

高級中學課本

化 学

第二冊（上）

浙江省中小學教材編輯委員會編
浙江教育出版社

目 录

第五章 氮和磷	1
第一节 氮和含氮的化合物对动植物的重要性	1
第二节 氮气	2
第三节 合成氨的基本原理、化学平衡	5
第四节 氨的工业生产过程	10
第五节 氨	15
第六节 铵盐	19
第七节 我国和我省合成氨工业的发展概况	24
第八节 氮的氧化物	25
第九节 硝酸的工业制法	26
第十节 硝酸	30
第十一节 化学生产的一般科学原理	33
第十二节 硝酸盐	38
第十三节 磷	41
第十四节 磷酐、磷酸和磷酸盐	43
第十五节 磷肥	45
第十六节 化学肥料的定性鉴定	48
第十七节 氮和磷性质的比较、氮族	50
第六章 門捷列夫周期律和元素周期表	53
第一节 元素的分类	53
第二节 門捷列夫周期律	54

第三节	元素周期表·····	57
第四节	周期律的意义·····	64
第七章	原子結構 ·····	69
第一节	原子的結構·····	69
第二节	短周期里元素的原子結構·····	71
第三节	分子的形成·····	77
第四节	用原子結構理論解釋元素的化合价·····	83
第五节	放射性·····	87
第六节	原子核的組成、同位素·····	92
第七节	示踪原子在生产上的应用·····	98
第八章	电离学說 ·····	101
第一节	从溶液的导电性理解溶质的分子結構·····	101
第二节	电离学說、离子跟原子的性质不同·····	104
第三节	电解·····	105
第四节	硷类、酸类和盐类的电离·····	108
第五节	强电解质和弱电解质·····	110
第六节	溶液里离子的反应·····	114
第七节	盐类的水解·····	118
第八节	PH 值·····	120
学生实验 ·····		122
实验1.	制取氨和铵盐并認識它们的性质·····	122
实验2.	化学肥料的定性鑑定·····	124
实验3.	土壤 PH 值的測定·····	125

第五章 氮(N)和磷(P)

氮和磷是两种重要的、性质相似的非金属元素。这两种元素对于植物的生长、提高粮食和棉花等经济作物的单位面积产量以及自然界动物的生活,都有着极其重大的意义。

第一节 氮和含氮的化合物对动植物的重要性

我們已經知道,氮是构成动植物体的蛋白质的组成元素之一。蛋白质是动植物有机体的主要成分,它是生命的基础。恩格斯曾说过“没有蛋白质就没有生命”。由此可见氮对于动植物生命的重要了。

动物既不能摄取空气里的游离态的氮(大部分氮在自然界以游离状态存在。游离状态的氮是空气的主要组成部分,它占空气体积的78%),也不能由含氮无机化合物里摄取氮,因此,动物只能从植物性食料或其他动物性食料那里摄取含氮的有机化合物(蛋白质)。通常成人每天大约需要90克蛋白质,其中约含化合态的氮14克。所以动物的生存,是和植物的存在不能分开的。

高等植物不能从空气里摄取它们所需要的氮,也不能从土壤里摄取复杂的、含氮的有机化合物。植物从土壤里得到的氮主要来自二种形式,即铵态氮(铵盐)和硝态氮(硝酸盐)。植物摄取了这些含氮的盐,土壤里的含氮化合物就会减少。同时,土壤里有些细菌能使土壤里的含氮物质分解,使这些物质里的化

合态氮变成游离态的氮。另外，雨水、河水也会冲洗掉一部分土壤里的含氮化合物。这样，土壤里的含氮化合物也会减少，因而，影响植物很好的生长。

除了土壤中的一些自然作用能增加氮素外（象土壤里有机质的腐败分解，某些特殊细菌的作用等），人们是以施肥的办法来补偿土壤里含氮化合物的减少的，特别是当人类掌握了化学科学后，已经能用人工方法，利用氮的重要天然资源——空气中的氮，制成化学肥料加到土壤里去。这样就大大地增加了土壤里的肥力，使粮食和棉花等经济作物增加产量。

