666.8			
8	氧	O	13.6	35.1	54.9	77.4	113.9	138.1 *	739.1	872.1		
9	氟	F	17.4	35.0	62.6	87.2	114.2 △	157.1	185.1 *	953.6	1102	
10	氖	Ne	21.6	41.1	64.0	97.2	126.4	157.9	210.5	263.6		
11	钠	Na	5.1 **	47.8	71.7	98.9	138.6	172.4	208.4	264.6		
12	镁	Mg	7.6	15.0 **	80.1	109.3	141.2	186.9	225.3	263.0		
13	铝	Al	6.0 △	18.8	28.4 **	120.0	153.8	190.4	241.9	285.1		
14	硅	Si	8.1	16.3 △	33.4	45.1 *	166.2	205.1	246.4	303.9		
15	磷	P	11.0	19.7	30.2 △	51.4	65.6 **	220.4	263.3	309.3		
16	硫	S	10.4	23.4	35.0	47.3 △	72.5	88.0 **	281.0	328.8		
17	氯	Cl	13.0	23.8	39.9	53.5	67.8 △	96.7	114.3 **	348.3	400.7	
18	氩	Ar	15.8	27.6	40.9	59.8	75.0 △	91.3 △	124.0	143.3		

① 电子伏特是一种描述微观粒子运动的能量单位。 1 电子伏特 = 1.6×10^{-12} 尔格

原子还剩下十个电子时,再要拉出一个电子,要付出很大的能量(见表中注 * 处),其电离势又有一个突变。钠的第一电离势拿掉的是第十一个电子,还剩下十个电子,因此,要看第二电离势与第一电离势之差。同样,镁有 12 个电子,第一、第二电离势分别拿掉的是第十二个、第十一个电子,还剩下十个电子,因此要看第三电离势与第二电离势之差。其余类推。这些实验数据说明,元素的原子中最后十个电子的能量和其余电子不相同。它们总是比别的电子结合得要牢一些。第一个分析告诉我们,前十个电子中最后两个电子的能量与其他八个电子也不同。综合这两个分析,可知元素的核外电子所具有的能量是各不相同的,而这种不相同又不是毫无规律的,其中有二个电子的能量比较接近,另有八个电子的能量彼此也比较接近,但它们相互之间却有着明显的能量差别。而这十个电子与别的电子之间又有明显的能量差别。其他许多实验结果也说明了同样的问题。我们就获得了这样一个结论,即核外电子的运动按照能量的差异有规则地分成若干大组,例如第一大组包括二个电子,第二大组包括八个电子……等等。

3. 从第 5 号到第 18 号元素电离势打 Δ 记号的地方,电离势的变化也比较特别,虽然它不象打 * 或 * 的地方那样悬殊,但它还是比一般的递增值要大。例如第 9 号元素氟(F),核外共有九个电子,其中两个电子能量较低,按上述分析结论,处在第一大组。另外有七个电子能量较高,按上述分析处在第二大组上,其第一到第七电离势就反映了这七个电子能量的状况。从电离势数据上,我们看到,氟的第一电离势到第七电离势一般递增 20~30 电子伏特,而第六电离势却比第五电离势增加了 42.9 电子伏特。这就是说,这七个电子虽然同处在第二大组,但它们的能量仍有差异,其中两个电子的能量比

较低,而其余电子的能量则比较高些。其他元素如铝、硅、磷、硫、氯、氩也都有类似的情况,即同处在第二大组上的八个电子中,总有两个电子的能量比较低,其余六个电子的能量则比较高一些。这就是说属于同一大组上的电子之间也有能量差异,而且按照此种差异有规则地又分成了若干小组,例如第二大组中,第一小组二个电子,第二小组六个电子……等等。

核外电子之间的这种能量差别是客观存在的,电离势数据就是它的直观表现,那么,这些差异反映了核外电子怎样的运动规律呢?我们通过这些现象看到了怎样的本质呢?

(三)核外电子的运动状态

1. 显著的能量差异与电子层: 地球对物体有吸引力,所以,在地球引力范围之内,运动的物体离开地球的远近与该运动物体的能量大小有关。例如桌子放在地上,因为它没有相对于地球作运动;炮弹可以在离地面一定的高度上运动,因为它有相应的能量,而人造地球卫星可以在太空飞行,因为它具有比炮弹高得多的运动能量。即运动能量越大的物体,能够在离吸引中心更远的地方运动。同样,原子核外电子绕核运动时,也会受到原子核的吸引,它们运动能量上的差异可以用它们运动的轨道离核的远近表示出来。具有运动能量愈大的电子在离核愈远的地方运动,而运动能量较小的电子在离核较近的地方运动。所以核外电子不是杂乱无章的堆积,而是有规则地按离核的远近,分层排布的。按照电子出现机会最多的地方和离核由近及远的顺序,分别称为第一、第二、第三、第四……电子层,相当于电离势反映出来的第一大组、第二大组……。第一电子层上可以容纳二个电子,第二电子层上可以容纳八个电子,各个电子层上最多可以容纳的电子数目可以用一个公式 $2n^2$ 来概括,这里 n 代表电子层数,例如第三电

子层($n=3$)最多可以容纳 $2n^2=2\times 3^2=18$ 个电子。第四电子层最多可以容纳 $2n^2=2\times 4^2=32$ 个电子等等……, 在量子力学①里 n 也称为主量子数。

主量子数 n 反映了核外电子运动时离核的距离, 以及电子运动能量的大小。一般说来, n 越大, 离核越远, 能量越高。由于处在内层运动的电子能量较小, 它们既受到核的强烈吸引, 又受到外层电子的“保护”, 所以, 在化学反应中, 一般很少起变化; 而处在外层运动的电子由于能量较高, 就容易起变化, 参与化学反应。从核外电子分层排布的特性, 我们可以了解到外层电子的结构, 对于认识元素的化学性质及其变化规律是很重要的。

2. 亚层和电子云的形状: 根据电离势数据的分析, 能量差异不只是发生在电子层之间, 在同一能量大组, 例如第二大组上的八个电子之间也有能量差异。这些能量差异也是由于电子运动时出现最多的区域离核的远近不同而引起的。但这和前面的情况不同, 因为这八个电子都处在同一个电子层上。所以, 我们就必须把电子层再分成若干个“亚层”来与大组中的各个小组相对应。

亚层与电子云的形状有关。由于电子云的形状不同, 其伸展的程度就不同, 电子运动的能量也肯定不同。例如第二电子层, 最多可以容纳八个电子, 其中两个电子能量较低, 处在一个叫做“s”的亚层上, 其余六个电子能量较高, 处在另一个叫做“p”的亚层上。

① 量子力学是一门新的科学, 目前它可以比较好的解释微观粒子的一些运动规律。例如核外电子运动状态的四个量子数及其取值, 每个电子层可以容纳的最多电子数为 $2n^2$ 个等, 都可以用量子力学推导出来, 并能用它来计算电子层的密度分布, 勾划出电子云的形状等等。

s 亚层的电子云是一种以原子核为中心的球面对称电子云(见图 7-3), 而 p 亚层的电子云象一个哑铃(见图 7-4), 只不过这个哑铃中间的柄几乎没有了, 或者说 p 电子云的形状有点象“8”字, 但不是平面, 而是球体。由这两个图的比较可以想象, 由于电子云的形状不同, 这两个电子运动时出现机会最多的区域虽然相近, 但仍有差异, p 电子云的两端突出, 在空间伸展的程度较大, 因此其能量也比 s 电子云高一些。

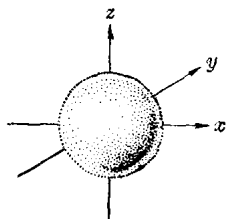


图 7-3 s 电子云

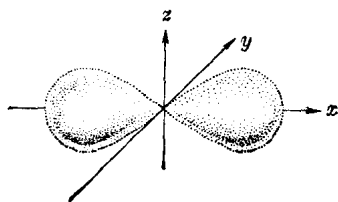


图 7-4 p 电子云

各个电子层上所包含的亚层数是一定的, 每个电子层上所允许包含的亚层数恰好等于电子层数, 因此, 第三电子层上就有三个亚层, 除了 s 亚层、 p 亚层外还有一个 d 亚层。第四电子层上就有四个亚层, 除 s 、 p 、 d 亚层外, 还有一个 f 亚层。

因此, 核外电子运动时的能量高低, 主要决定于电子运动时处在哪一个电子层, 即主要决定于主量子数 n , 但也和电子云形状有关系。我们在实际使用时, 经常把这两个方面结合起来。用 s 、 p 、 d 、 f 代表亚层, 而用 s 、 p 、 d 、 f 前面的数字代表该电子所处的电子层数。例如, 用 $1s$ 代表第一电子层上的 s 亚层, 用 $2s$ 代表第二电子层上的 s 亚层, 用 $2p$ 代表第二电子层上的 p 亚层, 用 $3d$ 代表第三电子层上的 d 亚层等等。所以, 以后当我们看到 $4s$ 时, 就应当想到这个符号代表了第四电子层上的 s 亚层; 看到 $4p$ 时, 就想到第四电子层上的 p 亚层

等等。这些符号所代表的能量的相对大小,将在下面讨论。

3. 电子云的伸展方向: s 电子云是球形对称的, 所以它在空间无所谓伸展方向的问题, 即它在各个方向上的伸展程度总是一样的。而 p 电子云就不同, 它不是在每个方向都是对称的, 而是在某一个方向上伸展得特别厉害, 因此, p 电子云就有一个伸展方向的问题。

如果我们让有几个 p 电子的元素的原子 (例如 N、O) 在强磁场中发光, 就可以看到原来的一条光线分裂成了几条分线。原来, 电子高速运动时也会产生磁场, 就象通电线圈周围会产生磁场一样。由于 p 电子云在空间有几个伸展方向, 因此, 在不同的伸展方向上运动的 p 电子所产生的磁场的方向也不一样。这种差别一般并不显露出来, 而在强磁场的作用下, 就表现出来了。这个现象说明, p 电子云在空间的确有着不同的伸展方向。

根据实验分析及量子力学的计算, p 电子云在空间可以有三个不同的伸展方向, 即分别沿着 x 轴、 y 轴、 z 轴的方向 (见图 7-5)。

而 d 电子云可以有五个伸展方向, f 电子云可以有七个伸展方向, 即 s 、 p 、 d 、 f 分别可以有 1、3、5、7 个伸展方向, 也即 s 、 p 、 d 、 f 分别有 1、3、5、7 个原子轨道 (电子在原子范围内运动的轨道称为原子轨道)。事实上, 根据核外电子的运动特性, 电子并不具有固定的轨道。因此所谓原子轨道, 就是电子云密度分布最大的区域的一种表示。

电子云在空间有伸展方向的说法, 不但得到了实验的证实, 而且成功地用于解释原子核外电子的排布、元素的性质和分子的空间构型等。

4. 电子的自旋: 原子核外的电子不仅在绕核不停地运

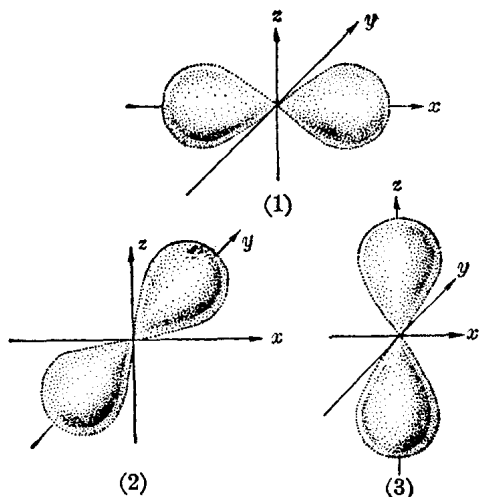


图 7-5 p 电子云的三个伸展方向

动着,而且电子在绕核运动的同时,电子本身也还在不停地旋转着。它有点象地球既绕太阳公转,同时又绕自己的轴自转。这是从研究原子的精细光谱线及其他实验中总结出来的。电子自旋的概念合理的解释了许多光谱和分子的形成等问题。电子自旋的方向有顺时针和逆时针两种。为了表达的方便,用一个圆圈“○”来表示一个原子轨道,而用圆圈里面的一个箭头代表一个自旋方向的一个电子,例如①;用另一个反方向的箭头,表示自旋方向相反的另一电子,例如②。所以,③就表示同一个轨道上有自旋方向相反的二个电子。

所以,核外电子的运动状况要从它所处的电子层数、电子云的形状、电子云的伸展方向以及电子自旋的方向这四个方面来全面反映,才能把一个电子和别的电子的运动状况相区别。

核外电子运动的大量事实不但告诉我们应当从上述四个

方面来描述它们的运动状况,而且还告诉我们,在同一个原子内从未发现过这四个方面完全一样的电子。即在同一个原子内不可以同时存在两个运动状态完全相同的电子,这就是根据光谱及各种元素在周期系中的位置总结得出的不相容原理。根据不相容原理,在同一个原子的同一根轨道里,最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。 s 亚层有一个轨道,最多只能容纳2个电子。 p 亚层有三根轨道,每个轨道最多能容纳二个电子,所以 p 亚层最多只能容纳 $2 \times 3 = 6$ 个电子。这和我们从电离势数据得出的每一相应小组中的电子数是相同的。同样, d 亚层有五个轨道,所以 d 亚层最多可以容纳10个电子, f 亚层有七个根轨道,所以 f 亚层最多可以容纳14个电子。

核外电子各种运动形态之间有着内在的联系,其相互之间的关系,可用下面的表概括反映出来。

表 7-8 核外电子运动状态之间的联系

电子层数 n	1	2	3	4
亚层数	1	2	3	4
亚层符号	s	s, p	s, p, d	s, p, d, f
电子云伸展方向或“轨道”数	1	1, 3	1, 3, 5	1, 3, 5, 7
电子数	2	2, 6	2, 6, 10	2, 6, 10, 14
总电子数	2	8	18	32

表中包括了我们所讨论的全部结果,它反映了各电子层的组成情况,以及它们所能容纳的最多电子个数。表7-8还告诉我们以下这些关于核外电子运动状况的重要规律:

① 任何一个电子层所包括的亚层数等于该电子层的层数;

② 亚层能量由低到高的顺序是 $s < p < d < f$ ，它们所包含的轨道数分别是 1、3、5、7；

③ s 、 p 、 d 、 f 可以容纳的最多电子数分别是 2、6、10、14，即轨道数的 2 倍；

④ 电子层上所能容纳的最多电子数等于层数的平方的二倍，即为 $2n^2$ 。

这些重要的规律对于了解核外电子的排布情况，从而找出元素性质及其变化规律的内部原因有重要作用。

为了更加简单和清楚，人们还常把表示电子运动状态的四个方面结合起来，用这样的符号表示，例如 $1s^2$ ，它表示第一电子层上的 s 亚层上有二个电子， $2p_x^1$ 表示第二电子层的 p 亚层， p_x 轨道上有 1 个电子， $3p^6$ 表示第三电子层的 p 亚层上已有了六个电子， $4d^{10}$ 表示第四电子层的 d 亚层上有了十个电子等等，将它们结合起来，例 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p^5$ ，则表示某一原子其核外九个电子分二层排布，其第一电子层的 s 亚层已排满二个电子，第二电子层的 s 亚层也排满二个电子，而第二电子层的 p 亚层上仅有五个电子，这样就简明地反映了某一原子的核外电子排布情况。

三、核外电子的排布

我们已经知道核外电子运动的状态，但我们还不知道具有各种核电荷数的原子，它们的核外电子将怎样排布到这些状态中去。在通常情况下，原子的结构是稳定的，核外电子在依次进入原子轨道时，总是先占有能量最低的轨道，然后，才由低到高地逐个排列进去。这个规律称为能量最低原理。原子轨道能量的高低主要由主量子数决定，主量子数越大，能量越高，如果用 E 来代表能量则 $E_{3s} > E_{2s} > E_{1s}$ 、 $E_{4p} > E_{3p} > E_{2p}$ 、

$E_{4d} > E_{3d}$ ……等。可是,能量还与电子云的形状有关,当主量子数相同时,其轨道的能量仍有差异,这就是 $s < p < d < f$, 所以, $E_{3d} > E_{3p} > E_{3s}$, $E_{4f} > E_{4d} > E_{4p} > E_{4s}$ ……等。若主量子数与电子云的形状都不相同时,情况就比较复杂。例如 E_{4s} 与 E_{3d} 究竟哪一个能量高一些呢?

