

# 普通化学原理

## (第二版)

华彤文 杨骏英 陈景祖 刘淑珍

# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(1)
1.1 化学变化的特征 .....	(2)
1.2 化学的分支学科 .....	(3)
1.3 化学实验的重要性 .....	(7)
1.4 回顾史实·瞻望前沿 .....	(8)
<b>第 2 章 气体</b> .....	(10)
2.1 理想气体定律.....	(10)
2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说 .....	(14)
2.3 气体分压定律.....	(16)
2.4 气体扩散定律.....	(19)
2.5 气体分子运动论.....	(20)
2.6 实际气体和 van der Waals 方程 .....	(23)
2.7 气体摩尔体积的测定.....	(26)
2.8 分子的速率分布和能量分布.....	(27)
<b>第 3 章 相变·液态</b> .....	(32)
3.1 气体的液化·临界现象.....	(32)
3.2 液体的蒸发·蒸气压.....	(33)
3.3 液体的凝固·固体的熔化.....	(37)
3.3 水的相图.....	(38)
3.5 液体和液晶.....	(42)
<b>第 4 章 溶液</b> .....	(47)
4.1 溶液的浓度.....	(48)
4.2 溶解度.....	(51)
4.3 非电解质稀溶液的依数性.....	(55)
4.4 电解质溶液的依数性和导电性.....	(63)
<b>第 5 章 化学热力学</b> .....	(71)
5.1 反应热的测量.....	(72)
5.2 焓与焓变.....	(74)
5.3 热化学方程式.....	(79)
5.4 热化学定律.....	(81)
5.5 生成焓.....	(82)
5.6 键焓.....	(85)
5.7 熵.....	(88)
5.8 Gibbs 自由能 .....	(91)
5.9 Gibbs-Helmholtz 方程的应用 .....	(95)

<b>第 6 章 化学平衡</b> .....	(102)
6.1 平衡常数 .....	(102)
6.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变 .....	(106)
6.3 多重平衡 .....	(109)
6.4 化学平衡的移动 .....	(111)
<b>第 7 章 化学反应速率</b> .....	(119)
7.1 反应速率的意义 .....	(119)
7.2 浓度与反应速率 .....	(122)
7.3 反应级数 .....	(124)
7.4 温度与反应速率·活化能 .....	(129)
7.5 催化作用 .....	(133)
7.6 反应机理 .....	(137)
<b>第 8 章 酸碱平衡</b> .....	(144)
8.1 酸碱质子理论 .....	(144)
8.2 水的自耦电离平衡 .....	(150)
8.3 弱酸弱碱电离平衡 .....	(151)
8.4 酸碱电离平衡的移动 .....	(156)
8.5 缓冲溶液 .....	(160)
8.6 酸碱中和反应 .....	(165)
<b>第 9 章 沉淀溶解平衡</b> .....	(171)
9.1 溶度积 .....	(171)
9.2 沉淀的生成 .....	(174)
9.3 沉淀的溶解 .....	(177)
9.4 沉淀的转化 .....	(179)
9.5 分步沉淀 .....	(180)
<b>第 10 章 氧化还原·电化学</b> .....	(187)
10.1 氧化数和氧化还原方程式的配平.....	(188)
10.2 电池的电动势和电极电势.....	(191)
10.3 标准电极电势和氧化还原平衡.....	(194)
10.4 电极电势的间接计算.....	(198)
10.5 浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式 .....	(199)
10.6 由电势测定求 $K_{sp}$ 或 pH 值 .....	(203)
10.7 分解电势和超电势.....	(205)
10.8 化学电源.....	(207)
<b>第 11 章 原子结构</b> .....	(212)
11.1 经典核原子模型的建立.....	(212)
11.2 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论 .....	(217)
11.3 微观粒子特性及其运动规律.....	(221)
11.4 氢原子的量子力学模型.....	(224)

11.5	多电子原子结构与周期律	(234)
11.6	元素某些基本性质的周期变化规律	(242)
<b>第12章</b>	<b>分子结构</b>	(252)
12.1	离子键理论	(252)
12.2	经典 Lewis 学说	(258)
12.3	价键理论	(260)
12.4	分子轨道理论	(268)
12.5	价层电子对互斥理论	(274)
12.6	分子的极性	(279)
12.7	金属键理论	(281)
12.8	分子间作用力和氢键	(283)
<b>第13章</b>	<b>晶体结构</b>	(292)
13.1	晶体的特征	(292)
13.2	晶体的基本类型及其结构	(298)
13.3	化学键键型和晶体构型的变异	(307)
13.4	晶体的缺陷·非晶体	(312)
<b>第14章</b>	<b>配位化合物</b>	(317)
14.1	配位化合物及其组成	(317)
14.2	配位化合物的类型和命名	(320)
14.3	配位化合物的异构现象	(323)
14.4	价键理论	(327)
14.5	晶体场理论	(330)
14.6	配位平衡及其平衡常数	(335)
14.7	配位平衡的移动	(337)
14.8	配位化合物的应用	(342)
<b>第15章</b>	<b>核化学</b>	(347)
15.1	原子核的组成和结合能	(347)
15.2	原子核衰变及其基本规律	(349)
15.3	核反应和人工放射性	(353)
15.4	核裂变	(356)
15.5	核聚变	(360)
15.6	放射性核素和核技术的应用	(362)
<b>习题答案</b>		(365)
<b>附录</b>		(370)
I-1	SI 单位制的词头	(370)
I-2	一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(370)
II	一些常用的物理化学常数	(371)
III	不同温度下水的蒸气压	(372)
IV	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	(373)

V	弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K^\ominus$ .....	(379)
VI	常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}$ (298 K) .....	(380)
VI-1	酸性溶液中的标准电极电势 $E^\ominus$ (298 K) .....	(381)
VI-2	碱性溶液中的标准电极电势 $E^\ominus$ (298 K) .....	(383)
VII	常见配(络)离子的稳定常数 ( $K_{\text{稳}}$ ) .....	(385)
IX-1	元素周期表与原子电子层结构 .....	(386)
IX-2	原子半径 $r$ .....	(387)
IX-3	元素的电负性 $X$ .....	(388)
IX-4	元素的第一电离能 $I_1$ .....	(389)
IX-5	主族元素第一电子亲和能 $E_{\text{ea}}$ .....	(390)
IX-6	Goldschmidt 离子半径和 Pauling 离子半径 .....	(391)
IX-7	有效离子半径 $r_e$ .....	(392)
IX-8	金属原子化热和熔点 .....	(393)
X	本书使用的符号 .....	(394)

# 第 1 章 绪 论

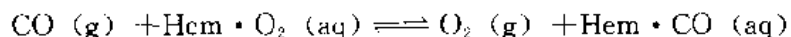
- 1.1 化学变化的特征  
(The Characters of Chemical Change)
- 1.2 化学的分支学科  
(The Division of Chemistry)
- 1.3 化学实验的重要性  
(The Importance of Chemical Experiments)
- 1.4 回顾史实·瞻望前沿  
(Review History, Prospeet Frontier)

化学是一门重要的基础学科。它研究物质的组成、结构、性质以及化学变化的规律。化学工作者善于充分利用自然资源制造万千性能迥异的化学材料，造福人类。人类的衣食住行都离不开化学，离不开化学家的辛勤劳动。色泽鲜艳的衣料需要化学印染，棉花和羊毛的纺织都需经过化学处理，人工合成的化学纤维具有挺括、耐磨等优良性能。“民以食为天”，提高单位面积粮食产量，不仅需要氮、磷、钾等基本化肥，还需要含铁、钼、铜、锌等微量元素的特殊化肥。植物的保护需要高效低毒的杀虫剂、杀菌剂、除草剂。现代建筑所使用的钢材、水泥、油漆、塑料、玻璃等都是化工产品。制造一辆汽车需要上百种金属和化工原料。总之，现代化的科学文明和美好生活都不能缺少“化学”这块基石。

人类文化的进步都与材料相连系，材料科学是一门综合性的科学，化学则是它的重要基础之一。用焦炭作还原剂的炼铁技术的发明宣布了石器时代的结束，铁器时代的开始。目前，人类正在向高分子时代迈进，高分子制品不仅进入千家万户，更有价值的在于各种工程塑料的开发成功，它们具有重量轻、强度大、耐腐蚀等优点，大有取代钢铁的潜力。某一类材料的发展总是给人类生活带来福利，现在我们用的收录机、电视机、计算机都离不开半导体材料，半导体以固体物理学为理论基础，化学家则在高纯硅、高纯锗（杂质含量都要低于 $10^{-9}$ ）、砷化镓、锑化铟等半导体材料的研制中做出关键性贡献。当然，大批量商品化生产最终还是离不开工程技术人员的精心制造。“宇航”是一门新兴的综合性科学技术。数学家要计算火箭的飞行轨道，物理学家要研究通讯与遥控，生物学家关心失重状态下动、植物的生理变化等等。而化学家同样肩负重任，发射火箭需要高能燃料，制造飞船船体和外壳需要高强度和耐高温的特种材料，飞船通讯需要高能电池，照相需要高敏胶片，宇航员呼吸需要“高氧化合物”，凡此种种都离不开化学家的创造性的劳动。

探索生命现象的奥秘是当今受到普遍关注的尖端科学领域之一。现代的生命科学就是“分子水平”的生物学。生命现象涉及大量复杂的化学反应。在一个细胞内部同时可以发生上千种化学反应。现在已经发现人体内含有 1000 多种生物酶，每一种酶催化一种反应，生物体的新陈代谢就是由许许多多酶催化反应组合而成的。化学家与生物学家紧密合作模拟某些生物化学过程，从分子的水平进行研究，逐渐形成了仿生化学分支。例如，关于血红蛋白(Hemoglobin)运载及输送氧的机理，在生物学界争论 40 年之后，终于在化学家合作之下，通

通过对血红蛋白活性中心的模拟试验,使问题获得圆满解决。同时也弄清了血液内溶入过多CO会置人于死地的原因。这是因为血红蛋白在和CO结合之后,便失去输氧功能之故。血红蛋白(以Hem代表)分别能和O<sub>2</sub>、CO形成配合物Hem·O<sub>2</sub>和Hem·CO,两者在人体温度下有



$$K = \frac{[\text{O}_2][\text{Hem} \cdot \text{CO}]}{[\text{CO}][\text{Hem} \cdot \text{O}_2]} = 210 \quad (\text{体温})$$

平衡关系,其中(g)代表气态、(aq)代表水溶液。这个反应的平衡常数K足够大,说明CO的溶入能使Hem·O<sub>2</sub>部分转化为Hem·CO。实验证明,只要有10%的Hem·O<sub>2</sub>转化为Hem·CO,人的心脏和肺就不能得到足够维持生命的氧。由上式可以算出,当空气中CO的含量一旦大于 $5 \times 10^{-3}\%$ (40 ppm),对人就有致命危险。

化学工业或其他过程中产生的废气、废水和废渣,如果处理不妥就会污染环境,这是化学家一直十分关心的问题。污染情况的监测以及寻求净化环境的方法都是现今化学工作的重要内容。例如汽车尾气中主要的有毒物质是CO、NO<sub>x</sub>和烃类有机物。由于汽车数量日益增多,汽车排放的尾气已成为城市空气的主要污染源之一。化学热力学分析指出,有害的CO和NO有可能通过化学反应变为无害的CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,但是反应速率很慢。为此化学家们已制备出加快这些反应的催化剂,能同时清除烃、CO和NO<sub>x</sub>三种有害气体的催化剂也正在研制之中。Mo-Ni系、Ti系与Pt-Pd系催化剂的研制都已取得一定成效,其他高效廉价的尾气转化催化剂也在试制中。全球变暖的温室效应,臭氧层的破坏和酸雨已成为全球关注的三大环境问题。环境保护是化学研究的一个重要领域,我国各省市都设有环境化学研究机构,有的高等学校开设环境化学课程,有的则设环境化学专业。

总之,化学是与国民经济各部门、人民生活各方面、尖端科学技术各领域都有密切关系的基础学科。它不仅是化学工作者的专业知识,也是广大人民科学知识的组成部分。化学工作者任重道远,前途广阔。

## 1.1 化学变化的特征

物质的变化有物理变化和化学变化之分。化学家专门从事于化学变化的研究。概括起来,化学变化大致有以下3个方面的基本特征。

### 1. 化学变化是质变

化学变化是旧化学键破坏和新化学键形成的过程。例如水的电解是化学变化,电解过程中H<sub>2</sub>O分子的O—H键断开,并伴随H<sub>2</sub>分子的H—H键和O<sub>2</sub>分子的O=O键形成。化学变化过程中物质发生了质变,水、氢气、氧气是3种性质完全不同的物质。化学变化的实质是化学键的重新改组。因此,有关化学键、原子结构和分子结构的知识都是化学学科的基础内容。

### 2. 化学变化是定量的变化

化学变化涉及原子核外电子的重新组合,而原子核并没有发生变化。因此,在化学变化前后,参与反应的元素种类不会有变化,即反应中原有元素不会消失,也没有新的元素产生。由于参加反应的各元素的原子核和核外电子的总数没有变化,所以化学变化前后物质的总质量不变,即服从质量守恒定律,而且参与反应的各种物质之间有确定的计量关系。如加热1 t

(吨)  $\text{CaCO}_3$  并使它完全分解, 应该得到 0.56 t  $\text{CaO}$  和 0.44 t  $\text{CO}_2$ ; 0.261 g 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  恰好中和  $20.0 \text{ cm}^3$  浓度为  $0.123 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCl}$  溶液。反应物之间、反应物与生成物之间的质量关系都是可以定量计算的。有些化学反应同时存在多种副反应, 那么计量关系就比较复杂。

### 3. 化学变化伴随着能量变化

由于各种化学键的键能不同, 所以当化学键发生改组时, 必然伴随着能量的变化, 伴随体系与环境的能量交换。旧化学键的破坏需要吸收能量, 而新化学键的形成则将放出能量。在一个化学变化的历程中, 如果放出的能量大于吸收的能量, 则将有净能量向环境释放。反之, 如果放出的能量低于吸收的能量, 则需从环境中吸收能量, 才能维持化学变化的顺利进行。当今人们关心的能源问题都与化学变化有关。燃烧现象是人类最早的化学实践活动之一, 化学工作者曾为人类使用煤和石油作出过很大的贡献, 现在又在为开发新能源积极努力。化学热力学是从宏观的角度研究化学变化与能量关系的化学分支学科, 化学热力学数据是我们判断化学反应方向和反应程度的重要依据。化学动力学是研究化学变化进程快慢以及反应机理的科学, 化学反应的快慢往往与所涉及的化学反应的能量变化也有关系。化学热力学与化学动力学是化学基础理论的两个重要方面。

在普通化学课程内, 我们将遇到大量的类型不同的化学变化, 但这些化学变化无一例外地都具有上述3方面的基本特征。因此, 了解并掌握这些特征, 将有助于加深对各种化学变化实质的理解。从化学变化的特征来看, 化学原理最基本的内容应包括: 物质的各种存在状态(气态、液态、固态、溶液等)及其有关的定量计算, 化学热力学, 化学动力学, 原子结构, 分子结构等。本书将分章介绍这些方面的基本知识。

## 1.2 化学的分支学科

化学研究的范围极其广泛。按研究的对象或研究的目的不同, 可将化学分为无机化学、有机化学、高分子化学、分析化学和物理化学等五大分支学科(即化学的二级学科)。现分别作简要介绍。

### 1. 无机化学

这一分支的形成是以19世纪60年代周期律的发现为标志的。人类自中古时代的制陶、炼铜就开始了无机化学的实践活动。到18世纪末, 由于冶金与采矿的需要, 化学研究工作集中于矿物的分析、分离与提炼方面, 此时发现了许多新元素<sup>①</sup>。至19世纪中叶, 各元素都已有了统一公认的原子量, 原子量数据混乱的局面已经结束。到1869年人们虽已积累了63种元素及其化合物的化学及物理性质的丰富资料, 但这些资料仍然零散而缺乏系统, 各种不同元素之间究竟有什么内在联系, 这是当时化学家们十分关心的问题。自19世纪开始, 德国人 Döbereiner、法国人 de Chancourrois、英国人 Newlands、Odling 以及德国人 Meyer 等曾先后做了许多元素分类的研究工作。至1871年, 俄国人 Mendeleev 发表了“化学元素的周期性依赖关系”一文并公布了与现行周期表形式相似的门捷列夫周期表。周期律的发现奠定了现代无机化学的基础。周期律是人们在长期科学实践活动中积累了大量感性材料后总结出来的自然规律, 它把自然界的化学元素看作有内在联系的统一整体。正确的理论用于实践会显示出其科学预见性。按周

<sup>①</sup> 在18世纪总共发现了18种元素, 在19世纪总共发现了51种元素。



期律预言过的15种未知元素，后来均陆续被发现；按周期律修改的某些当时公认的原子量后来也都得到证实。如In、La、Y、Er、Ce、Th等。至1961年，原子序数由1至103的元素全部被发现，它们填满了周期表的一至六周期的全部以及第七周期前面的16个位置。尔后依次又发现了元素104（1968年）、105（1970年）、106（1974年）、107（1981年）、108（1984年）与109（1982年）。人类究竟还能发现多少种元素？据核物理理论的预计，175号元素可以“稳定”存在。是否正确有待于实践的验证。至今从耕耘周期系来发现和合成新化合物仍是化学科学的传统工作。

20世纪40年代末，由于原子能工业和半导体材料工业的兴起，无机化学又取得了新的进展。从70年代以来，随着宇航、能源、催化及生化等研究领域的出现和发展，无机化学不论在实践还是在理论方面又有了许多新的突破。当今在无机化学中最活跃的领域有以下3个方面。

#### (1) 无机材料化学（或固体无机化学）

现代科学技术的发展需要各式各样具有特殊性能的材料。头发粗细的光导纤维可供25000人同时通电话而互不干扰。光导纤维是一种用蒸气沉积法制成的硅锗氧化物纤维。这种材料的出现使通讯进入崭新阶段。氢气是一种很好的燃料，既不污染空气又有极其丰富的资源，但氢气的储运是一个大难题，为此化学家发现并合成了一大类具有特殊吸氢性能的稀土金属间化合物。例如在几个大气压下，1 g  $\text{LaNi}_5$ 就可吸收多于100 ml的氢气以形成特殊的间隙化合物，减压时氢气即可放出。储存电能的新材料是快离子导体，它们是由石墨、二硫化钼、二硫化钛等层状物质与无机离子结合而成的。信息的储存需要用磁记录材料制作录音带、录象带与计算机软盘等，这种材料是具有特殊结构的氧化铁、氧化铬、铁酸钡以及稀土合金等。制造机器人需要热敏、气敏与湿敏的材料，它们是硅、锗、铝、镓、砷等的复合氧化物。近代石油化学工业中已有80%以上的化学过程采用催化技术，可以认为，没有催化剂就没有现代化学工业。除含铁、铂、钨、钼、铬等元素的催化剂外，稀土、钛、银、铜等元素的催化性能也引起了广泛的注意。

1987年在高临界温度（100 K左右）超导材料方面取得了突破性的进展，它预示无损耗输电、超高速电子计算机、磁悬浮列车等技术付诸于实施的可能性。这是一类Ba-La-Cu、Sr-La-Cu等复合氧化物，它们的合成工艺、结构测定、稳定性研究等等都与化学息息相关。是否能获得在室温呈超导性能的材料，从理论和实践方面都有待探索。

关于 $\text{C}_{60}$ 是近几年研究热点之一，20个六元环和12个五元环拼成一个酷似足球的圆球（见封面），60个C原子位于60个顶点，C原子间的化学键和烯烃双键相似，取名为“球烯”。球烯内腔直径约为0.4 nm，Na、K、Rb、Cs等碱金属离子可进入笼中形成“包合物”，并显超导性。60个C原子都位于球面上，它们都可打开双键发生加成反应，现已合成了 $\text{C}_{60}\text{F}_{42}$ 、 $\text{C}_{60}\text{F}_{60}$ 等。此外， $\text{C}_{50}$ 、 $\text{C}_{70}$ 、 $\text{C}_{80}$ 、 $\text{C}_{84}$ 等也都被相继发现。球烯的发现，单质碳增添了新成员，球烯化学的进展，正在引起广大化学家的关注。

无机化学与固体物理的结合逐渐形成了无机材料化学这个新领域。高温、高压、强磁、低温及等离子体等各种实验技术层出不穷。各种新材料的结构及其内部成键的方式等方面的研究正在促进化学理论的发展。

#### (2) 生物无机化学

生物无机化学是在无机化学、有机化学与生物化学的交叉点上发展起来的边缘科学。这是一门年轻而又活跃的新学科，它研究各种微量元素在生物体内的行为和作用，也研究生物活

性化合物的结构、物化性质与生物活性的相互关系。目前已知有25种微量元素在生物体内对于氧运输、酶催化、神经信息传递等过程起重要作用，不同的微量金属在生物体内各司其职，体液内这些微量元素含量太多或太少都会引起生理变化及疾病。无机药物也是生物无机化学研究的一个重要方面，近年发现的具有抗癌活性的无机化合物逐渐多于有机化合物，如顺式二氯二氨合铂  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  以及顺式二氯戊烯胺合铂  $[\text{Pt}(\text{C}_5\text{H}_9\text{NH}_2)_2\text{Cl}_2]$  等对多种癌症都有较好的疗效。此外，还发现多种含 Sn、Rh、Pd、Co、Ni 等过渡金属的配合物也都具有抗癌活性。无机生物化学是从本世纪60年代开始发展起来的，目前已有它的专著及期刊。国际国内每年都举行相关的学术会议。

### (3) 有机金属化学

在  $-\text{C}-\text{C}-$  链中含有  $-\text{C}-\text{M}-$  键 (M 代表金属) 的一类化合物叫有机金属化合物，这是有机化学家和无机化学家都感兴趣的研究范畴。本世纪初 Grignard 发现的  $\text{CH}_3\text{MgI}$  一类的有机镁卤化合物，至今还是有机合成的重要试剂；另一类有意义的金属有机化合物是1951年发现的二茂铁  $[(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}]$ ，它是一种“夹心”式化合物，即 Fe 位于2个  $\text{C}_5\text{H}_5$  基的平面层之间。此后30多年内陆续合成的有机金属化合物的总数已超过100万种，它们分别在催化剂、半导体、药物、能源等方面有重要用途。在研制这些新化合物的过程中创建了无氧、无水、高真空及原子蒸气等新的合成技术。有机金属化合物多姿多态的结构也大大促进了化学键理论和结构化学的发展。

## 2. 有机化学

有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学分支，也有人认为有机化学就是“碳的化学”。碳元素位于周期表第二周期第 IV A 族，它的原子核外的4个电子可以采取多种方式和其他原子联结。碳原子的正四面体结构是有机化合物结构的重要基础。国际上著名的有机化学杂志就以 Tetrahedron (四面体) 命名。该杂志还颁发“四面体奖”，表彰在有机化学方面做出杰出贡献的科学家。有机化合物都含有 C 和 H，有些还含有 O、Cl、N、S、P 等非金属元素或 Fe、Zn、Cu 等金属元素。现在已知的有机化合物共有1000余万种，而周期表内一百多种元素形成的无机化合物却只有几十万种。在化学文摘 (Chemical Abstracts) 的化学式索引栏目内，有机物所占篇幅要比无机物的大得多。有机化学是化学研究中最庞大的领域，它与医药、农药、染料、日用化工等方面的关系特别密切。自然界的动物、植物、微生物体内含有多种有机物，研究这类化合物的结构性能，并进行人工合成，这就是天然有机化学。维生素  $\text{B}_{12}$  的分子式是  $\text{C}_{63}\text{H}_{88}\text{CoN}_{14}\text{O}_{14}\text{P}$ ，它的人工合成开创了天然产物合成的新局面。1965年我国用人工合成法得到了牛胰胰岛素，其结晶形状、生物活力与天然牛胰胰岛素相近。其他，如抗癌药物、高效低毒农药、香料、有机导体的合成，也都是有机化学家们关注的课题。随着有机合成的发展，有机反应机理、有机结构理论的研究也很活跃。

## 3. 高分子化学

一般化合物的分子量是几十、几百，而高分子化合物的分子量是几万、几十万。由成千上万个小分子单体聚合成链并蜷曲交织在一起，就组成橡胶、纤维或塑料等高分子材料。这些高分子材料具有弹性好、强度高、耐腐蚀以及容易加工成型等特殊性能，它们已广泛用于工农业生产及日常生活方面。据70年代统计，全世界每年约生产500万吨塑料，几乎等于木材、水泥等结构材料产量的总和；合成纤维年产1500万吨，约等于天然纤维的产量；合成橡胶年产600万吨，已是天然橡胶年产的2倍。目前高分子材料每年的世界总产量已超过1亿吨，预计到

公元2000年，其总产量会大大超过各种金属总产量之和。若按使用材料的种类来划分时代，人类已经历了石器时代、铜器时代、铁器时代，现在可谓已步入高分子时代。聚乙烯和聚氯乙烯是高分子材料中2个最大的品种，虽然生产工艺比较成熟，但其中也还有许多很有价值的研究课题。近年高效催化聚乙烯合成已具工业规模，每生产100 kg 聚乙烯只需用0.5 g 这种催化剂（而普通催化剂则需200 g）。若能使聚乙烯分子排列更为整齐，其强度可望超过钢材。定向聚合、络合聚合、模板聚合等新聚合方法的出现，不断制造出各种特殊性能的高分子材料，如半导体高分子材料、光敏高分子材料、液晶高分子、吸水性纤维、耐热性橡胶、耐高温高强度的塑料等。生物高分子材料也正在迅速发展，假牙、人造肾、人造血管等都已用于临床。高分子药物的特点是可以停留在人体特定部位，控制排放而延长药性。高分子单体都是一些不很复杂的小分子有机化合物，所以早期它归属于有机化学范畴，由于内容的不断丰富和发展，现已形成独立的分支学科。

#### 4. 分析化学

化学是一门定量的科学。不论是有机化合物还是无机化合物的研究都需要定量地分析化合物的组成和结构。分析化学包括成分分析和结构分析两个方面。结构分析更多地涉及物理内容，故往往被划归为物理化学的研究范畴。分析有机物与分析无机物的要求和方方法不甚相同。一般而言，化学容量分析、原子发射光谱、原子吸收光谱、可见分光光度以及电化学分析等分析方法都比较适用于无机物的分析。而色谱、红外光谱、核磁共振等方法则比较适用于有机物的分析，以化学反应为基础的分析方法称为化学分析法，该法已有100多年历史，是分析化学的基础，例如各种容量滴定方法均属典型的化学分析法。利用特定仪器并以物质的物理化学性质为基础的分析方法称为仪器分析法。这种方法是从本世纪中叶逐渐发展起来的，如原子光谱、极谱、色谱、质谱等现已成为常规分析手段。仪器分析法具有快速、灵敏等特点，但在进行仪器分析之前一般都要用化学方法对样品进行预处理，并往往要用化学法的测定结果作为相对标准。化学分析法与仪器分析法相辅相成。现代分析化学正向快速、准确、微量、微区、表面、自动化等方向发展。

分析化学应用面甚广，在工厂里不仅原料和成品都要分析监测，生产过程也要监控；对进出口商品要检验，对运动员要做兴奋剂检测等。

#### 5. 物理化学

物理化学是化学学科的基础理论部分。物理化学的主要内容大致包括化学热力学、化学动力学和结构化学3个方面。化学热力学的基本原理是化学各分支学科的普遍基础，它研究化学反应发生的方向和程度，热化学、电化学、溶液化学、胶体化学都是化学热力学的组成部分。化学动力学研究化学反应的速率和机理。分子束和激光技术的应用，已使化学动力学的研究由宏观转入微观阶段。闪光光解技术的时间分辨率是 $10^{-9}$ 至 $10^{-12}$ 秒，故利用这一技术就可以直接观测到化学反应最基本的动态历程。催化剂及催化动力学的研究也可归于化学动力学的范畴。现代化学工业中有80%的化学过程要用到催化技术，各种高效催化剂的研制以及催化机理的探讨仍是当今化学家们感兴趣的重要课题。结构化学研究原子、分子水平的微观结构以及这种结构和物质宏观性质的相互关系。近代电子技术、计算机、微波技术等的发展为测定晶体结构、分子结构及物质表面结构提供了有力的手段，如X射线衍射光谱、中子衍射能谱、电子衍射能谱、分子光谱、光电子能谱、顺磁共振谱和核磁共振谱等都是测定物质结构的重要方法。在50年代要花费2—3年时间方能测定的一个晶体结构，现在只需几天就能完成。被测定的

分子量大于 $10^4$ 的蛋白质的复杂结构已有200多种。与生物化学有关的结构化学越来越受重视。由于超高真空技术的发展而产生的光电子能谱，使我们有可能研究在物体表面几层原子范围内的结构与组成情况。表面科学的研究被公认为当今科学技术发展的生长点之一，它与冶金、石油化工、新材料、新器件的研究都有密切关系。结构化学另一重要领域称为量子化学。量子化学以量子力学原理为基础，通过求解“波动方程”来探讨各类化学键的本质及原子与分子中电子运动与核运动的状态，从而对许多基本的化学问题提供理论上的阐明。结构化学的研究成果对化学其他各分支学科的影响日益加深，并推动着整个化学学科的发展。分子设计学正在孕育之中。

在深入研究各类物质的性质及其变化规律的过程中，化学逐渐发展成为若干化学分支学科，但在探索具体课题时这些分支学科又相互联系相互渗透。例如物理化学的研究常以某些无机或有机化合物的合成作为起点，而在进行这些工作时又必定要借助于分析化学的准确测定结果，以指示合成工作中原料、中间体与产物的组成和结构，这一切自然也不能离开化学热力学、化学动力学与结构化学的理论指导。化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉结合而形成各种边缘学科，如生物化学、地质化学、放射化学、星际化学以及激光化学等。

我们看到随着化学各分支学科与边缘学科的建立，化学研究的领域愈来愈专门，分工愈来愈细，而当前化学发展的总趋势可以概括为：从宏观到微观，从静态到动态，从定性到定量，从体相到表相，从描述到理论，许许多多有意义而实用的课题等待着化学工作者去探索。

### 1.3 化学实验的重要性

化学是一门以实验为基础的科学。化学实验是人们认识物质化学性质，揭示化学变化规律和检验化学理论的基本手段。化学家在实验室模拟各种条件，细致地对实验现象进行观察比较，并从中得出有用的结论。新元素和新化合物都是在化学实验室里发现的，而化学理论则都建立在大量实验材料的基础上。例如，第ⅢA族的钪(Sc)、钇(Y)和原子序数从57至71的镧系元素，这17种元素性质非常相似，总称为稀土元素。它们在自然界共生，稀土元素的分离是无机化学中的大难题。自1794年Gadolin发现钇到1947年人们从铀矿中找到钷(Pm)，其间共经历153年。从事这项工作的化学家有记载可查的就有几百位。他们所进行的分离、分析与鉴定等项实验工作多得难以计数。我国稀土元素储量居世界第一位，矿石品种繁多，目前国内就有几十个单位几千名化学工作者正在有效地进行分离提纯和开发稀土元素新用途的实验。

顺铂型配合物是目前医学临床应用较多的一类抗癌药物，这是1964年Rosenberg在研究铂电极周围细胞生长实验时发现的。他进而测定了这类化合物与核酸的结合形式，近20年来又发现了一系列具有抗癌活性的金属配合物，在征服癌症的艰难道路上留下无数可贵的化学实验数据。

李远哲、D. R. Herschbach和J. C. Polanyi由于开创化学反应动力学新领域而共获1986年诺贝尔化学奖。Polanyi对化学反应动力学的远见卓识是以红外化学发光实验为基础的。Herschbach和李远哲由于创制了分子束碰撞仪才能准确精密地测量和分析化学反应的详细过程。Herschbach的设想始于60年代初，但他自己描写初期实验是“可爱的拙劣”，1967年和李远哲合作创制了精密灵敏质谱仪，工作才有了突破。被Herschbach称之为“实验奇才”的李远哲教授，现就职于加利福尼亚大学伯克利分校化学系，20多年来他创制多种离子束、分子束

实验仪，研究了不少较大分子的化学反应，探索了燃烧机理、大气化学等化学领域里的难题，以其精湛的实验结果而被誉为“分子束化学的实现者”。

各种化工生产流程总是先在实验室进行小规模试验，然后再扩大为工业规模，而生产过程中出现的新问题和产品质量的进一步提高，往往又需要回到实验室进行研究。

总之，不论化学科学研究还是化学工业生产都离不开实验。化学实验课是实施全面化学教育最有效的教学形式。学习化学知识时，就应重视化学实验，掌握实验基本技能，培养从事化学实验的素养。

强调实验的重要，并不意味着忽视理论的指导作用。理论能指导实践，理论能指导学习。Mendeleev 系统总结了当时已知的63种元素及其化合物的性质而发现周期律，周期律又有力地指导人们去发现新元素，周期表至今仍是人们学习化学知识、掌握化学知识的重要工具。但周期律的发现和发现都离不开内容极其丰富的化学实验。

#### 1.4 回顾史实·瞻望前沿

化学可以给人以知识，化学史可以给人以智慧。在学习普通化学的过程中，同时学习一点化学史颇为有益。化学概念与化学理论的形成和发展都有它的实验依据和历史背景。在客观真理的发展长河中，某一个阶段内人类的认识总有其相对性和局限性。因此已建立的化学理论又需在科学与生产实践中不断地得到修正和完善。学习这些历史，有助于我们对化学理论的认识更深刻而又不僵化。对于前人的研究成果，我们既要很好继承，又不要迷信。在学习化学史的过程中，将会了解到那些做出杰出贡献的前辈们为了化学科学的发展，曾经付出多么艰辛的劳动。他们的成功经验与失败教训均值得我们引为鉴戒，尤其是他们那种不怕困难和百折不挠的毅力、治学严谨和实事求是的科学态度，今日对化学工作者来说仍是值得学习的榜样。本教材试图结合化学发展史介绍某些基本概念，供初学者借鉴。

在90年代接受教育的青年，将是21世纪的主人，他们当然不会满足于历史的回顾，更追求前沿的瞻望。近半个世纪以来，化学以惊人的速度迅速发展。50年代初登录的已知化合物约为200万种，到1990年初已达1000万种，1991年净增200万种。人们正在从中筛选有用的新物种。人们对这些新化合物的合成、性质、结构及其相关化学反应开展了多方面的研究，发表的论文信息可以说是令人眼花缭乱的。1990年美国化学会主编的化学文摘（Chemical Abstracts，简称CA）达 $1 \times 10^6$ 条。要及时从中取得对工作有用的参考资料，只好依靠计算机帮助检索了。

专家们展望化学发展的动向主要有以下3个方面：（1）开发最佳的化学过程；（2）以社会需要为导向，寻找和设计最佳的化合物和材料；（3）发展分析测试新方法，使我们的“耳目”更加灵敏可靠。例如扫描隧道显微镜（简称STM）的问世，使人类已能观察到原子在物质表面的排列状态和表面电子行为有关的物理化学性质，STM的分辨率已达原子级（即在 $1 \times 10^{-8}$  cm级）。

有的专家认为：在解决人类最关心的环境、能源、材料、保健医药、增产粮食、资源利用等问题中，化学科学处于中心地位，可以说**化学是一门中心科学**。也有的专家认为：物理学研究物质运动的基本规律，而化学则研究物质的组成、性质和制备，在近代科学发展史上两者相辅相成，有着约定成俗的分工和合作，可以说**化学和物理合在一起在自然科学中形成了**

一个轴心。近代生物学已把生命当作化学过程来认识,化学家和生物学家正在携手合作从分子水平研究生命科学。物理和化学的全部原理和技术都将用于生物体系,在与生物学结合的过程中,化学和物理本身也将取得新的发展。化学对材料科学的奠立和发展曾起过十分显著的积极作用,按照材料功能的需求进行分子设计和剪裁,也是化学家们可以大有作为的领域。总之,未来的化学工作者不仅要懂得化学,也要学习物理学、生物学、材料学等。希望我国明天的青年化学工作者敢于立志为使我国的化学事业跻身于世界先进行列而终身奋斗,并从今天的刻苦勤奋学习、勇于探索创新开始,在科学征途上迈出自己坚实的脚步。

### 课外读物

- [1] 唐有祺“化学之继往开来”,大学化学 1990 (5) 1
- [2] 胡亚东“化学的进步——庆祝中国化学会成立六十周年”,大学化学 1992 (6) 1
- [3] 戴安邦“全面的化学教育和实验室教学”,大学化学 1989 (1) 1
- [4] 赵匡华《化学通史》,高等教育出版社,1990
- [5] [美] G. C. Pimentel J. A. Coonrod《化学中的机会——今天和明天》,北京大学出版社,1990

## 第 2 章 气 体

- 2.1 理想气体定律  
(Ideal Gas Law)
- 2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说  
(Gas Law of Combining Volume and Avogadro's Hypothesis)
- 2.3 气体分压定律  
(Law of Partial Pressure)
- 2.4 气体扩散定律  
(Law of Gas Diffusion)
- 2.5 气体分子运动论  
(The Kinetic Theory of Gases)
- 2.6 实际气体和 van der Waals 方程  
(Real Gases and van der Waals Equation)
- 2.7 气体摩尔体积的测定  
(Determination of Molal Volume of Gases)
- 2.8 分子的速率分布和能量分布  
(Distribution of Molecular Speed and Energy)

气体(gases)、液体(liquids)和固体(solids)是物质存在的 3 种状态。其中气体的性质比较简单,对它的研究最早,也最透彻。对固体的研究次之,现已形成了固体物理及固体化学等分支。液体的性质比较复杂,人们对它的认识尚肤浅。

在化学的发展过程中,气体的研究占有相当重要的地位。例如,气态物质分子量的测定对确定和统一原子量极其重要,而准确的原子量是发现元素周期律的关键。又如,氢光谱研究是建立现代原子结构理论的重要实验根据之一。当今的科研、生产实际工作中也经常遇到各式各样有关气体的问题,如化肥生产需用高压气体氮和氢。使用 X 光机或电子显微镜都需高真空系统(如  $10^{-3}$  kPa),这时所涉及的是稀薄气体或低压气体。动物靠吸进氧气呼出二氧化碳气维持生命,生命的存在不能离开氧气。化学工作者必须掌握气体的基本知识。此外,研究简单的气态物质所得的概念对认识固体和液体也是很重要的。本章将复习中学物理和化学有关气体的内容,并讨论与化学有关的一些气体问题。

### 2.1 理想气体定律

温度(temperature)、压力<sup>①</sup>(pressure)和体积(volume)是描述一定量气体状态的 3 个参

---

<sup>①</sup> 在普通物理学中压力与压强有明显的区别,压强是指单位面积上受到的压力,但在一般化学书刊中“压力”一词即为中学物理“压强”的概念。国家标准计量局公布的《国际单位制及使用办法》明确指出压力和压强为同义词。本书统一使用“压力”一词,希读者勿混淆。

量,它们之间的联系可用方程式

$$pV = nRT \quad (2.1)$$

表示。式中  $n$  为气态物质的量(其单位为摩尔)<sup>①</sup>,  $R$  为摩尔气体常数(也叫普适气体恒量)。这个方程式普遍适用于一切气体,但限于稀薄的气体,即温度不太低,压力不太高的“理想”气体,所以称之为理想气体定律,或理想气体的状态方程。理想气体定律也叫 Clapeyron 方程。在这个简单的方程中除  $R$  之外其他 4 个物理量都是变量。这个方程以形式简单、变量多、适用范围广而著称,当今的中学生就已熟悉它。但在人类认识自然规律的长河中,这是经历了两个多世纪许多科学家的认真观察归纳总结才取得的成果。这个涉及 4 个变量的方程式是汇总了若干只涉及 2 个变量的实验定律而构成的。

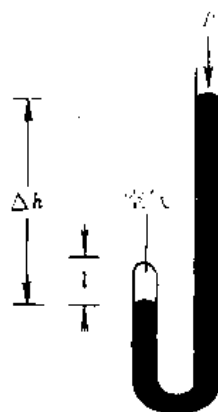


图 2.1 用 J 型管测定恒温下的  $p$ - $V$  关系

早在 17 世纪中叶,英国科学家 Robert Boyle 曾用类似于图 2.1 的 J 型玻管进行实验。他利用水银压缩被密封在管内的空气,水银加入量不同,空气所受压力也不同,观测空气体积随水银柱高度不同而发生的变化。他发现当温度不变时,一定质量空气的体积与气体所受压力成反比。若管径均匀,则空气的体积与空气柱长度  $l$  成正比,空气所受压力则为大气压与水银柱压差  $\Delta h$  之和。表 2.1 列举 Boyle 的一些原始实验数据,读者可进行验算。

表 2.1 Boyle 的实验数据

(一定量空气在室温,大气压为 29.1 in Hg\*)

$l$ (刻度读数)	40	38	36	34	32	30
$\Delta h$ /(in Hg)	6.2	7.9	10.2	12.5	15.1	18.0

\* 1 英寸(in)=25.4 毫米(mm)

用各种气体进行试验,都得到相同的结果,由此总结为 Boyle 气体定律。该定律也可叙述为:温度恒定时,一定量气体的压力和它的体积的乘积为恒量。其数学表达式为

$$pV = \text{恒量} \quad (T, n \text{ 恒定}) \quad (2.2)$$

表 2.2 列出的是 Beattie 和 Bridgeman 当年研究氢气的体积和压力关系的实验数据。这是一个实验定律,应注意其准确程度和适用范围。

研究另外一对变量( $T$  和  $V$ )关系的是法国科学家 Charles 和 Gay-Lussac<sup>②</sup>。在 18 世纪末,他们研究在恒压条件下气体体积随温度升高而膨胀的规律。他们发现在压力不太大时,任何气体随温度的膨胀率全是一样的,而且全是摄氏温度的线性函数。若某一定量气体在沸水(100°C)中的体积为  $V_{100}$ ,而在冰水(0°C)中的体积为  $V_0$ ,实验证明,任意气体由 0°C 升温到 100°C,其体积增加约为 37%,即\*

① 中学物理相应公式为  $pV = \frac{M}{\mu}RT$ ,其中  $M$  为气体质量,  $\mu$  为摩尔质量,所以  $\frac{M}{\mu}$  即为气态物质的量  $n$ (mol)。

② Charles 和 Gay-Lussac 都是轻气球研究者,他们用热空气、氢气来充气球。1783 年 Charles 曾坐过第二个载人离开地面的气球。1804 年 Gay-Lussac 单独乘坐氢气球飞到 7 公里高空,他保持这个世界飞行高度记录达 50 年之久。



表 2.2 氢气的  $pV$  乘积

100°C			10°C		
$\frac{V}{\text{dm}^3}$	$\frac{p}{\text{atm}}$	$\frac{pV}{(\text{dm}^3 \cdot \text{atm})}$	$\frac{V}{\text{dm}^3}$	$\frac{p}{\text{atm}}$	$\frac{pV}{(\text{dm}^3 \cdot \text{atm})}$
2.000	15.28	30.56	2.000	11.10	22.20
1.000	30.52	30.52	1.000	22.63	22.63
0.667	45.75	30.52	0.667	32.79	21.87
0.500	60.99	30.50	0.500	43.34	21.67
0.400	76.26	30.50	0.333	63.88	21.27

\* 1 atm = 101.3 kPa

$$\frac{V_{100} - V_0}{V_0} = 0.366 = \frac{1}{2.73} = \frac{100}{273}$$

推广到更为一般的情况,若用温度  $t(^\circ\text{C})$  时气体体积  $V_t$  代替  $V_{100}$ ,则有

$$\frac{V_t - V_0}{V_0} = \frac{t}{273}$$

或

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

上式可以表述为:当压力不变时,一定量气体每升高  $1^\circ\text{C}$ ,它的体积膨胀了  $0^\circ\text{C}$  时体积的  $1/273$ 。这就是 Charles 和 Gay-Lussac 当时的研究结果。

将近 1 个世纪之后,物理学家 Clausius 和 Kelvin 在研究热机效率问题时建立了热力学第二定律,并提出了热力学温标(也叫绝对温标)的概念。其后, Charles-Gay Lussac 气体定律才表述为:压力恒定时,一定量气体的体积( $V$ )与它的热力学温度( $T$ )成正比;或恒压时,一定量气体的  $V$  对  $T$  的商值是恒量。其数学表达式为

$$\frac{V}{T} = \text{恒量} \quad (p, n \text{ 恒定}) \quad (2.3)$$

热力学温标单位是国际单位制 7 个基本单位之一,温度符号为  $T$ ,单位是 Kelvin,符号为  $\text{K}$ <sup>①</sup>。中文单位名称叫“开尔文”,代号为“开”,1 开等于水的三相点热力学温度的  $1/273.16$ (详见 3.4 节)。热力学温标的零度相当于摄氏  $-273.15^\circ\text{C}$ ,即

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15$$

那么 273.15 是怎样确定的呢?可根据实验数据用外延法求出。任选几种不同起始状态的理想气体(如图 2.2

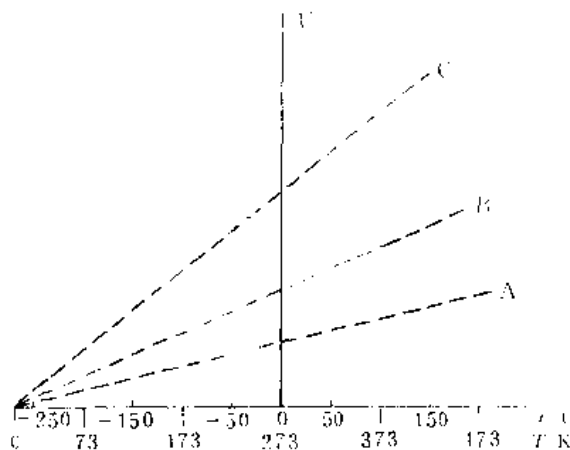


图 2.2 恒压下气体体积与温度的关系

① 以前曾用“K”代表绝对温度单位,1969 年国际计量委员会决定改用 K,左上角不再加“°”。

的 A、B、C)。在恒压下测定不同温度  $t$  的体积  $V$ ，以  $t$  对  $V$  作图得直线，外延到与横坐标相交处，交点的  $V=0$ ， $t=273.15^\circ\text{C}$ ，各种气体各种起始状态的  $V-t$  延长线都交于此。在这个温度，理想气体的体积似应等于零，这个温度也叫绝对零度，水的冰点  $0^\circ\text{C}$  称相对零度。

温度越低，气体体积越小，当温度降到  $-273.15^\circ\text{C}$  时，难道气体的体积真等于零吗？实际上这是不可能的，气体冷却到一定程度就凝聚为液体了，再冷就凝为固体。沸点最低的气体是氦(He)，它的沸点是 4.2 K，凝固点是 0.9 K。迄今在实验室用液氮致冷特殊技术可达最低温度 0.0001 K。所以绝对零度是一个理想的极限概念，但绝对温标却极其重要而实用，许多科学定律都用绝对温标表示温度。

到 19 世纪中，法国科学家 Clapeyron 综合 Boyle 定律和 Charles 定律，把描述气体状态的 3 个参量 ( $p, V, T$ ) 归并于一个方程式，即**一定量气体，体积和压力的乘积与热力学温度成正比**。设某一定量气体的原始状态是  $p_1, V_1$  和  $T_1$ ，其最终状态是  $p_2, V_2$  和  $T_2$ ，这个变化过程可分解为 2 个步骤：先发生等温变化，即由  $p_1 V_1 T_1$  变为  $p_2 V' T_1$ ；然后发生等压变化，即由  $p_2 V' T_1$  变为  $p_2 V_2 T_2$ 。

第一步温度  $T_1$  不变

$$p_1 V_1 = p_2 V'$$

第二步压力  $p_2$  不变

$$\frac{V'}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{或} \quad V' = V_2 \frac{T_1}{T_2}$$

将  $V'$  代入第一步，得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \text{恒量}$$

对 1 mol 气体，恒量等于  $R$ ；对  $n$  mol 气体，恒量等于  $nR$ ； $R$  称为摩尔气体常数。后经 Horstmann、Mendeleev 等的支持和提倡，到 19 世纪末，人们才普遍使用现行形式的理想气体状态方程式

$$pV = nRT$$

用理想气体状态方程进行计算时务必注意各参量的单位：其中温度  $T$  必须用热力学温标单位 K；气态物质的量  $n$  的单位是摩尔(mol)，体积  $V$  的单位常用立方分米或立方厘米( $\text{dm}^3$  或  $\text{cm}^3$ )；压力  $p$  按国际单位制应该用帕斯卡 Pa(Pascal)或千帕斯卡 kPa，以往也经常使用大气压(atm)为压力单位。在实验室常用水银压力计测量压力，所以也用水银柱高度(mmHg 或 cmHg)表示压力<sup>①</sup>。气体常数  $R$  值，则随  $p$  和  $V$  单位不同而异，如  $p$  用 kPa， $V$  用  $\text{dm}^3$ ，已知 1 mol 理想气体在标准状况下(273.15 K，101.33 kPa)体积为 22.414  $\text{dm}^3$ ，则

$$R = \frac{pV}{nT} = \frac{101.33 \text{ kPa} \times 22.414 \text{ dm}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} = 8.3149 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在 3 位有效数字计算中，我们常用  $R = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当阅读古今中外各类参考资料、书刊时，还可能见到其他单位的  $R$  值，可参照物理单位换算关系<sup>②</sup>进行必要的换算。常见的几种  $R$  值如下：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.0821 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 1.99 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

完全理想的气体虽然不存在，但许多实际气体，特别是那些不易液化的气体，如 He、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等在常温常压下的性质颇近似于理想气体，此外据粗略估算，用这个方程也很方便。现举例说明该方程的应用。关于实际气体对理想状态的偏离和方程式的修正将在 2.6 节再介绍。

① 1 Pa = 1 N · m<sup>-2</sup>      1 bar = 1 × 10<sup>5</sup> Pa = 100 kPa  
1 atm = 760 mmHg = 1.01325 × 10<sup>5</sup> Pa ≈ 101 kPa ≈ 0.1 MPa  
② 1 kPa · dm<sup>3</sup> = 1 J = 0.239 cal  
1 cal = 4.184 J

**【例 2.1】** 淡蓝色氧气钢瓶体积一般为  $50 \text{ dm}^3$ , 在室温  $20^\circ\text{C}$ , 当它的压力为  $1.5 \text{ Mpa}$  时, 估算钢瓶中所剩氧气的质量。

**解** 在  $pV=nRT$  式中  $p$ 、 $V$ 、 $T$  都已知, 即可求算  $n$  (注意  $R$  值的选用)。

$$n = \frac{pV}{RT} = \frac{1500 \text{ kPa} \times 50 \text{ dm}^3}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273+20) \text{ K}} = 31 \text{ mol}$$

氧气摩尔质量为  $32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 故所剩氧气的质量为

$$31 \text{ mol} \times 32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 9.9 \times 10^2 \text{ g} = 0.99 \text{ kg}$$

**【例 2.2】** 在通常真空系统中, 由于气体压力很低, 非常接近理想状态, 但却难于直接测量, 往往需要把气体尽量压缩, 然后直接用气压计量出, 再换算为真空系统的压力。如某真空系统中氮试样在  $23^\circ\text{C}$  体积由  $100 \text{ cm}^3$  压缩到  $0.135 \text{ cm}^3$  后, 测得压力为  $25.2 \text{ mmHg}$ 。问该真空系统中氮的压力是多少?

**解** 分析题意可知压缩前后氮气的质量和温度都未变, 所以只是压力和体积的改变。用 Boyle 定律即可求算

$$p_1 V_1 = p_2 V_2 = \text{恒量} = nRT$$

真空系统氮的压力

$$p_1 = \frac{p_2 V_2}{V_1} = \frac{25.2 \text{ mmHg} \times 0.135 \text{ cm}^3}{100 \text{ cm}^3} = 0.0340 \text{ mmHg}$$

实验室用米尺测量水银柱高度表示压力, 按现行国际单位制应换算为  $\text{kPa}$

$$0.0340 \text{ mmHg} \times 0.133 \text{ kPa} \cdot \text{mmHg}^{-1} = 4.52 \times 10^{-3} \text{ kPa}$$

**【例 2.3】** 惰性气体氙能和氟形成多种氟化氙  $\text{XeF}_x$ 。实验测定在  $80^\circ\text{C}$ ,  $15.6 \text{ kPa}$  时, 某气态氟化氙试样的密度为  $0.899 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。试确定这种氟化氙的分子式。

**解** 求出摩尔质量, 即可确定分子式。

设氟化氙摩尔质量为  $M$ , 密度为  $\rho (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$ , 质量为  $m (\text{g})$ ,  $R$  应选用  $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

$$pV = nRT = \frac{m}{M} RT$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } M &= \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p} \\ &= \frac{0.899 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} (273+80) \text{ K}}{15.6 \text{ kPa}} \\ &= 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

已知原子量: Xe 131      F 19

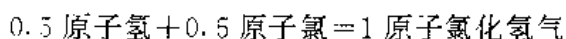
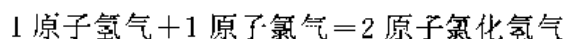
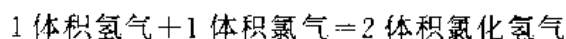
所以  $131 + 19x = 169$        $x = 2$

这种氟化氙的分子式为  $\text{XeF}_2$

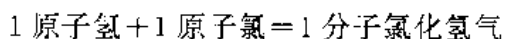
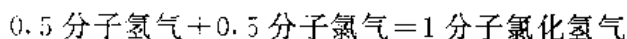
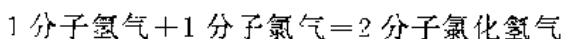
## 2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说

Gay-Lussac 不只是研究气体体积随温度变化的规律, 他还大量研究化学反应中各气体体积的相互关系, 从而发现了气体化合体积定律: 在恒温恒压下, 气体反应中各气体的体积互成

**简单整数比。**例如氢气和氯气化合生成氯化氢气时,三者体积比为1:1:2,而氢气和氧气化合生成水汽时,它们的体积比为2:1:2。现在我们对原子、分子、分子式、原子量等都已明确认识,对这个定律是很容易理解的。在19世纪初,Dalton原子论问世不久,他对定比定律、倍比定律的圆满解释,曾博得科学界一片赞誉,但他却不能解释气体化合体积定律。按原子论的观点,化学反应中各种元素的原子数是互成简单整数比的,若气体体积比也成简单整数比,那么就容易设想同体积气体中所含原子数目相同。按此可有以下的推论



即生成1个氯化氢需要半个原子氢气和半个原子氯气。这个说法和Dalton原子论是抵触的,他认为原子是化学反应中不可分割的最小微粒,“半个原子”是不可思议的。Gay-Lussac总结出来的气体化合体积定律揭示了原子论的美中不足。解决这个矛盾的是意大利科学家Avogadro,他在1811年明确提出“分子”的概念,并指出气体分子可由几个原子组成,如氢气、氯气可能都是双原子分子。他还认为“同温同压下,同体积气体所含分子数目相等”。这个说法当时并无直接的实验根据,只是一种假说。按Avogadro的观点,上述推论可修改为



Avogadro假说使气体化合体积定律得到圆满的解释,它在原子分子学说形成过程中有特殊的历史作用。到19世纪末这个假说由气体分子运动论给予理论证明(见第2.5节),所以现在叫作Avogadro定律。这个定律现代的表述是:在相同的温度与相同的压力下,相同体积的气体所含物质的量(mol)相同。其实这也是气体状态方程的一个例证。若有A、B两种气体,它们的气态方程分别是

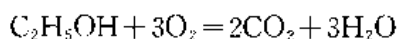
$$p_A V_A = n_A R T_A$$

$$p_B V_B = n_B R T_B$$

当 $p_A = p_B$ ,  $T_A = T_B$ ,  $V_A = V_B$ 时,  $n_A$ 必然等于 $n_B$ 。这个定律对于处理气体反应问题是很有用的,化学方程式表明了反应中各气态物质的量的关系,但实际测量的往往是体积关系,我们就借Avogadro定律把它们联系在一起。

**【例 2.4】** 在100 kPa、24.0°C, 100 g 乙醇完全燃烧,需消耗纯氧多少立方分米? 产生二氧化碳多少立方分米?

**解** 首先要写出配平的化学方程式



它表明1 mol  $C_2H_5OH$  燃烧需3 mol  $O_2$ ,所以100 g 乙醇燃烧时需 $O_2$ 量

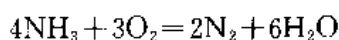
$$n_{O_2} = 3 \times \frac{100 \text{ g}}{46.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.52 \text{ mol}$$

代入气态方程,可求 $O_2$ 的体积

$$V_{O_2} = \frac{nRT}{p} = \frac{6.52 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 24) \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 161 \text{ dm}^3$$

按化学方程式可知消耗 3 mol O<sub>2</sub> 产生 2 mol CO<sub>2</sub>, 即消耗 3 体积 O<sub>2</sub>, 产生 2 体积 CO<sub>2</sub>, 所以 CO<sub>2</sub> 的体积是  $161 \text{ dm}^3 \times \frac{2}{3} = 107 \text{ dm}^3$

**【例 2.5】** 氨气和过量的氧气在 120°C, 101 kPa 下通过电火花可以发生以下反应



今有一份氨和氧混合气试样 60 cm<sup>3</sup>, 反应后体积增加了 5 cm<sup>3</sup>, 试求最初混合气中 NH<sub>3</sub> 的体积百分数。

**解** 由化学方程式可知, 每有 4 mol NH<sub>3</sub> 和 3 mol O<sub>2</sub> 起反应, 共有 2 mol N<sub>2</sub> 和 6 mol H<sub>2</sub>O 产生, 气体的  $n_{\text{总}}$  增加了 1 mol。在 120°C 这 4 种物质都是气态, 同温同压下, 等体积气体的  $n$  相同, 所以这可看作每有 4 体积的 NH<sub>3</sub> 起反应, 气体总体积便增加 1 体积。现知反应后增加了 5 cm<sup>3</sup>, 可判定原有 NH<sub>3</sub> 20 cm<sup>3</sup>, 即混合气中

$$V_{\text{NH}_3} \% = \frac{20}{60} \times 100\% = 33.3\%$$

这种简易的处理原则在实际工作中是常见的。

## 2.3 气体分压定律

前面两节所讨论的几个气体定律都是处理一种纯气体时用的。假若体系是混合气体, 那么就必须应用气体“分压”的概念。如空气就是 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar 等多种气体的混合物。当空气处于标准大气压(101 kPa)时, 其中各组分气体的分压力各是多少? 又如, 用排水集气法收集的氢气中自然含有水汽, 干燥之后, 氢气的体积或压力有没有变化? 这也要用分压概念来处理。

设在温度  $T$ (K) 时, 将  $n_A$  摩尔的 A 气体, 放在体积为  $V$  的容器中, 压力为  $p_A$ ; 而将  $n_B$  摩尔的 B 气体单独放在该容器中的压力则为  $p_B$ 。若将这两份理想气体共储于该容器中( $T, V$  不变), 只要 A 和 B 之间不起化学作用, 它们各自所显示的压力, 犹如它们单独存在时一样, 那么混合气体的总压力  $p_{\text{总}}$  等于  $p_A$  与  $p_B$  之和, 即

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (2.4)$$

在此场合,  $p_A$  就是 A 气体的分压力,  $p_B$  就是 B 气体的分压力。A、B 各自都遵守理想气体状态方程, 则

$$p_A = \frac{n_A RT}{V} \quad p_B = \frac{n_B RT}{V} \quad (2.5)$$

代入(2.4)式, 得

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B = \frac{(n_A + n_B) RT}{V} \quad (2.6)$$

(2.5)和(2.6)式相除, 得

$$\frac{p_A}{p_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A}{n_{\text{总}}} \quad \text{或} \quad p_A = p_{\text{总}} \times \frac{n_A}{n_{\text{总}}}$$

以及

$$\frac{p_B}{p_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad \text{或} \quad p_B = p_{\text{总}} \times \frac{n_B}{n_{\text{总}}} \quad (2.7)$$

(2.4)至(2.7)式都是在温度( $T$ )、体积( $V$ )恒定时适用。在恒温( $T$ )与恒压( $p_{\text{总}}$ )下, 如果  $n_A$  摩尔 A 气体所占的体积是  $V_A$ ,  $n_B$  摩尔 B 气体所占体积是  $V_B$ , 当这两份气体混和后, 总体积  $V_{\text{总}}$  则等于  $V_A$  与  $V_B$  之和, 即

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad (T, p \text{ 恒定}) \quad (2.8)$$

在此场合  $V_A$  和  $V_B$  则分别是 A 气体和 B 气体的分体积, 这也就是指在一定的  $T$  及  $p_{\text{总}}$  条件下, A 气体与 B 气体所分别单独占有的体积。某组分气体的分体积等于该气体在总压力条件下, 所单独占有的体积, 即

$$V_A = \frac{n_A RT}{p_{\text{总}}}$$

在相同的温度与压力下, 气态物质的量与它的体积成正比, 所以

$$\frac{n_A}{n_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{V_A}{V_A + V_B} = \frac{V_A}{V_{\text{总}}} \quad (2.9)$$

代入(2.7)式, 得  $p_A = p_{\text{总}} \times \frac{V_A}{V_{\text{总}}}$  或  $V_A = V_{\text{总}} \times \frac{p_A}{p_{\text{总}}}$

以及  $p_B = p_{\text{总}} \times \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$  或  $V_B = V_{\text{总}} \times \frac{p_B}{p_{\text{总}}}$  (2.10)

综上所述, 气体分压定律可表述为: 在温度与体积恒定时, 混合气体的总压力等于组分气体分压力之和(2.4式), 某组分气体分压力等于该气体单独占有总体积( $V_{\text{总}}$ )时, 所表现的压力(2.5式)。这个定律是 1807 年 Dalton 首先提出的, 所以也叫 Dalton 分压定律, 它是处理混合气体的基本定律。若组分气体都符合理想状态, 则组分气体的分压力可按(2.5)(2.7)及(2.10)等式具体计算。在使用这些方程式时务须注意实验条件。现举例说明之。

**【例 2.6】** 在 25°C 与 101 kPa 压力下, 已知丁烷气中含 1.00%(质量)的硫化氢, 求  $H_2S$  和  $C_4H_{10}$  的分压力和分体积。

**解** 设现有 1 kg 丁烷气, 则其中

$$n_{H_2S} = \frac{1000 \text{ g} \times 1.00\%}{34.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.293 \text{ mol}$$

$$n_{C_4H_{10}} = \frac{1000 \text{ g} - 1000 \text{ g} \times 1.00\%}{58.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17.0 \text{ mol}$$

代入(2.7)式, 得

$$p_{H_2S} = p_{\text{总}} \times \frac{n_{H_2S}}{n_{\text{总}}} = 101 \text{ kPa} \times \frac{0.293 \text{ mol}}{0.293 \text{ mol} + 17.0 \text{ mol}} = 1.71 \text{ kPa}$$

$$p_{C_4H_{10}} = 101 \text{ kPa} \times \frac{17.0 \text{ mol}}{17.0 \text{ mol} + 0.293 \text{ mol}} = 99.3 \text{ kPa}$$

分体积有不同的求法, 可以先由  $p_{\text{总}}$  和  $n_{\text{总}}$  求出总体积, 再按(2.10)式求分体积。混合气体总体积

$$\begin{aligned} V_{\text{总}} &= \frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}} \\ &= \frac{(0.293 + 17.0) \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = 424 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

代入(2.10)式, 得

$$V_{H_2S} = V_{\text{总}} \times \frac{p_{H_2S}}{p_{\text{总}}} = 424 \text{ dm}^3 \times \frac{1.71 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} = 7.18 \text{ dm}^3$$

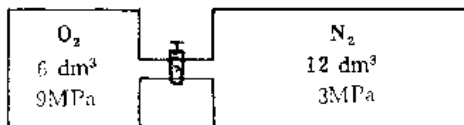
$$V_{C_4H_{10}} = 424 \text{ dm}^3 \times \frac{99.3 \text{ kPa}}{101 \text{ kPa}} = 417 \text{ dm}^3$$

也可以直接求出 25°C 和 101 kPa 条件下的分体积, 即用  $p_{\text{总}} V_A = n_A RT$  (注意, 在此用  $p_{\text{总}}$ , 而不用  $p_A$ )。

$$V_{H_2S} = \frac{n_{H_2S} RT}{p_{\text{总}}} = \frac{0.293 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = 7.18 \text{ dm}^3$$

$$V_{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{17.1 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = 417 \text{ dm}^3$$

**【例 2.7】** 现有有一个  $6 \text{ dm}^3$ 、 $9 \text{ MPa}$  的氧气贮罐和另一个  $12 \text{ dm}^3$ 、 $3 \text{ MPa}$  的氮气贮罐。两个容器由活塞连接, 打开活塞待两种气体混合均匀后(设混和前后温度不变), 求此时氧气、氮气的分压力与分体积。



**解** 两份气体起始状态压力不同, 混合之后总体积改变为  $18 \text{ dm}^3$ , 但总压力并不是  $12 \text{ MPa}$  ( $9 \text{ MPa} + 3 \text{ MPa}$ ), 而是  $5 \text{ MPa}$ 。因为由 Boyle 定律可知, 当  $\text{O}_2$  的体积由  $6 \text{ dm}^3$  膨胀为  $18 \text{ dm}^3$  时, 压力则由  $9 \text{ MPa}$  降为  $3 \text{ MPa}$ ; 而  $\text{N}_2$  的体积由  $12 \text{ dm}^3$  膨胀为  $18 \text{ dm}^3$  时, 压力则由  $3 \text{ MPa}$  降为  $2 \text{ MPa}$ 。在这  $18 \text{ dm}^3$  的混合气体中  $p_{\text{O}_2} = 3 \text{ MPa}$ ,  $p_{\text{N}_2} = 2 \text{ MPa}$ , 所以混合后总压力等于  $5 \text{ MPa}$ 。

混合之后总体积是  $18 \text{ dm}^3$ , 分体积并不是  $6 \text{ dm}^3$  和  $12 \text{ dm}^3$  (为什么?), 应按 (2.10) 式计算。

$$\text{氧的分体积} \quad V_{\text{O}_2} = V_{\text{总}} \times \frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{总}}} = 18 \text{ dm}^3 \times \frac{3 \text{ MPa}}{5 \text{ MPa}} = 10.8 \text{ dm}^3$$

$$\text{氮的分体积} \quad V_{\text{N}_2} = V_{\text{总}} \times \frac{p_{\text{N}_2}}{p_{\text{总}}} = 18 \text{ dm}^3 \times \frac{2 \text{ MPa}}{5 \text{ MPa}} = 7.2 \text{ dm}^3$$

**【例 2.8】** 在  $100 \text{ kPa}$  和  $20^\circ\text{C}$  时, 从水面上收集  $28.4 \text{ cm}^3$  的氢气, 干燥后氢气的体积是多少? 已知在  $20^\circ\text{C}$  水的饱和蒸气压  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa}$ 。

**解** 按题意这  $28.4 \text{ cm}^3$  的湿氢气是  $\text{H}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在  $100 \text{ kPa}$  和  $20^\circ\text{C}$  条件下的总体积, 即  $V_{\text{总}} = 28.4 \text{ cm}^3$ , 又知水汽的分压  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa}$ , 那么氢气分压  $p_{\text{H}_2} = 100 - 2.33 = 97.7 \text{ kPa}$ , 干氢气的体积就是  $\text{H}_2$  在  $20^\circ\text{C}$ ,  $100 \text{ kPa}$  的分体积 ( $V_{\text{H}_2}$ ), 所以用 (2.10) 式即可求得干燥后氢气的体积

$$V_{\text{H}_2} = V_{\text{总}} \times \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{总}}} = 28.4 \text{ cm}^3 \times \frac{97.7 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 27.7 \text{ cm}^3$$

也可以用理想气体状态方程先求出  $n_{\text{总}}$  和  $n_{\text{H}_2}$ , 然后再算  $V_{\text{H}_2}$ , 读者可自行验算。注意正确选用  $p, n, R$  值。

在一个化学反应里, 往往有几种气体同时存在, 所以在处理与气体有关的溶解度、化学平衡、反应速率等问题时都经常要应用分压的概念。进行气体分析更是离不开分压、分体积等概念, 由于气体的体积便于直接测量, 所以常由体积分数求气体摩尔分数和气体的分压力。

当年 Ramsay 等人曾用如图 2.3 所示的仪器来验证 Dalton 分压定律, 仪器由内外两层套管制成, 内管是钯(Pd)制小管, 它的特性是能让氢分子自由通过而氩分子不能透过。将一定量 Ar 通入内管, 并用右侧相连的压力计测定它的压力。然后再通入一定量的  $\text{H}_2$ , 钯制内管中则含有  $\text{H}_2$  和 Ar 混和气体。同时向外管中通入氢气, 若外管  $\text{H}_2$  的压力大于内管  $\text{H}_2$  的分压力, 将有  $\text{H}_2$  渗入内管, 反之若内管  $\text{H}_2$  分压大于外管的  $\text{H}_2$  压力, 则  $\text{H}_2$  由内管渗入外管。当内外两管  $\text{H}_2$  的压力相等时, 右侧压力计稳定不变, 并由此测出  $\text{H}_2$  和 Ar 混和气的总压力, 而与此同时可

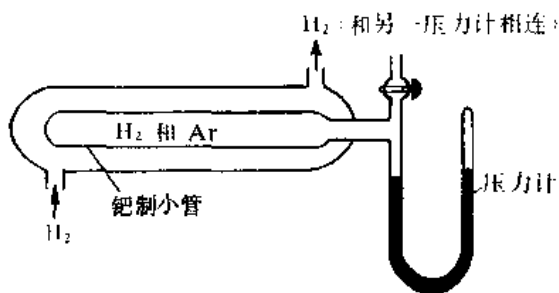


图 2.3 气体分压力的测定

由与外管相连的压力计测出  $H_2$  的分压。Ramsay 等人证明 Ar 的分压和  $H_2$  的分压之和恰等于混和气体的总压力。

## 2.4 气体扩散定律

气体分子间的距离较大,而分子间作用力则较小。气体分子不停地做无规则运动,尽量充满它所能达到的空间,所以气体既没有一定的形状又没有一定的体积。那么气体分子的运动速率有无规律?

取一支玻璃管,在其左端放浸有浓氨水的棉花团,右端放浸有浓盐酸的棉花团(图 2.4)。  $NH_3$  分子向右扩散,  $HCl$  分子向左扩散,它们相遇时生成  $NH_4Cl$  白色固体而出现白色雾环。

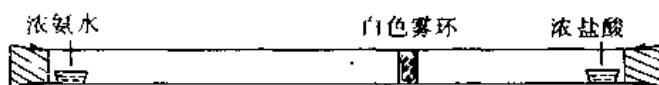


图 2.4  $NH_3$  和  $HCl$  的扩散

又观察到这个白色雾环出现在中间偏右部位,左右距离约为 3 : 2。这个实验现象告诉我们  $NH_3$  分子运动的速率比  $HCl$  分子的快,上述玻璃管中还有空气,  $NH_3$  分子和  $HCl$  分子运动时必然要和  $N_2$ 、 $O_2$  等分子不断碰撞,所以观察到的运动速率只是相对的比较。定量测定时可将气体 A 密封在某容器中,该容器一端与气压计相连,另一端有活塞经毛细管与真空室相接,借此可测定气体 A 由压力  $p_1$  降至  $p_2$  所需时间( $t_A$ )。在相同的条件下测定 B 气体由  $p_1$  降至  $p_2$  的时间  $t_B$ 。所需时间越短,表示气体扩散速率越快,  $t_A$  与  $t_B$  之比可以代表扩散速率  $v_B$  与  $v_A$  之比,即

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{v_B}{v_A}$$

1828 年, Graham 由实验发现:恒温恒压时,气体的扩散速率( $v$ )和它的密度( $\rho$ )的平方根成反比,而气体的密度又与摩尔量( $M$ )成正比,即

$$M = \rho \frac{RT}{p}$$

所以

$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{v_B}{v_A} = \sqrt{\frac{\rho_A}{\rho_B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (\text{恒温、恒压}) \quad (2.11)$$



将  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的分子量代入(2.11)式,得

$$\frac{v_{\text{NH}_3}}{v_{\text{HCl}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{HCl}}}{M_{\text{NH}_3}}} = \sqrt{\frac{36.5}{17}} \approx 1.5 = \frac{3}{2}$$

由实验测定已知分子量的化合物的  $v_A$ ,再测定未知物的  $v_B$ ,即可用(2.11)式,求未知物的摩尔质量  $M_B$ 。Ramsay 等人曾用此法测定了稀有气体 Rn 的原子量。

这个实验定律,现已可从分子运动论加以推导证明(见 23 页)。这个简单的定律曾解决过核化学中的复杂问题。核燃料铀在自然界有两种重要同位素  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ (还有很少量的  $^{234}\text{U}$ )。 $^{235}\text{U}$ 核受热中子轰击可以裂变而释放很大的能量,但它在自然界的同位素丰度只有 0.72%,而  $^{238}\text{U}$  的丰度虽高达 99.28%,却不能由热中子引起裂变反应。因此必须将  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  进行同位素分离,使  $^{235}\text{U}$  富集之后才能制作核燃料。同一种元素两种同位素的化学性质极其相似,一般化学方法难于将它们分离。本世纪 40 年代,富集  $^{235}\text{U}$  的成功方法就是利用了铀的挥发性化合物  $^{235}\text{UF}_6$  和  $^{238}\text{UF}_6$  扩散速率的差别。世界上第一个大规模铀分离工厂在美国田纳西州橡树岭,六氟化铀气体通过一种多孔隔板经几千次扩散分离而使  $^{235}\text{UF}_6$  富集。

**【例 2.9】** 比较  $^{235}\text{UF}_6$ ,  $^{238}\text{UF}_6$  与  $\text{H}_2$  三种气体在 100.0 kPa 及 100.0°C 时的密度和扩散速率。

解  $pV = \frac{m}{M}RT \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{pM}{RT}$

$^{235}\text{UF}_6$  的密度

$$\rho_{235} = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (235.0 + 6 \times 19.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 11.25 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$^{238}\text{UF}_6$  的密度

$$\rho_{238} = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (238.0 + 6 \times 19.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 11.35 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{H}_2$  的密度

$$\rho_{\text{H}_2} = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (2 \times 1.008) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 0.06497 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

六氟化铀是最重的气体之一,  $\text{H}_2$  是最轻的气体。  $\text{H}_2$ 、 $^{235}\text{UF}_6$  与  $^{238}\text{UF}_6$  三者密度之比为 1 : 173.2 : 174.7,扩散速率和它的密度平方根成反比,所以

$$v_{\text{H}_2} : v_{235} : v_{238} = 1 : \sqrt{\frac{1}{173.2}} : \sqrt{\frac{1}{174.7}} = 1 : 0.07599 : 0.07568$$

而  $^{235}\text{UF}_6$  和  $^{238}\text{UF}_6$  扩散速率之比为 1.004 : 1

$$\frac{v_{235}}{v_{238}} = \sqrt{\frac{174.7}{173.2}} = 1.004$$

两者差别很小,所以必须经过几千次的扩散,才能达到富集的要求。Graham 气体扩散定律(2.11 式)是实验定律,只表明了分子运动速率的比值。理论证明及速率的具体计算将在下一节再介绍。

## 2.5 气体分子运动论

理性认识依赖于感性认识,感性认识有待于发展到理性认识。科学家们在研究气体性质的

过程中,从大量实验数据中总结出一些实验定律,进而促使人们去寻求理论,以解释这些规律的本质和它们之间的内在联系。早在18世纪中叶, Bernoulli 就提出了基于分子运动而产生压力的概念,经过一个多世纪许多科学家的研究形成分子运动理论。到20世纪初又发展为统计力学。统计力学适用于任何微观粒子体系,其中涉及许多物理问题,将是后继课程的内容,本节仅对分子运动理论作简单介绍,以加深对气体定律的认识和理解。

### 1. 理想气体分子运动论的假说

(1) 气体物质由分子组成,气体分子连续不断地作无秩序运动,分子不仅彼此碰撞,也碰撞器壁。气体的压力就是由气体分子撞击器壁而产生的。气体分子均匀分布在整个容器之中。

(2) 气体分子的碰撞是完全弹性的,即碰撞前后总动量不变。

(3) 与整个容器的体积或分子之间距离相比,气体分子本身的体积是很小的,可忽略不计,并可把气体分子当作质点处理。气体分子间的距离很大而作用力很小,所以气体分子运动自由并且容易被压缩。

按照这些概念,可进行下述简化的数学推导:设有一个边长  $l$  的立方箱子(图 2.5),箱子的体积  $V=l^3$ 。若其中有一个质量为  $m$  的分子在箱子的左壁与右壁之间飞行。当它飞向左壁时,速率为  $c$ ,动量为  $mc$ ,撞击左壁后速率为  $c'$ ,动量则为  $-mc'$ 。若假定气体分子的碰撞是完全弹性的,则碰撞后速率不变,即  $c'=c$ ,因此,分子每碰撞一次的动量改变量为  $2mc$ ,这也就是分子作用力对箱壁的冲量。分子每飞行  $2l$  的路程就撞击左壁一次,它每秒钟在左右壁之间往返  $c/2l$  次,亦即每秒撞击左壁  $c/2l$  次,所以每秒对左壁的冲量为  $(c/2l) \cdot 2mc = mc^2/l$ ,这就等于这个分子对左壁的作用力。若箱子中有  $q$  个分子,其中有  $q_1$  个分子速率为  $c_1$ ,  $q_2$  个分子速率为  $c_2, \dots$ ,用  $\overline{c^2}$  表示速率平方的平均值<sup>①</sup>,即

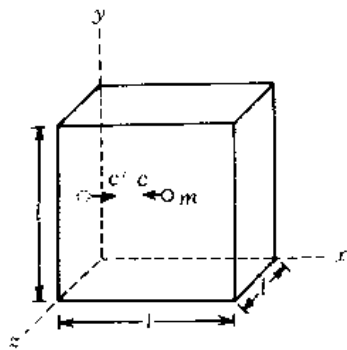


图 2.5 分子在立方箱中的运动

$$\overline{c^2} = \frac{q_1 c_1^2 + q_2 c_2^2 + \dots}{q}$$

$q$  个分子每秒对箱壁的总冲量为  $qm\overline{c^2}/l$ 。然而  $q$  个分子不可能全部局限在箱子的左右壁之间飞行,实际上它们的飞行方向是任意的,但我们可以将它们的飞行方向分解为左右、上下、前后 3 个互相垂直的方向,所以某一箱壁所受的分子作用力为  $\frac{1}{3} \cdot \frac{qm\overline{c^2}}{l}$ 。单位面积上分子给箱壁的作用力就等于气体的压力,而一个箱壁的面积  $l^2$ ,所以压力  $p$  可以表示为

$$p = \frac{1}{l^2} \cdot \frac{1}{3} \cdot \frac{qm\overline{c^2}}{l} = \frac{1}{3} \cdot \frac{qm\overline{c^2}}{V}$$

$$pV = \frac{1}{3}qm\overline{c^2} \quad (2.12)$$

这是气体分子运动论导出的一个基本方程式。式中左边的  $p$  和  $V$  是可由实验测定的宏观量,右边的  $m$  和  $q$  则是可计算的微观量,而速率平方的平均值  $\overline{c^2}$  则含有统计平均的意义。所以这个

<sup>①</sup> 速率的平均值与速率平方的平均值是不同的,见第 23 页。

方程式是从微观的角度阐明了宏观物理量压力的统计概念。常温常压下,空气中1个氧分子在1秒钟内与其他分子相撞约有几十亿次之多,每次碰撞都将改变运动的速率和方向,所以某一个分子在某一瞬间运动的速率和方向都带有随机的性质。因此讨论个别分子所产生的压力是没有意义的。但就大量分子的整体而言,它们的速率分布是有规律的,有统计的平均值,压力就是大量分子集体运动产生的总效应。在(2.12)式中,一定量气体的 $q$ 和 $m$ 是定值,一定温度下的 $\bar{c}^2$ 也是定值,所以体积 $V$ 确定后,压力 $p$ 就是定值。由(2.12)式也可以看出气体的压力由单位体积中分子的数量、气体分子的质量以及分子的运动速率等参量所决定。

按物理学动能的定义,气体分子的平均动能 $\bar{E}_k = \frac{1}{2} m \bar{c}^2$ ,统计物理学又导出了气体分子的平均动能与温度的关系,单原子分子的平均动能 $\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT$ 。其中 $k$ 叫作 Boltzman 常数,它等于摩尔气体常数 $R$ 除以 Avogadro 数 $N_A$ ,所以

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}{6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$k$ 的物理意义是分子气体常数。每1 mol 气体的分子平均动能等于 $N_A \bar{E}_k = \frac{3}{2} N_A kT = \frac{3}{2} RT$ 。将平均动能与温度关系式代入(2.12)式,设有1 mol 气体,则 $q = N_A$ ;若有气体的量为 $n$  (mol),则 $q = nN_A$ 。于是

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{3} n N_A m \bar{c}^2 = \frac{2}{3} \cdot n \cdot N_A \cdot \frac{1}{2} m \bar{c}^2 \\ &= \frac{2}{3} n N_A \bar{E}_k = \frac{2}{3} n N_A \cdot \frac{3}{2} kT = nRT \end{aligned} \quad (2.13)$$

这就是理想气体状态方程简化的理论推导。其中 $N_A \bar{E}_k$ 是摩尔分子平均动能。气体分子的平均动能越大,体系的温度越高。和压力一样,物体的温度也是大量分子集体运动产生的总效应,含有统计平均的意义。对单个分子而言,温度是没有意义的。

## 2. 气体定律的内在联系

根据气体分子运动论的基本概念和(2.13)式,就可以了解前面几节所介绍的实验气体定律的内在联系。例如

### (1) Boyle 定律

对一定量气体而言,分子数 $q$ 是定值,若温度不变,则平均动能 $\bar{E}_k = \frac{3}{2} kT = \frac{1}{2} m \bar{c}^2$ 是定值。那么在 $pV = \frac{1}{3} qm \bar{c}^2$ 式中,既然 $q$ 和 $m \bar{c}^2$ 都不变, $pV$ 乘积当然恒定。这就是 Boyle 定律。

### (2) Charles 定律

参考(2.13)式,当气体的量 $q$ 和压力 $p$ 恒定时,显然 $V$ 与 $T$ 成正比。

### (3) Avogadro 定律

若有 A、B 两种气体,按(2.12)式

$$p_A V_A = \frac{1}{3} q_A m_A \bar{c}_A^2$$

$$p_B V_B = \frac{1}{3} q_B m_B \bar{c}_B^2$$

当温度相同时,平均动能相同,即 $\frac{1}{2} m_A \bar{c}_A^2 = \frac{1}{2} m_B \bar{c}_B^2$ ,压力相同即 $p_A = p_B$ ,体积相同即 $V_A = V_B$ ,因此 $q_A$ 必定等于 $q_B$ 。这就是 Avogadro 定律。

#### (4) Graham 气体扩散定律

作为一个实验定律, Graham 只发现了分子运动速率与气体密度的比较关系, 而根据(2.13)式不仅可以推证各种气体分子速率的比值, 还可计算它们的具体速率。对于 1 mol 理想气体

$$\rho V = \frac{1}{3} N_A m \bar{c}^2 = RT$$
$$\sqrt{\bar{c}^2} = u = \sqrt{\frac{3 \rho V}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3 p V}{M}} = \sqrt{\frac{3 p}{\rho}} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} \quad (2.14)$$

式中  $u$  是速率平方的平均值的根值, 叫**根均方速率**<sup>①</sup>(root mean square velocity)。它和算术平均速率略有不同。利用(2.14)式可以直接计算分子速率, 如在 100°C 时  $\text{H}_2$ ,  $^{235}\text{UF}_6$  与  $^{238}\text{UF}_6$  的根均方速率分别是

$$u_{\text{H}_2} = \sqrt{\frac{3 R T}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.2 \text{ K}}{2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 2.149 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u_{^{235}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.2 \text{ K}}{(235.0 + 6 \times 19.00) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1.633 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$u_{^{238}\text{UF}_6} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373.2 \text{ K}}{(238.0 + 6 \times 19.00) \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 1.626 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

由(2.14)式也可直接导出 Graham 定律(2.11)式

$$\frac{u_A}{u_B} = \sqrt{\frac{3 R T / M_A}{3 R T / M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

#### (5) 气体分压定律

压力既然是由分子撞壁而产生, 那么 A、B 两种相互不起化学作用的气体混合在同一容器中时, A 气体分子给器壁的压力为  $p_A$ , 而 B 气体的压力为  $p_B$ , 器壁所受总压力当然是  $p_A$  与  $p_B$  之和。

分子运动理论很好地解释了实验气体定律的本质。但必须注意它所依据的基本假设是忽略了气体分子间的作用力和分子本身所占体积, 以及假设气体分子碰撞时是完全弹性的。这些去粗取精由表及里的科学抽象是完全必要和正确的。但是实际气体和理想模型之间总是有偏差的, 了解这些差异, 便能更正确地理解理想气体概念的实质, 也能更恰当地使用这些定律和方程式。

## 2.6 实际气体和 van der Waals 方程

以上所讨论的各气体定律, 可以说是既有实验根据, 又有理论解释, 但应用于实际气体时还是有偏差的。如实验测定 1 mol 乙炔气在 20°C、0.101 MPa 时体积为 24.1 dm<sup>3</sup>, 乘积  $pV =$

① 设有 4 个分子, 它们的速率分别是 10、20、30、40 m·s<sup>-1</sup>, 其中算术平均速率

$$\bar{c} = \frac{10 + 20 + 30 + 40}{4} = 25 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

而根均方速率

$$u = \sqrt{\bar{c}^2} = \sqrt{\frac{10^2 + 20^2 + 30^2 + 40^2}{4}} = 27 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

$24.1 \times 0.101 = 2.42 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^3$ ; 而在  $20^\circ\text{C}$ 、 $8.42 \text{ MPa}$  时其体积为  $0.114 \text{ dm}^3$ , 乘积  $pV = 8.42 \times 0.114 = 0.960 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^3$ 。这两个乘积彼此相差很多, 只能说这种气体不符合 Boyle 定律了, 或者说它不是理想气体<sup>①</sup>。凡遵守前述各气体定律的气体称为理想气体, 实际气体与理想气体相比都有一定的偏差。偏差的大小取决于气体本身的性质以及温度、压力条件, 一般地说: 凡沸点低的气体在较高温度与较低压力时这种偏差就小, 如  $\text{O}_2$  的沸点是  $-183^\circ\text{C}$ ,  $\text{H}_2$  的沸点是  $-253^\circ\text{C}$ , 它们在常温常压时, 摩尔体积值与理想值之间偏差仅在  $0.1\%$  左右; 而  $\text{SO}_2$  的沸点是  $-10^\circ\text{C}$ , 在常温常压时摩尔体积的偏差就大得多, 约为  $2.4\%$ 。我们常用压缩系数  $Z$  表示实际气体的实验值与理想值的偏差

$$Z = \frac{pV}{nRT}$$

其中  $p, V, T$  都是实测值。若气体完全理想, 则  $Z=1$ , 如图 2.6 中虚线所示; 若有偏差, 则  $Z>1$  或  $Z<1$ 。图 2.6 表示几种气体在不同温度、压力的压缩系数。

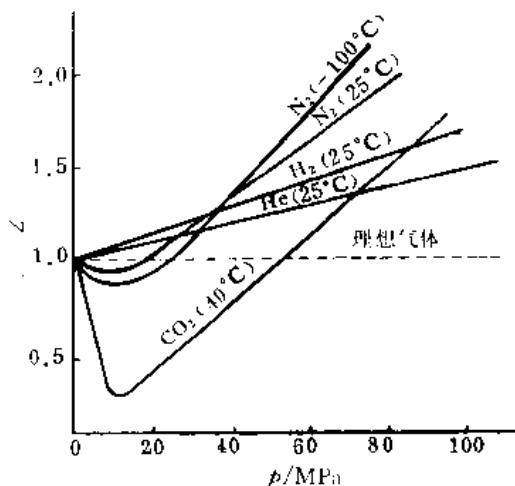


图 2.6 1 mol 气体的压缩系数

由图 2.6 可见, 当气压接近于零(即压力很低时), 各种气体的性质都接近于理想状态。随压力升高各种气体偏离理想状态情况不同,  $\text{CO}_2$  偏离最多,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  次之,  $\text{He}$  最少, 且  $\text{N}_2$  在  $-100^\circ\text{C}$  的偏离又大于它在  $25^\circ\text{C}$  的偏离。那么压缩系数为什么既可大于 1 又可小于 1 呢?

理想气体的两点基本假设是: (1) 分子间距离很大, 分子间的吸引力可略而不计。(2) 分子自身的体积很小, 与气体所占体积相比, 分子本身的体积可略而不计。实际上分子间不可能没有吸引力, 这种内聚力使气体分子对器壁碰撞产生的压力减小, 也就是实测的压力要比理想状态的压力小些, 因此  $Z = \frac{pV}{nRT} < 1$ ; 另一方面, 分子虽小但不可能不占有一定的空间体积, 那么实测体积总是大于理想状态, 因此  $Z$  值大于 1。实际上以上两个因素同时存在, 当分子的吸引力因素起主要作用时,  $Z$  小于 1; 而当气体的体积因素比较突出时,  $Z$  将大于 1; 也有两个因素恰好相抵消的情况, 此时  $Z=1$ (如  $\text{CO}_2$  在  $40^\circ\text{C}$  与  $52 \text{ MPa}$  时  $Z \approx 1$ )。参照以上一些观点, van der Waals 研究了许多实际气体之后, 提出一个修正的气态方程

<sup>①</sup> 试用后面介绍的 van der Waals 方程(2.15)式进行计算, 并比较之。

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.15)$$

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (n = 1 \text{ mol 时})$$

这是一个半经验性的方程式。式中  $a$  和  $b$  是 2 个常数, 叫作 van der Waals 常数, 常数  $a$  用于校正压力, 常数  $b$  用于修正体积。表 2.3 列出一些常见气体的 van der Waals 常数。

表 2.3 几种常见气体的 van der Waals 常数

气体	$a$ $\text{dm}^6 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b$ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	沸点 $^{\circ}\text{C}$	液态的摩尔体积 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	3.456	0.02370	-269	0.027
H <sub>2</sub>	24.76	0.02661	-253	0.029
O <sub>2</sub>	137.8	0.03183	-183	0.028
N <sub>2</sub>	140.8	0.03913	-196	0.035
CO <sub>2</sub>	363.9	0.04267	-78(升华)	0.040
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	444.7	0.05136	-104	—
Cl <sub>2</sub>	657.7	0.05622	-34	0.054

由表中数据可见, 常数  $b$  大致等于气体在液态时的摩尔体积。如 H<sub>2</sub> 的液态摩尔体积等于 0.029 dm<sup>3</sup>, 而它的  $b$  等于 0.02661 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>, 这表示气体分子体积虽小但不等于零而大致相当于  $b$ , 因此,  $n$  (mol) 气体可压缩的体积修正为  $V - nb$ 。参考表 2.3, 常数  $a$  值随沸点升高而增大, 液体的沸点高意味着分子间作用力大, 分子间的相互吸引力可以看作是气体的内聚力, 它使气体的实际压力减小, 所以要加一个修正项。如图 2.7 所示, 位于容器中间的分子, 四周所受吸引力是均匀的, 而靠近器壁分子所受引力是不均匀的, 由此产生分子的“内聚力”。这种内聚力既与容器中间的分子数目成正比, 又与近壁分子数目成正比。这两种分子数目都与气体的密度成正比, 而与气体体积成反比。因此对  $n$  (mol) 气体的内聚力可表示为  $\frac{an^2}{V^2}$ , 压力项

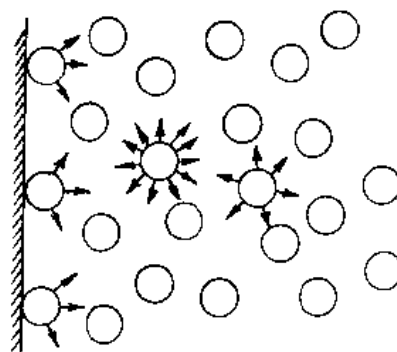


图 2.7 气体分子的内聚力

便修正为  $p + \frac{an^2}{V^2}$ 。实际气体按 van der Waals

方程计算的结果要比按理想气态方程的计算结果好得多。表 2.4 例举 CO<sub>2</sub>(g) 的一些数据, 以资比较。

van der Waals 方程是最早提出的实际气体的状态方程, 表 2.4 所列压力数据最高仅几个 MPa, 压力更高时, 误差也是相当大的。人们根据实际经验又总结归纳出上百个状态方程, 它们的准确性都优于 van der Waals 方程, 但它们的形式都比较复杂, 并且适用范围也较小, 这些经验方程虽无理论根据, 但在化学工业生产上确实非常有用, 是从事化工设计必不可少的依据。本章重点虽在于介绍理想气态方程, 但对实际气态方程略加说明也是必要的。

表 2.4 理想气体方程和 van der Waals 方程的比较

温度 K	1 mol CO <sub>2</sub> 的体积 cm <sup>3</sup>	实测压力 kPa	压力计算值/kPa			
			$p_{理}$	误差%	$p_{vdw}$	误差%
273	1320	1520	1722	13	1560	2.6
	880	2150	2583	20	2239	4.1
	660	2702	3444	27	2836	5.0
373	1320	2227	2340	5	2218	0.4
	880	3243	3515	8	3231	0.3
	660	4229	4690	11	4181	1.1

## 2.7 气体摩尔体积的测定

22.4 dm<sup>3</sup> 是大家很熟悉的数值,这是指“在标准状况下(0°C, 101 kPa) 1 mol 任何理想气体所占体积都是 22.4 dm<sup>3</sup>”。在 50 年代气体摩尔体积的精确值是 22.412 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>,到 70 年代则修正为 22.414 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>,到 1982 年最精确国际公认值为 22.41410 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>。气体常数  $R$  值由气体摩尔体积确定,而许多公式、定律中常用到  $R$ ,气体摩尔体积是一个非常重要的数据。但在标准状况下任何气体都不完全理想,压力越低虽越接近理想状态,但测量压力的误差也越大,那么这个精确值究竟是怎样测定的?

一般常用  $pV-p$  图的外延法。由于实际气体不完全理想,所以某一定量气体在恒温条件下,压力  $p$  不同时,  $pV$  乘积并不等于恒量(见表 2.2 及表 2.5),但在压力较低时,实验测定  $pV$  值与  $p$  呈直线关系。实际上人们测定 0°C 时,不同压力下的气体密度  $\rho$ ,由此计算气体摩尔体积( $\rho=M/V$ ,  $M$  为摩尔质量,  $V$  为气体摩尔体积),再计算  $pV$  乘积,并以它为纵坐标,  $p$  为横坐标作图可得直线。将直线外延到  $p \approx 0$  时,所得  $pV$  值,可看作是理想状态的数值。理想气体的  $pV$  值不随压力而变(见图 2.8 的水平线),即可求得标准状况时的  $V$ ,这就是气体摩尔体积的精确值  $V_m$ 。

这个数值的精确程度取决于测定气体密度的实验技术以及原子量及分子量的精确程度。表 2.5 列出 O<sub>2</sub> 在 0°C 时、不同压力下所测得的密度( $\rho$ )值。现在公认的氧原子量为 15.9994,由此计算 O<sub>2</sub> 的摩尔体积( $V$ ),再算  $pV$  值。将  $pV$  对  $p$  作图得直线(见图 2.8),直线外延到  $p \approx 0$  时,求得  $pV$  乘积。理想气体  $pV$  值不随压力变化,所以在标准状况时 O<sub>2</sub> 的摩尔体积等于 22.41410 dm<sup>3</sup> · mol<sup>-1</sup>。表 2.5 和图 2.8 中的数据是公认文献值,压力仍用 atm 为单位(1 atm=101.3 kPa)。

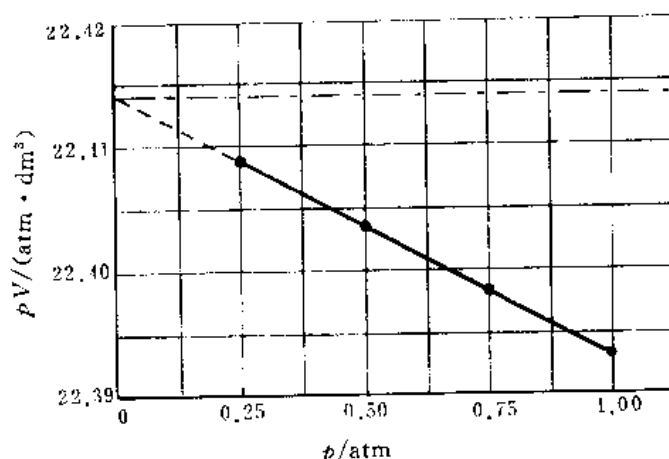


图 2.8 O<sub>2</sub> 在 0°C 的  $pV-p$  图

表 2.5 O<sub>2</sub> 在 0°C 的密度和  $pV$  值

$p/\text{atm}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	$V/\text{dm}^3$	$pV/(\text{atm} \cdot \text{dm}^3)$
1.0000	1.42897	22.3929	22.3929
0.7500	1.07149	29.8638	22.3929
0.5000	0.71415	41.8068	22.3929
0.2500	0.35699	89.6350	22.3929

也可以将  $\rho/p$  对  $p$  作图, 外延到  $p \rightarrow 0$  时求出理想状态的密度, 然后代入理想气态方程, 求未知物的分子量(见习题 2.24)。这种方法在本世纪初曾被广泛用于确定分子量及原子量。 $p \rightarrow 0$  的状态虽然是一种实际不存在的状态, 但把它看作理想状态确实是合理的。借助外延到一个极限状态来处理问题是一种通用的科学方法。

## 2.8 分子的速率分布和能量分布

由于气体分子在容器内不断地作高速的不规则运动以及分子与分子间频繁的相互碰撞, 所以每个分子的运动速率随时在改变。某一个分子在某一瞬间的速率是随机的, 但分子总体的速率分布却遵循一定的统计规律, 即在某特定速率范围内的分子数占总分子数中的份额是可以统计估算的。

19 世纪 60 年代物理学家 Maxwell 和 Boltzmann 用概率论及统计力学的方法从理论上推导了气体分子速率分布与能量分布的规律。到 20 世纪中叶, 随着高真空技术的发展, 科学家们通过实验直接测定了某些气体分子的速率分布<sup>①</sup>, 验证了 Maxwell 分布律。有关细节虽已超出本教程的讨论范围, 但对其某些结论作简要介绍, 对于理解某些化学概念颇为有益。中学物理已介绍过一些分子运动速率的分布数据, 本节将简要介绍分布曲线和分布方程式<sup>②</sup>。

图 2.9 代表氧分子在 25°C 和 1000°C 的两条速率分布曲线。横坐标代表分子运动速率  $c$ , 纵坐标是  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta c}$ , 其中  $\frac{\Delta N}{N}$  代表速率在  $c$  和  $c + \Delta c$  之间的分子数 ( $\Delta N$ ) 占总分子数  $N$  中的份额。那么  $\frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{\Delta c}$  (或  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta c}$ ) 则代表在速率  $c$  处单位速率间隔内的分子份额, 当  $\Delta c$  值很小时, 也可以将纵坐标的高度看作具有速率  $c$  的分子份额。由图 2.9 可以看到, 氧分子在 25°C 的速率分布曲线的最高点位于速率为  $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  处, 这就表示速率在  $400 \pm \Delta c (\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$  区间的分子数占总分子数的份额最大, 或者说速率在  $400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  左右的分子最多。这个速率称为最可几速率, 即分子以这种速率运动的几率最大。而速率小于  $100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  或大于  $1200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的

① 1934 年中国物理学家葛正权测定了在  $10^{-5} \text{ mmHg}$  的真空容器中铊 (Tl) 蒸气分子的速率分布, 并假设蒸气中有部分  $\text{Bi}_2$  和  $\text{Bi}_3$  等聚合分子存在, 实验结果与理论推算很好符合。到 1956 年 Miller 和 Kusch 测定了真空度为  $10^{-8} \text{ mmHg}$  容器中铊 (Tl) 蒸气的速率分布, Tl 原子没有聚合现象, 由于实验的真空度更高, 实验结果与理论推导相当精确吻合。

② Maxwell 分子速率分布的数学表达式



$$\frac{dn}{n} = 4\pi \left[ \frac{M}{2\pi RT} \right]^{3/2} e^{-Mc^2/2RT} c^2 dc$$

这是一个微分方程式, 其中  $n$  是气态物质的量 (mol),  $M$  是摩尔质量,  $c$  是分子速率。由此可见, 分子速率分布状况不仅与温度有关, 也与气体摩尔质量有关。这个数学方程式, 在计算机上表达并不困难, 读者也可以通过计算机辅助教学软件了解分布曲线与温度与摩尔质量间的关系。



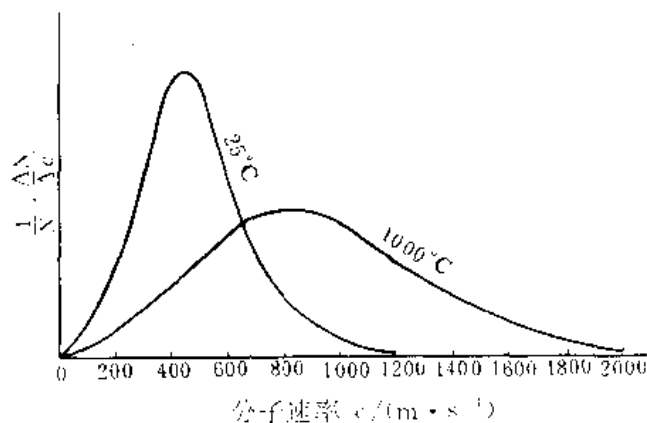


图 2.9 氧分子的速率分布曲线

分子所占份额都很小。从氧分子在  $1000^{\circ}\text{C}$  的分布曲线可知:在此温度下氧分子的最可几速率是  $800\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,速率在  $1200\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的氧分子也占有很大的份额,而速率在  $400\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  的分子则比  $25^{\circ}\text{C}$  时的少得多。比较以上 2 条曲线可见:温度较高时,速率高的分子所占份额较大,而且温度高时速率分布曲线较为宽阔而平坦,亦即分子的速率分布较为宽广,而温度低时的分子速率分布则比较集中。然而不论在高温或低温,速率分布都显示两头少中间多的不对称峰形分布规律。

气体分子运动的动能与速率有关( $E = \frac{1}{2}mc^2$ ),所以气体分子的能量分布也可用类似的曲线表示。如图 2.10 所示,图中横坐标代表分子的动能  $E$ ,纵坐标是  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta E}$ ,其中  $\frac{\Delta N}{N}$  代表动能在  $E$  和  $E + \Delta E$  区间的分子数( $\Delta N$ )占总分子数( $N$ )的份额, $\frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{\Delta E}$ (或  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta E}$ )则代表在能量  $E$  处单位能量间隔内的分子份额。能量分布曲线也呈现两头小中间大的不对称峰形分布规律,和速率分布曲线之不同在于开始时就很陡。

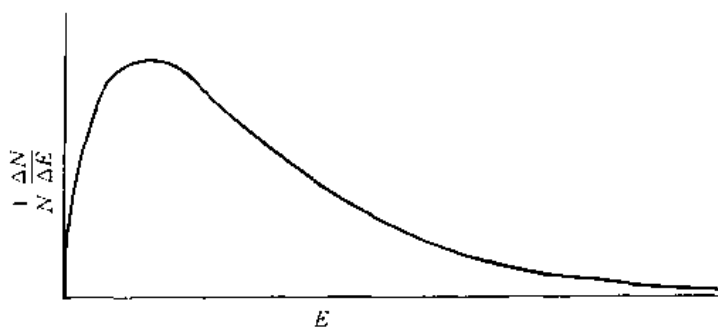


图 2.10 分子能量分布曲线

气体分子的能量分布还可用(2.16)式表示

$$f_E = \frac{n_i}{n_E} = e^{-E/RT} \quad (2.16)$$

式中  $n_E$  是气态物质的量(mol),  $n_i$  是指能量等于和大于  $E$  的气态物质的量(mol)。此处  $E$  是指气体分子的摩尔能量,  $f_E$  则是指能量等于和大于  $E$  的气体分子的份额。(2.16)式是著名的

Maxwell-Boltzmann 分布律的简化方程<sup>①</sup>。这是一个重要的方程式,在讨论蒸气压、化学反应速率等问题时将用到它。

## 小 结

本章介绍了一些在化学领域中常用的气体定律。这些定律都是在实验中发现的经验规律,随后又得到分子运动理论的解释证明。但这些方程式仅适用于气体的理想状态,完全的理想状态虽不存在,但近似的理想状态还是很常见的。所以这些概念和方程式仍有广泛应用。理想气态方程和分压定律是本章重点,要求熟练掌握。对气体分子运动论、分子的速率分布和能量分布等只要求初步了解。学习 van der Waals 方程可略知实际气体与理想气体之间的偏差以及这种偏差应如何修正。

本章涉及较多的方程式,现归纳如下,供复习时参考。

---

理想气体状态方程	$pV = nRT = \frac{m}{M}RT \quad M = \rho \frac{RT}{p}$
分压定律	$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (T, V_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad p_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}}$ $V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad (T, p_{\text{总}} \text{ 恒定}) \quad V_A = \frac{n_A RT}{p_{\text{总}}}$ $p_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \times p_{\text{总}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \times p_{\text{总}} \quad (T, V_{\text{总}}, p_{\text{总}} \text{ 恒定})$
气体扩散定律(恒温)	$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \sqrt{c^2} = v = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$
气体分子运动论	$pV = \frac{1}{3} N_A m \overline{c^2} = \frac{2}{3} N_A \overline{E_k} = RT \quad (n=1 \text{ mol 时})$
van der Waals 方程	$\left( p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$
Maxwell-Boltzmann 分布律	$f_E = \frac{n_1}{n_{\text{总}}} = e^{-E/RT}$

---

## 课 外 读 物

- [1] 张青莲“原子量的测定和修订”,化学通报 1986 (10)57
- [2] 胡瑶村“阿佛加德罗假说与原子量的测定”,化学教育 1980 (1)19
- [3] 吴征铠“分子——一个发展着的化学基本概念”,化学教育 1982 (6)1

<sup>①</sup> Maxwell-Boltzmann 分子能量分布的数学表达式

$$\frac{dn}{n} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{1}{RT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{E}{RT}} E^{\frac{1}{2}} dE$$

此式是用于三度空间的,若设分子只在平面上运动,经简化并积分则得(2.16)式。能量分布曲线与温度有关,而与气体的种类无关。

## 思考题

- (1) 现行国际单位制的  $R$  值是多少? 过去常用的  $R$  值有哪几种表达方式?
- (2) 联系 2.22 和 2.23 题, 讨论理想气体状态方程适用的范围。
- (3) 简述 Avogadro 假说的历史作用。
- (4) 现在公认的 Avogadro 数等于多少? 查阅参考书列举它的测定方法。
- (5) 在混合气体中, 气体 A 的分压力  $p_A = \frac{n_A RT}{V_A}$ , 对吗? 为什么?
- (6) 一个密闭容器中含 1 mol  $H_2$  和 2 mol  $O_2$ , 哪种气体的分压力大?
- (7) 一个密闭容器中若有 1 mol Ar 和 2 mol  $N_2$ , 哪种分子碰撞器壁次数多?
- (8)  $N_2$  和  $O_2$  在相同的温度与压力下, 分子平均动能是否相同? 平均速率是否相同?
- (9) 平均动能相同, 密度不同的两种气体, 它们的温度是否相同? 压力是否相同? 为什么?
- (10) 用外延法求分子量, 为什么比较精确?

## 习题

- 2.1 在  $25^\circ\text{C}$  时, 若电视机用显象管的真空度为  $4.0 \times 10^{-7}$  Pa, 体积为  $2.0 \text{ dm}^3$ , 试求管中气体的分子数。
- 2.2 一个体积为  $40.0 \text{ dm}^3$  的氮气钢瓶(黑色), 在  $22.5^\circ\text{C}$  时, 使用前压力为 12.6 MPa, 使用后压力降为 10.1 MPa, 估计总共用了多少公斤氮气。
- 2.3 标准参考温度计都是气体体积温度计, 借气体体积膨胀划分刻度, 优质的水银温度计常用气体体积温度计校准。某氢气温度计在  $25.0^\circ\text{C}$ , 10 kPa 时体积为  $150 \text{ cm}^3$ , 在沸腾的液氨中体积降为  $121 \text{ cm}^3$ , 求液氨的沸点。
- 2.4 实验测定在  $310^\circ\text{C}$ , 101 kPa 时单质气态磷的密度是  $2.64 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求磷的分子式。
- 2.5 辛烷( $C_8H_{18}$ )是汽油的主要成分, 燃烧 100 g 辛烷需要多少立方分米的空气( $22.5^\circ\text{C}$ , 101 kPa)?
- 2.6 在标准状况下  $1.0 \text{ m}^3$   $CO_2$  通过炽热的碳层后, 完全转变为 CO, 这时温度为  $900^\circ\text{C}$ , 压力为 101 kPa, 求 CO 的体积。
- 2.7 在  $20^\circ\text{C}$ , 99 kPa 时用排水集气法要收集  $1.5 \text{ dm}^3$  氧气, 至少要取多少克  $KClO_3$  (用  $MnO_2$  做催化剂) 进行热分解?
- 2.8  $0.0396 \text{ g}$  Zn-Al 合金片与过量的稀盐酸作用放出氢气, 且在水面上收集到氢气的体积为  $27.10 \text{ cm}^3$  ( $24.3^\circ\text{C}$ , 101 kPa)。求该合金的组成。
- 2.9 在恒温条件下, 将下列 3 种气体装入  $250 \text{ cm}^3$  的真空瓶中, 混合气体的分压力、总压力各是多少?  
① 250 Pa 的  $N_2$   $50 \text{ cm}^3$     ② 350 Pa 的  $O_2$   $75 \text{ cm}^3$     ③ 750 Pa 的  $H_2$   $150 \text{ cm}^3$
- 2.10 人在呼吸时呼出气体的组成与吸入空气的组成不同, 在  $36.8^\circ\text{C}$  与 101 kPa 时某典型呼出气体的体积百分组成是:  $N_2$  75.1%;  $O_2$  15.2%;  $CO_2$  3.8%;  $H_2O$  5.9%。试求:  
① 呼出气体的平均分子量    ②  $CO_2$  的分压力
- 2.11 在  $27.0^\circ\text{C}$ , 将电解水所得到的氢、氧混合气干燥后贮于  $60.0 \text{ dm}^3$  容器中, 混合气体的总质量为  $40.0 \text{ g}$ , 求氢气、氧气的分压力。
- 2.12  $200 \text{ cm}^3$   $N_2$  和  $CH_4$  的混合气与  $400 \text{ cm}^3$   $O_2$  点燃起反应后, 用干燥剂除去水分, 干气的体积变为  $500 \text{ cm}^3$ 。求原来混合气中  $N_2$  和  $CH_4$  的比例(各气体体积都在相同的温度压力下测定的)。
- 2.13  $45 \text{ cm}^3$   $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$  的混合气体与  $100 \text{ cm}^3$   $O_2$  完全燃烧并冷却到室温后, 体积变为  $80 \text{ cm}^3$ , 用 KOH 吸收  $CO_2$  之后, 体积缩减为  $15 \text{ cm}^3$ 。求原混合气中  $CO$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$  的体积百分组成。
- 2.14 在 293 K 和 101.3 kPa 条件下, 有  $1.00 \text{ dm}^3$  干燥空气(设体积组成为:  $O_2$  21.0%,  $N_2$  79.0%)通过盛水气瓶后, 饱和湿空气的总体积应是多少? 湿空气中各气体的分压又是多少? 已知在 293 K 时, 饱和水蒸气

压为 2.31 kPa。

2.15 在 57°C, 让空气通过水, 用排水集气法在  $1.0 \times 10^5$  Pa, 把气体收集在一个带活塞的瓶中。在  $1.0 \times 10^5$  Pa 时湿空气体积为  $1.0 \text{ dm}^3$ , 问:

- ① 温度不变, 若压力降为  $5 \times 10^4$  Pa 时, 该气体体积变为多少?
- ② 温度不变, 若压力增为  $2 \times 10^5$  Pa 时, 该气体体积又变为多少?
- ③ 压力不变, 若温度升高到 100°C, 该气体体积应是多少?
- ④ 压力不变, 若温度降为 10°C, 该气体体积应是多少?

(已知: 在 57°C  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 17 \text{ kPa}$ , 在 10°C  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.2 \text{ kPa}$ )

2.16 已知在 40°C 三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ )的蒸气压为 49.3 kPa。若有  $4.0 \text{ dm}^3$  干空气在 40°C, 98.6 kPa 条件下缓慢通过三氯甲烷, 并收集之。试求:

- ① 为  $\text{CHCl}_3$  所饱和的空气, 在该条件下, 体积应是多少?
- ② 这  $4.0 \text{ dm}^3$  干空气带走  $\text{CHCl}_3$  多少克?

2.17 在 250°C,  $\text{PCl}_5$  全部气化并能部分分解为  $\text{PCl}_3(\text{g})$  和  $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。将 2.98 g  $\text{PCl}_5$  置于  $1.00 \text{ dm}^3$  容器中, 在 250°C 全部气化之后, 测定其总压力为 113 kPa, 那么其中含有哪些气体? 它们的分压力各是多少?

2.18 臭氧的分子式是 1868 年 Soret 用气体扩散法测定的。臭氧和氯气扩散速率的比值是 1.193。试核算臭氧的分子量及分子式。

2.19 声速与气体扩散速率的关系可表示为:

$$\text{声速} = \sqrt{rRT/M}$$

其中  $r$  是校正系数, 单原子分子的  $r = 1.67$ , 双原子分子的  $r = 1.41$ , 试求在 25°C、0.1 MPa 空气中声音传播的速度, 并和在氯气中的声速比较。

2.20 扩散法分离同位素时, 分离因素  $f = \frac{n_1/n_2}{n_1'/n_2'}$ , 其中  $n_1/n_2$  为分离前的摩尔比, 而  $n_1'/n_2'$  则为分离后的摩尔比。

天然铀中  $^{235}\text{U}$  仅占 0.70% (mol),  $^{238}\text{U}$  则为 99.30%, 实用核燃料要求  $^{235}\text{U}$  富集到 99.70% (mol)。试求  $^{235}\text{U}$  的分离因素。

2.21 一次扩散操作分离因素  $f'$  是由扩散速率比决定的, 那么  $\text{UF}_6$  的一次扩散分离因素  $f'$  是多少? 由天然铀得到丰度为 99.70% 的  $^{235}\text{U}$ , 理论上应经过几次扩散操作?

2.22 40.0°C 时 1.00 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  在  $1.20 \text{ dm}^3$  容器中, 实验测定其压力为 1.97 MPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算  $\text{CO}_2$  的压力, 并和实验值比较。

2.23 0°C 时 11.3 mg He 盛于  $1.25 \text{ dm}^3$  容器中, 实验测定其压力为 5.10 kPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算其压力, 并比较计算结果。

2.24 某有机卤化物, 在 0°C, 实验测定不同压力下其密度数据如下表。试用外延法求该化合物的精确分子量。

$p/\text{kPa}$	101.3	67.54	50.65	33.76	25.33
$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	2.307	1.526	1.140	0.7571	0.5666

## 第3章 相变·液态

- 3.1 气体的液化·临界现象  
(Liquefacation of Gases, Critical Phenomenon)
- 3.2 液体的蒸发·蒸气压  
(Evaporation of Liquid, Vapor Pressure)
- 3.3 液体的凝固·固体的熔化  
(Solidification of Liquid, Fusion of Solid)
- 3.4 水的相图  
(Phase Diagram for Water)
- 3.5 液体和液晶  
(Liquid and Liquid Crystal)

在一定的温度压力条件下物质存在的3种状态(气态、液态、固态)可以互相转化。例如,固体受热会熔化而变成液体,液体受热会气化而变成气体。反之,对气体加压并降温会使气体凝聚成液体,将液体冷却会使液体凝固而得到固体。固体熔化、液体气化、气体液化以及液体凝固等物态变化,在化学上统称为“相变”(phase change)。相变时两相之间的动态平衡叫“相平衡”(phase equilibrium)。温度与压力对于相变影响的关系图叫作“相图”(phase diagram)。本章拟先介绍液-气相平衡和液-固相平衡,然后以水的相图为例,进一步讨论气-液-固之间的三相平衡。

气体可凝聚为液体,液体可凝固为固体,在液体与晶体之间还有一种过渡态叫液晶。液体、液晶、晶体和非晶体统称为凝聚态。本章最后一节简要介绍液体和液晶,晶体和非晶体将在第13章介绍。

### 3.1 气体的液化·临界现象

气体分子的热运动使气体有扩散膨胀的倾向,同时分子间的相互吸引又使气体有凝聚的倾向。物质是气态还是液态就由这两种因素决定。温度越高,压力越低,第一种因素占优势,液体就气化;反之,降温加压则有利于第二种因素,气体就液化。各种物质分子间作用力不同,液化的难易也不同。如水汽在101 kPa下,低于100℃就可能液化;氯气在室温必须加压才能液化;而氧气在室温下加多大压力都不能液化;必须使温度降低到-119℃以下,至少再外加5 MPa才能使氧气变成液态氧;而氮气、氢气的液化必须降到更低的温度;氮气最难液化,必须把温度降低到-268.0℃(5.2 K)。每种气体各有一个特定温度,叫作临界温度 $T_c$ (critical temperature)。在临界温度以上,不论怎样加大压力都不能使气体液化,气体的液化必须在临界温度之下才能发生。加压虽可使分子间距离缩小,吸引力增大,但吸引力的增加并不是无止境的,当加压使分子间距离缩小到一定程度仍不能克服热运动的扩散膨胀因素时,只靠加压的办法气体是不能液化的,只有同时降温(减少热运动)和加压(增加吸引力),气体才能液化。在

临界温度使气体液化所需的最低压力叫临界压力  $p_c$  (critical pressure)。在  $T_c$  和  $p_c$  条件下, 1 mol 气体所占的体积叫临界体积  $V_c$  (critical volume)。表 3.1 列举几种常见物质的临界数据。

表 3.1 几种物质的临界数据\*

物 质	$T_b/K$	$T_c/K$	$p_c/1 \times 10^5 \text{Pa}$	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$	
永 久 气 体	He	4.2	5.2	2.29	57.8
	H <sub>2</sub>	20.4	33.0	12.94	65.5
	N <sub>2</sub>	77.3	126.3	33.98	90.1
	O <sub>2</sub>	90.2	154.8	50.79	76.4
	CH <sub>4</sub>	111.7	190.6	46.04	99.0
可 凝 聚 气 体	CO <sub>2</sub>	194.7	304.2	73.79	94.0
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231.1	369.8	42.49	203
	Cl <sub>2</sub>	239.1	417.2	77.1	124
	NH <sub>3</sub>	239.7	405.6	112.7	72.5
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	272.7	425.2	38.2	255
液 体	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	309.3	469.7	33.78	304
	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	341.9	507.4	29.7	370
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353.3	562.1	48.97	259
	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	371.6	540.2	27.35	432
	H <sub>2</sub> O	373.1	647.4	221.1	55.4

\* 摘自 Lang's "Handbook of Chemistry" 13th ed. (1985)

参考表 3.1 的数据, 可见气体的沸点越低, 临界温度也越低, 就越难液化。凡沸点和临界温度都低于室温的气体, 如 CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等, 就不能在室温加压液化, 这种气体叫作“永久气体”。凡沸点低于室温而临界温度高于室温的气体, 如 CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、Cl<sub>2</sub> 等在室温加压可以液化, 减压即可气化, 这种气体叫作“可凝聚气体”。凡沸点和临界温度都高于室温的物质, 在常温常压下就是液体了, 如 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>O 等。家用石油液化气的主要成分是丙烷和丁烷, 由表 3.1 数据可见, 它们是可凝聚的气体, 在工厂加压时即成液体储于高压瓶里, 使用时打开减压阀, 它们即气化, 经皮管输送到炉灶点燃。但有时会有“钢瓶还很重, 却不能点燃”的现象, 这是因为液化时带进一定量的 C<sub>3</sub>H<sub>12</sub> 或 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 等杂质, 这些化合物的沸点并不太高, 当炼油厂炉气温度很高时, 它们的气体, 同 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 混在一起被液化, 但在室温减压时却不能气化, 仍以液态残留于瓶中。

### 3.2 液体的蒸发·蒸气压

液体的气化有两种方式: 蒸发和沸腾。这两种现象有区别也有联系。现在先讨论蒸发现象。液体中的分子和气体分子一样, 都在不停地运动, 速率有快有慢, 动能有大有小。但液面分子受力不均匀, 如图 3.1 所示, 位于液体内部的 a 分子受四周同类分子的吸引力是均匀的, 而位于液体表面的 b 分子所受四周吸引力则是不均匀的。这些表层分子的运动速率和能量也呈现 Maxwell-Boltzmann 不对称的峰形分布规律。那些能量足够大, 速率足够快的表层分子就可以克服分子间的引力, 逸出液面而气化。这种液体表面的气化现象叫蒸发 (evaporation), 在液面上的气态分子群叫蒸气 (vapor)。装在敞口容器里的液体, 蒸发出来的气体分子能很快扩散到周围空间去。蒸发是吸热过程, 液体从周围吸收热量保持温度不变, 那么表层分子的能量分布、速率分布也不变。只有那些高能量分子才具有足够的动能克服液体分子间的束缚力而变成蒸

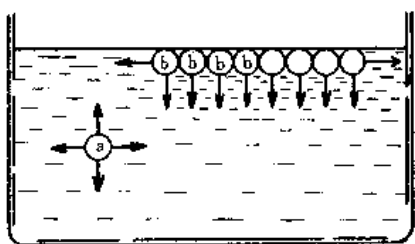


图 3.1 液体内部分子和液体表面分子受力情况

气,它们蒸发之后,液体从外界吸收热量又有一些分子能量升高,它们继续蒸发,直到液体全部蒸发为止。液体若装在密闭容器中,情况就不同了,在恒温条件下液体蒸发到一定程度似乎就停止了。因为由液面逸出的蒸气分子在相互碰撞过程中还会返回液相,这个逆过程叫作“冷凝”(condensation)。蒸发与冷凝两个过程同时进行,但开始时前者居优势,所以气相中分子逐渐增多,随后分子返回液相的机会也逐渐增多;

到一定程度,分子的“出入数目相等”,此时气相和液相就达到动态平衡,两种物相处于平衡状态,简称“相平衡”。从宏观看,此时液态的蒸发似乎停止了;从微观看,蒸发和冷凝都在继续不断进行,不过蒸发和冷凝的速率是相等的。与液相处于动态平衡的这种气体叫饱和蒸气(saturated vapor),它的压力叫饱和蒸气压,简称蒸气压(vapor pressure)。

若密闭容器的盖子是一个活塞,在恒温条件下我们用它来调节容器的体积,可发现蒸气压是不随容器体积变化的,也不随液体量的多少而变化。这是因为当体积增大后,单位体积中气相分子数减少(即气体密度减小),破坏了平衡,则又有更多的分子从液相逸出,以达到新的平衡,故蒸气压仍保持为原值。反之,当容器体积减小时,单位体积中气相分子数目增加,就会有更多的气体分子冷凝,达平衡时蒸气压也和原来一样。而液相犹如一个气体分子的“大仓库”,它随时调节气相中气体密度的大小,所以在一定的温度下,液体的蒸气压是一个定值,而与气相的体积、液相的量无关。

**【例 3.1】** 已知在 25℃,苯的蒸气压  $p=12.3 \text{ kPa}$ 。现有 0.100 mol 的苯在 25℃,试计算:

- ① 当这些苯全部气化时,应占多少体积(设气体处于理想状态)?
- ② 若苯蒸气体积为  $10.2 \text{ dm}^3$  时,苯的蒸气压力是多少?
- ③ 若苯蒸气体积为  $15.1 \text{ dm}^3$  时,苯的蒸气压力是多少?
- ④ 当苯蒸气体积变为  $30.0 \text{ dm}^3$  时,其蒸气压又是多少?

**解** ① 当苯全部气化时,它的体积可用  $pV=nRT$  公式计算

$$V = \frac{nRT}{p} = \frac{0.100 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{12.3 \text{ kPa}} = 20.1 \text{ dm}^3$$

- ② 当体积为  $10.2 \text{ dm}^3$  时,苯没有全部汽化,气液共存时,饱和蒸气压在 25℃ 仍是  $12.3 \text{ kPa}$ 。
- ③ 当苯蒸气的体积为  $15.1 \text{ dm}^3$  时,仍是气液共存状态,蒸气压与液相的量、气相的体积无关,即在此状态苯的蒸气压仍是  $12.3 \text{ kPa}$ 。
- ④ 当苯蒸气体积为  $30.0 \text{ dm}^3$  时,它已全部气化,并变成不饱和蒸气了,它的压力可用  $pV=nRT$  公式计算

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.100 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{30.0 \text{ dm}^3} = 8.25 \text{ kPa}$$

比较以上几种状态可以了解,在一定温度下气液共存时液体的饱和蒸气压与

气相体积无关。而全部气化时,蒸气所占体积( $V$ )与蒸气压( $p$ )的关系可用理想气体方程式估算。

液体的饱和蒸气压随温度有明显变化,当温度升高时,液体分子中能量高、速率快的分子百分比增多,表层分子逸出液面的机会也增加,随之气相分子返回液面的数目也逐渐增多,直到建立一个新的平衡状态,这个过程的效果是蒸气压增大。表 3.2 列举一些水在不同温度的蒸气压数据。若将表 3.2 水的蒸气压( $p_{\text{H}_2\text{O}}$ )对温度( $t$  或  $T$ )作图,得一条曲线(图 3.2)<sup>①</sup>,而将  $p_{\text{H}_2\text{O}}$  的对数  $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$  对  $1/T$  作图,则得一条直线(图 3.3)。

表 3.2 水在不同温度的蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa}$	$T/\text{K}$	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$\lg(p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kPa})$
0	0.6	273	0.00366	-0.215
20	2.3	293	0.00341	0.369
40	7.4	313	0.00319	0.868
60	19.9	333	0.00300	1.299
80	47.3	353	0.00283	1.675
100	101.3	373	0.00268	2.006

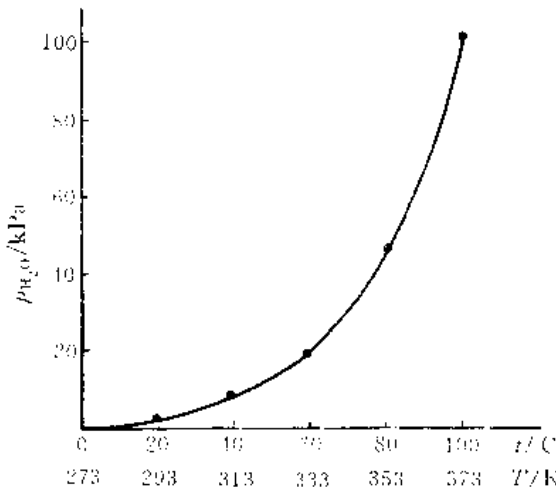


图 3.2 水的蒸气压-温度曲线

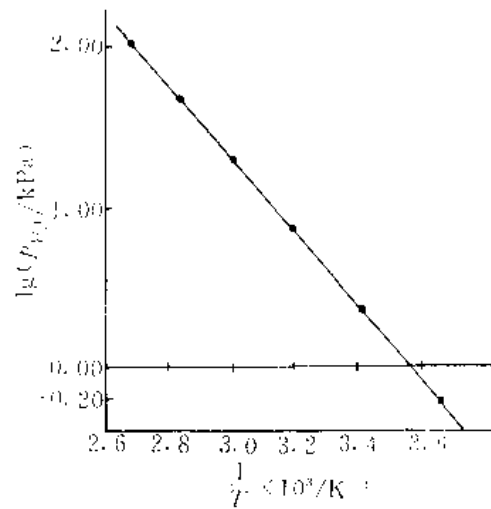


图 3.3  $\lg p_{\text{H}_2\text{O}}$  对  $\frac{1}{T}$  的直线关系

图 3.3 的直线关系可用一般代数方程

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \quad (3.1)$$

表示。式中  $p$  代表液体蒸气压,  $A$  是直线的斜率,  $B$  是截距, 实验证明常数  $A$  与液体的摩尔蒸

<sup>①</sup> 理想气体的  $p$  与  $T$  成正比,  $p-T$  图为直线, 而在此  $p_{\text{H}_2\text{O}}-T$  图为曲线。



发热(molar heat of vaporization) $\Delta H_{\text{vap}}$ 有关,在温度区间不太大<sup>①</sup>的情况下, $A = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R}$ ,将

$$\text{lg } p = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T} + B \quad (3.2)$$

许多液体(如乙醇、乙醚、丙酮、苯等)的蒸气压与温度的关系,都符合上述方程式。(3.2)式也可以用 Maxwell-Boltzmann 能量分布律( $f_E = e^{-E/RT}$ )予以说明:液体蒸气压( $p$ )的大小与其中高能分子的份额( $f_E$ )成正比,而能逸出液面分子所具有的能量又与蒸发热  $\Delta H_{\text{vap}}$ 成正比,所以  $p$  与  $T$  呈指数关系

$$p = Zc e^{-\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT}}$$

$$\text{取对数,则得} \quad \text{lg } p = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T} + \text{lg } Z$$

其中  $\text{lg } Z$  相当于(3.2)式中的常数项  $B$ 。

实验测定不同温度的蒸气压,然后将  $\text{lg } p$  对  $1/T$  作图,由直线斜率可以求出液体的蒸发热  $\Delta H_{\text{vap}}$ 。设在  $T_1$  时,液体蒸气压的对数为  $\text{lg } p_1$ ,在  $T_2$  时为  $\text{lg } p_2$ ,则(3.2)式可改述为

$$\text{lg } p_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_1} + B$$

$$\text{lg } p_2 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_2} + B$$

两式相减,得

$$\text{lg } p_2 - \text{lg } p_1 = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\text{或} \quad \text{lg } \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right) \quad (3.3)$$

式中  $\Delta H_{\text{vap}}$  和  $R$  的单位必需相一致。实验测定了不同温度( $T_1$  和  $T_2$ )的液体蒸气压( $p_1$  和  $p_2$ ),即可用(3.3)式求出液体的蒸发热  $\Delta H_{\text{vap}}$ 。或者当  $\Delta H_{\text{vap}}$  已知时,实验测定了某温度下的蒸气压( $T_1$  和  $p_1$ ),即可推算其他温度( $T_2$ )的蒸气压( $p_2$ )。表明液体饱和蒸气压与温度关系的(3.3)式叫作 Clapeyron-Clausius 方程(推导见 113 页)。

温度升高,蒸气压增大,当温度升高到蒸气压与外界气压相等时,液体就沸腾,这个温度就是沸点(boiling point,  $T_b$ )。液体的沸点随外界压力变化而异,例如水在 101 kPa 时沸点是 100℃;在珠穆朗玛峰顶,大气压约为 30 kPa,水烧到 70℃左右就可沸腾了;而高压锅炉内气压达到 1000 kPa 时,水的沸点大约在 180℃左右。平时所说“某液体的沸点”都是指外界压力等于 101 kPa(1 atm)时的正常沸点(normal boiling point)。沸腾与蒸发都是液体的气化,不过蒸发只是在液体表层发生,而沸腾是在液体的表面和内部同时发生,所以沸腾时我们可以看到液体内部逸出的气泡。

仔细观察在常压下加热纯水的过程会发现:把水加热到了沸点并不沸腾,必须加热到一百零几摄氏度才开始沸腾,随后温度又降低到正常沸点,这种现象叫“过热”(superheating),这种温度高于沸点的液体称为过热液体。因为沸腾时液体内部必须有许多小气泡,液体在其周围气化,小气泡起着“气化核”的作用,纯液体内部小气泡不容易形成,就容易产生过热现象。过热现象是化学工作者必须注意的事情,因为过热越多,沸腾的发生越剧烈,液体往往大量溅出,造成事

<sup>①</sup>  $\Delta H_{\text{vap}}$  随温度不同略有变化,所以只是在温差不大时,可以把  $\Delta H_{\text{vap}}$  当作常数。

故。尤其在处理易燃液体时(如乙醚、丙酮、酒精等),随气泡喷溅出的液体与加热火焰相遇有引起火灾的危险。搅拌和加入沸石是减少“过热”的有效办法。沸石是一种多孔性的硅酸盐,平时小孔中总存有一定量空气,加热时,空气逸出,起了气化核的作用,小气泡容易在其边角上产生。搅拌也有利于气化核的形成。

**【例 3.2】** 已知异丙醇在 2.4℃时的蒸气压是 1.33 kPa,在 39.5℃时蒸气压是 13.3 kPa。试求异丙醇的蒸发热和沸点。

解 代入(3.3)式

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

$$\lg \frac{13.3}{1.33} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30 \times 8.31} \times \left( \frac{312.7 - 275.6}{312.7 \times 275.6} \right)$$

$$\therefore \Delta H_{\text{vap}} = 44.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当外界气压为 101 kPa 时,液体蒸气压  $p = 101 \text{ kPa}$  时的温度就是沸点( $T'$ )

$$\therefore \lg \frac{101}{1.33} = \frac{4.44 \times 10^4}{2.30 \times 8.31} \times \left( \frac{T' - 275.6}{T' \times 275.6} \right)$$

$$\therefore \text{异丙醇的沸点 } T' = 355 \text{ K} (\sim 82^\circ\text{C})$$

### 3.3 液体的凝固·固体的熔化

在常压下,水冷却到 0℃就会结冰,仔细记录冷却过程时间与温度的变化,可得到冷却曲线(cooling curve),见图 3.4。

将水放在冷阱中冷却,温度沿 AB 线逐渐下降,当水温降到 0℃时 A' 点并无晶体析出,当水温一直降到 0℃以下的 B 点时,才有冰析出, A'B 所代表的状态(低于凝固点)叫过冷液体,这种现象称之为过冷现象(super cooling phenomena)。液体越纯过冷现象越严重,高纯水可以冷到 -40℃才开始结冰。产生过冷现象是因为晶体里的质点(原子、分子或离子)排列是有规则的(有序的),而液体的质点排列是无规则的(无序的)。当液体温度降低到凝固点,此时液体中如有某种“结晶中心”存在,将会有助于上述过程的完成。液体越纯,结晶中心越难形成,以致液体温度下降至低于凝固点也无“结晶中心”形成,使液体处于过冷状态。然而温度越低,分子平均动能越低,越容易产生结晶中心,所以过冷到一定程度就会析出晶体。

结晶开始之后又出现 BC 段的温度回升。

这是因为过冷液体是不稳定的状态,结晶一旦开始,体系有趋向平衡的趋势,液体凝固是放热过程,所以随着结晶析出,体系温度回升到液相-固相的平衡温度 0℃。

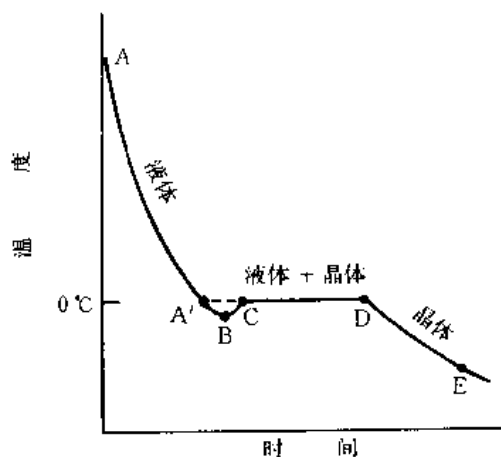


图 3.4 水的冷却曲线

- AA'B 线—水温逐渐下降过程
- B 点—开始析出晶体
- BC 线—析出晶体,温度回升到 0℃
- CD 线—不断析出晶体,温度不变
- DE 线—冰的温度不断下降

CD段的温度为什么又不随时间而变呢？这段水平线是代表液体固体共存的阶段，冷阱对液体吸热而使固体析出，液体凝固时又放热，若吸热多于放热就继续有固体析出；反之，固体则熔化，所以在液-固共存时，加热或吸热只能改变液体、固体的相对量，而温度却是不变的，这个液-固共存的温度就是凝固点(freezing point or solidifying point)。

固体里的分子也是处于不断热运动的状态，那些能量较高的分子有可能逸出固体表面，所以固体表面也有蒸气压，并且它的蒸气压也随温度升高而增大。在凝固点，液相的凝固和固相的熔化处于平衡状态，液相的蒸气压等于固相的蒸气压，即  $p_{液} = p_{固}$ 。温度低于凝固点的过冷液体，其蒸气压大于在该温度共存固相的蒸气压，因而过冷液体处于不稳定状态。

图 3.5 表明了液体及固体的蒸气压与温度的关系，图中 F 代表凝固点，FL 是液体的蒸气压-温度曲线，FS 是固体的蒸气压-温度曲线，在 F 点两者蒸气压相等。FL' 则是过冷液体的蒸气压-温度曲线，过冷液体的蒸气压大于固体的蒸气压。

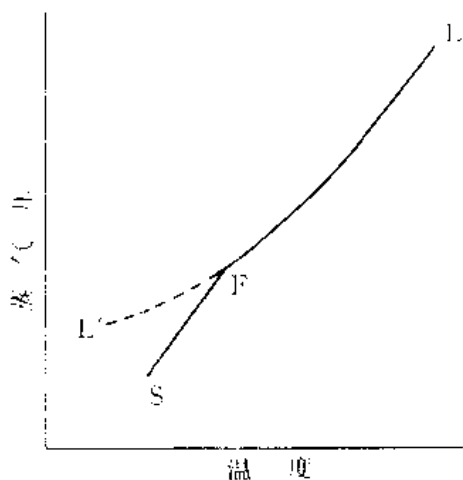


图 3.5 液体及固体的蒸气压与温度的关系

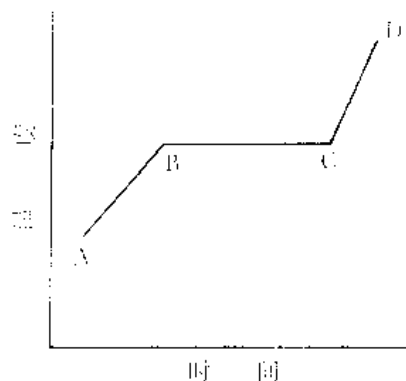


图 3.6 固体受热曲线

以上讨论了液体的冷却曲线和凝固点，现在再看看固体受热的加热曲线(图 3.6)。图中 AB 段代表固体受热升温过程，BC 段代表固体受热熔化后的固液共存阶段，此阶段温度不变，固相逐渐减少、液相逐渐增加，但温度保持不变，该温度就是固体的熔点。从相平衡的关系看，熔点(melting point)和凝固点(freezing point)是同义词，都是指固相液相共存的温度，只是习惯上把固体变为液体叫熔化，所以叫熔点，而液体变为固体叫凝固，所以叫凝固点。CD 段则是液体受热升温过程。在此没有“过热的固体”，当升温到熔点 B 时，固体开始熔化，熔化需要吸热，只要不断加热，固体就不断熔化，到了 C 点固体全部熔化成为液体，继续加热，液体的温度就沿着 CD 线逐渐升高。

液体的冷却曲线和固体的加热曲线都有水平段，这是我们测定相图的重要依据。

### 3.4 水的相图

前面几节讨论了气体、液体、固体 3 种物相(即物态)之间的相互转化。物质存在的状态一方面由物质的性质决定，另一方面与温度、压力有关。如在常温常压下水、苯都是液体，而氨是

气体;在常压冷却到 5.6 °C 苯开始凝固,冷却到 -34.4 °C 氨即可液化,而冷却到 -177.7 °C 液氨可以凝固;或在常温加压到  $1 \times 10^7$  Pa 氨气也可液化;减压为  $1 \times 10^3$  Pa,水和苯也全部气化。化学工作者习惯用“相图”表明温度压力与各种相变的关系,这种表达方法比用数据列表表示更加一目了然。本节以水为例对相图作一些简单的介绍。

将一定量纯水盛在一个带活塞的密闭容器里,该容器又被安装在恒温箱内。用活塞控制压力,用恒温箱控制温度。在一定温度下,水的饱和蒸气压是一定的,表 3.3 又列举一些水蒸气压数据。将蒸气压对温度作图得蒸气压曲线(图 3.7)。

表 3.3 水的蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{kPa}$
-10	0.29
0	0.61
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.24
35	5.62

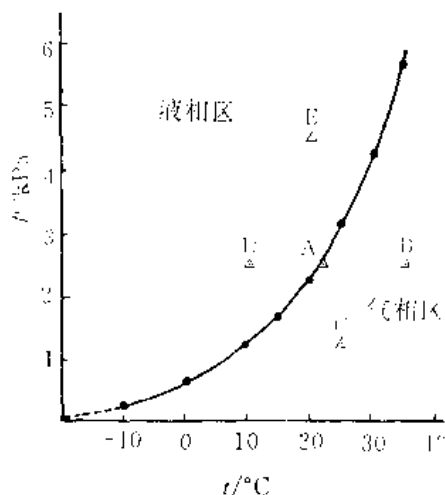


图 3.7 水的蒸气压曲线

在图 3.7 中,位于曲线上的某一个点如 A,表示在 21.6 °C 水的蒸气压为 2.50 kPa,也就是说在 21.6 °C 与 2.50 kPa 条件下,水和水汽长期共存,是平衡状态,这是曲线代表了气相液相共存的各种平衡状态<sup>①</sup>。若温度降低到 17.5 °C,与水相平衡的蒸气压降为 1.95 kPa;若温度降低到 10.0 °C,蒸气压则降为 1.23 kPa。

但在 B、C、D、E 各点的条件下情况就不同了,这些点位于曲线的上方或下方。如 B 点代表维持压力 2.50 kPa 不变(可用活塞控制)而升高温度到 35 °C 的状态,由 A 到 B 是等压升温过程,物态怎么变? 在 35 °C 水的饱和蒸气压为 5.62 kPa,若用活塞控制压力为 2.50 kPa,随着液体逐渐蒸发,活塞移动,体积增大,只要外压维持 2.50 kPa 不变,在 35 °C 水将全部气化,也就是说在 35 °C、2.50 kPa 条件下  $\text{H}_2\text{O}$  是以气态存在的。同理,在 25 °C、1.25 kPa(C 点)的条件下  $\text{H}_2\text{O}$  也是以气态存在的。凡在曲线下方的各种状态, $\text{H}_2\text{O}$  都以气态存在,这就叫“气相区”。从 A 到 D 则是等压降温过程,当温度降到 10 °C 时,水的饱和蒸气压只有 1.23 kPa,外压维持 2.50 kPa 蒸气就将逐渐冷凝成液体,移动活塞,体积缩小,只要 2.50 kPa 压力不变,蒸气将全部液化。同理,E 点代表 20 °C、4.50 kPa 的条件下蒸气也将全部液化。凡在曲线上面各种状态, $\text{H}_2\text{O}$  都以液态存在,这就是“液相区”。B、C、D、E 各种状态从等压变温过程来讨论或者从等温变压过程来讨论都得同样结论,请读者自己考虑。综上所述,图 3.7 的这条曲线不仅表示了气-液两相的平衡状态,也是气-液两相的分界线,气相区与液相区界线分明。

图 3.7 所示曲线最高温度只达到 35 °C,若水温再高,蒸气压将相应增大,即曲线延长。当

<sup>①</sup> 图 3.7 曲线上的任意一点亦可代表在各种外压下的沸点,只有当  $p=101.3$  kPa 时,才是正常沸点。

延长到 100 ℃,若外压是 101.3 kPa 时,即达到了水的正常沸点。相同压力下如温度高于 100 ℃,水则全部气化,而进入气相区。或者保持温度 100 ℃而使外压超过 101.3 kPa 水汽将全部液化,而进入液相区。当温度超过 100 ℃时,曲线仍可继续延长,例如在 110 ℃水的蒸气压等于 143.3 kPa,在 120 ℃等于 198.5 kPa,即在 100 ℃以上当外压大于 101.3 kPa 时,H<sub>2</sub>O 仍可以液态存在。然而曲线并不能无限延长,实验证明,其顶点是 374.2 ℃(647.4 K),这是水的临界温度( $T_c$ ),其蒸气压为  $2.21 \times 10^4$  kPa,高于 374.2 ℃,H<sub>2</sub>O 只能以气态的形式存在,再加多大的压力也不能液化。在 374.2 ℃以上既然液态已不再存在,当然也没有气-液平衡,所以 374.2 ℃及  $2.21 \times 10^4$  kPa 就是气-液平衡曲线的顶端,也就是水的临界状态。

现在再看曲线的下端,当温度降低到 0 ℃时,水就要结冰变成固体,但也可成过冷的液体而暂时不结冰。冰和过冷水的蒸气压列入表 3.4,以温度对蒸气压作图得图 3.8。在图 3.8 中,TA 是水的蒸气压曲线,即气-液平衡曲线;TB 是冰的蒸气压曲线,也就是气-固平衡曲线,曲线上方为固相区、下方为气相区, TB 延长线

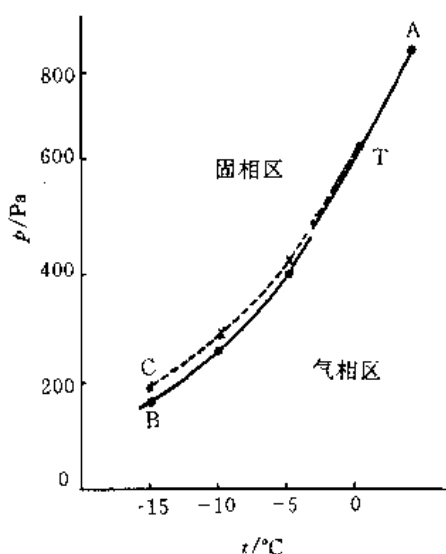


图 3.8 过冷水和冰的蒸气压曲线

表 3.4 过冷水和冰的蒸气压

温度 $t/^\circ\text{C}$	过冷水的蒸气压/Pa	冰的蒸气压/Pa
0	610	610
-5	422	402
-10	287	260
-15	191	165

的终端理论上应是绝对零度; TC 线则是过冷液体的蒸气压曲线,以虚线表示它的不稳定性,

它是位于固相区里的气-液曲线,很容易析出固体变为气-固平衡状态。气-液平衡线和气-固平衡线相交于 T 点,在 T 点气-液-固 3 相处于平衡状态,所以叫三相点(triple point)。我国已故著名化学家黄子卿教授 1938 年在美国实验测定水的三相点精确值为  $0.00981 \pm 0.00005$  ℃,  $4.579$  Torr<sup>①</sup>( $6.105 \times 10^2$  Pa)。后来又经美国、苏联、法国、加拿大、波兰、日本等各国学者的反复测定和按热力学关系式的必要修正,现在国际公认的水的三相点是  $0.0099 \pm 0.0001$  ℃。粗略值就是 0.01 ℃。

水的三相点和冰点是否相同? 三相点是气-液-固 3 相的平衡点,也就是纯 H<sub>2</sub>O 在平衡水蒸气压下的凝固点,气液固三相都是纯净的 H<sub>2</sub>O。而冰点(0 ℃)则是指在标准压力下,被空气饱和的水的凝固点,即空气的饱和水溶液和冰的平衡温度,液相是含有少量 N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Ar 等气体的水溶液,固相是纯 H<sub>2</sub>O。水的“冰点”是指一个比较复杂的体系,随外界条件的不同略有差异;而水的三相点是指一个纯净简单的体系,是一个固定不变的状态。最先人们用水的冰点、水的沸点作为温度的标准点,但由于空气组成总是因时因地略有差异,用它们作为标准点就不很

① 1 托(Torr)=133.322 Pa

理想。现行国际单位制选用水的三相点来定义热力学温标,水的三相点定标为 273.16 K,它的  $1/273.16$  就是热力学温度单位 Kelvin(开尔文),那么水的冰点应为 273.15 K(即 0℃)。

气-液、气-固的平衡曲线,已如前述。那么液-固曲线怎样表示呢?液体和固体的平衡温度就是凝固点或熔点,相图纵坐标是压力,所以液固平衡曲线其实就是压力与凝固点或熔点的关系。不同压力下,冰的熔点如表 3.5 所示,以压力对熔点作图,得液-固平衡线(图 3.9)。

表 3.5 不同压力下的冰的熔点

压力/ $1 \times 10^5$ Pa	熔点/℃
1	0.0
330	-2.5
604	-5.0
902	-7.5
1135	-10.0

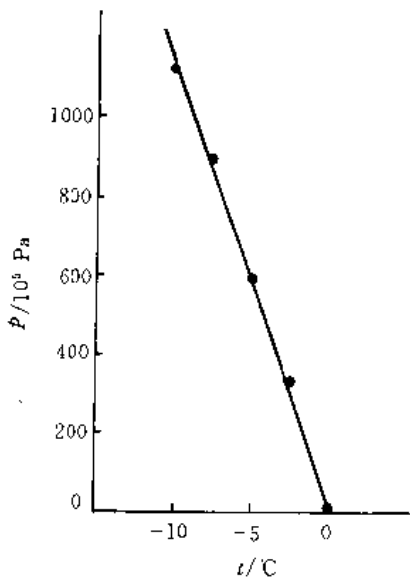


图 3.9 压力与冰的熔点

由图 3.9 可见:压力越高,冰的熔点越低,这个现象中学物理已提到过。从平衡移动原理也很容易理解,冰浮于水面,意味着冰的密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 小于水,也就是冰的“比体积 ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )”大于水。压力增大时平衡是向体积缩小方向移动的,也就是向生成水的方向移动,即冰熔化,压力越大则熔点越低。所以液-固平衡线向左倾斜<sup>①</sup>。

前面讨论各种相平衡曲线时,为了明显看清它们的变化规律,所用坐标比例都是不同的。现将图 3.7、图 3.8 和图 3.9 的这些曲线归总在图 3.10 中,但曲线坐标不是按比例画的。这些简单的相图表明了水的各种存在状态,相变关系一目了然。三相点表示气液固共存的条件,曲线上的任意一点表示两相共存的条件,而两线间的平面表示一相独存的条件。

多数固体物质受热熔化变成液体,液体受热才变成气体。但也有些固态物质受热直接变成气体,例如在室温常压下固态的二氧化碳可以直接变为气态,而不经过液态,它的俗名叫“干冰”。固体直接变成气体的过程叫升华(sublimation)。从相图上看,升华现象发生在三相点以下,在三相点压力以下等压升温,固体就直接升华变成气体。水的三相点压力很低 ( $6.1 \times 10^2$  Pa),所以在常压常温下看不到升华现象。参考图 3.11 可知,二氧化碳的三相点  $p_t = 5.2 \times 10^5$  Pa,  $t_t = -56.6$  °C,所以我们在常压常温下可以看到干冰的升华,而看不到液态的二氧化碳。压力必须大于  $5.2 \times 10^5$  Pa 时,二氧化碳才能以液态的形式存在,高压钢瓶中的  $\text{CO}_2$  就是液态。在  $-78$  °C ( $t_s$  升华点) 固体二氧化碳的蒸气压已达  $1 \times 10^5$  Pa,这个温度叫作正常升华点 ( $t_s$ )。三相点以下这条气-固平衡线上任意一点都代表不同压力下的升华点。

<sup>①</sup> 这里引用了部分高压数据,可以明显看到压力与熔点的关系。当压力由  $1.01 \times 10^5$  Pa 增加到  $1.13 \times 10^8$  Pa 时,冰的熔点由 0℃ 降到  $-10$  °C,平均每增加  $1 \times 10^5$  Pa,冰的熔点降低不到 0.01 °C,所以一般印象中压力对熔点的影响并不显著。

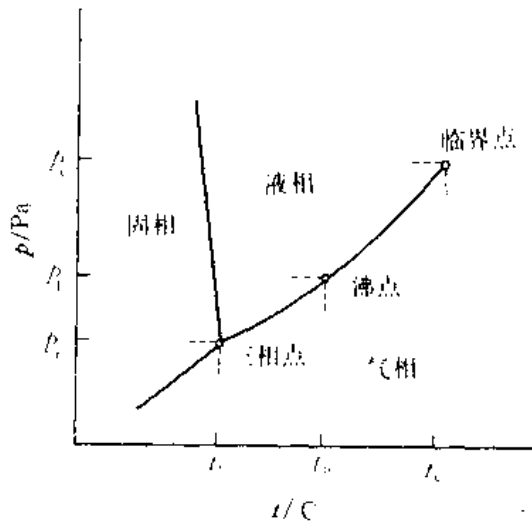


图 3.10 水的相图(坐标未按比例)

三相点  $t_t = 0.01\text{ }^\circ\text{C}$      $p_t = 6.10 \times 10^2\text{ Pa}$   
 沸点  $t_b = 100\text{ }^\circ\text{C}$      $p_b = 1.01 \times 10^5\text{ Pa}$   
 临界点  $t_c = 374\text{ }^\circ\text{C}$      $p_c = 2.21 \times 10^7\text{ Pa}$

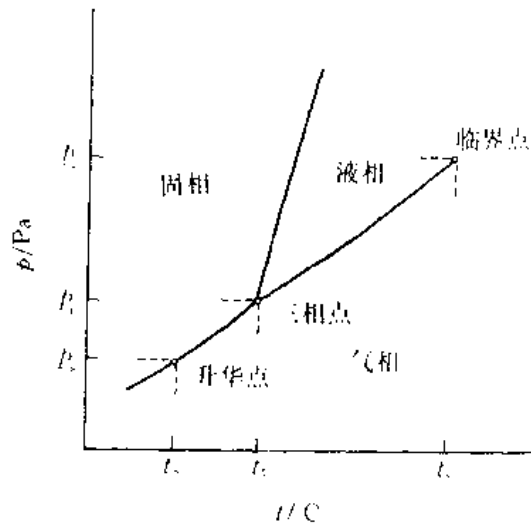


图 3.11 二氧化碳的相图(坐标未按比例)

升华点  $t_s = -78\text{ }^\circ\text{C}$      $p_s = 1.10 \times 10^5\text{ Pa}$   
 三相点  $t_t = -56.6\text{ }^\circ\text{C}$      $p_t = 5.17 \times 10^5\text{ Pa}$   
 临界点  $t_c = +31\text{ }^\circ\text{C}$      $p_c = 7.37 \times 10^6\text{ Pa}$

图 3.11 和图 3.10 很相似,只是液-固平衡线倾斜方向不同。因为二氧化碳熔化时体积是膨胀的,按平衡移动原理,压力增大,平衡向体积缩小方向移动,即凝固。这就是说,CO<sub>2</sub> 的熔点随压力升高而升高,液-固平衡曲线向右倾斜。

本节以水为例初步介绍了相图的知识,2 种或 3 种物质混合在一起时的相变关系也可用这类平衡曲线表示存在状态,这些问题将在物理化学课程中详细讨论。总之,相图是化学家描述物质状态变化的简明办法,物质三态千变万化的情况汇总在图形之中,它含有较高的信息密度。化学工作者应懂得相图的各种含义,以便实际应用。

### 3.5 液体和液晶

气体、液体和固体中的分子(或原子、离子)都在不停地运动,运动的剧烈程度依次递减,即分子间的作用力依次递增。气体分子间距离最大、作用力最小,气体分子既能自由扩散,均匀充满空间,又能被压缩到很小的体积。加压降温,气体即可凝聚为液体,它的分子间距离比气体小得多,比固体稍大。液体的可压缩性很小,而流动性很大,它有一定的体积但无一定形状,可充满整个容器。液体冷却则凝固为固体,固体既难于压缩,更不能流动,它有一定的形状和体积。固体物质随其内部结构是否有规则排列而有晶体和非晶体之分。介于液体和晶体之间有一类物质叫液晶,它是一大类新型材料。液体、液晶、固体分子间作用力虽然有所不同,但这些微粒都不能象气体分子那样自由扩散,统称为凝聚态。本节对液体和液晶作简要介绍。

液体具有能自由流动和各向同性的特点。液体盛放在容器中,与气相接触的液面分子,四周所受吸引力不均匀(见图 3.1),其中有些能量较高的分子便逸出液面而变成蒸气,各种液体在一定温度具有一定的蒸气压。液体表层分子间的引力叫作表面张力,它是液体化学中最重要的一种物理量,它和液体的摩尔质量、密度、温度等有关。表面张力可用多种实验方法测定,其

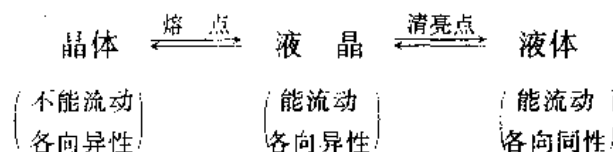
单位可以是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  或  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 表 3.6 列举了几种液体的表面张力。

表 3.6 几种液体的表面张力和粘度(20℃)

物 质	表面张力 $\gamma/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	粘 度 $\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
水	72.25	1.002
苯	28.85	0.652
氯仿	27.11	0.580
甲醇	22.61	0.597
甘油	63.40	1490.0
橄榄油		84.0

当液体和固体接触时,随液面分子与固体分子间作用力的强弱不同,又有浸润和不浸润之别。将毛细管插入液体中,毛细管中的液面呈弯月形(或凹或凸)并且与管外液面有一定的高度差,测定高度差、毛细管半径和液体密度可以计算表面张力。蒸发现象、表面张力、润湿现象、毛细现象等都 与表层分子运动状况直接有关。从液体内部结构看,液体既不能像气体分子那样无规则地自由运动,也不像固体那样难于移动。显微镜下可以看到花粉微粒在液体中作布朗运动,这是液体分子作无规则运动的实验基础。从总体上看,液体呈无序结构,现代实验方法已证明液体在很小范围内(如金属液体中为 1.5 nm)却可呈暂时有序状态,液体的流动性就是这种“长程无序,短程有序”的表现。人们用粘度描述液体的流动性,粘度反映了液体流动时内摩擦力的大小,它和液体的密度、温度和压力有关。表 3.6 中也列出一些液体的粘度。人体血液粘度必须保持一定水平,血栓症就是血液粘度异常引起的,阿司匹林有降低血液粘度的作用。液体还有一个重要特性就是作溶剂。许多物质(不论是气态、液态,还是固态)可溶解在其中成为混合均匀的溶液,任何化学工作中都离不开溶液的使用。本书第 4 章将专门讨论溶液的通性,第 8—9 章也都与溶液有关。

液晶类物质的力学性质像液体,可以自由流动,而它的光学性质却像晶体,显各向异性,在某个方向远程有序,在另一方向却近程有序。19 世纪末奥地利植物学家 F. Reinitzer 在研究胆甾醇苯甲酸酯<sup>[1]</sup> 时发现,加热到 145.5℃ 时,晶体熔化为各向异性的浑浊粘稠液体;继续加热到 178.5℃ 时,则变为各向同性、清亮透明。在 145.5℃(熔点)至 178.5℃(清亮点)之间为液晶态,它是液态和晶态间的过渡态。这两个温度也就是液晶的相变温度,表 3.7 列举几种胆甾型液晶的相变温度。



[1] 胆甾醇是一类比较复杂的有机化合物,人体的大脑、神经组织、细胞膜、血液、胆汁中都含有这类化合物,它和羧酸起酯化反应生成各种胆甾醇羧酸酯,其结构简式如下(其中 R = CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> 等)。

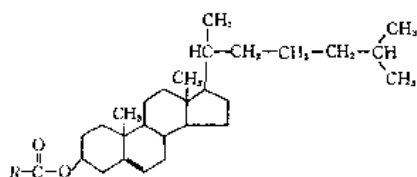


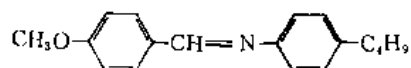


表 3.7 几种胆甾型液晶的相变温度

化合物	熔点/°C	清亮点/°C
胆甾醇苯甲酸酯	145.5	178.5
胆甾醇丙酸酯	102	116
胆甾醇己酸酯	99.5	101.5
胆甾醇月桂酸酯	85.5	92.5

这类液晶分子呈层状排列(长轴与层的平面平行),层与层间的重叠呈螺旋状结构,因而对不同波长的光反射情况不同,液体就显示鲜艳的色彩,反射情况还随温度有所变化。如将几种液晶化合物按一定比例混合,并制成胶囊薄膜,就是一个新型的彩色液晶温度计,在不同温度显示不同颜色。各种商品液晶温度计测量范围可在 0~250 °C 间,精确度可达 0.5 °C。这类温度计使用方便、显示清晰。在肿瘤病变位置检测、金属材料探伤、电子元件检查、彩色电视、全息照像等方面都已取得很好的实用效果。

还有一类“棒形”分子也具有液晶态,如 4-甲氧基苄叉 4'-正丁基苯胺(简称为 MBBA)的结构简式是



该分子一端有甲氧基(CH<sub>3</sub>O—),另一端则是正丁基(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>—),中央基团叫苄叉基。它是极性化合物,分子间的互相作用使它们作有序排列,当熔化成液态时也能保持一定的有序性,这些分子接近于平行地交错排列,既容易转动,也容易滑动。两个苯环直接相联的联苯类化合物(苯环也可被环己烷取代),它们也有很好的液晶态,这类化合物统称为向列型液晶,表 3.8 列举它们的相变温度。这些液晶态物质随电压变化透明性不同,是理想的显示材料,具有工作电压低、功耗低并能与集成电路配套等突出优点,现已广泛用于手表、车辆计程表和各种电子仪器。

表 3.8 几种向列型液晶的相变温度

化合物	熔点/°C	清亮点/°C
<chem>COc1ccc(cc1)/C=N/c2ccc(C)cc2</chem>	21	48
<chem>Cc1ccc(cc1)C(=O)Oc2ccc(C#N)cc2</chem>	44	47
<chem>Cc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	14	28
<chem>CCc1ccc(cc1)-c2ccc(C#N)cc2</chem>	22	35
<chem>CCCC1=CC=CC=C1-C2=CC=CC=C2C#N</chem>	62	83

生物体内许多物质(如蛋白质、核酸、类脂)等也都显液晶态,有胆甾型螺旋结构,也有向列型棒形结构。要探讨生命奥秘,要研究致病原因,都离不开对液晶的认识和了解。

高分子化合物是由小分子单体聚合成链并卷曲交织在一起,它们容易聚集成短程有序的液晶态。高分子液晶材料的研究对提高材料机械强度,改善合成纤维色泽等方面正产生深远的影响。

液晶化合物现已发现几千种,液晶制品已经进入千家万户日常生活之中,液晶已成为化学家、物理学家、生物学家共同感兴趣的新兴研究领域。

## 小 结

本章重点讨论了液体的气化和液体的凝固,讨论中涉及气-液-固 3 种物态之间的相平衡。相图是描述物质相变化的简明表示法。本章以水的相图为例,简要讨论了单一组分相图中点、线、面的各种含义。“线”是两相的分界线,线上任意一点都代表两相共存的平衡条件。两线之间的“面”代表单相区,气相区位于温度高、压力低的位置(右下方),固相区位于压力高、温度低的部位(左下方),液相区介乎其中。相图中 3 条两相线交于一点,这就是三相点,亦即气-液-固 3 相共存的平衡点。对一种物质来说,三相点是个定值( $T$ 、 $p$  确定不变)。热力学温标选用纯水的三相点作为温度的标准点。

气体、液体和固体是常见的物质 3 种聚集状态,随着科学技术的不断发展,人们发现有些化合物在一定温度范围内呈现液态的流动和晶态的各向异性,取名为液晶态。液态、固态和液晶态统称为凝聚态。

## 课 外 读 物

- [1] 李芝芬“国际实用温标(IPTS-68)和水的三相点测定的渊源”,大学化学 1990 (1) 58
- [2] 屈德宇“水的沸点不再是  $100^{\circ}\text{C}$ ”,大学化学 1992 (6) 47
- [3] 王良御、廖松生《液晶化学》科学出版社,1988

## 思 考 题

- (1) 在常温常压呈液态的金属与非金属单质各有哪些?
- (2) 什么是临界温度?它与沸点有什么关系?
- (3) 在沸点以上,液体能否存在?在临界温度以上,液体能否存在?
- (4) 饱和蒸气压随温度变化的规律与理想气体压力随温度变化的规律有何不同?为什么?
- (5) 在一定温度下,饱和蒸气压与体积有什么关系?为什么?
- (6) 外压小于  $1 \times 10^2 \text{kPa}$  时,沸腾现象是否存在?举例说明。
- (7) 在什么条件下,可用理想气体方程式计算液体的饱和蒸气压?
- (8) 冰和水共存的体系,受热时温度是否变化?为什么?
- (9) 水的“三相点”温度压力各是多少?它与冰点有何不同?
- (10) 在常温常压能看到干冰( $\text{CO}_2$ )的升华,而不易看到冰( $\text{H}_2\text{O}$ )的升华,为什么?
- (11) 液晶态具有哪些特征?你使用过哪种液晶制品?
- (12) 凝聚态包括哪些状态?

