

高等学校试用教材

普通化学

地质类专业

下册

成都地质学院《普通化学》编写组

人民教育出版社

高等学校试用教材

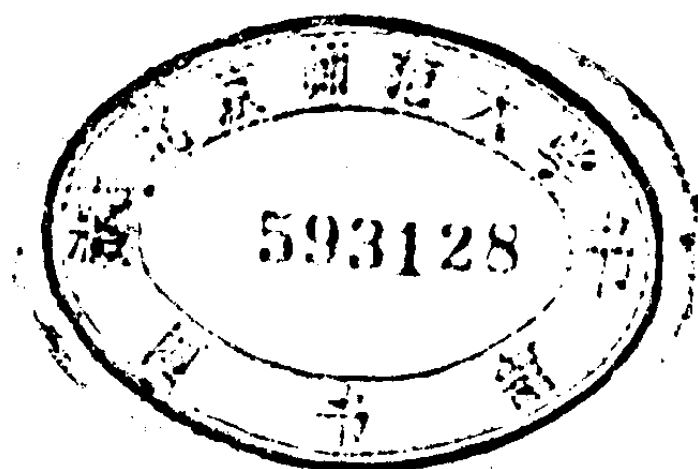
普通化学

地质类专业

下册

成都地质学院《普通化学》编写组

JY11/43/03



人民教育出版社

1978·北京

高等学校试用教材

普通化学

地质类专业

下册

成都地质学院《普通化学》编写组

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

外文印刷厂印装

*

1978年9月第1版 1978年11月第1次印刷

书号 13012·0192 定价 0.42 元

目 录

第六章 氧化物和氢氧化物	1
§ 6-1 氧化物的键型和晶体结构类型	2
§ 6-2 氧化物和氢氧化物的酸碱性	3
§ 6-3 金属氢氧化物的沉淀	9
§ 6-4 氢氧化物的脱水作用	11
*§ 6-5 几种重要的氧化物	14
习题	18
第七章 氧化和还原	20
§ 7-1 氧化还原反应的基本概念	20
§ 7-2 氧化还原反应方程式的配平	22
§ 7-3 原电池	26
§ 7-4 电极电位 标准还原电位	28
§ 7-5 氧化还原反应进行的方向和限度	34
§ 7-6 水的 Eh - pH 图	40
习题	44
第八章 硫化物	45
§ 8-1 硫化物概述	45
§ 8-2 硫化氢	46
§ 8-3 硫化物	49
*§ 8-4 氢硫酸和重要铁化合物的 Eh - pH 图	55
习题	62
第九章 胶体	63
§ 9-1 分散系和胶体体系	63
§ 9-2 胶体的特性	66
*§ 9-3 扩散双电层和电动电位	71
§ 9-4 胶团结构	74
*§ 9-5 离子交换吸附	77
§ 9-6 溶胶的稳定性和聚沉	81
§ 9-7 胶溶作用和保护作用	84
§ 9-8 凝胶	86

习题.....	88
第十章 碳酸盐和硅酸盐	89
§ 10-1 二氧化碳和碳酸.....	89
§ 10-2 碳酸盐.....	93
§ 10-3 二氧化硅和硅酸.....	97
§ 10-4 硅酸盐.....	99
§ 10-5 铝硅酸和铝硅酸盐.....	101
习题.....	103
第十一章 络合物	104
§ 11-1 络合物的概念.....	104
§ 11-2 络合物的结构.....	108
§ 11-3 络离子的电离平衡.....	115
§ 11-4 络合物在地质上的意义.....	117
*§ 11-5 晶体场理论简介.....	119
习题.....	127
第十二章 过渡元素及其化合物	128
§ 12-1 单质金属的主要性质.....	128
§ 12-2 过渡元素的通性.....	128
§ 12-3 镧系元素的概念.....	131
§ 12-4 钛、钒及其化合物.....	134
§ 12-5 铬、钼、钨.....	136
§ 12-6 锰及其化合物.....	141
§ 12-7 铁、钴、镍及其化合物.....	144
§ 12-8 铜、锌及其重要化合物.....	149
习题.....	152
*第十三章 钍和铀 放射性 核反应	153
§ 13-1 钍和铀的主要化学性质.....	153
§ 13-2 天然放射系.....	157
§ 13-3 同位素及其应用.....	162
§ 13-4 核反应.....	165
附录 I	169
附录 II	170

