

中等专业学校函授教材

(試用本)

化 学

HUAXUE

第一册

湖北省中等专业学校函授教材编写小组编

人民教育出版社

本书系由湖北省中等专业学校函授化学教材编写组集体编写。

全书共分四册出版,本书为第二册(第三、四、五、六章),内容包括非金属单质、溶液及电离、工业用酸及硅酸盐工业。

本书可作为中等专业学校(非化工性质)函授教材。

簡裝本說明

目前850×1168公厘規格紙張較少,本書暫以787×1092公厘規格紙張印刷,定價相應減少20%。希鑒諒。

中等专业学校函授教材

(試用本)

化 学

第 二 册

湖北省中等专业学校函授教材编写小组编

人民教育出版社出版

高等学校教学用书编辑部
北京宣武門內承恩寺7号

(北京市书刊出版业营业許可証出字第2号)

国家統計局印刷厂印装

北京科技发行所发行

各地新华書店經售

統一書号13010·906 开本787×1092 1/32 印張2 10/16

字數63,000 印數00001—10,000 定價(4)至0.20

1960年11月第1版 1960年11月北京第1次印刷

130.7
3715
2

第三章 非金属单质

非金属元素位于元素周期表右上方，非金属元素原子的电子排布的共同特点是内电子层都已充满，最外层有 s 电子和 p 电子，最外层电子数一般都在 4 个以上，容易接受电子而成为具有 8 电子外壳的稳定结构。因此，它们的化合价通常为负价，但它们如果与比它们更容易获得电子的元素化合时，也可以表现正价。

非金属在通常状况下，都是气态（如 N_2 、 O_2 、 H_2 等）或固态（如 S 、 P 、 C 等）的，只有溴（ Br_2 ）是液态。一般说来，固体的非金属比重都较小，性脆，无延展性。所有的非金属都是热和电的不良导体（但碳例外）。在这一章里，我们将着重讨论氯、溴、碘、硫、氮、磷、碳等几种非金属。

第一节 氯、溴、碘

一、氯

氯和氟、溴、碘同属于周期表中第 7 类主族，这四种非金属元素的化学性质非常相似，能和金属化合生成盐，它们统称为“卤素”。卤素的含义就是能生成盐的元素。

氯是卤素中最常见的元素，它的最外电子层上有 7 个电子，极易获得一个电子，使最外层达到 8 电子的稳定结构。因此，氯是典型的非金属，化学性质非常活泼。它在跟氢和金属的化合物里显 -1 价。此外，它还可以形成 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 价化合物。由于氯的化学性质非常活泼，所以在自然界中没有游离态的氯（即氯的单质），但氯的化合物却在自然界中分布极广，例如氯化钠（即食盐 $NaCl$ ），它是主要的氯化物之一，大量的存在于海水中，此外还

有氯化鈣(CaCl_2)、氯化鉀(KCl)、氯化鎂(MgCl_2)等。

1. 氯的物理性質 氯是一種黃綠色氣體，比空氣重，能溶于水，其水溶液叫做氯水。氯具有強烈的刺激性臭味，有毒，呼吸多了會窒息致死，所以在制取氯氣時，常將多餘的氯氣通入鹼溶液，以免發生事故。



圖 3-1. 銅在氯氣里的燃燒。

2. 氯的化學性質

(1) 能和金屬作用生成金屬氯化物。

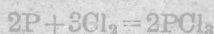
氯氣跟所有金屬都能化合。在加熱的時候，很多金屬都能在氯氣里燃燒。例如銅在氯氣里燃燒生成棕黃色的氯化銅的煙霧(圖 3-1)：



如果把少量的水注入燃燒過銅的廣口瓶里，加以搖動，就得到綠色的氯化銅溶液。

(2) 能和許多非金屬直接化合。例如

磷在氯氣中燃燒發光，生成三氯化磷和五氯化磷：



(3) 和氫氣化合。在常溫下，氯氣和氫氣混合，僅發生緩慢的化學反應。當日光照射時，則發生爆炸，生成氯化氫：



生成的氯化氫是一種無色的、具有刺激性氣味的气体，性安定，很難分解，化學性質也不活潑。氯化氫易溶于水，它的水溶液就是我們熟悉的鹽酸，所以利用氯能與氫化合的性質可制取鹽酸。