## 习 题

- 3.1 参考临界点数值,判断  $O_2$ 、 $H_2$ 、 $Cl_2$ 、 $NH_3$ 、 $C_4H_{10}$  几种物质在高压钢瓶里的存在状态(钢瓶里温度约  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ,压力可达  $10\text{ MPa}$ )。氧气钢瓶在使用过程中,压力逐渐降低,而氯气钢瓶在使用过程中压力几乎不变,为什么?
- 3.2 丙烯的蒸气压数据如下,试用作图法求:① 丙烯的正常沸点,② 丙烯的蒸发热。

温度/K	150	200	225	250
蒸气压/kPa	0.509	26.4	98.6	276.5

- 3.3 已知丙酮的正常沸点是  $56.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,蒸发热是  $30.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求在  $20.0\text{ }^\circ\text{C}$  时丙酮的蒸气压。
- 3.4 参考附录 III 的数据,作图求水的蒸发热,并求  $51.0\text{ }^\circ\text{C}$  时水的蒸气压。
- 3.5 在青藏高原某山地,测得水的沸点为  $93\text{ }^\circ\text{C}$ ,估计该地大气压是多少?
- 3.6 在一个体积为  $482\text{ cm}^3$  的密闭容器里有  $0.105\text{ g}$  水。在  $50.0\text{ }^\circ\text{C}$  时,其中蒸气和液体各是多少?
- 3.7 实验测定液态溴在  $25.0\text{ }^\circ\text{C}$  的饱和蒸气密度是  $0.00194\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,计算液溴在  $25.0\text{ }^\circ\text{C}$  时的蒸气压。
- 3.8 “ $0\text{ }^\circ\text{C}$  以下, $100\text{ }^\circ\text{C}$  以上, $H_2O$  都不能以液态存在”,这种说法对吗?
- 3.9 在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  及恒定外压的条件下,若有  $1.0\text{ dm}^3$  含饱和水蒸气的空气通过“焦性没食子酸”溶液后,其中  $O_2$  全部被吸收,求剩余气体的总体积是多少?(干燥空气成分  $O_2$  为  $21\%$ , $N_2$  为  $79\%$ 。)
- 3.10 在  $100\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $100\text{ kPa}$  下,将  $300\text{ cm}^3\text{ H}_2$  和  $100\text{ cm}^3\text{ O}_2$  混合,点燃起反应,并维持压力不变。问:  
 ① 若降温到  $97\text{ }^\circ\text{C}$  是否有液体出现?反应后混合物体积是多少?  
 ② 若降温到  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,各气体分压力是多少?  
 若原混合气体含  $200\text{ cm}^3\text{ H}_2$  和  $100\text{ cm}^3\text{ O}_2$ ,起反应后,也冷却到  $97\text{ }^\circ\text{C}$ ,情况和前者有何不同?
- 3.11 在  $120\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $5.0\text{ dm}^3$  密闭容器中有  $2.5\text{ g H}_2O$ 。  
 ① 用计算说明  $H_2O$  完全以气态存在。  
 ② 冷却到什么温度,水汽开始凝聚为液态。
- 3.12 参考图 3.7 和表 3.3 判断,在下列条件下水的存在状态各是什么?

温度/ $^\circ\text{C}$	15	20	30	30
压力/kPa	1.71	4.07	2.00	4.24
存在状态				

- 3.13 国际单位制里热力学温标选水的三相点为标准,而不用水的冰点和沸点,为什么?
- 3.14 已知苯的临界点是  $289\text{ }^\circ\text{C}$ , $4.86\text{ MPa}$ ,沸点是  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ;三相点是  $5\text{ }^\circ\text{C}$ , $2.84\text{ kPa}$ 。在三相点液态苯的密度是  $0.894\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,固态苯的密度是  $1.005\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。根据上述数据画出在  $0\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$  范围内苯的相图(参照图 3.11,坐标可以不按比例)。
- 3.15  $0.100\text{ mol H}_2$  和  $0.050\text{ mol O}_2$  在一个  $20.0\text{ dm}^3$  的密闭容器中,用电火花使它们完全起反应生成水,然后冷却到  $27\text{ }^\circ\text{C}$ ,试求容器中压力应是多少?
- 3.16 是否任何一种物质都具有液晶态?请例举两种具有液晶态的化合物结构简式,并指出它们的相转变温度各是多少?

## 第4章 溶 液

- 4.1 溶液的浓度  
(Concentration of Solution)
- 4.2 溶解度  
(Solubility)
- 4.3 非电解质稀溶液的依数性  
(The Colligative Properties of Dilute Nonelectrolyte Solution)
- 4.4 电解质溶液的依数性与导电性  
(The Colligative Properties and Conductivity of Electrolyte Solution)

凡两种或两种以上的物质混合形成均匀稳定的分散体系叫作溶液(solution)。按此定义,溶液可以是液态,也可以是气态或固态。例如空气就是 $O_2$ 、 $N_2$ 、Ar等多种气体混合而成的气态溶液。由于气体分子间作用力很小,各种分子互不干扰,行动自由,所以气态溶液犹如气体的均匀混合物。在2.3节介绍的分压定律就是处理这类问题的。钢和黄铜其实都是固态溶液。少量的C溶于Fe而成钢,Zn溶于Cu而成黄铜。它们都是稳定均匀的分散体系。但组成元素原子间的作用力较强,结构也比较复杂。这类固态溶液属于“合金”的范畴。本章只讨论液态溶液的有关问题。一般我们把能溶解其他物质的化合物叫作溶剂(solvent),被溶解的物质叫作溶质(solute)。凡气体或固体溶于液体时,则称液体为溶剂,而称气体或固体为溶质。若两种液体相互溶解时,一般把量多的叫作溶剂,量少的叫作溶质。如啤酒的乙醇含量约为4%,所以水是溶剂,乙醇是溶质。而白酒的乙醇含量可高达60%,此时乙醇是溶剂,水是溶质了。也可以说啤酒是乙醇的水溶液,而白酒则是水的乙醇溶液。

溶液形成的过程总伴随着能量变化、体积变化、有时还有颜色变化。如 $H_2SO_4$ 溶于水放热,而 $NH_4NO_3$ 溶于水则吸热; $50\text{ cm}^3$ 无水乙醇与 $50\text{ cm}^3$ 水相溶的总体积小于 $100\text{ cm}^3$ ,而 $50\text{ cm}^3$ 醋酸与 $50\text{ cm}^3$ 水相溶的总体积却大于 $100\text{ cm}^3$ ;无水硫酸铜是白色粉末,溶于水却成蓝色溶液。这些现象说明溶解不是机械混合的物理过程,而总伴有一定程度的化学变化。但这种变化又与通常的纯化学过程不同,因为用蒸馏、结晶等物理方法仍能很容易使溶质从溶剂中分离出来。所以说溶解过程是一种特殊的物理化学过程。溶解过程实际上包括两个步骤,一是溶质分子或离子的离散,这一过程需吸热以克服原有质点间的吸引力,这个步骤倾向于使溶液体积增大;另一步骤是溶剂分子与溶质分子间产生新的结合,也就是“溶剂化”的过程,这是放热的、体积缩小的过程。整个溶解过程是放热还是吸热,体积是缩小还是增大,全受这两个因素制约。颜色变化也与“溶剂化”有关:2价铜离子本身无色,但溶于水生成的水合铜离子则是蓝色的, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 固体显蓝色,就是因为其中 $Cu^{2+}$ 和 $H_2O$ 生成 $Cu(H_2O)_6^{2+}$ 离子;而无水硫酸铜则是无色的。

不论化工生产上还是科学实验中都经常使用溶液。在制备与使用溶液时,首要的问题是浓

度和溶解度：浓度是指溶液中溶剂和溶质的相对含量，溶解度是指饱和溶液中溶剂、溶质的相对含量。

溶液可分为电解质溶液和非电解质溶液。非电解质稀溶液具有某些共同的特性，称为依数性。电解质溶液则常偏离依数性定律。这些问题也是本章将要讨论的内容。

## 4.1 溶液的浓度

若将水倒进浓硫酸(98%)，因大量放热引起水的沸腾，并可能导致硫酸飞溅而伤人毁物，但将水倒进稀硫酸(如10%)则平静无事。铁和稀硫酸起置换反应放出氢气，但浓硫酸则可使铁钝化，在铁表面生成的致密的氧化膜可阻止硫酸继续和铁作用，因此浓硫酸可贮存于铁制容器中。一浓一稀，性质迥异。配好一份溶液不仅要标明溶质和溶剂的名称(若是水溶液只标明溶质即可)，还必须注明是什么浓度。

浓度的表示方法很多，可分为两大类：一类是用溶剂与溶质的相对量表示，其单位可以用克(g)，也可以用摩尔(mol)；另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示。

### 1. 质量百分比浓度

溶剂与溶质都用质量“克”表示，溶质在全部溶液中所占的百分数即为质量百分比浓度，简称百分比浓度。这种表示方法非常简便，在生产上经常使用。例如将10 g NaCl 溶于100 g 水，则其浓度为

$$\frac{10}{100+10} \times 100\% = 9.1\%$$

若将0.1 g NaCl 溶于100 cm<sup>3</sup>水，则NaCl 的质量百分比浓度为0.1%。因为水的密度近似为1.0 g·cm<sup>-3</sup>，很稀的溶液中溶剂质量又近似等于溶液质量。所以

$$\frac{0.1}{100+0.1} \times 100\% = 0.1\%$$

如果认为100 cm<sup>3</sup>水中所含溶质克数即为百分浓度则是不妥的。

### 2. 摩尔分数或摩尔百分数

溶质和溶剂的量都用摩尔表示，然后分别计算溶剂与溶质的摩尔分数或百分数。如将10 g NaCl 和90 g 水配制成的溶液，其质量百分浓度为10%。问该溶液NaCl 与H<sub>2</sub>O 的摩尔分数或摩尔百分数各是多少？

$$n_{\text{NaCl}} = \frac{\text{质量}}{\text{摩尔质量}} = \frac{10 \text{ g}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.17 \text{ mol}$$

$$n_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{90 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

$$\text{NaCl 的摩尔分数 } x_{\text{NaCl}} = \frac{0.17 \text{ mol}}{5.0 \text{ mol} + 0.17 \text{ mol}} = 0.033$$

$$\text{H}_2\text{O 的摩尔分数 } x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{5.0 \text{ mol}}{5.0 \text{ mol} + 0.17 \text{ mol}} = 0.967$$

在化学反应中物质的质量比是复杂的，但摩尔比是简单的，所以用摩尔分数表示浓度可以和化学反应直接联系起来。

当然，上述浓度也可用摩尔百分数表示。如在10%的NaCl 溶液中NaCl 的摩尔百分数等于3.3%，而H<sub>2</sub>O 的是96.7%。溶质和溶剂摩尔分数之和为1，或摩尔百分数之和为100%。

### 3. 质量摩尔浓度

当溶质的量用摩尔表示,而溶剂的质量用克表示时,这种表示方法叫质量摩尔浓度( $m$ ),它的定义是

$$\frac{\text{溶质的量}(\text{mol})}{1000 \text{ 克溶剂}} = m$$

例如 NaCl 的摩尔质量为  $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,若将  $58.5 \text{ g}$  的 NaCl 溶于  $1000 \text{ g}$  水或  $5.85 \text{ g}$  NaCl 溶于  $100 \text{ g}$  水,所得溶液的浓度都是  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上例中 10% NaCl 溶液的  $m = ?$  这种溶液根据前面的计算得知  $90 \text{ g}$  水中含有  $0.17 \text{ mol}$  的 NaCl,所以很容易求得  $1000 \text{ g}$  水中含有  $1.9 \text{ mol}$  的 NaCl,即该溶液的质量摩尔浓度等于  $1.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

在上述 3 种浓度的表示方法中,溶剂和溶质都用质量或摩尔表示,其优点是浓度数值不随温度变化,缺点是用天平或台秤来称量液体很不方便。实验室内经常用量筒或容量瓶等来量度溶液体积,下面就介绍一种用溶液体积表示浓度的方法。

### 4. 物质的量浓度

用  $1 \text{ dm}^3$  溶液中所含溶质的量(mol)或  $1 \text{ cm}^3$  溶液中所含溶质的量(mmol)来表示溶液的浓度叫物质的量浓度,现用符号  $c$  表示,右下角可注明物质的化学式,单位是  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (过去叫摩尔浓度,常用符号  $M$  代表)。若将  $58.5 \text{ g}$  NaCl 溶于  $1.00 \text{ dm}^3$  的水中,它的浓度并不是  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。因为溶解过程有体积变化,溶液的体积不再等于  $1.00 \text{ dm}^3$ 。要配制  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaCl 溶液,是先将  $58.5 \text{ g}$  NaCl 溶于水,然后再在容量瓶里冲稀到  $1.00 \text{ dm}^3$ 。上述 10% 的 NaCl 溶液换算为物质的量浓度该是多少? 前者溶质和溶剂的量都用克表示,后者则用摩尔表示溶质的量,换算时要知道摩尔质量,并用  $\text{dm}^3$  表示溶液的量,所以换算时还要知道该溶液的密度。密度可以直接测量,也可查阅手册。例如,已知 10% NaCl 溶液在  $10^\circ\text{C}$  时的密度  $\rho = 1.07411 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , NaCl 的摩尔质量为  $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,那么

$$\begin{aligned} c_{\text{NaCl}} &= \frac{\text{溶质的量}(\text{mol})}{1.00 \text{ dm}^3 \text{ 溶液}} \\ &= \frac{10.0 \text{ g} / 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{100 \text{ g} / 1.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \times 1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3} = 1.83 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

这种浓度表示法是实验室最常用的,只要用滴定管、量筒或移液管取一定体积的溶液,很容易计算其中所含溶质的量(mol)。如  $25 \text{ cm}^3$ ,  $18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的浓硫酸中所含  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的量

$$n_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times \frac{25 \text{ cm}^3}{1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}} = 0.45 \text{ mol}$$

此法的缺点是溶液密度随温度略有变化。如 10% NaCl 溶液在  $20^\circ\text{C}$  的  $\rho = 1.07074 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。在  $10^\circ\text{C}$  的  $\rho = 1.07411 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。按 3 位有效数字计算,  $10^\circ\text{C}$  和  $20^\circ\text{C}$  的浓度可以说没有差别;若按 4 位或 5 位有效数字计算,则  $10^\circ\text{C}$  和  $20^\circ\text{C}$  的浓度是略有不同的。所以在讨论有些理论问题时,浓度单位常用  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  而不用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

以上几种浓度表示方法所表示的浓度值,可相当粗略,也可十分精确。如用台秤、量筒配制的 NaCl 溶液,其浓度值可以取 2 位有效数字,如 10%,或  $1.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $1.8 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  等;若用分析天平精确称出  $0.7212 \text{ g}$  NaCl,用容量瓶配制成  $100.0 \text{ cm}^3$  溶液,则其浓度可精确地表示为  $0.1234 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (4 位有效数字)

$$c_{\text{NaCl}} = \frac{0.7212 \text{ g}}{58.44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}}{100.0 \text{ cm}^3} = 0.1234 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

商品硫酸、硝酸、盐酸都是浓溶液,工作中需用各种浓度的试剂,可按比例加水冲稀配制。

**【例 4.1】** 市售浓硫酸密度为  $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 浓度为 98%, 现需  $1.0 \text{ dm}^3$ ,  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫酸, 应怎样配制?

**解** 稀释前后溶质  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的质量不变,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的摩尔质量为  $98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 设需用浓硫酸  $x \text{ cm}^3$

$$\text{则 } 1.0 \text{ dm}^3 \times 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 98 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = x \times 1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 98\%$$

$$\therefore x = 1.1 \times 10^2 \text{ cm}^3$$

用量筒取  $110 \text{ cm}^3$  浓硫酸, 慢慢倒入盛有大半杯水的 1 升烧杯中, 搅拌, 待溶液冷却后, 再转入试剂瓶, 加水冲稀到  $1.0 \text{ dm}^3$ , 并摇匀。

此外, 还有 3 种浓度粗略表示法, 尽管不规范, 但实用而方便, 曾被广泛采用。

### 5. 比例浓度

实验室常用 1:1 盐酸来溶解矿物样, 这种用比例表示的浓度是指用市售浓盐酸(含  $\text{HCl}$  38%,  $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和水按体积比 1:1 配制的。取  $100 \text{ cm}^3$  浓盐酸加  $100 \text{ cm}^3$  水, 配成的溶液浓度为 1:1 的盐酸。这种表示方法极简单, 这样的溶液也最容易配制。但由于商品浓盐酸的浓度是粗略的, 比例浓度当然也是粗略的, 在溶解样品过程中并不需要知道盐酸的精确浓度。如直接用浓盐酸溶矿, 会有大量  $\text{HCl}$  挥发, 烟雾障气; 用太稀的盐酸往往速率太慢, 使用 1:1 的盐酸较为合适。这种浓度表示方法也常用于硝酸、硫酸、氨水等市售试剂的配制。

### 6. 波美度 ( $\text{Be}'$ )

同一种溶液的浓度不同, 密度不同, 比重也不同。化工生产常用“比重”来表示浓度, 将比重计浸入溶液, 读出比重, 查表即知其浓度, 操作极其方便。但水溶液(尤其稀溶液)比重的差别往往在小数点后第 2 或第 3 位, 读数显得不便。化学工程师设计了各种各样便于读数的比重计, 其中 Baume 设计的波美比重计使用最广。波美比重计有两种: 重表, 用于测量比重大于水的溶液; 轻表, 用于测量比重小于水的溶液。波美浓度 ( $\text{Be}'$ ) 与比重的换算式是

$$\text{重表 } \text{Be}' = 145 - \frac{145}{\text{比重}} \quad (15.6^\circ \text{C 或 } 60^\circ \text{F})$$

$$\text{轻表 } \text{Be}' = \frac{140}{\text{比重}} - 130$$

式中常数是经验选定的, 各国选用略有差别, 如德国不用 145 而用 144.3 ( $15^\circ \text{C}$ )。表 4.1 列举  $\text{NaOH}$  溶液的百分浓度、比重、波美度, 以资比较。

表 4.1  $\text{NaOH}$  溶液的浓度与比重、波美度

百分浓度 (%)	1	2	3	4	5	10	20	30	40
比 重	1.0095	1.0207	1.0318	1.0428	1.0538	1.1389	1.2191	1.3279	1.4300
波美度	1.4	2.9	4.5	5.0	7.4	14.2	26.1	35.8	43.6

### 7. ppm 和 ppb

微量成分的浓度过去常用 ppm(百万分之一, parts per million) 或 ppb(十亿分之一, parts per billion) 来表示, 可以指质量, 也可以指物质的量, 有时也指体积。对气态溶液常指物质的量或体积, 如空气中  $\text{SO}_2$  的浓度在 0.2 ppm 左右对植物生长会有很大伤害, 就会使支气管炎患者咳嗽不止。0.2 ppm 就是指  $10^6 \text{ mol}$  空气中有 0.2 mol  $\text{SO}_2$  (或 100 万体积空气分子中有 0.2 体积  $\text{SO}_2$  分子)。对液态溶液来说, 则往往指质量。如某化工厂污水中含汞量为 6 ppm, 即指  $10^6 \text{ g}$  水中含 6g 汞。环境化学经常研究微量有害元素, 就用 ppm 来表示它们的浓度。

按国际纯粹与应用化学联合会的现行规定, ppm 和 ppb 不应再使用。其理由是这个概念有模糊之处: 一是指质量比, 还是体积比不明确; 二是 ppb 中的 billion 在欧洲表示  $10^9$ , 而在美国则表示  $10^{12}$ 。

综上所述, 浓度的表示方法多种多样, 都表明溶剂和溶质的相对含量, 根据不同的需要, 采用不同的表示方法。它们之间都可相互换算。

## 4.2 溶解度

在  $20^{\circ}\text{C}$ , 将  $5.855\text{ g NaCl}$  溶于  $100\text{ g}$  水中, 其浓度为  $5.53\%$  或  $1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。若将  $35.7\text{ g NaCl}$  溶于  $100\text{ g}$  水中, 则其浓度为  $26.3\%$  或  $6.10\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ g}$  水中最多只能溶解  $35.7\text{ g NaCl}$ , 再多就溶解不了, 固体  $\text{NaCl}$  和溶液共存。表观地看溶液中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的含量和固体  $\text{NaCl}$  的量都不再变化, 微观地看则不然, 固体  $\text{NaCl}$  仍不断溶解, 而溶液中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  也不断结晶析出, 这就形成了溶解过程的动态平衡<sup>①</sup>。这正好说明固-液相界面的离子处于不停运动的状态。这种与溶质固体共存的溶液叫饱和溶液(saturated solution)。在一定温度与压力下, 一定量饱和溶液中溶质的含量叫溶解度, 或者说溶解度表明了饱和溶液中溶质和溶剂的相对含量。上一节介绍的那些浓度表示方法按说都可用来表示溶解度。但习惯上最常用  $100\text{ g}$  溶剂所能溶解溶质的最大克数表示溶解度, 如在  $20^{\circ}\text{C}$   $\text{NaCl}$  在水中的溶解度是  $35.7\text{ g}/100\text{ g}$  水。对固体溶质而言, 温度对溶解度有明显的影响, 而压力的影响极小, 所以在常压下, 一般只注明温度而不必注明压力。但是气体溶质的溶解度必须同时注明温度与压力, 并且因为气体不易称重而便于量体积, 所以常用气体体积表示溶解量。如在  $20^{\circ}\text{C}$ 、 $93.2\text{ kPa}$  时,  $\text{NH}_3$  气在水中的溶解度为  $653\text{ cm}^3/\text{cm}^3\text{ H}_2\text{O}$ , 即 1 体积水中可溶解 653 体积的  $\text{NH}_3$ 。

关于溶解度的规律性至今尚无完整的理论。归纳大量实验事实所获得的经验规律是“相似者相溶”原理, 即物质结构越相似, 越容易相溶。溶解过程是溶剂分子拆散、溶质分子拆散、溶剂与溶质分子相结合(溶剂化)的过程。凡溶质与溶剂的结构越相似, 溶解前后分子周围作用力的变化越小, 这样的过程就越容易发生。

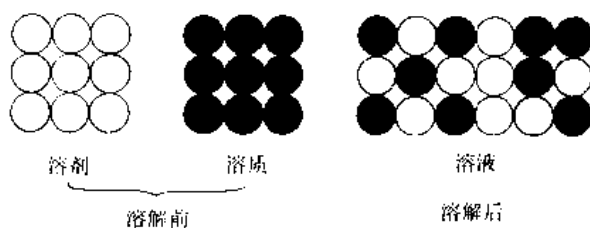


图 4.1 溶解前后分子周围作用力的变化

例如: 水( $\text{HOH}$ )和乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )都是由  $\text{OH}$  基和另一个不大的基团联结而成的分子, 可以说结构很相似, 故它们能无限相溶; 而水和戊醇( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ )虽都含有  $\text{OH}$  基, 但戊醇的碳氢链相当长, 故它们只是有限相溶。煤油的主要成分是  $\text{C}_8$  至  $\text{C}_{16}$  的烷烃, 它与水的结构毫无相似

<sup>①</sup> 若将一块缺角的  $\text{NaCl}$  晶体放进它的饱和溶液中, 过了相当时间之后, 这个缺角会补上。若将带有标记同位素  $\text{Cl}^-$  的  $\text{NaCl}$  固体, 放进一般饱和  $\text{NaCl}$  溶液中, 过一定时间之后发现溶液中也有标记  $\text{Cl}^-$  的氯离子。这些实验结果都是溶解动态平衡的有力证明。



之处,故它们不互溶;而乙醇含有1个C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>基,它和煤油的烷烃链略有相似之处,所以它们能部分相溶。又如过去常用的杀虫剂

DDT,其结构与四氯化碳、氯仿相似,分子极性很小,所以 DDT 难溶于极性溶剂水,而易溶于低极性的溶剂之中。

DDT 在室温 100 g H<sub>2</sub>O 的溶解度约为 10<sup>-7</sup> g,且不易降解,因此这种杀虫剂能持久存在于环境之中,被它污染的土壤

也就很难被雨水冲洗干净。鱼类、禽兽吃了被 DDT 污染的食物之后,DDT 就富集到它们的脂肪组织中去。所以这种杀虫剂现已禁止使用。

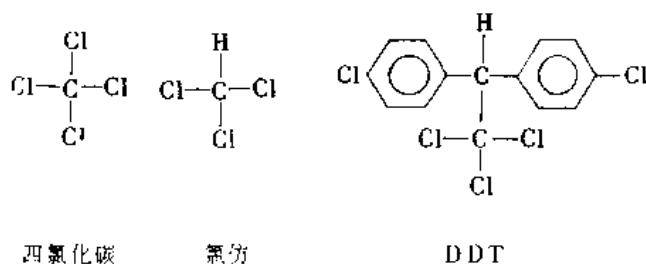

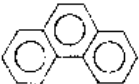

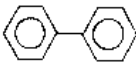


表 4.2 固体烃类的熔点与在苯中的溶解度(25℃,溶质摩尔分数)

溶 质	熔 点/℃	溶解度(溶解度)
蒽 C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> 	218	0.008
菲 C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> 	100	0.21
萘 C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> 	80	0.26
联二苯 C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> 	69	0.39

结构相似的一类固体,熔点越低,其分子间作用力越近似于液体,在液体中的溶解度也越大。如蒽、菲、萘、联二苯的熔点依次降低,它们在苯中的溶解度依次增大。而结构相似的一类气体,沸点越高,分子间作用力越近似于液体,它们在液体中的溶解度也越大。如 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 都是双原子分子,沸点依次升高,在水中的溶解度也依次增加(见表 4.3)。

表 4.3 几种气体的沸点和在水中的溶解度

气 体	沸点/K	0℃,101 kPa 下在水中溶解度 cm <sup>3</sup> /100 g H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	20	2.1
N <sub>2</sub>	78	2.4
O <sub>2</sub>	90	4.9
Cl <sub>2</sub>	239	461.0

物质的溶解度数据在实际工作中非常有用。各种化学手册都载有常见的无机物、有机物在常温常压下在各种溶剂中的溶解度数据,也有专门的溶解度手册,详载不同温度和压力下的各种溶解度数据。由表 4.4 和 4.5 列举的一些数据可见:不同溶质在同一溶剂中的溶解度不同;同一溶质在不同溶剂中的溶解度不同;同一溶质在同一溶剂中的溶解度随温度不同而不同;同

一溶质(气体)在同一溶剂的溶解度随压力不同而不同。

表 4.4 几种盐类的溶解度

化合物	溶解度/(g/100 g H <sub>2</sub> O) (0℃)	溶解度/(g/100 g H <sub>2</sub> O) (100℃)	其他溶剂
NaOH	42	347	难溶于乙醚
NaCl	36	39	微溶于酒精
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4.9	162	难溶于酒精
BaSO <sub>4</sub>	0.00022	0.00041	难溶于苯

表 4.5 几种气体的溶解度

气体	条件		溶解度		结论
			cm <sup>3</sup> /100 g 溶剂		
H <sub>2</sub>	0℃	101 kPa	2.14	(水中)	相同压力下,温度高溶解度小
	80℃	101 kPa	0.85	(水中)	
NH <sub>3</sub>	20℃	93.2 kPa	65.3 × 10 <sup>3</sup>	(水中)	相同温度下,压力大溶解度大*
	20℃	266 kPa	126 × 10 <sup>3</sup>	(水中)	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	18℃	101 kPa	100	(水中)	同温同压下,溶剂不同,溶解度不同
	18℃	101 kPa	769	(乙醇中)	

\* 气体溶解度与气相中气体分压成正比,请参考习题 4.10。

\*\* 体积已换算到 0℃, 101 kPa 状况。

可见溶解度的大小不仅与溶剂、溶质的性质有关,也还随温度和外加压力而变。在化学工作中经常综合应用上述各种经验规律。现举几例说明。

**硫酸铜的重结晶** 粗制的 CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, 往往含 Fe<sup>3+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 等杂质,可用重结晶法提纯。将粗品溶于热水,并适当蒸发浓缩以使 CuSO<sub>4</sub> 在高温近于饱和,慢慢冷却,CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O 即结晶析出,而杂质 Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 或 Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 等因含量少,在冷却时并未到饱和而仍留在溶液中,过滤便可得到较纯的硫酸铜。这个过程中就应用了 CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O, Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 9 H<sub>2</sub>O, Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O 等在高温及室温的不同溶解度关系。

**从草木灰中提取钾盐** 稻草、麦秆烧成的草木灰中含有多种钾盐,如 KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等。它们在水中的溶解度不同,随温度升高,各溶解度曲线上升的陡度也不相同,表 4.6 列出这几种钾盐在不同温度时的溶解度数据。图 4.2 是这些钾盐的溶解度曲线。根据原料组成情况,经过试验,选用适当的溶解、蒸发浓缩条件,掌握好“火候”(指温度、浓度),可以分别得到粗制的 KCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,它们在提纯之后,都可用作化工原料。表 4.6 中的数据是指一种盐单独在水中的溶解度,若几种盐同时溶于水,其溶解度将互有影响,这些互溶度可由专门手册查阅。

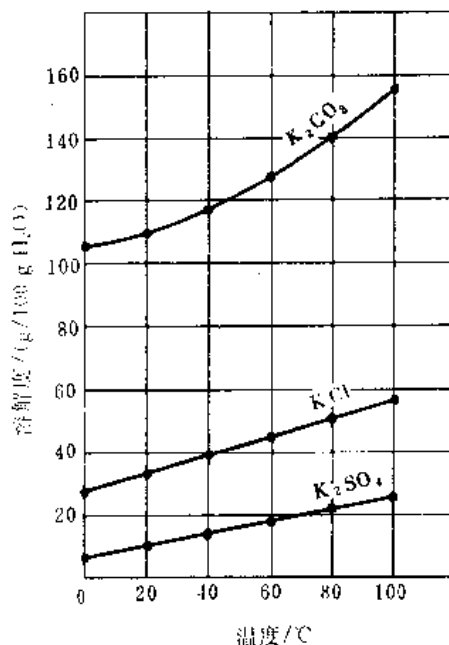


图 4.2 几种钾盐溶解度曲线

表 4.6 几种钾盐的溶解度

溶解度 g/100 H <sub>2</sub> O	钾盐	KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0 °C		27.6	105	7.35
20 °C		34.7	112	11.1
40 °C		40.0	117	14.8
60 °C		45.5	127	18.2
80 °C		51.1	140	21.4
100 °C		56.7	156	24.1

**用 CCl<sub>4</sub> 萃取水中的碘** 20 °C 时, I<sub>2</sub> 在水中的溶解度为 0.0285 g/100 g H<sub>2</sub>O, 在 CCl<sub>4</sub> 中的溶解度比在水中的大得多, 为 2.4 g/100 g CCl<sub>4</sub>。CCl<sub>4</sub> 是非极性分子, H<sub>2</sub>O 是极性分子, 两者互不相溶。所以将 CCl<sub>4</sub> 和碘水放在一起充分振荡, 静置片刻, CCl<sub>4</sub> 和水分层后, 大部分的 I<sub>2</sub> 已由水层转移到 CCl<sub>4</sub> 层。I<sub>2</sub> 溶于 CCl<sub>4</sub> 呈特征的紫红色, 用这种办法可定性检验 I<sub>2</sub> 的存在。利用两种不互溶的溶剂 (如 H<sub>2</sub>O 和 CCl<sub>4</sub>) , 使溶质 (如 I<sub>2</sub>) 由溶解度较小的液层转移到溶解度较大的液层以进行分离的方法叫物理萃取 (physical extraction), 而多数的萃取过程属于化学萃取 (chemical extraction), 即被萃取的物质由一个液相转移到另一个液相的过程不只是由于它们在两相溶解度的差别, 而是被萃物与萃取溶剂发生了化学变化。物质由一相转移到另一相统称为萃取, 不论转移过程是溶解还是化学作用。萃取是当今分离提纯的一种重要方法。

**氮空气** 这是专供潜水员用的一种含氮的空气。一般空气中含氮量约为 80%。N<sub>2</sub> 在血液中的溶解度随压力增加而增加。潜水员在深海呼吸的空气压力若为 1×10<sup>4</sup> kPa, 当他回到地面时, 压力即降到 1×10<sup>2</sup> kPa, N<sub>2</sub> 的溶解度突然降低, 便有许多 N<sub>2</sub> 的气泡从体内逸出, 这些气泡会影响血液循环并妨碍神经活动, 这就是会使人致命的“沉潜病”。减轻这种病痛的一种办法是用 He 代替 N<sub>2</sub>。氦是沸点最低 (-269 °C) 的气体, 也是在水中溶解度最小的气体 (在 0 °C, 101 kPa, 100 g 水中能溶解 0.94 cm<sup>3</sup> He)。因而在减压时逸出的气体就少得多。所以深海潜水员最宜使用 He-O<sub>2</sub> 混合气。

以上讨论的溶解度问题都是指正常饱和溶液的平衡状态。实际工作中还会遇到一些“过饱和”的非平衡状态。如醋酸钠 (NaAc) 在 20 °C 时的溶解度是 46 g/100 g H<sub>2</sub>O, 在 50 °C 时是 83 g/100 g H<sub>2</sub>O。若在 50 °C 将 NaAc 溶于 100 g 水制得一份饱和溶液, 冷却到 20 °C, 应有 37 g NaAc 结晶析出, 但当我们把这份 50 °C 的饱和溶液趁热小心过滤, 并使它一尘不染和静止不动, 冷却到 20 °C, 并没有晶体析出, 这种溶液叫“过饱和溶液”, 其中溶质的含量超过了平衡状态所能溶解的最高量。这是一种暂时的、不稳定的非平衡状态, 只要投入一小粒 NaAc 结晶 (称晶种) 或一些尘土, 或加以猛力的搅拌, 过剩的 37 g NaAc 便会很快全部析出。

从分子运动的角度看过饱和现象产生的原因是: 液体分子不停地作无规则运动, 而固体分子在晶体中的排列则是有规则的。结晶过程是分子或离子从无序运动到有序排列的过程, 加入的晶种 (或尘埃) 成为结晶中心, 或猛烈搅拌使分子作定向运动, 都为有规则的排列创造了条件, 促使结晶析出。过饱和现象普遍存在, 一般说结构越复杂, 过饱和现象越严重。如 NaAc 比 NaCl 容易过饱和, 糖比盐容易过饱和。化工生产中常为“过饱和”现象烦恼: 或结晶姗姗来迟, 或突然析出大量结晶而影响产品纯度。但有时却也能巧妙地利用“过饱和”来处理问题。例如硼砂 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) 过饱和现象很严重, 在盐湖工业中利用它的过饱和性, 使 KCl 先析出再加晶种, 可获得较纯的硼砂。粗糖溶于水, 适当蒸发浓缩, 趁其过饱和之际, 用过滤法除去不溶性杂质, 然后再加晶种, 能得到结晶状的糖 (砂糖、冰糖)。

### 4.3 非电解质稀溶液的依数性

溶液有电解质溶液和非电解质溶液之分。非电解质溶液的性质比电解质溶液的简单些。溶液有浓有稀，实际工作中浓溶液居多，但稀溶液在化学发展中却占有重要地位，象理想气体一样，这种溶液有共同的规律性。人们最先认识非电解质稀溶液的规律，然后再逐步认识电解质稀溶液及浓溶液的规律。

各种溶液各有其特性，但有几种性质是一般稀溶液所共有的，这类性质与浓度有关，而与溶质的性质无关，并且测定了一种性质还能推算其他几种性质。Ostwald 把这类性质命名为“依数性”(colligative properties)，这些性质包括蒸气压( $p$ )下降、沸点( $t_b$ )升高、凝固点( $t_f$ )下降和渗透压。参看表 4.7 数据可见， $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 糖水和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 尿素水溶液的沸点都比纯水高，并且升高的程度差不多；它们的凝固点都比纯水的低，降低的程度也差不多。而在  $20^\circ\text{C}$  这两种溶液的密度差别却很大，所以密度不是依数性。

表 4.7 溶液的几种性质

	$t_b/^\circ\text{C}$	$t_f/^\circ\text{C}$	$\rho_{20^\circ\text{C}}/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
纯水	100.00	0.00	0.9982
$0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 糖水	100.27	-0.93	1.0687
$0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 尿素水溶液	100.24	-0.94	1.0012

现分别介绍这几种依数性。

#### 1. 蒸气压下降

用图 4.3 的装置，左管盛丙酮，右管盛苯甲酸的丙酮溶液，两管由 U 形压力计相连接。装置放入  $56^\circ\text{C}$  的恒温水浴里，可定性地观察到压力计的水银面右柱高于左柱，这表明纯丙酮液体的蒸气压大于苯甲酸的丙酮溶液的蒸气压。

例如实验测得在  $25^\circ\text{C}$ ，水的饱和蒸气压  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3.17 \text{ kPa}$ ，而  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  糖水的蒸气压

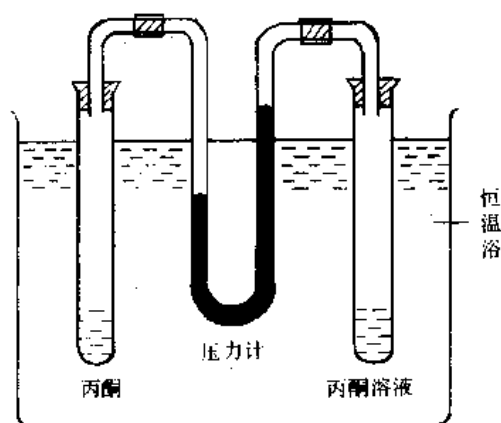


图 4.3 溶液蒸气压的下降

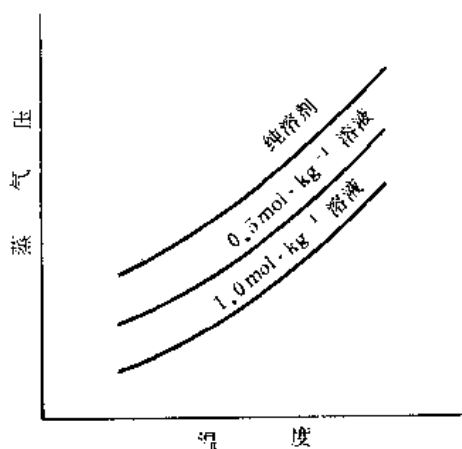


图 4.4 纯溶剂与溶液蒸气压曲线

则为 3.14 kPa, 1.0 mol · kg<sup>-1</sup> 糖水的蒸气压为 3.11 kPa (表 4.9 还列出一些糖水溶液的蒸气压降低的实验数据)。总之, 溶液的蒸气压比纯溶剂低, 并且溶液浓度越大蒸气压下降越多。纯溶剂的蒸气压是随温度升高而增加的, 溶液的蒸气压也随温度升高而增加, 但总是低于纯溶剂。图 4.4 用蒸气压曲线表示这种关系。

19 世纪中叶 von Babo 曾研究过溶液蒸气压相对降低值 ( $\frac{p^0-p}{p^0}$  或  $\frac{\Delta p}{p^0}$ ) 与浓度的关系, 此处  $p^0$  为纯溶剂的蒸气压,  $p$  为溶液的蒸气压, 两者之差即  $\Delta p$ 。到 19 世纪 80 年代 Raoult 研究了几十种溶液蒸气压下降与浓度的关系, 表 4.8 列举 Raoult 在研究硝基苯的乙醚溶液时所取得的实验结果。

表 4.8 硝基苯的乙醚溶液的蒸气压相对降低

浓 度 ( $x_2$ )	$\frac{p^0-p}{p^0}$	$\frac{p^0-p}{p^0 x_2}$
0.060	0.0554	0.92
0.092	0.086	0.94
0.096	0.091	0.95
0.130	0.132	1.02
0.077	0.081	1.06

表 4.8 的溶液浓度用溶质的摩尔分数  $x_2$  表示, 这几种乙醚溶液尽管浓度不同, 但  $\frac{p^0-p}{p^0 x_2}$  几乎都等于 1, 也就可以表达为

$$\frac{p^0-p}{p^0} = x_2 \quad \text{或} \quad p^0-p = p^0 x_2 \quad (4.1)$$

这就是 1887 年 Raoult 最初提出的经验公式, 即溶液蒸气压相对降低值与溶质的浓度成正比。最初 (4.1) 式仅是一个经验公式, 后来 van 't Hoff 用热力学方法论证了这个经验公式与其他几个依数性的关系, 才把 (4.1) 式命名为 Raoult 定律。这个定律也可用其他方式表示。设溶液蒸气压的下降  $p^0-p = \Delta p$ , 那么就有下列关系式

$$\frac{p^0-p}{p^0} = \frac{\Delta p}{p^0} = x_2 \quad \text{即} \quad \Delta p = p^0 x_2 \quad (4.2)$$

(4.2) 式表明溶液蒸气压的下降 ( $\Delta p$ ) 与溶质摩尔分数 ( $x_2$ ) 成正比, 比例常数就是纯溶剂的蒸气压 ( $p^0$ )。若溶质为  $n_2$ , 溶剂为  $n_1$ , 则  $x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2}$ , 当溶液很稀时, 因  $n_1 \gg n_2$ , 所以  $x_2 \approx \frac{n_2}{n_1}$ 。

如取 1000 g 溶剂, 并已知溶剂摩尔质量为  $M$ , 则  $n_1 = \frac{1000}{M}$ , 按质量摩尔浓度定义在数值上  $n_2$  等于  $m$ , 所以

$$x_2 = \frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = m \cdot \frac{M}{1000}$$

因此, 对很稀的溶液, (4.2) 式可以改写为

$$\Delta p = p^0 x_2 = p^0 \cdot \frac{M}{1000} \cdot m = km \quad (4.3)$$

式中  $k$  为比例常数, 它等于  $p^0 \cdot \frac{M}{1000}$ 。(4.3) 式表明: 溶液蒸气压的下降  $\Delta p$  与质量摩尔浓度 ( $m$ ) 成正比, 比例常数  $k$  取决于纯溶剂的蒸气压和摩尔质量。(4.2) 和 (4.3) 式都表明溶液

蒸气压的下降与溶液浓度有关，而与溶质的种类无关。又如，已知溶质和溶剂摩尔分数之和为1，即  $x_1+x_2=1$ ，则  $x_1=1-x_2$ ，所以 Raoult 定律也可用 (4.4) 式表示

$$\frac{p^0-p}{p^0}=1-\frac{p}{p^0}=x_2 \quad \text{或} \quad p=p^0(1-x_2)=p^0x_1 \quad (4.4)$$

(4.4) 式表明，溶液的蒸气压 ( $p$ ) 与溶剂的摩尔分数 ( $x_1$ ) 成正比，其比例常数则是纯溶剂的蒸气压 ( $p^0$ )。

由分子运动理论可以对 Raoult 定律作微观的定性解释。当气体和液体处于相平衡时，液态分子气化的数目和气态分子凝聚的数目应相等。若溶质不挥发，则溶液的蒸气压全由溶剂分子挥发所产生，所以由液相逸出的溶剂分子数目自然与溶剂的摩尔分数成正比，气相中溶剂分子的多少决定了蒸气压的大小，即

$$\frac{\text{溶液的蒸气压}}{\text{纯溶剂的蒸气压}} = \frac{\text{溶剂的摩尔分数 } x_1}{\text{纯溶剂摩尔分数为 } 1}$$

即 
$$\frac{p}{p^0} = \frac{x_1}{1} \quad \text{或} \quad p = p^0x_1$$

这就是 Raoult 定律 (4.4 式)。

Raoult 定律适用的范围是：溶质是非电解质，并且是非挥发性的，溶液必须是稀的。蒸气压不易测准，表 4.9 列举一些糖水溶液的蒸气压降低的计算值，与实验值相当吻合。

表 4.9 在 20℃ 时，糖水溶液的蒸气压降低

$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	$\Delta p$ (实验值) / Pa	$\Delta p$ (计算值) / Pa
0.0984	4.1	4.1
0.3945	16.4	16.5
0.5858	24.8	24.8
0.9968	41.3	41.0

若溶质是挥发性的，溶液的蒸气压则等于溶剂蒸气压与溶质蒸气压之和。对理想溶液而言，溶剂、溶质的蒸气压都可用 Raoult 定律计算，详见本章习题 4.15。所谓理想溶液，是指溶质与溶剂分子间作用力和溶剂间分子作用力几乎相同，或者说溶质对溶剂分子间作用力没有明显影响，溶解过程几乎没有热效应、没有体积变化。稀溶液近乎理想状态，结构很相似的物质也能形成理想溶液，如甲醇和乙醇、苯和甲苯等。

**【例 4.2】** 已知 20℃ 时水的饱和蒸气压为 2.33 kPa，将 17.1 g 蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 与 3.00 g 尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] 分别溶于 100 g 水。计算这两种溶液的蒸气压各是多少？

**解** 蔗糖的摩尔质量  $M=342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，所以它的

$$\text{溶液浓度 } c = \frac{17.1 \text{ g}}{342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ gH}_2\text{O}}{100 \text{ gH}_2\text{O}} = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{O}$  的摩尔分数

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\frac{1000 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{1000 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + 0.500 \text{ mol}} = \frac{55.5}{55.5 + 0.5} = 0.991$$

代入 (4.4) 式, 蔗糖溶液的蒸气压

$$p = p^0 x_{\text{H}_2\text{O}} = 2.33 \text{ kPa} \times 0.991 = 2.31 \text{ kPa}$$

尿素的摩尔质量  $M = 60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\text{溶液浓度} = \frac{3.00 \text{ g}}{60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ gH}_2\text{O}}{100 \text{ gH}_2\text{O}} = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

∴ 尿素溶液的  $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0.991$ , 蒸气压  $p = 2.31 \text{ kPa}$

这两种溶液质量百分浓度虽然不同, 但摩尔分数浓度相同, 蒸气压也相等。

蒸气压的降低既然只与摩尔分数浓度有关, 而这种浓度表示方法是与溶质及溶剂的摩尔质量有关, 所以由实验测得蒸气压下降值  $\Delta p$ , 即可求出溶液浓度, 进而计算溶质的摩尔质量。气体或容易挥发的液体可用理想气体方程求摩尔质量。而难挥发的液体或固体则可从其稀溶液的依数性测定摩尔质量。

**【例 4.3】** 已知在  $20^\circ\text{C}$ , 苯的蒸气压为  $9.99 \text{ kPa}$  现称取  $1.07 \text{ g}$  苯甲酸乙酯溶于  $10.0 \text{ g}$  苯中, 测得溶液蒸气压为  $9.49 \text{ kPa}$ 。试求苯甲酸乙酯的摩尔质量。

解 设摩尔质量为  $M$ , 利用 (4.2) 式  $\Delta p = p^0 x_2$

$$9.99 - 9.49 = 9.99 \left[ \frac{\frac{1.07}{M}}{\frac{1.07}{M} + \frac{10.0}{78.0}} \right]$$

$$M = 156 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

苯甲酸乙酯的分子式是  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ , 按此计算摩尔质量应为  $150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 与实验值基本相符。由于蒸气压不容易测准, 所以用这个方法求得的摩尔质量也不准确。

## 2. 沸点升高

液体的蒸气压随温度升高而增加, 当蒸气压等于外界压力时, 液体就沸腾, 这个温度就是液体的沸点 ( $T_b^0$ )。因溶液的蒸气压低于纯溶剂, 所以在  $T_b^0$  时, 溶液的蒸气压就小于外压。

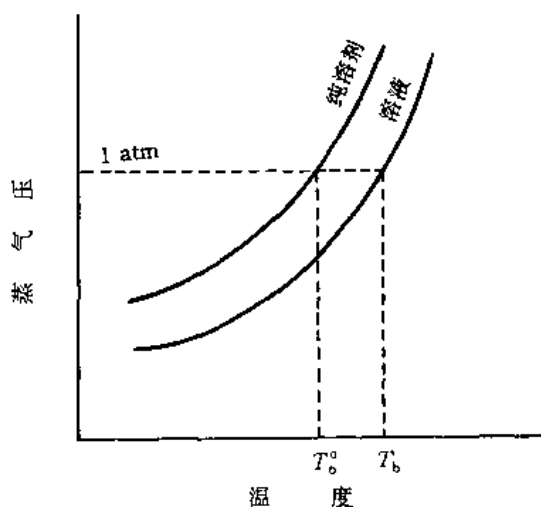


图 4.5 溶液的沸点升高

当温度继续升高到  $T_b$  时, 溶液的蒸气压等于外压, 溶液才沸腾,  $T_b$  和  $T_b^0$  之差即为溶液沸点升高  $\Delta T_b$ 。溶液越浓, 其蒸气压下降越多, 则沸点升高越多。图 4.5 表示这种关系。溶液沸点的高低视其蒸气压的大小而定, 溶液蒸气压的降低与质量摩尔浓度成正比 ( $\Delta p = km$ )。而在 Raoult 定律适用的范围内, 溶液沸点的升高  $\Delta T_b$  (即  $T_b - T_b^0$ ) 也与质量摩尔浓度成正比

$$\Delta T_b \propto \Delta p$$

$$\Delta T_b = k \Delta p = k p^0 x_2 \approx k p^0 \frac{n_2}{n_1} = k p^0 \frac{m}{1000/M_{\text{剂}}} = K_b m$$

即 
$$\Delta T_b = K_b m \quad (4.5)$$

式中  $K_b$  是沸点升高常数,  $K_b$  与溶剂的摩尔质量、沸点、气化热有关<sup>①</sup>。  $K_b$  值可由理论推算, 也可由实验测定, 直接测定几种浓度不同的稀溶液的  $\Delta T_b$ , 然后将  $\Delta T_b$  对  $m$  作图。所得直线斜率即为  $K_b$ 。  $K_b$  值的物理意义可以看作是浓度  $m=1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的溶液沸点升高值, 所以  $K_b$  也叫摩尔沸点升高常数, 其单位为  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (或  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 不过它不是由直接测定  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液的沸点求得的, 而是由测定更稀溶液的沸点, 再用外延法求得的。因为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液过浓, 线性关系不太好, 而且有些物质溶解度很小, 也不能用其配制成  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液。这和理想气体摩尔体积 ( $22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 的测定相似, 都是用外延法求得的。几种常见溶剂的  $K_b$  值见表 4.10。

**【例 4.4】** 已知纯苯的沸点是  $80.2^{\circ}\text{C}$ , 取  $2.67 \text{ g}$  萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) 溶于  $100 \text{ g}$  苯中, 测得该溶液的沸点升高了  $0.531 \text{ K}$ , 试求苯的沸点升高常数。

解 萘的摩尔质量  $= 128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta T_b = K_b m$$

$$\therefore 0.531 \text{ K} = K_b \times \frac{2.67 \text{ g}}{128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000}{100} \text{ kg}^{-1}$$

$$K_b = 2.55 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若已知溶剂的  $K_b$  值, 就可以从沸点升高求溶质的摩尔质量 (见习题 4.14)。

### 3. 凝固点降低

在  $101 \text{ kPa}$  下纯液体和它的固相成平衡的温度就是该液体的正常凝固点, 在此温度液相的蒸气压与固相的蒸气压相等。纯水的凝固点为  $0^{\circ}\text{C}$ , 在此温度水和冰的蒸气压相等。但在  $0^{\circ}\text{C}$  水溶液的蒸气压则低于纯水的, 所以水溶液在  $0^{\circ}\text{C}$  不结冰。若温度继续下降, 冰的蒸气压下降率比水溶液大, 当冷却到  $T_f$  时, 冰和溶液的蒸气压相等, 这个平衡温度 ( $T_f$ ) 就是溶液的凝固点。  $T_f^0 - T_f = \Delta T_f$  就是溶液凝固点的降低, 它也是和溶液的质量摩尔浓度成正比

$$\Delta T_f = K_f m \quad (4.6)$$

比例常数  $K_f$  叫作摩尔凝固点降低常数,  $K_f$  与溶剂的凝固点、摩尔质量以及熔化热有关<sup>②</sup>。一些常见溶剂的  $K_f$  值见表 4.10。应用 (4.6) 式也可以测定溶质的摩尔质量, 并且准确度优于蒸气压法和沸点法。因为  $\Delta p$  和  $\Delta T_b$  都不易测准, 而且一种溶剂的  $K_f$  值通常总大于  $K_b$  值 (见表 4.10), 所以用凝固点下降法测摩尔质量, 精确度高些。此外, 对挥发性溶质不能用沸点法或蒸气压法测定摩尔质量而可用凝固点法。用现代实验技术,  $\Delta T_f$  可以测准到  $0.0001^{\circ}\text{C}$ 。

① 由 Raoult 定律和热力学公式可以导出  $K_b = \frac{RT^2 M}{\Delta H_m}$ , 式中  $T$  是溶剂的沸点,  $M$  是溶剂摩尔质量,  $\Delta H_m$  是溶剂的摩尔气化热,  $R$  是气体常数。

②  $K_f = \frac{RT^2 M}{\Delta H_m}$ , 其中  $T$  为纯溶剂的凝固点,  $M$  为溶剂的摩尔质量,  $\Delta H_m$  为固态溶剂的摩尔熔化热,  $R$  是气体常数。



表 4.10 常见溶剂的  $K_b$  和  $K_f$ 

溶剂	$t_b/^\circ\text{C}$	$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$t_f/^\circ\text{C}$	$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	100	0.512	0.0	1.855
乙醇	78.5	1.22	-117.3	—
丙酮	56.2	1.71	-95.35	—
苯	80.1	2.53	5.5	4.9
乙酸	117.9	3.07	16.6	3.9
氯仿	61.7	3.63	-63.5	—
萘	218.9	5.80	80.5	6.87
硝基苯	210.8	5.24	5.7	7.00
苯酚	181.7	3.56	43	7.40

\* 摘自 R. C. West CRC "Handbook of Chemistry and Physics" 第 69 版 (1989) D136 页。

**【例 4.5】** 取 0.749 g 谷氨酸溶于 50.0 g 水，测得凝固点为  $-0.188^\circ\text{C}$ ，试求谷氨酸的摩尔质量。

解 利用 (4.6) 式， $\Delta T_f = K_f m$

$$0.188 \text{ K} = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{0.749 \text{ g}}{M} \times \frac{1000}{50.0} \text{ kg}^{-1}$$

$$\therefore M = 148 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按谷氨酸的分子式  $[\text{COOHCH} \cdot \text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_2\text{COOH}]$  计算，其摩尔质量应为  $147 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

汽车散热器的冷却水在冬季常需加入适量的乙二醇或甲醇以防水的冻结，冰盐浴的冷冻温度远比冰浴的低，这些应用都基于凝固点降低原理。在白雪皑皑的寒冬，松树叶子却能常青而不冻，这是因为入冬之前树叶内已储存了大量的糖分，使叶液冰点大为降低。有机化学

实验中常用测定沸点或熔点的方法来检验化合物的纯度，这是因为含杂质的化合物可看作是一种溶液，化合物本身是溶剂，杂质是溶质，所以含杂质的物质的熔点比纯化合物低，沸点比纯化合物高。

#### 4. 渗透压

用图 4.6 的装置（半透膜球内盛糖水，烧杯里盛纯水）可以观察到管内液面逐渐升高的现象，这是因为水分子可通过半透膜，而糖分子则不能。动植物的膜组织（如肠衣或萝卜皮）或人造的火棉胶膜都是半透膜，其特性是溶剂分子可自由通过，而溶质分子则不能，这种现象叫作渗透。溶剂分子也是由蒸气压较高的

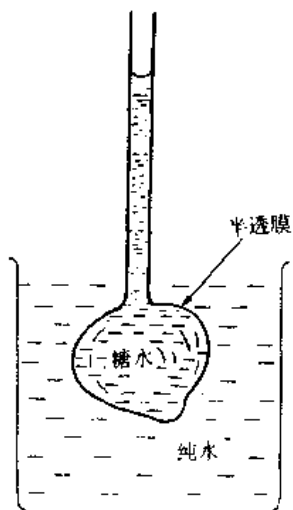


图 4.6 渗透现象

的部位（纯水）向较低的部位（糖水）移动使管内液面逐渐升高。水柱越高，水压也越大，当管内液面升到一定高度，渗透过程即告终止。也可以看作水分子渗过半透膜的趋势与水柱压

力恰好抵消。刚刚足以阻止发生渗透过程所外加的压力叫作溶液的渗透压 (osmotic pressure)。

图 4.7 是测定渗透压的装置示意图。该装置的内管是镀有亚铁氰化铜  $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的无釉瓷管, 它的半透性很好。管的右端与带活塞的漏斗相连, 用以加水, 左端连结一毛细玻璃管, 管上有一水平刻度 ( $l$ )。外管是一般玻璃制的, 上方带口, 可以调节压力。若外管充满糖水溶液, 内管由漏斗加水至毛细管液面到达  $l$  处。因内管蒸气压大于外管, 水由内向外渗透, 液面  $l$  就有变化, 若在外管上方口处加适当压力  $p$ , 则可阻止水的渗透而维持液面  $l$  不变, 按定义所加压力  $p$  就是渗透压。

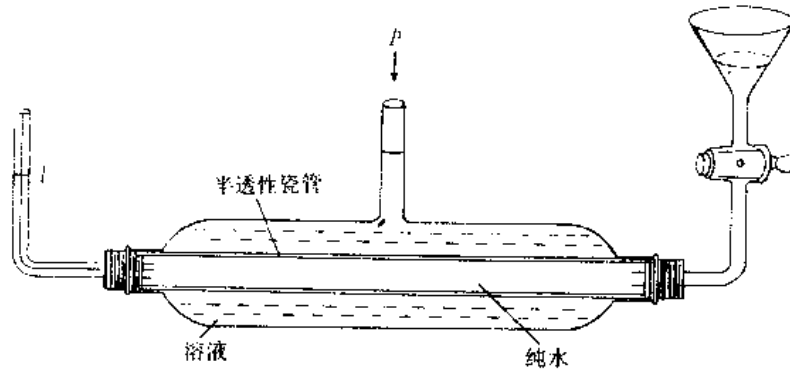


图 4.7 渗透压的测定

上述各种薄膜具有半透性的原因说法不一, 有人认为薄膜具多孔结构, 小的溶剂分子可以通过, 大的溶质分子则不能通过。而有人则主张凡能溶于膜的分子就可以透过, 否则不能。也有人认为膜的电性使溶剂能透过, 溶质则不能。尽管至今尚未完全了解渗透现象的本质, 但早在 100 年前生物学家就对渗透压作了系统的研究, 生物细胞膜都具有奥妙的半透性, 生命现象与渗透平衡密切相关。将红血球放入纯水, 红细胞渐渐肿胀, 直到胀裂, 这就是因为水分子透过细胞膜而渗入红血球所致。若将红血球放入浓的糖溶液, 水分子运动方向相反, 红血球渐渐干瘪。所以医院给病人作静脉点滴用的各种输液浓度必须仔细调节, 以使它与血液的渗透压相同 (780 kPa)。人体内的肾是一个特殊的渗透器, 它让代谢过程产生的废物经渗透随尿排出体外, 而将有用的蛋白质保留在肾小球内, 所以尿中出现蛋白质是肾功能受损的表征。海鱼和淡水鱼靠鳃渗透功能之不同, 维持其体液与水质之间的渗透平衡, 所以海鱼不能在淡水中养殖。树根靠渗透作用把水分一直输运到树叶的末端, 其渗透压可以高于  $1 \times 10^6 \text{ Pa}$ 。

植物学家 Pfeffer 在 1877 年总结许多实验结果发现: 在一定的温度下, 渗透压 ( $\pi$ ) 与浓度 ( $c$ ) 成正比, 浓度用  $\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示, 浓度  $c$  的倒数则是含 1 g 溶质的溶液体积  $V$ , 因而

$$\frac{\pi}{c} = \text{常数} \quad \text{或} \quad \pi V = \text{常数}$$

这一表达式和理想气体的 Boyle 定律的形式很相似。Pfeffer 还研究了不同温度下的渗透压, 他发现: 一定浓度溶液的渗透压与温度成正比, 即  $\pi/T = \text{常数}$ , 这和理想气体的 Charles 定律的形式相似。Pfeffer 的实验数据见表 4.11 和 4.12 (其中  $1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$ )。

表 4.11 在 0°C 蔗糖溶液的渗透压

溶液浓度 $c / (\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	渗透压 $\pi / \text{atm}$	$\frac{\pi}{c} / (\text{atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
10.03	0.68	0.068
20.14	1.34	0.067
40.60	2.75	0.068
61.38	4.04	0.066

表 4.12 1%蔗糖溶液在不同温度的渗透压

温度 $T / \text{K}$	渗透压 $\pi / \text{atm}$	$\frac{\pi}{T} \times 10^5 / (\text{atm} \cdot \text{K}^{-1})$
273	0.648	2.37
287	0.691	2.41
295	0.721	2.44
309	0.746	2.41

后来 van't Hoff 把这些数据进行归纳和比较, 他选择蔗糖溶液在 0°C 时,  $\pi/c$  的平均值为  $0.066 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , 若渗透压  $\pi = 1.00 \text{ atm}$ , 那么浓度  $c = 1.00/0.066$ ,  $c$  的倒数为

$$V = \frac{1}{c} = 0.066 \text{ dm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

这是渗透压为 1 atm 时含 1 g 蔗糖的溶液体积, 那么含 1 mol 蔗糖的溶液体积  $V$  应为  $342 \times 0.066 = 22.6 \text{ dm}^3$ 。这是在 0°C、渗透压为 1 atm 时含 1 mol 溶质的溶液体积, 这个数值与理想气体的摩尔体积 ( $22.4 \text{ dm}^3$ ) 很相近。进一步推算可知

$$\begin{aligned} \frac{\pi V}{T \cdot n} &= \frac{1.00 \text{ atm} \times 22.6 \text{ dm}^3}{273 \text{ K} \times 1.00 \text{ mol}} = 0.0827 \text{ atm} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.35 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这个数值与气体常数  $R$  值相似。在 1885 年, van't Hoff 宣布稀溶液的渗透压定律与理想气体定律相似, 可表述为

$$\pi V = nRT \quad \text{或} \quad \pi = \frac{n}{V} RT \quad (4.7)$$

式中各量单位,  $\pi$  是 kPa,  $T$  是绝对温标 (K),  $V$  是溶液的体积,  $n/V$  是浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $R$  则用  $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(4.7) 式最初是经验公式, 后来也由热力学推证了它与 Raoult 定律的联系。由于对半透性的本质尚未完全清楚, 对渗透压的机理也难一致。但这并不妨碍我们应用这个方程式, 不仅生物学家广为应用, 化学家也常用来测定摩尔质量。尽管有关实验技术比沸点法和凝固点法复杂, 然而对摩尔质量很大的化合物, 渗透压法有独到的优点。

**【例 4.6】** 有一种蛋白质, 估计它的摩尔质量在  $12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  左右, 试问用哪一种依数性来测定摩尔质量最好?

**解** 设取  $1.00 \text{ g}$  样品溶于  $100 \text{ g}$  水, 现分别计算该溶液在  $20.0 \text{ C}$  时的  $\Delta p$ 、 $\Delta T_b$ 、

$\Delta T_f$  和  $\pi$  值。查表知 20.0°C 水的饱和蒸气压为 2.33 kPa。

按 (4.3) 式,  $\Delta p = p^0 x_2$

$$\Delta p = 2.33 \text{ kPa} \times \frac{\frac{1.00}{12000}}{\frac{1.00}{12000} + \frac{100}{18}} = 2.33 \times \frac{8.33 \times 10^{-5}}{8.33 \times 10^{-5} + 5.55} = 3.51 \times 10^{-5} \text{ kPa}$$

按 (4.5) 式,  $\Delta T_b = K_b m$

$$\Delta T_b = 0.51 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1.00 \text{ g}}{12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ gH}_2\text{O}}{100 \text{ gH}_2\text{O}} = 4.3 \times 10^{-4} \text{ K}$$

按 (4.6) 式,  $\Delta T_f = K_f m$

$$\Delta T_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1.00 \text{ g}}{12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ gH}_2\text{O}}{100 \text{ gH}_2\text{O}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ K}$$

按 (4.7) 式,  $\pi = \frac{n}{V} RT$ , 因为溶液很稀, 可设它的密度和水的  $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-3}$  相同。

$$\therefore \text{浓度} \frac{n}{V} = \frac{1.00 \text{ g}}{12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3}}{100 \text{ cm}^3} = 8.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\pi = 8.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293 \text{ K} = 2.02 \text{ kPa}$$

比较以上计算结果<sup>①</sup>可见: 由于蛋白质摩尔质量很大, 1% 溶液的质量摩尔浓度或溶质摩尔分数都很小,  $\Delta p$  与  $\Delta T_b$  值都很小, 不易精确测量,  $\Delta T_f$  也相当小, 难以测准, 所以用渗透压法最好。

以上这 4 种依数性定律只适用于非电解质稀溶液, 在此把溶质与溶剂分子间的作用和溶剂分子间的作用力等同看待, 凡符合这些定律的溶液叫作理想溶液, 否则就是非理想溶液。

#### 4.4 电解质溶液的依数性与导电性

非电解质 (如蔗糖、蛋白质、尿素等) 稀溶液的  $\Delta p$ 、 $\Delta T_b$ 、 $\Delta T_f$  以及  $\pi$  的实验值与计算值基本相符, 如表 4.7 所示。但电解质 (如 NaCl、KNO<sub>3</sub>、MgSO<sub>4</sub> 等) 溶液的实验值与计算值差别相当大, 这类溶液都是非理想溶液。表 4.13 例举一些电解质水溶液凝固点降低值, 可作一比较。

表 4.13 一些电解质水溶液的凝固点降低值

$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	$\Delta T_f$ (实验值) /K			$\Delta T_f$ (计算值) /K
	KNO <sub>3</sub>	NaCl	MgSO <sub>4</sub>	
0.01	0.03587	0.03606	0.0300	0.01858
0.05	0.1718	0.1758	0.1294	0.09290
0.10	0.3331	0.3470	0.2420	0.1858
0.50	1.414	1.692	1.018	0.9290

<sup>①</sup> 注意各种方法所用浓度表示法略有不同。

由这些数据可见：这三种溶液  $\Delta T_f$  的实验值都比计算值大，如  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaCl 溶液，按  $\Delta T_f = K_f m$  计算， $\Delta T_f$  应为  $0.1858^\circ\text{C}$ ，但实验测定值却是  $0.3470^\circ\text{C}$ ，偏高 87%，实验值几乎是计算值的 2 倍。再看  $\text{KNO}_3$  和 NaCl 溶液，它们的  $\Delta T_f$  值比较相近，这两种盐的正负离子都是 1 价的，而  $\text{MgSO}_4$  则是 2 价离子化合物，它的  $\Delta T_f$  值又与  $\text{KNO}_3$ 、NaCl 的有明显差别。于是人们开始研究 van't Hoff 的依数性定律不适用于电解质溶液的原因。

1887 年 Arrhenius 依据电解质溶液依数性和导电性的关系，提出了电离学说，回答了这个问题。他提出的主要论点是：

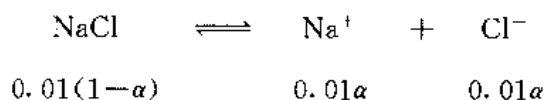
(1) 由于溶剂的作用，电解质在溶液中自动解离成带电质点（离子）的现象叫电离。

(2) 正、负离子不停地运动，相互碰撞时又可结合成分子，所以在溶液里电解质只是部分电离，电离的百分率叫电离度。

(3) 电离是在溶解过程中发生的，电解质溶液之所以能导电是因为有离子存在，而不是导入电流才形成离子，电流的效应是使离子发生迁移，发生电极反应，溶液单位体积里离子越多，导电的能力就越强。

Arrhenius 提出这些论点的历史背景和实验根据如下：酸、碱、盐的水溶液都能导电这种现象人们早就知道，但关于这类溶液能导电的原因，当时却有不同看法。如 19 世纪初 Grothuss 认为溶液在通电之后，电流使溶质分子解离成带电的质点而使溶液导电；而 19 世纪中 Clausius 则认为，若有一部分电流用于使溶质解离，那么 Ohm 定律将不适用于溶液，但事实并非如此，所以他主张溶质在溶解过程中就发生解离。例如在一支 U 形管中装有紫红色的  $\text{KMnO}_4$  溶液，然后慢慢加入一些无色的  $\text{KNO}_3$  溶液，两种溶液的界限分明。但插入电极并接通电源之后，不久便可看到紫色液面向 (+) 极方向移动。对溶液成分进行分析可知，(+) 极附近的  $\text{MnO}_4^-$  浓度增加了，(-) 极附近的  $\text{K}^+$  浓度也增加了。这些现象支持溶解过程发生电离的看法。遗憾的是 Clausius 未能提出测定电离程度的直接办法；而 Arrhenius 的贡献在于用依数性法和电导法测定了电离度，获得了令人信服的结果。

Arrhenius 认为：依数性定律揭示  $\Delta T_f$ 、 $\pi$  等性质与溶质的质点数（摩尔数）成正比是正确的，但溶质若是电解质，则其质点数将因电离而增加，所以  $\Delta T_f$  等数值就会增大。如  $0.01 \text{ m}$  的 NaCl 溶液，若无电离， $\Delta T_f$  应为  $0.0186^\circ\text{C}$ ，而实际测定的  $\Delta T_f$  值却是  $0.0361^\circ\text{C}$ ，这是由于 NaCl 部分解离成  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，从而导致溶液中质点数增加的缘故。设电离度为  $\alpha$ ，则  $1000 \text{ g}$  溶剂中含有  $0.01(1-\alpha) \text{ mol}$  的 NaCl 和  $0.01\alpha \text{ mol}$  的  $\text{Na}^+$  离子和  $0.01\alpha \text{ mol}$  的  $\text{Cl}^-$  离子，总共有  $0.01(1+\alpha) \text{ mol}$  的质点



凝固点既与溶质的量 (mol) 成正比，则可有以下关系

$$\frac{0.01}{0.01(1+\alpha)} = \frac{0.0186}{0.0361}$$

$$\therefore \alpha = 0.94$$

这就是说，溶液中有 94% 的 NaCl 解离成  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ，即电离度为 0.94。用其他依数性也可求算电离度。此外 Arrhenius 还主张溶液越稀电离度越大，导电能力也越强。所以他也用导电性

测电离度,用“当量电导( $\lambda$ )”<sup>①</sup>表示溶液导电性的大小。溶液稀释到一定程度,溶质完全电离,此时电离度为1(100%),其当量电导为 $\lambda_{\infty}$ ( $\infty$ 表示溶液无限稀释)。当电离度为 $\alpha$ 时当量电导为 $\lambda$ ,所以直接测定 $\lambda$ 和 $\lambda_{\infty}$ 之后,即求出 $\alpha$ 。

$$\frac{\lambda_{\infty}}{\lambda} = \frac{1}{\alpha} \quad \text{或} \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

表 4.14 例举 Arrhenius 用不同方法测定电离度的一些数据。按当时实验水平看,表 4.14 的结果可以算是很精确的了。渗透压法和凝固点法的数据相符,不足为奇,因为它们都属依数性法,而导电性则是与溶液蒸气压等依数性毫不相干的性质。电导法求出的 $\alpha$ 也与依数性法相符,这是 Arrhenius 建立电离学说的可靠依据。凡能发现两种不相干现象之间的基本关系都是科学史上的大事,电离学说的出现促进了当时化学的飞速发展。到 20 世纪初原子结构理论与化学键理论的建立,从微观结构上直接支持了电离学说。在固态离子化合物中正负离子本来按一定几何规则排列,当被放入水中时,它们受水分子作用成为能自由移动的水合离子。极性化合物在固态虽以分子状态存在,但在溶解过程也受水分子作用而解离成水合离子,但电离度比离子化合物的小。

表 4.14 不同方法测定的电离度  $\alpha$

电解质	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	$\alpha$		
		渗透压法	凝固点法	电导法
KCl	0.14	0.81	0.93	0.86
LiCl	0.13	0.92	0.94	0.84
SrCl <sub>2</sub>	0.18	0.85	0.76	0.76
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.18	0.74	0.73	0.73
K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0.36	0.52	—	0.52

人们在实践中对自然规律的认识总是逐渐深化的,随着实验技术的进步,按 Arrhenius 方法仔细研究各种电解质溶液的电离度时,发现依数性法和导电性法的差别已超出实验允许误差范围。参考表 4.15 数据,对 NaCl 稀溶液两种方法所得结果的差别确实很小,但浓度越大差别也越大;而对 MgSO<sub>4</sub>,不论是浓溶液还是稀溶液差别都相当大。

其实 Arrhenius 用这两种实验方法求电离度都有缺陷,电导固然与溶液里离子的多少有关,但离子的电荷、离子间的相互作用、离子迁移的速度也是有影响的,而各种离子迁移速度都是不相同的,所以用 $\lambda/\lambda_{\infty}$ 表示电离度就有局限性。至于用依数性法求 $\alpha$ 时,是把带电的离子和不带电的中性分子等同看待的。所以用 $\Delta T_f$ 法求电离度也有欠妥之处。Arrhenius 电离学说的核心虽然是正确的,但确实也有不足之处。19 世纪末化学界对电离理论曾有过激烈的争论,拥护这个理论的学派,测定了大量实验数据,进一步发展了溶液理论。

<sup>①</sup> 由 Arrhenius (1859—1927) 1887 年提出的“当量电导”的确切含义,本教程不做详细介绍,仅作为化学史实而涉及到(包括表 4.15 中出现的“当量浓度”的概念)。当量电导( $\lambda$ )与电阻率( $\rho$ )、电导率( $\kappa$ )、溶液当量浓度( $N$ )的关系是: $R = \rho \frac{l}{s}$  (其中  $R$  为电阻、 $l$  溶液厚度、 $s$  溶液截面积)

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad \lambda = \frac{1000 \kappa}{N}$$

当量浓度的常用符号为  $N$ ,表示 1 dm<sup>3</sup> 溶液中所含溶质的当量数( $n_{eq}$ ),  $n_{eq} = \text{溶质质量}/\text{当量}$ ,表 4.15 中电解质的当量 = 摩尔质量/电价数。

表 4.15 几种电解质水溶液的电离度  $\alpha$

电解质	实验方法	溶液浓度 $c/(n_{\text{eq}} \cdot \text{dm}^{-3})$			
		0.005	0.01	0.05	0.10
NaCl	凝固点法	95.3	93.8	89.2	87.5
	电导法	95.3	93.6	88.2	85.2
NaNO <sub>3</sub>	凝固点法	—	90.3	85.5	83.0
	电导法	—	93.2	87.1	83.2
BaCl <sub>2</sub>	凝固点法	—	87.8	81.9	78.8
	电导法	—	88.3	79.8	75.9
MgSO <sub>4</sub>	凝固点法	64.9	61.8	42.0	32.4
	电导法	74.0	66.9	50.6	44.9

1907年 Lewis 提出“有效浓度”概念。他认为非理想溶液之所以不符合 Raoult 定律是因为溶剂与溶质之间有相当复杂的作用,在没有弄清楚这些相互作用之前,可根据实验数据对实际浓度( $x, m, c$  等)加以校正即为“有效浓度”。Lewis 命名它为“活度”(activity),常用符号“ $a$ ”代表;校正因子叫“活度系数”(activity coefficient),常用符号  $\gamma$  代表,即

$$a = \gamma c \quad (4.8)$$

活度或活度系数的测定方法很多,如凝固点法、蒸气压法、溶解度法、电动势法等。这些具体方法是化学热力学专门问题,在此不作详述。由凝固点法测定的活度系数,不仅可用于沸点或渗透压的修正,也适用于那些与依数性无关的溶液电动势、溶液电离平衡常数等问题。由电动势测定所确定的  $\gamma$  值也同样可用于依数性的校正。看来活度系数虽然只是表观地修正实际浓度与理想状态的差别,却也反映了非理想溶液的内在规律,虽未从理论上彻底解释内在原因,但实际工作中却有广泛应用,吸引许多科学家用多种方法精确测定了大量数据,并促使理论工作者去寻求活度系数的理论依据。其中 Debye、Hückel 和 Pitzer 等科学家在这一领域内作出重要贡献。表 4.16 列举了一些实验测定的活度系数值<sup>①</sup>。

表 4.16 活度系数(25°C)

$c/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	HCl	KCl	NaCl	NaOH	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CdSO <sub>4</sub>
0.005	0.928	0.927	0.929	—	0.639	0.785	0.50
0.01	0.904	0.901	0.904	0.89	0.544	0.725	0.40
0.05	0.830	0.815	0.823	0.82	0.340	0.57	0.21
0.10	0.796	0.769	0.778	0.766	0.265	0.524	0.17
0.20	0.767	0.718	0.735	0.757	0.209	0.48	0.137
0.50	0.757	0.649	0.681	0.735	0.154	0.52	0.067
1.00	0.809	0.604	0.657	0.757	0.130	0.71	0.041
2.00	1.011	0.576	0.670	0.70	0.124	1.55	0.035
3.00	1.32	0.571	0.710	0.77	0.141	3.38	0.036
4.00	1.76	0.579	0.791	0.89	0.171	—	—

① 多数活度系数在 0.9—0.5 之间。有些大于 1.0,这与离子强烈水合能力有关;也有少数小于 0.1,这与溶液中正、负离子的缔合作用有关。

Debye 和 Hückel 认为,电解质在水溶液中虽已完全电离,但因异性离子之间的相互吸引,离子的行动不能完全自由。在正离子周围聚集了较多的负离子,而在负离子周围,则聚集了较多的正离子,如图 4.8 所示。Debye 和 Hückel 将中心离子周围的那些异性离子群叫作“离子氛”(ionic atmosphere)。

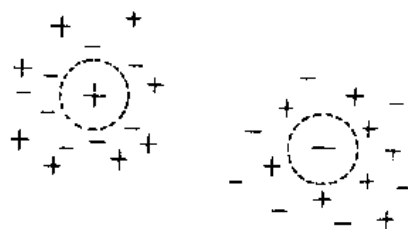


图 4.8 离子氛示意图

1923 年,他们引用静电学的 Poisson 公式和分子运动论的 Boltzmann 公式来处理电解质水溶液问题以求活度系数,用  $\gamma_{\pm}$  代表正、负离子的平均活度系数,有关的最简化公式是

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_1 z_2 \sqrt{I} \quad (25\text{C}) \quad (4.9)$$

其中: 0.509 是从理论上算出的常数值(25C);  $z_1$  和  $z_2$  是正负离子电价数的绝对值;  $I$  叫作离子强度,它与离子的浓度和价数有关,且

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i z_i^2)$$

其中  $c_i$  是  $i$  离子的浓度,如  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  KCl 中溶液  $\text{K}^+$  的浓度为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,  $\text{Cl}^-$  的浓度也等于  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 则

$$I_{\text{KCl}} = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) = 0.01$$

代入(4.9)式,得

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_1 z_2 \sqrt{I} = -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0.01}$$

$$\therefore \gamma_{\pm} = 0.89$$

表 4.16 中  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  KCl 活度系数的实验值是 0.901。由于 Debye 和 Hückel 在推导过程中的简化,这个最简公式只适用  $I$  值小于  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的极稀溶液。(4.10)式是一个有实用意义的半经验公式,它适用于离子半径约为  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 $I$  值小于  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的水溶液。

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 z_1 z_2 \sqrt{I}}{1 \pm \sqrt{I}} \quad (4.10)$$

利用计算机拟合等方法,得到的一些经验参数,可用于较浓的电解质溶液,如 70 年代 Pitzer 提出的半经验方程式可用于  $\sim 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液。电解质溶液理论至今还是不断有所进展,但尚不完整、不成熟。

## 小 结

溶液在化学中占有重要地位,因为大多数化学反应在溶液中进行。溶液在生命科学中也占重要地位,因为体液就是溶液,不知道溶液的性质就不能了解生命现象。研究溶液首先要确切表明溶液的浓度,本章集中介绍了各种常用的浓度表示方法,要求熟练掌握并正确应用。溶解性是化合物的重要性质,虽然缺乏深刻的理论解释,但却是实际工作中时常会遇到的问题,化合物的溶解度数据是制备化学、分析化学必须考虑的首要问题。

本章第 4.3 和 4.4 节参照历史发展过程介绍溶液理论有关的基本概念。人们首先认识非



电解质稀溶液的依数性规律,然后用依数性定律去研究电解质溶液并发展了电解质溶液理论。依数性定律至今在有机化学、高分子化学、生物化学的研究工作中仍有广泛应用,本教程有关电解质溶液的活度与活度系数概念的介绍是很粗浅的,只要求有初步了解。

### 课外读物

- [1] [美] L. K. Nash, 谢高阳译“稀溶液依数性定律”, 化学通报 1982 (10)49
- [2] 胡志彬、刘知新“电解质水溶液理论浅谈”, 化学教育 1980(3)11
- [3] 应礼文“阿累尼乌斯与电离理论”, 大学化学 1987 (5)55

### 思考题

- (1) 最常用的浓度表示方法有哪几种? 各有何特点?
- (2) 饱和溶液是否一定都是浓溶液?
- (3) 归纳比较气-液、液-液和固-液的溶解规律。
- (4) 真空冶炼的金属“砂眼”、“蜂窝”情况要比常压冶炼好得多,为什么?
- (5) Raoult 定律有几种不同的表示式?
- (6)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的糖水、盐水以及酒精的沸点是否相同? 说明理由。
- (7)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  萘的苯溶液,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  尿素的水溶液,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  氯化钙的水溶液凝固点是否相同? 说明理由。
- (8) 纯水可以在  $0^\circ\text{C}$  完全变成冰,但糖水溶液中水却不可能在  $0^\circ\text{C}$  转变为冰,为什么?
- (9) 甲醇、乙二醇都是挥发性的液体,加入水中也能使其凝固点降低,为什么?
- (10) 洗净晾干的白菜和雪里蕻经加盐腌制后,总会产生一定量的卤水,这是什么原因?
- (11) 人的体温是  $37^\circ\text{C}$ , 血液的渗透压约为  $780 \text{ kPa}$ , 设血液内的溶质全是非电解质,估计血液的总浓度。
- (12)  $\Delta T_f$ 、 $\pi$  等值决定于溶液浓度而与溶质性质无关。那么为什么能用这些方法测定溶质的特征性质“摩尔质量”?

### 习题

- 4.1 现需  $1500 \text{ g}$   $86\%$  (质量) 的酒精作溶剂。实验室存有浓度为  $70\%$  的回收酒精和  $95\%$  的酒精,应各取多少进行配制?
- 4.2 腐蚀印刷线路版常用  $35\%$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液,怎样用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配制  $1.5 \text{ kg}$  这种溶液? 这种溶液的摩尔百分数是多少?
- 4.3 下列几种商品溶液都是常用试剂,分别计算它们的物质的量浓度和摩尔分数:
  - ① 浓盐酸 含  $\text{HCl}$   $37\%$ , 密度  $1.19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
  - ② 浓硫酸 含  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $98\%$ , 密度  $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
  - ③ 浓硝酸 含  $\text{HNO}_3$   $70\%$ , 密度  $1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
  - ④ 浓氨水 含  $\text{NH}_3$   $28\%$ , 密度  $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 4.4 将  $1.2 \text{ dm}^3$  氨气 ( $20^\circ\text{C}$ ,  $120 \text{ kPa}$ ) 溶于水并冲稀到  $250 \text{ cm}^3$ , 求此溶液的浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。
- 4.5 现需  $2.2 \text{ dm}^3$ 、浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸。问:
  - ① 应该取多少立方厘米  $20\%$ 、密度为  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的浓盐酸来配制?
  - ② 若已有  $550 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的稀盐酸,那么应该加多少立方厘米的  $20\%$  的浓盐酸之后再冲稀?

4.6 某污染空气中 CO 浓度为 10 ppm(mol), 试用下列各种单位表示它的浓度(设总压力为 101 kPa, 温度为 25°C)。

① 摩尔百分数    ② 每升空气中的  $n_{CO}$     ③ CO 的分压

4.7 100 cm<sup>3</sup> 30.0% 的过氧化氢(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)水溶液(密度 1.11 g·cm<sup>-3</sup>)在 MnO<sub>2</sub> 催化剂的作用下, 完全分解变成 O<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O。问:

① 在 18.0°C, 102 kPa 下用排水集气法收集氧气(未经干燥时)的体积是多少?

② 干燥后, 体积又是多少?(在 18.0°C 饱和水蒸气压为 2.06 kPa)。

4.8 在 20°C, I<sub>2</sub> 在水中的溶解度为 0.0285 g/100g H<sub>2</sub>O, 求这种饱和溶液的摩尔分数。

4.9 分别比较下列各组物质, 哪一种最易溶于苯?

① He, Ne, Ar    ② CH<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>, C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>    ③ NaCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>Cl, CCl<sub>4</sub>

4.10 气体溶解度与气相中气体分压力成正比。

$$c_A = k p_A$$

式中  $p_A$  为 A 气体的分压力,  $c_A$  为 A 气体的溶解度,  $k$  是比例常数。若已知在 101 kPa 及 20°C 时, 纯 O<sub>2</sub> 在水中的溶解度为  $1.38 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 那么空气的饱和水溶液中, O<sub>2</sub> 的浓度应是多少?

4.11 气体溶解度若用 mol·dm<sup>-3</sup> 表示, 则与分压力成正比, 若用单位体积溶剂内所溶解气体的体积表示, 则溶解度不随压力变化, 而是常数, 试说明之。

4.12 在  $1 \times 10^7$  kPa, 37°C 时, 空气在血液中的溶解度为  $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 若潜水员在深海呼吸了  $1 \times 10^3$  kPa 的压缩空气, 当他返回地面时, 参照溶解度估算每 cm<sup>3</sup> 血液将放出多少 cm<sup>3</sup> 的空气?

4.13 101 mg 胰岛素溶于 10.0 cm<sup>3</sup> 水, 该溶液在 25.0°C 时的渗透压是 4.34 kPa, 求:

① 胰岛素的摩尔质量。

② 溶液蒸气压下降  $\Delta p$  (已知在 25.0°C 水的饱和蒸气压是 3.17 kPa)。

4.14 烟草的有害成分尼古丁的实验式是 C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N, 今将 496 mg 尼古丁溶于 10.0 g 水, 所得溶液在 101 kPa 下的沸点是 100.17°C。求尼古丁的分子式。

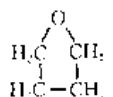



4.15 甲醇和乙醇混合而成的溶液可看作是理想溶液, 它们都遵守 Raoult 定律。所以溶液的蒸气压等于溶剂分压和溶质分压之和, 即

$$\text{溶液蒸气压 } p = p_M + p_E = p_M^\circ x_M + p_E^\circ x_E$$

已知在 20.0°C 纯甲醇的蒸气压  $p_M^\circ = 11.83 \text{ kPa}$ 。纯乙醇的  $p_E^\circ = 5.93 \text{ kPa}$ 。将等重量甲醇和乙醇配制成的溶液在 20.0°C 的蒸气压是多少? 其中甲醇的分压是多少? 蒸气中甲醇的摩尔分数是多少?

4.16 10 kg 水中估计需加多少甲醇, 才能保证它在 -10°C 不结冰?

4.17 下列 4 种化合物都可用作防冻剂, 参考它们的价格, 哪一种经济效益最好? 说明理由。

			
四氢呋喃	丙三醇	乙二醇	甲醇
¥45/kg	¥30/kg	¥42/kg	¥7.2/kg

4.18 将磷溶于苯配制成饱和溶液, 取此饱和溶液 3.747 g 加于 15.401 g 苯, 混合溶液的凝固点是 5.155°C, 而纯苯的凝固点是 5.400°C。已知磷在苯中以 P<sub>4</sub> 分子存在, 求磷在苯中的溶解度(g/100g 苯)。

4.19 取 0.324 g Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶于 100 g 水, 其凝固点是 -0.0588°C; 0.542 g HgCl<sub>2</sub> 溶于 50 g 水, 其凝固点是 -0.0744°C。用计算结果判断这两种盐在水中的电离状况。

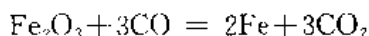
4.20 密闭钟罩内有两杯溶液, 甲杯中含 1.68 g 蔗糖(C<sub>12</sub>H<sub>22</sub>O<sub>11</sub>)和 20.00 g 水, 乙杯中含 2.45 g 某非电解质和 20.00 g 水。在恒温下放置足够长的时间达到动态平衡, 甲杯水溶液总重量变为 24.9 g, 求该非电解质的摩尔质量。

- 4.21 按下列3种要求,分别计算  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 溶液在  $25^\circ\text{C}$  时的渗透压各是多少? 将计算结果和实验值 ( $\sim 85 \text{ kPa}$ ) 进行比较。
- ① 若 NaCl 完全电离,离子浓度按  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  计算。
  - ② 利用(4.9)式,求活度,算渗透压。
  - ③ 利用(4.10)式,求活度,算渗透压。
- 4.22 人体眼液的渗透压  $37^\circ\text{C}$  时约为  $770 \text{ kPa}$ ,市售的某种眼药水是用下列4种物质配制而成的:  $5.00 \text{ g ZnSO}_4$ ,  $17.00 \text{ g H}_3\text{BO}_3$  (硼酸),  $0.20 \text{ g}$  盐酸黄连素和  $0.008 \text{ g}$  盐酸普鲁卡因,溶于水并稀释到  $1000 \text{ cm}^3$ 。若设  $\text{ZnSO}_4$  完全电离,硼酸是一元弱酸不电离,黄连素和普鲁卡因含量少忽略不计时,计算该眼药水的渗透压是多少? 比较用(4.10)式求活度系数和不考虑活度系数的计算结果。

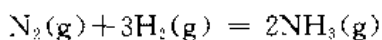
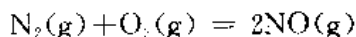
## 第5章 化学热力学

- 5.1 反应热的测量  
(Measurement of Heat for the Reaction)
- 5.2 焓与焓变  
(Enthalpy and Enthalpy Change)
- 5.3 热化学方程式  
(Thermochemical Equation)
- 5.4 热化学定律  
(Laws of Thermochemistry)
- 5.5 生成焓  
(Enthalpy of Formation)
- 5.6 键焓  
(Bond Enthalpy)
- 5.7 熵  
(Entropy)
- 5.8 Gibbs 自由能  
(Gibbs Free Energy)
- 5.9 Gibbs-Helmholtz 方程的应用  
(The Application of Gibbs-Helmholtz Equation)

化学热力学的重要性不仅在于可以应用它的基本原理解释许多化学现象,而且还能依据这些原理去判断反应进行的方向,预测反应发生的可能性。在日常化学工作中我们总会遇到这样或那样的实际问题,其中有许多是要借助于热力学方法才能得到圆满解决。例如,高炉炼铁过程中的一个主要反应



然而我们是否有可能利用类似的反应进行高炉炼铝?又如,氟化氢能刻蚀玻璃,而其同类化合物氯化氢却为什么不能?再如,NO和CO都是汽车尾气中的有毒成分,它们能否相互起反应以生成无毒的 $\text{N}_2$ 和 $\text{CO}_2$ ?天然金刚石非常珍贵,但其同素异形体石墨却极其普通和价廉,能否找到一种实验条件使石墨转化为金刚石?已知用 $\text{O}_2$ 或用 $\text{H}_2$ 都可以固定大气中的 $\text{N}_2$ ,反应为



那么工业上进行人工固氮应该选用哪一种反应更为经济合理?……要回答诸如此类有趣而重要的问题可求助于化学热力学,而我们首先需要懂得内能、焓、熵、自由能等热力学函数的基本含义。作为化学学科的一个重要分支,化学热力学内容极其丰富,但本章仅拟对其中的基本部分做一些简单介绍,以作为学习化学平衡、热化学、电化学等内容的基础,同时也可初步懂得如何应用热力学数据说明一些化学现象。化学反应总是伴随着吸热或放热现象,所以,化学反应的热效应是最基本的、最直接的热力学数据之一,本章首先从化学反应的热效应开始讨论。

## 5.1 反应热的测量

不少化学反应的热效应是可以直接测量的。测量反应热的仪器统称为量热计(Calorimeter)<sup>①</sup>,其中最简单的一种就是“保温杯式”量热计,如图 5.1 所示。这种仪器装置由保温和测温

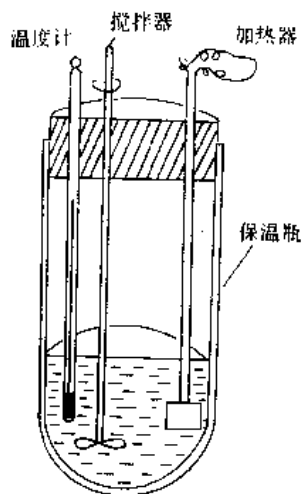


图 5.1 保温杯式量热计

两部分组成。保温的目的是不让反应热散失出去,也不让外界的热传递进来,亦即保证反应过程与外界不发生热的交换。镀银的玻璃瓶胆或聚苯乙烯泡沫杯都具有这种绝热的性能。为了准确测量温度变化,需要使用比较精确的温度计,至少是具有 0.1℃ 刻度的温度计,这种温度计借助放大镜可以读出 0.01℃ 的温度变化。利用这种简单的仪器装置便可以测量中和热、溶解热以及其他溶液反应的热效应。如取一定量已知浓度的稀 HCl 溶液置于保温瓶中,另取一份已知浓度的稀 NaOH 溶液于烧杯中。待酸、碱两份溶液温度恒定并相等时,将碱溶液迅速倒入保温瓶中,盖紧瓶帽并适度搅拌,由于 HCl 和 NaOH 的中和反应放热而使溶液温度升高,记录此刻的温度的变化。由温度升高值可以计算反应过程的热效应。反应所放热量  $Q$  应该等于量热计和反应后溶液升温所需的热量

$$Q = cV\rho\Delta t + C\Delta t = (cV\rho + C) \times \Delta t \quad (5.1)$$

式中  $\Delta t$  是溶液温度升高值,如设  $t_{\text{始}}$  为反应开始时溶液的温度,  $t_{\text{终}}$  为反应终止时的溶液温度,则  $\Delta t = t_{\text{终}} - t_{\text{始}}$ ;  $c$  为溶液的比热;  $V$  为反应后溶液的总体积;  $\rho$  为溶液的密度;  $C$  叫作量热计常数,它代表量热计各部件(如杯体、搅拌器、加热器、温度计等)热容量之总和,即量热计每升高 1℃ 所需的热量。确定  $C$  值最简便的方法是将一份冷水( $t_1, c_1, V_1, \rho_1$ )置于量热计中,随即再将另一份热水( $t_2, c_2, V_2, \rho_2$ )倒入,搅拌并记录最终温度  $t$ 。热水所放热量必定等于冷水所吸热量和量热计所吸热量之和,  $Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}}$ , 即

$$(t_2 - t)c_2V_2\rho_2 = (t - t_1)[c_1V_1\rho_1 + C]$$

当所用热水和冷水的体积、密度、比热已知时,测定它们的起始温度和最终温度,即可计算量热计常数  $C$  值。

**【例 5.1】** 某次学生实验数据如下,试求摩尔中和热。

	浓度 mol · dm <sup>-3</sup>	体积 cm <sup>3</sup>	比热 J · g <sup>-1</sup> · °C <sup>-1</sup>	密度 g · cm <sup>-3</sup>	温度
HCl	1.01	100			$t_{\text{始}} = 22.30 \text{ } ^\circ\text{C}$
NaOH	1.13	100			$t_{\text{终}} = 29.00 \text{ } ^\circ\text{C}$
NaCl	0.50	200	4.03	1.02	$t_{\text{冷}} = 22.10 \text{ } ^\circ\text{C}$
冷水		100			$t_{\text{热}} = 34.55 \text{ } ^\circ\text{C}$
热水		100			$t_{\text{混}} = 28.00 \text{ } ^\circ\text{C}$

① 过去用卡(Calorie)做热量单位, Calorimeter 即由 Caloric 一词演化而来。

**解** 先由冷水和热水温度变化求量热计常数,再用(5.1)式求中和热。为简便起见,设冷水与热水密度  $\rho_1 = \rho_2 = 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,比热  $c_1 = c_2 = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ,代入上式,得到

$$\begin{aligned} & (34.55 - 28.00) \text{ C} \times 100 \text{ cm}^3 \times 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} \\ & = (28.00 - 22.10) \text{ C} \times (100 \text{ cm}^3 \times 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} + C) \end{aligned}$$

求得量热计常数  $C = 46.1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}$

代入(5.1)式

$$\begin{aligned} Q &= (200 \text{ cm}^3 \times 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 4.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1} + 46.1 \text{ J} \cdot \text{C}^{-1}) \\ & \times (29.00 - 22.30) \text{ C} = 5.82 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\text{摩尔中和热} = \frac{5.82 \text{ kJ}}{1.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.100 \text{ dm}^3} = 57.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

查阅有关化学手册可知,  $1 \text{ mol H}^+$ 和  $1 \text{ mol OH}^-$ 起反应时放热  $57.3 \text{ kJ}$ ,实验结果与此数据相符。

这种实验方法的设备和操作都很简便,适用于一般溶液反应的热效应测定。它的缺点是不够精确:刻度为  $0.1 \text{ C}$  的温度计,只能读出  $0.01 \text{ C}$ ;换用能读出  $0.001 \text{ C}$  温度差的精密温度计,其结果当然可以更加精确一些,但由于搅拌过程摩擦生热以及保温杯绝热不佳等因素都会产生实验误差。这类量热计法所测定的反应热都是在恒压条件下的热效应,为便于区别,我们用符号  $Q_p$  代表恒压热效应。

另一种常见的量热计叫“弹式量热计”,如图 5.2 所示。化学反应在一个可以完全密闭的厚壁钢制容器内进行,该容器的形状像小炸弹,所以叫“钢弹”。这种量热计适用于测定燃烧热。在实验进行前必需向钢弹中通入一定量燃烧反应所需的高压氧气,所以也叫“氧弹”。弹盖由细密螺纹旋紧,整个氧弹位于有绝热外套的水浴之中。弹内样品池中的试样与引燃丝相接触,样品燃烧时所放热量等于水浴中水所吸收的热量和钢弹、搅拌器、器壁等各部件所吸收热量之总和。钢弹是密闭容器,反应过程中总体积可认为是不变的,这样测定的热效应是恒容反应热  $Q_v$

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}} \quad Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} \quad (5.2)$$

设水浴中水量为  $m \text{ g}$ ,水的比热是  $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$ ,温升为  $\Delta t \text{ C}$ ,则  $Q_{\text{水}} = 4.18 \times m \times \Delta t$ ,而  $Q_{\text{弹}} = C \times \Delta t$ ,  $C$  也是量热计常数,各个量热计的  $C$  值都是不同的,所以先要用标准物质进行标定。常用的标准物是苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ),它的燃烧热等于  $3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

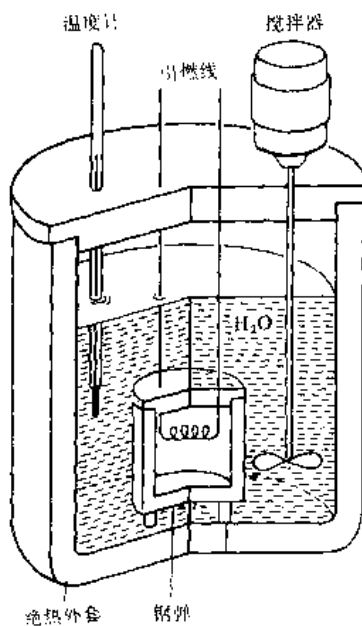


图 5.2 弹式量热计

**【例 5.2】**  $1.01 \text{ g}$  苯甲酸在盛有  $2.80 \text{ kg}$  水的弹式量热计中燃烧时,温度由  $23.44 \text{ C}$  升高到  $25.42 \text{ C}$ ,求弹式量热计常数  $C$ 。

解 利用(5.2)式求  $C$ 。

已知苯甲酸摩尔质量为  $122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以  $1.01 \text{ g}$  苯甲酸燃烧所放热量

$$Q_v = 3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{1.01 \text{ g}}{122 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 26.7 \text{ kJ}$$

2.80 kg 水所吸收的热量

$$Q_w = 4.18 m \Delta t$$

$$= 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 2.80 \times 10^3 \text{ g} \times (25.42 - 23.44) ^\circ\text{C} = 23.2 \text{ kJ}$$

量热计部件所吸收的热量

$$Q_{\text{器}} = C \Delta t = C(25.42 - 23.44) = 1.98 C \text{ kJ}$$

代入(5.2)式

$$Q_v = Q_w + Q_{\text{器}}$$

$$26.7 \text{ kJ} = 23.2 \text{ kJ} + 1.98 C \text{ kJ}$$

所以

$$C = 1.77 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

即该量热计每升高  $1^\circ\text{C}$  需吸热  $1.77 \text{ kJ}$ 。

**【例 5.3】**  $0.865 \text{ g}$  火箭燃料二甲基肼  $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$  在盛有  $2.80 \text{ kg}$  水的上述弹式量热计中燃烧时, 温度由  $23.35^\circ\text{C}$  升高到  $25.37^\circ\text{C}$ 。求二甲基肼的摩尔燃烧热。

解  $0.865 \text{ g}$  样品燃烧时所放热量可用(5.2)式求算

$$Q_v = Q_w + Q_{\text{器}} = (4.18 \times 10^{-3} \times m + C) \times \Delta t \text{ kJ}$$

$$Q_v = (4.18 \times 10^{-3} \times 2.80 \times 10^3 + 1.77) \times (25.37 - 23.35) = 27.2 \text{ kJ}$$

已知二甲基肼的摩尔质量是  $60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以其摩尔燃烧热为

$$27.2 \text{ kJ} \times \frac{60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.865 \text{ g}} = 1.89 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

量热计的种类还有很多, 但基本原理差不多, 随研究工作性质的不同对精确度要求也有很大差别。以上两例表明实验测得的热效应可以有恒压反应热( $Q_p$ )和恒容反应热( $Q_v$ )之别。19世纪以来科学家们积累了大量反应热的数据, 一般理化手册都有专门章节记载, 此外还有多种国际性的专门手册<sup>①</sup> 汇集各种热力学数据。但这些数据并不是  $Q_p$  或  $Q_v$ , 而是  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$ , 这些物理量的含义是什么? 为什么汇集这些数据? 它们和  $Q_p$ 、 $Q_v$  有何关系? 如何利用这些数据判定化学反应的方向和限度?

## 5.2 焓与焓变

物质的内能( $U$ )是物质的一种属性, 物质所含分子及原子的动能、势能、核能、电子能等的

① 查阅热力学数据常用的手册, 如:

[1] R. C. Weast 主编“Handbook of Chemistry and Physics”第 69 版(1988—1989)。这是大型手册, 其中 D50—97 页为常见物质的热力学数据。

[2] D. D. Wagman 主编“Selected Values of Chemical Thermodynamic Property”(1965)。这是热力学数据专门手册。

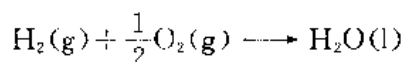
[3] J. G. Stark, H. G. Wallace “Chemistry Data Book” SI edition (1975), 杨厚昌译, 石油工业出版社出版(1980)。这是一本简明扼要的小手册, 适合学生使用, 其中 36—96 页为热力学数据。

[4] [澳] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay 编, 周宁怀译。《SI 化学数据表》, 高等教育出版社(1987)。这是一本与大学化学教学配套的国际单位制化学数据手册。

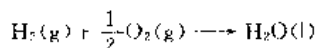
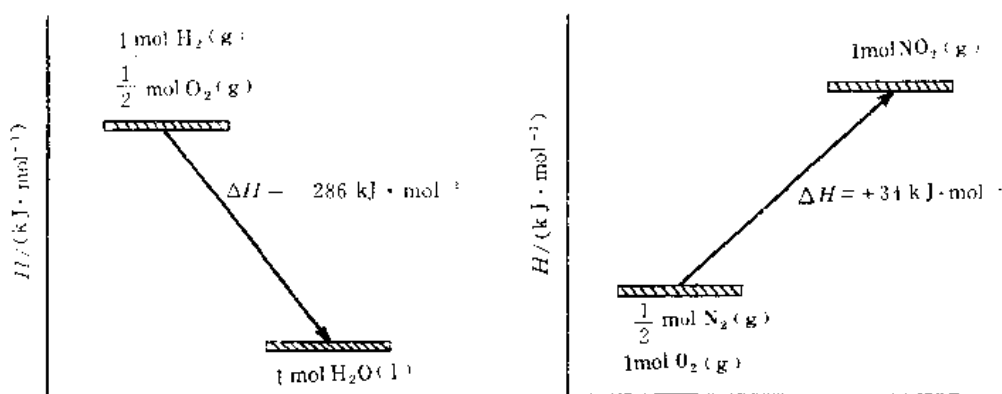
能量总和叫作内能。物质的内能由其所处的状态决定：物质处于一定状态，就具有一定的内能，状态发生改变，内能也随之改变。物质在经过一系列变化之后，如果又回到原来状态，则其内能也恢复为原值。决定物质状态的物理量称为“状态函数(state function)”。焓( $H$ )是一种与内能(internal energy)有联系的物理量，它也是一种状态函数。一个化学反应是吸热还是放热，在特定条件下是由生成物和反应物焓值之差所决定，即

$$\sum H_{\text{生成物}} - \sum H_{\text{反应物}} = \Delta H \quad (5.3)$$

$\Delta H$  叫作焓变，按热力学定义它等于恒压反应热<sup>①</sup>( $Q_p$ )。例如，实验测定在常温常压下 1 mol  $H_2(g)$  与 0.5 mol 的  $O_2(g)$  化合生成 1 mol  $H_2O(l)$  时放热 286 kJ(起反应时温度较高，但放热量是按生成物冷却到反应物原始的压力和温度计算的)。这个反应过程放热意味着生成物的总焓值( $\sum H_{\text{生成物}}$ ) 小于反应物的总焓值( $\sum H_{\text{反应物}}$ )，如图 5.3 所示。



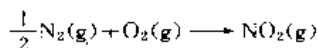
$$\Delta H = H_{1 \text{ mol } H_2O(l)} - [H_{1 \text{ mol } H_2(g)} + H_{\frac{1}{2} \text{ mol } O_2(g)}] = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sum H_{\text{生成物}} < \sum H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H$  为负值，放热反应



$$\Delta H = +34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sum H_{\text{生成物}} > \sum H_{\text{反应物}}$$

$\Delta H$  为正值，吸热反应

图 5.3 焓变示意图

又如在常温常压下 0.5 mol  $N_2(g)$  和 1 mol  $O_2(g)$  化合生成 1 mol  $NO_2(g)$  要吸收 34 kJ 的热，这意味着生成物的总焓值( $\sum H_{\text{生成物}}$ ) 大于反应物的总焓值( $\sum H_{\text{反应物}}$ )。总之，反应热与焓变有关。那么焓的定义是什么？焓与内能是什么关系？怎样理解焓与内能都是状态函数？焓变就是反应热吗？这些问题可由热力学第一定律说明。

以下的讨论常用到体系(system)和环境(surrounding)两个概念，这是热力学常用的术语。“体系”是指我们集中注意力要研究的范围；在体系之外又与体系密切相关的部分，则称为环境。例如讨论镁条燃烧生成氧化镁的反应，镁条、氧气和氧化镁就是我们研究的体系。又如考虑水的蒸发，则水和水蒸气是我们研究的体

① 参见(5.6)式的有关推导(第77页)。



系。体系也就是我们研究的对象,它包含一定种类和一定数量的物质。体系的外界则是环境。

热力学第一定律可以简述为:体系<sup>①</sup>内能的变化( $\Delta U$ )等于体系从环境所吸收的热量( $Q$ )减去体系对环境所做的功( $W$ )。例如,一定量气体吸收 60 kJ 的热<sup>②</sup>并对环境做 20 kJ 的功,则该气体的内能必定增加  $60 - 20 = 40$  kJ。热力学第一定律的数学表达式<sup>③</sup>

$$\Delta U = Q - W \quad (5.4)$$

其中  $\Delta U$  是体系内能的变化,即最终状态内能( $U_2$ )和起始状态内能( $U_1$ )的差值( $U_2 - U_1 = \Delta U$ )。 $Q$  是体系吸收的热量, $W$  是体系对环境所做的功。应用(5.4)式时要特别注意各物理量的正、负号,即

$\Delta U$  —— (+)值体系内能增加,(-)值体系内能减少;

$Q$  —— (+)值体系吸收的热量,(-)值体系放出的热量;

$W$  —— (+)值体系对环境做功,(-)值环境对体系做功。

此外,还需注意,以上 3 项的**单位必须一致**。如果 3 项的单位不同,就必须将它们进行换算,然后再计算。

**【例 5.4】** 在 78.3°C 及 1.00 atm (1 atm = 101 kPa) 下, 1.00 g 乙醇蒸发变成 626 cm<sup>3</sup> 乙醇蒸气时,吸热 204 cal,求内能变化  $\Delta U$  是多少焦耳。

**解** 本题所给单位既不规范也不一致,计算时要进行换算。

已知 1 cal = 4.18 J      1 dm<sup>3</sup> · atm = 101 J

体系吸收热量       $Q = 204 \text{ cal} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} = +854 \text{ J}$

体系所做的功是指液态乙醇气化时所做的恒压体积膨胀功

$$W = p\Delta V = 1.00 \text{ atm} \times 0.626 \text{ dm}^3 \times 101 \text{ J} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3} = 63.2 \text{ J}$$

(忽略液态乙醇所占体积)

$$\therefore \Delta U = Q - W = 854 \text{ J} - 63.2 \text{ J} = +791 \text{ J}$$

以上结果表示 1.00 g 乙醇在 78.3°C 气化时,吸收 854 J 热量,做 63.2 J 的功,其内能增加 791 J。

(5.4)式中  $W$  可以是机械功、电功、体积膨胀功等各种形式的功,许多常见的化学变化或物理变化往往只做等压体积膨胀功( $W_c$ )而不做其他类型的功<sup>④</sup>( $W'$ )。当压力为  $p$ 、体积变化为  $\Delta V$  时,  $W_c = p\Delta V$ , 而  $W' = 0$ 。当变化过程在等压下进行,则  $Q$  即为  $Q_p$ , 所以当体系在等压条

① 严格地说,应称为“封闭体系”,凡体系和环境之间可以有能量交换而没有物质交换的体系叫作封闭体系(closed system)。如我们考虑乙醇的蒸发或乙醇的燃烧问题,它们都属封闭体系。

② 过去习惯用“卡(cal)”作为热的单位,用“焦耳(J)”作为功的单位。现行国际单位制(SI制)规定能、热、功的单位都用焦耳。见例题 5.4。

③ 中学物理课本写作  $\Delta E = Q - W$ , 内能也可以用符号  $E$  表示,式中  $\Delta E$  即体系内能的变化,  $Q$  是指环境对体系所供的热,  $W$  是指环境对体系所做的功。当我们注意研究环境向体系供热并做功,使体系内能增加的一类问题时,用  $\Delta E = Q + W$  比较方便。而结合化学反应,我们关心的却是环境对体系加多少热(即体系吸热),体系对环境做多少功,体系净增内能是多少?这时用  $\Delta E = Q - W$  比较方便。不论哪一种表达方式,含意都是相同的,都表示能量的转化和守恒。只是有“ $W$  代表体系对环境做功,还是环境对体系做功”之别。使用(5.4)式务必注意。

④ 即将体系所做的功分为体积膨胀功( $W_c$ )和其他功( $W'$ )两部分,即

$$W = W_c + W' = p\Delta V + W'$$

件只做体积膨胀功时, (5.4)式可改写为

$$\Delta U = Q_p - p\Delta V \quad (5.5)$$

或

$$U_2 - U_1 = Q_p - p(V_2 - V_1)$$

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = Q_p$$

在热力学中把  $U + pV$  定义为焓( $H$ ), 即  $H = U + pV$

可知

$$H_2 - H_1 = \Delta H = Q_p \quad (5.6)$$

代入(5.5)式, 则得

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \quad (5.7)$$

在应用以上公式时, 须注意(5.4)式的热力学第一定律( $\Delta U = Q - W$ )是对任何体系(或封闭体系)且不附带其他条件的通式; 而(5.5)~(5.6)式则是该定律在等压下体系只做体积膨胀功的特定条件下的表达式, 如等压下水的蒸发、乙醇的燃烧等都符合后面这些条件的。由前面的推导过程可见,  $H = U + pV$  是焓的严格数学表达式, 而  $\Delta H = Q_p$  则指明在等压和体系不做其他功的条件下焓变的具体物理意义。(5.7)式是化学热力学中一个很重要的公式, 以后还会经常用到。

化学反应若在密闭的氧弹中进行, 此时体积不变( $\Delta V = 0$ ), 体积膨胀功  $W_e = 0$ , 若其他形式的功  $W'$  也等于零, 即  $W = 0$ 。此时反应热即为  $Q_v$ 。代入(5.4)式, 得到

$$\Delta U = Q_v - W = Q_v \quad (5.8)$$

综上所述, 可知

(1) 焓( $H$ )是人们在处理体系状态变化时引入的一个状态函数, 其定义为  $H = U + pV$ 。

(2) 在等压的条件下, 体系的焓变等于体系的内能变化和体系所做的等压体积膨胀功之和, 即  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 。

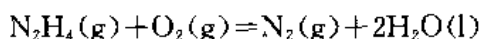
(3) 等压变化过程热效应  $Q_p$  可以直接测定; 在等压条件下只做体积膨胀功的体系的焓变等于  $Q_p$ , 即  $\Delta H = Q_p$ 。

(4) 恒容变化过程中的热效应  $Q_v$ , 也可以直接测定。不做其他功的体系的内能变化等于  $Q_v$ , 即  $\Delta U = Q_v$ 。

(5) 对理想气体而言,  $p\Delta V = \Delta n \cdot RT$ , 所以  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$  或  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ 。

**【例 5.5】** 1.00 g 火箭燃料联氨( $N_2H_4$ ) 在氧气中完全燃烧(等容)时, 放热 20.7 kJ(25°C)。试求 1 mol  $N_2H_4$  在 25°C 燃烧时的内能变化和等压反应热。

**解** 联氨燃烧反应方程式



1 mol  $N_2H_4$  在等容下燃烧时放热

$$Q_v = -20.7 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \times 32.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

体系内能变化等于  $Q_v$ , 按(5.8)式  $\Delta U = Q_v = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 注意符号! 燃烧时体系放热, 所以  $Q_v = \Delta U$  为负值, 即体系内能降低。  $\Delta H$  可按(5.7)式计算, 在  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  式中,  $\Delta U$  已求得,  $p\Delta V$  怎样计算? 在化学方程式中的 4 种物质只有  $H_2O$  是液态, 它的体积与气体相比很小, 可以忽略, 所以反应前后体积的变化可单从气态物质考虑, 若它们都是理想气体, 则可知

$$p\Delta V = \Delta n \times RT$$

$N_2H_4$  燃烧反应中, 2 mol 气态反应物, 生成 1 mol 气态产物, 所以  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ ,

$\Delta U$  和  $Q_V$  是按 25°C 计算的, 所以

$$\begin{aligned}\Delta H &= \Delta U + \Delta n \times RT \\ &= -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-1) \times 0.00831 \times (273 + 25) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 2.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

一般化学反应变化的摩尔反应热大致在几十至几百 kJ 的数量级, 而  $\Delta n$  通常只是 1、2 或 3 mol, 所以  $\Delta nRT$  项只是几个 kJ, 因此多数化学反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$  差值很小。如上述例题中的  $\Delta H$  和  $\Delta U$  相差仅 2.5 kJ · mol<sup>-1</sup>, 尤其是溶液反应或固相反应中  $\Delta H$  和  $\Delta U$  往往只相差万分之几或十万分之几。显然也可以说, 这些反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$  值基本上相等。

以上提到的各种物理量中,  $p, V, T, U, H$  等都是状态函数, 而  $Q$  和  $W$  则不是, 凡只与体系所处状态有关, 而与变化路径无关的物理量都是状态函数。各种状态函数之间相互联系相互制约。一定量物质在一定的温度压力条件下, 其体积、内能、焓都是确定的。如在 25°C 和 101 kPa 时, 1000 g 水的体积  $V = 1003 \text{ cm}^3$ , 不论这些水是由蒸气冷凝, 还是由冰融化或是由  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  化合生成, 其体积都是  $1003 \text{ cm}^3$ , 也就是说 1000 g 水的体积由它所处的状态 (25°C, 101 kPa) 所决定, 而与形成的路径无关。这 1000 g 水的内能  $U$  在 25°C 和 101 kPa, 也是定值, 因为温度、压力确定之后, 体系的动能、势能等就是定值, 这些能量的总和“内能”当然也是定值。由定义  $H = U + pV$  可知, 在 25°C 和 101 kPa 时  $U$  和  $pV$  既然都已确定,  $H$  当然也是定值; 一旦改变压力或温度,  $V, U, H$  也随之发生变化。如升温到 90°C, 压力仍为 101 kPa 时, 1000 g 水的体积则变为  $1036 \text{ cm}^3$ 。内能则由  $U_{25}$  变为  $U_{90}$ , 焓则由  $H_{25}$  变为  $H_{90}$ , 图示如下:

状态 I	→	状态 II	
1000 g 水, 25°C, 101 kPa		1000 g 水, 90°C, 101 kPa	
$V_1 = 1003 \text{ cm}^3$		$V_2 = 1036 \text{ cm}^3$	$\Delta V = 1036 - 1003 = 33 \text{ cm}^3$
$U_1 = U_{25}$		$U_2 = U_{90}$	$\Delta U = U_{90} - U_{25}$
$H_1 = H_{25}$		$H_2 = H_{90}$	$\Delta H = H_{90} - H_{25}$

1000 g 水由状态 I (25°C, 101 kPa) 变为状态 II (90°C, 101 kPa) 时, 体积变化

$$\Delta V = 1036 - 1003 = 33 \text{ cm}^3$$

由于  $V$  是状态函数, 所以  $\Delta V$  值与升温的方式或路径无关, 在 101 kPa 时 1000 g 水温度由 25°C 升高到 90°C, 体积总是增加  $33 \text{ cm}^3$ 。同理,  $\Delta U$  和  $\Delta H$  也不随升温方式不同而异。但热和功不是状态函数, 就不具有这种特性。例如有一定量理想气体由状态 I ( $p_1 = 6 \text{ kPa}$ ,  $V_1 = 2 \text{ dm}^3$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ) 变为状态 II ( $p_2 = 1 \text{ kPa}$ ,  $V_2 = 12 \text{ dm}^3$ ,  $t = 25^\circ\text{C}$ ), 气体等温膨胀做功, 所需热量可从环境吸收。由状态 I 变为状态 II, 可以一步减压 (过程 A), 也可以分两步减压 (过程 B) 或分三步减压 (过程 C)。这 3 种变化过程, 始态和终态都相同, 内能 ( $U$ ) 是状态函数, 所以

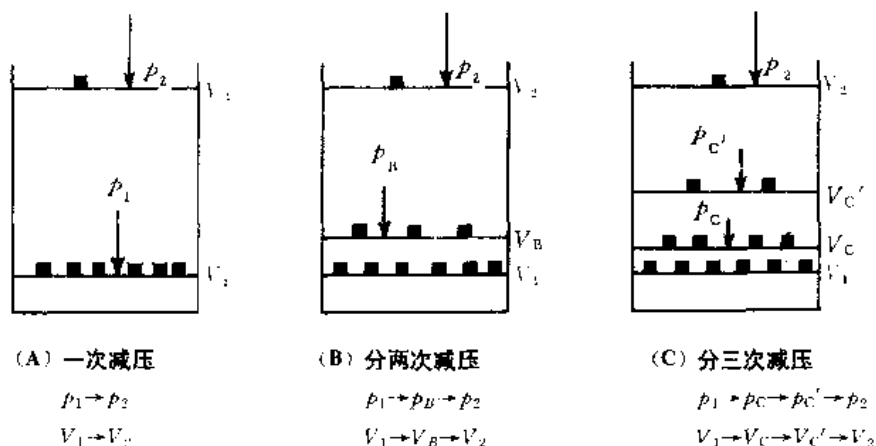
$$\Delta U_A = \Delta U_B = \Delta U_C$$

但功 ( $W$ ) 不是状态函数, 体系做功的多少与路径有关, 当中间状态 B、C、C' 也都在 25°C, 那么这 3 种过程的体积膨胀功

$$\text{过程(A)} \quad W_A = p_2(V_2 - V_1) = 1 \times (12 - 2) = 10 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$$

$$\text{过程(B)} \quad W_B = p_B(V_B - V_1) + p_2(V_2 - V_B) = 3 \times (4 - 2) + 1 \times (12 - 4) = 14 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$$

$$\begin{aligned}\text{过程(C)} \quad W_C &= p_C(V_C - V_1) + p_C(V_{C'} - V_C) + p_2(V_2 - V_{C'}) \\ &= 4 \times (3 - 2) + 2 \times (6 - 3) + 1 \times (12 - 6) = 16 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3\end{aligned}$$



这3种过程所做的功不等

$$W_C > W_B > W_A$$

已知

$$\Delta U = Q - W$$

因为  $\Delta U_A = \Delta U_B = \Delta U_C$ , 而  $W_C > W_B > W_A$ , 所以  $Q_C > Q_B > Q_A$ 。

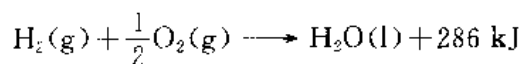
由上述比较不仅可以看到体系做功和吸收热量随路径不同而异, 还可以看到在等温下分步减压比一步减压做的功多, 吸收的热也多。由此可以类推, 若过程分4步或分10步减压, 则  $W_4$  或  $W_{10}$  一定大于  $W_B$  和  $W_C$ 。当分成无数步减压, 则体系将做最多的功, 也需吸收最多的热。“无数步”是一种极限情况, 这样的过程在热力学中叫作可逆过程(reversible process)。等温可逆过程体系做功最多(用  $W_{max}$  代表), 吸热也最多(用  $Q_r$  代表)。可逆过程是一种“理想”的极限变化过程, 由此求得理想的最大功(或热), 以便与实际功进行比较。

上述几种状态函数又可分为两类, 一类与物质的量有关, 如  $V, U, H$ ; 另一类则与物质的量无关, 如  $T, p$ 。例如在  $25^\circ\text{C}$  与  $101\text{ kPa}$   $1000\text{ g}$  水的体积是  $1003\text{ cm}^3$ , 而  $1\text{ g}$  水的体积则是  $1.003\text{ cm}^3$ , 内能和焓也是这样。但不论是  $1000\text{ g}$  水还是  $1\text{ g}$  水, 温度同样都是  $25^\circ\text{C}$ 。  $10\text{ g } 25^\circ\text{C}$  水和  $10\text{ g } 25^\circ\text{C}$  水混合之后体积、内能、焓都加倍, 但温度并不是  $50^\circ\text{C}$  而仍是  $25^\circ\text{C}$ 。我们把与物质质量有关的一类物理量叫作容量性质(extensive properties), 而把无关的一类叫作强度性质(intensive properties)。各种形式的功都可以解析为这两类物理量的乘积。例如

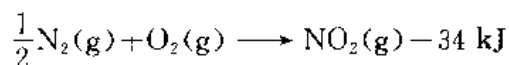
功的形式	强度性质	容量性质的变化
膨胀功	压力( $p$ )	体积( $\Delta V$ )
电功	电势( $V$ )	电量( $Q$ )
机械功	力( $F$ )	距离( $S$ )

### 5.3 热化学方程式

凡注明反应热的化学方程式就叫热化学方程式, 在中学化学课本里是将反应热一起写在方程式里的, 如



或



在前一反应中反应热  $Q$  等于  $286\text{ kJ}$ , 用  $+Q$  表示放热, 在后一反应式中反应热为  $34\text{ kJ}$ , 用  $-Q$  代表吸热, 这种表示法比较直观。按质能联系定律, 以上表示法是可行的, 核反应过程常用这种

表示方法。而普通的化学方程式注重于质量的守恒,把反应物、生成物原子结合的变化和能量变化  $Q$  用加减号联系在一起欠妥。此外,严格说来这种表示方法不够准确,因为化学反应的反应热是随反应进行的温度和压力而有变化的,故在化学热力学书刊中这两个热化学方程式的写法是



或

$$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta_r H_m^\ominus(298) = +34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

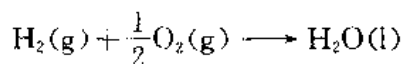
焓( $H$ )左下角的  $r$  代表化学反应(reaction);右下角  $m$  代表摩尔(mol);右上角的  $\ominus$  代表热力学标准状态(简称标态)<sup>①</sup>;括号内的数字代表热力学温度,单位为 K;  $\Delta H$  则为焓变。气态物质的标态用压力表示,过去用 1 atm,推行国际单位制(SI 制)之后,似应该改用 101.3 kPa,但这数字有诸多不便,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的专家们建议选用  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  (1 bar) 作为气态物质的热力学标态<sup>②</sup>,符号为  $p^\ominus$ 。溶液的标态则指溶质浓度或活度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。对稀溶液而言,也可用  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。液体和固体的标态则指处于标准压力下的纯物质。最常用的焓变值是 298 K (25°C) 的,严格地说焓变值是随温度变化的,但在一定温度范围内变化不大,凡未注明温度的  $\Delta_r H_m^\ominus$  就代表在 298 K 及标态时的焓变,也可以简写为  $\Delta H^\ominus$ , 随后数值的单位用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。总之  $\Delta H$  泛指任意状态的焓变,  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  代表压力在标态、温度为  $T$  时化学反应的摩尔焓变的完整符号,而  $\Delta H^\ominus$  则为在标态和 298 K 时摩尔焓变的简写符号。

焓变等于负值,即生成物总焓值小于反应物总焓值,即反应过程放热。焓变等于正值,即生成物总焓值大于反应物总焓值,即反应过程吸热。 $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的化合反应是放热的,故  $\Delta H$  为负值。而前面的反应式里  $Q$  取 (+) 号代表放热反应。相反的正负号却表示相同的放热过程,在使用时务必留神,否则会引起 200% 的误差!!

