

中学教师进修丛书

无机化学

(三)

上海教育学院 编

教育科学出版社

● 无机化学 ●

无机化学

上海科学技术出版社

● 无机化学 ●

中学教师进修丛书

无机化学

第三册

上海市中学教师进修教材编写组编

教育科学出版社

内 容 简 介

本册内容为主族元素部分,其中包括氢和水、卤族元素、氧族元素、氮族元素、碳族元素、硼族元素、碱金属元素和碱土金属元素,共八章。编写特点是:联系中学化学教学实际;深入浅出,叙述详尽,便于自学;反映新的化学观点和成就。

本书除作为中学教师进修院校化学专业的教材以外,也可供自学和教学参考之用。

中学教师进修丛书

无 机 化 学

上海市中学教师进修教材编写组编

教育科学出版社出版

(北京北环西路 10 号)

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

开本 787×1092 毫米 1/32 印张 11.25 字数 246,000

1982 年 6 月第 1 版 1982 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—12,500 册

书号: 7232·131 定价: 1.10 元

出版说明

本书原系《上海市中学教师进修教材》中的一种。

《上海市中学教师进修教材》是由上海市教育局组织编审的，其中一部分已由上海教育出版社出版。为了更好地满足全国各地中学教师进修的需要，上海教育出版社已将该社出版的部分《教材》移转本社出版，列入《中学教师进修丛书》。

《无机化学》由上海市中学教师进修教材编写组编写，按计划分为四册。第一、二册为理论部分，第三、四册为元素部分。第一、二册曾由上海教育出版社出版。这本第三册，为主族元素部分，由我社初版出版。

希望中学教师和其他读者在使用中提出意见，以便今后做进一步修订，使之更有助于中学教师的进修提高。

教育科学出版社

一九八二年六月

目 录

第 13 章 氢和水	1
13.1 氢原子的结构及其性质	1
13.2 氢	2
13.2.1 氢的分子结构(2)	13.2.2 氢的存在和制备(3)
13.2.3 氢的性质和用途(5)	
13.3 氢的同位素	9
13.4 氢化物	11
13.5 水	14
13.5.1 水的物理性质(15)	13.5.2 水的化学性质(19)
13.5.3 重水(21)	
本章小结	22
思考题	24
习题	24
第 14 章 卤族元素	26
14.1 卤素的通性	26
14.2 卤素的单质	29
14.2.1 物理性质(29)	14.2.2 化学性质(31)
14.2.3 单质的制备(37)	14.2.4 卤素的存在和用途(41)
14.3 卤化氢和氢卤酸	42
14.3.1 卤化氢的性质(42)	14.3.2 氢卤酸的性质(45)
14.3.3 卤化氢的制备(49)	
14.4 卤化物	50
14.4.1 金属卤化物(50)	14.4.2 非金属卤化物(53)
14.4.3 多卤化物(54)	14.4.4 卤素互化物(55)

14.5 卤素的含氧化合物	56
14.5.1 卤素的氧化物(56) 14.5.2 卤素的含氧酸和 含氧酸盐(57) 14.5.3 几种重要的氯的含氧酸及其 盐(62)	
14.6 类卤化物	67
14.6.1 氰与氰化物(68) 14.6.2 氧氰与氰酸盐(70)	
14.6.3 硫氰与硫氰酸盐(71) 14.6.4 类卤化物与 卤素的相似性(72)	
本章小结	73
思考题	75
习题	77
第 15 章 氧族元素	79
15.1 氧族元素的通性	79
15.2 氧的单质	82
15.2.1 氧的结构、性质和用途(82) 15.2.2 臭氧的结 构、性质和用途(85)	
15.3 氧化物	88
15.4 过氧化氢和金属过氧化物	95
15.4.1 过氧化氢(95) 15.4.2 金属过氧化物和超 氧化物(99)	
15.5 硫、硒、碲的单质	100
15.5.1 在自然界里的存在(100) 15.5.2 硫、硒、碲的 同素异形体(101) 15.5.3 硫、硒、碲的制备、性质和用 途(104)	
15.6 硫、硒、碲的氢化物	105
15.6.1 结构和通性(105) 15.6.2 硫化氢和多硫化 氢(107) 15.6.3 金属硫化物和多硫化物(109) 15.6.4 硒化氢和碲化氢(111)	
15.7 硫、硒、碲的卤化物	112
15.7.1 六卤化物(113) 15.7.2 四卤化物(114)	
15.7.3 二卤化物(115) 15.7.4 低卤化物(116)	