我国使用得最普遍的化学氮肥是硫酸铵和硝酸铵。目前为了支援以粮食为中心的农业生产的发展，保证粮食的丰收，多、快、好、省地生产化学氮肥，将推广一种世界首创的适于县级氮肥厂生产的化学氮肥——碳酸氢铵。

人们是怎样利用空气中的氮来制成化学氮肥的呢？这将在下面几节中研究它。

第二节 氮 气

只有充分认识以及掌握氮气的性质，我们才能找出把它变成化合态的办法。纯净的氮气是一种无色、无味、无臭的气体。它对空气的比重是 0.97，比空气稍轻。液态氮的沸点是 -196°C ，比液态氧的沸点稍低些。工业上就是利用这一个性质，把空气加压降温液化；然后蒸发，沸点较低的氮就比氧先蒸发出来，这样就从空气中分别制得较纯净的氮气和氧气。氮气微溶于水，其溶解度比氧气要小。

把游离氮变成化合物的最大困难是在通常状况下，氮气不跟其他元素化合。氮气的所以这样稳定，是由于它的分子里的

原子彼此結合得很牢固，不容易分離的緣故。（這也是氮氣在空氣中能游離存在的原因。）

但是在高溫下，氮氣是能跟氫氣、氧氣及其他元素化合的。

氮跟氫化合的時候，化合價是一3，跟氧化合的時候，化合價不定，最高價是+5。

(1) 氮氣跟氫氣的化合 氮氣跟氫氣可以直接化合，生成一種氣態化合物——氨(NH_3)，它是一種有強烈臭味的氣體。

把氫氣和氮氣混和後通過一個硬質玻璃管，這時在管的另一端根據氣味或其他方法（例如，利用酚酞試液，因為氨能使酚酞顯示紅色）來檢驗，我們都不能試出玻璃管里有氨生成。即使把管子加熱，也檢驗不出氨來。

如果先把它附着在石棉上的還原鐵粉放在管子里，再使氮氣和氫氣的混和物通過管子，這樣，在常溫下，我們仍然檢查不出有氨生成。但是，如果把氮氫混和氣體適當加熱，管內就有氨生成了。氨的生成可以根據發生的強烈臭味，以及吸收瓶里水中所加的酚酞顯示紅色而知道（實驗裝置如圖5-1）。氫氣跟氮氣化合的化學方程式是：

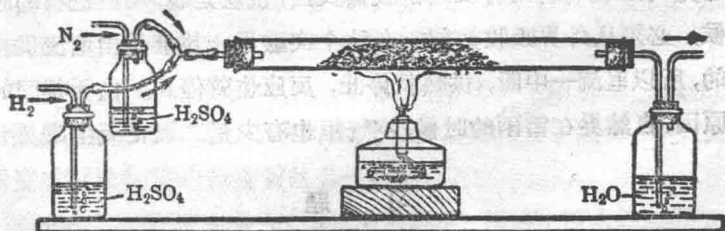
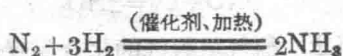


圖 5-1 使氫氣跟氮氣化合的裝置

这个反应进行的条件是：氮气和氧气的混和物受热，并接触热的催化剂——铁粉。这个反应是放热的。

(2) 氮气跟氧气的化合按照图 5-2 装置，在橡皮塞上插上二根电极，并使两极间的距离保持 1 厘米左右。在橡皮塞上另开

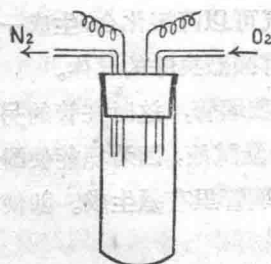
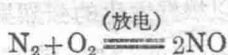
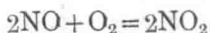