此外，氯不僅和游離的氫化合，並且能奪取含氫的複雜化合物

中的氢。例如点燃的蜡烛，在氯气中能继续燃烧，并产生大量的黑烟，就是因为蜡燭是复杂的碳氢化合物，氯夺取了蜡燭中的氢，而把碳游离出来。

(4) 氯与水作用。氯溶于水中时，一部分氯与水发生作用，生成盐酸和次氯酸(HClO)：

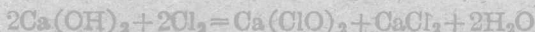


次氯酸不稳定，易分解放出氧有很强的氧化能力。当它与有色物质相遇时，能把有色物质中的色素氧化，而使有色物质退色，因而湿的氯气具有漂白作用。根据同样的道理，氯气也可用来消毒、杀菌，自来水就是用少量氯气通入水内来进行消毒的。

氯气在国民经济上的用途很广，除用来消毒、杀菌外，它还是工业上的重要原料。在化学工业上，大量的氯气用来制造盐酸，漂白粉、农药(如氯化苦 CCl_3NO_2 、六六六 $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$ 、滴滴涕 $\text{CCl}_3\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})_2$ 等)、以及氯酸盐等。

3. 氯的重要含氧化合物及它们的用途

漂白粉 将氯气通入潮湿的石灰粉末中，就制成日常所用的漂白粉 $[\text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2]$ ：



其中主要成分是次氯酸钙 $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ ，但也含有少量的尚未发生反应的氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，以及氯化钙和次氯酸钙形成的复盐。漂白粉在潮湿的空气中，因受 CO_2 的作用逐渐分解，析出次氯酸，所以具有特殊的气味和强烈的氧化性质。



漂白粉广泛地应用于布匹、纸张的漂白上，也常用来消毒污水坑、厕所、阴沟等。

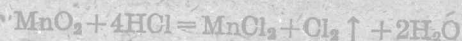
氯酸钾 KClO_3 将氯气通入热的氢氧化钾溶液中，即可得到氯酸钾：



氯酸钾很不稳定，易于分解放出氧。氯酸钾和各种易燃物（如硫、碳、磷等）混合后，遇到撞击，便能发生爆炸，因此，它常用来制造爆炸药。此外，还大量地用于火柴工业上。

4. 氯的制法

(1) 实验室制法 用热酸和二氧化锰或高锰酸钾作用，可以制得氯气，而且利用这一反应制取氯气时所需要的设备简单，反应在短時間內就可完成，所以实验室中通常用这个方法來制取少量的氯气。其反应如下：



氯气比空气重，生成的氯气，用空瓶收集，如图 3-2 所示。

(2) 工业制法 工业上大量制取氯气时不能用盐酸和二氧化锰作原料，因为盐酸是基本化学工业中的重要产品之一，它需要用

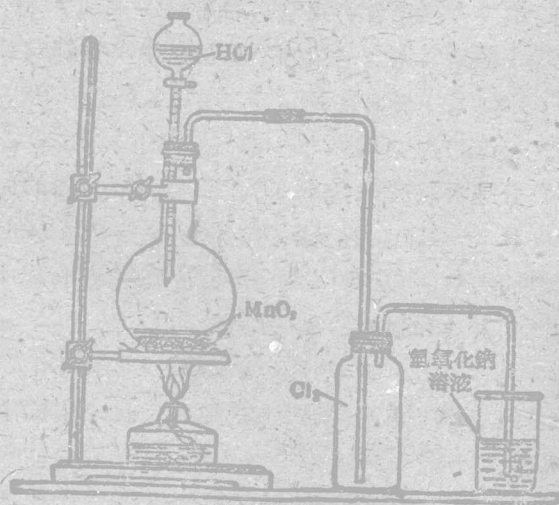


图 3-2. 制取氯气的装置。

人工的方法来制取。如果用盐酸作原料取氯气,这是很不经济的。所以在工业上是利用自然界中大量存在的天然含氯化合物——氯化钠作原料,用电解^①其水溶液的方法来大量的制取氯气:



制得的氯气在常温下加压力,便成黄色的液体。保存时或运输时,将它在六个大气压下装入钢筒(图 3-3)。

二、溴和碘

溴和碘的性质和氯极相似,也是典型的非金属。它们也能直接与金属、氢及其他非金属化合而生成对应的化合物,所不同的是溴和碘的原子半径比氯大,原子核对外层电子的吸引力较小,因而溴原子和碘原子与其他元素化合时,获得电子的能力较氯原子小,所以溴与碘的非金属性比氯弱。其中碘的原子半径比溴还大,所以氯、溴、碘三种元素比较起来,碘的非金属性最弱。

