

高中二年級
化学补充教材

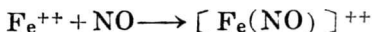
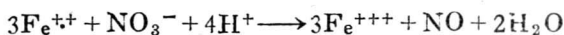
浙江省中小学教材改革委员会編
浙江人民出版社

目 录

第五章 氮和磷	1
硝酸根的檢驗法	1
第六章 硅 胶体 土壤	1
膠粒的結構 (第五节)	1
第八章 原子結構	2
一 原子的結構 (第一节)	2
二 原子内电子排列情况 (第三节)	3
三 原子結構和元素性質 (第四节)	7
四 氧化——还原反应 (第五节)	8
五 放射化学分离 (第九节)	13
六 幅射化学 (第十一节)	15
实验:	
氨态氮肥中氮含量的測定	18
膠体溶液	19

硝酸根的檢驗法：

在硝酸盐溶液中加入硫酸亚鉄溶液，再倒入濃硫酸，則在濃硫酸与硝酸盐溶液接触处会生成棕色环。反应如下：



在操作时应先将試样与硫酸亚鉄溶液在試管中混合，小心沿边倒入濃硫酸，使濃硫酸集中在溶液底下，在濃硫酸与溶液界面处如发现棕色环則說明試样中有 NO_3^- 存在。

I^- 、 Br^- 存在时，被氧化成游离 I_2 、 Br_2 、与环的顏色相混淆，产生干扰。其他如有 ClO_3^- 、 $\text{CrO}_4^{=}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{=}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{=}$ 和硫酸根（ $\text{SO}_4^{=}$ ）能与試剂产生多色的环而有干扰。这些干扰离子可先用 Ag_2SO_4 使成銀盐沉淀而除去。

第六章 硅 膠体 土壤

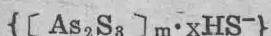
第五节 “膠体溶液”在膠体的性質

后加膠粒的結構一段

胶粒的結構：

根据現代的观点，胶体微粒所以带有电荷是由于它具有极大的表面。因此它在电解质溶液中，能吸附离子，从而获得了离子的电荷。如胶体微粒吸附了阳离子就带阳电荷，吸附了阴离子就带阴电荷。例如硫化砷胶体微粒在硫化氢溶液中，能吸附溶液中

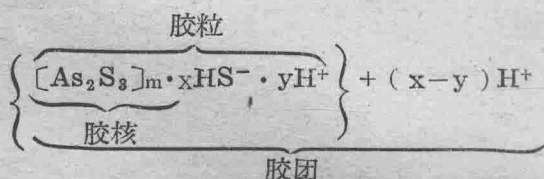
的 HS^- 离子，結果就成为带阴电荷的胶体微粒，其組成可用下式表示：



带电荷的胶体微粒，只能存在于带有相反电荷的离子的溶液中，这种带有与胶粒相反电荷的离子称为異电离子，在上述的例子中，異电离子就是氢离子。显然，胶体微粒所带电荷的总数必須与異电离子所带电荷的总数相等，因为整个胶体溶液应该是中性的。

实际上，溶液中的異电离子，有一部分紧靠地分布在胶体微粒的周圍，而构成所謂異电离子吸附层。其余的異电离子分布較為疏散，并且距微粒較远，总合起来构成了異电离子扩散层。

現在我們把胶体微粒和它吸附的离子以及異电离子吸附层所构成的集团，叫做胶粒，而胶体微粒本身叫胶核，把胶粒和異电离子扩散层和在一起来看时，則称为胶团。当胶粒运动时就帶着異电离子吸附层一同移动。根据上述概念，硫化砷的胶粒結構可用如下的化学式来表示：



这里 $x > y$ ，所以硫化砷胶粒带阴电荷。

第八章 原子結構

第一节 原子的結構后加一段

原子外的电子是分层排列的。据研究每层电子数最多不能超

过 $2n^2$ 个。最外层电子数不得超过 8 个。当最外层电子是 8 个时（第一层是最外层则只能有 2 个），原子结构最稳定。这些原子属于惰性气体的原子，不会与其它原子结合。其它原子在化学反应中都有形成稳定结构倾向。

依据上述原则，举几个重要元素的原子的电子排列情况如下：氧原子共有 8 个电子，内层 2 个，外层 6 个；氟原子核外的电子排列情况是 2、7；钠原子的电子排列情况是 2、8、1；镁原子是 2、8、2；碳原子是 2、4；氯原子是 2、8、7；氩原子是 2、8、8；等等。