图 5-2 氮气跟氧气的化合

二个小孔，插上直角导管，其中的一个导管是用来向粗试管中送入氧气的。另一个导管是用来排出多余的氮气。当接通电路，两极间开始出现火花起，经 5 分钟即可向粗试管中通入氧气。其量以不超过粗试管容积的三分之二。通电后不久，即可看见粗试管生成一种棕色的、带有刺激性气味。这是因为空气里的一部分氮气在高温下跟氧气化合而生成一氧化氮(NO)：



一氧化氮跟氧气化合应棕色气体——二氧化氮(NO_2)：



电流刚一停止，氮气跟氧气的化合反应也就立刻停止。因为氮气跟氧气的化合反应是吸热反应，也就是说，反应进行的时候，必须从外界吸收热能。在这个实验里，热能是由电流供给的，所以电流一中断，供热就停止，反应也就停止。由于相同的原因，自然界在雷雨的时候，空气里也有少量二氧化氮生成。

习 题

1. 简述氮气的性质和制法。写出有关反应的化学方程式。

2. 混有硫化氫和水蒸氣的空氣依次通過了氫氧化鈉溶液、濃硫酸和灼熱的銅。最後所得的混和氣體含有哪些成分？為什麼？

第三節 合成氨的基本原理、化學平衡

工業上利用氮氣和氫氣的化合反應來制取氨，就叫做合成氨工業。由於合成氨是利用空氣里游離態的氮來制取氮的化合物的主要方法，而且農業生產對氨的需要量也越來越大，所以合成氨工業已經成為一個非常重要的化學工業部門。

氮氣跟氫氣的化合反應是一個可逆反應。當氮氣和氫氣的混和物通過加熱的催化劑（還原鐵粉）的時候，能生成少量的氨；反過來，在同樣的條件下，把氨通過同樣的催化劑，也有一部分氨分解成為氮氣和氫氣。因此，這個反應可以用下式表示：



可逆反應是不能進行到底的反應。實驗證明，在可逆反應開始進行的時候，正反應的速度很大，逆反應的速度很小（所謂反應速度是用單位時間內反應物濃度的減少或生成物濃度的增加來表示的）。隨後，由於反應物的濃度逐漸減小，生成物的濃度逐漸增大，正反應的速度隨着減小，逆反應的速度隨着增大。經過一定時間，正反應和逆反應的速度相等，反應物跟生成物的混和物（以下簡稱反應混和物）的百分組成就不再發生變化。這時候反應混和物的狀態，就叫做**化學平衡**。

由原子——分子論的觀點看來，所謂化學平衡就是：在單位時間內，由反應物質的分子所生成的新物質的分子數目，等於重新變成反應物質的新物質的分子數目。

在一定的反應條件下（指物質的濃度、溫度、壓力等條件），達到平衡的反應混和物的百分組成是一定的。例如，在 600°C

和 200 大气压下，把一体积氮气和三体积氢气的混和物通入一个装有催化剂的密闭容器里，结果能得到 9.2% 的氨（体积组成）。但是，如果我们用纯净的氨，使它在同样温度和压力下，接触同样的催化剂，结果，生成了 90.8% 的氮气和氢气而留下了 9.2% 氨。由此可见，在一定的反应条件下，不论反应由正反应开始，或由逆反应开始，达到平衡状态的反应混和物的组成是不变的。也就是说，在一定的反应条件下，氨在达到平衡的反应混和物里所占的百分比是一定。如何提高氨的这种百分比，乃是合成氨工业提高产量的重要一环。

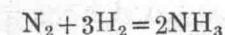
反应达到平衡状态以后反应条件有了改变，反应混和物的组成也就随着改变而达到新的平衡状态，这叫做**化学平衡的移动**。

怎样来改变反应的条件，使化学平衡往生成氨的方向移动呢？

假定有一个容器装着处于平衡状态的氢气、氮气和氨的混和物。现在，我们往这个容器里再通入一些氮气，使容器里的氮气浓度增加。这时，氮气分子跟氢气分子互相碰撞生成氨分子的次数就增多了，正反应就比逆反应占优势。于是反应就向着生成更多的氨分子的方向移动，直到反应混和物达到新的化学平衡状态为止。