放热反应  $\Delta H = (-)$  在反应式中  $Q$  用 (+) 号相连

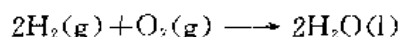
吸热反应  $\Delta H = (+)$  在反应式中  $Q$  用 (-) 号相连

$\Delta H$  的单位用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>③</sup>。焓是容量性质,  $\Delta H$  的大小与物质的量成正比。在书写化学反应方程式时须注意焓变值应该与一定的反应式相对应(如在 298 K)



$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{或简写成} \quad \Delta H^\ominus = -286 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

而



$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad \text{或简写成} \quad \Delta H^\ominus = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在此  $\text{mol}^{-1}$  已不是指 1 mol  $\text{H}_2$  或 1 mol  $\text{O}_2$ , 而是指“1 mol 反应”。所谓 1 mol 反应可以是 1 mol  $\text{H}_2$  和  $\frac{1}{2}$  mol  $\text{O}_2$  起反应,也可以是 2 mol  $\text{H}_2$  和 1 mol  $\text{O}_2$  起反应,前者放热 286 kJ,后者放热 572 kJ。这种单位表示方法是 1977 年国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)物理化学分会所推荐的。所以  $\Delta H$  值应和化学方程式相对应,以使“1 mol 反应”有明确的含义,笼统地说反应热是

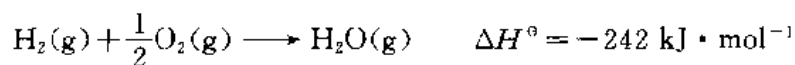
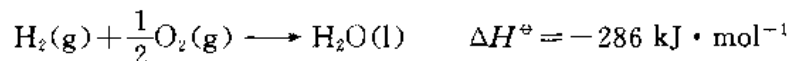
① 按 GB 3102.8-93,标准状态的角标  $\ominus$  已改成  $\ominus$ ,本印次未及改动。

② 旧的标准态压力为 1 atm,新的标准态压力改为 1 bar(100 kPa)之后,涉及气态物质的热力学数据将有微小变动。本书各热力学数据摘自最常用的手册“Handbook of Chemistry and Physics”,这些还是按旧标准的数据,使用时会有微小误差。

③ 1960 年以前,  $\Delta H$  的单位一般都用卡(cal)。按 1960 年第十一届国际计量大会通过的 SI 制,  $\Delta H$  的单位应改用焦耳(J),  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ , 1977 年 IUPAC 物理化学分会建议:  $\Delta H$  的单位应改为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,以使一些热力学公式的单位更加合理。事物总是发展变化的,  $\Delta H$  的单位也是在不断改进中渐趋完善。

多少  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  容易引起误解。

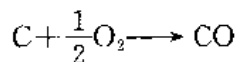
由于物质状态变化时总伴随焓变,所以书写热化学方程式时应注明物态,如下列两个反应



两个  $\Delta H^\ominus$  值的不同在于:在标态及 298 K 下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的焓值不同,液态  $\text{H}_2\text{O}$  变为气态的  $\text{H}_2\text{O}$  要吸热,所以  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  化合生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的放热量要比生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的小些。

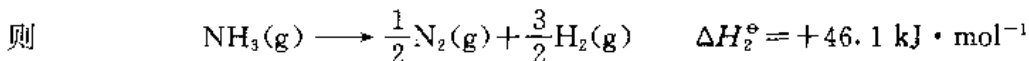
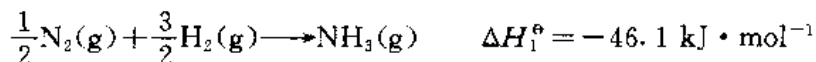
## 5.4 热化学定律

化学方程式成千成万,热化学方程式也成千成万。虽然有些化学反应的  $\Delta H$  可以直接测定,但也有些是无法直接测定的,例如反应



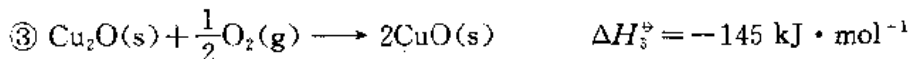
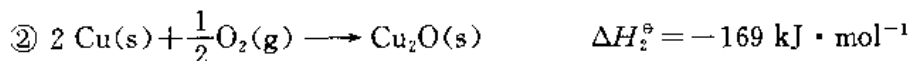
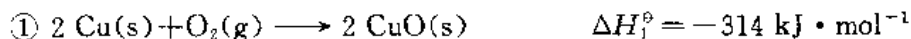
因为碳燃烧时不可能完全变成  $\text{CO}$ ,总有一部分变成  $\text{CO}_2$ ,这个反应的  $\Delta H$  值是冶金工业很有用的数据,但是不能直接测定,只能间接求算。此外我们也不可能直接测定所有化学反应的反应热。化学家们在研究了相当多的化学现象之后,总结提出了热化学定律。用现代术语表述热化学方面的两个定律:

(1) 在相同条件下正向反应和逆向反应的  $\Delta H$  数值相等,符号相反(如在 298 K)。



氮和氢化合生成 1 mol 氨时,放热 46.1 kJ,那么 1 mol 氨分解生成氮和氢时就需要吸收 46.1 kJ 的热。在 18 世纪末 Lavoisier 和 Lapalace 就发现了这个规律,当我们有了“状态函数”概念之后就很容易理解它。焓是状态函数,  $\Delta H$  与路径无关。设  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$  和  $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  是状态 I,则  $\text{NH}_3(\text{g})$  就是状态 II,状态 I 和 II 的焓都是定值,由状态 I  $\rightarrow$  II 放热 46.1 kJ,则由状态 II  $\rightarrow$  I 当然需吸热 46.1 kJ。

(2) 一个反应若能分解成 2 步或几步实现,则总反应的  $\Delta H$  等于各分步反应  $\Delta H$  值之和。这个定律是 19 世纪中叶俄国化学家 Hess 综合分析大量实验数据提出来的,所以叫 Hess 定律或叫反应热加和定律。例如在 298 K 时



$\text{Cu}$  和  $\text{O}_2$  可以按①式化合生成氧化铜  $\text{CuO}$ ,也可以分为两步进行,先按反应式②生成氧化亚铜  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,再按反应式③生成氧化铜  $\text{CuO}$ 。反应②+反应③=反应①。 $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$  是状态 I,  $2\text{CuO}(\text{s})$  是状态 II,  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$  是中间状态 III。由状态 I 直接变为状态 II 的焓变是  $\Delta H_1^\ominus$ 。由

状态 I  $\rightarrow$  II  $\rightarrow$  I 两步的焓变分别是  $\Delta H_2^\ominus$  和  $\Delta H_3^\ominus$ 。因为焓变与路径无关, 不论是一步反应, 还是分两步进行, 始态都是  $2\text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ , 终态都是  $2\text{CuO}(\text{s})$ , 两种路径的焓变应该相等, 即  $\Delta H_1^\ominus = \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus$ 。这种关系可用下图表示

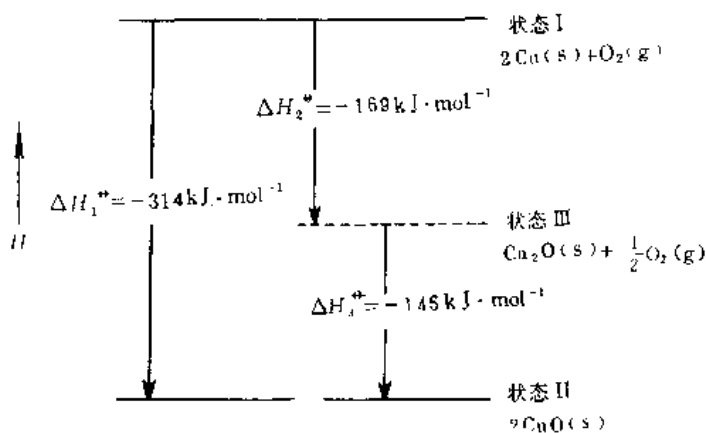
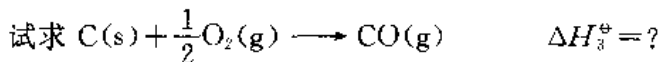
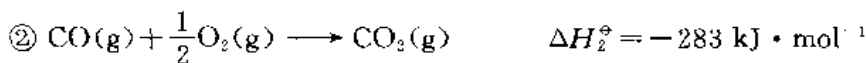


图 5.4 总反应的  $\Delta H$  等于分步反应  $\Delta H$  之和

若已知其中任意两个反应的  $\Delta H$ , 即可求算第三个反应的焓变。当我们测定了一定数量反应的焓变, 就可利用热化学定律求得许多其他反应的反应热。

**【例 5.6】** 已知下列两个反应热的实验值(298 K)



**解** ①式减去②式即得待求的反应式③, 按热化学定律可知

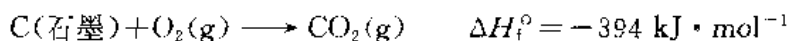
$$\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus - \Delta H_2^\ominus = -394 - (-283) = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

碳和氧化合生成 CO 的反应热虽无法直接测定, 但利用 Hess 定律不难间接计算。热化学定律很简单, 很实用。热化学定律是大量实验数据的总结, 它为热力学第一定律的发现提供了许多重要的实验根据。

## 5.5 生成焓

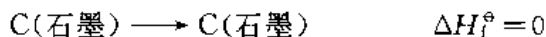
化学反应的焓变虽然是重要的、常用的数据, 但任何一种化学手册不可能记载成千上万化学反应的  $\Delta H$  值, 因为化学反应种类太多, 不胜刊载。能从手册查到的仅是几千种常见纯净物的标准生成焓。在标态和  $T$  (K) 条件下由稳定态单质生成 1 mol 化合物(或不稳定态单质或其他形式的物种)的焓变叫作该物质在  $T$  (K) 时的标准生成焓, 符号是  $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ , 简称生成焓<sup>①</sup>, 在 298 K 的标准生成焓的符号可以简写为  $\Delta H_f^\ominus$ 。例如在 298 K

① 也叫生成热(heat of formation)。

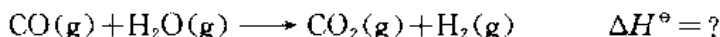


C(石墨)和O<sub>2</sub>(g)都是稳定的单质,它们化合生成1 mol CO<sub>2</sub>(g)时的标准焓变是-394 kJ·mol<sup>-1</sup>,也可以说化合物CO<sub>2</sub>(g)的标准生成焓ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup> = -394 kJ·mol<sup>-1</sup>。

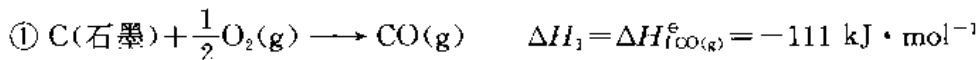
按生成焓定义可知,稳定态单质本身的ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup>都等于零。一种元素若有几种结构性质不同的单质,如碳有石墨和金刚石两种单质



石墨是稳定的单质,而金刚石则不是。磷有红磷、白磷之分,白磷是稳定态,ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup>等于零,而红磷的ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup> = -17.6 kJ·mol<sup>-1</sup>。同理,O<sub>2</sub>(g)的ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup> = 0,而O<sub>3</sub>(g)的ΔH<sub>f</sub><sup>⊖</sup> = +143 kJ·mol<sup>-1</sup>。总之,生成焓并非另一个新概念,而只是一种特定的ΔH。一种物质焓的绝对值H无法测定,生成焓是一种相对值,有些是实验测定的,有些则是间接计算的,当知道了各种物质的生成焓,我们就可以很容易地计算许多化学反应的焓变。例如CO和H<sub>2</sub>O转化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>是工业制H<sub>2</sub>的重要反应,在298 K的ΔH<sup>⊖</sup>值可由生成焓作如下计算。



这个总反应可分解为以下4个反应



这4步反应与总反应里的4种物质相关,ΔH<sub>1</sub>、ΔH<sub>2</sub>和ΔH<sub>3</sub>分别是CO(g)、H<sub>2</sub>O(g)和CO<sub>2</sub>(g)的生成焓,第④步表示H<sub>2</sub>(g)是稳定态单质,按定义其生成焓等于零。反应式[③+④]-[①+②]就得总反应,所以上述反应在298 K的焓变

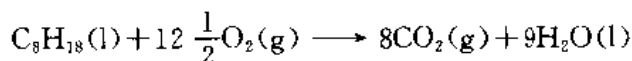
$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= [\Delta H_3 + \Delta H_4] - [\Delta H_1 + \Delta H_2] = [\Delta H_{f\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + \Delta H_{f\text{H}_2(\text{g})}^\ominus] - [\Delta H_{f\text{CO(g)}}^\ominus + \Delta H_{f\text{H}_2\text{O(g)}}^\ominus] \\ &= (-394 + 0) - (-111 - 242) = -41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由此可见,任何一个反应的焓变等于生成物生成焓之和减去反应物生成焓之和

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (5.9)$$

这是一个非常有用的关系式,式中ν<sub>i</sub>表示化学反应中的计量系数。表5.1列举一些常见化合物在298 K的标准生成焓。本书附录IV汇集了更多的标准生成焓数据,它们的现行单位是kJ·mol<sup>-1</sup>,过去曾用kcal·mol<sup>-1</sup>。

**【例 5.7】** 辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)是汽油的主要成分,它的燃烧反应如下,试计算100 g辛烷燃烧时放出的热量(298 K)。



**解** 先由298 K的标准生成焓计算摩尔反应热

$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= 8\Delta H_{f\text{CO}_2(\text{g})}^\ominus + 9\Delta H_{f\text{H}_2\text{O}(\text{l})}^\ominus - \Delta H_{f\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})}^\ominus - 12.5 \Delta H_{f\text{O}_2(\text{g})}^\ominus \\ &= 8 \times (-394) + 9 \times (-286) - (-208) - 0 = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$C_8H_{18}$ 的摩尔质量是  $114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以  $100 \text{ g } C_8H_{18}$  燃烧时所放热量

$$Q = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -4840 \text{ kJ}$$

由以上计算可知, 正确使用生成焓数据和热化学定律, 便可计算许多化学反应的焓变。标准生成焓的科学价值在于: 少量的实验数据, 使我们可以获得大量化学反应的焓变值。

表 5.1 常见物质的标准生成焓(298 K)

化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
AgCl(s)	-127.07	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g)	-208.4	MgO(s)(方镁石)	-601.70
AgBr(s)	-100.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.54
AgI(s)	-61.84	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1140	MgSO <sub>4</sub> (s)	-1285
AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.4	CuO(s)	-157	MnO <sub>2</sub> (s)	-520.03
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.1	Cu <sub>2</sub> O(s)	-169	NaCl(s)	-411.15
AlCl <sub>3</sub> (s)	-704.2	Cu <sub>2</sub> S(s)(α)	-79.5	NaOH(s)	-425.61
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1675	CuS(s)	-53.1	NH <sub>3</sub> (g)	-46.11
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1272.8	CuSO <sub>4</sub> (s)	-771.36	NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.4
BaCl <sub>2</sub> (s)	-858.6	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O(s)	-2279.7	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365.6
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)(赤铁矿)	-824.2	NO(g)	+90.25
Ba(OH) <sub>2</sub> (s)	-944.7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)(磁铁矿)	-1120.9	NO <sub>2</sub> (g)	+33.2
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473	HF(g)	-271	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+9.16
CaF <sub>2</sub> (s)	-1220	HCl(g)	-92.31	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+95.40
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	HBr(g)	-36.40	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+50.63
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1206.9	HI(g)	+25.9	NiO(s)	-240
CaO(s)	-635.09	HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	PbCl <sub>2</sub> (s)	-359.4
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.09	H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	PbO(s)(黄)	-215.33
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1434.1	H <sub>2</sub> O(l)	-285.84	PbO <sub>2</sub> (s)	-277.40
CCl <sub>4</sub> (l)	-135.4	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-718.39
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-191.2	PCl <sub>3</sub> (g)	-287
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.7	H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	PCl <sub>5</sub> (g)	-343
CO(g)	-110.52	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813.99	SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	HgO(s)(红)	-90.83	SiF <sub>4</sub> (g)	-1614.9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+226.75	HgS(s)(红)	-58.2	SiO <sub>2</sub> (s)(石英)	-910.94
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52.26	KCl(s)	-436.75	SnCl <sub>2</sub> (s)	-325
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	KBr(s)	-393.80	SnO(s)	-286
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85	KI(s)	-327.90	SnO <sub>2</sub> (g)	-580.7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124.73	KClO <sub>3</sub> (s)	-397.7	SO <sub>2</sub> (g)	-296.83
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.03	KOH(s)	-424.76	SO <sub>3</sub> (g)	-395.7
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+82.93	KMnO <sub>4</sub> (s)	-837.2	ZnO(s)	-348.3
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g)	-123.1	MgCO <sub>3</sub> (s)(菱镁石)	-1096	ZnS(s)(纤锌矿)	-192.6
(环己烷)				ZnS(s)(闪锌矿)	-206.0

参考表 5.1 的数据可见绝大多数化合物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  是负值, 即单质形成化合物时是放热的。大多数化合物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  负值都在几百  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的量级, 有些化合物(如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  等)的  $\Delta_f H_m^\ominus$  负值在  $1000 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以上, 它们都是很稳定的化合物。只有少数化合物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  为正值, 如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{HI}$  等, 由单质形成化合物时是吸热的, 这类化合物都不稳定。不同化合物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  值为什么有这样大的差别呢? 学习“键焓”的概念, 将有助于回答这个问题。

## 5.6 键 焓

化学变化过程中参与反应的各原子的原子核及内层电子都没有变化, 唯它们的部分外层电子之间的结合方式发生改变, 或者说发生了化学键的改组。化学变化的热效应就来源于化学键改组时键焓的变化, 键焓<sup>①</sup>是指: 在温度  $T$  与标准压力时, 气态分子断开  $1 \text{mol}$  化学键的焓变。我们通常用缩写符号 B. E. 代表键焓。1 个  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  分子含有 2 个 O—H 键, 但断开第一个 O—H 键和第二个 O—H 键的焓变是有差别的(如在  $298 \text{K}$ )



断开不同化合物中的 O—H 键的焓变, 也是略有差别的。表 5.2 列举常见化学键的键焓, 表中的 O—H 键键焓数值是指多种化合物 O—H 键键焓的平均值。所以键焓是一种平均近似值, 而不是直接的实验结果。

表 5.2 常见化学键的键焓( $298 \text{K}$ ,  $p^\ominus$ )

B. E. $(x-y)$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P	C	Si
单 键	H	436									
	F	565	155								
	Cl	431	252	243							
	Br	368	239	218	193						
	I	297	—	209	180	151					
	O	465	184	205	—	201	138				
	S	364	340	272	214	—	—	264			
	N	389	272	201	243	201	201	247	159		
	P	318	490	318	272	214	352	230	300	214	
	C	415	486	327	276	239	343	289	293	264	331
Si	320	540	360	289	214	368	226	—	214	281	197
双 键	C=C	620	C=N	615	C=O	708	C=S	578			
	O=O	498	N=N	419	S=O	420	S=S	423			
叁 键	C≡C	812	N≡N	945	C≡N	879	C=O	1072			

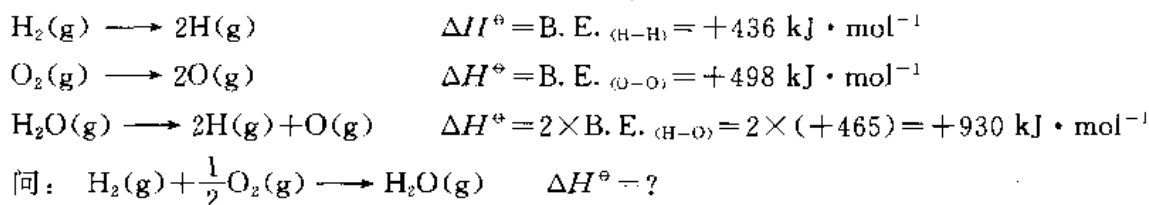
对双原子分子而言, 键焓和键的分解能是相等的。如



① 也叫键能(bond energy)。因为在这类反应中  $\Delta H$  值是实验平均值, 其误差范围较大,  $\Delta H \approx \Delta E$ , 常常把键能、键焓两词通用, 数值也相同。

键焓越大,表示要断开这种键时需吸收的热量越多,即原子间结合力越强;反之,键焓越小,即原子间结合力越弱。相比之下,上述3种化学键之中H—F键最强,F—F键最弱。 $F_2$ 在1000℃左右就有明显分解,而HF在5000℃仍无明显分解。

从表5.2中数据可见:键焓都是正值。按其定义是化学键断开时的焓变,要断开化学键当然是要吸热的,所以 $\Delta H$ 是正值;反之,当遇到化学键生成问题时,焓变就要取负值。利用键焓数据可以估算化学反应的焓变。现以氢和氧化合生成水为例(查表5.2中的键焓数据)



这个反应要断开1 mol H—H键和 $\frac{1}{2}$  mol O=O键,生成2 mol的H—O键,即反应热等于生成物成键时所放出热量和反应物断键时所吸收热量的代数和

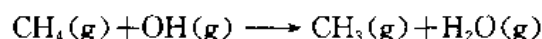
$$\begin{aligned} \Delta H &= - \sum B. E._{\text{生成物}} + \sum B. E._{\text{反应物}} \\ &= - \left[ \sum B. E._{\text{生成物}} - \sum B. E._{\text{反应物}} \right] = - \Delta(\sum B. E.) \end{aligned} \quad (5.10)$$

把已知的键焓数据代入(5.10)式,得

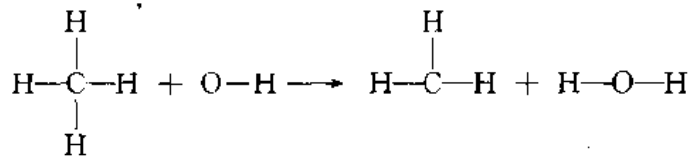
$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= - \left[ 2 \times B. E._{(H-O)} - B. E._{(H-H)} - \frac{1}{2} \times B. E._{(O-O)} \right] \\ &= -930 + 436 + \frac{1}{2} \times 498 = -245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

这个反应的 $\Delta H^\ominus$ 其实也就是 $H_2O(g)$ 的 $\Delta H_f^\ominus$ 。查表5.1, $H_2O(g)$ 的标准生成焓为 $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这与由键焓计算结果相当吻合。由此我们又可以从微观化学键键焓的角度去理解宏观反应热的实质。

氢和氧化合生成水的反应热可以直接测定,当然没有必要从键焓去求算。仅以此为例说明键焓的意义,实际上倒是由 $H_2O(g)$ 的生成焓来推算H—O键焓的。有了这些键焓数据,我们可以对某些无法从 $\Delta H_f^\ominus$ 求反应热的情况进行估算。例如,反应



是 $CH_4$ 燃烧机理的一个中间步骤,其中涉及2个自由基(free radicals),但我们可用键焓估算反应热。上述过程中化学键改组的情况



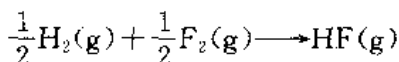
该反应实际上是断开1 mol C—H键,生成1 mol H—O键,由键焓估算其焓变

$$\Delta H_{298}^\ominus = -[B. E._{(H-O)} - B. E._{(C-H)}] = -465 + 415 = -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

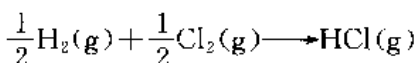
由此求得的 $\Delta H_{298}^\ominus$ 值虽然不很准确,但在进行化工设计时却非常有用。另须指出,键焓虽从微观角度阐明了反应热的实质,但键焓数据很不完善,并只是平均的近似值,而且只限于气态物质。所以由键焓估算反应热是有一定局限性的。

**【例 5.8】** 能否由键焓直接求 HF(g), HCl(g), H<sub>2</sub>O(l) 以及 CH<sub>4</sub>(g) 的标准生成焓? 如可能, 将计算结果与表 5.1 所列数值比较。

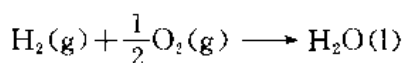
**解** 先写出由稳定态单质变为化合物的反应方程式, 并计算化学键改组的焓变



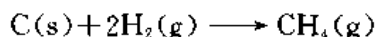
$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= -\Delta(\text{B. E.}) = -\left[ \text{B. E.}_{(\text{H-F})} - \frac{1}{2}\text{B. E.}_{(\text{F-F})} - \frac{1}{2}\text{B. E.}_{(\text{H-H})} \right] \\ &= -\left( 565 - \frac{1}{2} \times 155 - \frac{1}{2} \times 436 \right) = -269 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= -\Delta(\text{B. E.}) = -\left[ \text{B. E.}_{(\text{H-Cl})} - \frac{1}{2}\text{B. E.}_{(\text{Cl-Cl})} - \frac{1}{2}\text{B. E.}_{(\text{H-H})} \right] \\ &= -\left( 431 - \frac{1}{2} \times 243 - \frac{1}{2} \times 436 \right) = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



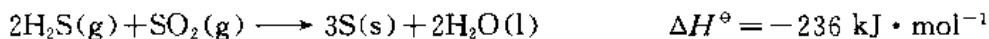
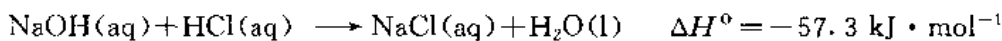
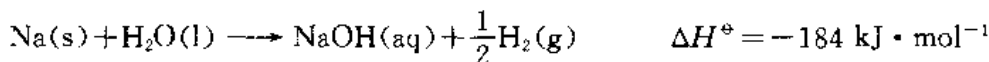
不能从 B. E. 直接计算反应热, 因为 H<sub>2</sub>O 是液态。



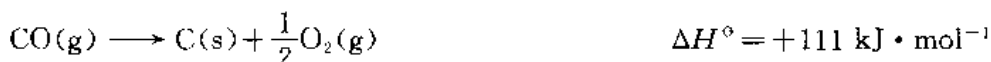
不能由 B. E. 直接计算反应热, 因为 C 是固态。

用键焓估算 HF(g) 和 HCl(g) 的标准生成焓与表 5.1 所列数据相符。B. E.<sub>(F-F)</sub> < B. E.<sub>(Cl-Cl)</sub>, 即 F—F 键比 Cl—Cl 键容易断开; 而 B. E.<sub>(H-F)</sub> > B. E.<sub>(H-Cl)</sub>, 即 H—F 键比 H—Cl 键容易生成, 所以  $\Delta H_f^\ominus(\text{H-F})$  的数值比  $\Delta H_f^\ominus(\text{H-Cl})$  的数值负得多。双原子分子气体的  $\Delta H_f^\ominus$  与 B. E. 的关系是很明显的, 而对于多原子分子两者关系就不一定很相符, 若反应涉及液态和固态, 就不能用 B. E. 简单地估算  $\Delta H_f^\ominus$  值。联系习题 5.9, 再行比较。

以上几节讨论了焓的意义, 焓变的直接测量、间接求算以及由键焓的估算。焓变确实是研究化学反应的重要数据。在 19 世纪中叶 Berthelot 和 Thomson 等人曾主张用焓变来判断反应发生的方向。放热反应, 体系能量降低, 应该能自发进行。例如

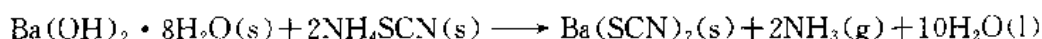


这些放热反应确实均可自发进行。又如, N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 不能自发化合生成 NO, CO 也不可能自发分解成 C 和 O<sub>2</sub>, 因为它们都是吸热反应。



这类实例还可以列举许多, 说明用  $\Delta H$  作为判别反应进行方向的因素是有它正确合理的方面。但是我们也列举一些能自发进行的吸热过程, 例如当我们将 Ba(OH)<sub>2</sub> · 8H<sub>2</sub>O 和

$\text{NH}_4\text{SCN}$  放在锥形瓶里一起剧烈振荡时,会感到锥形瓶变凉,打开瓶盖时能闻到氨味,并可使湿的红石蕊试纸变蓝,这一切说明反应



是自发的吸热过程。又如,将固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  投入盛水的烧杯中,  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  会自发溶解并解离生成铵离子和氯离子,这一过程也是吸热的,因为可以看到烧杯外壁所沾附的少量水能结成霜或结成冰。这些吸热过程为什么也能自发进行?要说明这些现象需要涉及热力学第二定律有关熵及吉布斯(Gibbs)自由能的概念。

## 5.7 熵

熵是另一种热力学状态函数,可以定性地初浅地把熵看作体系混乱度(或有序度)的量度。什么是混乱度呢?图 5.5 状态 I 的黑球代表糖分子(溶质),白球代表水分了(溶剂),糖块刚放进水里时,糖分子、水分子的排列都比较有秩序。慢慢地糖溶于水变成了状态 II,即形成糖的水溶液,这两种分子的排列此刻变得非常混杂。相比之下状态 II 比状态 I 混乱度大(或有序度小)。

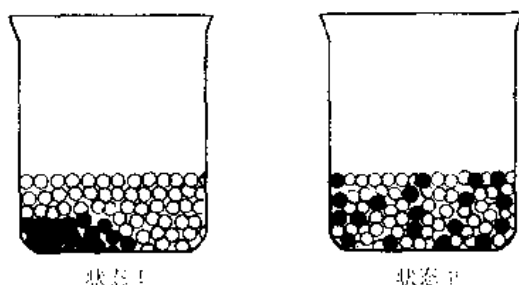


图 5.5 由状态 I 变成状态 II,混乱度增加

混乱度与体系中可能存在的微观状态数目有关。微观状态数目可用符号  $\Omega$  表示,一个体系的混乱度越大,熵值就越大。熵用符号  $S$  表示,可将熵表达为  $\Omega$  的函数

$$S = f(\Omega) \text{ ①} \quad (5.11)$$

也可以说熵是微观状态数目的量度。

又例如冰里  $\text{H}_2\text{O}$  分子的排列是很有秩序的,水的  $\text{H}_2\text{O}$  分子能在液体体积范围内作无序运动,而水气的  $\text{H}_2\text{O}$  分子则能在更大的空间自由飞翔。我们可以说水气的混乱度最大,水的次之,而冰的混乱度最小。若用熵表示,则是

$$S_{\text{冰}} < S_{\text{水}} < S_{\text{气}}$$

同一种状态的  $\text{H}_2\text{O}$  分子,温度越低,微粒的运动速率越慢,自由活动的范围也越小,混乱度就减小(或有序度增大),熵也减小。温度降低到绝对零度,所有微粒都位于理想的晶格点上,这是理想的有序状态,任何理想晶体在绝对零度时,熵都等于零<sup>②</sup>。随温度升高熵逐渐增大,熵的增加与该物质的比热、摩尔质量、温度、熔化热、气化热等性质有关,所以各种物质在热力学标准状态的熵是可以根据实验数据、按一定规律计算的,也可以按统计力学方法计算。对 1 mol 物质在标准态所计算出的熵值叫标准熵,也叫绝对熵,符号是  $S_m^\ominus$ ,单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,过去曾用  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,有时也曾用 e. u. (entropy unit) 作为单位。具体计算将在物理化学课程中再介绍。表 5.3 列举一些常见物质的  $S_m^\ominus$  值。

① Boltzmann 用统计热力学方法证明  $S$  和  $\Omega$  呈以下的对数形式,即

$$S = k \ln \Omega$$

式中  $k$  是 Boltzmann 常数,且  $k = R/N_A$ ,  $R$  是气体常数,  $N_A$  是 Avogadro 常数。

② 这是热力学第三定律的一种叙述。

表 5.3 常见物质的标准熵(298 K)

固 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	液 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	气 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
C(金刚石)	2.38	Hg	176.0	He	126.04
C(石墨)	5.74	Br <sub>2</sub>	152.23	Ar	154.73
Si	18.8	H <sub>2</sub> O	69.94	H <sub>2</sub>	130.57
Fe	27.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	110	N <sub>2</sub>	191.5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (赤铁矿)	87.40	CH <sub>3</sub> OH	127	O <sub>2</sub>	205.03
Na	51.21	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	161	F <sub>2</sub>	202.7
NaCl	72.13	HCOOH	129.0	Cl <sub>2</sub>	222.96
KCl	82.59	CH <sub>3</sub> COOH	160	NO	210.65
CaO	39.75	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	172.8	NO <sub>2</sub>	240.0
CaSO <sub>4</sub>	107	n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	357.7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	304.2
CuSO <sub>4</sub>	109	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	178	CO	197.56
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	300	CCl <sub>4</sub>	216.4	CO <sub>2</sub>	213.6

以下再摘引一些 298 K 的  $S_m^\ominus$  值( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),从中可以看到熵值的一些规律。

(1) 同一物质气态的  $S_m^\ominus$  总是大于其液态的  $S_m^\ominus$ ,液态的大于固态的,因为微粒的运动自由程度是气态大于液态,液态大于固态的。如

物 质	H <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub>	Na	I <sub>2</sub>
$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	188.7(g) 69.9(l)	245.4(g) 152.2(l)	57.9(l) 51.2(s)	260.6(g) 116.1(s)

(2) 同类物质摩尔质量  $M$  越大,  $S_m^\ominus$  值越大,因为原子数、电子数越多,微观状态数目也越多,熵值就越大。如

物 质	F <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	Br <sub>2</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g)
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	38.0	70.9	160.8	253.8
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	203	223	245	261
物 质	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	16.0	30.0	44.0	58.0
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	186	230	270	310

(3) 气态多原子分子的  $S_m^\ominus$  值比单原子大,因为原子数多,微观状态数目也多。如

物 质	O	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	161	205	238
物 质	N	NO	NO <sub>2</sub>
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	153	210	240

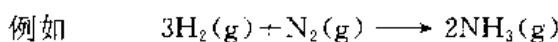
(4) 摩尔质量不同的物质, 结构越复杂,  $S_m^\ominus$  值越大。如乙醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ )和二甲醚( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )是同分异构体, 在 298 K 它们的  $S_m^\ominus$  分别是 283 和 267  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , 因为乙醇分子的对称性不如二甲醚。

(5) 同一种物质熵值随着温度的升高增大。因为温度升高, 动能增加, 微粒运动的自由度增加, 熵值相应增大。如  $\text{CS}_2(\text{l})$  在 161 K 和 298 K 时  $S_m^\ominus$  分别是 103 和 150  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

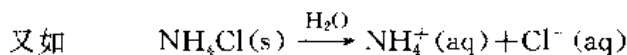
(6) 压力对固态、液态物质的熵值的影响较小, 而压力对气态物质熵值的影响较大。压力越大, 微粒运动的自由程度越小, 熵值就越小。如 298 K 时,  $\text{O}_2$  在 101 kPa 和 606 kPa 的  $S_m^\ominus$  分别是 205 和 190  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

知道了各种物质的标准熵 ( $S_m^\ominus$ , 或简写  $S^\ominus$ ), 我们就很容易计算化学变化的标准熵变 ( $\Delta_r S_m^\ominus$  或简写成  $\Delta S^\ominus$ )。熵是状态函数, 并具有容量性质, 所以热化学定律的计算方法同样适用于熵变计算。

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物})$$



$$\begin{aligned} \text{在 298K } \Delta S^\ominus &= 2 \times S_{\text{NH}_3(\text{g})}^\ominus - [3 \times S_{\text{H}_2(\text{g})}^\ominus + 1 \times S_{\text{N}_2(\text{g})}^\ominus] \\ &= (2 \times 192.3 - 3 \times 130.6 + 1 \times 191.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -198.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{在 298 K } \Delta S^\ominus &= S_{\text{NH}_4^+(\text{aq})}^\ominus + S_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^\ominus - S_{\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})}^\ominus \\ &= (113.0 + 56.5 - 94.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +74.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

表 5.4 列举若干反应的  $\Delta S^\ominus$ 。比较这些数据可见: 凡气体计量系数增加的反应 ( $\Delta n_g > 0$ ),  $\Delta S^\ominus$  都是正值 (熵增); 而气体计量系数减少的反应,  $\Delta S^\ominus$  都是负值 (熵减) (这是因为气体的  $S^\ominus$  都比液体或固体的大得多的缘故); 气体计量系数不变的反应 ( $\Delta n_g = 0$ ),  $\Delta S^\ominus$  值总是很小的, 对于没有气体参加的反应, 一般规律是反应中物质计量系数增加, 混乱度增加,  $\Delta S^\ominus$  即为正值。

表 5.4 若干反应的标准熵变

化学 反 应	$\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\Delta n_g$	$\Delta n_g$
$2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+558	+3	-
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+15	0	-
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$	-189	-1	-
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$	-198	-2	-
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g})$	+25	0	-
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	+176	+1	-
$\text{PbI}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s})$	+5	-	+1
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+75	-	+1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+159	-	+5

凡涉及气体计量系数变化的反应, 压力对熵变有明显影响, 所以压力条件必须强调, 标准熵  $S_m^\ominus$  和标准熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  分别代表体系处于标准状态下的有关数据。而温度对化学反应熵变的影响不大, 因为物质的熵虽随温度升高而增大, 但当温度升高时, 生成物和反应物的熵都随之增大, 故反应的熵变随温度的变化就很小。故在实际应用时, 在一定温度范围内可忽略温度对

反应熵变的影响<sup>①</sup>。

熵变也可以从宏观热力学的角度来定义。19世纪人们在广泛使用热机的基础上,总结提出关系式

$$dS = \frac{Q_r}{T} \quad \text{或} \quad Q_r = T dS \quad (5.19)$$

其中 $Q_r$ 是可逆过程中所吸收的热量(见79页),体系的熵变( $dS$ )等于该可逆过程所吸收的热( $Q_r$ )除以温度( $T$ )。“熵”即由其定义“热温商”而得名。 $T$ 和 $dS$ 的乘积等于可逆过程所吸收的热。 $T dS$ 也可看作功的一种形式,因为 $T$ 是强度性质, $dS$ 是容量性质。有关热温商的详细内容将由后继课程介绍。

“体系”<sup>②</sup>有自发倾向于混乱度增加(即熵增)的趋势,这是自然界的普遍规律。故除焓变外,体系混乱度的变化(熵变)也是讨论反应自发性问题时必须考虑的因素。例如,固体 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶于水而成溶液是熵增过程, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{NH}_4\text{SCN}$ 两种固体起反应放出氨气也是熵增过程,这些变化虽都吸热,从 $\Delta H$ 的角度看似不能自发进行,但从 $\Delta S$ 角度看却是混乱度增加的熵增过程,事实上,上述两个变化都是自发过程。可见, $\Delta S$ 也是判别反应自发性的一种因素。但是我们也可列举体系熵减而变化仍能自发进行的例证,例如在 $-10^\circ\text{C}$ 的液态水会自动结冰变成固态,由液态变固态是熵减的过程,但它是放热过程, $\Delta H$ 为负值。又例如,在一定温度与压力下水溶液中 $\text{K}^+(\text{aq})$ 和 $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ 能自发结晶生成 $\text{KNO}_3$ 晶体,它是熵减而放热的过程;乙烯单体自发聚合为聚乙烯也是体系熵减而放热的过程。由此我们看到,只是根据体系的熵变不能对反应的自发性作出正确判断。化学反应的 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 都是与反应自发性有关的因素,但都不能独立作为反应自发性的判据,只有把这两种因素综合考虑,才能作出正确的结论<sup>③</sup>。Gibbs自由能 $G$ 就是包含 $H$ 和 $S$ 的另一种热力学函数,体系的Gibbs自由能变化 $\Delta G$ 才是等温等压条件,化学反应自发性的正确判据。

## 5.8 Gibbs自由能

$\Delta H$ 和 $\Delta S$ 是考虑化学反应自发性的两个方面。1876年间Gibbs提出一个把焓和熵归并在一起的热力学函数称为Gibbs自由能,也曾称为自由焓,用符号 $G$ 表示,其定义

$$G = H - TS^{(4)}$$

根据以上定义,等温变化过程的Gibbs自由能变化

① 同理,化学反应的焓变随温度的变化也是很小的,在一定温度范围内,可忽略温度对焓变的影响。

② 严格地说是指“和环境没有物质交换也没有能量交换的体系”,这种体系叫作“孤立体系”(isolated system)。

③ 要正确判断反应的自发性必须综合考虑体系的 $\Delta H$ 和 $\Delta S$ 。在热力学里也可以把体系的熵变( $\Delta S_{\text{体}}$ )和环境的熵变( $\Delta S_{\text{环}}$ )综合在一起叫总熵变

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$$

孤立体系总熵变是自发性的判据,凡 $\Delta S_{\text{总}} > 0$ 的过程必定自发,或者说,总熵增的过程必定是自发的。正文中举例都是指 $\Delta S_{\text{体}}$ ,而 $\Delta S_{\text{环}}$ 未加考虑。 $\Delta S_{\text{环}}$ 往往和体系的 $\Delta H$ 有关。如水结冰时,体系熵减( $\Delta S_{\text{体}} < 0$ ),结冰过程中体系放热,即环境吸热而熵增( $\Delta S_{\text{环}} > 0$ )。当 $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = \Delta S_{\text{总}} > 0$ 时,结冰过程就能自动发生。有关“熵增原理”的确切论述还涉及热力学的一些其他概念,但都已超出本教程的范围。

④ 焓 $H$ 减去 $TS$ 定义为Gibbs自由能 $G$ ,内能 $U$ 减去 $TS$ 定义为Helmholtz自由能 $A$ ,即

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

但 $H - TS$ 、 $U - TS$ 在不同的书刊中曾用过不同的符号和名称,在阅读参考书时务必注意,以免混淆。



$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.13)$$

(5.13)式叫 Gibbs-Helmholtz 方程,在化学研究工作中,这是一个非常重要而实用的方程。

由于  $H$ 、 $T$ 、 $S$  都是状态函数,所以  $G$  也是状态函数,它具有状态函数的各种特点。 $G$  是容量性质,热化学定律也都适用。各种物质都有各自的标准 Gibbs 生成自由能,这是指在标态与温度  $T$  条件下,由稳定态单质生成 1 mol 化合物(或非稳定态单质或其他形式的物种)时的 Gibbs 自由能变,符号为  $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ ,简写符号为  $\Delta G_f^\ominus(T)$ ,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 5.5 列举一些常见物质在 298 K 时的  $\Delta_f G_m^\ominus$  值。

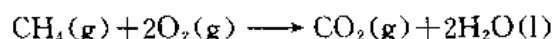
表 5.5 常见物质的标准 Gibbs 生成自由能(298 K)

化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
AgBr(s)	-96.9	CuO(s)	-130	MnO <sub>2</sub> (s)	-465.18
AgCl(s)	-109.80	Cu <sub>2</sub> O(s)	-146	NaCl(s)	-384.15
Ag <sub>2</sub> O(s)	-11.2	CuS(s)( $\alpha$ )	-53.6	NaOH(s)	-379.53
AgNO <sub>3</sub> (s)	-33.47	CuSO <sub>4</sub> (s)	-661.9	NH <sub>3</sub> (g)	-16.5
AlCl <sub>3</sub> (s)	-628.9	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O(s)	-1880.06	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-184.0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)( $\alpha$ )	-1582	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)(赤铁矿)	-742.2	NO(g)	+86.57
BaCl <sub>2</sub> (s)	-810.4	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)(磁铁矿)	-1015.46	NO <sub>2</sub> (g)	+51.30
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1138	HCl(g)	-95.30	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+159.3
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1362	HF(g)	-273	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+149.2
CaCO <sub>3</sub> (s)	-1128.8	HI(g)	+1.30	NiO(s)	-212
CaO(s)	-604.04	HNO <sub>3</sub> (l)	-80.79	PbCl <sub>2</sub> (s)	-317.9
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-898	H <sub>2</sub> O(g)	-228.59	PbO(s)(黄)	-187.90
CaSO <sub>4</sub> (s)	-1321.9	H <sub>2</sub> O(l)	-237.19	PbO <sub>2</sub> (s)	-217.36
CH <sub>4</sub> (g)	-50.75	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-120.4	PCl <sub>3</sub> (g)	-263.0
CH <sub>3</sub> CHO(l)	-128.2	H <sub>2</sub> S(g)	-33.6	PCl <sub>5</sub> (g)	-278
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-174.9	HgO(s)(红)	-58.56	SiO <sub>2</sub> (s)(石英)	-856.67
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (l)	-156	HgS(s)(红)	-50.6	SiF <sub>4</sub> (g)	-1572.7
CO(g)	-137.15	KCl(s)	-409.2	SiCl <sub>4</sub> (g)	-619.90
CO <sub>2</sub> (g)	-394.36	KClO <sub>3</sub> (s)	-296.3	SnO(s)	-257
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+209.20	KMnO <sub>4</sub> (s)	-737.6	SnO <sub>2</sub> (g)	-519.7
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+68.12	MgCl <sub>2</sub> (s)	-591.83	SO <sub>2</sub> (g)	-300.19
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+129.66	MgCO <sub>3</sub> (s)(菱镁石)	-1012	SO <sub>3</sub> (g)	-371.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+124.50	MgO(s)(方镁石)	-569.44	TiO <sub>2</sub> (s)	-852.7
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	+17.3	Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-833.58	ZnO(s)(纤锌矿)	-318.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1058	MgSO <sub>4</sub>	-1171	ZnS(s)(内锌矿)	-201.3

参考表 5.5 数据,可见绝大多数物质的标准 Gibbs 生成自由能都是负值,只有少数物质是正值,这和标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  的情况是相似的。利用各种物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$  (简写为  $\Delta G_f^\ominus$ ) 值可以计算化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (简写  $\Delta G^\ominus$ )。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_j \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (5.14)$$

例如在标态和 298 K 下,1 mol 甲烷燃烧时,  $\Delta G^\ominus = -818.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,这一数值可以由表 5.5 的 CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 及 H<sub>2</sub>O 的  $\Delta G_f^\ominus$  求算。



$$\Delta G^{\circ} = \Delta G_{f, \text{CO}_2(\text{g})}^{\circ} + 2 \times \Delta G_{f, \text{H}_2\text{O}(\text{l})}^{\circ} - [\Delta G_{f, \text{CH}_4(\text{g})}^{\circ} + 2 \times \Delta G_{f, \text{O}_2(\text{g})}^{\circ}]$$

$$= [-394.4 + 2 \times (-237.2) - (-50.8) + 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -818.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

1 mol CH<sub>4</sub> 燃烧过程中自由能降低 818 kJ · mol<sup>-1</sup> 的意义究竟是什么?

在等温等压的条件下, 化学反应的 Gibbs 自由能变化是焓变和熵变的综合效应, 即

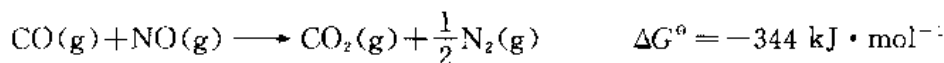
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{在 } T \text{ K})$$

(1) 若  $\Delta H = (-)$ ,  $\Delta S = (+)$  时,  $\Delta G$  必定是负值, 即焓降、熵增的化学反应,  $\Delta G < 0$ , 能自发进行;

(2) 反之, 若  $\Delta H = (+)$ ,  $\Delta S = (-)$  时,  $\Delta G$  必定是正值, 即焓增、熵降的化学反应,  $\Delta G > 0$ , 不能自发进行;

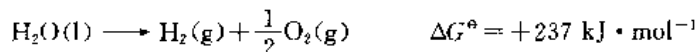
(3) 若  $\Delta G = 0$ , 体系处于平衡状态。

所以, 我们可以用  $\Delta G$  是正值、还是负值来判别反应的自发性。如上述 CH<sub>4</sub> 燃烧反应  $\Delta G^{\circ} < 0$ , 可以判定该反应在标态、298 K 条件下是可以自发进行。又如, 已知在 298 K 时



前者  $\Delta G^{\circ} < 0$ , 即在 298 K 及标态条件下有毒气体 CO 和 NO 能自发起反应变成无害的 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>; 而后者  $\Delta G^{\circ} > 0$  表示在 298 K 及标态下 CO 不可能自发<sup>①</sup> 分解为 C 和 O<sub>2</sub>。

$\Delta G$  的物理意义还可从另一方面了解。 $-\Delta G^{\circ}$  表示在等温等压条件下体系所能做的最大其他功 ( $W'$ ), 即  $-\Delta G^{\circ} = W'$ 。如 CH<sub>4</sub> 燃烧反应的  $\Delta G^{\circ} = -818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表示在 298 K 及标态条件下, 1 mol CH<sub>4</sub> 在理想的可逆燃料电池中最多能做 818 kJ 的功; 在内燃机中 1 mol CH<sub>4</sub> 燃烧所做的功一般只有 200 kJ; 而 1 mol CH<sub>4</sub> 在高效率的燃料电池中可做功 700 kJ。任何人不可能找到一种方法, 使 1 mol CH<sub>4</sub> 燃烧时所做的功大于 818 kJ。又如在 298 K, H<sub>2</sub>O 分解成 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 时



在此  $\Delta G^{\circ} > 0$  表示 H<sub>2</sub>O 在室温不能自发地变成 H<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>, 必须通电电解 (即对体系做电功), 水才能分解。 $\Delta G^{\circ} = +237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示至少要输入 237 kJ 的电功才能电解 1 mol 的水, 事实上需要的电功总是大于 237 kJ。 $-\Delta G = W'$  关系式可从热力学第一定律和第二定律导出

第一定律的数学式是	$\Delta U = Q - W$
若是等温可逆过程, 则做功最大	$\Delta U = Q_r - W$
功可以分为体积功及其他功 (等压条件下)	$\Delta U = Q_r - p\Delta V - W'$
将 (5.7) 式 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 代入	$\Delta H = Q_r - W'$
由第二定律知 $Q_r = T\Delta S$ (等温), 代入	$\Delta H = T\Delta S - W'$
将 (5.13) 式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 代入	$-\Delta G^{\circ} = W'$ (等温、等压)

综上所述, Gibbs 自由能的数学表达式是  $G = H - TS$ , Gibbs 自由能降低的物理意义是等温等压条件下, 体系在可逆过程中所做最大其他功, 即  $-\Delta G^{\circ} = W'$ 。若  $W'$  等于正值, 即体系能对环境做功, 此时  $\Delta G$  为负值, 反应能自发进行; 反之,  $W'$  等于负值, 环境需要对体系做功, 此时  $\Delta G$  为正值, 反应不能自发进行。

<sup>①</sup> 作为反应自发性判据的  $\Delta G$  适用于任意温度及压力条件, 而由标准 Gibbs 生成自由能计算的  $\Delta G^{\circ}$ , 则是指反应物生成物都处于标态和 298 K 的条件下。把  $\Delta G^{\circ}$  直接当作反应自发性的判据是有一定局限性的。 $\Delta G$  与  $\Delta G^{\circ}$  的关系将在本书第 6 章讨论。本章例题暂用  $\Delta G^{\circ}$  作为判据。

在使用  $\Delta G$  值时,还有一点必须注意的是“温度与压力的影响”,前一节曾说过化学反应的  $\Delta H$  和  $\Delta S$  随温度的变化一般是很小的,可以忽略。但  $\Delta G$  随温度压力是有明显变化的<sup>①</sup>。表 5.6 以  $\text{CaCO}_3$  分解为例说明温度、压力对  $\Delta G$  的影响。当外界压力等于标态时,即  $\text{CaCO}_3$  分解

表 5.6 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta G$  随温度与压力的变化

$\frac{\Delta G}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	压力	$p/\text{kPa}$			
		$1 \times 10^2$	1	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$
温度 $T/\text{K}$					
298		+130	+119	+107	+96
473		+103	+85	+66	+48
573		+71	+50	+28	+7
873		+39	-5	-29	-63
1073		+7	-35	-76	-118
1273		-25	-75	-124	-174

后  $\text{CO}_2(\text{g})$  的平衡压力也处于标态。利用表 5.5 的数据可以计算 298 K 的  $\Delta G^\ominus$ 。

$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= \Delta G_{\text{f,CaO}(\text{s})}^\ominus + \Delta G_{\text{f,CO}_2(\text{g})}^\ominus - \Delta G_{\text{f,CaCO}_3(\text{s})}^\ominus \\ &= [-604 - 394 - (-1129)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在 298 K 由  $\Delta G_{\text{f}}^\ominus$  计算得  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta G^\ominus > 0$ , 说明该反应在此条件下是不能自动发生的。

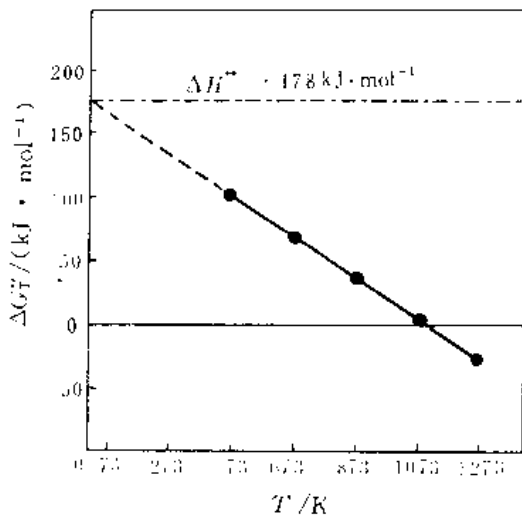


图 5.6  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  的  $\Delta_r G_m^\ominus - T$  图

的事实确实如此,石灰石的主要成分是  $\text{CaCO}_3$ , 在常温常压它是很稳定的物质。由表 5.6 数据可见,当  $p = 100 \text{ kPa}$  时,随温度升高  $\Delta G$  值逐渐减小;到 1073 K 就接近于零;而到 1273 K,  $\Delta G$  变为负值,此时  $\text{CaCO}_3$  分解反应已变为能自发进行了。这就是在敞口石灰窑中所发生的分解反应。假如我们用抽风机把石灰窑的压力降到 1 kPa 时,只要  $\text{CaCO}_3$  受热超过 873 K 就可以自发分解了。将  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  对  $T$  作图,可以看到  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  的关系(图 5.6)。图 5.6 表明  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  成直线关系,其延长线截距等于该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 直线斜率等于  $-\Delta_r S_m^\ominus = -0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ <sup>②</sup>。其实

这条直线所代表的正是 Gibbs-Helmholtz 方程  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (5.13 式)。

① 在化学反应中  $\Delta_r H_m^\ominus(T)$  和  $\Delta_r S_m^\ominus(T)$  随温度变化很小,可省略括号内的 298 K。但  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  随温度有明显变化,所以一般仍注明温度为好。

② 由标准生成焓计算  $\Delta H^\ominus = \Delta H_{\text{f,CaO}(\text{s})}^\ominus + \Delta H_{\text{f,CO}_2(\text{g})}^\ominus - \Delta H_{\text{f,CaCO}_3(\text{s})}^\ominus$

$$\Delta H^\ominus = -635 - 394 - (-1207) = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由标准熵计算  $\Delta S^\ominus = S_{\text{m,CaO}(\text{s})}^\ominus + S_{\text{m,CO}_2(\text{g})}^\ominus - S_{\text{m,CaCO}_3(\text{s})}^\ominus$

$$\Delta S^\ominus = 39.8 + 213.6 - 92.9 = +160.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

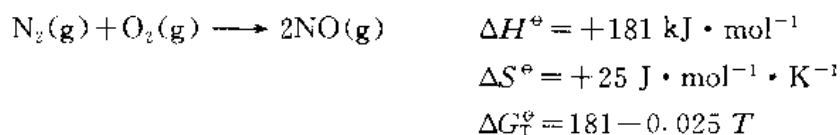


$$\Delta S^{\ominus} = S^{\ominus}_{\text{C(s)}} + \frac{1}{2} S^{\ominus}_{\text{O}_2(\text{g})} - S^{\ominus}_{\text{CO}(\text{g})} = 5.7 + \frac{1}{2} \times 205 - 198 = -0.090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G_{\text{T}}^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = 111 + 0.090 T$$

这是一个(+,-)型反应,在任意温度  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  都将是正值,即在标准状态下任意温度反应都是不能自发进行的。我们可以断言,用热分解法使 CO 分解的设想或寻找 CO 分解反应的催化剂的努力都将是徒劳无益的。

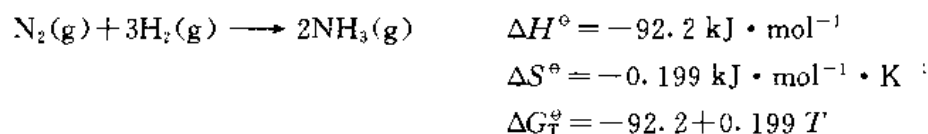
$\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  化合生成 NO 的反应是(+,+)型反应



这类反应在低温  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  为(+),高温  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  为(-)。 $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  由(+)转变为(-)的温度可以由 Gibbs-Helmholtz 公式求算,当  $\Delta G^{\ominus} = 0$  时,  $T = \Delta H^{\ominus} / \Delta S^{\ominus}$ ,在这温度以上反应转变为自发,  $T = \Delta H^{\ominus} / \Delta S^{\ominus} = 181 / 0.025 = 7.2 \times 10^3 \text{ K}$ 。由此可见,用空气中的  $\text{O}_2$  来固定  $\text{N}_2$  是行不通的。但在雷电交加瞬间局部高温空气中的  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  可能化合生成少量的 NO。注意以上计算数据是指  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和 NO 压力都处于标态时的情况,而大气中  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  在闪电时所生成 NO 的分压是很小的。

双原子分子的分解都是(+,+)型反应。如  $\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$ ,因为断开化学键时要吸热,  $\Delta H = (+)$ ; 1 mol 双原子分子分解为 2 mol 单原子,气体摩尔数增加的反应  $\Delta S = (+)$ ,所以这类反应都在高温发生。

$\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  化合生成  $\text{NH}_3$  的反应是(-,-)型反应



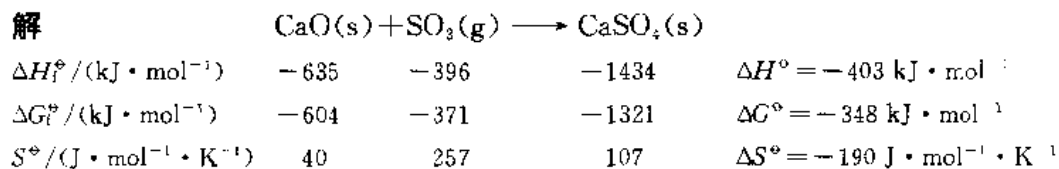
显然,这类反应在低温  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  为负值,而在高温  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  为正值,所以从热力学的角度看合成氨反应不宜在高温进行,  $\Delta G_{\text{T}}^{\ominus}$  由负值转变为正值的温度

$$T = \Delta H^{\ominus} / \Delta S^{\ominus} = -92.2 / (-0.199) = 463 \text{ K} \quad (190^{\circ}\text{C})$$

这个温度是指  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$  的压力都处于标态时的情况。实际合成塔里的压力一般是 30 MPa (至少也要 10 MPa)。反应温度高于 463 K,反应也还能自发进行,常用温度为  $500^{\circ}\text{C}$ 。这是根据大量实验数据选定的,热力学数据为我们提供了一般原则,具体条件的确定仍离不开实验。

**【例 5.9】** 煤里总有一些含硫杂质,当煤燃烧时,就有  $\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  生成。试问是否可能用 CaO 来吸收  $\text{SO}_3$  以减少烟道废气对空气的污染?

解



$\Delta G^{\ominus} = -348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  反应可以自发进行。但这是(-,-)型反应,温度不宜太高。

$\Delta G^{\ominus}$  由(-)到(+)的转变温度

$$T = \frac{\Delta H^{\ominus}}{\Delta S^{\ominus}} = \frac{-403}{-0.190} = 2.12 \times 10^3 \text{ K} = 1.85 \times 10^3 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

一般炉温在 1200℃ 左右, 所以从热力学的分析看用价格低廉的生石灰来吸收  $\text{SO}_2$  以减少大气污染的可能性是存在的。现在已有人采用这种方法。

**【例 5.10】** 炼铁高炉用焦炭为原料使三氧化二铁还原为铁。试用热力学数据说明还原剂主要是  $\text{CO}$ , 而不是焦炭。

**解** 我们可以列出这两种反应的热力学数据进行比较。

热力学数据	反应① $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	反应② $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta H^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	+468	-25
$\frac{\Delta G^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	+361	-29
$\frac{\Delta S^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	+558	+15

反应②以  $\text{CO}$  作还原剂,  $\Delta G^\ominus$  为负值, 能自发进行, 并且这是一个 (-, +) 型反应, 在任意温度,  $\Delta G^\ominus$  都是负值。而反应①以  $\text{C}$  作为还原剂,  $\Delta G^\ominus$  为相当大的正值, 反应不自发。这一反应是 (+, +) 型的, 温度越高  $\Delta G^\ominus$  正值越小, 约在 1000 K 时,  $\Delta G^\ominus$  变为负值, 所以在高温, 炭也可以使氧化铁还原, 但自发的倾向要比反应②低。所以一般用反应②代表高炉炼铁的主要反应。

综上所述, 在  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  方程中,  $\Delta H$  一般是几十或几百  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $\Delta S$  则是几十或几百  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相比之下,  $\Delta H$  项一般总比  $T\Delta S$  项对  $\Delta G$  的贡献大些 (特别是那些  $\Delta S$  很小的化学反应), 所以用  $\Delta H$  判别反应自发进行的方向也有相当的可行性。但当我们有了熵和 Gibbs 自由能的概念之后, 也就知道用  $\Delta H$  判别自发性的局限性。总之,  $\Delta G$  才是等温等压反应自发性的正确判据。

## 小 结

热力学定律是自然界的重要规律, 应用这些规律可以阐明许多物理现象和化学现象, 并且可以分析和预测化学变化的自发性。

本章介绍了 4 种热力学函数: 内能 ( $U$ )、焓 ( $H$ )、熵 ( $S$ ) 和 Gibbs 自由能 ( $G$ ), 它们之间的相互关系由 2 个重要方程式

$$H = U + pV \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$G = H - TS \quad \text{或} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

相联系。  $H$ 、 $U$ 、 $S$  和  $G$  都是状态函数, 所以  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$  都由最终状态和起始状态决定, 而与变化路径无关, 它们都可以用热化学定律方法进行间接计算。这 4 种函数都是容量性质, 应用时要注意物质的量。书写热化学方程式时要注明温度压力, 并注意  $\Delta H$  等的正、负号, 注意反应物、生成物的计量系数及物态。

本章重点讨论焓变  $\Delta H$ 。焓的定义为  $H = U + pV$ , 物质焓的绝对值无法直接测定。但体系

变化过程中的焓变  $\Delta H$  值是可直接测量的。许多化学反应的  $\Delta H$  是由 Hess 定律间接计算的。更多化学反应的  $\Delta H$  则是由标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  计算的,然而  $\Delta_f H_m^\ominus$  也是由基本实验数据经过间接计算求得的。还有少数反应的焓变可由键焓进行估算,而键焓也是由一些基本实验数据间接求出的。所以化学反应的  $\Delta H$  值,是以量热计实验数据为基础,用热化学定律处理而得到的一系列数据。

$\Delta U$  虽然也可由等容反应热直接求得,但由于多数实际的化学反应在等压下进行,所以  $\Delta H$  更为实用,化学手册里载有各种物质的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  值,却没有  $\Delta U$  值。许多化学反应的  $\Delta H$  值和  $\Delta U$  值差别很小。

熵是物质混乱度的量度,它也可根据实验数据经过一定处理而算出,化学手册里载有各种物质的标准熵值  $S_m^\ominus$ 。

Gibbs 自由能是把  $H$  和  $S$  归并在一起的热力学函数。 $\Delta G$  是我们判别化学反应自发方向的可靠依据。手册里载有各种物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$ 。用它可以计算反应的 Gibbs 自由能的变化  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

人的认识总是逐步深化的,在学习普通化学阶段,不可能对热力学函数和热力学公式有完全严格的认识和确切的理解。本章要求初步懂得内能、焓、熵、Gibbs 自由能的意义;正确利用  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$  计算化学反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ ,并应用热化学定律方法进行间接计算;学会应用 Gibbs-Helmholtz 方程分析和判断反应的自发性。

表 5.1、表 5.3 和表 5.5 分别列举一些物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$  数据。书后附录 N 将一些常见物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$  一并列出,以便应用。

## 课 外 读 物

- [1] R. D. Freeman, 方锡义译“热力学数据中新的标准态压力”,大学化学 1986(2)31
- [2] 高执棣“关于  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus$  的一些问题”,大学化学 1987(2)48
- [3] 王国雄“熵与混乱度”,化学通报 1974(5)48
- [4] 王运刚“总熵判据和自由焓判据”,化学通报 1982(12)45
- [5] G. C. Pimentel J. A. Coonrod 《化学中的机会——今天和明天》(北京大学出版社),第 69—86 页“开发新能源”,1990
- [6] 申泮文、曾爱冬《氢与氢能》(科学出版社),1988

## 思 考 题

- (1) 什么类型的化学反应  $Q_p = Q_v$ ? 什么类型的化学反应  $Q_p > Q_v$ ?
- (2) 等摩尔的 HCl 溶液分别与过量不等的两种 NaOH 溶液中中和时,所放热量是否相等? 等摩尔的 NaOH 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液分别与过量的 HCl 溶液中中和时所放热量是否相等? 为什么?
- (3) 在恒压条件下,下列 3 种变化过程的  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  是否相等?
  - ①  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})(25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 100^\circ\text{C})$
  - ②  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 100^\circ\text{C})$
  - ③  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 100^\circ\text{C})$
- (4) 石墨和金刚石的摩尔燃烧热是否相等? 为什么?

- (5) 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 此值为什么不等于  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus$ ?
- (6) 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus$  值是否等于  $-2 \times \text{B. E.}_{(\text{O}-\text{H})}$ ? 为什么?
- (7) 乙烯加氢生成乙烷和丙烯加氢生成丙烷两个反应的  $\Delta H$  值几乎相等, 为什么?
- (8) 可以用  $\Delta_f H_m^\ominus$  求化学反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 其结果是否可相当于由  $H_m^\ominus$  求  $\Delta_r H_m^\ominus$ ? 举例说明。
- (9) 用生成焓、键焓或应用热化学定律都能求算  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 试比较这 3 种方法的异同。
- (10) 煤、汽油、天然气、石油液化气是当今最常用的几种能源, 它们所含主要物质分别是碳、辛烷、甲烷、丁烷。试从地球上的储量、运输、对环境的污染及其热效 ( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 等方面进行比较。
- (11) 有些油井的天然气中含相当量有毒的  $\text{H}_2\text{S}$ , 无法开采。有人想利用下列化学反应变害为利。试从热力学角度分析其可行性。
- ①  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{斜方})$
- ②  $\text{H}_2\text{S}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{S}(\text{斜方})$  [ $\text{S}(\text{斜方})$  为稳定单质,  $S^\ominus = 31.80 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]
- (12) 估计干冰升华过程  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的正负号。
- (13) 反应  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$  在室温自发, 在高温逆反应自发。判断该反应  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的正负号。
- (14) 已知  $\text{NaCl}(\text{s}) \longrightarrow \text{Na}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\ominus = +384 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问:
- ①  $\text{NaCl}(\text{s})$  的  $\Delta G_f^\ominus = ?$
- ② 若供给  $160 \text{ kJ}$  的电能, 最多可得多少克金属钠?
- (15) 以下各种说法是否确切?
- ① 放热反应都能自发进行。
- ②  $\Delta G^\ominus < 0$  的反应都能自发进行。
- ③ (+, +) 型反应在高温进行有利。
- ④ 物质的温度越高, 熵值越大。
- (16) 参考表 5.6 数据, 将  $\lg p$  对  $\Delta G$  作图, 并证明表达式  $\Delta G = \Delta G^\ominus + a \lg p$ 。

## 习 题

- 5.1 用保温杯式量热计可以测定溶解热。若有  $1.50 \text{ g}$   $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶于  $200 \text{ g}$  水, 温度降低了  $0.551^\circ\text{C}$ 。溶解过程是吸热, 还是放热? 设量热计常数  $C = 46.8 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。求  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的摩尔溶解热(因溶液很稀, 可假定其密度和比热都近似地和纯水的相等)。
- 5.2 已知某弹式量热计常数  $C = 826 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。505 mg 萘 ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ) 和过量  $\text{O}_2$  在钢弹中燃烧所放热量使温度由  $25.62^\circ\text{C}$  升高到  $29.06^\circ\text{C}$ , 水浴中盛有  $1215 \text{ g}$  水。求萘燃烧反应的  $\Delta U$  及  $\Delta H^\ominus$ 。
- 5.3 大豆所含脂肪、蛋白质、碳水化合物和水分的组成如下, 它们的发热量也一并列出。计算  $100 \text{ g}$  大豆在人体代谢过程中总发热量。

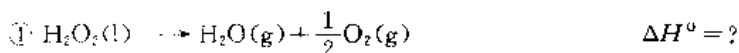
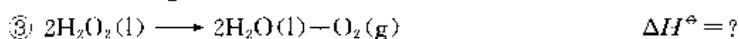
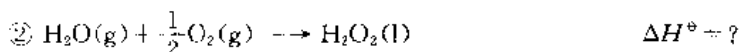
	脂肪	蛋白质	碳水化合物	水分
组成(重量%)	17.2	37.0	28.0	17.8
发热量( $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ )	38	17	17	—

- 5.4 已知  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -98.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = +44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

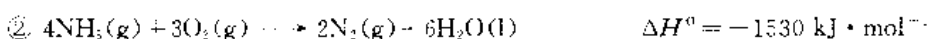
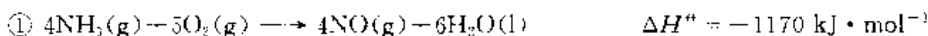


问:

① 100 g  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$  分解时放热多少?

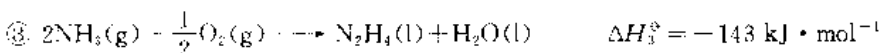
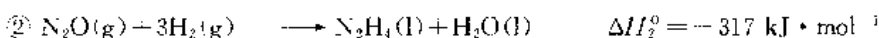
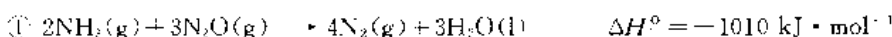


5.5 由以下两个反应热求 NO 的生成焓, 并和表 5.1 数据比较。



5.6 阿波罗登月火箭用  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  作燃料, 用  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  作氧化剂, 燃烧后产生  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。写出配平的化学方程式, 利用  $\Delta H_f^\ominus$  计算  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的摩尔燃烧热。

5.7 利用以下各反应热, 计算  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的生成焓和燃烧热。



5.8 已知在 298 K 时,  $\text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = -74.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = -84.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且




根据这些数据, 计算 C-H 和 C-C 的键焓。

5.9 已知 1 mol 甲醚  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  完全燃烧生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时  $\Delta H_{298}^\ominus = -1461 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

① 求甲醚的  $\Delta H_f^\ominus$ 。

② 由键焓估算甲醚的  $\Delta H_f^\ominus$ , 并与①比较。

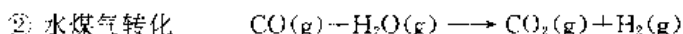
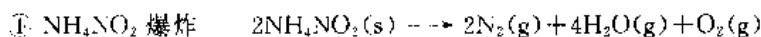
5.10 若苯环是由 3 个双键和 3 个单键组成, 根据键焓估算  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus$ 。实验测定它的  $\Delta H_f^\ominus = +82.9$

$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 比较计算值和实验值, 讨论苯的结构式  是否确切。

5.11 比较下列各对物质的熵值, 哪个大些?



5.12 估计下列各变化过程是熵增, 还是熵减?



5.13 已知  $\text{F}_2(\text{g})$  的  $S_m^\ominus = 202.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\text{F}(\text{g})$  的  $S_m^\ominus = 158.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



试计算 F-F 的键焓。

5.14 设有反应  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightarrow 2\text{C}(\text{g})$ , A、B、C 都是理想气体, 在 25°C、 $1 \times 10^5 \text{ Pa}$  条件下, 若分别按下列两种过程发生变化, 那么变化过程的 Q、W、 $\Delta U^\ominus$ 、 $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$  各是多少?

- ① 体系放热  $41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而没有做功;  
 ② 反应做了最大功, 放出了  $1.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的热。

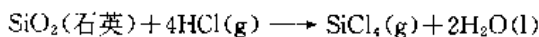
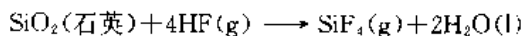
过程	Q	W	$\Delta U^\circ$	$\Delta H^\circ$	$\Delta S^\circ$	$\Delta G^\circ$
①						
②						

5.15 已知  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CuO}(\text{s})$   $\Delta G_{300}^\circ = -95.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $\Delta G_{300}^\circ = -107.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该反应的  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ 。

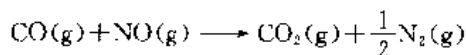
5.16 白云石的化学式可写作  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , 其性质也可看作是  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{MgCO}_3$  的混合物, 遇热分解放出  $\text{CO}_2$ , 试用热力学数据推论在 600 K 和 1200 K 分解产物各是什么?

5.17 碘钨灯泡是用石英( $\text{SiO}_2$ )制作的。试用热力学数据论证“用玻璃取代石英的设想是不能实现的”。灯泡内局部高温可达 623 K, 玻璃主要成分之一是  $\text{Na}_2\text{O}$ , 它和碘蒸气起反应生成  $\text{NaI}$ 。

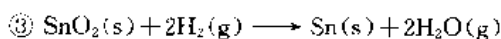
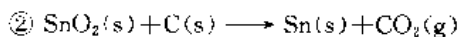
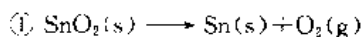
5.18 求下列两个反应的  $\Delta G_{298}^\circ$ , 并说明: “ $\text{SiO}_2(\text{s})$  和  $\text{HF}(\text{g})$  能起反应, 而  $\text{SiO}_2(\text{石英})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$  不能起反应”。



5.19 求下列反应的  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta G^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ , 并用这些数据讨论利用此反应净化汽车尾气中  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的可能性。



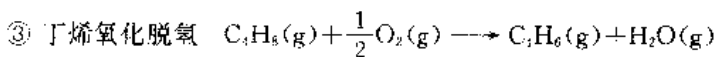
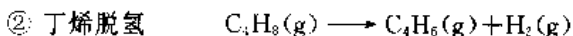
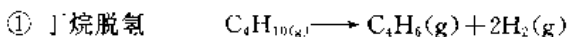
5.20 由锡石( $\text{SnO}_2$ )炼制金属锡(白锡)可以有以下 3 种方法, 按热力学原理应推荐哪一种方法?



5.21 计算下列两个反应的  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta S^\circ$  并讨论用焦炭还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$  炼制金属铝的可能性。



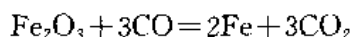
5.22 计算下列 3 个反应的  $\Delta H^\circ$ 、 $\Delta G^\circ$  和  $\Delta S^\circ$ , 从中选择制造丁二烯的反应。



## 第6章 化学平衡

- 6.1 平衡常数  
(Equilibrium Constant)
- 6.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变  
(Equilibrium Constant and Gibbs Free Energy Change)
- 6.3 多重平衡  
(Multiple Equilibrium)
- 6.4 化学平衡的移动  
(Shift of Chemical Equilibrium)

前一章着重介绍了几个重要的热力学状态函数。有了这个基础,我们将进一步讨论化学反应的一个重要问题,即化学平衡问题。如炭还原法炼铁的主要反应



按此方程式计算炼制 1 t(吨)生铁需要多少焦炭,计算结果与实际情况有较大差别。因为在高炉中 C 和  $\text{O}_2$  不能全部转化为 CO,而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 CO 也不能全部转化为 Fe 和  $\text{CO}_2$ 。也就是说,这些反应尽管可以自发发生,但反应进行的程度是有限的。一般化学反应都是可逆地进行的,当反应进行到一定程度,正向反应速率和逆向反应速率逐渐相等,反应物和生成物的浓度就不再变化,这种表面静止的状态就叫作“平衡状态”。处在平衡状态的物质浓度称为“平衡浓度”。反应物和生成物平衡浓度之间的定量关系可用平衡常数来表示。平衡常数是表明化学反应限度的一种特征值。化学反应进行的限度当然首先决定于反应的化学性质,其次也受浓度、温度、压力等因素的影响。大量化学课题或多或少都涉及到化学平衡。本章首先介绍平衡常数的实验测定方法以及它和  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的关系,然后应用平衡常数讨论平衡的移动问题。

### 6.1 平衡常数

对于一个普通的可逆反应,若用 A 和 B 代表反应物, C 和 D 代表生成物,  $m$ 、 $n$ 、 $p$  和  $q$  分别代表化学方程式中 A、B、C 和 D 的计量系数,则反应方程式可表达为



在温度  $T$  时,平衡浓度  $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{C}]$ 、 $[\text{D}]$  之间有

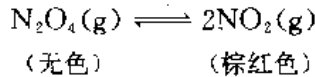
$$\frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = K$$

关系。其中  $K$  是常数,叫作该反应在  $T$  的平衡常数<sup>①</sup>。这个常数可以由实验直接测定,叫经验平衡常数或实验平衡常数  $K$ ;也可以由  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  间接求算,这叫标准平衡常数  $K^\ominus$ 。本节先介

<sup>①</sup> 对非理想溶液而言,应以活度  $a$  代浓度项,即  $\frac{a_{\text{C}}^p \cdot a_{\text{D}}^q}{a_{\text{A}}^m \cdot a_{\text{B}}^n} = K$ 。

绍经验平衡常数。

例如四氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}_4$ )是无色气体,它易分解成棕红色的二氧化氮( $\text{NO}_2$ )气体,它们之间存在



平衡关系。若将  $0.100 \text{ mol N}_2\text{O}_4$  置于  $1 \text{ dm}^3$  的密闭烧瓶里,又将该烧瓶置于  $373 \text{ K}$  的恒温槽里。瓶内气体的颜色逐渐变为棕色,表示  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解生成了  $\text{NO}_2$ 。到一定时间之后气体颜色不再加深,也就是  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的浓度不再变化,达到了平衡状态。取样分析  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度变为  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。 $\text{N}_2\text{O}_4$  的起始浓度<sup>①</sup> ( $\text{N}_2\text{O}_4$ )= $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,平衡浓度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ = $0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,也就是有  $0.060 \text{ mol N}_2\text{O}_4$  分解生成了  $0.120 \text{ mol}$  的  $\text{NO}_2$ ,所以可知  $\text{NO}_2$  的平衡浓度 $[\text{NO}_2]$ = $0.120 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。这些数据都一一列入表 6.1 中的实验①。若将  $0.100 \text{ mol}$  的  $\text{NO}_2$  置于另一个  $1 \text{ dm}^3$  的烧瓶中,在同样条件下会看到气体颜色变浅,即  $\text{NO}_2$  聚合生成了  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。待平衡后,测定其中  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度,并求出  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡浓度,列入表 6.1 中的实验②。若将  $0.100 \text{ mol N}_2\text{O}_4$  和  $0.100 \text{ mol NO}_2$  同时置于烧瓶中进行同样的实验,也可分别求得  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡浓度,列入表 6.1 中的实验③。

表 6.1  $\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{NO}_2$  体系的平衡浓度(373 K)

实验次序		起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	浓度变化 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
①	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.100	-0.060	0.040	0.36
	$\text{NO}_2$	0.000	+0.120	0.120	
②	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.000	+0.014	0.014	0.37
	$\text{NO}_2$	0.100	-0.028	0.072	
③	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.100	-0.030	0.070	0.36
	$\text{NO}_2$	0.100	+0.060	0.160	

比较表 6.1 数据可见:在恒温条件下,起始状态不同,浓度的变化(即转化率)不同,平衡浓度也不同。但生成物  $\text{NO}_2$  的平衡浓度的平方值 $[\text{NO}_2]^2$ ,和反应物  $\text{N}_2\text{O}_4$  的平衡浓度 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 之商却是相同的。这个商值 0.36 就是在  $373 \text{ K}$  时反应  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的平衡常数

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.36$$

从 $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ 看,  $K$  值应有量纲为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,实际使用时又往往不写量纲,其原因请参考 107 页。

又如,弱电解质醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$  或简写为  $\text{HAc}$ )在水中部分电离,有



电离平衡。我们可以用酸度计直接测定  $\text{H}_3\text{O}^+$  的平衡浓度 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,由化学方程式可知 $[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,设  $\text{HAc}$  的起始浓度为  $c$ ,则平衡浓度

$$[\text{HAc}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$\text{HAc}$  的电离度  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \times 100\%$ ,电离平衡常数

① 我们用 ( ) 代表起始浓度, [ ] 代表平衡浓度,浓度一般用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为单位。对气相反应,也可以用分压或摩尔分数表示。

$$K_{\text{HAc}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

表 6.2 列举一些实验数据。比较表 6.2 数据可见:在 293 K, 4 种浓度不同的醋酸溶液电离度不同,平衡浓度也不同,但所求得的  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$  值却是相同的,这就是醋酸的电离常数  $K_{\text{HAc}}=1.8 \times 10^{-5}$ 。

表 6.2 醋酸电离常数的测定(293 K)

序号	HAc 起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		电离度 $\alpha$	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_{\text{HAc}}$
		$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$	$[\text{HAc}]$		
①	0.2129	$2.0 \times 10^{-3}$	0.2109	0.0094	$1.9 \times 10^{-5}$
②	0.1065	$1.4 \times 10^{-3}$	0.1051	0.013	$1.9 \times 10^{-5}$
③	0.02129	$6.0 \times 10^{-4}$	0.02069	0.028	$1.7 \times 10^{-5}$
④	0.01065	$4.2 \times 10^{-4}$	0.01023	0.039	$1.7 \times 10^{-5}$

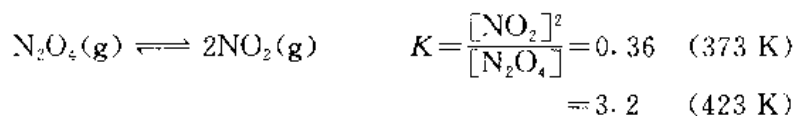
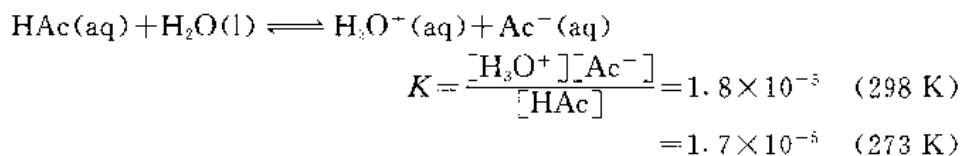
平衡常数  $K$  值的大小表明反应进行的程度(也叫反应的限度)。 $K$  值越大,表明反应进行越完全。由实验测定了物质的转化率,就可求出平衡常数;知道了平衡常数,又可以计算其它起始状态的物质的转化率。一个反应在某一定温度下只有一个特征的平衡常数,但反应中物质的转化率可以不同。表 6.3 列举不同起始浓度的乙醇和醋酸在 373 K 时发生酯化反应的转化率及平衡常数数据。

表 6.3  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  (373 K)

起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		转化率(%)		平衡常数
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	
3.0	3.0	67	67	4.0
3.0	6.0	83	42	4.0
6.0	3.0	42	83	4.0

由表 6.3 数据可见:反应物的起始浓度不同,平衡常数都等于 4.0,但转化率不同。当  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  过量时,  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的转化率提高,而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  本身的转化率却降低,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的转化率也是可以不同的。由此看来,转化率概念虽然比较简单,比较直观,但它只能表示在一定温度和一定起始浓度下,反应进行的限度;而平衡常数则可表示在一定温度下,各种起始浓度,该反应的进行限度。平衡常数是化学工作中不可缺少的重要数据。在书写和应用平衡常数时,应注意以下几点。

(1) 平衡常数表示式要与化学方程式相对应,并注明温度,如



如醋酸电离、 $\text{AgCl}$  沉淀等水溶液反应,在室温范围内  $K$  随温度的变化很小,故这类平衡常数在室温条件下应用时,可以不注明温度。

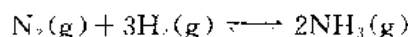
平衡体系的化学方程式可以有不同的写法,  $K$  值的表示也随之不同。这样做时, 尽管具体数值有所差别, 但其实际含义却是相同的, 如

$$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.36 \quad (373 \text{ K})$$

$$\frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g}) \quad K' = \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{N}_2\text{O}_4]^{1/2}} = \sqrt{0.36} = 0.60 \quad (373 \text{ K})$$

$$2\text{NO}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \quad K'' = \frac{[\text{N}_2\text{O}_4]}{[\text{NO}_2]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8 \quad (373 \text{ K})$$

(2) 以上各例都用浓度表示平衡状态各物质的定量关系, 这类  $K$  值一般用  $K_c$  代表。气相反应的转化率常用分压或摩尔分数表示, 那么其平衡常数则可分别用  $K_p$  或  $K_x$  代表。如合成氨反应



$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} \quad K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} \quad K_x = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3}$$

若各种气体都符合理想气体定律, 那么这 3 种平衡常数的关系如下

$$pV = nRT \quad p = \frac{n}{V}RT = cRT$$

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2 (RT)^2}{[\text{N}_2]RT \cdot [\text{H}_2]^3 (RT)^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3} (RT)^{2-(1+3)} = K_c (RT)^{-2}$$

写成普遍公式

$$K_p = K_c (RT)^{-\Delta n} \quad (6.1)$$

式中  $\Delta n$  是指生成物和反应物气体计量系数之差,  $R$  所用单位由气体分压单位而定<sup>①</sup>。

按分压定律,  $\text{N}_2$  的分压  $p_{\text{N}_2} = p \cdot x_{\text{N}_2}$ , 此处  $p$  代表总压力, 代入  $K_p$  式

$$K_p = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = \frac{p^2 \cdot x_{\text{NH}_3}^2}{p \cdot x_{\text{N}_2} \cdot p^3 x_{\text{H}_2}^3} = \frac{x_{\text{NH}_3}^2}{x_{\text{N}_2} \cdot x_{\text{H}_2}^3} p^{2-(1+3)} = K_x p^{-2}$$

也可写成

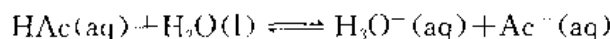
$$K_p = K_x p^{\Delta n} \quad (6.2)$$

**【例 6.1】** 已知  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$ ,  $K_p^{\text{bar}} = 3.46$  (1000 K)。试求在 1000 K 及 1.22 bar ( $1.22 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 下的  $K_c$  和  $K_x$  值。

**解** 按(6.1)式,  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n} = 3.46 \times (0.0831 \times 1000)^{-1} = 287$

按(6.2)式,  $K_x = K_p (p)^{-\Delta n} = 3.46 \times (1.22)^{-1} = 4.22$

(3) 由起始状态到平衡状态过程中, 凡浓度或压力几乎保持恒定不变的物质项可不必写入平衡常数式。这样处理其实也就是把该项浓度(或压力)归并入常数项, 如



平衡常数应等于  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{H}_2\text{O}]}$ , 但  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液在电离过程中所消耗的  $\text{H}_2\text{O}$

① 气体分压单位不同,  $K_p$  值不同, 换算成  $K_c$  时,  $R$  取值也不同。如在例 6.1 中, 已知  $K_p^{\text{bar}} = 3.46$ ,  $\Delta n = -1$ , 而又知

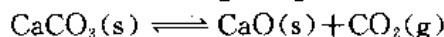
$$K_p^{\text{bar}} = K_p^{\text{Pa}} (101/100)^{-\Delta n} = K_p^{\text{Pa}} (1/100)^{-\Delta n}$$

所以  $K_p^{\text{Pa}} = 3.50$ ,  $K_p^{\text{Pa}} = 3.46 \times 10^{-2}$ , 代入  $K_c = K_p (RT)^{-\Delta n}$ , 那么  $K_c^{\text{Pa}} = 3.50 \times (0.0821 \times 1000)^{-1} = 282$ ,  $K_c^{\text{bar}} = 3.46 \times 10^{-2} \times (8.31 \times 1000)^{-1} = 287$ 。注意, 计算  $K_c^{\text{bar}}$ ,  $K_c^{\text{Pa}}$  和  $K_c^{\text{Pa}}$  时所用  $R$  值是不同的。比较以上各数据可见,  $K_p^{\text{bar}}$  和  $K_p^{\text{Pa}}$  相差甚微, 而  $K_p^{\text{Pa}}$  则与它们有数量级的差别;  $K_c$  与压力单位无关, 所以  $K_c^{\text{bar}}$ ,  $K_c^{\text{Pa}}$  和  $K_c^{\text{Pa}}$  相等。

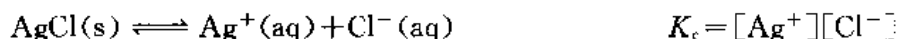
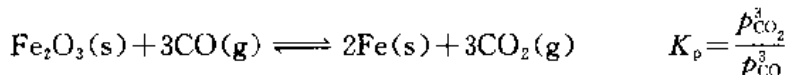
而写成

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

又如,对反应



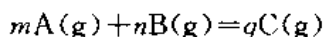
在某温度的  $K_p$  应等于  $p_{\text{CaO}(\text{s})} \cdot p_{\text{CO}_2(\text{g})} / p_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$ 。其实当温度恒定时, 固态物质的压力是定值, 与该固体存在的量是无关系的, 即  $p_{\text{CaO}(\text{s})}$  和  $p_{\text{CaCO}_3(\text{s})}$  都是常量, 故  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $K_p = p_{\text{CO}_2}$ 。这类有气体和固体共存于一个体系之中的反应叫多相反应, 它们的平衡叫多相平衡, 其中固相不必写入平衡常数式。又如



在给定温度下, 平衡常数表征反应的限度。当反应温度发生变化时,  $K$  值当然也随之改变。这些不同温度的  $K$  值如何确定? 还有某些反应中物质的平衡浓度是无法由实验直接测定的, 对于这类反应的平衡常数又如何确定? 下面就讨论这些问题。

## 6.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变

如前所述:  $\Delta G$  代表任意状态的自由能变,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  (或  $\Delta G_T^\ominus$ ) 则代表在温度  $T$  时, 标准状态的 Gibbs 自由能变化, 即反应物和生成物都处于标态。但实际体系中各物质不可能都处于标准状态, 所以用  $\Delta G_T^\ominus$  作为反应自发性的判据是有局限的。在标态不能自发, 不一定在非标态不能自发, 大多数反应在非标态下进行, 因此具有普遍实用意义的判据是  $\Delta G_T$ 。那么某一反应在温度  $T$  时, 任意状态的  $\Delta G_T$  和标准状态的  $\Delta G_T^\ominus$  之间有什么关系? 它们和平衡常数又是什么关系? 表述这些关系的方程叫作 van't Hoff 等温式。如对反应



van't Hoff 等温式可写作

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg \frac{(p_C/p_C^\ominus)^q}{(p_A/p_A^\ominus)^m (p_B/p_B^\ominus)^n}$$

其中  $p/p^\ominus$  叫作相对压力, 它是无量纲的。过去是将标态压力定为 1 atm, 今后将标态压力定为 1 bar =  $1 \times 10^5$  Pa = 100 kPa, 即  $p^\ominus = p_A^\ominus = p_B^\ominus = p_C^\ominus = 1$  bar (或 1 atm),  $p$  也以 bar (或 atm) 计, 那么  $p/p^\ominus$  在数值上等于  $p$ , 而其物理意义就是相对于标准状态的压力, 上式即可简写为

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg \frac{(p_C)^q}{(p_A)^m (p_B)^n} \quad (6.3)$$

其中分压项  $p$  的物理意义已是隐含着除以  $p^\ominus$  的相对压力了。若给出压力的单位为 Pa 或 kPa, 则应除以  $10^5$  Pa 或  $10^2$  kPa, 得相对压力  $p/p^\ominus$ , 然后再进行运算。( $p_A$ )、( $p_B$ ) 和 ( $p_C$ ) 分别代表反应物和生成物起始状态的相对分压, 并且把

$$\frac{(p_C)^q}{(p_A)^m (p_B)^n} = Q$$

$Q$  叫作起始分压商, 简称反应商。它的形式、写法和平衡常数完全相同, 只是分压项不是平衡状态而是起始状态。由 (6.3) 式可知, 一个反应在任意状态的自发方向判据  $\Delta G$  不仅与反应处于标态时的  $\Delta G^\ominus$  有关, 还要考虑与起始状态有关的反应商  $Q$  项。

在 (6.3) 式中, 若 ( $p_A$ )、( $p_B$ )、( $p_C$ ) 都等于标准压力时, 那么

$$\lg \frac{(p_C)^q}{(p_A)^m (p_B)^n} = 0$$

此时  $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus$ 。也就是说,  $\Delta G_T^\ominus$  代表温度为  $T$ 、反应物和生成物的起始分压都处于标态时的 Gibbs 自由能变化。

若体系处于平衡状态, 则  $\Delta G_T = 0$ , 并且反应商  $Q$  项中各物质的分压都是指平衡分压, 用  $[p_A]$ 、 $[p_B]$ 、 $[p_C]$  分别代表 A、B、C 的平衡分压力。代入 (6.3) 式

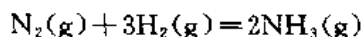
则得 
$$\Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg \frac{[p_C]^q}{[p_A]^m [p_B]^n} = 0$$

其中 
$$\frac{[p_C]^q}{[p_A]^m [p_B]^n} = K_p^\ominus$$

所以 
$$-\Delta G_T^\ominus = 2.30 RT \lg K_p^\ominus \quad \text{或} \quad \lg K_p^\ominus = -\frac{\Delta G_T^\ominus}{2.30 RT} \quad (6.4)$$

(6.3) 和 (6.4) 式都是非常有用的方程式。一个化学反应的  $\Delta G_{298}^\ominus$  可以查表计算, 而在任意温度  $T$  的  $\Delta G_T^\ominus$  也可由 Gibbs-Helmholtz 方程计算。当  $\Delta G_T^\ominus$  已知时, 利用 (6.4) 式即可计算平衡常数, 由于它是根据标准 Gibbs 自由能变间接计算得到的, 所以叫标准平衡常数, 符号用  $K_p^\ominus$  表示。式中各平衡分压力的含义是相对平衡分压, 所以  $K_p^\ominus$  是无量纲的。实验测定的平衡常数, 只要把实测分压除以  $p^\ominus$  用相对压力<sup>①</sup> 表示, 那么把经验平衡常数作为无量纲处理也是合理的。经验平衡常数和标准平衡常数从来源和量纲看似有区别, 但其物理意义可以用相对压力予以统一。所以在实际工作中往往并不严格区分  $K$  和  $K^\ominus$ 。

用 (6.4) 式和附录 IV 的  $\Delta_f G_m^\ominus$  值, 可求合成氨反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  (298 K), 再进而计算 298 K 时的  $K_p^\ominus$ 。



$$\Delta G_{298}^\ominus = 2 \times \Delta G_f^\ominus(\text{NH}_3(\text{g})) - \Delta G_f^\ominus(\text{N}_2(\text{g})) - 3 \times \Delta G_f^\ominus(\text{H}_2(\text{g})) = 2 \times (-16.5) - 0 - 0 = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入 (6.4) 式, 得 
$$+33 = 2.30 \times 0.00831 \times 298 \lg K_p^\ominus$$

$$\lg K_p^\ominus = 5.79 \quad K_p^\ominus = \frac{[p_{\text{NH}_3}]^2}{[p_{\text{N}_2}][p_{\text{H}_2}]^3} = 6.2 \times 10^5 \quad (298 \text{ K})$$

计算结果表明, 在 298 K 时  $\Delta G^\ominus$  是负值, 正向的合成氨反应能自发进行。  $K_p^\ominus$  值很大, 表明平衡时  $\text{NH}_3$  的分压力要比  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  分压力大得多, 也就是转化率高, 反应进行得比较彻底。由此可见,  $\Delta G^\ominus$  和  $K_p^\ominus$  都表明反应自发性和反应进行的限度, 它们之间的关系可用 (6.4) 式表述。

附录 IV 都是 298 K 的  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 直接利用这些数据只能计算 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K_p^\ominus$ 。那么其他温度的  $\Delta G_T^\ominus$  和  $K_p^\ominus$  如何求算? 现以求合成氨反应在 673 K 为例说明。首先利用  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (5.13 式) 算出在 673 K 时的  $\Delta G_{673}^\ominus$ , 然后再求  $K_p^\ominus$  值。由附录 IV 数据可知合成氨反应在 298 K 时

$$\Delta G_{298}^\ominus = -33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{298}^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_{298}^\ominus = -0.199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

设在 298 至 673 K 范围内  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  不随温度而变, 那么

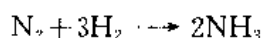
$$\Delta G_{673}^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -92.2 - 673(-0.199) = 41.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

<sup>①</sup> 标准状态压力  $p^\ominus$  过去曾用 1 atm, 今后选用  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$  (100 kPa), 那么相对压力  $p/p^\ominus$  无量纲, 运算方便, 而若选用  $p^\ominus = 760 \text{ mmHg}$  或  $p^\ominus = 101.3 \text{ kPa}$ , 相对压力则必须一一除之。



$$\begin{aligned}
 \text{由此可求 } 673 \text{ K 的 } K_p^\ominus & \quad -\Delta G_{673}^\ominus = 2.30 RT \lg K_p^\ominus \\
 & \quad -41.7 = 2.30 \times 0.00831 \times 673 \lg K_p^\ominus \\
 \lg K_p^\ominus = -3.24 & \quad K_p^\ominus = 5.8 \times 10^{-4}
 \end{aligned}$$

$\Delta G_{673}^\ominus$  是正值,  $K_p$  值很小, 这都表明在 673 K 标态时反应



已经不能发生了。所谓“不能发生”, 并不是说一点儿  $\text{NH}_3$  都不能产生, 只是说达平衡时  $p_{\text{NH}_3}$  要比  $p_{\text{N}_2}$  和  $p_{\text{H}_2}$  小得多。所以在实际生产中不断地移去混合气中的  $\text{NH}_3$ , 反应就不断向生成  $\text{NH}_3$  的方向进行。 $K_p(298)$  虽然比  $K_p(673)$  大得多, 即从化学平衡的角度看, 低温有利于  $\text{NH}_3$  的生成; 但从反应速率考虑, 温度越低速率越慢。经过仔细研究, 兼顾了平衡和速率两个方面, 选用了适当的催化剂, 合成氨反应塔的最佳温度范围在 300—500 C (573—773 K) 之间。

通过计算合成氨反应的  $\Delta G_{298}^\ominus$  和  $K_p^\ominus(298 \text{ K})$  以及  $\Delta G_{673}^\ominus$  和  $K_p^\ominus(673 \text{ K})$ , 不仅知道如何由  $\Delta G^\ominus$  计算  $K_p^\ominus$ , 并且还可了解如何利用  $\Delta H_f^\ominus$  和  $S^\ominus$  计算任意温度的  $\Delta G_f^\ominus$  和  $K_p^\ominus(T)$ 。在此可进一步了解各种反应在不同温度的标准平衡常数  $K^\ominus$  并不需要一一测定, 而可利用  $\Delta H_f^\ominus$ 、 $\Delta G_f^\ominus$ 、 $S^\ominus$  等基本热力学数据进行推算。

一个化学反应的起始状态用  $Q$  表示, 而平衡状态则用  $K_p^\ominus$  表示, 利用两者的比值, 也可以判断反应进行的方向和程度。将(6.4)式代入(6.3)式, 则得

$$\begin{aligned}
 \Delta G_T &= -2.30 RT \lg K_p^\ominus + 2.30 RT \lg Q_p \\
 \Delta G_T &= 2.30 RT \lg \frac{Q_p}{K_p^\ominus} \quad (6.5)
 \end{aligned}$$

$Q_p$  是起始分压商,  $K_p^\ominus$  则是标准平衡常数, 由(6.5)式可见:

$$Q_p/K_p^\ominus < 1, Q_p < K_p^\ominus, \text{ 则 } \Delta G_T < 0 \text{ 正向反应自发进行;}$$

$$Q_p/K_p^\ominus = 1, Q_p = K_p^\ominus, \text{ 则 } \Delta G_T = 0 \text{ 反应处于平衡状态;}$$

$$Q_p/K_p^\ominus > 1, Q_p > K_p^\ominus, \text{ 则 } \Delta G_T > 0 \text{ 逆向反应自发进行。}$$

$\Delta G$  的正负号, 既然由  $Q$  与  $K$  的比值决定, 那么  $Q/K$  比值和  $\Delta G$  值同样是任意条件下反应自发方向的判据。由于  $Q$  值表明起始状态,  $K$  表明平衡状态, 所以用  $Q/K$  值来判断反应自发方向更简明更方便。

综合(6.3)、(6.4)和(6.5)式, 我们可以看到:  $\Delta G_T$  是化学反应方向的判据, 而  $\Delta G_T^\ominus$  则与平衡常数一样是化学反应限度的标志, 当反应物和生成物都处于标准状态时,  $Q = 1$ ,  $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus$ , 在这样特定条件下用  $\Delta G_T^\ominus$  可以作为反应方向的判据。但实际反应往往不在这种特定条件下进行, 那么是否能用  $\Delta G_T^\ominus$  粗估不同条件下反应的自发方向? 根据

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg Q$$

等温式[其中  $Q$  项与反应物、生成物的起始浓度(或压力)有关, 在经过对数转化后它的变化幅度不可能很大], 当  $\Delta G_T^\ominus$  的绝对值相当大时,  $\Delta G_T$  的正负号主要由  $\Delta G_T^\ominus$  项所决定, 而  $Q$  值的变化、温度  $T$  的变化都难于影响  $\Delta G_T$  的正负号, 此时用  $\Delta G_T^\ominus$  估计反应自发进行的方向是可行的。至于  $\Delta G_T^\ominus$  的绝对值要大到什么程度, 并无严格标准。一般说来, 当  $\Delta G_T^\ominus > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 反应限度就相当小, 可认为反应不能进行; 而当  $\Delta G_T^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 反应限度就相当大, 可认为反应能自发进行;  $\Delta G_T^\ominus$  介于以上两者之间的反应方向则需结合反应条件进行具体分析。 $\Delta G_{(298 \text{ K})}^\ominus$  数值齐全, 选用方便, 常可用于对反应方向进行粗略估计。

**【例 6.2】** 某反应  $A(s) \rightarrow B(s) + C(g)$ , 已知  $\Delta G_{(298\text{K})}^{\ominus} = +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试问:

① 该反应在 298 K 时的  $K_p^{\ominus} = ?$

② 当  $p_c = 1.0 \text{ Pa} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ bar}$  时, 该反应是否能正方向自发进行?

**解** ① 用(6.4)式求  $K_p^{\ominus}$

$$\lg K_p^{\ominus} = -\frac{\Delta G_{298}^{\ominus}}{2.30 RT} = -\frac{40 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -7.02$$

$$K_p^{\ominus} = 9.5 \times 10^{-8}$$

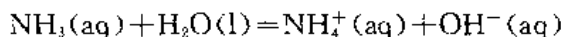
② 用(6.5)式求  $\Delta G_T$

$$\Delta G_T = 2.30 RT \lg \frac{Q_p}{K_p^{\ominus}} = 2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \times 298 \times \lg \frac{1.0 \times 10^{-5}}{9.5 \times 10^{-8}} = +12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

以上计算结果说明: 当  $\Delta G_T^{\ominus} = +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时,  $K_p^{\ominus} = 9.5 \times 10^{-8}$ , 反应进行的限度相当小, 可以认为该反应不能自发进行。即使当产物 C 的分压力由标态降低为 1.0 Pa 时,  $\Delta G_T$  仍为正值, 未能改变反应的方向, 也就是说即使  $Q$  值降低 5 个量级也未影响  $\Delta G_T$  的正负号。

van't Hoff 等温式在导出过程中, 曾用到理想气体方程式, 所以对数项中反应物和生成物都用气体的分压表示含量。但由热力学已经证明这关系式也适用于溶液体系, 不过  $\Delta G^{\ominus}$  项须注意用溶液态的  $\Delta G^{\ominus}$  值计算。

**【例 6.3】** 用附录 V 的  $\Delta G_f^{\ominus}$  值求下列反应的  $K_c^{\ominus}$ 。



$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta G_{298}^{\ominus} &= \Delta G_f^{\ominus}(\text{NH}_4^+(\text{aq})) + \Delta G_f^{\ominus}(\text{OH}^-(\text{aq})) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}(\text{l})) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{NH}_3(\text{aq})) \\ &= -79.4 - 157.3 + 237.2 + 26.6 = +27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\text{代入 } \Delta G_{298}^{\ominus} = -2.30 RT \lg K_c^{\ominus}$$

$$\lg K_c^{\ominus} = -\frac{\Delta G^{\ominus}}{2.30 RT} = -\frac{27.1 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = -4.75$$

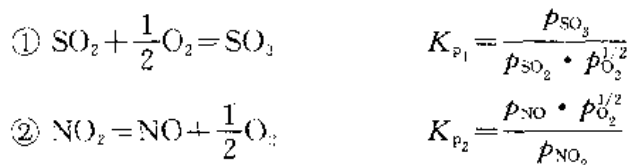
$$K_c^{\ominus} (298\text{K}) = 1.8 \times 10^{-5}$$

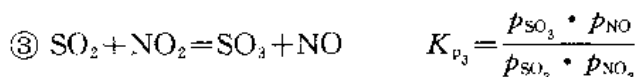
注意本题所用  $\Delta G^{\ominus}$  值都是物质溶液态的数据。

在溶液体系的平衡常数式中物质的浓度项应是相对浓度  $c/c^{\ominus}$ , 现已选定  $c^{\ominus}$  为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所以  $c/c^{\ominus}$  在数值上与  $c$  相等, 而  $K$  值也是无量纲的。  $K_c$  与  $K_c^{\ominus}$  的物理意义是统一的。

### 6.3 多重平衡

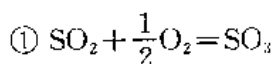
前面我们所讨论的都是单一体系的化学平衡问题, 但实际的化学过程往往有若干种平衡状态同时存在, 一种物质同时参与几种平衡, 这种现象就叫作多重平衡。例如当气态的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{O}_2$  在一个反应器里共存时, 至少会有





3种平衡关系共存。其中 $\text{SO}_2$ 既参加平衡①,又参加平衡③,因为处于同一个体系中, $\text{SO}_2$ 的分压只可能有一个数值,即 $K_{p_1}$ 中的 $p_{\text{SO}_2}$ 和 $K_{p_3}$ 中的 $p_{\text{SO}_2}$ 必定是相等的;同理, $K_{p_2}$ 中的 $p_{\text{NO}}$ 也必定等于 $K_{p_3}$ 中的 $p_{\text{NO}}$ 。因此 $K_{p_1}$ 、 $K_{p_2}$ 和 $K_{p_3}$ 之间必定有某种联系,这可以从 $\Delta G_i^\ominus$ 与 $K_p$ 的关系得到论证。先查出有关物质的 $\Delta G_i^\ominus$ 值,再分别计算这3个反应的 $\Delta G_i^\ominus$ 和 $K_p$ 。

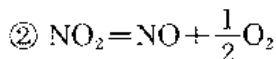
物质	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta G^\ominus(298\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-371.1	-300.2	+86.6	+51.3	0



$$\Delta G_1^\ominus = -371.1 - (-300.2) = -70.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_1} = -\frac{\Delta G_1^\ominus}{2.30 RT} = \frac{70.9 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = 12.45$$

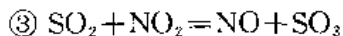
$$K_{p_1} = 2.8 \times 10^{12} \quad (298\text{K})$$



$$\Delta G_2^\ominus = 86.7 - 51.3 = 35.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{35.3 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = -6.20$$

$$K_{p_2} = 6.3 \times 10^{-7} \quad (298\text{K})$$



$$\Delta G_3^\ominus = -371.1 + 86.6 - (-300.2) - 51.3 = -35.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_3} = \frac{35.6 \times 10^3}{2.30 \times 8.31 \times 298} = 6.25$$

$$K_{p_3} = 1.8 \times 10^6 \quad (298\text{K})$$

$\Delta G_i^\ominus$ 是容量状态函数,可按热化学定律进行计算,因为反应①+反应②=反应③,所以 $\Delta G_1^\ominus$ 与 $\Delta G_2^\ominus$ 之和必定等于 $\Delta G_3^\ominus$ ,即

$$\Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = \Delta G_3^\ominus \quad (6.6)$$

$$-2.30 RT \lg K_{p_1} - 2.30 RT \lg K_{p_2} = -2.30 RT \lg K_{p_3}$$

$$\lg K_{p_1} + \lg K_{p_2} = \lg K_{p_3}$$

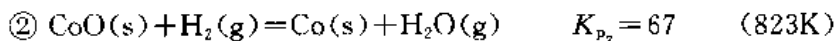
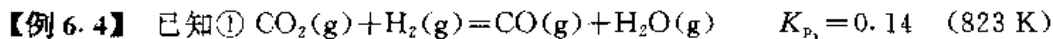
$$K_{p_1} \times K_{p_2} = K_{p_3} \quad (6.7)$$

即  $2.8 \times 10^{12} \times 6.3 \times 10^{-7} = 1.8 \times 10^6$

用热化学定律可由 $\Delta G_1^\ominus$ 和 $\Delta G_2^\ominus$ 求 $\Delta G_3^\ominus$ ,又因

$$\Delta G_i^\ominus = -2.30 RT \lg K$$

所以也可由 $K_1$ 和 $K_2$ 求 $K_3$ 。用多重平衡概念间接求平衡常数在化学中有重要应用。



试求在 823 K, 反应③  $\text{CoO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_{p_3}$ 。

**解** 分析题意知  $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  等 6 种物质共处于一个反应体系, 参加上述 3 个反应的化学平衡, 其中  $\text{CoO}$  和  $\text{Co}$  是固相。由于反应②减去反应①即得需求算的反应③, 所以由多重平衡规则

$$K_{p_3} = \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \times \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}$$

即  $\text{CoO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$K_{p_3} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} = \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{67}{0.14} = 4.8 \times 10^2 \quad (823 \text{ K})$$

由  $K_{p_2}$  和  $K_{p_1}$  可知:  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  都可用作还原剂使  $\text{CoO}$  变成  $\text{Co}$ , 且  $\text{CO}$  还原的程度大于  $\text{H}_2$ 。

## 6.4 化学平衡的移动

任何化学平衡都是在一定温度、压力、浓度条件下的暂时的动态平衡。一旦反应条件发生变化、原有的平衡状态就被破坏, 而向另一新的平衡状态转化。学习化学平衡的目的不是等待一个平衡状态的出现, 或者维持一个平衡状态的不变, 而是要学会利用条件的改变, 破坏旧平衡建立新平衡。或者说我们的兴趣是随着反应条件的变化, 化学平衡向什么方向移动? 移动的程度如何? 本节将应用  $\Delta G$ 、 $K$ 、 $Q$  等参量分别讨论浓度、压力、温度对化学平衡的影响。

### 1. 浓度对化学平衡的影响

化学平衡移动的方向, 也就是反应自发进行的方向, 由体系的  $\Delta G$  值所决定, 而  $\Delta G$  又与  $K$  (或  $\Delta G^\ominus$ ) 和  $Q$  有关。在一定温度下, 某化学反应的  $K$  值是一个不随浓度变化的恒量, 而  $Q$  则随浓度不同而有变化。由  $Q/K$  比值即可判断化学平衡移动的方向。现以  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的化合反应为例, 列举几种不同起始状态的  $Q/K$  值于表 6.4 中, 以资比较。

表 6.4  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  化合的反应商  $Q$  和反应自发的方向 ( $K=50.3$ , 713 K)

序号	起始浓度 / ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )			$Q = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}$	$Q$ 与 $K$	反应自发的方向
	$(\text{H}_2)$	$(\text{I}_2)$	$(\text{HI})$			
①	1.00	1.00	1.00	$\frac{(1.00)^2}{(1.00)(1.00)} = 1.00$	$Q < K$	正向自发
②	1.00	1.00	0.001	$\frac{(0.001)^2}{(1.00)(1.00)} = 1.0 \times 10^{-6}$	$Q < K$	正向自发
③	0.22	0.22	1.56	$\frac{(1.56)^2}{(0.22)(0.22)} = 50.3$	$Q = K$	处于平衡状态
④	0.22	0.22	2.56	$\frac{(2.56)^2}{(0.22)(0.22)} = 135$	$Q > K$	逆向自发
⑤	1.22	0.22	1.56	$\frac{(1.56)^2}{(1.22)(0.22)} = 9.07$	$Q < K$	正向自发



状态①  $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{HI}$  的起始浓度都等于  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $Q < K$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  化合反应能自发地发生, 即平衡向右移动, 其移动程度可作如下的计算:

设有  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 则平衡浓度

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1.00 - x, [\text{HI}] = 1.00 + 2x$$

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.00 + 2x)^2}{(1.00 - x)(1.00 - x)} = 50.3$$

$$x = 0.67 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即有 67% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$  时, 体系到达平衡状态。

状态② 起始浓度  $(\text{H}_2) = (\text{I}_2) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $(\text{HI}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。此时,  $Q < K$ , 正向反应自发, 用平衡常数式计算, 可知有 78% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$  时, 体系达到平衡状态。

状态③  $Q = K$ , 体系处于平衡状态。

状态④ 向状态③加入一定量  $\text{HI}$ , 使  $\text{HI}$  的总浓度由  $1.56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  变为  $2.56 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 此时  $Q > K$ , 逆向反应自发进行。即增大生成物浓度, 平衡向逆反应方向移动。

状态⑤ 若向状态③平衡体系中加入一定量  $\text{H}_2$ , 使  $\text{H}_2$  的浓度由  $0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  增为  $1.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 此时  $Q < K$ , 正向反应自发进行。即增大反应物浓度, 平衡向正反应方向移动。移动多少?

可设有  $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 代入平衡常数式可求  $y$

$$\frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.56 + 2y)^2}{(1.22 - y)(0.22 - y)} = 50.3$$

$$y = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由状态⑤转化为平衡态时:  $[\text{H}_2] = 1.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{I}_2] = 0.06 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{HI}] = 1.88 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

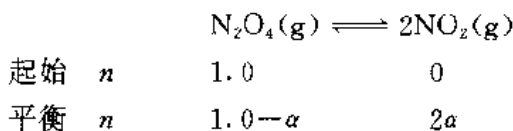
综上所述,  $Q/K$  比值不仅决定反应进行的方向, 而且也表明了起始状态和平衡状态之间的差距, 也就预示了平衡移动的多少。

## 2. 压力对化学平衡的影响

压力的变化对固相或液相反应的平衡位置几乎没有影响。对那些反应前后计量系数不变的气相反应如  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  或  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$ , 压力对它们的平衡也没有影响, 因为增大或减小压力对生成物和反应物的分压产生的影响是等效的, 所以对平衡的位置没有影响。对那些反应前后计量系数有变化的气相反应, 压力的改变, 会影响它们的平衡状态, 影响的程度可以通过平衡常数进行计算。

**【例 6.5】** 已知在 325 K 与 100 kPa 时,  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应中  $\text{N}_2\text{O}_4$  的摩尔分解率为 50.2%。若保持温度不变, 压力增加为 1000 kPa  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率是多少?

**解** 设有 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 它的分解率为  $\alpha$ , 则



达到平衡状态时  $n_{\text{g}} = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$

设平衡状态总压力为  $p$ , 那么  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分压力  $p_{\text{N}_2\text{O}_4} = p \times \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha}$ , 而  $\text{NO}_2$  的分压力

$p_{\text{NO}_2} = p \times \frac{2\alpha}{1+\alpha}$ , 代入  $K_p$  式

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}_2}^2}{p_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{p^2 \times \left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p \times \frac{1-\alpha}{1+\alpha}} = p \times \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = p \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

已知在 325 K, 当  $p=100$  kPa 时,  $p/p^\ominus=1.00$ ,  $\alpha=0.502$ , 代入上式求  $K_p$

$$K_p = 1.00 \times \frac{4 \times (0.502)^2}{1 - (0.502)^2} = 1.35$$

因  $K_p$  不随压力变化, 所以当  $p=1000$  kPa 时,  $p/p^\ominus=10.00$ ,  $\alpha$  即可由  $K_p$  式求算

$$10.00 \times \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2} = 1.35 \quad \alpha = 0.181$$

即在 1000 kPa 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率等于 18.1%, 这比 100 kPa 时的分解率小得多。

按 Le Chatelier 平衡移动原理, 增大压力平衡向气体计量系数减小(或气体体积缩小)的方向移动。当压力由 100 kPa 增加到 1000 kPa 时, 反应向  $\text{NO}_2$  聚合成  $\text{N}_2\text{O}_4$  的方向移动, 即  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解率减小。平衡移动原理只是定性地指明化学平衡移动的方向, 利用平衡常数则可以具体计算移动的程度。

### 3. 温度对化学平衡的影响

前面的一些问题都是在温度不变的条件(即在平衡常数不变的条件)下进行讨论的。若要了解温度对化学平衡的影响, 那么首先要知道平衡常数随温度的变化关系。由(6.4)式

$$-\Delta G_T^\ominus = 2.30 RT \lg K_p$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^\ominus}{2.30 RT}$$

将  $\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$  代入上式, 得

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus}{2.30 RT} = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 RT} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30 R} \quad (6.8)$$

设在  $T_1$  的平衡常数为  $K_{p_1}$ , 在  $T_2$  为  $K_{p_2}$ , 并设在  $T_1$  至  $T_2$  范围内  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$  不变, 则有

$$\lg K_{p_1} = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 RT_1} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30 R}$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 RT_2} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30 R}$$

以上两式相减, 则有

$$\lg K_{p_2} - \lg K_{p_1} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

或

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 \times T_2} \right) \quad (6.9)^\text{①}$$

① 表述蒸气压与温度关系的 Clapeyron-Clausius 方程式(36页, 3.3式)与(6.9)式相似。Clapeyron 于 1832 年首先导出了相平衡与温度的关系式, 后经 Clausius 简化, 用于气液(或气固)平衡体系即为(3.3)式。而(6.9)式则是 van't Hoff 于 1884 年由热力学基本公式推导出的。两式间的联系可简述为:  $\text{H}_2\text{O}$  的气-液相平衡式是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  相变的热效应就是摩尔蒸发热  $\Delta H_{\text{vap}}$ , 在一定温度  $\text{H}_2\text{O}$  的蒸气压为  $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ 。那么气液两相平衡体系的  $K_p$  只与  $p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$  有关(见 106 页, 多相反应平衡常数), 即  $K_p = p_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}$ 。将此关系代入(6.9)式, 得(3.3)式

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$

此式也可以用直线方程式表示为

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \times \frac{1}{T} + C \quad (6.10)$$

式中  $C$  是常数。(6.9)式是表述平衡常数与温度关系的重要方程式,称为 van't Hoff 方程式。当已知化学反应  $\Delta H^\ominus$  值时,只要测定某一温度  $T_1$  的平衡常数  $K_{p_1}$ ,即可利用(6.9)式求另一温度  $T_2$  的  $K_{p_2}$ 。当已知在不同温度的  $K_p$  值时,则可用(6.8)或(6.9)式,求反应的  $\Delta H^\ominus$ 。

**【例 6.6】** 已知  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $K_{p_1} = 6.2 \times 10^5$  (298 K)。求合成氨反应在 473 K、673 K 的平衡常数各是多少。

**解** 利用(6.9)式

$$\begin{aligned} \lg \frac{K_{p_2}}{6.2 \times 10^5} &= \frac{-92.2 \times 10^3}{2.30 \times 8.31} \left( \frac{473 - 298}{473 \times 298} \right) = -6.00 \\ \therefore K_{p_2} &= 6.2 \times 10^5 \times 1.0 \times 10^{-6} = 6.2 \times 10^{-1} \quad (473 \text{ K}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \lg \frac{K_{p_3}}{6.2 \times 10^5} &= \frac{-92.2 \times 10^3}{2.30 \times 8.31} \left( \frac{673 - 298}{673 \times 298} \right) = -9.02 \\ \therefore K_{p_3} &= 6.2 \times 10^5 \times 9.6 \times 10^{-10} = 6.0 \times 10^{-4} \quad (673 \text{ K}) \end{aligned}$$

计算结果说明当温度由 298 K 升高到 473 K 或 673 K 时,合成氨反应的  $K_p$  值由  $6.2 \times 10^5$  降低为  $6.2 \times 10^{-1}$  或  $6.0 \times 10^{-4}$ 。合成氨反应  $K_p$  值随温度的变化数据列入表 6.5 中。若将  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图(图 6.1),所得直线的斜率为正值。按(6.8)式,斜率  $= -\Delta H^\ominus / 2.30 R$ ,所以  $-\Delta H^\ominus$  为负值,即合成氨反应放热,温度越高  $K_p$  值越小。

表 6.5 合成氨反应  $K_p$  值随温度的变化

$T/\text{K}$	298	473	673
$\frac{1}{T} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	3.36	2.11	1.49
$K_p$	$6.2 \times 10^5$	$6.2 \times 10^{-1}$	$6.0 \times 10^{-4}$
$\lg K_p$	5.79	-0.21	-3.22

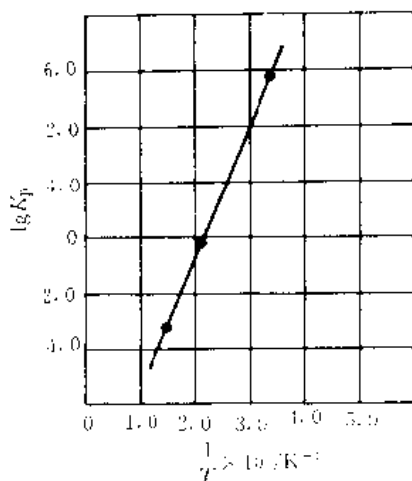


图 6.1 合成氨反应的  $\lg K_p - \frac{1}{T}$  图

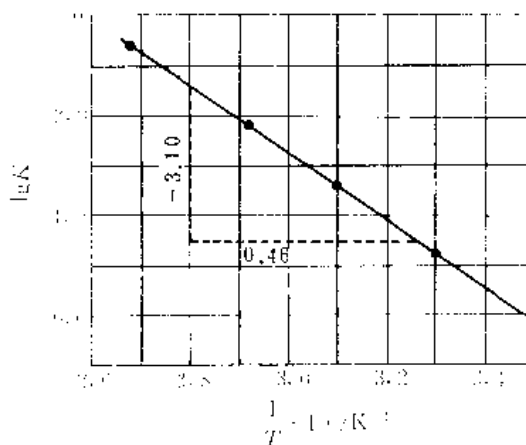
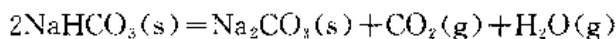


图 6.2  $\text{NaHCO}_3$  分解反应的  $\lg K_p - \frac{1}{T}$  图

**【例 6.7】** 碳酸氢钠分解反应在不同温度下的  $K_p$  值列于下表。将  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图, 求反应热  $\Delta H^\ominus$ 。



$T/\text{K}$	303	323	353	373
$K_p$	$1.66 \times 10^{-2}$	$3.90 \times 10^{-4}$	$6.27 \times 10^{-5}$	$2.31 \times 10^{-1}$

**解** 先将给出数据换算成  $1/T$  和  $\lg K_p$ , 然后作图(图 6.2), 再由直线斜率求出  $\Delta H^\ominus$ 。

$\frac{1}{T} \times 10^4/\text{K}^{-1}$	3.30	3.10	2.83	2.68
$\lg K_p$	-4.78	-3.41	-2.20	-0.64

$$\text{斜率} = \frac{-4.50 - (-1.40)}{(3.26 - 2.80) \times 10^{-3}} = -6.74 \times 10^3 = \frac{-\Delta H^\ominus}{2.30 \times 8.31}$$

$$\therefore \Delta H^\ominus = 1.29 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.29 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在  $\text{NaHCO}_3$  分解反应的  $\lg K_p - 1/T$  图(图 6.2)中, 直线斜率为负值, 可知  $\Delta H^\ominus$  为正值; 所以  $\text{NaHCO}_3$  的分解是吸热反应, 温度越高,  $K_p$  值越大, 即分解率随温度的升高而增大。

## 小 结

平衡常数是本章的中心内容, 可逆反应处于平衡状态时, 生成物和反应物的平衡浓度或平衡分压力之间有

$$m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$$

$$K_c = \frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} \quad \text{或} \quad K_p = \frac{[p_C]^p [p_D]^q}{[p_A]^m [p_B]^n}$$

关系式。有些化学反应的平衡常数可由实验直接测定, 若已知平衡常数, 则可计算各种起始状态的转化率。平衡常数确切地表征化学反应进行的程度, 它比转化率更为深刻地揭示化学反应的本质。

由化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  求得  $K^\ominus$ , 叫标准平衡常数。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -2.30 RT \lg K^\ominus$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$  是指在温度  $T$ 、反应物和生成物都处于标准状态时的 Gibbs 自由能变化, 用它可以粗略估计反应的方向。而  $\Delta G$  或  $Q/K$  值则是给定条件下, 反应自发进行方向的判据。

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg Q$$

$$\Delta G_T = -2.30 RT \lg K + 2.30 RT \lg Q = 2.30 RT \lg \frac{Q}{K}$$

平衡常数  $K$  值的大小主要取决于反应体系的性质。体系确定之后,  $K$  值的大小与反应温度有关, 其关系式

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$$



而浓度和压力对化学平衡的影响,仅涉及不同起始态的  $Q/K$  比值与反应自发进行方向的相互关系。

平衡常数的表达形式是多种多样的:气相平衡有  $K_p$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  之别,多重平衡的  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_3$  相互联系相互制约,多相平衡的固态项不再写入平衡常数式中。

总之,平衡常数是本课程很重要的内容,它的物理意义、确切表示式、正确应用等都要求掌握,并在以后各章节逐步熟练运用。

### 课外读物

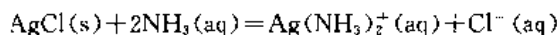
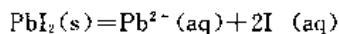
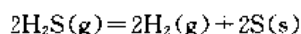
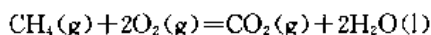
- [1] 任仁“在基础课化学中如何讲述转化率的定义”,大学化学 1986 (3)22
- [2] 朱志昂“关于化学平衡教学的几个问题”,化学通报 1987(7)38
- [3] 吴琴媛“化学反应平衡常数”,大学化学 1990 (6)46
- [4] 王正烈等“标准态压力的改变对标准热力学函数值的影响”,化学通报 1993(5)12
- [5] 陈景祖、华彤文“实验平衡常数  $K$  与标准平衡常数  $K^\ominus$ ”,大学化学 1994(4)

### 思考题

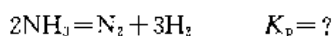
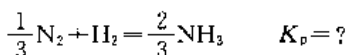
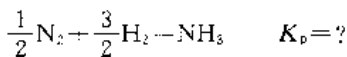
- (1) 平衡浓度是否随时间变化? 是否随起始浓度变化? 是否随温度变化?
- (2) 平衡常数是否随起始浓度变化? 转化率是否随起始浓度变化?
- (3) 在温度  $T(K)$  时  $A+B=C$  的平衡常数为  $K$ , 而  $C=A+B$  的平衡常数为  $K'$ 。那么  $K$  与  $K'$  的乘积是否一定等于 1?
- (4) 气固两相平衡体系的平衡常数与固相存在量是否有关?
- (5)  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ , 其中  $R$  值如何选用?
- (6)  $\Delta G_r^\ominus = -2.30 RT \lg K_p$ , 其中  $R$  值如何选用?
- (7)  $\Delta G_r^\ominus$  和  $\Delta G_r$  有何区别? 有何联系?
- (8) 经验平衡常数与标准平衡常数有何区别? 有何联系?
- (9) 当化学反应的  $\Delta G_r^\ominus = (+)$  值时,是不是任何状态的正向反应都不自发进行(结合习题 6.13 讨论)?
- (10)  $K$  值变了平衡位置是否移动? 平衡位置移动了  $K$  值是否改变? 催化剂是否能改变平衡位置?
- (11) 向下列各平衡体系加入一定量不参与反应的气体(保持总体积不变),平衡如何移动?  
$$\text{CO(g)} + \text{N}_2\text{O(g)} = \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$$
$$4\text{NH}_3\text{(g)} + 7\text{O}_2\text{(g)} = 4\text{NO}_2\text{(g)} + 6\text{H}_2\text{O(g)}$$
$$\text{SbCl}_5\text{(g)} = \text{SbCl}_3\text{(g)} + \text{Cl}_2\text{(g)}$$
- (12) 石油炼制工业现用分子筛做裂化催化剂,但使用一段时间后,分子筛表面因积炭而失活,可以用燃烧法使催化剂再生。但烟道气中总是含有一定量的  $\text{CO}$  和  $\text{NO}_x$ , 它们严重污染空气。试从热力学和化学平衡的角度分析寻找助燃催化剂的可能性(即能使  $\text{C}$  和  $\text{CO}$  完全燃烧成为  $\text{CO}_2$ , 使  $\text{NO}_x$  变为  $\text{N}_2$ )。

### 习题

6.1 写出下列反应的平衡常数表达式( $K_p$ 、 $K_c$  和  $K_x$  都可以)。



6.2 已知  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$  的  $K_p = 6.2 \times 10^{-4}$  (673 K)。问：



这 4 个  $K$  值的意义是否相同？讨论合成氨反应时，是否可用任意一种  $K_p$  值？

6.3 在 698 K，往 10 dm<sup>3</sup> 真空容器中注入 0.10 mol H<sub>2</sub>(g) 和 0.10 mol I<sub>2</sub>(g)，反应平衡后 I<sub>2</sub>(g) 的浓度为 0.0021 mol · dm<sup>-3</sup>。试求

① 在 698 K 时， $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$  的平衡常数。

② 平衡时各物质的分压力。

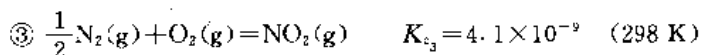
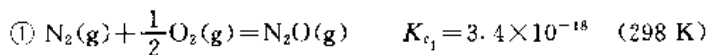
6.4 已知  $\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $K_c = 0.5$  (1273 K)。若起始浓度  $(\text{CO}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $(\text{CO}_2) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，问：

① 反应物、生成物的平衡浓度各是多少？

② CO 的转化率是多少？

③ 增加 FeO 的量，对平衡有何影响？

6.5 已知下列反应的平衡常数，试求 298 K 时  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$   $K_c = ?$   $K_p = ?$



6.6 根据以下数据计算甲醇和一氧化碳化合生成醋酸反应的  $K_p$  (298 K)。

	CH <sub>3</sub> OH(g)	CO(g)	CH <sub>3</sub> COOH(g)
$\Delta H_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-200.8	-110	-435
$S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	+238	+198	+293

6.7 氧化亚银遇热分解： $2\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) = 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。已知 (298 K)  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta H_f^\ominus = -31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta G_f^\ominus = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求：

① 在 298 K 时  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$  体系的  $p_{\text{O}_2} = ?$

②  $\text{Ag}_2\text{O}$  的热分解温度是多少 (在分解温度， $p_{\text{O}_2} = 100 \text{ kPa}$ )？

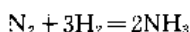
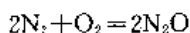
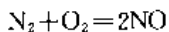
6.8 已知反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$   $K_p^\ominus = 4.6$  (1040 K)， $K_p^\ominus = 0.50$  (940 K)。问：

① 上述反应是吸热还是放热反应？ $\Delta H^\ominus = ?$

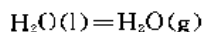
② 在 940 K 的  $\Delta G^\ominus = ?$

③ 该反应的  $\Delta S^\ominus = ?$

6.9 将空气中的单质氮变成各种含氮的化合物的反应叫作固氮反应。根据  $\Delta G_f^\ominus$ ，计算下列 3 种固氮反应的  $\Delta G^\ominus$  及  $K_p$ 。从热力学的角度看选择哪个反应为最好？



6.10 根据 298 K 的  $\Delta H_f^\ominus$ 、 $\Delta G_f^\ominus$  和  $S^\ominus$  计算下列相平衡的转变温度是多少？



再分别计算上述相平衡的  $\Delta G_{300}^\ominus$  和  $\Delta G_{400}^\ominus$ ，判定在 300 K 和 400 K 相变发生的方向，并和水的相图对照。

6.11 根据热力学数据计算  $\text{BCl}_3$  在 298 K 时的饱和蒸气压及正常沸点。在 298 K 和 100 kPa 条件下,  $\text{BCl}_3$  呈液态还是气态?

6.12  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的风化若用式  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  表示。

① 求 25 °C 时的  $\Delta G^\ominus$  及  $K_p^\ominus$ 。

② 在 25 °C, 若空气中水蒸气相对湿度为 60%, 在敞口容器中上述反应的  $\Delta G$  是多少? 此时  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是否会风化成  $\text{CuSO}_4$ ?

6.13 已知反应  $\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{NO}$  的  $K_p^\ominus = 0.100$  (2273 K)。判断在 2273 K 时, 下列各种起始状态反应自发进行的方向。

状态	起始浓度 $c/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		
	( $\text{N}_2$ )	( $\text{O}_2$ )	( $\text{NO}$ )
I	0.81	0.81	0
II	0.98	0.68	0.26
III	1.0	1.0	1.0

6.14 已知  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) = 2\text{NOBr}(\text{g})$  是放热反应,  $K_p^\ominus = 1.16 \times 10^2$  (298 K)。判断下列各种起始状态反应自发进行的方向。

状态	温度 $T/\text{K}$	起始分压 $p/100 \text{ kPa}$		
		$p_{\text{NO}}$	$p_{\text{Br}_2}$	$p_{\text{NOBr}}$
I	298	0.01	0.01	0.045
II	298	0.10	0.01	0.045
III	273	0.10	0.01	0.168

6.15 按下列数据, 将反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  的  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图, 求反应热。

$T/\text{K}$	800	900	1000	1100	1170
$K_p$	910	42	3.2	0.39	0.12

6.16 参考例题 6.7 中  $\text{NaHCO}_3$  热分解反应的  $K_p^\ominus$  值, 求当体系平衡气体总压力达 200 kPa 时, 温度是多少?

6.17  $\text{PCl}_5$  遇热按  $\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  式分解。2.695 g  $\text{PCl}_5$  装在  $1.00 \text{ dm}^3$  的密闭容器中, 在 523 K 达平衡时总压力为 100 kPa。求  $\text{PCl}_5$  的摩尔分解率及平衡常数  $K_p$ 、 $K_c$  及  $K_x$ 。

6.18 用 6.17 题的平衡常数, 求 (523 K):

① 当总压力 1000 kPa 时,  $\text{PCl}_5$  的分解率 (mol) 是多少?

② 要分解率低于 10%, 总压力是多少?

6.19 光气 ( $\text{COCl}_2$ ) 是一种有毒气体, 它遇热按式  $\text{COCl}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$   $K_p = 4.44 \times 10^{-2}$  (668 K) 分解。在某密闭容器中, 当混合气体总压力为 300 kPa 时, 计算该混合气体的平均分子量。

6.20  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  遇热容易分解  $\text{Ag}_2\text{CO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$   $\Delta G_{303}^\ominus = 14.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 110 °C 烘干时, 空气中掺入一定量的  $\text{CO}_2$  就可避免分解。参考给出的数据, 估算气相  $\text{CO}_2$  的摩尔分数应该是多少?

6.21 已知血红蛋白 (Hb) 的氧化反应  $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  的  $K_1^\ominus(292 \text{ K}) = 85.5$ 。若在 292 K 时, 空气中  $p_{\text{O}_2} = 20.2 \text{ kPa}$ ,  $\text{O}_2$  在水中溶解度为  $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试求  $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  反应的  $K_2^\ominus(292 \text{ K})$  和  $\Delta_r G_m^\ominus(292 \text{ K})$ 。

6.22 已知  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $K_c = 0.50$  (1500 K), 在此温度下  $\text{CO}_2$  又有部分分解成 CO, 即  $\text{CO}_2 = \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 。若将 1.0 mol  $\text{CaCO}_3$  装入  $1.0 \text{ dm}^3$  真空容器中, 加热到 1500 K 达平衡时, 气体混合物中  $\text{O}_2$  的摩尔分数为 0.15。计算容器中的  $n_{\text{CaO}}$ 。

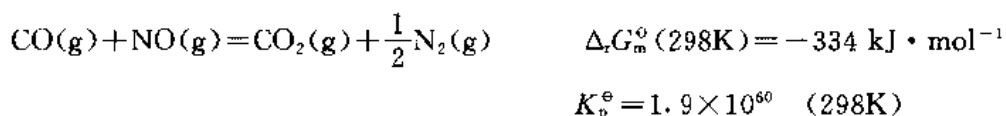
## 第7章 化学反应速率

- 7.1 反应速率的意义  
(Meaning of Reaction Rate)
- 7.2 浓度与反应速率  
(Concentration and Reaction Rate)
- 7.3 反应级数  
(Order of Reaction)
- 7.4 温度与反应速率·活化能  
(Temperature and Reaction Rate,  
Activation Energy)
- 7.5 催化作用  
(Catalysis)
- 7.6 反应机理  
(Reaction Mechanism)

在讨论化学平衡时曾经指出,一个可逆的化学反应,只要反应时间足够长,它总能达到平衡状态,但是一个化学反应究竟需要多长的时间才能达到平衡状态,也是令人十分关心的问题,这就涉及反应速率的问题。化学反应速率和化学平衡是化学反应研究工作中十分重要的两个方面,这两个方面是缺一不可的。例如,对于合成氨反应



从化学平衡角度看,在常温常压下这个反应的转化率是很高的,无奈它的反应速率太慢,以致毫无工业价值。至今尚未找到一种合适的催化剂,使合成氨反应能在常温常压条件下顺利进行。又例如CO和NO是汽车尾气中的两种有毒气体,若使它们发生

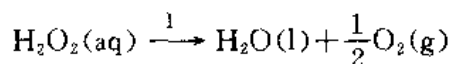


反应,变成CO<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>,则将大大改善汽车尾气对环境的污染。该化学反应的限度是很大的,可惜它的反应速率极慢,不能付诸实用。研制这个反应的催化剂是当今关心环境保护工作者非常感兴趣的课题。反应速率的大小,主要决定于反应物的化学性质,但也受浓度、温度、压力及催化剂等因素的影响。在化工生产和化学实验过程中,化学平衡和反应速率的变化,以及外界条件对它们的影响是错综复杂的。前一章已介绍过化学平衡,本章将集中讨论反应速率问题。许多实际问题需要从两方面综合考虑。

### 7.1 反应速率的意义

不同化学反应的速率千差万别,如火药的爆炸可在瞬间完成,水溶液中简单离子的反应在

分秒之内实现,反应釜中乙烯的聚合过程按小时计算,室温条件下普通塑料橡胶的老化速率按年计,而自然界岩石的风化速率则按百年以至千年计算。化学反应的速率定义为**单位时间内反应物或生成物浓度改变量的正值**。例如在过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液中若含有少量  $\text{I}^-$ ,它将很快分解而放出氧气



由实验测定氧气的放出量,便可计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的变化。若有一份浓度为  $0.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(含少量  $\text{I}^-$ ),它在分解过程中浓度变化如表 7.1 所示。将  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对时间作图,得图 7.1。

表 7.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液在室温的分解

$t$ min	$(\text{H}_2\text{O}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	反应速率, $-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$
0	0.80	
20	0.40	$\frac{0.40}{20} = 0.020$
40	0.20	$\frac{0.20}{20} = 0.010$
60	0.10	$\frac{0.10}{20} = 0.0050$
80	0.050	$\frac{0.050}{20} = 0.0025$

在表示与测定反应速率时要注意以下几点。

(1) 化学反应速率随时间而改变。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的第一个 20 分钟,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度减少  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 第二个 20 分钟减少  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 第三个 20 分钟减少  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。由此可以类推,在每一个 20 分钟时间内前 10 分钟和后 10 分钟的反应速率也是不同的,同理即使在 2 秒之内,前 1 秒钟和后 1 秒钟的反应速率也是有差别的。所以表 7.1 中  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} / 20 \text{ 分}$  (即  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )<sup>①</sup> 是在这 20 分钟之内的**平均速率**(average rate)。表 7.1 所列举的都是平均速率。

$$\bar{v} = -\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_2 - (\text{H}_2\text{O}_2)_1}{t_2 - t_1}$$

式中  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  代表  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $t$  代表时间,单位时间内反应物的浓度改变量  $\Delta(\text{H}_2\text{O}_2) / \Delta t$  为负值。而化学反应速率用单位时间内反应物或生成物浓度变化的正值表示,所以平均反应速率

$$\bar{v} = -\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$$

若将观察的时间间隔无限缩小,平均速率的极限值即为化学反应在  $t$  时的**瞬时速率**(instantaneous rate)。

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

① SI 制的常用符号 a 代表“年”, h 代表“小时”, min 代表“分”, s 代表“秒”。

图 7.1 中 A, B, C 各点的速率可分别从各点的斜率取正值求得。如 A 点的斜率为

$$\frac{0.40 - 0.68}{20} = -0.014 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

这就表示在第 20 分钟当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率为  $0.014 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。B 点的斜率为

$$\frac{0.20 - 0.50}{40} = -0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

代表在第 40 分钟当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率为  $0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。同理, C 点斜率等于  $-0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , 表示在第 60 分钟当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率为  $0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。平均速率和瞬时速率是略有差异的速率表示法, 可视工作需要选用。在第 20 分钟的瞬时速率为大致等于 0 至 40 分钟间的平均速率

$$-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_2 - (\text{H}_2\text{O}_2)_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0.20 - 0.80}{40 - 0} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

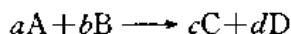
(2) 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解反应中,  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解和  $\text{O}_2$  的产生是同时发生的, 所以反应速率可以用  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的降低表示, 也可以用  $\text{O}_2$  体积的增加表示。两种表示方法的具体数值既有联系又有差别, 例如第一个 20 分钟的平均速率是

$$-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = \frac{0.40}{20} = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{或} \quad +\frac{\Delta(\text{O}_2)}{\Delta t} = \frac{0.20}{20} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$$

$-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$  和  $+\frac{\Delta(\text{O}_2)}{\Delta t}$  数值明显不同, 这是因为每减少  $1 \text{ mol H}_2\text{O}_2$  时, 只生成了  $\frac{1}{2} \text{ mol}$  的  $\text{O}_2$ 。

用  $-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$  或  $+\frac{\Delta(\text{O}_2)}{\Delta t}$  表示反应速率的实际含义虽相同, 但一个反应有两种速率值, 既不方便, 也容易混淆。现行国际单位制建议将  $dc/dt$  值除以反应方程式中的计量系数, 那么一个反应就只有一个反应速率值。例如, 对反应通式



$$\text{的速率} \quad v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(D)}{dt}$$

化学反应有可逆性, 当正向反应开始进行之后, 随之即有逆反应发生, 所以实验测定的反应速率实际上是正向速率和逆向速率之差, 即净反应速率。但有些化学反应逆速率非常之小, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解放出  $\text{O}_2$ , 可看作单向反应, 我们把反应刚开始一刹那的瞬时速率为初速率 (initial rate), 记作  $v_0$ 。

(3) 可逆反应到达平衡状态时, 正向反应速率与逆向反应速率相等, 即此时净反应速率等于零, 平衡浓度不再随时间变化, 我们可以从容不迫地进行分析测定。但在到达平衡之前反应体系中各种物质的浓度时刻都在发生变化, 这就给反应速率的测定带来一定困难。若用一般化

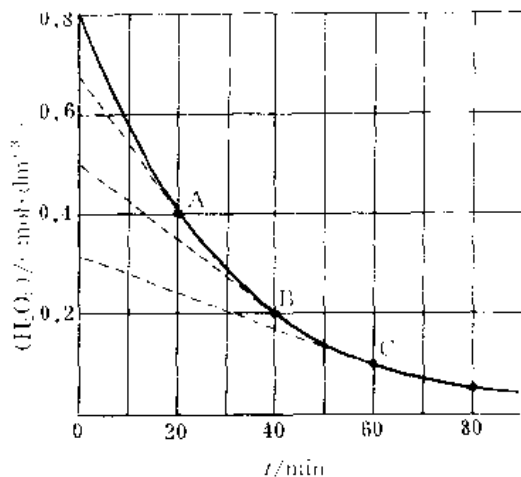


图 7.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应的浓度-时间曲线

学分析法,取样时必须设法使化学反应立即停止(如用降温、稀释等办法),才能进行测定,这样做不仅操作麻烦,而且误差也大。所以常利用与体系浓度有关的物理性质进行快速测定或连续测定。如对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应,实际上用量气管测定  $\text{O}_2$  体积随时间的变化,然后计算  $\text{O}_2$  的生成量及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解量。此外,也可以测定物质的压力、电导率、折光率、颜色等各种物理化学性质随时间的变化,或用色谱分析求得有关反应物或生成物浓度随时间的变化关系。

## 7.2 浓度与反应速率

在讨论过氧化氢分解反应时,已经看到随着反应的进行, $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度逐渐减小,反应速率也逐渐变小。由图 7.1 中 A、B、C 各点分别画切线,求得  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率列入下表。

$(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.40	0.20	0.10
$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$	0.014	0.0075	0.0038

这些数据表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度减小一半时速率减慢一半,也就是反应速率与反应物的浓度成正比,即

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (7.1)$$

式中比例常数  $k$  叫作反应速率常数,也叫比速常数,  $k$  可以看作  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的反应速率。

$\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  起反应生成  $\text{NO}$  和  $\text{CO}_2$  的反应速率表达式与上述表达式有所不同,选择一系列不同起始浓度的  $\text{NO}_2$ - $\text{CO}$  体系进行试验,测定反应速率,一些实验数据列入表 7.2。分别比

表 7.2 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$   
反应物的浓度与初速率 (673K)

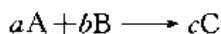
甲 组			乙 组			丙 组		
$(\text{CO})$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$(\text{NO}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$v_0$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$(\text{CO})$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$(\text{NO}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$v_0$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$(\text{CO})$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$(\text{NO}_2)$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$v_0$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0.10	0.10	0.005	0.10	0.20	0.010	0.10	0.30	0.015
0.20	0.10	0.010	0.20	0.20	0.020	0.20	0.30	0.030
0.30	0.10	0.015	0.30	0.20	0.030	0.30	0.30	0.045
0.40	0.10	0.020	0.40	0.20	0.040	0.40	0.30	0.060

较甲乙丙 3 组试验,当各组  $\text{NO}_2$  的浓度相同时,  $\text{CO}$  的浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与  $\text{CO}$  的浓度成正比。再从表的横向进行比较,  $\text{CO}$  浓度固定时,当  $\text{NO}_2$  浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与  $\text{NO}_2$  浓度也成正比。由此可见,该反应速率与  $\text{CO}$  浓度及  $\text{NO}_2$  浓度乘积成正比,即

$$v = -\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{NO}_2)(\text{CO}) \quad (7.2)$$

速率方程式(7.1)和(7.2)都是依据实验结果写出的,表示初速率与反应物浓度的关系,叫微分速率方程。

化学反应速率与路径有关;有些化学反应的历程很简单,反应物分子相互碰撞,一步就起反应而变为生成物;但多数化学反应的历程较为复杂,反应物分子要经过几步,才能转化为生成物。前者叫“基元反应”,后者叫“非基元反应”。基元反应的速率方程比较简单,在恒温条件下,反应速率与反应物浓度的乘积成正比,各浓度的方次也与反应物的系数相一致。若反应

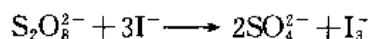


是基元反应,那么表示反应速率和浓度关系的速率方程式

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = k(A)^a(B)^b \quad (7.3)$$

其中速率常数  $k$  是化学反应在一定温度的特征常数,即  $k$  由反应的性质和温度决定,而与浓度无关。(7.3)式表明基元反应速率与浓度的相互关系,这个规律称为**质量作用定律**。

非基元反应的速率方程式比较复杂,浓度的方次和反应物的系数不一定相符。例如,过二硫酸铵  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  和碘化钾(KI)在水溶液中发生



的氧化还原反应。参考表 7.3 数据可以看到,反应速率既与  $S_2O_8^{2-}$  浓度成正比,也与  $I^-$  浓度成正比,即

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k(S_2O_8^{2-})(I^-)$$

而不是

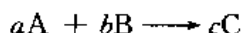
$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k(S_2O_8^{2-})(I^-)^3$$

化学平衡常数式中平衡浓度的方次和化学方程式里的计量系数总是一致的,按化学方程式即可写出平衡常数式,因为化学平衡只取决于反应的始态和终态而与路径无关。但化学反应速率与路径密切有关,速率式中浓度的方次要由实验确定,不能直接按化学方程式的计量系数写出。在 7.6 节讨论反应机理时还将讨论这个问题。

表 7.3 反应  $S_2O_8^{2-} + 3I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$  的反应速率(室温)

$\frac{(S_2O_8^{2-})_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{(I^-)_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt}$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0.038	0.060	$1.4 \times 10^{-5}$
0.076	0.060	$2.8 \times 10^{-5}$
0.076	0.030	$1.4 \times 10^{-5}$

速率方程式里浓度的“方次”叫作反应的“级数”,例如对于反应



速率  $v = k(A)^m(B)^n$ ,若实验测得  $m=1$   $n=2$ ,则对反应物 A 来说是一级的;对反应物 B 来说是二级的;若  $m+n=2$ ,那么总反应为二级反应。总之,要正确写出速率方程表示浓度与反应速率的关系,必需由实验测定速率常数和反应级数。

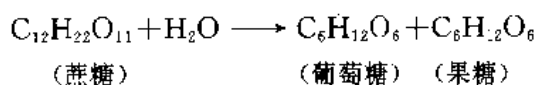
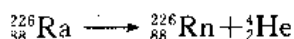
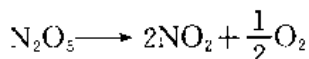
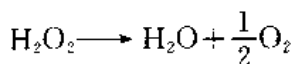


### 7.3 反应级数

化学反应按反应级数可以分为一级、二级、三级以及零级反应等。各级反应都有特定的浓度-时间关系。确定反应级数是研究反应速率的首要问题。现分别讨论各级反应的特点。

#### 1. 一级反应

凡是反应速率与反应物浓度的一次方成正比的都是—级反应。如



它们都是一级反应。设反应物 A 转变为生成物 P 的反应代表一级反应,那么反应 A→P 的速率方程式

$$v = -\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1 \quad \frac{d(A)}{(A)} = -kdt$$

设起始态  $t=0$  时, A 的浓度为  $(A)_0$ , 终态时间为  $t$  时, A 的浓度为  $(A)$ , 对上式进行积分

$$\int_{(A)_0}^{(A)} \frac{dA}{A} = -\int_0^t kdt$$

$$\ln(A) - \ln(A)_0 = -kt \quad \text{或} \quad \lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30} t \quad (7.4)$$

$$\begin{array}{cccc} \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ y & = & c & + & m & x \end{array}$$

按(7.4)式将  $\lg(A)$  对  $t$  作图可得一直线,其斜率为  $-k/2.30$ ,截距为  $\lg(A)_0$ 。如将  $\text{N}_2\text{O}_5$  固体溶于  $\text{CCl}_4$ ,它分解时放出的  $\text{NO}_2$  也可溶于  $\text{CCl}_4$ ,而  $\text{O}_2$  则逸出溶液,测量放出的氧气体积,便可计算溶液中  $\text{N}_2\text{O}_5$  的剩余浓度。该反应在 318 K 时的一些实验数据表入表 7.4,将  $\lg(\text{N}_2\text{O}_5)$

表 7.4  $\text{N}_2\text{O}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶剂中的分解反应速率(318 K)

$t/s$	0	400	800	1200	1600	2000
$(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.40	1.10	0.87	0.68	0.53	0.42
$\lg(\text{N}_2\text{O}_5)$	0.146	0.041	-0.060	-0.17	-0.28	-0.38

对  $t$  作图得直线(图 7.2),将  $(\text{N}_2\text{O}_5)$  对  $t$  作图得曲线(图 7.3)。由图 7.2 求得

$$\text{斜率} = \frac{-0.325}{1200 \text{ s}} = -2.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = \frac{-k}{2.30}$$

$$k = 6.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \quad (318 \text{ K})$$

$\lg(A)$  与  $t$  呈直线关系是一级反应的特征,并由直线斜率可计算速率常数  $k$ 。改写(7.4)式,得

$$\lg \frac{(A)}{(A)_0} = -\frac{kt}{2.30}$$

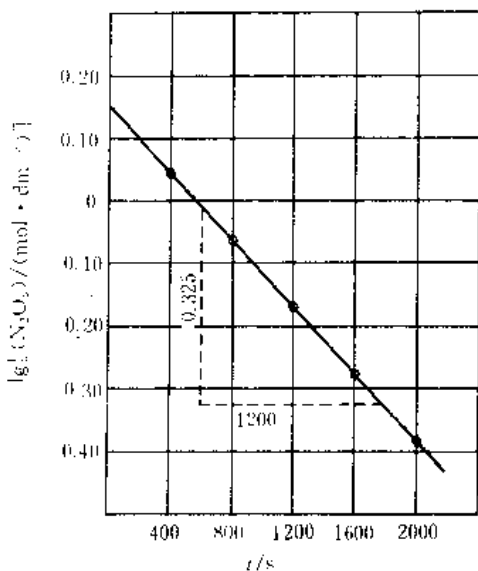


图 7.2  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $\lg(\text{N}_2\text{O}_5)-t$  图

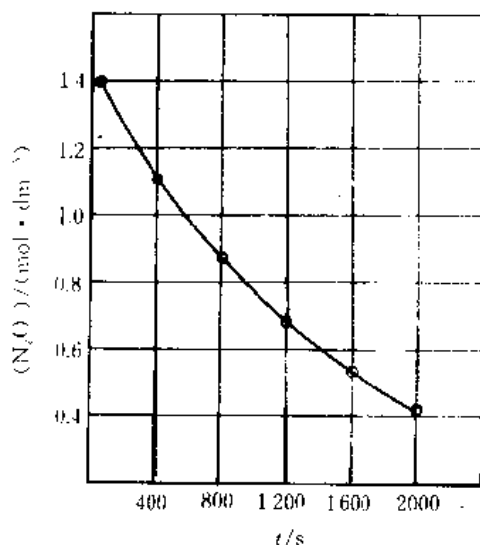


图 7.3  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $(\text{N}_2\text{O}_5)-t$  图

当  $(A) = (A)_0/2$  时, 此刻的反应时间  $t = t_{1/2}$ , 也就是反应进行一半所需的时间, 这一时间称为半衰期 ( $t_{1/2}$ )。一级反应的半衰期是由速率常数决定的, 而与反应物的浓度无关。由上式

$$\lg \frac{(A)}{(A)_0} = \lg \frac{(A)_0/2}{(A)_0} = \lg \frac{1}{2} = -\frac{k}{2.30} t_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{2.30 \lg 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (7.5)$$

(7.5) 式是一级反应的另一种表达式。将  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $k$  代入 (7.5) 式, 则

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.23 \times 10^{-4}} = 1.11 \times 10^3 \text{ s}$$

也就是说每隔 1110 秒  $\text{N}_2\text{O}_5$  就分解一半。这一结论可从表 7.4 所列数据得到印证 (每隔 1200 秒“ $\text{N}_2\text{O}_5$  总是分解一半略为多一点”)。

**【例 7.1】** 在 300 K, 氯乙烷的一级分解反应速率常数是  $2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。如果起始浓度为  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问:

- ① 反应进行 8 小时之后, 氯乙烷浓度剩多少?
- ② 氯乙烷浓度由  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  降为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  需要多少时间?
- ③ 氯乙烷分解一半需多少时间?