第三节 原子内电子排列情况

原子外电子分层排列的概念是在对氢光谱进行研究后提出来的。

将炽热氢气发出来的光通过三棱镜的分光作用，就可以得到 4 条波长不同的光谱线，说明氢气发出的可见光是由四种波长不同的光组成的。

根据近代物理学的概念，知道光是由一种叫光量子（或光子）的微粒组成的。一定波长的光，是由相同的光量子组成的。不同波长的光；光量子也不相同。既然氢气能发出 4 种不同波长的可见光，可见它一定能发出这 4 种光量子。①

丹麦科学家用电子分层理论解释氢光谱。它认为电子在核外只能沿着离核不同的各个一定的轨道绕核旋转，电子处在离核远的轨道时能量大，在离核近的轨道时能量小。电子平时只沿离核近的轨道转，到它接受外界能量时会被“激发”跳到较远轨道。但这些电子很快又会跳到较近轨道，并以能量子形态放出能量。从愈远处的轨道跳回的电子放出能量子的能量愈大，也即发出光

① 氢气发出的光还包含不可见光（紫外线、红外线），这些光也有其光子，此地不予讨论。

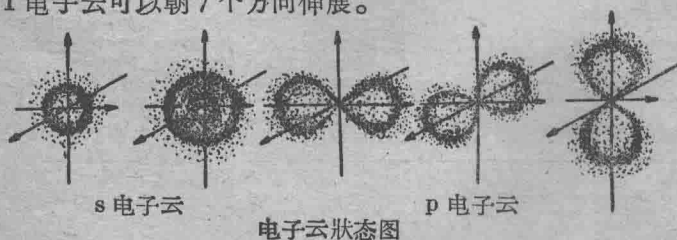
的波长愈短。由于电子可以在各个特定轨道上旋转，因此可以放出各种能量子。

由于电子是一种高速度运动的微粒，因此，正象沿圆周迅速运动着的发光体在晚上观察起来是一圆周一样，电子在核外的快速运动就在核外形成一层电子云。电子云密度最大地方，也就是电子出现机会最多地方。经过深入的研究发现电子云在轨道半径处密度最大，但其他地方也有，这证明电子并不严格地沿轨道转，只是在轨道处出现机会最高而已。

如果一个原子在正常状态有几个电子层，那么，在这几个电子层半径的球壳上就会发现电子云密度最大地方。这些轨道的层次，表示电子的能量状态，我们称为主量子数(n)。主量子数越大的电子，能量越大。

经过深入研究发现具有相同主量子数的电子，也可能有能量上极小差别。这是由于电子云的形状不同的缘故。电子云的形状不同，电子的能量也不同，因此电子云形状可以用“付量子数”(l)表示， l 可以为 $0 \rightarrow n-1$ 的整数值。 $l=0、1、2、3$ 的电子分别称s、p、d、f电子。s电子云是球形对称的。p电子云则形成一个8字形(电子云密度仍是根据主量子数确定的轨道半径处最大)。d和f电子云更复杂。

各种电子云除s电子云是球形对称的以外，其它电子云都是不对称的，因此可以朝不同方向伸展。p电子云的8字形可以朝三个空间轴的三个不同方向伸展。d电子云可以朝5个方向伸展，f电子云可以朝7个方向伸展。



电子云状态图

表示电子云伸展方向的量子数叫“磁量子数” (m)。电子云有多少伸展方向, 就表示有多少轨道。

每一个伸展方向的电子云, 是可以由两个自转方向不同的电子形成的, 表示自转方向的量子数叫自转量子数 (m_s)。两个原子在形成共价键时, 形成价键的电子自转方向也一定要相反。

同一原子内的两个电子不能处于四个量子数都相同的状态, 这叫“泡利不相容原理”。

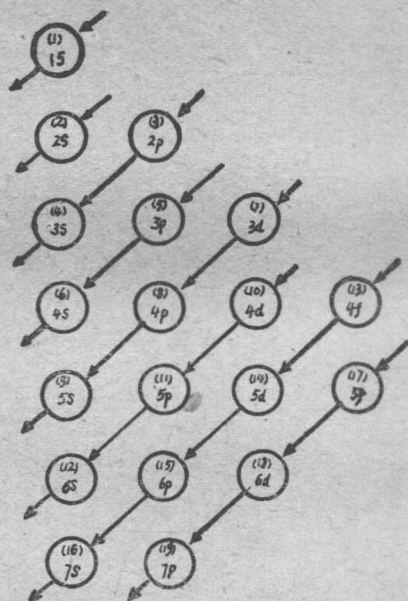
根据上述说明, 可以知道各层最多电子数:

