

高等学校教学参考书

化学原理

下册

〔美〕 W. L. MASTERTON E. J. SLOWINSKI 著

华彤文 方锡义等译

北京大学出版社

高等学校教学参考书

化 学 原 理

下 册

〔美〕 W. L. MASTERTON 著
E. J. SLOWINSKI

华彤文 方锡义 等译

北 京 大 学 出 版 社

目 录

第十七章 大气	1
17.1 大气的组成	1
17.2 氮	4
17.3 氧	8
17.4 稀有气体(惰性气体)	13
17.5 二氧化碳	15
17.6 水蒸气	16
17.7 高层大气	18
17.8 空气污染	21
习题	31
第十八章 沉淀反应	37
18.1 (净)离子方程式	37
18.2 离子型化合物的溶解度	40
18.3 溶解平衡	43
18.4 沉淀反应在分析化学中的应用	48
18.5 沉淀反应在无机制备中的应用	53
习题	54
第十九章 酸和碱	61
19.1 水的离解、酸和碱的本质	61
19.2 pH	62
19.3 强酸和强碱	65
19.4 弱酸	68
19.5 弱碱	74
19.6 盐溶液的酸-碱性	79

19.7 酸和碱的一般理论	82
历史回顾 G. N. Lewis	86
习题	88
第二十章 酸碱反应	94
20.1 酸碱反应的类型	94
20.2 酸-碱滴定	102
20.3 缓冲溶液	110
20.4 酸碱反应在无机合成中的应用	115
20.5 酸碱反应在定性分析中的应用	117
20.6 酸碱反应的工业应用——Solvay法	121
习题	124
第二十一章 络离子、配位化合物	132
21.1 配位化合物的结构、络离子的电荷	134
21.2 络离子的组成	136
21.3 络离子的几何形状	142
21.4 络离子的电子结构	147
21.5 络离子形成的速度	155
21.6 络离子平衡	156
21.7 络离子在分析化学中的应用	158
习题	163
第二十二章 氧化与还原、电池	169
22.1 氧化数	170
22.2 氧化还原反应方程式的配平	175
22.3 电解电池	181
22.4 伏打电池	191
历史回顾 Michael Faraday	199
习题	201
第二十三章 氧化还原反应、自发性和程度	208
23.1 标准电势	208

23.2	氧化还原反应的自发性和程度	215
23.3	浓度对电势的影响	221
23.4	强氧化剂	226
23.5	氧; 铁的腐蚀	233
23.6	氧化还原反应在分析化学中的应用	237
	习题	239
第二十四章	核反应	245
24.1	放射性	246
24.2	放射性衰变速度	257
24.3	质能联系	261
24.4	核裂变	266
24.5	核聚变	272
	习题	276
第二十五章	天然聚合物和合成聚合物	281
25.1	合成聚合物——加成型	282
25.2	合成聚合物——缩合型	292
25.3	天然聚合物——碳水化合物	298
25.4	天然聚合物——蛋白质	305
	习题	320
附录一	常数、水的性质、单位换算	326
附录二	原子半径和离子半径	333
附录三	无机化合物命名法	335
附录四	指数和对数	340
	化学词汇注释	351
	原子量表	378

第十七章 大 气

地球上生命的存在，依赖于复盖在地球表面的薄层空气。虽然大气只占地球总质量的约 0.0001%，它却是一座天然宝库：从中我们汲取新陈代谢所需的氧气，光合作用所需的二氧化碳，以及氮——它的化合物对于植物生长至关重要。而从地表进入大气，又从大气返回地面的水蒸气运动支配着全地球的气候。

甚至大气的微量成份也能对微妙的生命平衡起着有益的或有害的影响。在海拔约 30 km 的高空，少量臭氧吸收了太阳的大部分有害的紫外辐射。可是在另一方面，在地球的近表面，小到只有 0.2 ppm 的臭氧却能促进光化学反应而造成有害的烟雾。

这一章我们将考虑大气各组成的某些物理和化学性质。在此基础上，我们将讨论空气污染的一般性问题：空气污染的形成及其控制。贯穿全章，我们将常常用到化学热力学（第十四章）、气态平衡（第十五章）和化学动力学（第十六章）的各种原理。

