



中国石油高技能人才培养丛书

化工分析技师培训教程

(基础知识分册)

中国石油天然气集团公司人事部 © 编

石油工业出版社

中国石油高技能人才培养丛书

化工分析技师培训教程

(基础知识分册)

中国石油天然气集团公司人事部 编

石油工业出版社

内 容 提 要

本书围绕生产实际中化验分析操作者的岗位知识需要和国内外新技术发展应用情况,从实用的角度出发,对理论基础知识,如有机化学、无机化学、误差及数据处理、化学分析法等简明扼要地进行了叙述。同时,介绍了电化学分析法、气相色谱分析法、高效液相色谱法、气相色谱—质谱联用分析法、紫外分析法、原子吸收法、电感耦合等离子发射光谱法、红外吸收光谱法这几大类分析方法的原理、过程、方法应用等。

本书可作为化工分析技师培训、化工分析工职业技能竞赛、中等职业学校化工类专业的教学用书,也可供与分析化学实验有关的其他专业或在职分析化验人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

化工分析技师培训教程. 基础知识分册/中国石油天然气集团公司
人事部编. —北京:石油工业出版社,2011. 12

(中国石油高技能人才培养丛书)

ISBN 978 - 7 - 5021 - 8509 - 1

I. 化…

II. 中…

III. 化学工业 - 分析方法 - 技术培训 - 教材

IV. TQ014

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 119600 号

出版发行:石油工业出版社

(北京安定门外安华里 2 区 1 号 100011)

网 址:www. petropub. com. cn

编辑部:(010)64523582 发行部:(010)64523620

经 销:全国新华书店

印 刷:石油工业出版社印刷厂

2011 年 11 月第 1 版 2011 年 11 月第 1 次印刷

787 × 1092 毫米 开本:1/16 印张:20

字数:500 千字

定价:40.00 元

(如出现印装质量问题,我社发行部负责调换)

版权所有,翻印必究

《中国石油高技能人才培训丛书》

编 委 会

主 任：单昆基

副 主 任：任一村

执行主任：丁传峰

委 员：(按姓氏笔画排序)

王子云	左洪波	吕凤军	刘 勇	刘德如
杨 锋	杨静芬	李世效	李建军	李孟洲
李钟磬	李保民	李超英	李禄松	何 波
张建国	陈宝全	尚全民	周宝银	徐进学
高 强	高丽丽	职丽枫	崔贵维	韩贵金
傅敬强	霍 良			

前 言

为加快高技能人才知识更新,提升高技能人才职业素养、专业知识和解决生产实际问题的能力,进一步发挥高端带动作用,在总结“十一五”技师、高级技师跨企业、跨区域开展脱产集中培训的基础上,中国石油天然气集团公司人事部依托承担集团公司技师培训项目的培训机构,组织专家力量,历时一年多时间,将教学讲义、专家讲座、现场经验及学员技术交流成果资料加以系统整理、归纳、提炼,开发出首批 15 个职业(工种)高技能人才培训系列教材,由石油工业出版社陆续出版。

本套教材在内容选择上,突出新知识、新技术、新材料、新工艺等“四新”技术介绍,重视工艺原理、操作规程、核心技术、关键技能、故障处理、典型案例、系统集成技术、相关专业联系等方面的知识和技能,以及综合技能与创新能力的知识介绍,力求体现“特、深、专、实”的特点,追求理论知识体系的通俗易懂和工作实践经验的总结提炼。

本套教材是集团公司加快适用于高技能人才现代培训技术和特色教材开发的有益尝试,适合于已取得技师、高级技师职业资格的人员自学提高、研修培训、传承技艺使用,也适合后备高技能人才超前储备知识使用,同时,也为现场技术人员和培训机构提供了一套实践参考用书。

《化工分析技师培训教程(基础知识分册)》由中国石油辽阳石化机电仪培训中心组织编写,由朱景利、刘殿丽任主编,参加编写的人员有孙颖、张以夫、董小慢、蒋国亮、荣小晶、唐忠敏、姜华淑、郑立梅、李华文,参加审定的人员有中国石油炼油与化工分公司林炯、兰州石化公司薛珍、抚顺石化公司戴红艳等。

由于编者水平有限,书中错误、疏漏之处在所难免,请广大读者提出宝贵意见。

编 者

2011 年 10 月

目 录

第一章 无机和有机化学基础知识	(1)
第一节 无机化学基础知识	(1)
第二节 有机化学基础知识	(41)
第二章 误差及数据处理	(64)
第一节 准确度和精密度	(64)
第二节 误差来源与消除方法	(66)
第三节 有效数字及运算规则	(69)
第四节 分析结果的判定和取舍	(71)
第五节 平均值的置信区间和随机不确定度	(73)
第三章 化学分析法	(76)
第一节 酸碱滴定分析法	(76)
第二节 配位滴定分析法	(79)
第三节 氧化还原滴定法	(86)
第四节 沉淀滴定法	(95)
第四章 电化学分析法	(99)
第一节 电化学基础知识	(99)
第二节 电位分析法	(103)
第三节 库仑分析法	(109)
第四节 电导分析法	(121)
第五章 气相色谱分析法	(126)
第一节 色谱分析法基础知识	(126)
第二节 气路及进样系统	(128)
第三节 分离系统	(140)
第四节 检测器	(147)
第五节 气相色谱数据处理	(157)
第六节 气相色谱常见的故障诊断及排除	(162)
第七节 气相色谱法的应用实例	(171)
第六章 高效液相色谱法	(197)
第一节 高效液相色谱法的基础知识	(197)
第二节 高效液相色谱仪	(198)
第三节 高效液相色谱仪的日常维护及故障处理	(205)
第四节 高效液相色谱法应用实例	(216)
第七章 气相色谱—质谱联用分析法	(219)
第一节 一般质谱仪结构与工作原理	(219)