溴、碘和氯一样,在自然界中多半与钾(K)、镁(Mg)、钠(Na)等金属元素化合成化合物状态而存在,但数量要少得多。海水或湖水中含有少量的溴和碘的化合物,此外,石油产区的矿井水中也含有相当数量的碘。

溴为暗褐色的液体,很易气化生成红褐色蒸气。所以溴必须保存在密闭的有色瓶中,放在阴冷地方。溴的比重为 3.12,比氯稍易溶解于水,溴的水溶液叫做溴水。溴的蒸气有毒,溴水与皮肤接



图 3-3. 装液态氯气的钢筒。

① 4. 电解原理在第八章金属通论中讨论。

触时，能引起严重的灼伤，使用时要特别小心。溴可用作提高发动机用汽油质量的特殊加料，也可用制取溴化物。

碘是略具金属光泽的黑紫色晶体，比重为 4.1。它的蒸汽对粘膜有刺激作用。碘难溶于水，但能很好地溶解在酒精中，碘的酒精溶液就是医药上用的碘酒。在常压下加热时，碘的固体不经过熔化的过程就转变为紫色的蒸气，碘蒸气冷却时也不经过液态就重新变为固态的碘。这种现象，叫做升华。

碘除了可制成碘酒在医药上用作消毒剂外，碘的化合物还常用于照相和染料工业等方面。

制取溴或碘时，通常是用氯气从溴或碘的化合物里将它们置换出来，例如：

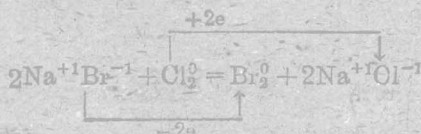


这是因为溴和碘的活动性不如氯强的缘故。

氧化-还原反应 无机化学反应从电子得失的观点来看，可以分为两类：一类是没有电子转移的反应，在反应中元素的化合价没有改变。如复分解反应：



另一类是在反应中发生了电子的转移，元素的化合价发生改变的反应，如：



在这个反应里， Br^- 失去 1 个电子变成 Br ，2 个 Br 原子形成 1 个 Br_2 分子，溴的化合价由 -1 价变为零价，化合价升高了； Cl_2 得到 2 个电子变成 2 个 Cl^- ，氯的化合价由 0 价变为 -1 价，化合价降低了。

合价降低了。

在化学上把发生电子转移的反应，叫做氧化-还原反应，而把失去电子(化合价升高)的过程叫做氧化；得到电子(化合价降低)的过程叫做还原。同时又把在反应过程中给出电子的物质叫还原剂，得到电子的物质叫氧化剂。例如，在溴化钠与氯气的反应中，氯被还原，溴化钠中溴被氧化，氯是氧化剂，溴化钠中的溴是还原剂。

不难看出，在同一反应中，如有一物质失去电子(被氧化)时，则同时必须有另一物质获得电子(被还原)。所以氧化-还原反应是同时发生的，它是矛盾的统一。

Cl_2 、 Br_2 、 I_2 由于它们容易获得电子而变为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- ，所以它们都是很强的氧化剂，但氧化能力：



第二节 硫

硫位于第三周期、第六类主族中，它的原子最外层是6个电子，因此，它容易获得2个电子而变为带2个负电荷的离子，所以它也有明显的非金属性，但它的非金属性比氧弱。

硫一般在化合物中表现 +6 价(H_2SO_4 和 SO_3 中)、+4 价(如 SO_2)及 -2 价(如 H_2S)。

天然硫常存在于火山附近或地层岩石中，它也常以化合状态存在于一些矿物中，如黄铁矿(FeS_2)、方铅矿(PbS)、闪锌矿(ZnS)，等等。

硫铁矿在空气不充足的情况下，受热分解易析出硫，我国就是用这种方法提取硫的：



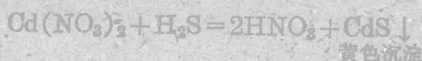
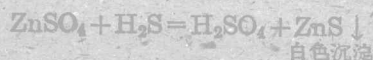
硫是黄色的晶体，性硬而脆，不溶于水，但能溶于二硫化碳(CS_2)中，游离态的硫能形成几种不同的单质，如单斜硫，斜方硫，弹性硫一种元素生成几种单质的现象，叫做同素异形现象。由同种元素组成的多种单质，叫做这种元素的同素异形体，硫的同素异形体由于分子中所含原子数目或排列顺序不同，在物理性质上也有所不同，但它们都具有相同的化学性质。