第六章 氧化物和氢氧化物

氧化物是指氧同电负性小于 3.5 的元素所生成的二元化合物，氢氧化物可视为氧化物的水合物。它们广泛地存在于自然界中，形成了一大类矿物。其中有些矿物在国民经济中占有异常突出的地位。例如赤铁矿、磁铁矿就是冶铁的最重要的原料，而钢铁工业的重要性是尽人皆知的。又如优质的铝矾土是冶铝的主要原料，而铝是航空工业所必需的轻金属。

在自然界分布很广的一种含有氧的化合物是水。没有水，许多化学反应实际上并不进行。例如盐酸（HCl 气体的水溶液）能很快地腐蚀铁，但干燥的 HCl 气体可以贮存在钢罐中保存或运输。水在成矿过程中，实际上起着非常重要的作用。可以说，如果没有水，就不会有生物界，地球也会变成另外一个面貌。如果没有水源任何工业就不可能进行生产。

包括大气圈和水圈在内，氧约占地壳总重量的一半。游离态的氧在大气中约占 21%。氧在水圈中存在的主要形式是 H_2O 。在地壳中，氧的存在形式除氧化物及其水合物以外，还有含氧酸盐。

由于氧原子最外层是 6 个电子，它获得两个电子以完成 8 电子稳定结构的趋势很强，所以氧的电负性(3.5) 较大，仅次于氟(4.0)。氧是非常典型的非金属元素。除与氟化合(OF_2)时，氧的价态是 +2 外，在其它氧化物中，氧的价态都是 -2。

由于氧原子有两个不成对的 p 电子，两个氧原子在结合成为 O_2 分子时，看上去它应该有两对公用电子。但是实验表明， O_2 分

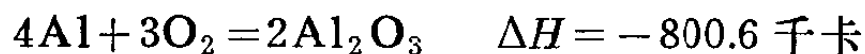
子具有磁性，也就是说在 O_2 分子中有两个不成对的、自旋平行的电子。因此人们认为 O_2 分子中不存在双键，而有如下的电子结构(参看第五章)：



即氧分子的键相当于三键，其中包括一个单键和两个三电子键。氧分子中两个氧原子结合得很牢固，所以氧分子分解为原子所需的能量相当高：每摩尔单质氧为 117.3 千卡。



氧分子的分解能这样高，使得在常温下氧同其它元素的作用很慢，但在高温下它可以同许多元素发生激烈反应并放出大量的热：



近年来还制得了氙(过去称它为稀有气体)的氧化物。这说明能直接或间接地同氧化合为氧化物的元素是很多的。

§ 6-1 氧化物的键型和晶体结构类型

由第五章的讨论可知，物质的性质与其化学键的性质有非常密切的关系。

由于氧是非金属性极强的元素之一，所以典型的金属氧化物是离子化合物，典型的非金属氧化物是共价化合物，其它氧化物具有或多或少的过渡性质。

从元素在周期表中所处的位置来看，同一周期元素从左到右，

其氧化物的键型由离子键过渡到共价键。这种情形，不仅氧化物如此，其它二元化合物的键型变化也有同样的规律，这叫做键型变化的周期性。这一规律和元素的金属性从左到右依次递减、非金属性依次递增是一致的。

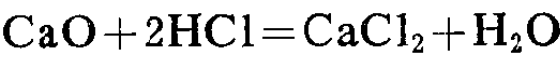
由于氧化物键型的变化，同一周期的元素，从左到右，其氧化物的晶体类型由离子晶体过渡到原子晶体和分子晶体。例如第3周期元素，按 Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl 的顺序，其氧化物中 Na_2O 是典型的离子晶体，过渡到 SiO_2 已带有明显的原子晶体的性质。由于 Si 和 Si 之间可藉氧原子连接起来，所以 SiO_2 可以构成大分子，石英就是如此。石英具有金刚石的结构。从 SiO_2 过渡到 Cl_2O_7 ，晶体类型也向分子晶体过渡。氧化物的熔点与晶体结构类型之间具有密切的关系。离子晶体(和原子晶体)的熔点常远远高于分子晶体。例如 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 的熔点比 P_4O_{10} 、 SO_3 、 Cl_2O_7 的熔点高得多：