从大量原子光谱数据中,发现 $E_{3d} > E_{4s}$, 即处在第三电子层上的 d 轨道的能量高于处在第四电子层的 s 轨道的能量。这说明不同电子层上轨道与轨道之间的能量发生了相互交错。这种情况甚至可以跨过一个电子层。例如 $E_{4d} > E_{5p} > E_{6s}$, 即第四电子层上 d 轨道的能量不但比第五电子层上的 p 轨道高,而且更比第六电子层上 s 轨道的能量高。

但是,这种能量交错的情况,只发生在离核较远,即主量子数 $n \geq 3$ 的电子层之间,在第一、第二电子层间并不发生这样的能量交错。

将由实验总结出来的这类现象加以归纳整理,就得到了各个原子轨道能量高低的顺序规律,也就有了核外电子依次进入各原子轨道的先后次序,见图 7-6。它表明,随着原子核电荷数的递增,核外电子依次增加时,电子将按箭头所示的顺序依次排入各个原子轨道。但是应当指出,当元素的原子失去电子时,其先后次序,并不是上述次序的逆向顺序,在这个问题上切不可生搬硬套^①。

我们可以运用能量最低原理及不相容原理来推测不同核电荷数的原子的核外电子排布情况。例如,核电荷数为 1 的氢原子,其核外有一个电子,按能量最低原理,它应当占有能

① 原子是一个复杂的矛盾统一体。原子得电子时,各个带电质点间的作用情况,和原子失电子时,各个带电质点间的作用情况并不完全相同。因此,原子失去电子的次序并不一定是它填充次序的逆顺序。

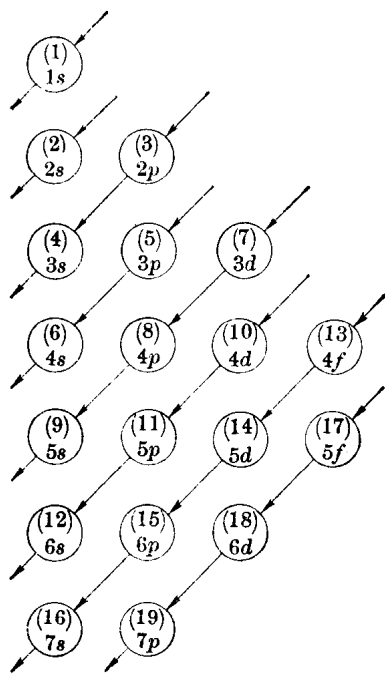


图 7-6 核外电子填充次序

量最低的 $1s$ 轨道。核电荷数为 2 的氦原子, 其核外有二个电子, 按能量最低原理, 它们仍应处在能量最低的 $1s$ 轨道上, 但自旋方向彼此是相反的。第 3 号元素锂 (Li), 其核外有 3 个电子, 根据电离势数据, 这 3 个电子中有 1 个电子的运动能量较高, 因此锂原子核外 3 个电子中有 2 个在能量最低的 $1s$ 轨道上, 而另 1 个只能在 $2s$ 轨道上。显然, 锂与氦比较, 已经增加了一个电子层了。第 4 号元素铍, 其核外有 4 个电子, 根据能量最低原理及不相容原理可以推知, 它有 2 个电子在 $1s$ 轨道, 另外 2 个电子则在 $2s$ 轨道上。第 5 号元素硼比铍又多了一个电子, 因为 $2s$ 轨道最多也只能容纳 2 个电子, 所以硼原

子核外的 5 个电子必有一个要处在能量较 $2s$ 轨道高的 $2p$ 轨道上。第 6 号元素碳，其核外有 6 个电子，其中 2 个在 $1s$ 轨道，2 个在 $2s$ 轨道，还有 2 个就要在能量较高的 $2p$ 轨道上。但 $2p$ 有三个原子轨道，它们所处的电子层及亚层数都相同，只是在空间伸展的方向不同。我们把这种处在同一电子层的同一亚层上的轨道叫做等价轨道。那么碳的这 2 个电子是占有同一个 $2p$ 轨道呢？还是分别占有伸展方向不同的 $2p$ 轨道呢？又如第 7 号元素氮，其核外有 7 个电子，其中 3 个电子处在 $2p$ 轨道上，那么，这三个电子又怎样排布呢？

实验及量子力学计算证明，当电子单独平行自旋地占据等价轨道时，整个原子所处的能量较低，较稳定，即碳原子的 2 个 p 电子填入时采取 $\uparrow \uparrow \circ$ 的方式而不是其他方式。同样，N 原子的 3 个 p 电子填入时，采取 $\uparrow \uparrow \uparrow$ 的方式，而不是其他方式。

电子按这样的方式排布，与这些元素在许多化学变化中所表现的性质是一致的。

电子依能量由低到高的次序进入轨道时，必先单独平行自旋地占据尽量多的等价轨道（而不是共用一个等价轨道或自旋相反），叫做等价轨道原理。它是能量最低原理的一个补充。根据这个原理，可以推知，对于等价轨道说来，电子处于半满（即 p^3 、 d^5 、 f^7 ），以及全充满（ p^6 、 d^{10} 、 f^{14} ）、全空（ p^0 、 d^0 、 f^0 ）时，原子所处的能量比较低，比较稳定。

从元素电离势表（表 7-7）的元素第一电离势数值中，也可以看出等价轨道原理的一些事实材料。如同一周期的元素中，第三主族元素硼的第一电离势（8.3 电子伏特）反而比前一元素铍的第一电离势（9.3 电子伏特）下降一些，而第七主族元素氧的第一电离势（13.6 电子伏特）又比第六主族元素

氮的第一电离势(14.5 电子伏特)下降一些。其原因就是因为当原子轨道半充满或全充满时,比较稳定。

近代物理学已经为研究原子结构(包括核外电子运动状况)提供了愈来愈先进的实验技术,使我们能够更详细地研究原子的电子层构造。能量最低原理、不相容原理及等价轨道原理概括了大多数元素的原子电子层构造情况,但也有些并不符合。现将目前使用的所有元素的核外电子排布情况抄录如表 7-9。

从表 7-9 中,我们可以看出,原子的最外电子层上最多只能容纳 8 个电子。显然,这是能量交错的自然结果。各个电子层所能容纳的电子数最多可达 $2n^2$ 个,但这是指它处在内层而言的。按核外电子排布的次序,若要在 ns^2 、 np^6 之后再填充电子,根据能量最低原理,只能先进入 $(n+1)s$ 然后才能进入 nd 。例如氪(Kr)最外层已达到了 $4s^2 4p^6$,若再填入一个电子,就一定要先填入 $5s$,因为 $E_{4d} > E_{5s}$,这就要开辟一个新的电子层。所以,最外电子层的电子数达到 8 个,一个周期就结束了,即任何原子的最外电子层上最多只能容纳 8 个电子。

同样,由于 $E_{4f} > E_{5d}$ 及 $E_{5f} > E_{6d}$,所以,若要在 $4f$ 上填入一个电子就一定要先填入 $5d$,即先使最外层突破 8 个电子,而 $5d$ 要填入一个电子,也一定要先填入 $6s$,这就要开辟一个新的电子层。但这时,原来的最外层成了次外层,原来的次外层已经成了内层了,因此任何原子的次外电子层上最多只能容纳 18 个电子。

对于这张表,我们还想着重说明两点:

(1) 这些原理是大量事实的概括反映。绝大多数原子的核外电子的实际排布与这些原理是一致的,但有些副族元素的电子排布并不能用这些原理来完满地解释。因此这些原理

也只具有相对的近似的意义。所以，我们既不是拿事实去适应原则，也不因为原则还有某些不足而全盘否定它，应该在矛盾中积极去发展这些原则，使它更加科学。

(2) 我们了解这些原则的目的，主要不在于排出许多元素的核外电子结构(因为这个问题，实际上常常通过查表解决)，而是要从分析原子核外电子排布的规律性中，找出原子结构与元素性质的内在联系。下面我们将集中讨论这个问题。

习 题

1. H 原子核外只有一个电子绕核运动，为何在示意图中呈云雾形状？
2. 为什么说原子核外电子是分层排布的？核外电子分层排布与能量有什么关系？
3. 核外电子运动的能量决定于什么？电子层上的能级是怎样交错的？ $2s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 等代表什么？
4. 用 s 、 p 符号表示下列各元素的最外电子层结构：
Al 核电荷数 13， Kr 核电荷数 36， N 核电荷数 7。
5. 核外电子排布时遵循什么规律？试排出氧原子(核电荷数为 8)、钠原子(核电荷数为 11)、镁原子(核电荷数为 12)、氯原子(核电荷数为 17)的核外电子层结构并查表 7-9 核对结果是否正确？

第三节 原子结构与元素周期律的关系

我们从元素原子核外电子的排布中认识到，随着核电荷数的增加，元素原子的最外层上的电子数目明显地表现出周期性的变化，即从 1 依次增加到 8，然后重新开始，再从 1 增加到 8。这种变化总是重复出现，而每一次这样的重复都意味着一个旧周期的结束和一个新周期的开始。同样，原子最外层电子数目的每一次重复出现都意味着元素性质在上升的

基础上重复出现(对于副族元素还包括很重要的次外层变化)。显然,元素的化学性质,主要取决于它的最外电子层结构,而最外电子层的结构,又是由核电荷数及核外电子的排布规律所决定的。因此,元素周期律,正是原子内部结构周期性变化的外部反映。现代原子结构理论就是这样使元素周期律完全丧失了门捷列夫所宣扬的那种神秘性,而将元素性质及其变化规律的本质十分自然地、清楚地表达出来了。

从原子结构的观点看来,元素在周期表中的周期数,实质上就是该元素的原子核外所具有的电子层数。例如,元素钾(K),其核外有四个电子层,因此,它属于第四周期;元素铁(Fe),其核外也有四个电子层,因此它也位于第四周期等等。对于主族元素说来,元素在周期表中的族数,实质上,就是该元素的最外电子层上所具有的电子数。例如,元素氯(Cl)的最外电子层上共有7个电子,因此,它位于周期表的第七主族;元素碳(C)最外电子层上共有四个电子,因此,它位于周期表的第四主族等等。可见,元素在周期表中的位置完全是由它的原子结构所决定的。这就是为什么当人们还不了解元素周期律的本质时,就能运用元素周期表获得某些成功的真正原因。

毛主席教导我们:“感觉到了的东西,我们不能立刻理解它,只有理解了的东西才更深刻地感觉它。感觉只解决现象问题,理论才解决本质问题。”从原子结构的周期性变化,我们可以更深刻地理解周期律及周期表内元素性质的变化规律。

一、核外电子的排布和元素的分类

核外电子的排布,尤其是最外层电子的排布,对元素的化学性质有重大的影响。因此,按照原子核外电子的排布将元

素分类，并研究同类元素的共同性质以及不同类元素的性质差异是很有意义的。

1. 惰性气体原子的电子层结构：惰性气体化学性质的特征是它的“惰性”，即它一般很难与其他元素的原子形成化合物。这是由它特殊的电子层结构决定的。表 7-10 列出了惰性元素原子的电子层结构。

表 7-10 惰性元素原子的电子层结构

名称	元素符号	电 子 层 数					
		一	二	三	四	五	六
氦	He	2 $1s^2$					
氖	Ne	2 $1s^2$	8 $2s^2 2p^6$				
氩	Ar	2 $1s^2$	8 $2s^2 2p^6$	8 $3s^2 3p^6$			
氪	Kr	2 $1s^2$	8 $2s^2 2p^6$	18 $3s^2 3p^6 3d^{10}$	8 $4s^2 4p^6$		
氙	Xe	2 $1s^2$	8 $2s^2 2p^6$	18 $3s^2 3p^6 3d^{10}$	18 $4s^2 4p^6 4d^{10}$	8 $5s^2 5p^6$	
氡	Rn	2 $1s^2$	8 $2s^2 2p^6$	18 $3s^2 3p^6 3d^{10}$	32 $4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14}$	18 $5s^2 5p^6 5d^{10}$	8 $6s^2 6p^6$

从表中，我们可以看出，惰性气体原子不但各个内层的电子数达到了饱和值，而且最外层的电子数也达到了它的最大值，也处在饱和状态。所以，惰性气体原子这样的电子层结构又称为饱和状态的电子层结构。由于其所有轨道都处在全充满状态，所以它的能量状态是比较稳定的，很不容易发生电子的得失。这从元素电离势数值中也可以得到实际的证明。让我们重新看看(表 7-7)元素电离势表。注意表中的第一个纵

行,即各元素的第一电离势数值的变化情况。我们就可以看到,惰性气体原子的第一电离势,在同一周期的元素中,总是最高的。这就表明,要从惰性气体原子这种饱和状态的电子层结构中分离出一个电子,要比其他各种结构都更困难。正是这种特别稳定的电子层结构,决定了这些元素在一般情况下不象其他元素一样,容易发生电子的得失,即表现为化学上的“惰性”。

除惰性气体外,其他元素的原子,最外层电子都还没有饱和,它们都有失去或得到电子,成为惰性气体原子这种稳定电子层结构的趋向。大多数原子间相互作用的过程,实质上就是元素的原子互相使其电子排布达到惰性气体原子那种稳定结构,而处于能量最低状态的过程,这也是它们发生化学反应的主要原因。

但是,应当强调指出,我们不能就此把惰性气体的稳定结构看成是孤立不变的东西,将其片面地绝对化。六十年代以来,人们相继合成了不少惰性气体化合物,如 XeF_2 、 XeF_4 、 KrF_6 等,并且测定了它们的许多性质。如图7-7是 XeF_4 的晶体图。这就说明惰性气体的稳定结构也不是绝对的,所以,上述的结论,只是在人类认识客观世界的过程中,处于一定发展阶段上的一些相对的尚待发展的理论。