一、硫的化学性质

1. 硫蒸气能与氢气化合生成硫化氢：



生成的硫化氢，是一种无色气体，有腐卵的臭味，有毒，易溶于水，它的水溶液叫做氢硫酸。氢硫酸是弱酸，具有一般酸的性质。硫化氢能与许多金属盐类反应生成金属硫化物——氢硫酸盐。



生成的金属硫化物，多不溶于水，有些又具有特殊的颜色，利用金属硫化物溶解度的不同和它的颜色的差异，可以鉴定盐类溶液中的金属离子。

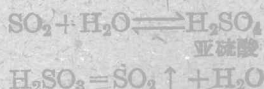
2. 硫在空气中燃烧时，则发出蓝色火焰，而生成二氧化硫(SO_2)气体，在有催化剂^①（例如五氧化二钒 V_2O_5 ）存在时，能进一步氧化成三氧化硫(SO_3)：



生成的二氧化硫，是一种无色气体，有强烈的窒息性臭味，极易溶解于水，并与水化合，生成亚硫酸(H_2SO_3)，生成的硫酸极容

① 见本章第三节。

易分解，重新生成 SO_2 和水：



二氧化硫 二氧化硫中的硫为+4价，它可以被氧化为+6价，也可以被还原为零价，所以它有还原性，也有氧化性，但主要表现为还原性。它能使许多物质还原而漂白，常用来漂白稻草、麦杆、丝、毛等有色物质。

三氧化硫 三氧化硫是硫的另一种氧化物。硫在其中显示出最高正化合价(+6价)，它是由 SO_2 在催化剂作用下氧化而成。 SO_3 与水生成硫酸：



它易与空气中的水蒸气化合生成酸雾而发烟，所以 SO_3 不易被水完全吸收，工业上是用浓硫酸来吸收制得的 SO_3 。因它能溶于浓硫酸中，成为有粘稠性的发烟硫酸。 SO_3 的用途主要用来制备硫酸。

二、硫的用途

硫在农业上用作杀虫剂；在橡胶工业上，把硫加入生橡胶中，并加热，便可制成坚固耐久的硫化橡胶；硫还可以用作制造二氧化硫和硫酸的原料。

第三节 氮和磷

氮和磷是第五类主族元素，它们原子的最外电子层上有5个电子，显非金属性。其中氮的非金属性比磷强，而磷的非金属性比硫弱，比氯更弱。它们与氢的化合物在水溶液里不能离解出氢离子，也就不具有酸性。在化合物中，它们最常见的化合价是-3价、+3价及+5价。

一、氮

氮是空气的主要成分，约占空气体积的五分之四，是一种无色

无嗅的气体，比空气稍轻，难溶于水。氮是双原子分子(N_2)，这两个原子由三对共用电子对形成的共价键把它们牢固地结合在一起： $N \equiv N$ ；因此，氮在平常状态下很不活泼，几乎不与任何元素作用。但温度升高，会增加氮的活泼性，能与某些金属（如锂、镁、钙等）化合，并且能与氢和氧直接化合。

氮的氧化物 氮与氧化合时，能生成 $N_2^{+1}O$, $N^{+2}O$, $N_2^{+3}O_2$, $N^{+4}O_2$, $N_2^{+5}O_5$ 等五种不同的氧化物，氮在其中显现不同的化合价，在氮的氧化物中以 NO 和 NO_2 最重要。

在电火花的作用下，氮与氧化合而成一氧化氮，它是无色无嗅的气体，极难液化，也不易溶于水。一氧化氮既不跟碱起反应也不跟酸起反应，所以它是一种不成盐氧化物，在空气中， NO 极易被氧化而生成褐色的二氧化氮：



二氧化氮除了可由上面的反应得到外，实验室中也常用浓硝酸与铜作用来制取少量 NO_2 ：



二氧化氮是具有特殊臭味的褐色气体，易液化，极易溶解于水，与水发生作用生成硝酸和亚硝酸：



二、氨 NH_3

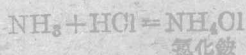
1. 氨的性质 氮与氢在高温下，直接化合生成氨 NH_3 。它是一种无色气体，具有强烈的刺激性臭味，容易液化，也易溶于水。氨溶解于水时，一部分氨和水起反应，生成氢氧化铵。