离子晶体			—————>原子晶体			—————>分子晶体	
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7	
1275	2800	2045	1713	580—585	16.8	-91.5	(°C)

显然，从离子晶体到分子晶体，晶体类型逐步过渡，它们的熔点也随之而变化。

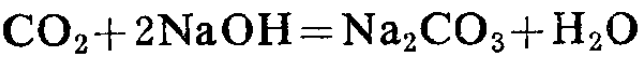
§ 6-2 氧化物和氢氧化物的酸碱性

金属性较强的元素能形成碱性氧化物，它们能溶于酸。例如：

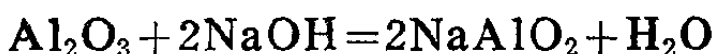
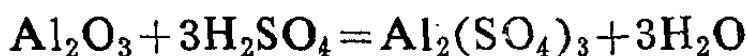


非金属性较强的元素能形成酸性氧化物，它们能溶于碱。

例如：



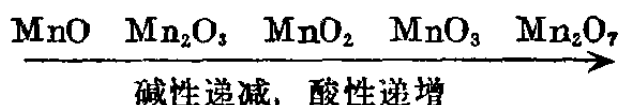
有些元素,如铝、锡、铅、砷、锑、锌等,不同程度地呈两性,它们能形成两性氧化物。这些氧化物既能溶于酸,也能溶于碱。例如:



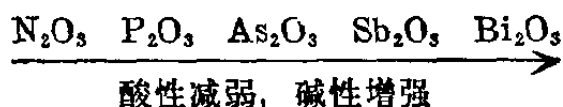
我们把各种重要氧化物列于表 6-1 中。从表 6-1 可以看出:

1. 一般说来,金属性较强的元素与氧以离子键结合而成碱性氧化物,如 Na_2O 、 CaO ; 非金属性较强的元素与氧以共价键结合成酸性氧化物,如 CO_2 、 SO_3 ; 两性元素形成两性氧化物,如 Al_2O_3 、 ZnO 等。

2. 当一元素能生成几种氧化物时,随着价态的增高,氧化物的酸性递增,碱性递减,如:

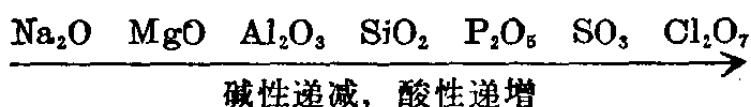


3. 在同一主族中,从上到下,氧化物的碱性增强,酸性减弱;这是与元素的金属性递增,非金属性递减相一致的。例如,第 V 主族元素三价氧化物酸碱性的变化情况为:



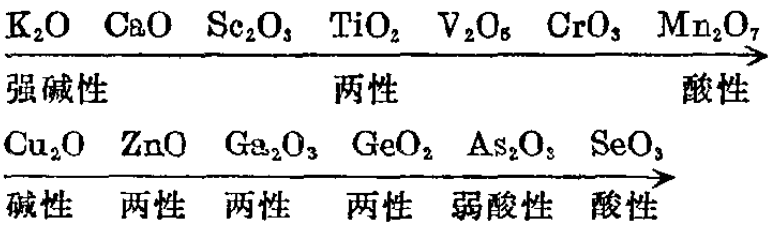
4. 元素在周期表中所属的类数通常代表该元素的最高化合价(如氯的最高化合价为 +7, 钠的最高化合价为 +1, 但第 VIII 类许多元素例外, 见第四章)。同一周期内最高价氧化物酸碱性的变化情况有两种:

短周期中,从左到右,元素的最高价氧化物的酸性递增,碱性递减。如:



长周期中,由于副族和第 VIII 类元素的出现,元素的最高价态氧化物从第 I 类主族到第 VII 类副族,酸性递增,碱性递减。从 I 类

副族到第 VII 类主族,再次由碱性递变到酸性,好象经过了两个小周期。如,第 4 周期元素最高价氧化物的这种变化情况是:

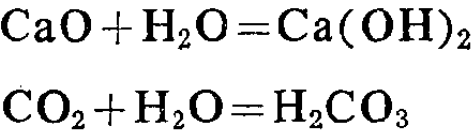


这里指出,特别是不同价态的副族及第 VIII 类元素的氧化物,表6-1中所指明的性质是其主要性质,是相对的。例如 CuO、Fe₂O₃ 也显示一定的两性,但因其以碱性为主,所以表中仍指出它们是碱性的。这一点,我们应该给以注意。

表 6-1 中,中性氧化物是指在通常的反应条件下,不与酸、碱或水起作用的氧化物。例如一氧化碳,实验表明,它在加压和升温的条件下能和水反应生成蚁酸:



在表 6-1 中H₂O占有特殊的位置。大多数氧化物 (包括金属氧化物和非金属氧化物)能同水反应生成水合物:



其中前一反应的生成物是碱, 后一反应的生成物是酸。我们可以把它们看成是同一类型的化合物,即氢氧化物,并用一个通式 R(OH)_x 表示。其中 x 是元素 R 的价数。当 x 值较高时, R 所能结合的 OH⁻ 数目是有限的, 氢氧化物常常脱去水而变为含水较少的化合物。例如硫酸不是 S(OH)₆ 而是脱去 2 摩尔水的 SO₂(OH)₂ 即 H₂SO₄; 高氯酸不是 Cl(OH)₇ 而是脱去 3 摩尔水的 ClO₃OH 即 HClO₄; 硝酸不是 N(OH)₅ 而是脱去 2 摩尔水的 NO₂OH 即 HNO₃等等。

下面,我们从经典的酸碱概念来看一看 R(OH)_x 型化合物是

表 6-1 氧 化

类 周 期	I	II	III	IV	V	VI	VII	
	主 族	主 族	副 族	副 族	副 族	副 族	副 族	
1	H ₂ O							
2	Li ₂ O (碱)	BeO (两)						
3	Na ₂ O (碱)	MgO (碱)						
4	K ₂ O (碱)	CaO (碱)	Sc ₂ O ₃ (碱)	TiO ₂ (两)	VO (碱) V ₂ O ₃ (碱) VO ₂ (两) V ₂ O ₅ (两)	CrO (碱) Cr ₂ O ₃ (两) CrO ₃ (酸)	MnO (碱) Mn ₂ O ₃ (碱) MnO ₂ (两) (MnO ₃) (酸) Mn ₂ O ₇ (酸)	FeO (碱) Fe ₂ O ₃ (碱)
5	Rb ₂ O (碱)	SrO (碱)	Y ₂ O ₃ (两)	ZrO ₂ (两)	NbO (中) NbO ₂ (中) Nb ₂ O ₅ (酸)	Mo ₂ O ₃ (碱) MoO ₂ (中) MoO ₃ (酸)		RuO (碱) RuO ₂ (两) RuO ₃ (酸) Ru ₂ O ₇ (酸) RuO ₄ (酸)
6	Cs ₂ O (碱)	BaO (碱)	La ₂ O ₃ (碱)	HfO ₂ (碱)	TaO ₂ (中) Ta ₂ O ₅ (酸)	WO ₂ (中) WO ₃ (酸)	ReO ₂ (两) ReO ₃ (中) Re ₂ O ₇ (酸)	OsO (碱) Os ₂ O ₃ (两) OsO ₂ (两) OsO ₃ (酸) OsO ₄ (酸)