层次 (主量子数)	电子云形状 (付量子数)	电子云伸展方向	电子数
$n=1$	$l=0$ s电子	球形对称	2
$n=2$	$l=0$ s电子	球形对称	2
	$l=1$ p电子	3	6
$n=3$	$l=0$ s电子	球形对称	2
	$l=1$ p电子	3	6
	$l=2$ d电子	5	10
$n=4$	$l=0$ s电子	球形对称	2
	$l=1$ p电子	3	6
	$l=2$ d电子	5	10
	$l=3$ f电子	7	14

总的說每层最多电子数 $= 2n^2$

电子填充时要从能量较低轨道填起, 但是并不是主量子数小的电子一定比主量子数大的电子能量要低。实际上主量子数小的能量最高的电子的能量, 往往会较主量子数大的能量最低的电子高。如 3d 电子能量比 4s 反而略高。电子在各电子层填充次序如

下:



电子在某一能层开始填充，即在周期表中开始某一周期，到开始填充外面一能层的前一元素即这一周期结束。

从填充情况表中可以说明为什么第一周期有 2 个元素，第二周期有 8 个元素，第三周期有 8 个元素。

(下按教本中第二节短周期元素的原子结构)。

$n=3$ 时虽然最多能容纳 18 个电子，但由于电子填满 3p 后即开始填 4s，所以第三周期仍然只有 8 个元素。

第四周期的第三号元素钪 (Sc) 是 4s 已填满。新增加电子不填入 4p 而填入 3d (即次外层的 d 电子)，钪以后一直到锌为止外部都保持以 4s 的一个或二个电子。次外层 d 电子不断增加一直到 d 电子填满 10 个为止。锌后面的镓，新增的电子填入 4p。

从钪到镅这些元素是长周期中部元素，由于它们外层保持1—2个电子，因此都是金属，而且性质变化不显著，横的方面性质往往有些类似。但由于它们的电子数还是随原子序数的增加而递增的，因此它们的最高正价还是与所在的类一致的。元素在最高正价态的情况就是原子失去4s电子和3d电子的情况。

在第六周期当电子填满6s以后，新填的电子填入4f，即外层第三层上，这种情况使电子增加对于元素性质影响很少。因此第六周期从镧开始的15个镧系元素性质变化很小，可列于周期表同一格位置。

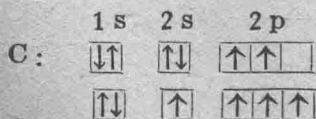
第四节 “原子结构和元素性质”在化合价后加一段：

从原子结构也可以了解各种元素变价情况。

各种主族金属和主族非金属形成离子化合物时，一般没有变价，因为它们都是失去或获得少数电子形成惰性气体结构。

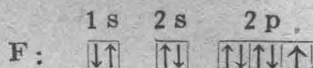
各付族元素（长周期中部元素）由于不但能失去外层电子，也能失去次外层电子，往往有变价。

各非金属形成的共价化合物也有变价，可用它们电子排列情况，以C、F、Cl为例说明如下：



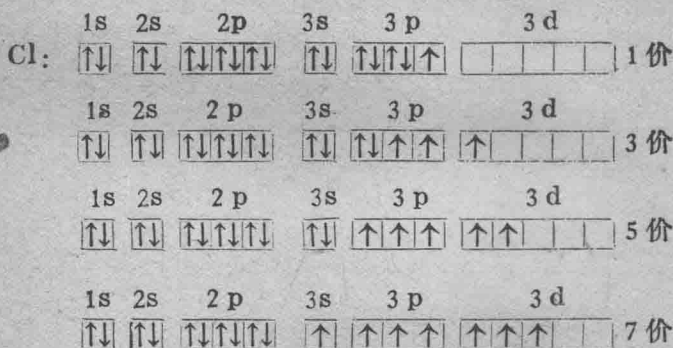
碳的外层四个电子，可能有如上二种排列情况，第二种情况是把2s的一个电子激发到2p状态，所需消耗能量是不大的。因此碳原子内可以有2个或四个未成对电子，在形成共价键时可以形成2价或4价。