生成的氢氧化铵，是一种弱碱，性不安定，易分解成氨和水：



氨能和酸直接化合生成铵盐。例如：



氨在純氧中燃燒时，生成氮和水。



如果在有催化劑(例如鉑)存在下，氨就会进一步被氧化成—氧化氮：



2. 氨的用途 氨主要用来制造硝酸和肥料。利用氨在高温下分解放出氮气，在金属热处理中用于表面渗氮。由于氨在常温加7—8个大气压可液化，当压力除去后，液体的氨又容易挥发成气体，这时吸收大量的热(每克氨吸收327卡)，所以氨可用作冷冻剂和制取人造冰。

3. 氨的制法 实验室中用消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 与氯化铵 NH_4Cl 作用来制取少量的氨：



工业上使氮与氢在高压、适当的温度，及催化劑的作用下化合生成氨，用这个方法制成的氨叫做合成氨：



制造氨的装置如图3-4所示。1体积氮和3体积氢组成的混合气体，被压缩机压入装有催化劑的合成塔，在这里首先用电热装置把混合气体加热到 500°C 以上，以后由反应放出的热，可供温度维持不变，不必继续加热。在塔内生成一部分氨与未起反应的混合气体，一同进入冷却器，在这里氨逐渐变成液体流入分离器，再由此经过低压收集器而输送于储藏器中(图中未画出)。那些未起反应的氮、氢的混合气体，则由冷却器经分离器，被循环压缩机再

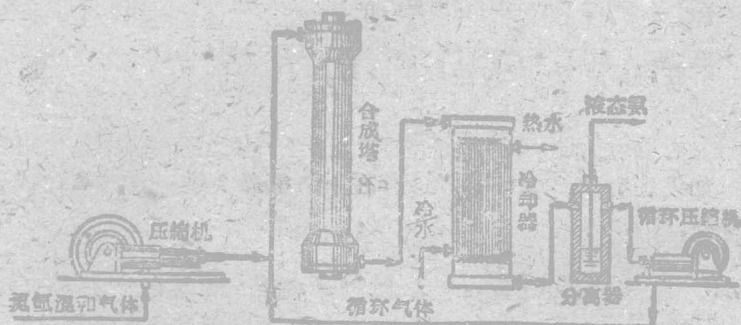


图 3-4. 合成氨的设备图。

输送到合成塔，与新送入的氮、氢混合在一起，继续起反应。

用合成法制氨，须在高压(200—1000 大气压)和适当的温度(500°C 左右)以及催化剂(铁粉和少量的氧化钾氧化铝等)的作用下进行。为什么需要掌握这样的条件呢？这就必须了解化学上一个很重要问题——化学反应速度与化学平衡。

三、反应速度及化学平衡

1. 化学反应速度 化学反应，有些进行得很快，几乎在一瞬间就能完成，例如氯气和氢气混合见光发生爆炸的反应；相反地，有些进行得很慢，甚至经年累月也觉察不出有什么显著的变化，例如在常温下氢和氧化合成水的反应。因此各种化学反应的速度是极不相同的。

化学反应速度是用单位时间内反应物浓度(单位体积内所含物质的量)的变化来表示的。

不同的反应，它们的速度当然不相同；但是相同的反应，条件不同时，速度也不相同。例如，氢和氧化合成水的反应，在 9°C 时，需要 1.06×10^{11} 年；如使氢在氧中燃烧，则只需 10 秒钟；如用铂石棉作催化剂，反应瞬间就完成了，甚至会发生爆炸。

研究化学反应速度，在化学工业生产方面，有极重要的意义。

人們為了增加產量，往往要採用各種措施來增加反應速度；但是，也有一些反應，如鐵的生鏽，又必須採取相反的措施來抑制這類反應的發生。

下面我們討論一下影響反應速度的因素。

(1) 濃度 根據很多實驗，關於反應速度和濃度的關係，總結出如下的規律：

化學反應速度與各反應物濃度的乘積成正比。這個規律，叫做質量作用定律。

參加反應物的粒子（分子或離子）的相互作用，只有在它們碰撞時才能發生。因此，粒子的碰撞越頻繁，則反應物變為新的產物越快，反應速度也越大。而分子碰撞的頻繁與否，又與單位體積內的分子數有關，也就是與反應物濃度有關。