17.1 大气的组成

表 17.1 给出大气各种成份的摩尔分数。^{*} 表中略去了水蒸气和悬浮颗粒；水蒸气的摩尔分数从热带到两极，由 0.02 变为 0.005，而悬浮颗粒（例如尘埃或烟）不论是浓度或化学组成，变动都很大。

空气的组成，或更确切地说，任何气体混合物的组成，都可

^{*} 空气有五种主要成分。

表 17.1 海平面上清洁、干燥空气的组成

成 分	摩尔分数	成 分	摩尔分数	成 分	摩尔分数
N ₂	0.7808	Ne	1.82×10^{-5}	SO ₂	$<1 \times 10^{-6}$
O ₂	0.2095	He	5.24×10^{-6}	O ₃	$<1 \times 10^{-7}$
Ar	0.00934	CH ₄	2×10^{-6}	NO ₂	$<2 \times 10^{-8}$
CO ₂	0.00314	Kr	1.14×10^{-6}	I ₂	$<1 \times 10^{-8}$
		H ₂	5×10^{-7}	NH ₃	$<1 \times 10^{-8}$
		N ₂ O	5×10^{-7}	CO	$<1 \times 10^{-8}$
		Xe	8.7×10^{-8}	NO	$<1 \times 10^{-8}$

以用多种方式表示。气态溶液的几种较常用的浓度单位与摩尔分数之间的关系由表 17.2 给出。

表 17.2 与摩尔分数(X)有关的气体浓度

体积% = 摩尔% = X	ppm = $10^6 X$
质量% = 体积% $\times \frac{MM}{\text{平均}MM^*}$	ppb = $10^9 X$
分压 = X(总压)	
$\text{mol/dm}^3 = \frac{\text{分压(kPa)}}{(8.31)T}$	

* 干燥空气的平均分子量是 29.0。

请注意，对任何气态溶液：

——体积%与摩尔%等同。

——质量%规定为每 100 克气态溶液中某种成份的质量（克数）；或亦可如表 17.2 所示由体积%换算。

——表 17.2 给出的气体组成的分压与浓度 (mol/dm³) 关系式是根据理想气体定律（第五章）求得的。*

——通常用 ppm (百万分之几) 或 ppb (十亿分之几) 表示微量成份的浓度。这种浓度表示法对气态溶液来说是以摩尔分数为基

$$* \quad \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

础的。例如,空气中某成份的浓度为“1 ppm”,意即在 10^6 摩尔空气中含有此成份 1 摩尔(或一百万个分子内有一个分子)。与此不同,对液态溶液来说,ppm 或 ppb 则建立在质量分数的基础之上。如某供水中含 1 ppm 的铅,意即在 10^6 克水中有 1 克铅。

例题 17.1 应用表 17.1 与 17.2, 计算:

a. 25°C 干燥、洁净的空气中 N_2 的体积%、质量%、100.0 kPa 总压下的分压及浓度(mol/dm^3)。

b. 氮的浓度 (以 ppm 和 ppb 表示)。

解 a. 体积% = 78.08%

$$\text{质量}\% = 78.08\% \times \frac{28.01}{29.0} = 75.4\%$$

$$P_{\text{N}_2} = 0.7808 \times 100.0 \text{ kPa} = 78.08 \text{ kPa}$$

$$M = \frac{78.08}{(8.31)(298)} = 0.0315$$

(注意: O_2 $MM=32$, Ar $AM=40$, 这就使得空气的平均分子量超过 N_2 的分子量。)

b. $10^6(1.14 \times 10^{-6}) = 1.14$

$$10^9(1.14 \times 10^{-6}) = 1140$$

空气的两个主要成份氮和氧可由液态空气分级蒸馏制得 (见第一章)。图 17.1 表示一种液化空气的装置。注意其中冷却是通过两种完全不同的方式完成的。在装置的一部分,压缩空气通过一个热交换器冷却。热交换器周围有致冷液体 (如水、氨或液态空气,视所需温度而定) 循环流过。然后,将压缩空气骤然膨胀 (通常从 200 atm 降为 20 atm),使之进一步冷却。当气体分子之间运动距离增大时,必须吸收热量以克服分子间引力。热量的吸收使分子动能下降,因而也就降低了空气的温度。冷空气经过数次循环直至它达到足够低的温度开始冷凝。