第二节	GC-MS 联用分析法	(226)
第三节	GC-MS 联用仪使用及维护	(228)
第八章	紫外可见分光光度法	(241)
第一节	分光光度法基本原理及常用定量方法	(242)
第二节	紫外可见分光光度法的影响因素	(245)
第三节	紫外可见分光光度法使用的仪器	(251)
第四节	分光光度计的维护、保养及测定中注意事项	(257)
第五节	紫外可见分光光度分析应用实例	(261)
第九章	原子吸收光谱分析	(263)
第一节	原子吸收光谱法的原理及仪器	(263)
第二节	原子吸收光谱分析实验技术	(269)
第三节	原子吸收光谱法的应用实例	(278)
第十章	电感耦合等离子体(ICP)发射光谱	(282)
第一节	原子发射光谱基本原理	(282)
第二节	电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析法	(283)
第三节	电感耦合等离子体(ICP)发射光谱仪应用实例	(286)
第十一章	红外吸收光谱法	(290)
第一节	概述	(290)
第二节	红外光谱的基本原理	(291)
第三节	红外吸收光谱仪	(294)
第四节	红外光谱的实验室技术	(300)
第五节	红外光谱的应用	(303)
第六节	红外光谱技术的进展和联用技术	(308)
参考文献		(311)

第一章 无机和有机化学基础知识

第一节 无机化学基础知识

一、物质结构

事物发展的根本原因,不是在事物外部,而是在事物的内部。物质在不同条件下表现出来的性质,不论是物理性质,还是化学性质,都与它们的结构有关。为了更好地学习物质的性质及其变化规律,必须了解其内因,这就需要学习物质结构理论的基础知识。

(一)原子结构

1. 原子的组成

原子是由居于原子中心的带正电荷的原子核和核外带负电的电子构成的。电子带 1 个单位负电荷,它在核外空间一定范围内绕核作高速运动。由于原子核所带的电量跟核外电子所带的电量相等,而电性相反,所以原子作为一个整体不显电性。原子很小,它的直径约为 10^{-10}m 。

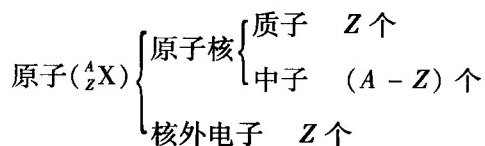
原子核比原子更小,它的半径大约是原子半径的万分之一,它的体积只占原子体积的几千亿分之一。假如原子有一座十层大楼那样大,那么原子核却只有一个樱桃那样大。原子核是由质子和中子两种微粒构成。质子带 1 个单位正电荷,中子不带电,因此原子核所带的正电荷数由质子数决定。原子核所带的电荷数,简称核电荷数,用符号 Z 表示。元素的种类是由质子数决定的。不同种类元素的原子核内质子数不相同,核外电子数也不相同。一种元素的原子,可以在化学反应中失去电子或得到电子,但只要它的原子核内的质子数不变,即核电荷数不变,元素就不会由一种元素变成另一种元素。把现在已发现的 112 种元素,按核电荷数由小到大依次递增的顺序排列起来,得到的顺序号称为原子序数。原子序数在数值上等于核电荷数、核内质子数和核外电子数,即:

$$\text{原子序数} = \text{核电荷数} = \text{核内质子数} = \text{核外电子数}$$

原子有一定的质量,应该是质子、中子和电子质量的总和。但是与质子和中子相比,电子的质量非常小,所以原子的质量主要集中在原子核上。忽略电子的质量,将原子核内所有的质子和中子的相对质量取近似整数值加起来,所得到的数值,称为质量数。质量数用符号 A 表示,中子数用符号 N 表示,则:

$$\text{质量数}(A) = \text{质子数}(Z) + \text{中子数}(N)$$

归纳起来,若以 ${}^A_Z\text{X}$ 代表一个质量数为 A 、质子数为 Z 的原子,则构成原子的粒子间的关系可以表示如下:



2. 同位素

在化学上,把具有相同的核电荷数(即质子数)的同一类原子总称为某种元素。同种元素的原子其质子数相同,科学研究证明,它们的中子数不一定相同。只要核内有相同数目的质子,即使中子数不同的原子,都属于同一种元素。因此,一种元素往往有质子数相同而中子数不相同的几种原子。例如,氢元素的原子都含1个质子,但有的氢原子不含中子,有的氢原子含1个中子,还有的氢原子含2个中子。把不含中子的氢原子称为氕,即普通氢原子,记为 ${}_1^1\text{H}$;含1个中子的氢原子称为氘,俗称重氢,记为 ${}_1^2\text{H}$ (或D);含2个中子的氢原子称为氚,俗称超重氢,记为 ${}_1^3\text{H}$ (或T)。元素符号的左下角记核电荷数,左上角记质量数。人们把原子中具有相同的质子数和不同的中子数的同一元素的原子互称同位素。

同一元素的各种同位素虽然质量数不同,但它们的化学性质几乎完全相同。自然界的大多数元素都是由几种同位素均匀地混合在一起的。在化学反应中,同种元素的各种同位素都起相同的反应,最后又均匀地混合而共存于该元素原子生成的各种物质之中。所以,人们通常所说的元素,实际上是该元素各种同位素原子形成的混合体。在天然存在的某种元素里,不论是游离态还是化合态,各种同位素所占的原子百分比一般是不变的。人们平常所说的某种元素的相对原子质量,实际上是按各种天然同位素原子所占的一定分数计算出来的平均值。例如,氯元素 ${}_{17}^{35}\text{Cl}$ 和 ${}_{17}^{37}\text{Cl}$ 两种同位素的混合物,从下列数据就可计算出氯元素的相对原子质量:

同位素符号	相对原子质量	在自然界里各同位素原子的百分组成
${}_{17}^{35}\text{Cl}$	34.969	75.77%
${}_{17}^{37}\text{Cl}$	36.966	24.23%

氯元素的相对原子质量为:

$$34.969 \times 75.77\% + 36.966 \times 24.23\% = 35.453$$

同理,根据同位素的质量数,也可以计算出该元素的近似相对原子质量。

(二)原子核外电子的排布

在化学反应中,原子核并不发生变化,发生变化的只是原子核外的某些电子。

1. 电子云

电子是一种质量很小的带负电荷的微粒,它在原子核外很小的空间(直径约为 10^{-10}m)范围内运动,速度很快,约为 $1.5 \times 10^8\text{m/s}$,接近光速的一半。电子是微观粒子,其运动规律与质量大、速度小的宏观物体不同。高速运动着的电子,有时离核近,有时离核远,在顷刻之间,同一电子可以出现在核外空间的不同位置,所以核外电子的运动没有确定的轨道,不能准确地测定或计算出它在某一时刻所在的位置和速度,也不能描画出它的运动轨迹。在描述核外电子运动时,只能指出它在原子核外空间某处出现几率的大小。通常用小黑点的疏密来表示电子

在核外空间单位体积内出现几率的大小。电子在原子核外空间一定范围内出现,好像带负电荷的云雾笼罩在原子核周围,人们形象地称它为电子云。

2. 核外电子的排布规律

在含有多个电子的原子中,电子的能量是不相同的。能量低的电子,通常在离核近的区域运动,能量高的电子,通常在离核远的区域运动。根据电子的能量高低和通常运动的区域离核的远近不同,可以把电子看做是在能量不同的电子层上运动的,电子层用 n 表示。把能量最低、离核最近的称为第 1 层,能量稍高、离核稍远的称为第 2 层,由里往外依此类推,称为第 3 层、第 4 层、第 5 层、第 6 层、第 7 层。也可以用字母依次表示为 K、L、M、N、O、P、Q 层。电子层数反应了电子的能量高低和运动区域离核的远近。

电子层数:	1	2	3	4	5	6	7
常用符号:	K	L	M	N	O	P	Q

电子离核由近及远
电子的能量由低到高

处在不同能级层的电子,其电子云的形状不同,第一层 K 层电子的电子云只有一种形状:球状,这种球状电子云称为 S 轨道,S 轨道上最多只能容纳 2 个旋转方向相反的电子,表示为 1s;处在第 2 层 L 层电子的电子云有两种形状:球状和双纺锤状,双纺锤状电子云称为 p 轨道,最多只能容纳 6 个旋转方向相反的电子,这样,第 2 层电子层最多能容纳 8 个电子,用 2s、2p 表示;处在第 3 层的电子云有 3 种形状:球状、双纺锤状、多纺锤状,除了 3s、3p 轨道外,还有 3d 轨道,d 轨道最多只能容纳 10 个电子;第 4 层电子云除了 4s、4p、4d 外,还有 4f 轨道,可容纳 14 个电子……

根据实验结果和理论推算,原子核外电子的排布遵循如下规律:

(1) 在通常情况下,核外电子总是尽先排布在能量最低的电子层里,然后再由里往外,依次排布在能量逐步升高的电子层里,即排满了 K 层($n=1$)才排 L 层($n=2$),排满了 L 层才排 M 层($n=3$)。这样,就能够使原子的结构处于最稳定的状态。

(2) 各电子层最多容纳的电子数目为 $2n^2$ (n 为电子层数)。例如,K 层($n=1$)为 $2 \times 1^2 = 2$ 个;L 层($n=2$)为 $2 \times 2^2 = 8$ 个;M 层($n=3$)为 $2 \times 3^2 = 18$ 个等。