解 ① 这是一级反应, 用 (7.4) 式进行计算

$$\lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = \lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_0 - \frac{k}{2.30} t = \lg 0.40 - \frac{2.50 \times 10^{-3} \times 8 \times 60}{2.30} = -0.92$$

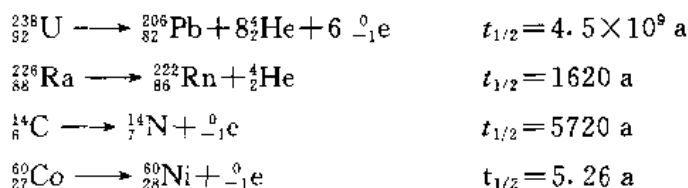
$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 即 8 小时后  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  剩余浓度为  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$\text{② } \lg \frac{0.010}{0.40} = -\frac{2.50 \times 10^{-3} \times t}{2.30} \quad t = 1.5 \times 10^3 \text{ min} = 25 \text{ h}$$

③ 分解一半所需的时间即为半衰期  $t_{1/2}$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{2.50 \times 10^{-3}} = 277 \text{ min} = 4.62 \text{ h}$$

放射性核衰变反应都是一级反应,习惯用半衰期表征核衰变速率的快慢。例如



半衰期越长,  $k$  值越小,即反应速率越慢。

**【例 7.2】** 放射性 ${}_{27}^{60}\text{Co}$ 所产生的强 $\gamma$ 辐射广泛应用于癌症治疗,放射性物质的强度以“居里”表示。某医院购买一个含 20 居里的钴源,在作用 10 年后,还剩多少?

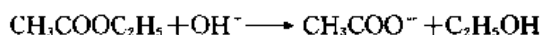
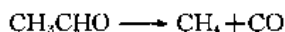
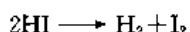
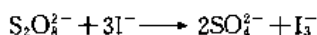
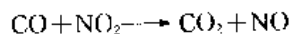
**解** 先由半衰期求速率常数  $k$ ,再用(7.4)式求 10 年后的剩余量。

$$\begin{aligned} t_{1/2} &= \frac{0.693}{k} = 5.26 \text{ a} & k &= 0.132 \text{ a}^{-1} \\ \lg \frac{({}_{27}^{60}\text{Co})}{({}_{27}^{60}\text{Co})_0} &= -\frac{0.132}{2.30} t & \lg \frac{({}_{27}^{60}\text{Co})}{20} &= -\frac{0.132 \times 10}{2.30} \end{aligned}$$

$({}_{27}^{60}\text{Co}) = 5.3$  居里,即 10 年后钴源的剩余量为 5.3 居里。

## 2. 二级反应

凡是反应速率与反应物浓度二次方成正比的都是二级反应,如



它们都是二级反应。若以  $\text{B} \rightarrow \text{P}$  代表二级反应<sup>①</sup>,那么反应速率

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{B})^2 \\ \frac{d(\text{B})}{(\text{B})^2} &= -k dt & \int_{(\text{B})_0}^{(\text{B})} \frac{d\text{B}}{(\text{B})^2} &= \int_0^t k dt \\ -\frac{1}{(\text{B})} + \frac{1}{(\text{B})_0} &= -k t & \frac{1}{(\text{B})} &= \frac{1}{(\text{B})_0} + k t \\ & & \vdots & \\ & & y &= c + mx \end{aligned} \quad (7.5)$$

按(7.6)式将  $\frac{1}{(\text{B})}$  对  $t$  作图得直线,其斜率等于速率常数  $k$ ,截距等于起始浓度  $(\text{B})_0$  的倒数。表 7.5 列举一组

<sup>①</sup> 若是基元反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ ,只要  $(\text{A}) = (\text{B})$ ,那么反应速率方程式也是

$$v = -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{B})^2$$

若  $(\text{A}) \neq (\text{B})$ ,则  $v = -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{A})(\text{B})$ 。

HI 分解数据, 将  $\frac{1}{(\text{HI})}$  对  $t$  作图得直线(图 7.4), 直线斜率为

$$k = \frac{2.0}{4.0} = 0.50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

反应物浓度倒数与时间  $t$  呈直线关系是二级反应的特征。

表 7.5 HI(g) 的分解反应速率

$t$ h	$(\text{HI})$ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$(\text{HI})^{-1}$ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$
0	1.00	1.0
2	0.50	2.0
4	0.33	3.0
6	0.25	4.0

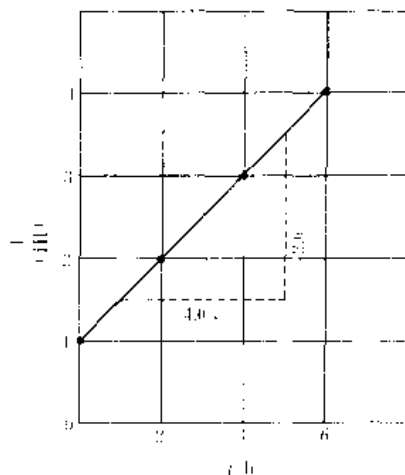
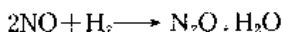
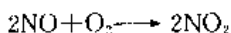
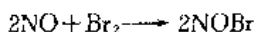


图 7.4 HI 分解反应的  $\frac{1}{(\text{HI})}$ - $t$  图

### 3. 三级反应

凡反应速率与反应物浓度 3 次方成正比的是三级反应。三级反应为数较少, 例如



几个与 NO 有关的反应都已确认为三级反应。当基元反应  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{P}$  的反应物浓度都相等时, 可用  $3\text{C} \rightarrow \text{P}$  代表三级反应, 其速率方程式

$$v = -\frac{d(\text{C})}{dt} = k(\text{C})^3$$

$$\int_{(C)_0}^{(C)} \frac{d(\text{C})}{(\text{C})^3} = \int_0^t k dt$$

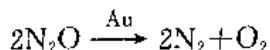
积分得

$$\frac{1}{(\text{C})^2} = \frac{1}{(\text{C})_0^2} + 2kt \quad (7.7)$$

将  $\frac{1}{(\text{C})^2}$  对  $t$  作图得直线, 它的斜率等于  $2k$ 。

### 4. 零级反应

凡反应速率与浓度无关(即与浓度的零次方成正比)的均属零级反应。已知的零级反应中最多是在表面上发生的多相反应, 如  $\text{N}_2\text{O}$  在金(Au)粉表面热分解



金粉表面能吸附  $\text{N}_2\text{O}$ , 但能促使  $\text{N}_2\text{O}$  分解的表面位置是有限量的, 当金表面已为  $\text{N}_2\text{O}$  饱和时, 被吸附的  $\text{N}_2\text{O}$  不断分解, 气相的  $\text{N}_2\text{O}$  就不断补充到金的表面, 因此再增加气相  $\text{N}_2\text{O}$  浓度对反应速率就没有影响, 而呈零级反应。酶的催化反应、光敏反应往往也是零级反应。设以  $\text{D} \rightarrow \text{P}$  代表零级反应, 则

$$-\frac{d(\text{D})}{dt} = k(\text{D})^0 = k$$

$$d(\text{D}) = -k dt$$

$$\int_{(D)_0}^{(D)} d(D) = - \int_0^t k dt$$

$$(D) - (D)_0 = -kt$$

$$(D) = (D)_0 - kt \quad (7.8)$$

按(7.8)式将(D)对 $t$ 作图得直线,其斜率的负值等于速率常数 $k$ ,表7.6列举一组 $N_2O$ 分解反应的实验数据,将 $(N_2O)$ 对 $t$ 作图得直线(图7.5),直线斜率等于 $-k$ ,所以

$$k = \frac{0.040}{40} = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

零级反应实际是匀速反应, $N_2O$ 以每分钟浓度减小 $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的速率均匀地分解。

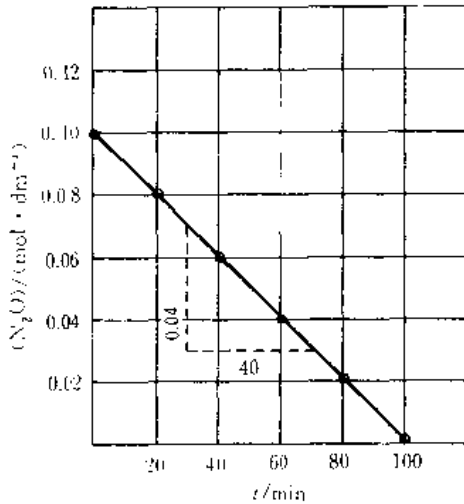


图 7.5  $N_2O$  在金表面热分解反应的 $(N_2O)-t$ 图

表 7.6  $N_2O$  在金表面的热分解速率

$t/\text{min}$	$\frac{(N_2O)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$
0	0.100
20	0.080
40	0.060
60	0.040
80	0.020
100	0

综上所述,化学反应的级数不同,反应速率变化规律也不同,现简要归纳如下。

一级反应	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1$ $\lg(A)$ 对 $t$ 作图呈直线	$\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30} t$ 斜率 = $-\frac{k}{2.30}$
二级反应	$-\frac{d(B)}{dt} = k(B)^2$ $\frac{1}{(B)}$ 对 $t$ 作图呈直线	$\frac{1}{(B)} = \frac{1}{(B)_0} + kt$ 斜率 = $k$
三级反应	$-\frac{d(C)}{dt} = k(C)^3$ $\frac{1}{(C)^2}$ 对 $t$ 作图呈直线	$\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$ 斜率 = $2k$
零级反应	$-\frac{d(D)}{dt} = k(D)^0 = k$ $(D)$ 对 $t$ 作图呈直线	$(D) - (D)_0 = -kt$ 斜率 = $-k$

实验测定了时间 $t$ 与反应物浓度的关系,可以参考这些关系式确定反应的级数和速率常数。这里都用典型的简单例子进行介绍,实际情况往往复杂得多,需要依据具体情况适当简化进行处理。

确定了反应级数和速率常数,就能正确写出速率方程式并进行有关的计算。化工生产过程中关心的一类问题是“一定时间之后,反应物剩余多少?”或“一定量反应物起反应需要多少时间?”或“反应物浓度降低到某个程度需要多少时间?”这些都可用速率方程进行计算。

## 7.4 温度与反应速率·活化能

一般说来,温度越高反应进行越快,温度越低反应进行越慢,这不仅是化学工作者熟悉的现象,也是人们的生活常识,夏季室温高,食物容易腐烂变质,但放在冰箱里的食物就能贮存较长的时间。大米泡在 25℃ 的水里做不成米饭,只有加热沸腾生米变成熟饭的过程才能很快进行,而用高压锅烧饭的速率更快,因为其中水温可达 110℃。

反应速率的快慢可以用速率常数  $k$  代表,化学家们系统地研究了许多化学反应速率与温度( $T$ )的关系之后发现,  $\lg k$  和  $1/T$  呈直线关系,即

$$\lg k = A + \frac{B}{T} \quad (7.9)$$

式中  $A$  和  $B$  都是常数。表 7.7 列举  $N_2O_5$  在不同温度的分解反应速率常数  $k$ , 该反应的  $\lg k$  对  $1/T$  的直线关系见图 7.6。

表 7.7 在不同温度下反应  $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$  的速率常数

$T/K$	$\frac{1}{T}/K^{-1}$	$k/s^{-1}$	$\lg k$
338	$2.96 \times 10^{-3}$	$487 \times 10^{-5}$	-2.31
328	$3.05 \times 10^{-3}$	$150 \times 10^{-5}$	-2.82
318	$3.15 \times 10^{-3}$	$49.8 \times 10^{-5}$	-3.30
308	$3.25 \times 10^{-3}$	$13.5 \times 10^{-5}$	-3.87
298	$3.36 \times 10^{-3}$	$3.46 \times 10^{-5}$	-4.46

(7.9)式与(6.10)式  $\left( \lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C \right)$  很相似,这是 1884 年 van't Hoff 从热力学函数导出的平衡常数  $K$  与温度  $T$  的关系式。根据实验结果,并参考 van't Hoff 方程,1889 年 Arrhenius 提出反应速率经验公式

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C \quad (7.10)$$

或

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

其中  $C$  和  $A$  都是积分常数,  $R$  是气体常数,  $E_a$  叫作**实验活化能**。实验测定不同温度的速率常数  $k$ , 将  $\lg k$  对  $1/T$  作图, 由所得直线斜率即可求算  $E_a$ 。它是宏观物理量, 具有平均统计意义, 对基元反应而言,  $E_a$  等于活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差; 对于复杂反应,  $E_a$  的直接物理意义就含糊了, 因此由实验求得的  $E_a$  也叫作“表观活化能”。

Arrhenius 对活化能曾作以下解释: 反应物的分子  $R$  必须经过一个中间活化状态( $R'$ )

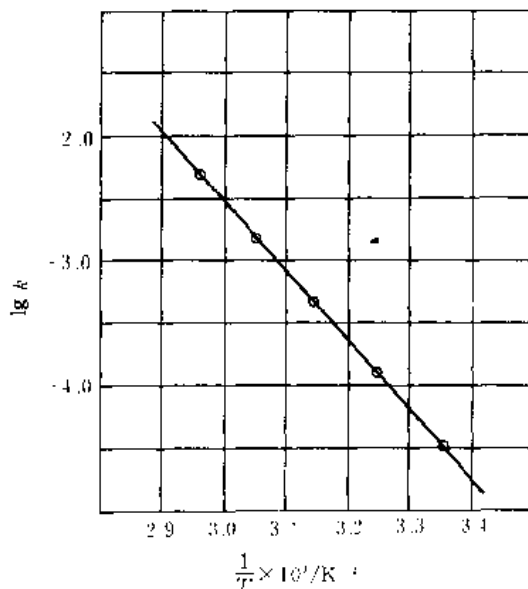


图 7.6  $N_2O_5$  分解反应的  $\lg k - \frac{1}{T}$  图

才能转变成产物 P



R 与 R\* 处于动态平衡,由  $R \rightarrow R^*$  需要吸收的能量即为  $E_a$ 。Arrhenius 提出“活化分子 R\*”的假想,并把



当作平衡问题,套用 van't Hoff 方程,而得到 Arrhenius 公式。由于 Arrhenius 公式确实适用于不少化学反应,所以活化分子以及活化能的设想也就为人们所接受。但是对于活化能的理论解释至今各家说法不尽相同。各种教科书对这一问题的阐述也不一致。现在流行的基元反应速率理论是碰撞理论和过渡态理论。

碰撞理论 (collision theory), 是一种最早的反应速率理论,建于 20 世纪初,主要适用于气体双分子反应。它的主要论点如下。

(1) 反应物分子必须相互碰撞才有可能发生反应,反应速率的快慢与**单位时间内碰撞次数 Z (即碰撞频率)成正比**。化学反应是旧键破坏新键生成的过程,相互碰撞就是指两个分子以很大的速度相互趋近,彼此落到电场作用力的范围之内,发生化学键改组。在常温常压的气体分子之间相互碰撞的机会是很大的,其数量级高达  $10^{29}$  次  $\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。碰撞频率显然与浓度成正比,此外温度越高碰撞次数也越多,这是因为温度越高分子运动的速率越快。设有 A、B 两种分子相互碰撞起反应生成 C, A 和 B 的浓度分别是(A)和(B),那么 A 和 B 的碰撞频率

$$Z_{AB} = Z_0(A)(B)$$

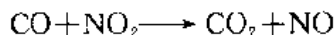
其中  $Z_0$  是单位浓度时的碰撞频率,它与 A、B 分子的大小、摩尔质量、浓度的表示方法等有关。各种气体分子的大小和质量差别并不很大,若每次碰撞都能发生反应,那么理论计算结果比实验测定值大得多。如  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$ , 在 556K, HI 浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  条件下,按相碰即起反应,计算反应速率应为  $1.2 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 而实验测定的只有  $3.5 \times 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可见,反应速率不仅与碰撞频率有关,此外还要考虑能量因素和方位因素的作用。

(2) 分子之间发生反应碰撞是必要条件,但非充分条件。当 A 和 B 两个分子(一对分子)趋近到一定距离时,只有那些平动能足够大达到一个临界值  $E_c$  时<sup>①</sup>“分子对”相撞才是能发生反应的有效碰撞。有效碰撞在总碰撞次数中所占的份额  $f$  符合 Maxwell-Boltzmann 分布律

$$f = \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总的碰撞频率}} = e^{-E_c/RT}$$

式中  $E_c$  是指能发生有效碰撞的“分子对”所具有的最低动能。在碰撞理论中  $f = e^{-E_c/RT}$  叫作**能量因子**。

(3) 此外分子还必须处于有利的方位上才能发生有效的碰撞,如反应



是氧的转移反应。如图 7.7 所示,若 CO 与  $\text{NO}_2$  沿着 C 和 N 原子的方向相撞是无效的,而沿 C 和 O 原子方向的相撞则是有效的。用  $P$  代表反应速率的**方位因子**。 $P$  越大,表示碰撞的方位越有利。

<sup>①</sup> 按理论推算  $E_c = E_c + \frac{1}{2}RT$ , 因  $\frac{1}{2}RT \ll E_c$ , 所以  $E_c \approx E_c$ 。

总之,只有能量足够、方位适宜的分子对碰撞才是有效的碰撞,所以反应速率  $v$  等于总碰撞次数  $Z$ 、能量因子  $f$  以及方位因子  $P$  的乘积

$$v = Z \times f \times P = Z \cdot P \cdot e^{-E_c/RT} \quad (7.11)$$

取对数,就有

$$\lg v = \lg(Z \cdot P) - \frac{E_c}{2.30RT} \quad (7.12)$$

与 Arrhenius 公式

$$\lg k = C - \frac{E_a}{2.30RT}$$

比较,可见按碰撞理论导出的(7.12)式和 Arrhenius 经验公式(7.10)相符,能量因子中的  $E_c$  近似等于活化能  $E_a$ 。(7.11)式也可以改写为

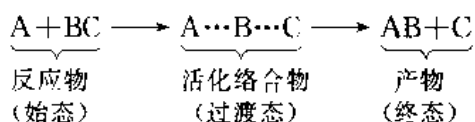
$$v = -\frac{d(A)}{dt} = Z_0(A)(B) \cdot f \cdot P = Z_0 \cdot P \cdot e^{-E/RT}(A)(B)$$

令  $Z_0 \cdot P \cdot e^{-E/RT} = k$  则  $v = k(A)(B)$

这就是速率方程(7.3)式。由此可见,速率常数  $k$  与  $Z_0$ 、 $P$ 、 $e^{-E/RT}$  有关,即  $k$  与反应分子的质量、大小、温度、活化能、碰撞的方位等因素有关。总之,碰撞理论对 Arrhenius 经验公式进行了理论上的论证,并阐明了速率常数的物理含义。

按碰撞理论看,当两个能量都足够大的分子相撞当然能起反应,但当一个能量很大和一个能量较低的分子相撞时,可能是有效的,也可能是无效的碰撞,所以很难确切地区分哪些分子是“活化分子”,而应从相撞“分子对”的总动能来考虑碰撞的有效性。还须指出此处所谓“能量足够大的分子碰撞是有效碰撞”或“发生有效碰撞的最低能量”等各种描述都具有 Maxwell-Boltzmann 分布律的统计含义。碰撞理论比较直观,但限于处理气体双分子反应,把分子当作刚性球体,而忽略了其内部结构。

随着人们对原子分子内部结构认识的深入,本世纪 30 年代提出了反应速率的过渡状态理论(transition state theory)。它用量子力学方法对简单反应进行处理,计算反应物分子对相互作用过程中的位能变化,认为反应物在相互接近时要经过一个中间过渡状态,即形成一种“活化络合物”,然后再转化成产物。这个过渡状态就是活化状态,如



过渡态的位能高于始态也高于终态,由此形成一个能垒,这种关系可用一个简化的图形表示

(图 7.8)。过渡态和 Arrhenius 活化态的设想是一致的。按照过渡状态理论,过渡态和始态的

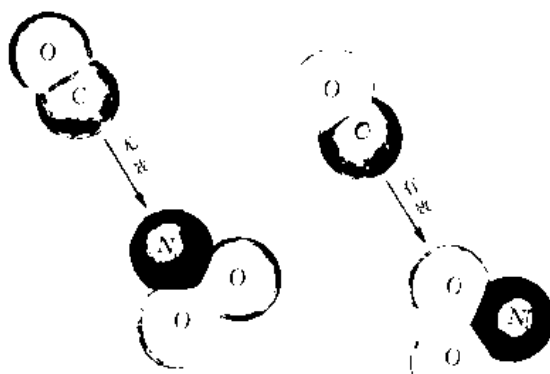


图 7.7 分子碰撞的方位因素

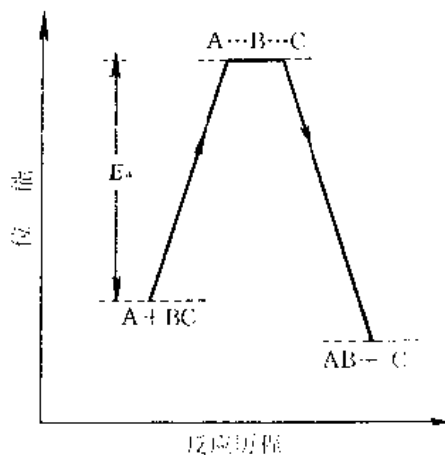


图 7.8 过渡状态位能示意图



位能差就是活化能<sup>①</sup>,或者说活化络合物具有的最低能量与反应物分子最低能量之差为活化能。过渡状态理论计算若干典型简单反应的活化能与 Arrhenius 实验活化能数值相符。

综上所述,人们在研究温度和反应速率关系时,提出了“活化能”概念,并由实验测定了一些反应的活化能,随后反应速率理论的研究正在对活化能作微观的阐明。碰撞理论着眼于相撞“分子对”的平动能,而过渡状态理论着眼于分子相互作用的位能。它们都能说明一些实验现象,但理论计算与实验结果相符的还只限于很少的几个简单反应。最近 30 年,随着分子束以及激光等新技术的应用,使化学反应速率的实验工作和理论研究都有迅速的发展,是当今很活跃的研究领域。本章要求的重点是实验活化能。现以  $S_2O_8^{2-}$  和  $I^-$  的反应为例说明活化能的简易测定方法。

**【例 7.3】** 实验测定了在不同温度下反应  $S_2O_8^{2-} + 3I^- = 2SO_4^{2-} + I_3^-$  的反应速率常数如下表。试求:① 反应的实验活化能,② 在 298K 的速率常数  $k$ 。

T/K	273	283	293	303
$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$	$8.2 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-3}$

**解** 本例题可以有两种解法,一是作图法,先计算  $\lg k$  和  $1/T$ ,然后作图,由直线斜率计算活化能。

$1/T/\text{K}^{-1}$	$3.66 \times 10^{-3}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.41 \times 10^{-3}$	$3.30 \times 10^{-3}$
$\lg k$	-3.09	-2.70	-2.39	-2.08

$$\text{直线斜率} = -\frac{E_a}{2.30R} = \frac{-0.78}{0.28 \times 10^{-3}} = -2.79 \times 10^3$$

$$E_a = 2.79 \times 10^3 \times 2.80 \times 8.31 \times 10^{-3} = 53.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

25℃的  $1/T = 1/298 = 3.36 \times 10^{-3}$ ,由图 7.9 知  $\lg k = -2.24$

所以  $k = 5.8 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

另外一个解法是设在  $T_1$  的速率常数为  $k_1$ ,在  $T_2$  的速率常数是  $k_2$ ,由(7.10)式,则可得到

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right) \quad (7.13)$$

若用 273 K 和 293 K 的数据代入(7.13)式,也可求得  $E_a$ 。

$$\lg \frac{4.1 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{2.30 \times 8.31 \times 10^{-3}} \left( \frac{293 - 273}{293 \times 273} \right)$$

$$E_a = 53.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

再将 298 K 代入(7.13)式,求 298 K 时的速率常数  $k$

$$\lg \frac{k}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{53.4}{2.30 \times 8.31 \times 10^{-3}} \left( \frac{298 - 273}{298 \times 273} \right)$$

$$k = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

<sup>①</sup> 理论推算  $E_a = E_0 + mRT$ ,一般情况下  $E_0 \gg mRT$ ,所以  $E_a \approx E_0$ 。

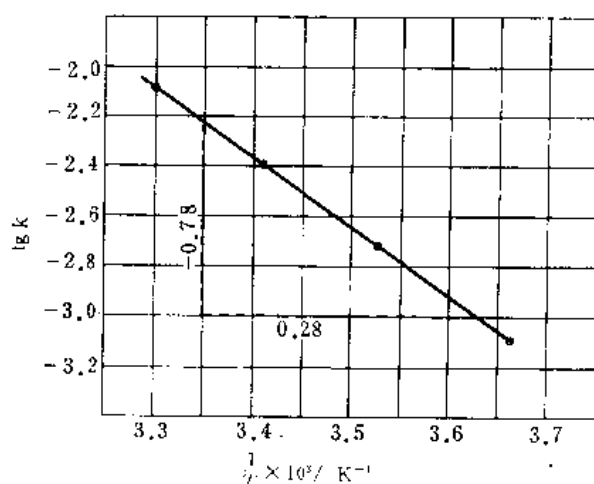


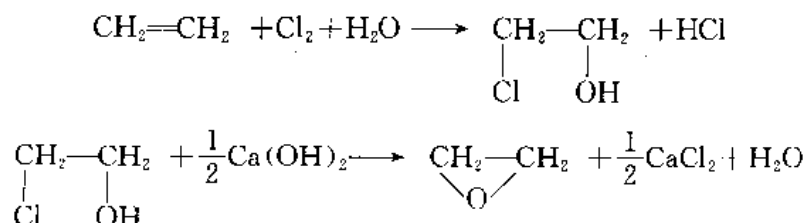
图 7.9 反应  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$  的  $\lg k - \frac{1}{T}$  图

两种计算结果相符,但作图法是由 4 组实验数据所作直线的斜率计算的,而(7.13)式是由 2 组实验数据计算的,所以一般采用作图法的结果更为准确。

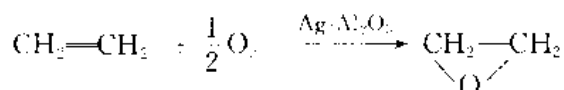
## 7.5 催化作用

催化作用是一个用得很多、了解很少、正在迅速发展中的研究领域。催化剂能显著改变反应的速率,但不影响反应的平衡位置。催化剂能使反应物顺捷径变为生成物,但它本身的组成与数量都保持不变。凡能加快反应速率的催化剂称正催化剂,而减慢反应速率的催化剂则称负催化剂。在实际工作中并非所有的反应速率都要加快,如防止塑料、橡胶的老化,过氧化氢的保存,都需要添加某种物质以减慢反应速率,这种添加的物质就是负催化剂。一般所说的催化剂是指正催化剂,常常把负催化剂叫抑制剂。

当代化学工业的巨大成就是与催化剂在工业上的广泛应用分不开的。无机化工原料硝酸、硫酸、合成氨的生产,汽油、煤油、柴油的精制,塑料、橡胶以及化纤单体的合成和聚合等等都是随工业催化剂研制成功才得到推广应用的。传统的有机合成要用多种原料经过多步反应才能合成所需产品,但随着新催化剂的发现,它们可以由简单原料直接合成。如制备环氧乙烷 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ) 的旧法是先由  $\text{Cl}_2$  氧化  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 再用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  脱去 H 和 Cl, 即

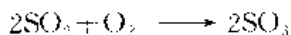


这种迂回氧化法,借助于  $\text{Cl}_2$  的氧化能力,又需要使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。当找到银催化剂(以  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的金属银)之后,乙烯和氧可在银表面上直接化合成环氧乙烷,“一步直达”,既降低成本又提高产量和质量。这确实是化工生产的飞跃。

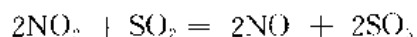
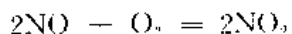


生物体内的新陈代谢都是酶催化反应。大气臭氧层的破坏、酸雨的形成、汽车尾气的净化等都涉及催化作用。化学催化有均相和非均相之分，酶催化为生物催化，光电催化、电催化则属物理催化范畴。

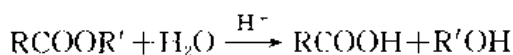
**均相催化**可以是气相的或液相的。例如 NO 可以催化



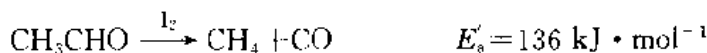
的反应，其中反应物、生成物和催化剂都是气态物质。这是一个气态均相 (homogeneous) 催化反应，NO 改变了  $\text{SO}_2$  变为  $\text{SO}_3$  的反应历程，使活化能大大降低而速率加快。



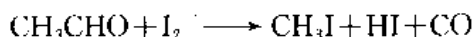
酯类的水解必需加些酸做催化剂，其中反应物、生成物和催化剂都是液态 (或溶液)，这是典型的液态均相催化。



催化剂之所以能加快反应速率是因为降低了活化能。对于均相催化，一般可用形成“中间活化络合物”来说明，如  $\text{CH}_3\text{CHO}$  分解反应在  $518^\circ\text{C}$  左右的活化能为  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而用  $\text{I}_2$  作催化剂时活化能则降为  $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这是因为  $\text{I}_2$  和  $\text{CH}_3\text{CHO}$  生成了中间产物  $\text{CH}_3\text{I}$ ，改变了反应历程。



后者的反应过程



这两步反应都比较容易发生，两步反应之总和即为前一反应， $\text{I}_2$  作为催化剂参与了反应，但并没有消耗。

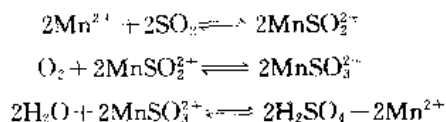
**非均相催化**在有机化工、无机化工、石油化工、石油炼制等各生产部门都有广泛应用。这类催化剂的主体是固态的过渡金属、金属氧化物或金属含氧酸盐，反应物则是气体或液体，催化剂和反应物的物态不同，所以催化过程是非均相的 (heterogeneous)，也可说是多相催化。这类催化剂之所以能降低活化能，一般是用“吸附作用”来说明的。如  $\text{N}_2\text{O}$  气体分子分解为  $\text{N}_2$  和  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  的反应活化能是  $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，当它被 Au 吸附后，由于  $\text{N}_2\text{O}$  的氧原子与金表面的 Au 原子成键形成中间产物  $\text{N} \equiv \text{N} - \text{O}$ ，其结果是削弱了  $\text{N}-\text{O}$  键， $\text{N}_2\text{O}$  在金粉表面催化分解



时，活化能降为  $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，分解反应就快得多。研究吸附性能是多相催化研究的重要课题之一。Au、Ag、Pt、Pd、Co、Ni 等过渡元素具有优良的催化性能，但它们都相当珍贵，而催化反

应却只在表面进行,因此我们就选用硅胶( $\text{SiO}_2$ )、氧化铝等多孔物质作为载体,将具有催化活性的过渡金属浸渍于上,1g 载体的表面积可达几百平方米( $\text{m}^2$ )。这就大大提高了催化效率。

酸雨是当今空气质量问题之一,汽车、发电厂和冶炼厂排放气体中含有少量  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$  等酸性化合物,经过液相催化反应生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{HNO}_3$ ,随雨滴落入湖泊和河流对其中的动植物的生态产生严重影响。酸雨对建筑物、桥梁、工业设备等也有很大的危害。悬浮在空气中的金属盐的微粒(如  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等盐)往往是水气分子凝聚成水滴的凝结核,当  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  被这些水滴吸附后,便可发生



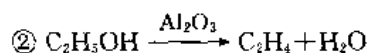
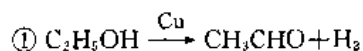
催化反应,实验测定反应速率  $v = k(\text{SO}_2)$ ,符合一级反应速率公式。

酶催化是生物体内普遍存在的催化反应。酶(enzymes)是蛋白质类化合物,从生物化学的角度看人体是一个极其复杂而有趣的酶催化体系。每一种酶能催化一种反应:如尿酶能催化尿素水解成  $\text{NH}_3$  和  $\text{CO}_2$ ,但却不能催化甲基尿素的水解;转氨酶只能催化氨基酸和酮酸间的转氨作用;蔗糖水解可以生成葡萄糖和果糖,在试管里要加酸作催化剂,  $E_a = 107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,加热之后反应速率也不快,但在人体内有蔗糖酶作催化剂,  $E_a = 36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,在体温反应速率相当快。被酶催化的那些物质叫底物(substrate),当底物与酶的活性基团处于一定的相应空间位置时,两者形成中间活化物,反应历程的变化,降低了活化能,加快了反应速率。现在已知水解酶、异构化酶、胃酶、氧化还原酶等 2000 多种酶。研究酶催化作用不仅能更深入地了解生命现象,还企图把它应用到工业中去,以简化工艺流程、降低能耗、减少污染。酶及其催化作用是当前生物学家和化学家共同感兴趣的研究领域。

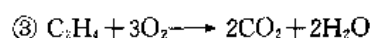
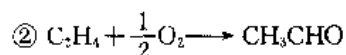
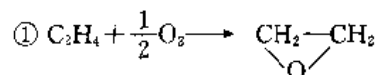
催化剂性能的评价一般包含活性、选择性、稳定性和再生性等几个方面。

活性是催化剂加快反应速率的度量,可以用速率常数  $k$  表示,这涉及反应级数和表观活化能等。

选择性是催化剂的重要特征之一,许多化学反应往往可以生成多种产物,筛选适当催化剂可以使反应定向进行。例如乙醇可以脱氢变成乙醛,也有可能脱水变成乙烯。



按热力学分析,这两种反应都可以自发进行。若我们要用反应①制备  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ,而不希望反应②同时发生,选择适当的催化剂就能使反应定向进行。如  $\text{Cu}$  粉在 200 至 250℃ 可以加速反应①,主要生成  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ;而氧化铝在 250 至 350℃ 则可加速反应②,主要生成  $\text{C}_2\text{H}_4$ 。催化剂的选择性和催化作用的专一性,使石油化学工业得益非浅。烯烃直接氧化催化剂研制成功,这是 60 年代的重大成就,如乙烯和氧气可同时发生



3 种反应。 $\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{O}_2$  都是很廉价而丰富的原料,环氧乙烷和乙醛都是重要的化工产品,工业上需要的是①或②其中一种的纯产物,而不是两者的混合物,而且希望反应③即  $\text{C}_2\text{H}_4$  完全燃烧的反应,变成了无用的  $\text{CO}_2$  和

H<sub>2</sub>O 尽量少发生。现在已经研究成功用银作催化剂能定向加速反应①生产环氧乙烷。而用 CuCl<sub>2</sub>-PdCl<sub>2</sub> 的盐酸溶液为催化剂时,则可定向加速反应②而生产乙醛。

催化剂为什么能有如此专一的选择性,是化学家们正在探索的课题。在研究了一些比较简单的化学反应之后,他们提出一种比较形象的理论模型称为**锁钥模型**(一把钥匙开一把锁)来解释多相催化剂的专一性。反应物分子被固体吸附时,固体表面各位置并不都是等效的,固体表面的活性和结构也有它本身的分布规律,只有一部分叫作**活性中心**的吸附位置才能促使反应发生。这种活性中心是一些具有一定几何构型和尺度的活性空穴,只有那些形状和大小适宜的反应物分子方可被空穴所吸附而形成中间产物。当 2 个原子被 1 个活性中心吸附,这 2 个原子就容易成键;反之 2 个成键的原子若被 2 个中心吸附,则化学键很容易断开。如 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 在铜粉表面由于 2 个 H 被同一个中心吸附而发生脱氢反应,如图 7.10(a)所示。而 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面则 H 和 OH 被同一个活化中心吸附,而发生脱水反应,如图 7.10(b)所示。

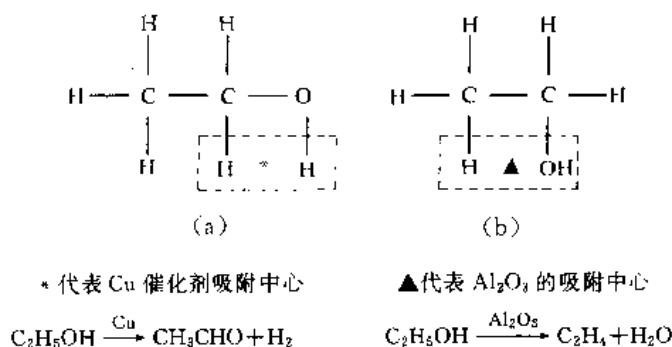


图 7.10 催化剂的吸附中心与选择性

由于碳原子以四面体向成键,上述化合物中的 H 或 OH 基只有在空间以合适的方位和距离才能被活性中心所吸附,即吸附的方式与固体催化剂表面结构有关。酶催化的结构和机理复杂得多。可用图 7.11 这样一

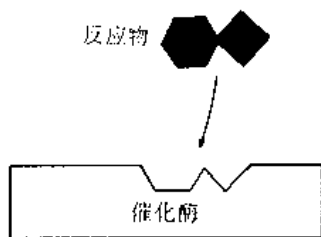


图 7.11 酶催化作用的锁钥模型

种简单图形表示其锁钥的关系,至于活化中心的结构是什么?目前还没有统一的理论,诸家说法都只能解释一些局部的现象。均相催化反应的选择性,则可从中间催化络合体的形成和分解进行解释。

催化剂的**稳定性**是指催化活性的寿命。催化反应总是在某特定的温度范围内进行的,在反应器里暂时的局部高温在所难免,所以开发催化剂要考虑其热稳定性。对多相催化反应,催化剂的机械强度也是不可忽视的。化学中毒是工业催化剂使用过程中十分关心的

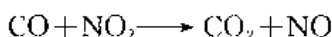
问题。即使微量杂质也可能使催化活性突然降低甚至丧失。如有  $1 \times 10^{-9}$  PH<sub>3</sub> 的存在,就能使 SO<sub>2</sub> 转化为 SO<sub>3</sub> 的铂(Pt)催化剂的活性显著下降,而  $22 \times 10^{-9}$  的 PH<sub>3</sub> 可使铂催化剂完全失效。N<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 混合气中含 0.002% 的 CO 就能使合成氨反应催化剂 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 失效。这种现象叫**催化剂的中毒**,所以混合气体在进入合成塔之前要经过一系列的净化装置以防催化剂中毒。中毒现象的客观存在正好支持**活化中心**的设想。催化剂表面结构不均匀,吸附性能不一致,只有一小部分表面具有催化活性,例如合成氨用的铁催化剂活化中心表面积只占全部表面的 0.1%,所以微量杂质若占据或破坏了这些活化中心,催化剂就迅速失效。因此制备活性中心又多又好的催化剂是相当细巧并多少有点奥秘的化学工艺。

催化剂的**再生性**。从化学反应的始态和终态看,催化剂的组成和数量似乎没有变化。从微观看,催化剂还是参与反应过程的,任何一种催化剂在使用一定时间之后,活化中心总是逐渐被破坏,但由于整个结构并未变化,只要经过适当处理(如烧碳、清洗等),催化活性便可恢复,这就叫作**催化剂的再生**。实验室研制成功的催化剂是否能扩大到工业生产使用,必须考核催化活性的稳定性和催化剂的再生性。

各种新型催化剂的开发以及催化理论的探索是当今化学家、生物化学家、化学工程师们的共同任务。催化剂的研制是涉及无机、有机、分析、生化、物化等多方面的综合性课题。

## 7.6 反应机理

化学动力学工作者除了直接研究反应速率、测定反应级数、速率常数和活化能之外，他们还研究反应机理，所谓“反应机理”就是对反应历程的描述。如前所述，从反应机理的角度考虑，化学反应可以分为“基元反应”和“非基元反应”两大类。所谓“基元反应”是指一步完成的反应，它也是构成非基元反应历程的各基本步骤，它们鲜明反映反应速率的规律性。若正向反应是基元反应，其逆向反应也是基元反应，并且中间活化体也是相同的，该反应的  $\Delta H = E_a - E_a'$ 。以下先列举几个基元反应的实例以说明速率公式的规律，再介绍非基元反应的机理。例如



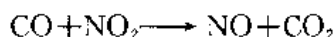
是基元反应，CO 和 NO<sub>2</sub> 发生有效碰撞一步就变成 CO<sub>2</sub> 和 NO，反应速率和碰撞次数成正比，也就和 CO、NO<sub>2</sub> 的浓度成正比，即

$$v = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{CO})(\text{NO}_2)$$

又如  $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}\cdot$  也是基元反应，按碰撞理论可以看作 2 个 HI 分子发生有效碰撞一步就变成 H<sub>2</sub> 和 2I·，所以反应速率

$$v = -\frac{d(\text{HI})}{dt} = k(\text{HI})(\text{HI}) = k(\text{HI})^2$$

当实验已经判定这两个反应都是基元反应时，反应速率方程很容易按化学方程式的系数直接写出。基元反应的速率常数和平衡常数的关系是一目了然的，如对于反应



$$v_{\text{正}} = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_{\text{正}}(\text{CO})(\text{NO}_2)$$

$$v_{\text{逆}} = -\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_{\text{逆}}(\text{NO})(\text{CO}_2)$$

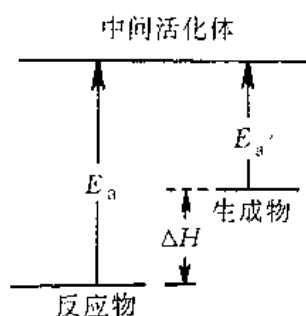
达平衡时  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，浓度项都是平衡浓度，所以

$$k_{\text{正}}[\text{CO}][\text{NO}_2] = k_{\text{逆}}[\text{NO}][\text{CO}_2]$$

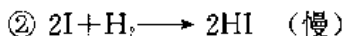
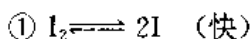
因此

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{[\text{NO}][\text{CO}_2]}{[\text{NO}_2][\text{CO}]} = K$$

上式正向速率常数  $k_{\text{正}}$  和逆向速率常数  $k_{\text{逆}}$  之比值即为平衡常数  $K$ 。但这一简单关系式只限于基元反应；非基元反应的速率常数与平衡常数之间的关系较为复杂，其速率方程由实验测定反应级数及速率常数之后才能确定，要弄清反应机理还必须要有其他实验方法的配合。例如反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ ，实验测定它是二级反应，并确定速率方程是  $v = -\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{I}_2)$ ，所以长期



以来一直认为这是  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  直接碰撞的基元反应。但是最近十几年才发现它并不是基元反应，现已证明这一反应的反应历程



提出这个反应机理的实验根据是用波长为 578 nm 的光照可以加速  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的反应速率，光化学研究确定 578 nm 的光只能使  $\text{I}_2$  分子解离，而不能使  $\text{H}_2$  分子解离，所以不可能是  $\text{H}_2$  分子与  $\text{I}_2$  分子分别解离成原子之后，H 和 I 化合生成 HI 的过程；另外，从化学键理论分析也判定  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  相碰撞时不可能直接形成 HI 键<sup>①</sup>。上述反应机理和实验测定的反应级数是相符的，按上述历程，①步是快反应，②步是慢反应，反应速率当然是由慢的一步所控制，快的一步会产生足够的 I 供慢的一步所需，所以反应速率

$$v = -\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{I})^2 \quad (7.14)$$

其中 (I) 是活化碘原子浓度，它无法由实验直接测定，但活化 I 原子与  $\text{I}_2$  分子间必有



平衡关系。由于①步反应很快达到平衡，所以①式中碘原子的平衡浓度 [I] 即为②式中反应物起始浓度 (I)；又因为  $\text{I}_2$  的解离度很小，所以①式中  $\text{I}_2$  的平衡浓度  $[\text{I}_2]$  也就相当于总反应中反应物  $\text{I}_2$  的起始浓度 ( $\text{I}_2$ )。将 (7.15) 式改写为  $(\text{I})^2 = K_1(\text{I}_2)$ ，并代入 (7.14) 式

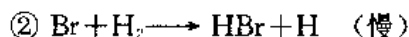
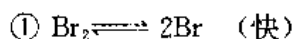
$$-\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k_2(\text{H}_2) \cdot K_1(\text{I}_2) = k_2 K_1(\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2) = k(\text{H}_2) \cdot (\text{I}_2) \quad (7.16)$$

式中  $k = k_2 K_1$ 。可见，由反应机理推导的 (7.16) 式和实验测定的二级反应相符。

实验测定反应  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 = 2\text{HBr}$  的初速率方程

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}$$

这是 1.5 级反应。现在认为这个反应的历程是：



反应过程中  $\text{Br}_2$  分子首先分解生成活化 Br 原子，但反应产率很低；接着 Br 原子和  $\text{H}_2$  分子作用产生 HBr 和活化 H 原子，后者又与  $\text{Br}_2$  分子作用生成 HBr 和活化 Br 原子；如此循环往复，直至  $\text{H}_2$  和  $\text{Br}_2$  生成 HBr 的反应趋于平衡。按这个机理推导，可得与实验结果相符的速率方程。由①式产生的 Br 原子供②式起反应，②式产生的 H 很快按③式起反应，对反应速率起决定性作用的是②式，所以

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Br})$$

活化 Br 原子浓度，由①式的平衡关系决定，即

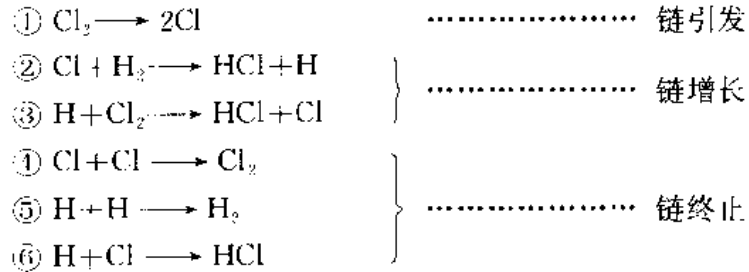
$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K_1, [\text{Br}] = \sqrt{K_1[\text{Br}_2]} \quad \text{或} \quad (\text{Br}) = \sqrt{K_1(\text{Br}_2)}$$

① 按化学键的分子轨道理论看  $\text{H}_2$  分子轨道和  $\text{I}_2$  分子轨道的对称性不匹配，不能产生电子转移而成键。

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)\sqrt{K_1}(\text{Br}) - k_2\sqrt{K_1}(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}} = k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (7.17)$$

式中  $k = k_2\sqrt{K_1}$ , 这个推导结果与实验相符。

$\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应机理又有所不同。 $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  在室温暗处反应速率极慢, 加热并加光照反应剧烈, 瞬间即可完成。这是一个链式反应。



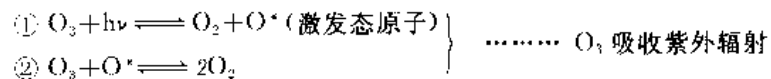
上述各步反应都是快速反应, 一旦引发出活化的  $\text{Cl}$  原子之后,  $\text{Cl}$  和  $\text{H}_2$  反应又产生活化的  $\text{H}$ , 它又和  $\text{Cl}_2$  产生活化的  $\text{Cl}$ 。活化的  $\text{H}$  和  $\text{Cl}$  又可以在④、⑤、⑥式中消失, 使反应链停止。按这种机理, 也可推导与实验相符的速率方程

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}}$$

$\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  及  $\text{I}_2$  都是第 VI A 族单质, 它们虽然都能和  $\text{H}_2$  起反应生成卤化氢  $\text{HX}$ , 但从反应机理看却各有特色: 反应的第一步相似, 都是由卤素分子解离为活化卤素原子, 即  $\text{X}_2 \rightarrow 2\text{X}$ ; 而从第二步开始反应历程就各不相同,  $\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2$  形成快速链式反应,  $\text{Br}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应由于  $\text{Br}$  和  $\text{H}_2$  的反应速率较慢而不能完全形成链式,  $\text{I}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应则是两步反应。而  $\text{F}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应则以爆炸的方式剧烈进行, 其机理还不清楚。

通过反应机理的研究可以了解决定反应速率的关键步骤, 以便我们能主动控制反应速率, 能更多更快地制造产品, 要确定一个反应的历程, 首先要系统地进行实验, 测定速率常数、反应级数、活化能、中间产物等等。综合实验结果, 参考理论, 利用经验规则推测反应历程, 再经多方面推敲, 才能初步确立一个反应的机理。最近 30 年来由于分子束、激光、闪光光解等新技术的发展, 建立了快速反应动力学的研究, 如在水溶液里反应  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  的反应速率极快 ( $k = 1 \times 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 现在已能用实验测定。

经初步了解, 认为臭氧层遭破坏的反应机理是由光引发的链式反应进行的。离地面 10--50 km 高空有一个无云、干燥、寒冷的区域叫平流层, 其中的空气含有百万分之几的臭氧(ozone), 这一点儿  $\text{O}_3$  却能按①及②式吸收太阳的紫外辐射, 像滤波器那样阻挡了对生命有害的太阳短波。超音速飞机尾气、核爆炸、氟氯烃类化合物空气污染物却能破坏这个臭氧层。例如  $\text{CFCl}_3$  能吸收光子, 按③④式产生活化  $\text{Cl}$  原子(或用  $\text{Cl}\cdot$  表示叫自由基), 它能和  $\text{O}_3$  按⑤⑥式发生链反应,  $\text{Cl}\cdot$  可以按⑦式链终止, 其总结果是  $\text{O}_3$  的消耗。

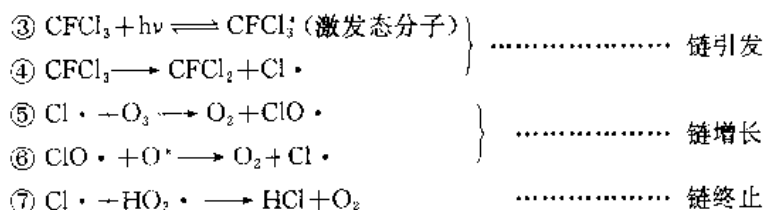


① 这是当反应开始时,  $\text{HBr}$  浓度很小时的简化公式。当  $\text{HBr}$  积累到一定程度后, 反应变得更为复杂, 其速率方程是

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{1/2}}{1 + k' \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}}$$

当  $(\text{HBr})$  很小时,  $k' \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)} \ll 1$ , 即得(7.17)简化式。





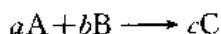
臭氧层的破坏导致太阳紫外辐射的增加,这将对地球上的动植物造成严重的威胁。这个问题已引起全球的关注。各方面的研究表明,现在已知至少涉及 150 个以上的化学反应,上述几个反应只是其中一个简单的例子而已。

有关化学反应速率的研究以气相反应居多,由此得到的一些概念(如碰撞、活化能、方位因素等)也可用于溶液反应。然而溶质分子不象气体分子那样能自由运动,所以碰撞的机会少得多。但溶剂却能发挥特殊的作用,当溶质分子经扩散一旦相碰,就被包围在溶剂分子的“笼中”,而能多次碰撞,这叫作“笼效应”。溶剂的性质对反应速率有明显的影响。溶液反应,尤其是电解质溶液的反应速率比较快,如  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  的  $k = 1.43 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,这是最快的离子反应。氧化还原反应有电子的转移略为慢些。许多液态有机反应是分子间的反应就更慢了。

固态物质、微粒间直接碰撞机会就很难了。固相反应只限于接触界面,所以往往要采用压片、烧结、研磨、加温、加压等多种手段促使反应进行,固相反应速率一般都是很慢的。在现代材料科学中固相反应也是很重要的一类反应,特别是有些金属有机络合物之间能在比较温和的条件起反应生成各种新型化合物的研究工作,正在引起人们的注意。

## 小 结

化学反应速率可以用单位时间内反应物浓度的降低或生成物浓度的增加表示。对于反应



反应速率  $v$  可表述为

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d(\text{A})}{dt} = -\frac{1}{b} \times \frac{d(\text{B})}{dt} = +\frac{1}{c} \times \frac{d(\text{C})}{dt}$$

反应速率方程表明浓度与反应速率的关系,上述反应的初速率方程是

$$v = -\frac{1}{a} \times \frac{d(\text{A})}{dt} = k(\text{A})^m(\text{B})^n$$

速率常数  $k$  和反应级数  $m$  和  $n$  皆可由实验直接测定。对上式进行积分可得浓度与时间的关系式。反应级数不同,速率变化规律也不同。

Arrhenius 速率公式  $k = Ae^{-E_a/RT}$  表明反应速率与温度的关系。它虽是经验公式,但提出了一个非常重要的概念“活化能”,近代反应速率理论正在对活化能以及经验公式本身作出解释。还有许多反应的速率不符合 Arrhenius 公式,其规律性尚待深入研究。

催化作用是与化工生产非常密切的课题,国内外都有许多化学工作者从事催化剂的研究与制造,而且已积累了相当丰富的经验,但有待于提高到理论上进行认识。

反应机理是以实验为基础的理论研究,也是化学家们感兴趣的难题。从事反应机理的研究有助于对化学反应过程实质的深入理解,这是化学动力学研究的一个重要方面。

总之,反应动力学是一个年轻的正在迅速发展的新领域。而本章的重点要求结合实验掌握反应速率方程、速率常数、反应级数及实验活化能等基本概念。

## 课外读物

- [1] 华彤文“化学反应速度——大一化学教学问题讨论”,化学教育 1983(1)16
- [2] 袁天佑“催化剂不影响化学平衡的简单推证”,化学教育 1984(3)33
- [3] 汤定华“氢-碘反应不是双分子反应,是三分子反应”,化学通报 1974(4)63
- [4] 李远哲“化学反应动力学的现状与将来”,化学通报 1987(1)1

## 思考题

- (1) 对基元反应  $A + 2B \rightarrow 3C$ , 若  $-\frac{d(A)}{dt} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 那么  $+\frac{d(C)}{dt} = ?$  反应速率  $v = ?$
- (2) 一个反应在相同温度及不同起始浓度的反应速率是否相同? 速率常数是否相同? 转化率是否相同? 平衡常数是否相同?
- (3) 一个反应在不同温度及相同的起始浓度时, 速率是否相同? 速率常数是否相同? 反应级数是否相同? 活化能是否相同?
- (4) 是不是任何一种反应的速率都随时间而变?
- (5) 哪一级反应速率与浓度无关? 哪一级反应的半衰期与浓度无关?
- (6) 若正向反应活化能等于  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 逆向反应活化能是否等于  $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ? 为什么?
- (7) 催化剂对速率常数、平衡常数是否都有影响?
- (8) 对反应  $A + 2B \rightarrow C$ , 速率方程式为什么不一定是

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B)^2$$

什么条件下速率方程才是上式?

## 习题

- 7.1 现有化学反应  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$ , 当反应速率  $-\frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 那么

$$+\frac{d(\text{I}_3^-)}{dt} = ? \quad +\frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = ?$$

- 7.2  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应是  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , 由实验测得在  $67^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度随时间的变化如下。

$t/\text{min}$	0	1	2	3	4	5
$(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17

试计算:

- ① 在 0—2 分钟内的平均反应速率。
  - ② 在第 2 分钟的瞬时速率。
  - ③  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的初速率。
- 7.3 已知在  $320^\circ\text{C}$  反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  是一级反应, 速率常数为  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问:
- ①  $10.0 \text{ g SO}_2\text{Cl}_2$  分解一半需多少时间?

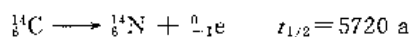
② 2.00 g  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  经 2 小时之后还剩多少?

7.4 蔗糖催化水解  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  是一级反应, 在 25℃ 速率常数为  $5.7 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。问:

① 浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间?

② 若反应活化能为  $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 那么在什么温度时反应速率是 25℃ 时的十分之一。

7.5 活着的动植物体内  $^{14}\text{C}$  和  $^{12}\text{C}$  两种同位素的比值和大气中  $\text{CO}_2$  所含这两种碳同位素的比值是相等的, 但动植物死亡后, 由于  $^{14}\text{C}$  不断衰变



$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  值便不断下降。考古工作者根据  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  值的变化推算生物化石的年龄, 如周口店山顶洞遗址出土的斑鹿骨化石的  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  值是当今活着的动植物的 0.109 倍, 估算该化石的年龄。

7.6 测定化合物 S 的某一种酶催化反应速率时获得的实验数据如下表。试判定在下列浓度范围内的反应级数。

$t/\text{min}$	0	20	60	100	160
$(\text{S})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.0	0.9	0.7	0.5	0.2

7.7 在一个密闭容器中, 二甲醚在 504℃ 按  $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  式分解, 测定二甲醚分压力随时间的变化如下:

$t/\text{s}$	0	390	777	1195	3155
$p(\text{CH}_3)_2\text{O}/\text{kPa}$	41.6	35.2	29.9	24.9	10.5

试求:

① 反应级数。

② 速率常数。

③ 在 1000 秒时气体总压力。

7.8  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在室温发生沉淀反应  $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$  由  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀量可以计算反应速率, 4 次实验数据如下。

$(\text{HgCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.105	0.105	0.052	0.052
$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.15	0.30	0.30	0.15
$-\frac{d(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{dt}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$1.8 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-5}$

试求:

①  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  及总反应的级数各是多少?

② 速率常数是多少?

③ 当  $\text{HgCl}_2$  浓度为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  浓度为  $0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时反应速率等于多少?

7.9 高层大气中微量臭氧  $\text{O}_3$  吸收紫外线而分解, 使地球上的动物免遭辐射之害, 但低层  $\text{O}_3$  却是造成光化学烟雾的主要成分之一, 低层  $\text{O}_3$  可由以下过程

①  $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$  (一级反应)  $k_1 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

②  $\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$  (二级反应)  $k_2 = 1.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

形成。假设由反应①产生原子氧的速率等于反应②消耗原子氧的速率。当空气中  $\text{NO}_2$  浓度为  $3.0 \times 10^{-9}$

$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时,污染空气中 $\text{O}_3$ 生成的速率是多少?

7.10 若基元反应  $\text{A} \rightarrow 2\text{B}$  的活化能为  $E_a$ , 而  $2\text{B} \rightarrow \text{A}$  的活化能为  $E'_a$ 。问:

- ① 加催化剂后  $E_a$  和  $E'_a$ , 各有何变化?
- ② 加不同的催化剂对  $E_a$  的影响是否相同?
- ③ 提高反应温度  $E_a$  和  $E'_a$ , 各有何变化?
- ④ 改变起始浓度后  $E_a$  有何变化?

7.11 已知基元反应  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的  $\Delta H = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_a = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问:

- ①  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的  $E'_a = ?$
- ② 若在  $0^\circ\text{C}$ ,  $k = 1.1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ , 那么在  $45^\circ\text{C}$  时  $k = ?$

7.12 在不同温度测定  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  的反应速率常数如下表。

$T/\text{K}$	556	629	666	700	781
$\frac{k}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}$	$4.45 \times 10^{-5}$	$2.52 \times 10^{-3}$	$1.41 \times 10^{-2}$	$6.43 \times 10^{-2}$	1.24

试用作图法求反应活化能, 并求在  $300^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  的速率常数各是多少?

7.13  $2\text{ICl} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{I}_2$  的反应历程若是

- ①  $\text{H}_2 + \text{ICl} \rightarrow \text{HI} + \text{HCl}$  慢
- ②  $\text{ICl} + \text{HI} \rightarrow \text{HCl} + \text{I}_2$  快

试推导速率方程式。

7.14 臭氧热分解反应机理是

- ①  $\text{O}_3 \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{O}$  快
- ②  $\text{O} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$  慢

试证明  $-\frac{d(\text{O}_3)}{dt} = k \frac{(\text{O}_3)^2}{(\text{O}_2)}$

7.15 次氯酸根和碘离子在碱性介质中发生  $\text{OCl}^- + \text{I}^- \rightarrow \text{OI}^- + \text{Cl}^-$  反应, 若反应机理是

- ①  $\text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{OH}^-$  快
- ②  $\text{I}^- + \text{HOCl} \rightarrow \text{HOI} + \text{Cl}^-$  慢
- ③  $\text{HOI} + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OI}^-$  快

试推导速率方程式。

7.16 乙醛在密闭容器中按  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  分解。在  $518^\circ\text{C}$ , 乙醛起始压力为  $48.4 \text{ kPa}$ , 不断测定容器内总压力变化情况如下。

$t/\text{s}$	0	105	190	310	480	665
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	48.4	58.3	63.6	68.9	74.3	78.3

试证明这是二级反应, 并计算速率常数。

## 第8章 酸碱平衡

- 8.1 酸碱质子理论  
(Proton Theory of Acid and Base)
- 8.2 水的自耦电离平衡  
(Self-Ionization Equilibrium of Water)
- 8.3 弱酸弱碱电离平衡  
(Ionization Equilibrium of Weak Acid and Base)
- 8.4 酸碱电离平衡的移动  
(Shift of Acid-Base Ionization Equilibrium)
- 8.5 缓冲溶液  
(Buffer Solution)
- 8.6 酸碱中和反应  
(Acid-Base Neutralization Reaction)

第6章已介绍化学平衡的一般规律,从本章开始,将依次讨论发生在水溶液中的弱酸弱碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和络合平衡。以上各种平衡在化学和化工生产上都有重要的应用。与气相反应比较,溶液中离子反应的活化能一般都较小( $<40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),反应速率较快,因此它们的平衡问题显得重要。此外,这类反应是在液相中进行的,所以压力对反应的影响可忽略;又由于反应热效应小,平衡常数随温度的变化也可以不考虑。因此一般只讨论弱酸弱碱在水溶液中的平衡和浓度对平衡的影响。

### 8.1 酸碱质子理论

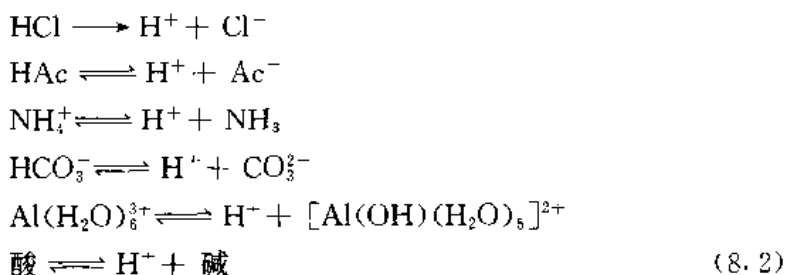
人们对酸和碱的认识经历了很长一段历史。最初把有酸味,能使蓝色石蕊变红的物质叫酸;有涩味,使红色石蕊变蓝的叫碱。1887年 Arrhenius 根据酸碱的电离理论提出:凡是在水溶液中能够电离产生  $\text{H}^+$  的物质叫作酸(acid),能电离产生  $\text{OH}^-$  的物质叫作碱(base)。酸碱电离理论提高了人们对酸碱本质的认识,对化学的发展起了很大作用,而且至今仍然普遍应用,但这个理论也是有缺陷的。实际上并不是只有含  $\text{OH}^-$  的物质才具有碱性,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等的水溶液也显碱性,可作为碱来中和酸。酸碱电离理论另一个缺陷是将酸碱概念局限于水溶液体系,由于科学的进步和生产的发展,越来越多的反应在非水溶液中进行,对于非水体系的酸碱性,酸碱电离理论就无能为力了。例如,在液氨中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNH}_2$  所发生的反应实际上与水溶液中  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  的中和反应十分类似



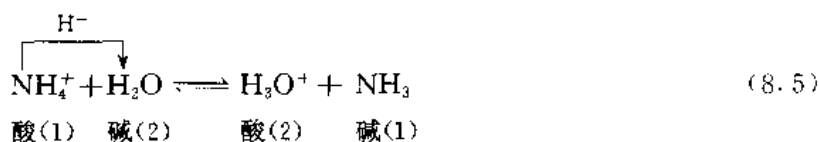
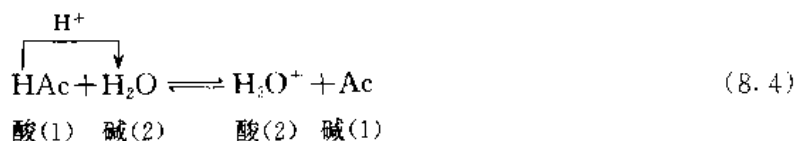
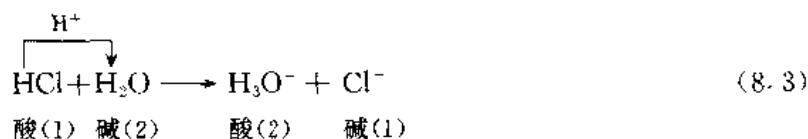
但这种中和反应中并不存在  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ ; (8.1)式中的  $\text{NH}_4^+$  相当于  $\text{H}_3\text{O}^+$  (或  $\text{H}^+$ ), 而  $\text{NH}_2^-$  则相当于  $\text{OH}^-$ 。针对这些情况,丹麦化学家 Brønsted 和英国化学家 Lowry 于1923年分别提出了酸碱质子理论,也叫 Brønsted Lowry 质子理论,包括两个基本要点。

## 1. 酸碱定义

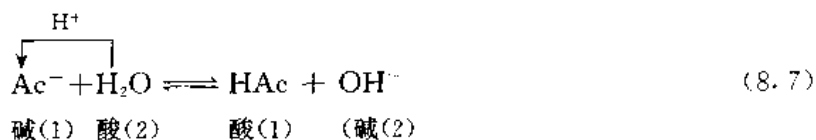
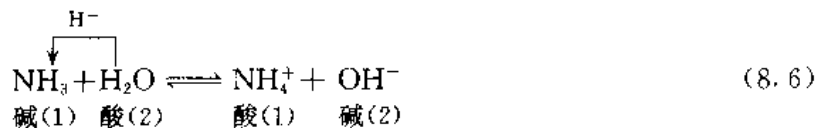
Brønsted-Lowry 认为,凡是能给出质子<sup>①</sup>的分子或离子(proton donor)称为酸,凡是能与质子结合的分子或离子(proton acceptor)称为碱。例如, HCl、HAc、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Al(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub><sup>3+</sup>等,都能给出质子,都是酸;而 OH<sup>-</sup>、Ac<sup>-</sup>、NH<sub>3</sub>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等都能接受质子,所以它们都是碱。如以反应式来表示,可以写成



酸给出质子后余下的那部分就是碱,碱接受质子后就成为酸。以上这种酸与碱的相互依存关系,叫作共轭关系。上面这些方程式中左边的酸是右边碱的共轭酸(conjugate acid),而右边的碱则是左边酸的共轭碱(conjugate base),彼此联系在一起叫作共轭酸碱对。但这种共轭酸碱对的半反应是不能单独存在的。因为酸并不能自动放出质子,而必须同时存在另一物质作为碱接受质子酸才能变成共轭碱;反之,碱也必须从另外一种酸接受质子,才能变成共轭酸。例如,酸在水中的电离



这3个反应式分别包含两个共轭酸碱对的半反应,即 HCl、HAc 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 作为酸放出 H<sup>+</sup>, 分别变成共轭碱 Cl<sup>-</sup>、Ac<sup>-</sup> 和 NH<sub>3</sub>。上述3个电离式中, H<sub>2</sub>O 作为溶剂接受质子而自身成为共轭酸 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, 起碱的作用。HCl 是强酸, 几乎全部电离, 逆反应几乎不能进行; 而 HAc 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是弱酸, 部分电离, 生成的 Ac<sup>-</sup> 和 NH<sub>3</sub> 则作为碱接受质子发生逆反应。碱在水中的电离亦相似, 如



<sup>①</sup> 无论从热力学观点或通过晶体结构测定证明, 在水溶液中半径小(10<sup>-15</sup>cm)、电荷密度高的质子(H<sup>+</sup>)是不能单独存在, 它总是与溶剂水分子紧密结合成稳定的水合离子 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (hydronium ion)。一般, 在稀酸溶液中 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 还能进一步水化: 通过氢键与3个水分子相连形成 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> · 3H<sub>2</sub>O 复杂的水合离子(有人写成 H<sub>9</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup>), 一般就简化写成 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>(aq)。

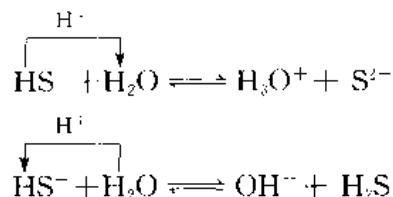
$\text{NH}_3$  和  $\text{Ac}^-$  作为碱接受了  $\text{H}_2\text{O}$  给出的质子而成为共轭酸  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HAc}$ ，而  $\text{H}_2\text{O}$  失去质子成为共轭碱  $\text{OH}^-$ 。因  $\text{NH}_3$  和  $\text{Ac}^-$  是较弱的碱，溶液中存在着电离平衡。

总之，Brønsted 质子理论认为酸和碱是通过给出和接受质子的共轭关系相互依存和相互转化，每一个酸(碱)要表现出它的酸(碱)性必须有另一个碱(酸)同时存在才行。如用“有酸才有碱，有碱才有酸，酸中有碱，碱可变酸”来描写酸碱关系是比较形象的。这是 Brønsted 质子理论与 Arrhenius 酸碱理论的第一点区别。

Brønsted 质子理论把像(8.4)、(8.5)和(8.6)、(8.7)这样的平衡分别称为弱酸和弱碱的电离平衡(ionization equilibrium of weak acid and weak base)。它们都是弱酸、弱碱与溶剂水分子间质子传递反应的平衡式。按 Arrhenius 酸碱理论，(8.5)和(8.7)式都是水解反应(hydrolysis)，其实它们也是  $\text{H}^+$  转移的反应。从质子理论看，它们也是酸碱反应。

质子理论大大扩大了酸碱的范围。盐的概念似乎需要重新认识，许多盐类例如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  中的  $\text{NH}_4^+$  是酸， $\text{NaAc}$  中的  $\text{Ac}^-$  是碱，“纯碱”和“小苏打”中分别含有碱  $\text{CO}_3^{2-}$  和  $\text{HCO}_3^-$ 。盐的“水解”其实就是组成它的酸或碱与溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  分子间质子传递的过程。上述盐中的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Na}^+$  离子并不参与电离平衡。

此外，按 Brønsted 质子理论，表 8.1 所列举的某些常见的弱酸和弱碱，既可以是分子型的，也可以是离子型的。另外表中最后一行所列举的一些弱酸或弱碱既能给出质子作为酸，也能接受质子作为碱，故称其为两性电解质(ampholyte)，简称两性物。例如



至于  $\text{HS}^-$  水溶液到底显酸性还是显碱性，则取决于以上两个反应向右进行倾向性的大小。

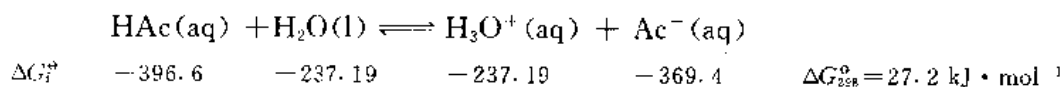
表 8.1 水溶液中常见的无机弱酸和弱碱

	一元		多元	
	弱酸	弱碱	弱酸	弱碱
分子型 弱酸(碱)	HF HNO <sub>2</sub> HAc* HClO HCN	NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	
阳离子型 弱酸(碱)	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>		[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> 及一些过渡金属阳离子	[Al(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 等
阴离子型 弱酸(碱)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Ac <sup>-</sup> ClO <sup>-</sup> CN <sup>-</sup>		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> S <sup>2-</sup> 等
两性物	H <sub>2</sub> O、HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、HS <sup>-</sup> 、H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 等			

\* 醋酸实际上是一个有机酸，分子式为  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ，简写为  $\text{HAc}$ 。

## 2. 酸碱的强弱

酸碱强弱不仅决定于酸碱本身释放质子和接受质子的能力,同时也决定于溶剂接受和释放质子的能力,因此要比较各种酸、碱的强度必须选定一种溶剂,最常用溶剂是水。弱酸弱碱的电离平衡常数(ionization equilibrium constants)表示酸碱传递质子能力的强弱。根据有关物质的  $\Delta G_f^\ominus$ ,即可求得 HAc 的标准电离平衡常数  $K_a^\ominus$ 。



$$\lg K_a^\ominus = \frac{-\Delta G_{298}^\ominus}{2.303RT} = \frac{-27.2}{2.303 \times 0.00831 \times 298.15} = -4.767$$

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.70 \times 10^{-5}$$

液态  $\text{H}_2\text{O}$  不写入平衡常数表达式中,因为化学热力学规定,某液体(如  $\text{H}_2\text{O}$ )或固体(如  $\text{AgCl}$ )的标准态是指在标准压力下的该纯物质,由于压力对液体或固体的 Gibbs 自由能( $G$ )影响甚微,故在其他压力下,液(固)体的 Gibbs 自由能( $G$ )与在标态下的几乎一样,即

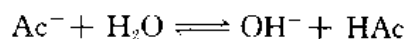
$$G_{\text{H}_2\text{O}(T, p)} \approx G_{\text{H}_2\text{O}(T, p^\ominus)} = G_{\text{H}_2\text{O}(T)}^\ominus$$

而其他状态的物质,例如溶液中 HAc 的 Gibbs 自由能

$$G_{\text{HAc(aq)}} = G_{\text{HAc(aq)}}^\ominus + 2.303RT \lg(c_{\text{HAc(aq)}}/c_{\text{HAc(aq)}}^\ominus)$$

因此,由各物质的  $G$  导出 HAc 电离反应的 van't Hoff 等温式( $\Delta G = \Delta G^\ominus + 2.303RT \lg Q$ )时, $Q$ (反应商)项中不包括  $\text{H}_2\text{O}$  相,所以平衡常数表达式中也不再包括液态  $\text{H}_2\text{O}$  相了,这就是液(固)相不写入平衡表达式的热力学原因。

平衡常数表达式中各物质平衡浓度为相对于标准态的浓度(因  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c/c^\ominus$  在数值上等于  $c$ ),  $K_a^\ominus$  无量纲,常简写为  $K_a$ , 简称为酸常数。在手册中可以查到酸常数,如 HAc 的  $K_a$ ; 而没有共轭碱,如  $\text{Ac}^-$  的  $K_b$ (碱常数)。但是  $K_b$  可从  $K_a$  求算,如



$$K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a}$$

亦即

$$K_a \times K_b = K_w \quad (8.8)^\text{①}$$

如果已知弱酸的  $K_a$ (如 HAc 的  $K_a$  为  $1.76 \times 10^{-5}$ ),就可用上式计算共轭碱( $\text{Ac}^-$ )的  $K_b$ ,

$$K_{b(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w}{K_{a(\text{HAc})}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

表 8.2 列举了常见共轭酸碱对及它们在水溶液中的酸常数  $K_a$  值。列于表左侧最上面的  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等是强酸<sup>②</sup>,在水中几乎 100% 电离,所以它们几乎不能以分子形式存在于水溶液中;虚线下面的  $\text{H}_3\text{O}^+$  是能独立存在于水溶液中的最强的质子给予体,在它以下各共轭弱酸按照  $K_a$  值递减的次序排列,排在最下面的水是最弱的一种酸;列于表右侧最下面的  $\text{O}^{2-}$ (如  $\text{Na}_2\text{O}$ )、 $\text{H}^-$ (如  $\text{NaH}$ )等是强碱,在水中 100% 质子化,所以也不能独立稳定存在于水溶液

①  $K_w$  的求算见 8.2 节。

② 强酸的电离常数一般是通过理论推算求得,表 8.2 中所列强酸电离常数约在  $10^3$ — $10^9$  数量级。



中;第二条虚线上的  $\text{OH}^-$  是能独立存在于水溶液中最强的质子接受体,在它以上,各共轭弱碱按照  $K_b$  值递降的次序排列,排在最上面的水又成为最弱的一个碱了。共轭酸的酸性越强,其共轭碱就越弱;反之亦然。因此左侧的共轭酸在水溶液中由上至下酸性依次减弱,相对应的右侧共轭碱在水溶液中的碱性由上至下依次增强。根据表中的排列次序,可以定性地比较在同一浓度下各弱酸(碱)的相对强度。

表 8.2 水溶液中的共轭酸碱对和  $K_a$  值\*

共轭酸(HA)	共轭碱(B)	$K_a$
$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	
$\text{HI}$	$\text{I}^-$	
$\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	
$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	
-----		
最强酸 $\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$ 最弱碱	1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5.90 \times 10^{-2} (K_{a_1})$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	$1.54 \times 10^{-2} (K_{a_1})$
$\text{HSO}_7^-$	$\text{SO}_7^{2-}$	$1.20 \times 10^{-2} (K_{a_2})$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$7.52 \times 10^{-3} (K_{a_1})$
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$4.6 \times 10^{-4}$
$\text{HF}$	$\text{F}^-$	$3.53 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_7^{2-}$	$6.40 \times 10^{-5}$
$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$2.95 \times 10^{-5}$
$\text{HAc}$	$\text{Ac}^-$	$1.76 \times 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$4.30 \times 10^{-7} (K_{a_1})$
$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$1.02 \times 10^{-7} (K_{a_2})$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$9.1 \times 10^{-8} (K_{a_1})$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \times 10^{-8} (K_{a_2})$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$5.64 \times 10^{-10}$
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$4.93 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{HSiO}_3^-$	$2.2 \times 10^{-10} (K_{a_1})$
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$5.61 \times 10^{-11} (K_{a_2})$
$\text{HSiO}_3^-$	$\text{SiO}_3^{2-}$	$2 \times 10^{-12} (K_{a_2})$
$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$1.1 \times 10^{-12} (K_{a_2})$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$2.2 \times 10^{-13} (K_{a_3})$
最弱酸 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$ 最强碱	$1.0 \times 10^{-14}$
-----		
$\text{OH}^-$	$\text{O}^2$	
+ $\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} +$		
$\text{H}_2$	$\text{H}$	

\* 为了列表简洁,表中左侧各弱酸在水中的电离平衡式[如(8.4)、(8.5)式]及表中右侧各弱碱在水中的电离平衡式[如(8.6)、(8.7)式]一概从略。所列弱酸标准平衡常数与用附录IV各物质热力学数据计算求得  $K_a^\ominus$  值略有差别。本书以表 8.2 或附录 V 数据为准,大多数弱碱  $K_b$  值可按(8.8)式求得。

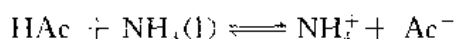
化学上也常用电离度  $\alpha$  表示弱电解质的相对强弱

$$\alpha = \frac{n_{\text{已电离的电解质}}}{n_{\text{总}}}$$

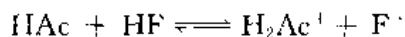
式中  $n$  为物质的量。电离度的大小与浓度有关, 而电离常数则与浓度无关, 电离常数比电离度能更深刻地表明弱酸(碱)电离的本质和能力。两者的简化关系式为

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$$

在同一溶剂中, 酸碱的相对强弱决定于各酸碱的本性, 但同一酸碱在不同溶剂中的相对强弱则由溶剂的性质决定。例如, HAc 在水中是一个弱酸, 而在液氨中则是一个较强的酸, 因为液氨接受质子的能力(碱性)比水强, 促进了 HAc 的电离, 其电离平衡表达式



然而 HAc 在液态 HF 中却表现为弱碱, 因为液态 HF 酸性更强, HAc 获得质子生成  $\text{H}_2\text{Ac}^+$ , 电离平衡表达式

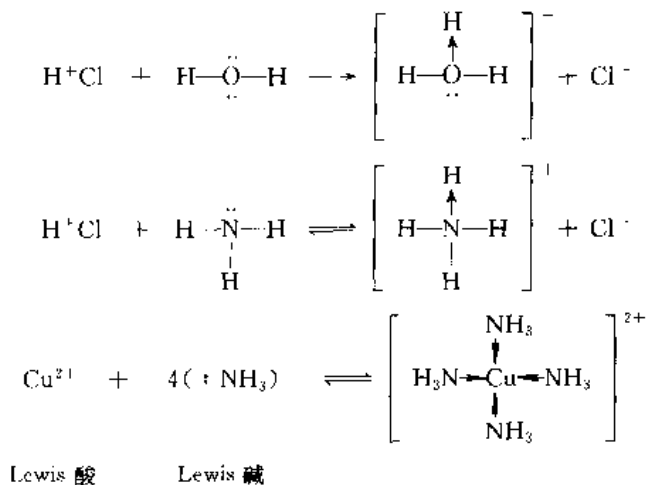


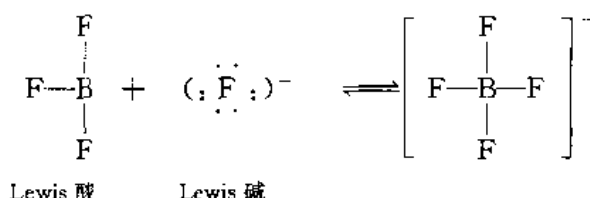
由此可见, 酸碱的相对强弱与溶剂本身的酸碱性有密切关系。物质酸碱性在不同溶剂作用的影响下, “强可以变弱, 弱也可以变强; 酸可以变碱, 碱也可以变酸”, 这是酸碱质子理论与 Arrhenius 酸碱理论的第二点区别。质子理论对研究非水溶液化学也就显得十分重要了。

酸碱平衡可分为溶剂自耦电离平衡, 弱酸(或弱碱)电离平衡和酸碱中和反应 3 大类, 以下各节分别进行讨论。

Brønsted-Lowry 质子理论发展了 Arrhenius 酸碱概念。它包括了所有显示碱性的物质, 但是对于酸仍然限制在含氢的物质上, 故酸碱反应也就只能局限于包含质子转移的反应。1923 年美国物理化学家 Lewis 又提出了另一种酸碱概念: “凡是能给出电子对的分子、离子或原子团都叫作碱, 凡是能接受电子对的分子、离子或原子团都叫作酸”。酸碱反应不再是质子的转移而是电子的转移, 是碱性物质提供电子对与酸性物质生成配位共价键的反应。故 Lewis 酸碱概念又称酸碱电子论。

Lewis 碱的概念与 Brønsted 质子碱的概念有相似之处, Brønsted 碱要接受一个质子, 它必定有未共享的电子对。例如在下列反应中  $\text{H}_2\text{O}$  分子、 $\text{NH}_3$  分子, 它们都能提供一对电子给予外来质子生成  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  离子, 因此它们既是 Brønsted 质子碱, 也是 Lewis 碱。Lewis 酸的概念扩大了酸的范围, 因为能接受电子对作为 Lewis 酸的物质不仅是质子(含氢的物质), 也可以是金属离子或缺电子的分子等, 例如反应





中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{BF}_3$ 。Lewis 酸碱是着眼于物质的结构,但由于很多无机及有机化合物中都存在配位共价键, Lewis 的酸碱概念显得过于广泛,有时不易掌握酸碱特征。在其基础上,60 年代人们又根据 Lewis 酸碱得失电子对的难易程度,将酸分为软、硬酸,碱分为软、硬碱,以体现各酸碱的特性,并总结一个软硬酸碱的规则称软硬酸碱理论。总之,各酸碱理论各有其优缺点;讨论非水溶液中的酸碱,要用质子理论。一般在处理水溶液体系中的酸碱问题时,可采用质子理论或甚至 Arrhenius 理论;处理有机化学和配位化学中问题时,则需借助 Lewis 酸碱概念;讨论无机化合物一些性质时,又常借用软硬酸碱规则。作为化学工作者,应该了解一些酸碱概念的演变过程,从而掌握多种主要的酸碱理论及其应用范围。

## 8.2 水的自耦电离平衡

按 Brønsted 酸碱质子理论,溶剂分子之间的质子传递反应统称为溶剂自耦电离平衡(又称质子自递平衡)<sup>①</sup>。水是我们最常用的重要溶剂,因此首先必须了解水本身的电离问题。实验证明,纯水有微弱的导电性,这是因为水是一个很弱的电解质,有



自耦电离平衡存在,其中一个水分子放出质子作为酸,另一个水分子接受质子作为碱而产生少量的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子。精确实验测得在纯水中的

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据化学平衡的原理

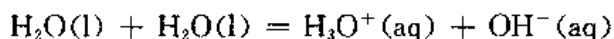
$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (8.9)$$

$K_w$  称为水的离子积常数,简称为水的离子积(ionization product of water),它表示水中  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子和  $\text{OH}^-$  离子浓度的乘积。水的电离是吸热反应,温度越高,  $K_w$  值越大,但由表 8.3

表 8.3 不同温度时水的离子积常数

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	24	25	50	100
$K_w$	$1.139 \times 10^{-15}$	$2.920 \times 10^{-15}$	$6.809 \times 10^{-15}$	$1.000 \times 10^{-14}$	$1.008 \times 10^{-14}$	$5.474 \times 10^{-14}$	$5.5 \times 10^{-13}$

可见,  $K_w$  随温度变化不明显。为了方便起见,一般在室温工作时,就采用  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。通过(6.4)式,也可以求得水自耦电离平衡的  $K^\ominus$

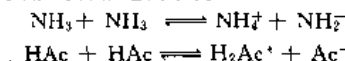


$$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -237.19 \quad -237.19 \quad -237.19 \quad -157.29 \quad \Delta G_{298}^\ominus = 79.90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta G_{298}^\ominus}{2.303 RT} = \frac{-79.90}{2.303 \times 0.00831 \times 298.15} = -14.00$$

$$K^\ominus = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

① 液氨和冰醋酸作为溶剂时,也都有类似的自耦电离平衡



由此可见,水的离子积( $K_w$ )实际上是一个标准电离平衡常数。

因  $K_w$  不随浓度变化,用(8.9)式便可计算溶液中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  或  $[\text{OH}^-]$ 。如往纯水中加入酸后,使其  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 根据  $K_w$  关系式

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

就可求得这个酸性溶液中  $\text{OH}^-$  离子的浓度

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-1}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

同理,在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$  水溶液中<sup>①</sup> 使溶液  $[\text{OH}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  不论是酸性还是碱性溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子都是同时存在的,它们浓度的乘积为常数,其中任何一个离子浓度随另一个浓度增大,可以很小,但不会等于零。通过水的离子积能简便算出溶液中的酸度或碱度,(在室温条件下)归纳在下表中。

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 关系	$[\text{H}_3\text{O}^+]$	溶液酸碱性
=	$= 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	中性
>	$> 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	酸性
<	$< 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	碱性

许多化学反应和几乎全部的生物生理现象都是在  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度较小(例如  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} - 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )的溶液中进行,这时如用  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  负对数值(以符号 pH 代表)

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

来表示溶液的酸碱性就比较方便。pH 改变 1 个单位,相应于  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  改变了 10 倍。 $[\text{OH}^-]$  和  $K_w$  亦可分别用 pOH 和  $\text{p}K_w$  来表示,若对(8.9)式的等号两边各取其负对数,则

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

pH 和 pOH 使用范围一般在 0—14 之间。在这个范围以外,用物质的量浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )表示酸度和碱度<sup>②</sup>反而更方便。

### 8.3 弱酸弱碱电离平衡

弱酸,弱碱与溶剂水分子之间的质子传递反应,统称为弱酸弱碱电离平衡。在水溶液中能电离出一个或多个  $\text{H}_3\text{O}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 的弱酸(碱)分别称为一元弱酸弱碱或多元弱酸弱碱。下面分述之。

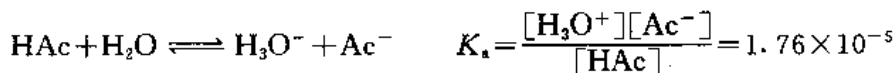
#### 1. 一元弱酸、弱碱的电离平衡

根据各一元弱酸(碱)电离平衡常数以及它们的起始浓度,就可以计算溶液中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  或

① 无论加强酸或强碱到溶液中,水的电离都受到抑制。在粗略计算时,只要外加强酸碱浓度  $> 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 一般就可以不考虑由水电离提供的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$ 。

② 溶液的酸度和碱度分别指水溶液中的净  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$ , 常用 pH 和 pOH 表示。而酸(碱)的浓度则包括未电离酸(碱)和已电离酸(碱)浓度之总和。

$[\text{OH}^-]$ 。例如计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 水溶液的酸度, HAc 水溶液的电离平衡式是



设  $\text{H}_3\text{O}^+$  的平衡浓度为  $x$ , 那么  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] = x$ , 而  $[\text{HAc}] = 0.10 - x \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。代入平衡常数式, 得

$$\frac{x^2}{0.10} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{0.10 \times 1.76 \times 10^{-5}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = 1.3 \times 10^{-3} / 0.10 = 0.013 \text{ 或 } 1.3\%$$

计算结果表明: ①假设在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液中, 由水电离的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  总是小于  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 与  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相比, 是完全可以忽略的。②假设已电离的 HAc 浓度为  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 只占 HAc 总浓度的 1%, 而对于更弱的酸, 电离的浓度分数就更小了。根据这两个假设, 我们可以得到计算一元弱酸(碱)溶液  $\text{H}_3\text{O}^+$ (或  $\text{OH}^-$ ) 浓度的简化公式。

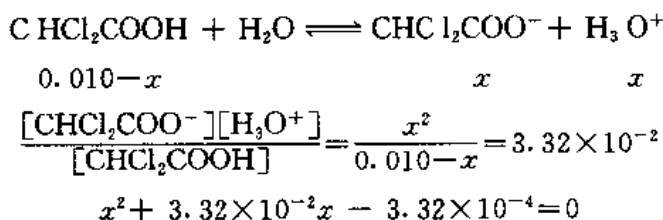
$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \approx \frac{x^2}{c} = K_a \quad x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} \quad (8.10)$$

$$\frac{[\text{OH}^-][\text{HB}]}{[\text{B}]} \approx \frac{x^2}{c} = K_b \quad x = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} \quad (8.11)$$

电离度越小, 这样的简化计算越合理。一般认为, 当弱电解质电离度小于 5%, 即  $c/K \geq 400$ <sup>①</sup> 时, 才可用(8.10)和(8.11)式计算溶液的酸、碱度, 否则就不能简化求解。

**【例 8.1】** 计算  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  二氯代乙酸( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ )溶液中的氢离子浓度。已知此酸的  $K_a$  为  $3.32 \times 10^{-2}$ 。

解 根据  $\frac{c}{K_a} = \frac{0.010}{3.32 \times 10^{-2}} \ll 400$  判断, 计算此溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  不能用简化法。设溶液中该酸已电离的部分为  $x$ , 则



解此一元二次方程, 得

$$x = [\text{H}_3\text{O}^+] = 8.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \times 100\% = \frac{8.0 \times 10^{-3}}{0.010} \times 100\% = 80\%$$

可见  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  二氯代乙酸的电离度相当大。若按(8.10)式近似计算, 所得

① 根据弱酸电离平衡式  $K_a = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$ , 移项得  $\frac{c}{K_a} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2}$ 。若  $\alpha = 5\%$ , 则

$$\frac{c}{K_a} = \frac{1 - 0.05}{(0.05)^2} = 380 \quad (\sim 400)$$

所以说  $\frac{c}{K_a} \geq 400$  (即  $\alpha \leq 5\%$ ) 可采用简便方法计算。

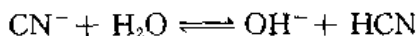
$[\text{H}_3\text{O}^+] > \text{CHCl}_2\text{COOH}$  浓度,这当然是荒谬的结果。

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{3.32 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 1.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} > c$$

**【例 8.2】** 将 2.45 g 固体 NaCN 配制成 500 cm<sup>3</sup> 水溶液,计算此溶液的酸度是多少。已知 HCN 的  $K_a$  为  $4.93 \times 10^{-10}$ 。

**解** 溶液中 Na<sup>+</sup> 离子并不参与酸碱平衡,决定溶液酸度的是 CN<sup>-</sup>,其浓度为

$$\frac{2.45}{49 \times 0.5} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}。在水溶液中, \text{CN}^- 有$$



$$K_{b(\text{CN}^-)} = \frac{[\text{OH}^-][\text{HCN}]}{[\text{CN}^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.93 \times 10^{-10}} = 2.0 \times 10^{-5}$$

电离平衡。因为

$$c/K_b = 0.10/2.0 \times 10^{-2} = 5000 > 400$$

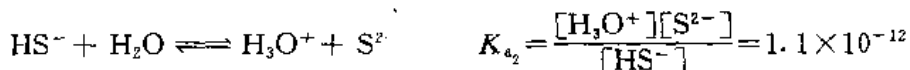
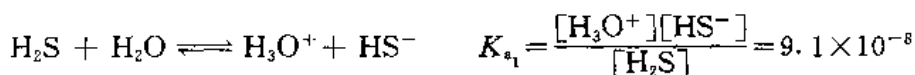
$$\text{则 } [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b(\text{CN}^-)} \times c} = \sqrt{2.0 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.85 = 11.15$$

由例题 8.2 可见,离子型酸碱电离平衡计算方法完全与弱酸、弱碱的相同,它们的电离平衡就是所谓的水解平衡(hydrolysis equilibrium),水解平衡常数  $K_b$  相当于这里的共轭酸碱的  $K_a$  或  $K_b$ 。可见质子理论反映了各类酸碱平衡的本质,简化了平衡的类型。

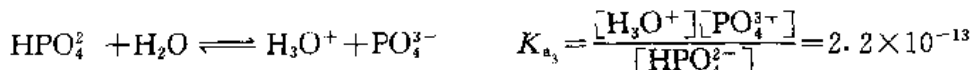
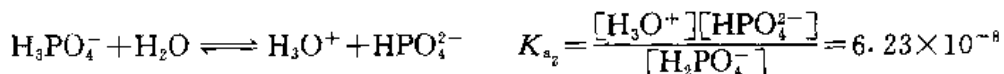
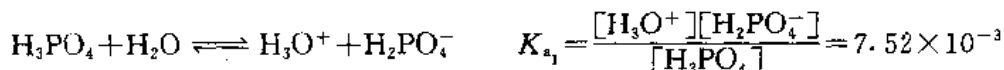
## 2. 多元弱酸、弱碱电离平衡

多元弱酸、弱碱在水溶液中的电离是分步进行的。例如,二元弱酸 H<sub>2</sub>S 第一步电离生成 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 和 HS<sup>-</sup>,生成的 HS<sup>-</sup> 又发生第二步电离生成 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 与 S<sup>2-</sup>,这两步电离平衡



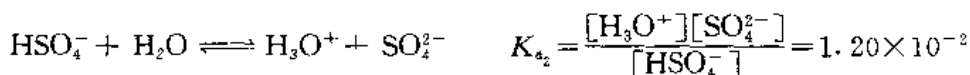
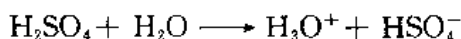
同时存在于溶液中。 $K_{a_1}$ 、 $K_{a_2}$  分别为 H<sub>2</sub>S 的第一、第二步电离的平衡常数。

三元弱酸 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的电离则分 3 步进行,相应的电离平衡



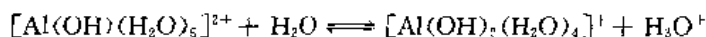
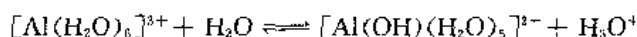
多元弱酸电离常数都是  $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3}$ ,一般彼此都相差  $10^4 - 10^5$ 。由 H<sub>2</sub>S、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 的电离常数可见,第二步电离远比第一步困难,而第三步又比第二步困难。这是由于第二步电离要从已经带有 1 个负电荷的离子中再分出 1 个正离子 H<sup>+</sup>,当然比从中性分子 H<sub>2</sub>S 中电离出 1 个 H<sup>+</sup> 要困难得多。同理,第三步电离就更加困难。如从浓度对于电离平衡的影响来看,第一步电离出的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 能抑制第二、第三步的电离,因此从数量上看由第二、第三步电离出的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 与第一步电离的相比是微不足道了。

硫酸是二元强酸,其实它也是分步



电离的,第一步是完全电离,而第二步却不完全电离。

高价金属水合阳离子也是一种多元离子酸,例如  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  以及  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ 、 $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  等金属水合阳离子,它们在水溶液中也能分步电离(以前称为水解)显酸性。现以硫酸铝为例,说明  $\text{SO}_4^{2-}$  不参与酸碱电离,而  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  则发生



分步电离,最后以  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  的形式沉淀析出<sup>①</sup>。多价阳离子电离产生的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  也主要来自第一步。各种高价金属阳离子在水中的电离程度各不相同,它们的离子电势(金属离子的电荷数/金属离子半径)越高,越易吸引水分子负端,产生氢氧化物沉淀并释放出氢离子,溶液酸性就越强。为了防止沉淀析出,配制这些金属离子的水溶液时,必须在溶液中先加入适量强酸。

**【例 8.3】** 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{S}^{2-}]$  以及  $\text{H}_2\text{S}$  的电离度。

**解** 比较上述  $\text{H}_2\text{S}$  两步电离平衡常数  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ , 而且  $c/K_{a_1} \gg 400$ , 因此溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  只需按第一步电离平衡简化计算



设  $x = [\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a_1} \cdot c} = \sqrt{9.1 \times 10^{-8} \times 0.10}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 4.02$$

而  $[\text{S}^{2-}]$  则需按第二步电离平衡求算



按多重平衡原则,  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液两步电离平衡表达式中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  都是代表溶液中总的氢离子浓度, 又因  $\text{HS}^-$  电离的  $\text{H}_3\text{O}^+$  可以忽略, 则可假设

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cong [\text{HS}^-]$$

那么

$$[\text{S}^{2-}] = K_{a_2} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{9.5 \times 10^{-5}}{0.10} = 9.5 \times 10^{-4} \text{ 或 } 0.095\%$$

可见:  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  溶液中,  $\text{H}_2\text{S}$  的电离度小于 0.1%, 溶液中绝大部分是未电离的  $\text{H}_2\text{S}$  分子。

**【例 8.4】** 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中  $[\text{S}^{2-}]$  和  $[\text{OH}^-]$  以及  $\text{S}^{2-}$  的电离度。

**解**  $\text{S}^{2-}$  在水溶液中的分步电离平衡式

<sup>①</sup> 金属阳离子的水解反应是相当复杂的, 例如  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$ , 水解过程中还能发生聚合反应。本节正文中所介绍的  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  分步电离式只能是示意性的。

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^-$$

$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a_2}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.1 \times 10^{-12}} = 9.1 \times 10^{-3}$$

$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2S$$

$$K_{b_2} = \frac{[OH^-][H_2S]}{[HS^-]} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{9.1 \times 10^{-8}} = 1.1 \times 10^{-7}$$

因为  $K_{b_1} \gg K_{b_2}$ , 计算时也不必考虑第二步电离

$$S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HS^-$$

$$0.10 - x \qquad \qquad \qquad x \qquad \qquad x$$

$$K_{b_1} = \frac{[OH^-][HS^-]}{[S^{2-}]} = \frac{x^2}{0.10 - x} = 9.1 \times 10^{-3}$$

$\because \frac{c}{K_b} < 400$  不能简化计算, 解上面的一元二次方程, 得

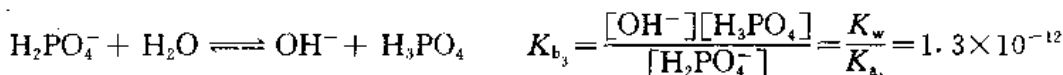
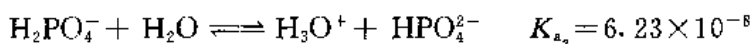
$$x = [OH^-] = 2.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[S^{2-}] = 0.10 - 0.025 = 7.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度} \textcircled{1} \alpha = \frac{0.10 - 0.075}{0.10} \times 100\% = 25\%$$

**【例 8.5】** 按质子理论,  $H_2PO_4^-$  既可释放质子又可以获得质子。试定性说明为什么  $NaH_2PO_4$  溶液显酸性。

**解** 在  $NaH_2PO_4$  溶液中存在着



两个平衡。因为  $K_{a_2} > K_{b_3}$ , 表示  $H_2PO_4^-$  释放质子的能力大于获得质子的能力, 所以溶液显酸性。

通过上面的 3 个例题, 可以得到如下结论。

(1) 在多元弱酸溶液中,  $[H_3O^+]$  主要决定于第一步电离, 计算溶液  $[H_3O^+]$  时均可忽略第二、第三步电离而将多元酸当作一元酸处理。由此导致的一个必然结果是: 在二元弱酸  $H_2A$  溶液中

$$[A^{2-}] \cong K_{a_2}$$

酸根的浓度与该酸的起始浓度无关, 二元弱酸  $K_{a_2}$  越小, 则酸根的浓度越低。

(2) 多元弱碱(如  $Na_2S, Na_2CO_3, Na_3PO_4$  等)在水中分步电离以及溶液中碱度计算原则与多元弱酸相似, 唯计算时须采用碱常数  $K_b$ 。

(3) 质子理论将一些酸式盐看成两性物, 例如  $H_2PO_4^-$ 、 $HPO_4^{2-}$ 、 $HCO_3^-$  等在表 8.2 的共轭酸碱对中, 既可作为共轭碱(位于表右侧), 从水中获得质子; 又可作为共轭酸(位于表左侧), 在水中释放出质子。两性物的酸碱性决定于相应酸常数或碱常数的相对大小。pH 值的定量计算将在后续课程中讨论。

① 若是称  $S^{2-}$  的电离平衡为水解平衡, 则此处的电离度就是水解度。



两种弱酸(或两种弱碱)混合,当两种酸(碱)的浓度相近而  $K_a$ (或  $K_b$ )相差很大时,  $[H_3O^+]$  的计算比较简单,一般只需要考虑  $K_a$  大的那一个弱酸的电离平衡,因为溶液中的  $H_3O^+$  主要由它提供(本章习题 8.9)。两种弱酸(碱)的  $K_a$ (或  $K_b$ )相差不大( $K_{a_1}/K_{a_2} < 10^2 - 10^3$ )时则需同时考虑这两个酸(碱)的电离平衡,计算复杂一些,在此不予介绍。

按 Brønsted 酸碱理论,弱酸弱碱盐(如  $NH_4Ac$ )的水溶液是弱酸(如  $NH_4^+$ )和弱碱(如  $Ac^-$ )的混合溶液,它们会发生下列电离平衡(设  $NH_4Ac$  溶液的浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )

$$\begin{aligned} NH_4^+ + Ac^- + H_2O &\rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HAc & (8.12) \\ 0.10-x & \quad 0.10-x & \quad x & \quad x \\ \frac{x^2}{(0.10-x)^2} &= \frac{[NH_3][HAc]}{[NH_4^+][Ac^-]} = \frac{[OH^-][H_3O^+]}{\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} \cdot \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{[HAc]}} \\ &= \frac{K_w}{K_b \cdot K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5} \times 1.8 \times 10^{-5}} = 3.1 \times 10^{-5} \end{aligned}$$

由于反应平衡常数较小,  $x$  很小,可设为  $0.10-x \approx 0.10$

$$\frac{x^2}{(0.10-x)^2} \approx \frac{x^2}{(0.10)^2} = 3.1 \times 10^{-5}$$

$$x = [NH_3] = [HAc] = \sqrt{3.1 \times 10^{-7}} = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

再按  $HAc$ (或  $NH_3 \cdot H_2O$ )电离平衡,计算溶液中的  $[H_3O^+]$ (或  $[OH^-]$ )。

$$\begin{aligned} HAc + H_2O &\rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^- \\ x & \quad y & \quad 0.10-x \\ y = [H_3O^+] &= \frac{[HAc]}{[Ac^-]} \times K_a = \frac{5.6 \times 10^{-4}}{0.10 - 5.6 \times 10^{-4}} \times 1.8 \times 10^{-5} \approx 1.0 \times 10^{-7} \\ & \text{pH} = 7.00 \end{aligned}$$

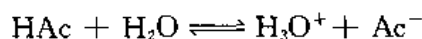
$[H_3O^+]$ 与酸碱平衡常数的关系,可从上述平衡关系得到

$$\begin{aligned} \frac{[Ac^-][H_3O^+]}{x} &= K_a & \frac{[NH_4^+][OH^-]}{x} &= K_b \\ \frac{[Ac^-][H_3O^+] \times [H_3O^+]}{[NH_4^+][OH^-] \times [H_3O^+]} &= \frac{K_a}{K_b} \\ [H_3O^+] &= \sqrt{\frac{K_w \times K_a}{K_b}} \quad \left( \text{即} = \sqrt{K_{NH_4^+} \cdot K_{HAc}} \right) & (8.13) \end{aligned}$$

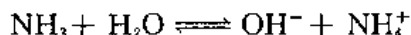
由此公式可知,这种 A—B 型强电解质溶液中的  $[H_3O^+]$  与其本身的浓度无关,如象  $NH_4Ac$  由 (8.12) 式产生的弱酸弱碱的  $K_a = K_b$ , 则溶液就显中性;如是  $NH_4CN$ , 相应的  $K_a$  和  $K_b$  不相等,但因  $NH_4^+$  及  $CN^-$  同处在一个溶液中,分别电离产生的  $H_3O^+$  和  $OH^-$  不能大量蓄积,而是彼此中和成水,促进了各自的电离平衡,使它们的电离度相差不大,由此生成的弱碱和弱酸( $NH_3 \cdot H_2O$  及  $HCN$ )的浓度也就很相近了。所以也可以根据 (8.13) 式直接计算溶液的酸度;故当  $K_a < K_b$ , 溶液显碱性(如  $NH_4CN$ );当  $K_a > K_b$ , 溶液显酸性(如  $HCOONH_4$ , 甲酸铵)。

## 8.4 酸碱电离平衡的移动

电离平衡和其他一切化学平衡一样,也是一个暂时的、相对的动力平衡。当外界条件改变时,旧的平衡就被破坏,经过分子或离子间的相互作用,在新的条件下建立新的平衡。如往  $HAc$  溶液中加入强酸或  $NaAc$ , 因溶液中  $H_3O^+$  或  $Ac^-$  离子浓度大大增加,使  $HAc$  的电离平衡

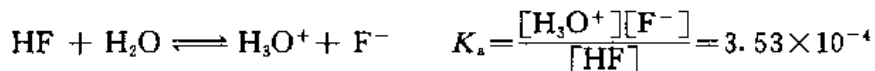


向左移动,从而降低了 HAc 的电离度。又如往氨水中加入强碱或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,情况也类似。



往弱电解质溶液中加入具有共同离子的强电解质而使电离平衡向左移动,从而降低弱电解质电离度的现象,称为同离子效应(common ion effect)。反之,若减小电离平衡产物的浓度,平衡向右移动。下面先举例说明改变溶液酸碱度对弱酸电离平衡的影响及其应用。

(1) 调节 pH 值可控制溶液中共轭酸碱的比例。如氢氟酸水溶液存在



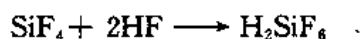
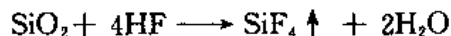
平衡。平衡常数表达式经移项后,由式

$$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

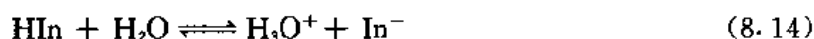
可见,  $[\text{F}^-]/[\text{HF}]$  取决于溶液的酸度,即

$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_a$ (即 $\text{pH} < \text{p}K_a$ )	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} < 1$	溶液中以 HF 为主
$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a$ (即 $\text{pH} = \text{p}K_a$ )	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} = 1$	溶液中 $\text{F}^-$ 与 HF 浓度相等
$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_a$ (即 $\text{pH} > \text{p}K_a$ )	$\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]} > 1$	溶液中以 $\text{F}^-$ 为主

$\text{F}^-$  离子只有在强酸性介质中(上述平衡向左移动)大量转化为 HF 分子以后, HF 才能起到刻蚀玻璃的作用。



(2) 酸碱指示剂(acid-base indicator)是一些结构比较复杂的有机弱酸(碱)。它们的存在形式随溶液酸度不同而改变,并呈现不同的颜色,在溶液中能电离出  $\text{H}_3\text{O}^+$  的称为酸色形(以  $\text{HIn}$  表示),而能接受  $\text{H}_3\text{O}^+$  的称为碱色形(以  $\text{In}^-$  表示)。例如,酚酞是一种有机弱酸( $\text{HIn}$ )



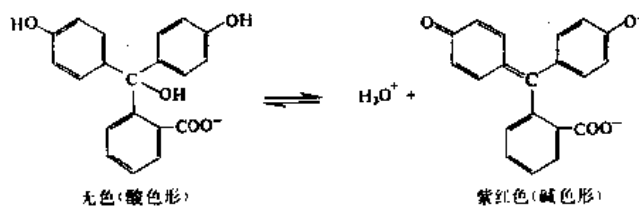
无色(酸色形)

紫红色(碱色形)

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

它在溶液中无色,其共轭碱 ( $\text{In}^-$ ) 在溶液中显紫红色<sup>①</sup>。若溶液中存在极少量的指示剂,其电离平衡并不影响整个溶液的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度,但溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度却影响指示剂的电离平衡。当溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  增大, (8.14) 平衡式向左移动,  $[\text{In}^-] \ll [\text{HIn}]$ , 则溶液无色;反之,若  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  减

① 酚酞的结构式



小,平衡向右移动,  $[\text{In}^-] \gg [\text{HIn}]$ , 则溶液呈现紫红色。也就是说,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的大小决定溶液中  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$  比值, 而  $K_{\text{HIn}}$  是确定指示剂变色范围的依据。

人眼辨色能力是有限的, 一般能察觉到的颜色变化范围是在  $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1/10$  到  $10/1$  之间。  $\text{p}K_{\text{a}} \pm 1$  范围就称为指示剂的 pH 变色范围。

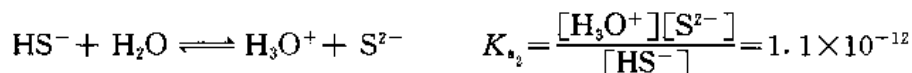
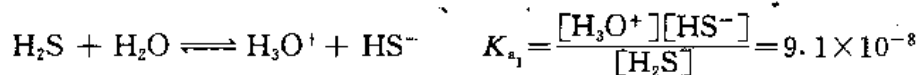
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10K_{\text{HIn}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} - 1$	溶液以 HIn 为主, 显酸性(无色)
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1 = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}$	溶液呈现酸性与碱性的混合色, 又称过渡色(粉红色)
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{10}{1} = \frac{K_{\text{HIn}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10}K_{\text{HIn}}$ $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}} + 1$	溶液中以 $\text{In}^-$ 为主, 显碱性(紫红色)

由于各种酸碱指示剂的  $K_{\text{HIn}}$  值不同, 它们的变色范围也就不同。当  $K_{\text{HIn}} > 10^{-7}$  (即  $\text{p}K_{\text{HIn}} < 7$ ) 时, 变色范围在弱酸性范围内; 当  $K_{\text{HIn}} < 10^{-7}$  (即  $\text{p}K_{\text{HIn}} > 7$ ) 时, 则变色范围在弱碱性范围内。指示剂的变色范围一般小于 2 个 pH 单位。现将一些常见酸碱指示剂列于表 8.4。酸碱中和滴定的终点, 就是利用各指示剂在不同 pH 变色范围内颜色的突变来确定的。

表 8.4 几种常用酸(碱)指示剂的变色范围

指示剂	颜色			$\text{p}K_{\text{HIn}}$	变色范围(18°C) pH 值
	酸色形	过渡	碱色形		
甲基橙(弱碱)	红	橙	黄	3.4	3.1—4.4
甲基红(弱酸)	红	橙	黄	5.0	4.4—6.2
溴百里酚蓝(弱酸)	黄	绿	蓝	7.3	6.0—7.6
百里酚蓝(二元弱酸)	红( $\text{H}_2\text{In}$ )	橙	黄( $\text{HIn}^-$ )	$1.65(\text{p}K_{\text{H}_2\text{In}})$	1.2—2.8
	黄( $\text{HIn}^-$ )	绿	蓝( $\text{In}^{2-}$ )	$9.20(\text{p}K_{\text{HIn}^-})$	8.0—9.6
酚酞(弱酸)	无色	粉红	红	9.1	8.2—10.0

(3) 硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$  是一种二元弱酸, 它在水溶液中分步电离, 除  $\text{H}_2\text{S}$  外, 还有  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等离子。调节溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ , 可使它们的浓度比值随平衡



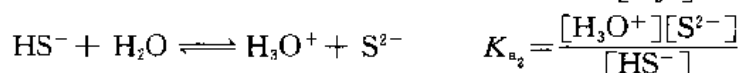
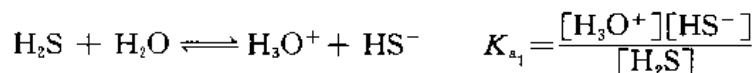
的移动有很大幅度的变化。由式

$$\frac{[\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{K_{\text{a}_1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \quad \text{和} \quad \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{K_{\text{a}_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

得出的结论归纳于下表中。

溶液酸碱度		溶液中主要存在形式
$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a_1}$	$\text{pH} < \text{p}K_{a_1} (7.04)$	未电离的 $\text{H}_2\text{S}$ 分子
$K_{a_1} > [\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a_2}$	$\text{p}K_{a_1} < \text{pH} < \text{p}K_{a_2}$	第一步电离产物 $\text{HS}^-$ 离子
$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{a_2}$	$\text{pH} > \text{p}K_{a_2} (11.96)$	第二步电离产物 $\text{S}^{2-}$ 离子

在分析化学中常用可溶性硫化物作为沉淀剂来分离金属阳离子。为了方便起见,若将  $\text{H}_2\text{S}$  两步电离平衡式



相加,得

$$\begin{aligned} \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} &\rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_{a_1} \times K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} \\ \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} &= K_{a_1} \times K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-19} \end{aligned} \quad (8.15)$$

根据(8.15)式,就可直接调节溶液的酸度来控制  $[\text{S}^{2-}]$ 。必须注意,这个平衡式只是表明了达到平衡时,溶液中  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{S}^{2-}$  三者平衡浓度的相互关系,并不表示  $\text{H}_2\text{S}$  一步电离出 2 个  $\text{H}_3\text{O}^+$  和 1 个  $\text{S}^{2-}$  离子<sup>①</sup>,也并不说明这个平衡式中没有包含  $\text{HS}^-$  离子,溶液中就没有  $\text{HS}^-$  存在。在饱和  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中,当  $\text{pH} < 5$  时,由于  $\text{H}_2\text{S}$  电离部分可以忽略不计,则  $[\text{H}_2\text{S}] \approx c_{\text{H}_2\text{S}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,所以(8.15)式又可写成

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}] = K_{a_1} \times K_{a_2} \times c_{\text{H}_2\text{S}} = 1.0 \times 10^{-20}$$

也就是  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  与  $[\text{S}^{2-}]$  存在反比的关系。

**【例 8.6】** 在常温常压下向  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体直至饱和,实验测得  $[\text{H}_2\text{S}]$  近似为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算溶液中  $\text{S}^{2-}$  的浓度。

解 将  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  代入(8.15)式

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[0.30]^2[\text{S}^{2-}]}{[0.10]} = 1.0 \times 10^{-19}$$

$$\text{所以} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{1.0 \times 10^{-19} \times [0.10]}{[0.30]^2} = 1.1 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此结果与例题 8.3 中  $[\text{S}^{2-}] = 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相比,可以看到,当在  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液中,  $[\text{S}^{2-}]$  锐减为  $1.1 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,仅相当于水溶液中  $\text{S}^{2-}$  浓度的  $10^{-7}$ 。其他常用的多元弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  都有类似情况。

以上是调节弱酸(碱)溶液的酸度来改变溶液中共轭酸碱对浓度。反之,如调节溶液中共轭酸碱对的比值也可控制溶液的酸(碱)度。

<sup>①</sup> 从例题 8.3 的计算已可说明,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  并非  $[\text{S}^{2-}]$  的 2 倍,而是  $1 \times 10^{11}$  倍。

**【例 8.7】** 若向  $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中加入一定量固体 NaAc, 使溶液中  $[\text{Ac}^-]$  变为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算此溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和 HAc 的电离度。

**解** 对于 HAc 的稀溶液是可以忽略其电离部分。若 HAc 溶液中含有大量  $\text{Ac}^-$ , 由于同离子效应, HAc 电离度更加减小了。所以, 可设

$$[\text{HAc}] = c_{\text{HAc}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad [\text{Ac}^-] = c_{\text{Ac}^-} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{则} \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} \times K_a = \frac{0.10}{1.0} \times 1.76 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 5.74$$

$$\alpha = \frac{1.8 \times 10^{-6}}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 或 } 0.0018\%$$

同样方法可以计算在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3$  水溶液中加入一定量固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 使  $[\text{NH}_4^+]$  为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  后的  $[\text{OH}^-]$ 。计算结果列于表 8.5。由表可见这种同离子效应明显地抑制了弱酸(碱)的电离平衡, 改变了溶液的酸碱度。

表 8.5 同离子效应对弱酸(碱)电离平衡的影响

溶 液	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	电离度 $\alpha$	pH
0.10 mol · dm <sup>-3</sup> HAc 混合溶液中含:	$1.3 \times 10^{-3}$	1.3%	2.89
0.10 mol · dm <sup>-3</sup> HAc 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> NaAc	$1.8 \times 10^{-6}$	0.0018%	5.74
0.10 mol · dm <sup>-3</sup> NH <sub>3</sub> 混合溶液中含:	$7.7 \times 10^{-12}$	1.3%	11.11
0.10 mol · dm <sup>-3</sup> NH <sub>3</sub> 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> NH <sub>4</sub> Cl	$5.6 \times 10^{-9}$	0.0018%	8.25

这类混合溶液的酸碱度均可用上述近似方法来求算, 简化计算式归纳成

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{弱酸}}}{c_{\text{共轭碱}}} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}} \quad (8.16)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{弱碱}}}{c_{\text{共轭酸}}} \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{弱碱}}} \quad (8.17)$$

## 8.5 缓冲溶液

调节溶液中共轭酸碱对的浓度比值以控制溶液酸(碱)度, 其应用实例就是缓冲溶液。许多化学反应必须在一定酸度范围内才能进行, 例如, 人体血液的 pH 要保持在 7.35—7.45 左右才能维护机体的酸碱平衡。怎样才能使各种溶液保持恒定的 pH 值? 先请看下面的实验。

实验步骤	用 pH 计测定的 pH 值*	计算的 pH 值
① 将 5.0 cm <sup>3</sup> 0.20 mol · dm <sup>-3</sup> HAc 与 9.0 cm <sup>3</sup> 0.20 mol · dm <sup>-3</sup> NaAc 混合	4.84	5.00
② 在上述 pH=5.00 的混合溶液中加入 0.10 cm <sup>3</sup> (2 滴) 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> HCl 或 0.10 cm <sup>3</sup> (2 滴) 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> NaOH	4.79 4.91	4.94 5.08
③ 往 pH=5.00 的 HCl 10 cm <sup>3</sup> 溶液中加入 0.10 cm <sup>3</sup> (2 滴) 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> HCl 或 0.10 cm <sup>3</sup> (2 滴) 1.0 mol · dm <sup>-3</sup> NaOH	2.07 11.81	2.00 12.00

\* 由于溶液中存在离子间的相互作用,根据实验测定的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 浓度实际上是 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 的活度,因此 pH 的实验值与计算值略有差别。

上述实验中 HAc 和 NaAc 混合溶液在加入强酸或强碱之后,溶液的 pH 基本上无变化。这种含有“共轭酸碱对”(如 HAc 和 Ac<sup>-</sup>)的混合溶液能缓解外加少量酸碱或水的影响,而保持溶液 pH 值不发生显著变化的作用叫作缓冲作用,具有这种缓冲能力的溶液叫缓冲溶液。

缓冲溶液为什么具有维持 pH 不变的能力?这是因为当弱酸与其共轭碱共存时,电离平衡受同离子效应的影响,溶液中 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 按 (8.16) 式由弱酸及其共轭碱的浓度比所决定。故对于实验①的混合溶液

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= K_a \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = 1.76 \times 10^{-5} \times \frac{(5.0 \times 0.20)/14}{(9.0 \times 0.20)/14} \\
 &= 1.76 \times 10^{-5} \times 0.56 = 9.85 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 \text{pH} &= 5.00
 \end{aligned}$$

若将 0.10 cm<sup>3</sup> 1.0 mol · dm<sup>-3</sup> HCl 加入此混合溶液时, HCl 与大量存在的 Ac<sup>-</sup> 发生酸碱中和反应。溶液中 HAc 的量有所增加,而 Ac<sup>-</sup> 的量则略有下降,它们的浓度分别为

$$\begin{aligned}
 c_{\text{HAc}} &= \frac{5.0 \times 0.20 + 0.10 \times 1.0}{14.1} = 0.078 \\
 c_{\text{Ac}^-} &= \frac{9.0 \times 0.20 - 0.10 \times 1.0}{14.1} = 0.12
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= \frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} \times K_a = 0.65 \times 1.76 \times 10^{-5} = 1.14 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 \text{pH} &= 4.94
 \end{aligned}$$

与原来 HAc-NaAc 混合溶液的 pH 值相比较,现 pH 仅仅改变了 0.05 个单位,所以可认为原混合溶液的 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 不因外加少量强酸而发生显著变化。

如改用实验②的 0.10 cm<sup>3</sup> 1.0 mol · dm<sup>-3</sup> NaOH 溶液加入 pH=5 的 HAc-NaAc 混合溶液, OH<sup>-</sup> 立即与大量存在的 HAc 发生酸碱中和反应,则 HAc 和 Ac<sup>-</sup> 浓度比

$$\frac{c_{\text{HAc}}}{c_{\text{Ac}^-}} = \frac{(5.0 \times 0.20 - 0.10 \times 1.0)/14.1}{(9.0 \times 0.20 + 0.10 \times 1.0)/14.1} = 0.47$$

$$\begin{aligned}
 [\text{H}_3\text{O}^+] &= 1.76 \times 10^{-5} \times 0.47 = 8.27 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
 \text{pH} &= 5.08
 \end{aligned}$$

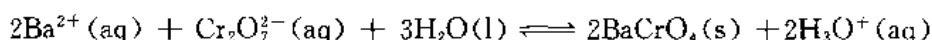
该结果同样与实验相符合,可认为原混合溶液的 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 不因加入少量强碱而发生显著变化。

同理,一定量的弱碱与其共轭酸的混合溶液(如  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ),也具有上述的酸碱缓冲能力。

如果加水适当稀释共轭酸碱对混合溶液,其浓度比值也不会发生太大变化<sup>①</sup>,可维持溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  几乎不变。

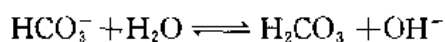
在化学上,缓冲溶液有广泛的应用,例如在用氢氧化物沉淀法分离  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  时,因  $\text{Al}(\text{OH})_3$  具有两性,用氨水沉淀  $\text{Al}^{3+}$  时,如  $[\text{OH}^-]$  过高,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀不完全,而  $\text{Mg}^{2+}$  也将会有少量沉淀为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 但如溶液中  $[\text{OH}^-]$  太低,  $\text{Al}^{3+}$  的沉淀也不可能完全。然而,若用氨水和氯化铵的混合溶液<sup>②</sup> 作为缓冲溶液,保持溶液 pH 在 9 左右就能使  $\text{Al}^{3+}$  沉淀完全而与  $\text{Mg}^{2+}$  分离。

另外,当有些化学反应进行时,往往伴随着  $\text{H}_3\text{O}^+$  的产生或消耗,而使反应受到影响。例如用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为沉淀剂分离  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  时,反应过程中产生  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子

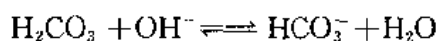


溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的增加将使  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀不完全。而用加碱的方法降低溶液酸度,控制不当时,将会增高  $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度<sup>③</sup>而引起  $\text{Sr}^{2+}$  沉淀,在此情况若采用醋酸及醋酸钠混合液作为缓冲溶液,控制溶液 pH 在 5 左右就能很好地分离  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ 。

酸碱缓冲作用在自然界也是很普遍的现象:土壤由于硅酸、磷酸、腐植酸等及其共轭碱的缓冲作用,得以使 pH 保持在 5—8 之间,适宜农作物的生长。在动植物体内也都有复杂和特殊的缓冲体系在维持体液的 pH 以保证生命的正常活动,如人体血液中除有机血红蛋白和血浆蛋白缓冲体系以外,  $\text{HCO}_3^-$ - $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{HPO}_4^{2-}$ - $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  是最重要的无机盐缓冲体系,特别是前者能对由体内代谢过程中产生的有机酸或来源于食物的碱性物质(如有机酸盐),按式



(中和有机酸,生成的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  大都变为  $\text{CO}_2$  经肺排出体外)



(外来碱)



(外来碱)

起缓冲作用。这几对缓冲体系相互制约,使血液 pH 始终保持在  $7.40 \pm 0.03$  范围内。超出这个 pH 范围就会不同程度地导致“酸中毒”或“碱中毒”;若改变量超过 0.4 pH 单位,患者就有生命危险。

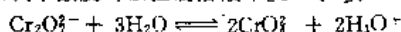
缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。对同一种缓冲溶液来说,它们的 pH 决定于共轭酸-碱对的浓度比,即  $c_{\text{共轭碱}}/c_{\text{弱酸}}$  (或  $c_{\text{共轭酸}}/c_{\text{弱碱}}$ ) 的比值。只有当这个比值改变不大,溶液的 pH 才不会有大的变化。为此,如欲提高缓冲溶液的缓冲能力,必须

(1) 适当提高共轭酸碱对的浓度。在实际工作中因往往只需控制 pH 于一定范围内而无须控制在某一固定 pH 值,因此共轭酸碱对的浓度也不必过高,这样不仅可节省试剂也可减少由于浓度过高对化学反应可能造成的不利影响和操作上的麻烦。当共轭酸碱对的浓度比约为

① 如稀释倍数过高,共轭酸碱对各自的电离度有较大改变,从而影响酸碱对的浓度比值,致使 pH 发生较大变化。

② 即一般所谓弱酸及其盐(如  $\text{HAc}-\text{NaAc}$ )或弱碱及其盐(如  $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ )的混合溶液。

③  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在下列平衡,调节酸度可以控制溶液中  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 。



1:1 时,则它们的浓度可以大致配制在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  至  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为宜。在此浓度范围内,由式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{弱酸}}} = \text{p}K_a + \lg \frac{1}{1} = \text{p}K_a$$

可见,如每  $\text{dm}^3$  溶液中增加  $0.01 \text{ mol H}_3\text{O}^+$ ,则溶液 pH 改变不过在 0.01 至 0.1 单位。当共轭酸碱的浓度各为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,溶液的 pH 改变

$$\text{pH}_{(1)} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.1 - 0.01}{0.1 + 0.01} \approx \text{p}K_a - 0.1$$

当共轭酸碱对浓度各为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,溶液的 pH 改变

$$\text{pH}_{(2)} = \text{p}K_a + \lg \frac{1 - 0.01}{1 + 0.01} \approx \text{p}K_a - 0.01$$

(2) 保持共轭酸碱对的浓度接近,一般以 1:1 或相近比例配制的溶液其缓冲能力最大。例如两者总浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,当  $c_{\text{共轭碱}}/c_{\text{弱酸}}=1$  时,每  $\text{dm}^3$  溶液增加  $0.01 \text{ mol H}_3\text{O}^+$  时,由以上计算结果,pH 改变仅 0.01 单位;而当  $c_{\text{共轭碱}}/c_{\text{弱酸}}=1/99$  时,溶液中 pH 改变

$$\text{pH}_{(1)} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.02}{1.98} \approx \text{p}K_a - 2.0$$

$$\text{pH}_{(2)} = \text{p}K_a + \lg \frac{0.02 - 0.01}{1.98 + 0.01} \approx \text{p}K_a - 2.3$$

为 0.3 单位,相应  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  改变了约 2 倍<sup>①</sup>。

总之,由上讨论可见,为了配制一个缓冲能力较大的缓冲溶液,缓冲物质对的浓度要大一些, $c_{\text{共轭碱(酸)}}$  与  $c_{\text{弱酸(碱)}}$  之比近似于 1 是最佳的条件。实验证明:常用缓冲溶液各组分的浓度比可保持  $c_{\text{共轭碱(酸)}}/c_{\text{弱酸(碱)}}=1/10$  至  $10/1$  之间,其相应的 pH 及 pOH 变化范围

$$\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1 \quad \text{pOH} = \text{p}K_b \pm 1$$

称为缓冲溶液最有效的缓冲范围,各体系的相应缓冲范围显然决定于它们的  $K_a$  和  $K_b$  值。

在实际配制一定 pH 缓冲溶液时,为使共轭酸碱对浓度比接近于 1,则只要选用  $\text{p}K_a$  或  $\text{p}K_b$  等于或接近于该 pH 值的共轭酸碱对。例如要配制  $\text{pH}=5$  左右的缓冲溶液,可以选用  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲对;配制  $\text{pH}=9$  左右的缓冲溶液,则可选用  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$  缓冲对。可见  $K_a$ 、 $K_b$  值是配制缓冲溶液的主要依据,调节酸碱比值,即能得到所需的 pH 值。表 8.6 列出了常用的几种缓冲溶液以供参考。下面列举一些选择和配制缓冲溶液的计算实例。

表 8.6 常用缓冲溶液(计算值)

缓冲溶液	共轭酸碱对形式	$\text{p}K_a$	缓冲范围
$\text{HCOOH-NaOH}$	$\text{HCOOH-HCOO}^-$	3.75	2.75—4.75
$\text{CH}_3\text{COOH-CH}_3\text{COONa}$	$\text{HAc-Ac}^-$	4.75	3.75—5.75
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$	7.21	6.21—8.21
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-HCl}$	$\text{H}_3\text{BO}_3\text{-H}_2\text{BO}_3^-$	9.14	8.14—10.14
$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4^+ \text{-NH}_3$	9.25	8.25—10.25
$\text{NaHCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^- \text{-CO}_3^{2-}$	10.25	9.25—11.25
$\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-NaOH}$	$\text{HPO}_4^{2-} \text{-PO}_4^{3-}$	12.66	11.66—13.66

$$\text{① } \text{pH}_{(1)} - \text{pH}_{(2)} = \lg[\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)} - \lg[\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)} = \lg \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)}}{[\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)}} = 0.3$$

$$\text{则 } [\text{H}_3\text{O}^+]_{(2)}/[\text{H}_3\text{O}^+]_{(1)} = 10^{0.3} \approx 2$$



**【例 8.8】** 要配制一定体积  $\text{pH} = 3.20$  的缓冲溶液, 选用  $\text{HCOOH-HCOONa}$ 、 $\text{HAc-NaAc}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaH}_2\text{BO}_3$  3 对中的哪一对为好?

解  $\text{pH} = 3.20$  的缓冲溶液,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 6.3 \times 10^{-4}$ , 应选用  $K_a$  值接近  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的缓冲体系 (即  $[\text{弱酸}]/[\text{共轭碱}] = [\text{H}_3\text{O}^+]/K_a = 1$ ) 为好。

查表:  $K_{a(\text{HCOOH})} = 1.77 \times 10^{-4}$      $K_{a(\text{HAc})} = 1.76 \times 10^{-5}$      $K_{a_1(\text{H}_3\text{BO}_3)} = 7.3 \times 10^{-10}$

如选用  $\text{HCOOH-HCOONa}$  缓冲体系

$$\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{6.3 \times 10^{-4}}{1.77 \times 10^{-4}} = 3.6/1, \text{ 比值接近于 } 1, \text{ 溶液缓冲能力大。}$$

若选用  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲体系

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{6.3 \times 10^{-4}}{1.76 \times 10^{-5}} = 36/1, \text{ 比值远大于 } 1, \text{ 缓冲能力小。}$$

若选用  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaH}_2\text{BO}_3$  缓冲体系

$$\frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = \frac{6.3 \times 10^{-4}}{7.3 \times 10^{-10}} \approx 10^6/1, \text{ 比值太大。}$$

共轭酸碱对彼此浓度相差  $10^6$  倍, 溶液的缓冲能力完全丧失。

**【例 8.9】** 欲配制  $\text{pH} = 9.20$ ,  $c_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的缓冲溶液  $500 \text{ cm}^3$ , 问如何用浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液和固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  配制?

解 如  $\text{pH} = 9.20$ , 则  $\text{pOH} = 4.80$ , 相应

$$\begin{aligned} [\text{OH}^-] &= 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} &= \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{1.77 \times 10^{-5}} = 0.90 \end{aligned}$$

若  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

则  $[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1.0}{0.90} = 1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

配制  $500 \text{ cm}^3$  ( $0.50 \text{ dm}^3$ ) 溶液, 应称取固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (摩尔质量为 53.5)

$$0.50 \times 1.1 \times 53.5 = 29 \text{ g}$$

浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  为  $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所需体积

$$V_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}} = \frac{1.0 \times 500}{15} = 33 \text{ cm}^3$$

配制方法: 称取 29 g 固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于少量水中, 加入  $33 \text{ cm}^3$  浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液, 然后加水至  $500 \text{ cm}^3$ 。

**【例 8.10】** 欲配制  $\text{pH} = 4.70$  的缓冲溶液  $500 \text{ cm}^3$ , 问应用  $50 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  和多少  $\text{cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$  溶液混合, 并需加多少水?

解  $K_{a(\text{HAc})} = 1.76 \times 10^{-5}$ ,  $\text{pH} = 4.70$  的溶液中

$$\begin{aligned} [\text{H}_3\text{O}^+] &= 2.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} &= \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{2.0 \times 10^{-5}}{1.76 \times 10^{-5}} = 1.1 \end{aligned}$$

溶液中  $\text{HAc}$  被碱部分中和,  $\text{Ac}^-$  的浓度由  $\text{NaOH}$  量决定, 而  $\text{HAc}$  的浓度由  $\text{HAc}$  和  $\text{NaOH}$  用量的差值来决定。

$$[\text{Ac}^-] = \frac{1.0 \times 50}{500}$$

$$[\text{HAc}] = \frac{1.0 \times V_{\text{HAc}} - 1.0 \times 50}{500}$$

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.1 = \frac{1.0 \times V_{\text{HAc}} - 1.0 \times 50}{1.0 \times 50}$$

即  $V_{\text{HAc}} = 105 \text{ cm}^3 \approx 1.0 \times 10^2 \text{ cm}^3$

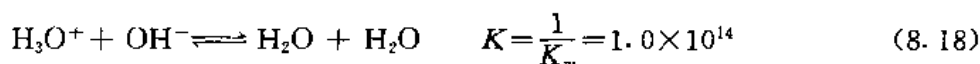
混合溶液中需加水:  $500 - 155 = 345 \text{ cm}^3 \approx 3.5 \times 10^2 \text{ cm}^3$

## 8.6 酸碱中和反应

酸与碱(包括强酸强碱)质子传递后生成水的反应,即人们熟知的中和反应。实际上它们就是前面讨论的水自偶电离平衡和弱酸(碱)电离平衡的逆反应(reverse reaction)平衡。要知各类中和反应进行的程度,可以由下面计算求得的各平衡常数来判断。

### 1. 强酸强碱的中和反应

强酸在溶液中完全电离出  $\text{H}_3\text{O}^+$ , 强碱则完全电离出  $\text{OH}^-$ , 强酸强碱反应实际上就是  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  起反应



这是水自偶电离平衡的逆过程,所以反应的平衡常数  $K$  是  $K_w$  的倒数; $K$  值很大,反应进行得很完全。

### 2. 强酸与弱碱的中和反应

强酸与弱碱的反应其实就是弱酸电离平衡的逆反应,反应平衡常数是弱酸电离常数的倒数,例如  $\text{HCl}$  和  $\text{NaAc}$  的反应



$$K = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{\text{a}(\text{HAc})}} = \frac{1}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^4$$

又如,  $\text{HCl}$  和弱碱氨水( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )的反应



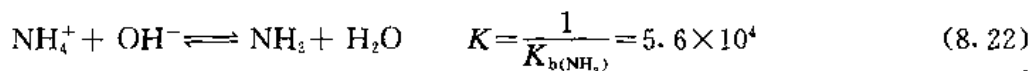
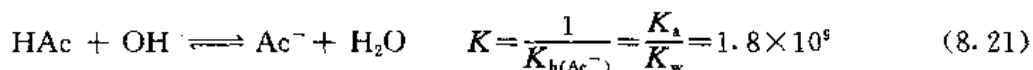
$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1}{K_{\text{a}(\text{NH}_4^+)}} = \frac{1}{5.64 \times 10^{-10}} = 1.8 \times 10^9$$

由于  $\text{NH}_3$  的碱性比  $\text{Ac}^-$  强,所以反应(8.20)比(8.19)式进行得更为彻底。

由此可见,强酸能够和弱碱自发发生酸碱中和反应,弱碱碱性越强( $K_{\text{b}}$  越大),中和反应平衡常数越大,反应也就越彻底。

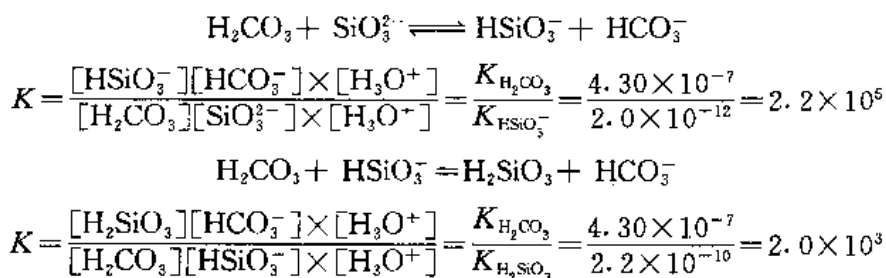
### 3. 强碱与弱酸的中和反应

强碱(如  $\text{NaOH}$ )与弱酸(如  $\text{HAc}$ ,  $\text{NH}_4^+$ )的反应,实际上是弱碱(如  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{NH}_3$ )电离平衡的逆反应,反应平衡常数是弱碱电离常数的倒数。例如



强碱能够和弱酸发生酸碱中和反应,比较反应(8.21)和(8.22),弱酸酸性越强( $K_{\text{a}}$  越大),中和反应平衡常数越大,反应也就越彻底。

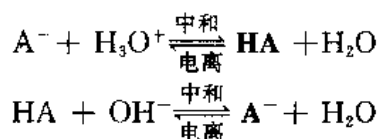
由以上 3 类反应推广,表 8.2 左侧任何较强的共轭酸都能与位于其右侧下方较强的共轭碱(按表中斜线方向)自发生成较弱的酸和较弱的碱。例如,将  $\text{CO}_2$  不断通入  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液中,则有



其结果能析出硅酸  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ),就是较强的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  置换出较弱的  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,但逆反应却不能自发进行。较强的共轭酸与较强的共轭碱在表 8.2 中的位置相距越远,置换反应就进行得越彻底。

不少酸碱中和反应的平衡常数较大,因此常常利用酸碱中和反应来进行酸或碱的定量分析和制备无机、有机的盐类。在进行这些工作时经常要涉及酸碱反应过程中及反应后溶液酸度的计算,针对前述 3 类酸碱中和反应,溶液中酸度的计算一般有以下 3 种情况。

(1) 酸碱反应物按  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  等物质的量进行反应。强酸与强碱中和之后,产物是水,溶液呈中性。但强酸与弱碱(或强碱与弱酸)中和之后,产物除水以外还有弱酸(或弱碱),后者在溶液中仍要电离出  $\text{H}_3\text{O}^+$ (或  $\text{OH}^-$ ),这时溶液不再是中性而呈现弱酸性(或弱碱性)。溶液的酸度可按此弱酸(或碱)电离平衡计算。以  $\text{A}^-$  和  $\text{HA}$  分别代表一元弱碱和弱酸,其中和及电离平衡式



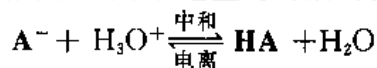
溶液酸度计算式

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} \quad \text{即(8.10)式}$$

或

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} \quad \text{即(8.11)式}$$

(2) 酸碱反应物中弱酸(或弱碱)过量。强酸与弱碱(或强碱与弱酸)中和之后,若弱碱(或弱酸)过量时,溶液中除了有酸碱反应产生的共轭弱酸(或共轭弱碱)以外,还有剩余的弱碱(或弱酸)反应物。由于这些弱碱(酸)与其共轭酸(碱)同时存在,可按同离子效应情况计算溶液酸度(或碱度)。实际工作中配制缓冲溶液并非直接将弱酸(碱)与其共轭碱(酸)相混合,而更简便的配制方法就是利用强酸(或强碱)去中和过量的弱碱(或弱酸)。其中和及电离平衡式



溶液酸度计算式

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad \text{即(8.16)式}$$

或

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}} \quad \text{即(8.17)式}$$

(3) 酸碱反应物中强酸(或强碱)过量。强酸与弱碱(或强碱与弱酸)中和之后,过量的强酸(或强碱)的存在将抑制由反应产生的水和弱酸(或弱碱)的电离,因此混合溶液的酸度主要由剩余的强酸(或强碱)的浓度来决定。

因酸碱中和反应是弱酸(碱)电离平衡的逆反应,由上述 3 种情况可见,酸碱中和后溶液 pH 计算并没有什么新的内容,根据酸碱用量的不同所进行的计算,正好总结了前面讨论的弱酸(碱)电离平衡的有关部分。

## 小 结

本章着重介绍了酸碱质子理论,并根据这一理论讨论了溶液中酸碱平衡的 3 种基本类型:溶剂自偶电离平衡;弱酸(碱)电离平衡以及酸碱中和反应平衡。本章着重讨论了前面两类平衡,它们的实质是弱酸弱碱(包括水)与溶剂水分子之间的质子传递反应,它们的逆反应即是酸碱中和反应。根据一元和多元弱酸(碱)电离平衡的特点和相对强弱,可由电离平衡常数  $K_a$  或  $K_b$  计算溶液的酸碱度。

酸碱电离平衡的移动有很多实际应用。同离子效应能够降低弱电解质的电离度,改变溶液的 pH 值。以适当浓度比组成的弱酸(碱)及其共轭碱(酸)的混合溶液具有酸碱缓冲性质,这种缓冲溶液能够中和由外部加入的少量强酸(碱)而保持溶液 pH 不发生显著变化。反之,调节弱酸(碱)溶液的 pH 值也能在很大程度上改变溶液中共轭酸碱对的浓度比值以适应各种实际需要,如不同酸度确定了指示剂的变色范围,在一定条件下调节溶液的酸度,可控制沉淀剂硫离子的浓度。

## 课 外 读 物

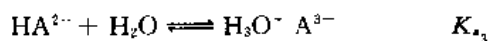
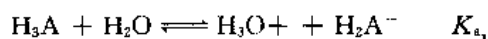
- [1] 汪群拥、尹占兰“略谈现代酸碱理论的发展”,大学化学 1991(1)13
- [2] 戴安邦“软硬酸碱概念及其规则”,化学通报 1978(1)26
- [3] 侯廷武、徐洁“质子理论的有力佐证”,大学化学 1986(3)33
- [4] 严宣申“弱电解质电离平衡中的几个问题”,化学教育 1983(3)1
- [5] 吕余庆“为什么用一种物质也能配成缓冲溶液”,化学通报 1988(4)10
- [6] 朱文祥“缓冲溶液的机制——关于征答(17)的应答综述”,大学化学 1991(4)47

## 思 考 题

- (1) Brønsted-Lowry 酸碱质子理论的 3 种类型酸碱反应有何相同和相异之处? 怎样利用表 8.2 来比较各弱酸弱碱强弱和判断酸碱中和反应自发进行的方向和倾向性大小?
- (2) ① 写出下列各酸:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的共轭碱;  
② 写出下列各碱  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{OH}^-$  的共轭酸。
- (3) 根据质子理论,指出  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  中哪些是酸? 哪些是碱? 哪些是两性物?
- (4) 相同浓度的 HCl 和 HAc 溶液的 pH 是否相同? pH 相同的 HCl 溶液和 HAc 溶液其浓度是否相同? 若用 NaOH 中和 pH 值相同的 HCl 和 HAc 溶液,哪个用量大? 原因何在?

(5) 试证明  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$  公式, 此式是否说明溶液越稀, 电离出的离子浓度越大?

(6) 某多元弱酸按下列 3 式电离:



① 预计各步电离常数大小;

② 在什么条件下  $[\text{HA}^{2-}] = K_{a_2}$ ?

③  $[\text{A}^{3-}] = K_{a_3}$  是否成立? 为什么?

④ 根据 3 步电离式, 导出包含  $[\text{A}^{3-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{H}_3\text{A}]$  的平衡常数表达式,  $[\text{A}^{3-}]$  与  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  有何关系?