当液态空气缓慢升温时,氮 ($\text{bp}=77 \text{ K}$) 首先蒸发,剩余物大部分是液态氧 ($\text{bp}=90 \text{ K}$)。至于稀有气体,氦 ($\text{bp}=4 \text{ K}$) 与氖

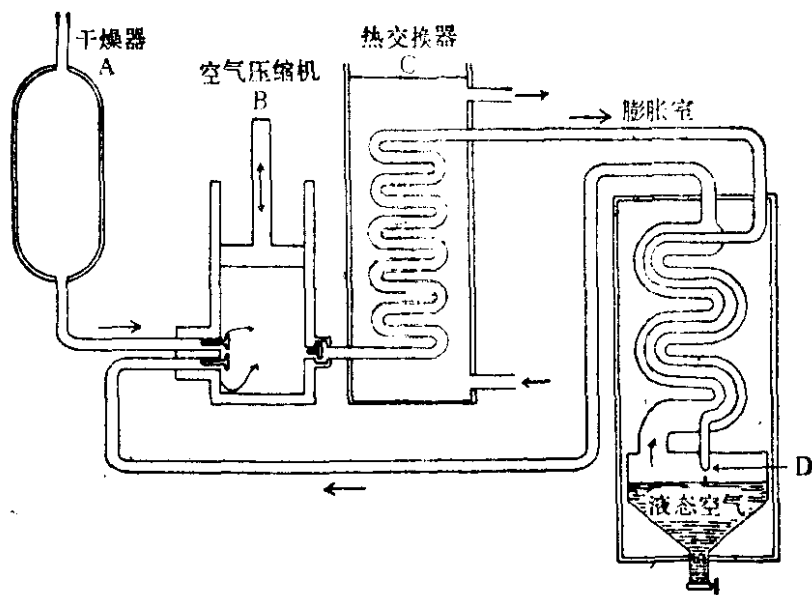


图 17.1 空气液化。二氧化碳和水在空气通过装有 NaOH 的(A)室时除去。然后空气在(B)处压缩并通过热交换器(C)冷却；通过节流阀(D)时，气体膨胀，而导致进一步冷却。经过数次循环，空气在 D 处凝聚。

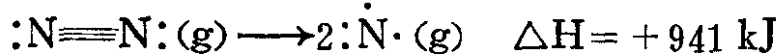
(bp = 27 K) 随氮馏份一起逸出。大部分氩 (bp = 87 K) 与所有更重的稀有气体与液态氧在一起。这些稀有气体可通过多次分级蒸馏从氧中脱出、纯化。氖是以同样的方法从氮馏份中分离出来的。氦是从天然气中提取的。氦在天然气中的浓度要比在空气中的浓度高得多。

17.2 氮

下面我们将讨论大气各主要成份的性质，首先从大气最丰富的成份氮元素开始。

化学性质

在室温与大气压下，氮不能同任何其它单质发生反应。氮的这种惰性归结于 N_2 分子的叁键的强度：



从反应速度（高活化能）与（或）反应自发性（不利的 ΔH_f 值与 ΔG_f 值）的角度看，这种键的稳定性使氮难于生成它的二元化

合物。

高温下氮和几种极活泼的金属（如锂、镁）发生反应：



这些化合物均含有氮离子， $(:\ddot{\text{N}}:)^{3-}$ 。氮在高温下也能同硼与铝生成实验式为 BN 与 AlN 的化合物，但此化学键主要是共价性而非离子性的。氮化硼与氮化铝具有类似于石墨与金刚石那样的大分子结构。

氮只同两种非金属——氢和氧直接发生反应：



与氧的反应只有在超过 2000°C 的高温下才能自发进行；反应产物一氧化氮在冷却时应分解为单质($\Delta G_f^{\text{atm}} \text{NO} = +86.7 \text{ kJ/mol}$, 25°C)。氨(NH_3)比一氧化氮稳定得多($\Delta G_f^{\text{atm}} \text{NH}_3 = -16.6 \text{ kJ/mol}$, 25°C)。但是，我们将会看到，只有在较高温度并有特殊催化剂存在的情况下，氨才具有可观的生成速度。

单质氮的用途也反映出它在常温下的化学惰性。液态氮用作冷却剂时优于液态空气，因液氮在蒸发过程中放出的气体是不助燃的。某些食品，例如速溶咖啡、花生和土豆片等保存在氮气氛围下可以防止氧化和变味。加压的氮气用于将易燃液体燃料及其氧化剂送入火箭推进器。