15.8 硫、硒、碲的氧化物	117
15.8.1 硫的氧化物(117) 15.8.2 硒和碲的氧化 物(122)	
15.9 硫、硒、碲的含氧酸及其盐	123
15.9.1 硫的含氧酸及其盐(123) 15.9.2 硒和碲的 含氧酸及其盐(134)	
15.10 硫含氧酸的卤素衍生物	136
15.10.1 亚硫酸卤(137) 15.10.2 硫酸卤(138)	
15.10.3 卤磺酸(138)	
本章小结	139
思考题	141
习题	142
第16章 氮族元素	144
16.1 氮族元素的通性	144
16.2 氮的单质	148
16.2.1 氮的制备(148) 16.2.2 氮的性质(149)	
16.3 氮氢化合物	151
16.3.1 氨(151) 16.3.2 铵盐(161) 16.3.3 氮的 衍生物——联氨和羟氨(163)	
16.4 氮的含氧化合物	165
16.4.1 氮的氧化物(165) 16.4.2 氮的含氧酸(172)	
16.4.3 氮的含氧酸盐(180)	
16.5 磷的单质	182
16.5.1 磷在自然界的存在和制取(182) 16.5.2 磷的 同素异形体及其物理性质(183) 16.5.3 磷的化学性 质(185)	
16.6 磷的化合物	186
16.6.1 磷氢化合物(186) 16.6.2 磷的卤化物和卤氧 化物(187) 16.6.3 磷的氧化物(190) 16.6.4 磷 的含氧酸及其盐(192)	
16.7 砷、锑、铋及其化合物	199

16.7.1 砷、锑、铋的存在和制备(199)	16.7.2 砷、 锑、铋的性质(199)	16.7.3 砷、锑、铋的氢化物(200)
16.7.4 砷、锑、铋的含氧化合物(201)	16.7.5 砷、 锑、铋的盐(205)	
本章小结	206	
思考题	209	
习题	211	
第 17 章 碳族元素	213	
17.1 碳族元素的通性	213	
17.2 碳	217	
17.2.1 碳在自然界的存在(217)	17.2.2 碳的同素 异形体(219)	17.2.3 碳的化学性质(222)
17.2.4 活性炭——吸附作用(223)		
17.3 碳的化合物	225	
17.3.1 碳的氧化物(225)	17.3.2 碳酸和碳酸盐(230)	
17.3.3 其他的含碳化合物(233)		
17.4 硅及其化合物	236	
17.4.1 硅(236)	17.4.2 硅烷(237)	17.4.3 硅 的卤化物(238)
17.4.4 二氧化硅(240)	17.4.5 硅 酸(241)	17.4.6 硅酸盐(242)
17.4.7 分子 筛(245)		
17.5 锗、锡、铅及其化合物	249	
17.5.1 锗、锡、铅(249)	17.5.2 锗、锡、铅的氧化物和 氢氧化物(251)	17.5.3 锡和铅的卤化物(252)
17.5.4 锡和铅的硫化物(253)		
本章小结	253	
思考题	257	
习题	258	
第 18 章 硼族元素	260	
18.1 硼族元素的通性	260	