(7) ① 用电离平衡式表示  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  的酸碱性。

② 应用表 8.2 数据定性说明  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  各离子在水溶液中显酸性还是显碱性。

(8) 描述下列过程中溶液 pH 的变化, 并解释之。

① 将  $\text{NaNO}_2$  溶液加入到  $\text{HNO}_2$  中

② 将  $\text{NaNO}_3$  溶液加入到  $\text{HNO}_3$  中

③ 将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液加入到氨水中

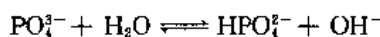
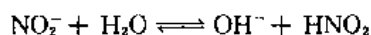
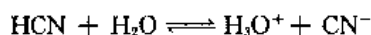
(9) 在  $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$  混合溶液中加入少量强酸或强碱, 为什么溶液 pH 基本上不变? 试写出反应方程式说明之。如这个共轭酸碱对浓度比值接近于 1, 溶液能保持的 pH 值是多少? 如要配制  $\text{pH}=3$  或  $\text{pH}=10$  左右的缓冲溶液, 应分别选择: ① 甲酸和甲酸钠 ② 氨水和氯化铵 ③ 醋酸和醋酸钠中的哪一组共轭酸碱对?

(10) 判断下列哪对酸与碱能自发进行反应, 为什么?

①  $\text{HAc}$  与  $\text{NH}_3$     ②  $\text{H}_3\text{O}^+$  与  $\text{HS}^-$     ③  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$     ④  $\text{OH}^-$  与  $\text{HClO}$     ⑤  $\text{HCN}$  与  $\text{F}^-$

## 习 题

8.1 标明下列各反应中各个共轭酸碱对, 并写出它们的电离平衡常数表达式和计算平衡常数值。



8.2 最早测定弱电解质的电离度, 是通过测定溶剂的冰点降低。反过来, 你能否通过计算预计  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}(\text{aq})$  的冰点降低值?

8.3 计算下列溶液的 pH。

①  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCN}$  溶液

②  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氯代乙酸  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$

③  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液

8.4 有机酸 ( $\text{HC}_6\text{H}_9\text{O}_2$ ) 的饱和水溶液中含量为  $11 \text{ g}/\text{dm}^3$ , pH 为 2.94, 求此酸的  $K_a$ 。

8.5 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  气体压力等于 1 个标准气压时, 则  $\text{CO}_2$  饱和水溶液中,  $\text{CO}_2$  的浓度约为  $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算溶液的 pH 和  $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。

8.6 ① 在  $1.0 \text{ atm}$  ( $101 \text{ kPa}$ ),  $20^\circ\text{C}$  时,  $\text{H}_2\text{S}$  气在水中的溶解度是 2.61 体积  $\text{H}_2\text{S}$ /1 体积  $\text{H}_2\text{O}$ , 求饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水的摩尔浓度。

② 计算①中饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{S}^{2-}]$ 。

③ 如用  $\text{HCl}$  调节溶液的酸度到  $\text{pH}=2.00$  时, 溶液中的  $\text{S}^{2-}$  浓度又是多少? 计算结果说明什么问题?

- 8.7 将 10 g  $P_2O_5$  溶于热水,并稀释至 500  $cm^3$ ,计算溶液中的  $[H_3O^+]$ 、 $[H_2PO_4^-]$ 、 $[HPO_4^{2-}]$  和  $[PO_4^{3-}]$  (已知  $P_2O_5 + 3H_2O \rightleftharpoons 2H_3PO_4$ )。
- 8.8 ① 每 100  $cm^3$  纯碱溶液中含  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  的质量为 5.7 g 时,溶液的  $[CO_3^{2-}]$  和 pH 是多少?  
② 0.10  $mol \cdot dm^{-3}$   $Na_2PO_4$  溶液中,  $[PO_4^{3-}]$  和 pH 各是多少?
- 8.9 计算 10  $cm^3$  浓度为 0.30  $mol \cdot dm^{-3}$  的 HAc 与 20  $cm^3$  浓度为 0.15  $mol \cdot dm^{-3}$  的  $H_3BO_3$  混合溶液中  $[H_3O^+]$ 、 $[Ac^-]$  和  $[B(OH)_4^-]$  各是多少? ( $H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + B(OH)_4^-$ )
- 8.10 浓度为 0.20  $mol \cdot dm^{-3}$  氨水的 pH 是多少? 若向 100  $cm^3$  浓度为 0.20  $mol \cdot dm^{-3}$  的氨水中加入 7.0 g 固体  $NH_4Cl$  (设体积不变),溶液的 pH 改变为多少?
- 8.11 在 250  $cm^3$  浓度为 0.20  $mol \cdot dm^{-3}$  氨水中,需要加几克固体  $(NH_4)_2SO_4$  才能使其中的  $OH^-$  浓度降低 100 倍?
- 8.12 计算下列溶液中的  $H_3O^+$  和  $Ac^-$  离子的浓度。  
① (0.050  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HAc  
② (0.10  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HAc 加等体积的 KAc (0.050  $mol \cdot dm^{-3}$ )  
③ (0.10  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HAc 加等体积的 HCl (0.050  $mol \cdot dm^{-3}$ )  
④ (0.10  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HAc 加等体积的 NaOH (0.050  $mol \cdot dm^{-3}$ )
- 8.13 在 pH 分别为 9.0 和 13.0 的两溶液中,  $CO_2$  各以何种形态为主? 为什么?
- 8.14 ① 酚红是一种常用的酸碱指示剂,其  $K_a = 1 \times 10^{-8}$ 。它的酸型是黄色的,而它的共轭碱是红色的。问这种指示剂在 pH 6、7、8、9、12 的溶液中分别显什么颜色?  
② 百里酚蓝是二元弱酸 ( $K_{a1} = 2.24 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6.31 \times 10^{-10}$ ) 指示剂:  $H_2In$  是红色,  $HIn^-$  是黄色,  $In^{2-}$  是蓝色。为什么它有 2 个 pH 变色范围? 各是多少? 该指示剂分别在 pH 1、5、11 的溶液中显什么颜色?
- 8.15 指出下列各组水溶液,当两种溶液等体积相混合时,哪些可以作为缓冲溶液,为什么?  
① (0.100  $mol \cdot dm^{-3}$ ) NaOH-HCl (0.200  $mol \cdot dm^{-3}$ )  
② (0.100  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HCl-NaAc (0.200  $mol \cdot dm^{-3}$ )  
③ (0.100  $mol \cdot dm^{-3}$ ) HCl- $NaNO_2$  (0.050  $mol \cdot dm^{-3}$ )  
④ (0.300  $mol \cdot dm^{-3}$ )  $HNO_2$ -NaOH (0.150  $mol \cdot dm^{-3}$ )
- 8.16 分别计算往 10  $cm^3$  pH=5.00 的 HCl 溶液中加入 2 滴 (0.10  $cm^3$ ) HCl 溶液 (1.0  $mol \cdot dm^{-3}$ ) 或 2 滴 NaOH 溶液 (1.0  $mol \cdot dm^{-3}$ ) 后,溶液中 pH 的改变。并把计算结果与本章正文中 pH=5.00 的缓冲溶液情况作比较。
- 8.17 10.0  $cm^3$  0.20  $mol \cdot dm^{-3}$  的 HCl 溶液与 10.0  $cm^3$  0.50  $mol \cdot dm^{-3}$  的 NaAc 溶液混合后,计算:  
① 溶液的 pH 是多少?  
② 在混合溶液中加入 1.0  $cm^3$  0.50  $mol \cdot dm^{-3}$  的 NaOH,溶液的 pH 变为多少?  
③ 在混合溶液中加入 1.0  $cm^3$  0.50  $mol \cdot dm^{-3}$  的 HCl,溶液的 pH 变为多少?  
④ 将最初的混合溶液用水稀释一倍,溶液的 pH 又是多少?  
以上计算结果说明什么问题?
- 8.18 根据 HAc、 $NH_3 \cdot H_2O$ 、 $H_2C_2O_4$ 、 $H_3PO_4$  4 种酸碱的电离常数,选取适当的酸及其共轭碱来配制 pH=7.51 的缓冲溶液,其共轭酸碱的浓度比应是多少?
- 8.19 把 HCOOH、HAc、 $H_3PO_4$ 、HCOONa、NaAc、 $NaH_2PO_4$  几种溶液中的哪两个溶液相混合,可以配制成 pH=3.50 的缓冲溶液? 请说明理由,并表述配制这个缓冲溶液的方法 (提示:上述各溶液的浓度均为 0.10  $mol \cdot dm^{-3}$ ,假设所用溶液的体积不变)。
- 8.20 ① 欲配制 250  $cm^3$  pH=5.00 的缓冲溶液,需在 125  $cm^3$  浓度为 1.0  $mol \cdot dm^{-3}$  NaAc 溶液中加入浓度为 6.0  $mol \cdot dm^{-3}$  的 HAc 和水各多少  $cm^3$ ?  
② 欲配制 1.0  $dm^3$  HAc 浓度为 1.0  $mol \cdot dm^{-3}$ 、pH=4.5 的缓冲溶液,需用固体 NaAc  $\cdot 3H_2O$  多少克? 需用浓盐酸 (12  $mol \cdot dm^{-3}$ ) 多少  $cm^3$ ?

8.21 某生化实验室有一  $\text{pH}=7.50$  动脉血液样品  $20.00 \text{ cm}^3$ 。

- ① 若在  $298 \text{ K}$ 、 $101 \text{ kPa}$  气压下酸化此样品后,能释放出  $12.2 \text{ cm}^3$  的  $\text{CO}_2$ ,求血液中  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) 和  $\text{HCO}_3^-$  的浓度。
- ② 已知在  $101 \text{ kPa}$   $\text{CO}_2$  的气压下,被  $\text{CO}_2$  饱和的  $1.0 \text{ dm}^3$  动脉血液中含  $0.031 \text{ mol}$   $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ), 则上述动脉血液样品上方  $\text{CO}_2$  的分压是多少?

8.22 计算下列反应的平衡常数,并指出其中哪些是酸碱反应,哪些是电离平衡反应?

- ①  $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$       ②  $\text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- ③  $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$       ④  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$
- ⑤  $\text{HAc} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{Ac}^-$       ⑥  $\text{HSO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- ⑦  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{SO}_3^{2-} \rightleftharpoons 2\text{HSO}_3^-$       ⑧  $\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{OH}^-$

8.23 分别计算下列各混合溶液中的  $\text{pH}$ 。

- ①  $300 \text{ cm}^3$   $\text{HCl}$  ( $0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $200 \text{ cm}^3$   $\text{NaOH}$  ( $0.500 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合
- ②  $50.0 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $50.0 \text{ cm}^3$   $\text{NaOH}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合
- ③  $50.0 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $25.0 \text{ cm}^3$   $\text{NaOH}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合
- ④  $25.0 \text{ cm}^3$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $50.0 \text{ cm}^3$   $\text{NaOH}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合
- ⑤  $20.0 \text{ cm}^3$   $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ( $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $30.0 \text{ cm}^3$   $\text{NaOH}$  ( $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合
- 8.24 将  $100.0 \text{ cm}^3$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液 ( $0.030 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $50.0 \text{ cm}^3$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液 ( $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 相混合,求溶液的  $\text{pH}$ 。这混合溶液是一个什么溶液?
- 8.25 将一未知一元弱酸溶于未知量水中,并用一未知浓度的强碱去滴定。已知当用去  $3.05 \text{ cm}^3$  强碱时,溶液  $\text{pH}=4.00$ ;用去  $12.91 \text{ cm}^3$  强碱时, $\text{pH}=5.00$ 。问该弱酸的电离常数是多少?
- 8.26  $0.20 \text{ dm}^3$  的  $\text{NaOH}$  溶液 ( $2.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )、 $0.20 \text{ dm}^3$  的  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液 ( $0.50 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $0.20 \text{ dm}^3$  的  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液 ( $2.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合。达平衡后,溶液的  $\text{pH}$  为多少? 此溶液能否用作缓冲溶液?

## 第9章 沉淀溶解平衡

- 9.1 溶度积  
(Solubility Product)
- 9.2 沉淀的生成  
(Formation of Precipitation)
- 9.3 沉淀的溶解  
(Dissolution of Precipitation)
- 9.4 沉淀的转化  
(Transformation of Precipitation)
- 9.5 分步沉淀  
(Fractional Precipitation)

沉淀的形成与溶解是一类常见并实用的化学平衡,例如:AgNO<sub>3</sub>溶液与NaCl溶液相遇即生成AgCl沉淀,BaCl<sub>2</sub>溶液与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>溶液混合后析出BaSO<sub>4</sub>沉淀,这些反应统称为沉淀反应。而Fe(OH)<sub>3</sub>或CaCO<sub>3</sub>与过量盐酸起反应,原有固相便消失,它们都称为溶解反应。这类反应的特征是在反应过程中总是伴随着一种物相生成或消失。如何判断沉淀与溶解反应发生的方向?如何使得这些反应进行完全?这些都是沉淀-溶解平衡要解决的问题。

### 9.1 溶度积

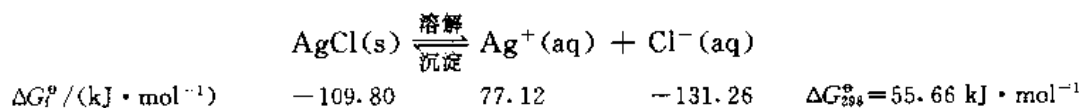
固态溶质在液态溶剂中溶解后便形成均相溶液。严格地说,绝对不溶解的“不溶物”是不存在的,只是溶解得多少不同而已。就水作溶剂而言,习惯上把溶解度小于0.01 g/100 g H<sub>2</sub>O的物质叫作“难溶物”,例如(25℃)

AgCl的溶解度	0.000135 g/100 g H <sub>2</sub> O
BaSO <sub>4</sub> 的溶解度	0.000223 g/100 g H <sub>2</sub> O
HgS的溶解度	0.0000013 g/100 g H <sub>2</sub> O

#### 1. 沉淀溶解平衡常数——溶度积

如将晶态AgCl放入水中,表面上的Ag<sup>+</sup>及Cl<sup>-</sup>离子受到水分子偶极子的作用,有部分Ag<sup>+</sup>及Cl<sup>-</sup>离子离开晶体表面而进入溶液,这一过程就是溶解;与此同时,随着溶液中Ag<sup>+</sup>及Cl<sup>-</sup>离子浓度逐渐增加,它们又受晶体表面的正负离子吸引,重新返回晶体表面,这就是沉淀。在一定温度下当沉淀和溶解速率相等就达到AgCl沉淀溶解平衡,所得溶液即为该温度下AgCl的饱和溶液。AgCl虽然难溶,但溶解的部分却完全电离。与酸碱平衡不同,难溶电解质与其饱和溶液中的水合离子之间的沉淀溶解平衡属于多相离子平衡,平衡的一方(沉淀)为固相,平衡的另一方(离子)在溶液相中。通过查得这个平衡式中各物质的 $\Delta G_f^\ominus$ ,也可求得这个平衡的标准平衡常数( $K^\ominus$ )值,例如

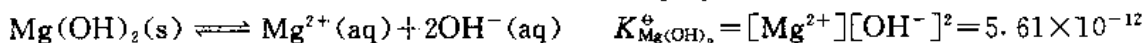




$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta G_f^\ominus}{2.303 RT} = \frac{-55.66}{2.303 \times 0.00831 \times 298.15} = -9.755$$

$$K^\ominus = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.76 \times 10^{-10}$$

按同样方法,可求得其他难溶电解质沉淀溶解平衡常数  $K^\ominus$ ,例如



以上各  $K^\ominus$  表达式中每个浓度项的方次也总是等于电离式中的计量系数,故可写成

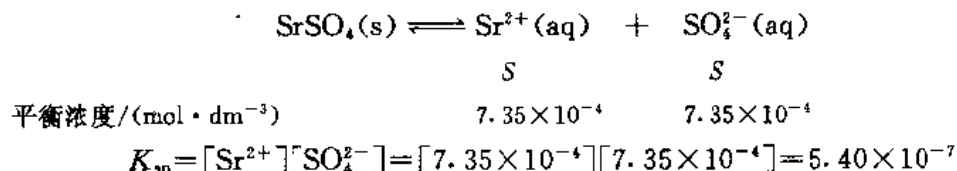


通式(9.1)式表示,一定温度下,难溶电解质在其饱和溶液中各离子浓度幂的乘积是一个常数,这个常数称为该难溶电解质的溶度积(solubility product),用符号  $K_{\text{sp}}^\ominus$  表示,也常简写为  $K_{\text{sp}}$ 。它与其他平衡常数一样,只与难溶电解质的本性和温度有关,而与沉淀的量和溶液中离子浓度的变化无关,溶液中离子浓度变化只能使平衡移动,但并不改变溶度积。表 9.1 列出一些常见难溶电解质的溶度积数据,它们都是根据上述热力学计算求得。

表 9.1 一些常见难溶电解质的溶度积

难溶电解质	$K_{\text{sp}}(25^\circ\text{C})$	难溶电解质	$K_{\text{sp}}(25^\circ\text{C})$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	CdS	$1.40 \times 10^{-29}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$
AgI	$8.51 \times 10^{-16}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.64 \times 10^{-39}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \times 10^{-10}$	MnS	$4.65 \times 10^{-14}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1.77 \times 10^{-14}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.34 \times 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \times 10^{-8}$
CaF <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \times 10^{-7}$
CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \times 10^{-6}$	ZnS	$2.93 \times 10^{-25}$

某些难溶电解质的  $K_{\text{sp}}$  值,还可通过直接测定饱和溶液中相应的离子浓度来求算。例如,实验测得 SrSO<sub>4</sub> 在 25℃ 时的溶解度为  $7.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ <sup>①</sup>,根据下列电离平衡式,纯水中每溶解 1mol SrSO<sub>4</sub>,就生成 1mol Sr<sup>2+</sup> 和 1mol SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,则



① 一般手册查得溶解度数据单位为 g/100g H<sub>2</sub>O。例如,25℃ 时 SrSO<sub>4</sub> 溶解度为 0.0135 g/100g H<sub>2</sub>O,因溶液较稀,设其密度  $d \approx 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,又知 SrSO<sub>4</sub> 的摩尔质量为 183.6 g · mol<sup>-1</sup>,则其溶解度 S 为

$$S = 0.0135 \times \frac{1000}{100} \times \frac{1}{183.6} = 7.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由此求得  $\text{SrSO}_4$  的  $K_{sp}$  比表 9.1 所列的大一些,这是因为  $\text{SrSO}_4$  溶解度较大,溶液中的离子强度( $I$ )不等于零,即离子活度系数不等于 1,所以它们的  $K_{sp}$  应由

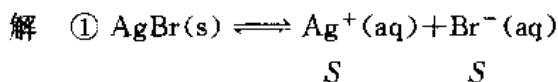
$$[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\pm}^2 = a_{\text{Sr}^{2+}} \cdot a_{\text{SO}_4^{2-}} = K_{sp}(\text{SrSO}_4)$$

式来求算。根据热力学推导,严格地说,难溶电解质饱和溶液中离子活度( $a$ )幂的乘积才等于常数。只有当难溶电解质(例如  $\text{AgCl}$ ,  $\text{BaSO}_4$  等)溶解度很小,离子的活度系数约等于 1 时,离子活度才近似等于浓度,离子浓度幂的乘积才近似等于  $K_{sp}$ 。

## 2. 溶度积与溶解度的关系

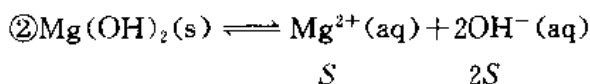
某些难溶电解质的  $K_{sp}$  可以通过其溶解度来求算,显然,通过溶度积关系式也可以确定某些难溶电解质的溶解度。

**【例 9.1】** 已知在室温  $\text{AgBr}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积分别为  $5.35 \times 10^{-13}$  和  $5.61 \times 10^{-12}$ , 求它们的溶解度( $S$ )。



$$K_{sp}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.35 \times 10^{-13}$$

$$S = \sqrt{5.35 \times 10^{-13}} = 7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水溶液中一步电离

$$K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (S)(2S)^2 = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{4}} = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由以上计算可见,对于  $\text{MA}$  型(如  $\text{AgBr}$ ,  $\text{BaSO}_4$  等)或  $\text{MA}_2$  型[如  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  等]难溶电解质,以摩尔浓度表示的溶解度( $S$ )与  $K_{sp}$  的互换关系式可以写成

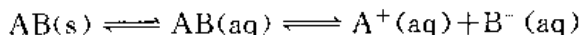
$$\begin{array}{l} \text{MA} \rightleftharpoons \text{M}^{n+} + \text{A}^{n-} \quad K_{sp} = [\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}] = S^2 \\ \qquad \qquad S \qquad S \quad S = [\text{M}^{n+}] = [\text{A}^{n-}] = \sqrt{K_{sp}} \end{array} \quad (9.2)$$

$$\begin{array}{l} \text{MA}_2 \rightleftharpoons \text{M}^{2n+} + 2\text{A}^{n-} \quad K_{sp} = [\text{M}^{2n+}][\text{A}^{n-}]^2 = S(2S)^2 = 4S^3 \\ \qquad \qquad S \qquad 2S \quad S = [\text{M}^{2n+}] = \frac{[\text{A}^{n-}]}{2} = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} \end{array} \quad (9.3)$$

但须指出溶解度与溶度积按(9.2)、(9.3)式进行相互换算是有条件的,除了要考虑溶液中的离子强度以外,还有下面两个条件。

(1) 难溶电解质的离子在溶液中不发生任何化学反应。有不少难溶电解质的阳阴离子在溶液中可能发生副反应,例如一些过渡金属阳离子和某些难溶硫化物、碳酸盐和磷酸盐相应的阴离子都会在水溶液中电离(一般称发生“水解”反应)。有些阳离子(例如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ )能发生聚合反应,有的还能发生络合反应。在这种情况下,如用上述简单方法进行溶解度与溶度积的换算将会产生较大的偏差。

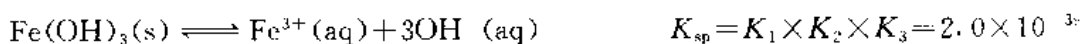
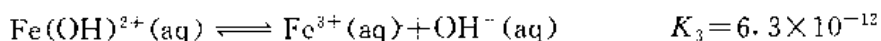
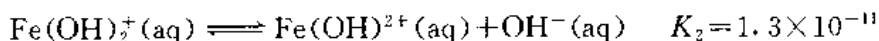
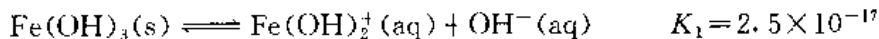
(2) 难溶电解质要一步完全电离。有些难溶电解质溶解以后,并不是一步完全电离成离子,而是按



先以分子或离子对的形式存在,然后再电离为离子。则溶解度

$$S = [AB] + [A^+] \text{ (或 } [B^-]) = [AB] + \sqrt{K_{sp}(AB)}$$

又例如,  $Fe(OH)_3$  在水溶液中是分3步电离

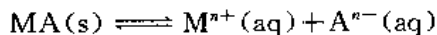


相对总电离平衡,虽存在  $[Fe^{3+}][OH^-]^3 = K_{sp}$  的关系,但溶液中  $[Fe^{3+}]$  与  $[OH^-]$  的比例并不等于 1:3。故对  $Fe(OH)_3$  沉淀,类似的溶解度与溶度积互换关系是不适用的。总之,只有符合上述条件的难溶电解质,  $S$  与  $K_{sp}$  之间才有像(9.2)和(9.3)等式那样简单的数学关系。相当一部分难溶电解质的  $S$  与  $K_{sp}$  关系是比较复杂的,有关计算将在后续分析化学课中讨论。

最后还须指出:对于符合上述条件同类型化合物而言,溶度积越大,溶解度也越大;而对于不同类型的化合物,不能根据溶度积来比较溶解度的大小。

## 9.2 沉淀的生成

按照平衡移动的原理以及溶液中离子浓度与溶度积的关系,可以对溶液中沉淀的生成、沉淀的“完全”程度、沉淀的溶解和转化等问题作进一步的讨论。例如,对



平衡,溶液中  $[M^{n+}]$  与  $[A^{n-}]$  之间的关系,可能出现下列3种情况:

$$(1) [M^{n+}][A^{n-}] = K_{sp} \quad (\text{即 } Q = K_{sp}) \text{ ①}$$

饱和溶液,沉淀与溶解处于平衡状态。

$$(2) (M^{n+})(A^{n-}) > K_{sp} \quad (\text{即 } Q > K_{sp})$$

体系暂时处于非平衡状态,将有  $MA(s)$  从溶液中沉淀出来,直至达到新的平衡为止<sup>②</sup>。

$$(3) (M^{n+})(A^{n-}) < K_{sp} \quad (\text{即 } Q < K_{sp})$$

体系暂时处于非平衡状态,将有  $MA(s)$  溶解而进入溶液中,直至达到新的平衡为止。

以上结论统称为溶度积规则,运用这个规则可以判断沉淀溶解平衡移动的方向。本节先讨论沉淀的生成及其完全度。

**【例 9.2】** 根据溶度积判断在下列条件下能否有沉淀生成(均忽略体积的变化)。

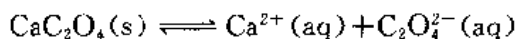
① 将  $10 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  溶液与等体积同浓度的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液相混合。

①  $Q$  就是在第6章采用的反应商,在这里代表离子积。

② 由于动力学原因,有时尽管  $Q > K_{sp}$  也不形成沉淀。称此种溶液为过饱和溶液,它们处于一种非平衡的亚稳定状态。

② 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体至饱和。

解 ① 溶液等体积混合后, 各物质的浓度比反应前均减小一半, 则



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                       0.010              0.010

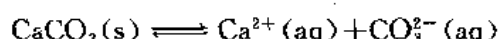
$$Q = (\text{Ca}^{2+})(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (0.010)(0.010) = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$Q > K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) \quad (2.34 \times 10^{-9})$$

因此溶液中有  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀析出。

② 饱和  $\text{CO}_2$  水溶液中

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}_2} = 5.61 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                       1.0               $5.61 \times 10^{-11}$

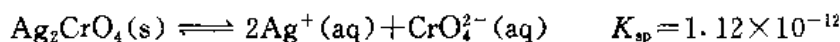
$$Q = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = (1.0)(5.61 \times 10^{-11}) = 5.61 \times 10^{-11}$$

$$Q < K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) \quad (4.96 \times 10^{-9})$$

因此  $\text{CaCO}_3$  沉淀不会析出。

**【例 9.3】** 向  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  饱和水溶液中加入足够量的固体  $\text{AgNO}_3$  或固体  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 使它们的浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。分别计算  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在纯水或在足量  $\text{AgNO}_3$  或  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  试剂存在时的溶解度 ( $S$ )。

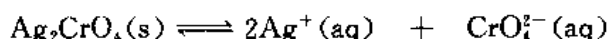
解 ① 在  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的饱和水溶液中, 存在下列平衡



$$S = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] = [\text{CrO}_4^{2-}] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在纯水中的溶解度即为  $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

② 当加入  $\text{AgNO}_3$  后, 溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度增大,  $(\text{Ag}^+)^2(\text{CrO}_4^{2-}) > K_{\text{sp}}$ , 以至又有  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀析出, 达新平衡后  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶解度可以  $[\text{CrO}_4^{2-}]$  表示。



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                $2S + 0.10 \approx 0.10$                $S$

$$S = [\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} \approx \frac{1.12 \times 10^{-12}}{[0.10]^2} = 1.12 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  中的溶解度为  $1.12 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 比在纯水中降低了约  $10^5$  倍。

③ 若加入  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 情况同②, 但  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度应用  $[\text{Ag}^+]$  来表示。



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                $2S$                $S + 0.10 \approx 0.10$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \approx \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.10}} = 3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$S = \frac{1}{2}[\text{Ag}^+] \approx 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

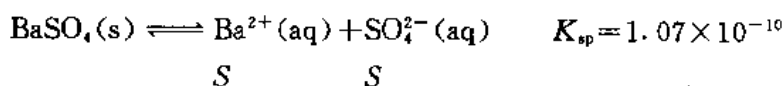
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度也比在纯水中降低近 38 倍。

由此可见,在  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的平衡体系中,加入含有共同离子  $\text{Ag}^+$  或  $\text{CrO}_4^{2-}$  的试剂后,都有更多的  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀生成,致使  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  溶解度降低。这种因加入含有共同离子的电解质而使沉淀溶解度降低的效应叫作沉淀溶解平衡中的同离子效应。

严格地说,没有任何一个沉淀反应是绝对完全的。因为溶液中沉淀溶解平衡总是存在,在一定温度下其  $K_{sp}$  值总保持为一个常数。不论所加入的沉淀剂如何过量,总会有极少量的待沉淀的离子残留在溶液中,但通常分析天平只能称准到  $10^{-4}\text{g}$ ,所以在定量分析中,只要溶液中剩余的离子浓度  $\leq 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,就可认为沉淀已经“完全”了。

**【例 9.4】** 若往  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$  溶液中加入:① 等物质的量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂(即  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液),② 过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂( $10.0 \text{ cm}^3 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。试问溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子是否沉淀完全?

**解** ① 等物质的量的反应物作用后生成等物质的量的产物,反应达到平衡后,溶液中残留的  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度相等,可通过  $K_{sp}$  求得

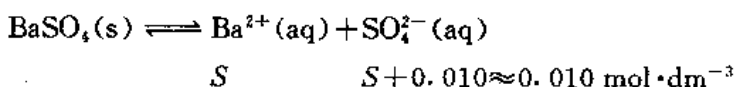


$$S = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = \sqrt{K_{sp}} = 1.03 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这一浓度已经超出定量分析允许的测试下限,所以不能认为  $\text{Ba}^{2+}$  离子已经沉淀“完全”。

② 如加入过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂,因溶液中存在过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子,由于同离子效应而使  $\text{Ba}^{2+}$  离子沉淀“完全”。

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{(10.0 \times 0.020) \text{ mol}}{20.0 \text{ cm}^3} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



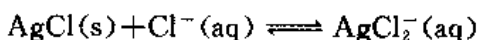
溶液中残留的  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度

$$S = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.07 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

由以上3例可见,根据溶度积原理能判断有无沉淀和沉淀是否“完全”以及同离子效应对沉淀完全度的影响。

对于  $K_{sp}$  很小的物质,例如  $\text{AgI}$ ,只要加入等物质的量的试剂就能使沉淀的完全程度达到分析要求;对于中等溶解度的物质,如  $\text{BaSO}_4$ ,若借助同离子效应,稍加过量试剂就可以达到“完全”沉淀的要求;但对溶解度较大的物质,如  $\text{CaSO}_4$ ,即使加入过量试剂也难以使沉淀完全程度达到要求,所以难溶电解质沉淀的完全度主要决定于沉淀物的本质(即  $K_{sp}$  大小)。

对于那些加入过量试剂使沉淀更趋完全的反应,沉淀剂的用量也不是越多越好,因为加入过多试剂,有时反而使溶解度增大。例如,  $\text{AgCl}$  沉淀由于与过量  $\text{Cl}^-$  离子生成络离子而溶解



此外,过量沉淀剂还因增大溶液中电解质总浓度而使沉淀的溶解度增大。如图9.1所示,在  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  的饱和溶液中如含有强电解质  $\text{KNO}_3$  时,这两种沉淀的溶解度( $S$ )都比在纯水

中的溶解度 ( $S_0$ ) 大。而且所加入的盐 ( $\text{KNO}_3$ ) 浓度越大,  $S/S_0$  比值也随之升高。难溶电解质的价态越高 (如  $\text{BaSO}_4$ ), 此效应也越明显。这种因加入强电解质而使沉淀溶解度增大的效应叫作 **盐效应** (salt effect)。

对于盐效应, 可作如下定性解释: 在加入强电解质后, 溶液中离子数目骤增, 正负离子的周围都吸引了大量异性电荷离子而形成“离子氛”, 束缚了这些离子的自由行动, 从而在单位时间里离子与沉淀结晶表面的碰撞次数减少, 致使溶解的速度暂时超过了离子回到结晶上的速度, 所以难溶电解质溶解度就增加了。由于存在这种相互作用力, 根据热力学观点, 溶度积式中的浓度项在此必须以离子活度 ( $a$ ) 来表示, 已知离子活度等于离子浓度乘以活度系数 ( $\gamma$ ), 则

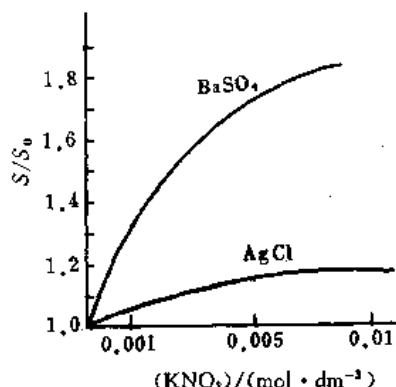


图9.1 盐效应对  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  溶解度的影响  
( $S_0$ , 沉淀在纯水中的溶解度;  $S$ , 沉淀在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度)

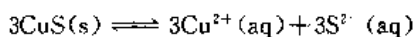
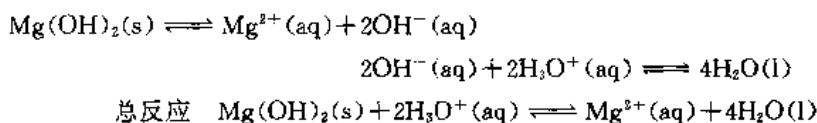
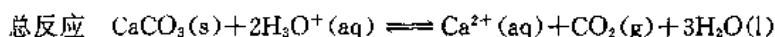
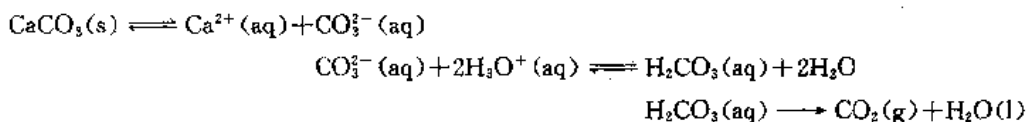
$$\begin{aligned}
 a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Cl}^-} &= K_{\text{sp}} \\
 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\pm}^2 &= K_{\text{sp}} \\
 [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] &= \frac{K_{\text{sp}}}{\gamma_{\pm}^2}
 \end{aligned} \tag{9.4}$$

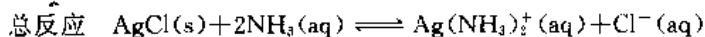
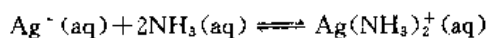
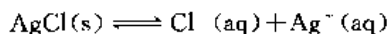
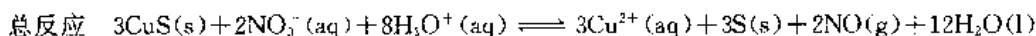
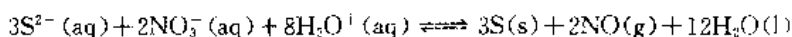
由 (9.4) 式可见, 在一定温度下  $K_{\text{sp}}$  是常数, 当溶液中加入强电解质后, 离子强度 ( $I$ ) 增大了, 活度系数 ( $\gamma$ ) 减小, 因此  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  的乘积增大, 也就是  $\text{AgCl}$  的溶解度增大了。

总之, 盐效应和同离子效应是影响沉淀完全度的两个重要因素, 但一般盐效应不如同离子效应所起的作用大。这两种效应的机制完全不同, 前者是由溶液中离子间物理静电吸引力作用引起的, 同离子效应则属于化学作用。在一般计算中, 特别在较稀的溶液中不必考虑盐效应。

### 9.3 沉淀的溶解

$\text{CaCO}_3$  可溶于盐酸,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  既可溶于盐酸又可溶于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,  $\text{CuS}$  不溶于盐酸而可溶于硝酸,  $\text{AgCl}$  既不溶于稀盐酸也不溶于硝酸却可溶于氨水。这些沉淀的溶解表示为

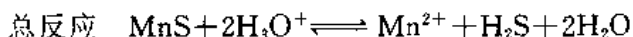
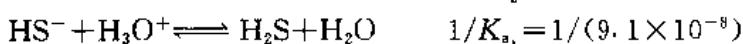
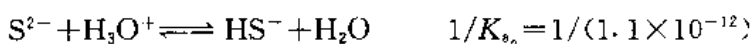




这些反应的共同特点是:溶液中阳离子或阴离子与加入的试剂发生化学反应而浓度降低,致使平衡向右移动,沉淀溶解。但沉淀溶解的原因各不相同:CaCO<sub>3</sub>的溶解,是由于阴离子CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>与强酸结合生成难电离的弱酸H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;CuS的溶解,是借助HNO<sub>3</sub>的氧化性将S<sup>2-</sup>氧化成单质硫析出,从而降低了[S<sup>2-</sup>];AgCl的溶解,则是通过Ag<sup>+</sup>与NH<sub>3</sub>生成络合离子Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>+</sup>而使[Ag<sup>+</sup>]降低。有关氧化还原和络合反应将在第10、14章分别讨论,本节重点讨论用酸溶解沉淀的情况。

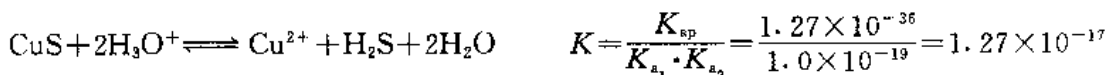
例如MnS和CuS的K<sub>sp</sub>分别为4.65×10<sup>-14</sup>和1.27×10<sup>-36</sup>,前者可溶于盐酸而后者不溶,如何解释这一实验结果?

MnS和CuS在酸中的溶解,实际上是一个包含了沉淀溶解平衡和酸碱平衡的多重平衡<sup>①</sup>



$$K = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} = \frac{4.65 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-19}} = 4.65 \times 10^5$$

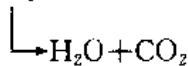
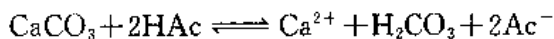
同理



这些多重平衡式也称为酸溶反应方程式,相应的平衡常数称为酸溶平衡常数。MnS的酸溶平衡常数K>10<sup>5</sup>(相当于ΔG<sup>0</sup><-30 kJ·mol<sup>-1</sup>),所以MnS的酸溶反应不仅能自发发生,而且进行得较彻底。CuS的酸溶平衡常数K<<10<sup>-5</sup>(相当于ΔG<sup>0</sup>>>40 kJ·mol<sup>-1</sup>),反应几乎不能进行。在这两个酸溶平衡常数表达式中,K<sub>a1</sub>和K<sub>a2</sub>是相同的,而两种沉淀的K<sub>sp</sub>不相同,显然,K<sub>sp</sub>越大的沉淀越易溶于酸。

而对CaCO<sub>3</sub>和CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>两个沉淀,由实验得知,前者能溶于醋酸而后者不溶。

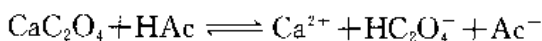
因为



$$K = \frac{K_{\text{sp}} \cdot K_{\text{HAc}}^2}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}} = \frac{4.96 \times 10^{-9} \times 3.1 \times 10^{-10}}{2.4 \times 10^{-17}} = 0.064$$

<sup>①</sup> 酸溶多重平衡常数可用下列简便方法求得,例如反应CuS+2H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>⇌Cu<sup>2+</sup>+H<sub>2</sub>S+2H<sub>2</sub>O

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}}{K_{\text{a}_1} \cdot K_{\text{a}_2}}$$

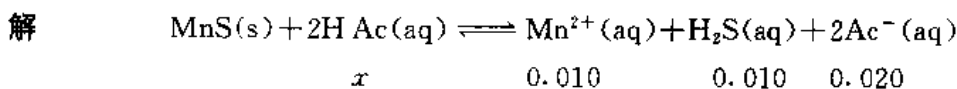


$$K = \frac{K_{sp} \cdot K_{\text{HAc}}}{K_{a_2}} = \frac{2.34 \times 10^{-9} \times 1.76 \times 10^{-5}}{6.4 \times 10^{-5}} = 6.4 \times 10^{-10}$$

在这两个酸溶平衡常数表达式中,两个沉淀的  $K_{sp}$  很相近(分别为  $4.96 \times 10^{-9}$  和  $2.34 \times 10^{-9}$ ),而反应生成的酸的强弱不同,显然,  $K_{a_2}$  越小,  $K$  越大,沉淀越易溶于酸。 $\text{CaCO}_3$  的酸溶平衡常数虽不大,但因在反应过程中不断放出  $\text{CO}_2$  气体降低了  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的浓度,若增加  $\text{HAc}$  浓度,  $\text{CaCO}_3$  是易溶于  $\text{HAc}$  的。 $\text{CaC}_2\text{O}_4$  不溶于  $\text{HAc}$  (酸溶常数  $K \ll 10^{-6}$ ),但却能溶于  $\text{HCl}$  中。

综上所述,酸溶平衡常数  $K$  的大小是由  $K_{sp}$  和  $K_{a_2}$  两个因素决定的,沉淀的  $K_{sp}$  越大或生成弱酸的  $K_{a_2}$  越小,则酸溶反应就进行得越彻底,引用酸溶常数可进行有关沉淀溶解的计算。

**【例9.5】** 欲溶解  $0.010 \text{ mol MnS}$ ,需要  $1.0 \text{ dm}^3$  多大浓度的  $\text{HAc}$ ?



$$K = \frac{(0.010)^2 (0.020)^2}{x^2} = \frac{K_{sp}(\text{MnS}) \times K_{\text{HAc}}^2}{K_{a_1} \times K_{a_2}(\text{H}_2\text{S})}$$

$$= \frac{4.65 \times 10^{-14} \times (1.76 \times 10^{-5})^2}{1.0 \times 10^{-19}} = 1.4 \times 10^{-4}$$

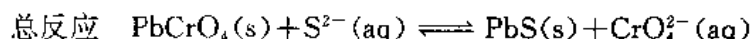
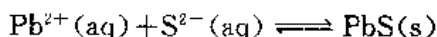
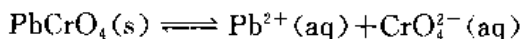
$$x = [\text{HAc}] = 0.017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

溶解  $0.010 \text{ mol MnS}$  所需  $\text{HAc}$  的浓度为

$$c_{\text{HAc}} = 0.020 + 0.017 \approx 0.037 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## 9.4 沉淀的转化

向盛有黄色  $\text{PbCrO}_4$  沉淀的试管中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液并搅拌之,可以观察到溶液变成淡黄色,沉淀变为黑色。生成的黑色沉淀为  $\text{PbS}$ 。这种由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。此过程可表示成

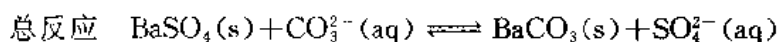
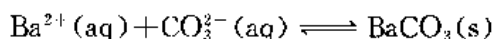
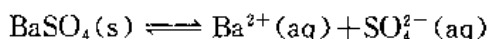


此反应所以能进行,是由于  $\text{PbS}$  的  $K_{sp}$  ( $9.04 \times 10^{-29}$ ) 比  $\text{PbCrO}_4$  的  $K_{sp}$  ( $1.77 \times 10^{-14}$ ) 小得多。这里也可以根据沉淀转化平衡常数的大小来判断转化的可能性,上式的平衡常数

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{sp}(\text{PbCrO}_4)}{K_{sp}(\text{PbS})} = \frac{1.77 \times 10^{-14}}{9.04 \times 10^{-29}} = 1.96 \times 10^{14}$$

因此,这个反应不仅能自发进行,而且进行得很彻底。

在分析化学中常常先将难溶强酸盐转化为难溶弱酸盐,然后再用酸溶解使阳离子进入溶液。例如  $\text{BaSO}_4$  沉淀不溶于酸,若用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理即可转化为易溶于酸的  $\text{BaCO}_3$  沉淀。





$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{sp}(\text{BaSO}_4)}{K_{sp}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.07 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = \frac{1}{24}$$

这个沉淀转化平衡常数  $K$  并不大, 转化不会彻底。但此  $K$  值又不是太小, 只要设法使  $[\text{CO}_3^{2-}]$  比  $[\text{SO}_4^{2-}]$  大 24 倍以上, 这个转化就可能实现。实际操作可用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理  $\text{BaSO}_4$  沉淀, 待搅拌平衡后, 取出上层溶液, 然后再加入新鲜饱和的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液重复处理多次, 直至全部  $\text{BaSO}_4$  转化为  $\text{BaCO}_3$ ; 然后加入  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  即转入溶液中。

**【例 9.6】** 有  $0.20 \text{ mol}$  的  $\text{BaSO}_4$  沉淀, 每次用  $1.0 \text{ dm}^3$  饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液 (浓度为  $1.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 处理。若使  $\text{BaSO}_4$  沉淀全部转化到溶液中, 需要反复处理几次?

解 
$$\text{BaSO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$$

平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$        $1.6 - x$                                        $x$

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x}{1.6 - x} = \frac{1}{24} \quad x = 0.064 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故用新鲜饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液按上法重复处理该量  $\text{BaSO}_4$  沉淀时, 至少需要 3 次 ( $0.20 \text{ mol} / 0.064 \text{ mol} \cdot \text{次}^{-1} \approx 3$  次)。

## 9.5 分步沉淀

上面讨论的沉淀生成和溶解都是针对溶液中只有一种离子或只有一种沉淀的情况。实际上溶液里常常有多种离子在一起, 沉淀也可能混有多种化合物。在这种情况下, 如何控制一定条件, 使一种离子沉淀或溶解, 而与其它几种离子分离, 这是化工生产和化学实验中经常碰到的又一类问题。在一定条件下, 使一种离子先沉淀, 而其它离子在另一条件下沉淀的现象叫作分步沉淀或称选择性沉淀 (selective precipitation)。相反的过程就应该称为分步溶解或选择性溶解了。例如, 向  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  浓度均为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中, 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 哪一种离子先沉淀? 第一种离子沉淀到什么程度, 第二种离子才开始沉淀? 为此, 需要计算<sup>①</sup> $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  开始沉淀所需的  $[\text{Ag}^+]$ 。

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.77 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]} = \frac{8.51 \times 10^{-17}}{0.010} = 8.51 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因为  $\text{I}^-$  开始沉淀所需要的  $\text{Ag}^+$  浓度比沉淀  $\text{Cl}^-$  所需要的  $\text{Ag}^+$  浓度小得多, 显然  $\text{I}^-$  先沉淀。当  $\text{Cl}^-$  开始沉淀时, 溶液对  $\text{AgCl}$  来说已达到饱和, 这时  $[\text{Ag}^+]$  同时满足这两个沉淀溶解平衡, 故

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{sp}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]}$$

$$\frac{[\text{I}^-]}{[\text{Cl}^-]} = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} = 4.81 \times 10^{-7}$$

$$[\text{I}^-] = \frac{K_{sp}(\text{AgI})}{K_{sp}(\text{AgCl})} [\text{Cl}^-] = 4.81 \times 10^{-7} [0.010] = 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (9.5)$$

① 假设计算过程都不考虑加入试剂后溶液体积的变化。

也就是说,当  $\text{Cl}^-$  开始沉淀时,  $\text{I}^-$  早已沉淀“完全” ( $[\text{I}^-] \ll 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。

可见对于同类型的沉淀(如 MA 型)来说,  $K_{\text{sp}}$  小的先沉淀,而且溶度积差别越大,后沉淀离子(上例中的  $\text{Cl}^-$ )的浓度越小,分离的效果也就越好。但对于不同类型的沉淀物来说,因有不同浓度幂次关系,就不能直接根据  $K_{\text{sp}}$  值来判断沉淀的先后次序和分离效果,例如用  $\text{AgNO}_3$  沉淀  $\text{Cl}^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  (浓度均为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),它们开始沉淀时所需  $[\text{Ag}^+]$  分别是

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]} = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.010}} = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

虽然  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$  比  $\text{AgCl}$  的小,但沉淀  $\text{Cl}^-$  所需的  $[\text{Ag}^+]$  却比沉淀  $\text{CrO}_4^{2-}$  所需  $[\text{Ag}^+]$  小得多,在这种情况下,反而是  $K_{\text{sp}}$  大的  $\text{AgCl}$  先沉淀。因此更确切的说法应是:当一种试剂能沉淀溶液中几种离子时,生成沉淀所需试剂离子浓度越小的越先沉淀;如果生成各个沉淀所需试剂离子的浓度相差较大,就能分步沉淀,从而达到分离目的。当然,分离效果还与溶液中被沉淀离子的初始浓度有关。

分步沉淀原理用得最多的是硫化物和氢氧化物的分离问题,下面举例分别讨论之。

#### (1) 某些金属硫化物的分步沉淀

在某混合溶液中  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  离子浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,若通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体,哪种离子先沉淀?溶液 pH 应控制在什么范围可以使这两种离子完全分离?

$\text{ZnS}$  和  $\text{MnS}$  的  $K_{\text{sp}}$  分别为  $2.93 \times 10^{-25}$  和  $4.65 \times 10^{-14}$ ,两者相差较大,所以适当控制  $\text{S}^{2-}$  浓度可以使  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Mn}^{2+}$  分离。在饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液中,  $[\text{H}_2\text{S}]$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,其中  $[\text{S}^{2-}]$  随  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  而变,关系式是

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{K_{\text{a}_1} \times K_{\text{a}_2} [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{S}^{2-}]}}$$

式中  $K_{\text{a}_1} \times K_{\text{a}_2} = 1.0 \times 10^{-19}$ 。MnS 开始沉淀的

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mn}^{2+}]} = 4.7 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此时,  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度应该是

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-20}}{4.7 \times 10^{-13}}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 3.82$$

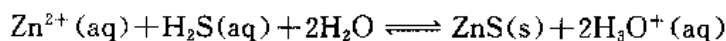
只要控制溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  略大于  $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (或 pH 略低于 3.82),  $\text{MnS}$  就不会沉淀析出;但为保证  $\text{ZnS}$  沉淀完全,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  也不宜太高。若  $[\text{Zn}^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{S}^{2-}]$  和  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  分别是

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Zn}^{2+}]} = \frac{2.93 \times 10^{-25}}{1.0 \times 10^{-6}} = 2.9 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-20}}{2.9 \times 10^{-19}}} = 1.9 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 0.73$$

由此可见,只要将溶液中 pH 控制在 0.73—3.82 之间,就能保证  $\text{ZnS}$  沉淀完全,而  $\text{MnS}$  又不致析出。实验室分离二者的最佳 pH 是在 3.5 左右。

此外,在  $\text{ZnS}$  沉淀的同时还不断放出  $\text{H}^+$ ,酸度增高会影响  $\text{ZnS}$  的沉淀完全。



因此在实际工作中必须加入缓冲溶液来控制酸度。

按上述方法,可计算不同浓度金属离子生成硫化物沉淀的 pH 值,结果列于表 9.2 中。以 pH 值为横坐标,各金属浓度的对数为纵坐标<sup>①</sup>,可以绘制出金属硫化物的溶解度<sup>②</sup>-pH 关系图(图 9.2)。

表 9.2 一些难溶金属硫化物在不同浓度时沉淀的 pH 值

沉淀 pH 值 离子	离子浓度 mol·dm <sup>-3</sup>						金属硫化物的 K <sub>sp</sub>
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	
Zn <sup>2+</sup>	-1.77	-1.27	-0.77	-0.27	0.23	0.73	2.93 × 10 <sup>-25</sup>
Ni <sup>2+</sup>	0.02	0.52	1.02	1.52	2.02	2.52	1.07 × 10 <sup>-21</sup>
Fe <sup>2+</sup>	1.10	1.60	2.10	2.60	3.10	3.60	1.59 × 10 <sup>-19</sup>
Mn <sup>2+</sup> *	3.83	4.33	4.83	5.33	5.83	6.33	4.65 × 10 <sup>-14</sup>

\* MnS 沉淀的 pH 范围接近中性溶液(pH > 5),按上法计算的 pH 与实验值相差较大。

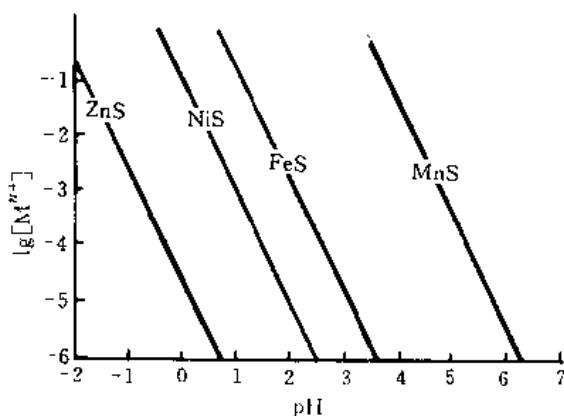


图 9.2 一些金属硫化物的溶解度与 pH 关系图

由图 9.2 可知各金属硫化物沉淀完全的 pH 值以及分离两种离子所需要控制的 pH 范围,图中曲线上的任意一点代表该金属硫化物与溶液所处的平衡状态;曲线的右方为该硫化物的沉淀区,在该区域内溶液中 M<sup>n+</sup> 和 S<sup>2-</sup> 离子生成沉淀;曲线的左方则为沉淀溶解区,在此区域内金属硫化物溶解为 S<sup>2-</sup> 离子及相应金属离子。

① 由下列简单推导,可以导出 lg[M<sup>n+</sup>]-pH 直线关系:以金属 2 价离子生成硫化物为例,得斜率为 2 的直线方程

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{S}^{2-}]} \quad \text{和} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}]K_{a1}K_{a2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

以右式代入左式中,得

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{sp}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a1} \times K_{a2} \times [\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\lg[\text{M}^{2+}] = +2\lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg \frac{K_{sp}}{K_{a1} \times K_{a2} \times [\text{H}_2\text{S}]} = -2\text{pH} + A$$

② 本书 K<sub>a</sub>、K<sub>sp</sub> 皆摘自“CRC Hand Book of Chemistry and Physics”(1988—1989)。其中硫化氢的 K<sub>a2</sub> 与硫化物的 K<sub>sp</sub> 是用不同方法求得的,并不匹配,因此计算得到的硫化物沉淀、溶解条件与实际偏差较大。

**【例 9.7】** 若某酸性溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度都是  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 根据它们的  $K_{sp}$  也可计算出二者分离的 pH 范围。

解 根据  $K_{sp}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2.64 \times 10^{-39}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  开始沉淀的 pH

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 6.4 \times 10^{-13} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 1.81$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀完全的 pH

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{2.64 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 1.4 \times 10^{-11} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 3.15$$

根据  $K_{sp}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.61 \times 10^{-12}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  开始沉淀的 pH

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 2.4 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 9.38$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀完全的 pH

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \quad \text{pH} = 11.38$$

由此可见, 只要控制 pH 在 3—9 之间就可使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全, 而  $\text{Mg}^{2+}$  不沉淀; 若控制  $\text{pH} < 1.8$ , 二者均不沉淀; 而当  $\text{pH} > 11.4$  时, 它们都完全沉淀。

同样, 可以计算出其他难溶金属氢氧化物在不同浓度时沉淀的 pH 值。图 9.3 为一些金属氢氧化物溶解度与 pH 关系图。

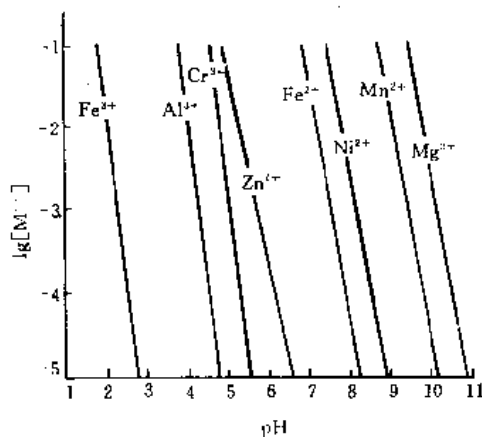


图 9.3 一些金属氢氧化物的溶解度-pH 关系图

由图 9.3 可见, 如果铁以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀完全的 pH 范围与其他一些 2 价金属离子极相近, 难以沉淀分离; 而  $\text{Fe}^{3+}$  的沉淀范围, 则和其他离子相差较多。因此要从溶液中分离杂质铁, 往往在沉淀以前先用  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ , 然后调节溶液 pH 至 2—3, 铁就以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式完全沉淀, 而其他  $\text{M}^{2+}$  离子仍留在溶液之中。但须注意, 实际工作中溶液的情况一般比较复杂, 碱式盐的生成、氢氧化物的聚合等, 都会使实际沉淀的 pH 值与理论计算值有一定出入 (见表 9.3), 这就需要参考计算值, 并通过实验来确定各金属离子最适合的分离条件。

表9.3 一些常见金属氢氧化物沉淀的 pH 值

金属氢氧化物	开始沉淀 pH ( $[M^{n+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	接近完全沉淀 pH ( $[M^{n+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	氢氧化物的 $K_{sp}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.8 (2.2)*	2.8 (4)	$2.64 \times 10^{-39}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.8 (3.8)	4.8 (6)	$2 \times 10^{-33}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4.6 (5.0)	5.6 (8)	$7.0 \times 10^{-31}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6.9 (6.8)	8.4 (9)	$6.68 \times 10^{-17}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	6.8 (5.8)	8.3 (7)	$4.87 \times 10^{-17}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7.4 (7.2)	8.9 (9)	$5.47 \times 10^{-16}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8.7 (8.3)	10.2 (10)	$2.06 \times 10^{-13}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.4 (10.6)	10.9 (12)	$5.61 \times 10^{-12}$

\* 括号内为实际沉淀的 pH 值。

## 小 结

沉淀溶解平衡的平衡常数称为溶度积( $K_{sp}$ )。难溶电解质的  $K_{sp}$  值通常由热力学数据进行求算,也可以通过测定难溶电解质饱和溶液中相应离子浓度而求得。

根据溶液中离子浓度乘积与溶度积的关系,可以判断沉淀的生成和溶解。同离子效应使沉淀更趋完全。盐效应使沉淀的溶解度有所增大。沉淀的溶解往往和酸碱平衡、氧化还原平衡、络合平衡相联系,故实际的沉淀溶解平衡属于多重平衡。本章重点讨论了酸碱平衡的应用。

混合溶液中的金属离子随其  $K_{sp}$  值的不同,可以分步沉淀。经常利用分步沉淀来分离某些金属离子。例如各难溶金属的硫化物或氢氧化物的  $K_{sp}$  值一般彼此差别较大,通过调节溶液 pH 值,以控制  $\text{OH}^-$  及  $\text{S}^{2-}$  浓度,即能有效地分离各种离子。由难溶物的溶解度-pH 曲线可以找出进行沉淀分离的 pH 范围。这种图形对理论研究与实际应用均有重要参考价值。

## 课外读物

- [1] 徐徽“关于难溶无机盐的溶解度与溶度积”,化学通报 1992(2)43
- [2] 张永安“由溶度积计算溶解度问题的商榷”,化学教育 1984(3)49
- [3] 严宣申、王长富“反应平衡常数的某些应用”,化学教育 1983(2)6

## 思 考 题

(1) 写出下列平衡的  $K_{sp}$  表达式。

- ①  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- ②  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$
- ③  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

(2) 下列各种说法是否正确,为什么?

- ① 两种难溶电解质,其中  $K_{sp}$  较大者,溶解度也较大。
- ②  $\text{MgCO}_3$  的溶度积  $K_{sp} = 6.82 \times 10^{-8}$ ,这意味着在所有含  $\text{MgCO}_3$  的溶液中,  $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ ,而且

$$[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6.82 \times 10^{-6}$$

- ③ 室温下,在任何  $\text{CaF}_2$  水溶液中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  离子浓度的乘积都等于  $\text{CaF}_2$  的  $K_{sp}$  值(不考虑有无  $\text{CaF}^+$  离子的存在)。
- (3) 根据  $[\text{Ag}^+]$  逐渐增加的次序,排列下列饱和溶液(不用计算,粗略估计)。
- ①  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$   $K_{sp} = 1.20 \times 10^{-5}$       ②  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$   $K_{sp} = 8.45 \times 10^{-12}$   
 ③  $\text{AgCl}$   $K_{sp} = 1.77 \times 10^{-10}$       ④  $\text{AgNO}_3$   
 ⑤  $\text{AgI}$   $K_{sp} = 8.51 \times 10^{-17}$
- (4) 对于下列事实,请予以解释。
- ①  $\text{CaSO}_4$  在水中比在  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  中溶解得更多。  
 ②  $\text{CaSO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中比在纯水中溶解得更多。  
 ③  $\text{CaSO}_4$  在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中比在纯水中溶解得少。
- (5) 向含有大量固体  $\text{AgI}$  的饱和水溶液中:①加入  $\text{AgNO}_3$  ②加入  $\text{NaI}$  ③加入更多的固体  $\text{AgI}$  ④再加入一些水 ⑤升高温度。在上述各种情况下沉淀溶解平衡向什么方向移动? 溶液中  $[\text{Ag}^+]$  和  $[\text{I}^-]$  是增加或是减少?  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  离子浓度的乘积是否变化?
- (6) 何谓“沉淀完全”,沉淀完全时溶液中被沉淀离子的浓度是否等于零? 怎样才算达到沉淀完全的标准? 为什么?
- (7) 试举例说明要使沉淀溶解,可采取哪些措施? 为什么? 有些难溶弱酸盐为什么不能溶于强酸?
- (8)  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀很容易转化成  $\text{AgCl}$  沉淀,  $\text{BaSO}_4$  沉淀转化成  $\text{BaCO}_3$  沉淀比较困难,而  $\text{AgI}$  沉淀一步直接转化成  $\text{AgCl}$  几乎不可能,这是为什么?
- (9) 分步沉淀在什么情况下才可以实现? ①用通入  $\text{H}_2\text{S}$  生成硫化物沉淀的办法能否将混合溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  分离? ②将氨水加入含有杂质  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液中,为什么 pH 需调到 2-4 并加热溶液方能除去杂质  $\text{Fe}^{3+}$  离子, pH 太高或太低时各有什么影响?
- (10) 在金属离子沉淀-溶解图(9.2)中  $\text{M}^{n+}$  离子浓度和 pH 值处于硫化物沉淀区时,试描述沉淀发生过程中  $[\text{M}^{n+}]$  和 pH 值的变化情况,如  $\text{M}^{n+}$  离子浓度和 pH 值处于沉淀溶解区,试描述沉淀溶解过程中  $[\text{M}^{n+}]$  和 pH 值的变化情况。

## 习 题

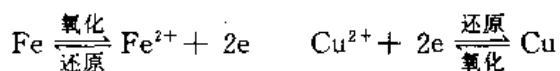
- 9.1 根据下列物质在 25℃ 时的溶解度求溶度积(不考虑阴阳离子的副反应)。
- ①  $\text{PbI}_2$  在纯水中的溶解度为  $7.64 \times 10^{-2} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ 。  
 ②  $\text{BaCrO}_4$  在纯水中的溶解度为  $2.91 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{O}$ 。
- 9.2 根据下列各物质的  $K_{sp}$  数据,求溶解度(S)(不考虑阴阳离子的副反应)。
- ①  $\text{BaCO}_3$ ,  $K_{sp} = 2.58 \times 10^{-9}$  (S 分别用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  与  $\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  表示)。  
 ②  $\text{PbF}_2$ ,  $K_{sp} = 7.12 \times 10^{-7}$  (S 以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示)。  
 ③  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $K_{sp} = 9.8 \times 10^{-28}$  (S 以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示,沉淀物电离生成  $\text{Ag}^+$  和  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  络离子)。
- 9.3  $30.0 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$  溶液与  $50.0 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$  溶液混合,产生  $\text{AgAc}$  沉淀。平衡后,测得溶液中的  $\text{Ag}^+$  浓度为  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,求  $\text{AgAc}$  的溶度积。
- 9.4 当  $\text{SrCO}_3$  固体在 pH 为 8.60 的缓冲液中达平衡后,溶液中  $[\text{Sr}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,试计算  $\text{SrCO}_3$  的溶度积。
- 9.5 室温下  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积是  $5.61 \times 10^{-12}$ 。若  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在饱和溶液中完全电离,试计算:
- ①  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中溶解度及  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  离子的浓度。  
 ② 在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  离子的浓度。

- ③  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度。
- 9.6 将  $\text{Cl}^-$  慢慢加入到  $0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{Pb}^{2+}$  溶液中,问:
- ① 当  $[\text{Cl}^-] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,是否有沉淀生成?
  - ②  $\text{Cl}^-$  浓度多大时开始生成沉淀?
  - ③ 当  $[\text{Cl}^-] = 6.0 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,残留的  $\text{Pb}^{2+}$  的百分数是多少?
- 9.7  $1.0 \text{ cm}^3 0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  和  $99.0 \text{ cm}^3 0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$  溶液混合,能否析出沉淀? 沉淀后溶液中的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度各是多少?
- 9.8 在  $100.0 \text{ cm}^3 0.20 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{MnCl}_2$  溶液中加入  $100.0 \text{ cm}^3$  含有  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液,计算在氨水中含有多少  $\text{NH}_4\text{Cl}$  才不致生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀?
- 9.9 现有一浓度为  $c$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液,已知3价铁水合离子( $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ )是一个  $\text{p}K_a = 2.20$  的弱酸。试问当浓度  $c$  为何值时,恰好有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀析出?
- 9.10 往含有浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{MnSO}_4$  溶液中滴加  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,试问是先生成  $\text{MnS}$  沉淀,还是先生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀?
- 9.11 计算当  $\text{H}_2\text{S}$  气通入  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$  和  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$  混合溶液达饱和时,是否有硫化物沉淀生成(饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水的  $\text{H}_2\text{S}$  浓度为  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )?
- 9.12 往  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  生成  $\text{CdS}$  沉淀,要使溶液中所剩  $\text{Cd}^{2+}$  浓度不超过  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,计算溶液允许的最大酸度。
- 9.13 在下列溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和,计算溶液中残留的  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度。
- ①  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$ 。
  - ②  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$  和  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$ 。
- (提示:要考虑反应  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ )
- 9.14 分别计算下列各反应的多重平衡常数,并讨论反应的方向。
- ①  $\text{PbS} + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ac}^-$
  - ②  $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
  - ③  $\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}_3\text{O}^+$
- 9.15 已知  $\text{CdS}$  的  $K_{sp} = 1.40 \times 10^{-28}$ ,求:
- ①  $\text{CdS}$  酸溶反应的  $K$  值。
  - ② 某溶液中  $\text{H}_2\text{S}$  的起始浓度是  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度为  $0.30 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,求  $\text{CdS}$  在该溶液中的溶解度。
  - ③ 若  $\text{Cd}^{2+}$  浓度是  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,在②的条件下溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  将有多少沉淀?
- 9.16  $\text{CaCO}_3$  能溶解于  $\text{HAc}$  中,设沉淀溶解达平衡时  $[\text{HAc}]$  为  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。已知在室温下,反应产物  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的饱和浓度为  $0.040 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。求在  $1.0 \text{ dm}^3$  溶液中能溶解多少  $\text{CaCO}_3$ ? 共需多大浓度的  $\text{HAc}$ ?
- 9.17  $\text{AgI}$  分别用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理,沉淀能不能转化? 为什么?
- 9.18 向  $0.250 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{NaCl}$  和  $0.0022 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KBr}$  的混合溶液中慢慢加入  $\text{AgNO}_3$  溶液。
- ① 哪种化合物先沉淀出来?
  - ②  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  离子能否有效分步沉淀从而得到分离?
- 9.19 向含有  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液(离子浓度均为  $0.020 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )中通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和和以分离  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ,应控制  $\text{pH}$  在什么范围?
- 9.20  $100 \text{ cm}^3$  废液中含有  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaI}$ 、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaBr}$  及  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaCl}$ ,若将  $\text{AgNO}_3$  ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ) 加入其中(设溶液体积不变),则最后溶液中残留的  $\text{I}^-$  离子浓度是多少?

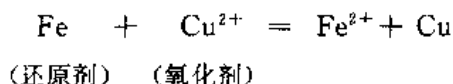
## 第 10 章 氧化还原·电化学

- 10.1 氧化数和氧化还原方程式的配平  
(Oxidation Number and Balancing of Oxidation-Reduction Equation)
- 10.2 电池的电动势和电极电势  
(Electromotive Force of Cell and Electrode Potential)
- 10.3 标准电极电势和氧化还原平衡  
(Standard Electrode Potential and Redox Equilibrium)
- 10.4 电极电势的间接计算  
(Indirect Calculation of Electrode Potential)
- 10.5 浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式  
(Effect of Concentration Upon Electrode Potential——Nernst Equation)
- 10.6 由电势测定求  $K_{sp}$  或 pH 值  
(Solve  $K_{sp}$  or pH by the Determination of Electrode Potential)
- 10.7 分解电势和超电势  
(Decomposition Potential and Overpotential)
- 10.8 化学电源  
(Battery)

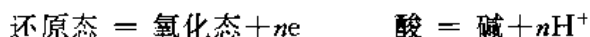
在 18 世纪末,人们把与氧化合的反应叫氧化反应,而把从氧化物夺取氧的反应叫还原反应。到 19 世纪中,有了化合价的概念,人们把化合价升高的过程叫氧化,把化合价降低的过程叫还原。20 世纪初,由于建立了化合价的电子理论,人们把失电子的过程叫氧化,得电子的过程叫还原。例如



这两个式子代表氧化、还原半反应,两个半反应组成氧化还原反应



它代表铁片和硫酸铜溶液发生置换反应生成硫酸亚铁和金属铜的离子反应方程式。反应过程中电子由 Fe 转移给  $\text{Cu}^{2+}$ , Fe 失去电子是还原剂,  $\text{Cu}^{2+}$  得到电子是氧化剂。有失电子的一方,便有得电子的一方,电子的得失一定同时发生,或者说氧化和还原一定同时发生。物质氧化态和还原态的共轭关系和酸碱共轭关系相似



前者为电子的转移,后者为质子的转移。有失质子的一方,便有得质子的一方,质子的得和失也



同时发生,即酸碱中和反应。

凡涉及有电子转移的反应就是氧化还原反应,这些电子若能顺一定方向运动便成电流。利用自发氧化还原反应产生电流的装置叫原电池;利用电流促使非自发氧化还原反应发生的装置叫电解池。原电池和电解池统称为化学电池。研究化学电池中氧化还原反应过程以及化学能和电能相互变换规律的化学分支叫电化学。

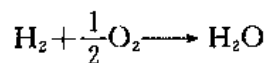
本章首先复习氧化还原反应的基本概念及氧化还原反应方程式的配平。然后着重讨论衡量物质氧化还原能力强弱的“电极电势”概念及其应用。最后介绍一些与实用化学电源及电解电镀有关的知识。

## 10.1 氧化数和氧化还原方程式的配平

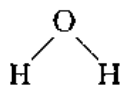
氧化还原是一类有电子转移的反应,要配平氧化还原反应方程式,就需要知道反应过程中电子转移的关系。如在



的反应里,1 mol Fe 原子失去 2 mol 电子,同时 1 mol  $\text{Cu}^{2+}$  就得到 2 mol 电子。但在  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的反应里,电子的得失关系就不那么明显

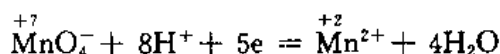
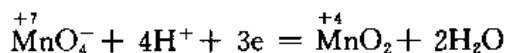


在反应过程中,1 个氧原子(半个氧分子)分别和 2 个氢原子形成 2 个共价单键



每个 O—H 键含有 1 对成键电子,由于氧的电负性大于氢,所以这对成键电子偏离 H 而靠近 O,就这对成键电子的归属而言,人为地算它归于氧。由此,可看作 H 原子失去 1 个电子,而“形式电荷”为 +1;而 O 原子由于得到 2 个电子,“形式电荷”为 -2。人们把反映电子偏移情况的“形式电荷”数称为“氧化数”(在  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 H 的氧化数为 +1, O 的氧化数为 -2),并把氧化数升高的过程叫氧化,氧化数降低的过程叫还原。现用氧化数概念观察  $\text{KMnO}_4$  中各元素的情况:  $\text{KMnO}_4$  由  $\text{K}^+$  和  $\text{MnO}_4^-$  组成,钾离子中 K 的氧化数为 +1,而在  $\text{MnO}_4^-$  中, Mn 原子周围共有 8 个电子(包括 Mn 的 7 个价电子和 K 贡献的 1 个电子),因为氧的电负性比锰大得多,所以这 8 个电子都偏离 Mn 而靠近 O,即 Mn 元素的形式电荷为 +7(并没有  $\text{Mn}^{7+}$  离子的存在,只是表明 7 个价电子偏离了 Mn),也可以说在  $\text{KMnO}_4$  中 Mn 的氧化数为 +7、O 的氧化数为 -2、H 为 +1。同理,在  $\text{MnO}_2$  中 Mn 的氧化数为 +4,而在  $\text{MnCl}_2$  中 Mn 的氧化数为 +2。

必须注意,氧化数概念并非纯属人为的形式规定,而是有实验根据的。电化学实验证明 1 mol  $\text{MnO}_4^-$  还原为  $\text{MnO}_2$  时,需要得到 3 mol 电子;而还原为  $\text{Mn}^{2+}$  时,则需得到 5 mol 电子



1 mol Mn 的氧化数由 +7 降为 +4,需获得 3 mol 电子;而由 +7 降为 +2 时则需获得 5 mol 电

子。由此可见,氧化数也反映了元素所处的氧化状态,所以氧化数也叫“氧化态”<sup>①</sup>。反应过程中氧化数的变化表明氧化剂还原剂电子转移关系<sup>②</sup>。总之,氧化数代表化合物里成键电子对偏移情况,它表明了元素的形式电荷,在应用氧化数概念时,须遵循以下几条原则。

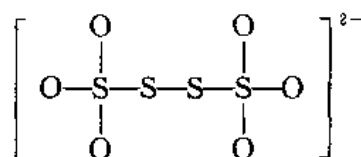
(1) 在单质中元素的氧化数等于零,因为原子间成键电子并不偏离一个原子而靠近另一个原子。

(2) 在二元离子化合物中,各元素的氧化数和离子的电荷数相一致。如  $\text{CaF}_2$  由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  组成,其中 Ca 的氧化数为 +2,而 F 为 -1。

(3) 在共价化合物中,成键电子对总是向电负性<sup>③</sup> 大的元素靠近,所以电负性最大的 F 元素氧化数总是一1,电负性次大的 O 元素一般为 -2,最常见的 H 元素一般为 +1;然后按照化合物中各元素氧化数的代数和等于零(即整个分子必定电中性)的原则来确定其他元素的氧化数。如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, H 氧化数为 +1, O 为 -2, S 则为 +6;而在  $\text{H}_2\text{SO}_3$  中, S 的氧化数则为 +4。

氧元素的氧化数一般都是 -2,也有少数例外。如在  $\text{OF}_2$  分子中,由于 F 的电负性大于 O,所以当 F 的氧化数为 -1 时, O 的氧化数为 +2。又如在  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中 Na 元素电负性小于 O,所以 Na 的氧化数为 +1 时, O 的氧化数为 -1,因为过氧化钠由  $\text{Na}^+$  和  $\text{O}_2^{2-}$  组成,过氧离子既然由两个氧原子结合为 -2 价离子,那么 O 元素的氧化数应为 -1。氢元素的氧化数一般为 +1,但化合物  $\text{NaH}$  由  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^-$  组成,此时 H 的氧化数为 -1。

此外,氧化数不一定是整数,如在  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (连四硫酸钠)中 Na 的氧化数为 +1, O 为 -2, S 则为 +2.5。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  的结构式



式中有 4 个相连的 S 原子,位于中间的 2 个 S 原子左右都以 S-S 键相联结,而 S-S 键上的成键电子对不偏不移,所以氧化数为零;而两侧的 2 个 S 的氧化数为 +5<sup>④</sup>,所以 4 个 S 平均而言氧化数就等于 +2.5。把  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  离子中 S 的形式电荷看作 +2.5 的合理性,可用以下典型的定量反应



印证。在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (硫代硫酸钠)中 S 的氧化数为 +2,当 2 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  生成 1 mol  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (其中 S 的氧化数为 +2.5)时,共失去 2 mol 电子,这 2 mol 电子恰好转移给 1 mol  $\text{I}_2$ ,使它变为  $\text{I}^-$ 。这是经典定量分析方法“碘量法”的基本反应。

各元素可能存在的氧化态与它在周期表中的位置密切相关,大多数元素的最高氧化态都等于它们的族数,了解各元素常见氧化态的情况,对系统掌握无机化学知识是很有帮助的。

中学已学氧化还原反应方程式的配平,这里仅举例说明应注意的几个问题。用氧化数升

① 人们习惯用  $\text{Mn(VII)}$ 、 $\text{Mn(II)}$  等代表 Mn 元素的氧化态为 +7 或 +2。表明氧化数时,正、负号放在数字之前;表明离子电荷数时,正、负号放在数字之后,如 Mn 的氧化数为 +2 或  $\text{Mn}^{2+}$  等。

② 中学化学课本用元素化合价的升降来表示电子转移,那里的化合价其实就指氧化数。在其他场合化合价的含义更广,如  $\text{MnO}_4^-$  中 Mn 元素的氧化数为 +7,但 Mn 和 O 之间有 4 个共价配键,所以从配位的角度看 Mn 的化合价为 4。

③ 常见元素的电负性参见本书附录 K-3(中学化学课本也有一些数据)。

④ 这 2 个 S 原子各有 3 个 S-O 键,即每个 S 原子周围有 6 个电子偏离 S,但其中有 1 个电子来自 Na 的贡献,所以可认为有 5 个电子偏离 S,所以 S 的氧化数为 +5。

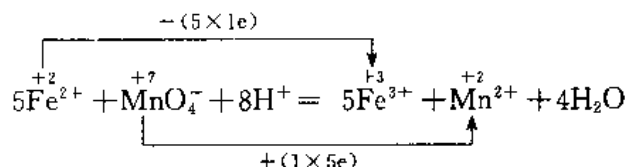
降的方法来配平氧化还原反应方程式,分3个步骤:

(1) 根据实验现象确定生成物并注意反应条件;

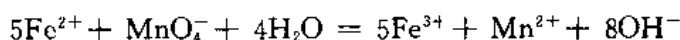
(2) 确定有关元素氧化数的变化;

(3) 按氧化和还原同时发生,电子得失数目必须相等的原则进行配平。水溶液反应根据实际情况用  $H^+$ 、 $OH^-$ 、 $H_2O$  等配平 H 和 O 元素。若写离子方程式时,还要注意电荷的配平。

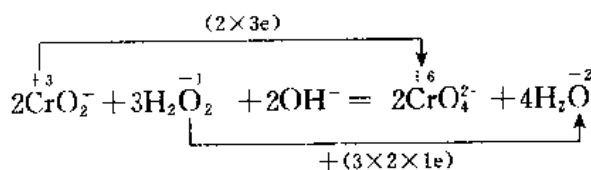
其中第(1)点是非常重要的,是写出正确反应方程式的首要问题。例如将  $FeSO_4$  溶液加入酸化后的  $KMnO_4$  溶液,  $MnO_4^-$  的紫红色褪去,生成了无色的  $Mn^{2+}$ ,其离子反应式



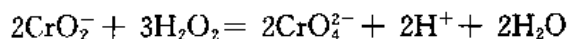
以上反应是在强酸性介质中进行的,若不顾反应条件而写成



表面上看也是配平的,但都与事实不符,都不能代表上述反应。前一个反应方程式中有  $OH^-$  生成,若溶液是碱性,  $MnO_4^-$  不能被还原成  $Mn^{2+}$ ,并且  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  与  $OH^-$  将生成  $Fe(OH)_3$  和  $Fe(OH)_2$  沉淀;后一个反应方程式里有  $MnO_2$  生成,它是棕色沉淀,与无色溶液不符。又如,碱性的亚铬酸钠溶液和过氧化氢作用生成黄色铬酸盐的离子反应方程式

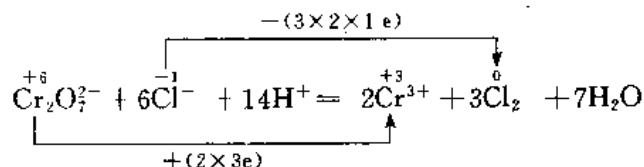


若写成

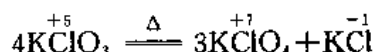


表面上看是配平的,但也与事实不符:既然是碱性溶液,当然在反应式中不应出现  $H^+$ ,并且在酸性条件  $CrO_2^-$  和  $CrO_4^{2-}$  都不能存在。总之,正确写出生成物和反应条件是首要问题。

第(2)点是确定有关元素氧化数的变化,这一步是关键,若有错,反应式往往就不能配平。例如,重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )和浓盐酸起反应放出氯气,溶液颜色变绿(这是  $Cr^{3+}$  的特征颜色),其离子反应方程式

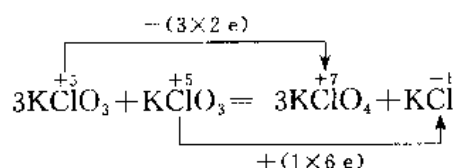


在此, Cr 的氧化数由 +6 降为 +3。但每个  $Cr_2O_7^{2-}$  中含有 2 个 Cr 原子,故当  $Cr_2O_7^{2-} \rightarrow 2Cr^{3+}$  时,总共失去  $6e$ ,这种情况容易被疏忽。又如,在高温氯酸钾( $KClO_3$ )分解生成高氯酸钾( $KClO_4$ )和氯化钾的反应方程式

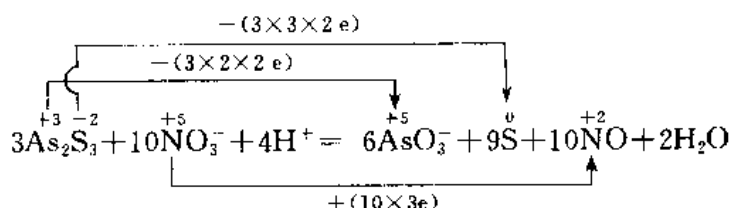


反应物只有  $KClO_3$ ,它既是氧化剂又是还原剂,在  $KClO_3$  中 Cl 的氧化数为 +5。反应过程中一部分 Cl 升高为 +7,另一部分 Cl 降低为 -1,这类反应叫歧化反应,在无机化学里还是很常见

的。下式可以明显表示氧化数的升降关系：



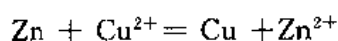
至于第(3)点,氧化剂、还原剂电子得失数目相等的原则在大多数反应里是很清楚的;有少数情况一种化合物里有两种元素同时参加氧化与还原,那么就必须把氧化数升降关系综合起来一起计算。例如,三硫化二砷( $\text{As}_2\text{S}_3$ )和浓硝酸起反应生成砷酸( $\text{HAsO}_3$ )、析出硫磺(S),并放出一氧化氮气体,其反应方程式



在此,  $\text{As}_2\text{S}_3$  里 As 的氧化数由 +3 变为 +5, S 由 -2 变为 0, 所以需要同时考虑 As 和 S 的失电子数目, 才能配平这个反应方程式。结合无机化学的学习, 应熟练掌握氧化还原反应方程式的配平。

## 10.2 电池的电动势和电极电势

氧化还原反应是电子转移的反应, 当我们选择适当电极组装成一个化学电池, 便可使这些电子沿一定方向流动而产生电流。例如反应



是自发氧化还原反应。若按图 10.1 所示, 一个烧杯内盛  $\text{CuSO}_4$  溶液, 另一个烧杯内盛  $\text{ZnSO}_4$  溶液, 锌片插入  $\text{ZnSO}_4$  溶液, 铜片插入  $\text{CuSO}_4$  溶液, 两个烧杯用“盐桥”联结起来, 盐桥(salt bridge)是一个盛 KCl 饱和溶液胶冻的 U 形管, 用于构成电子流通路<sup>①</sup>; 将锌片和铜片用导线联结, 其间还串联一个电压表, 这就成为一个由锌电极( $\text{Zn}-\text{ZnSO}_4$ )和铜电极( $\text{Cu}-\text{CuSO}_4$ )组成的原电池, 简称 Zn-Cu 电池<sup>②</sup>。在此装置里, Zn 片并未和  $\text{CuSO}_4$  直接接触, 但我们确实可以看到锌极上的 Zn 溶解而成  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  在铜极上沉积为 Cu, 电压表指针偏转告诉我们, 电流由铜极流向锌极(或电子由锌极流向铜极); 即锌电极为负极发生氧化反应, 向外电路输出电

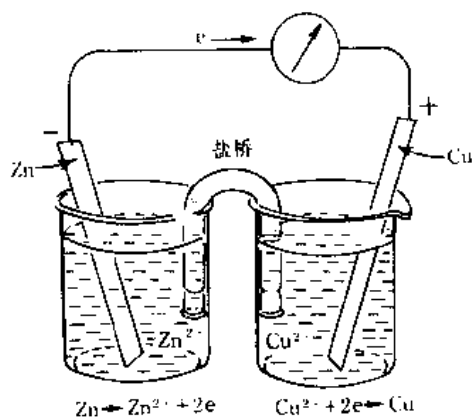
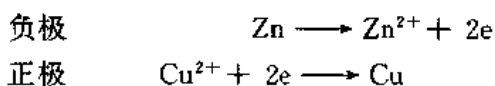


图 10.1 锌-铜电池

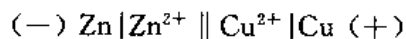
① 并消除了两个电极溶液之间的液体接界电势。

② 按这个原理组装的实用锌铜电池也叫丹聂耳(Daniell)电池, 这种电池在上个世纪曾是普遍实用的化学电源。

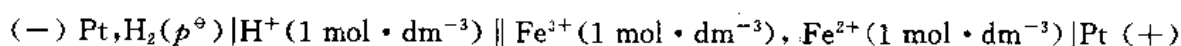
子;铜电极为正极从外电路接受电子,发生还原反应。电极反应写作



我们常用下列电池符号代表上述锌铜电池



习惯把负极写在左边,表示由 Zn 片和  $\text{Zn}^{2+}$  溶液组成负极;正极写在右边,表示由 Cu 片和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液组成了正极。金属 Zn 和  $\text{Zn}^{2+}$  溶液之间用符号 | 分开表示物相界面;正负两极之间的符号 || 代表盐桥。必要时溶液的浓度也应注明。若溶液中含有两种离子参与电极反应,可用逗号“,”把它们分开,并加上惰性电极;若电极物质含有气体,则应注明压力及其惰性电极(如 Pt 电极),并用逗号将惰性电极和气体分开。如由氢电极和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电极所组成的电池,它的电池符号是

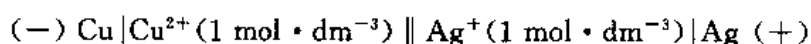


用这种表达式代表电池既简明又方便。

· 电池的电动势是指电池正负电极之间的平衡电势差。按图 10.1 装置,若用普通电压表进行测量,因普通电压表的内阻不够大而有电流通过,所以电压表读数不等于电池的电动势。若改用高阻抗的晶体管伏特计或电位差计则可直接测出电池的电动势,如测定下列锌铜电池的电流由铜极流向锌极,电池电动势等于 1.10 V,这意味着铜电极的电势比锌极高出 1.10 V。



而下列铜银电池的电动势测得为 0.46 V,这表示银电极的电势比铜电极高出 0.46 V。



由此,我们可以推断银电极的电势应比锌电极高 1.56 V (1.10 + 0.46)。以上数值都是指两个电极之间的电势差,那么单个电极的电势是怎样产生的,又怎样表示呢?现以铜电极为例:金属铜表面的自由电子有逃逸的趋势而形成**表面电势**, Cu(s)和  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  是两个物相,在界面处

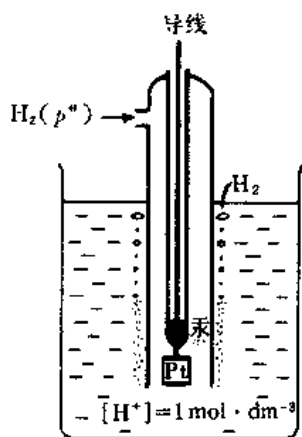
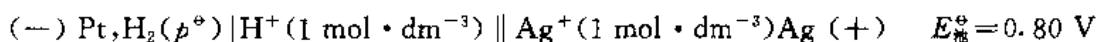
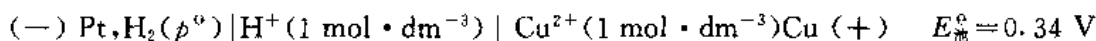
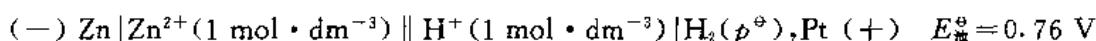


图 10.2 标准氢电极

存在**相间电势**,金属铜一侧富集了  $\text{Cu}^{2+}$ ,而溶液一侧则富集了  $\text{SO}_4^{2-}$ ,用这个**双电层模型**可定性说明相间电势的形成。一个电极的电势就是由金属的表面电势和金属和溶液界面处的相间电势所组成。至今我们还无法直接测定单个电极的电势。因为用电位差计测出的不是单电极的电势,而是电池两极的电势差。所以从实际应用的角度看,我们只要选定一个标准电极,并把它的电极电势定义为零,便可确定其他各种电极电势的相对值。按 IUPAC 惯例,已选择“标准氢电极”作为理想的标准电极,并将它的电极电势定义为零。标准氢电极的组成和装置如图 10.2 所示:把镀了铂黑的铂片插入  $\text{H}^+$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液,并通入标准压力的纯净氢气,这样的

电极叫作标准氢电极,并选定其电极电势为零,即  $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0$ 。E 的右下角注明了参加电极反应物质的氧化态和还原态。一般先写氧化态,再写还原态,并简称“电对”。右上角的“ $\ominus$ ”代表标准态,即溶液浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,或气体压力为标准压力 100 kPa。其他任何电极若与标准

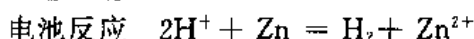
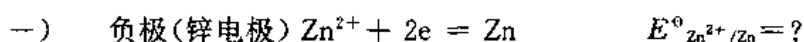
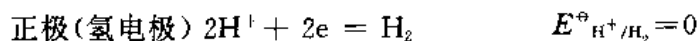
氢电极组成电池,当测定电池的电动势之后,即可确定该电极的电势。例如实验可以分别测定下列几个电池的电动势( $E_{池}^{\ominus}$ )



我们已经规定一个电池的电动势( $E_{池}$ )<sup>①</sup> 等于正电极电势和负电极电势之差,即

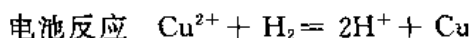
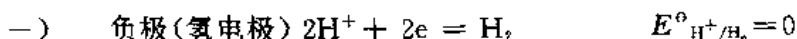
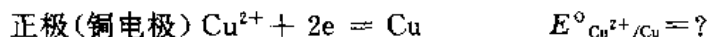
$$E_{池} = E_{正} - E_{负} \quad (10.1)$$

所以当规定标准氢电极电势为零,即可由锌氢电池的电动势求锌电极的电势。



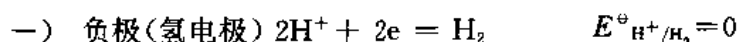
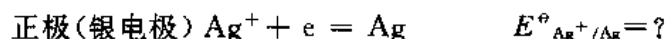
$$E_{池}^{\ominus} = E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = 0.76 \text{ V}$$

因锌电极也处于标准状态(即  $\text{Zn}^{2+}$  浓度 =  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或  $a_{\text{Zn}^{2+}} = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 已设  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} = 0$ , 所以  $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$ , 即是锌电极**标准电极电势**(standard electrode potential)。同理,可以由氢铜电池的电动势求铜电极的电势。



$$E_{池}^{\ominus} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.34 \text{ V}$$

因此  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$ , 这是铜电极的标准电极电势。由氢银电池的电动势,可以求银电极的电势。

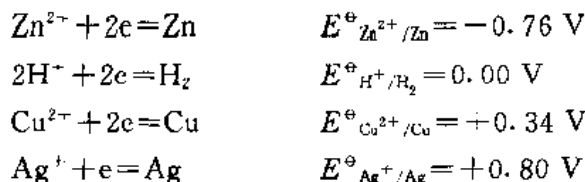


$$E_{池}^{\ominus} = E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\ominus} - E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} = 0.80 \text{ V}$$

因  $E_{\text{H}^{+}/\text{H}_2}^{\ominus} = 0$ , 所以  $E_{\text{Ag}^{+}/\text{Ag}}^{\ominus} = +0.80 \text{ V}$ 。

实验测定的电池电动势当然一定是正值;而电极的电势可以是正值,也可以是负值。正负值是相对于标准氢电极为零而言的;锌电极的  $E^{\ominus} = -0.76 \text{ V}$ , 表示锌极的电势比标准氢电极低  $0.76 \text{ V}$ ;而铜电极的  $E^{\ominus} = +0.34 \text{ V}$ , 表示铜极的电势比标准氢电极高  $0.34 \text{ V}$ 。同理,银极的电势比标准氢电极高  $0.80 \text{ V}$ 。现将锌、氢、铜、银的电极反应随其电势高低依次排列。

<sup>①</sup> 电池电动势的符号本书用  $E_{池}$  表示,也可以用 EMF(electromotive force)或 emf 或  $\varepsilon$  等,也还有用  $\Delta E$  表示两个电极电势之差。

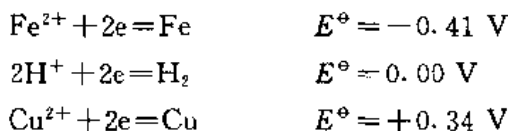


用类似的方法,我们还可以测定各种电极的电势。有些不能直接测定的,则可以间接推算(见本章第 10.4 节)。

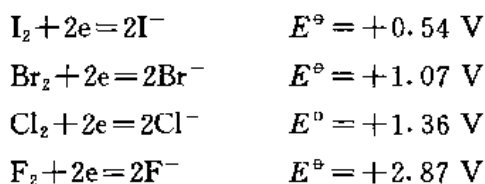
### 10.3 标准电极电势和氧化还原平衡

标准电极电势是指各参与电极反应的物质都处于标准状态时的电极电势,它的数值是相对于标准氢电极  $E^\ominus_{\text{H}^+/\text{H}_2} = 0$  而确定的。手册里记载着一系列标准电极电势数据。表 10.1 及附录 VI 列举了一些常用的  $E^\ominus$  值,并且是按照电极电势由低到高的顺序排列的。在标准氢电极以上各标准电极的电势都是负值,当它们和标准氢电极组成电池时是负极;而在氢电极以下各电极电势都是正值,显然它们和氢电极组成电池时为正极。电极电势的高低表明电子得失的难易,也就是表明了氧化还原能力的强弱;电极电势越正,就表明电极反应中氧化态物质越容易夺得电子转变为相应的还原态,如表 10.1 下端的  $\text{F}_2$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{ClO}_3^-$  等都是很强的氧化态物质即强氧化剂;电极电势越负,就是说电极反应中还原态物质越容易失去电子转变为相应的氧化态,如表 10.1 上端的 Li、K、Na 等都是很强的还原剂。两种物质之间能否发生氧化还原反应,取决于它们电极电势的差别,  $E^\ominus$  值较高的氧化态物质能和  $E^\ominus$  值较低的还原态物质能发生氧化还原反应,即表 10.1 中左下方的氧化态物质能和右上方的还原态物质起反应;反之,左上方的氧化态物质和右下方的还原态物质则不能起反应。

例如,几个有关的电极电势



按上述原则,  $\text{H}^+$  与 Fe 容易发生反应,而  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2$  则不能,这就是 Fe 置换酸里氢的反应。依同样的原则可知, Cu 则不能从酸中置换出  $\text{H}_2$ 。所谓“金属活动性顺序”,就是将这些金属的电极反应按电极电势  $E^\ominus$  顺序排列而成。卤族元素之间的置换反应,也可从其  $E^\ominus$  的顺序



看清楚。由碘至氟  $E^\ominus$  值依次增大,即夺取电子转变为还原态的倾向依次增大,即  $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$  的氧化性依次增强:  $\text{F}_2$  能使  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  氧化,  $\text{Cl}_2$  能使  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  氧化,  $\text{Br}_2$  能使  $\text{I}^-$  氧化。总之,标准电极电势表是各种物质在水溶液中氧化还原规律性的概括。正确理解和熟练运用都是重要的。

表 10-1 水溶液中的标准电极电势  $E^\ominus$  (298 K)

电 极	电 对 平 衡 式*	$E^\ominus/V$
氧化态/还原态	氧化态+e=还原态	
Li <sup>+</sup> /Li	Li <sup>+</sup> +e=Li	-3.04
K <sup>+</sup> /K	K <sup>+</sup> +e=K	-2.93
Ba <sup>2+</sup> /Ba	Ba <sup>2+</sup> +2e=Ba	-2.90
Sr <sup>2+</sup> /Sr	Sr <sup>2+</sup> +2e=Sr	-2.89
Ca <sup>2+</sup> /Ca	Ca <sup>2+</sup> +2e=Ca	-2.87
Na <sup>+</sup> /Na	Na <sup>+</sup> +e=Na	-2.71
Mg <sup>2+</sup> /Mg	Mg <sup>2+</sup> +2e=Mg	-2.37
Al <sup>3+</sup> /Al	Al <sup>3+</sup> +3e=Al	-1.66
Zn <sup>2+</sup> /Zn	Zn <sup>2+</sup> +2e=Zn	-0.76
Cr <sup>3+</sup> /Cr	Cr <sup>3+</sup> +3e=Cr	-0.74
Fe <sup>2+</sup> /Fe	Fe <sup>2+</sup> +2e=Fe	-0.45
Ni <sup>2+</sup> /Ni	Ni <sup>2+</sup> +2e=Ni	-0.26
Sn <sup>2+</sup> /Sn	Sn <sup>2+</sup> +2e=Sn	-0.15
Pb <sup>2+</sup> /Pb	Pb <sup>2+</sup> +2e=Pb	-0.13
H <sup>+</sup> /H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> +2e=H <sub>2</sub>	0.00
S/S <sup>2-</sup>	S+2H <sup>+</sup> +2e=H <sub>2</sub> S	+0.14
Sn <sup>4+</sup> /Sn <sup>2+</sup>	Sn <sup>4+</sup> +2e=Sn <sup>2+</sup>	+0.15
Cu <sup>2+</sup> /Cu	Cu <sup>2+</sup> +2e=Cu	+0.34
O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O+4e=4OH <sup>-</sup>	+0.40
I <sub>2</sub> /I <sup>-</sup>	I <sub>2</sub> +2e=2I <sup>-</sup>	+0.54
Mn(V)/Mn(IV)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +e=MnO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+0.56
As(V)/As(III)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> +2H <sup>+</sup> +2e=H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O	+0.56
Mn(V)/Mn(IV)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +2H <sub>2</sub> O+3e=MnO <sub>2</sub> +4OH <sup>-</sup>	+0.60
O <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e=H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+0.70
Fe <sup>3+</sup> /Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> +e=Fe <sup>2+</sup>	+0.77
Ag <sup>+</sup> /Ag	Ag <sup>+</sup> +e=Ag	+0.80
N(V)/N(IV)	2NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +4H <sup>+</sup> +2e=N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> +H <sub>2</sub> O	+0.80
Hg <sup>2+</sup> /Hg	Hg <sup>2+</sup> +2e=Hg	+0.85
Pd <sup>2+</sup> /Pd	Pd <sup>2+</sup> +2e=Pd	+0.95
Br <sub>2</sub> /Br <sup>-</sup>	Br <sub>2</sub> +2e=2Br <sup>-</sup>	+1.07
Cr(V)/Cr <sup>3+</sup>	HCrO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +7H <sup>+</sup> +3e=Cr <sup>3+</sup> +4H <sub>2</sub> O	+1.35
Cr(V)/Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> +14H <sup>+</sup> +6e=2Cr <sup>3+</sup> +7H <sub>2</sub> O	+1.23
Cl <sub>2</sub> /Cl <sup>-</sup>	Cl <sub>2</sub> +2e=2Cl <sup>-</sup>	+1.36
Cl(V)/Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +8H <sup>+</sup> +8e=Cl <sup>-</sup> +4H <sub>2</sub> O	+1.39
Br(V)/Br <sup>-</sup>	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +6H <sup>+</sup> +6e=Br <sup>-</sup> +3H <sub>2</sub> O	+1.42
Ce <sup>4+</sup> /Ce <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup> +e=Ce <sup>3+</sup>	+1.61
Cl(V)/Cl <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +6H <sup>+</sup> +6e=Cl <sup>-</sup> +3H <sub>2</sub> O	+1.45
Cl(V)/Cl <sub>2</sub>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> +6H <sup>+</sup> +5e= $\frac{1}{2}$ Cl <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	+1.47
Cl(I)/Cl <sup>-</sup>	HClO+H <sup>+</sup> +2e=Cl <sup>-</sup> +H <sub>2</sub> O	+1.48
Mn(V)/Mn <sup>2+</sup>	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +8H <sup>+</sup> +5e=Mn <sup>2+</sup> +4H <sub>2</sub> O	+1.51
O <sub>2</sub> <sup>2-</sup> /O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +2H <sup>+</sup> +2e=2H <sub>2</sub> O	+1.78
S(V)/S(IV)	S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> +2e=2SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	+2.01
Mn(V)/Mn(IV)	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> +4H <sup>+</sup> +2e=MnO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	+2.24
F <sub>2</sub> /F <sup>-</sup>	F <sub>2</sub> +2e=2F <sup>-</sup>	+2.87

\* 有的书刊把电极反应写成氧化半反应,如  $2F^- = F_2 + 2e$ ,  $E^\ominus$  值的排列也可以由(+) $\rightarrow$ 0 $\rightarrow$ (-). 还有的书把  $E^\ominus$  值叫标准氧化还原电势,并随电极反应写法不同分为氧化电势和还原电势,如



而

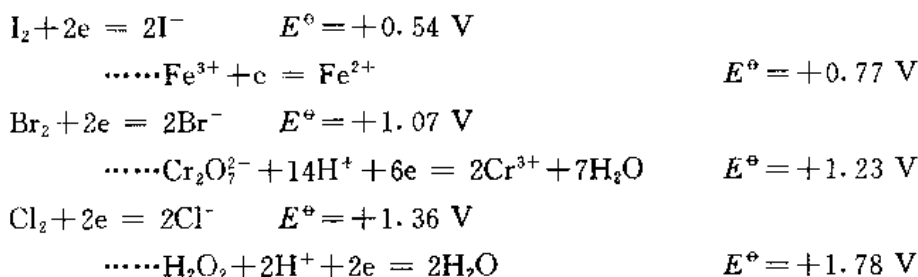


这些表达方法各有利弊,日前还不很统一,阅读参考书时,务请注意。



**【例 10.1】** 要选择一种氧化剂能使含  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的混合溶液中的  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ ，而  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  却不发生变化。试根据  $E^\ominus$  值推断  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  三种氧化剂中哪种合适？

**解** 先由表 10.1 查出有关物质的  $E^\ominus$  值



由以上数据可以明显看到：在酸性介质中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化能力最强， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  都能被它氧化；而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  不能氧化  $\text{Cl}^-$ ，但能使  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  都被氧化；只有  $E^\ominus_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  介于  $E^\ominus_{\text{I}_2/\text{I}^-}$ 、 $E^\ominus_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}$ 、 $E^\ominus_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}$  之间，所以  $\text{Fe}^{3+}$  能氧化  $\text{I}^-$ ，而不能氧化  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$ 。

综上所述，根据标准电极电势 ( $E^\ominus$ ) 可以判别水溶液里氧化还原反应的自发性。可想而知， $E^\ominus$  必定与  $\Delta G_T^\ominus$ 、 $K$  等有联系。

恒温恒压条件下，体系自由能的降低等于体系所做的最大其他功。电池反应发生过程中自由能的降低就等于电池所做的电功  $W'$

$$-\Delta G_T^\ominus = W'$$

此处电功等于电池电动势和电量的乘积，那么电池反应的电量怎样计算？已知一个电子的电量等于  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$  (库仑)，所以 1 mol 电子的电量等于

$$6.022 \times 10^{23} \times 1.602 \times 10^{-19} = 9.647 \times 10^4 \text{C} = 1 \text{F} \quad (\text{Faraday 恒量})$$

在三位有效数字的计算中  $1 \text{F} = 9.65 \times 10^4 \text{C}$

电池反应过程中若有  $n \text{ mol}$  电子转移，则转移的电量为  $n \text{F}$ 。所以电功

$$W' = n F E_{\text{池}}^\ominus$$

在此  $F$  的单位是库仑 (C)， $E_{\text{池}}^\ominus$  的单位是伏特 (V)，所以电功的单位是焦耳 (J)。

$$-\Delta G_T^\ominus = W' \quad (\text{电池的电功})$$

而

$$W' = n F E_{\text{池}}^\ominus$$

所以

$$-\Delta G_T^\ominus = n F E_{\text{池}}^\ominus \quad (10.2)$$

因为

$$-\Delta G_T^\ominus = 2.30 RT \lg K^\ominus$$

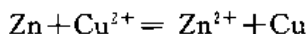
那么

$$E_{\text{池}}^\ominus = \frac{2.30 RT}{n F} \lg K^\ominus$$

当  $T = 298 \text{ K}$ ， $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  时

$$E_{\text{池}}^\ominus = \frac{2.30 \times 8.31 \times 298}{n \times 9.65 \times 10^4} \lg K^\ominus = \frac{0.0591}{n} \lg K^\ominus \quad (10.3)$$

电池电动势是可以直接测定的。利用 (10.2) 或 (10.3) 式，由该反应所组成的电池电动势就可以求氧化还原反应的平衡常数。例如 Zn 置换  $\text{Cu}^{2+}$  的反应



可分解为两个电极反应



电池电动势  $E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} = 0.34 - (-0.76) = 1.10 \text{ V}$

代入(10.3)式,得  $E_{\text{池}}^{\ominus} = \frac{0.0591}{2} \lg K^{\ominus} \quad \lg K^{\ominus} = \frac{2 \times 1.10}{0.0591} = 37.2$

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 2 \times 10^{37}$$

$K^{\ominus}$ 值很大,表示置换反应进行得很彻底。

自发氧化还原反应所组成的电池的电动势当然是(+)值,实验测定的电池电动势也都是(+)值。但在讨论氧化还原平衡问题时, $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 可以有(+)或(-)之分,并借此判断反应进行的方向。由

$$-\Delta G_{\text{r}}^{\ominus} = n F E_{\text{池}}^{\ominus}$$

关系式可以看出:自发氧化还原反应的  $\Delta G_{\text{r}}^{\ominus}$  是负值, $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 是正值;而对于非自发氧化还原反应的  $\Delta G_{\text{r}}^{\ominus}$  是正值, $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 是负值<sup>①</sup>。

一个化学反应的  $K^{\ominus}$ 若大于  $10^6$ ,可以认为反应进行得很彻底。据  $\lg K^{\ominus} = n E_{\text{池}}^{\ominus} / 0.0591$

$$\text{若 } n=1 \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.36 \text{ V}$$

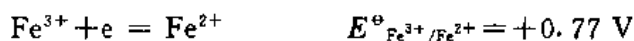
$$\text{若 } n=2 \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.18 \text{ V}$$

$$\text{若 } n=3 \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.12 \text{ V}$$

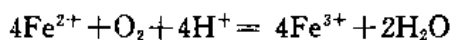
所以我们也常用  $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 是否大于  $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$  来判断氧化还原是否能自发进行,这很有实用意义。现举例说明。

**【例 10.2】** 应用  $E^{\ominus}$ 值推测:在酸性溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Co}^{2+}$  是否能被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Co}^{3+}$ ? 假设各物质都处于标准状态。

**解** 由附录 VI 查出有关物质的  $E^{\ominus}$ 值



$\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的离子反应方程式



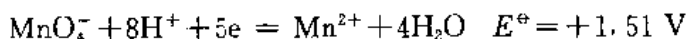
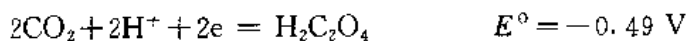
$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} - E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^{\ominus} = 1.23 - 0.77 = +0.46 \text{ V}$$

同理,计算  $\text{O}_2$  与  $\text{Co}^{2+}$  反应的  $E_{\text{池}}^{\ominus} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^{\ominus} - E_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}}^{\ominus} = 1.23 - 1.83 = -0.60 \text{ V}$  由此可以推断: $\text{O}_2$  能把  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E_{\text{池}}^{\ominus}$  为  $+0.46 \text{ V}$ ); 而  $\text{O}_2$  不能使  $\text{Co}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$  ( $E_{\text{池}}^{\ominus} = -0.60 \text{ V}$ )。

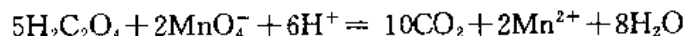
**【例 10.3】** 是否能用已知浓度的草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )来标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度?

**解**  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是具有还原性的酸, $\text{KMnO}_4$  是强氧化剂,它们的电极反应和  $E^{\ominus}$

<sup>①</sup> 通常讨论电化学问题时,电池电动势  $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 总是正值,而设  $n$  有正或负之分。当  $\Delta G_{\text{r}}^{\ominus}$  为正值时, $n$  取负值,表示逆向反应自发; $\Delta G_{\text{r}}^{\ominus}$  为负值时, $n$  取正值,表示正向反应自发。本章重点讨论利用  $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 判断反应自发方向,设  $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 有正或负之分,这样处理比较方便。



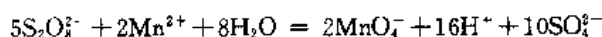
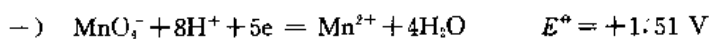
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  之间的氧化还原反应



$$E_{\text{推}}^\ominus = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus - E_{\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}^\ominus = 1.51 - (-0.49) = 2.00 \text{ V}$$

计算结果说明,该反应的  $E^\ominus$  值是很大的正值,即  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  在酸性介质中的氧化还原反应进行得很彻底。用  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标定  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度是可行的,它是定量分析化学中的经典方法之一。

氧化还原反应和酸碱反应、沉淀反应相比,反应速率较慢。对有些氧化还原反应,需从速率和平衡两方面结合考虑。例如,过二硫酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$  和硫酸锰  $(\text{MnSO}_4)$  的氧化还原反应的  $E_{\text{推}}^\ominus > +0.2 \text{ V}$  的,从化学平衡的角度看,反应可以自发进行。



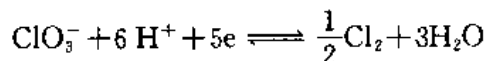
$$E_{\text{推}}^\ominus = 2.01 - 1.51 = +0.50 \text{ V}$$

但当把少量  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_5$  粉末加入  $\text{MnSO}_4$  溶液时,看不到紫红色的  $\text{MnO}_4^-$  的生成,这表明上述反应的速率很慢。只要再加入少量  $\text{AgNO}_3$  溶液,就能见到紫红色  $\text{MnO}_4^-$  的出现,这是因为  $\text{Ag}^+$  作为催化剂加快了反应速率。又如,例题 10.3 提到的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  之间的氧化还原反应,开始时反应速率是相当慢的,当反应进行到一定程度速率加快(一般情况下,随反应的进行,反应物浓度降低,速率减慢)。这是因为生成物  $\text{Mn}^{2+}$  催化了这个比较慢的反应。这种由生成物作催化剂的现象叫“自催化”作用。

## 10.4 电极电势的间接计算

前面一节曾介绍由电池电动势求电极电势,但并不是所有的电极反应都能组成一个真正能被直接测量的电池。那么它们的  $E^\ominus$  值可由  $\Delta G^\ominus$  求算也可以由其他  $E^\ominus$  间接求算。

**【例 10.4】** 根据有关  $\Delta G_f^\ominus$  值求下列电极反应的  $E^\ominus = ?$



解 查表知  $\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$       -3.3      0      0      -237.18

上述电极反应  $\Delta G^\ominus = 3 \times (-237.18) - (-3.3) = -708 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以  $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = -(-708) / (5 \times 96.5) = 1.47 \text{ V}$

**【例 10.5】** 已知①  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O} \quad E_1^\ominus = +1.45 \text{ V}$

②  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e} = \text{Cl}^- \quad E_2^\ominus = +1.36 \text{ V}$

试求③  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \quad E_3^\ominus = E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}^\ominus = ?$

解 电极反应①式减去②式可得第③式,那么  $E_3^\ominus$  是否就等于  $E_1^\ominus - E_2^\ominus$  呢?

$$E_3^\ominus = E_1^\ominus - E_2^\ominus = 1.45 - 1.36 = 0.09 \text{ V}$$

查表 10.1:  $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}^\ominus$  不是 0.09 V,而等于 1.47 V,例 10.1 中由  $\Delta G^\ominus$  的计算结果也等于 1.47 V。以上算法是错误的,因为电极电势是强度性质,不具加和性,它必须和电量( $nF$ )相乘之后,才能进行加和。如果要利用①和②式的  $E^\ominus$  求  $E_{\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2}^\ominus$ ,就必须用  $\Delta G^\ominus$  的关系式,即

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus$$

那么

$$-n_3FE_3^\ominus = -n_1FE_1^\ominus - (-n_2FE_2^\ominus)$$

$$5 \times E_3^\ominus = 6 \times E_1^\ominus - 1 \times E_2^\ominus$$

所以

$$E_3^\ominus = \frac{6 \times 1.45 - 1 \times 1.36}{5} = 1.47 \text{ V}$$

通过这个例题,可以加深对“强度性质”和“容量性质”的理解。此外,也可体会为什么下表中几个写法不同的电极反应的  $E^\ominus$  值是相同的,而  $\Delta G^\ominus$  (或  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ ) 却是不同的。

电极反应	$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus$	$\Delta G^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e} = \text{Cl}^-$	+1.36 V	$-1 \times 96.5 \times 1.36 = -131$
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+1.36 V	$-2 \times 96.5 \times 1.36 = -262$
$3\text{Cl}_2 + 6\text{e} = 6\text{Cl}^-$	+1.36 V	$-6 \times 96.5 \times 1.36 = -786$

那么,在计算电池电动势时用  $E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$  为什么是正确的呢?这是因为两个电极组成一个电池时,正极反应的得电子数等于负极反应的失电子数,因而“电量项”可以相互消去,即

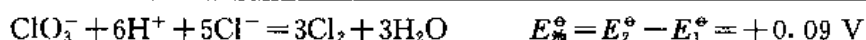
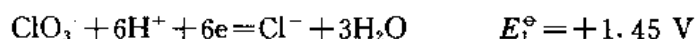
$$\Delta G_{\text{池}}^\ominus = \Delta G_{\text{正}}^\ominus - \Delta G_{\text{负}}^\ominus$$

$$-nFE_{\text{池}}^\ominus = -nFE_{\text{正}}^\ominus + nFE_{\text{负}}^\ominus$$

所以

$$E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$$

若要把例 10.5 中①和②两个电极反应组成电池,则该电池的电动势  $E_{\text{池}}^\ominus$  应该是①—② $\times 6$ ,即



$E_2^\ominus - E_1^\ominus = +0.09 \text{ V}$  是  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  氧化还原反应的电池电动势,而不是  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  的电极电势。

## 10.5 浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式

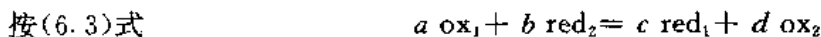
表 10.1 所列数据是指 298 K、浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、压力为标准压力  $p^\ominus$  条件下。大多数溶液里的氧化还原反应在室温进行,在 298 K 左右  $E^\ominus$  值几乎不变。而溶液的浓度却往往不一定是  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,气体的压力也不一定是  $p^\ominus$ ,并且可以有相当大的变化区间。那么怎样表述电极电势与浓度(或压力)的关系?

电极电势和 Gibbs 自由能变化的关系已如前述,任意状态的  $\Delta G_T$  与标准状态的  $\Delta G_T^\ominus$  的

关系可用 van't Hoff 等温式(106 页, 6.3 式)表示, 由此我们可以推导任意状态的  $E$  和标准状态  $E^\ominus$  的关系式。现用 ox 代表氧化态(oxidizing state), 用 red 代表还原态(reducing state)。设某电池两极的电极反应分别为



其中 a、b、c、d 分别代表反应物及生成物的系数, 所以电池反应



$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} = \Delta G_T^\ominus + 2.30 RT \lg Q$$

将  $\Delta G = -n F E$  代入上式, 得

$$-n F E_{\text{池}} = -n F E_{\text{池}}^\ominus + 2.30 RT \lg Q$$

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^\ominus - \frac{2.30 RT}{n F} \lg Q$$

当  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C}$  时

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} \quad (10.4) \textcircled{1}$$

(10.4) 式表明上述氧化还原反应在任意浓度时的电池电动势  $E_{\text{池}}$  与标准电池电动势  $E_{\text{池}}^\ominus$  的关系, 而对数项各物质的浓度则是指任意的起始浓度。现将

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} \qquad E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$$

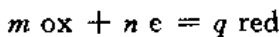
代入(10.4)式, 并略加整理, 得

$$\begin{aligned} E_{\text{正}} - E_{\text{负}} &= E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} \\ &= \left[ E_{\text{正}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c}{(\text{ox}_1)^a} \right] - \left[ E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_2)^b}{(\text{ox}_2)^d} \right] \end{aligned}$$

由此可以清楚看到, 电池两极的电极电势分别等于

$$\begin{aligned} E_{\text{正}} &= E_{\text{正}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c}{(\text{ox}_1)^a} = E_{\text{正}}^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{ox}_1)^a}{(\text{red}_1)^c} \\ E_{\text{负}} &= E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red}_2)^b}{(\text{ox}_2)^d} = E_{\text{负}}^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{ox}_2)^d}{(\text{red}_2)^b} \end{aligned}$$

推广到更为普遍的情况, 若电极反应是



则浓度与电极电势的关系式可表述为

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{red})^q}{(\text{ox})^m} = E^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{ox})^m}{(\text{red})^q} \quad (10.5)$$

(10.5) 式代表了电极电势随浓度的变化关系, 这个重要的方程式称为 Nernst 方程式。由于许多电极反应的还原态往往是固体, 如  $\text{Zn}^{2+} + 2e = \text{Zn}(\text{s})$ , 在此  $(\text{red}) = 1$ , (10.5) 式也可写为

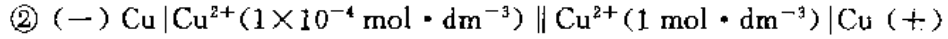
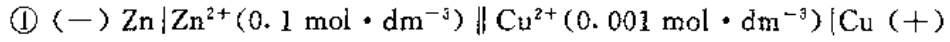
$$E = E^\ominus + \frac{0.0591}{n} \lg (\text{ox})^m$$

在使用(10.5)式时, 两项之间用(+)号还是用(-)号相连, 必须与对数项中氧化还原态相应,

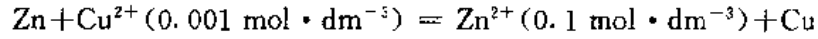
① 式中浓度的物理含义都是相对浓度。

以免有误。利用(10.4)式可以计算各种浓度的电池电动势,利用(10.5)式则可计算各种浓度的电极电势。

**【例 10.6】** 试求下列电池的电动势  $E_{\text{池}}$ 。



**解** ① 该电池的氧化还原反应方程式



查表 10.1,可知

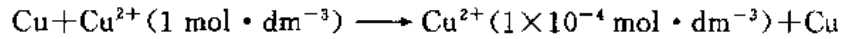
$$E_{\text{池}}^{\ominus}=E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus}-E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}=0.34-(-0.76)=1.10\text{ V}$$

代入(10.4)式,得

$$E_{\text{池}}=E_{\text{池}}^{\ominus}-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]}=1.10-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{0.1}{0.001}=1.04\text{ V}$$

$E_{\text{池}}$  小于  $E_{\text{池}}^{\ominus}$ ,即正向反应倾向减小。

② 该电池的氧化还原反应方程式



这两个电极都是 Cu 电极,但溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度有差别而产生电势差,这种电池叫作浓差电池(concentration cell)。组成浓差电池是两个浓度不同的同种电极,所以它的  $E_{\text{池}}^{\ominus}=0$ ,那么

$$E_{\text{池}}=E_{\text{池}}^{\ominus}-\frac{0.0591}{2}\lg\frac{1\times 10^{-4}}{1}=+0.118\text{ V}$$

**【例 10.7】** 已知  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}+14\text{H}^++6\text{e}^{-}=2\text{Cr}^{3+}+7\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^{\ominus}=+1.23\text{ V}$ 。按 Nernst 方程式计算,当  $(\text{H}^+)=10\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  及  $(\text{H}^+)=1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时的  $E$  值各是多少? 根据计算结果比较酸度对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化性强弱的影响。

**解** 按(10.5)式,  $E=E^{\ominus}-\frac{0.0591}{6}\lg\frac{(\text{Cr}^{3+})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{H}^+)^{14}}$

$\frac{(\text{H}^+)}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}^{3+})}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}}$	$E$
1	1	1	$E=E^{\ominus}=+1.23\text{ V}$
10	1	1	$E=1.23-\frac{0.0591}{6}\lg\frac{1}{1\times 10^{14}}=+1.37\text{ V}$
$1\times 10^{-3}$	1	1	$E=1.23-\frac{0.0591}{6}\lg\frac{1}{1\times (1\times 10^{-3})^{14}}=+0.82\text{ V}$

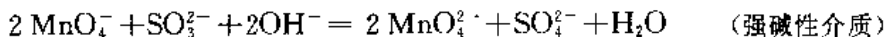
由表中数据可见,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的氧化能力( $E$  值由  $1.37\text{ V}\rightarrow 1.23\text{ V}\rightarrow 0.82\text{ V}$ )随酸度的降低而明显减弱。

凡有  $\text{H}^+$  参加的电极反应,酸度对电极电势的影响都是很大的。所以标准电极电势表常常分为酸性表(即  $\text{H}^+$  浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )和碱性表<sup>①</sup>(即  $\text{OH}^-$  浓度为  $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )。有时,还

<sup>①</sup> 见本书附录 VII。

用曲线表示 pH 与  $E$  的关系图。对于一些氧化态变化较多的元素,常常把各种氧化态之间的  $E$ -pH 曲线汇总在一起而成某元素的  $E$ -pH 图。有关内容将在无机化学课程再详细介绍。

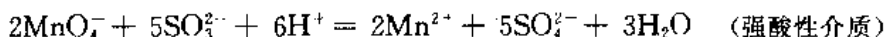
酸度不仅对氧化还原的能力有所影响,有时酸度还能影响氧化还原的产物。例如高锰酸钾 ( $\text{KMnO}_4$ ) 是强氧化剂;在浓的强碱性介质中(如  $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ),一般只能被还原到氧化态为 +6 的锰酸根 ( $\text{MnO}_4^{2-}$ );在中性或弱酸性或弱碱性的介质中,一般被还原到氧化数为 +4 的  $\text{MnO}_2$ ;在较强的酸性介质中,则能被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。例如,亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 和高锰酸钾在不同介质中的反应



(紫红) (绿)

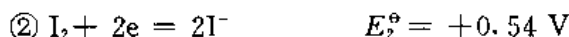


(紫红) (棕)

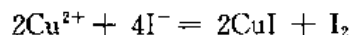


(紫红) (无色)

与电极反应有关的物质浓度的变化还可能和沉淀反应、络合反应联系在一起,从而使电极电势发生很大的变化。例如



从这些数据看,  $\text{Cu}^{2+}$  似乎不能使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ 。事实上,因为  $\text{Cu}^+$  和  $\text{I}^-$  能生成难溶性的  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{KI}$  的溶液反应是很完全的。当  $\text{Cu}^+$  浓度降得很低时,第①式的  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}$  就会升高,当升高到大于  $E_2^\ominus$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  就能使  $\text{I}^-$  氧化。 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  的氧化还原反应实际应该写成



当  $(\text{I}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,可以由  $\text{CuI}$  的  $K_{\text{sp}}$  ( $1.3 \times 10^{-12}$ ) 计算  $\text{Cu}^+$  浓度

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuI})}{(\text{I}^-)} = 1.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

将此浓度及  $(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  代入 Nernst 方程式,得

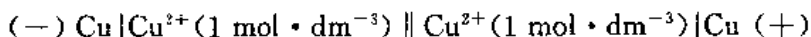
$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{(\text{Cu}^+)}{(\text{Cu}^{2+})} = 0.15 - \frac{0.0591}{1} \lg \frac{1.3 \times 10^{-12}}{1} = +0.85 \text{ V}$$

这就是反应  $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- + 2e = 2\text{CuI}$  的  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}}^\ominus = +0.85 \text{ V}$ 。此值既然大于  $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus$ , 所以  $\text{Cu}^{2+}$  能使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 即电池反应



能自发进行。此例说明沉淀的形成对电极电势的影响。

配合物(即络合物)的形成对电极电势也有明显影响。例如,下列电池



的电动势当然等于零。若往右边的电极溶液中加入适当量的氨水,由于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{NH}_3$  起反应,形成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ , 从而降低了  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度;两个铜电极由于  $\text{Cu}^{2+}$  浓度不同,电极电势就不等,而有电流产生。关于络合平衡对电极电势影响的具体计算将在第 14 章再讨论。

总之,一个电极反应电势的大小,当然首先是由电极物质的特性所决定的,其次物质的浓度(也包括气态物质的压力)也有显著影响。而浓度的变化可包括

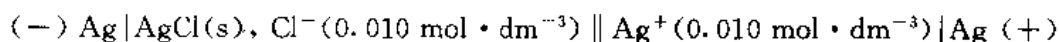
(1) 电极物质本身浓度的变化,如例题 10.6。

- (2) 参与反应  $H^+$  浓度的变化——酸度对氧化还原的影响。
  - (3) 生成难溶物使电极物质浓度发生变化——沉淀对氧化还原的影响。
  - (4) 生成络合物使电极物质浓度变化——络合物对氧化还原的影响。
- Nernst 方程式则是计算浓度对电势影响的基本公式。

## 10.6 由电势测定求 $K_{sp}$ 或 pH 值

浓度既然对电极电势有影响,我们可以设计电池测定电极电势,以确定浓度。测定了难溶物的离子浓度可以计算  $K_{sp}$ ,测定了  $H^+$  浓度可以计算 pH 值。

$AgCl$  是难溶盐,用一般的化学分析方法直接测定  $Ag^+$  和  $Cl^-$  的浓度是很困难的。但我们可以设计电池



电池的正极由金属银和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液组成,负极由金属银、 $AgCl$  固体和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $KCl$  溶液组成。这个电极的  $Ag^+$  浓度是和  $AgCl(s)$  及  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $Cl^-(aq)$  处于平衡态的浓度。测定它的电动势,就能计算  $AgCl$  的  $K_{sp}$ ;实验直接测定电池电动势后,可用 Nernst 方程式计算待求的  $Ag^+$  浓度,将  $Ag^+$  浓度和已知的  $Cl^-$  浓度相乘,就可求出  $AgCl$  的  $K_{sp}$ 。如实验测定  $E_{池} = 0.34 \text{ V}$ ,那么正极电势

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{1}{(Ag^+)_{正}}$$

负极电势 
$$E_{AgCl/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^\ominus - \frac{0.0591}{n} \lg \frac{1}{(Ag^+)_{负}}$$

所以 
$$E_{池} = E_{正} - E_{负} = 0.0591 \lg \frac{(Ag^+)_{正}}{(Ag^+)_{负}} = 0.0591 \lg \frac{0.010}{(Ag^+)_{负}} = 0.34 \text{ V}$$

$$(Ag^+)_{负} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

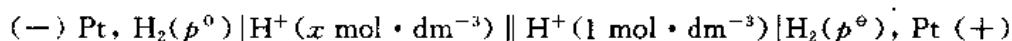
它就是和  $AgCl(s), Cl^-(0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  处于平衡状态的  $Ag^+$  浓度。所以

$$AgCl \text{ 的 } K_{sp} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-8} \times 0.010 = 1.8 \times 10^{-10}$$

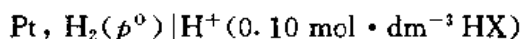
$$(Ag^+) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

一般分析方法是无法直接测定的,但是该电池电动势等于  $0.34 \text{ V}$  是很容易测准的,  $AgCl$  的  $K_{sp}$  就是用电化学方法求得的。不少化合物的  $K_{sp}$  是用这类方法测定的。

一个未知  $H^+$  浓度的氢电极和标准氢电极组成氢电极浓差电池,如



测定电池电动势( $E$ )之后,就可求得未知  $H^+$  浓度氢电极的电势,用 Nernst 方程式求  $H^+$  浓度,并换算成 pH 值。例如,设某  $H^+$  浓度未知的氢电极为



并测得电池电动势为  $0.168 \text{ V}$ ,即可计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HX}$  的 pH 值。

$$E = E_{正} - E_{负} = E_{H^+/H_2}^\ominus - E_{未知} = -E_{未知} = 0.168 \text{ V}$$

代入 Nernst 方程式

$$E_{未知} = E_{H^+/H_2}^\ominus - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{p_{H_2}}{(H^+)^2} = -0.168 = 0 - \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{(H^+)^2}$$



所以

$$0.168 = -0.0591 \lg(\text{H}^+) = 0.0591 \text{ pH}$$

$$(\text{H}^+) = 1.45 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad \text{或} \quad \text{pH} = 2.84$$

这就是  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HX 溶液的 pH 值。

以上用于测试 pH 值的电池的两个电极都是氢电极：其中负极的作用在于指示未知溶液的  $\text{H}^+$  浓度，称为指示电极；正极是一个标准氢电极，它用作测量“指示电极”的电极电势的参比标准，称为参比电极。显然，参比电极应该具有稳定的确定的电势值。标准氢电极是一种“理想”的参比电极，但制备和使用都很不方便，随时需要准备好一个纯净的氢气源，并正确控制通入的压力为 100 kPa，溶液纯度要求很高，若含少量杂质 As、S、Hg 等还会使铂黑铂电极中毒失效。所以实际工作中常采用其他稳定而又方便的电极作为间接比较的标准。常用 pH 计的参比电极是饱和甘汞电极(saturated calomel electrode, 如图 10.3 所示)，由金属汞(Hg)、固体甘汞( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )、氯化钾饱和溶液等组成，其电极反应



饱和甘汞电极电势  $E_{\text{SCE}} = +0.241 \text{ V}$ 。若  $\text{Cl}^-$  浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，则为当量甘汞电极(normal calomel electrode)，电极电势  $E_{\text{NCE}} = +0.280 \text{ V}$ 。

常用 pH 计的  $\text{H}^+$  浓度指示电极是“玻璃电极”(glass electrode)，如图 10.4 所示。玻璃电极

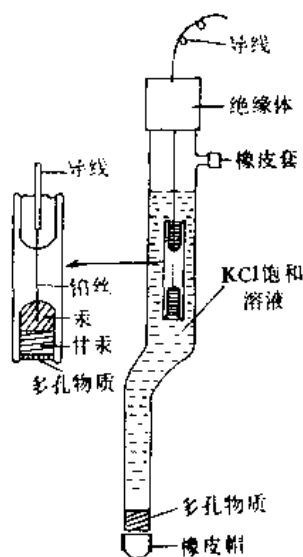


图 10.3 饱和甘汞电极

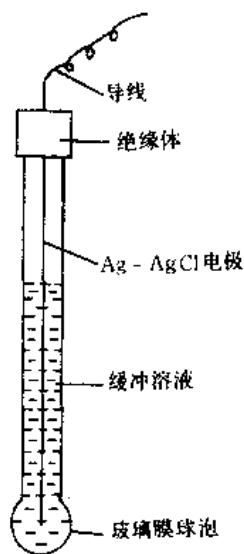
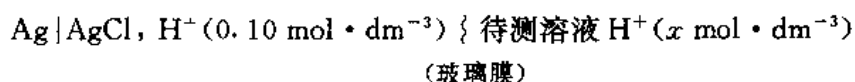


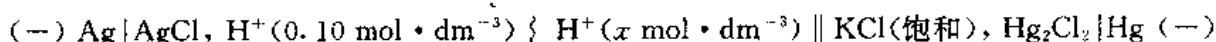
图 10.4 玻璃电极

的主要部分是头部的球泡，由对  $\text{H}^+$  特殊敏感玻璃薄膜组成，球泡内部装有 pH 值一定的缓冲溶液，其中插入一个 Ag-AgCl 电极，整个构成了玻璃电极。玻璃膜两侧溶液 pH 值不同时，就产生一定的膜电势。当球泡内部溶液 pH 值固定时，则玻璃膜电势随球泡外溶液的 pH 值变化，所以可以用它作为  $\text{H}^+$  浓度的指示电极。球泡内缓冲溶液  $\text{H}^+$  浓度通常为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。玻璃电极和待测溶液组成的电极写作



它的电势 
$$E_{\text{玻}} = E'_c - 0.0591 \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} = E'_c - 0.0591 \text{ pH}$$

将玻璃电极和饱和甘汞电极一起插入待测溶液,组成的电池写作



这个电池的电势

$$E_{\text{池}} = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}} = 0.241 - (E'_c - 0.0591 \text{ pH}) = \text{常数} + 0.0591 \text{ pH}$$

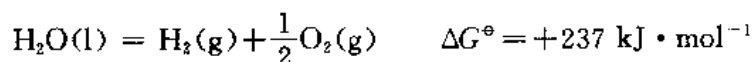
其中  $E'_c$  是各玻璃电极的仪器常数,随玻璃膜和球内 HCl 浓度而异。实际上,先用已知 pH 值的标准缓冲溶液进行校订上述常数,然后直接测  $E_{\text{池}}$ ,即可知待测溶液的 pH 值。通用 pH 计的表头读数直接用 pH 值表示,或将 pH 值直接用数字显示。具体构造及操作详见有关实验教材。

适当调整玻璃薄膜的组成或用其他敏感材料,还可制成  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{Ag}^+$  等各种离子指示电极,也叫离子选择性电极。只要把这种特殊的电极用已知浓度的溶液校订后,再插入未知溶液,就可直接读出离子浓度。这是非常方便而又快速的测定方法。

## 10.7 分解电势和超电势

当我们懂得了电极电势概念之后,便可以进一步讨论电解氧化还原的若干问题。

自发氧化还原反应所组成的电池的电动势等于两个电极电势差 ( $E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$ )。若从外部施加相反方向的电压等于或大于自发电动势,就有可能使非自发反应发生电解氧化还原。例如,水的电解反应



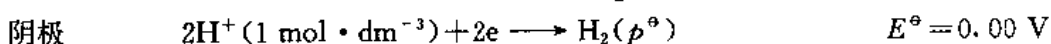
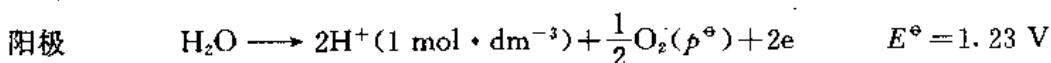
因

$$-\Delta G^\circ = nFE^\circ$$

故

$$E_{\text{池}}^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} = -\frac{237 \times 10^3}{2 \times 9.65 \times 10^4} = -1.23 \text{ V}$$

$\Delta G^\circ$  等于正值,  $E_{\text{池}}^\circ$  等于负值,即  $\text{H}_2\text{O}$  不能自发分解成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 。以上计算还说明,只要外加电压  $\geq 1.23 \text{ V}$  就能使水发生电解。电解  $\text{H}^+$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的水溶液时,电解池两极<sup>①</sup>所发生的反应



根据 Gibbs 自由能变化或电极电势计算所求得的非自发反应发生电解所需的最低电压叫理论分解电压。按前面的计算,电解水的理论分解电压即为  $1.23 \text{ V}$ ;但在实际工作时,由于电解电池的内部原因,外加电压必须高于  $1.23 \text{ V}$  才能输入电流使电解反应进行。按图 10.5 原理的装置可以测定实际所需的外加电压。

控制电阻  $R$ ,以调节输入电压。当电压 ( $U$ ) 逐渐升高时,电流 ( $I$ ) 在开始时,增加极少;当电压升高到  $1.7 \text{ V}$  时,电流突然增大,同时可以看到电极上有许多气泡产生,在阳极产生氧气,在阴极产生氢气。这表示  $\text{H}_2\text{O}$  的电解反应要在电压为  $1.7 \text{ V}$  时才能发生。使电解反应能顺利进

<sup>①</sup> 在讨论电解池的电极反应时,常用阴极(cathode)和阳极(anode)表示电池的两极。阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应。而在讨论原电池的电极反应时,常用正极、负极表示两个电极电势的高低,电势高的是正极,电势低的是负极,在外电路电流由正极流向负极。外电源的负极和电解池的阴极相联,外电源的正极和电解池的阳极相联。

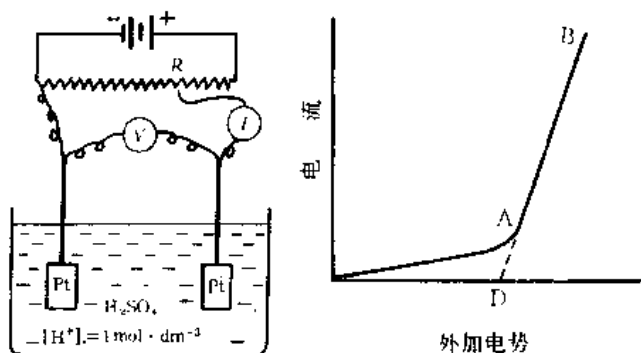


图 10.5 分解电压

行的最低电压  $D$  叫作分解电压(图 10.5)。若用  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  或  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$  代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 所观察到的分解电压的数值与此相差不多。最早研究这个现象的是 LeBlanc, 他的一些实验结果列在表 10.2。

表 10.2 水溶液电解时实际分解电压 (Pt 电极)

溶液 $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	溶液 $[\text{OH}^-] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	实际分解电压 $U/\text{V}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$		1.67
$\text{HNO}_3$		1.69
$\text{H}_3\text{PO}_4$		1.70
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$		1.66
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$		1.69
$\text{HClO}_4$		1.65
$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$		1.62
	$\text{NaOH}$	1.69
	$\text{KOH}$	1.67
	$(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ (注: $[\text{OH}^-] \neq 1$ )	1.74

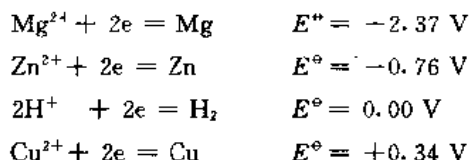
这些水溶液在电解时, 所需实际分解电压都相同, 正好说明在电极上发生的反应都是相同的(水的电解)。实际分解电压之所以高于理论分解电压, 与电极的“超电势”有关。要使  $\text{H}^+$  在阴极上还原成  $\text{H}_2(\text{g})$  的电势必须低于氢的平衡电极电势, 而  $\text{H}_2\text{O}$  在阳极电解为  $\text{O}_2$  所需的电势则高于其平衡电势  $1.23 \text{ V}$ 。为完成电解氧化还原所需电势超过其平衡电势的部分就叫超电势 ( $\eta$ )。电极反应其实是一个比较复杂的过程, 包括一系列电化学步骤, 每一步都需要相应的活化能。溶液中离子的扩散, 还有浓差极化。这些是电极超电势产生的原因。各种电极的超电势与电极材料的性质、表面状态、电解池温度、电流密度等有关。表 10.3 列举  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在一些电极上的超电势数值。

表 10.3 H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 在不同电极上的超电势  $\eta$  (25℃)

超电势 $\eta/V$	H <sub>2</sub> (1 mol · dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		O <sub>2</sub> (1 mol · dm <sup>-3</sup> KOH)	
	电流密度 $I/(A \cdot m^{-2})$		电流密度 $I/(A \cdot m^{-2})$	
	10	100	10	100
Pt(镀黑的)	0.0	0.03	0.40	0.52
Pt(平滑的)	0.0	0.16	0.72	0.85
Cu	—	0.35	0.42	0.58
Ag	0.097	0.13	0.58	0.73
Zn	0.48	0.75	—	—
Ni	0.14	0.3	0.35	0.52
石墨	0.002	—	0.53	0.90

摘自 Lange's, Handbook of Chemistry, 13th ed., (1985).

在电解工业中超电势问题是一个很重要的实际问题,有时直接影响电解反应的性质。例如,将直流电通入 CuSO<sub>4</sub> 溶液可在阴极析出 Cu,而在电解 ZnSO<sub>4</sub> 溶液或 MgSO<sub>4</sub> 溶液时,阴极产物各是什么? 现将有关电极的 E° 值摘录如下:



根据上列 E° 值, Cu<sup>2+</sup> 比 H<sup>+</sup> 容易在阴极还原,所以电解 CuSO<sub>4</sub> 溶液时阴极产物是 Cu,而 Zn<sup>2+</sup> 和 Mg<sup>2+</sup> 得电子能力都比 H<sup>+</sup> 小,似乎阴极产物都应该是 H<sub>2</sub>。其实不然,电解 ZnSO<sub>4</sub> 溶液时阴极产物是 Zn 而不是 H<sub>2</sub>;一方面,因为 ZnSO<sub>4</sub> 溶液接近中性, E<sub>H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub></sub> 降低;另一方面,因为 H<sub>2</sub> 在 Zn 电极上的超电势较高,所以电解 ZnSO<sub>4</sub> 水溶液时,在阴极 Zn<sup>2+</sup> 得电子而析出 Zn。而 Mg<sup>2+</sup> 得电子能力比 H<sup>+</sup> 小得多,所以电解 MgSO<sub>4</sub> 溶液的阴极产物是 H<sub>2</sub>。工业生产时,电解槽的操作电压是参考理论分解电势、超电势等数据,经过实际试验而选定的。

## 10.8 化学电源

按理说,只要选择适当的电极任何一个自发的氧化还原反应都能组成一个自发电池,但实际上要利用氧化还原反应作为实用化学电源并非容易。已研制成功供实际应用的化学电源种类还不多,其中人们最熟悉的莫过于锌锰干电池和铅蓄电池。

**锌锰干电池** 内部结构如图 10.6 所示。它以锌筒外壳作为负极;以中心石墨棒裹上一层由 MnO<sub>2</sub>、乙炔黑<sup>①</sup> 及 NH<sub>4</sub>Cl 溶液混和压紧的团块,作为正极;两极之间的电解液是由 NH<sub>4</sub>Cl、ZnCl<sub>2</sub>、淀粉和一定量水加热调制成的糊浆,糊浆趁热灌入锌筒,冷却后成半透明的胶

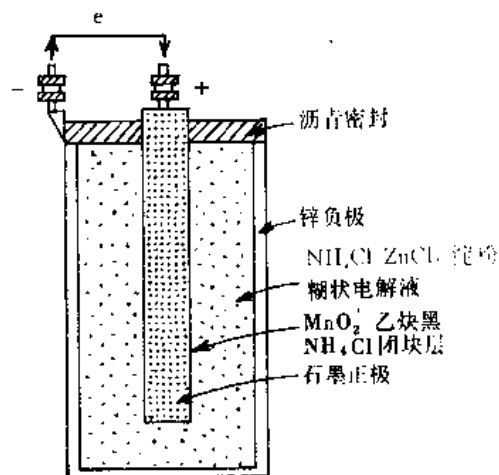
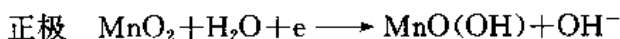
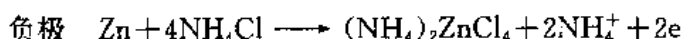


图 10.6 锌锰干电池的构造

① “乙炔黑”是乙炔在氧气不足的条件下燃烧得到的无定形炭黑,它的导电性能极好。

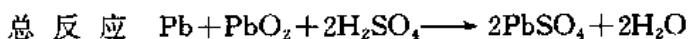
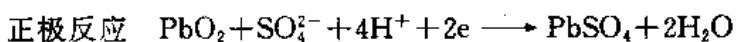
冻不再流动。锌筒上口加沥青密封,防止电解液的渗出。锌锰干电池放电时的电极反应为



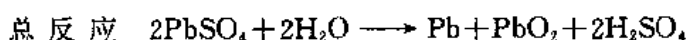
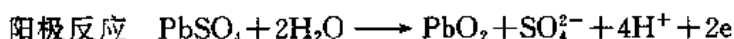
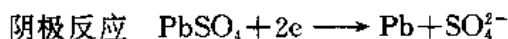
在使用过程中,锌极逐渐消耗以致穿漏,正极  $\text{MnO}_2$  的活性也逐渐衰减,最后干电池不再供电而失效。这种电池称为“一次性”电池或原电池。

蓄电池(或称二次电池)则不同,当放电到一定程度时,可以利用外电源进行充电,使电池恢复原状,就可以继续供电。这样放电、充电可以循环几百次。

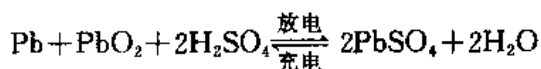
**铅蓄电池** 制作电极时把细铅粉泥填充在铅锡合金的栅格板上,然后放在稀硫酸中进行电解处理,阳极被氧化成  $\text{PbO}_2$ ,阴极则被还原为海绵状金属铅。经过干燥之后,前者为正极,后者为负极,正负极交替排列,两极之间的电解液是浓度大约为 30% 的硫酸溶液。放电时,电极反应



放电之后,正负极板上都沉积上一层  $\text{PbSO}_4$ ,所以铅蓄电池在使用到一定程度之后,就必须充电。充电时将一个电压略高于蓄电池电压的直流电源与蓄电池相接,将蓄电池负极上的  $\text{PbSO}_4$  还原成  $\text{Pb}$ ;而将蓄电池正极上的  $\text{PbSO}_4$  氧化成  $\text{PbO}_2$ 。于是蓄电池电极又恢复原来状态,以供使用。充电时电极反应



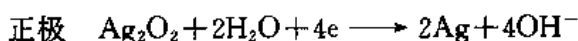
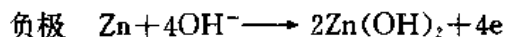
铅蓄电池的充电过程恰好是放电过程的逆反应,即



铅蓄电池具有工作电压稳定、价格便宜等优点,主要缺点是笨重。它常用作汽车的启动电源,此外,在矿山坑道车或在潜艇不能用内燃机时,也都用蓄电池作牵引动力。

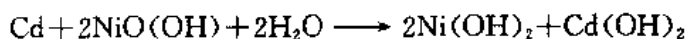
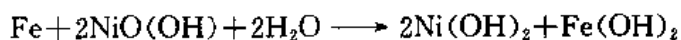
现代各项尖端技术的发展,迫切要求研制体积小、重量轻、容量大、保存时间长的各式各样新的化学电源。

**银锌电池** 一种价格昂贵的高能电池,电极反应



银锌电池具有重量轻、体积小、能大电流放电等优点,而用于宇航、火箭、潜艇等方面。电子手表、助听器、液晶计算器等只需微安或毫安级的电流,它们所使用的“钮扣”电池一般也是银锌电池。

**碱性蓄电池**(镍-铁、镍-镉两种) 是常见的商品电池。它们的贮存性、使用寿命都比铅蓄电池优越,但价格较贵,其电池反应分别是



**锂-锰氧化物充电电池** 正在研究之中。该电池中  $\text{Li}^+$  在锂-锰氧化物电极和碳电极之间移

动,它提供的能量约为镍镉电池的3倍,提供的电压为3.7V,充电1000次仍能维持其能力的90%。这种高效、安全、便宜的电池可能取代铅蓄电池和镍-镉电池。心脏起搏器是现代科学的奇迹,所用电池的电极是金属锂,固体电解质是碘化锂。最好的锂-碘电池寿命超过10年,这对心脏病患者延续生命来说堪称无价之宝。

**燃料电池** 也是一种新型电池,一种通过燃烧使化学能直接转化为电能的装置:它利用 $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CH_3OH$ 或 $NH_2-NH_2$ 等燃烧经预处理后输送到负极作还原剂,而把 $O_2$ 或空气输入正极作为氧化剂,反应产物 $H_2O$ 和 $CO_2$ 不断排出。燃料电池的能量利用率可达80%,而柴油发电机能量利用不超过40%。燃料气体都是共价分子,反应过程必须先离子化,此过程速率较慢,所以筛选催化剂是关键问题之一。燃料气体在进入装置前必须经预处理,除尽杂质,因此对大气污染比火力发电少得多。目前10—20千瓦的碱性 $H_2-O_2$ 燃料电池已应用于阿波罗登月飞行和航天飞机,磷酸型 $CH_4-O_2$ 燃料电池美国已有50台,4.8兆瓦的燃料电池发电站正在纽约和东京试运转。但由于电极催化剂成本太高,至今尚未能普遍使用,进一步提高其效率和可靠性系急待研究的课题之一。

## 小 结

凡有电子转移的反应叫作氧化还原反应。氧化数表示原子核外成键电子偏移的情况,氧化数的升降代表反应过程中的电子得失。要求熟练掌握用氧化数法配平氧化还原反应方程式。

电极电势是本章重点。选定标准氢电极电势等于零而确定的一套标准电极电势数据(表10.1)表述各种物质在水溶液里氧化还原能力的强弱,各电极的 $E^\circ$ 值就是该电极与标准氢电极组成的电池的电动势。利用这些数据,可以计算其他各种氧化还原反应所组成的电池的电动势

$$E_{\text{池}}^\circ = E_{\text{正}}^\circ - E_{\text{负}}^\circ$$

进而计算该电池反应的平衡常数(10.3式)。电极电势的间接求算必须运用 $\Delta G^\circ$ 的加和性。

表10.1的 $E^\circ$ 值是指在298K水溶液浓度为 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 或气体分压为 $p^\circ$ 的数据。当 $E_{\text{池}}^\circ$ 大于+(0.2至0.4)或小于-(0.2至0.4)时,可直接用 $E_{\text{池}}^\circ$ 作为反应自发性的判据,否则要考虑浓度的影响(习题10.12)。高温熔融盐的电极反应不能用这些数据。使用表10.1时要注意条件。

Nernst方程式表示浓度与电极电势的关系。在考虑浓度的变化时,要注意是否有沉淀或络合反应所引起浓度的巨大变化。由于电池电动势容易直接测定,所以我们又可根据实验测定的 $E$ 值求浓度,借此可以测定溶液的pH值及沉淀物的 $K_{sp}$ 。

在本教程范围内分解电势与超电势概念以及化学电源等只要求作一般了解。

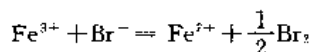
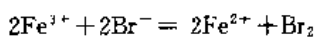
## 课外读物

- [1] 廖代正“氧化数与价的区别”,化学通报 1979 (6)62
- [2] 吴仲达“电动势形成机理和电极电势含义”,化学教育 1983 (3)5
- [3] 鲁梅“金属的电极电位、电离势和活动顺序”,化学通报 1978 (4)45
- [4] 沈慕昭、胡志彬“酸性锌锰电池反应的进一步探讨”,化学教育 1985 (6)16

- [5] 徐丰“什么是生物电化学”,化学通报 1987 (3)60  
 [6] 陆兆得“漫谈燃料电池”,大学化学 1993 (1)7

## 思 考 题

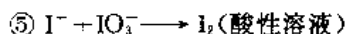
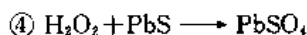
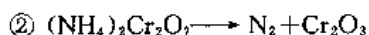
- (1) 什么是“氧化数”,它的实验依据是什么?  
 (2) 指出下列化合物里各元素的氧化数:  
 $\text{PbCl}_2$   $\text{PbO}_2$   $\text{K}_2\text{O}_2$   $\text{NaH}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$   $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$   
 (3) 举例说明什么是“歧化反应”。  
 (4) 本章曾提到过 4 种电极:金属电极、气体电极、氧化还原电极和难溶盐电极。分别举例说明。  
 (5) 用电池电动势判别反应自发方向时,什么情况下可以不考虑浓度的影响?联系习题 10.12、10.13 讨论。  
 (6) 举例说明什么是“参比电极”。  
 (7) 下列两个反应的  $E_{\text{a}}^{\ominus}$  是否相等?  $\Delta G^{\ominus}$  和  $K_{\text{c}}$  是否相等?