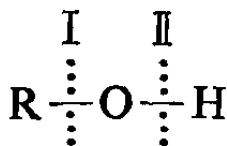
(酸)代表酸性，(碱)代表碱性，(两)代表两性，(中)代表中性。

物 表

VIII		I	II	III	IV	V	VI	VII
		副 族	副 族	主 族	主 族	主 族	主 族	主 族
								(H ₂ O)
				B ₂ O ₃ (酸)	CO (中) CO ₂ (酸)	N ₂ O (中) NO (中) N ₂ O ₃ (酸) NO ₂ (酸) N ₂ O ₅ (酸)	O	OF ₂
				Al ₂ O ₃ (两)	SiO ₂ (酸)	P ₄ O ₃ (酸) P ₄ O ₁₀ (酸)	SO ₂ (酸) SO ₃ (酸)	Cl ₂ O (酸) ClO ₂ (酸) Cl ₂ O ₇ (酸)
CoO (碱) Co ₂ O ₃ (碱)	NiO (碱) Ni ₂ O ₃ (酸)	Cu ₂ O (碱) CuO (碱)	ZnO (两)	Ga ₂ O ₃ (两)	GeO (两) GeO ₂ (两)	As ₂ O ₃ (两) As ₂ O ₅ (酸)	SeO ₂ (酸) SeO ₃ (酸)	
Rh ₂ O ₃ (两) RhO ₂ (两)	PdO (碱) PdO ₂ (两)	Ag ₂ O (碱)	CdO (碱)	In ₂ O ₃ (两)	SnO (两) SnO ₂ (两)	Sb ₂ O ₃ (两) Sb ₂ O ₅ (酸)	TeO ₂ (酸) TeO ₃ (酸)	I ₂ O ₅ (酸)
IrO (碱) Ir ₂ O ₃ (两) IrO ₂ (两)	PtO (碱) PtO ₂ (两)	Au ₂ O (碱) Au ₂ O ₃ (两)	Hg ₂ O (碱) HgO (碱)	Tl ₂ O (碱) Tl ₂ O ₃ (碱)	PbO (两) PbO ₂ (两)	Bi ₂ O ₃ (碱)		

如何离解的。

从离子键的观点出发,简单地把 R、O、H 分别看成是离子 R^{x+} 、 O^{2-} 和 H^+ 。这样, $R(OH)_x$ 具有两种不同的离解倾向:



就是说,既有按 I 处离解而成 R^+ 和 OH^- (碱式电离) 的可能,如 NaOH; 又有在 II 处离解成 RO^- 和 H^+ (酸式电离) 的可能,如 $HClO$; 若这两种倾向相差不多,它可能同时在 I、II 两处离解,这就是两性氢氧化物,如 $Zn(OH)_2$ 。 $R(OH)_x$ 究竟以什么倾向电离,可用 R^{x+} 和 H^+ 的电荷多少、半径大小来粗略地予以判断。为了便于比较,表 6-2 列出氧及第 3 周期元素 R^{x+} 的电荷及半径数据 (戈尔德斯密特离子半径数值, Cl^{7+} 为鲍林离子半径数值)。由表中数据可见,对于 NaOH 来说, Na^+ 半径比 H^+ 大得多 (H^+ 半径 $\approx 10^{-5} \text{\AA}$), H^+ 和 O^{2-} 之间的引力比 Na^+ 与 O^{2-} 的大得多,所以按碱式电离。 Mg^{2+} 的电荷比 Na^+ 多而半径比较小, Mg^{2+} 和 O^{2-} 间的引力比较大,这时虽然仍按碱式电离,但比 NaOH 的碱性弱。 Al^{3+} 的半径更小,电荷更多, Al^{3+} 和 O^{2-} 间的引力与 O^{2-} 和 H^+ 间的引力相差无几,因而 $Al(OH)_3$ 可按酸式电离也可按碱式电离,所以它是典型的两性氢氧化物。在 Si^{4+} 、 P^{5+} 、 S^{6+} 、 Cl^{7+} 中随着电荷的增多和半径的减小,它们和 O^{2-} 之间的引力逐渐增强,同时 H^+ 和 O^{2-} 之间的引力相对地逐渐减弱,以致 H_4SiO_4 、 H_3PO_4 、 H_2SO_4 、 $HClO_4$ 都呈酸式电离,而且酸性依次增强,到 $HClO_4$ 已成了最强的无机酸之一。