18.2 硼	263
18.2.1 硼的同素异形体(264)	18.2.2 硼的制备(264)
18.2.3 硼的化学性质(265)	
18.3 硼的化合物	267
18.3.1 硼氢化合物——硼烷(267)	18.3.2 硼的卤化物(271)
18.3.3 硼的含氧化合物(273)	18.3.4 氮化硼(278)
18.4 铝及其化合物	279
18.4.1 铝(279)	18.4.2 铝的氢化物(283)
18.4.3 铝的含氧化合物(283)	18.4.4 铝盐(286)
18.5 镓、铟、铊及其化合物	289
18.5.1 镓、铟、铊的单质(289)	18.5.2 镓、铟、铊的化合物(290)
本章小结	293
思考题	295
习题	296
第 19 章 碱金属元素	98
19.1 碱金属元素的通性	298
19.2 碱金属单质	300
19.2.1 存在和制备(300)	19.2.2 物理性质(302)
19.2.3 化学性质(304)	19.2.4 碱金属的用途(305)
19.3 碱金属化合物	306
19.3.1 氢化物(306)	19.3.2 氧化物(307)
19.3.3 氢氧化物(310)	19.3.4 碱金属盐类(314)
本章小结	320
思考题	321
习题	322
第 20 章 碱土金属元素	323
20.1 碱土金属元素的通性	323
20.2 碱土金属单质	325
20.2.1 存在和制备(325)	20.2.2 物理性质(327)

20.2.3 化学性质(328)	20.2.4 碱土金属的用途(329)	
20.3 碱土金属化合物		329
20.3.1 氢化物(329)	20.3.2 氧化物(330)	
20.3.3 氢氧化物(332)	20.3.4 碱土金属盐类(334)	
20.4 硬水及其软化		342
本章小结		345
思考题		346
习题		348
习题答案		350

第 13 章 氢 和 水

内容提要 从本册开始系统讨论周期系中各族元素及其化合物。本章首先介绍氢及其氧化物——水，内容包括氢的存在、制备、性质和用途，氢化物的类型和各类氢化物的特征性质，以及水的特性和冰的结构等等，并对氢的同位素和重水作简要介绍。

13.1 氢原子的结构及其性质

氢是元素周期表中的第一个元素。氢原子是所有原子中最轻最小的原子，它具有最简单的结构，是由带 1 个正电荷的原子核和核外 1 个电子组成的。现将氢的电子构型和一些特性常数列于表 13-1 中。

表 13-1 氢的一些特性常数

电子构型	$1s^1$	电离能($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1312.1
原子半径(pm)	32	电子亲和能($\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-72.7
离子半径(pm) H^+	10^{-3}	电负性*	2.1
H^-	208(计算值)		

氢原子的电子构型为 $1s^1$ ，在第 2 章 2.6.2 中已经讲过，它在成键时既可形成 +1 价态又可形成 -1 价态，所以在周期表中可以把氢放在第 IA 族或第 VIIA 族的最上面。

* 在本书中，电负性均采用鲍林数据。

氢原子核外的 1 个电子在 $1s$ 轨道上, 离核较近, 而且没有其他电子来屏蔽它, 因而它被核牢固地吸引而很不容易失去, 这可从表 13-1 中氢的高电离能数据看出。当氢与电负性比它大的非金属作用时, 由于氢原子失去电子的倾向很小, 因此所形成的化学键不是离子型, 而是通过共用电子对形成共价化合物(在溶液中情况则不同), 这时氢表现 $+1$ 的氧化态; 当氢与电负性很小的活泼金属作用时, 氢原子获得 1 个电子而成为 H^- 离子(负氢离子), 从而形成离子化合物, 这时氢的氧化态为 -1 。

13.2 氢

13.2.1 氢的分子结构

氢分子是由双原子组成的, 它的结构在第 3 章 3.3.1、3.3.3 和 3.4 中已经讨论过。氢分子 H_2 是一个非极性的共价分子, 它是由两个氢原子的自旋方向相反的成键电子形成 σ 键而结合起来的, $H-H$ 键的键长为 74 pm , 键能为 $436.3\text{ 千焦}\cdot\text{摩}^{-1}$ 。