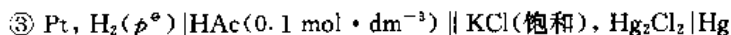
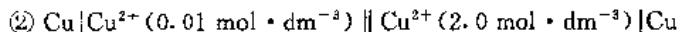
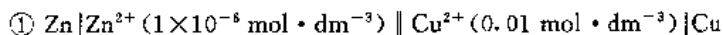
- (8) 铁和过量 HCl 起反应得 Fe(Ⅰ)的化合物,而 Fe 和过量  $\text{HNO}_3$  起反应则得 Fe(Ⅲ)的化合物,为什么?  
 (9) 要使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  而又不引入其他金属元素,  $\text{H}_2\text{O}_2$  是理想的氧化剂。求该反应的  $E_{\text{a}}^{\ominus}$ 。  
 (10) 实验事实告诉我们:当  $\text{pH}=8$  时,  $\text{AsO}_2^-$  可以使  $\text{I}_2$  完全还原成  $\text{I}^-$ ;而当  $[\text{H}^+]=4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  却又能使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ 。试用  $\text{H}^+$  浓度对电极电势的影响说明之。  
 (11) 粗铜片中常含杂质 Zn、Pb、Fe、Ag 等,将粗铜作阳极、纯铜作阴极,进行电解精炼可以得到纯度为 99.99% 的铜。试用电极电势说明这 4 种杂质是怎样和铜分离的。

## 习 题

10.1 配平下列各氧化还原反应方程式,并注明有关元素氧化数的变化。

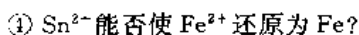
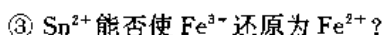
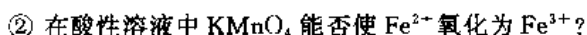
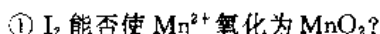


10.2 写出下列电池的电极反应、电池反应,并利用表 10.2 数据计算它们的电池电动势(25℃)。



10.3 若设  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 的  $E^{\ominus}$  为零,那么  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\ominus}$ 、 $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}$  各是多少?

10.4 参考  $E^{\ominus}$  值,判断下列反应能否进行?



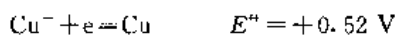
10.5 根据  $E^{\ominus}$  值计算下列反应的平衡常数,并比较反应进行的程度。

- ①  $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag} = \text{Fe}^{2+} + \text{Ag}^+$   
 ②  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ = 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$   
 ③  $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{Br}^- = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Br}_2$

10.6 利用附录 N 中已知的  $\Delta G_f^\ominus$  值, 求下列电极反应的标准电极电势。

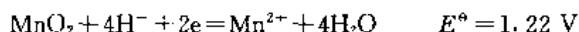
- ①  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$   
 ②  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = 2\text{H}_2\text{O}$

10.7 已知  $\text{Cu}^{2+} + \text{e} = \text{Cu}^+ \quad E^\ominus = +0.15 \text{ V}$



求:  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu} \quad E^\ominus = ?$

10.8 已知  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1.51 \text{ V}$



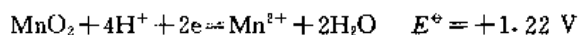
求:  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = ?$

10.9 已知  $\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad E_f^\ominus = 0.93 \text{ V}$

查必要数据, 求:  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \quad E_f^\ominus = ?$

10.10 用  $\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$  的标准电极电势和  $\text{H}_2\text{S}$  的电离常数计算  $\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2\text{S}$  的标准电极电势。

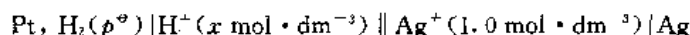
10.11 已知  $\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^- \quad E^\ominus = +1.36 \text{ V}$



按  $E^\ominus$  值判断反应  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  的自发性。这和实验室制  $\text{Cl}_2$  的方法是否矛盾? 为什么?

10.12 银不能置换  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  里的氢, 但银可以和  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HI}$  起置换反应产生氢气。试用电极电势解释上述现象。

10.13 实验测定下列电池  $E = 0.78 \text{ V}$ , 求该溶液的  $[\text{H}^+]$ 。



10.14 实验测定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HX}$  的氢电极和饱和甘汞电极所组成电池的电动势为  $0.48 \text{ V}$ , 求  $\text{HX}$  的电离常数。

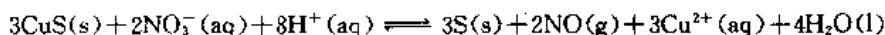
10.15 已知  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \quad E^\ominus = +0.28 \text{ V}$



求:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) = \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^- \quad K_{sp} = ?$

10.16 往  $0.10 \text{ mmol AgCl}$  沉淀中加少量  $\text{H}_2\text{O}$  和过量  $\text{Zn}$  粉, 使溶液总体积为  $1.0 \text{ cm}^3$  时。试用计算说明  $\text{AgCl}$  能否被  $\text{Zn}$  全部转化为  $\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

10.17 试用两种方法计算下列氧化还原反应的平衡常数。



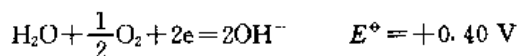
10.18 已知  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus = +0.77 \text{ V} \quad E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^\ominus = -0.45 \text{ V}$

① 试计算  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e} = \text{Fe} \quad E^\ominus = ?$

② 设计两个电池分别计算  $\text{Fe} + 2\text{Fe}^{3+} = 3\text{Fe}^{2+}$  的平衡常数。计算结果说明什么问题?

10.19 将  $1 \text{ 安培} \cdot 1 \text{ 小时}$  的电量通入  $\text{AgNO}_3$  溶液电解槽, 在阴极能析出几克金属银? 用相同的电量通入  $\text{CuSO}_4$  溶液, 能得多少克金属铜? 将这些电量通入  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液, 阴极是否能得到金属铝?

10.20 在常温常压电解  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 阳极放出  $\text{O}_2(p^\ominus)$ , 阴极放出  $\text{H}_2(p^\ominus)$ , 利用



计算理论分解电势。若用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 理论分解电势是否相同?



## 第 11 章 原子结构

- 11.1 经典核原子模型的建立  
(Establishment of Classical Nuclear Atomic Model)
- 11.2 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论  
(Hydrogen Atomic Spectrum and Bohr Hydrogen Atom Theory)
- 11.3 微观粒子特性及其运动规律  
(The Characteristic and Movement Rule of Microscopic Particle)
- 11.4 氢原子量子力学模型  
(Quantum Mechanical Model of Hydrogen Atom)
- 11.5 多电子原子结构与周期律  
(Configuration of Polyelectronic Atom and Periodic Rule)
- 11.6 元素某些基本性质的周期变化规律  
(The periodic Changing Rules of Element Properties)

人们对原子、分子的认识要比对宏观物体的认识艰难得多。因为原子和分子过于微小,人们只能通过观察宏观实验现象,经过推理去认识它们。一般是根据实验事实提出原子和分子的理论模型,如果设想的模型不符合新的实验事实,就必须修改,甚至摒弃旧的模型,再创建新的模型。人们对原子、分子结构认识的过程实际上是根据科学实验不断创立、完善模型的过程。按其历史顺序,大致可分为以下几个重要的阶段:经典核原子模型的建立<sup>①</sup>,微观粒子能量量子化规律的发现,氢原子玻尔理论以及近代量子力学原子结构理论。本章将参考这个历史顺序,着重通过一些重要的科学实验来阐述有关原子结构的若干重要概念。例如:微观粒子能量量子化、波粒二象性特征及其与宏观物质绝然不同的运动规律,原子核外电子运动状态、电子在核外周期性排布及其与化学性质之间的联系。

### 11.1 经典核原子模型的建立

自从 19 世纪初 Dalton 建立原子学说以后,“原子是不可分割的最小微粒”在人们脑海中留下了深刻的印象。直到发现了电子、X 射线和放射性现象,人们才舍弃原子不能再分割的传统观念,并进而探讨原子的组成和结构问题。

---

<sup>①</sup> 经典核原子模型的建立一节可作为阅读材料,希望回顾这段历史有助于我们较全面地了解人类认识微观世界原子结构的过程。

## 1. 电子的发现与电子的荷质比

19世纪物理学家在研究低气压下气体的放电现象时首先发现了电子。在一个两端各嵌有一个金属电极的玻璃管中(图 11.1)通过几千伏特的高压电。当管中气体压力降到  $10^{-4}$ — $10^{-6}$  mm 汞柱后,气体发光现象减弱<sup>①</sup>,而在管中荧光屏上可看到一条笔直的荧光带。这说明从阴极发出了一种看不见的射线,这种射线能够透过狭缝并撞击荧光物质而产生荧光,这种射线称为**阴极射线**(cathode rays)。

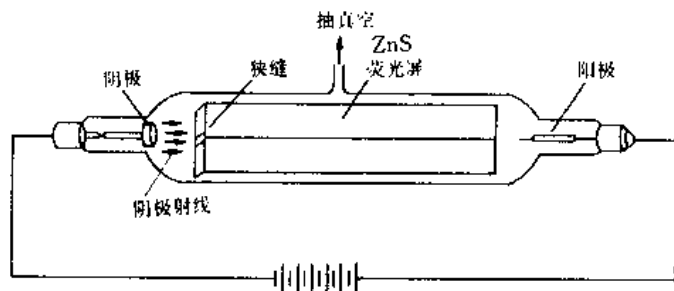


图 11.1 放电管中的阴极射线

Crookes 等人研究了阴极射线的性质,发现这种射线在外加电场或磁场的作用下会发生偏转,在电场中它偏向正极,说明它带有负电荷。阴极射线还可以将放电管中的小转轮推向阳极,这说明它具有动能。因此他们认为阴极射线不是光波,而是一种带负电并具有质量的微粒所组成的粒子流——电子流。但电子带多少电荷?有多大质量?是否普遍存在于原子中呢? Thomson 和 Millikan 的著名实验圆满地回答了这些问题。

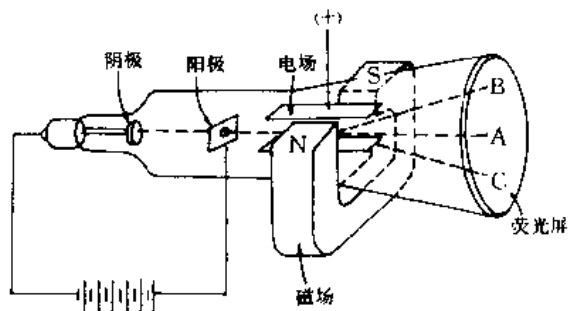


图 11.2 荷质比测定示意图

Thomson 于 1897 年利用电场及磁场对带电质点运动的影响测定了电子的荷质比( $e/m$ )。他用图 11.2 的装置,使阴极射线通过一个阳极小孔直射在荧光板上,板上的 A 点即发出荧光。如阴极射线分别受到外加电场和磁场的作用,它便发生偏转,磁偏转方向和由电场引起的偏转方向相反,故射线束分别落在荧光屏的 B 点和 C 点上。如果同时精确调节电场、磁场的强度可使阴极射线正好回到原来水平方向,射线又会投射到荧光屏的 A 点上,这时电子所受的磁力( $Hev$ )和电力( $Ee$ )应该相等,即

$$Hev = Ee$$

式中  $e$ 、 $v$  分别代表电子的电荷和速度,  $E$ 、 $H$  分别代表电场和磁场强度。由此得电子的速度为

$$v = E/H \quad (11.1)$$

在电场或磁场作用下,电子自 A 点移动的距离及仪器位置可求得运动的曲率半径  $r_0$ ,由经典力学知道离

<sup>①</sup> 如管中气体压力降到  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  mm 汞柱,残留气体由于放电而使管内出现明亮的紫色辉光。辉光的颜色随管中所盛气体不同而异( $H_2$  气产生紫色辉光),人们后来利用这种现象制作各种彩色霓虹灯。

心力等于  $mv^2/r$ , 则

$$Hev = Ee = mv^2/r \quad e/m = \frac{v}{Hr} \quad (11.2)$$

将(11.1)式代入(11.2)式, 即得

$$e/m = \frac{E}{H^2 r} \quad (11.3)$$

式中  $E, H, r$  值都可由实验测定, 求出的  $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Thomson 等人还证明, 阴极线的  $e/m$  值不因电极材料或放电管中残余气体的性质而改变, 而是一个常数。如能测得电子的电荷, 就可由  $e/m$  值直接求得电子的质量( $m$ )。

1909 年 Millikan 设计了一个精巧的油滴实验(图 11.3)来测定电子的电荷。他先用喷雾器将一些油珠喷入箱中, 当有少量油珠经过小孔坠入两电极极板之间时立即将小孔关闭。通过显微镜观察和测定各油滴在不加电场时自由下落的速度, 再用 X 射线使两电极板间的气体电离, 电离出的电子将以不等的数目附着在小油滴上, 使它们分别带有 1 个、2 个或多个的电荷, 这时施加电场于电极, 则带电的油滴就会受到上方正电极板的吸引向上运动。只要电场的作用力大于地心引力, 则油滴慢慢上升, 上升的速度与油滴所带电荷成正比。假设上升速度最小的油滴只带一个电子, 计算表明其他油滴所带电量总是一个最小电量( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )的整数倍, 这个最小电荷量, 就应该是一个电子所具有的基本电量。根据  $e/m$  数值, 即可以得到电子的质量  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。

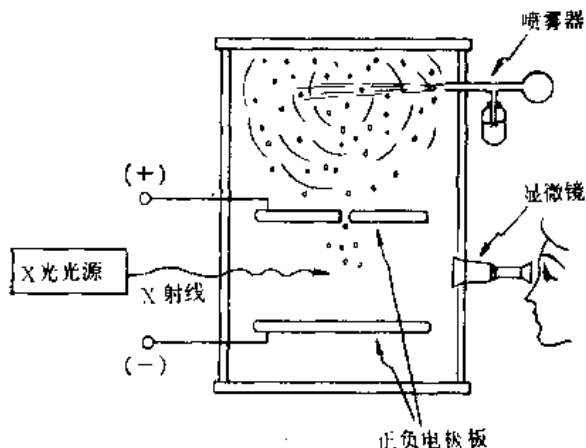


图 11.3 Millikan 油滴实验示意图

Thomson 和 Millikan 都是用了十分简单的实验装置与最基本的物理定律确定了电子的电荷和质量。随后人们还用许多其他方法产生电子, 如紫外光照射物质、加热金属丝、放射性元素放出  $\beta$  射线等。各种来源的电子的  $e/m$  值相同, 可见电子普遍存在于原子之中。

## 2. 核型原子和核电荷数

既然所在原子中都含有电子, 那么中性的原子除了带负电的电子外必然还有带正电的部分。电子和正电部分在小小的原子空间如何分布? 1911 年英国物理学家 Rutherford 所作  $\alpha$  粒子散射实验回答了这个问题。

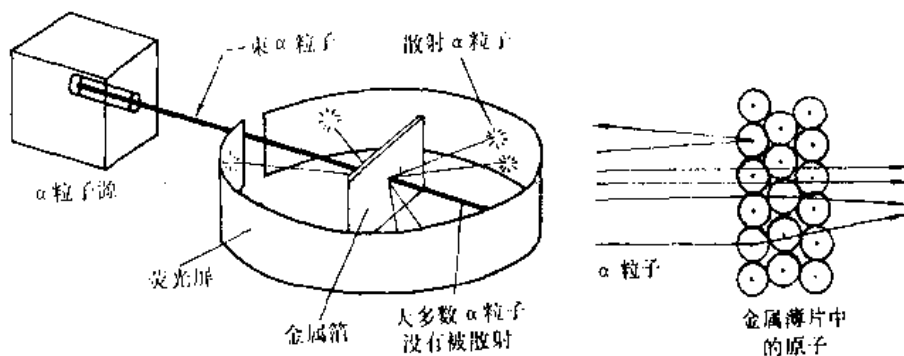


图 11.4  $\alpha$  粒子散射实验装置和散射示意图

Rutherford 用(如图 11.4)一束带正电荷的高速  $\alpha$  粒子流<sup>①</sup> 轰击一块很薄的金箔( $10^{-8} \sim 10^{-7} \text{ m}$  厚), 发现绝大多数  $\alpha$  粒子几乎不受阻拦地成直线通过; 只有极少数(约万分之一)  $\alpha$  粒子的运动方向发生偏转, 个别的  $\alpha$  粒子被反射回来(粒子散射的角度分布可通过作用在 ZnS 屏上产生的闪光测量)。这表明原子中正电荷占的

<sup>①</sup>  $\alpha$  粒子是氦核  $\text{He}^{2+}$ , 它的质量数为 4, 带 2 个正电荷(核电荷数=2)。

空间很小,因而 $\alpha$ 粒子通过金箔时,只有极少部分遇到这种质量较大带正电荷的质点的排斥而折回。这个带正电的质点位于原子中心,就是**原子核(nucleus)**;而大部分 $\alpha$ 粒子是直线通过的,说明电子在原子核外“较大”的空间内运动。由于电子很轻,容易被较重的 $\alpha$ 粒子推开,不会妨碍 $\alpha$ 粒子的通行。

Rutherford 通过散射实验认识了原子核的存在,提出了核型原子模型。原子中心有一个原子核,它集中了原子全部正电荷和几乎全部质量,而带负电的电子在核外空间绕核高速运动。通过这个实验装置,还能根据不同散射角( $\theta$ )的 $\alpha$ 粒子的比例近似得到原子核电荷数( $Z$ )及核的大小。他当时计算出金原子核 $Z$ 值为 $100 \pm 20$ ,与现知正确原子核电荷数 79 接近。

关于金原子核的大小,可以通过散射实验估算一下它的数量级。设一个动能为 $\frac{1}{2}mv^2$ 的 $\alpha$ 粒子与一个原子核在 $180^\circ$ 方向碰撞,如 $\alpha$ 粒子接近原子核至最近距离 $r_0$ , $\alpha$ 粒子的动能将全部转化为两者之间的库仑排斥势能,这时

$$\frac{1}{2}mv^2 = K \frac{Z_1 e Z_2 e}{r_0}$$

其中 $\alpha$ 粒子的 $m = 6.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ; 镭衰变产生的 $\alpha$ 粒子,其 $v = 1.60 \times 10^7 \text{ m/s}$ ,  $\alpha$ 粒子核电荷数 $Z_1 = 2$ ,金原子的核电荷数 $Z_2 = 79$ 。此外

$$K^{\text{①}} = 9.00 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$$

$$r_0 = K \frac{Z_1 Z_2 e^2}{(1/2)mv^2} = \frac{9.00 \times 10^9 \times 2 \times 79 \times (1.60 \times 10^{-19})^2}{\left(\frac{1}{2}\right)(6.68 \times 10^{-27})(1.60 \times 10^7)^2} = 4.26 \times 10^{-14} \text{ m}$$

可见,原子核半径( $r_0$ )约为 $10^{-14} \text{ m}$ 或更小。实验证明一般原子核半径范围是在 $10^{-15} \sim 10^{-16} \text{ m}$ ,只有原子半径(约 $10^{-10} \text{ m}$ )的万分之一到十万分之一。

进一步测定各元素的原子核正电荷数(称为质子数,也相当于核外电子数)是由 Rutherford 的一个弟子 Moseley 于 1912 年通过另一个实验来完成的。Moseley 用高速电子轰击放电管中作为对阴极的金属(靶子)时(见图 11.5 左),金属原子中内层电子被激发后,外层电子受原子核的吸引,可以从外层跳到内层(图 11.5

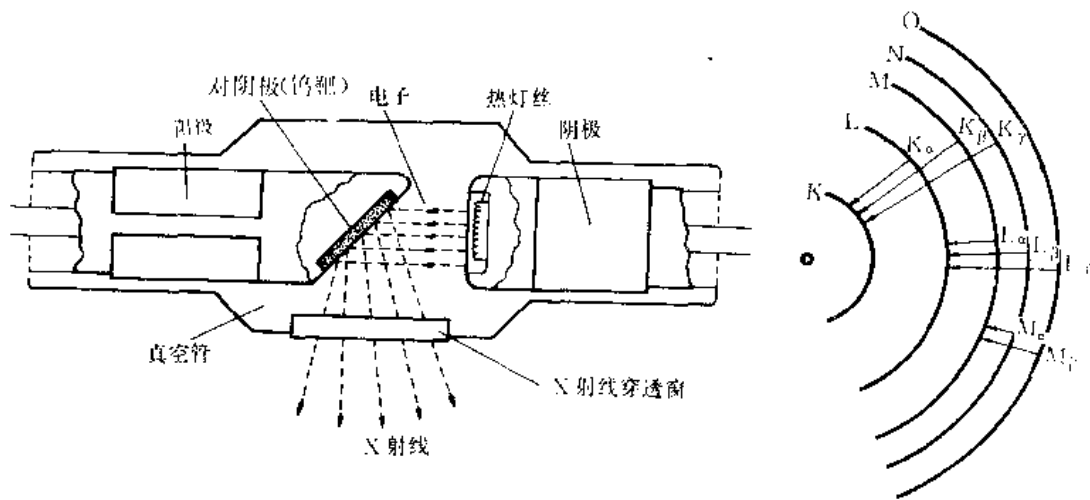


图 11.5 X 射线管及 X 射线的产生示意图

①  $K$  为库仑定律  $(F = K \frac{Q_1 Q_2}{r^2})$  中的比例恒量,当采用静电制单位时  $K = 1$ 。

如采用国际单位制时  $K = 9.00 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ 。

$K$  又称静电力恒量,即  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ , 其中真空电容率  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

右)。这时以所谓的 X 射线<sup>1)</sup>的形式放出能量,这是一种能量很高具有极大穿透力的电磁波,波长一般在 10—2000 pm 之间。X 射线包括一系列波长不同的射线,如原子中内层(K 层)电子被激发, L、M、N 等外层电子跳入 K 层,就分别放出称为 K $\alpha$ 、K $\beta$ 、K $\gamma$  的 X 射线,如外层电子跳入到 L 层相应得 L $\alpha$ 、L $\beta$ 、L $\gamma$  射线。其中 K 射线能量最大,波长最短,它们是各元素原子的特征 X 射线。

Moseley 将周期表中各个金属依次作为放电管中的对阴极(阳极)材料,比较各种元素的 K $\alpha$  射线的波长。他发现金属材料的原子序数越大,则释放出的 K $\alpha$ (或 K $\beta$ )射线波长越短,频率越高。如以各元素 K $\alpha$ (或 K $\beta$ )射线频率的平方根与元素的原子序数作图,两者有直线关系(图 11.6)并可以经验式

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (11.4)$$

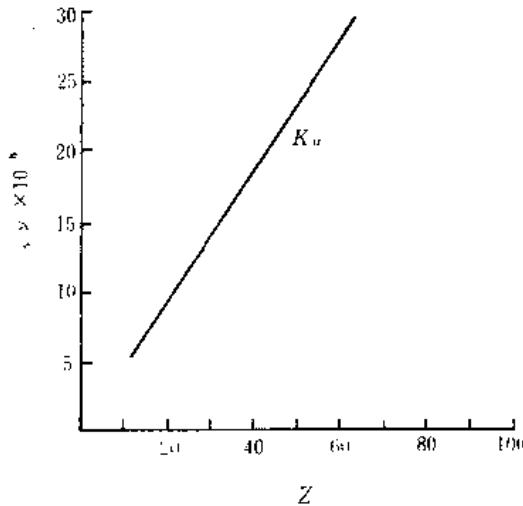


图 11.6 Moseley 定律

表示之。式中  $\nu$  是频率,  $Z$  是原子序数(atomic number),  $a$  和  $b$  是常数。这项关系称为 Moseley 定律。

Moseley 分析这些实验结果指出,从一个元素到下一个元素,原子中有一个基本数量在规则地增加,这个数量只能是原子核内的正电荷数,它也就是周期表中的原子序数,随后人们又根据精确的  $\alpha$  粒子散射实验进一步证实了这个结论。Moseley 的实验既测定了核电荷数又指出了原子序数的物理意义,这些成果都巩固、发展了当时的核型原子模型和周期律。

综上所述,从 19 世纪末到 20 世纪初,经过几十年的时间,人们通过很多有意义的科学实验,发现了原子中普遍存在电子,测定了电子的电荷和质量。Rutherford 的  $\alpha$  粒子散射实验对原子结构理论的发展具有很大影响,他所提出的经典核型原子模型,使人们认识了

在原子中原子核的位置、大小和核电荷数。后来人们又发现原子核还可以再分为带正电荷的质子和不带电的中子。原子中这 3 种基本粒子(质子、中子、电子)的性质分别以两种单位表示列于表 11.1 中。

表 11.1 氢原子和 3 种基本粒子的性质

	电 荷		质 量	
	SI 制(C)	原子电荷单位*	SI 制(kg)	原子质量单位(amu)**
电子(e)	$-1.6022 \times 10^{-19}$	-1	$9.1096 \times 10^{-31}$	0.00055
质子(p)	$+1.6022 \times 10^{-19}$	+1	$1.6726 \times 10^{-27}$	1.0073
中子(n)	0	0	$1.6749 \times 10^{-27}$	1.0087
氢原子(H)	电中性		$1.673 \times 10^{-27}$	1.008

\* 原子电荷单位是以一个电子电荷量作为 1 个电荷单位。

\*\* 原子质量单位(atomic mass unit, 缩写为 amu)是以  $^{12}\text{C} = 12.000000$  作为标准的相对质量。

从表中数据可见,质子、中子的质量同氢原子的质量几乎一样,而电子的质量只是氢原子质量的  $\frac{1}{1837}$ 。可见,原子核虽小,但它集中了原子 99.9% 以上的质量。

1) 早在 1895 年伦琴(Roentgen)就发现了这种特殊射线,当时人们对此射线性质不了解,所以叫 X 射线。为了纪念伦琴,X 射线又叫伦琴射线。

## 11.2 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论

氢原子是最轻、最简单的原子,因它的原子核只含有 1 个质子,核外只有 1 个电子。由此人们研究核外电子运动的规律就从氢原子入手。由实验发现原子光谱中各谱线的波长都有一定的规律性,其中最简单的是氢原子光谱。如在抽成真空的放电管中充入少量氢气,并通过高压放电,则氢气放出玫瑰红色的可见光,紫外光和红外光。利用三棱镜,这些光线可以被分成一系列按波长次序排列的不连续的线状光谱(图 11.7)。

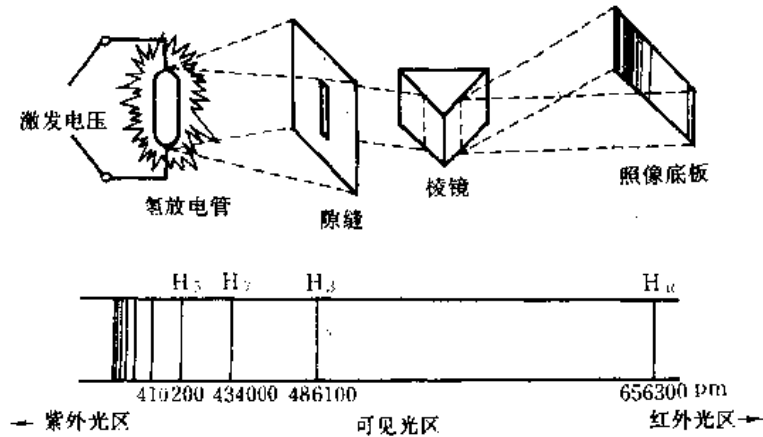


图 11.7 氢光谱仪示意图及氢原子可见光光谱

1885 年瑞士的一位中学教师 Balmer 在观察氢原子的可见光谱线时发现谱线的波长 (wave length) 符合

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (11.5)$$

经验公式<sup>①</sup>。式中  $\bar{\nu}$  为波数,即波长 ( $\lambda$ ) 的倒数;  $n$  为大于 2 的正整数;  $R_H$  称为 H 原子 Rydberg 常数,它等于  $1.09677576 \times 10^7 \text{m}^{-1}$ 。

继 Balmer 之后, Luman 及 Paschen, Bracket, Pfund 等人又相继发现分布在图 11.7 氢可见光区左右侧的紫外及红外光谱区的若干谱线系,它们也可以用公式

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (11.6)$$

来表示。式中  $n_1$  和  $n_2$  都是正整数,而且  $n_2 > n_1$ ; 当  $n_1 = 1$  时,该谱线系称为紫外光谱区 Lyman 线系;  $n_1 = 2$  时,即为可见光谱区 Balmer 线系;而当  $n_1 = 3, 4, 5$  时,依次代表红外光谱区 Paschen 线系、Bracket 线系及 Pfund 线系。

如何解释氢原子线状光谱的实验事实呢? 按照经典电磁学理论:电子绕核作圆周运动,原子不断发射连续的电磁波,原子光谱应是连续的;而且由此电子的能量逐渐降低,最后坠入原子核,使原子不复存在。实际上原子既没有湮灭,原子光谱也不是连续的而是线状的。

1913 年丹麦青年物理学家 Bohr 在 Rutherford 核原子模型基础上根据当时刚刚萌芽的 Planck 量子论(1900 年)和 Einstein 的光子学说(1905 年),发表了自己的原子结构理论,才从

<sup>①</sup> Balmer 最早得出的经验公式是  $\lambda = \frac{3646.00 \times n^2}{n^2 - 4}$ , 后来 Rydberg 把此式整理成(11.5)式,成为更简单的经验公式。

理论上解释了氢原子光谱的规律。

Planck 量子论是在解释黑体辐射规律过程中提出来的。绝对黑体是一种理想的辐射体,它们能全部吸收外来电磁波的能量,在受到强热时又能同时发射出连续波长的电磁辐射。实验发现,黑体加热时辐射出光的

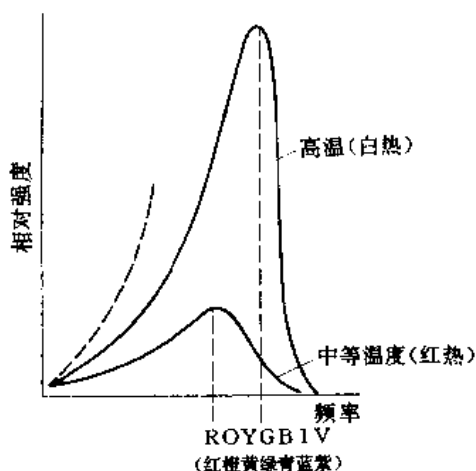


图 11.8 黑体在不同温度下辐射的相对强度

强度与频率的关系是随温度不同而不同。图 11.8 中给出不同温度下的两条强度变化曲线,它们说明:若将黑体加热至中等温度(红热)时,它辐射出的光大部分是红光,并呈现红色;随着温度不断升高,辐射强度( $I$ )极值向高频率移动,黑体由红色变成橙色、黄色,最后辐射强度激增至白热状态时,黑体完全变为白色了,而不是紫色。经典物理无法解释这个实验的事实,因为他们认为随着温度增加,黑体辐射强度和频率都应随之增加(以图中虚线表示),最后应辐射出蓝色或紫色的光。当时物理学家将这个事实与经典物理的矛盾称之为紫外灾难(ultraviolet catastrophe)。

1900 年 Planck 在深入分析实验数据和经典物理计算方法的基础上,第一次提出:能量象物质微粒一样是不连续的(discontinuous),能量包含着大量微小分立的能量单位,称为量子(quanta);不管物质吸收或发射能量,总是吸收或发射相当于量子整数倍的能量;每一个量子的能量与相应电磁波的频率成正比

$$E = nh\nu$$

比例常数为  $h$ , 称 Planck 常数, 其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $n$  为正整数(1, 2, 3...)。与黑体辐射频率  $\nu$  相应的电磁波是黑体中一个原子群以相同频率振动而发出的, 这一原子群中的原子, 振动频率相同, 而振动能量只能是辐射量子的几倍即  $1h\nu, 2h\nu, 3h\nu, \dots$  也就说能量是量子化的, 而不是连续的。不同辐射频率( $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots$ )对应着不同的原子群。所有这些振动原子都能发出辐射并处于热平衡状态, 它们的能量是按 Boltzmann 分布定律分布的。具有  $nh\nu$  的振动原子的相对几率为  $e^{-nh\nu/kT}$ , 它随着  $\nu$  增加按指数大大下降, 因此高频率的振动原子和相应高频率的辐射总是非常少。这类似于气体分子能量分布情况(图 2.10), 能量高的分子所占份额极少。沿着这个思路, Planck 令人满意地解释了, 在高温时黑体辐射的光不只是高频率的蓝色光和紫色光, 而是各不同原子群各自发射不同频率的光, 从红到紫七色光都有, 混合而为白光。

Planck 研究黑体辐射第一次摆脱了经典物理的束缚提出了微观世界的一个极重要特征——能量量子化, 这是一次物理学上的革命, 可以说 Planck 开辟了旧量子论发展的时代。但当时许多物理学家对此难以置信, 后来越来越多的发现证明微观现象都是以能量甚至其他物理量(如角动量)不能连续变化为特征(又称量子特征), Planck 量子论才被世人所公认。

1905 年 Einstein 对光电效应的成功解释是证明能量量子化的另一个实例。19 世纪末人们发现, 光的照射可使电子从金属表面上逸出, 导致金属带正电而使验电器的金箔张开。逸出的电子称为光电子(Photoelectron)。Einstein 第一次应用 Planck 量子论概念解释了上述现象, 并提出了光子学说。他认为: 一束光是由具有粒子特征的光子(photon)所组成, 每一个光子的能量与光的频率成正比, 即  $E_{光子} = h\nu$ 。可以想象, 一定频率光波的能量就集中在光子上。在光电效应中这些光子在与电子碰撞时传递能量, 每一次碰撞, 一个光子将其能量传给一个电子。下式可以表示电子吸收能量( $h\nu$ )后, 一部分用于克服金属对它的束缚所需要的最小能量( $h\nu_0$ , 又称脱出功  $\omega$ ), 其余部分则变为光电子的动能( $E_K$ )

$$h\nu = \omega + E_K = h\nu_0 + \frac{1}{2} m v^2$$

只有当光子能量  $h\nu > \omega$ , 即光的频率超过  $\nu_0$  时才可以产生光电子; 光子的能量越大(相应频率越高)则电子得到的能量也越大, 发射出来的光电子能量也就越大。如某一定频率光的光子能量不够大, 即当  $h\nu < \omega$  时, 即使

增加光的强度(即增加光子的数目)也不能撞击出某特定金属中的电子。可见,电子能否逸出金属以及逸出的光电子动能大小,是依赖于光的频率大小,与光的强度无关。因此,只有把光看成是由光子组成,光的能量是量子化的,才能理解光电效应。

Bohr 理论从以下两个基本假设出发来建立他的原子结构模型。

**第一个假设** 核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动,电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量;而且每一个稳定轨道的角动量( $L$ )是量子化的,它等于  $h/2\pi$  的整数倍,即

$$L = n \frac{h}{2\pi} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

$n$  称为量子数,  $h$  是 Planck 常数。Bohr 又将这个轨道角动量量子化条件与物体运动的经典力学公式相结合,计算出氢原子中电子运动的速度、轨道半径和能量。

按经典力学理论,作圆周运动的物体的离心力等于向心力,设  $m$  为电子质量,  $v$  为速度,  $r$  为圆周半径,  $Z$  为原子核电荷数,则有

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad (11.7) \text{①}$$

Bohr 将角动量  $mvr$  用式  $mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$  (11.8)

表示,即角动量等于  $h/2\pi$  的整数倍。由(11.7)、(11.8)式可求得电子的速度和轨道半径(氢原子核电荷数  $Z=1$ ),即

$$v = \frac{e^2}{2\epsilon_0 nh} \quad (11.9)$$

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} = \frac{(8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^2 n^2}{3.1416(9.110 \times 10^{-31} \text{kg})(1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2}$$

$$= 52.92 \times n^2 \text{ pm} \approx 53 \times n^2 \text{ pm} \quad (11.10)$$

由(11.10)式可知,只有某些轨道是电子的允许轨道,当

$n=1, r_1=53 \text{ pm}$	最靠近核的轨道
$n=2, r_2=212 \text{ pm}$	次靠近核的轨道
$n=3, r_3=477 \text{ pm}$	再次靠近核的轨道

Bohr 又根据经典力学计算了电子能量。设电子的总能量等于其动能与位能之和,即

$$E_{\text{总}} = E_{\text{动能}} + E_{\text{位能}}$$

氢原子核电荷  $Z=1$ , (11.7)式可写为

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

又知  $E_{\text{动}} = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r} \quad E_{\text{位}} = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

则  $E_{\text{总}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{e^2}{2r}$  (11.11)

将(11.10)代入(11.11)式,得到每个电子能量

$$E_{\text{总}} = - \left( \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \cdot \left( \frac{1}{n^2} \right) = -B \frac{1}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots) \quad (11.12)$$

$$B = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{电子}^{-1} = 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

① (11.7)式中  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = K$ , 为静电力恒量。



( $\sim 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{电子}^{-1}$  或  $13.6 \text{ eV} \cdot \text{电子}^{-1}$ )

当	$n=1, E_1 = -B$	氢原子基态能量
	$n=2, E_2 = -B/4$	氢原子处于激发态
	$n=3, E_3 = -B/9$	氢原子处于较高的激发态
	$n=4, E_4 = -B/16$	氢原子处于更高的激发态

如量子数  $n$  继续增加, 原子能量亦随之增加(负得更少); 当  $n$  值趋近无穷大( $\infty$ ), 则电子在无穷远处的能量等于零。将各轨道电子电离到无穷远所需之能量就是(11.12)式各相应轨道能量的正值。

$$E_n = B \frac{1}{n^2} \quad (11.13)$$

基态氢原子的电离能即为  $E = B = +13.6 \text{ eV}$

**第二个假设** 电子在不同轨道之间跃迁时, 原子会吸收或辐射出光子。吸收和辐射出光子能量的多少决定于跃迁前后的两个轨道能量之差, 即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{光子} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11.14)$$

应用上述 Bohr 原子模型, 可以定量解释氢原子光谱的不连续性。氢原子如从外界获得能量, 电子将由基态跃迁到激发态。因原子中两个能级间的能量差是确定的, 当不稳定的激发态的电子自发地回到较低能级时, 就以光能形式释放出有确定频率的光能, 如可见光、Balmer 系谱线, 就是电子从  $n=3, 4, 5, 6 \dots$  等轨道跃迁到  $n=2$  轨道时所放出的辐射; 其中最亮的一条红线(H $\alpha$ )则是由  $n=3$  能级跃迁到  $n=2$  能级时所放出的, 第二条(H $\beta$ )则是由  $n=4$  能级跃迁到  $n=2$  能级时所放出的。正是这种能级的不连续性, 使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线。(11.14)式中  $\nu$  是对应谱线的频率。

由 Bohr 模型不难直接导出 Balmer 等人的经验规律。将(11.12)式代入(11.14)式, 可得

$$\Delta E = B \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

因为  $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ , 则

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (11.15)$$

比较(11.15)式和(11.6)式, 两者几乎完全一致。其中  $\frac{B}{hc} = R_H$ , 由  $\frac{B}{hc}$  中包含的基本常数  $m, e, h, c$  等计算得  $1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , 并经质量修正后得到的数值为  $1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , 与  $R_H$  的实验值极为相近。

(11.15)式所代表的是一个普遍公式, 根据这一公式 Lyman、Balmer 等线系的波数  $\bar{\nu}$  可分别表示为

Lyman 系	$\bar{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(紫外区)
Balmer 系	$\bar{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(可见区)
Paschen 系	$\bar{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(红外区)
Bracket 系	$\bar{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(红外区)
Pfund 系	$\bar{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right)$	(红外区)

根据 Bohr 模型的以上结论, 可将 Lyman、Balmer、Paschen 等线系所代表的 H 原子的不

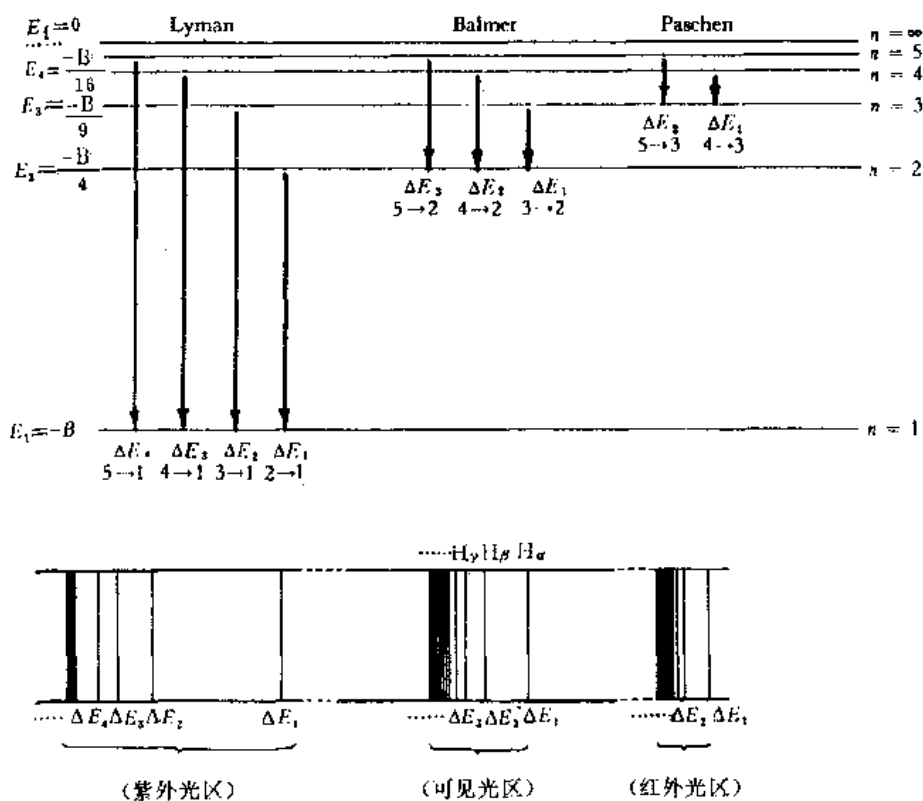


图 11.9 氢原子各系谱线形成示意图

同能级之间的跃迁一并表示于图 11.9 中。

Bohr 理论虽然成功地解释了氢原子光谱,但它具有很大的局限性:它只能解释氢原子及一些单电子离子(或称类氢离子,如  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{3+}$ ...等)的光谱,而对于这些光谱的精细结构根本无能为力;对于多电子原子,那怕只有两个电子的 He 原子,其光谱的计算值与实验结果也有很大出入。这些情况说明,从宏观到微观物质的运动规律发生了深刻变化,原来适用于宏观物体的运动规律用于微观物体已经失效。人们开始认识到,从 Planck 发展到 Bohr 的这种旧量子论都是在经典物理的基础上加进一些与经典物理不相容的量子化的条件,它本身就存在着不能自圆其说的内在矛盾。出路在于彻底抛弃经典理论的体系,建立新的理论。不久发展起来的量子力学在揭示宇宙间物质运动规律时就比经典力学更为深刻更具有普遍意义。用量子力学来处理微观粒子的运动,才得到了符合实验事实的结果。

### 11.3 微观粒子特性及其运动规律

微观粒子与宏观物体的性质和运动规律不同,它既有波动性又具微粒性(即波粒二象性),并且不可能同时准确测定微粒的位置和动量(即测不准关系)。

#### 1. 微观粒子波粒二象性

光的本质从 17 世纪末开始就是物理学中长期争论的问题,后来分成微粒学说和波动学说两大派。前者主张光是粒子流(光子流),光子能量集中在光子上,光的强度  $I = \rho h\nu$ (式中  $\rho$  代

表光子密度)。而波动说认为光是一种波动,而且被实验证明是一种可由波动方程来描绘的电磁波。若以  $\phi$  来代表电磁波的振幅,则光的强度  $I = \phi^2/4\pi$ 。光的波动学说长时期内占据统治地位。20 世纪初 Einstein 提出光子学说解释了光电效应之后,物理学家又通过大量实验证实,迫使人们在承认光是波动的同时,必须承认光是由一定能量和动量( $mc$ )的光子所组成。一般来说与光传播有关的现象,如干涉和衍射,表现出光的波动性;而涉及光与实物相互作用有关的现象,如发射、吸收、光电效应等表现出光的粒性。这样的双重性就称为光的波粒二象性。

综合上述两种学说,光的强度既与光子密度又与光波振幅的平方成正比,故在一定频率下,光子密度( $\rho$ )与光波振幅的平方( $\phi^2$ )成正比。按 Einstein 相对论的质能联系定律,光的动量( $P$ )与光波波长( $\lambda$ )成反比,即

$$I = \rho h\nu = \phi^2/4\pi \quad \rho \propto |\phi|^2 \quad (\nu \text{ 一定}) \quad (11.16)$$

$$E = mc^2 = h\nu \quad P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (11.17)$$

这两个关系式都能充分表明,光的粒子性与波动性是紧密相联的。

1924 年,法国年青物理学家 Louis de Broglie 在光的波粒二象性的启发下,大胆提出电子等实物微粒也具有波粒二象性。他认为:正像波能伴随光子一样,波也以某种方式伴随具有一定能量和一定动量( $P$ )的电子等微观粒子,他第一次提出著名的 de Broglie 关系式

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (11.18)$$

预言了电子的波长。式中  $m$  代表微粒如电子的质量,  $v$  为微粒的运动速度, Planck 常数  $h$  将微粒的粒子性和波动性定量地联系起来。这个式子虽然在形式上和(11.17)关系式相似,但它包含着一个全新的观念。

1927 年,也就是 de Broglie 假设提出 3 年之后,电子衍射实验完全证实了电子具有波动性。一束电子流经加速并通过金属单晶体(晶体中质点按一定方式排列,相当一个光栅),可以清楚地观察到电子的衍射图样(图 11.10),根据电子衍射图计算得到的电子射线的波长与

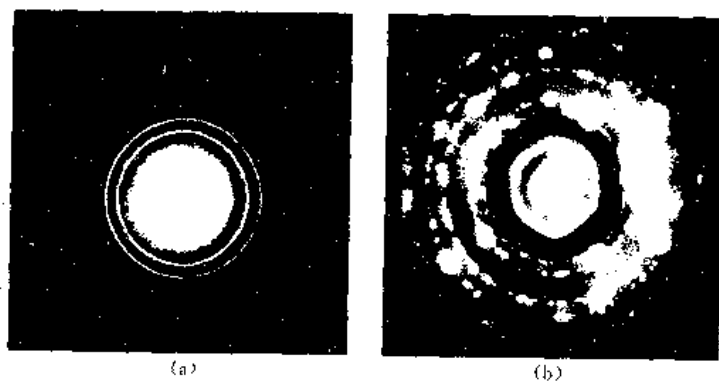


图 11.10 电子通过 Al 箔(a)和石墨(b)的衍射图

de Broglie 式预期的波长完全一致。用  $\alpha$  粒子、中子、原子或分子等粒子流做类似实验,都同样可以观察到衍射现象,完全证实了实物微粒具有波动性的结论。

根据 de Broglie 关系式,动量  $P = mv$  的任何粒子的波长为  $\lambda = h/P$ 。例如,电子在 1 V 的

电压下的速度<sup>①</sup>为  $5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电子的质量( $m$ )为  $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $h$  为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$  ( $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ), 则电子的波长

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 12 \times 10^{-10} \text{ m} = 1200 \text{ pm}$$

表 11.2 列出利用 de Broglie 式计算得到的各种粒子的波长, 任何运动质点(包括垒球和枪弹等)都可按 de Broglie 式计算它们的波长。但由表 11.2 可见, 宏观物体的波长极短, 以致根本无法测量(作为比较, 在通常的电磁波中以  $\gamma$  射线波长最短, 其波长也在  $10^{-2} \text{ pm}$  量级), 所以宏观物体的波性难以察觉, 主要表现为粒性, 服从经典力学的运动规律。只有像电子、原子等质量极小的微粒才具有与 X 射线相近的波长, 当它们透过晶体时就有衍射现象, 表现出波动性。

表 11.2 粒子的波长

物体粒子	质量 $m/\text{kg}$	速度 $v/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	波长 $\lambda/\text{pm}$
1V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^5$	1200
100V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^6$	120
1000V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$1.9 \times 10^7$	37
10000V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^7$	12
He 原子(300K)	$6.6 \times 10^{-27}$	$1.4 \times 10^3$	72
Xe 原子(300K)	$2.3 \times 10^{-25}$	$2.4 \times 10^2$	12
垒球	$2.0 \times 10^{-1}$	30	$1.1 \times 10^{-22}$
枪弹	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^3$	$6.6 \times 10^{-23}$

## 2. 测不准关系及几率分布

人们总是根据经典力学用准确的位置和速度(或动量)来描述一个宏观物体的运动状态, 但对于具有波动性的微观粒子经典力学已经不适用了。微观粒子运动又是遵从什么规律呢? 若用光学显微镜去观察原子中电子的位置, 光遇到大小与其波长相近的物体会产生衍射, 故物体位置测量的准确性受入射光波长的限制。用光去测量物体位置的精确度( $\Delta x$ )不能超过光的波长, 如果被测物体本身就小于光的波长, 由于光会发生衍射, 物体不能成像。电子是极小的微粒, 要准确测其位置必须使用极短波长的光, 但根据 de Broglie 公式

$$P = \frac{h}{\lambda}$$

光的波长愈短, 其光子的动量愈高, 若以这种高能光子测量电子的位置, 光子与电子相碰时就会将动量传给电子, 引起电子动量变化( $\Delta P$ )很大; 反之, 若使用长波的光, 电子动量变化不大, 但其位置的测量误差加大。这意味着不可能同时而又准确地测量电子的位置和动量, 位置的不确定程度( $\Delta x$ )和动量的不确定程度( $\Delta P$ )之间有

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq h/4\pi \quad (11.19)$$

反比关系, 这就是 1926 年 Heisenberg 提出的测不准关系或不确定关系数学式。它表明具有波性的微观粒子和宏观质点具有完全不同的运动特点, 不能同时确定它们的坐标和动量。例如按

① 电子的速度可根据  $E = eV = \frac{1}{2}mv^2$  求得, 1V 电压加速电子速度

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1}{9.1 \times 10^{-31}}} = \sqrt{\frac{2 \times 1 \times 1.6 \times 10^{-19}}{9.1 \times 10^{-31}}} = 5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

测不准关系的观点要较清楚地看到电子的轮廓,电子至少应定位在  $1 \times 10^{-12} \text{ m}$  范围内<sup>①</sup>,亦即位置的不确定程度  $\Delta x \sim 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ,电子的静止质量是  $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,则原子中动量的不确定程度

$$\Delta P_x = h / (4\pi \cdot \Delta x)$$

因

$$\Delta P_x = \Delta(mv_x) = m\Delta v_x$$

将电子质量  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  代入,得

$$\Delta v_x = \frac{h}{m \times 4\pi \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{9.1 \times 10^{-31} \times 4 \times 3.14 \times 1 \times 10^{-12}} \approx 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

电子的速度不确定程度既然如此之大,就意味着**电子运动轨道不复存在**。对于宏观物体的运动,测不准关系的限制完全可以忽略。设宏观物体位置测量准确度最高可达  $\Delta x \sim 10^{-8} \text{ m}$ ,如将较小的宏观物体质量约  $m \sim 10^{-10} \text{ kg}$  也代入测不准关系式,由于式中  $h$  (Planck 常数) 是一个非常小的数值,计算求得的  $\Delta v$  (约  $10^{-16} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 完全可以忽略不计。因此宏观物质可以认为同时有确定的位置和动量(或速度),它们服从经典力学规律。

电子衍射实验还表明,运动无轨迹的电子在空间只有一个几率分布。如一束较强的电子流经过晶体衍射,各电子不会落在照相底片的同一点上,电子落在底片中间部分机会多,该区域的衍射图样就较深,那些较浅的区域表明电子到达机会少。如果改用很弱的电子流进行实验,使得电子一个个到达底片上,虽每个电子到达的位置不能预测,但它们不会重叠在一起。用弱电子流经足够长的时间,电子在衍射图中各处出现的机会与用强电子流出现的机会是一样的,我们称电子的几率分布(probability distribution)相同。由此可见,具有波动性的电子在空间的几率分布规律是与电子运动的统计性<sup>②</sup> 联系在一起的。

对大量粒子行为而言,粒子出现数目多的区域衍射强度(或波强度)大,粒子出现数目少的区域波强度小。对一个粒子行为而言,粒子到达机会多的区域是衍射强度大的地方。所以这种几率分布规律又与波的强度有关,波的强度反映粒子出现几率的大小。在这个意义上讲实物微粒波是一种几率波。

综上所述,具有波性的微观粒子不再服从经典力学规律,而遵循测不准关系。它们的运动没有确定的轨道,只有一定的和波的强度大小成正比的空间几率分布规律。

## 11.4 氢原子量子力学模型

在微观粒子波粒二象性的概念提出不久,奥地利物理学家 Schrödinger 于 1926 年就提出描写核外电子运动状态的波动方程,从而建立了近代量子力学理论。

### 1. 波函数

波动方程又称 Schrödinger 方程,它具有

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

形式。式中  $h$  为 Planck 常数,  $m$  为微粒的质量,  $E$  是粒子的总能量(粒子的动能与势能之和),  $V$  是势能,  $x, y, z$  为粒子的空间坐标,  $\psi$  为描写特定微粒运动状态的波函数(wave function)。

<sup>①</sup> 电子活动的范围,即原子和分子空间约为  $10^{-10} \text{ m}$ ,所以电子位置的不确定程度  $\Delta x$  约为  $1 \times 10^{-10} \text{ m}$  才有意义,再缩小到  $10^{-12} \text{ m}$  也是合理的。

<sup>②</sup> 所谓统计性就是大量数目的物质(或事件),经大量次数的重复试验所得结果所显示的一种普遍性质。

由于波动方程的导出和求解涉及较深的数学,有关内容将在结构化学课程中讨论,以下仅介绍由这方程得到的一些重要结论。

由原子的波动方程可以解出一系列波函数 $\psi$ 。各个 $\psi$ 代表电子在原子中的各种运动状态,它们是三维 $(r, \theta, \phi)$ 空间坐标函数,而且也都是由3个量子数 $n, l, m$ 所规定<sup>①</sup>,一般写成 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ 的形式。为了数学处理方便, $\psi$ 用球坐标 $(r, \theta, \phi)$ 来代替直角坐标 $(x, y, z)$ ,它们的关系见图11.11。 $\psi$ 右下角标出的3个量子数中: $n$ 称为主量子数, $l$ 称为角量子数, $m$ 称为磁量子数。几组允许的 $n, l, m$ 值已在表11.3中列出,用这些不同的量子数来标记氢原子中电子

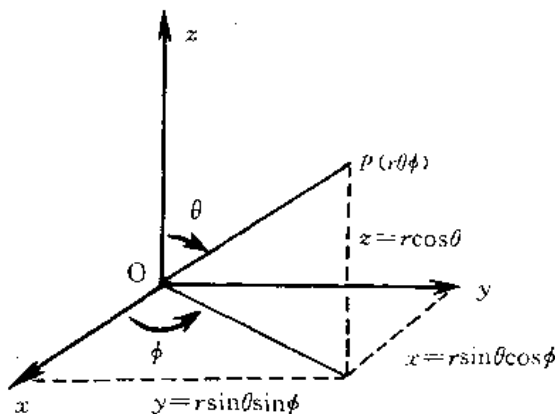


图 11.11 球坐标与直角坐标关系

的运动状态。一般又把 $l=0, 1, 2, 3, \dots$ 的状态分别称为s, p, d, f $\dots$ 态。由于历史的原因,人们将s, p, d $\dots$ 态各波函数 $\psi$ 分别称之为“s, p 或 d 原子轨道”,直接以 $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p} \dots$ 表示之。

此外在求解氢原子波动方程时,解得的每一种波函数 $\psi_{n,l,m}$ ,它们所代表的一种状态,具有一定的能量 $E_{n,l}$ , $E$ 值大小由对应的量子数 $n, l$ 所决定。所以不仅 $\psi$ 为量子数所规定,其能量也是量子化的。

既然波函数 $\psi_{n,l,m}$ 是三维空间坐标 $r, \theta, \phi$ 的函数,那么它在核外空间各点上数值就会随 $r, \theta, \phi$ 变化而变化。氢原子和类氢原子波函数可以分解成

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (11.20)$$

径向和角度两部分的乘积。 $R(r)$ 是波函数的径向部分,它只随距离 $r$ 而变化; $Y(\theta, \phi)$ 则是波函数的角度部分,它随角度 $(\theta, \phi)$ 而变化。表11.3列出氢原子及类氢原子一些波函数及其分解成的径向和角度两个部分。

表 11.3 氢原子和类氢离子几个波函数( $a_0 = \text{Bohr 半径}$ )

几组允许的 $n, l, m$ 值			$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$ 值	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
$n$	$l$	$m$			
1	0	0	$\psi_{1,0,0}$ (或 $\psi_{1s}$ ) = $\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$2 \sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-Zr/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	$\psi_{2,0,0}$ (或 $\psi_{2s}$ ) = $\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	$\psi_{2,1,0}$ (或 $\psi_{2p_z}$ ) = $\frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \cos\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
2	1	$\pm 1$	$\psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \sin\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$

① 原子中电子运动局限在一定范围内,它作为一种波动很像两端被固定的琴弦的振动。琴弦振动是一种驻波,其波长只能采取一系列特定的数值,即其波长一半的整数倍必须等于琴弦两端的距离( $d$ ) (即  $n \frac{\lambda}{2} = d$ ),原子中电子的波动与驻波类似,故波函数 $\psi$ 为一些特定数值,即量子数所规定。

由上表可见,波函数是用空间坐标 $(r, \theta, \phi)$ 来描写实物微粒波的数学表达式。人们总觉得它比较抽象,因实物微粒的波,本身就不像声波或电磁波<sup>①</sup>那样有具体的和直接的意义,但波函数的平方 $(\psi^2)$ 代表微粒几率分布的这种性质就比较具体了。由前面的讨论可知,原子中的电子总是按一定几率在核外空间各处出现。从衍射实验结果可以看到,波的强度是与电子在空间某点 $(r, \theta, \phi)$ 处单位体积内出现的几率(即几率密度)成正比。已知光波的强度与光子密度又与光波振幅的平方成正比,与(11.16)式类似,波函数绝对值的平方 $|\psi_{(r, \theta, \phi)}|^2$ 可以代表电子在空间某点 $(r, \theta, \phi)$ 波的强度,又可代表电子的几率密度。人们又称几率密度的形象表示为电子云,因此电子在空间各点 $|\psi|^2$ 值的大小就反映电子在各点的几率密度大小(电子云稀密)电子在该点附近体积 $(d\tau)$ 内的几率就等于 $\psi^2 d\tau$ 。

若将(11.20)式平方,得

$$\psi_{n,l,m}^2(r, \theta, \phi) = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m}^2(\theta, \phi) \quad (11.21)$$

$R^2(r)$ 及 $Y^2(\theta, \phi)$ 分别是电子几率密度的径向部分和角度部分。

波函数 $\psi$ (“原子轨道”)或波函数平方 $\psi^2$ (几率密度、电子云密度)都是较复杂的数学函数。人们为了更形象而又简明地描述它们,常常分别以径向部分或角度部分的波函数或它们的波函数平方来作图,得到波函数或几率密度在空间离核远近不同( $r$ 变化)和方向不同( $\theta, \phi$ 变化)时的分布状况,这些图形对了解原子的结构和性质有很重要的意义。

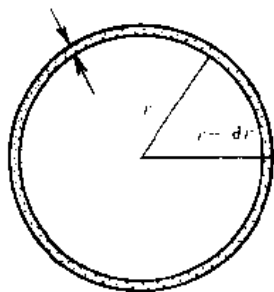
## 2. 氢原子波函数和电子云图象

### (1) 径向部分图象

因为电子各态 $R_{n,l}(r)$ 值只与半径有关,故分别以 $R(r)$ 、 $R^2(r)$ 或 $r^2R^2(r)$ 对 $r$ 作图,都能表示不同 $r$ 时电子运动状态径向部分的分布情况,图 11.12 中绘出后两种情况。

以 $R^2(r)$ 对 $r$ 作图来表示不同 $r$ 时波函数平方(几率密度)径向分布的情况称之为电子云径向密度分布图[图 11.12(a)],现以 $1s$ 状态为例。由图中可见,在原子核附近电子云密度最大,随着 $r$ 增大,密度逐渐减小; $2s, 3s \dots$ 态与 $1s$ 态相同,都是在原子核附近电子云密度最大,但它们在离核较远分别还有一、二 $\dots$ 处电子云密度较大。 $p$ 态和 $d$ 态的特点是在原子核附近电子云密度接近于零。

以 $r^2R^2(r)$ 对 $r$ 作图表示在半径 $r$ 与 $r+dr$ 之间的球面薄壳层内电子出现几率与半径( $r$ )之间的关系,由此得到电子云径向分布图[图 11.12(b)]。



以 $s$ 态的电子为例,薄壳层的球面积是 $4\pi r^2$ ,其厚度为 $dr$ (见右图);薄壳层内电子几率应等于几率密度 $R^2$ 乘以薄壳层的体积 $4\pi r^2 dr$ ,即 $R^2 4\pi r^2 dr$ ,故可以 $4\pi r^2 R^2 dr$ 来表示电子在薄球壳体积内几率的径向部分。为此我们定义 $D(r) = r^2 R^2$ 为径向分布函数,它的物理意义是:单位厚度球壳内电子的分布几率。 $D$ 与 $r$ 的关系图为电子云径向分布图<sup>②</sup>。图中出现的极大值不难理解,例如对于 $1s$ 电子来说靠近核

① 声波或电磁波可以具体了解为介质质点的振动或电磁场的振动在空间的传播。

②  $n$ 相同, $l$ 不同的各径向分布曲线最大峰离核的平均距离大致相同,但峰值的多少不同,各有 $n-l$ 个峰,例如 $3s$ 有3个峰, $3p$ 有2个峰, $3d$ 有1个峰。

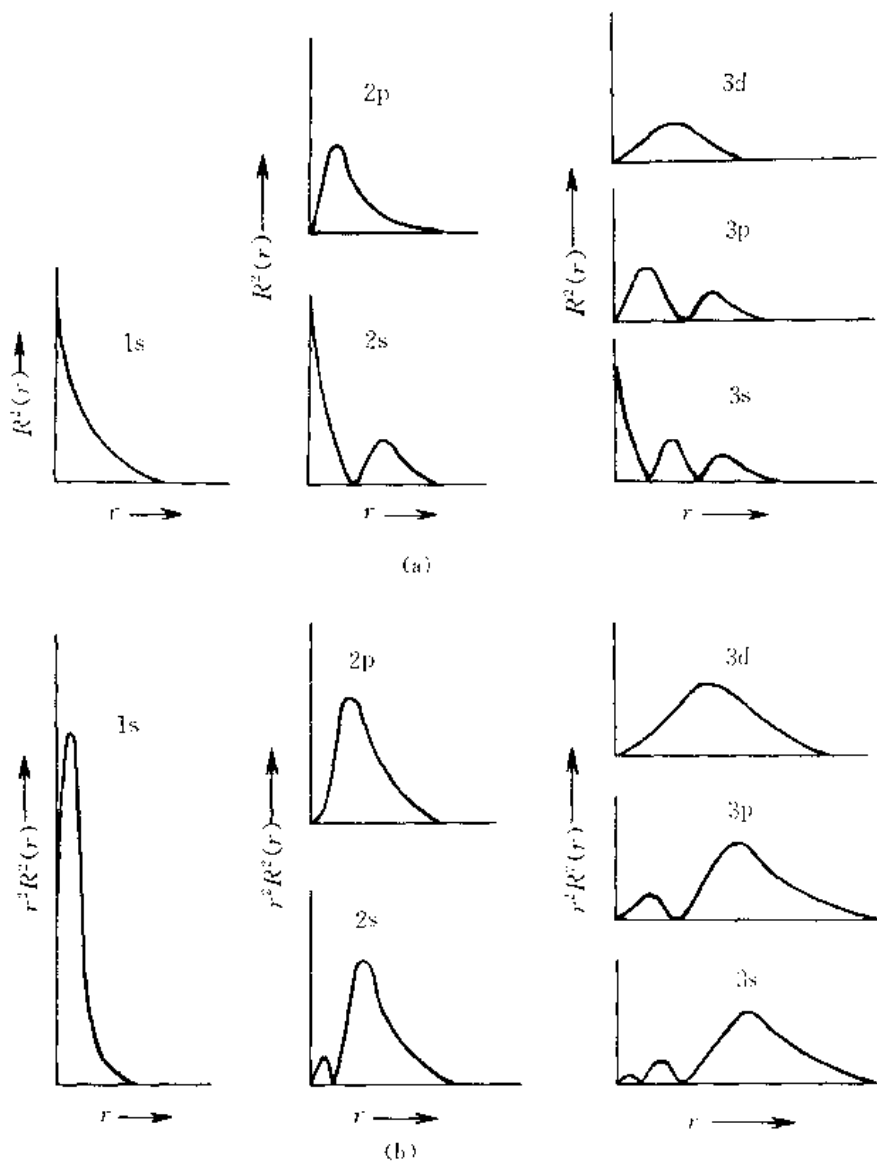


图 11.12 径向部分图象

(a) 氢原子电子云径向密度分布示意图 (b) 氢原子电子云径向分布示意图

时  $R^2$  虽最大, 但单位球壳体积  $4\pi r^2 \cdot dr$  趋于零, 所以  $D$  值几乎为零; 当  $r$  增大时,  $4\pi r^2$  虽然加大, 但由于  $R^2$  值减小而影响  $D$  的增长。这两个变化趋势相反的因素相乘就出现极大值。对于氢原子的基态, 1s 态  $D$  函数的极大值正好位于 Bohr 半径  $r=53 \text{ pm}$  处。对于 1s、2s、3s 态, 出现  $D$  函数极大值(峰)的个数正好与各自的主量子数  $n$  相等, 但主峰位置随主量子数  $n$  增加而依次离核越来越远。但 2s 与 2p 态相比较, 2s 态  $D$  函数的峰有 2 个(即  $n-l=2-0=2$ ), 2p 态只有 1 个( $n-l=2-1=1$ )。可见  $l$  值越大, 峰的数目越小, 而且主峰离核越近。电子云径向分布图共同特点是原子核附近  $D$  值总是接近于零, 这些图很好地描写了电子几率分布与它们



离核远近的关系。

(2) 角度部分图象

以  $Y(\theta, \phi)$  及  $Y^2(\theta, \phi)$  函数分别随角度  $\theta, \phi$  的变化而作图, 都能表示电子运动状态角度部分的分布情况。这两种图象略有不同, 一并绘入图 11.13 中以资比较。

以  $Y(\theta, \phi)$  值对角度  $\theta, \phi$  作图时, 借助球坐标, 选原子核为原点, 引出方向为  $\theta, \phi$  的直线, 使

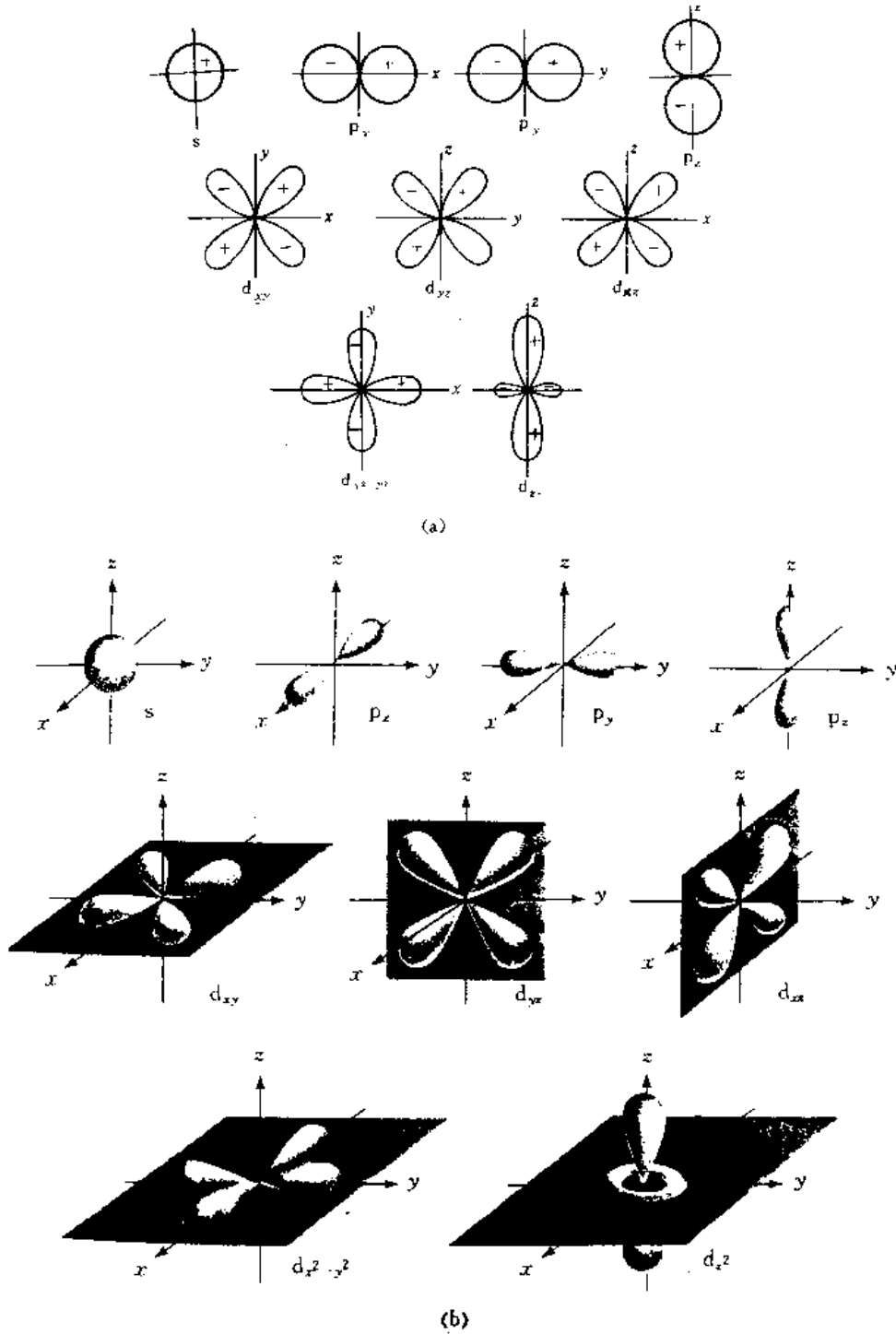


图 11.13 角度部分图象

(a) 波函数角度分布图(所绘为剖面图) (b) 电子云角度分布图

其长度等于  $Y$  的绝对值大小,所有这些直线的端点在空间构成一个立体曲面,这个曲面就是波函数角度分布图[图 11.13(a)],每一个点到原点的距离代表在这个角度方向( $\theta, \phi$ )上  $Y$  数值的相对大小。波函数角度分布主要决定于量子数  $l$  和  $m$  而与量子数  $n$  无关,  $s, p, d, f$  状态的角度分布图各不相同(为了方便起见,只画出它们的一个剖面)。由图可见:  $s$  态是一个球面;  $p$  态的  $p_x, p_y, p_z$  都是“8”字形双球面; 5 个  $d$  态中,有 4 个,即  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$  是“叶瓣”形曲面,前三者曲面分别位于对应两个主轴之间,而  $d_{x^2-y^2}$  的曲面落在主轴上。 $d_z^2$  态有两个叶瓣是在  $z$  轴方向上,而另有一个小环在  $xy$  平面。图中标出的“+”、“-”,代表角度分布函数  $Y$  在不同区域内数值的正号或是负号。由此可见,波函数角度分布图突出表示“原子轨道”的极大值方向以及“原子轨道”的正负号,它们在化学键成键方向和能否成键方面有重要作用。

如何绘出波函数角度分布图。由表 11.3 可见,  $l=0$  的  $n s$  态  $Y(\theta, \phi)$  值都是一个常数( $= \sqrt{1/4\pi}$ ),这表明  $s$  状态的波函数与角度( $\theta, \phi$ )无关,其角度部分的  $Y$  图象(图 11.14(a))是一个球面,其半径等于  $\sqrt{1/4\pi}$ ,一般先画出  $Y$  在  $xz$  平面上的曲线(圆),令这个圆绕  $z$  轴或  $x$  轴旋转,得一球面,即为  $Y$  立体角度分布图。通常  $Y$  的数值取正值,在圆或球面内以“+”号标记之。又例如  $l=1$  的  $n p_z$  态,  $Y(\theta, \phi)$  值都等于  $\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$ ,则可得不问角度  $\theta$  时  $Y$  的相对大小,其值列入下表中。

$\theta$	$0^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$135^\circ$	$150^\circ$	$180^\circ$
$\cos\theta$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1
$Y_{10}$	0.489	0.423	0.346	0.244	0	-0.244	-0.346	-0.423	-0.489

由表中数据可以画出  $Y_{p_z}$  在  $xz$  平面上如图 11.14(b)所示的“8”字形曲线。由于  $Y_{p_z}$  值不随  $\phi$  而变化,因此将这个“8”字形曲线绕  $z$  轴旋转得到的曲面,即为  $Y_{p_z}$  立体的角度分布图;  $Y_{p_z}$  的数值可为正值或负值,在相应的曲线或曲面区域内分别以“+”或“-”号标记之。用类似方法可以画出波函数角度部分  $Y_{p_x}, Y_{p_y}$  的示意图,它们与  $Y_{p_z}$  形状相同,差别仅仅在于它们分别沿  $x$  轴和  $y$  轴伸展。

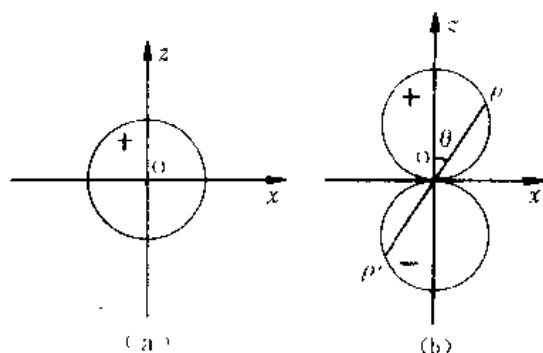


图 11.14 波函数角度分布  $Y_s$ (a)及  $Y_{p_z}$ (b)示意图

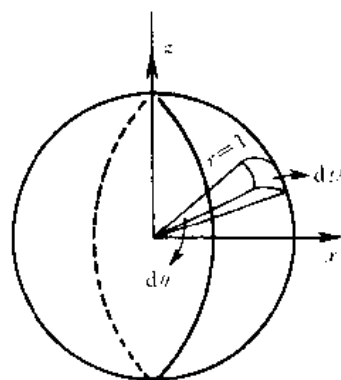


图 11.15 单位立体角示意图

以  $Y^2(\theta, \phi)$  值对角度  $\theta, \phi$  作图时,设在原子核外空间不同方向(一定  $\theta, \phi$ )的单位立体角  $d\Omega$ (图 11.15)中电子出现的几率为  $Y^2(\theta, \phi)$ 。从坐标原点引出方向为  $\theta, \phi$  的直线,使其长度  $\rho$  等于  $Y^2(\theta, \phi)$  的绝对值大小,将所有这些直线的端点联结起来在空间构成了一个曲面,这个曲面就是电子云角度分布图[图 11.13(b)]。 $s$  电子

各方向立体角中电子出现几率是一样的,所以  $\rho$  值相等,相互联结成一个等径的球面。p 电子在各立体角中几率不同,  $\rho$  值不等,曲面上各点之  $\rho$  值越大即表示该方向上单位立体角内电子出现几率密度越大,反之越小。注意图中所示是 s、p 和 d 电子云角度分布曲面图,它也很好的描写了电子几率分布与方向的关系。其图形与波函数角度分布图类似,但却再没有正负号了。

### (3) 电子云空间分布图象

由(11.21)式已知波函数平方( $\psi^2$ )是其径向部分( $R^2$ )和角度部分( $Y^2$ )的乘积。则完整的电子云( $\psi^2$ )空间分布图象也可由图 11.12(a)电子云径向密度( $R^2$ )图象和图 11.13(b)电子云角度( $Y^2$ )分布图象综合而得。 $\psi^2$  的大小可以形象地用很多小黑点在空间分布的稀密程度来表示,这就是所谓的电子云空间分布图;又称小黑点图,简称电子云图(图 11.16),它们只是一种近似的图象。

**s 态** 因为 s 态波函数  $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{3s}, \dots$  中的角度部分  $Y_m(\theta, \phi)$  等于常数,即  $\psi_m^2 = R^2(r) \cdot C$ , 所以它们只是  $r$  的函数,综合  $R^2(r)$  和  $Y^2(\theta, \phi)$  电子云图,可见图 11.16(a)中示出的 1s、2s、3s 等电子云都是球形对称的,这就意味着在核外空间半径相同的各个方向上几率密度都相等。图中所示 3 种 s 状态,虽然在靠近核附近电子出现机会最多,但随  $n$  增加,电子出现的空间范围也随之增大;而且 2s 态几率密度较大处有两个区域,一个离核较近,另一个离核较远,两者中间有一个电子几率密度很小的区域。3s 态几率密度较大处有 3 个区域,4s 与 5s 态分别有 4 个、5 个区域,依此类推。

由于非 s 态波函数角度部分不等于常数, p 态和 d 态的电子云图形是综合相应  $R^2(r)$  和  $Y^2(\theta, \phi)$  电子云图得到的,它们不仅与  $r$  有关而且与空间  $\theta, \phi$  角度有关。

**p 态** p 态的几率密度是沿着一个坐标轴( $x, y$  或  $z$ )圆柱形对称分布的,几率密度较高的两个“叶瓣”被一个垂直于它且密度等于零的节面分开[见图 11.16(b)]。3p、4p $\dots$  等能量更高的 p 电子云在轴的两侧出现离核距离不等的更多节面。

**d 态** d 态比 s、p 电子云更复杂。它们在空间的取向和形状与图 11.13(a)波函数角度分布图类似。图 11.16(c)给出 3d 电子云。3d 态电子几率密度最大的地方不是在靠近核之处,而是在各“叶瓣”的中心。此外,图 11.16 中只是画出了  $\psi^2$  在  $xz$ (或  $yz, xy$ )平面上的分布图象,若将各图象分别绕相应轴旋转一周,才是电子云空间分布图。

描写波函数和电子云的图象还有很多,将在后续课中介绍。基于  $\psi$  是一个复杂函数,任何一种图象也只能表达  $\psi$  的某一方面性质。因此需正确理解每一种图的含义,还需知道它所起的特殊作用和应用范围。

### 3. 4 个量子数

由波动方程解出的  $\psi$  可以描述在原子中电子的运动状态,不同的电子运动状态可用下述 4 个量子数来区别。

#### (1) 主量子数 $n$

主量子数  $n$  规定电子出现最大几率区域离核的远近和电子能量的高低,取值是 1、2、3 $\dots n$  等正整数。从径向分布图 11.12(b)可见,主量子数  $n$  不同的 s 态电子,如 1s、2s、3s $\dots$  的径向分布主峰随主量子数增加而离核渐远。凡  $n$  相同的电子称为同层电子,并用符号 K、L、M、N、O、P $\dots$  来代表  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  电子层。由下列氢原子和类氢离子的能量(eV)公式

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (11.22)$$

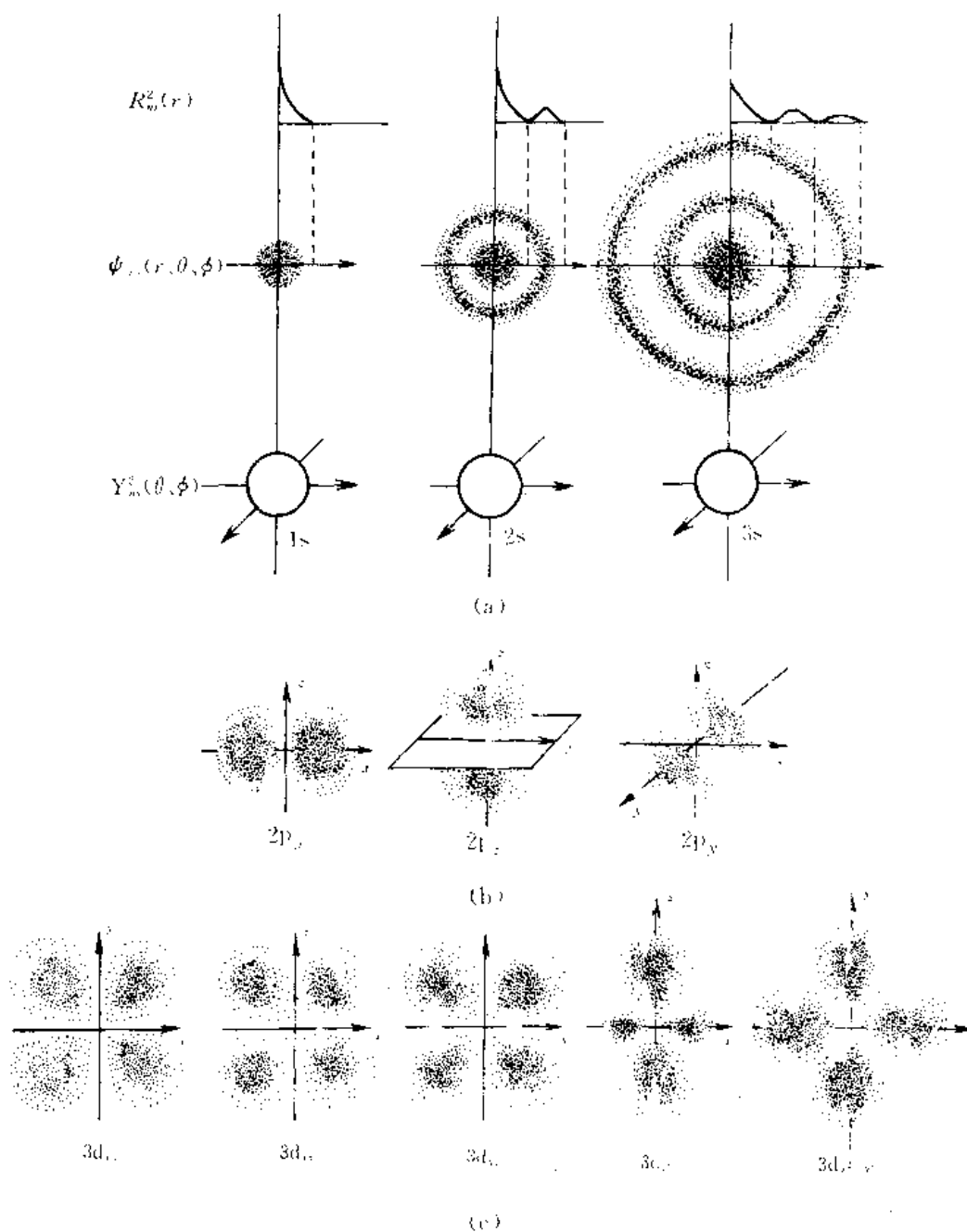


图 11.16 电子云空间分布图(三维图象的剖面图)

(a)  $ns$  电子云空间分布图[可由  $R_n^2(r)$  及  $Y_n^m(\theta, \phi)$  电子云图综合而成]

(b)  $2p$  电子云空间分布图 (c)  $3d$  电子云空间分布图

可见,  $n$  越大电子能量越高, 同层中的电子能量仍有所差别, 但其电子云的主要部分基本上重合在一起的, 电子各种活动状态是在大致相同的空间范围内。

## (2) 角量子数 $l$

从原子光谱和量子力学计算得知,  $l$  决定电子角动量的大小, 它规定了电子在空间角度分布情况, 与电子云形状密切相关。 $l$  值受  $n$  值的限制, 只能是小于  $n$  的正整数; 对于一定的  $n$  值,  $l$  可取  $0, 1, 2, 3 \dots (n-1)$  等共几个值, 相应的电子称为 s、p、d、f... 电子。

多电子原子中  $l$  与电子能量有关。通常将主量子数  $n$  相同的电子归为一层, 同一层中  $l$  相同的电子归为同一“亚层”。

$n=1$  的第一层中,  $l$  的最高值  $n-1=0$ , 所以只有  $l=0$  的角量子数, 相当于只有一个 1s 态, 或称 1s“亚层”, 相应电子为 1s 电子。

$n=2$  的层中,  $l=0, 1$ , 有 2 个“亚层”, 即 2s、2p, 相应有 2s、2p 电子。

$n=3$  的层中,  $l=0, 1, 2$ , 有 3 个“亚层”, 即 3s、3p、3d, 相应有 3s、3p、3d 电子。

$n=4$  的层中,  $l=0, 1, 2, 3$ , 有 4 个“亚层”, 即 4s、4p、4d、4f, 以此类推。

## (3) 磁量子数 $m$

根据原子光谱在磁场中发生分裂的现象得知不同取向的电子在磁场作用下能量分裂。磁量子数  $m$  决定在外磁场作用下, 电子绕核运动的角动量在磁场方向上的分量大小, 它反映了原子轨道在空间的不同取向。 $m$  的允许取值由  $l$  决定, 即  $m=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm l$ , 共  $2l+1$  值, 这些取值意味着“亚层”中的电子有  $2l+1$  个取向, 每一个取向相当一个“轨道”。例如

	s ( $l=0$ )	p ( $l=1$ )	d ( $l=2$ )
取向数 ( $2l+1$ )	1	3	5
$m$ 取值	0	$0, \pm 1$	$0, \pm 1, \pm 2$

$n, l, m$  3 个量子数规定一个“轨道”: 一般  $p_x$  及  $d_{x^2}$  轨道磁量子数  $m$  的取值定为零。例如  $4d_{x^2}$  轨道符号对应的量子数  $n=4, l=2, m=0$ ,  $p_y, p_x$  轨道  $m$  值是由  $+1, -1$  线性组合<sup>①</sup> 而成, 其他 4 个 d 轨道  $m$  值可为  $\pm 1$  或  $\pm 2$ 。

氢原子中可能存在的各轨道能量高低, 轨道个数和轨道类型的多少综合表示于图 11.17

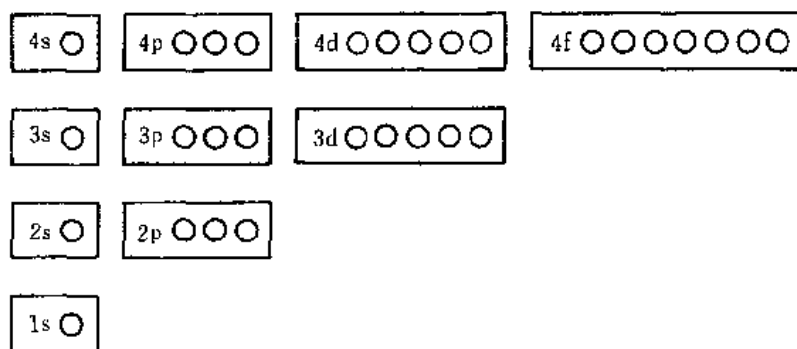


图 11.17 H 原子中各轨道能量高低次序和各层中轨道的个数

(图中每一个小圆圈代表一个轨道)

<sup>①</sup> 例如  $2p_x$  和  $2p_y$  轨道是由  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$  线性组合得到, 即在  $2p_x$  和  $2p_y$  中分别都有  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$  成分, 所以  $2p_x$ 、 $2p_y$  轨道只能一起对应于  $\psi_{2,1,1}$  和  $\psi_{2,1,-1}$ 。

中。由图可见,氢原子中主量子数相同的轨道能量相同(称简并轨道),主量子数越高不仅轨道能量升高,轨道的个数也增多,而且类型(形状和取向)也更多样。

#### (4) 自旋量子数 $m_s$

以上3个量子数是由氢原子波动方程解出,与实验相符合。但在应用分辨率很高的光谱仪观察氢原子光谱时,发现氢原子在无外磁场时,电子由2p能级跃迁到1s能级时得到的不是1条谱线而是靠得很近的2条谱线,这一现象用前面3个量子数不能解释。1925年人们为了解释此现象沿用旧量子论中习惯名词提出电子有自旋运动的假设,引出了第四个量子数,称自旋量子数。但“电子自旋”并非真像地球绕轴自旋一样,它只是表示电子的两种不同状态。这两种状态有不同的“自旋”角动量,其值可取 $+1/2$ 或 $-1/2$ ,这个数字称为自旋量子数 $m_s$ ,常用正反箭头 $\uparrow \downarrow$ 来表示。考虑自旋后由于自旋磁矩和轨道磁矩相互作用分裂成两个相隔很近的2p能级,因此2p与1s间的跃迁可得两条很相近的谱线。

证明电子自旋的实验:将一束Ag原子流通过窄缝再通过磁场,结果原子束在磁场中分裂,如图11.18所示。因为Ag最外层电子是 $5s^1$ ,原子中5s电子自旋有两种方向,磁矩正好相反。这些Ag原子在经过磁场时,有一部分向左偏转,另一部分则向右偏转。

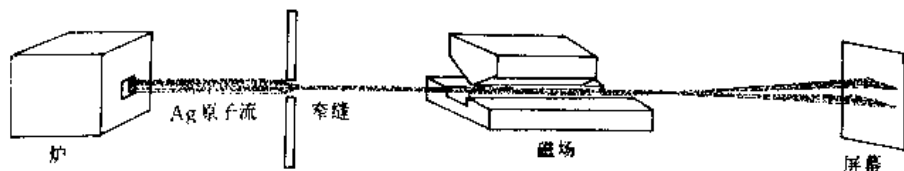


图 11.18 证明电子有自旋运动的实验示意图

综上所述,4个量子数 $n, l, m, m_s$ 可规定原子中每个电子的运动状态:主量子数 $n$ 决定电子的能量和电子离核的远近;角量子数 $l$ 决定电子轨道的形状,在多电子原子中也影响电子的能量;磁量子数 $m$ 决定磁场中电子轨道在空间伸展的方向不同时,电子运动的角动量的分量大小;自旋量子数决定电子自旋的方向。现将4个量子数之间的关系归纳总结在表11.4中。

表 11.4 量子数和原子轨道

$n$	$l$	亚层符号	$m$	轨道数	$m_s$	电子最大容量
1	0	1s	0	1	$\pm 1/2$	2
2	0	2s	0	1	$\pm 1/2$	2 } 8
	1	2p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	
3	0	3s	0	1	$\pm 1/2$	2 } 18
	1	3p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	
	2	3d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	
4	0	4s	0	1	$\pm 1/2$	2 } 32
	1	4p	0, $\pm 1$	3	$\pm 1/2$	
	2	4d	0, $\pm 1, \pm 2$	5	$\pm 1/2$	
	3	4f	0, $\pm 1, \pm 2, \pm 3$	7	$\pm 1/2$	

用量子力学方法描写核外电子运动状态归纳为以下几点:

(1) 电子在原子中运动服从 Schrödinger 方程,没有确定的运动轨道,但有与波函数对应的、确定的空间几率分布。 $\psi^2(r, \theta, \phi)$ 是电子几率密度分布函数,可分别通过径向分布、角度分

布及电子云空间分布图来描绘电子单位球壳、单位立体角以及核外空间单位体积内的几率分布情况。波函数角度分布图突出表示了轨道函数极值方向和正负号。

(2) 电子的几率分布状态是与确定的能量相联系,而能量是量子化的。在氢原子中  $E$  由  $n$  规定,在多电子原子中还与  $l$  有关。

(3) 量子数规定了原子中电子的运动状态。4 个量子数的取值规定为:  $n=1,2,3\cdots$ ;  $l=0,1,2\cdots(n-1)$ ;  $m=0,\pm 1,\pm 2\cdots\pm l$ 。对于每个  $n$  值,有 0 至  $(n-1)$  个不同的  $l$  值;每个  $l$  值可有  $(2l+1)$  个不同的  $m$  值。所以对于每个  $n$  值,共有  $n^2$  个状态(或轨道)。

## 11.5 多电子原子结构与周期律

前面几节讨论了氢原子、类氢原子的电子结构。氢原子、类氢原子核外只有一个电子,这个电子仅仅受到原子核的作用,量子力学可以解出它们的电子几率分布和轨道能量。在多电子原子中,对某一指定电子而言,它除了受到核的引力之外,还受到其他电子的排斥作用。多个电子间相互排斥是很复杂的,以致于多电子原子的 Schrödinger 方程无法精确求解,作为一种近似,可采用中心力场模型<sup>①</sup>,即对某一电子来说,把其他电子对它的排斥平均起来看成是球对称的。此时薛定谔方程可近似求解,得到波函数和能级。波函数的角度部分和单电子原子大致相同,而径向部分和单电子原子不同。本节着重讨论多电子原子的轨道能级。

### 1. 多电子原子轨道能级

美国著名化学家 Pauling 根据大量光谱实验数据以及理论计算的结果指出,在氢原子中原子轨道能量只与  $n$  有关,与  $l$  无关;而在多电子原子中,轨道能量与  $n$  和  $l$  都有关。Pauling 用小圆圈代表原子轨道,按它们能量的高低顺序排列绘成近似能级图(图 11.19)。图中每一个方框中的几个轨道能量相近,称为一个能级组;虚线相连的轨道是氢原子中的简并(能量相等)轨道。

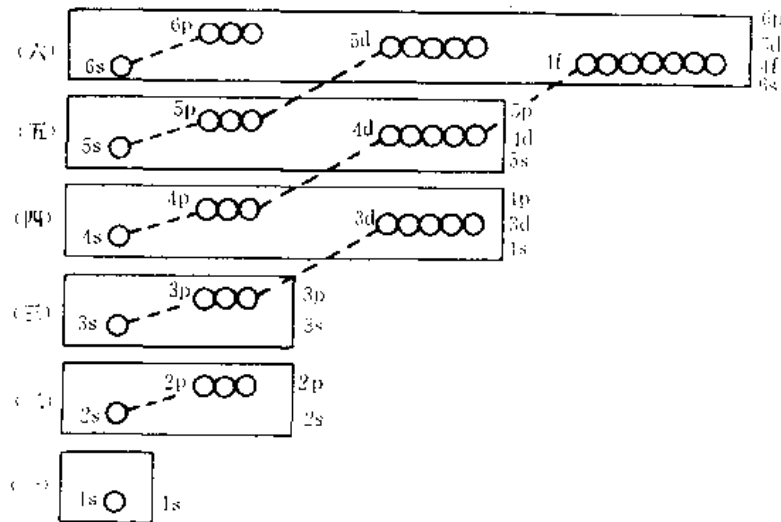


图 11.19 近似能级图

<sup>①</sup> 中心力场模型只是一种处理多电子原子的方法而已。

由图可见：角量子数  $l$  相同的能级其能量由主量子数  $n$  决定，如 s 和 p 能级的能量顺序是

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s} \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \dots$$

但主量子数  $n$  相同，角量子数  $l$  不同的能级，能量随  $l$  的增大而升高，例如

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

此现象称为“能级分裂”；当主量子数  $n$  和角量子数  $l$  均不相同，还会出现下列“能级交错”现象，例如

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p} \quad E_{5s} < E_{4d} < E_{5p} \quad E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

但必须指出 Pauling“能级图”仅仅反映了多电子原子中原子轨道能量的近似高低，不要误认为所有元素原子的能级高低都是一成不变的。例如氢原子与其他原子的能级高低有明显区别，如按照 Pauling 能级图中各轨道能量高低的顺序来填充电子的话，所得结果与光谱实验得到的各元素原子中电子排布情况大致相符合。故也可将这种能级图看作电子填充顺序图。

Herzberg 等很多国外学者根据光谱实验结果和量子力学原理总结出周期表中元素原子轨道能量高低随原子序数增加的变化规律，由此给出各种图形，尤以 1962 年美国当代无机结构化学家 Cotton 的图更简单表明了这种变化规律(图 11.20)。图中横坐标是原子序数，纵坐标是轨道能量。由图可见氢原子轨道能量是简并的；并且随原子序数增加，核电荷增加，核对电子吸引力也加强，所以轨道能量都降低了。

所谓轨道能量，根据光谱实验和量子力学理论定义为：中性原子失去所指轨道电子，而其余电子仍然处于最低能态时所需的电离能( $I$ )的负值，称为中性原子轨道能( $E$ )。例如，K 原子 3d 和 4s 轨道能

$$E_{[Ar]4s^0 3d^1} \longrightarrow E_{[Ar]4s^0 3d^0} + e \quad 3d \text{ 电子电离能}(I) = 1.67 \text{ eV} \quad E_{3d} = -1.67 \text{ eV} \quad (11.23)$$

$$E_{[Ar]4s^1 3d^0} \longrightarrow E_{[Ar]4s^0 3d^0} + e \quad 4s \text{ 电子电离能}(I) = 4.34 \text{ eV} \quad E_{4s} = -4.34 \text{ eV} \quad (11.24)$$

怎样说明氢原子各层中轨道能量简并，而多电子原子各层能级分裂，能级交错现象呢？通常可以用屏蔽效应和钻穿效应来解释。

## 2. 屏蔽与钻穿效应

### (1) 屏蔽效应

在多电子的中性原子中，每个电子除了受原子核( $Z$ )的吸引外，同时还受其他( $Z-1$ )个电子的排斥。如不考虑电子间的相互作用，多电子原子中的电子  $i$  就只受核电荷吸引，它的能量(eV)公式就与类氢离子一样，即

$$E_i = -\frac{Z^2}{n^2} \times 13.6$$

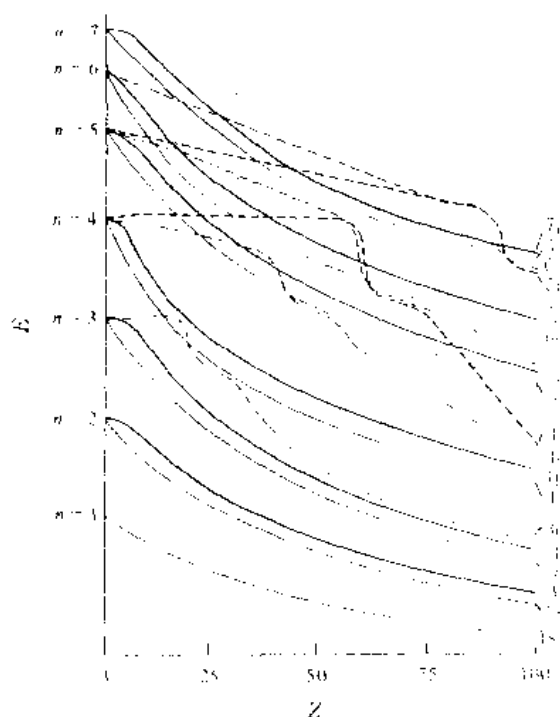


图 11.20 原子轨道能量和原子序数关系图  
(图中能量纵坐标未严格地按比例画)



当考虑其他电子排斥作用时,这个能量公式就需要修正。其他电子对此电子的排斥作用实际上相当于部分地抵消(或削弱)了原子核对*i*电子的吸引,其他(*Z*-1)个电子的电子云分散在核周围,像一个“罩”屏蔽了一部分原子核的正电荷,这时*i*电子所受有效核电荷*Z\**(effective nuclear charge)的吸引小于*Z*,即

$$Z^* = Z - \sigma$$

$\sigma$ 称为屏蔽常数(screening constant),相当于核电荷数被抵消的部分。它是其他各个电子对电子*i*屏蔽作用的总和( $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 \dots$ )。这种由核外电子云抵消部分核电荷的作用即称为“屏蔽效应”。*i*电子能量(eV)公式应修正为

$$E_i = -\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \times 13.6 = -\frac{Z^*}{n^2} \times 13.6 \quad (11.25)$$

根据光谱实验资料可得出屏蔽常数 $\sigma$ 近似值<sup>①</sup>。若将原子的电子层结构用括号分成下列各个小组

(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)……等

则有下述原则

- (1) 在某小组[以( )表示]右边任何小组内的电子对该组电子的屏蔽效应可忽略不计;
- (2) 在各小组之中的每一个电子屏蔽同组价电子的程度是 0.35(如果同在 1s 层上则为 0.30);
- (3) 在主量子数为 *n* 的某小组左边同层小组中及 *n*-1 内层小组中的每一个电子对该组价电子屏蔽程度为 0.85;
- (4) 在 *n*-2 层或更内层中的小组内每一个电子屏蔽外层(*n*层)价电子的程度都为 1.00;
- (5) 被屏蔽的电子在(*nd*)或(*nf*)组中,则(1)(2)两条仍适用,但在其以下各组电子屏蔽程度都为 1.00。

利用这个规则能粗略估计电子在不同轨道上的能量,例如钠原子序数为 11,其电子结构式是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。按(11.25)式计算的各电子能量列于表中。

价 电 子	$Z^* = Z - \sigma$	$E = -\frac{(Z^*)^2}{n^2} 13.6 \text{ eV}$
1s 电子	$11 - (1 \times 0.30) = 10.7$	$\frac{-13.6 \times (10.7)^2}{1^2} = -1557 \text{ eV}$
2s 或 2p 电子	$11 - \{(7 \times 0.35) + (2 \times 0.85)\} = 6.85$	$\frac{-13.6 \times (6.85)^2}{2^2} = -160 \text{ eV}$
3s 或 3p 电子	$11 - \{(8 \times 0.85) + (2 \times 1.00)\} = 2.20$	$\frac{-13.6 \times (2.20)^2}{3^2} = -7.3 \text{ eV}$
3d 电子**	$11 - (10 \times 1.00) = 1$	$\frac{-13.6 \times (1.0)^2}{3^2} = -1.5 \text{ eV}$

\*\* 指 Na 原子的 3s 电子被激发到 3d 轨道上。

(11.25)式说明多电子原子中原子轨道的能量取决于核电荷*Z*、主量子数*n*和屏蔽常数 $\sigma$ ,而 $\sigma$ 又取决于电子*i*所处状态和其余电子的数目和状态,因而电子*i*的能量和它所处轨道的量子数(*n, l*)及其余电子的数目和状态有关。由此可见,一个内层电子不仅由于它靠近核(*n*小)而且它被其他电子屏蔽得少,所以核对其吸引力强,它的能量低;而一个外层电子不仅由于它离核远(*n*大),而且它受内层电子屏蔽多,所以核对其吸引力弱,它的能量高。但又如何解释主量子数*n*相同、角量子数*l*不同的轨道能级分裂现象和*n, l*均不相同的轨道能级交错现象呢?

<sup>①</sup> Slater 根据光谱实验提出的计算规则,又称 Slater 规则,它仅是一个经验的近似计算,应用时要注意。这一部分内容,仅供读者参考。

## (2) 钻穿效应

钻穿效应 (penetration effect) 主要是指  $n$  相同、 $l$  不同的轨道, 由于电子云径向分布不同, 电子穿过内层钻穿到核附近回避其他电子屏蔽的能力不同从而使其能量不同的现象。如图 11.21 所示: 主量子数相同的  $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$  电子中, 角量子数最小的  $3s$  电子不仅径向分布峰的个数最多, 而且在最靠近核处有一小峰 (即钻得深), 因此  $3s$  电子被内层电子屏蔽得最少, 平均受核吸引力较大, 其能量最低; 而  $3p$  及  $3d$  电子钻入内层的程度依次减小, 内层电子对其屏蔽作用逐渐增强, 故它们的能量相继增大。

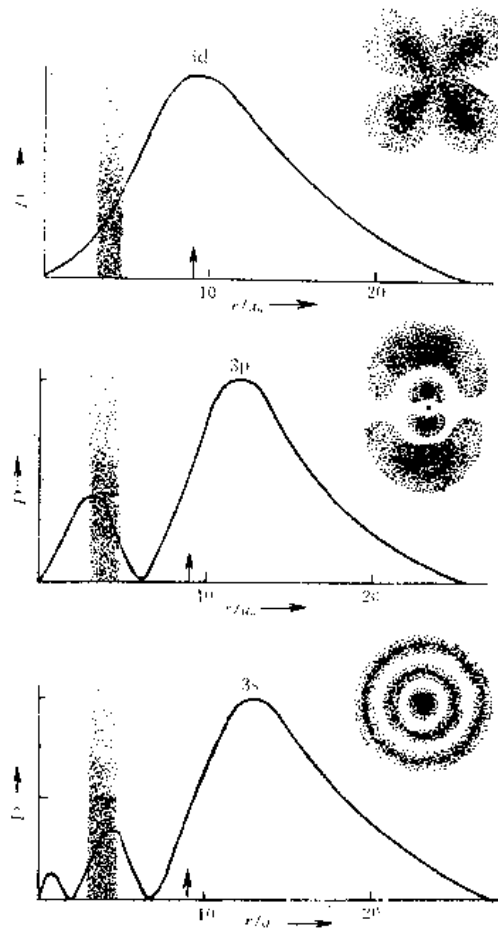


图 11.21  $3s$ 、 $3p$ 、 $3d$  轨道的径向分布函数图和电子云图

(图中阴影部分示意  $n=2$  内层电子的屏蔽, 箭头相当于  $n=3$  的 Bohr 轨道半径之处)

由此可见, 钻穿与屏蔽是相互联系的,  $n$  相同、 $l$  不同的各个电子, 钻穿回避内层电子的能力一般是

$$ns > np > nd > nf$$

由此

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

这与光谱实验结果完全一致。

由图 11.20 还可以看到, 各元素原子能级分裂的程度是不相同的: 氢原子只有一个电子,

既没有其他电子的屏蔽作用,也无所谓钻穿效应,故氢原子  $n$  相同  $l$  不同的轨道能量简并;但在多电子原子中,随着原子序数(即核电荷数)的不断增大以及内层电子增多,内层电子屏蔽效应越加显著,使得外层电子回避屏蔽而产生的钻穿效应随之增强,发生能级分裂,且分裂的程度越来越大,以至于在原子序数 7 以后各元素的原子轨道相继发生能级交错现象。例如第 19 号和 20 号元素的  $E_{4s} < E_{3d}$ , 由 (11.23) 和 (11.24) 式实验结果可见 37 号、38 号元素的  $E_{5s} < E_{4d}$ , 55, 56 号元素  $E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} \dots$ 。这是因为 4s 和 3d 电子径向分布很不一样(图 11.22), 虽然 4s 的最大峰比 3d 离核较远,但它的小峰钻到靠核很近之处,大大降低了 4s 电子的平均能量,以致于 4s 比 3d 电子能量还低。

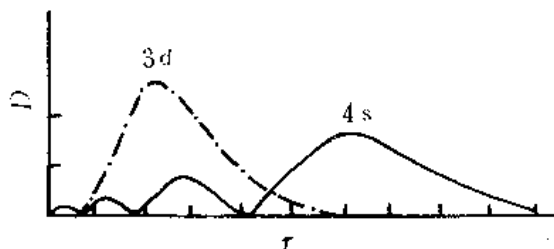
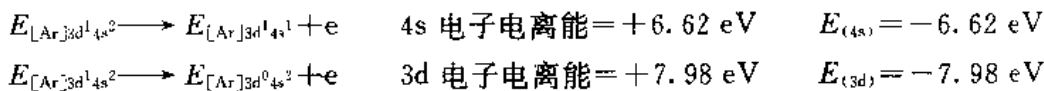


图 11.22 4s 及 3d 电子云的径向分布图

但上述轨道能级交错的现象随原子序数增加的趋向并非持续不变,例如 21 号 Sc 以后的元素,  $E_{4s}$  又高于  $E_{3d}$ 。这可以解释为: 4s 电子云从整体看比 3d 离核远得多,当两个 4s 电子填入以后核电荷同时增加了两个单位,作用于 3d 的有效核电荷增加使 3d 能量降低。此时 3d 电子对 4s 屏蔽又起作用,相比之下 4s 钻穿作用不再突出,能级不再交错, 4s 电子能量又高于 3d 电子了。这与光谱实验测得 Sc 的 4s 和 3d 轨道能量( $E_{4s}$  及  $E_{3d}$ )结果相符合。



同理, 39 号、57 号等元素以后能级交错现象也消失。可见判断电子轨道能量高低应根据能量公式(11.25 式)综合考虑各个因素(主量子数,角量子数、核电荷数)的总效果。

既然 Sc 及其以后原子中 4s 能级高于 3d, 为什么 Sc 的 3 个价电子按  $3d^1 4s^2$ , 而不按  $3d^3 4s^0$  或  $3d^2 4s^1$  排布呢? 因为实际上原子中各电子相互作用构成一个整体,影响原子能量的因素是多方面的,就 Sc 来说,如果有 2 个电子处于 4s 轨道上,由于 4s 电子比 3d 电子对其他电子的排斥能较低,加上 4s 存在钻穿效应其能量也不会太高。如电子都排在 3d 轨道上,相互排斥能加大,3d 电子能量升高,原子就会处于不稳定状态,因此原子采取  $3d^1 4s^2$  构型而不采取  $3d^3 4s^0$  构型对降低整个原子的能量更为有利。这说明决定基态中性原子或离子的核外电子排布时,最根本的是考虑整个原子或离子在哪一种状态能量最低,而不是任何情况下只看轨道的能量高低。所以上面讨论的 4s 电子的  $E_{4s}$  是有特定意义的。

### 3. 核外电子排布及周期律

根据原子光谱实验和量子力学理论,原子核外电子排布服从以下两个原理。

#### (1) Pauli 不相容原理

“在同一原子中没有 4 个量子数完全相同的电子”。这一原理亦可这样表达:“同一原子轨道仅可容纳 2 个自旋相反的电子”。这样 4 个量子数可决定一个电子的运动状态,按图 11.19 即可推算各能级组最多容纳的电子数。

#### (2) 最低能量原理

“在不违背不相容原理的前提下,核外电子在各原子轨道上的排布方式应使整个原子能量处于最低的状态。”

Hund 从大量光谱实验中发现：“电子在能量相同的轨道上分布时，总是尽可能以自旋相同的方向分占不同的轨道”。这样的电子填入方式可使原子能量最低，例如以碳原子基态  $2s^2 2p^2$  为例，如 2 个 p 电子在同一轨道上排斥能大，而在不同轨道且自旋平行时排斥力小。所以当轨道被电子半充满或全充满时较为稳定（如  $p^3, d^5, f^7$  或  $p^6, d^{10}, f^{14}$ ）。以上规则称为 Hund 规则 (Hund's rule)，实际上它是属于能量最低原理。

根据上述 Pauli 原理和 Pauling 电子填充顺序图 (11.19) 随原子序数增加，将电子依次 ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 4s, 3d, 4p, 5s, 4d, 5p, 6s, 4f, 5d, 6p, 7s, 5f, 6d, \dots$ ) 填入到各原子的原子轨道中，再考虑 Hund 规则，最后内层电子再按主量子数能量顺序调整，即可得到各个原子的基态电子构型 (见表 11.6)。

各元素原子结构呈现周期性的变化，一个周期相当于一个能级组，周期与能级组的关系列于表 11.5 中。若将表 11.6 中各个元素及相应原子的电子构型按此周期关系排列即得元素周期表 (见附录 K-1 元素周期表与原子电子层结构)。

表 11.5 能级组与周期关系

	能级组 (周期)		电子容量 (周期内元素数)
特短周期	(一)	$1s^{1 \rightarrow 2}$	2
短周期	(二)	$2s^{1 \rightarrow 2}$ $2p^{1 \rightarrow 6}$	8
	(三)	$3s^{1 \rightarrow 2}$ $3p^{1 \rightarrow 6}$	8
长周期	(四)	$4s^{1 \rightarrow 2} \longrightarrow 3d^{1 \rightarrow 10} \longrightarrow 4p^{1 \rightarrow 6}$	18
	(五)	$5s^{1 \rightarrow 2} \longrightarrow 4d^{1 \rightarrow 10} \longrightarrow 5p^{1 \rightarrow 6}$	18
特长周期	(六)	$6s^{1 \rightarrow 2} \longrightarrow 4f^{1 \rightarrow 14} \longrightarrow 5d^{1 \rightarrow 10} \longrightarrow 6p^{1 \rightarrow 6}$	32
	(七)	$7s^{1 \rightarrow 2} \longrightarrow 5f^{1 \rightarrow 14} \longrightarrow 6d$	未完

周期表中 7 个周期分别相应于 7 个能级组，各周期所包括的元素数目分别是 2, 8, 8, 18, 18 和 32，这些数字正是每个周期相应的能级组中轨道数 1, 4, 4, 9, 9 和 16 的两倍。这是由于每一个轨道至多能容纳 2 个电子的缘故；第一周期元素从 H 到 He，电子排布在最低能级的  $1s$  轨道上，He 的 2 个电子同在  $1s$  轨道而自旋方向相反，体现了能量最低原理与 Pauli 原理；第二周期 Li、Be 的外层电子相继填在  $2s$  轨道上，B、C、N 三元素后续增加的电子填在  $2p$  轨道上。按 Hund 规则，N 中最后 3 个电子须分占 3 个  $2p$  轨道且自旋方向相同。后面 O、F、Ne 的电子继续填充  $2p$  轨道；最后 Ne 的 6 个  $2p$  电子分别填满 3 个  $2p$  轨道且自旋成对，Ne 具有所谓稀有气体稳定的电子构型。

第三周期从第 11 号元素 Na 到第 18 号元素 Ar，电子排布在第三层的  $3s$  和  $3p$  能级的共 4 个轨道中。电子排布方式与第二周期相似，即 Na、Mg 的外层构型为  $3s^{1 \rightarrow 2}$ ，Al 到 Ar 为  $3p^{1 \rightarrow 6}$ 。第一、二、三周期因包含元素数目较少，称为短周期（第一周期又称特短周期）。短周期的原子只在 s 轨道和 p 轨道上排布电子。

第四周期元素包括自 19 号元素 K 到 36 号元素 Kr 的 18 个元素，第五周期元素包括 37 号元素 Rb 到 54 号元素 Xe 的 18 个元素，它们是周期表中的两个长周期。这个长周期的能级交错表现在

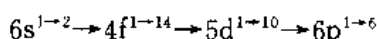
$$E_{4s} < E_{3d}, E_{5s} < E_{4d}, \dots$$

表 11.6 元素基态电子构型

周期序号	原子序数	元素	电子构型	周期序号	原子序数	元素	电子构型
(一)	1	H	1s <sup>1</sup>	(六)	55	Cs	[Xe]6s <sup>1</sup>
(二)	2	He	1s <sup>2</sup>		56	Ba	[Xe]6s <sup>2</sup>
	3	Li	[He]2s <sup>1</sup>		57	La	[Xe]5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	4	Be	[He]2s <sup>2</sup>		58	Ce	[Xe]4f <sup>1</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	5	B	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>1</sup>		59	Pr	[Xe]4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	6	C	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>		60	Nd	[Xe]4f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	7	N	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup>		61	Pm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	8	O	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>		62	Sm	[Xe]4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	9	F	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>5</sup>		63	Eu	[Xe]4f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
(三)	10	Ne	[He]2s <sup>2</sup> 2p <sup>6</sup>		64	Gd	[Xe]4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
	11	Na	[Ne]3s <sup>1</sup>		65	Tb	[Xe]4f <sup>9</sup> 6s <sup>2</sup>
	12	Mg	[Ne]3s <sup>2</sup>		66	Dy	[Xe]4f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	13	Al	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>1</sup>		67	Ho	[Xe]4f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup>
	14	Si	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>2</sup>		68	Er	[Xe]4f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup>
	15	P	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>3</sup>		69	Tm	[Xe]4f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup>
	16	S	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>4</sup>		70	Yb	[Xe]4f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup>
	17	Cl	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>5</sup>		71	Lu	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
(四)	18	Ar	[Ne]3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup>		72	Hf	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
	19	K	[Ar]4s <sup>1</sup>		73	Ta	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
	20	Ca	[Ar]4s <sup>2</sup>		74	W	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
	21	Sc	[Ar]3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>		75	Re	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>5</sup> 6s <sup>2</sup>
	22	Ti	[Ar]3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>		76	Os	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
	23	V	[Ar]3d <sup>3</sup> 4s <sup>2</sup>		77	Ir	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup>
	24	Cr	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>1</sup>		78	Pt	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>9</sup> 6s <sup>1</sup>
	25	Mn	[Ar]3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>		79	Au	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>1</sup>
	26	Fe	[Ar]3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>		80	Hg	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup>
	27	Co	[Ar]3d <sup>7</sup> 4s <sup>2</sup>		81	Tl	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>1</sup>
	28	Ni	[Ar]3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>		82	Pb	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
	29	Cu	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>		83	Bi	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>3</sup>
	30	Zn	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup>		84	Po	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>4</sup>
	31	Ga	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>1</sup>		85	At	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>5</sup>
	32	Ge	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>2</sup>	(七)	86	Rn	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup>
	33	As	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>3</sup>		87	Fr	[Rn]7s <sup>1</sup>
	34	Se	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>4</sup>		88	Ra	[Rn]7s <sup>2</sup>
	35	Br	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>5</sup>		89	Ac	[Rn]6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
(五)	36	Kr	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup>		90	Th	[Rn]6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
	37	Rb	[Kr]5s <sup>1</sup>		91	Pa	[Rn]5f <sup>2</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	38	Sr	[Kr]5s <sup>2</sup>		92	U	[Rn]5f <sup>3</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	39	Y	[Kr]4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>		93	Np	[Rn]5f <sup>4</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	40	Zr	[Kr]4d <sup>2</sup> 5s <sup>2</sup>		94	Pu	[Rn]5f <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
	41	Nb	[Kr]4d <sup>4</sup> 5s <sup>1</sup>		95	Am	[Rn]5f <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>
	42	Mo	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>		96	Cm	[Rn]5f <sup>7</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	43	Tc	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>2</sup>		97	Bk	[Rn]5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>
	44	Ru	[Kr]4d <sup>7</sup> 5s <sup>1</sup>		98	Cf	[Rn]5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>
	45	Rh	[Kr]4d <sup>8</sup> 5s <sup>1</sup>		99	Es	[Rn]5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>
	46	Pd	[Kr]4d <sup>10</sup>		100	Fm	[Rn]5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>
	47	Ag	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>1</sup>		101	Md	[Rn]5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>
	48	Cd	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup>		102	No	[Rn]5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>
	49	In	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>1</sup>		103	Lr	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>
	50	Sn	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>2</sup>		104	Rf	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>
	51	Sb	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>3</sup>		105	Ha	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>3</sup> 7s <sup>2</sup>
	52	Te	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>4</sup>		106	Unh	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>4</sup> 7s <sup>2</sup>
	53	I	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>5</sup>		107	Uns	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>5</sup> 7s <sup>2</sup>
	54	Xe	[Kr]4d <sup>10</sup> 5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup>		108	Uno	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>6</sup> 7s <sup>2</sup>
					109	Une	[Rn]5f <sup>14</sup> 6d <sup>7</sup> 7s <sup>2</sup>

因此在 3d 轨道或 4d 轨道未填入电子前电子分别先填入 4s 或 5s, 随后再分别填入 3d 或 4d 轨道, 5 个 d 轨道可以容纳 10 个电子, 因此第四和第五周期都有 10 个所谓过渡元素(transition elements), 这些元素又称为第一、二过渡系列。在 3d 或 4d 轨道填满这 10 个元素以后, 电子继续填入 4p 或 5p 轨道完成这两个周期。可见, 四、五周期元素的电子排布顺序的共同特点是  $ns^{1-2} \rightarrow (n-1)d^{1-10} \rightarrow np^{1-6}$ 。

第六周期中, 从 58 号到 71 号的 14 个元素, 其中最末一个元素最后一个电子填满 4f 轨道, 这些元素总称为镧系元素(Lanthanide elements, 包括镧在内共 15 个元素)。第七周期中, 从第 90 号到 103 号的 14 个元素, 其中的最后电子填满 5f 轨道, 统称为锕系元素(Actinide elements, 连锕共 15 个元素)。这两组元素的共同特点是: 最后一个电子均排布在  $(n-2)f$  轨道(由外向内数第三层)上, 故常称它们为内过渡元素(inner transition elements)。在长式周期表中常把内过渡元素分出放在周期表的下方。由于能级交错, 第六周期电子排布的顺序是

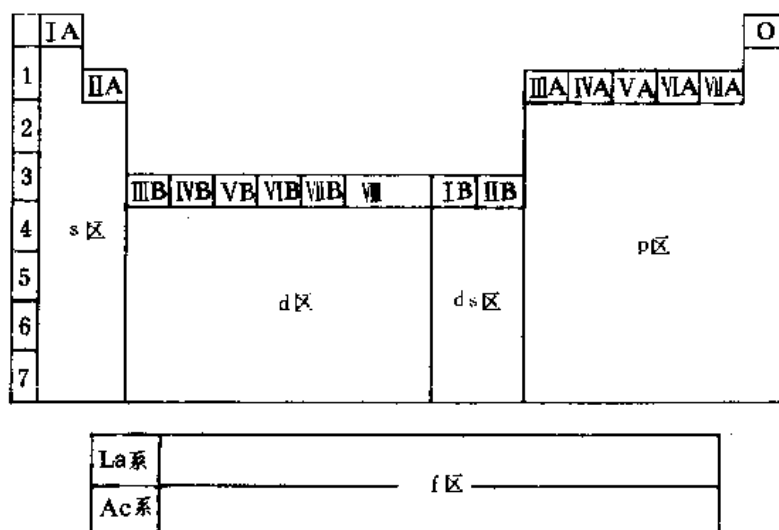


第七周期是  $7s^{1-2} \rightarrow 5f^{1-14} \rightarrow 6d^{1-}$  (未完)

第六周期包括 32 个元素又称特长周期或称第三过渡系列, 第七周期是未完成的周期。

价电子构型相似的元素在元素周期表中分别集中在以下 5 个区域(见表 11.7)。

表 11.7 周期表中元素的分区



**s 区元素** 包括周期表中的 I A 和 II A 族元素, 即碱金属和碱土金属。它们最后一个电子排布在 s 轨道上, 所以价电子的构型为  $ns^{1-2}$ 。

**p 区元素** 包括周期表中从 II A 到 VII A 族和零族共六族元素, 它们最后一个电子排布在 p 轨道上, 价电子构型是  $ns^2 np^{1-6}$ 。s 区和 p 区元素共同特点是: 最后一个电子都是排布在最外层, 最外层电子的总数等于这个元素的族数, 习惯上称它们为周期表的主族。

**d 区元素** 是周期表中的过渡元素, 它们的价电子构型是  $(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$ , 最后一个电子基本上都排布在倒数第二层即  $(n-1)d$  轨道上(个别元素例外), 它们最高能级组中的电子总数等于这些元素的族数, 被称为周期表的副族元素, 记为 II B、IV B... VII B 到 VII 族等。

**ds 区元素** 含 I B、II B 副族元素, 电子构型为  $(n-1)d^{10} ns^{1-2}$ , 其电子虽填充在外层 s 轨道上, 但与 s 区不同, 它的次外层有充满电子的 d 轨道。

**f 区元素** 包括前述的内过渡元素,电子构型为 $(n-2)f^{1-14}ns^2$ 。

总之,周期表共分 7 个周期、7 个主族(I A→VII A)、7 个副族(I B→VII B)、第 VIII 族和零族。基态原子的电子构型随原子序数递增呈现周期性的变化规律是元素周期律的内在原因。要熟练应用周期表,首先要会根据元素的原子序数写出该元素的电子层结构,并由此判断该元素所在的周期和族;或者已知某元素所在的周期和族,可以推出它的原子序数,从而写出其电子层结构以估计其主要性质。电子的排布原则上是按能量最低原理,由低能级向高能级逐一排布。如按电子层和亚层顺序书写,有以下两种方式可循。

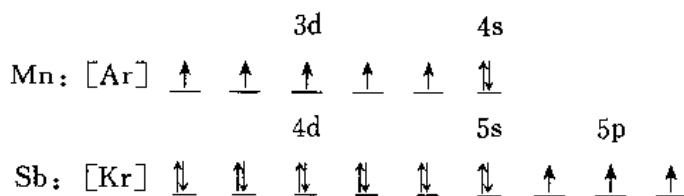
例如,元素锰的原子序数为 25,其电子构型可写成



第 I 种方式是按 Pauling 近似能级图中电子填充次序排布,最后一个电子填充到 3d,因此有助于我们判断它是 d 区过渡元素。近似能级图中,最高能级组的组数等于周期数,其中有 7 个价电子,故该元素属于第四周期第 VII 族元素锰(Mn)。第 II 种方式是按主量子数( $n$ )和角量子数( $l$ )数值由低到高的秩序排列。一般先按 I 式写出,然后再整理为 II 式,因为 II 式是符合过渡元素轨道能量高低的实际情况。

元素的化学性质主要决定于价电子,因此为方便起见只需写出每个元素的价电子构型,内层电子可用相应的稀有气体构型来代替,常用稀有气体元素符号加方括号来表示。对于非过渡元素,外层电子就是价电子,如 P 的价电子是  $3s^2 3p^3$ ,Ca 是  $4s^2$ 。过渡元素的价电子应包括次外层和外层的电子,例如 Mn 是  $3d^5 4s^2$ ,Zn 是  $3d^{10} 4s^2$  等。对于镧系和锕系元素,还需标明外数第三层有关能级,如铈(Ce)是  $4f^1 5d^1 6s^2$ ,铀(U)是  $5f^3 6d^1 7s^2$  等。

为了比较形象地体现出电子填入轨道的三原则,通常还可用“电子轨道图”来表示电子在轨道中的分布方式和自旋取向。例如,Mn 和 Sb 的价电子“电子轨道图”



最后必须指出,核外电子排布总是有例外的不规则的情况,特别是过渡元素。例如钯(Pd)的电子构型不是  $[\text{Kr}] 4d^8 5s^2$  而是  $[\text{Kr}] 4d^{10}$ ,铂(Pt)的电子构型不是  $[\text{Xe}] 5d^8 6s^2$  而是  $[\text{Xe}] 5d^9 6s^1$ 。这些构型都是由光谱实验确定的。

元素周期律最早是由俄国化学家 Менделеев 总结大量前人成果,并根据原子量大小顺序、比较各元素原子化学性质相似相异规律性而提出的,但当时对其实质并不了解。几乎经过半个世纪,直到 20 世纪初原子结构理论提出后,周期律的实质才被确认。元素周期律实质上是原子的基态电子构型随原子序数递增呈现周期性变化的必然结果。

## 11.6 元素基本性质的周期变化规律

原子的电子层结构具有周期性变化规律,因此与原子结构有关的一些原子基本性质,如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等也随之呈现显著的周期性。人们常将这些性质(还包括

核电荷数以及原子量)统称为**原子参数**。一般只要知道元素原子的特征电子构型、原子参数以及它们周期变化规律,不仅足以描述一个原子的特征,还可预示和说明元素的一些化学性质。

### 1. 原子半径

原子核的周围是电子云,它们没有确定的边界。一般所谓原子半径是指形成共价键或金属键时原子间接触所显出的半径。如同种元素的两个原子以共价单键连接时,它们核间距离的一半称为原子的**共价半径**(covalent radii)。在金属晶格中相邻金属原子核间距离的一半称为原子的**金属半径**(metal radii)。原子的金属半径一般比其单键共价半径大10—15%。附录Ⅸ-2列出原子金属半径和非金属单键共价半径数值和稀有气体的 van der Waals 半径<sup>①</sup>以资比较。如以原子半径(pm)对原子序数作图(图 11.23),可以更清楚地显出原子半径的周期变化规律。

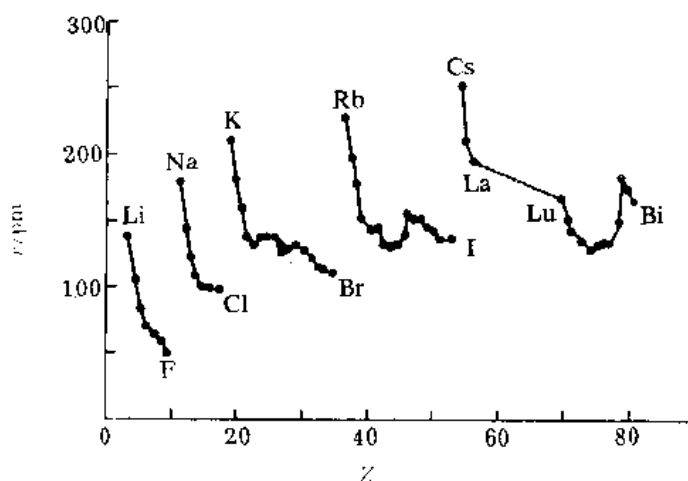


图 11.23 元素原子半径与原子序数的关系

#### (1) 在同一族中原子半径的变化

在同一主族中由上而下,原子半径一般是增大的。因为同族元素原子由上而下电子层数增多,虽然核电荷由上至下也增大,但由于内层电子的屏蔽,有效核电荷  $Z^{\oplus}$  增加使半径缩小的作用不如因电子层( $n$ )增加而使半径加大所起的作用大。所以总的效果是半径由上至下加大。副族元素由上至下半径增大的幅度较小,特别是五、六周期的同族元素原子半径非常接近,这是由于后面要提到的镧系收缩效应所造成的结果。

#### (2) 在同一周期中原子半径的变化

每一个短周期中由左向右原子半径都是减小的(稀有气体例外,因为它们的原子半径是比共价半径大得多的 van der Waals 半径)。这是因为在短周期中,从左向右电子都增加在同一外层,电子在同一层内的相互屏蔽作用是比较小的,所以随着原子序数增大,核电荷对电子吸引力增强,导致原子收缩,半径减小。

过渡元素自左至右,电子逐一填入  $(n-1)d$  层,  $d$  电子处于次外层对核的屏蔽作用较大,

<sup>①</sup> 稀有气体借分子间作用力互相靠近,当相邻两个分子相互接触时,核间距离的一半叫 van der Waals 半径(见第 12 章,图 12.29)。

<sup>②</sup> 根据 Slater 规则计算所得第 I 主族元素由上至下有效核电荷  $Z^*$  为

$H=1.0, Li=1.3, Na=2.2, K=2.2, Rb=2.2, Cs=2.2$



所以随着有效核电荷的增加,半径减小的幅度不如主族元素那么大。对于内过渡元素如镧系元素,电子填入再次外层,即 $(n-2)f$ 层,由于 $f$ 电子对核的屏蔽作用更大,原子半径由左至右收缩的平均幅度更小。比较短周期和长周期,相邻元素原子半径减小的平均幅度大致是

$$\text{非过渡元素} > \text{过渡元素} > \text{内过渡元素}$$

$$(\sim 10\text{pm}) \quad (\sim 5\text{pm}) \quad (< 1\text{pm})$$

所谓“镧系收缩”效应,就是指镧系 15 个元素随着原子序数的增加,原子半径收缩的总效果(从镧到镥半径总共减小 11 pm)使镧系以后的第三过渡系和第二过渡系同族元素的半径相近因而性质相似的现象(例如 Zr 与 Hf, Nb 与 Ta, Mo 与 W 原子半径相近,性质相似)。实际上镧系元素各相邻元素原子半径缩小的幅度并不大,因为每增加一个核电荷时,由于增加的电子填入再次外层,其对核的屏蔽作用较大,有效核电荷增加较小,原子半径收缩也较小,致使镧系各元素,彼此的原子半径十分接近,故性质也十分接近。镧系收缩是指从镧到镥 15 个元素原子半径收缩累计的总结果,这一效应对镧系后面元素性质影响就很大了。

## 2. 电离能

基态的气体原子失去最外层的第一个电子成为气态+1价离子所需的能量叫第一电离能( $I_1$ ),再相继逐个失去电子所需能量称为第二、三、...电离能( $I_2, I_3, \dots$ )。第一电离能数值最小。因为从正离子电离出电子远比从中性原子电离出电子困难,所以 $I_1 < I_2 < I_3 \dots$ 。电离能单位常用电子伏特(eV/原子或离子)或千焦/摩尔( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )表示<sup>①</sup>。附录 X-4 中列出各元素的第一电离能,它可以用来衡量原子失去电子倾向的大小,这些数值与元素的许多化学和物理性质密切相关。图 11.24 给出第一电离能随原子序数的周期性变化。

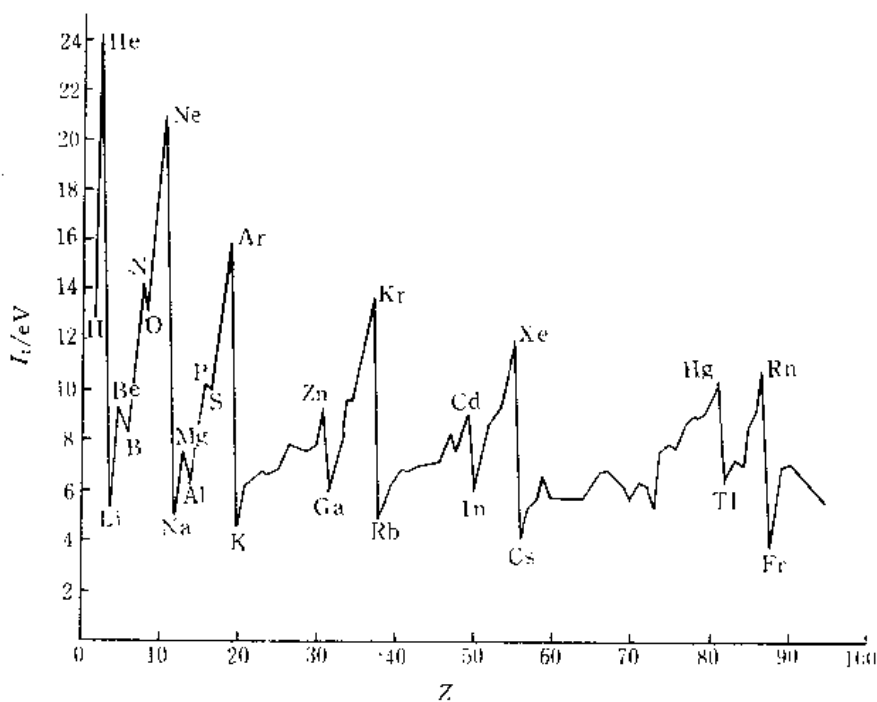


图 11.24 元素的第一电离能随原子序数的周期性变化

① 1 eV/原子 $\sim 96.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \sim 1.036 \times 10^{-2} \text{ eV/原子}$ 。

在同一主族元素中,由上向下随着原子半径增大电离能减小,所以元素的金属性依次增加,由图 11.24 可见,第 I A 族最下方的 Cs(铯)第一电离能最小,它是最活泼的金属,而稀有气体 He(氦)的第一电离能最大。副族元素电离能变化不规则,第六周期由于增加了镧系的 14 个核电荷而使第三系列过渡元素电离能比相应同一副族增大,金属性减弱。

同一周期元素由左向右电离能一般是增大的,增大的幅度随周期数的增大而减小。二、三周期元素由左向右,电离能变化有两个转折。B 和 Al 的最后一个电子是加在钻穿能力较小的 p 轨道上,轨道能量升高,所以它们电离能低于 Be 和 Mg; O 和 S 最后一个电子是加在已有一个 p 电子的 p 轨道上,由于 p 轨道成对电子间的排斥作用使它们的电离能减小。一般来说,具有  $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$  等半充满电子构型的元素都有较大的电离能,即比其前、后元素的电离能都要大。稀有气体原子与外层电子为  $ns^2$  结构的碱土金属以及具有  $(n-1)d^{10}ns^2$  构型的 I B 族元素,都属于轨道全充满的构型,它们都有较大的电离能。同一周期过渡元素和内过渡元素,由左向右电离能增大的幅度不大,且变化没有规律。

在此,值得谈一谈过渡元素的电离问题。第一过渡系列电子填充顺序是  $4s \rightarrow 3d$ ,据此,电离时似应先电离 3d 后电离 4s,但实际情况正好相反。例如 Fe 原子的外层电子是  $4s^2 3d^6$ ,电离为  $Fe^{2+}$  时不是变为  $4s^2 3d^4$ ,而是变为  $3d^6 4s^0$ 。原因是 Fe 原子和  $Fe^{2+}$  离子的核外电子数目及有效核电荷都是不相同的,以致轨道能量不相同。 $Fe^{2+}$  中电子数目减少 2,有效核电荷比 Fe 大,钻穿效应影响相对减弱,而主量子数  $n$  对能量的影响变为主要的,因此使  $Fe^{2+}$  中的 3d 轨道能量显著低于 4s, $Fe^{2+}$  的电子排布应为  $3d^6 4s^0$ 。这是过渡元素一般先电离  $ns$  电子后电离  $(n-1)d$  电子的原因。

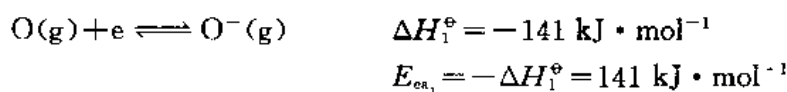
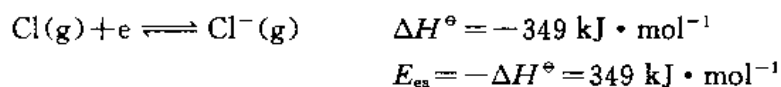
对于主族元素,可用电离能说明常见价态,例如 Na、Mg、Al 都是金属元素,各级电离能如表 11.8 所示。Na 的第二电离能比第一电离能大得多,故通常只失去一个电子形成  $Na^+$ ; Mg 的第一、二电离能较小通常形成  $Mg^{2+}$ ; 而 Al 的第四电离能特别大,故 Al 形成  $Al^{3+}$  离子。金属元素的电离能一般低于非金属元素,109 个元素中有 80% 以上是金属,故了解电离能数据及其变化规律对于掌握金属元素性质是很有帮助的。

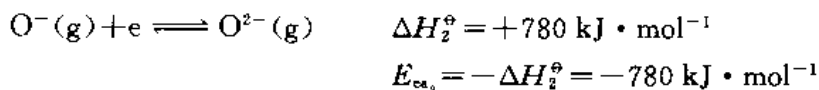
表 11.8 钠、镁、铝各级电离能

元素	电离能	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				
Na( $3s^1$ )		496	4562	6912	9540
Mg( $3s^2$ )		738	1451	7733	10540
Al( $3s^2 3p^1$ )		578	1817	2745	11578

### 3. 电子亲和能

原子的电子亲和能是指一个气态原子得到一个电子形成气态负离子所放出的能量,常以符号  $E_{ea}$  表示。电子亲和能等于电子亲和反应焓变的负值 ( $-\Delta H^\circ$ ),例如





一般元素的第一电子亲和能( $-\Delta H^\circ$ )为正值,而第二亲和能( $-\Delta H^\circ$ )为负值,这是由于负离子带负电排斥外来电子,如要结合电子必须吸收能量以克服电子的斥力。由此可见, $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等离子在气态时都是极不稳定的,只能存在于晶体和溶液之中。现将实验测得的几个重要非金属元素电子亲和能列入表 11.9 中。所有主族元素的电子亲和能列入附录 IX-5 中。

表 11.9 某些非金属元素第一电子亲和能

元素	$E_{\text{ea}_1}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	元素	$E_{\text{ea}_1}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
C	122	F	322
N	$0 \pm 20$	Cl	348.7
O	141	Br	324.5
S	200.4	I	295

由表 11.9 可见,氯的电子亲和能最大,氟的电子亲和能比氯的还要小。但单质进行化学反应(氟与金属或非金属反应)时,氟却是非金属单质中最活泼的。这说明在化学反应趋势大小主要由 Gibbs 自由能( $\Delta G$ )来衡量;不能只考虑单个原子电离能和电子亲和能的大小,还必须考虑原子间的成键作用等其他因素<sup>①</sup>。

周期表中,非金属原子的电子亲和能越大,则表示该原子生成负离子的倾向越大。由附录 IX-5 可见电子亲和能的周期变化规律与电离能的规律基本相同。如果元素具有高电离能,则它也倾向于具有高电子亲和能,但一般第二周期元素的电子亲和能却比第三周期元素的小。这是由于第二周期非金属原子半径小,电子间排斥力很强以致当加合一个电子形成负离子时放出的能量减小,而对应的第三周期元素,原子体积较大,且同一层中有空的 d 轨道容纳电子,电子排斥作用减小,因而加合电子形成负离子时放出的能量相对增大。

#### 4. 原子的电负性

当两个不相同原子相互作用形成分子时,它们对共用电子对的吸引力也是不相同的。电负性(electronegativity)是分子中原子对成键电子吸引能力相对大小的量度, Mulliken 曾建议用  $I$  和  $E$  相加值的相对大小来衡量。规定 Li 的电负性=1.0(或 F 的电负性=4.0),最早认为 Li 的电子亲和能为零,将 Li 的电离能(5.4 eV)代入下式,得比例常数  $k$ (0.18)后,即能求得其他元素的相对电负性。附录 IX-3 列出周期表各元素的电负性。

$$\frac{1.0}{(I - E_{\text{ea}})_{\text{Li}}} = \frac{x}{(I + E_{\text{ea}})_x} \quad x = 0.18(I + E_{\text{ea}}) \quad (11.26)^{\text{②}}$$

由于电负性是一个比较复杂的性质, Pauling 等还采用各种不同的标度,不在本书中详述。

电负性周期变化的规律示于图 11.25。这些规律是:在同一族中由上向下元素的电负性减小,同一周期中由左向右元素的电负性增大。

因为电负性是原子在分子中吸引电子能力大小的比较值,所以它可以用来衡量金属和非

<sup>①</sup> 在一般情况下, Gibbs 自由能主要来自焓变(熵变影响较小),故原子间成键时除要考虑原子得失电子难易,还需考虑分子的离解能、原子能热、晶格能(或键能)等因素(见第 12 章)。

<sup>②</sup>  $I + E_{\text{ea}}$  的单位为 eV。

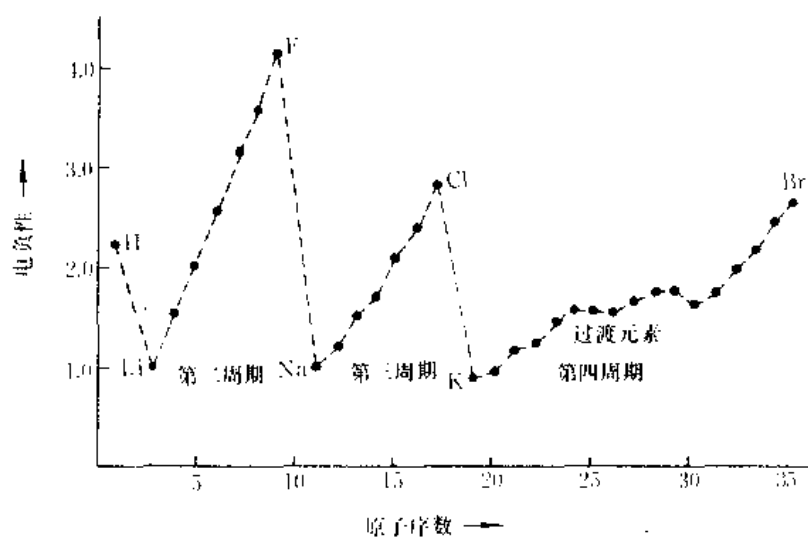


图 11.25 元素电负性与原子序数的关系

金属性的强弱。由图 11.25 及附录 X-3 元素电负性数据可见；非金属(nonmetal)的电负性大致在 2.0 以上,电负性大而原子半径小的几种非金属有 N(3.0)、O(3.5)、F(4.0),特别是 F,位于周期表右上方,是电负性最大、非金属性最强的元素；金属(metal)的电负性一般较低,在 2.0 以下。碱金属和碱土金属(除去 Be、Mg)电负性均在 1.0 和 1.0 以下。周期表左下方铯的电负性最低,金属性最强。根据元素的电负性,附录 X-3 周期表中粗线两侧的元素称为半金属(metalloid),它们的电负性约在 2.0 左右,兼有金属性和非金属性。周期表中有一些元素与其右下角紧邻的元素有相近的原子半径,例如 Li 和 Mg、Be 和 Al 以及 Si 和 As 等,其原子半径大小都很接近,因此它们的电离能、电负性及一些化学性质也十分相似,这就是所谓的**对角线规则(diagonal rule)**。

## 小 结

20 世纪初,物理学家在大量科学实验与理论计算的基础上,确立了经典的核原子模型。此后,他们又通过对黑体辐射、光电子效应和氢原子光谱的研究发现了微观粒子能量量子化规律。虽然 Bohr 的 H 原子模型较成功地解释了氢原子光谱,但因他的理论基础是经典物理和旧量子论,所以在解释多电子原子光谱时遇到严重的挫折。只有建立在微观粒子波粒二象性基础上的近代量子力学理论才能正确地反映微观粒子的运动规律。

微观粒子的运动服从 Schrödinger 波动方程式,可用特定的波函数来描述它们的运动状态。在原子中并不存在 Bohr 型的电子运动轨道,但各种运动状态的电子在空间都有一定的几率分布(电子云)。不同的电子运动状态可以用 4 个量子数  $n, l, m, m_s$  来区别。这些量子数具体地规定了各电子在空间的几率分布、运动能量、“轨道”的形状与空间取向以及电子的自旋状态等。以上概念涉及较多数学、物理知识只要求有一个初步的了解。

多电子原子中由于存在电子间屏蔽效应和钻穿效应,“原子轨道”能量高低不仅与量子数有关,也随原子序数不同而变化。根据原子轨道能级图以及 Pauli 不相容原理、能量最低原理、

Hund 规则等,就可排出元素周期律。周期律不仅反映原子核外电子排布的周期变化规律,也概括了元素基本性质的周期性变化规律。化学反应的特征是核外电子的重排,所以本章的重点在于认识核外电子的运动状态、排布以及它与化学性质间的关系。

### 课外读物

- [1] 周公度“对原子轨道图形教学的意见”,大学化学 1987(2)1
- [2] 严成华“原子结构的轨道概念”,化学教育 1980(2)1
- [3] 徐佳、徐光宪“中性原子的轨道能量”,化学通报 1986(3)52
- [4] 谢有畅“电子云的钻穿效应和元素周期系”,化学通报 1979(2)17
- [5] 余大猷“电子亲和能及其测定”,化学教育增刊 1982(2)1
- [6] 王汉章“电负性”,化学通报 1964(7)38

### 思考题

- (1) 为什么原子光谱是线状光谱?怎样用 Bohr 氢原子模型解释氢原子光谱?黑体辐射和光电效应这两个实验对原子结构理论发展起了什么作用?Bohr 理论对原子结构理论的发展有什么贡献?这一理论存在什么缺陷?
- (2) 什么叫波粒二象性?光和实物微粒具有波粒二象性的实验基础各是什么?
- (3) 为什么宏观粒子的位置和速度可以测得很准确,而微观粒子却不能?微观粒子运动规律的主要特点是什么?
- (4) 量子力学怎样描述电子在原子中的运动状态,一个原子轨道要用哪几个量子数来描述?说明各量子数的物理意义、取值要求和相互关系。
- (5) Bohr 原子轨道与波动力学的“原子轨道”有哪些主要差别,它们有无相似之处?
- (6) 电子云的图象有哪几种?它们有何区别?各代表什么物理意义?波函数、“原子轨道”、几率密度和电子云等概念有何联系和区别?
- (7) 判断下列说法是否正确?为什么?
  - ① s 电子轨道是绕核旋转的一个圆圈,而 p 电子是走 8 字形。
  - ② 电子云图中黑点越密之处表示那里的电子越多。
  - ③ 主量子数为 4 时,有 4s、4p、4d、4f 共 4 个原子轨道,主量子数为 1 时,有自旋相反的两条轨道。
  - ④ 氢原子中原子轨道的能量由主量子数  $n$  来决定。
  - ⑤ 氢原子的核电荷数和有效核电荷数不相等。
- (8) 什么叫屏蔽效应和钻穿效应?试解释第 3 电子层最多可容纳 18 个电子,而为什么第 3 周期不是 18 个元素而只有 8 个元素?
- (9) 请从原子轨道能量和原子序数关系图(图 11.21),举出几点重要的规律。氢原子中 4s 和 3d 哪一个状态能量高?在 19 号元素钾和 26 号元素铁中 4s 和 3d 哪一个状态能量高?说明理由。
- (10) 长周期表中可分成哪几个区?每区包括哪几个族,各区外层电子构型有什么特征?
- (11) 为什么电离能都是正值,而电子亲和能却有正有负,且数值比电离能小得多?
- (12) 为什么不用电离能来衡量吸引成键电子的能力而用电负性?二者有何异同?电负性数值大小与元素的金属性、非金属性之间有何联系?