(2) 溫度 常溫下經過幾十年也看不到煤化為灰燼，但在熊熊的爐火里，只要幾分鐘便會全部化為灰燼了。可見溫度升高對提高反應速度有很大的作用。

溫度升高時，一方面是供給了能量；另一方面是分子運動速度加快，單位時間內分子碰撞次數增多，因此，加快了化學反應速度。

(3) 催化劑 許多反應，因加入一種物質而改變它的反應速度，但反應完成後，所加入的這一物質的量及化學組成不變，這個現象，叫做催化作用。凡能改變化學反應速度，而本身在反應後其化學組成和量都不變的物質，叫做催化劑。催化作用在現代化學工業生產中，占有極重要的地位。有些化學產品，只有應用了催化劑以後，才有可能大量生產，例如，氮和氫合成氨以及二氧化硫轉化成三氧化硫的反應，都需要應用催化劑。

2. 化學平衡 在合成氨的生產中，當氮氣和氫氣的混合物通過加热的催化劑時，可生成氨。與此同時，在同樣的催化劑作用下，也有一部分生成的氨重新分解成為氮氣和氫氣。在化學上常

把在相同的条件下能向两个完全相反的方向进行的反应叫可逆反应。为了表明反应的可逆性，以“ $\rightleftharpoons$ ”代替方程式中的等号，因此合成氨的反应可用下式表示：



从左到右的反应，叫做正反应；从右到左的反应，叫做逆反应。

可逆反应是不能进行到底的反应。实验证明，在可逆反应开始进行时，反应物相互作用变为生成物，反应物的浓度随着反应的进行而逐渐减小，正反应的速度就越来越小。另一方面，逆反应也已开始，但速度很小，随着生成物的不断增加，逆反应的速度也逐渐增大。最后，当正反应速度和逆反应速度相等时，反应物不再减少，生成物不再增加，这时，反应达到了平衡状态。

当正逆两反应速度相等时，体系^①所处的状态，叫做化学平衡。

这时，从外表看来，反应似乎已经停顿，但实际上正反应和逆反应仍在不断进行，不过二者的速度相等而已。因此，化学平衡是一个动态平衡。

“一切平衡都只是相对的和暂时的”。化学平衡也是一样。在条件不变时，平衡体系内各物质的浓度无论经过多长时间都不会改变，也就是说平衡状态维持不变。但是，当条件改变时，平衡体系就要破坏；直到与新的条件相适应时的情况时，体系才达到新的平衡。因外界条件改变平衡被破坏而引起的浓度变化的过程，叫做平衡的移动。下面分别讨论浓度、温度、压力的改变对化学平衡的影响。

(1) 浓度对化学平衡的影响

① 一个固定容积范围内的物质或多种物质的混合物，在化学上叫做“体系”。

例如，在合成氨的反应中，当反应达到平衡状态时，我們在混合气体中再通入一些氢气，使氢气的浓度增加，这时正反应的速度也随着增加，正反应速度就大于逆反应速度，平衡破坏了，平衡就向着生成更多的氨分子的方向移动，直到达成新的平衡状态时为止。

同样，在合成氨生产中，如果我們將已达到平衡的气体混合物中的氨分离出来，則由于氨的浓度的减小，平衡也要向正反应方向移动。

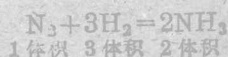
所以，增加反应物浓度或减小生成物浓度，都可以使平衡向正反应方向移动。

由此，可以得出下面的有实际意义的重要結論：

甲、为了尽可能利用参加可逆反应的某一物质，必須用过量的另一物质和它作用。

乙、当生成物刚一生成时，就把它移走，可以使可逆反应进行到底。

(2) 压力对化学平衡的影响 在可逆反应中，如果反应物或生成物中有气态物质存在时，当反应达到平衡状态后，改变压力也常常会使平衡移动。平衡移动的方向与气体体积改变有关。实验証明，增大压力会使化学平衡向着縮小气体体积的方向移动，减小压力，会使化学平衡向着增大气体体积的方向移动。例如在合成氨的反应里：



1 体积的氮气和 3 体积的氢气化合生成 2 体积的氨。在这个反应里，气体反应物的总体积(4 个体积)大于气体生成物的体积(2 个体积)。所以，当增加压力时平衡向生成氨的方向移动，可使氨的产量增加。