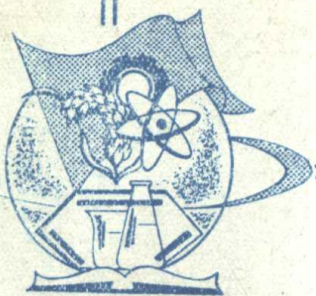


化学工人自学丛书



无机化学

下 册

郑庆甦 刘增勋 合编



化学工业出版社

化学工人自学丛书

无机化学

下 册

郑庆甦 刘增勋 合编

化学工业出版社

本书是一九六五年为中等专业学校化工工艺类专业和分析专业编写的教材。下册包括电解质溶液，氧族元素，氮族元素，碳、硅、硼，金属等章。为了适应当前具有初中以上文化程度的有关人员自学急需，经郑庆甦、唐志宁二同志对原书共同作了修订，并增写了补充材料，作为化学工人自学丛书现重印出版。

本书也可供化工中等专业学校和化工技工学校师生参考。

化学工人自学丛书

无机化学

下册

郑庆甦 刘增勋 合编

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张7插页1字数182千字印数34,088—334,107

1966年5月北京新1版1979年9月修订北京第4次印刷

书号15063·3064定价0.60元

《化学工人自学丛书》

出版说明

为了普及化工生产技术知识和理论知识，提高我国化工企业广大工人的科学技术水平，以适应加速实现化学工业现代化的需要，特组织编写出版这套《化学工人自学丛书》。

这套丛书的内容包括化学、化工技术，基础理论以及化工生产工艺和设备，并反映当代新技术、新工艺、新设备、新材料。叙述力求深入浅出，理论联系化工生产实际，便于自学。根据化学工业多行业、多工种的特点。本丛书除分册出版无机化学、有机化学、化工生产原理等基础理论和基础技术读物外，还将陆续出版主要化工生产的工艺操作、主要化工设备机器的安装和检修、生产分析、化工仪表及自动化等方面的图书。

本丛书主要供化工企业具有初中以上文化程度的工人和其他有关人员自学。通过自学，达到或接近中等专业学校毕业的水平。也可作为各化工企业的技工学校教学参考书和考工评级的参考读物；还可供化工中等专科学校教师和学生参考。

目 录

第十二章 电解质溶液.....	1
第一节 电解质与非电解质	1
第二节 电离度和电解质的强弱	3
第三节 酸、碱、盐的电离	5
第四节 弱电解质的电离平衡	7
第五节 溶液中的离子反应	9
第六节 水的电离	13
第七节 盐类的水解	16
第八节 电解及其应用	19
复习题	22
练习题	23
第十三章 氧族元素	25
第一节 氧的同素异性体	25
第二节 过氧化氢	27
第三节 硫	29
第四节 硫化氢和氢硫酸盐	30
第五节 二氧化硫和亚硫酸盐	35
第六节 三氧化硫、硫酸和硫酸盐	37
第七节 硫代硫酸及其盐	41
第八节 硒和碲	43
第九节 氧族元素的通性	44
复习题	45
练习题	46
第十四章 氮族元素	48
第一节 氮	48
第二节 氨	50
第三节 铵盐	53

第四节	氮的氧化物	54
第五节	硝酸和硝酸盐	56
第六节	硝酸的制法	59
第七节	氮在自然界中的循环和氮肥	60
第八节	磷	62
第九节	磷的化合物和磷肥	64
第十节	砷、锑、铋	66
第十一节	氮族元素的通性	69
复习题		70
练习题		71
第十五章	碳、硅、硼	73
第一节	碳、硅、硼的原子结构和化合价	73
第二节	碳和它的重要化合物	74
第三节	硅和它的重要化合物	87
第四节	硼和它的重要化合物	91
复习题		94
练习题		95
第十六章	金属	96
I. 金属通论		96
第一节	金属的物理性质	96
第二节	金属的化学性质	101
第三节	金属的存在和金属的冶炼	104
复习题		107
练习题		107
II. 金属分论		108
一、镁和钙		109
第一节	碱土金属的通性	109
第二节	镁和它的重要化合物	109
第三节	钙和它的重要化合物	112
二、铝		116
第一节	铝的原子结构和化合价	116
第二节	铝和它的重要化合物	116