## 习 题

- 11.1 根据 Balmer 氢原子可见光谱经验公式  $\lambda = \frac{3646 \times n^2}{n^2 - 4}$ , 计算:
- ① Balmer 系中波长最长的谱线  $n$  和  $\lambda(\text{pm})$  各为多少?
  - ② Balmer 系中某谱线的波长为 379800 pm 其  $n$  值是多少?
  - ③ Balmer 系中波长最短的谱线  $n$  和  $\lambda(\text{pm})$  各为多少?  $\lambda$  如以 nm(纳米)表示是多少?
- 11.2 根据 Bohr 理论计算第五个 Bohr 轨道半径(nm)和电子在此轨道上的能量。
- 11.3 ① 计算氢原子中的电子由  $n=4$  能级跃迁到  $n=3$  能级时发射光的频率和波长( $\mu\text{m}$ );  
② 该辐射的波长属于电磁波的哪一个光谱区?
- 11.4 在 H 原子中电子按下述条件跃迁时所需吸收的能量是多少  $B$  ( $B = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2}$ )?
- ① 从  $n=1$  到  $n=2$ ; ② 从  $n=2$  到  $n=4$ ; ③ 从  $n=3$  到  $n=6$
- 11.5 试根据 Bohr 理论求证单电子离子(或原子)如  $\text{He}^+$  与  $\text{Li}^{2+}$  在第  $n$  态的能量为  $-\frac{Z^2 B}{n^2}$ , 此处  $Z$  为核电荷数,  $B = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。在此基础上, 求  $\text{He}^+$  离子的电离能(先以  $\text{J} \cdot \text{原子}^{-1}$ , 再以  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示)。
- 11.6 计算下列光子的质量和能量:
- ① 波长为 401400 pm 相当于 K 的紫光的光子。
  - ② 波长为 0.20 pm 的  $\gamma$  射线光子。
- 11.7 如果一束电子的 de Broglie 波长为 1 nm, 则其速度应该是多少?
- 11.8 设子弹质量为 10 g, 速度为  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  根据 de Broglie 式和测不准关系式用计算说明宏观物质主要表现为粒性, 它们的运动服从经典力学规律(设子弹速度的不确定程度为  $\Delta v_x = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。
- 11.9 写出  $n=4$  主层中各个电子的  $n, l, m$  量子数与轨道符号, 并指出各亚层中的轨道数和最多能容纳的电子数、总的轨道数和电子数。各轨道之间的能量关系如何? 氢原子和多电子原子有何不同?(统一按下法列表表示)。

---

$n =$

$l =$

$m =$

轨道符号:

亚层轨道数:

电子数:

总的轨道数:

电子数:

---

- 11.10 用原子轨道符号表示下列各套量子数。

①  $n=2, l=1, m=-1$     ②  $n=4, l=0, m=0$     ③  $n=5, l=2, m=0$

- 11.11 假定有下列电子的各套量子数, 指出哪几套不可能存在, 并说明原因。

①  $3, 2, 2, \frac{1}{2}$     ②  $3, 0, -1, \frac{1}{2}$     ③  $2, 2, 2, 2$     ④  $1, 0, 0, 0$     ⑤  $2, -1, 0, \frac{1}{2}$     ⑥  $2, 0, -2, \frac{1}{2}$

- 11.12 以下各“亚层”哪些可能存在? 包含多少轨道? 解释之。

① 2s    ② 3f    ③ 4p    ④ 5d

11.13 某原子共有 5 个电子,其量子数分别列于下面,写出它们的轨道符号,并按它们轨道能量高低次序排列(如有能量相同的,需注明)。

编号	$n$	$l$	$m$	$m_s$	轨道符号	轨道能量高低排序
①	4	0	0	$+\frac{1}{2}$		
②	3	1	-1	$-\frac{1}{2}$		
③	3	2	0	$+\frac{1}{2}$		
④	3	2	-2	$-\frac{1}{2}$		
⑤	3	0	0	$-\frac{1}{2}$		

11.14 用 s、p、d、f 等符号表示元素 $_{13}\text{Al}$ 、 $_{24}\text{Cr}$ 、 $_{26}\text{Fe}$ 、 $_{33}\text{As}$ 、 $_{47}\text{Ag}$ 、 $_{82}\text{Pb}$  的原子电子层结构,判断它们属于第几周期第几主族(或副族)。

11.15 如①所示,填充下列各题的空白。

- ①  $\text{Na}(Z=11)$   $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$                                   ②  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$   
 ③  $\text{Zr}(Z=40)$   $[\text{Kr}]4d( )5s^2$                                   ④  $[\text{Kr}]4d( )5s^2 5p^4$   
 ⑤  $[\text{Kr}]4d( )5s( )5p^5$                                   ⑥  $\text{Bi}(Z=83)$   $[\text{Xe}]4f( )5d( )6s( )6p( )$

11.16 画出 V、Si、Fe 电子轨道图,并指出这些原子各有几个未成对电子?

11.17 已知下列元素在周期表中的位置如下,写出它们的外围电子构型和元素符号。

- ① 第四周期第 IV 副族    ② 第四周期第 VI 副族    ③ 第五周期第 VI 主族    ④ 第六周期第 I 主族

11.18 外围电子构型满足下列条件之一的是哪一类或哪一个元素?

- ① 具有 2 个 p 电子。  
 ② 有 2 个量子数为  $n=4$  和  $l=0$  的电子, 6 个量子数为  $n=3$  和  $l=2$  的电子。  
 ③ 3d 为全充满, 4s 只有一个电子的元素。

11.19 据理判定下列各对原子(或离子)哪一个半径大,并查表核对是否正确。

- H 与 He      Ba 与 Sr      Sc 与 Ca      Cu 与 Ni      Zr 与 Hf  
 La 与 Gd       $\text{S}^{2-}$  与 S      Na 与  $\text{Al}^{3+}$        $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{3+}$        $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{Sn}^{2+}$

11.20 试说明下列等电子离子的离子半径值为什么在数值上有差别。

- $\text{F}^-$  (133pm)     $\text{O}^{2-}$  (136pm)  
 $\text{Na}^+$  (98pm)     $\text{Mg}^{2+}$  (74pm)     $\text{Al}^{3+}$  (57pm)

11.21 解释下列现象:

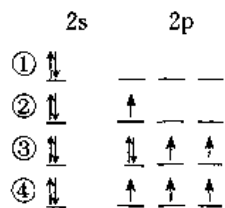
- ① Na 的第一电离能小于 Mg, 而 Na 的第二电离能却大大超过 Mg。  
 ②  $\text{Na}^+$  和 Ne 是等电子体(电子数目相同的物质), 为什么它们的第一电离能( $I_1$ )的数值差别较大  
 $[\text{Ne}(\text{g})I_1=21.6 \text{ eV}, \text{Na}(\text{g})I_1=47.3 \text{ eV}]$ ?  
 ③ Be 原子的第一、二、三、四各级电离能( $I$ )分别为: 899, 1757,  $1.484 \times 10^4$ ,  $2.100 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  
 解释各级电离能逐渐增大并有突跃的原因。

11.22 计算:

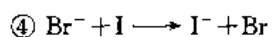
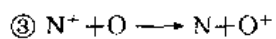
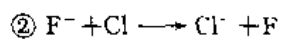
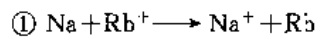
- ① 1.00 g 气态 Cl 原子完全转化为气态  $\text{Cl}^-$  离子所释放出的能量(以 kJ 为单位表示)。已知 Cl 原子的电子亲和能为  $3.7 \text{ eV} \cdot \text{原子}^{-1}$ 。

② 氢原子的电离能, 试根据氢原子能级图的数据并以  $\text{eV} \cdot \text{原子}^{-1}$  为单位表示之。

11.23 下列不同原子的价层电子构型, 其中第一电离能最大的是... ( ), 第一电离能最小的是... ( )



11.24 判断常温下, 以下气相反应能否自发发生, 并计算②的反应热。





## 第 12 章 分子结构

- 12.1 离子键理论  
(Ionic Bond Theory)
- 12.2 经典 Lewis 学说  
(Classical Lewis Theory)
- 12.3 价键理论  
(Valence Bond Theory)
- 12.4 分子轨道理论  
(Molecular Orbital Theory)
- 12.5 价层电子对互斥理论  
(Valence-shell Electron-pair Repulsion Theory)
- 12.6 分子的极性  
(Molecular Polarity)
- 12.7 金属键理论  
(Metallic Bond Theory)
- 12.8 分子间作用力和氢键  
(Intermolecular Force and Hydrogen Bond)

本章主要讨论分子中原子间的相互作用力以及化学键的性质。化学键的主要类型是离子键、共价键和金属键。本章还将讨论分子间的作用力以及物质性质与物质结构之间的关系。

### 12.1 离子键理论

离子键理论是 20 世纪初,德国化学家 Kossel 根据惰性气体原子具有稳定结构的事实提出来的。他认为当电离能较小的金属原子(如碱金属与碱土金属原子)和电子亲和能较大的非金属原子(如卤素及氧族原子)靠近时,前者易失去外层电子成正离子(cation),后者易获得电子成负离子(anion),这样正、负离子便都具有类似稀有气体原子的稳定结构。它们之间靠库仑静电引力结合在一起而生成离子化合物。这种正负离子间的静电吸引力叫做离子键。Kossel 的观点与离子化合物在熔融之后或在水溶液中具有导电性的事实相符合。此外,由于 X 射线衍射实验能直接测出晶体中各质点的电子相对密度,可以证明氯化钠晶体确是由具有 10 个电子的钠离子和 18 个电子的氯离子按一定方式排列而成,因此晶体中存在正负离子及离子间的成键本质是静电引力就毫无疑问了。本节将依次讨论离子键的特点、强度和各类离子的特征。

#### 1. 离子键的特点

离子键的主要特点是既没有方向性,也不具饱和性。例如可以把 NaCl 晶体中的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  离子看成是带电的小球,这些小球在空间各个方向上吸引异性电荷离子的能力都是等同的,所以形成的离子键就没有一定方向。NaCl 晶体中每个  $\text{Cl}^-$  和 6 个相邻的  $\text{Na}^+$  相接触,而在 CsCl 晶体中每个  $\text{Cl}^-$  则和在它周围的 8 个  $\text{Cs}^+$  相接触(见图 12.1)。正负离子周围邻接的异电荷离

子数目主要取决于正负离子的相对大小,而与它们所带的电荷多少并无直接关系。只要周围空间许可,一个负(正)离子可以尽量多地吸引正(负)离子,所以说离子键不具有饱和性。此外,无论是 NaCl 或 CsCl 晶体,中心离子如 Na<sup>+</sup>,除和最邻近的 6 个 Cl<sup>-</sup> 相互吸引外,还可以与远层的若干 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 离子相互排斥和吸引。从这个意义上讲,离子键更无所谓饱和性了。

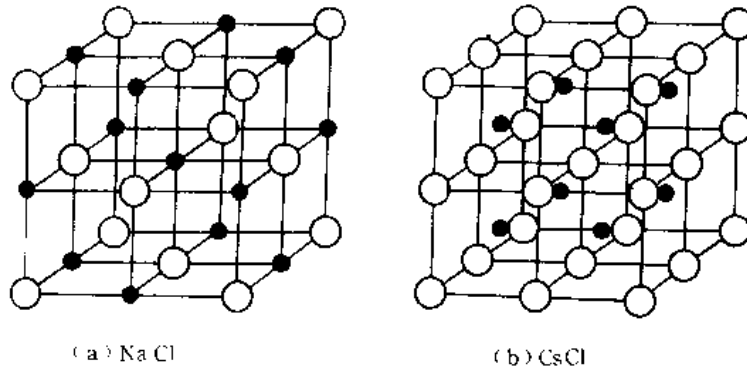
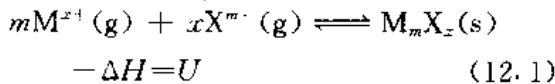


图 12.1 NaCl 与 CsCl 晶体示意图  
(● Na<sup>+</sup> 或 Cs<sup>+</sup>; ○ Cl<sup>-</sup>)

在通常条件下<sup>①</sup> 离子化合物是由正负离子通过离子键交替连接而构成的晶体物质。我们无法从晶体中划分出各个孤立的 NaCl 分子,而只能把整个晶体看作是一个巨大的分子。因此符号 NaCl 实际上并不代表氯化钠的分子式,而只是表示在氯化钠晶体中 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的摩尔比为 1:1,确切地说符号 NaCl 仅是氯化钠的化学式。

## 2. 离子键的强度

离子键的强度可用晶格能(lattice energy),也称点阵能  $U$  的大小来衡量。晶格能表示相互远离的气态正离子和负离子结合成 1 mol 离子晶体时所释放的能量,或 1 mol 离子晶体解离成自由气态离子时所吸收的能量。在热化学计算中正向反应释放的能量和逆向反应吸收的能量,数值相同,符号相反,取其绝对数值称为晶格能( $U$ )。例如对于以下晶体生成反应,焓变  $\Delta H$  的负值就是晶格能  $U$ 。



晶格能数值的大小常用来比较离子键的强度和晶体的稳定性。

Born 与 Haber 设计了一个热化学循环,利用这一循环,就可以根据实验数据间接求算晶体的晶格能。例如,设 NaCl 晶体参与图 12.2 所示的热化学循环:其中  $D$  代表离解热(heat

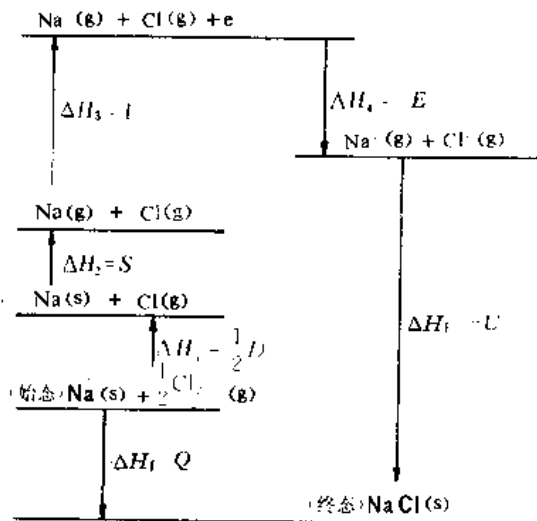
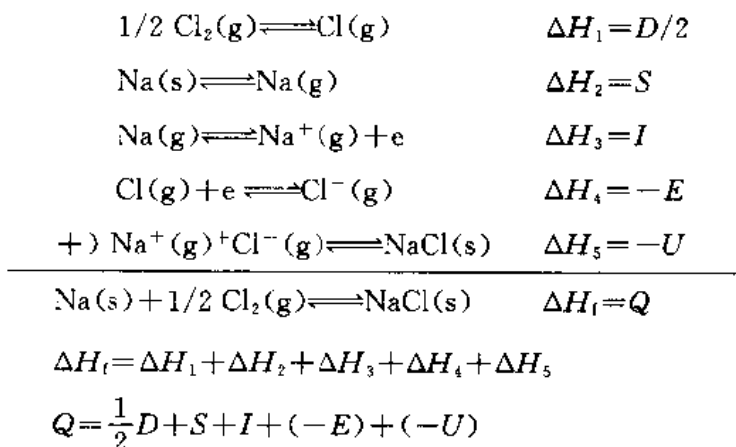


图 12.2 Born-Haber 循环计算晶格能示意图

① 在高温蒸气或某些特殊条件下有正负离子结合的小分子存在。

of dissociation),  $D/2$  表示  $1/2$  mol 气态氯分子离解为  $1$  mol 气态氯原子所吸收的能量 ( $119.8^{①} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $S$  是升华热<sup>②</sup> (heat of sublimation), 即  $1$  mol 固态金属钠升华成气态钠原子所吸收的能量 ( $108.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $I$  为气态钠原子的电离能 ( $495.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $E$  为气态氯原子的电子亲和能 ( $348.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $U$  为氯化钠晶体的晶格能。根据热化学 Hess 定律, 以上五步能量变化的总和应该等于  $1$  mol 固态金属钠和  $1/2$  mol 氯气分子直接化合, 生成  $1$  mol 固态 NaCl 释放出的能量, 即 NaCl 的生成热  $Q$  ( $-411.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。以上 Born-Haber 循环中的热化学方程式表示如下:



所以 
$$U = -Q + \frac{1}{2}D + S + I - E \quad (12.2)$$

亦即 NaCl(s) 晶格能

$$U = 411.2 + 119.8 + 108.4 + 495.8 - 348.7 = 786.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

晶格能也可从理论上进行计算。根据库仑定律, 电荷分别为  $+Z_1e$  和  $-Z_2e$  的正负离子间吸引力和正负离子间电子排斥力达平衡时, 相邻正负离子间距为  $r_0$  (称为平衡距离), 体系位能 ( $V$ ) 的最小值为  $V_0$ , 由此可推算出晶格能表示式

$$U = -V_{r_0} = \frac{NAZ_1Z_2e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (12.3)$$

这就是晶格能理论公式。式中  $N$  是 Avogadro 数;  $A$  称为 Madelung 常数, 它与晶格的类型 (包括原子配位数) 有关, 不同晶体类型,  $A$  值相差不大;  $n$  是与原子的电子构型有关的因子;  $Z_1Z_2$  为离子电荷数。(12.3) 式中  $U$  值主要由晶体中  $Z_1Z_2$  和  $r_0$  值大小来决定, 由此式计算得 NaCl 晶体  $U$  值为  $769 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 此值和实验值  $786 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相差不大。如果充分考虑到实验误差以及理论计算中还需加上一些修正因素, 那么这个结果是令人满意的。它表明用离子键理论处理 NaCl 晶体结构基本上是合理的, 也说明离子键本质上是以库仑静电引力为基础的。其他碱金属卤化物晶体的处理也有类似结果。

根据晶格能理论可知, 在晶体类型相同时, 晶体晶格能与正负离子电荷数成正比, 而与它们的平均距离  $r_0$  成反比。离子化合物的晶格能越大, 正负离子间结合力越强, 相应晶体的熔点越高、硬度越大、热膨胀系数和压缩系数越小。表 12.1 列举一些常见 NaCl 型离子化合物的熔点、硬度随离子电荷及  $r_0$  变化情况, 其中离子电荷的变化影响最突出。

① Cl-Cl 的键能除以 2。

② 金属的升华热又称金属原子化热, 参看附录 K-8。

表 12.1 离子电荷、 $r_0$  对晶格能和晶体熔点、硬度的影响

NaCl 型 离子化合物	Z	$r_0/\text{pm}$	晶格能 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	Mohs 硬度
NaF	1	231	923	993	3.2
NaCl	1	282	786	801	2.5
NaBr	1	298	747	747	<2.5
NaI	1	323	704	661	<2.5
MgO	2	210	3791	2852	6.5
CaO	2	240	3401	2614	1.5
SrO	2	257	3223	2430	3.5
BaO	2	256	3054	1918	3.3

物质的硬度可按 Mohs 硬度标准(分 10 级)来表示。下表列出 10 种不同硬度的物质以及它们分属的 10 个 Mohs 硬度等级。等级越高,物质越坚硬。凡硬度较高的物质,其尖端均可在硬度较低物质的表面划出刻痕。金刚石的硬度最高(10 级),它可以在排在它前面的几种物质表面划出刻痕。用以上原则,可以确定其他物质的硬度。如欲确定 MgO 的硬度,经刻痕试验它能刻画正长石,而本身又能被石英所刻画,则它的硬度介于 6 与 7 之间。

表 12.2 一些物质的 Mohs 硬度

化合物(或单质)	Mohs 硬度	化合物(或单质)	Mohs 硬度
滑石 $\text{Mg}_3(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_5]_2$	1	正长石 $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	6
石膏 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2	石英 $\text{SiO}_2$	7
方解石 $\text{CaCO}_3$	3	黄晶 $\text{Al}_2(\text{FOH})_2\text{SiO}_4$	8
萤石 $\text{CaF}_2$	4	刚玉 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	9
磷灰石 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$	5	金刚石 C	10

### 3. 离子的特征

离子化合物的性质与离子键的强度有关,而离子键的强度又与离子的电荷、离子的构型和离子的半径有密切关系。

#### (1) 正负离子电荷

指原子在形成离子化合物过程中失去或获得的电子数,离子电荷与各元素原子的电子构型有关。例如 I A、II A、III A 族金属元素与第 VII 族卤素、VII 族氧族等非金属元素化合生成离子化合物时,金属原子失去外层电子形成带正电荷的  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等离子;而非金属原子获得电子,形成带负电荷的  $\text{X}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等离子。

#### (2) 离子构型

简单负离子最外层一般具有稳定的 8 电子构型(如  $\text{F}^-$ 、 $\text{O}^{2-}$  等离子),而正离子最外层电子构型则有:

2 电子构型——如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$  等; 8 电子构型——如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  等;

18 电子构型——如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等; (18+2) 电子构型——如  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  等;

9—17 电子构型(又称最外层不饱和结构离子)——如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等。

#### (3) 离子半径

离子和原子一样,它们的电子云连续分布在核的周围而没有确定边界,严格地说,离子半径是不能确定的。但是在晶体中,正负离子间保持一定的平衡核间距离( $r_0$ )。这样就显示出离

子有一定的大小。我们可以将正负离子看作一个个有一定半径的带电小球，它们堆积在一起构成晶体。因此可以把离子半径看作是一种接触半径，它反映离子在晶体中显现出来的大小。晶体中相邻正负离子间的平衡距离  $r_0$  可由 X 射线衍射法测定。假定  $r_0$  等于正负离子半径之和，若知道了负离子的半径，就可推算出正离子的半径。

如何才能得到负离子的半径？半个世纪以来，科学家们先后提出了几种方案，下面分别简单介绍。

1920 年 Lande 首先考虑到负离子一般比正离子大。在大多数晶体中正负离子相互接触而负离子则彼此隔开，见图 12.3(a)。但在有些晶体中，负离子要比正离子大得多，以至负离子与负离子直接接触，而正离子则

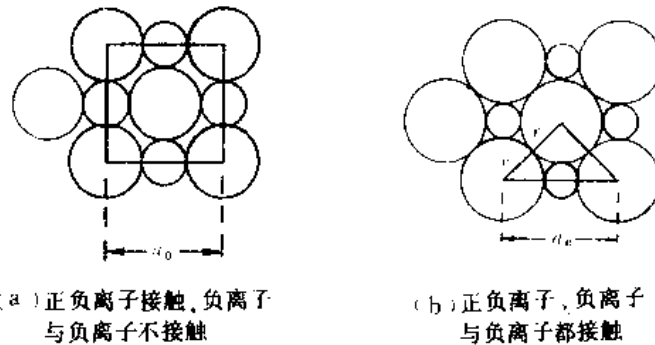


图 12.3 晶体中正负离子接触情况

填充在负离子堆积的空隙之中(正负离子相互接触或不相接触)，如图 12.3(b)所示，这时由实验测定所得到的负离子间距离的一半，就是该负离子的半径了。例如下列几种 NaCl 型结构的化合物中相邻两个正负离子间的距离  $r_0 = a_0/2$  是可以由 X 射线衍射实验直接测定的。

化合物	MgO	MnO	MgS	MnS	MgSe	MnSe
$r_0$ , 即 $\frac{1}{2}a_0$ pm	210	224	260	259	273	273

比较表中  $r_0$  值可见：Mg—O 和 Mn—O 的  $r_0$  不同(差值 14 pm 即为  $Mg^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  的半径差)；而 Mg—Se 和 Mn—Se(或 Mg—S 和 Mn—S)的  $r_0$  很接近，表明硫化物或硒化物中负离子与负离子直接接触，而正离子  $Mg^{2+}$  或  $Mn^{2+}$  位于负离子空隙中。根据图 12.3(b)，Lande 利用下面简单的几何关系计算出  $S^{2-}$ 、 $Se^{2-}$  负离子的半径。若设正负离子的半径分别为  $r_+$  与  $r_-$ ，则

$$a_0^2 = (2r_-)^2 + (2r_+)^2 = 8r_-^2$$

$$a_0 = 2\sqrt{2} \cdot r_- = 2r_0 \quad r_- = \frac{r_0}{\sqrt{2}}$$

$$r_{S^{2-}} = \frac{260}{\sqrt{2}} = 184 \text{ pm} \quad r_{Se^{2-}} = \frac{273}{\sqrt{2}} = 193 \text{ pm}$$

以  $S^{2-}$ (或  $Se^{2-}$ )的半径为基准，晶体中凡能与  $S^{2-}$ (或  $Se^{2-}$ )直接接触的正离子半径  $r_+$  就可由  $r_0$  减去  $S^{2-}$ (或  $Se^{2-}$ )的半径得到。再由这样得到的正离子半径，可进一步推算其他一些负离子的半径，从而得到第一批正负离子的半径数据。

1927 年 Goldschmidt 则是采用他人利用正负离子对光折射能力不同而求得的  $F^-$  半径 (133 pm) 和  $O^{2-}$  半径 (132 pm) 为基准，再按实验求得的  $r_0$  (正负离子间距离) 推出近百种离子半径数据，称之为 Goldschmidt 数据。

1960年美国著名化学家 Pauling 从另一角度根据离子半径与离子有效核电荷( $Z^*$ )成反比( $r_{\pm} = \frac{C}{Z^*}$ )的规则出发,首先测得碱金属和卤素等电子离子对( $\text{Na}^+\text{F}^-$ ,  $\text{K}^+\text{Cl}^-$ 等)的离子半径

$$r_{\text{Na}^+} = \frac{C}{Z_{\text{Na}^+}^*} = \frac{C}{6.50} \quad r_{\text{F}^-} = \frac{C}{Z_{\text{F}^-}^*} = \frac{C}{4.50}$$

其中  $C$  为比例常数,  $Z^*$  由 Slater 规则求算。

则  $6.5 r_{\text{Na}^+} = 4.5 r_{\text{F}^-}$   $r_0 = r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} = 231$ (实验值)

解上述联立方程,即得  $r_{\text{Na}^+} = 95 \text{ pm}$   $r_{\text{F}^-} = 135 \text{ pm}$

同样方法,还可求得  $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$   $r_{\text{Cl}^-} = 181 \text{ pm}$   $C \cong 614$

Pauling 再用这种单价离子半径的计算式和  $C$  值去求其他离子的单价半径,例如

$$\text{Mg}^{2+}: r_+ = \frac{614}{7.50} = 82 \text{ pm} \quad \text{O}^{2-}: r_- = \frac{614}{3.50} = 176 \text{ pm}$$

由于  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  是 2 价离子,在相同距离的同型晶体中正负离子的引力显然比单价离子大,但经高价离子在晶体中的压缩效应校正后,得  $r_{\text{Mg}^{2+}} = 65 \text{ pm}$   $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$

由此求得  $\text{Mg}^{2+}$  和  $\text{O}^{2-}$  离子之和(205 pm)与实验值(210 pm)仅有 2% 的误差。Pauling 就以  $r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$  为基准,由实验  $r_0$  推算其他所有离子半径。Pauling 离子半径广泛被采用。

在 1968 年 Ladd 用电子云密度图提出较新的离子半径数据之后,于 1976 年 Shannon 等进一步采用高分辨 X 射线衍射法求得上千种氧化物和氟化物中正负离子间距离( $r_0$ ),并以 Pauling 的  $r_{\text{O}^{2-}}$  (140 pm)、Goldschmidt 的  $r_{\text{F}^-}$  (133 pm)为基准,或以  $\text{O}^{2-}$  (126 pm)、 $\text{F}^-$  (119 pm)为基准,而且考虑到离子在晶体中配位数、电子自旋情况、几何构型等影响,经多次修正,推算出一套较完整的离子半径数据。因正负离子半径和与实验测定的核间距离吻合得最好,故称有效离子半径。

Goldschmidt、Pauling 及 Shannon 有效离子半径都分别列入附录中以资比较。由于离子半径只是一个近似的概念,本身并无明确的界线,上述各种离子半径的划分方案都是在一定假设下推得的结果,其目的都是使推得的正负离子半径的加和值能尽可能地与实验测得的各种化合物中正负离子间距离接近。离子半径划分方案各有优缺点,各套离子半径都是自洽的,但不要同时用不同方案的数据,根据使用时不同的要求,用哪一套半径都是可以的。当然有效离子半径概括的数据较多、较精确,目前应用也较广。通过这段历史的叙述,读者也能初步领略到科学家们的智慧、科学研究的方法以及精益求精的精神。

离子半径的大小,主要是由核电荷对核外电子吸引的强弱所决定的。从离子半径表中可以看到,负离子的半径一般比正离子大。例如  $\text{Na}^+$  和  $\text{F}^-$  的总电子数相等,  $\text{Na}^+$  半径是 98 pm,  $\text{F}^-$  半径是 133 pm。几乎所有负离子半径均在 130—250 pm 之间,正离子半径则在 10—170 pm 之间。就同一元素不同价态的正离子而言,离子电荷越少的离子其半径越大,例如

$$r_{\text{Fe}^{2+}} > r_{\text{Fe}^{3+}}$$

同族元素离子半径从上而下递增,例如

$$\text{碱金属离子半径} \quad r_{\text{Li}^+} < r_{\text{Na}^+} < r_{\text{K}^+} < r_{\text{Rb}^+} < r_{\text{Cs}^+}$$

$$\text{卤离子半径} \quad r_{\text{F}^-} < r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{Br}^-} < r_{\text{I}^-}$$

同一周期的离子半径随离子电荷增加而减小,例如

$$r_{\text{Na}^+} > r_{\text{Mg}^{2+}} > r_{\text{Al}^{3+}}$$

与上述离子半径变化规律相联系,还有一个对角线规则,即周期表中每个元素与其紧邻的右下角或左上角元素的离子半径相近,例如

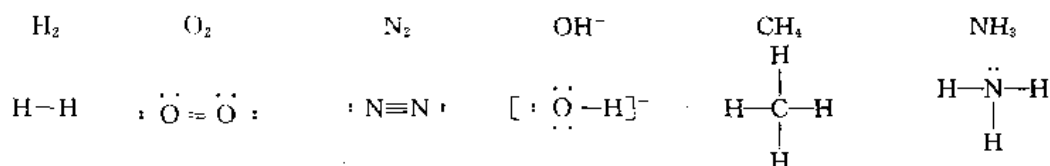
$$r_{\text{Li}^+} (60) \sim r_{\text{Mg}^{2+}} (65), r_{\text{Sr}^{2+}} (83) \sim r_{\text{Zr}^{4+}} (80), r_{\text{Ti}^{4+}} (68) \sim r_{\text{Nb}^{5+}} (69) \text{ 等}$$

这些半径相近的离子容易相互置换,在矿物中这些元素往往共生在一起。

离子键理论可以很好地说明离子化合物的形成和特性,但不能说明相同原子如何形成单质分子(如  $O_2, N_2$  等),也不能说明电负性相近的元素原子如何形成化合物分子(如  $H_2O, NH_3$  等)。为了描述这类分子的本质和特征,提出了共价键理论。共价键理论涉及到经典 Lewis 学说和近代的价键理论及分子轨道理论等,后面各节中分别介绍。

## 12.2 经典 Lewis 学说

自从 Bohr 理论问世以后,人们发现化学性质不活泼的稀有气体原子(如 Ne、Ar 等)的外层电子都具有  $ns^2np^6$  结构,这种结构称为 8 电子层稳定结构。为了说明分子的形成,1916 年美国物理化学家 Lewis 认为分子中原子之间可以通过共享电子对而使每一个原子具有稳定的稀有气体电子结构,这样构成的分子称为共价分子,原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键(covalent bond)。用黑点代表价电子(即最外层 s, p 轨道上的电子),可以表示原子形成分子时共用一对或若干对电子以满足稀有气体原子的电子结构的情景,例如



为了方便,常在原子符号之间画一道短线代替黑点,作为共享一对电子形成共价键的符号,两道短线表示 2 对电子形成的共价双键(double covalent bond),三道短线表示 3 对电子形成的共价叁键(tripe covalent bond)。分子中两原子间共享电子对的数目叫键级(bond order),原子单独拥有的未成键的电子对称为孤对电子(lone pair electron)。以上所表达的这些电子结构统称为 Lewis 结构。下表给出由实验测得  $N_2, O_2$  和  $F_2$  的单键、双键、叁键的键长(bond length, 为共价分子中两个成键原子的核间距离)和键能(bond energy, 参见第 5 章 6 节),其相互间有很大的不同。

	$N_2$	$O_2$	$F_2$
键级	3	2	1
键能/ $kJ \cdot mol^{-1}$	945	498	155
键长/pm	110	121	142

一般键级越高,原子间结合力越强,键能越大,键长越短。

Lewis 结构式的写法规则又称八隅体规则(即 8 电子结构, octet rule),这些写法规则可归纳如下。

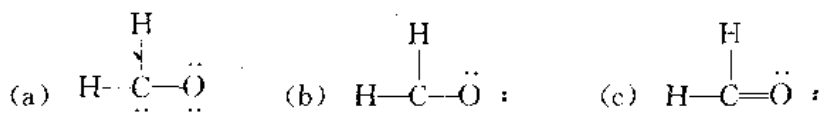
(1) 根据分子式或离子式计算出总的价电子数目。对于多原子阴离子的价电子总数,除各原子的价电子数外还要加上阴离子的负电荷数。对于多原子阳离子,则必须从各原子价电子数中减去阳离子正电荷数。

(2) 画出分子或离子的骨架结构,用单键将原子联结起来。每一个单键扣除 2 个价电子。然后将其余电子当作未共用电子对(即孤对电子)分配在原子周围,以便尽可能使每个原子具有 8 个电子。如缺 2 个电子,则以形成一个双键来补偿;如缺 4 个电子,则以形成一个叁键来补偿。但需注意,在结构式中每个原子提供的电子数要与它的价电子数相符。

下面举一实例来说明以上规则。例如要写出甲醛( $CH_2O$ )的 Lewis 结构式。先计算  $CH_2O$  总的价电子数,其为各原子价电子数之和:  $4 + (1 \times 2) + 6 = 12$  个电子,骨架结构可以写成

H  
|  
H—C—O

H—C—O，扣除骨架结构中这3个单键用去的6个电子后，还剩下6个电子。可按下面3种方式排布



(a)式O不成八隅体，(b)式C不成八隅体，(c)式在C与O之间形成一个双键，则可使C与O均具有八隅体结构，而且C与O原子可能提供的价电子数和成键电子数一致。(c)式为甲醛的Lewis结构式。

Lewis共价概念初步解释了一些简单非金属原子间形成共价分子的过程及其与离子键的区别。所以一些简单分子的Lewis结构式至今仍为化学家们所采用。但Lewis共价键概念有其局限性，它存在几方面的不足：

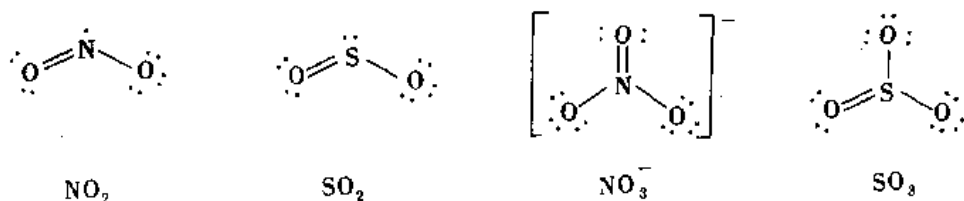
(1) Lewis结构未能阐明共价键的本质和特性。例如，它不能说明为什么共用电子对就能使两个原子牢固结合？

(2) 八隅体规则的例外很多。八隅体能较好地适用于第二周期元素的原子，而其他周期某些元素的原子并不完全遵守此规则。例如，第三周期的磷和硫所形成的 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等分子符合八隅体规则，但 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_6$ 等分子，中心原子周围价电子数不再是8而分别是10或12。又如，实验证明 $\text{BeF}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 中心原子是以单键与F相连接，故中心原子价电子数分别是4与6。又如，NO和 $\text{NO}_2$ 是含奇数价电子的分子。以上这些结构列于表12.3。

表 12.3 一些不符合 Lewis 八隅体规则的分子结构

中心原子价电子数	多于8	少于8	奇数
分子结构	$\begin{array}{c} \text{Cl} \\   \\ \text{Cl}-\text{P}-\text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ ( $\text{PCl}_5$ ) $\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{F}-\text{S}-\text{F} \\   \\ \text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$ ( $\text{SF}_6$ )	$\text{F}-\text{Be}-\text{F}$ ( $\text{BeF}_2$ ) $\begin{array}{c} \text{F} \\   \\ \text{B}-\text{F} \\   \\ \text{F} \end{array}$ ( $\text{BF}_3$ )	$\cdot\ddot{\text{N}}=\ddot{\text{O}}\cdot$ (NO) $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{N} \\   \\ \text{O} \end{array}$ ( $\text{NO}_2$ )

(3) 不能解释某些分子的一些性质。含有未成对电子的分子通常是顺磁性的(即它们在磁场中表现出磁性)。人们熟悉的氧分子，其Lewis结构式应是： $\ddot{\text{O}}=\ddot{\text{O}}$ ；式中不含未成对电子，但实验测得氧分子是顺磁性的，若把 $\text{O}_2$ 的结构式改写成： $\ddot{\text{O}}-\ddot{\text{O}}$ ，虽可说明 $\text{O}_2$ 的顺磁性但又不符合八隅体规则，且与氧分子键能和键长的实验数据不相吻合。另外，像 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 的Lewis结构式中都含有2个或2个以上不同的N—O或S—O单键，例如





但由实验测得上述每个分子或离子中不仅各个 N—O 或 S—O 键键长相等,而且它们的键长介于单、双键之间。这些问题可用价键理论和分子轨道理论给予回答。

### 12.3 价键理论

1927 年德国化学家 Heitler 和 London 首先把量子力学应用到分子结构中,后来 Pauling 等人又加以发展,建立了现代价键理论,简称 VB 理论(又称电子配对理论)。它进一步阐明了共价键本质,并可解释更多的实验现象。

#### 1. 共价键的本质和特点

Heitler 和 London 用量子力学来处理 H 原子形成  $H_2$  分子的过程,得到  $H_2$  分子的能量

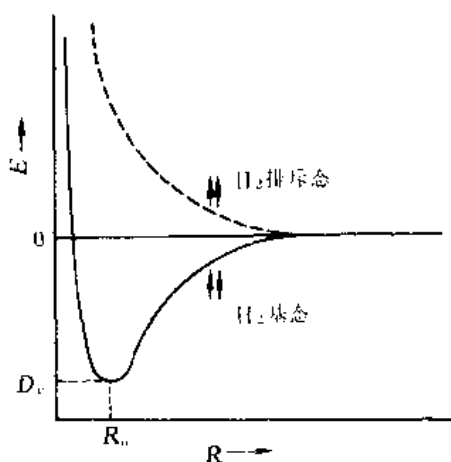


图 12.4 分子形成过程能量随核间距离变化示意图

( $E$ )与核间距离( $R$ )关系曲线,如图 12.4 所示。假设 A、B 两个氢原子的电子自旋相反,那么当它们相互接近时两个原子轨道发生重叠,核间电子云密度增大。此时 A 原子的电子不但受 A 原子核的吸引,而且也要受到 B 原子核的吸引;同理, B 原子的电子也同时受到 B 原子核和 A 原子核的吸引。整个体系的能量低于两个 H 原子单独存在时。在核间距离达到平衡距离  $R_0$  时,体系能量达到最低点。然而如果两个原子核进一步靠近,由于核之间的库仑斥力逐渐增大又会使体系能量升高。两个氢原子在平衡距离  $R_0$  处形成稳定的  $H_2$  分子,这种状态称为  $H_2$  分子的**基态**。基态  $H_2$  分

子中的两个电子自旋相反,这是 Pauli 原理的要求,一对自旋相反的电子相当于 Lewis 结构中的一个单键,  $R_0$  即  $H_2$  分子单键的键长(分子中两个氢原子的核间距离),实验测得  $R_0 = 74$  pm;  $H_2$  分子在平衡距离时,有最低的能量,它与两个氢原子相比,能量降低的数值近似等于  $H_2$  分子的键能( $D_0 \approx 458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )<sup>①</sup>。如果两个氢原子的电子自旋平行,它们相互靠近时,由量子力学原理可证明将会产生相互排斥作用,使体系能量高于两个单独存在的氢原子能量之和。它们越是靠近能量越升高,这样不能形成稳定的  $H_2$  分子,最终自发解离成两个游离氢原子,这种不稳定的状态称为  $H_2$  分子的**排斥态**。

综上所述,价键理论认为共价键的本质是由于原子相互接近时轨道重叠(即波函数叠加),原子间通过共用自旋相反的电子对使能量降低而成键。价键理论继承了 Lewis 共享电子对的概念,但它在量子力学理论的基础上,指出这对成键电子是自旋相反的,而且电子不是静止的,是运动的,并在核间有较大的几率分布。

共价键的主要特点是具有饱和性和方向性。共价键是由原子间轨道重叠、原子共有电子对

<sup>①</sup> 实际  $D_0$  称为结合能,等于  $458 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $H_2$  在 0 K 时的键能( $\Delta U$ )为  $432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $H_2$  在 298 K 时的键焓( $\Delta H$ )为  $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

形成的, 每种元素原子所能提供的成键轨道数和形成分子所需提供的未成对电子数是一定的, 所以在共价分子中每个原子成键的总数或以单键邻接的原子数目也就一定, 这就是所谓共价键的饱和性。例如第二周期元素的原子形成共价分子时, 最多只能有 4 个共价键, 因为这些元素的价原子轨道最多是 4 (1 个 s 和 3 个 p)。当价电子数小于价轨道数时, 成键时已成对的电子可以被激发到空轨道上成为未配对电子以形成共价键。例如 Be ( $2s^2$ ) 形成 2 个共价键, B ( $2s^2 2p^1$ ) 能形成 3 个共价键, C ( $2s^2 2p^2$ ) 能形成 4 个共价键。此外, 原子的空轨道也可被其相邻原子的孤对电子填入形成共价配键, 如  $\text{BF}_3^-$  离子的生成。但当价电子数大于价轨道数时, 成对电子不可能再被激发, 生成的共价分子中就含有孤对电子了。

第三周期原子价轨道数是 9, 已成对的电子不仅可以被激发到空 p 轨道上而且还可以激

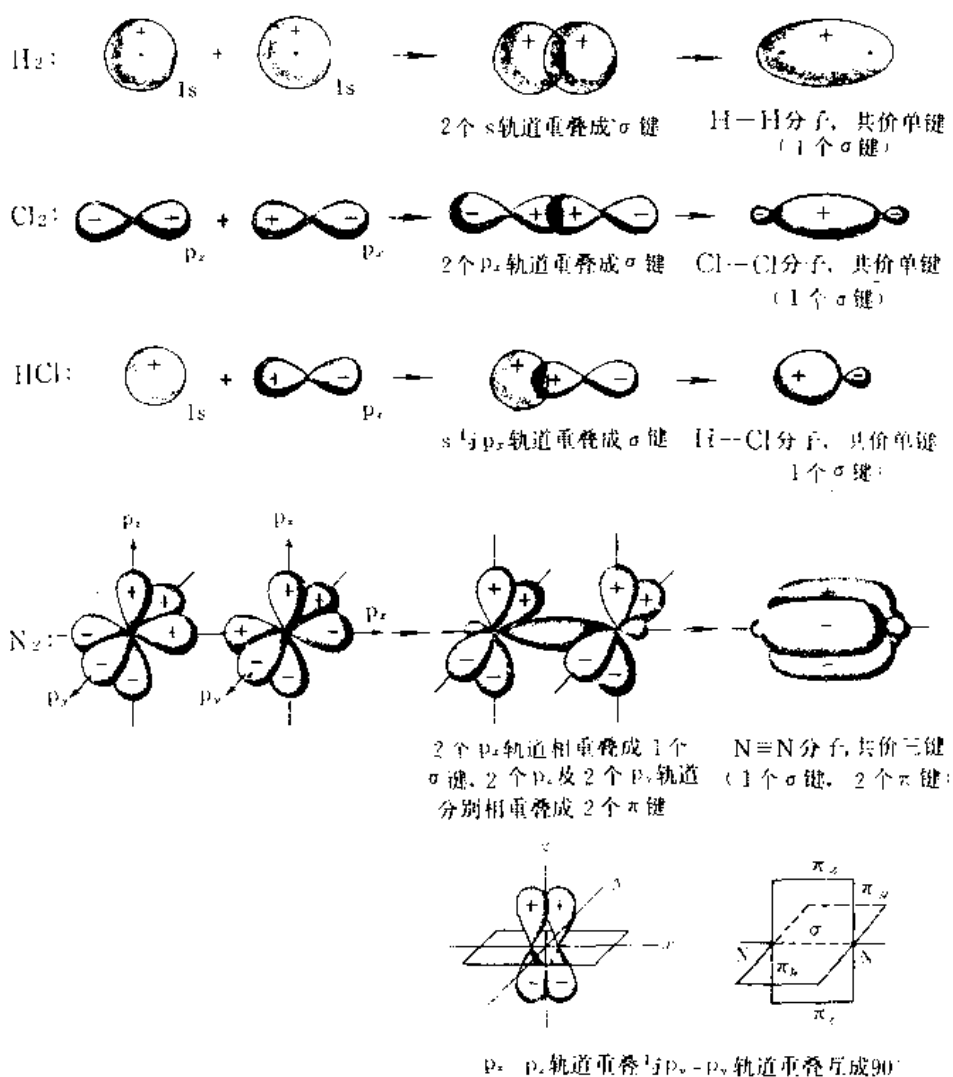


图 12.5  $\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{HCl}, \text{N}_2$  分子形成示意图

发到 d 轨道上,生成如  $\text{PCl}_3$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_4$ 、 $\text{SF}_6$  等分子。原子能提供空轨道形成共价配键的有 Al 和 Si,生成如  $\text{AlF}_3^{3-}$ 、 $\text{SiF}_4^{2-}$  离子。但实验表明第三周期元素的原子形成共价分子时,最多只能有 6 个共价键,这与它们成键时所需能量和原子周围空间大小有关。第四、五、六周期元素原子形成共价键的情况更为复杂。总之按价键理论,元素原子可能形成的共价键数是与原子的价轨道数和价电子数有关并不受 Lewis 八隅体的限制。

共价键具有方向性。原子中 p, d, f 等原子轨道在空间有一定的取向(s 轨道例外)。形成共价键时,各原子轨道总是尽可能沿着电子出现几率最大的方向重叠成键,以尽量降低体系能量。这样,一个原子与周围原子形成的共价键就有一定的方向(或角度),这就是所谓共价键的方向性。图 12.5 列出  $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{N}_2$  等分子的形成过程,以示共价键的方向性和由此产生的键型差别。由图可见,各种分子的生成都是原子轨道按一定方向相互重叠的结果,各原子未配对的 s,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  电子可以沿 x 轴(或 y 轴)彼此接近,形成  $s-s$ ,  $p_x-p_x$ ,  $s-p_x$ ,  $s-p_y$  等共价单键,它们共同的特征是:成键时两原子沿键轴(两个原子核的连线)方向,以“头碰头”的方式发生轨道重叠。如图 12.5 所示  $\text{H}_2$  分子中的  $s-s$  键,  $\text{Cl}_2$  分子中的  $p_x-p_x$  键,和  $\text{HCl}$  分子中的  $s-p_x$  键等。轨道重叠的部分呈圆柱形对称,由此生成的共价键称为  $\sigma$  键。但在  $\text{N}_2$  分子中除了有一个由  $p_x-p_x$  重叠而成的  $\sigma$  键以外,还有两个键是由两个 N 原子的 p 轨道以“肩并肩”方式,平行重叠而成,例如图 12.5  $\text{N}_2$  分子中的  $p_x-p_x$  和  $p_y-p_y$  键,其特点是电子云对一个通过键轴、密度为零的平面呈对称分布,这种重叠后生成的键称为  $\pi$  键。 $\text{N}_2$  分子中的叁键,一个是  $\sigma$  键,两个是  $\pi$  键。

## 2. 杂化轨道

价键理论简明地描述了共价键的本质并且解释了共价键的特点,但在解释分子的空间结构时却遇到困难。近代实验结果表明某些共价分子中各个键的键长、键角(bond angle,从中心原子的核出发,通过两个键合原子的核,分别画出两条直线,这两条直线相交的内角称为键角)彼此相等。例如 C 的价电子是  $2s^2 2p^2$ ,它和 H 形成  $\text{CH}_4$  时的 4 个共价键键长、键角都是完全等同的。在  $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BeCl}_2$  等分子中也有类似的情况(见图 12.6)。当时价键理论还不够完善,尚不能解释这个矛盾。

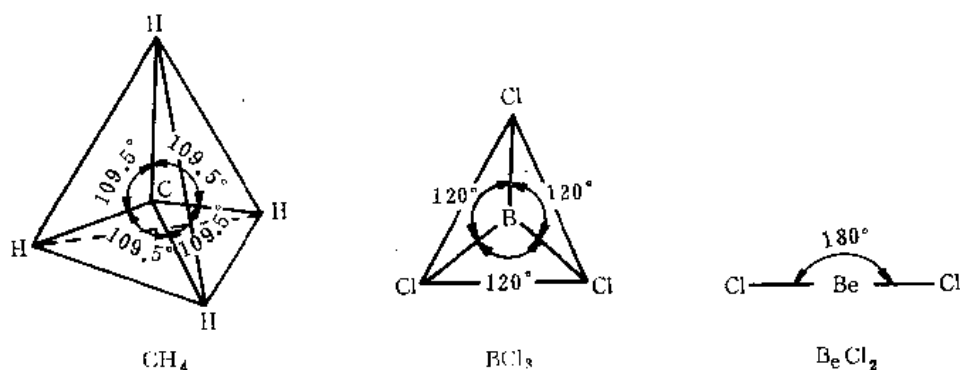


图 12.6  $\text{CH}_4$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{BeCl}_2$  分子的几何构型

为了解释这一实验现象, Pauling 提出的杂化轨道(hybridization)概念丰富和发展了价键理论。从电子具有波动性、波可以叠加的量子力学观点出发,他认为:在同一个原子中能量相

近的不同类型(s, p, d...)的几个原子轨道波函数可以相互叠加而组成同等数目的能量完全相同的杂化原子轨道。根据组合的原子轨道数目和类型的差别,常见有以下几种杂化轨道。

**sp 杂化轨道** 由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合可以产生 2 个等同的 sp 杂化轨道,每 1 个 sp 杂化轨道中含有 1/2 个 s 轨道和 1/2 个 p 轨道的成分。图 12.7(a)描述了这类分子的形成

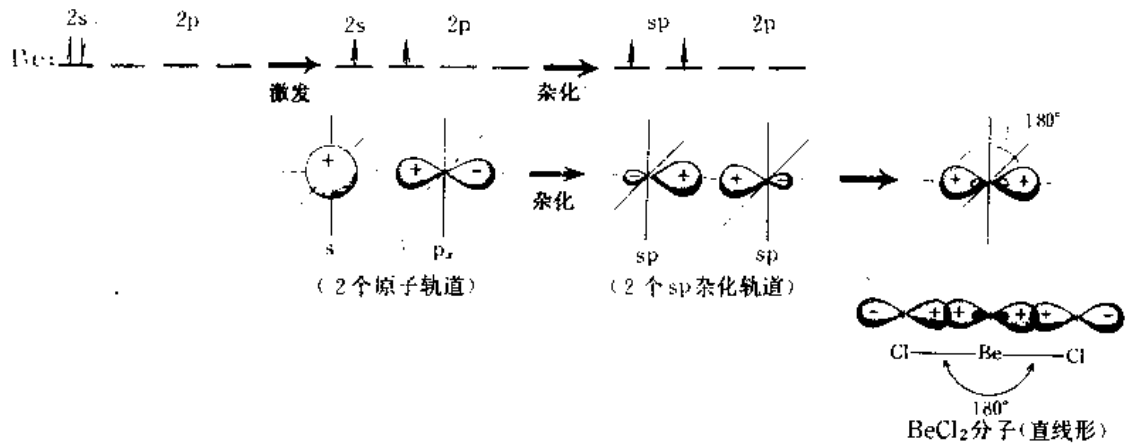


图 12.7(a)  $BeCl_2$  共价分子 sp 杂化轨道形成示意图

过程, Be 原子中的 1 个 2s 电子被激发到 2p 轨道,能量和形状都不相同的 2s 和 2p 轨道由于杂化而形成 2 个完全等同的 sp 杂化轨道, Be 原子就是通过这样的 2 个 sp 杂化轨道分别与氯原子的 3p 轨道重叠,形成 2 个 sp-p  $\sigma$  键而形成  $BeCl_2$  分子。因为 2 个 sp 杂化轨道间的夹角是  $180^\circ$ ,所以  $BeCl_2$  分子具有直线形的空间结构。

**$sp^2$  杂化轨道** 由 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道组合可以产生 3 个等同的  $sp^2$  杂化轨道,每 1 个  $sp^2$  杂化轨道中含有 1/3 个 s 轨道和 2/3 个 p 轨道的成分。B 原子就是通过 3 个  $sp^2$  杂化轨道分别与 3 个 Cl 原子的 2p 轨道重叠形成  $BCl_3$  分子的。参考图 12.7(b)可见  $BCl_3$  分子的形成

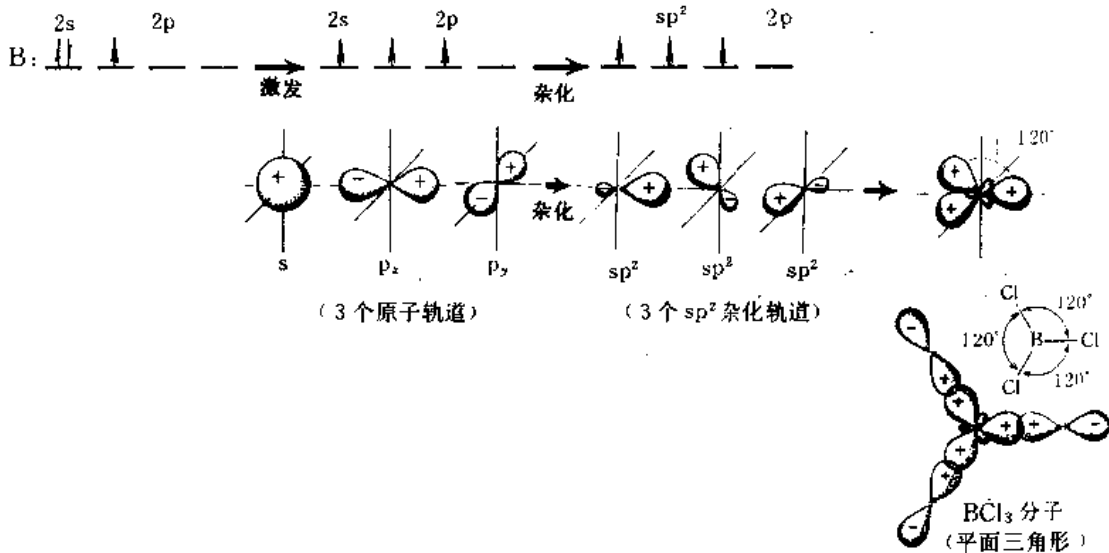


图 12.7(b)  $BCl_3$  共价分子  $sp^2$  杂化轨道形成示意图

过程与  $\text{BeCl}_2$  分子十分相似。由于 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ ，所以  $\text{BCl}_3$  分子为平面三角形。

**$\text{sp}^3$  杂化轨道** 由 1 个  $ns$  轨道和 3 个  $np$  轨道组合产生 4 个等同的  $\text{sp}^3$  杂化轨道，每 1 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道含有  $1/4$  个  $s$  轨道和  $3/4$  个  $p$  轨道的成分。 $\text{CH}_4$  分子就是 C 原子通过 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与 4 个氢原子的  $1s$  轨道重叠成键而生成，由于 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道间的夹角是  $109.5^\circ$ ，所以  $\text{CH}_4$  分子的空间结构为四面体形，见图 12.7(c)。

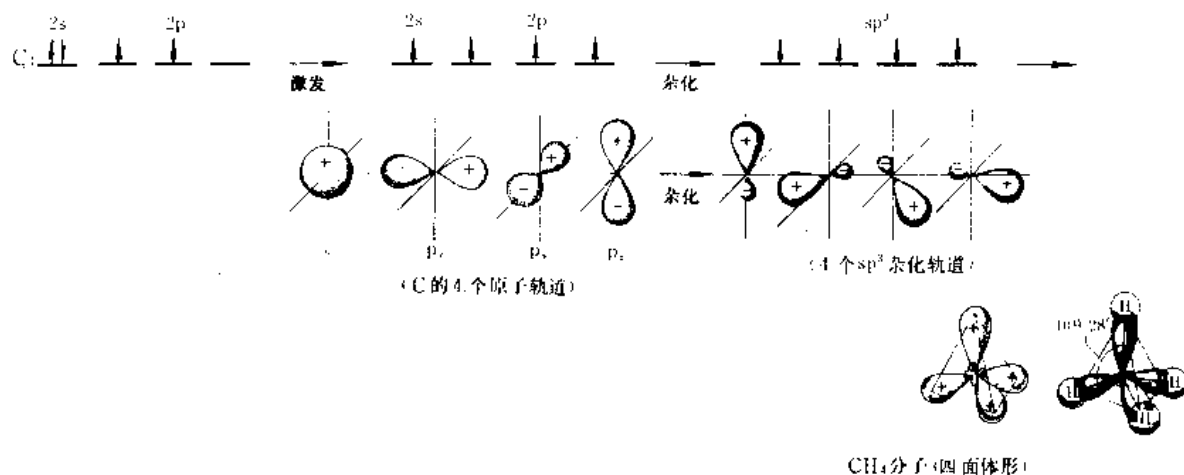


图 12.7(c)  $\text{CH}_4$  共价分子  $\text{sp}^3$  杂化轨道形成示意图

氮原子与氧原子也和碳原子相似，通过  $2s$  轨道与 3 个  $2p$  轨道杂化，但由于氮、氧原子分别比碳原子多 1 个与 2 个电子，它们各自形成的  $\text{sp}^3$  杂化轨道中分别含有未成键的一对与两对孤对电子，这种含有孤对电子的杂化轨道和成键的杂化轨道略有差异(化学上称它们为不等性杂化轨道)。 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的空间结构比较示于图 12.8 中。

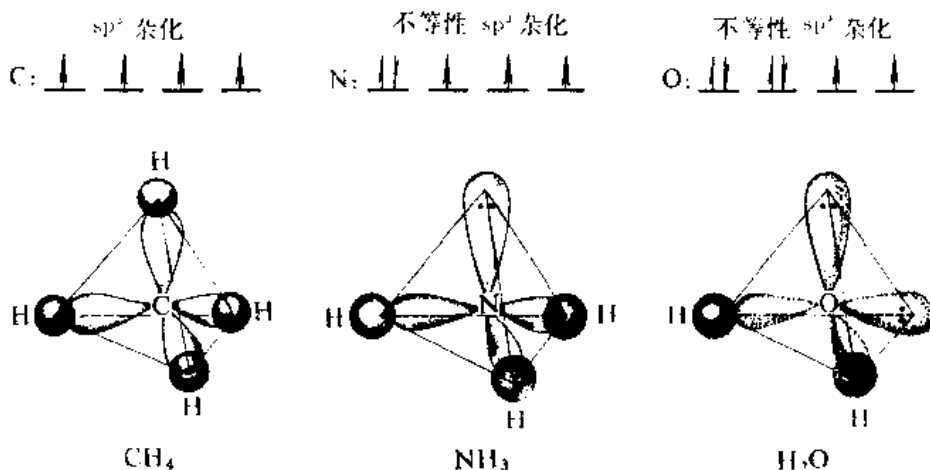


图 12.8  $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  空间结构图

**$\text{sp}^3d$ 、 $\text{sp}^3d^2$  杂化轨道** 第三周期元素的原子由于  $d$  轨道能参与成键，所以还能生成由  $s$  轨道、 $p$  轨道和  $d$  轨道组合的  $\text{sp}^3d$  和  $\text{sp}^3d^2$  等杂化轨道。 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_6$  等分子中的磷、硫原子就是通

过这些杂化轨道与 Cl 原子或 F 原子的原子轨道重叠成键而生成的。图 12.9 中示意形成这两种杂化轨道的情况。

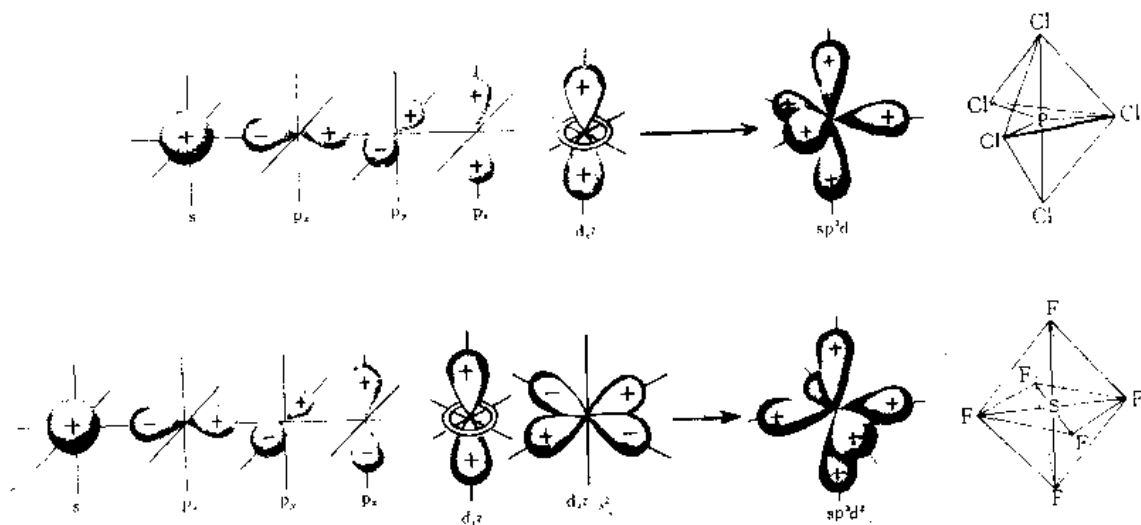


图 12.9  $\text{PCl}_5, \text{SF}_6$  共价分子  $\text{sp}^3\text{d}, \text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道形成示意图

在  $\text{PCl}_5$  分子中, 3 个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道互成  $120^\circ$  位于一个平面上, 另外 2 个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道垂直于这个平面, 所以  $\text{PCl}_5$  分子的空间构型为三角双锥形。  $\text{SF}_6$  分子中 6 个  $\text{sp}^3\text{d}^2$  轨道指向八面体的 6 个顶点, 4 个  $\text{sp}^3\text{d}^2$  轨道在同一平面上夹角互成  $90^\circ$ , 另外 2 个垂直于平面, 所以  $\text{SF}_6$  分子的空间构型为正八面体。

以上 5 种杂化轨道 ( $\text{sp}, \text{sp}^2, \text{sp}^3, \text{sp}^3\text{d}, \text{sp}^3\text{d}^2$ ) 是最常见的。过渡元素原子  $ns, np$  轨道与  $(n-1)d$  轨道形成的其他类型杂化轨道, 将在配合物一章讨论。但需要注意, 不是任何原子轨道都可以相互杂化, 只有那些能量相近的原子轨道在分子形成过程中才能有效地杂化。例如  $2s$  和  $2p$  可以杂化, 但  $1s$  轨道和  $2p$  轨道能量相差较大, 电子激发所需的能量不能为成键时释放出的能量所补偿, 它们的杂化就难于实现了。

有机分子的结构和空间构型也可用杂化轨道概念说明, 例如乙烷 ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) 分子中每个 C 原子以 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道分别与 3 个氢原子结合成 3 个  $\text{sp}^3-s$  的  $\sigma$  键, 第四个  $\text{sp}^3$  杂化轨道则与另一个 C 结合成  $\text{sp}^3-\text{sp}^3$  的  $\sigma$  键 (图 12.10(a))。丙烷 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 丁烷 ( $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ) 以及所有的直链与带支链的烷烃类化合物都是以 C 原子的四面体向  $\text{sp}^3$  轨道与氢或相邻 C 原子联结成键。又如在乙烯 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) 分子中, C 原子含有 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道。由图 12.10(b) 可见, 每个 C 原子的 2 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道与 2 个 H 原子结合成  $\text{sp}^2-s$  的  $\sigma$  键, 第三个  $\text{sp}^2$  杂化轨道与另一 C 原子相联成  $\text{sp}^2-\text{sp}^2$   $\sigma$  单键, 2 个 C 原子各有 1 个未杂化的  $2p$  轨道 (与  $\text{sp}^2$  杂化轨道平面垂直) 相互“肩并肩”重叠而形成 1 个  $\pi$  键。所以  $\text{C}_2\text{H}_4$  分子中的 C-C 双键: 一个是  $\text{sp}^2-\text{sp}^2$   $\sigma$  键, 一个是  $p_x-p_x$   $\pi$  键。乙烯分子中所有 6 个原子均处在同一平面上, 而且 HCH 键角与由  $\text{sp}^2$  杂化所预料的  $120^\circ$  相近。又例如乙炔 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) 分子中每个 C 原子各有 2 个  $\text{sp}$  杂化轨道, 如图 12.10(c) 所示, 其中一个与 H 结合, 另一个与 C 结合形成  $\sigma$  键, 每个 C 原子中未杂化的 2 个  $2p$  轨道对应重叠形成 2 个  $\pi$  键, 所以  $\text{C}_2\text{H}_2$  分子中的 C-C 叁键: 1 个是

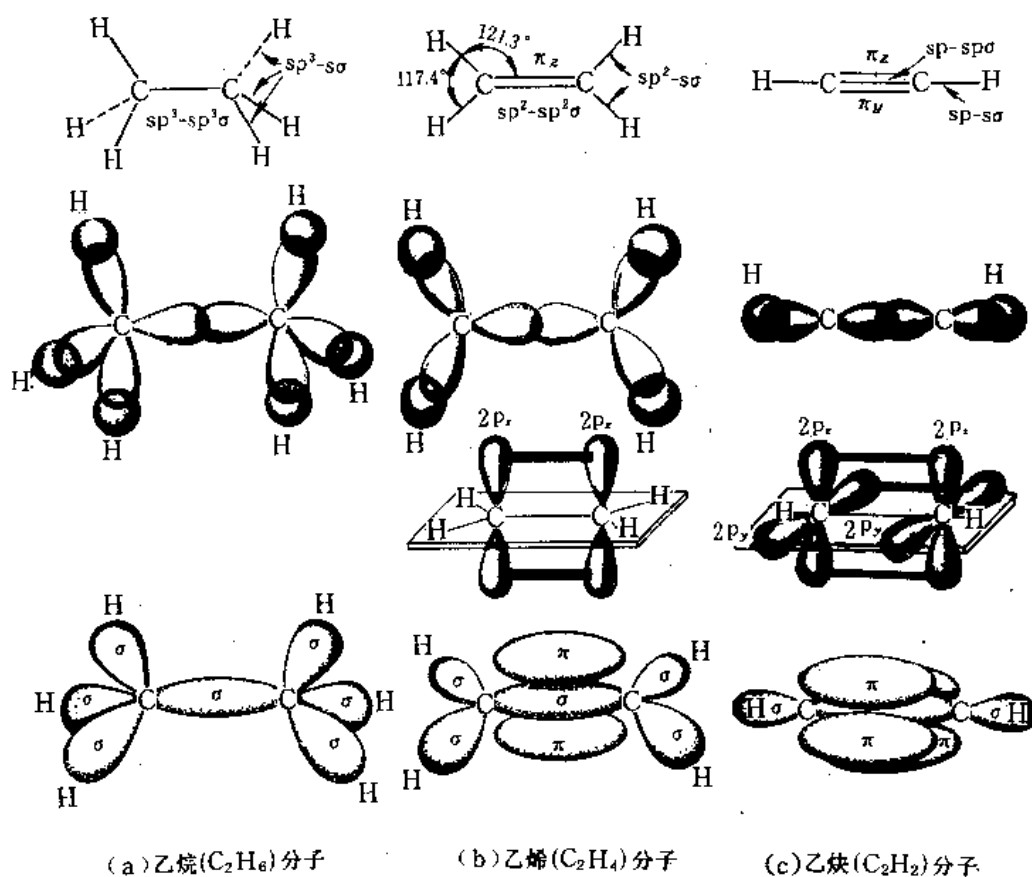


图 12.10 乙烷、乙烯、乙炔分子的结构示意图

$sp-sp$   $\sigma$  键, 2 个是  $p_x-p_x$  和  $p_y-p_y$   $\pi$  键。乙炔分子中的 4 个原子在一条直线上。

上述  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$  及  $C_2H_2$  等分子 C—C 键级(该键中含有的有效成键电子对数), 键长及键能的关系都已为实验所证明。如表 12.4 所示, 当 C—C 键级增加时, 键长缩短, 键能增强。

表 12.4 乙烷、乙烯与乙炔分子的  
键级、键长和键能的比较

分子	$C_2H_6$	$C_2H_4$	$C_2H_2$
C—C 键级	1	2	3
C—C 键长/pm	154	135	121
碳碳间键能/( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	376	720	962

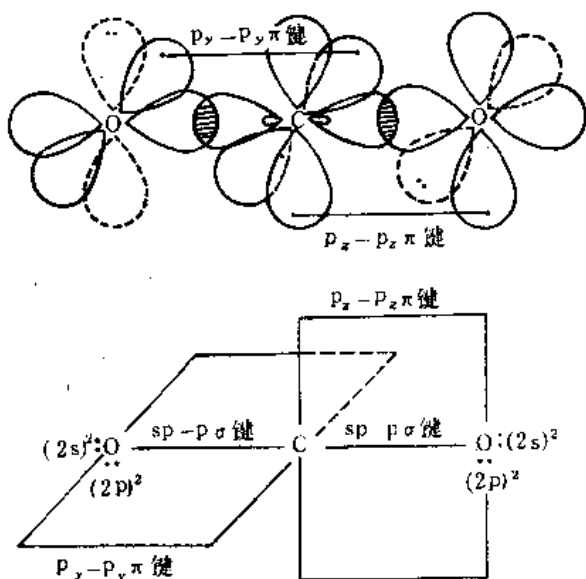


图 12.11  $CO_2$  分子结构示意图

有杂化轨道参与形成的多重键(双键及叁键)不仅存在于有机分子中, 一些无机分子或离子结构中也有完全类似情况。以  $CO_2$  分子为例: 它的 Lewis 结构为  $O=C=O$ , C 原子以 2 个  $sp$  杂化轨道分别与 2 个 O 原子的  $p$  轨道(含有未成对电子)形成 2 个  $sp-p$   $\sigma$  键, C 原子再以 2 个未杂化的  $p$  轨道分别与 2 个 O 原子的另一  $p$  轨道“肩并肩”形成 2 个  $p-p$   $\pi$  键(图 12.11)。

杂化轨道的主要特征可归纳如下

(1) 杂化轨道具有确定的方向性

杂化轨道	键角	分子几何构型	实例
2个 sp	180°	直线形	BeCl <sub>2</sub>
3个 sp <sup>2</sup>	120°	平面三角形	BF <sub>3</sub>
4个 sp <sup>3</sup>	109.5°	四面体形	CH <sub>4</sub>
5个 sp <sup>3</sup> d	90°, 120°	三角双锥形	PCl <sub>3</sub>
6个 sp <sup>3</sup> d <sup>2</sup>	90°	正八面体形	SF <sub>6</sub>

(2) 杂化轨道随 s 成分增加键能增大键长减小

s 和 p 电子云分别是球形对称或在结面两侧对称分布。但当它们组成 sp 杂化轨道后, 电子云密集于一端, 另一端分布很少, 以电子云密度大的一端与其他原子成键, 使轨道重叠部分增大, 形成的分子更加稳定。

表12.5 杂化轨道中 s 成分增加对键长和键能的影响

分子	杂化轨道	C-H 键长/pm	C-H 键能/kJ·mol <sup>-1</sup>
CH 基	~p	112	~335
CH <sub>4</sub>	sp <sup>3</sup>	109	410
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	sp <sup>2</sup>	107	~444
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	sp	106	~506

由表12.5所列数据可见, 与 p 轨道对比, 各杂化轨道的成键的键能随 s 成分增加而增大, 即

$$p < sp^3 < sp^2 < sp$$

### 3. 共振体

通过形成杂化轨道虽然解释了共价分子(皆以单键存在)中各个键的等同性和方向性, 但仍有一些实验现象不能解释。例如前面已经提到为什么实验测得 NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>2</sub> 和 SO<sub>3</sub> 等分子或离子中的单键和双键的键长相等而且键长数值一般介于单、双键键长之间。为了解释这个实验事实, 1931—1933年 Pauling 又提出了共振体(resonance form)概念; 他认为这些分子(或离子)的真实结构分别是下列两种或两种以上结构式的共振体。

例如 NO<sub>2</sub> 分子, 其结构既不是表12.6中的左式, 也不是右式, 而是这两个结构式的叠加结果(平均中间状态)。左式和右式就称为 NO<sub>2</sub> 分子的两个共振体。这是符合实验事实的, 一般 N—O 单键和 N=O 双键的键长分别是 136 pm 和 115 pm, 但实验测得 NO<sub>2</sub> 分子中两个 N—O 键键长相等而又是预料的单键和双键键长的中间值(120 pm)。



表12.6 NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等分子或离子的共振体

分子 (或离子)	NO <sub>2</sub>	SO <sub>2</sub> (O <sub>3</sub> 同)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (SO <sub>3</sub> , CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 同)
共振体			

共振结构概念建立在经典结构概念的基础上,它能解释一些实验现象,特别是对讨论有机分子的结构和性质很有帮助<sup>①</sup>。它扩大了电子配对的概念。前已述及价键理论过分强调了成键电子对的定域性(即电子只能在成键的两个原子之间运动),但实际上电子可以离域运动(即电子可以在成键的两个原子间的范围以外运动)。在书写分子的共振结构时,虽然不能移动原子,但在结构式中可以移动电子,这种做法反映电子的离域性。有几种合理的 Lewis 结构,就可能有几种共振体。

共振概念在50年代曾经引起国内外化学界很大的争论,有人认为共振结构式并不明确,有其人为的因素,所以当时被认为是伪科学。实际上它是有一定实验根据的,但初期在理论表述方面有缺陷,认识有些片面性,这点 Pauling 本人也一再声明它毕竟是一个定性的理论(经验的理论),需要进一步发展。自然科学就是在不断争论,继承和相互补充中得到发展。

价键理论在继承经典 Lewis 结构概念的基础上,应用量子力学对 Lewis 八电子规则的缺陷做出了补充和说明,其基本内容包括:

(1) 原子间轨道重叠,共用自旋相反的电子对,共价键具有饱和性和方向性。

(2) 原子内能量相近的轨道可组合成杂化轨道,使轨道成键能力增大,杂化轨道解释了分子几何构型。

(3) 共振概念可以解释一些用经典结构式难以解释的问题,反映了电子的离域性。

但价键理论不能解释最简单的 O<sub>2</sub> 分子为什么具有顺磁性、为什么单电子 H<sub>2</sub><sup>+</sup> 和三电子 He<sub>2</sub><sup>+</sup> 能存在,也不能解释一些复杂分子结构与性能的关系。这些都要用分子轨道理论来讨论。

## 12.4 分子轨道理论

分子轨道理论是由美国 R. S. Mulliken, F. Hund 等人在1932年前后提出来的。它的基本概念大致可归纳为以下3个方面。

(1) 分子轨道理论是把分子看作一个整体,其中电子不再从属于某一个原子而是在整个分子势场范围内运动。因此分子中的电子运动状态应该用分子轨道波函数(简称分子轨道)来描述,各个分子轨道可近似地用组成它的电子的原子轨道波函数  $\psi_1, \psi_2, \dots, \psi_n$  线性组合得到。如双原子分子的分子轨道波函数可表达为原子轨道波函数  $\psi_1$  和  $\psi_2$  的线性组合,即

<sup>①</sup> 共振论可以说明很多有机化合物的物理性质和化学性质。如从实验测得苯分子中 C—C 键长为 140 pm, 此值正好介于 C—C 单键键长 154 pm 和 C=C 双键键长 133 pm 之间,所以苯分子也存在几种共振结构。

$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2$$

在一个分子中,分子轨道的数目等于组成分子的原子的原子轨道数目之和。例如第二周期某元素的2个原子组成双原子分子时,如图12.12所示,2个原子的2个1s轨道可以组合成2个分子轨道( $\sigma_{1s}$ 和 $\sigma_{1s}^*$ ),2个2s轨道可以同样组合成2个分子轨道(称为 $\sigma_{2s}$ 和 $\sigma_{2s}^*$ ),2个原子共有6个2p轨道可组合成相应的6个分子轨道(称为 $\sigma_{2p_x}$ , $\pi_{2p_y}$ , $\pi_{2p_z}$ 和 $\sigma_{2p_x}^*$ , $\pi_{2p_y}^*$ , $\pi_{2p_z}^*$ )<sup>①</sup>。所以这两个原子的10个原子轨道共组成10个分子轨道;其中凡是不带星号的 $\sigma$ 和 $\pi$ 分子轨道,由于电子在两核间出现的几率较大,电子同时受两核吸引,故其能量低于原子轨道能量,它们通称为成键(bonding)分子轨道;带星号的 $\sigma^*$ 和 $\pi^*$ 分子轨道,由于电子在两核的左右两侧出现几率较大,核间节面处电子云密度等于零,因此两核共同吸引电子的能力减弱,故其能量总是比相应原子轨道能量高,都称之为反键(antibonding)分子轨道。在图12.12(a)中将这些分子轨道按能量高低排列成分子轨道能级图,图中每一个短横“—”表示一个分子轨道;(b)中的图形描述了选定的原子轨道如何组成分子轨道以及成键、反键分子轨道。

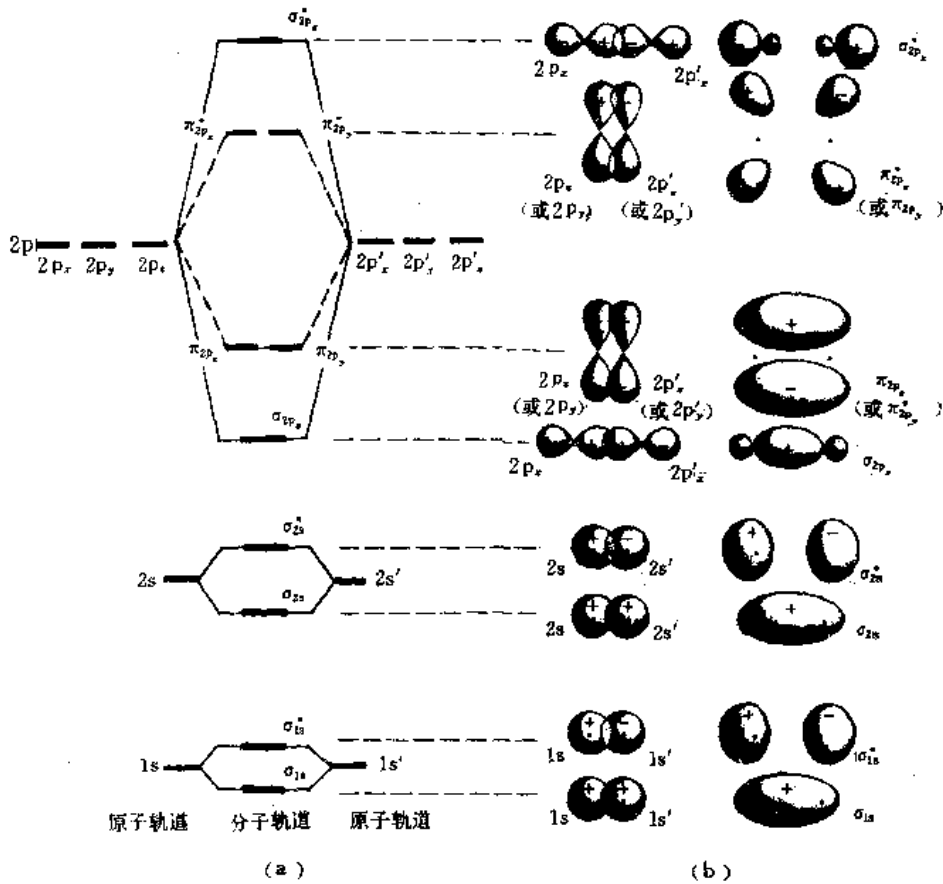


图12.12 分子轨道能级示意图(a)和分子轨道图(b)

① 每一个分子轨道 $\psi$ 不仅有确定的能量,也与一定几率分布图相联系, $|\psi|^2$ 代表分子中电子在空间各处出现的几率密度。与价键理论相同,由于原子轨道重叠的方式(“头碰头”或“肩并肩”)不同而称为 $\sigma$ 或 $\pi$ 分子轨道。

(2) 原子轨道有效组合成分子轨道必须满足3条原则:即对称性匹配原则,能量近似原则和最大重叠原则。

**对称性匹配原则** 原子轨道波函数相互叠加组成分子轨道时要像波叠加一样须考虑位相的正负号,如图12.12(b)所示, $\sigma$ 和 $\pi$ 成键分子轨道都是由两个原子轨道波函数同号区域(正值与正值部分,负值与负值部分)相重叠而成( $\psi = \psi_1 + \psi_2$ );而 $\sigma^*$ 和 $\pi^*$ 反键分子轨道则是由波函数异号区域(正与负,负与正)相重叠而成( $\psi = \psi_1 - \psi_2$ )。这就是所谓对称性匹配原则。

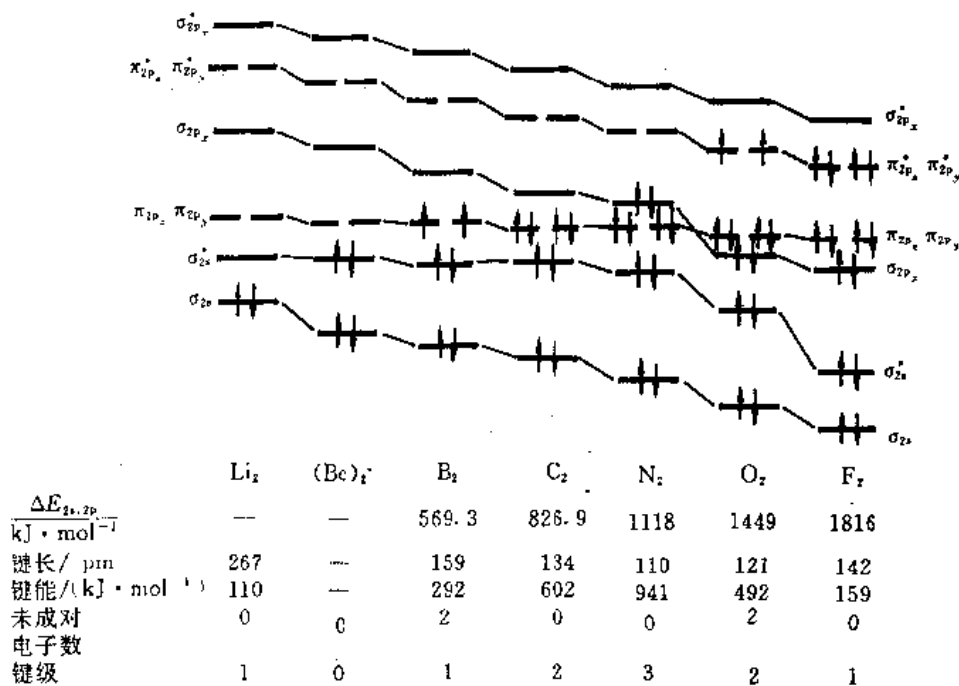


图12.13 第二周期Li<sub>2</sub>到F<sub>2</sub>双原子分子轨道能级示意图及有关数据

图12.13是第二周期各元素同核双原子分子的分子轨道能级图。这些分子的分子轨道能级高低和能级顺序均有所不同,其原因一般可以这样解释:第二周期从左到右随着各元素原子核电荷递增,内层原子轨道离核越近,2s-2p能级差也越大(见 $\Delta E_{2s-2p}$ 数据)。因此对于O<sub>2</sub>(或F<sub>2</sub>)双原子分子来说,一个原子的2s电子和另一个原子的2p电子相互作用的可能性可以完全不考虑;而对于Li、B、C、N等原子,2s-2p能量相差较小,当形成分子时,2s<sub>1</sub>-2p<sub>x<sub>2</sub></sub>和2s<sub>2</sub>-2p<sub>x<sub>1</sub></sub>相互作用使 $\sigma_{2s}$ 和 $\sigma_{2p_x}$ 兼有s和p<sub>x</sub>的性质,所以 $\sigma_{2p_x}$ 能量升高位于 $\pi_{2p_y}$ 和 $\pi_{2p_z}$ 之上。分子轨道能级高低可以由分子光谱实验确定,实验结果与理论计算值大致相符。因此各分子的分子轨道能级高低正像各元素原子轨道能级一样并不是一成不变而是随分子不同而异。

**能量近似原则** 是指只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道。如图12.12(a)所示,同核双原子分子中,2个原子能量等同的1s(或2s,2p)轨道组合成分子轨道;而内层的1s轨道不可能和能量相差很大的2s,2p轨道组合成分子轨道;至于2s和2p轨道之间能否进行组合,取决于2s和2p原子轨道间能量差是多少。这个能量差则随原子不同而异。

**最大重叠原则** 是指两个原子轨道要有效组成分子轨道,必须尽可能地多重叠,以使成键分子轨道的能量尽可能降低。

(3) 电子在分子轨道上的排布也遵从原子轨道电子排布的同样原则,即每个分子轨道最多能容纳2个自旋相反的电子(Pauli 原理);电子总是尽量先占据能量最低的轨道,只有当能量较低的轨道填满以后,才开始填入能量较高的轨道(能量最低原理);当电子填入2个或多个等能量的轨道(又称简并分子轨道)时,电子总是先以自旋相同的方式分占这些轨道直到半充满(Hund 规则)。

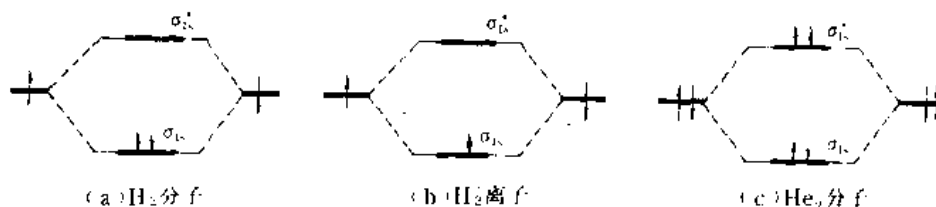


图12.14  $H_2$ 分子基态  $H_2^+$ 离子和“ $He_2$ 分子”的电子排布

为了具体说明分子轨道理论的基本概念,下面讨论几种单质的双原子分子结构,并与价键理论相比较。

**$H_2$ 分子** 两个氢原子的1s原子轨道组成 $\sigma_{1s}$ 及 $\sigma_{1s}^*$ 分子轨道时,2个电子以自旋反平行的方式优先填入能量低的 $\sigma_{1s}$ 成键分子轨道,而 $\sigma_{1s}^*$ 反键轨道是空着的[图12.14(a)].这就是氢分子的基态<sup>①</sup>。

**$H_2^+$ 离子** 从 $H_2$ 分子电离出一个电子得到 $H_2^+$ 离子,其中只有一个未配对电子填在成键轨道上[图12.14(b)],称为单电子键(one electron bond)。 $H_2^+$ 离子的存在是Lewis电子配对和价键理论成键概念所不能解释的,但用分子轨道理论很容易理解。

**$He_2$ 分子** 2个氦原子的1s原子轨道上已经各有一对自旋相反的电子,当它们组成分子时,2对电子分别占据成键轨道和反键轨道[图12.14(c)],两者能量相互抵消,不能成键。因此“ $He_2$ 分子”实际上是不能存在的。

**$O_2$ 分子** 氧是第二周期元素,除了1s轨道外,它的2s、2p轨道也组成相应分子轨道, $O_2$ 分子中的16个电子分别填入各 $O_2$ 分子轨道。由图12.15可见, $\sigma_{1s}$ 和 $\sigma_{1s}^*$ , $\sigma_{2s}$ 和 $\sigma_{2s}^*$ 两对成键和反键轨道都充满电子,这两类轨道由于能量降低和升高互相抵消,对成键没有贡献;实际上有效成键的只有 $\sigma_{2p_x}$ , $\pi_{2p_y}$ , $\pi_{2p_z}$  3对电子和居于反键 $\pi^*$ 轨道上能量最高的2个电子。根据Hund规

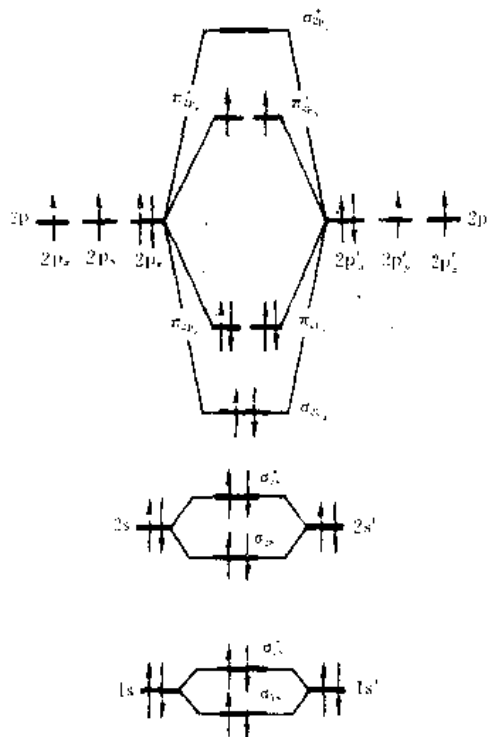


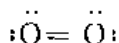
图12.15  $O_2$ 分子轨道和原子轨道能量关系

<sup>①</sup> 氢分子的激发态,却是2个自旋平行的电子分占成键和反键轨道。两者能量相互抵消,不能有效成键,因此是一个不稳定状态。

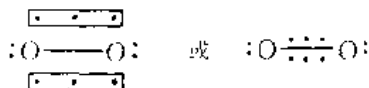
则,后面这2个电子自旋平行分占反键  $\pi_{2p_x}^*$  和  $\pi_{2p_y}^*$  轨道,这样的排布可用

$$(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^1(\pi_{2p_y}^*)^1$$

轨道式<sup>①</sup>来表示。 $O_2$ 分子的这种电子排布方式是分子轨道理论获得成功的一个突出例子。如按价键理论, $O_2$ 的成键式是



其中所有电子都已配对,不存在自旋平行电子,无法解释  $O_2$  分子具有顺磁性这个实验事实。但按分子轨道理论观点, $\sigma_{2p_z}$  是由2个 p 电子形成的  $\sigma$  键,而  $(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_x}^*)^1$  和  $(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_y}^*)^1$  各有3个电子,可称之为2个三电子  $\pi$  键。因此可以写成



每个三电子  $\pi$  键有2个电子在成键  $\pi$  轨道上,1个电子在反键  $\pi^*$  轨道上。未配对电子的存在,可以很好解释  $O_2$  分子具有顺磁性。

在价键理论中,以键的数目来表示键级;在分子轨道理论中则以成键价电子数与反键价电子数之差(即净的成键电子数)的一半来表示分子的键级,即

$$\text{键级} = \frac{\text{成键电子数} - \text{反键电子数}}{2}$$

根据键级计算<sup>②</sup>,  $O_2$  分子中的2个三电子  $\pi$  键相当于1个共价单键[因为(4个成键电子-2个反键电子)/2=1],再加  $\sigma_{2p_z}$  键,总共约相当于一个双键。实验测得  $O_2$  分子的键能和键长(见图 12.13 所示分别为  $492 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  和  $121 \text{ pm}$ )的数据大致与典型的双键(如乙烯的双键)接近。由此可见,分子轨道理论对氧分子性质的说明(磁性、键能、键长等)是比较成功的,而价键理论对此却无能为力。

**$F_2$  分子** 其轨道式为  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_z})^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_x}^*)^2(\pi_{2p_y}^*)^2$ ,其中2个反键  $\pi^*$  轨道和2个成键  $\pi$  轨道的作用相互抵消,实际有效成键的只有  $\sigma_{2p_z}$  一对电子。这和  $F_2$  的价键结构式  $:\ddot{F}-\ddot{F}:$  完全相当。

**$N_2$  分子** 其轨道式为  $KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\sigma_{2p_z})^2$ ,其中对成键有贡献的是1个  $\sigma$  键、2个  $\pi$  键。这和价键结构式  $:N\equiv N:$  也完全一致。

对分子的顺磁性和反磁性可作如下简要介绍。不同物质的分子在磁场中表现出不同磁性质(顺磁性反磁性等)。顺磁性物质的分子中含有未成对电子,这些电子具有本身自旋磁矩和绕核运动所产生的轨道磁矩,这种磁矩称为分子的永久磁矩。具有永久磁矩的分子像一个个微观的磁子。因此如把这样的物质置于外磁场作用下,这些微观磁子的磁矩取向就会与外磁场的一致,并使磁场强度增加。在磁场中这种物质会被吸引而趋向磁场强度大的地方,导致样品所连的磁力天平表现出增重[图 12.16(b)]。反磁性物质中电子均已成对,由于电子自旋相反,这种物质的分子不存在磁矩,但运动的电子在外磁场作用下产生诱导磁矩,其方向与外磁场方向

① 两个原子的内层电子轨道实际上很少相互重叠,一般可认为无相互作用,相互作用成键的主要是原子的外层电子。因此分子轨道式子有时可以不写内层电子而以 KK 等符号代替, KK 代表两个原子的内层 1s 电子,因它们基本上保持为原子轨道 K 层的状态。

②  $H_2$  分子的键级为  $\frac{2-0}{2}=1$ , 形成一个单键。 $He_2$  分子的净键数目等于零,  $\frac{2-2}{2}=0$ , 所以  $He_2$  分子不能稳定存在。

相反。这种物质就会被外磁场所排斥，样品所连的磁力天平表现为减重[图12.16(c)]。根据天平增重或减重便可由实验间接测得物质磁矩  $\mu$ ，由理论计算也可求得  $\mu$  (以 Bohr 磁子  $\mu_B$  为单位)。根据物质的  $\mu$  值还可计算组成该物质的分子中所含未成对电子数目 ( $n$ )，一般未成对电子数越多， $\mu$  值越大。如果电子都已配对，则  $\mu$  为零。利用磁性测量，我们可以判断分子或离子中是否有未成对电子，并推算出未成对电子数，从而有助于了解分子的结构。

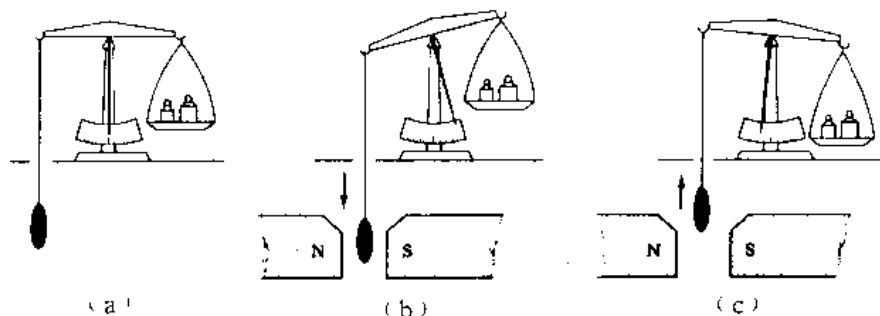


图12.16 用磁力天平测量物质磁性的装置示意图

- (a) 无外磁场时的样品
- (b) 顺磁样品受磁场吸引，磁力天平增重达到平衡
- (c) 反磁样品受磁场排斥，磁力天平减重达到平衡

分子轨道理论在解释一些无机化合物中较复杂的异核双原子或多原子分子(或离子)以及多数有机化合物的结构和性质关系时，提出离域  $\pi$  键概念，更加显示其优越性。例如， $\text{NO}_2$  分子中 N—O 键长介于单键与双键之间，价键理论只能采用共振结构来说明(见表12.6)，而分子轨道认为：中心 N 原子用  $sp^2$  杂化轨道与 2 个 O 原子组成 2 个  $\sigma$  键，但 N 原子的另一个 p 轨道与 2 个 O 原子的 p 轨道都垂直于  $\text{NO}_2$  分子的平面。3 个相互平行的 p 原子轨道组成 3 个  $\pi$  键分子轨道[图12.17(a)，包括成键、反键和非键<sup>①</sup>]，每一个分子轨道上的  $\pi$  电子(原来固有或被激发的)都不再局限于 2 个原子之间，而为分子中 3 个原子所共有，故称之为离域  $\pi$  键(或称大  $\pi$  键)，它们共同以  $\pi_3$  符号来表示( $\pi$  的右下角代表 3 个原子，右上角代表 3 个电子)。由于离域  $\pi$  键的存在， $\text{NO}_2$  中每个 N—O 键都具有某些双键特征，键长介于单键与双键之间。

又例如，用价键理论解释苯分子中 6 个 C—C 键键长相等这一实验事实时，也必须求助于共振概念。而根据分子轨道理论 6 个 C 原子的 6 个 p 轨道<sup>②</sup> 可以形成 6 个分子轨道，其中 3 个是成键轨道，3 个是反键轨道，6 个 p 电子放在 3 个成键轨道上[图12.17(b)]。由此形成了苯分子的  $\pi_6$  离域大  $\pi$  键。其中 6 个电子由 6 个 C 原子共有，所以每个 C—C 间的键长都相等，并介于单键与双键之间。

综合上述，共价键理论经历了 Lewis 学说、价键理论和分子轨道理论等各个阶段。这是一个历史发展的过程，但不能说现代分子轨道理论已经完美无缺可以完全代替价键理论。实际上，这两种理论各具优缺点：价键理论将共价键看作两个原子之间的定域键，反映了原子间直接的相互作用，形象直观而易于与分子的几何构型相联系，还不能偏废；分子轨道理论着眼

① 非键  $\pi$  轨道由于与 p 原子轨道能级相当，对生成化学键没有贡献，只有成键  $\pi$  轨道的一对电子成为有效的化学键，此分子轨道键级为 1。

② 实验测得苯分子中各键角( $\angle\text{C—C—C}$  和  $\angle\text{C—C—H}$ ) 都等于  $120^\circ$ ，所以 C 原子是采用的  $sp^2$  杂化轨道，以其构成 6 个 C—C  $\sigma$  键和 6 个 C—H  $\sigma$  键。因此每一个 C 原子还多余 1 个 p 轨道和 1 个 p 电子。

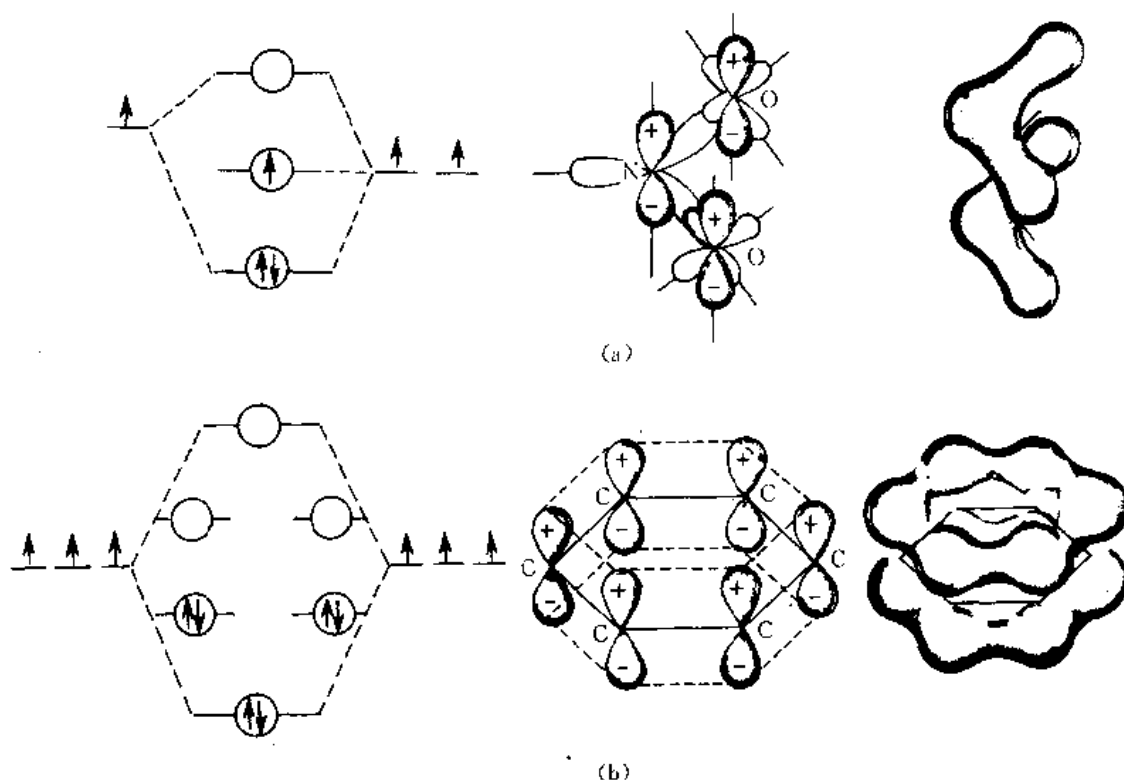


图12-17  $\text{NO}_2$ 及 $\text{C}_6\text{H}_6$ 分子离域 $\pi$ 键示意图

- (a)  $\text{NO}_2$ : 左侧为3个 $\pi$ 键分子轨道能级图, 右侧为最低能级的 $(\pi)^2$ 分子轨道  
 (b)  $\text{C}_6\text{H}_6$ : 左侧为6个 $\pi$ 键分子轨道能级图, 右侧为最低能级的 $(\pi)^2$ 分子轨道

于分子的整体性, 可对那些价键理论不能说明的问题给以比较合理的解释。例如, 它成功地解释了三电子键和单电子键的存在, 并且通过电子离域概念令人满意地处理了大量多原子 $\pi$ 键体系。虽然这种理论不如价键模型那么直观, 但在量子力学的数学处理方面远比价键理论方便, 因此目前分子轨道理论的发展较快, 应用较广。

## 12.5 价层电子对互斥理论

价键杂化轨道理论可以解释和预见分子的空间构型, 但是一个分子究竟采取哪种类型的杂化轨道, 在不少情况下难以预言。1940年 Sidgwick 等人在归纳了许多已知的分子几何构型后, 提出价层电子对互斥理论(简称 VSEPR 法)。他们认为: “分子的共价键(单键、双键或叁键)中的电子对以及孤对电子由于相互排斥作用而趋向尽可能彼此远离, 分子尽可能采取对称的结构”。所以 VSEPR 法仅需依据分子中成键电子对及孤电子对的数目便可定性判断和预见分子属于哪一种几何构型。下面按价电子成键特点分三种类型来讨论。

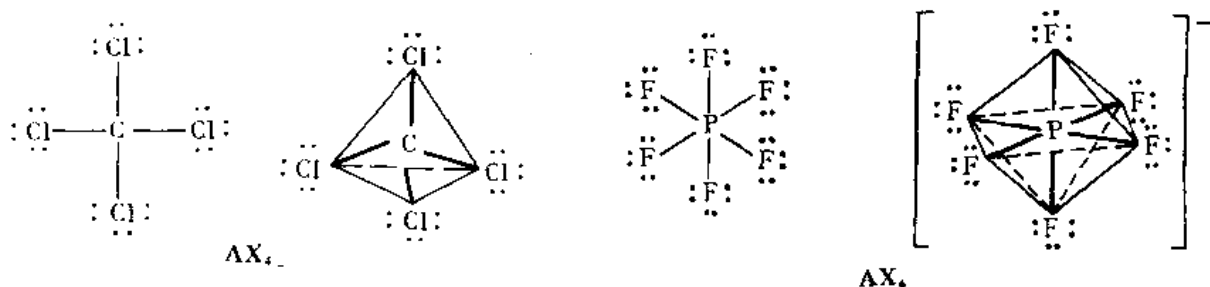
### 1. $\text{AX}_n$ 型

分子的中心原子 A 周围只有  $n$  个以单键邻接的原子 X(或  $n$  个单键电子对)而没有孤电子对存在时, 一般只要知道  $n$  的数目(1—6)就可预测分子构型和相应键角。

例如在  $\text{AX}_4$  型  $\text{CCl}_4$  分子的 Lewis 结构式中, 共有4对成键电子, 没有孤对电子, 当它们分别占据四面体4个顶点位置而彼此远离时, 相互排斥力最小, 分子最稳定, 所以电子对几何分布

和分子构型都呈正四面体。

$AX_6$ 型的  $PF_6^-$  离子,其 Lewis 结构式中只有6对成键电子,当它们处于八面体6个顶角位置,分子最稳定。所以电子对几何分布和离子构型都是正八面体。



由此可以推论,  $AX_n$  型分子构型共有以下5种基本类型(图形及实例可参见图12.7及图12.9)。

$AX_2$	$AX_3$	$AX_4$	$AX_5$	$AX_6$
直线	平面三角	正四面体	三角双锥	正八面体

## 2. $AX_nE_m$ 型

分子的中心原子 A 周围不仅有  $n$  个邻接原子(X)的成键电子对,还有  $m$  个孤电子对(E)。在这种情况下预测分子构型时除需知 X 的数目外,还需知 E 的数目及其作用。根据 VSEPR 法,在具体应用时有以下几条规则。

(1) 有孤对电子存在,分子中价层电子对的几何分布情况一般仍然保持上述5种基本类型(电子对尽可能彼此远离),但分子的构型就不限于这5种类型了,因为描绘分子构型时是不包括孤对电子,也就是说分子的形状是由中心原子与相应邻接原子来决定。

(2) 孤电子对的存在影响分子基本构型中的键角而使分子变形,这是由于孤对电子只受一个原子核的束缚,电子云偏向中心原子一侧,从而对邻近的成键电子有较强的排斥作用,使邻近键角发生变化。

(3) 电子对之间的排斥力大小顺序是:

孤电子对-孤电子对 > 孤电子对-成键电子对 > 成键电子对-成键电子对

而且两对电子与中心原子形成的键角为  $90^\circ$  时的排斥力  $> 120^\circ > 180^\circ$  时的排斥力。因此在分子(或离子)的几种可能的几何构型中,以含  $90^\circ$  角孤电子对-孤电子对排斥作用和含  $90^\circ$  角孤电子对-成键电子对排斥作用数目最少的构型是分子较稳定的构型。

下面用这些规则来分析一些具体例子。

$CH_4, NH_3, H_2O$  已知  $CH_4$  分子为正四面体,  $\angle HCH$  键角为  $109.5^\circ$ 。而  $NH_3$  分子因有3个成键电子对,1个孤电子对,则  $NH_3$  分子构型是通过 N 原子与3个 H 原子相联结而成,它不再是正四面体而是三角锥形分子。由于孤对电子的排斥作用,  $NH_3$  中的  $\angle HNH$  键角小于  $109.5^\circ$ ,实验测得为  $107^\circ$ 。  $H_2O$  分子中 O 原子有2对孤电子对, O 原子只能与2个 H 原子联结得到一个平面构型的  $H_2O$  分子,称为 V 形或弯曲形。此2对孤电子排斥作用更强,  $H_2O$  中  $\angle HOH$  键角就更小,为  $104.5^\circ$ 。比较这3种分子(图12.18),它们的中心原子都有4对电子,电子对几何分布都为四面体形,但因有孤电子对存在,分子构型由1种变为3种了。



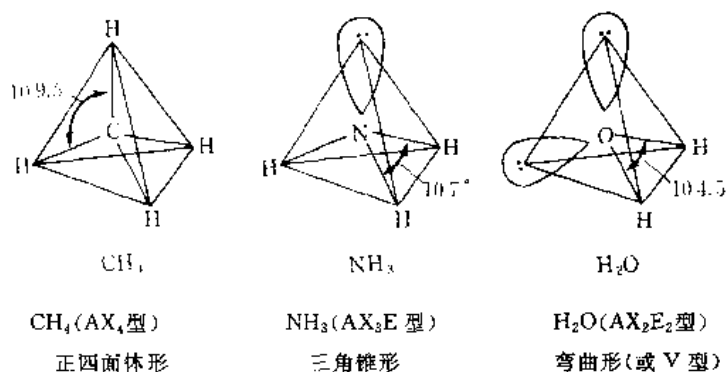


图12.18  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  分子的构型和键角比较

$\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$  根据 Lewis 结构, 这3种分子的中心原子周围都有5对价电子(包括孤对电子)。虽然它们的电子对几何分布均为三角双锥构型, 但因有孤对电子, 分子构型可以有以下3种: 三角双锥, 变形四面体和 T 形(图12.19)。

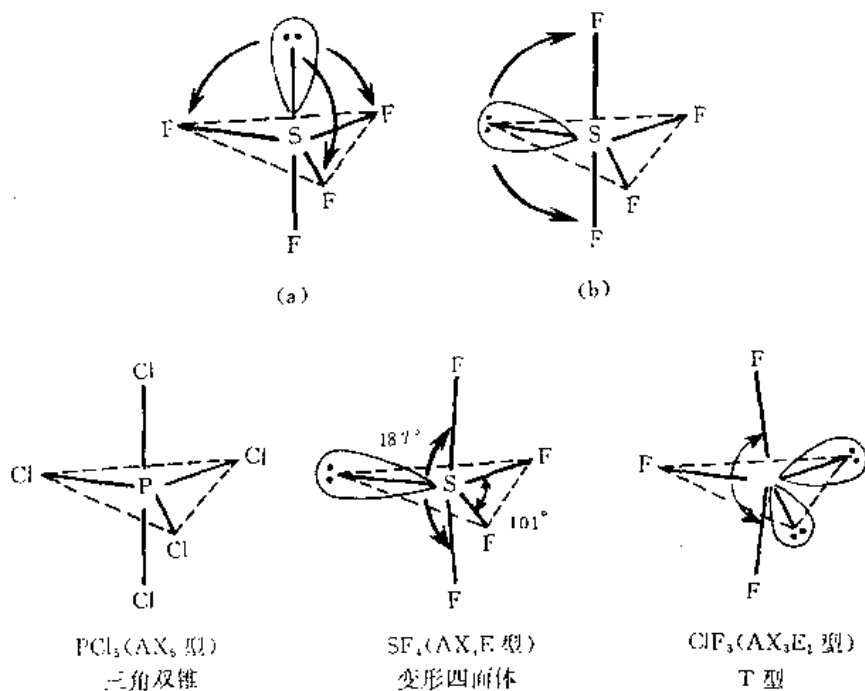


图12.19  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{SF}_4$ ,  $\text{ClF}_3$  分子构型和键角比较

(a)和(b)为  $\text{SF}_4$  分子中孤电子对可能的排布方式

孤电子对在上述分子中总是位于三角双锥中三角平面的角上, 而不是位于三角双锥的顶部。根据 VSEPR 法规则, 以  $\text{SF}_4$  分子为例, 不难说明: 若孤电子对位于三角双锥顶部, 如图 12.19(a) 所示, 则分子中存在3个90°角的孤电子对-成键电子对的排斥作用; 而孤电子对如位于三角平面的一角, 如图 12.19中的(b), 只存在2个这样的排斥作用。排斥作用越小, 分子越稳定,  $\text{SF}_4$  分子中电子对显然以(b)的方式排列为好。 $\text{SF}_4$  分子构型(不包括孤电子对)实际是一个变形的四面体, 由于孤电子对对键角有影响, 所以实验测得位于水平方向的  $\angle\text{FSF}$  键角不

再是 $120^\circ$ ，而是 $101.5^\circ$ ；轴线方向 $\angle\text{FSF}$ 键角也不再是 $180^\circ$ 而是 $187^\circ$ 。由于 $90^\circ$ 角孤电子对-孤电子对排斥力最大，所以 $\text{ClF}_3$ 分子的稳定构型只能是T形。

$\text{ICl}_4^-$ 离子的几何构型也可以用VSEPR法来判断。由 $\text{ICl}_4^-$ 离子的Lewis结构式，可知中心原子I有4对成键电子和2对孤对电子，相当于 $\text{AX}_4\text{E}_2$ 类型。它的电子对几何分布是八面体，但孤对电子可能有图12.20所示的两种排布。显然，如果两对孤对电子位于水平方向四方平面邻近的两个角上，孤电子对-孤电子对之间排斥作用就会远远大于它们位于四方平面的上部或下部，所以 $\text{ICl}_4^-$ 稳定的结构应该是平面正方形。这与实验测得的构型相符合。

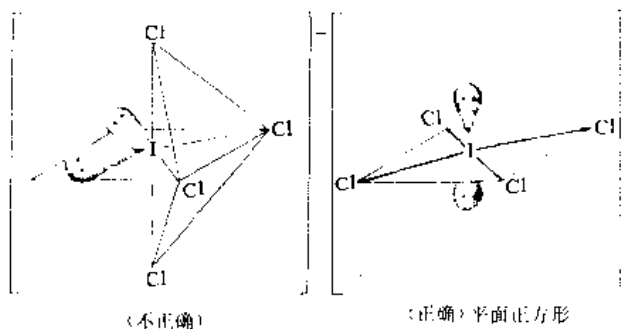


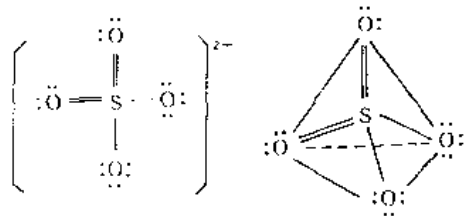
图12.20  $\text{ICl}_4^-$ 的两种可能排布

总之，孤电子对的存在改变了分子构型的基本类型，增加了电子对间的排斥力，影响了分子中的键角。几种常见分子几何构型总结于图12.21中。

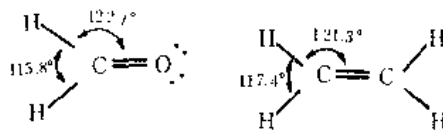
### 3. 具有双键或叁键的 $\text{AX}_n$ 型

当中心原子(A)和邻接原子(X)之间通过两对电子或3对电子(即通过双键或叁键)结合成 $\text{AX}_n$ 分子时，VSEPR法仍然适用。这时可将双键或叁键当作一个电子对来看待，单电子键也按一个电子对对待。

$\text{AX}_2$ 型的 $\text{CO}_2$ 分子，其Lewis结构为 $\text{:}\ddot{\text{O}}=\text{C}=\ddot{\text{O}}\text{:}$ 。可将 $\text{C}=\text{O}$ 之间的双键当作一对电子，则C的周围相当于两对成键电子。根据电子对互斥作用这两组电子应分布在C原子的两侧，其构型类同于 $\text{BeCl}_2$ 分子，因此 $\text{CO}_2$ 分子结构为直线形。 $\text{AX}_3$ 型的 $\text{SO}_3$ 分子构型是平面三角形。 $\text{AX}_2\text{E}$ 型的 $\text{SO}_2$ 分子呈V形。 $\text{AX}_4\text{E}$ 型的 $\text{SO}_4^{2-}$ 离子则是四面体形(可以把中心S原子周围看成有4对电子)，见左图。



双键和叁键存在时，因分子中的多重键部分电子密度高，排斥作用更强，使相应的键角有所增加。例如，实验测得甲醛(formaldehyde) $\text{CH}_2\text{O}$ 和乙烯(ethylene) $\text{C}_2\text{H}_4$ 分子中键角不再是平面三角形的 $120^\circ$ ；在 $\text{CH}_2\text{O}$ 分子中 $\angle\text{HCO}$ 键角增大为 $122.1^\circ$ ，而使 $\angle\text{HCH}$ 键角减小为 $115.8^\circ$ ；在 $\text{C}_2\text{H}_4$ 分子中 $\angle\text{HCC}$ 和 $\angle\text{HCH}$ 键角也分别改变为 $121.3^\circ$ 和 $117.4^\circ$ 。



用VSEPR法判断由一、二、三周期元素所组成的一些分子(或离子)的几何构型确实比较简单和方便，并且用这个方法几乎与用杂化轨道法判断分子构型所得结果完全吻合。但用此法判断少数含单电子的分子(或离子)以及由第V，VI主族元素形成的一些分子(或离子)构型时与实验结果常有出入，而且也不能很好说明各分子构型中键形成的原因和键的相对稳定性。在

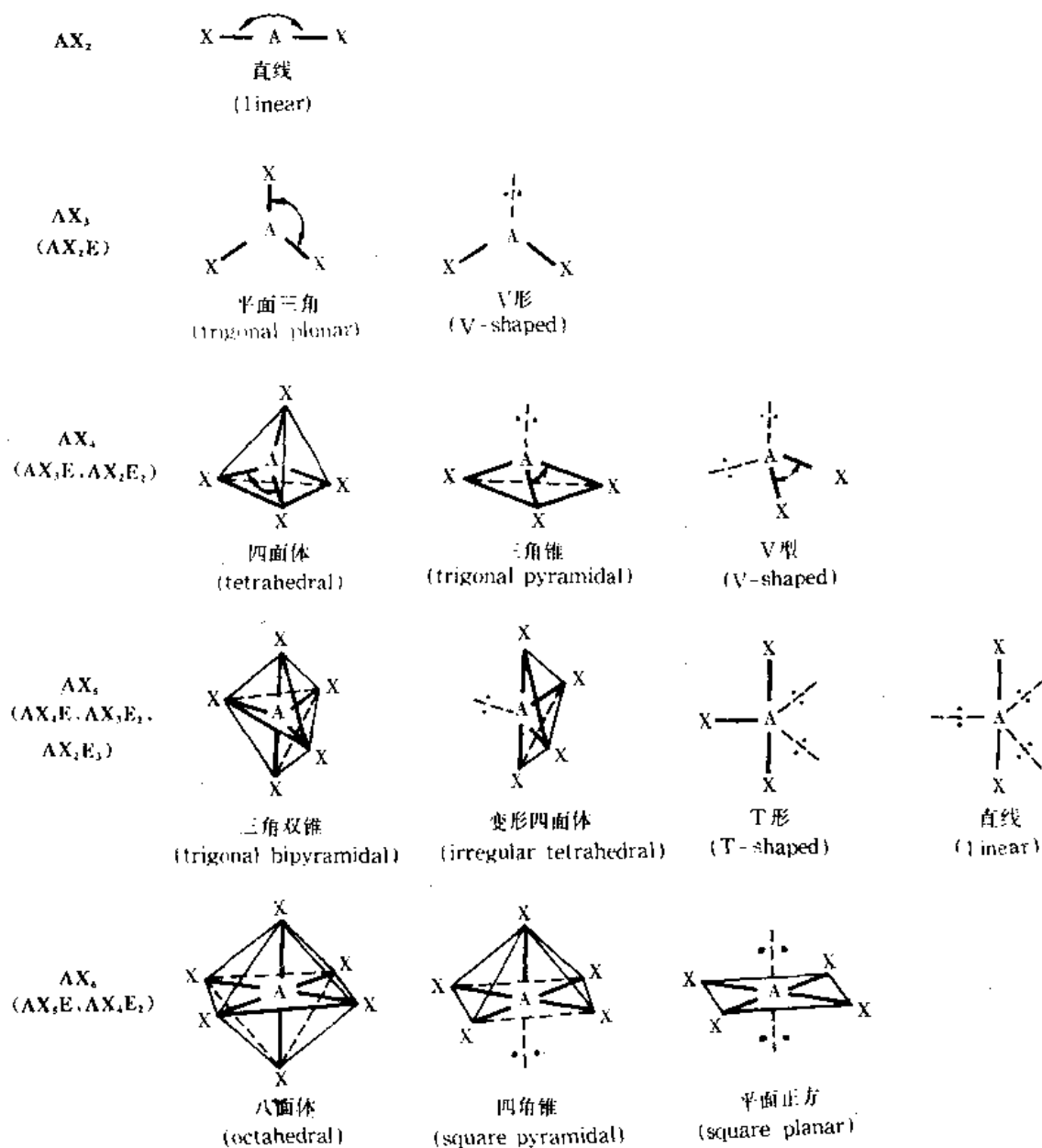


图12.21 5种分子基本构型以及它们的变体

这方面仍需依赖价键理论和分子轨道理论。

以上各共价键理论在表征共价键或描述共价分子结构时,都用到了键级、键能、键长、键角等物理参量,它们统称为分子结构参数或键参数(bond parameter),这些实验数据在创立化学键理论过程中也起过十分重要的作用。分子结构参数还包括偶极矩及键矩,它们与分子的极性和键的极性有关,很多键参数数据都可以直接或间接地通过分子光谱获得,下一节介绍分子的极性和分子光谱的初步概念。

## 12.6 分子的极性

双原子分子共价键有非极性和极性之分。前者属于相同原子组成的分子(如  $H_2, O_2$  等), 后者属于不同原子组成的分子(如  $HCl, CO$  等)。原因在于不同原子电负性的差别, 正负电荷中心不相重合, 在原子间就形成了极性共价键(polar covalent bond), 相应的分子称为极性分子(Polar molecule)。一般说来, 原子的电负性差值越大, 键的极性也越强。所以对双原子分子来说, 共价键的极性决定了分子的极性。

但在多原子分子中, 键的极性和化合物的极性并不完全一致。例如在  $H_2O$  和  $NH_3$  分子中,  $O-H$  和  $N-H$  键都是极性键,  $H_2O$  分子是弯曲形的,  $NH_3$  分子是三角锥形的, 所以它们都是极性分子。然而在  $CH_4$  分子中, 虽然每一个  $C-H$  键都是极性键, 但是由于4个  $H$  原子四面体向对称地分布在  $C$  原子周围, 整个分子的正、负电中心仍相重合, 所以  $CH_4$  分子是非极性的。 $CCl_4$  分子也是如此。 $CO_2$  和  $CS_2$  分子呈直线形对称结构, 它们也是非极性分子。因此多原子分子的极性不仅与键的极性有关, 还同分子构型的对称性有关。

分子极性强弱, 可以用偶极矩(dipole moment,  $\mu$ )表示。偶极矩是表示分子电荷分布情况的一个物理量, 等于极性分子正负电荷之重心间的距离  $d$  (又称偶极长) 与偶极电荷量  $q$  的乘积, 即

$$\mu = q \times d \quad (12.4)$$

由于分子中原子间距离数量级是  $10^{-8}$  cm, 电子电量数量级是  $10^{-10}$  esu 过去把  $10^{-18}$  esu·cm 作为偶极矩  $\mu$  的单位称为“德拜”(Debye), 以  $D$  表示,  $1 D = 10^{-18}$  cm·esu。然而, 偶极矩的 SI 制单位却以  $C \cdot m$ <sup>①</sup> 表示。偶极矩是一个矢量(化学上按习惯规定其方向是由正到负), 可以通过实验测得。

双原子分子中, 两个原子间的偶极矩称为键矩。原子电负性差值的大小可决定双原子分子的键矩大小。例如, 在  $HF, HCl, HBr, HI$  分子中原子的电负性差( $X_{\text{卤素}} - X_{\text{氢}}$ )分别为 1.9、0.9、0.7、0.4, 相应键矩数值为 1.91 D、1.08 D、0.80 D、0.42 D。但对多原子分子来说, 偶极矩  $\mu$  是分子中所有化学键键矩的矢量和。如实验测得  $CO_2$  和  $CCl_4$  分子的  $\mu$  都等于零, 这表示  $CO_2$  分子中2个  $C=O$  键和  $CCl_4$  中4个  $C-Cl$  键键矩之矢量和分别为零, 这是由于它们为直线形和四面体形对称结构(图 12.22)。对于  $H_2O$  分子, 实验测得  $\mu = 1.85 D$ , 即2个  $H-O$  键矩 [ $\mu(H-O)$ ] 矢量和<sup>②</sup>不等于零, 故可以认为  $H_2O$  是一个非对称结构的极性分子(图 12.22), 可见  $\mu$  的数值与分子结构的对称性密切相关。多数分子都可以通过测定偶极矩来判断其构型: 其中  $\mu = 0$  的分子必定都是结构对称的非极性分子; 而  $\mu \neq 0$  的分子则为结构不对称的极性分子, 而且分子的极性随  $\mu$  值的增大而增加。

要注意, 键长  $R$  与偶极长  $d$  是两种不同的概念。用现代的实验技术可以测定分子的键长  $R$  (即分子中原子间的距离) 以及分子的偶极矩  $\mu$ , 但无法单独测定偶极长  $d$  及偶极电荷量  $q$ 。

① 1个 esu·cm (静电单位·厘米) =  $3.336 \times 10^{-12}$  C·m (库仑·米),  $1 D = 3.336 \times 10^{-30}$  C·m

② 根据矢量加和规则, 可以由实验测得的  $H_2O$  分子偶极矩值推算  $H-O$  键矩, 即  $\mu(H-O)$ , 为

$$\mu(H_2O) = 2\mu(H-O) \cos \frac{\theta}{2}, \quad 1.85 = 2\mu(H-O) \cos \frac{105^\circ}{2}$$

即

$$\mu(H-O) = \frac{1.85}{2 \cos 52.5^\circ} = 1.51 D$$

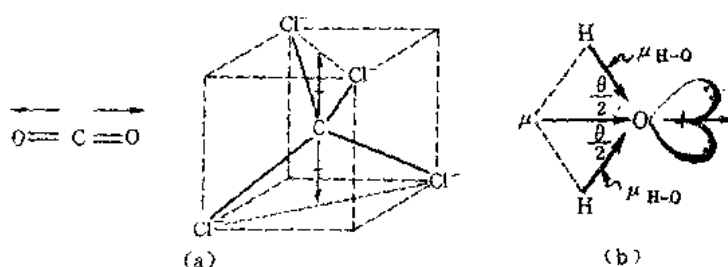


图12.22  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ 的键矩加合为零,  $\text{H}_2\text{O}$ 键矩加合不等于零

此外,由表12.6所列各种卤化氢(HX)的键长( $R$ )和偶极矩( $\mu$ )数据可见,由HF到HI,虽然 $R$ 值增大,但 $\mu$ 值却依次减小。这是因为从F到I原子的电负性降低,偶极长 $d$ 减小的缘故。现假设HX分子中H原子的电子完全偏向于卤素原子一边形成典型的离子键,偶极电荷就应该是一个电子的电荷量, $e=1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ (或 $4.80 \times 10^{-10} \text{ esu}$ ),此时键长( $R$ )应等于偶极长( $d$ ),故由计算可得 $\mu_{\text{计}}=eR$ 。这个数值自然与实验测定的 $\mu_{\text{实}}$ 不相等,有人建议用 $(\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{计}}) \times 100\%$ 来表示分子的电价性(或离子性)百分数(%)。由表12.7列出的数据可见,HI只有5%的离子性,而HF是41%。这是偶极矩的另一个用途。

表12.7 卤化氢的电价性比较

分子	键长( $R$ ) pm	计算偶极矩( $\mu_{\text{计}}=eR$ ) $10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$	实验测得偶极矩( $\mu_{\text{实}}$ ) $10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$	离子性百分数 $(\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{计}}) \times 100\%$
$\text{H}_2$	74.6	11.9 (3.54 D)	0.00	0
$\text{F}_2$	142	22.7 (6.80 D)	0.00	0
HI	160	25.6 (7.67 D)	1.40 (0.42 D)	5
HBr	141	22.6 (6.77 D)	2.67 (0.80 D)	12
HCl	127	20.3 (6.10 D)	3.60 (1.08 D)	18
HF	91.7	14.7 (4.41 D)	6.37 (1.91 D)	41

分子光谱是提供有关化学键信息的重要实验方法之一<sup>①</sup>。与原子光谱类似,分子光谱是表示分子中电子在不同量子状态(分子轨道)之间跃迁时,或分子因内部运动(转动,振动)激烈程度不同而处于不同量子状态时,分子吸收或辐射光子而产生的光谱。当分子吸收能量不同的光子时分别能引起分子转动、振动和价层电子在能级间跃迁,从而得到相应的各种光谱线。因为分子吸收某一波长光子引起上述各分子运动同时发生,所以分子光谱不像原子光谱那样是线状谱线,而是同时有许多条相距很近的密集谱线形成的带状光谱。根据归纳出的大量光谱实验数据和量子力学所得分子转动、振动能量公式,即可求得分子一些键参数数据,从而推断出分子的结构。对比图12.23和图11.9(氢原子谱线形成示意图),可得到分子光谱形成的初步概念。

图12.23中是一些多原子小分子如 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等的吸收光谱图。这些结构不同的多原子分子由于吸收红外(或微波)的长波辐射处于各种转动、振动或电子运动的激发状态,可以通过计算分别获得一些它们的键参数信息。这些激发态的小分子常存在于地球表面,它们极不稳定,可以将吸收的光子立即以热或其他长波辐射型式释放出来,其本身由激发态回到基态。由于这种逆辐射造成地球温室效应,随着全球矿物燃料消耗量的迅速增长,排放到大气中的 $\text{CO}_2$ 等分子剧增,当代科学家认为可能这就是引起温室效应加剧而导致全球气候变暖的根源。

<sup>①</sup> 测定键参数的另一个重要实验方法,是X光晶体衍射法,于下章介绍。

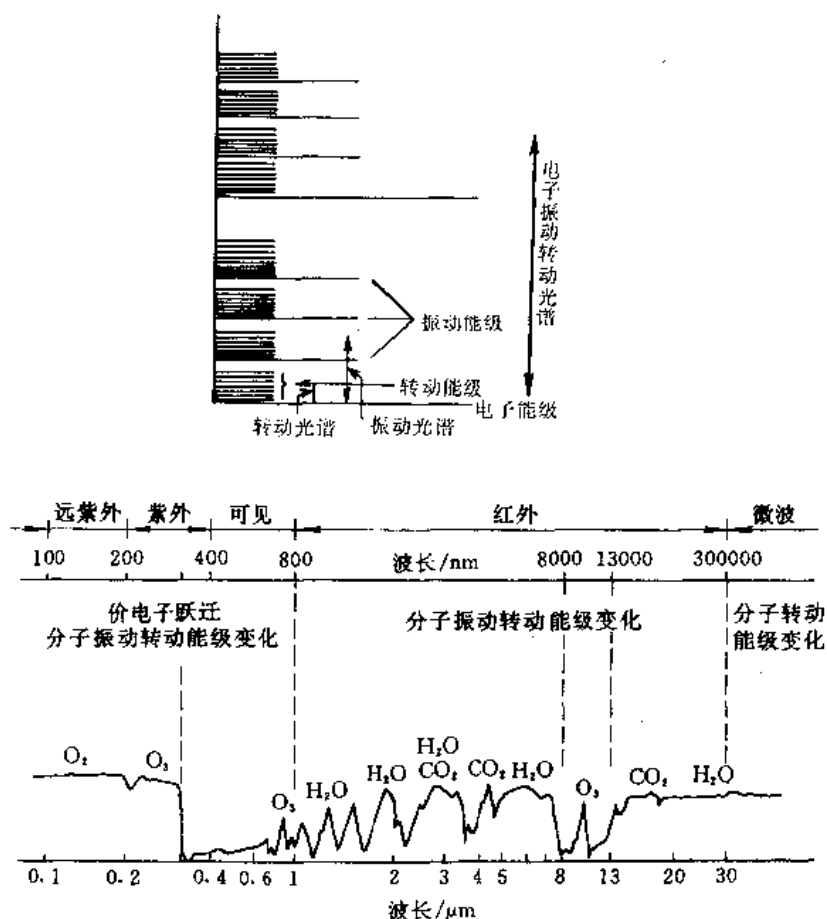


图 12.23 分子能级示意(a) 及大气中一些多原子分子吸收光谱图(b)  
(注:图中波长距离未按比例)

## 12.7 金属键理论

周期表中有4/5元素是金属元素。除金属汞在室温是液态外,所有金属在室温都是晶体,其共同特征是:具有金属光泽、能导电传热、富有延展性。金属的特性是由金属内部特有的化学键的性质所决定。

金属原子的半径都比较大,价电子数目较少,因此与非金属原子相比,原子核对其本身价电子或其他原子电子的吸引力都较弱,电子容易从金属原子上脱落成为自由电子或离域电子。这些电子不再属于某一金属原子,而可以在整个金属晶体中自由流动,为整个金属所共有,留下的正离子就浸泡在这些自由电子的“海洋”中[图12.24(a)]。金属中这种自由电子与正离子间的作用力将金属原子胶合在一起而成为金属晶体,这种作用力即称为**金属键**。

金属的特性和其中存在着自由电子有关。自由电子并不受某种具有特征能量和方向的键的束缚,所以它们能够吸收并重新发射很宽波长范围的光线,使金属不透明而具有金属光泽。自由电子在外加电场的影响下可以定向流动而形成电流,使金属具有良好导电性。由于自由电子在运动中不断地和金属正离子碰撞而交换能量,当金属一端受热,加强了这一端离子的振动,自由电子就能把热能迅速传递到另一端,使金属整体的温度很快升高,所以金属具有好的传热性。又由于自由电子的胶合作用,当晶体受到外力作用时,金属正离子间容易滑动而不断裂,所以金属经机械加工可压成薄片和拉成细丝,表现出良好的延展性和可塑性。对比离子晶

体就不具有这些性质了,当外力作用时离子层发生移动,使得相同电荷的离子靠近,由于斥力增加,导致离子晶体碎裂,如图12.24(b)所示。

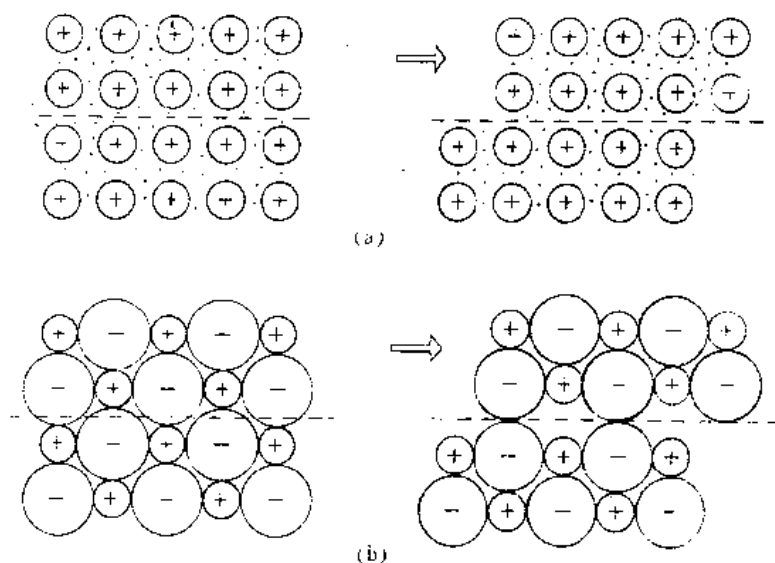


图12.24 外力作用下金属晶体(a)和离子晶体(b)内部结构的变化

经典的自由电子“海洋”概念虽能解释金属的某些特性,但关于金属键本质的更加确切的阐述则需借助近代物理的能带理论。能带理论把金属晶体看成一个大分子,这个分子由晶体中所有原子组合而成。由于各原子原子轨道之间的相互作用便组成一系列相应的分子轨道,其数目与形成它的原子轨道数目相同。根据分子轨道理论,一个气态双原子分子  $\text{Li}_2$  的分子轨道是由2个Li原子的原子轨道 ( $1s^2 2s^1$ ) 组合而成,2个Li原子所提供的6个电子在分子轨道中的分布如图12.25(a)所示。成键价电子对占据  $\sigma_{2s}$  分子成键轨道,而  $\sigma_{2s}^*$  反键轨道没有电子填入。现在若有  $n$  个Li原子聚积成金属晶体大分子,则各价电子波函数将相互重叠而组成  $n$  个分子轨道,其中  $n/2$  个分子轨道有电子占据,而另  $n/2$  个是空着的,如图12.25(b)所示。

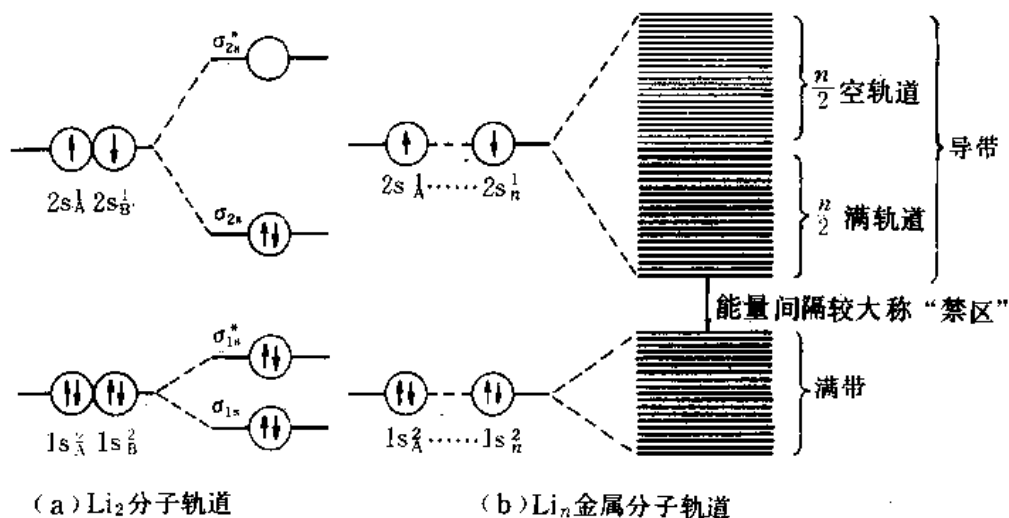


图12.25 比较  $\text{Li}_2$  双原子分子的分子轨道和  $\text{Li}_n$  金属分子轨道(能带模型)

由于金属晶体中原子数目  $n$  极大,所以这些分子轨道之间的能级间隔极小,形成所谓能带 (energy band)。由已充满电子的原子轨道所形成的低能量能带,称为**满带**;由未充满电子的能级所组成的高能量能带,称为**导带**;满带与导带之间的能量间隔较大,电子不易逾越,故又称为**禁带**或**禁区**。

价电子半充满的导带相当于生成了较稳定的金属键,价电子在这一系列离域分子轨道中无规则的运动贯穿于整个晶体从而将无数金属正离子联系在一起。金属成为导体也是由于价电子能带尚未充满<sup>①</sup>,其中有很多能量相近的空轨道,故在外电场作用下,电子被激发到未充满的轨道中向一个方向运动形成电流。温度增加,使金属晶格中的正离子热振动加剧,电子与他们碰撞的频率增加,从而导电能力降低。

金属键强弱与各金属原子的大小、电子层结构等许多因素密切有关,这是一个比较复杂的问题。金属键强弱可以用金属原子化热来衡量。金属原子化热是指1 mol 金属变成气态原子所需要吸收的能量(即298 K 时的气化热)。一般说来金属原子化热的数值较小时,这种金属的质地较软,熔点较低;而金属原子化热数值较大时,这种金属质地较硬而且熔点较高。附录 IX-8 列出各金属原子化热和熔点数据以便比较。

## 12.8 分子间作用力和氢键

### 1. 分子间作用力

前面我们讨论了3类化学键(离子键、共价键、金属键),它们都是分子内部原子间的作用力,原子通过这些化学键结合成各种分子和晶体。但除了这些原子间较强的作用力以外,分子与分子之间还存在一种比化学键弱得多的相互作用力,就是靠这种分子间作用力气体分子才能凝聚成相应的液体和固体。19世纪后期(1873年), van der Waals 就发现实际气体的行为偏离理想气体。van der Waals 气体方程式中的修正项与分子间作用力有关,后来人们就把这种分子间作用力称为 van der Waals 引力,它包括取向力、诱导力、色散力3个部分。

#### (1) 取向力

这是指极性分子和极性分子之间的作用力。极性分子是一种偶极子,它们具有正负两极。当两个极性分子相互靠近时,同极排斥,异极相吸,使分子按一定的取向排列如图12.26(a),从而使化合物处于一种比较稳定的状态。这种固有偶极子之间的静电引力叫做取向力(又称定向力或偶极力)。

#### (2) 诱导力

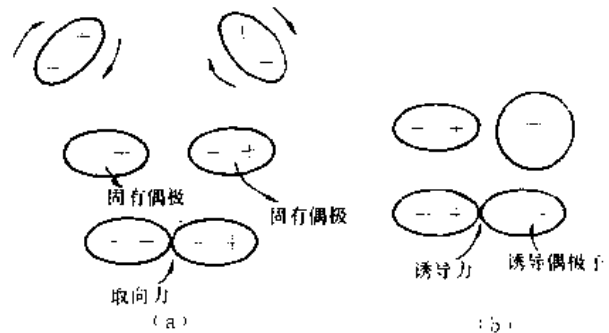


图12.26 取向力和诱导力的产生

(a) 极性分子相互作用

(b) 极性分子与非极性分子相互作用

<sup>①</sup> 如金属价电子能带已经填满,也可以与较高能量的空能带发生重叠,例如 Be 的 2s 满带(Be 的电子构型为  $1s^2 2s^2$ ) 可与空的 2p 能带重叠,2s 电子可以跃迁到 2p 能带中使 Be 金属有导电性。



这是发生在极性分子和非极性分子之间以及极性分子和极性分子之间的作用力。当极性分子与非极性分子相遇时,极性分子的固有偶极所产生的电场,使非极性分子电子云变形(即电子云偏向极性分子偶极的正极),结果使非极性分子正负电荷重心不再重合,从而形成诱导偶极子,如图12.26(b)。极性分子固有偶极与非极性分子诱导偶极间的这种作用力称为诱导力。在极性分子之间,由于它们相互作用,每一个分子也会由于变形而产生诱导偶极,使极性分子极性增加,从而使分子之间的相互作用力也进一步加强。

### (3) 色散力

非极性分子( $O_2$ 、 $N_2$ 和稀有气体原子等)在一定条件下也都可以液化或固化,说明它们的分子间也存在一定作用力。通常情况下非极性分子的正电荷与负电荷重心是重合的,但在核外电子的不断运动以及原子核的不断振动过程中,就有可能在某一瞬时产生电子与核的相对位移,造成正负电荷重心分离,产生瞬时偶极。这种瞬时偶极可使和它相邻的另一非极性分子产生瞬时诱导偶极,于是两个偶极处在异极相邻的状态,而产生分子间吸引力(图12.27),这种由于分子不断产生瞬时偶极而形成的作用力叫做色散力(dispersion force)。虽然瞬时偶极存在的时间极短,但异极相邻的状态却是不断地重复出现,使得分子之间始终存在这种作用力。

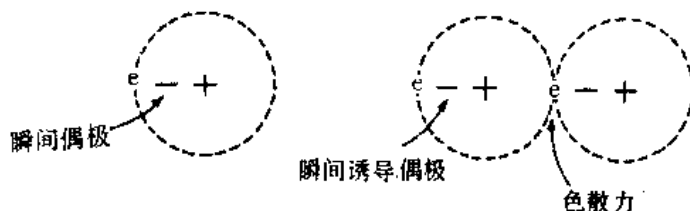


图12.27 非极性分子相互作用时的情况

综上所述,分子间的作用力可分为3种:在非极性分子之间只有色散力的作用;而在极性分子和非极性分子之间有诱导力和色散力的作用;在极性分子之间,除了有取向力的作用外,还有色散力和诱导力的作用。根据量子力学计算结果,表12.8中列出一些分子3种作用力的能量分配情况。除极少数强极性分子(如HF,  $H_2O$ )外,大多数分子间的作用力以色散力为主,可见色散力是普遍存在于各种分子之间的。

