

基础化学

上册

上海科学技术出版社

基 础 化 学

上 册

《基础化学》编写组

(原上海人民出版社)

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 江苏扬中印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 11 插页 2 字数 282,000

1981 年 5 月新 1 版 1981 年 5 月第 1 版

印数: 1-18,500

统一书号: 13119·911 定价: 1.30 元

出版说明

《基础化学》分上中下三册出版,上册和中册介绍无机化学,下册介绍定量分析。

本教材力求运用辩证唯物主义观点阐明化学运动的基本规律,贯彻理论联系实际的原则,介绍无机化学的基础理论和知识,由浅入深、循序渐进,以适应读者自学的需要。但由于我们水平有限,实践经验不足,缺点和错误一定不少,希望广大读者批评指正。

参加本书编写工作的有复旦大学、上海师范大学化学系部分教师。

在编写过程中,曾得到上海吴泾化工厂、吴淞化肥厂、上海电化厂、上海冶炼厂、上钢一厂、上海化工研究院、南京化肥厂等单位的大力支持与协助,谨表谢意。

目 录

第一章 碱金属与碱土金属——钠、钾、镁、钙、钡·····	1
第一节 元素的性质·····	1
一、物理性质·····	1
二、化学性质·····	2
第二节 氧化钙、过氧化钠与超氧化钾·····	3
一、氧化钙·····	3
二、过氧化钠·····	4
三、超氧化钾·····	5
第三节 氢氧化物的溶解度和碱性·····	5
一、氢氧化物的溶解度·····	5
二、氢氧化物的碱性·····	7
三、氢氧化钙与氢氧化钠·····	8
第四节 碱金属和碱土金属的盐类·····	10
一、盐类的溶解度·····	10
二、几种重要的盐类·····	11
第五节 碳酸盐的热稳定性及其与酸的作用·····	17
第六节 钠、钾、镁、钙、钡的定性检验·····	20
一、钠和钾的焰色检验·····	20
二、镁的检验·····	21
三、钙的检验·····	21
四、钡的检验·····	21
第二章 合成氨工业 化学反应速度与化学平衡·····	22
第一节 合成氨生产简述·····	22
一、造气·····	23
二、净化·····	25
三、合成·····	24
第二节 化学反应速度·····	37
一、反应速度的意义·····	38
二、浓度对反应速度的影响——质量作用定律·····	39

三、温度对反应速度的影响——活化分子、活化能与分子的有效碰撞理论	43
四、催化剂与反应速度	46
五、辐射与化学反应	50
第三节 化学平衡	51
一、化学平衡的意义	51
二、平衡常数	52
三、平衡移动原理及影响平衡的因素	59
第四节 合成氨工业生产中某些适宜条件的分析举例	65
一、一氧化碳变换反应的适宜条件分析	65
二、氨合成反应的适宜条件分析	67
第五节 我国合成氨工业展望	68
第三章 电解质溶液和电离平衡	73
第一节 强电解质与弱电解质	73
一、强电解质与弱电解质	73
二、电离度	74
三、强电解质溶液与活度的概念	75
第二节 弱电解质的电离平衡	77
一、一元弱酸、弱碱的电离平衡	77
二、多元弱酸的电离	84
三、水的电离与溶液的 pH 值	86
四、缓冲溶液	91
第三节 中和与水解	96
一、酸、碱质子理论	96
二、酸碱中和	98
三、盐类的水解	100
第四节 沉淀与溶解	106
一、溶度积原理	107
二、沉淀的生成	109
三、沉淀的溶解	111
第四章 原子结构和元素周期律	117
第一节 物质的无限可分性 原子的组成	118
一、阴极射线 电子的发现	119
二、 α 粒子散射实验 原子模型	120
三、原子核的组成	122
第二节 原子核外电子的运动状态	125

一、电子云的概念	125
二、原子的能级	127
三、电子的运动状态	130
第三节 原子核外电子的分布	133
一、不相容原理	134
二、能量最低原理	135
三、最多轨道原则	137
第四节 元素周期律和原子的电子层结构	138
一、元素周期表(长式)	138
二、周期系中元素原子的电子层结构	139
第五节 元素的性质和原子结构的关系	146
一、元素的电离能	146
二、电子亲和能	149
三、元素的化合价	151
第五章 分子结构	155
第一节 化学键	156
第二节 离子键和离子型晶体	158
一、离子键的形成	158
二、离子化合物的性质	161
第三节 共价键和共价化合物	166
一、共价键的形成	166
二、共价键的饱和性和方向性	170
三、共价键的极性和分子的极性 元素的电负性	171
四、共价键物质的性质	176
第四节 配位键	178
第五节 金属键	180
第六节 分子间的作用力与氢键	183
一、分子间的作用力	183
二、氢键	187
第六章 硫、氮、磷和化肥	192
第一节 硫	192
一、单质硫	192
二、硫化氢 金属硫化物	194
三、二氧化硫、亚硫酸及其盐	196
四、三氧化硫、硫酸及其盐	199