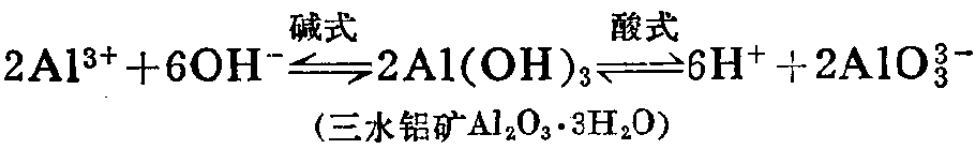
表 6-2 氧和第 3 周期元素形成离子时的电荷和半径

离 子	O^{2-}	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	P^{5+}	S^{6+}	Cl^{7+}
离子半径, $\text{\AA}$	1.35	0.98	0.75	0.55	0.40	0.35	0.30	(0.26)

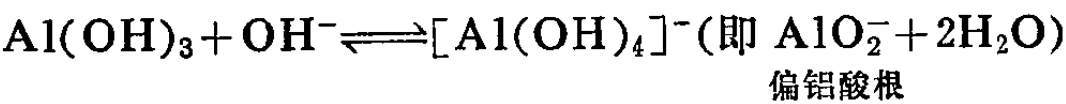
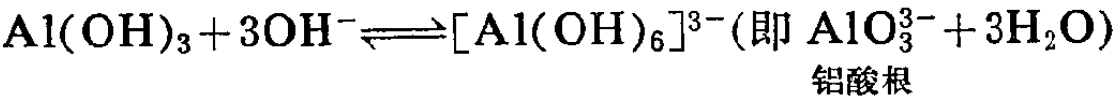
同一元素不同价态氢氧化物的酸碱性变化情况，也可以这样来解释。例如， H_2SO_4 比 H_2SO_3 的酸性强； HClO_4 比 HClO_3 的酸性强等等。

最后，我们简单地谈谈关于两性氢氧化物的电离和介质条件之间的关系问题。

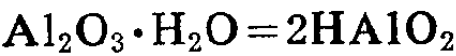
事实上，许多两性氢氧化物难溶于水。它们按酸式电离还是按碱式电离是与介质的酸度有关的。例如，我们可以把 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的电离看成是：



当向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 饱和溶液中加入酸时，也就是当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 处于 pH 值较低的环境中时，由于 H^+ 和溶液中的 OH^- 结合成 H_2O ，平衡向碱式电离方向移动，因而形成铝盐。自然界的明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 就是铝的易溶盐。当向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 饱和溶液中加入碱时，也就是当 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 处于 pH 值较高的环境中时， $\text{Al}(\text{OH})_3$ 便进行酸式电离。这两种情况，其反应是：



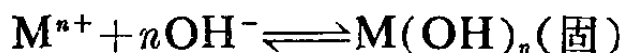
后一反应中的偏铝酸根同某些二价金属离子结合为尖晶石类矿物，如金绿宝石 $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ ；在自然界中，由三水铝矿 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 脱去 2 摩尔 H_2O 的一水铝石 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 也就是偏铝酸：



§ 6-3 金属氢氧化物的沉淀

自然界的矿物有不少是以氢氧化物的形式存在的。因此，研

究氢氧化物的沉淀是十分必要的。现以 $M(OH)_n$ 型氢氧化物为例来研究它们开始沉淀时的 pH 值。这类物质的沉淀反应是：



这个反应实际上是难溶氢氧化物电离时的逆反应，它的平衡常数 K 是 $M(OH)_n$ 溶度积 L 的倒数。即：

$$K = \frac{1}{[M^{n+}][OH^-]^n} = \frac{1}{L}$$

即：

$$[OH^-] = \frac{L^{1/n}}{[M^{n+}]^{1/n}}$$

又因

$$[H^+][OH^-] = K_w$$

故

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{代入上式, 可得:}$$

$$\frac{K_w}{[H^+]} = \frac{L^{1/n}}{[M^{n+}]^{1/n}}$$

即：

$$[H^+] = \frac{K_w}{L^{1/n}} [M^{n+}]^{1/n}$$

按 pH 的定义, 得:

$$pH = \lg \frac{L^{1/n}}{K_w} - \frac{1}{n} \lg [M^{n+}]$$

式中 n 为金属离子 M^{n+} 的电荷数； L 为氢氧化物 $M(OH)_n$ 的溶度积； $[M^{n+}]$ 为达到离解和沉淀平衡时 M^{n+} 离子的摩尔浓度。对于一定的氢氧化物来说，当温度不变时，公式右方第一项显然是常数。此式表示：在温度不变的条件下，产生氢氧化物沉淀时溶液的 pH 值与溶液的金属离子浓度 $[M^{n+}]$ 的对数值呈直线关系。