(3) 最外电子层电子数目不能超过 8 个(K 层为最外层时不超过 2 个)。

(4) 次外层电子数目不能超过 18 个,倒数第 3 层电子数目不超过 32 个。

(三) 化合价

元素的化合价与原子的电子层结构有密切关系,特别是与最外电子层上的电子数目有关。因此,除稀有气体外,元素原子的最外层电子,称为价电子。有些元素的化合价还与它们原子的次外层或倒数第三层的部分电子有关,这部分电子也称为价电子。价电子的数目决定元素的化合价。

在周期表中,主族元素的化合价是由原子最外层电子数决定的,而它们的最外层电子数,即价电子数,与族的序数相同,所以,主族元素的最高正化合价等于它所在族的序数(氧元素和氟元素除外)。由于非金属元素的最高正化合价等于原子在化学反应中所失去或偏移的最

外层电子数,而它的负化合价则等于原子最外层达到8个电子稳定结构所需要得到的电子数。所以,非金属元素的最高正化合价和它的负化合价绝对值的和等于8。例如,ⅦA族的氯元素,它的最高正化合价是+7价,负化合价是-1价,最高正化合价和它的负化合价绝对值的和等于8。

副族和Ⅷ族元素的化合价比较复杂,常有多种可变化合价。它们原子的次外层或倒数第三层上的电子不很稳定,在适当的条件下,和最外层上的电子一样,也可以失去。它们失去电子的最大数目,一般也等于元素所在族的序数(ⅠB除外),如ⅧB族的锰元素,它的最高正化合价是+7价。Ⅷ族中大多数元素的最高正化合价都达不到+8价。副族和第Ⅷ族元素都是金属元素,它们的原子不能得到电子,所以没有负化合价。

稀有气体元素原子的最外电子层有8个电子(氦因只有一个电子层而有2个电子),已达到饱和,形成稳定结构,一般情况下很难失去或得到电子,所以它们的化合价为0。

(四)化学键

1. 概念

分子是由原子结合而成的,但分子能够稳定存在,说明在分子中原子之间必然存在着相互作用,这种相互作用不仅存在于直接相邻的原子之间,而且也存在于分子内的非直接相邻的原子之间。不过前一种相互作用比较强烈,要破坏它需要消耗比较大的能量,这是原子相互作用而形成分子的主要因素。化学上把分子中直接相邻的两个或多个原子之间强烈的相互作用,称为化学键。例如,在水分子中,直接相邻的氢原子与氧原子之间,存在强烈的相互作用,即氢、氧原子之间构成了化学键;而水分子中,氢原子之间的相互作用比较弱,而且是排斥的,也就是说,氢原子之间并不构成化学键。

2. 化学键的类型

根据原子间相互作用的方式和强度不同,化学键的基本类型主要有离子键、共价键和金属键。

1) 离子键

在化学反应中,都有使各自的最外电子层达到8个电子稳定结构的趋势。例如,钠原子的最外层只有1个电子,在化学反应中容易失去这个电子,使次外层变成最外层,达到8电子的稳定结构。氯原子的最外层有7个电子,在化学反应中容易结合1个电子,使最外层达到8电子稳定结构。当金属钠和氯反应时,钠原子最外电子层上的1个电子转移到氯原子的最外电子层上,形成了带正电荷的钠离子(Na^+)和带负电荷的氯离子(Cl^-)。带有相反电荷的 Na^+ 和 Cl^- 之间,除了有静电相互吸引外,还存在着原子核之间、电子之间的相互排斥作用。当两种离子接近到一定距离时,两个原子的原子核之间、电子之间的排斥作用,阻碍它们进一步接近,当吸引和排斥作用达到平衡时,阴、阳离子之间就形成了稳定的化学键,即形成了离子化合物氯化钠。像氯化钠这样,阴、阳离子间通过静电作用所形成的化学键称为离子键。

一般的,活泼金属(如碱金属、镁、钙等)与活泼非金属(如卤素、氧、硫等)化合时,都能形成离子键,由离子键形成的化合物称为离子化合物。

2) 共价键

氢分子是由两个氢原子结合而成的。氢原子只有1个电子,在通常情况下,当两个氢原子

互相靠近时,就互相作用而生成氢分子。在形成氢分子的过程中,由于两个原子核对电子的吸引作用相等,所以,电子不可能从一个氢原子转移到另一个氢原子,而是两个氢原子各提供1个电子,在两个氢原子之间共用,形成共用电子对。这两个共用的电子在两个原子核周围运动,使每个氢原子都具有稀有气体氦原子的稳定结构。当两个氢原子靠近到一定距离时,共用电子对与两个原子核的吸引作用和两个带正电荷的原子核之间存在的排斥作用达到平衡时,就形成了稳定的氢分子。氢分子的形成可用电子式表示如下:



在化学上用一根短线来代表一对共用电子,因此氢分子又可表示为: $\text{H}-\text{H}$ 。这种用短线来代表一对共用电子的图示称为结构式。像氢分子这样,原子间通过共用电子对所形成的化学键,称为共价键。由共价键形成的分子称为共价型分子。