氮的固定

以蛋白质形式化合的氮对于动植物都是必不可少的。自然界氮循环的关键步骤就是单质氮的固定，即氮转化为氨或硝酸之类的化合物。在闪电过程中，少量单质氮转化为一氧化氮，继之又与氧和水反应生成硝酸。

固定氮的另一更重要的天然过程同某些植物（如豆类、花生、

三叶草与苜蓿等)根部细菌的作用有关。这些细菌含有酶,它可催化单质氮转化为氨的反应。虽然此过程的机理仍不十分清楚,但看来有两种不同的酶与此有关。这两种酶都含有铁原子,其中一种还含有钼。一般认为:分子氮与酶的金属原子生成一种弱性络合物;此络合物随之又转化为较稳定的氨络合物。最近,此过程曾在实验室进行模拟,用了另一过渡金属——钛的化合物。

面对着人口日益增长和食品供应匮乏,人类数世纪来就通过向土壤直接加入氮化合物的方法以加速自然界的氮循环。在本世纪之前,这样做的唯一途径是向土壤加入“有机氮”(即粪肥)。到1908年,Fritz Haber 在德国宣称:从大气中固定氮可以通过氮与氢反应生成氨来实现:



他的研究工作得到德国实业家们的支持。这些实业家热衷于由氨制硝酸,作为生产炸药(如硝酸甘油与三硝基甲苯——TNT)的原始材料。1913年第一座大型氨工厂投入生产。在第一次世界大战期间,Haber 法生产了足够数量的氨,使德国无需依赖从国外进口硝酸盐;当时由于英国封锁,这些盐的供应被切断了。

Haber 法是现今世界上固定氮的主要来源。它之实现取决于选择实验条件,以求氮与氢能迅速反应并获得较高的氨产率。在室温与大气压下,平衡位置非常有利于氨的生成 ($K_c = 5 \times 10^8$),但反应速度趋近于零。提高温度可以较快地建立平衡。但因反应 17.4 是放热反应 ($\Delta H < 0$),温度升高平衡常数减小,因此氨的产率降低(表 17.3)。另一方面,高压对反应速度和平衡位置都有利。因增加压力即增加了反应气体的浓度,就可能使体系更快达成平衡。因为氨的生成导致气体的摩尔数降低(4 摩尔 $\rightarrow$ 2 摩尔),所以增加压力也增加平衡时氨的相对含量。

Haber 的大部分研究工作致力于寻求一种催化剂;该催化剂

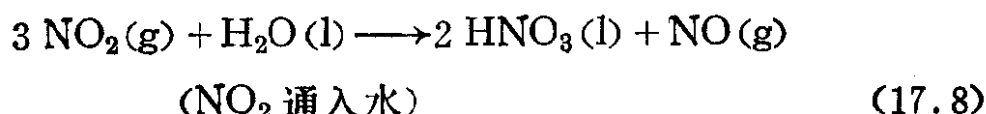
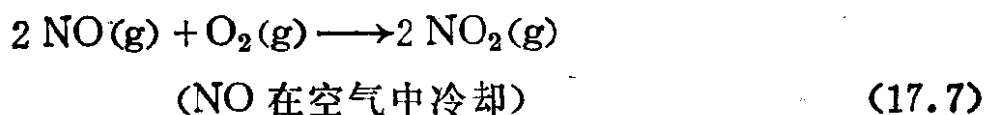
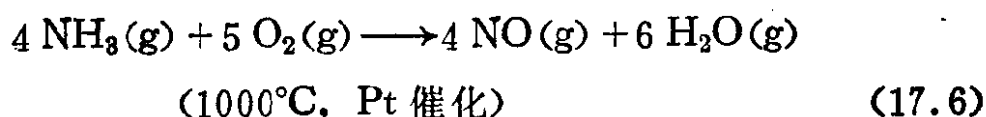
表 17.3 Haber 法过程中温度和压力对氨的产量的影响
($[\text{H}_2] = 3[\text{N}_2]$)

0°C	K_c	平衡混合物中 NH_3 的摩尔%				
		10 atm	50 atm	100 atm	300 atm	1000 atm
200	650	51	74	82	90	98
300	9.5	15	39	52	71	93
400	0.5	4	15	25	47	80
500	0.08	1	6	11	26	57
600	0.014	0.5	2	5	14	13