氟的情况如下：



只有一个未成对电子，由于 $n=2$ 时没有 d 电子，因此电子如要激发必需进入第三层，这是很困难的，所以氟只可能有一价。

氯的情况就不一样。它的最外层是第三层，可以有 d 电子，电子分布情况可有如下几种方式。



因此氯分别可以为 1、3、5、7 价，这就是非金属元素含氧化合物往往有变价，并且变价数往往相差 2 的原因。

第五节 “氧化——还原反应” 后加：

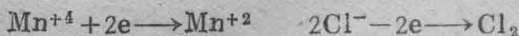
在氧化——还原反应中可以用电子得失观点进行配平。

在氧化——还原反应中，氧化剂获得电子数一定等于还原剂失去电子数，因此调整参加反应的氧化剂和还原剂前系数，使得它们的得失电子数相等，就可以达到配平方程式的目的：

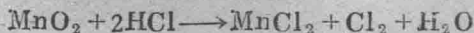
例如：二氧化锰氧化盐酸制氯气：



反应中二氧化锰中的 Mn^{+4} 是氧化剂，盐酸中 Cl^- 是还原剂。

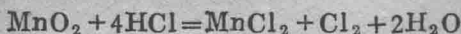


一个 MnO_2 分子能氧化二个 HCl 分子。

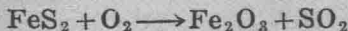


由于一部分参加反应的 Cl^- 未被氧化，因此 HCl 系数需加

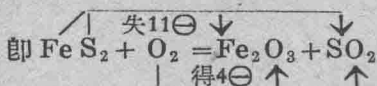
調整并相应的調整H和O原子数。



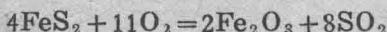
黃鉄矿在空气中充分燃燒变成氧化鉄和二氧化硫的反应：



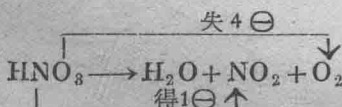
反应中氧气是氧化剂，黃鉄矿中的 Fe^{++} 与 S_2^{--} ①离子都是还原剂：



要使氧化剂得到电子数等于还原剂失去电子数，就要求4与11的最小公倍数，然后使氧化剂得电子数和还原剂失电子数都等于这一个最小公倍数，如下式。

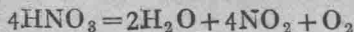


在氧化剂和还原剂处于同一分子中的情况可以先从生成物的系数来考虑，例如濃硝酸分介：



反应过程需要4个电子的轉移。

因此完整的反应方程式应该是：



综上所述可以总结組成氧化——还原方程式的方法如下：

（用高錳酸鉀在酸性溶液中氧化二价鉄为三价鉄作例說明）

1. 写出反应物和生成物的化学式（有时只需写主要的）。

① 黃鉄矿的結構式是 $\text{Fe} \begin{array}{c} \text{S} \\ | \\ \text{S} \end{array}$ ，包含着 S_2^{--} 离子，这离子中二个硫原子間是共价結合的。

$$\frac{\text{FeSO}_4 \text{ 的分子量}}{1} : \frac{\text{KMnO}_4 \text{ 的分子量}}{5} = 152:31.8$$

比例式中的 1 和 5 分列是 FeSO_4 和 KMnO_4 在反应中失去及获得的电子数。因此在氧化——还原反应中氧化剂与还原剂之重量比是：

$$\frac{\text{氧化剂的分子量}}{\text{每个氧化剂分子得电子数}} : \frac{\text{还原剂的分子量}}{\text{每个还原剂分子失电子数}}$$

也就是氧化剂和还原剂化合时重量之比相当于它们得到或失去一个电子时所占重量。这一个量叫氧化剂或还原剂的当量。

氧化剂和还原剂一定以相等的当量数互相反应。

氧化值 在讨论化合价时我们已谈到，在电价化合物里每一个离子都有一定的电价数，在共价化合物里每一个原子也可以有指定的电价数，这种指定的电价数就称为氧化值。氧化值的确定对于平衡氧化—还原反应方程式有很大用处，讨论起来极为方便。在同一化合物中所有原子的氧化值的代数和为零。在离子化合物里，离子的氧化值就是离子的电价数。确定氧化值一般有以下几项原则：