三、锡和铅	121
第一节 锡和铅的通性	121
第二节 锡和它的重要化合物	121
第三节 铅和它的重要化合物	124
复习题	126
练习题	127
四、铜和银	128
第一节 铜副族的通性	128
第二节 铜和它的重要化合物	129
第三节 银和它的重要化合物	132
五、络合物	135
六、锌和汞	138
第一节 锌副族的通性	138
第二节 锌和它的重要化合物	139
第三节 汞和它的重要化合物	142
复习题	144
练习题	145
七、铬	147
第一节 铬的原子结构和化合价	147
第二节 铬和它的重要化合物	147
八、锰	151
第一节 锰的原子结构和化合价	151
第二节 锰和它的重要化合物	151
九、铁、钴、镍	156
第一节 铁族元素的通性	156
第二节 铁和它的重要化合物	157
第三节 钴和镍的重要化合物	165
复习题	166
练习题	167

第十七章 电子云的概念和原子结构	169
第一节 电子云的概念	169
第二节 四个量子数	171
第三节 保里不相容原理	175
第四节 能量最低原理	176
第五节 能级交错现象	177
第六节 电子在“轨道”上的排布和洪特规则	181
第七节 现代长式元素周期表介绍	184
附录	200
I 国际原子量表	200
A. 国际原子量表 (按原子序数排列)	200
B. 国际原子量表 (按元素符号字母排列)	202
C. 国际原子量标准的变迁说明	203
II 非标准状况下气体的计算	205
III 下册练习题答案	210
名词索引 (一至十六章)	214
元素周期表	216后插页

第十二章 电解质溶液

根据溶液的导电性可以把物质分成电解质与非电解质两大类。研究电解质溶液的特性,对于了解许多无机化学变化的实质和说明电解反应的原理都是非常必要的。本章将在化学平衡知识的基础上初步介绍一些电解质溶液的知识。

第一节 电解质与非电解质

1. 溶液的导电性 图12-1是试验物质导电性的装置。瓶中盛着被试的物质。接通电源,如果灯泡亮了,就说明这种物质能够导电;如果灯泡不亮,就说明不能导电。用这种装置试验各种物质的导电性的结果,发现酸、碱和盐类的水溶液都能导电,而酒精、蔗糖和甘油等的水溶液却不能导电。同时发现碱类、盐类的熔化液也能导电,但它们在固体状态时却都不能导电。

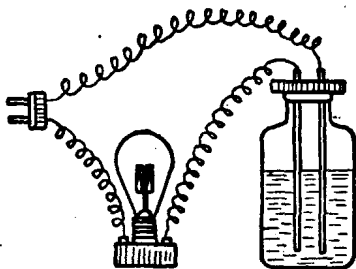


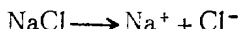
图12-1 试验物质导电性的装置

为了区别这两类情况,在化学上把溶解于水中或在熔化状态下能够导电的物质叫做电解质,不能导电的叫非电解质。

酸、碱和盐类都是电解质。绝大多数有机化合物如酒精、甘油等都是非电解质。

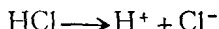
2. 电离理论的要点 1887年瑞典科学家阿仑尼乌斯(Arrhenius, 1859—1927)提出了一个假说来解释电解质溶液的导电现象。后来,这个假说经过其他科学家证实和发展而形成了理论。电离理论的要点如下:

(1) 电解质在水溶液中分离成为离子 根据分子结构, 碱类和盐类的分子一般是由离子组成的。当它们放在水中时, 受水分子的吸引和碰撞, 减弱了离子之间的吸引力, 而分离成为自由运动的正离子(阳离子)和负离子(阴离子)。如氯化钠溶于水后, 就分离成为钠离子和氯离子^①。



由于正、负离子所带电荷的总数相等, 所以整个溶液还是呈电中性的。

具有强极性键的酸类分子, 在水中受水分子的吸引和碰撞后, 先转化成离子键, 再分离成离子。如氯化氢溶于水后, 其分子就分离成氢离子和氯离子。



电解质分子在水溶液中分离成为离子的过程叫做电离。

非电解质分子在水溶液中不能电离。

(2) 离子和原子、分子的性质不同 离子由于带有电荷, 所以和中性的原子、分子性质不同。如铜离子(Cu^{++})是蓝色的, 能在水中存在。而铜的单质是紫红色的, 不溶于水。又如氯离子(Cl^-)是无色的、无毒的, 能在水中存在, 不能结合成氯分子。而氯原子能结合成氯气分子(Cl_2)。氯气是黄绿色、有刺激性的有毒气体。