图 7-7 XeF_4 晶体结构

随着科学研究的日益深入,化学理论也一定会不断完善,走向更高级的程度。

2. 主族元素的电子层结构: 主族元素即 $\text{I}_A \sim \text{VII}_A$ 族元

素的电子排布特点是内层都已排满，最外层电子填充在 s 轨道或 p 轨道上，因此也称 s 区或 p 区元素(见表 7-11)。它们最外层上的电子数从 1 到 7 不等，其最外层上的电子数就等于它们在周期表里的族数。

第一、第二主族，即 I_A 、 II_A 族元素，它们最外层的电子数比较少，分别是 1 个或 2 个电子，远没有达到惰性气体那种饱和状态。因此，它们就有失去最外层电子，而使次外电子层变成稳定的最外层的趋向。这些原子失去电子成为稳定的电子层结构时就带上了正电。例如，钠(Na)最外层上有 1 个电子，次外层上有 8 个电子，因此，Na 很容易失去最外层上的 1 个电子；此时， Na^{+1} 离子的最外层就达到了 8 个电子的稳定结构。这种强烈的失电子趋向，就表现为金属性。所以，第一、第二主族元素有许多表现出明显的金属性(Be 有两性)，这也是第 I_A 、 II_A 族元素最显著的共性。它们所失去的最外层上的电子数等于它们的最高正价数，所以主族元素的最高正价数等于它们在周期表里的族数。由于第一、第二主族元素很容易通过失去电子而趋于稳定结构，它们就很不容易得到电子，因此它们通常没有负的化合价。

第六、第七主族，即 VI_A 、 VII_A 族元素，它们的最外层上都有 6 个或 7 个电子，其电子数接近于 8 个电子的稳定状态，所以它们容易得到 1 个或 2 个电子，而使自己达到稳定结构。这些原子得到电子而使自己达到 8 个电子稳定结构的时候，就带上了负电。所以它们的负化合价数就等于 8 减去原来最外层上的电子数，也就是等于 8 减族数。例如，氯(Cl)最外层上有 7 个电子，因此它的负化合价数等于 $8-7=1$ ，即为负 1 价。这种强烈的吸引电子的趋向，就表现为非金属性，所以第六、第七主族元素有许多表现出明显的非金属性。和第一、二

主族一样，它们同族元素之间，也有性质上的差异。

第三、四、五主族元素，即 III_A 、 IV_A 、 V_A 族元素，最外电子层上分别有 3 个、4 个、5 个电子，它们失去电子或得到电子的两种趋向就比较接近，尤其是第 IV_A 族元素，例如碳与硅，它们既可以失去 4 个电子，使次外层成为最外层，从而达到稳定结构；也可以得到 4 个电子，使最外电子层上的电子数增加到 8 个，也达到了稳定结构。因此它们既存在 +4 的化合价（由于失去了 4 个电子），也存在 -4 的化合价（由于得到了别的原子的四个电子）。在化学反应中，这种得电子和失电子两种倾向相差不远的情况就表现为两性。至于它们什么时候表现出金属性，什么时候表现出非金属性，除与它本身的电子层结构有关外，还决定于与它相结合的元素性质。

3. 副族元素即 I_B 到 VII_B ，包括 VIII 族元素。这类元素统称为过渡元素。因为它们的核外电子填充着次外层中的 d 轨道，因此，也称为 d 区元素。该区元素在原子结构上的特点是具有两个不饱和电子层——最外层和次外层。它们最外层上的电子数相似，都为 1 个或 2 个电子，因此，它们都显示金属性。它们之间在结构上的差异主要是次外层 d 轨道上的电子数不同，因而，副族元素之间的性质递变过程就比较缓慢，不如主族元素那样显著，并表现出与主族元素以及惰性气体不一样的特殊性质。

4. 镧系和锕系元素，即周期表下两个横排的元素。这些元素的核外电子填充着外数第三层上的 f 轨道，因此也称为 f 区元素。该区元素在结构上的特点是具有三个不饱和电子层——最外层、次外层和外数第三层。它们的最外层和次外层上的电子数相似，因而各系元素之间性质就十分相似。它们在结构上的区别主要在外数第三层，因此元素性质的递变

就更为缓慢。这两系元素中包含了不少有新用途的重要战略物资,例如铀,对于它们的研究和应用正在日益深化。

d 区元素及 *f* 区元素的电子排布及元素的性质表明原子核最外电子层的结构对元素性质的影响最大,次外层结构上的差异对元素性质的影响小些,外数第三层的影响就更小,更内层更小。

二、原子结构和元素周期律

原子的内部充满着各种质点间的吸引与排斥,因此,如果只是注意到了原子的最外电子层结构,而忽视核对电子的吸引,以及电子间的相互排斥,就不能解释同主族元素间性质差异的原因。这种差异有时是很大的。例如,最外电子层同为 2 个电子的第二主族元素铍和钙,前者显示两性,后者有明显的金属性。又例如,最外电子层同为 6 个电子的第六主族元素氧和钋,前者得电子能力很强,是典型的非金属,后者却具有两性。因此,在讨论原子结构与元素性质的关系时,除了讨论原子最外电子层结构外,还必须讨论其他因素。

事实上,元素丢失电子的能力除了与最外电子层上的电子数有关外,还与原子核对外层电子的引力有十分密切的关系。如果这种吸引能力强,最外层上的电子就不容易失去,而比较容易得到外界的电子,相反,如果这种吸引能力弱,就比较容易失去而不容易得到电子。原子核对外层电子吸引力的强弱主要与原子的核电荷数以及原子半径有关。所谓原子半径就是原子核到最外层电子的平均距离,它能把核对最外层电子的吸引和电子之间相互排斥等等因素集中地反映出来。元素的原子半径不是一个抽象的概念。它和电离势一样,是可以通过实验计算得到的,和单纯理论分析相比较,它

具有更大的说服力。表 7-12 列出了元素的原子半径数值。

核外电子并没有固定的运动轨道，因此实际上无法精确测量核到最外层电子的平均距离。表 7-12 中所列的原子半径数值大多是将微小的原子近似地看成一个小小圆球体，通过晶体分析，测量固体物质中相邻两原子核间的距离，再计算得到的。这些数据，只具有相对的近似的意义。

一般说来，核电荷数增加，原子核对外层电子的引力会增大；原子半径增大，原子核对外层电子的吸引力就会减小。但是，这二个方面又是相互联系的。随着核电荷的增加，由于核外电子排布情况的变化，原子半径有时会增大，但有时会减小，情况就比较复杂。因此，究竟总的结果怎样？哪一种因素是主要的、处在支配的地位？还必须联系元素周期表作具体的分析。

对同一周期元素而言，由于核外的电子层数相同，因此，随着核电荷数的增加，最外层上的电子数目也增加，原子半径就减小。这从表 7-12 上可以看出，这种变化在短周期里比较明显，在长周期中比较缓慢，上述两种变化都使核对外层电子的吸引力增加。因此在同一周期中，从左到右，元素失电子的能力逐渐减弱，而得电子的能力逐渐增强，表现在化学性质的变化上，就是元素的金属性逐渐减弱，而非金属性逐渐增强。

对同一主族的元素而言，随着核电荷的增加，核外的电子层数目也增加，最外层电子离核的距离，即原子半径就变大。从表 7-12 上也可以看出，这两种变化对于核同外层电子吸引力的影响是相反的，前者使吸引力增大，而原子半径的增大却使这种吸引力变小。实践证明，对于同一主族元素来说，原子半径增大，所产生的影响是主要的。因此，在同一主族元素

表 7-12 元素的原子半径(单位 Å)

	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	0	
一	H 0.37		B 0.80	C 0.771	N 0.74	O 0.74	F 0.72	He 0.93	
二	Li 1.225	Be 0.889	Al 1.248	Si 1.173	P 1.10	S 1.04	Cl 0.994	Ne 1.31	
三	Na 1.572	Mg 1.364	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	Ar 1.74	
四	K 2.025	Ca 1.736	Sc 1.439	Ti 1.324	V 1.224	Cr 1.172	Mn 1.168	Kr 1.89	
五	Rb 2.16	Sr 1.914	Y 1.616	Zr 1.454	Nb 1.342	Mo 1.291	Tc —	Xe 2.09	
六	Cs 2.35	Ba 1.981	La* 1.690	Hf 1.442	Ta 1.348	W 1.299	Re 1.278	Rn 2.14	
七	Fr —	Ra —	Ac* —	Ku —	Ha —				
			VIII				IB	II _B	
			Fe 1.165	Co 1.157	Ni 1.149	Cu 1.173	Zn 1.249		
			Ru 1.241	Rh 1.247	Pd 1.278	Ag 1.339	Cd 1.413		
			Os 1.255	Ir 1.260	Pt 1.290	Au 1.336	Hg 1.440		
			Eu 0.950	Gd 0.938	Tb 0.923	Dy 0.908	Ho 0.894		
			Am 0.99	Cm 0.986	Bk 0.981	Cf 0.976	Es 0.97		
镧系*	La 1.061	Ce 1.034	Pr 1.013	Nd 0.995	Pm 0.979	Sm 0.964	Eu 0.950	Er 0.881	
			Pa 1.05	U 1.03	Np 1.01	Pu 1.00	Am 0.99	Tm 0.869	
锕系*	Ac 1.11	Th 1.108	Pa 1.05	U 1.03	Np 1.01	Pu 1.00	Am 0.99	Yb 0.858	
								Lu 0.848	
								No —	
								Md —	
								Po 1.53	
								At —	

[注] 镧系、锕系的半径根据正三价离子化合物测出,因此数值与表中有出入。

中，随着核电荷数的增加，核对外层电子的吸引力逐渐减弱，元素失电子的能力逐渐增强，得电子的能力逐渐减弱，表现在化学性质的变化上，就是元素的金属性逐渐增强，而非金属性逐渐减弱。副族元素的变化比较复杂，这里不作讨论。

以上讨论还只是停留在原子结构本身，还只是从一种元素的一个原子的结构上去看问题，实际上原子间还存在着相互影响，这种影响在发生化学变化时起着十分重要的作用。这个问题，将在下一章《分子结构》中加以讨论。

综上所述，我们可以把原子结构与元素周期律、周期表的关系概括成以下几点：

(1) 元素性质随核电荷数的增加而呈周期性变化，正是元素原子内部结构周期性变化，而且主要是原子最外电子层结构周期性变化的缘故。这也就是周期律的实质。

(2) 元素的金属性和非金属性的强弱取决于原子丢失或得到电子的能力的大小，这种得失电子的能力与原子最外电子层的构型、核电荷数、原子半径，以及与它相互作用的原子的结构有关。一般地说，原子最外电子层的构型对元素的基本化学性质影响较大。

(3) 元素在周期表中的周期数，其实就是原子结构里的电子层数。同一周期中，各元素的电子层数相同，随着核电荷数递增，原子核与外层电子间的相互作用增强。原子半径逐渐减小，原子失电子倾向逐渐减弱，得电子的倾向逐渐增强。所以，同一周期内元素性质的递变规律是从左到右——金属性减弱，非金属性增强。

(4) 元素周期表中同族元素的性质之所以相似，是由于其原子的最外层电子结构相类似的缘故；随着核电荷数的增加，同一族元素核外电子层数也增加，原子半径增大，核对最

外层电子的吸引减弱，原子失电子能力逐渐增强，得电子能力逐渐减弱，因此，同一主族元素性质递变的规律是从上到下——金属性增强，非金属性减弱。

(5) 主族元素的最高正价等于其最外层上的电子数，而元素的负化合价等于 8 减族数。

至此为止，我们介绍了近代的原子结构观点，讨论了原子结构和元素性质的关系。伟大导师列宁指出：“辩证唯物主义坚决认为：任何关于物质构造及其特性的科学原理都具有近似的、相对的性质”。原子结构的理论也不例外，同样具有近似的、相对的性质。它只是科学发展到一定阶段的产物，反映了人们当前的识认水平。已经发现的有些事实，现有的理论还不能很好地解释，说明现有理论中包含着某些必然会被抛弃的错误。完全可以确信，随着辩证唯物主义思想的深入，随着科学的发展，我们对于原子结构的认识一定能不断深化。

习 题

1. 用原子结构观点解释，为什么：
 - (1) 同周期元素金属性自左至右逐渐减弱，非金属性却逐渐增强？
 - (2) 同主族元素金属性自上至下逐渐增强，非金属性却逐渐减弱？
 - (3) 元素的金属性与非金属性没有严格的界限？
2. 试用原子结构与元素性质的关系，说明下列元素的主要化学性质：K(核电荷数 19)，Mg(核电荷数 12)，Cl(核电荷数 17)。
3. 惰性气体具有什么化学特性？这与惰性气体原子的核外电子层结构有什么关系？
4. 如果说：“氢原子核外只有一个电子层，如果它这一电子层里有了 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：从两个原子核内具有不同的核电荷数来考虑。

复 习 题

1. 虽然我们并没有看见电子, 但为什么我们认为关于核外电子排布的说法是正确的?
提示: 从理论与实践的关系去考虑。
2. 为什么惰性气体原子的电子层结构是“饱和状态”结构, 最外层电子数不能超过 8 个?
提示: 从能量交错上考虑。
3. 为什么元素周期律表达为: 元素性质随核电荷数的递增而呈现周期性的变化, 而不是其他? 例如, 随原子量的递增, 或者随最外层电子数的变化, 而呈周期性的变化呢?
提示: 参考第三节第 4 题。
4. 通过本章学习, 加深理解伟大导师列宁如下的教导: “辩证唯物主义坚决认为: 任何关于物质构造及其特性的科学原理都具有近似的、相对的性质”。

学 习 指 导

一、目的要求

第七章和下一章介绍物质结构的基础知识, 其目的是使我们能够从物质的内部结构去深化对物质性质的认识, 即从物质内部的矛盾性中去把握物质性质及其变化规律的本质。

二、内容提要

这一章以元素周期律为基本线索, 从元素性质之间是否存在联系, 引出元素周期律, 进而为认识元素周期律的本质而讨论原子结构(当然原子结构理论的作用并不仅仅在于解释周期律, 还在于形成分子和决定物质的性质等), 最后, 又运用近代原子结构的主要结论深化对元素周期律的认识, 这是本章的重点。但原子结构比较复杂, 又极其微小, 直观性较差, 是本章的一个难点, 在自学本章时需要更加耐心地阅读, 认真地思索和可能情况下的相互讨论。

第八章 分子结构和化学键

前一章,我们介绍了原子的结构,并且讨论了原子结构与元素性质的关系,指出了所谓元素的化学性质,实质上是元素的原子在化学变化中所表现出来的得失电子的能力。而原子得失电子的能力是相对的,它究竟是“失”还是“得”?失多少?得多少?不但与本身的结构有关,而且还受到与它作用的原子的性质以及反应条件(例如温度等)的制约。因此,只有在化学变化中,元素丰富多样的性质才能最生动、最充分地表现出来。本章从原子的运动,即从原子与原子的相互作用出发,介绍分子结构的基础知识。

第一节 化学键

原子和一切客观存在的物质一样,处在不停的运动中。因此,原子与别的原子(包括同种与不同种原子)很可能互相碰撞,并发生作用。而当原子互相结合成分子时,原子就不再是原来那个样子了。虽然它的原子核结构没有什么变化,但它的外层电子已经受到其他原子的影响,有的甚至已经变成了带电的离子,或产生了电子云的偏移等等。这些发生了变化的原子按照一定的顺序,通过一定的作用互相联系,互相依赖,互相斗争,互相制约。所以,分子并不是原子的堆积,而是原子种类和数目变化所引起的质的飞跃的产物。