氯分子的形成与氢分子相似,两个氯原子共用一对电子,使每个氯原子都具有氩原子的8电子稳定结构。氮分子的形成与氯分子相似,只是两个氮原子共用3对电子,形成三键。在分子中,原子间由一个共用电子对形成的共价键称为共价单键;由两个或三个共用电子对形成的共价键称为共价双键或共价三键。氯化氢是由不同的非金属原子以共价键结合成的分子,氯化氢的结构式可表示为: $\text{H}-\text{Cl}$ 。

3) 金属键

金属原子的价电子比较少,价电子与原子核的联系比较松弛,所以金属原子容易失去电子形成阳离子。从金属原子脱落下来的电子,不是固定在某一个金属离子的附近,而是在整块金属内部不停地进行交换和移动。这些能自由移动的电子称为自由电子。由此可见,金属是由金属原子、金属离子和自由电子构成的。这种由于自由电子的运动而引起金属原子和金属离子相互结合的作用力称为金属键。

(五) 晶体结构

在通常情况下,物质的聚集状态有气态、液态和固态。固态物质可分为晶体和非晶体两大类。晶体是经过结晶过程而形成的具有规则的几何外形的固体。例如,食盐晶体是立方体,明矾晶体是正八面体等。非晶体则没有一定的几何形状,如玻璃、沥青等。晶体具有固定的熔点,而非晶体没有固定的熔点,只有软化的温度范围,当温度升高时,它慢慢变软,直到最后成为流动的熔融体。绝大多数的固体物质属于晶体。实验证明,在晶体中,构成晶体的微粒(分子、原子或离子)是有规则地排列的,因此,晶体具有整齐的、有规则的几何外形。

构成晶体的微粒有规则地排列在空间的一定点上,这些点按一定规则组成的几何图形称为晶格(或点阵)。在晶格上排列有微粒的那些点称为晶格结点。

根据组成晶体的微粒的种类及微粒之间的作用力不同,晶体的基本类型有离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体四类。

1. 离子晶体

NaCl 是离子化合物,在 NaCl 中, Na^+ 和 Cl^- 是以离子键相结合的。在化合物中,像 NaCl 这样以离子键相结合的离子化合物还有很多,如 CaF_2 、 KNO_3 、 CsCl 、 Na_2O 等,它们在室温下都以晶体形式存在。像这样离子间通过离子键结合而成的晶体称为离子晶体。

在离子晶体中,阴、阳离子是按一定规律在空间排列的。下面,以 NaCl 晶体为例来探讨在离子晶体中阴、阳离子是怎样排列的。在 NaCl 晶体中,每个 Na^+ 同时吸引着 6 个 Cl^- , 每个 Cl^- 也同时吸引着 6 个 Na^+ , Na^+ 和 Cl^- 以离子键相结合,由图 1-1 可以看出,在离子晶体中,构成晶体的粒子是离子。在离子晶体中,离子间存在着较强的离子键,使离子晶体的硬度较大、难于压缩;而且,要使离子晶体由固态变成液态或气态,需要较多的能量破坏这些较强的离子键。因此,一般的,离子晶体具有较高的熔点和沸点,如 NaCl 的熔点为 801°C , 沸点 1413°C 。

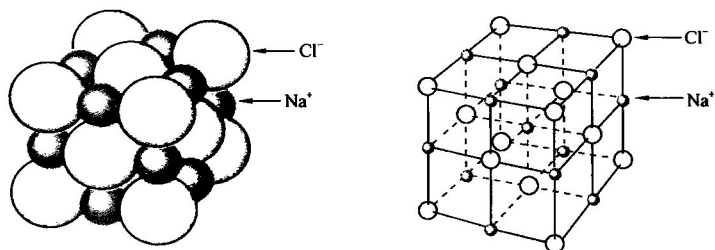


图 1-1 NaCl 的晶体结构模型图

2. 分子晶体

1) 分子间作用力和氢键

我们知道,分子间存在着分子间作用力,也称范德华力。分子间作用力对物质的熔点、沸点、溶解度等有影响。一般的,对于组成和结构相似的物质,相对分子质量越大,分子间作用力越大,物质的熔点、沸点也越高。但是,有些氢化物的熔点和沸点的递变却与以上事实不完全符合。例如, HF 的沸点按沸点曲线的下降趋势应该在 -90°C 以下,而实际上是 20°C ; H_2O 的沸点按沸点曲线下降趋势应该在 -70°C 以下,而实际上是 100°C 。为什么 HF、 H_2O 和 NH_3 的沸点会反常呢? 这是因为它们的分子之间存在着一种比分子间作用力稍强的相互作用,使得它们只能在较高的温度下才能汽化。上述物质的分子之间存在的这种相互作用,称为氢键。

图 1-2 和图 1-3 分别是 HF 分子间的氢键和 H_2O 分子间的氢键示意图, F 原子吸引电子的能力很强, H-F 键的极性很强,共用电子对强烈地偏向 F 原子,即 H 原子的电子云被 F 原子吸引,使 H 原子几乎成为“裸露”的质子。这个半径很小、带部分正电荷的 H 核,与另一个 HF 分子带部分负电荷的 F 原子相互吸引。这种静电吸引作用就是氢键。它比化学键弱得多,但比分子间作用力稍强。通常我们也可把氢键看做是一种比较强的分子间作用力。