五、硫的其他含氧酸盐	201
六、含硫废气的利用和处理	205
第二节 氮、磷	206
一、氮	207
二、氨及铵盐	208
三、硝酸及硝酸盐	210
四、亚硝酸及亚硝酸盐	213
五、 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 NO_2^- 离子的定性检验	214
六、磷和磷的生产	214
七、磷的氧化物和卤化物	216
八、磷酸和磷酸盐	218
九、磷酸根离子 PO_4^{3-} 的定性检验	223
第三节 化肥	224
一、氮肥	224
二、磷肥	226
三、磷肥生产中的综合利用	227
第七章 氧化还原与卤素	230
第一节 卤素的性质	231
第二节 氧化还原的基本概念	234
一、氧化与还原	234
二、常用的氧化剂和还原剂	236
第三节 氧化还原反应方程式的配平	239
一、离子-电子法	240
二、氧化数法	242
第四节 氧化还原电位	244
一、原电池	245
二、标准电极电位	247
三、影响电极电位的因素	254
四、电极电位的应用	256
第五节 卤素的制备	260
第六节 卤化物	263
一、卤化氢和氢卤酸	263
二、金属和非金属的卤化物	270
第七节 卤素的含氧酸及含氧酸盐	272
一、次卤酸及次卤酸盐	272
二、卤酸及卤酸盐	275

三、高卤酸及高卤酸盐	276
第八章 氯碱工业和电解过程	279
第一节 氯碱工业概述	279
第二节 隔膜法电解食盐的生产过程和电解槽结构	280
一、隔膜法电解食盐的生产流程	281
二、盐水的制备和精制	282
三、盐水电解和立式隔膜电解槽结构	284
四、电解产物处理	288
第三节 电解过程的基本原理	291
一、电解的一般概念	291
二、电解质溶液的导电性能	294
三、电解定律和电流效率	297
第四节 槽电压和电能消耗	307
一、槽电压 分解电压	307
二、过电压和过电位	312
三、电能消耗和电能效率	324
第五节 汞阴极法电解食盐和土法电解食盐简介	328
一、汞阴极法电解食盐	328
二、土法电解食盐	330
第六节 盐泥的综合利用 氯碱工业中有关隔膜电解槽的研 究动态	333
一、盐泥的综合利用	333
二、氯碱工业中有关隔膜电解槽的一些研究动态	335
国际原子量表	339

第一章 碱金属与碱土金属

——钠、钾、镁、钙、钡

内 容 提 要

本章叙述了碱金属与碱土金属元素的性质，碱金属氧化物的各种类型，氢氧化物以及重要盐类的主要性质与反应。介绍了钠、钾、镁、钙、钡的定性检验方法。

通过本章学习，要求了解：（一）碱金属与碱土金属元素的性质；（二）碱金属元素氧化物的各种类型与性质；（三）碱土金属元素难溶化合物的性质与反应；（四）纯碱的工业生产原理；（五）钠、钾、镁、钙、钡的定性检验方法。



碱金属与碱土金属是周期系中第一族和第二族元素。碱金属包括锂、钠、钾、铷、铯；碱土金属是指钙、锶、钡三元素，但通常也把铍和镁包括进去。它们都是最活泼的金属元素，其中钠、钾、钙、镁和钡在地球上蕴藏量较大，它们的化合物在工农业生产上有较多的应用，是比较重要的元素。毛主席教导说：“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。”我们学习元素化学的目的是为了更好地认识和改造它们，在三大革命的实践中为社会主义革命和社会主义建设服务。

第一节 元素的性质

一、物理性质

碱金属和碱土金属元素的一些物理性质，汇列在表 1-1 中。

可以看出碱金属元素都具有比重小、硬度小、熔点低、导电性强的特点,是典型的轻金属,而碱土金属的比重、熔点和沸点则较碱金属为高。

表 1-1 碱金属和碱土金属元素的物理性质

性 质	元 素				
	Na	K	Ca	Mg	Ba
比重	0.97	0.86	1.55	1.75	3.59
硬度*	0.4	0.5	2	2.5	—
熔点	97.9	63.5	840	650	710
沸点	890	766	1492	1120	1638
导电性 (Hg=1)	21	14	20.8	21.4	—