例如,氯化钠(NaCl)、氯化氢(HCl)、四氯化碳(CCl_4)都是氯化物,可是它们的性质却有很大的差别。 NaCl 在固态时不导电,加热熔化后即能导电,而 HCl 和 CCl_4 不论在气态或液态时都不导电。 NaCl 与 HCl 很易溶解于水,它们的水溶液能够导电,加入硝酸银(AgNO_3)溶液时都能产生白色氯化银(AgCl)沉淀,而 CCl_4 却很难溶于水,也不与 AgNO_3 反应。此外,它们的物理性质,如熔点和沸点等也有很大的差别。

	NaCl	HCl	CCl_4
熔 点 ($^{\circ}\text{C}$)	801	-114.8	-22.87
沸 点 ($^{\circ}\text{C}$)	1442	-84.9	76.8

这三种氯化物在性质上的差异,主要是由于组成这些化合物的原子种类不同,因而原子间相互作用的性质不同而引起的。我们将构成分子(或晶体)的各相邻原子之间产生结合的相互作用叫做化学键。

前面已经讲过,原子在结合成分子时,原子核并不发生变化,只是原子的外层电子发生重新分布。因此,化学键在本质上仍然是电性的,而分子中的基本矛盾显然也是电的吸引和排斥这一对矛盾。由于原子的结构各不相同,故它们相互作用时,在不同原子间,吸引和排斥的情况也不相同,这就形成了不同类型的化学键。

看一看各类物质的导电情况,有助于我们认识化学键的类型。

我们知道,金属无论在固态或液态时,都能导电。另一类物质,如盐类、金属氧化物和氢氧化物等在固态时不导电,在熔化后,却能导电,就象 NaCl 一样。还有一类物质,如非金属

单质等无论在固态或液态都不导电。金属导电是由于电子的移动，而熔融盐等的导电则是由于带电离子的定向运动及放电。X射线的晶体结构分析证明在固态盐类中离子已经存在。因此，加热熔化，只不过使这些离子能够自由移动而已。而不能导电的那些物质中就不含有离子，它们是由不带电荷的分子或原子组成的。

各种物质所呈现的不同导电情况，正是物质内部粒子间产生结合的相互作用(即化学键)不相同的外部反映。对应于上述三种导电情况不同的物质，有三种不同类型的化学键，即金属键、离子键和共价键^①。

化学键不仅类型不同，强弱也各不相同。例如，将一根烧热的玻璃棒插入一瓶 HI 气体中，立刻可以看到分解出来的紫色的碘蒸气。碘的产生意味着碘原子与氢原子间的化学键被破坏了，这个现象表明碘原子与氢原子间的化学键是比较弱的。而在相同情况下 HCl 就不会分解，甚至在一千多度的高温下，HCl 也很少分解。这就证明，氯原子与氢原子间的化学键要比前者强得多。为了表示化学键的强弱，就引入了“键能”这个概念。所谓键能是指原子构成某一化学键时所放出的能量。或者说破坏某一化学键使离解为中性气态原子时所需要的能量。通常以千卡/克键来表示。例如，HCl 的键能为 103.2 千卡/克键，HI 的键能为 71.4 千卡/克键等等(所谓克键是指 6.02×10^{23} 个键)。键能是可以实际测量的一个值。键能越高，化学键越强，分子也越稳定，使该分子破裂

① 根据化合物在熔融状态时的导电性，往往可以判别它们的化学结合方式。但也有不能判别的少数几种例外。例如 BeCl_2 、 ZnCl_2 、 HgCl_2 等，它们能导电，但又远不及离子导电那样好，所以其化学键的性质就难以判别，需要借助别的方法来判别。

参加反应所需要的能量也越高。因此，键能影响着反应的活化能。

由于分子是保持原物质化学性质的最小微粒，所以在学习原子结构的基础上，进一步学习原子依靠什么力量即怎样的化学键组成了分子，以及分子结构与性质的关系这类问题，有重要的实际意义。

习 题

1. 什么叫化学键？化学键包括哪几种类型？
2. 什么叫键能？键能的大小意味着什么？

第二节 离 子 键

一、离子键的形成

什么叫离子键？离子键又是怎样形成的？让我们先看下面的实验。在燃烧匙里放入一小块金属钠，加热，看到钠全部熔化时，立即插入充满氯气的集气瓶中，如图8-1那样。氯气和金属钠立即发生剧烈反应，发出热和耀眼的光。反应结果生成了白色的氯化钠晶体，即食盐。根据氯化钠的导电情况及其他研究，我们知道氯化钠分子中存在着离子键。

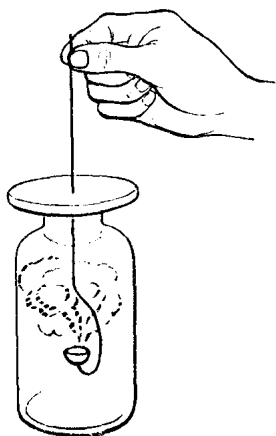


图8-1 金属钠与氯气的反应

那么，氯化钠晶体又是怎样形成的呢？为什么氯与钠之间会形成离子键呢？这就要从钠原子和氯原

子的结构讲起。

钠与氯同在第三周期,但氯原子的核电荷数比钠原子多,核对外层电子的引力,氯原子比钠原子要大。表现在原子半径上,氯原子比较小(0.99 \AA),钠原子比较大(1.572 \AA)。而且两者的核外电子构型有很大的差异,即钠原子最外层上只有1个电子,离开稳定的8电子构型很远;而氯原子最外电子层上有7个电子,与8电子稳定结构很接近。因此,上述种种因素决定了钠原子容易失去最外层上的那个电子,而氯原子却容易通过获得1个电子的途径达到8电子稳定结构。那么,这种内在的得失电子的可能性在实际上又怎样实现呢?从上述实验中我们可以看到,这两种原子互相接触、彼此作用就是从可能向现实转化的一个必要条件,而发热和发光正是进行这种转化的外部表现。

原来,当具有一定能量的钠原子和氯原子在运动中相遇时,由于激烈的相互碰撞而使两个原子间电的吸引与排斥这对矛盾重新激化了。氯原子的核不但仍然要继续吸引自己核外的电子,而且还要吸引钠原子的外层电子。反过来,也是这样。而原子核外的电子却高速运动着,力图摆脱核的吸引,在受到另一个原子核的吸引时,更增强了这种趋势。这些新的矛盾打破了原来单个原子中吸引与排斥的暂时平衡,它们在互相斗争着。由于原子结构不同,因而两个原子核吸引电子的能力也不同。上述这些矛盾斗争的结果,钠原子最外层上的那个电子转移到了氯原子的最外电子层上。随着原子中电子数量的变化,原子发生了质变,变成了带电的离子。钠原子失去电子成为带正电的钠离子(Na^+),氯原子得到电子成为带负电的氯离子(Cl^-),两种带相反电荷的离子间由于静电引力的作用而互相吸引,互相接近。同时,离子的核与核之间,

电子与电子之间的互相排斥作用也随着离子的互相接近而增大。因此在一定的条件下,电的吸引与排斥又达到了新的暂时平衡。这对矛盾在新条件下的统一体就形成了氯化钠分子。

这种靠正负离子的静电吸引与排斥而形成的化学键就叫做离子键。上述氯化钠分子的形成过程是离子键形成的一个典型。

原子在彼此作用过程中,以电子转移的方式达到稳定电子层结构,形成正负离子,并凭借其相互作用来形成分子,这是离子键的实质。

以前有些书,在介绍离子键形成时,只讲离子间的相互吸引,不讲离子间的互相排斥,这是片面的。试问,没有离子间的互相排斥,两个离子间为什么不能进一步靠近,而总是保留着一定的距离(称为键长)呢?再说,没有离子间的相互排斥作用,促使离子键破裂的本质原因又应该从哪里去寻找呢?所以,离子键的形成和一切事物一样,都是对立统一的结果。

通常位于元素周期表左右两个边端的主族元素——碱金属、碱土金属与卤族元素之间相互作用时,比较容易形成离子键。

不少简单离子具有惰性气体原子的结构,还有一些阳离子的外层具有 18 或 $18+2$ 以及少于 18 个电子结构时,也是稳定的,它们也能形成离子键,例如 Zn^{++} 、 Pb^{++} 、 Fe^{++} 等。因此,那种认为原子相互作用一定使外层达到 8 个电子结构才能形成稳定离子的提法是有局限性的。但关于通过电子转移,形成离子而成键的提法至今仍然是正确的。

二、离子化合物

通过离子键构成的化合物叫离子化合物,很多盐类和金

属氧化物都是离子化合物。离子键存在于气体分子中称离子型分子，例如氯化钠蒸气分子；离子键存在于晶体中，则称为离子型晶体，例如常见的固体食盐。几乎所有的固态物质全是晶体，因此下面先介绍有关晶体结构的常识。

(一) 晶体和晶格

所谓晶体就是有一定结晶形状的固体。组成它的离子、原子或分子在结晶中都作有规则的排列。因此，其结晶的外表具有一定的几何形状。和它相反的是所谓无定形物质，它们没有一定的外形，质点的排列也没有规律，但有许多外观为无定形的物质，实际上都是由极微小的晶体积集而成的。还有一些典型的无定形物质适当地改变结晶的条件，也可以使它们成为结晶状态。所以，除了极少(玻璃状态)的物质以外，固态物质几乎全是晶体。我们在研究固体物质的性质时，就常常离不开晶体结构。

构成晶体的质点——离子、原子或分子在空间的固定点上作有规则的排列，虽然它们在不断地振动着，但它们之间的位置保持着相对固定的状态。这些质点的排列就构成了各种类型的空间晶格，或简称晶格，这种内部结构决定了它们必定具有一定的外形^①。

依据晶格结点上质点的性质，晶体可分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四大类。它们之间的区别不仅是构成晶格的质点不同，更重要的是质点之间相互作用的性质完全不同。

① 晶体的外形相当复杂，依据晶体的对称性程度可以分为七个晶系，即：立方、正方、正交、六方、单斜、菱形七个晶系，而每一晶系又可分为若干类。

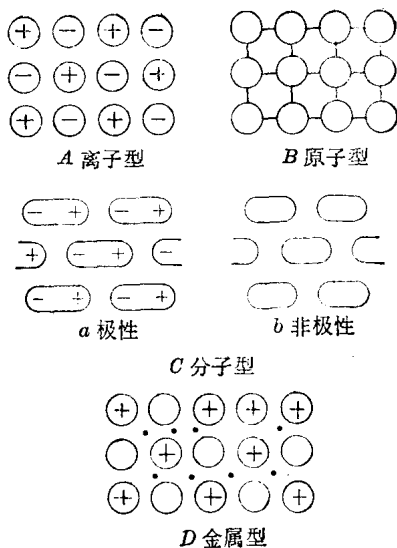


图 8-2 离子晶体、原子晶体、分子晶体、金属晶体示意图

(二) 离子化合物的性质

在离子晶体中,正负离子之间有很强的静电作用,离子键的键能比较大。要拆散这种结构,即断开这种化学键,就需要较高的能量。所以,离子型晶体最显著的特点是具有较高的熔点和沸点。从物质结构的角度看,物质的熔点、沸点应与质点间相互作用的强弱有关,在离子晶体中与离子间的相互作用——离子键有关,在原子晶体中与原子间的相互作用有关(见下节),而在分子晶体中则与分子间的相互作用有关。这种相互作用愈强,则减弱这种作用所需要的能量愈大,熔点、沸点就愈高。表 8-1 列出了一些离子化合物的熔点和沸点。

由表中数值可以看出,离子晶体的熔点、沸点都比较高,它们中的 MgO 、 CaO 、 Al_2O_3 等,由于硬度也比较高,所以常作

表 8-1 一些离子化合物的熔点和沸点

物 质	MgO	CaO	Al ₂ O ₃	NaCl	KCl
熔点 (°C)	2800	2572	2050	801	776
沸点 (°C)	3600	2850	2980	1413	—

为耐高温材料。由于离子化合物中基本质点都是带电的离子,因此,离子化合物熔化后就能导电。当通入电流时,正负离子便分别向两个电极运动,并放电析出电解产物。因此,常利用电解熔融的离子化合物来制取活泼金属。例如金属钠和金属镁就是电解熔融氯化钠或氢氧化钠,以及无水氯化镁来制取的。

此外,离子化合物一般都易溶于水,它们在极性溶剂^①中的溶解能力比在非极性溶剂中要大,溶于水中亦能导电。

在离子晶体中,离子可以从任何方向和带异性电荷的离子互相结合。因此,每个离子总是被一定数目(称为配位数)的带异性电荷的离子所包围,依靠离子键不断延伸。例如金属钠与氯气作用时,生成的 Na⁺ 与 Cl⁻ 随着温度的降低,互相聚集形成一颗颗的可见氯化钠晶体(图 8-3)。其中,每个钠离子被六个氯离子所包围,同样,每个氯离子也被六个钠离子所包围,交替延伸为整个晶体。所以能够独立存在的每一食盐颗粒中并不存在单个的氯化钠(NaCl)分子,而只有钠离子与氯离子。“NaCl”只是氯化钠晶体的最简化学式,它表示在氯化钠晶体中 Na⁺ 与 Cl⁻ 的个数之比是 1:1。和 NaCl 相似,氯化铯(CsCl)晶体也是正负离子互相交替延伸的大分子,其中 Cs⁺ 与 Cl⁻ 的个数之比也是 1:1,每个 Cl⁻ 被八个 Cs⁺ 所包围,而每一个 Cs⁺ 被八个 Cl⁻ 所包围。

① 有极性分子结构的溶剂,就称为极性溶剂。水是一种最常用的极性溶剂。

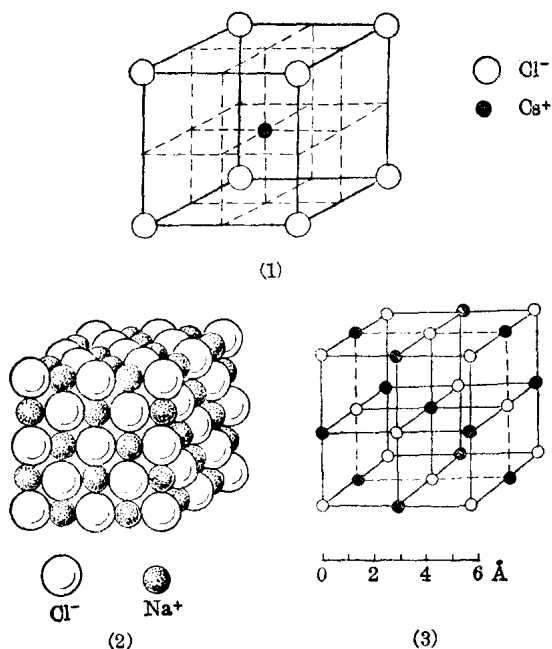


图 8-3 NaCl 晶体与 CsCl 晶体示意图

三、离子化合物之间性质差异的原因

离子的性质是决定离子化合物共性和性质差异的本质原因。而离子是带电的原子，所以离子电荷、离子半径以及离子的电子层结构是影响离子化合物性质的决定性因素。

(一) 离子电荷

离子电荷就是指原子失去或得到的电子数。同种元素，当形成的离子电荷不一样时，其性质就会有很大的差异，如 Fe^{++} 和 Fe^{+++} 。在电子工业上，常用一定浓度的三氯化铁 (FeCl_3) 溶液将没有用漆(或其他物质)保护的那些铜皮烂掉，