(3) 溶液导电是由于离子的存在 当电流作用于溶液时, 正、负离子开始向相反的方向移动。正离子移向阴极, 负离子移向阳极。离子在电极上失去电荷, 变成中性原子或原子团。这些原子或原子团从溶液中游离出来, 或者继续变化而成为新的物质。

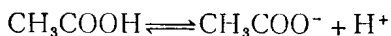
应当指出电离过程不是由于电流的影响才发生的, 而是当电解质溶解于水中时就已经发生了。在所有能导电的溶液中都有离子存在, 而通电只是使离子进一步发生变化而已。

① 实际上在溶液中自由运动的离子都是与若干个水分子结合的水化离子, 这里不去详细讨论它们。

第二节 电离度和电解质的强弱

1. 电离度 如果将试验物质导电性的装置中的灯泡换成电流计, 就可以比较各种电解质溶液导电能力的强弱。例如, 盐酸溶液的导电能力比相同浓度的醋酸溶液要大得多。这说明在盐酸溶液中存在的离子远比等体积的醋酸溶液中存在的离子要多。

按照阿仑尼乌斯的电离理论, 电解质在水溶液中电离成离子的同时, 生成的带相反电荷的离子还可以结合成分子。所以电离是一个可逆过程。例如醋酸 (CH_3COOH) 的电离过程可表示如下:



当电解质电离成离子的速度与离子重新结合成分子的速度达到相等时, 溶液中的分子与离子之间就达到了动态平衡。这种平衡叫做电离平衡。

在电离平衡时, 溶液中已电离的溶质分子数和溶液中原有溶质分子的总数之比叫做电离度 (常用 α 表示)。

$$\text{电离度 } (\alpha) = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{溶液中原有的溶质分子总数}} \times 100\%$$

例如, 在醋酸的 0.1N 溶液中, 每 1000 个醋酸分子中有 13 个电离, 所以它的电离度为 1.3%。而同浓度盐酸溶液的电离度为 92%^①。显然, 盐酸溶液中的离子数目要比醋酸多。

在表 12-1 中列出了常见物质的电离度。可以看出各种物质的电离度很不相同。一般酸类、碱类的电离度相差很大, 而盐类则大多易于电离, 所以电离度都比较大。值得注意的是盐类离子的化合价越高 (也就是电离时生成的离子所带电荷越多), 它的电离度越小, 这是由于离子间的吸引力增加的原因。总之, 电离度首先是由电解质的本性决定的。

电离度不仅由电解质的本性决定, 它还和溶液的浓度有密切

① 盐酸的电离度是表现电离度。详见本节第 3 部分。

表12-1 在18°C时, 一些重要化合物的电离度

电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)	电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)	电 解 质	浓 度	电 离 度 (%)
HCl	0.1N	92	H ₂ CO ₃	0.1N	0.17	NaCl	0.1N	84
HNO ₃	0.1N	92	HCN	0.1N	0.01	KNO ₃	0.1N	83
H ₂ SO ₄	0.1N	58	KOH	0.1N	89	ZnCl ₂	0.1N	73
H ₃ PO ₄	0.1N	27	NaOH	0.1N	84	ZnSO ₄	0.1N	40
CH ₃ COOH	0.1N	1.3	Ba(OH) ₂	0.1N	92			
H ₂ S	0.1N	0.07	NH ₄ OH	0.1N	1.3			

的关系。从表12-2 可以看出醋酸溶液越稀时, 它的电离度越大。这是因为浓度稀了就减少了离子相互碰撞重新结合成分子的机会。因此, 当提到电解质的电离度时, 必须指出该溶液的浓度。通常比较各物质的电离度时, 多以它们0.1N 的溶液作标准 (见表12-1)。

表12-2 不同浓度醋酸电离度 (25°C)

溶 液 浓 度 (N)	电 离 度 (%)
0.2	0.934
0.1	1.33
0.02	2.96
0.001	12.4

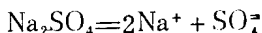
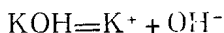
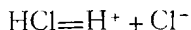
电离度还和温度有关, 所以提到电离度时, 还要指出温度。但对一般电解质说来, 温度对电离度的影响不大。

2. 电解质的强弱 根据电解质的电离度大小, 可以把电解质分成强电解质和弱电解质。通常规定在0.1N 的溶液中, 电离度大于30%的物质叫强电解质。例如, HCl、H₂SO₄、HNO₃、KOH、NaOH, 以及绝大部分盐类都是强电解质。在0.1N溶液中电离度小于30%的叫弱电解质。例如 CH₃COOH、NH₄OH、HCN、H₂S 等都是弱电解质。当然, 这种划分只能是相对地说明它们电