同样，假如我们减小这个已达平衡的气体混和物里的氨的浓度，氢气和氮气化合成氨的反应也要比氨分解为氮气和氢气的反应占优势，平衡也就向着生成更多的氨分子的方向移动。

可见增大氮气或氢气（反应物质）的浓度，或者减少氨（生成物质）的浓度，都可以使平衡向着生成氨（正反应）的方向移动。在合成氨的反应里：

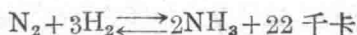


1体积 3体积 2体积

我們由气体克分子体积的概念可以知道, 1 体积氮气跟 3 体积的氮气化合物生成 2 体积的氨。在这个反应里, 气体反应物的总体积大于气体生成物的体积。

处于平衡状态的可逆反应, 如果改变压力也常常会使平衡移动。平衡移动的时候, 反应进行的方向跟气体体积的改变有关(固体或液体的体积受压力的影响很小, 可以略去不計)。根据实验的结果証明: 增大压力, 会使化学平衡向着生成氨(缩小气体体积)的那个反应方向移动, 减少压力, 会使化学平衡向着氨分解为氮气和氢气(增大气体体积)的那个反应方向移动。

氮气跟氢气化合成氨的反应是放热反应, 而氨的分解是吸热反应:



改变合成氨反应混和物的温度, 也能使化学平衡移动。根据实验的结果証明: 温度升高会使化学平衡向着氨分解为氮气和氢气(吸热)的反应方向移动; 温度降低, 会使化学平衡向着生成氨(放热)的反应方向移动。

以上讨论过的浓度, 压力和温度对于平衡的影响可以用一条普遍的规律来表示。这规律就是吕·查德里原理: 假如改变平衡状态的条件之一, 如温度、压力或浓度, 平衡就向能减弱这个改变的方向移动。

例如, 在平衡状态内增加反应物的浓度, 平衡就会向着减少反应物的浓度。也就是产生生成物的方向移动。又如, 增加有气体物质存在的平衡状态的压力, 那末平衡就会向着缩小气体体积的方向移动。又如, 升高温度(加热), 平衡会向着降低温度

吸热)的方向移动。

化学平衡的研究对化学生产有重要的意义，因为在化学生产里，经常注意选择最适当的反应条件来提高产品的产量。

我们还必须知道，有些反应达到平衡状态需要相当长的时间。为了提高劳动生产率，我们常常应用催化剂来缩短这个时间。合成氨的时候，用还原铁粉作催化剂就是为了这个目的。但是，催化剂只能缩短到达化学平衡的时间，并不能改变到达平衡时反应混和物的百分组成，也就是说，在原有的条件下可以得到多少生成物的量，用了催化剂并不能加多或减少这个量。

根据上述讨论可见要使氢氮合成氨的反应平衡向生成氨的方向移动就需要增加压力和降低温度。下表所列数据就是实验所得的结果。由下表可以具体地看到，在不同的温度和压力下，合成氨的反应达到平衡时，反应混和物里氨的百分含量(体积)。

从表里可以看出，在一个大气压下使用催化剂来进行氨的合成反应的时候，生成的氨是很少的。例如，在500°C的温度下，

合成氨的反应达到平衡时反应混和物里氨的含量

(氮气和氢气按照 1:3 的体积比混和，反应时有催化剂存在)

温度°C	NH ₃ 的含量(% 体积), 当压力为					
	1 大气压	100 大气压	200 大气压	300 大气压	600 大气压	1000 大气压
200	15.3	81.5	86.4	89.9	95.4	98.3
300	2.2	52	64.2	71	84.2	92.6
400	0.4	25.1	38.2	47	65.2	79.8
500	0.1	10.6	19.1	26.4	42.2	57.5
600	0.05	4.5	9.2	13.8	23.1	31.4
700	0.02	2.2	4.6	7.3	12.6	12.9