从而在铜板上留下清晰的印刷电路图，但这里不能用氯化亚铁(FeCl_2)代替三氯化铁，因为 Fe^{2+} 与 Fe^{3+} 的性质是不一样的。 Fe^{3+} 有较多的正电荷，比较容易得到电子，而 Fe^{2+} 的正电荷较少，所以在相同条件下就无此反应。

(二) 离子半径

当 A^+ 和 B^- 两种离子借静电作用形成离子化合物 AB 时，两个原子核之间的平均距离称为核间距(即键长)。它的大小可以通过晶体X射线分析的实验加以测量。假若把 A^+ 和 B^- 两种离子看成是互相接触的两个球体，那么核间距应该是这两种离子的有效半径(简称离子半径)之和。通常所说的离子半径就是这样测算出来的。

阴离子是原子获得电子之后形成的。此时，核外的电子层数没有变，只是最外层上的电子数目发生了变化，变成了同周期中惰性气体原子那样的电子层结构。因此，阴离子的半径要比原来的原子半径大(见表8-2)。

阳离子是原子失去电子形成的，其核外电子构型与原来那个原子相比，往往失去了最外面的那个电子层，或者最外层上的电子数目减少了。由于核对最外层电子的引力增强，因此，阳离子的半径要比原来的原子半径小。另外，离子半径还和离子电荷有关，正电荷越大，离子半径越小。具体例子见表8-2。

表 8-2 若干元素原子及离子半径的比较

元 素	氯	钠	铁	
原子半径 \AA	$r_{\text{Cl}}=0.99$	$r_{\text{Na}}=1.573$	$r_{\text{Fe}}=1.165$	
离子半径 \AA	$r_{\text{Cl}^-}=1.81$	$r_{\text{Na}^+}=0.98$	$r_{\text{Fe}^{2+}}=0.83$	$r_{\text{Fe}^{3+}}=0.67$

离子间静电引力的大小，可以近似地用 $F = \frac{q_1 q_2}{r^2}$ 计算，即和两种离子的离子电荷乘积成正比，而同核间距（离子半径之和）的平方成反比。因此，离子半径越大，相互吸引的作用力就越小，离子电荷越大，相互吸引就越强。

例如 Mg^{++} 和 Ca^{++} 都带两个正电荷，它们的离子半径分别为 0.65 \AA 和 0.99 \AA ，它们和氧生成 MgO 和 CaO 时的核间距分别为 2.10 \AA 和 2.40 \AA ，由于核间距不同，所以镁与氧之间的作用力要比钙与氧大， MgO 的熔点 (2642°C) 就要比 CaO (2576°C) 高。

(三) 离子的构型

简单的阴离子及不少阳离子，它们的最外电子层都具有惰性气体元素的 8 电子稳定结构。此外， I_B 及 II_B 族中的 $Cu^+ (3s^2 3p^6 3d^{10})$ 、 $Ag^+ (4s^2 4p^6 4d^{10})$ 、 $Zn^{++} (3s^2 3p^6 3d^{10})$ 等最外层上有 18 个电子， IV_A 族的 $Pb^{++} (5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2)$ 等最外层上有 $18+2$ 个电子，另外还有一些不规则的电子结构，如 $Fe^{++} (3s^2 3p^6 3d^6)$ 等。可见，不同的离子具有不同的电子构型。

有时，离子电荷相同，但是由于离子的外层的电子构型不同，离子化合物在性质上还会有差异。例如 I_B 和 I_A 、 II_B 和 II_A 主族相应的化合物，在性质上就有很大的差别。当然，还与离子半径、离子构型有关。

总之，在比较不同的离子型化合物性质时，应该综合化合物中离子的上述三个特征，同时还应当考虑离子晶体的构型。

习 题

1. 什么叫离子键？离子键是怎样形成的？举例说明。
2. 离子键的本质是什么？元素周期表中哪些元素间可能形成离子键？

3. 怎样理解离子键的形成过程也充满着吸引和排斥这对矛盾的斗争?
4. 什么叫离子晶体? 离子晶体物质的性质有何特点? 试举例说明。
5. 离子化合物间性质为什么还会有差异? 试举例说明。

第三节 共价键

一、共价键的形成

离子键理论解释了不同元素的原子形成分子的原因,但是,无法说明同种原子或者同类原子怎样形成分子的,例如 H_2 分子及 HCl 分子。因为同种或同类原子吸引电子的能力相同,或者相差不多,不可能象钠和氯那样发生电子的转移,正负离子无从产生,离子键就无法形成。

关于这类分子形成的理论,同样是在积累了大量事实现象的基础上逐步发展起来的。人们注意到惰性气体原子中的电子数总是成双的,而绝大多数分子中的电子数也是双数,这些重要的事实启发了人们,单个电子有配成对的趋向。于是有人提出了电子对形成的概念,用原子的电子互相配对的假定来解释这类分子的形成。后来量子力学证明了电子对的形成降低了体系的能量,有利于形成分子。电子对的形成,才获得了理论上的解释,这样就产生了近代的共价键理论^①。

(一) 氢分子的形成

氢原子核外有一个未成对的 $1s$ 电子,当两个具有一定能量的这样的氢原子在运动中相遇时,如果它们单个电子的自

^① 到目前为止,共价键理论还很难用于定量计算化合物分子的形成,而且在定性说明化合物分子的形成方面,电子配对法和分子轨道法两种说法还没有统一起来。

旋方向相反,那么,这两个电子间就会相互吸引,结果将使两个原子靠得更近而键合。这时,电子运动情况发生了质变。它们不再只是在原来那个核周围出现,而更多地出现在两个原子核之间,即在两个原子核之间,有一个电子云密度最大的区域(图 8-4)。实验测得当氢原子这样形成 1 克分子氢时,将放出 192.62 千卡的热量。这表明,当共用的一对电子绕两个原子核运动时,整个体系的能量较低,比较稳定。这种靠两个核共有一对电子而形成的化学键叫做共价键。同样,共价键也包含着互相排斥的因素。所以,形成共价键的两个原子核间也具有一定的核间距(即键长),并且是可分的。

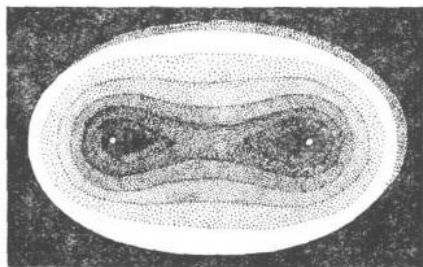


图 8-4 氢分子中的电子云密度分布示意图

如果两个电子的自旋方向相同,它们就会互相排斥,使两个原子不能成键,电子云也不会重叠。图 8-5 表达了这两种

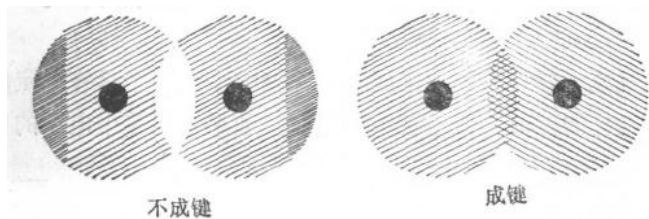


图 8-5 氢原子之间是否形成共价键的电子云密度示意图

情况的区别,网线表示电子云密度较大的区域,空白表示电子云密度很小。

因此,只有那些具有自旋相反的未成对电子的原子才能形成共价键。而且电子云重叠程度愈大,共价键愈稳定,在化学反应时,拆散它们往往需要愈高的能量。

原子在彼此作用过程中,通过共用电子对的方式,并且凭借共用电子对与两个原子核之间的相互作用来形成分子,这是共价键的实质。

(二) 共价键的类型

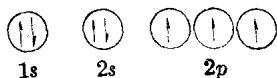
由于成键原子的结构各不相同,反应的条件也有差异,因此,虽然同是共价键,但共用电子的方式也各不一样。

当相同两原子以共价键结合时,共用电子对均等地围绕两个原子核运动,即电荷分布是对称的,成键电子云的中心恰在两个原子核中间,正、负电荷的重心是重合的,这种键称为非极性共价键。

当不同元素的原子构成共价键时,由于两个原子吸引电子的能力不同,成键电子云的中心将偏向于吸引电子能力较大的原子。这样就使得两个原子分别带上了较多的正电荷或负电荷。虽然正、负电荷的总数仍然相等,但正、负电荷的重心并不重合在一起。这样形成的共价键就是极性共价键。例如HCl分子中的键,就是极性键。形成极性共价键的两种原子吸引电子能力的差异有大有小,所以,极性共价键也有强极性共价键(简称强极性键)与弱极性共价键(简称弱极性键)之分。

两个原子通过共用一对电子形成的共价键叫做共价单键,用两个原子间的一个短划来表示,例如H—H, H—Cl。两个原子通过共用二对电子形成的共价键就称为共价双键,

用原子间的二个短划来表示。例如 $O=C=O$ (二氧化碳), 每个氧原子与碳原子之间都共用二对电子。一般双键的键能要比单键高, 但不足二倍。两个原子间共用三个电子对就形成共价三键。例如氮原子(N)有三个未成对的 $2p$ 电子,



因此, 氮分子能以共价三键结合, 即 $N\equiv N$ 。氮分子的这种结构是比较稳定的, 要使这样的分子分解, 必须给予大量的能量, 所以在常温下, 氮气很不活泼, 常用作保护气体。

共价键中共有的一对电子通常是由两个原子供给的, 但也可以由一个原子单独供给。凡共有的一对电子由一个原子单独供给的共价键称为配位键。用 $A\rightarrow B$ 代表, 其中 A 是电子供给者, B 是电子接受者。通过配位键形成的物质也有它自己的特性。

上面所讲的共价键都只发生在两个原子之间, 叫做双原子共价键。由两个以上原子共有若干电子, 也能形成共价键, 叫做多原子共价键。例如有机物苯的六个碳原子各出一个电子形成了大 π 键。此外, 有些原子在成键时, 原子轨道发生了重新组合和能量的平均化, 这个过程称为轨道杂化。例如氨分子(NH_3)及许多有机物, 如甲烷(CH_4)、乙烯($CH_2=CH_2$)、乙炔($CH\equiv CH$)等, 它们的共价键形成过程都发生了轨道杂化。

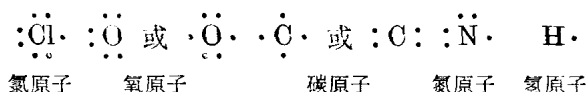
应当指出, 实际上存在的共价键中, 电子并不一定要成双配对。因此, 上述共价键理论有一定局限性。

(三) 用电子式表示分子的形成

化学键常用原子间的短划来表示, 而分子的形成过程则

常用电子式来表示。所谓电子式，就是在某元素符号的周围用小黑点或其他记号(如打“×”等)代表电子，以表示这个原子的最外层上的电子(每一个电子用一个记号)数。

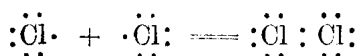
例如：



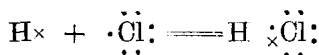
氢分子的形成，用电子式可表示如下：



氯分子的形成，可用电子式表示如下：

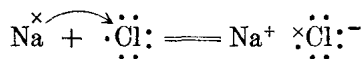


氯化氢分子的形成可用电子式表示如下：

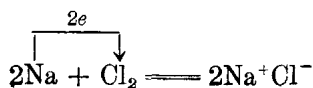


依此类推。

离子化合物也可以用电子式表示，但和表示共价分子的形成过程有所不同，在反应物的电子式上应该用箭号表示电子的转移，在生成物的电子式中，则必须表明离子符号和所带的电荷数。例如，氯化钠分子的形成过程，可用电子式表示如下：



也可以用下列的式子表示出电子的转移：



二、共价键的方向性和饱和性

离子键和共价键的本质虽然都是电的吸引与排斥，但离子键的形成是以电子的转移所产生的正、负离子作为基础的，而共价键是通过电子云的重迭，靠共用电子对与两个核之间的相互作用作为基础的。因此，两种键之间有着明显的区别，其最重要的具体表现就是共价键有方向性和饱和性，而离子键没有方向性，也没有饱和性。

在离子化合物中，离子往往具有惰性气体那样的饱和电子层结构，它们的电子云分布是球面对称的。因此，原子得失电子后所过剩的电荷，即离子的电荷也是球面对称分布的。例如，钠离子所带的一个正电荷球面对称地分布在钠原子核的周围，在空间的任何方向上都可以同样地表现出来。所以在氯化钠晶体中，一个钠离子周围可以吸引六个氯离子。同理，在氯化铯晶体中，一个铯离子周围可以吸引八个氯离子。这说明离子键是没有方向性的，并表明钠离子和铯离子所带的电荷数(+1)远小于它们所能结合的负离子数(六或八)，而且这两者之间是无关的^①，也就是说离子键既没有方向性，也没有饱和性。

至于共价键的形成是以电子云的重迭为前提的，并且电

- ① 在MX型离子晶格中，离子周围所能结合的带相反电荷的离子数叫配位数。其多少主要决定于离子半径的比值，一般地讲，比值越大，配位数越大。

半径比值 $R_{正}/R_{负}$	0.15~0.22	0.23~0.41	0.41~0.73	0.73~1.00
配位数	3	4	6	8

子云重叠的区域越大,形成的共价键也就越稳定。我们知道,除了 s 电子云呈球形对称之外,其他的 p 、 d 、 f 电子云都有着一定的空间伸展方向。因此,为了形成稳定的共价键,电子云的重叠只有沿着一定的方向进行。现以氯化氢分子的形成作以下说明。氢原子的 s 电子云与氯原子的 p 电子云在氢和氯二个原子的核间距相同的情况下,可能按如图 8-6 共价键的方向性所示的几种类型重叠。

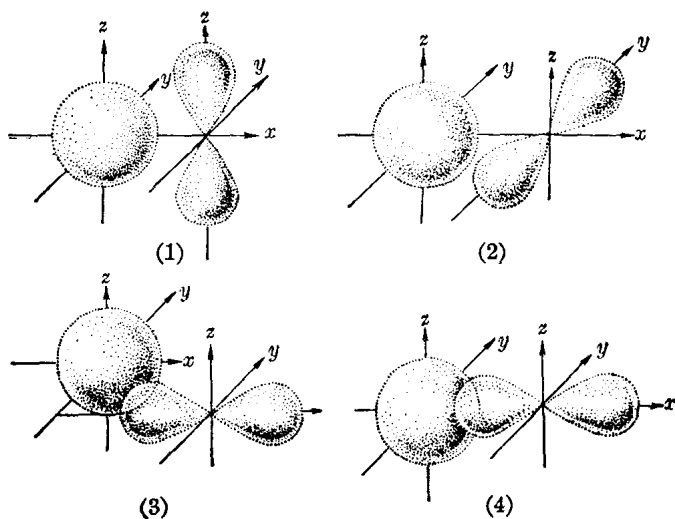


图 8-6 共价键的方向性示意图

图中第(1)图表示 s 电子云沿着与 p 电子云垂直的方向去重叠,结果不能成键,因为在一定的核间距下,电子云没有互相重叠。

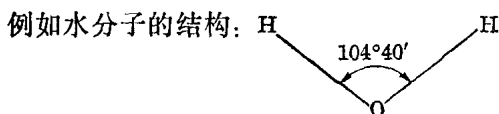
第(2)图表示的情况与第(1)图相同,只是假想 p 电子云的方向从 p_z 变成了 p_y 。