正氢和异氢 氢原子的核和许多其他原子的核一样, 绕自己的轴在旋转。当两个氢原子结合成氢分子时, 氢原子核的自旋方向有两种可能性, 因而氢有两种同质异构体。如图 13-1 所示, 分子内两个氢原子核的自旋方向相同的, 称为**正氢**, 以 $o-H_2$ (*ortho*- H_2) 表示; 两个氢原子核的自旋方向相反的, 称为**异氢**, 以 $p-H_2$ (*para*- H_2) 表示。

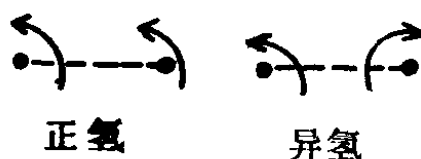


图 13-1 正氢和异氢

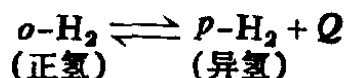
$p-H_2$ (*para*- H_2) 表示。

(氢分子中的电子没有画出) 正氢和异氢的化学性质相同, 但其物理性质稍有不同, 如它们的熔点和沸点略有差异(表 13-2)。

表 13-2 正氢和异氢的熔点和沸点

		熔 点 (K)	沸 点 (K)
正	氢	13.93	20.41
异	氢	13.88	20.29

氢气是正氢和异氢的混和物,正氢和异氢可以相互转变:



在室温时,其平衡常数为

$$\frac{[p\text{-H}_2]}{[o\text{-H}_2]} \approx 0.335$$

表明在达到平衡时,氢气中一般存在 3 体积的正氢和 1 体积的异氢。由正氢转变为异氢是放热过程,降低温度时平衡向右移动,因而在低温时氢气内异氢的含量较多。在氢的沸点(约 20K)时,异氢的平衡浓度可高达 99.8%。

13.2.2 氢的存在和制备

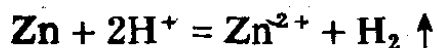
氢的存在 氢在自然界里主要以化合态存在,其中最丰富的是水和有机化合物。在水的组成中,氢的质量约占九分之一;在所有动植物的组织中都有由氢和碳、氧组成的化合物,如纤维素、淀粉和脂肪等。氢又是石油、天然气和酸类、碱类等许多物质的组成部分。

氢在地壳中的重量百分含量约为 0.81%。

单质氢在自然界中的存在量极少,在邻近地面的大气以及火山喷出气、天然气和煤矿气等中仅含有很少量的氢气。但在整个宇宙中,氢的存在很丰富。光谱分析表明,在太阳和其他星球的大气中含有大量的氢气。

氢的制备 实验室里应用金属和酸(非氧化性酸)的反应可以很方便地制得氢气。标准电极电位为负值的金属,一般都可以和酸反应置换出氢气。实验室里最常用的是金属锌和

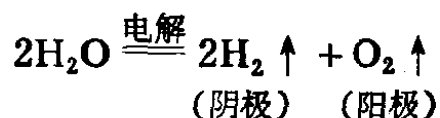
稀盐酸(或稀硫酸)的反应,其离子方程式如下:



金属锌和酸的作用不象锂、钠等极活泼金属那样剧烈,而是以较适当的速度连续地放出氢气,再说反应生成的锌盐又是可溶性的,并且锌粒价格比较便宜,因此实验室里制备氢气常选用它。

工业上制备氢气的方法很多,一般都用丰富而价廉的水作为原料。下面介绍几种常用的方法。

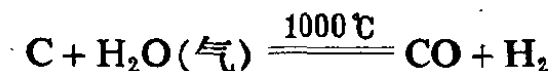
1. 水的电解 电解法从水制氢是应用直流电提供的电子来使 +1 价氢还原。含有少量电解质的水被电解时, H^+ 离子在阴极放电而被还原为氢原子,氢原子两两结合为氢分子而在阴极上放出:



用电解法制得的氢气纯度很高,可达 99.5~99.8%。

工业上电解食盐浓溶液生产烧碱时,氢气也是重要的副产品之一(第 19 章 19.3.3)。

2. 水煤气法 将水蒸气通过炽热的焦炭,则碳与水蒸气发生如下的反应(吸热反应):



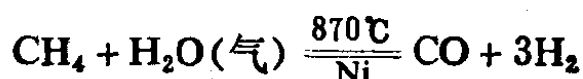
生成的一氧化碳和氢气的混和气体叫做水煤气,可用作气体燃料。此法用于制造氢气时,为了要从水煤气中除去一氧化碳,进一步将水煤气与水蒸气混和,在 500°C 的高温下通过氧化铁触媒,使一氧化碳转化为二氧化碳,同时生成更多的氢气:



得到的混和气体中的二氧化碳可用加压水洗法除去。关于水煤气的产生在第 17 章 17.3.1 中还将进一步讨论。

用这种方法生产的氢气主要用于氨的合成以及植物油的氢化等方面。

3. 甲烷转化法 用镍作催化剂,将甲烷和水蒸气的混和物加热到高温,即生成一氧化碳和氢气:

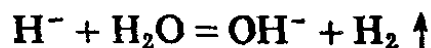


把生成的混和气体用上述 CO 转化为 CO_2 的处理方法,便可分离出氢气。

用其他烷烃(如丙烷)代替甲烷,应用此法也可制得氢气。

甲烷是石油气和天然气的主要成分,甲烷转化法是目前工业上制造氢气的一种重要方法。

此外,氢气也可由氢化钙(CaH_2)、氢化钠(NaH)等活泼金属的氢化物与水反应来制取,其离子方程式为



在这反应中, H^- 离子将水中的 +1 价氢还原为氢原子,它本身被氧化也成为氢原子,氢原子两两结合为氢分子而放出。

用这种方法能制得高纯的氢,用于救生衣和军用气球、气象气球的充气等方面。

随着科学技术的进展,人们正在探索各种高效的和经济的制取氢气的途径,如生物化学分解制氢、藻类吸收阳光直接放氢、光分解水制氢、利用太阳能制氢,等等。

13.2.3 氢的性质和用途

氢的物理性质 在常温下氢气是无色、无嗅的气体,它是所有气体中最轻的气体,在 0°C 和 1 大气压下,氢气的密度为

0.08987 克·升⁻¹。由于氢分子最轻，运动速度比所有其他分子都要快，所以氢气的扩散速度比任何其他气体都要大。

氢气的沸点和熔点极低。在1大气压下氢气的沸点为-252.8℃，因而很难使它液化；熔点为-259.2℃，在该温度下液氢凝冻成透明的固体。由于液态氢的温度极低，因而可用来冷冻其他物质，它可以把所有的其他气体(氦除外)都转变成固体。

氢气几乎不溶于水，在0℃和1大气压下，1升水中仅溶解21.5毫升(或0.0019克)的氢气。

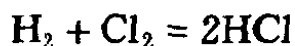
氢的化学性质 在常温下氢的化学性质较不活泼，但加热时它几乎能与所有其他元素发生化学反应。

1. 与非金属反应 在适当条件下，氢能与非金属直接化合。例如，在500℃以上氢与氧化合生成水：

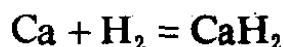
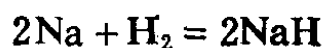
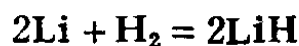


上述反应能放出大量的热，利用氢在纯氧中燃烧所产生的热，氢氧吹管的火焰可达2500℃的高温，它可用来熔化石英以及切割和焊接许多金属。

又如，氢在氯气里燃烧生成氯化氢；氢与氮在450~550℃和300大气压下，以铁为催化剂，可直接化合生成氨：



2. 与活泼金属反应 加热时氢能与碱金属和碱土金属等活泼金属直接化合，例如：



在LiH、NaH和CaH₂等化合物中，氢是-1价的H⁻离子。