能使反应 17.4 无需过高的温度就能以相当大的速度进行。近代合成氨工厂所使用的催化剂是一种专门制备的铁、氧化钾与氧化铝的混合物，合成反应在 400—500°C 温度与 200—600 atm 压力下进行。氨 ($\text{bp} = -33^\circ\text{C}$) 以液体状态从气体混合物中冷凝出来；未反应的氮与氢投入再循环以提高氨的产率。美国与加拿大用 Haber 法年产氨约 $16 \times 10^9 \text{ kg}$ 。其中大部分用作化肥：或直接以铵盐的形式，如 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ ，或经下述反应转化为尿素 ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$)：

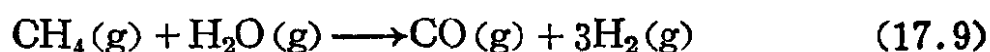


小部分的氨用于制造硝酸，是借助 Ostwald 方法，它包括下列一系列反应：



在 Haber 法中作为反应物的氢差不多占去生产氨的全部费用。美国与加拿大生产的大部分氢并非来自水的电解（这种方法

太贵),而是来自大约 1000°C 时水蒸气同烃类的反应,* 其中最重要的是与甲烷(天然气的主要成份)的反应:



该反应在室温下不是自发的($\Delta G^{\text{latm}} = +142.1 \text{ kJ}$, 25°C),但在高温下变为自发($\Delta H = +206.1 \text{ kJ}$, $\Delta S^{\text{latm}} = +215 \text{ J/K}$)。

直至近年,按反应 17.9 生产的氢的价格数十年一直稳定在每公斤 2 美分左右。而天然气价格的陡然上升改变了这种状况,并直接增加了 Haber 法生产氨的费用。这种情况又使化肥价格猛涨。后果对发展中国家尤为严重;这些国家如欲避免大规模饥荒,就必须有充足的廉价化肥供应。解决的途径可能有两种:或是寻找一个更便宜的制氢方法,或是另寻一种不以氢作反应物的固定氮的方法。

17.3 氧

元素氧比氮活泼得多;这一事实既反映了氧更高的电负性(3.0 对 2.5, 氮),也反映了 O_2 分子键比 N_2 分子键弱得多。在所有的单质中,只有稀有气体、卤素与若干不活泼金属(Pd, Au, Pt)不能同氧直接反应。

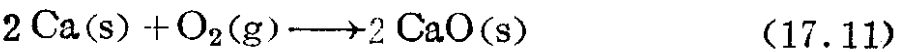
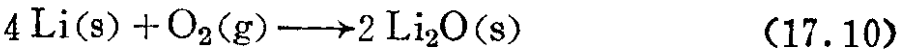
美国和加拿大年产的 $18 \times 10^9 \text{ kg}$ 的氧,有多半用于钢铁制造业,在碱性转炉纯氧操作法炼钢过程中,纯氧吹过熔铁表面,碳被燃烧成 CO_2 以降低铁中的含碳率。与此同时,硅、磷等杂质亦被转化成氧化物而除去。整个过程只需 1 到 2 小时,而旧式平炉操作法则需 8—10 小时,所以旧法正被迅速淘汰。

氧与金属的反应

离子型氧化物 当氧与金属反应时,产物通常是含有氧离子

* 一部分 H_2 是作为石油裂解生产汽油的付产品而得到的。

O^{2-} 的离子型固体。氧同锂、钙的反应是典型例子：



许多过渡金属生成不止一种氧化物（表 17.4）。多数情况是，金属阳离子带有 +3 电荷(Cr_2O_3 、 Fe_2O_3) 或 +2 电荷(NiO 、 ZnO)。锰、铁和钴生成化学式为 M_3O_4 的氧化物，其中四个 O^{2-} 离子的总电荷为 -8，与一个 +2 离子及两个 +3 离子平衡。

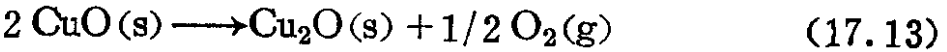
表 17.4 第一过渡系金属的氧化物

阳离子	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
M^{3+}		TiO_2	V_2O_5	CrO_3	Mn_2O_7					
$2 M^{3+}, M^{2+}$			VO_2		MnO_2					
M^{2+}	Sc_2O_3	Ti_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	Mn_2O_3	Fe_2O_3	Co_2O_3			
M^+					Mn_3O_4	Fe_3O_4	Co_3O_4			
		TiO	VO	CrO	MnO	FeO	CoO	NiO	CuO	ZnO
									Cu_2O	