第(3)图表示 s 电子云与 p 电子云沿着非坐标轴的任意

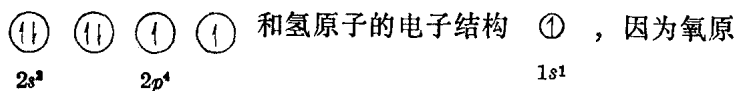
方向去重迭, 结果虽然也可能发生局部重迭, 但远不如第(4)图那样有利。

第(4)图表示 s 电子云沿着 p 电子云的对称轴方向去进行重迭, 结果是电子云发生了最大程度的重迭, 表明只有当 s 电子云沿着 p 电子云对称轴的方向重迭, 才能形成稳定的共价键。如果 s 电子云沿着 z 轴方向与 P_z 重迭, 或沿着 y 轴与 P_y 重迭, 其结果亦将与第(4)图完全一样, 这主要看氯原子的一个未成对 p 电子在哪个方向。但肯定地说, 在形成氯化氢分子时, 只有一个唯一的最好的成键方向, 即只有沿着一定的方向才能形成共价键, 这就是共价键的方向性。

共价键的方向性成功地解释了一些分子的空间构型, 对于研究物质的结构和性质有很重要的意义。



两个氢和一个氧为什么不在一条直线上, 而有一个角度呢? 可用共价键的方向性来说明。根据氧原子的最外层电子结构



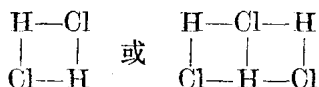
子两个未成对的 p 电子云方向是互相垂直的, 按照共价键形成的方向性条件, $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 不可能在一条直线上。至于

$\text{H} \quad \quad \quad \text{H}$
 $\quad \quad \quad \swarrow \quad \searrow$
 $\quad \quad \quad \text{O}$

之间的夹角, 为什么不是 90° 而是 $104^\circ 40'$, 是因为 $\text{H}-\text{O}$ 成键之后, 共用电子对偏向于 O , 而使 H 那一头带了一点正电性质。两个带相同正电性的 H 之间互相排斥, 就使 90° 的角张开了(对于这个问题更确切的说明, 要借助轨道杂

化的概念)。

共价键不但有方向性，而且有饱和性。因为只有自旋相反的未成对电子才能成键，因此未成对电子成键之后，就不能继续成键。例如在 $\text{H}-\text{Cl}$ 分子中， H 与一个 Cl 化合后，它就不能再和第二个 Cl 成键。同样， Cl 也不能和第二个 H 再成键，所以象下式所示的分子是不存在的：



显然，这与离子键能结合成氯化钠那样的大晶体不同，这就是共价键的饱和性。

三、通过共价键构成的物质

通过共价键形成的分子叫共价型分子，所生成的化合物叫做共价化合物。非金属元素之间的单质和化合物，以及绝大多数有机化合物都是通过共价键形成的。按照晶体结构的类型，由共价键构成的物质大致可分为两类，一类是分子型物质，另一类是原子型物质。

分子型物质的晶体是以共价型分子(极性的或非极性的)为基本结构质点，通过分子间吸引和排斥的相互作用联系起来所形成的晶体，例如卤族元素的单质分子、硫、氧、二氧化碳、三氧化硫、水、氯化氢以及大多数有机化合物等都属于这一类型。

共价型分子中分子内部原子间的结合虽然相当牢固，但分子间的结合却比较微弱，比一般化学键要小几十倍到几百倍。当固体熔化或液体气化时，分子中的化学键并不破坏(也有一些物质在熔化或沸腾前即行分解)，只是组成固体或液体

的分子分散开来。克服分子间微弱作用所需的能量是比较小的，因此，分子型物质一般具有较低的熔点和沸点，硬度也比较小。这与离子化合物具有较高的熔点，沸点显然不同。表8-3列出了一些分子型物质的熔点与沸点。

表 8-3 一些分子型物质的熔点与沸点

物 质	H ₂	Cl ₂	HCl	NH ₃	H ₂ O
熔 点 (°C)	-259.1	-100.98	-114	-77.7	0
沸 点 (°C)	-252.6	-34.6	-85	-33.4	100

绝大多数有机化合物都是共价型物质，它们的熔点、沸点一般都比较低，因此，通常可用测定熔点、沸点的方法来检验有机化合物的纯度。在工业上，常用蒸馏的方法，通过液体的气化来分离，提纯有机化合物。对于熔点、沸点高的很多无机物质(它们由离子键构成)就不能这样做。

另一类共价键物质是由无数的原子组成的，称为原子型晶体。这种晶体中的基本结构质点是原子，各原子间以共价键相联结。

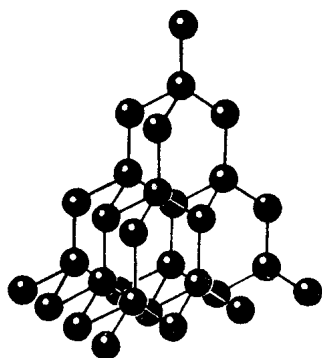


图 8-7 金刚石的结构

例如金刚石就是属于这一类型的物质(图8-7)。在金刚石晶体中，各碳原子间以共价键相联结，每个碳原子位于正四面体的中心，周围四个碳原子位于四个顶点上，在空间构成连续的、坚固的骨架结构。在这类晶体中是分辨不出单个分子的，只能把整个晶体看成为一个巨大的分子。由

于碳原子间的共价键非常牢固,要拆散这个结构,需要消耗很大的能量,所以金刚石是自然界中最坚硬的固体,熔点高达 3750°C 。其他如碳化硅(俗称金刚砂)、石英以及单质硅、单质硼等都是原子型晶体物质,同样都具有很高的熔点和硬度。工业上常用金刚砂和金刚石作优质磨料。这些共价键物质,由于结构中不含有正负离子,也很少有游离的可以自由移动的电子,因此,它们都是电的不良导体。

石墨是金刚石的同素异性体。与金刚石不同,它是电和

热的良好导体。石墨在纸上轻轻划过,就会留下它的细小片状结晶。在工业上可用石墨作电极、铅笔芯子。这种性质上的差异也是结构上的不同引起的。图 8-8 表达了碳原子在石墨中的排列,与图 8-7 相比较,就可以看出,在石墨

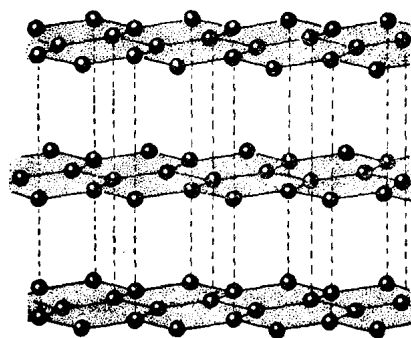


图 8-8 石墨的结构

晶体内部,同一平面上的一个碳原子虽然都以共价键和其他三个碳原子相连接,但面与面之间,只存在分子间的作用,每一碳原子都还有一个比较自由的未成键电子,因此,石墨能导电,它的层与层之间也容易折断,留下片状细晶。

习 题

1. 什么叫共价键? 具备怎样的条件才能形成共价键?
2. 共价键的本质是什么? 哪些物质是共价键物质? 试举你常见的五种物质。

3. 原子型物质与分子型物质在性质上有何异同? 为什么?
4. 什么是共价键的方向性? 离子键为什么没有方向性? 举例说明。
5. 什么是共价键的饱和性? 离子键为什么没有饱和性? 举例说明。

第四节 键的极性和分子的极性、 元素的电负性

前面讨论了离子键和共价键的形成、性质, 现在讨论分子中电荷分布的情况以及影响化学键性质的因素。

一、从非极性共价键到离子键的过渡

无论由同种或不同种的两原子相互化合成为共价键时, 虽然没有电子的得失, 但共用电子对在两原子间的分布仍有区别, 例如 H_2 分子中的共价键是非极性的, 而 HCl 分子中的共价键是极性共价键。共价键之所以从非极性键变成了极性键, 是因为形成共价键的两个原子发生了变化($H-H$ 换成了 $H-Cl$), 因此它们吸引电子的能力从相等变成了不相等。所以共用电子对从不偏移变成了偏移。显然, 成键原子间吸引电子能力的差距越大, 键的极性也就越大。如果这种差距进一步扩大, 以至于共用的一对电子完全移到了某一原子一边, 而完全脱离了另一原子的吸引, 那么“共用”就成了“独占”, 共价键转化成了离子键。因此, 从有无电子得失的观点看, 离子键和共价键有显著的不同。然而, 离子键和共价键的本质都是电的吸引和排斥, 两者又一定存在密切的联系, 根据键的极性的概念, 从非极性共价键到离子键, 就存在着一系列极性键作为过渡状态。例如图 8-9 所表示的那样。这又一次生动地体现了量变引起质变规律乃是自然界的普遍规律, 事物是在

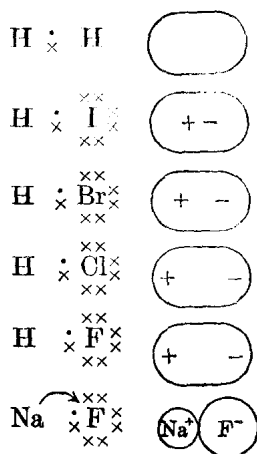


图 8-9 从非极性共价键到离子键的过渡

运动、过渡、发展的，客观世界既是紧密联系又是丰富多样的。

二、元素的电负性及其应用

正如我们前面介绍的那样，化学键决定性地影响着物质的化学性质，并且对一些物理性质，例如光学、电学、磁学性质也有影响。然而，化学键的类型又是什么因素决定的呢？多年来，人们一直在努力回答这样的问题。因为，这有巨大的实际意义。例如，一种新型优良半导体材料的使用将会促使电子工业的跃进，而寻找一种半导体材料却要经过开矿、分离、提纯等步骤，然后才能测试其性能，知道它是否具有我们所期望的那些优良性能。这就要动员成千上万的人力和耗费巨大资金，而如果能在科学的结构理论的指导下进行这项工作，将会把试验材料的面大大缩小，收到多、快、好、省的效果。物质结构理论解决这类问题的办法，就是研究已知的半导体材

料具有怎样的共同(或类似)的结构特征, 并指出哪些物质也具有相类似的结构, 有希望作为新型半导体材料的候选者, 研究影响化学键性质的因素, 将帮助我们完成这类任务。

既然化学键的本质是电的吸引与排斥, 那么影响化学键性质的主要因素应当是成键原子间电的吸引与排斥的矛盾斗争。问题似乎很简单, 但是, 由于原子结构的复杂性, 原子核外电子运动的复杂性, 原子成键时各种因素的相互影响也十分复杂, 因此, 至今我们还不能比较满意地回答上述这个问题。这里, 我们向大家介绍的是目前讨论得比较多的影响化学键性质的一个因素。这就是元素的电负性。

所谓元素的电负性就是指原子在分子中争夺电子的能力。一般用元素的电离势和电子亲合势的和来标定各元素的相对电负性数值。

(一) 电离势

从各元素的气态原子中分离出第一个电子所需消耗的能量叫做该元素的第一电离势。所以电离势是元素的原子失去电子难易的定量表示, 电离势越小, 越易失去电子, 元素的金属性越强。

(二) 电子亲合势

电离势大小只反映了元素失去电子能力的大小, 但不能简单地讲凡是失电子越难的元素, 它得电子就越容易。例如惰性气体元素得失电子都很困难。因此, 还需用另一个量, 即电子亲合势来判断元素得电子能力的大小。

气态原子获得一个电子并使其处于最稳定状态时所放出的能量称为第一电子亲合势。由于某些元素很不容易得电子, 直接测定电子亲合势就有一定的困难, 所以测得的元素电子亲合势数据还很缺乏, 和电离势数据相比, 准确性也差。现

将测得的若干元素的第一电子亲合势数据列在表 8-4 中, 从这个表大致可以看出, 活泼非金属一般具有较高的电子亲合势。

表 8-4 若干元素的电子亲合势(电子伏特 eV)

				H
				0.71
B	C	N	O	F
0.12	1.37	0.04	3.80	3.47
	Si	P	S	Cl
	0.60	0.15	2.06	3.74
				Br
				3.65
				I
				3.80

(三) 元素的电负性

“看问题要从各方面去看, 不能只从单方面看。”上述两种因素都各自从某一方面反映了原子争夺电子的能力, 但是, 在全面衡量原子争夺电子的能力时, 只看上述两个因素中的任何一个因素都是片面的。因此就用电离势和电子亲合势的代数和来衡量元素的电负性。在实际使用时往往将金属锂(Li)的电负性定为 1 [或者非金属元素氟(F)的电负性作为 4] 来推算出其他元素的相对电负性。表 8-5 (见第 309 页插页)列出了各元素的相对电负性值。

应用元素的电负性数值可以估计化学键的性质, 以及共价键极性的大小。

成键原子的电负性值相差愈大,键的极性也就愈大,这种差值足够大时,就形成离子键。从表 8-5 可以看出,位于周期表右上角的元素电负性最大,位于周期表左下角的元素电负性最小,它们之间的电负性差值最大,最易形成离子键。气体单质分子电负性差值为零,所以,形成非极性共价键。有机化合物中的 C—H 键,其电负性差值仅为 0.5,亦是比较典型的共价键,其共用的电子对偏向于碳原子一边。大多数金属元素与氧的电负性差值多大于 1.5,因此很多金属氧化物为离子化合物。

现在还很难划一条绝对的界线,来分离离子键和共价键,但是研究某一类化合物之后,人们仍然找到了一些有用的规律。例如,与氢结合成氢化物的元素,若其电负性值大于 1.6 时,该氢化物一般以共价键相结合;若电负性值小于 1.0 时,一般以离子键结合。而当元素的电负性值在 1.0 到 1.6 之间时,则不易生成氢化物。卤化物也有一定的规律,但它的表达形式与氢化物就有明显的区别。当 $\frac{\text{卤素的电负性}}{\text{另一元素的电负性}}$ 之比大于 2.2 时,一般以离子键相结合;比值小于 2.0 时,一般以共价键结合;处在这二个值之间时,就比较难确定了。

但电负性差值有时还不能确切地说明问题,例如 Li—Cl 和 Al—O 这二对分子中元素的电负性差值均为 2.0,但前者为离子键,而后者形成的却是共价键。因此,有人提出以 $\frac{x_a - x_b}{x_a + x_b}$ 的值来代替电负性差值,其中 x_a 表示元素 A 的电负性, x_b 表示 B 的电负性,该值愈大,则形成键的极性也愈大,愈容易形成离子键;反之,则所形成的键极性愈小。

应用元素的电负性还可以总结一些化合物性质变化的规律性。例如,氢氧化物的酸碱性问题。如果以 R—O—H 代表

氢氧化物的一般结构，那么，R 的电负性愈大，R—O 之间的电子云就愈强烈地偏向于 R，而使 O 那一头带上愈明显的正电性，这样 O—H 键之间的电子云，因为受到略显正电性的氧的吸引而更加偏到氧那一边，因此 O—H 键比较薄弱，容易断裂产生 H⁺ 离子，则该氢氧化物主要表现出酸的性质。若 R 的电负性愈小，电子云愈偏向于氧一边，R—O 键比较薄弱，R—O 键容易断裂产生了 OH⁻ 离子，则该氢氧化物主要表现出碱的性质。如果 R 的电负性适中，则键的断裂既可能发生在 R—O 键上，也可能发生在 O—H 键上，该氢氧化合物就表现出两性。根据电负性数据的推算，可定 R=1.7 为界，当 R 的电负性大于 1.7 时，ROH 主要表现为酸性；小于 1.7 时，ROH 主要表现为碱性；在 1.7 附近时，ROH 能表现两性。表 8-6 列出了它们的相互关系。

表 8-6 一些元素的电负性与 ROH 性质的关系

元素符号	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P
电 负 性	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	0.9	1.2	1.5	1.8	2.1
R—O—H 的酸碱性	碱	两性	弱酸	较弱酸	强酸	强碱	中强碱	两性	弱酸	酸
元素符号	S	Cl	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
电 负 性	2.5	3.0	0.8	1.0	1.5	1.8	2.0	2.4	2.8	
R—O—H 的酸碱性	强酸	强酸	强碱	碱	两性	弱酸	弱酸	弱酸	较强酸	

三、分子的极性

分子的极性对物质的许多性质都有影响。例如物质的溶解性大致遵照相似相溶规律。所谓相似指的就是分子的极性

相似。再如,电解质的电离过程也和水分子的极性结构有关。那么,我们怎么知道分子是否有极性呢?