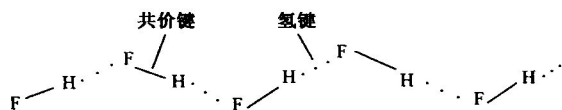


图 1-2 HF 分子间的氢键示意图

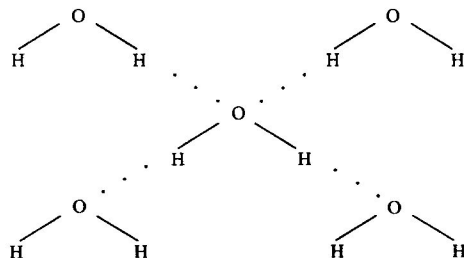


图 1-3 H_2O 分子间的氢键示意图

在水蒸气中,水以单个的 H_2O 分子形式存在;在液态水中,经常是几个水分子通过氢键结合起来,形成 $(\text{H}_2\text{O})_n$;在固态水(冰)中,水分子大范围的以氢键互相联结,形成相当疏松的晶体,从而在结构中有许多空隙,造成体积膨胀,密度减小,因此冰能浮在水面上。分子间形成的氢键会使物质的熔点和沸点升高,这是因为固体熔化或液体汽化时必须破坏分子间的氢键,从而需要消耗较多能量的缘故。

2) 分子晶体

分子晶体结点上的粒子是共价分子,分子间通过分子间力或氢键相结合。由于分子间力比化学键小得多,所以分子晶体的熔点、沸点低,并且分子晶体的硬度也较小,在常温下通常为液态或气态。大多数非金属单质、简单的共价化合物,如 H_2O 、 CO_2 、 NH_3 、 CH_4 、 N_2 、 HCl 、卤素、稀有气体、 O_2 、 CO 等,它们在固态时都以晶体的形式存在。在这些晶体中,构成晶体的粒子是分子,像这样分子间以分子间作用力相结合的晶体称为分子晶体。干冰晶体结构模型如图 1-4 所示。

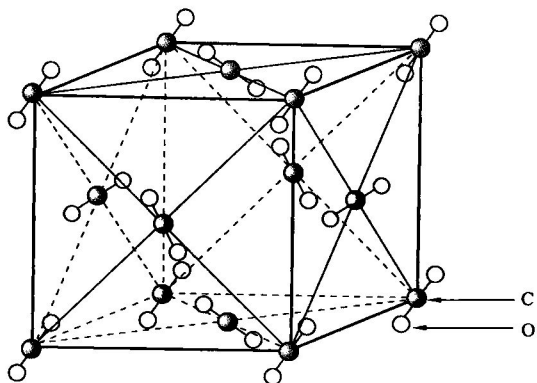


图 1-4 干冰晶体结构模型

3. 原子晶体及混合型晶体

固态 CO_2 是分子晶体,它的熔、沸点都很低。 Si 与 C 同属于第 IV A 族,那么, SiO_2 晶体与 CO_2 晶体是否具有相似的结构和性质呢? CO_2 的熔点 -56.2°C , 状态(室温)为气态; SiO_2 的熔点为 1723°C , 为固态, SiO_2 与 CO_2 在熔点等物理性质上存在很大的差异,可以推断 SiO_2 不属于分子晶体。

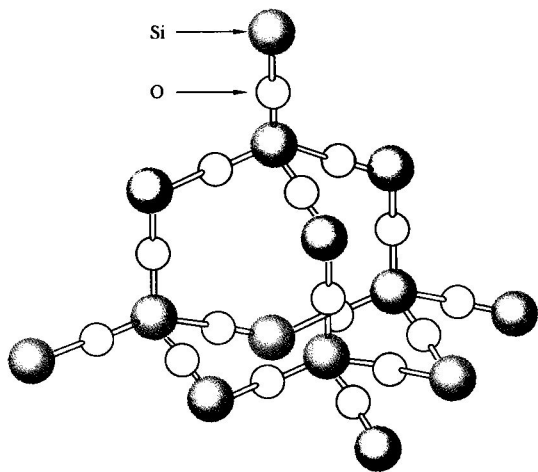


图 1-5 二氧化硅的晶体结构模型

研究发现, SiO_2 和 CO_2 的晶体结构不同。在 SiO_2 晶体中, 1 个 Si 原子和 4 个 O 原子形成 4 个共价键, 每个 Si 原子周围结合 4 个 O 原子; 同时, 每个 O 原子跟 2 个 Si 原子相结合。实际上, SiO_2 晶体是由 Si 原子和 O 原子按 1:2 的比例所组成的立体网状的晶体。图 1-5 为二氧化硅的晶体结构模型。

这种相邻原子间以共价键相结合而形成空间网状结构的晶体, 称为原子晶体。在原子晶体中, 构成晶体的粒子是原子, 原子间以较强的共价键相结合, 而且形成空间网状结构, 要破坏它就需要很大的能量, 所以原子晶体的熔点和沸点高。如 SiO_2 晶