氨在反应混和物里的含量不超过 0.1%。但是在同一温度如果把压力增加到 100 大气压，氨的含量可以达到 10.6%；压力再提高到 1000 大气压，氨的含量可以达到 57.5%。从表里也可以看出，在相同压力下，由于温度不同，氨的含量也有改变。例如，在 100 大气压下，氮氢混和气体的温度为 200°C 的时候，氨的含量是 81.5%；温度升高到 700°C 的时候，氨的含量降到 2.2%。

从表里的实验数据进一步说明，压力愈大，温度愈低，达到平衡的反应混和物里的氨的含量就愈高。

因此在理论上讲，合成氨工业中应该用低的温度，高的压力，并且尽量迅速的把生成的氨移去。但是在合成氨的实际生产过程里，如果采用了太低的温度，就会延长达到平衡的时间，也影响了单位时间的产量；如果采用了过高的压力，在设备和技术上会增加困难。因此，在合成氨工业里，反应是在适当的温度和压力下并有催化剂存在的时候进行的。目前，实际生产里，大多采用 $500^{\circ}\text{—}550^{\circ}\text{C}$ 的温度和 200—300 大气压（最新设备也有高达 1000 大气压的）。催化剂用还原铁，其中还掺有少量 K_2O 和 Al_2O_3 来增强铁的催化作用。生成的氨用迅速冷却的办法使它液化以除去，使整个平衡中氮气及氢气浓度增加，氨的浓度减少。

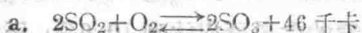
习 题

1. 什么叫做化学平衡？化学平衡状态决定于哪些条件，你对化学平衡的移动怎样理解？

2. 在合成氨的反应里，用哪些方法可以使化学平衡向着生成氨的方向移动？

3. 增加压力和温度，对下列处于平衡状态下的反应有什么影响？说明

原因。



4. 用水蒸气通过灼热的焦炭层, 可生成水煤气。这是一个可逆反应:



我們要想增加水煤气的产量, 可以用哪些方法?

第四节 氨的工业生产过程

氨的生产分成以下几个阶段(参看图 5-3): (1)氮气和氢气的制取、混和、净化并增大压力; (2)氨的合成; (3)使氨液化, 并把它从没有起反应的氮、氢混和气体分离出来。

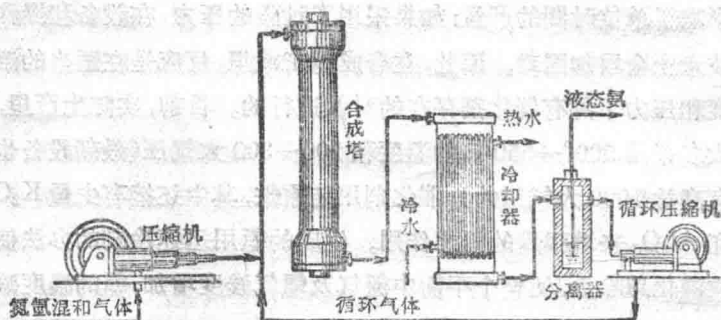


图 5-3 合成氨的设备图

1. 氮气和氢气的制取, 混和, 净化并增大压力: 合成氨所需要的氮气从空气中取得, 氢气从水中取得。

我們过去已学过从空气中分离出氮气可以用蒸发液态空气的办法, 从水中制取氢可以用电解水的方法或从焦炉气制取, 但是在合成氨工业中最简便的是从水煤气中得到氢气, 从发生炉煤气中得到氮气。