(1) 在电价化合物里每一个离子的氧化值就是等于该离子的电荷数。例如：在氯化钠(NaCl)和氯化镁(MgCl_2)的晶体里，钠和镁的电荷数分别为 +1 和 +2，它们的氧化值分别为 +1 和 +2。氯的电荷数都是 -1，所以氧化值也为 -1。

(2) 在单质中原子的氧化值为零。例如(H^0)₂、氧(O^0)₂、氯(Cl^0)₂等。

(3) 一般在共价化合物里每一个原子的氧化值是这样确定的：将公用的一对电子指定给得电子趋势大的原子。例如氯化氢($\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1}$)，硫化氢($\text{H}_2^{+1}\text{S}^{-2}$)。因为 Cl, S 得电子趋势比 H 大，所以可以认为氢原子的氧化值为 +1。氯原子的氧化值为 -1。

1，硫原子的氧化值为 -2 ，但是在氟化氯(ClF)中，因为氟的得电子趋势比氯大，所以氯的氧化值又是 $+1$ 而氟的氧化值为 -1 。

(4) 氧的氧化值经常为 -2 。例如在水($\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$)、氧化钠($\text{Na}_2^{+1}\text{O}^{-2}$)、氧化氯($\text{Cl}_2^{+1}\text{O}^{-2}$)、二氧化碳($\text{C}^{+4}\text{O}_2^{-2}$)中氧原子的氧化值都是 -2 。根据同一化合物中氧化值的代数和等于零，故知上面的化合物中H、Na的氧化值都为 $+1$ ，而C则为 $+4$ 。(但在 OF_2 中氧的氧化值为 $+2$ ，因为F得电子趋势大，而在 H_2O_2 中氧的氧化值为 -1)。

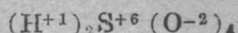
(5) 氢在它的非金属化合物中氧化值为 $+1$ ，如 $\text{H}^{+1}\text{Cl}^{-1}$ ， $\text{H}_2^{+1}\text{O}^{-2}$ 等。在它的金属化合物里氧化值为 -1 ，如 $\text{Li}^{+1}\text{H}^{-1}$ 等。

因此，根据以上的原则，就可以确定 H_2SO_4 中各元素的原子的氧化值，其中氧原子的氧化值为 -2 ，氧元素总的氧化值为 $4 \times (-2) = -8$ ；而氢原子的氧化值为 $+1$ ，氢元素总的氧化值为： $2 \times (+1) = +2$ 。因此就可计算 H_2SO_4 中硫元素的总的氧化值：

$$\text{Xs} - 8 + 2 = 0 \quad \text{Xs} = 8 - 2 \quad \therefore \text{Xs} = +6$$

因为在硫酸中，只有一个硫原子，所以硫元素总的氧化值就是硫原子的氧化值即 $+6$ 。

所以 H_2SO_4 中各元素的原子的氧化值可写成：



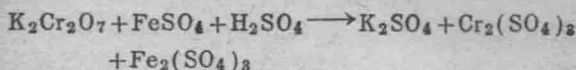
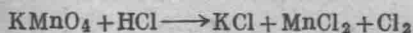
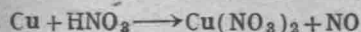
从上面的讨论，可清楚地看出，对于电价化合物来说，离子的氧化值就是其电价数。但是对共价化合物来说，就不能直接来确定，需要根据氢、氧的氧化值以及原子得失电子趋势的大小来确定。

应该指出，在共价化合物中，共价数和氧化值完全是两回事，不能混为一谈。例如，在单质(如 H_2 、 Cl_2)中，氧化值等

于零。但共价数为1，即在两个原子間有一个化学鍵，这个化学鍵就是共价鍵。再如在过氧化氢（ $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ）中，每个氧原子以两个共价鍵分別与一个氢原子及一个氧原子結合，共价数为2，但其氧化值却为-1

习 題

配平下列氧化——还原方程式，并計算出氧化剂和还原剂的当量。



第九节 放射化学分离

为了使用放射性同位素，一定要把这些同位素分离开来。因为放射性同位素几乎不可能单独存在的，它总是与靶子物质及其他核反应产物共存，因此分离放射性同位素的所謂“放射化学分离”的方法是放射化学极重要部份，也是放射性同位素研究和应用工作的开始步骤。