当金属生成不止一种离子型氧化物时，在低温下生成的通常总是高价氧化物(即含有最高电荷阳离子的氧化物)。例如，铜粉末在室温下暴露在空气中时，缓慢地转化成黑色的氧化铜(II)：

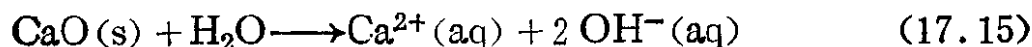
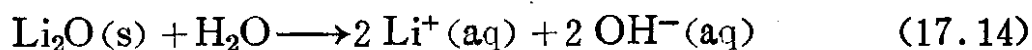


此氧化物在加热至约 900°C 时可转化为氧化亚铜(I), Cu_2O ：

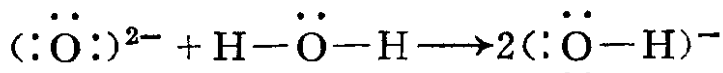


这种性质用第十四章介绍的热力学原理解释，并不难理解。对反应 17.13 来说，298 K 时 $\Delta G^{1\text{atm}} = +108.0 \text{ kJ}$ ，所以 CuO 在这些条件下不能转化为 Cu_2O 。然而，因该反应的 $\Delta S^{1\text{atm}}$ 也是正值 (+120 J/K)，随着温度增加， $\Delta G^{1\text{atm}}$ 越来越小。在大约 900°C 时（见习题，17.9）， $\Delta G^{1\text{atm}}$ 等于零；超过这个温度， Cu_2O 就是稳定的氧化物了。

许多离子型氧化物,尤其是 1A 与 2 A 族金属的离子型氧化物与水反应生成相应的氢氧化物的水溶液。*



上述每种情况,反应都发生在 O^{2-} 离子与 H_2O 分子之间生成两个 OH^- 离子。用电子点表示法,可写成:



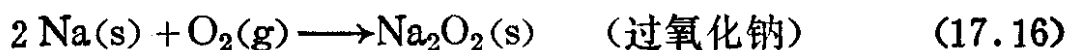
任何含有高浓度氢氧根离子的水溶液均呈碱性(第十九章)。为此,凡与水起反应生成 OH^- 离子的化合物通常叫做**碱酐**。

共价型氧化物 某些过渡金属氧化物主要是共价性的而非离子性的。如二氧化钛 (TiO_2)、和二氧化锰 (MnO_2) 具有类似于 SiO_2 的大分子结构。锰的最高价氧化物 (Mn_2O_7) 是一种在 -20°C 以下凝固的淡红色液体,这分明是一种分子型结构。所有这些化合物都不能与水作用生成氢氧根离子。

过氧化物与超氧化物 虽然由氧生成的阴离子最为常见的是 O^{2-} ,但在某些条件下,氧也能生成双原子阴离子,具有如下的 Lewis 结构:

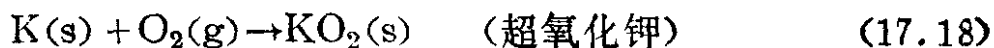


当钠或钡在室温下和氧起反应,直接生成过氧离子:

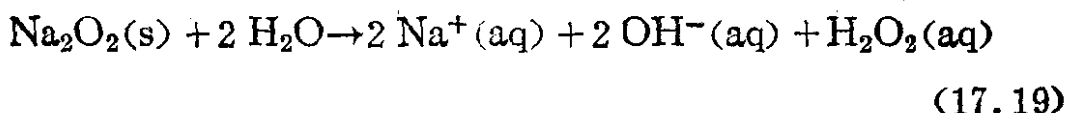


(注意,此处对 Na_2O_2 来说,一个 O_2^{2-} 离子需与两个 Na^+ 离子平衡;对 BaO_2 来说,一个 Ba^{2+} 与一个 O_2^{2-} 平衡。)在相同条件下,钾生成超氧化物(一个 K^+ 离子对一个 O_2^- 离子):