离度的大小。

3. 强电解质在溶液中的状况 进一步的实验和理论研究指明阿仑尼乌斯的电离是可逆过程的理论只对于弱电解质才是正确的。而强电解质电离的情况并不是这样。

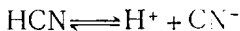
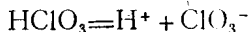
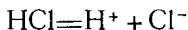
光谱学的研究证明在强电解质的稀溶液中并不存在着未电离的溶质分子。事实上不论离子型物质(如 KCl)或强极性物质(如 HCl)，它们在稀溶液中和水分子相互作用的结果都完全电离为离子。所以强电解质的实际电离度都是100%。因此，表示它们电离过程的方程式应该不用可逆符号而用等号。如：



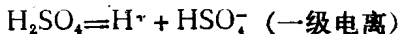
但是为什么在表 12-1 中列出的这些物质的电离度却不是100%呢？这是由于强电解质溶液中正、负离子之间存在着一定的吸引力，这种相互吸引力束缚着离子的自由运动，因而影响它们的导电能力。但我们又常用测定溶液导电能力的方法来求得电离度。所以，从实验测得的强电解质的电离度就要小于100%。这种由实验测得的强电解质的电离度叫做表观电离度。它虽然不能说明溶液中真实的电离情况，却也能多少地反映出离子间相互牵制作用的强弱程度。

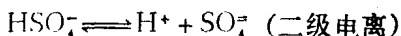
第三节 酸、碱、盐的电离

1. 酸 酸在水溶液中电离时都能生成带正电荷的氢离子和带负电荷的酸根离子。如：

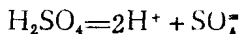


HCl、HClO₃ 和 HCN 能电离出一个氢离子，它们都是一元酸。如果是二元酸或多元酸，则它们是分步电离的。例如：

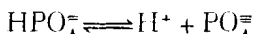
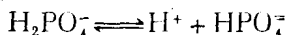
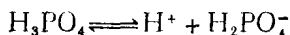




实际测得溶液中含有很多的 HSO_4^- 离子, 说明它的二级电离比一级电离要困难些, 这是因为 SO_4^{2-} 是带 2 个负电荷的离子, 它对 H^+ 的吸引力要比 HSO_4^- 强得多。不过在比较稀的溶液中由于二级电离度的增大, 我们还是可以用一个总的方程式表示它的电离过程。



三元的磷酸电离的情况是类似的:

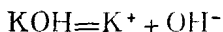
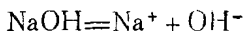


酸的共同性质就是由于酸的水溶液中都含有氢离子的缘故。

例如酸对指示剂、金属和碱类等的作用, 这些性质不是由整个酸分子所引起的, 也就是说与酸根的负离子无关。酸的强弱也决定于溶液中氢离子浓度的大小, 氢离子浓度越大, 酸性越强; 反之, 氢离子浓度越小, 酸性越弱。

因此, 从电离的观点可以给酸类下一个更确切、更本质的定义: 电解质电离时, 如果生成的正离子全部是氢离子 (H^+), 则这种电解质叫做酸。

2. 碱 碱类在水溶液中电离时, 都能生成带负电荷的氢氧离子和带正电荷的金属离子。例如:

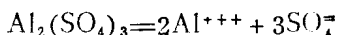
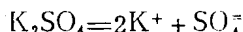
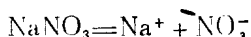


碱类的共同性质是由于碱的水溶液中都含有 OH^- 离子的缘故, 而与金属正离子无关。所以从电离的观点来看: 电解质电离时, 如果生成的负离子全部是氢氧根离子 (OH^-), 则这种电解质叫做碱。

如果是多元碱, 则其电离与多元酸一样, 也分步进行。

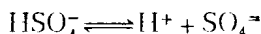
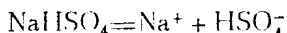
① NH_4^+ 叫做铵离子, 是类似金属离子的离子。

3. 盐 盐类电离的时候, 都能生成金属正离子和酸根负离子。例如:

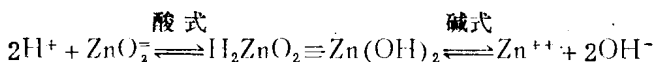


从上述电离方程式来看, 盐的电离不一定有共同的离子生成, 因而不象酸和碱那样有显著的通性。从电离的观点来看: 电解质电离时, 如果能生成金属正离子和酸根负离子, 则这种电解质叫做盐。