放射化学分离的原理是与稳定同位素分离方法一致的，就是利用元素的物理和化学性质差异，将它们分离开来，但是分离放射性同位素却有一些特殊情况：（1）要分离的体系所包含的组分往往是很复杂的，特别是原子反应堆内裂变产物的分离，这些复杂组分中还往往包括性质很近似的元素，如钼和钨、钽和钷、镧系等，使得分离工作复杂化。（2）由核反应产生的放射性同位素的量大半是极微量的。（3）被分离对象在不断蜕变中，在分离过程中就会转变成另外元素成为杂质。（4）放出的射线对于人体有很大危害性，往往限制了直接操作的可能，同时射线也会改变某些试剂性能，增加分离困难。

当然上述分离上的困难也并不是每一种元素的分离中都存在的，例如从铀矿中分离钍，一般就没有这些困难，因为它们的数量较大，半衰期长，射线不强烈，对于人体影响不大。

下面举出几种主要的放射化学分离方法：

(1) **沉淀法** 利用沉淀剂将溶液中含有放射性元素的离子沉淀下来，在溶液中放射性元素份量很少以致加大量沉淀剂还不能达到沉淀物的溶度积时，应加这一个元素的稳定同位素载体，这已在上面说明。

一些天然放射性元素没有稳定同位素，这时就可以加化学性相近的元素的稳定同位素作载体，加入沉淀剂使之沉淀。例如在浓度很小的镭盐中加入大量钡盐，就可以使硫酸镭和硫酸钡一起沉淀下来，这种方法特别叫共沉淀。

(2) **离子交换法：**

使含有放射性同位素的离子的溶液通过离子交换树脂。由于树脂对于各种离子吸附能力不同而被吸附在树脂的不同位置，这是一种很有效的分离方法，可以得到较纯的放射性同位素，目前应用也很广泛，但这一个方法速度很慢。树脂受到射线影响也容易分解，因此使用上也有局限性。

(3) **萃取法：**利用各种被分离物在有机溶剂中溶解度不同，可以用特种溶剂把它们从溶液中分别萃取出来。例如四氯化碳可以提取卤化物。用“磷酸三丁酯”可以提取 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ 等。这个方法分离速度很快，在工业上已大规模使用，但是对于同族元素往往分离不出来，要与离子交换法配合使用。

(4) **电化学法：**

主要包括电解和电化学置换二种方法。

电化学置换就是把活泼金属片浸入含有放射性离子的溶液中，使较不活泼的放射性元素沉积在金属片表面。例如钍可以析出在铜、银片上，放射性铜可以析出在锌上，等等。

电解法是将含放射性元素离子的溶液电解，控制电压、电流、温度等等条件，就可以使不同的元素，根据它们化学活性不同在电极上依次分离出来。

以上所讲的是放射性同位素的主要分离方法，很明显，这些分离方法大部份就是平常分离物质的方法。在实际分离中往往要把几个方法配合使用才能达到分离的目的。

我国在苏联帮助下在1958年已建成回旋加速器和亚洲最大的原子反应堆，这就初步改变了我们原子能事业落后面貌，给放射性同位素的制造和利用创造良好条件。重水反应堆工作以来，我国已创造和分离了磷32等同位素30多种，给原子能和平利用创造了良好条件。

第十一节 幅射化学

放射性元素放出的射线，能量很高，会使被照射物质的原子外电子层发生变化，从而使这些物质发生化学变化。研究物质在射线照射下发生化学变化情况，形成一门年青的学科幅射化学。幅射化学发展初期是与放射化学紧密联系在一起，但随着原子能事业的发展，强大幅射源的获得，它已成为一门独立学科迅速发展起来。

幅射化学的反应过程，主要是由如下情况开始的，物质在射线作用之下，原子中的电子处在激发状态，使整个分子变成激发状态，具有比平常分子更大活性；或者分子中一个电子受高能射线作用发生电离而离子化（即变成带正电荷的分子）。比平常活泼的激发分子或离子与另外分子就容易发生化学反应，下面举二个例子说明上述两种情况。

氧气在射线照射下会变成臭氧，这反应的解释是氧分子受到射线照射而变成激化分子：