体的熔点为 1723°C , 沸点为 2230°C 。原子晶体的硬度大, 不导电, 难溶于一些常见的溶剂。例

如,金刚石是天然存在的最硬的物质,它是原子晶体,其晶体结构与 SiO_2 晶体相似。金刚石的熔点($>3550^\circ\text{C}$)和沸点(4827°C)都很高。在金刚石的晶体中,C 原子的排列与 Si 原子相同,只是碳原子之间没有 O 原子,即每个碳原子都被相邻的 4 个碳原子包围,处于 4 个碳原子的中心,以共价键与这 4 个碳原子结合,形成正四面体结构,这些正四面体向空间发展,构成彼此联结的立体网状晶体。金刚石晶体结构模型如图 1-6 所示。

石墨晶体和金刚石都是由碳原子形成的单质,但它们的性质却不相同,这是由于它们的晶体结构不同的缘故。石墨晶体是层状结构如图 1-7 所示。在每一层内,碳原子排成六边形,每个碳原子以共价键结合,形成网状结构;在层与层之间,是以分子间作用力相结合的。由于同一层的碳原子间的分子间作用力较弱,容易滑动,使石墨的硬度很小。像石墨这样的晶体一般称为过渡型晶体或混合型晶体。

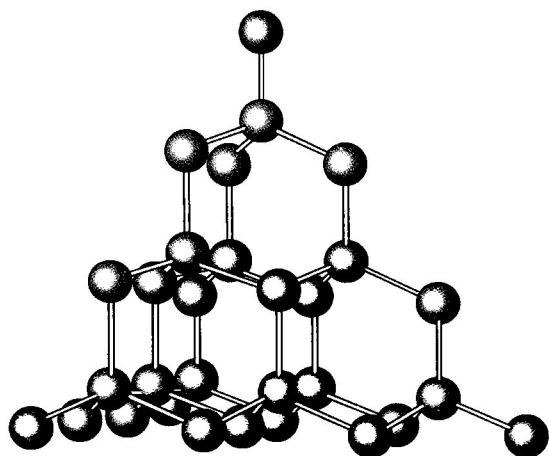


图 1-6 金刚石晶体结构模型

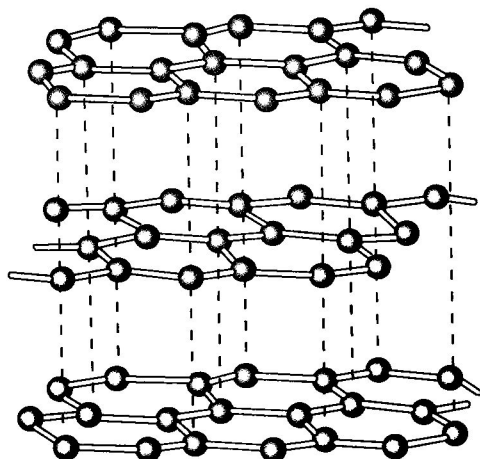


图 1-7 石墨晶体结构模型

4. 金属晶体

金属之所以有许多共同的物理性质,是因为金属具有某些相似的内部结构。金属(除汞外)在常温下,一般都是晶体。

金属晶体的晶格结点上的粒子是中性原子或金属正离子,结点之间通过金属键结合。这种结合力一般也较大,所以金属的熔点、沸点也较高。由于金属晶体内存在着自由流动的电子,在外电场作用下,自由电子便朝电场的相反方向流动形成电子流,显示出良好的导电性。金属受热后,晶格结点上的原子或离子振动加剧,阻碍自由电子的运动,故金属的导电性随温度升高而减小。金属一端受热后,通过高速自由运动的电子便可将热能迅速地“输送”到冷的一端,从而显示出良好的导热性。在外力作用下,由于自由电子不属于某一特定原子所有,故晶格中粒子位置相对位移后不致破坏金属键,从而显示出金属特有的延展性。离子晶体和原子晶体由于没有自由电子,在外力作用下,表现出硬而脆,没有延展性。在电子“胶合”作用下,金属原子尽可能以最紧密的堆积形成晶体。铝金属结构如图 1-8 所示。

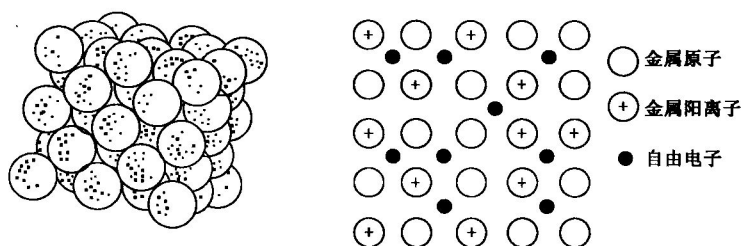


图 1-8 铝金属结构示意图

二、几种常用的金属及其化合物

(一) 钠的氧化物及重要的钠盐

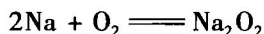
钠的氧化物有氧化钠和过氧化钠。

1. 氧化钠 (Na_2O)