分子是由原子通过一定的化学键组成的。因此,分子的极性是与键的极性有关的。如果组成分子的化学键都是非极性键,那么分子一定不会有极性,这是显而易见的。可是,组成分子的化学键有极性,分子却并不一定有极性。

在只有二个原子组成的双原子分子中,键的极性就是分子的极性。例如在由氢和氯二个原子组成的 HCl 分子中,共用电子对偏向于氯一边,则负电荷的重心在氯那一边,而正电荷的重心在氢这一边,这既是 H—Cl 之间共价键的极性,也就是氯化氢分子的极性。因此双原子分子的极性决定于共价键的极性。其极性的大小,可用正电荷的重心和负电荷的重心之间的距离来定量地表达。这个距离叫做“偶极长”。偶极长和单位电荷的乘积叫做偶极矩。分子的极性通常用偶极矩来定量表示,例如表 8-7。

表 8-7 某些物质的偶极矩(单位:德拜 D)

H ₂	0	H ₂ O	1.85
N ₂	0	HCl	1.03
CO ₂	0	HBr	0.79
CS ₂	0	HI	0.38
H ₂ S	1.1	CO	0.12
SO ₂	1.6	HCN	2.1
CCl ₄	0		

由表 8-7 可见,以极性共价键组成的多原子分子并不一定都是极性分子。例如二氧化碳分子中,氧的电负性比碳大,

C—O 共有的电子对偏向于氧一边，C—O 键是极性共价键，但由于 CO_2 分子是线型对称分子 ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$)，因此，尽管 C—O 键的极性并不小，但每个 C—O 键产生的极性在整个 CO_2 分子中是彼此抵消的，从整个 CO_2 分子来看，其正电荷重心与负电荷重心还是完全重合的。因此二氧化碳是一个非极性的分子。又如四氯化碳分子 (CCl_4) 尽管每根 C—Cl 键都是极性的，但是四个氯原子对称地排列在碳的四周，形成一个正四面体，这样，总的结果是四根 C—Cl 键的极性互相抵消，整个四氯化碳分子是非极性分子。也有一些由极性键组成的多原子分子仍然是极性分子，例如水分子等。

因此，多原子分子的极性和极性的 大小，不仅和化学键的极性有关，而且还与该分子的空间结构对称性有关。

这个分析在推断物质的分子结构上有一定的用途，因为分子的极性可以通过实验来测定，而分子结构的对称性可以借助测得的分子偶极矩等数据来推定。

例如，实验测得二氧化碳分子的偶极矩为零，而 C=O 键是极性键，因此推断二氧化碳分子一定具有直线对称结构，即 $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。又如实验测得水分子的偶极矩为 1.85D，推测出水分子的结构如图 8-8 所表示的那样。

知道了分子的极性，就可以帮助我们归纳物质的溶解情况。在工业生产上，常用水作为溶剂，这是因为水十分价廉易得，还因为水分子具有较显著的极性。而工业原料有很多属于无机的酸、碱或盐，而以盐为最多，这些物质的分子一般也具有极性。因此，能较好的溶解在水里组成溶液，这样就便于物料的输送和进行自动控制，也能获得很快的反应速度。（因为在溶液中，物质高度分散，接触面很大。）

此外，利用分子的极性，还能解释和归纳一些其他问题。

在这一节的最后我们想指出，关于元素电负性的含义和作用，目前仍有许多争论，但要搞清影响化学键性质的原因，并由此从理论上解决大量实际应用问题，无疑是生产发展提出的现实任务。我们正是从这个角度介绍了元素电负性的概念及它的某些实际应用，但我们仍要强调指出：目前元素电负性的概念仍是不很明确的。例如同一种元素的原子在不同分子中表现为不同的价态，其吸引电子的能力也就会有差别。目前只用一个数值来表示元素的电负性肯定是有问题的，因为它抹杀了同一原子在不同分子中运动形式的特殊性。何况元素的电子亲合势很多不是直接测得的，因此电负性数值的准确度是值得怀疑的。实际上，应用元素的电负性虽能说明很多问题，但也同样有许多问题仍然无法说明，往往不灵，甚至相反。我们认为，在辩证唯物主义思想指导下，深入开展学术领域大批判，坚持在实践的基础上努力寻找影响化学键性质的因素，总有一天，我们能满意地解决这些至今还未解决的问题，为我国人民和世界人民作出贡献！

习 题

1. 为什么说离子键和共价键之间并非绝然分开毫无联系的？这种联系说明了什么？
2. 什么叫元素的电负性？为什么要引入元素电负性这个概念？
3. 运用元素电负性怎样总结元素氢氧化物酸碱性变化规律？
4. 什么叫极性？什么叫极性键？什么叫极性分子？举例说明。
5. 具有极性键的化合物是否一定有极性？为什么？举例说明。

第五节 化合价的本质

在第一章里，我们已经学习过元素的化合价，它是指任何

元素的一个原子，能跟氢原子化合或者能从酸里置换出氢原子的数目，并初步指出“化合价的实质是分子中的原子在化学变化中一部分核外电子转移(或偏移)到另一原子的数目”。同时留下了几个问题：“变化的是核外哪一部分电子？为什么是偏移或者转移？为什么一种原子在一定的条件下转移(或偏移)或获得的电子数目又是一定的？为什么有些元素有几种化合价？这些问题要在第七、八章中解决”。现在，我们可以在原子结构的基础上，从离子化合物与共价化合物的形成中，对元素化合价的本质加以进一步的讨论。

对于离子化合物，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，我们就会发现它们在数值上完全一样，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，情况就更相同了。例如，在形成氯化钠分子时，钠原子失去了最外层的一个电子，变成了带一个正电荷的钠离子，因而钠是(+1)价；氯原子则结合了钠原子的这个电子，变成了带一个负电荷的氯离子，因而氯是(-1)价。又如在氧化钙分子里，一个钙原子失去了最外层上的两个电子，变成了带二个正电荷的钙离子，因而钙是(+2)价；一个氧原子结合了钙原子失去的两个电子，变成了带二个负电荷的氧离子，因而氧是(-2)价。但是必须注意，尽管原子间发生了电子的得失，但分子本身是不显电性的。在化合物里，各元素的正负化合价的代数和等于零。

显然，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结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(形成阳离子)而显出的化合价叫做正化合价；结合电子(形成阴离子)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别种元素相结合的能力,在数值上就等于这种元素的原子跟其他元素的原子结合在一起时所共用的电子对数目。和共用电子对距离较近的那个元素显示负化合价;和电子对距离较远的那个元素显示正化合价。例如在氯化氢(HCl)分子里,氢原子和氯原子是通过1个电子对来互相结合的,而且由于电子对偏向于氯原子,使氯原子带有负电的性质,相对地氢原子带一些正电的性质。所以,在氯化氢分子里,氢是(+1)价,氯是(-1)价。又如在水(H_2O)里,每一个氢原子与氧原子各共用一个电子对,并且共用电子对都偏向于氧。因此,每个氢原子仍都是(+1)价,而一个氧原子与二个氢原子各共用1个电子对,因此在水分子中一个氧原子与氢元素的原子一起共用了2个电子对,即在水分子里氧原子是(-2)价。

既然元素的化合价和原子的最外层上的电子数有着密切的关系,那么为什么有些元素在不同的化合物里又会显示出不同的化合价,即会有可变的化合价呢?原来这些元素在参加化学反应时,由于反应时的条件不同,它们可能在失去最外层上的电子后,再失去次外层上的一些电子,因此使它们表现出可变的化合价。例如铁在参加化学反应时,随反应条件的不同,它可以只是失去最外层上的二个电子,显示出(+2)价,也可以再失去次外层上的一个电子,从而显示出(+3)价。又如铜在不同的反应条件下也有(+1)与(+2)的变价。大多数过渡元素都有这样的情况,它们的可变化化合价也有一定的规律性。有些非金属元素,由于共用电子对数的不同,也会发生变价。如硫元素可显示出(-2)、(+4)、(+6)价;氯元素可显示出(-1)、(+1)、(+3)、(+5)、(+7)价等等。但与化合

价有关,首先总是处在最外层上,其次包括次外层上的某些电子,决不会是内层上的电子。

因此,化合价的实质是分子中的原子在化学变化中所转移或偏移到另一原子的核外电子数。在共价键中,原子之间依靠共用电子对构成分子,其共用电子对的个数在数值上就等于原子所偏移的核外电子数,当成键的二个原子间电负性相差很大时,成键的电子就从偏移发展到了转移。由于每种元素的原子都有一定的结构,其最外层上的电子数也是一定的。因此,一种原子在一定的反应条件下所能够偏移或转移的电子数也是一定的。在双原子的单质分子(例如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Cl_2 等等)里,由于成键的电子既不偏移,也不转移。因此,它们的化合价为零。

习 题

1. 元素化合价的本质是什么?和化学键有什么关系?
2. 所谓“转移”和“偏移”是什么意思?各与哪一种化学键相呼应?

复 习 题

1. 离子键和共价键有什么区别和联系?
2. 离子键和共价键的区别怎样反映在化合物的性质上?举例说明。
3. 为什么水分子有较强的极性(偶极矩 1.85),而四氯化碳分子却没有极性?试以分子结构的角度加以说明(包括说明水分子结构为什么不对称)。
4. 为什么将溴(Br_2)从水溶液中萃取出来可选用四氯化碳作萃取剂?试从分子结构的角度加以说明。
提示:从分子的极性以及“相似相溶”原理来说明。
5. 怎样理解元素的化合价是元素的一个重要性质?

提示:从化学运动的特点以及化合价的本质两方面来讨论。

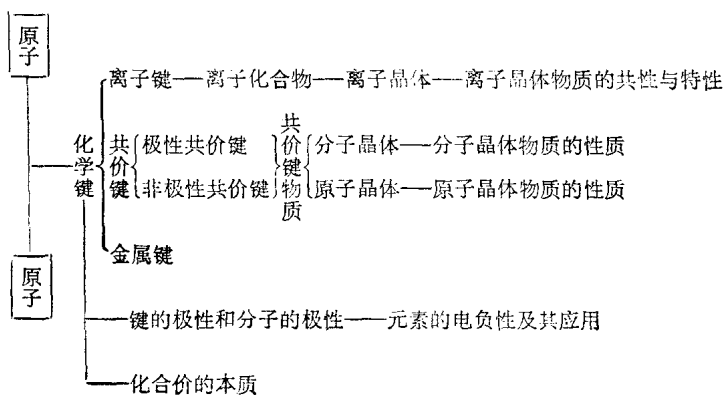
学 习 指 导

一、目的要求

初步介绍有关分子结构的基本概念(化学键、离子键、共价键,晶体、离子晶体、原子晶体、分子晶体,极性分子、元素的电负性、偶极矩等)和基础知识(离子键的形成过程,离子键与物质性质的关系,离子键理论;共价键的形成过程,共价键与物质性质的关系,共价键基础理论,影响化学键性质的因素),以掌握分子结构的入门知识。

二、内容提要

本章从原子的运动和相互作用出发,为着掌握物质性质的规律而展开了分子结构内容的讨论,其相互关系可概括如下:



附 录

习 题 答 案

第 一 章

复 习 题

- (1) 气味、可燃性不同。(2) 用点燃着的木片或澄清石灰水等。
(3) 溶解性不同。
- 硫酸 98; 生石灰 56; 碳酸钠 106。
- 56%。
- 钠的原子量 23, 核外电子数 11,
核内质子数 11, 核内中子数 12。

第 二 章

第 一 节

- (1), (3) 是置换反应。

第 三 节

- (1) $C + H_2O \xrightarrow{\text{高温}} CO + H_2$
(2) $WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{\text{高温}} W + 3H_2O$
(3) $SiHCl_3 + H_2 \xrightarrow{\text{高温}} Si + 3HCl$
(4) $3H_2 + N_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温、高压}} 2NH_3$
- O_2 16 克, H_2O 18 克。
- 最多 160 公斤, 实际 156 公斤。

4. 至少需石灰石 1580 吨/日, 原料利用率 91.8%。

第 四 节

2. 79 克, 62 克, 70.2 克, 30 克, 56.2 克, 5.1 克。
3. 至少需 7.1 克氢气, 相当于 85.7 升。
4. 11.67 小时, 副产 HCl 390 克。

复 习 题

2. 配平后, 化学方程式中各物质的系数:

- (1) 3, 2, 1,
(2) 4, 3, 2,
(3) 2, 2, 3,
(4) 1, 1, 1,
(5) 1, 3, 2, 3,
(6) 1, 1, 1,
(7) 3, 4, 1, 4,
(8) 1, 2, 1, 4。

(1)、(2)、(4)为化合反应, (7)、(8)为置换反应。

(1)、(2)、(3)、(5)、(7)、(8)为氧化还原反应。(3)为分解反应。

3. 年产碳铵 23420 吨, 利用率 90%。
4. 4.5 克水。
5. 分子量为 44, 分子式为 CO_2 。

第 三 章

第 二 节

3. 需用硫酸铜 17.41 公斤。

第 三 节

1. 药液有效成分的百分浓度为 0.4%。

2. 取 1.25 克纯的“九二〇”农药加入 100 斤水中, 即得 25 p.p.m. 的 100 市斤的“九二〇”溶液。
3. 需要 1 斤生石灰, 和水 100 斤, 才能配成波尔多液。
4. 用 98% 的浓硫酸 51 斤, 加水 449 斤即可配制 500 斤的 10% 硫酸溶液。
5. (1) 此温度下食盐的溶解度 36 克。
 (2) 此溶液的百分浓度为 26.4%。
 (3) 此溶液的克分子浓度为 5.42M。
 (4) 此溶液的当量浓度为 5.42N。