例 计算 $[Fe^{3+}] = 0.02M$ 时开始沉淀 $Fe(OH)_3$ 的 pH 值。

解：查表得 $L_{Fe(OH)_3} = 1.5 \times 10^{-36}$ $K_w = 10^{-14}$ $n = 3$

$$\therefore pH = \lg \frac{(1.5 \times 10^{-36})^{1/3}}{10^{-14}} - \frac{1}{3} \lg 0.02 \approx 2.6$$

表6-3表示各种天然水的pH值以及当金属离子浓度为 0.02*M* 时氢氧化物开始沉淀的 pH 值。可见在所设的条件下，海水 (pH 稍大于 8) 里主要含 碱金属和碱土金属离子, 因为除 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 可能在初入海时沉积外, 其它金属早在进入海洋前已被沉淀了。

表 6-3 天然水的 pH 值及其与氢氧化物沉淀的关系

氢 氧 化 物	pH 值	天 然 水
	11	
镁	10	碱土水
	9	
二 价 锰	8	海水
二 价 铁	7	河水
锌 铜	6	雨水
	5	
铝	4	泥炭水
三 价 铁	3	矿坑水
	2	
	1	酸性温泉水

§ 6-4 氢氧化物的脱水作用

自然界中的矿物,除典型的氧化物及其水合物外,许多水合物处于氢氧化物和无水氧化物之间的过渡状态。例如镁,有方镁石 MgO 也有氢氧化镁石 $\text{Mg}(\text{OH})_2$; 又如三价铁,有赤铁矿 Fe_2O_3 和磁铁矿 Fe_3O_4 , 也有含水程度不同的褐铁矿 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、纤铁矿 $\text{FeO}(\text{OH})$ 和针铁矿 HFeO_2 等等。理解这些现象,必须研究氢氧化物的脱水问题。

从化学平衡的观点来看，氧化物的水合过程可以看成是其氢氧化物脱水的逆过程。例如：



这里M代表二价金属。对我们上面所提出的那些问题来说，更重要的是研究氢氧化物的脱水作用。

金属氢氧化物脱水的难易，除与温度的高低有关外，还受金属元素本性的影响。表 6-4 中的“脱水温度”是指它们分解为金属氧化物和水(蒸气压达 1 大气压时)的温度。从表 6-4 可以看出：碱金属氢氧化物比碱土金属氢氧化物更不易脱水；碱土金属中离子半径较大(如 Ba^{2+} 的离子半径比 Mg^{2+} 大)的元素，其氧化物同水结合得更牢，所以脱水温度也更高；副族元素的氢氧化物最容易脱水。就是说，极化作用较强的那些正离子，它们的氢氧化物脱水比较容易而水合比较困难。例如 Ag^+ 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} (18 电子外壳)和 O^{2-} 的相互极化作用大于 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} (8 电子外壳)和 O^{2-} 的相互极化作用。对于 8 电子外壳的离子来说，电荷越多、半径越小则极化力越强。实际上脱水的难易决定于氢氧化物分子中金属正离子 H^+ 争夺 O^{2-} 趋势的强弱。当金属正离子充分取得了优势时，金属氢氧化物变成了金属氧化物，也就实现了脱水过程。也就是说，极化力和变形性(参看第五章)都较强的离子(如 Ag^+ 、 Hg^{2+})

表 6-4 某些氢氧化物的脱水温度

氢 氧 化 物	脱水温度(°C)	氢 氧 化 物	脱水温度(°C)
NaOH	1388	Mg(OH) ₂	160
KOH	1324	Ca(OH) ₂	547
Cu(OH) ₂	<100	Sr(OH) ₂	778
AgOH	室温	Ba(OH) ₂	898
		Zn(OH) ₂	125
		Hg(OH) ₂	室温