把空气通入煤气发生炉中跟熾热的煤起反应，生成一氧化碳和二氧化碳，中間并混有大量的未能与煤反应的氮气。使水蒸气通过熾热煤层生成氫气和一氧化碳。

工业上具体操作过程总是先把空气鼓入气体发生炉使炉内煤或焦炭燃燒，到 1200°C 后吹入水蒸气使与熾热的煤碳生成水煤气，由于这一个反应要吸热，經過一定時間后溫度减低，又使空气送入使炉内溫度重新升高。把这两种气体适当混合就得到氮气和氫气的混和气体，但还含有大量的一氧化碳和少量的二氧化碳与水蒸气而氫气的含量却比較少。由于混合气体中所含的一氧化碳、二氧化碳、水蒸气等杂质有的会使合成氨所用的催化剂“中毒”，有的会腐蝕設備，所以必須仔細地加以清除。除去这些杂质的方法是：将煤气发生炉所生成的混合气体通入变换塔，同时通入适量的水蒸气。經過 Fe-Mg 催化剂，使混合气体中的一氧化碳与水蒸气作用而生成氫气和二氧化碳。 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
 $\xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 这样，就得到了含有氫气 52%、氮气 15—17%、二氧化碳 30% 和少量的一氧化碳的变换气。

变换气中含氮气和氫气的量虽已符合合成氨所需要的 1 与 3 体积之比，但二氧化碳和一氧化碳尚需除去。除去二氧化碳的方法是利用 CO_2 在水里的溶解度比氮气、氫气及一氧化碳都大得多，而且在高压下气体溶解度加大的这一个原理，把变换气加压（約 16 大气压）用水洗滌，这样在变换气里的二氧化碳就会溶解于水而除去，变换气里只留下氫气，氮气及小量一氧化碳。

除去小量的一氧化碳以避免催化剂中毒还是必要的，除去一氧化碳的方法是把除去二氧化碳后的变换气通入銅洗塔，在上升时与塔頂噴下的銅氨液逆流相遇，一氧化碳就被銅氨液所吸收而被除去。

从铜洗塔出来的氮气和氢气的混和气体经压缩机压至 200—300 大气压。就可进入合成塔去合成氨。

2. 氨的合成：氮氢混和气体
 体经过压缩以后就可以通入合成塔。

合成塔是一个耐压力的厚壁的圆形钢筒(图 5-4)。塔高约 13 米, 外径 1 米, 壁厚 175 毫米。因为是在高压下进行操作, 塔的两端都被很重很厚的钢帽所封闭, 钢帽用螺栓固定在塔壳上。塔壳外用绝热材料包裹。塔里面的上部是接触室, 接触室里放的是粒状的催化剂, 下部是热交换器。

氮氢混和气体由塔的上部进入塔里, 向下沿着塔壳内壁和接触室中间的空隙流到下部热交换器。在热交换器里, 混和气体在管子和管子之间的空隙曲曲折折地向上流动, 同时, 吸收管子里反应后的热气体的热量; 于是, 混和气体的温度升高。被预热的氮氢混和气体由塔上部中间的粗管流进接触室。然后, 自上而下地通过催

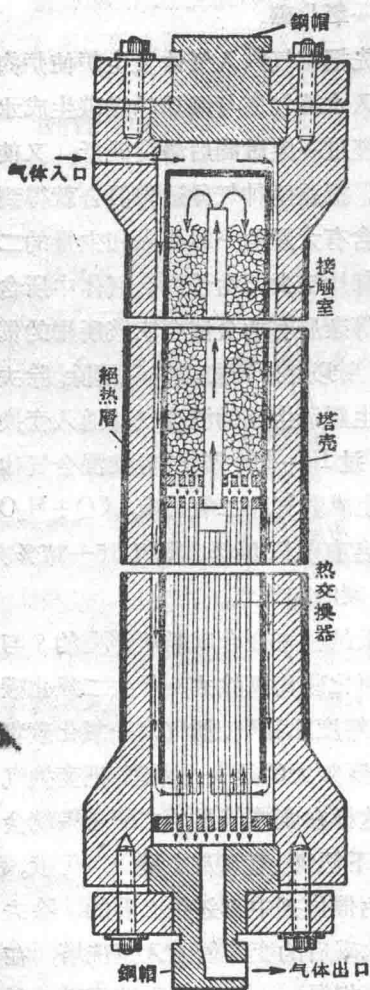


图 5-4 氨的合成塔

化剂层。这时，一部分氮气和氢气化合成氨。反应后的气体向下通入热交换器的管子，被管外新导入的气体所冷却，然后由气体出口离开合成塔。

接触室的温度必须经常维持在 500°C — 550°C 。因为氨的合成是放热反应，所以，在正常操作情况下，反应放出的热量足以维持接触室的温度，不需要另外从外面供给热量。