氧化钠是白色固体,属于碱性氧化物。氧化钠具有碱性氧化物的通性,能和酸起反应,生成盐和水;与水起剧烈的反应生成氢氧化钠;与酸性氧化物反应生成盐。氧化钠暴露在空气中,能与二氧化碳反应,生成碳酸钠,所以应密封保存。

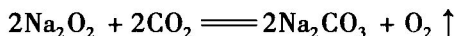
2. 过氧化钠 (Na_2O_2)

钠在空气中燃烧生成淡黄色固体过氧化钠:



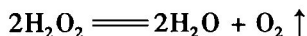
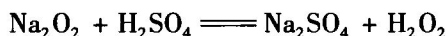
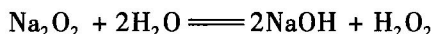
过氧化钠在熔融状态几乎不分解,但遇到棉花、碳或铝粉等就会发生爆炸,因此使用 Na_2O_2 时应当十分小心。

过氧化钠与空气接触,即和空气中的二氧化碳反应,并放出氧气:

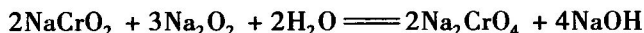


因此,必须将盛过氧化钠的容器加以封闭,防止过氧化钠与空气接触过久。在潜水艇中,可以用 Na_2O_2 作为 CO_2 的吸收剂和供氧剂。

过氧化钠与水或稀酸在室温下反应,生成过氧化氢。由于有大量的热产生,过氧化氢迅速分解放出氧,因此过氧化氢常用作漂白剂和氧气发生剂:



过氧化钠在碱性介质中是一种强氧化剂,例如在碱性溶液中它可以把 $\text{As}(\text{III})$ 氧化成 $\text{As}(\text{V})$ 化合物,把 $\text{Cr}(\text{III})$ 氧化成 $\text{Cr}(\text{VI})$ 化合物,等等。



在分析化学中,用它来氧化分解(碱熔)某些岩石矿物,例如将硫化物氧化熔融成可溶性的硫酸盐,因此常用作分解矿石的熔剂。

由于过氧化钠有强碱性,熔融时不能采用瓷制或石英器皿,宜用铁、镍容器。过氧化钠必须密封保存在干燥的地方。

3. 几种重要的钠盐

1) 氯化钠(NaCl)

氯化钠俗名食盐。纯净的氯化钠是白色晶体,熔点 801°C , 沸点 1413°C 。纯净的氯化钠易溶于水,但在空气中不潮解。氯化钠是重要的化工原料,用于制取氯气、氢氧化钠、金属钠、纯碱等化工产品。

2) 硫酸钠(Na_2SO_4)

硫酸钠晶体俗称芒硝,化学式为 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。硫酸钠是制造玻璃、硫化钠、造纸等的重要原料,也用在制水玻璃、纺织、染色等工业上,在医药上用作缓泻剂。

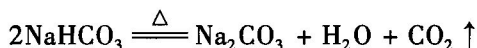
3) 碳酸钠和碳酸氢钠

碳酸钠(Na_2CO_3) 俗称苏打,工业上称纯碱,白色粉末,易溶于水。碳酸钠晶体含结晶水,化学式是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。碳酸钠晶体在空气中很容易失去结晶水,表面失去光泽而逐渐变暗,并逐渐碎裂成无水碳酸钠粉末。

碳酸氢钠(NaHCO_3) 俗称小苏打,是一种细小的白色晶体。碳酸氢钠在水的溶解度比碳酸钠小。

碳酸钠和碳酸氢钠都能与盐酸反应放出二氧化碳。碳酸氢钠与盐酸的反应要比碳酸钠与盐酸的反应剧烈得多。

碳酸钠很稳定,碳酸氢钠却不很稳定,受热容易分解放出二氧化碳。



这个反应可以用来鉴别碳酸钠和碳酸氢钠,也是工业上制备纯碱的重要反应。

碳酸钠广泛地用于玻璃、肥皂、造纸、纺织等工业,还用于制造其他钠的化合物。在日常生活中,碳酸钠常用作洗涤剂。碳酸氢钠是制作糕点、馒头所用的发酵粉的主要成分之一,在医疗上是治疗胃酸过多的一种药剂,在纺织工业上用作羊毛洗涤剂,还大量用作选矿、灭火用药剂等。

4) 氢氧化钠

氢氧化钠俗称烧碱,又称苛性钠或火碱,为白色固体,固体烧碱暴露在空气里容易潮解。在水中的溶解度很大,溶解时放出大量的热。烧碱溶液有油腻感,并有很强的腐蚀性。氢氧化钠能腐蚀玻璃,并与金属铝反应,生成铝酸钠(NaAlO_2) 和氢气,所以熔融氢氧化钠时不能使用玻璃、石英坩埚,也不能使用铝制坩埚,应该使用铁制坩埚。

氢氧化钠的制法:

(1) 苛化法:以纯碱(Na_2CO_3) 或天然碱(NaHCO_3) ,与石灰乳[$\text{Ca}(\text{OH})_2$] 反应制取。