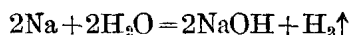
* 这是硬度的一种表示方法。即将物质按其软硬程度分为十级,定最硬的金刚石的硬度为 10,定滑石的硬度为 1。硬度是一种相对比值。

由于碱金属元素的硬度小,所以钠、钾都可以用刀切割,新切割出的金属,表面上呈现银白色金属光泽,接触空气以后,由于生成氧化物和氮化物,很快就变成较深的颜色。

碱金属具有良好的导电性,铯在光照之下甚至能够发射电子,是制造光电池的材料。镁质轻而硬,是制造飞机等所需轻合金的材料。钙和钡的化合物虽有各种用处,但金属本身用处并不大。

二、化 学 性 质

碱金属元素的化学性质极为活泼,突出地表现在它们与水和非金属元素的作用上。碱土金属元素也是如此。钠、钾、钙和钡都能与水起剧烈的反应,生成氢氧化物并放出氢气。例如:

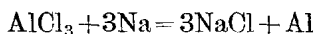


而一般的活泼金属如锌、铁、铝等在常温下,却不能与水反应。这说明碱金属比其他金属更为活泼。由于这种化学活泼性,因此在贮存时不能使其与空气和水接触,否则将有发生爆炸的危险,金属

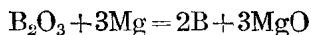
钠常存放在煤油中。镁与冷水作用很慢，这是由于在它表面上生成了一层氢氧化物膜的缘故，如果加一些氯化铵，保护膜破坏，反应将加速。

碱金属的化学活泼性还表现在它们能与许多非金属元素发生反应，例如钠与卤素、硫等反应生成的化合物，比其他金属的相应化合物稳定得多。

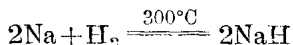
碱金属元素都具有较强的还原性，金属钠可以从熔融的卤化物中置换出活泼性较小的金属，例如：



镁在高温下，可以从一些元素的氧化物中置换出相应的元素，例如：



在高温下，钠能同氢反应，使氢原子接受电子变成 H^- 阴离子而生成盐型氢化物 NaH ：



当熔融的碱金属氢化物电解时，碱金属在阴极上析出，氢在阳极上逸出。从碱金属和碱土金属的标准电极电位可以看出，它们都是强的还原剂（参阅第七章第四节）。

为什么碱金属元素的化学性特别活泼？“事物发展的根本原因，不是在事物的外部而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性”。碱金属元素的性质是由它们原子的结构所决定的，我们将在第四章第五节中作进一步的讨论。

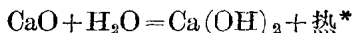
第二节 氧化钙、过氧化钠与超氧化钾

一、氧化钙

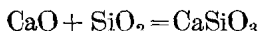
碳酸钙加热分解得到氧化钙：



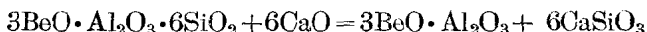
氧化钙与水作用,即成熟石灰并放热:



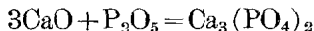
氧化钙的这种水合能力,常用来干燥酒精。在高温下,氧化钙能同酸性氧化物二氧化硅作用:



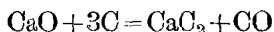
硅酸盐矿与 CaO 一起煅烧,能使矿石分解,就是根据这个反应。



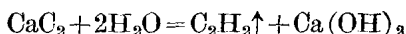
在炼钢时加入碳酸钙,由于分解产生 CaO,它同铁中的 P_2O_5 作用生成熔渣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaO}$ 而除去,可以提高钢的质量:



此外, CaO 同煤粉在电炉中加热至 1800°C ,可以制得碳化钙 CaC_2 ,通常称为电石。



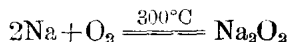
CaC_2 与水反应能生成乙炔 C_2H_2 :



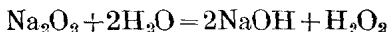
乙炔是有机工业的重要原料,乙炔和氧气混合燃烧,火焰温度高达 3500°C ,能熔铁及其他金属,可作焊接金属之用。

二、过氧化钠

金属钠在不含有 CO_2 的干燥空气中燃烧,即生成过氧化钠:



过氧化钠与水反应生成过氧化氢:



H_2O_2 立即分解放出氧,因此 Na_2O_2 常用作氧气发生剂和漂白剂:

* 化学方程式中,“+热”和“-热”分别表示反应过程中需要放出热量或吸收热量。



Na_2O_2 与空气接触即和空气中的 CO_2 反应:

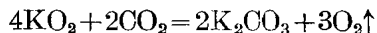


因此,保存过氧化钠的容器必须密闭,防止过氧化钠与空气接触过久。过氧化钠是一个强氧化剂,实验室中也可用它来分解矿石。

碱金属的氧化物 M_2O 中含有氧离子 O^{2-} 。过氧化物 M_2O_2 中含有过氧离子 O_2^{2-} 或 $[\text{—O—O—}]^{2-}$ 。不过溶液中并不存在这种离子。

三、超氧化钾

熔融的金属钾在过量氧气中燃烧即得超氧化钾 KO_2 。 KO_2 与水和二氧化碳反应都能生成氧,常作为氧气发生剂,用于矿井急救、潜水、登山等方面。



超氧化物中含有超氧离子 O_2^- 。溶液中没有这种离子存在。

可见碱金属除普通氧化物 M_2O 外,还可以形成过氧化物 M_2O_2 、超氧化物 MO_2 等“高氧化合物”。当碱金属在过量的氧气中燃烧时,锂生成氧化锂 Li_2O ,钠生成过氧化钠 Na_2O_2 ,钾、铷、铯生成超氧化物 KO_2 、 RbO_2 、 CsO_2 。

第三节 氢氧化物的溶解度和碱性

一、氢氧化物的溶解度

碱金属的氢氧化物除氢氧化锂 (LiOH) 外,在水中都有很高的溶解度,从表 1-2 可以看出,在一般室温下氢氧化钠的溶解度可达到 26M 的浓度。

表 1-2 碱金属氢氧化物的溶解度比较

溶 解 度	化 合 物				
	LiOH	NaOH	KOH	RbOH	CsOH
15°C 水中溶解度 (克分子/升)	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8

碱土金属的氢氧化物在水中的溶解度较碱金属氢氧化物小很多(见表 1-3)。并且依 Be—Ba 的顺序,它们在水中的溶解度依次增加。

表 1-3 碱土金属氢氧化物的溶解度比较

溶 解 度	化 合 物				
	Be(OH) ₂	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
20°C 水中溶解度 (克分子/升)	8×10^{-6}	5×10^{-4}	6.9×10^{-3}	6.7×10^{-2}	2×10^{-1}

Ca(OH)₂ 溶解时放热,因此热水中溶解的量比在冷水中少;相反, Ba(OH)₂ 溶解时吸热,随温度升高而溶解度增大,可从表 1-4 中看出。

表 1-4 Ca(OH)₂ 和 Ba(OH)₂ 的溶解度与温度的关系

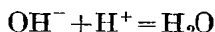
化 合 物	溶 解 度 (克/升)		
	0°C	20°C	50°C
Ca(OH) ₂	0.173	0.166	0.130
Ba(OH) ₂	1.7	4.3	13.1

碱土金属氢氧化物溶解度与碱金属氢氧化物溶解度有较大的差别,这种性质在化学分离中得到应用。

二、氢氧化物的碱性

氢氧化物的强碱性是碱金属和碱土金属在性质上的又一突出特点。碱金属氢氧化物对许多物质如玻璃、陶瓷和一些金属,有强烈的腐蚀作用,故称为苛性碱,例如氢氧化钠叫苛性钠,氢氧化钾叫苛性钾。由于苛性碱的水溶液长时间放置时要侵蚀玻璃,特别是玻璃容器的磨砂口部分更易被腐蚀,所以有磨砂口的仪器或瓶子不能用以盛装碱溶液。存放碱溶液的瓶子通常用橡皮塞。

为什么碱金属氢氧化物的碱性特别强?其原因是,一方面由于它们在水溶液中有较大的溶解度,可以得到浓度较大的溶液;另一方面,由于它们在水溶液中几乎完全电离,可以得到高浓度的 OH^- 离子。固态的金属氢氧化物易熔,熔化时也完全电离,因而熔化的碱液中亦有大量的 OH^- 离子。 OH^- 离子半径很小,是少数较小的阴离子之一,同时由于 OH^- 离子结构上的不对称性,它是一个偶极离子。这些因素使 OH^- 离子对阳离子有很强的吸引力,例如它强烈地与氢离子结合:



这种情况是任何其他金属氢氧化物所达不到的,因此碱金属氢氧化物是最强的碱。

碱土金属氢氧化物的碱性比碱金属氢氧化物来说要弱一些。它们的碱性随着金属离子半径的增大,出现有规律的变化, $\text{M}(\text{OH})_2$ 的碱性依次增强。如表 1-5 所示。

表 1-5 碱土金属氢氧化物的性质递变

化合物	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
性质	两性	中强碱	强碱	强碱	强碱

钙、锶、钡的氢氧化物是强碱;氢氧化镁是中强的碱;而氢氧化铍则显两性。两性的氢氧化物既能与酸作用也能与碱作用,例如

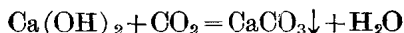
$\text{Be}(\text{OH})_2$ 不仅能溶解于酸中, 而且能溶解在强碱中:



三、氢氧化钙与氢氧化钠

1. 氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$

氢氧化钙又叫熟石灰或消石灰, 稍溶于水, 它的饱和溶液叫石灰水。石灰水在空气中吸收 CO_2 , 生成难溶性的碳酸钙而变浑浊。



过量的 CO_2 又将使沉淀转化为酸式碳酸盐而溶解:



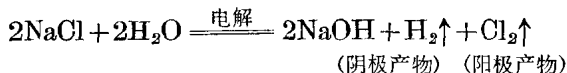
这个反应常用来检验 CO_2 。

消石灰、砂泥与水混合而成之物叫三合土。三合土用于建筑工程上可代替水泥, 经久坚硬如石。硬化的原因首先是由于水分蒸发, 然后由消石灰吸收空气中 CO_2 而生成坚硬的 CaCO_3 。加砂可以增加三合土的硬度, 且使其疏松多孔, 易于吸收 CO_2 。

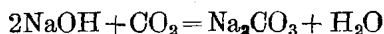
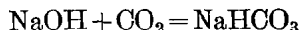
2. 氢氧化钠 NaOH

氢氧化钠又叫烧碱, 是极易吸水的白色固体。在水中溶解时放出大量的热量。

工业上主要是由电解氯化钠的饱和溶液以制取 NaOH (参见第八章第二节), 其反应如下:



氢氧化钠的水溶液或固体都很容易吸收空气中的 CO_2 , 生成碳酸氢钠 NaHCO_3 或碳酸钠 Na_2CO_3 。



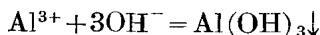
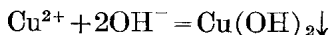
因此氢氧化钠中常含有杂质碳酸钠。工业上常利用 NaOH 吸收 CO_2 的性质为生产服务。例如氯碱工业电解工段测定氯气中 CO_2

的含量以进行中间控制时,即使含 CO_2 的氯气先通过氯气吸收设备,再通过 NaOH 溶液, CO_2 被吸收,最后比较前后气体的体积变化而计算 CO_2 的百分含量。又如上海燎原化工厂将净化后的烟道气(含 CO_2 8~7%)通入 NaOH 溶液(含 NaOH 及 NaCl 溶液的电解液)中制取碳酸钠 Na_2CO_3 ,为国家增产了纯碱。

氢氧化钠的重要化学反应有:

(1) 同酸的反应 氢氧化钠不但能同强酸作用生成盐,而且可以同任何弱酸作用生成相应的盐。有机酸也能同氢氧化钠作用生成钠盐,例如肥皂。利用这个性质常用它来除去气体中的酸性杂质,例如 CO_2 、 SO_2 、 NO_2 、 H_2S 等。

(2) 同盐的反应 氢氧化钠可以使某些金属离子从溶液中析出氢氧化物,因此它是某些金属离子的沉淀剂,例如:



氢氧化钠还能使两性氢氧化物溶解,例如 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 等的氢氧化物即可溶解在氢氧化钠中,这也是这些离子的共同特点。例如:



(3) “碱熔”反应 在高温下固态的难溶盐同固态的氢氧化钠反应,生成可溶盐,例如:



用水浸取熔块, Na_2SiO_3 转入溶液,分离出来的不溶物用酸处理即溶解成另一溶液。这种反应有时也用 Na_2CO_3 来代替 NaOH 。

(4) 同有机物的作用

酯类可以同氢氧化钠溶液作用生成有机酸的钠盐和一种醇,这类反应称为碱水解或皂化,在工业上应用很广,特别是应用于肥皂工业。氢氧化钠能分解动物纤维,溶解木质素和解离植物纤维,这种性能被应用于生产人造纤维和造纸。