酸式盐电离时, 除生成金属正离子和酸根负离子以外, 还生成氢离子。例如:



4. 两性氢氧化物 两性氢氧化物大多难溶于水, 它们在水中或多或少地可以同时进行酸式和碱式两种电离过程。例如:



在溶液中加入酸 (即加入 H^+) 时, 根据吕·查德里原理将促使 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 向碱式方向电离; 反之, 加入碱时 (即加入 OH^-) 时, 将促使其向酸式方向电离。这就是两性氢氧化物既能与酸作用, 又能与碱作用的原因。所以, 从电离观点看来: 两性氢氧化物就是既能进行酸式电离又能进行碱式电离的氢氧化物。

第四节 弱电解质的电离平衡

1 电离常数 弱电解质在溶液中的电离过程是可逆的。因此, 在溶液中生成的离子与未电离的分子之间必然达到平衡。这种平衡叫做电离平衡。电离平衡是服从化学平衡的一般规律的。例如醋酸的电离:



当建立平衡时, 电离生成的离子浓度的乘积对未电离的醋酸浓度

之比应当等于一个常数。即

$$\frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = K_1$$

K_1 叫做电离常数。它是决定电离平衡条件的常数。在一定温度下，各种弱电解质有确定的电离常数（见表12-3）。物质的电离常数越大，说明在电离平衡时离子的浓度越大，未电离的分子浓度越小^①，也就是说它的电离能力越强。反之，电离常数越小，说明它电离的能力越弱。因此，我们可以知道氢氰酸的酸性要比醋酸弱得多。

表12-3 在25°C时，一些弱电解质的电离常数

名 称	分 子 式	电 离 常 数
醋 酸	CH_3COOH	1.8×10^{-5}
氢 硫 酸	$\text{H}_2\text{S}^{①}$	1.1×10^{-7}
氢 氰 酸	HCN	4×10^{-10}
次 氯 酸	HClO	3×10^{-8}
氨 水	NH_4OH	1.8×10^{-5}

① 这是第一步电离 $\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$ 的电离常数。

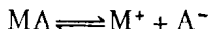
电离常数受温度的影响，所以提到它的数值时，必须指明温度。

电离常数与电解质溶液的浓度无关，这是与电离度不同的。所以当比较弱电解质的相对强弱时，用电离常数就比用电离度方便得多。但是对于强电解质来说，由于它们没有电离常数（因为强电解质的电离不是可逆过程），就只能从表观电离度来说明它们。

2. 共同离子效应 弱电解质的电离平衡和一切化学平衡一样，也是在一定条件下稳定的。当条件改变时，就会引起平衡的

① 对于同类型、同浓度的电解质溶液来比较。

移动。例如在下面一般的电离平衡中：

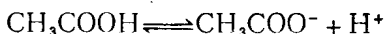


增加生成物的浓度，即设法加入 M^+ 或 A^- 离子，平衡就向增大未电离的分子浓度方向移动，从而引起电离度的减小。

如果在醋酸溶液中加入醋酸钠时，由于醋酸钠电离产生大量的醋酸根离子



使醋酸的电离平衡向左移



于是醋酸的电离度就减小了，在这个溶液中氢离子的浓度更小了。

如果电解质本身是难溶于水的化合物，则上述电离平衡的移动就会使它的溶解度更为降低。

这种在弱电解质溶液中加入共同离子而引起电解质电离度的减小或溶解度降低的现象叫共同离子效应。

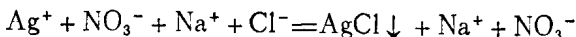
共同离子效应在化工生产和化学分析上都有重要的实际意义。利用这种效应可以调节溶液的酸碱性和改变物质的溶解度。

第五节 溶液中的离子反应

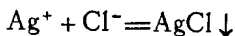
1. 离子反应与离子方程式 根据电离理论，电解质在溶液中所起的反应本质上是它们离子之间的反应。例如当 $AgNO_3$ 和 $NaCl$ 溶液混合时，生成 $NaNO_3$ 和 $AgCl$ 。



实际上强电解质在溶液中都是以离子形式存在。因此，上面的方程式可以写成



在这里， Na^+ 与 NO_3^- 在反应前后没有发生变化，可以从方程式中消去。于是变成下面的形式



这种用实际参加反应的离子来表示化学反应的式子叫做离子方程式。