复 习 题

1. 因为 20°C 时, 食盐饱和溶液的百分浓度为 26%, 也即 26% 是 20°C 时食盐溶液的最大浓度, 所以不能配制 20°C 时 35.8% 的食盐溶液。
3. (1) 有 131.4 克氯化铵析出。
 (2) 配成饱和溶液需加水 392.2 克。
 (3) 它的百分浓度为 25%。
5. 需要 0.625 公斤胆矾。
6. 用 1.11 斤的 90% 敌百虫晶体, 加水 499 斤。
7. 用 1 斤 40% 的甲醛溶液加 49 斤水配成 50 斤 0.8% 的甲醛水溶液。
8. (1) 此盐酸溶液的克分子浓度为 12.3M。当量浓度为 12.3N。
 (2) 用 40.6 毫升上述 (12.3N) 的浓盐酸, 就可配制 500 毫升 1N 的盐酸溶液。
 (3) 此氢氧化钠的当量浓度为 1.28N。

第 四 章

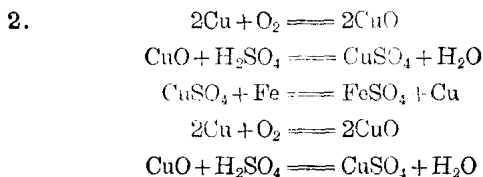
第 一 节

3. 这个厂每年相当于利用了烧碱 754.7 吨。

第 二 节

6. 在 $0.5N$ 50 毫升的氢氧化钠溶液中, 含氢氧化钠 25 毫克当量。
- (1) 加入的硫酸为 25 毫克当量, 恰好完全中和 25 毫克当量的氢氧化钠, 溶液呈中性, 所以紫色石蕊试液没有变色。
- (2) 加入的硝酸为 31.7 毫克当量, 溶液中酸过量而呈酸性, 所以会使石蕊试液变红。
- (3) 加入的盐酸为 13.7 毫克当量, 溶液中碱过量而呈碱性, 所以会使石蕊试液变蓝。
- [注] 若从中和 25 毫克当量的氢氧化钠, 计算出所需要的硝酸、盐酸的克数, 与所加入的量比较, 亦可得出同样的结果。

第 五 节



复 习 题

5. (2) 需要 558.7 公斤含量为 90% 的氧化锌为原料。
(3) 浓度为 92.5% 的硫酸实际投料是 673.7 公斤。
(4) 它的克分子浓度为 $17.27M$ 。
7. 氢氧化钠的百分含量为 30.54%。

第 五 章

第 二 节

2. 反应速度比(1)大 24 倍。

第 三 节

3. $K_c=0.0104$,
原始浓度 $[N_2]=5$ 克分子/升, $[H_2]=14$ 克分子/升。

复 习 题

4. $v=0.0025$ 克分子/升·秒。
6. (1) $K_c=\sqrt{51}$, (2) $K_c=\frac{1}{51}$ 。
8. (1) 平衡时 $[SO_2]=0.08$ 克分子/升, $[O_2]=0.84$ 克分子/升,
 $[SO_3]=0.32$ 克分子/升,
 $K_c=19.05$;
(2) 73.72%。
9. (1) 61%, (2) 86.44%。
10. 0.1622 克分子。

第 六 章

第 二 节

3. (1) 18.6%, (2) 35%, (3) 26.1%, (4) 46.65%。

第 三 节

3. 需用含氟磷酸钙 80% 的磷矿石 73.8 吨,
需用 78% 的硫酸 51.5 吨。

第 四 节

4. 每吨窑灰相当于含 K_2SO_4 147.9 公斤。

第 六 节

2. NH_4HCO_3 , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ 。
3. NH_4Cl 。

附表一 国际原子量表

(按照元素原子序数排列)

原子序数	元素名称	读音		元素符号	原子量
		同音字	汉语拼音		
1	氢	轻	qīng	H	1.0079
2	氦	亥	hài	He	4.00260
3	锂	里	lǐ	Li	6.94 ₁
4	铍	皮	pí	Be	9.01218
5	硼	朋	péng	B	10.81
6	碳		tàn	C	12.011
7	氮	淡	dàn	N	14.0067
8	氧	养	yǎng	O	15.999 ₄
9	氟	弗	fú	F	18.99840
10	氖	乃	nǎi	Ne	20.17 ₉
11	钠	纳	nà	Na	22.98977
12	镁	美	měi	Mg	24.305
13	铝	吕	lǚ	Al	26.98154
14	硅 (旧名矽)	归	guī	Si	28.08 ₆
15	磷		lín	P	30.97376
16	硫		liú	S	32.06
17	氯	绿	lǜ	Cl	35.453
18	氩	亚	yà	Ar	39.94 ₈
19	钾	甲	jiǎ	K	39.09 ₈
20	钙	盖	gài	Ca	40.08
21	钪	亢	kàng	Sc	44.9559
22	钛	太	tài	Ti	47.9 ₀
23	钒	凡	fán	V	50.941 ₄
24	铬	各	gè	Cr	51.996
25	锰	猛	měng	Mn	54.9380
26	铁		tiě	Fe	55.847
27	钴	古	gǔ	Co	58.9332
28	镍	臬	niè	Ni	58.7 ₁
29	铜		tóng	Cu	63.54 ₆
30	锌	辛	xīn	Zn	65.38
31	镓	家	jiā	Ga	69.72
32	锗	者	zhě	Ge	72.5 ₉
33	砷	申	shēn	As	74.9216
34	硒	西	xī	Se	78.9 ₆

(续表)

原子序数	元素名称	读音		元素符号	原子量
		同音字	汉语拼音		
35	溴	秀	xiù	Br	79.904
36	氪	克	kè	Kr	83.80
37	铷	如	rú	Rb	85.467 ₈
38	铯	思	sī	Sr	87.62
39	钇	乙	yǐ	Y	88.9059
40	锆	告	gào	Zr	91.22
41	铌	尼	ní	Nb	92.9064
42	钼	目	mù	Mo	95.9 ₄
43	锝	得	dé	Tc	98.9062
44	钨	了	liǎo	Ru	101.0 ₇
45	铈	老	lǎo	Rh	102.905
46	钡	把	bǎ	Pd	106.4
47	银	隔	yín	Ag	107.868
48	镉	因	gé	Cd	112.40
49	铟		yīn	In	114.82
50	锡	梯	xī	Sn	118.6 ₉
51	锑	帝	tí	Sb	121.7 ₅
52	碲	典	dì	Te	127.6 ₀
53	碘	仙	diǎn	I	126.9045
54	氙	色	xiān	Xe	131.30
55	铯	贝	sè	Cs	132.9054
56	钡	栏	bèi	Ba	137.3 ₄
57	镧	市	lán	La	138.905 ₆
58	铈	普	shì	Ce	140.12
59	铈	女	pǔ	Pr	140.9077
60	铈	巨	nǚ	Nd	144.2 ₄
61	铈	杉	pǔ	Pm	(145)
62	铈	有	shān	Sm	150.4
63	铈	嘎	yǒu	Eu	151.96
64	铈	忒	gá	Gd	157.2 ₅
65	铈	滴	tè	Tb	158.9254
66	铈	火	dī	Dy	162.5 ₀
67	铈	耳	huǒ	Ho	164.9304
68	铈	丢	ěr	Er	167.2 ₆
69	铈	意	diū	Tm	168.9342
70	铈		yì	Yb	173.0 ₄

(续表)

原子序数	元素名称	读音		元素符号	原子量
		同音字	汉语拼音		
71	铷	鲁	ǔ	Rb	174.97
72	铈	哈	hā	Hf	178.4 ₀
73	钽	坦	tǎn	Ta	180.947 ₀
74	钨	乌	wū	W	183.85
75	铼	来	lái	Re	186.2
76	铱	鹅	é	Os	190.2
77	铱	衣	yī	Ir	192.2 ₂
78	铂	博	bó	Pt	195.0 ₀
79	金		jīn	Au	196.9665
80	汞	拱	gǒng	Hg	200.5 ₀
81	铊	他	tā	Tl	204.3 ₇
82	铅		qiān	Pb	207.2
83	铋	必	bì	Bi	208.9804
84	钋	波	pō	Po	(209)
85	砹	艾	ài	At	(210)
86	氡	冬	dōng	Rn	(222)
87	钫	方	fāng	Fr	(223)
88	镭	雷	léi	Ra	226.0254
89	锕	阿	ā	Ac	(227)
90	钍	土	tǔ	Th	232.0381
91	镤	仆	pú	Pa	231.0359
92	铀	由	yóu	U	238.029
93	镎	拿	ná	Np	237.0482
94	钚	不	bù	Pu	(244)
95	镅	眉	méi	Am	(243)
96	锔	局	jú	Cm	(247)
97	锿	陪	péi	Bk	(247)
98	镉	开	kāi	Cf	(251)
99	镱	哀	āi	Es	(254)
100	镫	费	fèi	Fm	(257)
101	钷	门	mén	Md	(258)
102	锿	诺	nuò	No	(255)
103	镭	劳	láo	Lr	(256)

[注] 1. 原子量录自1971年国际原子量表,以 $C^{12}=12$ 为基准。

2. 原子量加括号的为半衰期最长的同位素。

3. 原子量末尾数准确至 ± 1 ,排低半格的准确至 ± 3 。

附表二 酸和碱的百分浓度和比重 ($\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}\text{C}$) 对照表

百分浓度 (%)	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	KOH	NH ₃
4	1.027	1.022	1.019	1.046	1.033	0.983
8	1.055	1.044	1.039	1.092	1.065	0.967
12	1.083	1.068	1.059	1.137	1.100	0.953
16	1.112	1.093	1.079	1.181	1.157	0.939
20	1.143	1.119	1.100	1.225	1.176	0.926
24	1.174	1.145	1.121	1.268	1.217	0.913
28	1.205	1.171	1.142	1.310	1.263	0.903
32	1.238	1.198	1.163	1.352	1.310	0.893
36	1.273	1.225	1.183	1.395	1.358	0.884
37			1.190			
40	1.307	1.251		1.437	1.411	
44	1.342	1.277		1.478	1.460	
48	1.380	1.303		1.519	1.511	
52	1.419	1.328		1.560	1.564	
56	1.460	1.351		1.601	1.616	
60	1.503	1.373		1.643		
64	1.547	1.394				
68	1.594	1.412				
72	1.640	1.429				
76	1.687	1.445				
80	1.732	1.460				
84	1.776	1.474				
88	1.808	1.486				
92	1.830	1.496				
96	1.840	1.504				
98	1.841	1.510				
100	1.838	1.522				

附表三 波美度数和比重 $\left(\frac{15^\circ}{4^\circ}\text{C}\right)$ 对照表

波美度数	比 重	波美度数	比 重	波美度数	比 重
1	1.007	23	1.190	45	1.453
2	1.014	24	1.200	46	1.468
3	1.021	25	1.210	47	1.483
4	1.029	26	1.220	48	1.498
5	1.036	27	1.230	49	1.514
6	1.043	28	1.241	50	1.530
7	1.051	29	1.252	51	1.547
8	1.059	30	1.262	52	1.563
9	1.067	31	1.274	53	1.581
10	1.074	32	1.285	54	1.598
11	1.083	33	1.297	55	1.616
12	1.091	34	1.308	56	1.634
13	1.099	35	1.320	57	1.653
14	1.107	36	1.332	58	1.672
15	1.116	37	1.345	59	1.692
16	1.125	38	1.357	60	1.712
17	1.134	39	1.370	61	1.732
18	1.143	40	1.383	62	1.753
19	1.152	41	1.397	63	1.775
20	1.161	42	1.411	64	1.797
21	1.170	43	1.424	65	1.820
22	1.180	44	1.439	66	1.843

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 无机化学 (上册)

作者 =

页数 = 398

SS号 = 11024610

出版日期 = 1974年05月第1版

前言
目录
目录

第一章	空气氧气
第一节	空气
第二节	氧气
第三节	分子和原子
第四节	原子的组成
第五节	元素同位素
第六节	分子式化合价
学习指导	
第二章	水氢气
第一节	水
第二节	氢气
第三节	化学方程式
第四节	克原子、克分子、气体克分子体
积、气体方程式	
学习指导	
第三章	溶液
第一节	溶液
第二节	溶解和结晶
第三节	溶液的浓度
第四节	溶液的性质
学习指导	
第四章	几种重要的无机化工原料
第一节	烧碱和碱
第二节	硫酸和酸
第三节	食盐和盐
第四节	几种重要的金属、非金属及其氧
化物	
第五节	单质、氧化物、碱、酸、盐之间的
相互关系	
学习指导	
第五章	化学反应速度和化学平衡

	第一节	合成氨工业简介
	第二节	化学反应速度
	第三节	化学平衡
	第四节	合成氨最合适反应条件的选择
	学习指导	
	第六章	化肥和农药
	第一节	化肥和农药在农业生产上的重要性
	第二节	氮肥
	第三节	磷肥
	第四节	钾肥
	第五节	无机农药
	第六节	常用化肥的鉴别
	学习指导	
	第七章	元素周期律和原子结构
	第一节	元素周期律和元素周期表
	第二节	原子结构
	第三节	原子结构与元素周期律的关系
	学习指导	
	第八章	分子结构和化学键
	第一节	化学键
	第二节	离子键
	第三节	共价键
	第四节	键的极性和分子的极性、元素的电
负性	第五节	化合价的本质
	学习指导	
	附录	
	目录	
	第九章	电解质溶液
	第一节	强电解质和弱电解质
	第二节	弱电解质的电离平衡
	第三节	中和与水解
	第四节	沉淀和溶解
	第十章	卤素氧化还原

第一节	氯及其重要化合物
第二节	卤素及卤化氢性质的变化规律
第三节	氧化还原
第十一章	电镀电化学络合物
第一节	无氰镀锌简介
第二节	电化学基础
第三节	化学运动与电运动的转化
第四节	络合物知识
第十二章	硅及硅酸盐材料
第一节	硅
第二节	二氧化硅硅酸
第三节	硅酸盐材料
第十三章	钢铁
第一节	生铁的冶炼
第二节	钢的冶炼
第三节	钢铁的分类、性能及用途
第四节	钢的热处理
第五节	钢铁的腐蚀和防腐
第六节	铁及其化合物
第十四章	过渡元素
第一节	过渡元素在周期表中位置及原子 结构特征
第二节	锰的化合物
第三节	铬及其化合物
第四节	钛及其化合物
第五节	过渡元素的通性
第六节	稀土元素
第十五章	放射性同位素及其应用
第一节	人类对放射性认识的发展
第二节	放射性同位素的特性和制备
第三节	放射性同位素在农业上的应用
第四节	放射性同位素在工业、医学、地 质上的应用