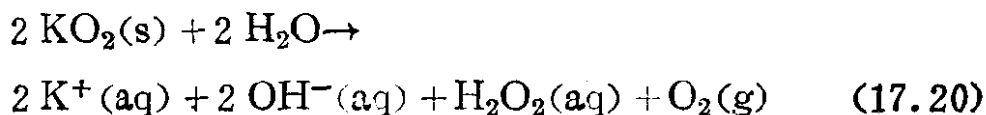
* 有不少金属氧化物(例如 Al_2O_3 , Fe_2O_3) 难溶于水,不发生这种反应。



金属过氧化物与水剧烈反应生成含有过氧化氢 (H_2O_2) 与相应的金属氢氧化物溶液。(注意: 使用 H_2O_2 的浓溶液时要注意安全, 以防危险。)*



超氧化物与水的反应除产物增加一个氧分子外, 与上述反应相似:



例题 17.2 写出铯的氧化物、过氧化物与超氧化物的化学式, 以及它们同水起反应的配平方程式。

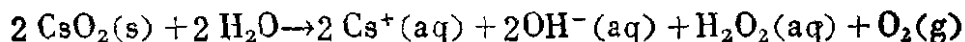
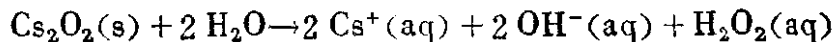
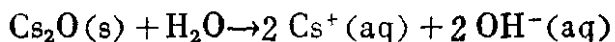
解: 因铯是 1A 族元素, 其阳离子必带 +1 电荷。所求化学式如下:

氧化物: Cs_2O (两个 Cs^+ , 一个 O^{2-})

过氧化物: Cs_2O_2 (两个 Cs^+ , 一个 O_2^{2-})

超氧化物: CsO_2 (一个 Cs^+ , 一个 O_2^-)

与水的反应全和 17.14, 17.19 及 17.20 类似:



与非金属的反应

非金属氧化物的键型主要是共价性的而非离子性的。许多熟知的非金属氧化物如 CO , CO_2 , SO_2 与 SO_3 是分子型的。某些氧化物, 尤其是硼与硅的氧化物 (B_2O_3 与 SiO_2), 是大分子型的。

大多数非金属 (如 C、S) 可以生成不止一种氧化物。为了获得某种纯产物, 就有必要选择条件; 这些条件有利于生成一种氧化物而不利生成另一种氧化物。正常情况下, 非金属在一般温度及过量氧气中燃烧时生成高价氧化物。例如, 磷和碳在空气中

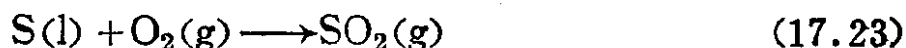
* 金属过氧化物和超氧化物操作时也要注意。

灼烧时生成 P_4O_{10} 与 CO_2 。



高温或限制氧的供应有利于生成低价氧化物 (P_4O_6 , CO)；当某种富燃混合物在汽车发动机内燃烧时，一氧化碳正是在这样的条件下生成的。

硫与氧的反应特别重要，因为这是制备硫酸的第一个步骤。当硫在空气中受热时，它就着火燃烧，并生成主要是由二氧化硫组成的呛人的气体：



同时生成高达 2% 的三氧化硫。若需制备高含量三氧化硫，可将二氧化硫进一步与氧反应，



反应的速度与三氧化硫的平衡浓度取决于温度和压力。此处涉及的原理与前面联系 Haber 法讨论过的是一致的。低温下，生成三氧化硫的平衡常数比较大(表 17.5)，但到达平衡非常缓慢。当升高温度时，反应速度增加，但因反应是放热的，三氧化硫的产额也随之下降。而高压对提高三氧化硫产额与反应速度均有利。

表 17.5 温度对 $SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g)$ 平衡的影响

t(°C)	400	500	600	700	800
Kc	2300	400	70	20	7
Mole% SO_3 *	96	88	66	40	20

* 在 $[O_2] = 1/2[SO_2]$ ，和 $P_{总} = 1 \text{ atm}$ 条件下。

在接触法制硫酸的过程中，二氧化硫和氧在大气压下通过温度约为 650°C 的固体催化剂，使以方程 17.24 所代表的平衡迅速到达。平衡混合物在较低温度 $400-500^\circ\text{C}$ 经过再循环以提高三氧化硫的产率。五氧化二钒 (V_2O_5) 与细粒分散状的铂是两种极为有