如果反应物里的杂质已经仔细清除掉，催化剂可以连续用若干年。在这期间，反应可以毫不间断地进行下去。

3. 使氨液化，并把它从没有起反应的氮、氢混和气体里分离出来：从合成塔里出来的混和气体，通常约含 15% 左右的氨。为了使氨从没有起反应的氮气和氢气里分离出来，把混和气体通过冷凝器，使氨液化。然后在气体分离器里把液态氨分离出来，导入液氨储桶。由气体分离器出来的气体，经过循环压缩机，再送到合成塔去。

使没有起反应的物质从反应后的生成物里分离出来并回到反应器里去的工艺过程，叫做循环操作过程。利用循环操作过程，即使达到平衡的反应混和物里生成物的含量不很大，也可以充分地利用原料来制造所需的生成物。

工业上所生产出来的氨大部分是用来制造化学肥料的，把气态的氨用为肥料无论在使用上及保管运输上都是不适合的，因此一般都要把它用酸来吸收制成固体的铵盐使用，这样就需要建立酸的制造厂，由于增加一个酸厂的设备因而增加了大量投资。

在合成氨原料气体处理时，大量的二氧化碳被水洗除去而没有利用，而二氧化碳的水溶液是一种弱酸—碳酸。能不能打破过去世界上通用的必须要用强酸来吸收氨的陈规，而改用碳酸

来吸收氨，使原料中二氧化碳得到充分利用并且使氮肥工业节省酸厂的设备和投资呢？

敢想敢做的中国人民终于打破了过去的陈规，成功的利用碳酸吸收氨，使氮肥制造工业设备大大简化，投资大大减低。这样就可以使每一个县都建立起氮肥工厂来。

利用 CO_2 的方法是很巧妙的，它把从合成塔制造出来的氨气，通入一个氨吸收塔用水吸收制成浓氨水溶液，再把浓氨水溶液从二氧化碳清洗塔上部喷下，这样就会发生下列反应：

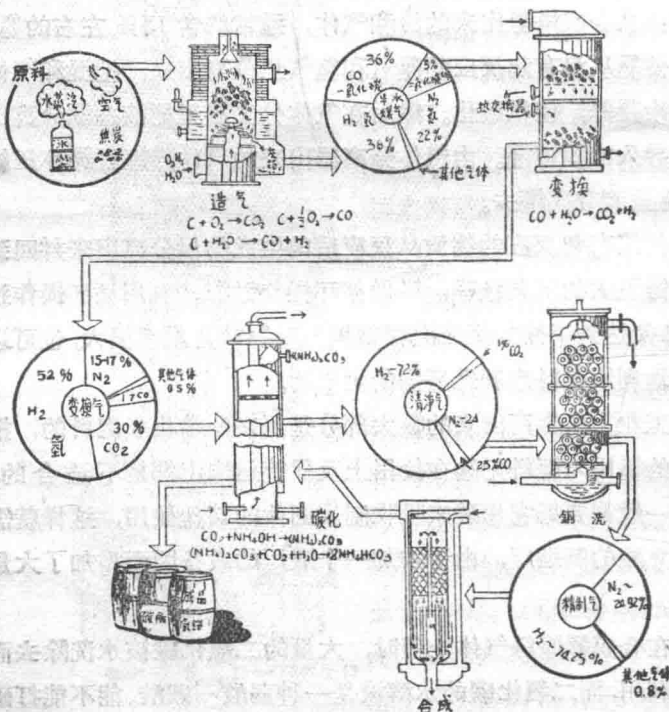


图 5-5 生产碳酸氢铵化肥厂示意图