分子间作用力就其本质来说是一种静电力,只有在分子相距甚近(约500 pm以内)时才起作用;当分子稍为远离时,分子间作用力迅速减弱(与分子间距离的六次方成反比)。根据量子力学理论计算,取向力和诱导力都与分子的偶极矩平方成正比,亦即分子的极性越强,作用力也越大(表12.8中所列数据可以说明)。诱导力还与被诱导的非极性分子或极性分子本身的变形性<sup>①</sup>有关,如分子中各原子外层电子数目较多,电子离核较远,则在邻近原子静电力作用下越易变形,原子相互吸引也越强。色散力大小主要与相互作用分子的变形性有关,一般说来,分子的体积越大,其变形性也越大,分子间的色散力随之增强。除了取向力与温度有关(温度越高,取向力越弱)以外,其余两种作用力,受温度的影响不大。

<sup>①</sup> 变形性指在外电场作用下,电子云变形的能力。参考13.3节中离子极化部分。

表12.8 分子间作用能的分配

分子	偶极矩( $\mu_{\text{电}}$ ) $10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$	取向力 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	诱导力 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	色散力 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	总作用力 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Ar	0	0.00	0.00	8.50	8.50
CO	0.39	0.003	0.008	8.75	8.75
HI	1.40	0.025	0.113	25.87	26.00
HBr	2.67	0.69	0.502	21.94	23.11
HCl	3.60	3.31	1.00	16.83	21.14
NH <sub>3</sub>	4.90	13.31	1.55	14.95	29.60
H <sub>2</sub> O	6.17	36.39	1.93	9.00	47.31

分子间作用力比化学键弱得多。化学键能约为 $100-600\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，而分子间作用力一般在 $2-20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间，比化学键能小约一、二个数量级。分子间作用力一般说没有方向性和饱和性。只要分子周围空间允许，当气体分子凝聚时，它总是吸引尽量多的其他分子于其正负两极周围。

表12.9 卤素的熔点与沸点

	F <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>	Br <sub>2</sub>	I <sub>2</sub>
熔点/°C	-223	-102.4	-7.3	113.6
沸点/°C	-187.9	-34.0	58.0	184.5

分子间作用力大小与物质的物理化学性质，如沸点、熔点、气化热、熔化热、溶解度、粘度等密切相关。例如F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>的熔点随分子量增大而依次升高(见表12.9)，在常温下F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>是气体，Br<sub>2</sub>是液体，而I<sub>2</sub>是固体。因为它们都是非极性分子，分子间色散力随分子量增加、分子变形性增大而加强。稀有气体从He到Xe在水中溶解度依次增加(表12.10)，也是因为由He到Xe原子体积逐渐增加，致使水分子与稀有气体间的诱导力依次加大。烷烃(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)的熔点与沸点随分子量和分子体积加大而依次增加，二十(碳)烷的沸点比乙烷的沸点高出500多度(见图12.28)。

表12.10 稀有气体溶解度的变化(20°C)

	溶解度/( $\text{cm}^3/\text{dm}^3, \text{H}_2\text{O}$ )
He	13.8
Ne	14.7
Ar	37.9
Kr	73
Xe	110.9

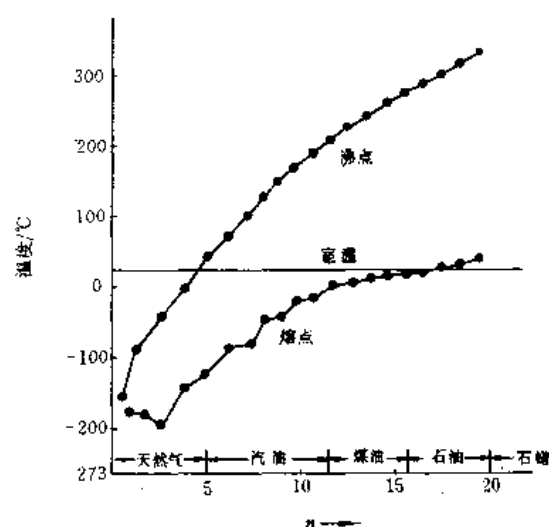


图12.28 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>的熔点与沸点随n的变化

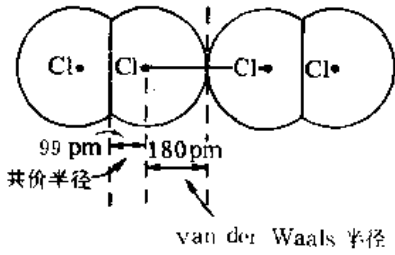


图12.29 van der Waals 半径示意图

此外,我们须知当分子借 van der Waals 引力相互靠近时,其接近程度是有限的。因为分子相互非常接近时,电子云又会互相排斥而使分子远离。引力和斥力达成平衡时,分子间保持一定的“接触距离”。相邻两个分子中相互接触的那两个原子的核间距离的一半叫做“van der Waals 半径”。例如在  $\text{Cl}_2$  晶体中,相邻两个  $\text{Cl}_2$  分子相互接触的两个 Cl 原子核间距离约为 360 pm 它的一半 180 pm 就是  $\text{Cl}_2$  的 van der Waals 半径。 $\text{Cl}_2$  的 van der Waals 半径比 Cl 的共价半径 99 pm 大得多(图12.29)。掌握这些数据对研究分子的立体模型和性质是不可缺少的。

## 2. 氢键

是一种存在于分子之间也存在于分子内部的作用力,它比化学键弱而比 van der Waals 力强。例如,在氧族氢化物  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_2\text{Se}$ 、 $\text{H}_2\text{Te}$  熔点沸点递变规律中,  $\text{H}_2\text{O}$  显得特殊;  $\text{NH}_3$  在氮族氢化物,  $\text{HF}$  在卤族氢化物中都有类似情况;而  $\text{CH}_4$  在碳族氢化物中则不然。上述的“特殊性”即缘于  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HF}$  分子间存在着氢键。

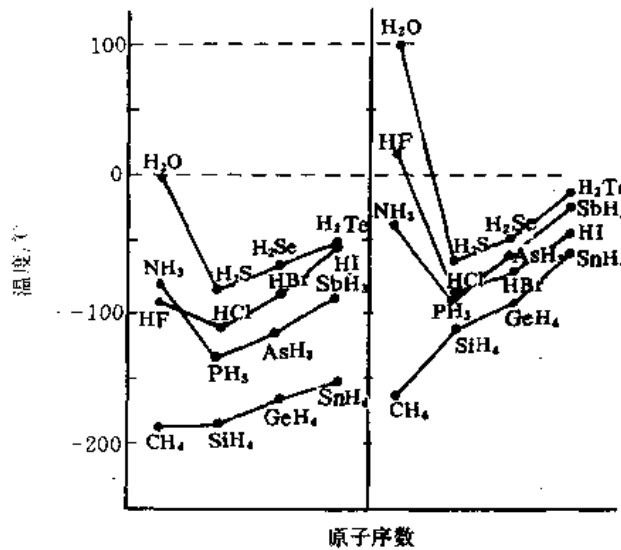


图12.30 V, VI, VII 族元素氢化物熔点(a)与沸点(b)变化

所谓氢键是指分子中与高电负性原子 X 以共价键相连的 H 原子,和另一分子中一个高电负性原子 Y 之间所形成的一种弱键



X、Y 均是电负性高、半径小的原子,最常见的有 F、O、N 原子[电负性: F(4.0), O(3.5), N(3.0)]。当 H 原子和 F、O、N 以共价键结合成  $\text{HF}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  等分子时,成键的共用电子对强烈地偏向于 F、O、N 原子一边,使得 H 原子几乎成为“赤裸”的质子。由于质子的半径特别小(30 pm),它可以把另一分子中的 F、O 或 N 原子吸引到它的附近而形成氢键(上式中以虚线

代表)。氢键的特征有以下两点。

(1) 它比化学键弱很多,但比 van der Waals 引力稍强。其键能是指由  $X-H\cdots Y-R$  分解成  $X-H$  和  $Y-R$  所需的能量,约在  $10-40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  范围内。氢键键长是指  $X-H\cdots Y$  中  $X$  原子中心到  $Y$  原子中心的距离,它比 van der Waals 半径之和要小,但比共价键键长(共价半径之和)要大得多。表12.11中列出几种常见氢键的键能和键长:  $F-H\cdots F$  的氢键最强,  $O-H\cdots O$  次之,其余由强至弱的顺序为  $N-H\cdots F$ 、 $N-H\cdots O$ 、 $N-H\cdots N$  等。 $Cl$  的电负性和  $N$  相同,但半径比  $N$  大,只能形成极弱氢键( $O-H\cdots Cl$ ),  $O-H\cdots S$  氢键更弱。另外  $C$  因电负性甚小,一般不形成氢键。所以氢键的强弱与  $X$ 、 $Y$  的电负性和半径大小有密切关系。

表12.11 一些氢键的键能和键长

氢 键	键能/ $(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	键长/pm	代表性化合物
$F-H\cdots F$	28.1	255	$(HF)_n$
$O-H\cdots O$	18.8	276	冰
	25.9	266	甲醇·乙醇
$N-H\cdots F$	20.9	268	$NH_4F$
$N-H\cdots O$	20.9	286	$CH_3CONH_2$
$N-H\cdots N$	5.4	338	$NH_3$

(2) 氢键具有方向性和饱和性。氢键中  $X$ 、 $H$ 、 $Y$  三原子一般是在一条直线上,由于  $H$  原子体积很小,为了减少  $X$  和  $Y$  之间的斥力,它们尽量远离,键角接近  $180^\circ$ <sup>①</sup>,这就是氢键的方向性。又由于氢原子的体积很小,它与较大的  $X$ 、 $Y$  接触后,另一个较大的原子  $Y$  就难于再向它靠近,所以氢键中氢的配位数一般是2,这就是氢键的饱和性。

根据氢键的特征,一般认为氢键的本质是一种较强的具有方向性的静电引力。从键能来看它属于 van der Waals 力的范畴,但它具有方向性和饱和性。

由于氢键的存在,冰和水具有很多不寻常的性质。例如冰结构中每个  $H$  都参与形成氢键,使  $H_2O$  分子之间构成一个四面体向的骨架结构,如图12.31所示。在冰的结构中,因  $O$  的配位数是4,每一个  $O$  原子周围有4个  $H$  原子;其中2个  $H$  是共价结合,另外2个  $H$  离得稍远,是氢键结合。由此形成一个有很多“空洞”的结构,从而使冰的密度小于水。所以冰是浮在水面上的。正是由于氢键造成的这一重要自然现象,才使得冬季江湖中一切生物免遭冻死的灾难。当冰在冰点熔化时,部分氢键被破坏,冰的骨架结构总体崩溃而变成水,但这时水中仍有大量的氢键存在。实验测得冰的熔化热只有  $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,它约占氢键键能( $18.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )的30%,可见冰刚熔化后的水中仍有许多类似冰的以氢键结合的  $(H_2O)_n$  小结构集团。随着温度

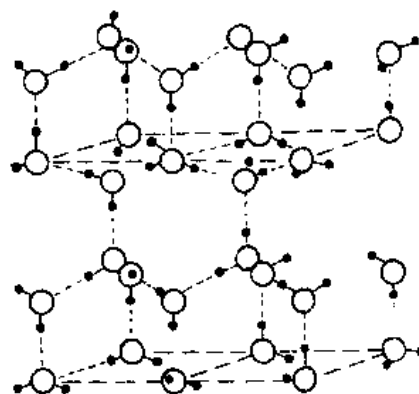


图12.31 冰的四面体向骨架结构

① 氢键的键角不都是  $180^\circ$ ,特别是分子内氢键。

的升高,水中小集团也不断破坏,使水的体积进一步收缩,密度又增大;但如果温度再升高,由于热膨胀,又使水的密度降低。其结果造成约在4℃时,水的摩尔体积最小、密度最大(1.000 g·cm<sup>-3</sup>)。在液态水的升温过程中总会涉及水中氢键的断裂,需要付出额外的能量,因此水相对于其他液体而言,具有很大的比热,甚至升温到100℃,因水中仍有足够多的氢键存在,使得水的蒸发热大于其他液体。

人们认为氢键对于生命来说比水还重要,因为生物体内的蛋白质和DNA(脱氧核糖核酸)

分子内或分子间都存在大量的氢键。蛋白质分子是许多氨基酸以酰胺键( $\text{—NH—C—}$ , 又称肽键)缩合而成,这些长键分子之间又是靠羰基上的氧和氨基上的氢以氢键( $\text{C=O}\cdots\text{H—N}$ )彼此在折叠平面上相连接,见图12.32(a)。蛋白质长链分子本身又可成螺旋形排列,螺旋各圈之

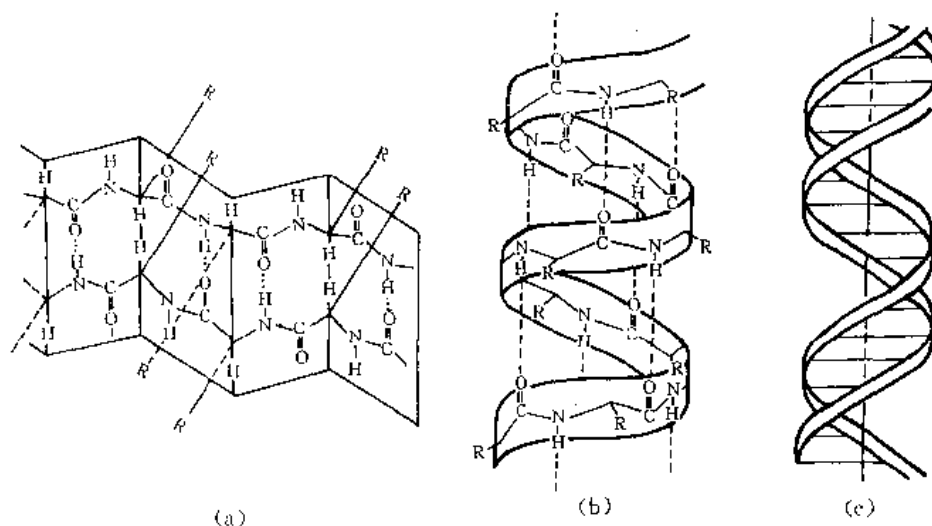


图12.32 蛋白质多肽折叠结构模式(a)、蛋白质 $\alpha$ -螺旋结构模式(b)和DNA双螺旋结构模式(c)

间也因存在上述氢键而增强了结构的稳定性,见图12.32(b)。此外,更复杂的DNA双螺旋结构也是靠大量氢键[以图12.32(c)中横线表示]相连而稳定存在。由此可见,没有氢键的存在,也就没有这些特殊而又稳定的大分子结构,也正是这些大分子支撑了生物机体,担负着贮存营养、传递信息等一切生物功能。

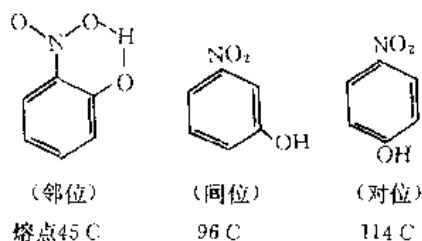


图12.33 内氢键对各种硝基苯酚熔点的影响

氢键不仅能存在于分子之间,也能存在于分子内部。例如邻硝基苯酚可以形成内氢键(图12.33),而间、对位硝基苯酚则不能形成内氢键。由于内氢键的生成,减少了分子之间的氢键作用,致使前者的熔沸点明显低于后两者。

总之,氢键相当普遍地存在于许多化合物与溶液之中。虽然氢键键能不大,但在许多物质如水、醇、酚、酸、氨、胺、氨基酸、蛋白质、碳水化

合物、氢氧化物、酸式盐、碱式盐(含OH基)、结晶水合物…等的结构与性能关系的研究过程

中,氢键的作用是绝不可忽视的。

## 小 结

本章着重讨论了离子键、共价键、金属键3类化学键的特征和它们之间的差别:离子键的实质是原子在得到或失去电子后所形成的正、负离子之间相互作用力;金属键则是金属原子的自由电子与金属正离子之间的作用力。这两种键都没有方向性和饱和性,键的强弱分别可用离子晶体的晶格能和金属的原子化热来衡量。共价键理论包括经典 Lewis 八隅体假说、价键理论和分子轨道理论。价键理论依据量子力学中波的叠加原理阐明了由原子“轨道”相互重叠形成共价键的过程。同一原子中几种能量相近的原子轨道也可以相互叠加组成等能量的杂化轨道。杂化轨道理论很好地解释了共价分子的几何构型,与用电子对互斥理论对分子几何构型的解释相吻合。分子轨道理论着眼于分子的整体性,解释了价键理论所不能说明的单电子键和三电子键、分子的磁性以及比较复杂的分子结构和性质的关系等。价键理论和分子轨道理论在许多方面结论一致。这两种理论互相补充,目前尚无一种统一的理论可以完全取代它们。

分子间作用力包括取向力、诱导力和色散力3个部分。共价化合物的熔沸点、溶解度等都与分子间作用力有关。氢键是一种特殊的具有方向性和饱和性的分子间作用力,在一定条件下氢键也可以出现在分子内部,许多物质的物理性质与氢键的存在密切相关。

## 课外读物

- [1] 甘兰若“离子化合物和离子键有哪些特点”,化学通报 1978 (2)45
- [2] 吴贵集等“介绍一种判断小分子或离子中原子杂化轨道类型的方法”,大学化学 1991 (6)1
- [3] 袁履冰“鲍林及其共振论简评”,化学教育 1981 (1)1
- [4] 田荷珍等“试评价层电子对排斥理论”,化学教育 1981 (增刊 1)72
- [5] 杨骏英、华彤文“环境化学知识可渗入普通化学”,大学化学 1994(5)
- [6] 袁德俊“怎样解释金属的光泽和颜色”,化学教育 1984 (1)5
- [7] 段连运等“决定物质性质的一种重要因素——分子间作用力”,大学化学 1989 (2)1

## 思 考 题

- (1) “离子键没有饱和性和方向性”和“离子在一定晶体中有一定配位数,而且配位的异电荷离子位置一定(有四面体向和八面体向等)”。这两种说法是否矛盾?
- (2) 我们在使用许多无机固体试剂,如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ …等时,常计算其“分子量”。在这些场合,“分子量”一词是否确切?如不确切,为什么在化学计算中又可以这样做?确切的名词应是什么?
- (3) 离子半径的周期变化有哪几条重要规律,试简单解释之。
- (4) 共价键饱和性和方向性的根源是什么?
- (5) 从以下诸方面比较  $\sigma$  键和  $\pi$  键:原子轨道的重叠方式,成键电子的电子云分布,原子轨道的重叠程度(键能大小),成键原子轨道种类,价键上电子的活泼性,电子云是否集中,容易不容易被极化。
- (6) 从以下诸方面比较  $sp^3$ 、 $sp^2$ 、 $sp$  杂化轨道:用于杂化的原子轨道,  $s$  和  $p$  的成分,杂化轨道数,杂化后剩下的  $p$  轨道数,键角,杂化轨道形成键的类型( $\sigma$  或  $\pi$ ),轨道上电子的几何分布,键能大小。
- (7) 试比较和评价用价层电子对互斥理论或杂化轨道理论来确定分子几何构型的优缺点。

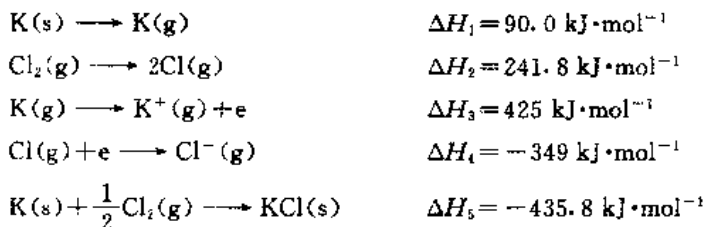
- (7) 试比较和评价用价层电子对互斥理论或杂化轨道理论来确定分子几何构型的优缺点。
- (8) 为什么  $\text{COCl}_2$  是平面三角形结构, 试说明  $\angle\text{ClCO} > 120^\circ$  而  $\angle\text{ClCCl} < 120^\circ$ ?
- (9) ① 简述价键理论和分子轨道理论的基本要点, 并分别用它们解释  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{F}_2$  分子的结构。  
 ② 试比较共价键和离子键、金属键的本质和特点, 反映在有关单质及化合物性质上有何不同?
- (10) 判断下列说法是否正确? 为什么?  
 ① 分子中的化学键为极性键, 则分子为极性分子。  
 ② van der Waals 力是属于一种较弱的化学键。  
 ③ 氢化物分子间能形成氢键。

## 习 题

- 12.1 写出下列各离子的外层电子构型, 并指出它们分别属于哪一类的离子构型(8, 18, 18+2, 9-17)。



- 12.2 试由以下数据画出 Born-Haber 循环, 并计算氯化钾的晶格能( $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

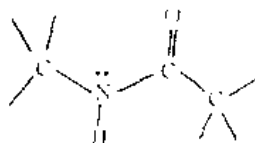


- 12.3 根据查得  $\text{BaO}$  生成热及其他数据, 按 Born-Haber 循环计算氧的第二电子亲和能( $I_{2(\text{O})} = 10.0 \text{ eV}$ )。
- 12.4 根据查得的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (晶)生成焓、晶格焓( $-663 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )以及其他必要数据组成循环, 计算气态  $\text{NH}_3$  的质子亲和焓。
- 12.5 试总结第二周期元素 Be、B、C、N、O、F 生成共价键的规律性, 并填入下表中。

	Be	B	C	N	O	F
元素的电子层结构						
最外层总轨道数						
成键时的最高未配对电子数(即生成共价键数)						
成键后最高孤对电子对数						
成键后余下空轨道数						

- 12.6 画出下列各分子(或离子)的 Lewis 结构。  
 $\text{CO}_2$   $\text{Cl}_2\text{CO}$   $\text{ClO}_3^-$   $\text{PH}_4^+$   $\text{HO}_2^-$   $\text{CN}^-$   $\text{F}_2\text{N}-\text{NF}_2$   $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$   
 $\text{HO}-\text{NO}_2$   $\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$   $\text{O}-\text{N}-\text{O}-\text{N}-\text{O}$
- 12.7 画出下列第三周期 Si、P、S 三元素在生成下列3种化合物时的杂化轨道类型(注明是等性或是不等性)。  
 ①  $\text{SiF}_4$     ②  $\text{PCl}_3$     ③  $\text{SF}_4$
- 12.8 指出下列各分子中各个 C 原子所采用的杂化轨道。  
 ①  $\text{CH}_4$     ②  $\text{C}_2\text{H}_2$     ③  $\text{C}_2\text{H}_4$     ④  $\text{H}_3\text{COH}$     ⑤  $\text{CH}_2\text{O}$     ⑥  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
- 12.9 含碘的化合物常用来制备防腐和消毒用的药物, 其中某一个碘化合物的分子式是  $\text{HC}_4\text{NI}_4$ , 请写出它的 Lewis 结构(其中4个碳和1个氮组成五元环)。

12.10 蛋白质是由多肽链组成,多肽链的基本单元如右图。注明各原子间是什么类型的键,并由此推测6个原子能共平面的主要原因。



12.11 写出下列分子或离子可能的共振体。

①  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{O}_3^-$     ②  $\text{SO}_3$  和  $\text{CO}_3^{2-}$

12.12 写出所有第二周期同核双原子分子的分子轨道表示式,其中哪些分子不能稳定存在?比较分子的稳定性,并指出哪些分子是顺磁性,哪些是反磁性?

12.13 写出  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^{2-}$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^+$  分子或离子的分子轨道式,计算它们的键级,比较稳定性和磁性(是顺磁性或是反磁性)。

12.14 画出  $\text{NO}$  分子轨道能级图(能级高低次序与  $\text{N}_2$  相似,氧的  $2s$ 、 $2p$  原子轨道略低于氮的),分别写出  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}^+$  的分子轨道表示式,计算键级,比较稳定性,并解释之。

12.15 试用价层电子对互斥理论,判断下列分子或离子的空间几何构型。

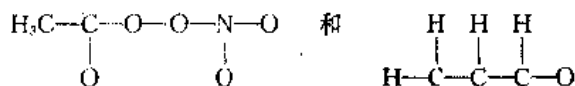
$\text{NO}_2$   $\text{NF}_3$   $\text{SO}_3^{2-}$   $\text{ClO}_4^-$   $\text{CS}_2$   $\text{BO}_3^{3-}$   $\text{SiF}_4$   $\text{H}_2\text{S}$   $\text{AsO}_3^{3-}$   $\text{ClO}_3^-$

12.16 列表表示下列各分子或离子的中心原子杂化轨道类型,电子对几何分布,分子几何构型(中英文名称)和 VSEPR 符号。

$\text{H}_2\text{Se}$   $\text{SbCl}_5$   $\text{ICl}_3$   $\text{AlF}_6^{3-}$   $\text{XeF}_4$

12.17 根据价电子对互斥理论写出  $\text{NH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  几种分子的几何构型,并注明每一个键的键型和键角。

12.18 光化烟雾中最有害的化合物有过氧化乙酰基硝酸酯和丙烯醛,其分子骨架分别为



以正确的几何构型表示出它们的 Lewis 结构,指明所有的键角约为多少。

12.19 判断下列各组化合物中,哪种化合物键的极性较大。

①  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$     ②  $\text{HI}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{HBr}$     ③  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{Se}$ ,  $\text{H}_2\text{Te}$   
④  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NF}_3$     ⑤  $\text{F}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$

12.20 指出题12.15所有分子(或离子)中哪些是偶极子?哪些是非偶极子。

12.21 判断下列各组分子之间存在什么形式的分子间作用力。

①  $\text{H}_2\text{S}$  气体分子    ②  $\text{CH}_4$  分子    ③  $\text{Ne}$  与水  
④  $\text{CH}_3\text{Br}$  气体分子    ⑤  $\text{NH}_3$  气体分子    ⑥  $\text{Br}_2$  与  $\text{CCl}_4$

12.22 按沸点由低到高的顺序依次排列下列两个系列中的各个物质,并说明理由。

①  $\text{H}_2$   $\text{CO}$   $\text{Ne}$   $\text{HF}$     ②  $\text{Cl}_4$   $\text{CF}_4$   $\text{CBr}_4$   $\text{CCl}_4$

12.23 比较下列各组中两种物质的熔点高低,简单说明原因。

①  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$     ②  $\text{PH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$     ③  $\text{Br}_2$ ,  $\text{ICl}$

12.24 请利用键能数据估算:

①  $\text{P}_4$  原子化能    ② 金刚石气化热    ③ 冰的气化热



## 第13章 晶体结构

- 13.1 晶体的特征  
(Characteristic Properties of Crystal)
- 13.2 晶体的基本类型及其结构  
(Types of Crystal and Their Structure)
- 13.3 化学键键型和晶体构型的变异  
(The Variation of Type of Chemical Bond and  
the Structure of Crystal)
- 13.4 晶体的缺陷·非晶体  
(Crystal Defect, Noncrystal)

物质三态中,在日常生活和工作里接触最多的则是固态物质,固体又有晶体和非晶体之分,晶体又显然多于非晶体。掌握晶体结构知识,对认识物质性质具有重要意义。有些晶体很大,肉眼就可看到它的有规则的外形,如:石英晶体呈菱柱或菱锥状;明矾晶体呈八面体形;雪花有多种形状,但都为六角形,我国古代早有“雪花多六出”的记载,这就是对雪花具有六重轴对称性的描述。有些晶体很小,肉眼看来是细粉末,似乎没有晶面,但借助于显微镜或电子显微镜也可以看到它们整齐而有规则的外形。晶体特殊的外形决定于其内在的点阵结构。测定晶体结构最有效的方法是X射线衍射,再配以计算机数据处理。人们已积累了丰富的晶体结构数据,现已汇编成册或整理成数据库,不论从事理论研究还是处理实际问题都可随时查阅。此外按化学键类型,晶体可以分为金属晶体、离子晶体、分子晶体和共价晶体4类。4类晶体之间存在各种过渡型式,这和化学键键型的变异相关。完美无瑕的晶体(理想晶体)是很少有的,实际晶体总有这样那样的缺陷,作为特殊的材料往往还要专门利用晶体的某些缺陷,所以既要研究晶体的完美结构,又要专门研究它的某些缺陷。非晶体并非不重要,并非没有用,只因它们没有共同的结构规律,所以人们对它的认识比较肤浅。

### 13.1 晶体的特征

固体物质可以分为晶体和非晶体两大类。人们常从以下3个方面来区别晶体和非晶体。

(1) 晶体具有规则的几何外形,而非晶体没有一定的外形。如氯化钠、石英、硫酸铜、雪花(冰)等都是晶体,各有特征的几何形状;而玻璃、沥青、石蜡等是非晶体,它们冷却凝固时没有一定的形状,所以非晶体俗称无定形体(amorphous solids)。

(2) 晶体具有固定的熔点,而非晶体没有固定熔点。如冰在 $0^{\circ}\text{C}$ 熔化,氯化钠在 $801^{\circ}\text{C}$ 熔化,这些物质在熔点以上成液态,熔点以下成固态,在熔点液固共存;而非晶体玻璃受热时只是慢慢软化而成液态,它没有固定的熔点。

(3) 晶体显各向异性<sup>①</sup>(anisotropy),而非晶体显各向同性(isotropy)。石英表面涂一薄层石蜡,用热的针尖接触石蜡,接触点周围石蜡熔化成椭圆形;用玻璃代替石英,熔化的石蜡则成圆形。这表明石英各个方向导热性不同,而玻璃的各个方向导热性都是相同的。此外,导电性、膨胀系数、折光率等也都显示类似的差别。

判别晶体非晶体要将上述 3 个方面综合考虑。有规则的几何外形是指物质凝固或从溶液中结晶的自然生长过程中所形成的外形,而不是指加工成某种特定的几何外形。如玻璃凝固时呈无定形(它很容易被加工成各式各样的有规则外形),所以玻璃是非晶体。一种物质随其生长条件的不同,外形也会略有不同或者颗粒很小不易观察其外形。所以单从“外形”难于正确判断它是不是晶体。固定的熔点是晶体的特征,例如铁的熔点是 1533°C,铜的熔点是 1083°C。而铁、铜等受热会变得软一些,可以进行“热轧”,那时它们并没有液化。各向异性是晶体重要的特征,但也有例外,如氯化钠毫无异议是晶体,但由于这种晶体的高度对称性,光在其中的传播速度却显各向同性。

上述三点是宏观地、外表地描述晶体特征,人的认识过程总是“由表及里”,“由宏观到微观”。晶体的内部结构特征究竟是什么?人们经历两个多世纪的努力才逐渐回答了这个问题。

在 17 世纪中叶丹麦矿物学家 Steno 在仔细研究石英断面时发现,石英晶面的形状大小尽管变化多端(如图 13.1),但对应晶面间的夹角却是相等的,即不论哪一种形状的石英晶体,其  $a$  面与  $b$  面所成的夹角都相等, $b$  面与  $c$  面, $a$  面与  $c$  面之间的夹角也相等。随后人们广泛地测量各种晶体的晶面夹角,证实晶面夹角相等是普遍正确的规律,这就是晶体学的第一个定律——晶面夹角守恒定律。这个定律在寻找矿物,鉴定矿物等工作中至今还有实用价值。

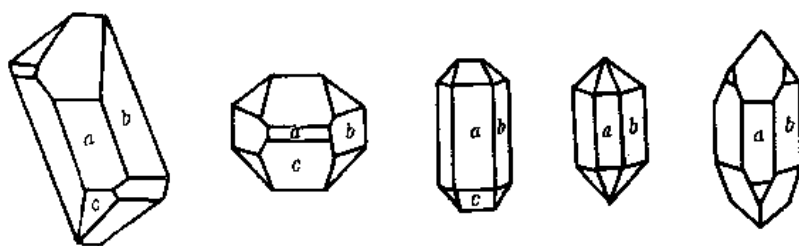


图 13.1 石英晶体的不同外形与晶面

根据晶面夹角可以“去伪存真”地找出晶体的理想外形,随之即可看到晶体外形的对称性,从而促使人们去探索晶体内部的对称规律性。18 世纪中叶法国科学家 Haüy 在研究方解石的解理情况时发现,各种外形的方解石都可劈成相同的菱面体,并且可以不断地劈成越来越小的菱面体。由此他设想方解石就是由这样一个个小菱面体分子在空间平行地无间隙地堆砌而成。同理,食盐是由一个个小的立方体堆成的。Haüy 的假想很不完善,如萤石( $\text{CaF}_2$ )可解理成小八面体,这种八面体似不能平行、无间隙地堆砌,但 Haüy 的假想却含有现代晶格理论的雏形。

在 19 世纪 Bravais、Федоров、Shoenflies 等结晶学家综合原子分子学说、晶体对称性规律及 Haüy 的假想,提出一种假说,认为晶体内部的结构单元(原子、分子、原子团或离子)在空间作有规则的周期性排列。这种设想在 20 世纪初为 Laue、Bragg 等物理学家用 X 射线衍射实验直接证明,现在称为晶格理论。晶格(crystal lattice)是一种几何概念,我们可以把晶体中的每

<sup>①</sup> 物质性质分为有向性和无向性两类:如导电、导热性属于有向性,而密度、比热属于无向性。各向异性是对这类有向性而言。

个结构单元抽象为一个点,许多点排成一行直线点阵,行内各点间的距离是相等的;许多行的直线点阵平行排列而形成一个平面点阵,各行之间距离也相同;许多平面点阵平行排列即形成三维空间点阵,各平面点阵间距离也相等。把这些点联结在一起即为晶格,也叫空间格子。空间点阵是晶体结构最基本的特征。

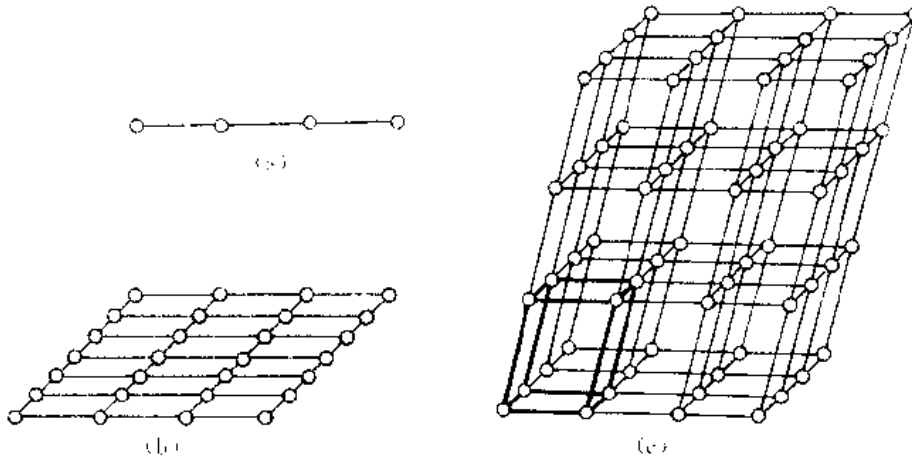


图 13.2 点 阵

(a) 直线点阵 (b) 平面点阵,平面格子 (c) 空间点阵,空间格子

组成晶体的结构单元就位于晶格的结点上,呈有规则的周期性的排列,从中可以划出一个大小形状完全相同的平行六面体,它代表晶体的基本重复单位,叫作**晶胞**(unit cell),它的含义既包括晶格的形式和大小,也包括位于晶格结点上的微粒。晶胞在空间平移无隙地堆砌而成晶体。晶胞的大小和形状可用六面体的 3 个边长  $a, b, c$  和由  $bc, ca, ab$  所成的 3 个夹角  $\alpha, \beta, \gamma$  进行描述,这 6 个数值总称为**晶胞参数**。它们之间的相互关系是晶体内部结构的对称性所决定的。按对称性特征的不同,晶体可分为 7 种晶系(the seven crystal systems),列于表 13.1 和图 13.3 中。其中立方晶系又可分为简单立方、立方体心、立方面心 3 种型式,正交晶系可以分为 1 种型式,四方和单斜晶系各有 2 种型式,三方晶系可以取菱面体三方型式,也可以取六方体型

表 13.1 7 种晶系\*

晶 系	边 长	夹 角	晶体实例
立方 (Cubic)	$a=b=c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cu NaCl
四方 (Tetragonal)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Sn SnO <sub>2</sub>
正交 (Rhombic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	I <sub>2</sub> HgCl <sub>2</sub>
三方 (Rhombohedral)*	$a=b=c$ $a=b \neq c$	$\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$ $\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$	Bi Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
六方 (Hexagonal)	$a=b \neq c$	$\alpha=\beta=90^\circ \quad \gamma=120^\circ$	Mg AgI
单斜 (Monoclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha=\gamma=90^\circ \quad \beta \neq 90^\circ$	S KClO <sub>3</sub>
三斜 (Triclinic)	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O

\* 三方晶系的晶胞参数可以有两类:一是取菱面体形式如图所示, 3 个边长相等, 3 个夹角也相等, 但都不等于 90°, 并小于 120°; 也可以取六方体的形式。它们都具有三重对称轴, 所以同属三方晶系。

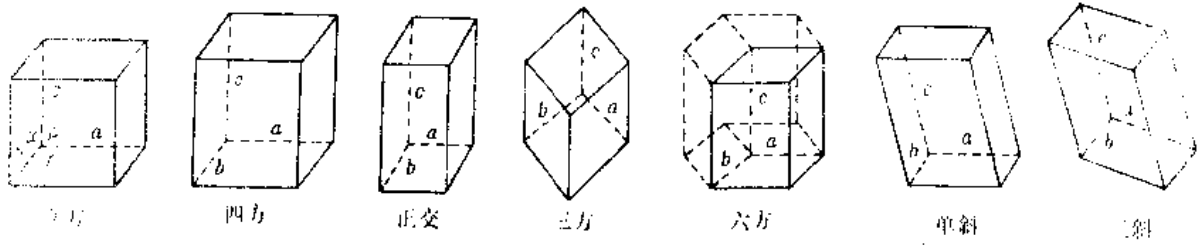


图 13.3 7种晶系

式,六方、三斜晶系都各有1种型式。晶系总共有14种空间点阵型式。这是Bravias于1866年最早从点阵对称性推论的,所以这14种型式也叫Bravias点阵型式。见图13.4。

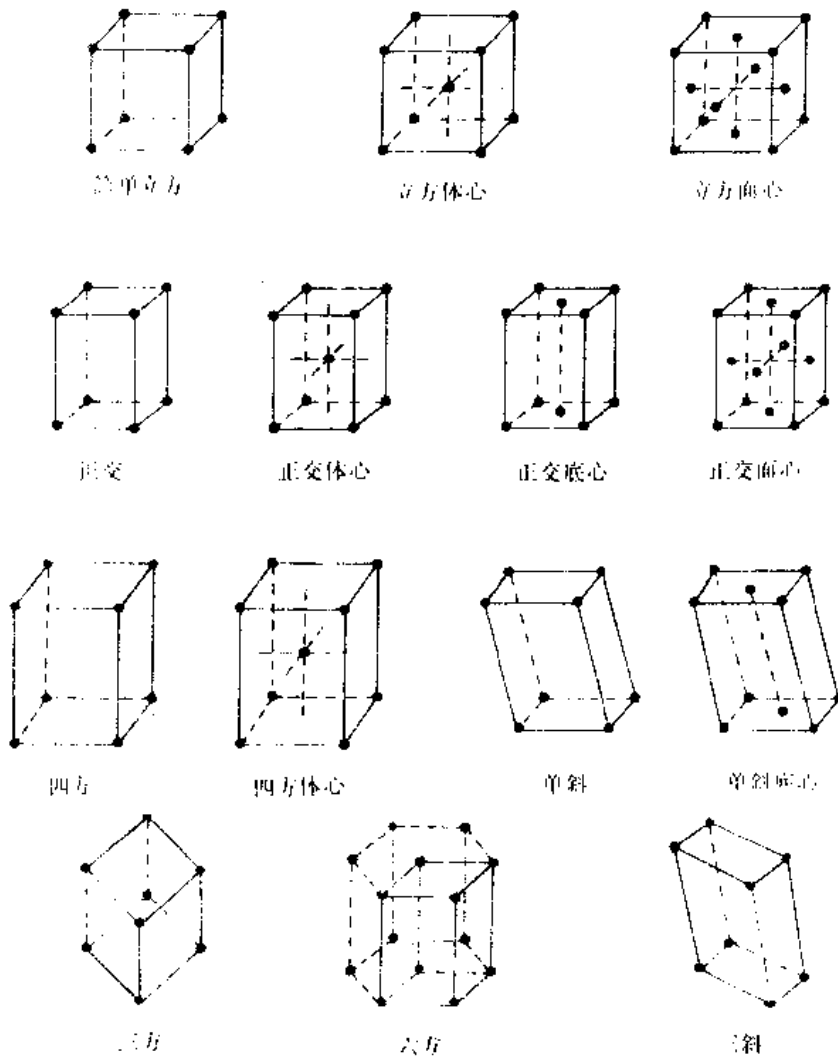


图 13.4 14种 Bravias 点阵型式

例如金属铜的晶胞属于立方晶系,立方面心晶格型式,其晶胞参数  $a=b=c=0.356\text{ nm}$ ,

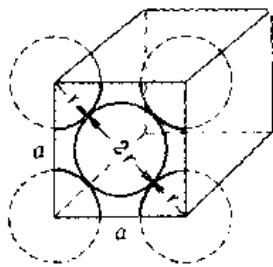


图 13.5 铜的立方面心晶胞

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。这个晶胞就是组成铜的基本单位。在这个晶胞中含有几个 Cu 原子?图 13.5 是一个铜晶胞示意图,这个立方体有 8 个顶角和 6 个面,那么是不是含 14 个 Cu 原子呢?在顶角上的 1 个 Cu 原子实际为相邻的 8 个晶胞所共有,对 1 个晶胞来说仅平均分摊  $1/8$  个,8 个顶角加在一起是  $8 \times (1/8)$  个。即每个晶胞位于角上的 Cu 原子只有 1 个属于这个晶胞,位于面上的 Cu 原子为相邻两个晶胞共有,算  $1/2$  个,

6 个面合在一起是  $6 \times (1/2)$  个,即每个晶胞含有位于面上的铜原子是 3 个。角上的和面上的原子数加在一起总共是 4 个 Cu 原子。

所谓 Cu 原子的半径,就是把原子看作球体,相邻两个原子的原子核间距离的一半叫作原子半径。参考图 13.5 可以看出原子半径( $r$ )和晶胞边长( $a$ )的关系:晶面对角线长度为  $4r$ ,两个边长和对角线成直角三角形,所以

$$\begin{aligned} (4r)^2 &= a^2 + a^2 = 2a^2 \\ 4r &= \sqrt{2} a \\ r &= \frac{\sqrt{2}}{4} a = \frac{1}{2\sqrt{2}} a \end{aligned} \quad (13.1)$$

由实验直接测定铜的晶胞参数  $a=0.356\text{ nm}$ ,由此可以计算它的原子半径

$$r = \frac{1}{2\sqrt{2}} \times 0.356 = 0.126\text{ nm}$$

又如金属钠也属立方晶系,但是属立方体心型式,每个晶胞中含两个 Na 原子,这种型式的晶胞边长和原子半径关系式

$$r = \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad (13.2)$$

请读者自己绘图并推算。

属于简单立方型式的金属很少,例如第六周期第六主族的 Po 原子可按这种型式堆砌,在 1 个晶胞里有 1 个 Po 原子,即  $8 \times (1/8)$ ,且

$$r = (1/2) a$$

位于这些晶格点上的微粒也可以是离子或分子,它们的几何形式是相似的,但微粒间的作用力是不同的。

晶格理论是人们从晶体外形的对称性推测设想微粒在空间有规则排列的几何理论。由原子量、分子量、Avogadro 数以及晶体密度等数据可以算出晶体中原子间距离的数量级是  $10^{-10}\text{ m}$ ,到 19 世纪末,人们又发现 X 射线的波长也在这个数量级。因此 Laue 等人在 20 世纪初用  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体作光栅,第一次得到了 X 射线的衍射图。随后 Bragg 又把 Laue 的衍射理论简化为反射原理,推导出著名的 Bragg 方程,并用 X 射线法直接测定了 NaCl、KCl 等化合物的晶体结构,使人们对晶体内部结构的认识达到一个崭新的阶段。下面简单介绍 Bragg 方程。

设晶体是由一层层原子(或分子或离子)有规则地排列而组成的,层间距离为  $d$ ,当波长为  $\lambda$  的 X 射线沿着 AB 的方向射到晶面上,有一部分射线反射到 C,另外一部分顺着 A'B' 透过第一层射到第二层,再反射到 C', 还有部分射线从第三层、第四层……反射,如图 13.6 所示。一束 X 射线原来的光程是相同的,但第一层反射路程是 ABC,第二层反射路程则是 A'B'C', 两者之差为  $MB' + B'N$ 。路程差若等于  $n\lambda$ , 则在该反射方向上由于光波叠加而出现亮线;若程差为  $n\lambda/2$ , 则因光波抵消而显暗线。这个路程差与入射角  $\theta$  有关,当波长为  $\lambda$  的 X 射线射到晶面距离为  $d$  的晶体上时,随入射角  $\theta$  的不同可以得到强弱相间的衍射谱图。图 13.7 是几种化合物的 X 射线衍射谱,横坐标代表衍射角度,纵坐标代表衍射强度,各种化合物都有其特征的衍射谱。

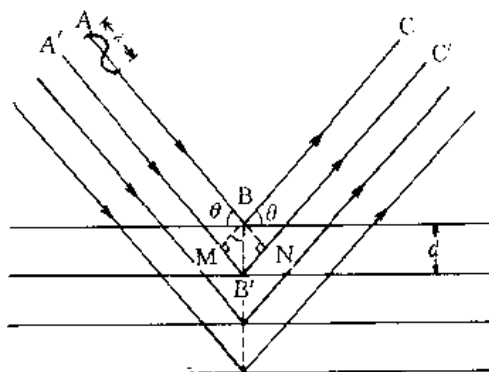


图 13.6 推导 Bragg 方程示意图

那么,能产生光波叠加的条件是什么?  $\theta$ 、 $d$ 、 $\lambda$  之间有什么关系? 由图 13.6 知,  $\angle MBB' = \angle NBB' = \theta$ ,  $\triangle MBB'$  和  $\triangle NBB'$  都是直角三角形,所以

$$\sin\theta = \frac{MB'}{BB'} = \frac{MB'}{d} = \frac{NB'}{d}$$

若  $MB' + B'N = n\lambda$ , 那么

$$MB' + B'N = d \sin\theta + d \sin\theta$$

所以出现强线的条件是

$$2d \sin\theta = n\lambda \quad (13.3)$$

这就是 Bragg 方程。由  $\theta$  角获得的衍射加强峰是可以从实验直接测定的,当 X 射线波长已知时,即可用

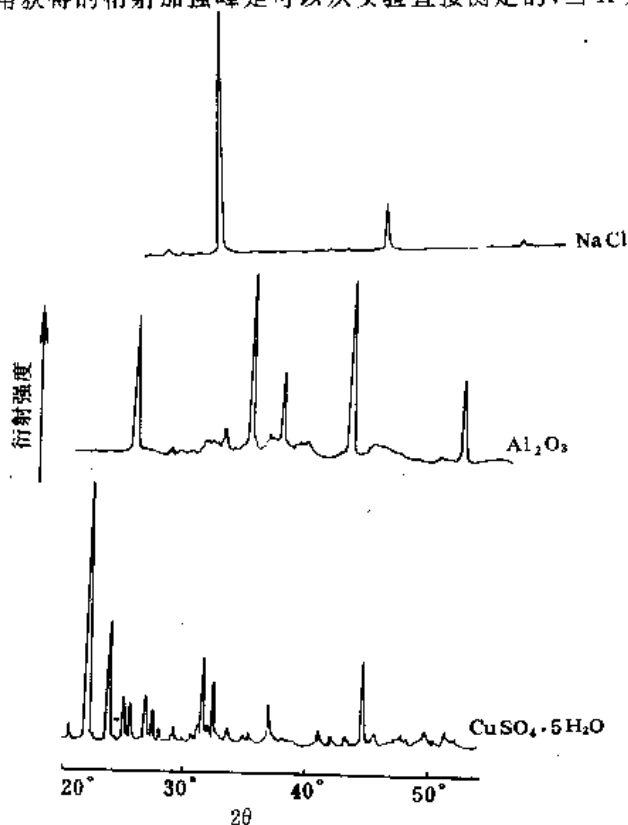


图 13.7 几种化合物的 X 射线衍射谱

(13.3)式求出晶面间距 $d$ 。各种晶体的原子、分子种类不同,排列方式不同, $\theta$ 值加强峰的规律也不同,并由此可以确定晶体的结构。用X射线衍射法不仅可以测定简单的NaCl、KCl晶体结构,也可测定复杂化合物结构。英国结晶学家Hodgkin测定了维生素B-12的晶体结构(每个晶胞中含177个原子)而获1964年诺贝尔化学奖。1966年到1971年间我国科学家测定了猪胰岛素的晶体结构(每个晶胞中含700多个原子)。应用近代计算机技术,上千个原子的生物大分子晶体结构,正在陆续被研究之中。中草药晶体结构的研究对发扬我国医学宝库将有重要价值。总之晶体内部结构已不是人们的臆想假设,而是可以用实验直接测定的,X射线衍射法是目前晶体研究应用最广方法之一,此外还有中子衍射、加速器电子衍射、电子显微镜等多种方法。化学家关心自然界各种各样物质的内在结构,他们在实验室不断制造出各种新化合物都要测定其结构。晶体结构的测定涉及结晶学、物理学、数学等学科多方面知识,由此可见各学科之间的密切关系,各学科在相互渗透之中发展。

## 13.2 晶体的基本类型及其结构

根据晶体中质点间作用力的差别,可将晶体分成4大基本类型:金属晶体、离子晶体、分子晶体和共价晶体。本节主要讨论晶体中质点的堆积方式、各类晶体结构的特征以及这些结构与晶体性质的关系。

### 1. 金属晶体

上一章已经指出,金属键没有方向性,金属原子之间通过自由电子的胶合作用而结合成晶体,因此在每个金属原子周围总是有尽可能多的邻接金属原子紧密堆积在一起,以使体系能量最低。关于金属能带理论的研究指出,一般金属原子对其价电子吸引力较弱,所以金属原子的电离能与电子亲和力均较低。金属在凝聚时,金属原子之间的相互作用不像非金属原子那样共用电子对生成稳定分子,而是具有较多空轨道的各金属原子与若干最邻近的原子发生原子轨道重叠形成许多分子轨道,并共用这些价电子以使体系能量降低,并使金属晶体稳定存在。因此金属晶体内原子都以具有**较高的配位数**为特征。经X射线衍射分析表明,周期表中约有2/3的金属原子是配位数为12的密堆积结构(close packed structures),即便在其他非密堆积结构中,金属原子的配位数也达到8,只有极少数为6,与非金属元素单质表现出较低配位数是很不相同的。

可以用球体堆积来描述金属原子的密堆积,每一种金属原子相当于一种等径圆球。这些等

径圆球在一个平面上的排列,常见的有下述两种方式,如图13.8所示:图(a)中的原子的排列方式显然不如图(b)的排列方式紧密,其中所含空隙较大;而(b)层的排列则是最紧密的,称为**密置层**,密置层中每个球周围有6个球,同时有6个小空隙。

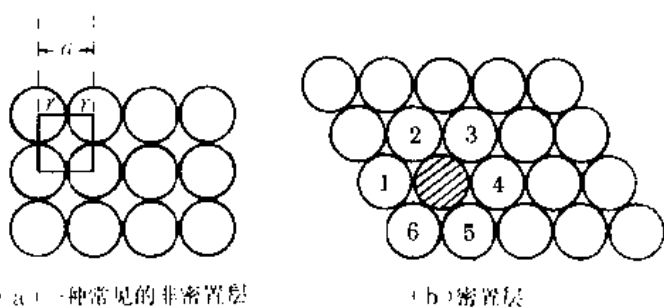


图 13.8 金属等半径圆球在一个平面上的两种排列方式

下面介绍金属晶体中常见的堆积方式:如金属原子各层都按非密置层(a)的方式排列并相互堆积起来,则可以形成**简单立方和体心立方堆积**。等径圆球最密堆积的方式是密置层相互错开。如金属原子各层都是密置层,如图13.8(b),它们相互堆积起来就可以形成**面心立方和六方密堆积结构**。下面分别描述它们的特征。

### (1) 简单立方堆积

将图 13.8(a)的金属原子各个非密置层之间以球对球方式垂直地相互堆积在一起,就可以得到图 13.9(a)简单立方堆积(simple cubic packing)的晶体。从这种晶体中取出的晶胞称为简单立方晶胞,见图 13.9(b)。这种晶胞的立方体由 8 个相互接触的金属原子所组成,其中每一个原子各占据立方体的 1 个顶点,而且每个原子都为 1 个相邻的立方晶胞所共有,所以每一个晶胞中只含有 1 个原子,见图 13.9(c)。整个晶体中每一个金属原子有上下、左右、前后 6 个最邻近的原子与其相接触,故其配位数均是 6。

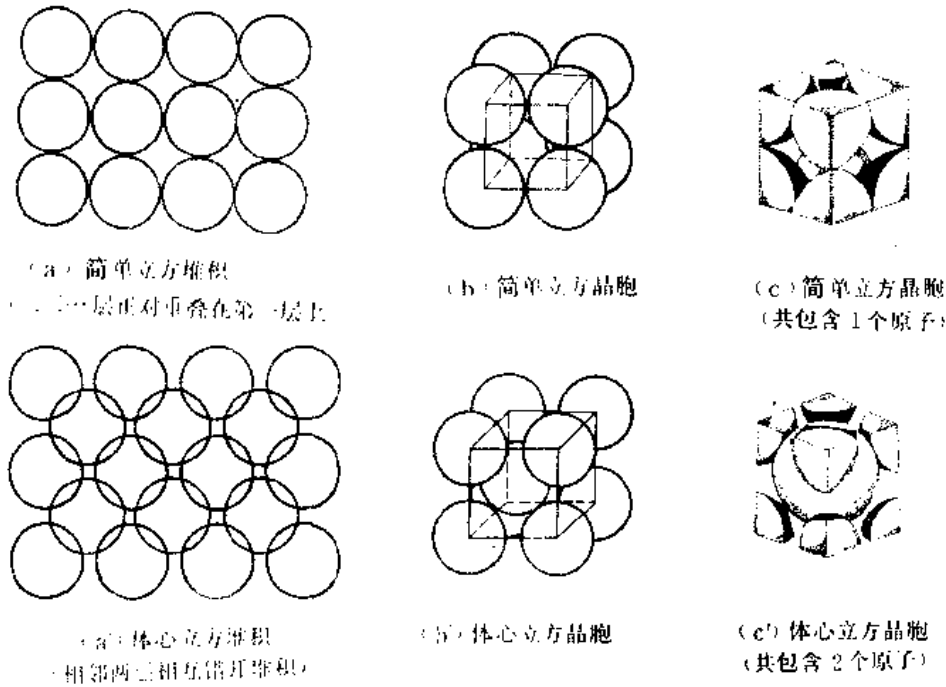


图 13.9 比较简单立方堆积和体心立方堆积

### (2) 体心立方堆积

这种堆积是金属原子各个非密置层相互错位堆积而成,如图 13.9(a')所示。从这种晶体中取出的晶胞是体心立方(body-centered cubic)晶胞,见图 13.9(b'),其中每一个金属原子的配位数是 8,由图还可以看到晶胞各顶点原子彼此并不接触,只有沿着立方体对角线方向的原子才互相接触。每一个晶胞中共有 2 个原子,见图 13.9(c')。

这两种堆积不够紧密,其中有较大的空隙。设立方晶胞中的两个金属原子间距离为  $a$ ,则晶胞的体积为  $a^3$ ,每个金属原子圆球的体积是  $\frac{4}{3}\pi r^3$  ( $r$ 是金属原子的半径),则不难计算出金属原子在这两种堆积中的空间利用率。

简单立方晶胞中金属原子空间利用率为

$$\frac{\frac{4}{3}\pi\left(\frac{a}{2}\right)^3}{a^3} \times 100\% = \frac{4}{24} \times \frac{\pi}{a^3} \times 100\% = 52\%$$

体心立方晶胞中金属原子空间利用率为



$$\frac{2 \times \frac{4}{3} \pi \left( \frac{\sqrt{3} a}{4} \right)^3}{a^3} = \frac{8 \pi (\sqrt{3})^3 \times a^3}{3a^3} \times 100\% = 68\%$$

由计算数值可见,简单立方堆积空间利用率只有 52%,所以它是金属中最不稳定的结构,只有少数金属如  $\alpha$ -Po 属于这种类型。周期表中碱金属 Li、Na、K、Rb、Cs 和一些过渡金属 V、Nb、Ta、Cr、Mn、Fe 等 20 多种金属属于体心立方晶体,它们的空间利用率为 68%。

### (3) 面心立方密堆积

这种堆积的特征是密置层按三层一组相互错开,第四层正对着第一层的方式堆积起来的。如图 13.10(a)所示,在一个密置层上重叠第二个密置层时,两层中的圆球是错开的,在这两层之间存在两种类型的空隙:“四面体空隙”和“八面体空隙”,即图 13.10(a)中的空隙 A 与空隙 B。四面体空隙由 4 个圆球按四面体顶点位置放置而成,如图 13.10(b)所示。八面体空隙是由 6 个圆球按八面体 6 个顶点位置放置而成,如图 13.10(c)所示。由图 13.10(a)可以看得很清楚,密堆积结构中,第二密置层上那些圆球只占据了第一层上凹处的一半,形成的都是四面体空隙,而未被圆球占据的凹处均为八面体空隙。

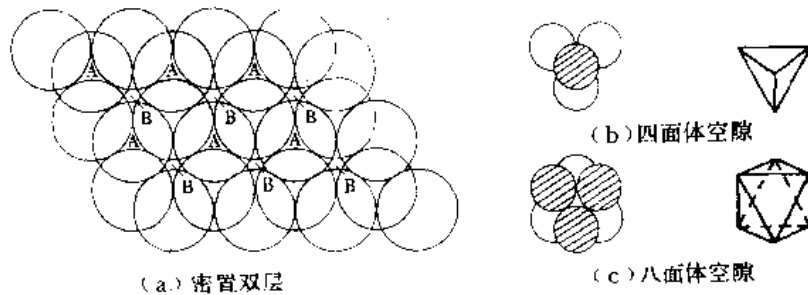


图 13.10 密堆积中的空隙

若将第三个密置层放在图 13.10(a)中 B 的位置上,(正对着一二层形成的八面体空隙)而与第二层错开,这样的堆积方式记作 ABC 方式,如图 13.11(a)所示。

晶体中所有密置层不断按 ABCABC...方式重叠下去,即得面心立方密堆积(face-centered cubic closepacking)结构。这种堆积显然是很紧密的,每一个金属原子不仅在同一层周围都有 6 个邻近的原子,而且在它的上一层和下一层又各有 3 个邻接原子,所以原子的配位数高达 12。从这种堆积中我们可以划分出面心立方晶胞如图 13.11(b)。每一个晶胞中有 4 个金属原子,晶胞参数  $a$  与金属原子半径  $r$  的关系为:  $a = 2\sqrt{2}r$ [见图 13.5 和(13.1)式]。由此不难推出面心立方晶胞中金属原子空间利用率为 74%。可见在这种晶体中原子堆积的紧密程度是相当高的,例如 Ca、Sr、Ba、Pt、Pd、Cu、Ag 等约 50 多种金属归于这一堆积类型。

### (4) 六方密堆积

将密置层按二层相互错开第三层正对着第一层的方式堆积起来,如图 13.11 所示,我们就得到 ABAB...堆积方式。与面心立方密堆积相同,六方密堆积(hexagonal close packing)原子的配位数和原子空间利用率也分别是 12 和 74%。Be、Mg、Sc、Ti、Zn、Cd 等金属原子归为这种结构。

表 13.2 归纳了上述几种金属堆积的特点,以资比较,表 13.3 列举了在周期表中各金属元素的晶体结构分布情况。

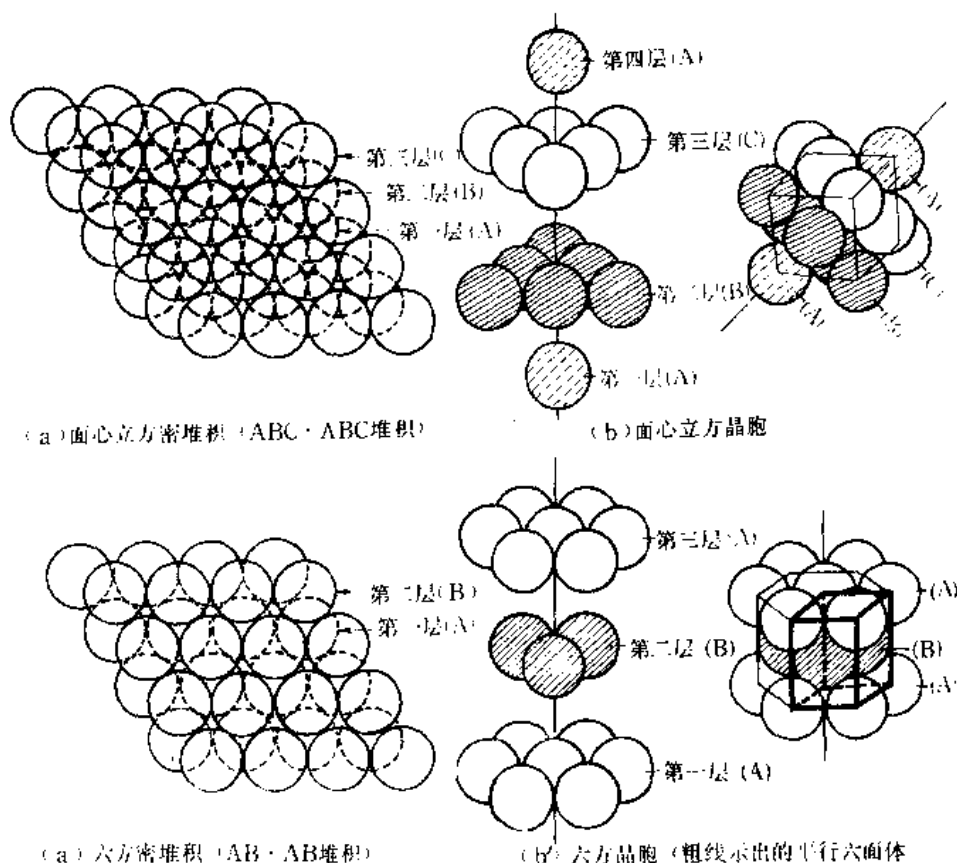


图 13.11 面心立方密堆积和六方密堆积

表 13.2 比较几种金属原子堆积

金属原子堆积方式	晶格类型	配位数	原子空间利用率%
简单立方堆积	简单立方	6	52
(I) 体心立方堆积	体心立方	8	68
■ 面心立方密堆积	面心立方	12	74
■ 六方密堆积	六方	12	74

表 13.3 金属元素的晶体结构

Li	Be	B									
(I)	■	—									
Na	Mg	Al									
(I)	■	I									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
(I)	I	■	■	(I)	(I)	(I)	(I)	■	I	I	■
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
(I)	I	■	■	(I)	(I)	■	■	I	I	I	■
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
(I)	(I)	■	■	I	(I)	■	■	I	I	I	—

(I) 体心立方堆积  
 ■ 面心立方密堆积  
 ■ 六方密堆积

研究金属的晶体类型,既有助于我们了解它们的物理性质,也有助于探讨它们的化学性质。例如,若A、B两种金属的结构相同,而且它们的原子半径、原子电子层结构与电负性相近,这两种金属就容易完全互溶而形成合金<sup>(1)</sup>。又例如Fe、Co、Ni等金属均是很重要的催化剂,其催化作用除与过渡元素d轨道有关外,也和它们的晶体结构有关。对有些加氢反应,面心立方的 $\beta$ -Ni具有较高的催化活性,而六方的 $\alpha$ -Ni则没有这种活性。

## 2. 离子晶体

在离子晶体中离子的堆积形式与前述金属晶体是类似的。由于离子键没有方向性和饱和性,所以离子在晶体中常常也趋向于采取尽可能紧密的堆积形式,但不同的是各离子周围接触的是带异号电荷的离子。因负离子的体积一般比正离子大得多,故负离子的堆积形式对离子晶体的结构起了主导作用。如将卤化物、氧化物和硫化物等离子化合物中的负离子( $X^-$ ,  $O^{2-}$ 及 $S^{2-}$ )看作等径圆球,按类似金属晶体的堆积方式堆积,则最常见的负离子堆积有面心立方、简单立方、六方等形式。为使堆积紧密,较小的正离子常处在负离子堆积的空隙之中,这些空隙的形状通常有立方体、正八面体和四面体等类型,它们的相对大小是不同的。为了降低晶体体系的能量,正离子所选择的负离子空隙一般是既要尽可能高的负离子配位数(对同种负离子而言,空隙大,配位数也大),又要使正负离子尽可能接触(相邻正负离子的核间距离尽可能地短),故离子晶体的堆积方式与正负离子的半径比有一定关系。对于组成为AB型的二元离子化合物而言,晶体常见基本类型有下列几种。

### (1) 负离子按简单立方堆积排列(CsCl型)

负离子按简单立方堆积排列,正离子正好占据由负离子所构成的立方体空隙中,整个晶体

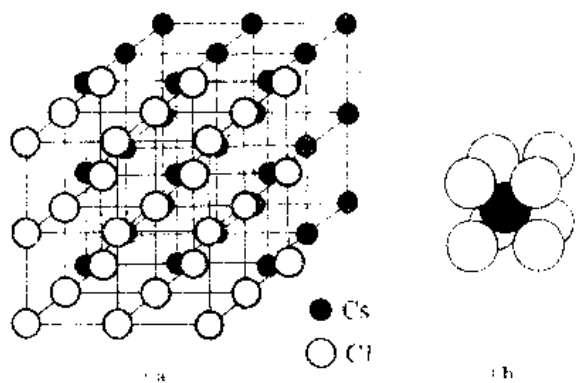


图 13.12 CsCl 型

(a)  $Cs^+$  与  $Cl^-$  离子以同样方式联系在一起 (b) CsCl 晶胞

是由正负两种离子穿插排列而成,每种离子都以同样的形式联系在一起<sup>(2)</sup>,见图 13.12(a)。正负离子配位数都是 8,常记作 8:8,晶胞中正负离子数各等于 1。典型的例子是 CsCl,故这种堆积又称 **CsCl 型**。在 CsCl 晶体中, $Cs^+$  离子处在负离子  $Cl^-$  立方堆积的较大立方体空隙中,见图 13.12(b)。

### (2) 负离子按面心立方密堆积排列(NaCl型和立方 ZnS 型)

几种典型的 AB 型二元离子晶体结构中,NaCl 的晶体结构可看作这种类型的代表,其中是负离子( $Cl^-$ )按面心立方密堆积排布,而正离子  $Na^+$  则安放在八面体空隙中[图 13.13(a)]。整个 NaCl 晶体是由  $Na^+$  和  $Cl^-$  两种离子穿插排列而成,每种离子都以

相同形式联系在一起。正负离子配位数都是 6,记作 6:6,晶胞中正负离子数各等于 4。

(1) 合金是指两种或两种以上的金属(也包括某些非金属)经溶合过程后得到的均匀产物。

(2) 必须注意,每种晶体只有自己唯一的一种晶格,它反映了每种晶体固有的周期性。不能说“晶体是由一套正离子晶格和一套负离子晶格相互穿插结合而成”。

**立方 ZnS 结构** 这一种晶体结构可看作负离子( $S^{2-}$ )按面心立方密堆积排布,体积比  $Na^+$  离子更小的  $Zn^{2+}$  离子均匀地填充在半数的四面体空隙中[图 13.13(b)],正负离子配位数都是 4,晶胞中正负离子数也各为 4。

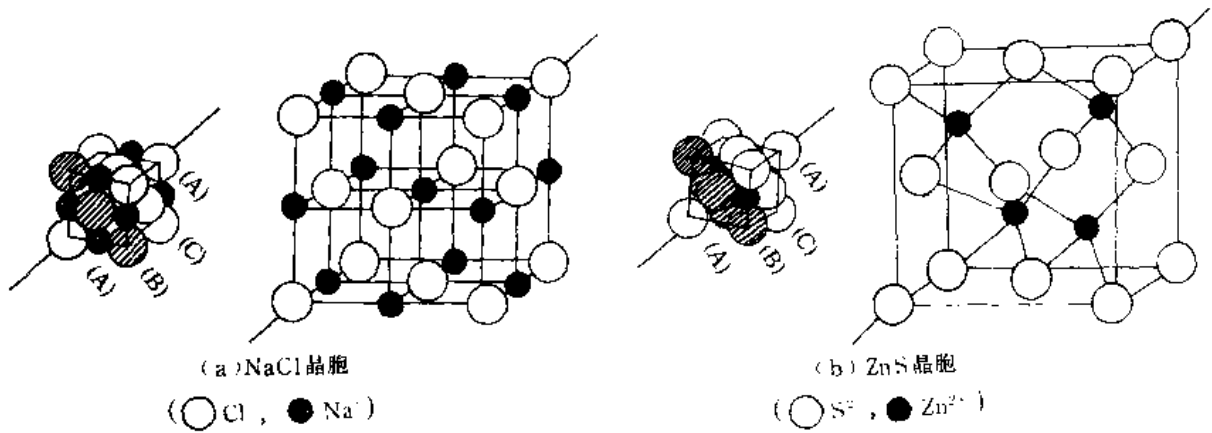


图 13.13 比较 NaCl 型和 ZnS 型晶胞

(a)  $Cl^-$  离子数:  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  个,  $Na^+$  离子数:  $12 \times \frac{1}{4} + 1 = 4$  个

(b)  $S^{2-}$  离子数:  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  个,  $Zn^{2+}$  离子数: 4 个

可以计算 AB 型离子晶体中  $r_+/r_-$  的比值,例如图 13.14 表示 NaCl 型晶胞正八面体空隙正中的正离子能够接触 6 个负离子(有 2 个负离子在纸面上未画出)时最起码的大小。由图可知

$$2(r_+ + r_-)^2 = (2r_-)^2$$

$$(r_+ + r_-)^2 = 2r_-^2$$

$$r_+/r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

其他构型中  $r_+/r_-$  的计算将在物质结构课中讨论。

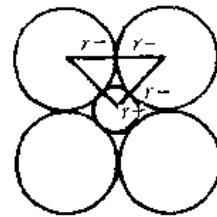


图 13.14 八面体配位图

由上面讨论的几个例子可见,虽然离子晶体的稳定条件是要求正、负离子尽可能相互接触,配位数尽可能高,但这个条件是受到正、负离子半径比  $r_+/r_-$  限制的,  $r_+/r_-$  也是决定离子晶体结构型式的一个重要因素。实践证明: AB 型离子晶体  $r_+/r_-$  在 0.414—0.732 范围内一般都是 NaCl 型的结构;大于这个范围是 CsCl 型结构;小于这个范围,即  $r_+/r_- < 0.414$  时,由于阴离子相互更靠近,排斥力增大,使结构不稳定,易转变为配位数低的立方 ZnS 型结构。表 13.4 归纳上述几种离子晶体的特点,以便于比较。

在大多数情况下,表中列举的离子晶体结构是遵守半径比规则的,常常可以通过半径比值的计算来预测某些物质的结构和配位数。当然也有例外情况,这是由于下节要讨论的离子极化等原因,使得影响构型变化的半径比界线不十分鲜明了。此外,当外界条件变化时,离子晶体构型也会有所改变。

自然界中其他离子晶体类型还有很多: AB 型晶体中还有六方 ZnS 型;  $AB_2$  型中还有  $CaF_2$  型,金红石( $TiO_2$ )型等;  $ABX_3$  型有  $CaTiO_3$ (钙钛矿型),  $CaCO_3$ (方解石型)等;  $AB_2X_4$  型有  $MgAl_2O_4$ (尖晶石型),  $MgFe_2O_4$ (反尖晶石型)等。

表 13.4 几种 AB 型二元离子晶体

负离子堆积方式	离子晶体类型	正离子所占间隙	正负离子配位数	$r_+/r_-$	晶体实例
I 简单立方堆积	CsCl 型	立方体	8 : 8	0.732-1	CsCl, CsBr, CsI, TlCl, NH <sub>4</sub> Cl
II 面心立方密堆积	NaCl 型	八面体	6 : 6	0.414-0.732	大多数碱金属卤化物, 某些碱土金属氧化物, 硫化物 (CaO, MgO, CaS, BaS 等)
	立方 ZnS 型	四面体	4 : 4	0.225-0.414	ZnS, ZnO, HgS, MgTe, BeO, BeS

### 3. 分子晶体

不少非金属单质(如 H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> 等)和化合物(如 H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 等小分子及大量有机分子)在常温下是气体、易挥发的液体或易熔化易升华的固体。处于气相和液相的共价分子在降温凝聚时可通过分子间作用力而聚集在一起, 形成分子晶体。

分子晶体的特点是共价分子(包括极性分子或非极性分子)整齐排列在晶体中, 见图 13.15(a), (b)。分子内部存在较强的共价键, 而分子之间则通过较弱的分子间作用力或氢键聚

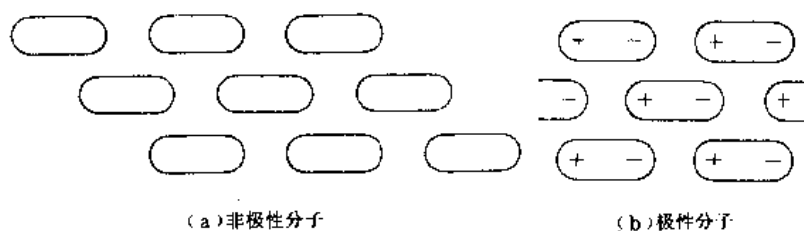


图 13.15 分子晶体示意图

集在一起。由于分子间作用力没有方向性和饱和性, 所以对于那些球形和近似球形的分子, 通常也采用配位数高达 12 的最紧密的堆积方式组成分子晶体, 这样可以使能量降低。例如所有单原子惰性气体分子都是面心立方或六方密堆积结构。象氢分子等简单分子晶体, 由于分子可以自由转动似球体, 所以这些分子在晶体中常常也是采取最紧密的堆积方式。H<sub>2</sub> 分子晶体是六方密堆积结构, HCl, HBr, HI, H<sub>2</sub>S, CH<sub>4</sub> 等分子晶体则是面心立方密堆积结构。

最典型的球形分子是 1985 年才发现的 C<sub>60</sub> 分子, 由于它的外形像足球, 亦称为足球烯 (footballene), 见本书封面图形。60 个 C 原子组成这个笼状的多面体圆球, 球面有 20 个六元环面, 12 个五元环面, 每个顶角上的 C 原子与周围 3 个 C 原子相连, 形成 3 个  $\sigma$  键。各 C 原子剩余的轨道和电子共同组成离域大  $\pi$  键。这个球形 C<sub>60</sub> 分子内部碳碳间是共价键, 而分子间靠 van der Waals 引力结合成分子晶体。经 X 射线衍射法测定, 球形 C<sub>60</sub> 也是面心立方密堆积结构, 每个立方晶胞中含有 4 个 C<sub>60</sub> 分子。一般分子晶体的熔点与沸点都比较低, 硬度较小, 不导电, 是绝缘体。已发现球烯分子晶体还有一些特殊性质, 由于微小 C<sub>60</sub> 球体间作用力弱, 它可作为极好润滑剂, 其衍生物或添加物有可能在超导、半导体、催化剂等许多领域得到应用。

直线型的共价分子堆积为分子晶体时因有分子取向问题就不如球形的紧密, 例如 CO<sub>2</sub> 分

子晶体(俗称干冰)其晶胞如图 13.16 所示。虽然  $\text{CO}_2$  小分子好象占据在立方面心的各个结点上,但只有立方体 8 个顶角上的  $\text{CO}_2$  分子取向相同,其余分子取向不同,所以它不是面心立方晶胞,而实际上  $\text{CO}_2$  是属于简单立方晶胞。

有机化合物晶体大多是分子晶体,它们的堆积比较复杂,取决于分子的形状和大小。蛋白质和核酸可培养出晶体,目前通过 X 光衍射测定了不少蛋白质和核酸的晶体结构,在分子生物学中有重要意义。

上面讨论的 3 种晶体,由于是通过没有方向性和饱和性的金属键、离子键和分子间作用力使质点聚集在一起的,故为了使晶体稳定,各类质点一般都趋向于紧密排列而具有较大的配位数。但另有一类晶体却与它们大不相同,这就是下面要讨论的第四类共价晶体。

#### 4. 共价晶体

在共价晶体中的晶格质点是中性原子,原子与原子间以共价键相结合,组成一个由“无限”数目的原子构成的大分子,整个晶体就是一个巨大的分子。最典型的例子是金刚石(C 单质, diamond)。图 13.17(a')为金刚石的面心立方晶胞。由图可见,金刚石晶体中每一个 C 原子通

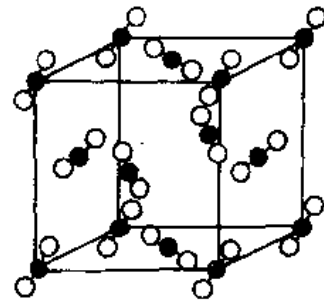
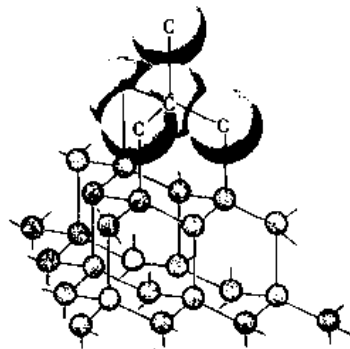
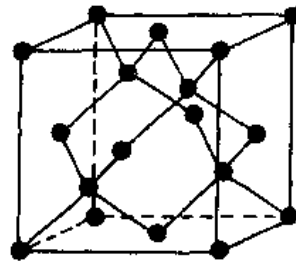


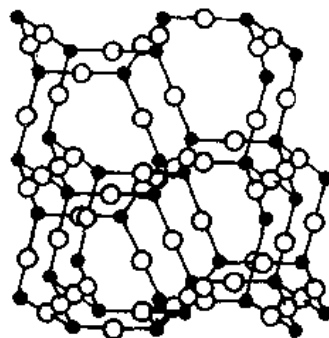
图 13-16  $\text{CO}_2$  分子晶体的晶胞



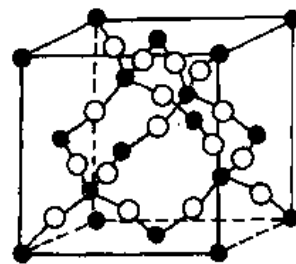
(a) 金刚石



(a') 金刚石晶胞



(b) 石英 (●表示 Si 原子,○表示 O 原子)



(b') 石英晶胞

图 13.17 比较金刚石(C)和石英( $\text{SiO}_2$ )的晶体和晶胞

过四面体向的 4 个  $sp^3$  杂化轨道与邻近另外 4 个 C 原子形成共价键,无数 C 原子这样相互连结构成一个三度空间的骨架结构。**金刚砂**(SiC)的结构和金刚石相似,只是碳的骨架结构中有一半位置为 Si 所取代,形成 C—Si 交替的空间骨架。**石英**(SiO<sub>2</sub>)的结构中 Si 和 O 以共价键相结合。每一个 Si 原子周围有 4 个 O 原子排列成以 Si 为中心的正四面体,许许多多的 Si—O 四面体通过 O 原子相互联结而形成巨型分子,见图 13.17(b)。图 13.17(b')为 SiO<sub>2</sub> 面心立方晶胞。

由以上各例可见,共价晶体的主要特点是:原子间不再以紧密的堆积为特征(与金属堆积相比,其空间利用率低得多,如金刚石的空间利用率只有 34%,配位数只有 4),它们之间是通过具有方向性和饱和性的共价键相联结,特别是通过成键能力很强的杂化轨道重叠成键使它们的键能接近  $400 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。共价晶体虽是低配位数、低密度的构型,但因为这种晶体中原子间通过很强的共价键相连接,因此它们有熔点高、硬度大的特征。我们已知金刚石是自然界中熔点最高( $3750^\circ\text{C}$ )、硬度最大的固体。且不说金刚石作为漂亮宝石的价值,由于它的坚硬,在精密机械工业中每年就要消耗几百万克拉(carats,钻石重量单位,1 克拉 = 200 mg),它还广泛用作为金属表面的磨料、石油勘探的钻头。金刚砂(SiC)质地坚硬,也是一种优质磨料。石英玻璃常用于制作耐高温的器皿,如此等等,都说明通过较强共价键相联结的晶体是坚硬的,这种晶体中不含离子和自由电子,一般不导电。与碳同族的 Ge 和 Si 的晶体亦是立方晶系并具有金刚石结构。但它们的分子轨道能量间隔远远小于金刚石,它们的导电性处于绝缘体和金属之间,是半导体。20 世纪后半叶这种“半导体”(semiconductor)的发现和发 展使电子工业发生了革命,从而步入信息时代,人类生活大为改观。表 13.5 归纳了上述 4 类典型晶体结构和性质的特征,以供比较。

表 13.5 晶体的基本类型和性质

晶体基本类型	晶体中的质点	质点间作用力	质点在晶体中堆积情况	熔、沸点	物理性质		导电性
					硬度	延展性	
金属晶体	金属正离子	金属键	多数是密堆积 配位数 $\geq 6$	一般较高, 部分低	一般较大, 部分低	良	良
离子晶体	正、负离子	离子键	多数负离子是密堆积构型,但受 $r_+/r_-$ 限制正离子填入大小不同的空隙中	较高	较大	差	绝缘体 (熔融态或水溶液导电)
分子晶体	分子(极性或非极性)	分子间作用力或氢键	多数是密堆积(氢键结合例外)	低	小	差	绝缘体 (极性分子水溶液能导电)
共价晶体	原子	共价键	空间利用率和配位数最低	高	大	差	绝缘体 (半导体)

由表可见,晶体结构与晶体的性质关系十分密切,近代固体材料,例如半导体、各种金属合金以及激光、超导材料等大部分都是晶体。专门从事于研究晶体的化学组成、结构与性质关系的固体化学近年来在理论和应用上都有很大的发展。

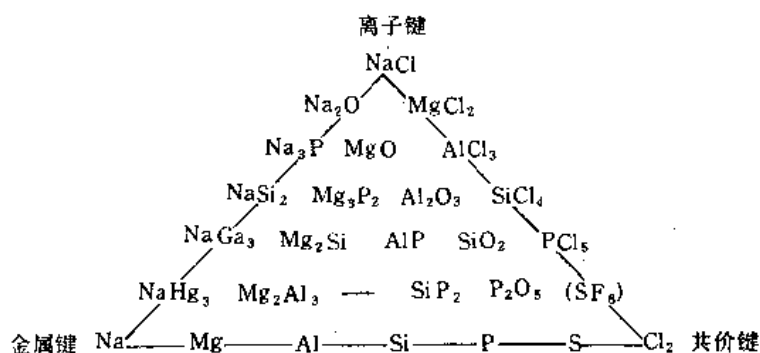
### 13.3 化学键键型和晶体构型的变异

#### 1. 键型和晶型的变化

以上介绍了由 3 种典型的化学键和分子间作用力所构成的 4 种典型晶体。但实际上在多数晶体的原子之间存在着一系列过渡性键型,从而产生一系列过渡性的晶型。

表 13.6 中列出按周期表排列的若干化合物和单质的键型与晶型变化的示意图,三角形的 3 个顶点代表由 3 种典型化学键组成 3 种典型晶体: Na 金属晶体、NaCl 离子晶体和 Cl<sub>2</sub> 分子晶体。其他化合物和单质晶体则或多或少含有其他的键型成分,而且是依次逐渐变化的过渡性键型。键型变化与电子离域、离子极化等因素密切相关。

表 13.6 一些晶体中键型变化趋势



表中三角形底边表示第三周期各元素从左到右单质的键型和晶型变化情况。周期表左边一大片金属单质都是典型的金属晶体(例如 Na, Mg, Al)。周期表右上角的非金属单质则是典型双原子分子晶体,如 F<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等,另外还包括稀有气体单原子分子晶体。表 13.7 中周期表阴影区单质的晶型却比较复杂,其结构除骨架状的金刚石型是典型的原子晶体

表 13.7 金属和非金属单质的晶体结构

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac Lr																

金属晶体  
 过渡性晶体  
 非金属单原子和双原子分子晶体



以外,还有环状、链状和层状的,其晶体键型则明显处于过渡状态。总之这一区域的晶型与键型丰富多采,将在后续无机和结构课中介绍。此处仅以石墨(graphite)为例略加说明。

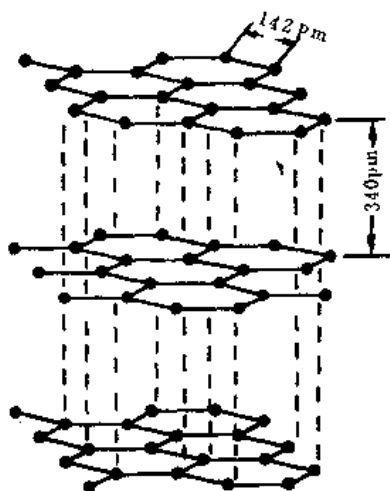


图 13.18 石墨晶体结构

石墨是碳的同素异型体(allotrope)之一,其晶体结构如图 13.18 所示。结构中每层 C 原子是以  $sp^2$  杂化轨道与邻接的另 3 个 C 原子以  $\sigma$  键结合,形成一个具有六角对称性的无限的平面层状结构,层内相邻 C 原子之间距离为 142 pm,每个 C 原子各有一个垂直于这个平面但相互平行的 p 轨道,这些 p 轨道相互重叠而组成大  $\pi$  键。键中的  $\pi$  电子可以在整个 C 原子平面层上活动,故石墨有类似金属的导电性,是一种很好的电极材料。石墨晶体中层与层之间是依靠分子间作用力结合在一起,层间 C 原子的距离较长,为 340 pm。因分子间作用力较弱,层与层之间易于断开而滑动,所以石墨具有润滑性,工业上用作固体润滑剂。在石墨晶体中既

有共价键又带有金属键性质,而层间结合则依靠分子间作用力。所以这是一种十分典型的混合键型单质晶体。

单质晶体键型变化的根本原因,在于周期表各元素原子电子结构和性质上的差别。金属原子电离能较低,电子容易离域,离域电子可在较大范围内活动便形成金属键。但周期表从左向右,因原子电负性递增,电子受核的束缚力逐一增大,电子定域性质增加而过渡为由两个原子共享电子形成共价键。元素单质也由共价大分子过渡到共价小分子。

表 13.6 三角形右侧两行<sup>①</sup> 所列的化合物(第三周期元素的氯化物和氧化物)的键型由离子键向共价键过渡。现将它们各自的键型和晶型以及相应熔点列于表 13.8 中。

表 13.8 第三周期元素氯化物及氧化物键型与晶型变化情况

	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>5</sub>	(SF <sub>6</sub> )	
熔点/°C	801	714	193	-68	166	-56	
化学键型	离子键	离子键	过渡型	共价键	共价键	共价键	
晶体结构	离子晶体	离子晶体	过渡型	分子晶体	离子晶体*	分子晶体	
	Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
熔点/°C	920	2802	2027	1700	24	16.9	-91.5
化学键型	离子键	离子键	离子键	共价键	共价键	共价键	共价键
晶体结构	离子晶体	离子晶体	离子晶体	原子晶体	分子晶体	分子晶体	分子晶体

\* PCl<sub>5</sub> 固态为离子晶体: [PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>] [PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>].

① 关于表 13.6 三角形左侧两行所列的化合物,键型是由金属键向离子键过渡,相应的化合物由金属间化合物过渡到离子化合物。有关细节本教程从略,有兴趣的读者可参阅有关专著。

## 2. 离子极化及其对晶体结构的影响

化合物键型和晶型的变化,可以用离子极化现象来解释。什么叫离子极化?前面讨论的都是离子键的理想情况,离子的电子云分布是球形对称的,实际上,它们类似于分子,离子在周围异电荷离子电场的作用下被诱导极化或多或少

也会发生电子云变形而偏离原来的球形分布,这一现象就称为离子的极化。离子极化后,电子云较多地分布在正、负离子之间,增加了键的共价性成分。随着离子极化程度增大,离子键也逐渐向共价键过渡。在严重极化的情况下,离子键实际上已转化为共价键了。图 13.19 给出两个

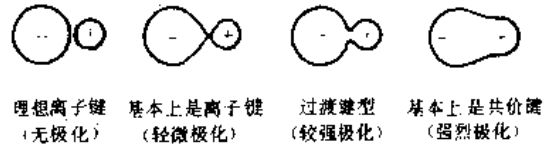


图 13.19 离子极化示意图

正、负离子间极化的示意图。实际上理想的离子键是不存在的,所谓离子化合物,只不过是说其键型基本上是离子键罢了。

离子极化程度的大小,取决于离子的变形性(被极化能力,又称离子可极化性)和离子的极化能力。

**离子的变形性** 表示离子在外电场作用下电子云变形的能力,它主要决定于离子的核电荷对外层电子吸引的紧密程度和外层电子的数目。一般来说,离子半径愈大,变形性愈大;负离子价数愈高,变形性愈大;正离子价数愈高,变形性愈小;通常负离子变形性比正离子大得多。这些都可以从表 13.9 极化率  $\alpha^{\text{①}}$  数据得到证明。

表 13.9 离子的变形性与极化能力的变化\*

离子半径增加,变形性增加,极化能力减小	Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>		O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>
	0.034 (2.78)	0.009 (20.8)	0.0033 (75)		4.32 (1.02)	1.16 (0.541)
	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
	0.199 (1.11)	0.106 (4.73)	0.058 (12)	0.0184 (23.8)	11.3 (0.591)	4.07 (0.305)
	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>
0.923 (0.565)	0.52 (2.04)	0.318 (4.57)	0.206 (8.65)	11.7 (0.51)	5.31 (0.263)	
Rb <sup>+</sup>	Si <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>	Zr <sup>4+</sup>	Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	
1.56 (0.457)	0.96 (1.57)	0.61 (3.47)	— (6.25)	15.6 (0.409)	7.90 (0.214)	
Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>	Ce <sup>4+</sup>			
2.69 (0.35)	1.72 (1.10)	1.16 (2.27)	0.81 (3.92)			

离子半径减小:正价数增加,变形性减小,极化力增加;  
阴离子负价数减少,变形性减小,极化力减小

\* 表中数据为极化率  $\alpha/(10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m} \cdot \text{V}^{-1})$  (引自徐光宪“物质结构”第二版 p.566,表 14.9)。表中括弧中数据为离子势  $(Z/r^2)/10^{-4} \text{ pm}^{-2}$  (采用 Pauling 半径数据计算求得)。

**离子的极化能力** 表示离子对周围离子所施加的电场强度,一般对外层电子构型相同的离子而言,半径愈小,电价愈高的离子,极化能力愈大。故离子极化能力与  $Z/r^2$  成正比,其中  $Z$

① 极化率可由测量离子的摩尔折射度求得,它代表在有效电场强度下,离子电子云变形的能力。

代表离子的电荷数,  $r$  是离子半径(pm),  $Z/r^2$  常称为离子势。由表 13.9 可看出离子极化能力的变化趋势, 与变形性的变化趋势正好相反。通常负离子的变形性高于正离子, 而正离子的极化能力高于负离子。因此考虑离子极化时, 主要是考虑正离子对负离子的极化。

离子的电子构型也是影响离子极化能力和离子变形性非常重要的因素, 与具备稀有气体结构的离子(如碱金属、碱土金属等)相比, 最外层含有  $d^n$  电子的过渡金属离子具有显著的极化能力和变形性。这是因为  $d^n$  电子未能完全屏蔽相应的几份核电荷, 使作用于周围负离子的有效核电荷增加, 从而这种离子的极化力增加, 因有  $d^n$  电子最外层电子数目较多, 离子变形性也增大了。例如  $d^{10}$  型的  $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  等正离子就是一方面极化能力大, 同时变形性也大, 它们和负离子作用时, 两种因素同时起作用而相互加强, 产生非常强烈的极化作用力。

离子极化显著影响着晶体的结构。它加强了正负离子间的作用力, 使共价键成分增加, 例如表 13.8 中的氧化物晶体  $Na_2O$ 、 $MgO$ 、 $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ , 随着价数增加, 离子极化依次加强, 到  $SiO_2$  已过渡为共价键型的原子晶体; 而  $P_2O_5$ 、 $SO_3$ 、 $Cl_2O_7$  等则已属于有限小分子, 靠分子间作用力形成分子晶体。表中所列熔点数据足以说明这些变化。表中所列氯化物晶体亦有类似情况。另外, 还可以比较表 13.10 中各种  $AgX$  的构型, 从  $AgF$  到  $AgI$ , 其中正负离子间距离  $r_0$  越来越短于正、负离子半径之和, 这是由于正、负离子极化逐渐加强, 键型向共价键过渡的原因, 在  $AgI$  晶体中正、负离子间的键型已经基本上是共价键的了。一般晶体共价键成分增加时, 晶体的溶解度降低, 所以卤化银的溶解度顺序是  $AgF > AgCl > AgBr > AgI$ 。此外, 由于  $Ag^+$  为  $d^{10}$  电子结构, 它与较大体积的  $I^-$  能相互产生特别强的极化作用, 晶体构型可由配位数为 6 的  $NaCl$  型变为配位数为 4 的  $ZnS$  型。

离子极化还可以解释无机物的稳定性、酸碱性、水解能力、颜色及其他性质, 但有关内容已超出本教程范围。

表 13.10 离子极化对  $AgX$  晶型结构的影响

	$AgF$	$AgCl$	$AgBr$	$AgI$
实验值 $r_0$ /pm	246	277	289	281
$(r^+ + r^-)$ /pm	246	294	309	333
键型	离子键	过渡型键		共价键
晶体类型	$NaCl$ 型	$NaCl$ 型		$ZnS$ 型

\*  $r^+$  及  $r^-$  采用 Goldschmidt 半径数据。

通过上述离子极化的讨论可见, 离子键和共价键只是两种极端的情况, 在这两种键型之间并没有明显的界线。周期表左右两端的元素(如碱金属和卤素)由于电负性相差很大, 它们以离子键结合生成典型离子晶体; 而周期表中间部分的元素, 由于原子间电负性差别不大, 形成的化合物多为过渡性键型。通常可用离子性百分数来定性地描述这些过渡性键型对于典型离子键偏离的程度。一般两元素电负性相差越小, 它们之间形成键的离子性也就越小。对于  $AX$  型化合物,  $A$  与  $X$  之间电负性差值( $X_A - X_X$ )与单键离子性百分数之间的关系表示在表 13.11 和图 13.20 中。

表 13.11 电负性差值与单键离子性百分数之间关系

$X_A - X_X$	离子性%	$X_A - X_X$	离子性%	$X_A - X_X$	离子性%
0.2	1	1.2	30	2.2	70
0.4	4	1.4	39	2.4	76
0.6	9	1.6	47	2.6	82
0.8	15	1.8	55	2.8	86
1.0	22	2.0	63	3.0	89
				3.2	92

由图 13.20 可见,相应于电负性差值为 1.7 的键,约具有 50%的离子性;如果化合物中原子电负性差值小于 1.7 时,可认为是共价性或接近共价性化合物;若大于此值可看成是离子性或接近离子性的化合物。氯和钠元素的电负性差值为 2.23,相应离子性百分数约为 70%,因此 NaCl 是一个较典型的离子性晶体。如以 1.7 相当于 50%为标准,并知某化合物中元素原子电负性的差值,即可粗略地估计该化合物的离子性百分数。

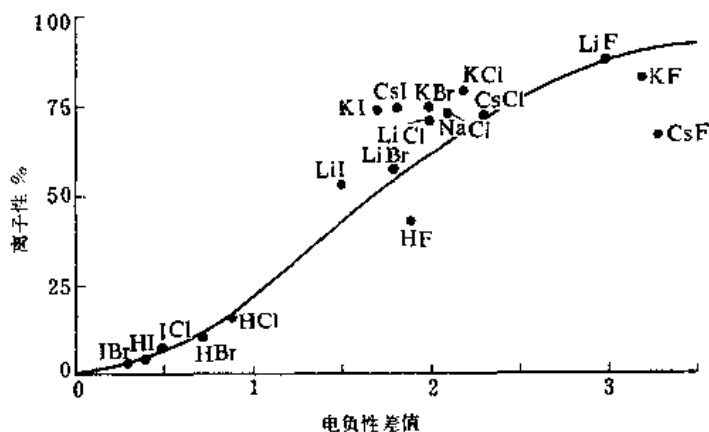


图 13.20 AX 型化合物单键的离子性百分数与电负性差值之间的关系

(摘自 L. 鲍林“化学键的本质”译本 p. 89, 图 3.8)

如果我们已知化合物分子的偶极矩( $\mu$ )和键长( $R$ )的实验数据,也可以根据  $\mu_{\text{实}}/eR$  比来计算化合物的离子性百分数(如表 12.7 所示)。

**【例 13.1】** 实验测得 KBr、KCl 的偶极矩分别为  $3.47 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (10.41 D) 和  $3.44 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (10.27 D), 键长分别为 282 pm 和 267 pm。用计算说明哪个键的离子性强。

解  $\mu_{\text{计}}(\text{KBr}) = eR = 1.60 \times 10^{-19} \times 2.82 \times 10^{-10} = 4.51 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (13.5 D)

$\mu_{\text{计}}(\text{KCl}) = eR = 1.60 \times 10^{-19} \times 2.67 \times 10^{-10} = 4.27 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$  (12.8 D)

离子性百分数 =  $(\mu_{\text{实}}/\mu_{\text{计}}) \times 100\%$

KBr:  $\frac{10.4}{13.5} \times 100\% = 77.1\%$

KCl:  $\frac{10.27}{12.8} \times 100\% = 80.2\%$

计算结果说明 KCl 比 KBr 具有更多的离子性(与图 13.20 相吻合),这一结论与 Cl 的电

负性大于 Br 相一致。

总之,通过上述讨论可以说明,根据各个原子结构和性质的特征以及它们相互之间不同的作用,原子间除了能产生 3 种典型化学键以外,还能形成各种形式的过渡键型,组成了多种多样键型(或晶型)变异的化合物。由此使各种物质具有千差万别的性质,构成了内容极其丰富的大自然。

### 13.4 晶体的缺陷·非晶体

以上各节所讨论的晶体几何图象是理想情况,原子、离子或分子似乎都是很精确地、完全有规则地排列着,其实实际晶体并非如此完美无缺。不论自然界存在的还是人工制备的晶体一般总是有缺陷的,这种少量缺陷对晶体的性质却有很大的影响。

常见的**晶体缺陷**(defects of crystals)是由于粒子离开了正常位置去占领一个间隙位置而产生的。如摄影用的感光胶片上涂有 AgBr,它的理想晶体结构应如图 13.21(a)所示;但实际

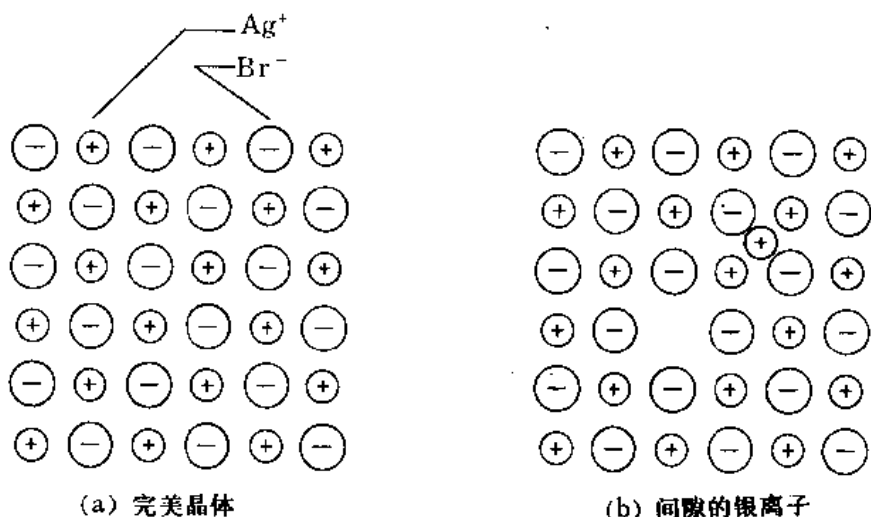


图 13.21 AgBr 晶体的缺陷示意图

上有少数  $\text{Ag}^+$  可以挤到其他空隙中去,而出现空位,如图 13.21(b)所示。当光线射到 AgBr 晶体上时,个别  $\text{Br}^-$  会失去电子变成 Br 原子,位于间隙位置上的  $\text{Ag}^+$  容易接受这个电子变成 Ag 原子。感光程度不同,产生 Ag 原子多少不同,胶片显影时黑白程度不同而成象。

催化剂之所以能如此神通地加快反应速率也与晶体缺陷有关。晶体缺陷的位置往往能量较高,成为活化中心,使分子在此迅速起反应。

另外一类晶体的缺陷是由于少量其他原子或离子掺入晶格而产生的。如纯硅的理想晶体如图 13.22(a)所示,当有少量砷(As)掺入时,砷是第 V 主族元素,硅是第 IV 主族元素,砷取代了硅的位置,就多一个可自由活动的电子,如图 13.22(b)所示。硼是第 III 主族元素,它比硅少一个外层电子,当硼取代了硅的位置,则产生了正电荷空穴,如图 13.22(c)所示。这类多电子或缺电子的有缺陷的晶体都是半导体材料。少量铕(Eu)的氯化物掺入氟氯化钡( $\text{BaClF}$ ),使晶体产生了缺陷,利用这种含 Eu 的  $\text{BaClF}$  可制成优质的 X 光增感材料,它接受 X 光后,能放出可见光而使底片感光成象,利用这种胶片病人体检时可以大大减少 X 光的照射量。

晶体缺陷在材料工业中已有很广泛的应用,但研究晶体缺陷的手段以及怎样控制缺陷的

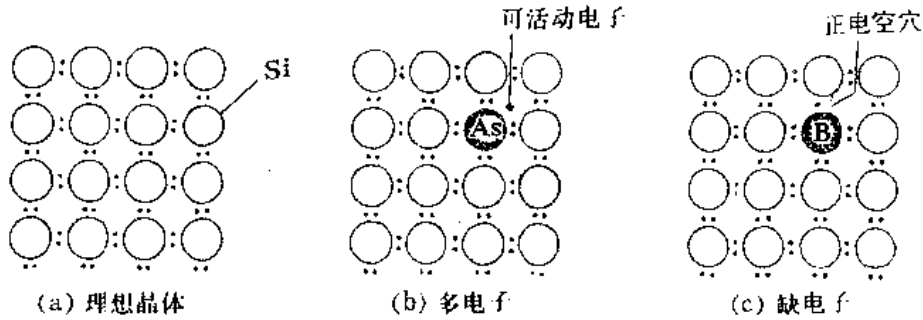


图 13.22 晶体硅的多电子和缺电子状况示意图

生长仍是化学家、材料科学家、物理学家们非常关切而感兴趣的课题。

固态物质除了晶体之外,还有许多是非晶体,或称无定形固体。组成非晶体的微粒的空间排列是杂乱无章的,因此它不能像晶体那样产生特定的晶面,而显得无一定形状。就这一点来看非晶体颇像液体,所以也可以把非晶体看作“过冷的液体”。既然微粒的排列是无规则的,微粒间的距离和作用力当然也各不相同,因此它没有固定的熔点;既然在各方向上微粒的排列是无序的,当然它也不显各向异性。例如人们熟知的玻璃是典型的非晶体,石英玻璃的组成和石英一样都是  $\text{SiO}_2$ ,但如图 13.23(b)所示,其中 Si 和 O 原子不再是整齐排列, X 光衍射证明

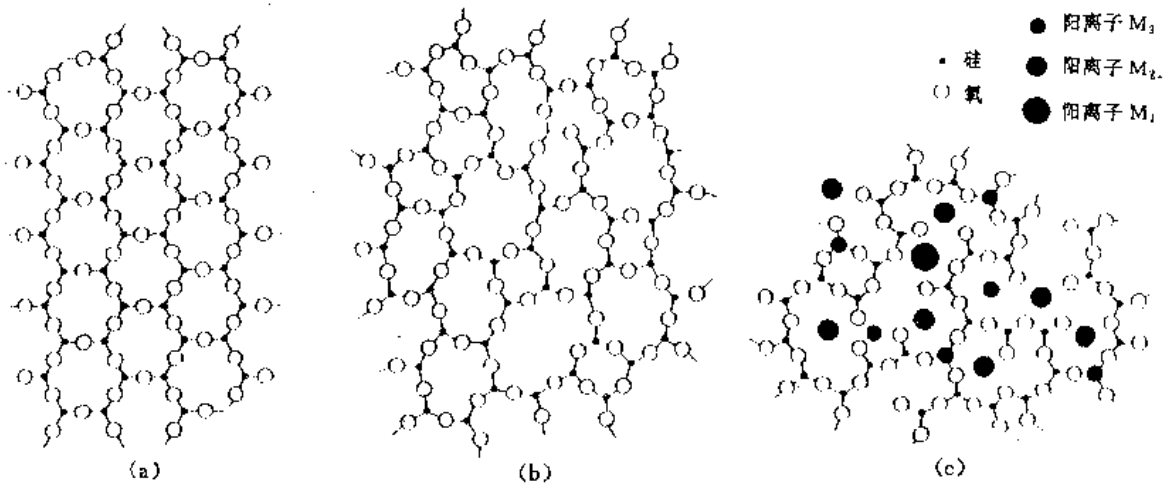


图 13.23 比较石英(a)石英玻璃(b)多组分玻璃(c)的二维图象

玻璃是长程无序只短程有序,而且像液体一样,它们有一定的流动性,只是在室温下流动的速率非常慢,可能在几年之后才有显著的变化(例如,在古建筑中能发现窗户底部的玻璃,因玻璃流动而厚度增加了)。

当今被人们利用的约有近千种组成不同的玻璃,表 13.12 中只列出 3 种最常见玻璃的组成和性质。图 13.23(c)是这些多组分玻璃二维结构示意图。有色玻璃大部分都是由于其中存在着过渡金属离子,例如:绿色玻璃是含有  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  或  $\text{CuO}$ ;黄色玻璃含有  $\text{UO}_2$ ;蓝色是因有

CoO 和 CuO; 红色是因具有 Au, Cu 微粒。如图所示, 这些离子可能位于玻璃 SiO<sub>2</sub> 骨架结构的空隙中, 也可能取代 Si 的位置。

除玻璃外, 金属和合金在某些特定条件下, 也可以变成非晶态, 称为金属玻璃。实验室常见的物质, 如活性炭、硅胶(SiO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O)及 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等也是无定形固体, 它们只在若干纳米(nm)的微小粒子范围内有序, 由这些极小微粒堆砌而成的多孔结构具有很高的比表面(几百至上千 m<sup>2</sup>/g), 在工业上或实验室中广泛用作吸附剂和催化剂的载体。一些有机化合物, 如橡胶、塑料、沥青、石蜡、高分子聚苯乙烯等聚合固体也都是非晶态。

表 13.12 3 种玻璃的组成和性质

名 称	组 成	性 质 和 应 用
纯石英玻璃	SiO <sub>2</sub> , 100%	热膨胀系数低, 能通过波长范围很宽的光, 包括一些紫外光, 在光学中广泛应用。
Pyrex 玻璃	SiO <sub>2</sub> , 60—80% B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 10—25% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 少量	热膨胀系数低, 能通过可见和红外光, 但紫外辐射(UV radiation)不能通过, 主要用于实验室和家用玻璃制品。
钠石灰玻璃 (Soda-lime glass)	SiO <sub>2</sub> , 75% Na <sub>2</sub> O, 15% CaO, 10%	易受化学药品侵蚀, 受热易碎, 可见光可以通过, 但吸收红外辐射。这种玻璃主要用于制作窗玻璃和瓶子。

非晶态有序程度增大便向微晶过渡, 微晶是介于非晶态和晶态之间的物质, 它们是“近程有序”, 即在很小的范围内微粒作有规则排列, 因此可以把它们看作由许多微小晶体组成的。很多物质在结晶不好的情况下都能形成微晶。

## 小 结

许多固态物质是晶体, 人们对晶体的宏观特征早就有所了解, 对晶体微观结构的测定始于 20 世纪初, 至今仍是化学、物理学、生物学、地质学工作者们感兴趣的课题, 国际上现有多种晶体结构的杂志专门刊登新测定的结构数据。本章先对晶体的特征、晶格、晶胞、晶系、晶格型式等作初步介绍, 再结合化学键介绍晶体类型及其特性。晶体可分成金属晶体、离子晶体、分子晶体与共价晶体 4 种基本类型。各类型晶体质点的堆积方式有所不同: 金属晶体大致可看成是金属原子等径圆球的密堆积; 离子晶体在许多情况下是以负离子的密堆积为骨架, 正离子则位于相应空隙之中; 在分子晶体中分子以 van der Waals 力聚集成较密堆积; 在共价晶体中晶格原子按共价键方向性的要求进行堆积。各类晶体的物理化学性质由于质点间作用力及堆积方式之不同呈现很大差异。

虽然离子键、共价键、金属键的成键原因有本质的差别, 但根据键的极性概念, 这 3 种化学键之间并没有绝对的界限。离子间的极化作用使键的性质可从离子键逐步过渡到共价键。键型的变异又导致晶体晶型变异, 从而使物质的性质变化万千。实际晶体是有缺陷的, 这种少量缺陷对晶体的性质有较大影响。此外, 非晶态固体物质种类也不少, 亦有很多实际应用。

## 课外读物

- [1] 唐有祺“漫谈对称性”,大学化学 1987(1)1  
 [2] 山口达明、刘学铭“关于晶体结构的阿尤理论”,大学化学 1987(3)55  
 [3] 周志华、杨星永“对结晶化学教学中某些常见问题的讨论”,化学教育 1985(4)29  
 [4] 周公度“碳的结构化学的新进展——球烯结构化学述评”,大学化学 1992(4)29

## 思考题

- (1) 晶体的外形是否随生成条件不同而有差异,其相应晶面的夹角是否也随之不同?  
 (2) 下面几种说法是否正确?并说明原因。  
 ① 凡有规则外形者都必定是晶体      ② 晶体的光学性质一定显各向异性  
 ③ 晶胞就是晶格      ④ 每个体心立方晶胞中含 9 个原子  
 (3) 如何画分 7 个晶系和 14 个晶格?能否说 NaCl 是由  $\text{Na}^+$  离子面心立方晶格和  $\text{Cl}^-$  离子面心立方晶格相套而成?为什么?  
 (4) 金属原子堆积方式与离子晶体堆积方式有无相似之处?通过晶体模型实习,比较 3 种基本金属晶体特征和两种离子晶体(CsCl 型、NaCl 型)的特征。  
 (5) 分别计算面心立方晶胞和六方晶胞中金属原子空间利用率均为 74%。  
 (6) 能否说金属 Na 和 CsCl 的晶胞都是体心立方晶胞?为什么?  
 (7) 为什么  $\text{Zn}^{2+}$  离子只能填充在  $\text{S}^{2-}$  面心立方密堆积中的半数四面体空隙里? $\text{Zn}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  离子是否各自以相同的形式联系在一起?  
 (8) 碳有几种同素异形体?它们晶体结构和性质各有何特点?  
 (9) 金刚石晶胞是面心立方晶胞,为什么一个金刚石晶胞中含有 8 个碳原子?金刚石与石英晶体结构和晶胞有何异同?  
 (10) 离子的极化力、变形性和价数、半径、电子层结构有何关系?为什么  $\text{Ag}^+$  的半径(126 pm)虽比  $\text{Na}^+$  的半径(95 pm)大,但  $\text{Ag}^+$  的极化能力却比  $\text{Na}^+$  强?为什么  $\text{Cu}^+$  的卤化物( $\text{CuX}$ ),虽然  $r^+/r^- > 0.414$ ,但全部是 ZnS 结构?而价数更高的  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  的氧族元素化合物(如 ZnS)大多采用 ZnS 型晶体结构?

## 习题

13.1 根据晶胞参数,判断下列物质各属什么晶系?

化合物	a	b	c	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	晶系
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5.10	6.83	5.40	$106^\circ 54'$	$90^\circ 10'$	$102^\circ 35'$	
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15.34	10.98	20.02	$90^\circ$	$104^\circ 15'$	$90^\circ$	
CsCl	4.11	4.11	4.11	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	
$\text{TiO}_2$	4.58	4.58	2.95	$90^\circ$	$90^\circ$	$90^\circ$	
Sb	6.23	6.23	6.23	$57^\circ 5'$	$57^\circ 5'$	$57^\circ 5'$	

13.2 已知金(Au)的晶格型式是立方面心,  $a=0.409 \text{ nm}$ ,求金的原子半径。

13.3 金属 Fe 的晶格型式是立方体心,  $a=0.286 \text{ nm}$ ,求:

- ① 铁的原子半径    ② 晶胞体积    ③ 一个晶胞中铁的原子数    ④ 铁的密度

13.4 金属 Ni 的晶格型式是面心立方,密度为  $8.90 \text{ g/cm}^3$ 。计算:



① Ni 晶体中最邻近原子之间的距离。

② 能放入到 Ni 晶体空隙中的最大原子半径是多少？

13.5 某蛋白质是正交晶体,单位晶胞尺寸为  $130 \times 74.8 \times 30.9 (10^{-10} \text{ m})$ ,每个晶胞中有 6 个分子,若晶体密度为  $1.315 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,问此蛋白质的摩尔质量是多少？

13.6 3,4 吡啶二羧酸  $\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_4 \cdot n\text{HCl}$  从水中结晶为一透明的单斜平行六面体,晶胞参数  $a=740 \text{ pm}$ ,  $b=760 \text{ pm}$ ,  $c=1460 \text{ pm}$ ,  $\beta=99.5^\circ$ ,密度为  $1.66 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,其单位晶胞必须含有 4 个或 8 个羧酸分子。计算晶胞中每个酸分子结合的 HCl 分子数。

13.7 铜靶产生的 X 射线波长为  $154 \text{ pm}$ ,射到 NaCl 晶体上,对一组晶面能产生光波叠加的衍射角为: $\theta=15.85 (n=1)$ ,  $\theta=33.09 (n=2)$ ,  $\theta=54.97 (n=3)$ ,计算这组晶面间距离。

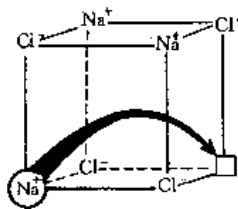
13.8 黄铜(Brass)实际上是 Cu,Zn 合金,纯金属 Cu 和纯金属 Zn 的晶体分别都是 ABC 密堆积结构,当 Zn 的含量低于 33% 时, X 光衍射证明黄铜结构仍然与纯金属相同。当 Zn 原子取代了 Cu 晶胞中所有顶点的 Cu 原子时,黄铜晶胞的重量是多少? Zn 在黄铜中的质量百分率是多少？

13.9  $910^\circ\text{C}$  以下铁为  $\alpha$  型体心立方晶胞,  $910^\circ\text{C}$  以上铁转变为  $\gamma$  型面心立方晶胞,两种晶体最邻近的铁原子间距离相同。求转变温度时两者的密度比。

13.10 试根据晶体中正负离子半径比值,判断 AX 型离子化合物 CaS,BeO,NaBr,CsBr,MgTe 的晶体构型。

13.11 CsI 晶体结构类型与 CsCl 相同,相邻的  $\text{Cs}^+$  和  $\text{I}^-$  彼此接触,  $r_{\text{Cs}^+}=188 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{I}^-}=210 \text{ pm}$  计算 CsI 晶胞参数  $a$  和晶体密度。

13.12 理论认为高温下 NaCl 晶体导电是由于  $\text{Na}^+$  迁移到另一空位而造成,其中  $\text{Na}^+$  离子要经过一个由 3 个  $\text{Cl}^-$  离子组成的最小三角形窗孔( $\text{Cl}^-$  离子相互不接触)。已知  $a/2=282 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Cl}^-}=167 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{Na}^+}=116 \text{ pm}$ 。计算三角形窗孔半径。



13.13 说明导致下列各组化合物间熔点差别的原因。

- ① NaF( $992^\circ\text{C}$ )、MgO( $2800^\circ\text{C}$ )
- ② MgO( $2800^\circ\text{C}$ )、BaO( $1923^\circ\text{C}$ )
- ③ BeO( $2530^\circ\text{C}$ )、MgO( $2800^\circ\text{C}$ )、CaO( $2570^\circ\text{C}$ )、SrO( $2430^\circ\text{C}$ )、BaO( $1923^\circ\text{C}$ )
- ④ NaF( $992^\circ\text{C}$ )、NaCl( $800^\circ\text{C}$ )、AgCl( $455^\circ\text{C}$ )
- ⑤  $\text{CaCl}_2$ ( $782^\circ\text{C}$ )、 $\text{ZnCl}_2$ ( $215^\circ\text{C}$ )
- ⑥  $\text{FeCl}_2$ ( $672^\circ\text{C}$ )、 $\text{FeCl}_3$ ( $282^\circ\text{C}$ )

13.14 填写下表。

物质	晶体中质点间作用力	晶体类型	熔点高低
KCl			
SiC			
HI			
$\text{H}_2\text{O}$			
MgO			

13.15 AX 型化合物中如 A 与 X 电负性相差 1.7,则该化合物离子性约 50%。如 Mg 与 O 和 Al 与 N 形成键时,粗略估计各键中离子性所占百分数。

13.16 比较 HCl、CsCl 和  $\text{TlCl}$  化合物的离子性百分数的大小,解释计算结果( $\text{Tl}-\text{Cl}$  键长和偶极矩分别为  $320 \text{ pm}$ ,  $4.44 \text{ D}$ ;而  $\text{Cs}-\text{Cl}$  键长和偶极矩分别为  $290 \text{ pm}$ ,  $10.42 \text{ D}$ )。

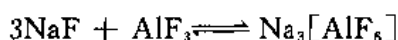
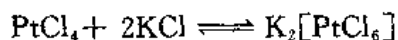
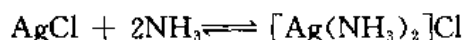
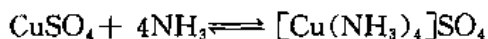
## 第14章 配位化合物

- 14.1 配位化合物及其组成  
(Composition of Coordination Compound)
- 14.2 配位化合物的类型和命名  
(Types and Nomenclature of Coordination Compound)
- 14.3 配位化合物的异构现象  
(Isomerism of Coordination Compound)
- 14.4 价键理论  
(Valence Bond Theory)
- 14.5 晶体场理论  
(Crystal Field Theory)
- 14.6 配位平衡及其平衡常数  
(Coordination Equilibrium and its Equilibrium Constant)
- 14.7 配位平衡的移动  
(Shift of Coordination Equilibrium)
- 14.8 配位化合物的应用  
(Application of Coordination Compound)

配位化合物简称配合物,是现代无机化学的重要研究对象。在水溶液中,大多数金属离子都与溶剂水分子形成复杂的配位离子(简称配离子,习惯称络离子)。目前配位化合物中以金属有机配位化合物最为重要,它们具有多种特性,在分析化学、生物化学、电化学、催化动力学等方面都有广泛应用。近代物质结构理论与实验方法的发展为深入研究配合物提供了有利条件,使它得到了充分的发展,并已形成一门独立的分支学科——配位化学。本章首先介绍有关配合物基本概念,例如配合物的组成、类型、命名和异构现象等,再扼要介绍配合物的微观结构和所涉及的成键理论,最后讨论配合物在溶液中的解离平衡及其有关的多重平衡。

### 14.1 配位化合物及其组成

实验室常见的  $\text{HCl}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{AgCl}$  等都是由共价键或离子键结合而成的简单化合物。这些简单化合物之间还可进一步形成复杂的分子间化合物。例如



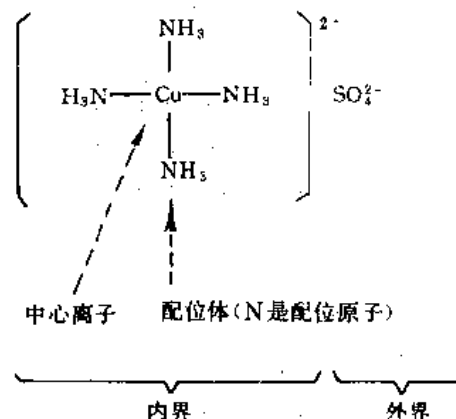
这些分子间化合物都含有复杂离子(用方括号标出)。这些复杂离子既可存在于晶体中,也可存在于溶液中;既可以是带正电荷的阳离子,如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  与  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,也可以是带负电

荷的阴离子,如 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 与 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ;也有一些分子间化合物是不带电荷的中性分子,如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ 。这种分子间化合物都叫作配位化合物,其中的复杂离子叫作配离子(coordination ion)。虽然配离子是一种较为稳定结构单元,但它们可以在一定条件下(如在水中)再解离为更简单的离子。配合物的形成和结构具有其自身的规律性,不能简单地用经典的价键理论来解释。

明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 虽然也是一种分子间化合物,但在明矾晶体中仅含有 $\text{K}^-$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 等简单离子,而并没有配离子存在。这种化合物若溶于水,便完全解离成简单的 $\text{K}^+(\text{aq})$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ 、 $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 离子,其性质犹如简单的 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 的混合水溶液,我们称明矾为复盐(double salt)。复盐和配合物都是由简单化合物结合而成的较复杂的分子间化合物,但在水溶液中前者全部解离为简单离子,后者除了部分解离出简单离子外,尚存在稳定的配离子。然而复盐和配合物之间并没有绝对的界限,在它们之间存在大量的处于中间状态的复杂化合物。

就配合物的自身组成而言,可以划分为内界和外界两个部分。例如铜氨配合物分子由中心离子( $\text{Cu}^{2+}$ )和配位体( $\text{NH}_3$ )组成内界,这一组成部分在书写时通常放在方括号内,方括号以外部分为外界(如 $\text{SO}_4^{2-}$ )。

**中心离子或中心原子**(central ion or central atom) 也称为配合物的**形成体**,它位于配离子(或分子)的中心。绝大多数配合物形成体是带正电的金属离子。许多过渡金属离子,是较强的配合物形成体,如:上述铜氨配离子中的 $\text{Cu}^{2+}$ 离子, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中的 $\text{Co}^{3+}$ 离子, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 中的 $\text{Fe}^{2+}$ 离子等。中性原子也可以作为形成体,如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 和 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 中的Ni和Fe。另外,一些具有高氧化态的非金属元素也是较常见的形成体,如 $\text{SiF}_6^{2-}$ 中的Si(IV)和 $\text{PF}_6^-$ 中的P(V)等。



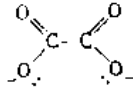
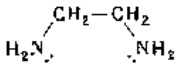

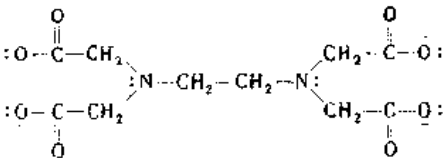
**配位体**(ligand,可用L代表) 指配离子中同中心离子结合的离子或分子。在每一个配位体中直接同中心离子相联结的原子叫配位原子。例如, $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 分别是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ 离子中的配位体,而这两种配位体中的N原子和O原子因直接与中心离子相连接就称为配位原子。配位原子主要是非金属N、O、S、C和卤素等原子。有些配位体只有一个配位原子同中心离子结合,例如表14.1中所列的 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{F}^-$ 等,称为单基配位体

表 14.1 常见的单基配位体

中性分子配位体及其名称		阴离子配位体及其名称			
$\text{H}_2\text{O}$	水(aqua)	$\text{F}^-$	氟(fluoro)	$\text{NH}_2^-$	氨基(amide)
$\text{NH}_3$	氨(amine)	$\text{Cl}^-$	氯(chloro)	$\text{NO}_2^-$	硝基(nitro)
$\text{CO}$	羰基(carbonyl)	$\text{Br}^-$	溴(bromo)	$\text{ONO}^-$	亚硝酸根(nitrite)
$\text{NO}$	亚硝酰基(nitrosyl)	$\text{I}^-$	碘(iodo)	$\text{SCN}^-$	硫氰酸根(thiocyano)
$\text{CH}_3\text{NH}_2$	甲胺(methylamine)	$\text{OH}^-$	羟基(hydroxo)	$\text{NCS}^-$	异硫氰酸根(isothiocyano)
$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	吡啶(Pyridine, 缩写 Py)	$\text{CN}^-$	氰(cyano)	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	硫代硫酸根(thiosulfate)
$(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	尿素(urea)	$\text{O}^{2-}$	氧(oxo)	$\text{CH}_3\text{COO}^-$	乙酸根(acetate)
		$\text{O}_2^-$	过氧(peroxo)		

(unidentate ligand); 另一些配位体有两个以上的配位原子同时与一个中心离子相联结, 例如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (乙二胺, 缩写为 en) 等无机和有机配位体, 它们称为多基配位体 (multidentate ligand)。常见的多基配位体列于表 14.2 中。

表 14.2 常见的多基配位体

分子式	中英文名称(和缩写)
	草酸根 (ox) oxalato
	乙二胺 (en) ethylenediamine
	1,10-菲绕啉 (phen) o-phenanthroline
	乙二胺四乙酸 (EDTA) ethylenediaminetetraacetic acid

**配位数 (coordination number)** 是指中心离子(或原子)所接受的配位原子数目: 如配位体是单基的, 则配位体数目就是该中心离子或原子的配位数, 例如  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{AlF}_6]^{3-}$  的配位数分别是 4、6、6; 若配位体是多基的, 那么配位体的数目不等于中心离子的配位数, 例如  $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$  中的乙二胺(en)是双基配位体, 即每 1 个 en 有 2 个 N 原子与中心离子  $\text{Pt}^{2+}$  配位。因此,  $\text{Pt}^{2+}$  的配位数不是 2 而是 4。同理,  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{3+}$  配离子中  $\text{Co}^{3+}$  的配位数不是 3 而是 6。

一般中心离子(或原子)的配位数为 2、4、6、8, 最常见的为 4、6。表 14.3 中列出一些常见金属离子的配位数。

表 14.3 常见金属离子的配位数

1 价金属离子	2 价金属离子	3 价金属离子
$\text{Cu}^+$ 2, 4	$\text{Ca}^{2+}$ 6	$\text{Al}^{3+}$ 4, 6
$\text{Ag}^+$ 2	$\text{Fe}^{2+}$ 6	$\text{Sc}^{3+}$ 6
$\text{Au}^+$ 2, 4	$\text{Co}^{2+}$ 4, 6	$\text{Cr}^{3+}$ 6
	$\text{Ni}^{2+}$ 4, 6	$\text{Fe}^{3+}$ 6
	$\text{Cu}^{2+}$ 4, 6	$\text{Co}^{3+}$ 6
	$\text{Zn}^{2+}$ 4, 6	$\text{Au}^{3+}$ 4

中心离子配位数的多少一般决定于中心离子和配位体的性质(例如它们的半径、电荷、中心离子核外电子排布等)以及形成配合物的条件(浓度和温度等)。由表 14.3 可见: 中心离子电

荷数越高,配位数越大;半径越大其周围可容纳的配位体就越多。配位数越大,如单从配位体方面考虑配位体的电荷增加时,虽然会增加中心离子对配位体的吸引力,但同时也可能由于受中心离子半径的限制而增加配位体与配位体之间的斥力,而使配位数减小;另一方面,如果配位体半径太大,削弱了中心离子对周围配位体的吸引力,也会使配位数减小。

配离子的电荷数等于中心离子和配位体电荷的代数和。若配位体全部是中性分子(如  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  等),则配离子的电荷数就等于中心离子的电荷数。

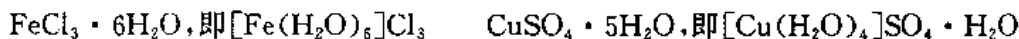
## 14.2 配位化合物的类型和命名

### 1. 配位化合物的类型

配合物涉及的范围是很广的,主要可分为以下几类。

#### (1) 简单配合物

这是一类由单基配位体( $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{X}^-$ 等)与中心离子直接配位形成,例如  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 、 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  和  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  等。另外大量水合物实际上也是以水为配位体的简单配合物,例如



右栏列出的两种水合物中的水分子大部分以配位体的形式存在,少部分是结晶水,所有这些简单配合物称 Werner 型配合物。早在 19 世纪末(1893)瑞士化学家 Werner 合成了大量简单配合物,并仔细研究了它们的组成、性质和空间构型。虽然当时还没有近代的原子、分子结构理论和近代的光谱等实验技术,但 Werner 用最简单的化学分析方法以及电导方法,确定了大量简单配合物的内外界和配位数,直到现在仍为世人所公认。他不愧为近代配合物化学的奠基人。

**【例 14.1】** 一种由  $\text{Cr}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}$  组成的配合物,摩尔质量为  $260 \text{ g/mol}$ 。已知:①重量百分组成分别是:  $\text{Cr}$  20.0%,  $\text{NH}_3$  39.2%,  $\text{Cl}$  40.8%; ②  $25.0 \text{ cm}^3$  的  $0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  该配合物水溶液中的  $\text{Cl}^-$  离子需用  $32.5 \text{ cm}^3$  的  $0.121 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  溶液方可完全沉淀。此外,若向盛有该配合物溶液的试管中加入  $\text{NaOH}$  溶液,并加热,在试管口处的湿石蕊试纸不变蓝色。根据上述情况判断该配合物的结构式。

解 由①可知

$$n_{\text{Cr}} = \frac{20\% \times 260.6}{52} = 1 \quad n_{\text{NH}_3} = \frac{39.2\% \times 260.6}{17} = 6 \quad n_{\text{Cl}^-} = \frac{40.8\% \times 260.6}{35.5} = 3$$

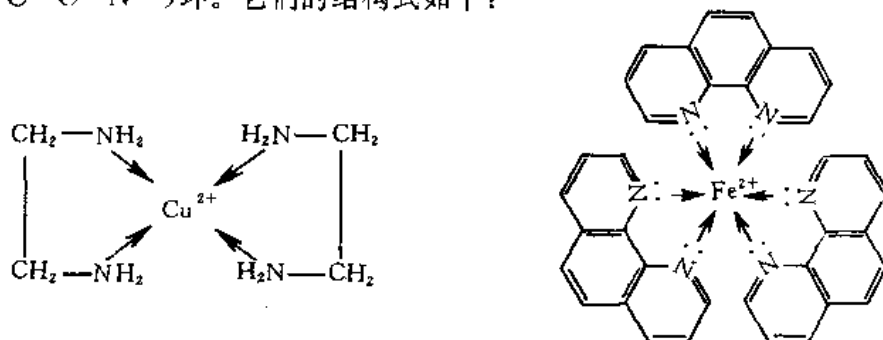
由②可知

$$\frac{\text{被 Ag}^+ \text{ 沉淀的 } n_{\text{Cl}^-}}{\text{配合物总的 } n_{\text{Cl}^-}} = \frac{32.5 \times 0.121}{25.0 \times 0.052} = \frac{3.93}{1.30} \approx 3$$

由此可知,  $1 \text{ mmol}$  配合物中的  $3 \text{ mmol Cl}^-$  全部都位于配离子的外界。另根据该配合物溶液不能与  $\text{NaOH}$  发生反应放出  $\text{NH}_3$ , 可知  $\text{NH}_3$  全在配离子内界,因此,此配合物结构式应为  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

## (2) 螯合物(俗称内络盐)

这是一类由中心离子和多基配位体结合而成的配合物,其特点是含有2个或2个以上配位原子的配位体(称为螯合剂, chelating agents)。该配位体与金属离子结合时犹如螃蟹双螯钳住中心离子,而使中心离子与配位体结合时形成环状结构。例如:2个乙二胺(en)与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成2个五原子( $-\text{Cu}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ )环,3个1,10-菲绕啉(o-phen)与 $\text{Fe}^{2+}$ 形成3个五原子( $-\text{Fe}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ )环。它们的结构式如下:



这种具有环状,特别是五原子或六原子环的螯合物相当稳定,有的在水中溶解度很小,有的还具有特殊的颜色,明显地表现出各个金属离子的个性,常应用于金属元素的分离和鉴定。如 o-phen 与  $\text{Fe}^{2+}$  生成橙红色螯合物,它可以用于定性鉴定  $\text{Fe}^{2+}$ , 被称为亚铁试剂。

在分析化学领域广泛应用的氨羧螯合剂中以乙二胺四乙酸( $\text{H}_4\text{Y}$  简称 EDTA)最重要,它具有4个可置换的 $\text{H}^+$ 离子和6个配位原子(两个胺基氮原子和4个羧基氧原子)。这些配位原子提供孤电子对与中心离子形成配位键而相联结。大多数金属离子都能与EDTA形成具有五原子环的、稳定的、组成为1:1的螯合物。图14.1中为 $\text{Ca}^{2+}$ -EDTA螯合物的立体结构。在 $\text{CaY}^{2-}$ 配位离子中,中心离子 $\text{Ca}^{2+}$ 的配位数等于6,在其周围有4个羧基氧原子和2个胺基氮原子形成正八面体结构。由图可见,这个配位离子中有5个五原子环(1个 $-\text{Ca}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ ,4个 $-\text{Ca}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-$ 环)。这类配位离子生成的配合物比相应非螯合的稳定得多,常称之为螯合效应。不仅分析化学中采用EDTA作螯合试剂,在工业上也用EDTA来软化硬水。EDTA与硬水中 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子结合,使 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 离子浓度降低到 $10^{-7}-10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 而避免结成锅炉水垢。

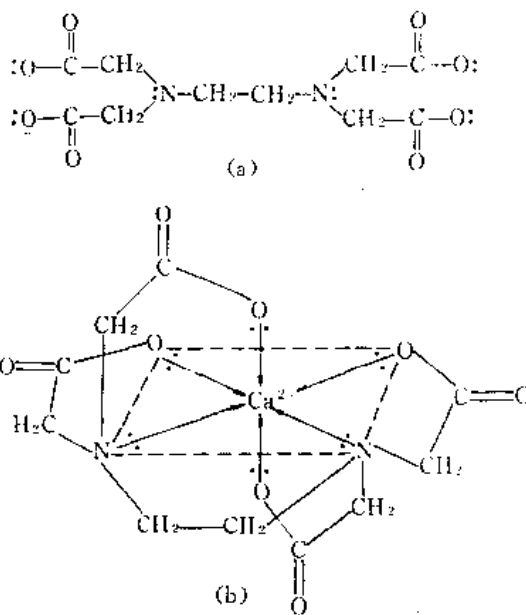


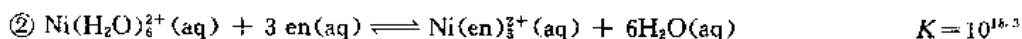
图 14.1 EDTA( $\text{H}_4\text{Y}$ )酸根离子式(a)和 $\text{CaY}^{2-}$ 螯合物的立体构型(b)

大多数金属元素都可以与螯合剂形成稳定的螯合物,表14.4中粗黑线范围内的22个元素既能形成很稳定的螯合物,也能形成比较稳定的非螯形配合物,粗黑线以外、折线以内的元素,虽然也能形成稳定的螯合物,但其非螯形配合物的稳定性较差;虚线和折线之间的碱金属和碱土金属可与氨羧螯合剂形成具有一定稳定性的螯合物,但不能形成非螯形配合物。

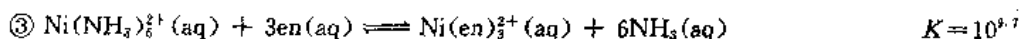
表 14.4 周期表中生成稳定程度不同整合物的金属离子的分布情况

H																			He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn	
Fr	Ra	Ac	Rf	Ha															

为什么螯合物特别稳定？这可从热力学和结构角度来解释。已知下列两个反应



由①、②式组合，可得



则此反应 Gibbs 自由能变化为

$$\Delta G^\circ = -2.30RT \lg K^\circ = -67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

说明反应(3)中 3 个乙二胺分子与金属  $\text{Ni}^{2+}$  络合置换 6 个氨分子可大大降低反应 Gibbs 自由能。Gibbs 自由能变化是由焓变和熵变两部分组成的 ( $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ )，焓变  $\Delta H^\circ$  主要来源于反应前后键能的变化，在这个反应(3)中反应前后都是 6 个  $\text{N} \rightarrow \text{Ni}$  配位键，故焓变  $\Delta H^\circ$  数值不大 ( $-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )；但由于 en 是螯合分子，反应前后自由分子的数目由 3 个(en)变为 6 个( $\text{NH}_3$ )，混乱度大大增加，因而熵增加，相应  $T\Delta S^\circ$  值较大，这是  $\Delta G^\circ$  降低的主要原因。由此可见，螯合效应使螯合物稳定的原因主要是熵效应，即只要螯合键能变化不大，而螯合引起熵增加，就可使 Gibbs 自由能大大降低，生成稳定的螯合物。此外，在螯合物中螯合环一般是五元环和六元环，这两种环的夹角分别是  $108^\circ$  和  $120^\circ$ ，比较有利于成键。如果是生成三元环或四元环(相应键夹角为  $60^\circ$  或  $90^\circ$ )等张力较大的环，能量增高太多，不易生成螯合物。

除上述两种基本类型以外，配合物还有很多其他类型：**多核配合物**，即在一个配合物中有 2 个或 2 个以上的中心离子，如  $(\text{NH}_3)_4\text{Co}-\text{O}_2^- - \text{NH}_2-\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ ，其中 2 个 Co 原子以过氧基及氨基作为桥而被连接起来；**羰基配合物**，如  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ；**非饱和烃配合物**，如  $[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 、 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{M}$ ，后者是中心原子位于 2 个环戊二烯离子配体的夹层中间，又称其为**夹心配合物**；**原子簇状配合物**，如  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 、 $[\text{Re}_2\text{Cl}_8]^{2-}$ ，其中金属原子彼此直接相连；以及**金属大环多醚配合物**；**同多酸**、**杂多酸型配合物**等。总之目前配合物种类繁多且新颖，分类并无严格界线，有关它们的结构、性质和用途将在后续课中详述。

## 2. 配位化合物的命名

配合物组成比较复杂，需按统一的规则命名。根据 1979 年中国化学会无机专业委员会制

订的汉语命名原则<sup>①</sup> 现列举一些配合物的全名。

(1) 含有配位阴离子的配合物

$K_3[Fe(CN)_6]$	六氰合铁(Ⅲ)酸钾(俗称铁氰化钾或赤血盐)
$K_4[Fe(CN)_6]$	六氰合铁(Ⅱ)酸钾(俗称亚铁氰化钾或黄血盐)
$H_2[PtCl_6]$	六氯合铂(Ⅳ)酸
$Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$	二(硫代硫酸根)合银(Ⅰ)酸钠
$K[Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(Ⅲ)酸钾

(2) 含有配位阳离子的配合物

$[Cu(NH_3)_4]SO_4$	硫酸四氨合铜(Ⅱ)
$[Co(ONO)(NH_3)_5]SO_4$	硫酸亚硝酸根·五氨合钴(Ⅲ)
$[Co(NCS)(NH_3)_5]Cl_2$	二氯化异硫氰酸根·五氨合钴(Ⅲ)
$[CoCl(SCN)(en)_2]NO_2$	亚硝酸氯·硫氰酸根·二(乙二胺)合钴(Ⅲ)
$[Pt(py)_4][PtCl_4]$	四氯合铂(Ⅱ)酸四(吡啶)合铂(Ⅳ)

(3) 非电解质配合物

$[Ni(CO)_4]$	四羰基合镍
$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$	三硝基·三氨合钴(Ⅲ)
$[PtCl_4(NH_3)_2]$	四氯·二氨合铂(Ⅳ)

由以上例子可见,如配合物为配离子化合物,则命名时阴离子名称在前、阳离子名称在后,与无机盐命名规则相同。而配离子命名顺序为:

(配位体数)配体合中心离子或原子(氧化数)

如配离子内界含有两个以上的配体,则配体列出的顺序按如下规定:

- (1) 无机配位体列在前面,有机配位体列在后面。
- (2) 先列出阴离子名称,后列出阳离子、中性分子名称。
- (3) 同类配位体的名称,可按配位原子元素符号的英文字母顺序排列,如 $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ ,三氯化五氨·水合钴(Ⅲ)。
- (4) 同类配体的配位原子也相同,则将含较少原子数的配体排在前面,如 $[PtNO_2NH_3NH_2OH(py)]Cl$ ,氯化硝基·氨·羟氨·吡啶合铂(Ⅱ)。
- (5) 配位原子相同,配位体中所含原子数目也相同,则按在结构式中与配位原子相连的原子的元素符号的英文顺序排列,如 $[PtNH_2NO_2(NH_3)_2]$ ,氨基·硝基·二氨合铂(Ⅱ)。此外,配位体的数目用二、三、四等(英文字头列入下表)表示,而氧化数用罗马数字表示,配位体所用缩写符号一律用小写字母(如 en)。

二	三	四	五	六	七	八
di 或 bis	tri	tetra	penta	hexa	hepta	octa

### 14.3 配位化合物的异构现象

两种或两种以上化合物,具有相同的化学式(原子种类和数目相同)但结构和性质不相同,它们互称为**异构体(isomer)**。在配合物和配位离子中,这种异构现象相当普遍。当年 Werner 就

<sup>①</sup> 详见中国化学会《无机化学命名原则》,科学出版社(1980)。

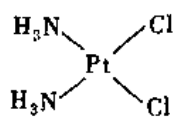


已研究了大量配合物的异构现象。一般可将异构现象分为结构异构和空间异构两大类。

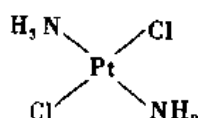
**结构异构** 又可分成下表列出的几种类型。其中,前三类是由于离子在内外界分配不同或配位体在配位阳、阴离子间分配不同所形成的结构异构体,它们的颜色及化学性质均不相同;最后一类称为键合异构,它们是由于配位体中不同的原子与中心离子配位所形成的结构异构体。表中例举的这一对异构体中前一个是  $\text{NO}_2^-$  配位体中的 N 原子与  $\text{Co}^{3+}$  相连,后一个是  $\text{NO}_2^-$  中的 O 原子与  $\text{Co}^{3+}$  相连。又例如,  $\text{SCN}^-$  配位体既可以通过硫原子又可以通过氮原子与金属原子相联结形成键合异构体。在一般条件下第一过渡系列金属与  $\text{SCN}^-$  形成的配离子中往往是金属离子与 N 原子结合,而第二、三过渡系列(特别是铂系金属)则倾向于与 S 原子相联结。

异构名称	化学式和某些性质	
(1) 电离异构	$[\text{CoSO}_4(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色) $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色)	向溶液中加入 $\text{AgNO}_3$ , 生成 $\text{AgBr}$ 沉淀。 向溶液中加入 $\text{BaCl}_2$ , 生成 $\text{BaSO}_4$ 沉淀。
(2) 水合异构	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ (紫色) $[\text{CrCl}(\text{H}_2\text{O})_5]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (亮绿色) $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (暗绿色)	内界所含 $\text{H}_2\text{O}$ 分子数随制备时温度和介质不同而异, 溶液摩尔电导率随配合物内界水分子数减少而降低。
(3) 配位异构	$[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Cr}(\text{Ox})_3]$ $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Co}(\text{Ox})_3]$	
(4) 键合异构	$[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ $[\text{CoONO}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	黄褐色, 在酸中稳定。 红褐色, 在酸中不稳定。

**空间异构** 根据配合物化学键理论以及 X 射线衍射实验测定, 配合物中配位体总是按一定规律排列在中心离子的周围空间, 而不是任意的堆积。空间异构体就是指那些配位体相同、内外界相同而仅是配位体在中心离子周围空间分布不同的一些配合物。它们又分成几何异构和旋光异构, 这里只讨论配合物的几何异构现象 (geometric isomerism)。



顺式异构体



反式异构体

例如  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  有左面两种几何异构体。这种配合物具平面正方形<sup>①</sup> 结构, 如它的 2 个  $\text{NH}_3$  和 2 个  $\text{Cl}^-$  分别占据相邻位置者则称为顺式 (cis-) 结构, 而彼此处于对角位置者称为反式 (trans-) 结构。这两种几何异构体的制备方

法、颜色和化学性质都不相同, 表 14.5 列出它们的差别以资比较。

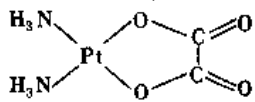
顺式和反式  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  性质的最大差异在于, 前者是一个很好的抗癌药物称为 Cisplatin (或顺铂)<sup>②</sup> 而后者则不是。当它们进入到人体中, 顺铂能迅速而又牢固地与 DAN (去氧核糖核酸) 结合在一起成为一种隐

① 配位数为 4 的另一类配合物具有正四面体构型, 正四面体型配合物没有几何异构体。

② 铂的英文名称 Platinum 故简称顺式- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  为 Cisplatin (顺铂)。

蔽的 cis-DAN 加合物,它能干扰 DAN 的复制,阻止癌细胞的再生;而 trans-加合物由于结构联结方式的“笨拙”,生成后很快为细胞识别而被除掉,因此它没有抗癌功能。但由于顺铂仍有副作用,目前国内外学者在研究总结这个简单异构体药物作用的基础上,仍致力于研制类似于顺铂、有效但无副作用的抗癌新药。

表 14.5 顺式、反式 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 的性质

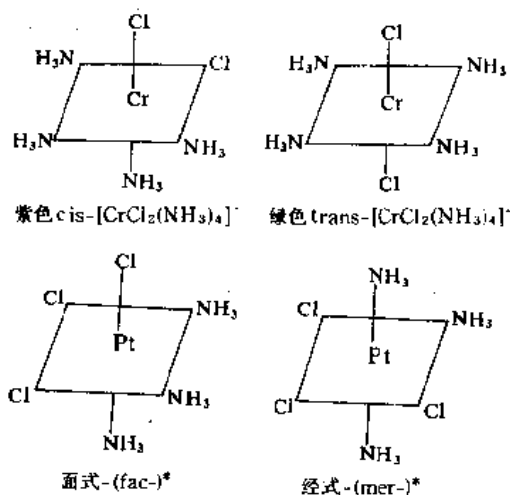
	顺 式	反 式
制备方法	$\text{K}_2[\text{PtCl}_4] \xrightarrow{\text{氨水处理}} \text{K}[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)]$ $\xrightarrow{\text{氨水}} \text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$	$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \xrightarrow[\text{或用 HCl 处理}]{\text{加热到 } 250^\circ\text{C}} \text{trans-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$
颜色	棕黄色	淡黄色
极性	结构不对称,偶极矩 $\mu \neq 0$	结构对称, $\mu = 0$
溶解度	易溶于极性溶剂中 0.2577 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$	难溶于极性溶剂中 0.0366 g/100 g $\text{H}_2\text{O}$
化学反应	邻位的 $\text{Cl}^-$ 先被 $\text{OH}^-$ 取代, 然后被草酸根取代 	不能转变为草酸配位化合物,因草酸根中两个配位氧原子不能取代对位上的 $\text{OH}^-$ 离子

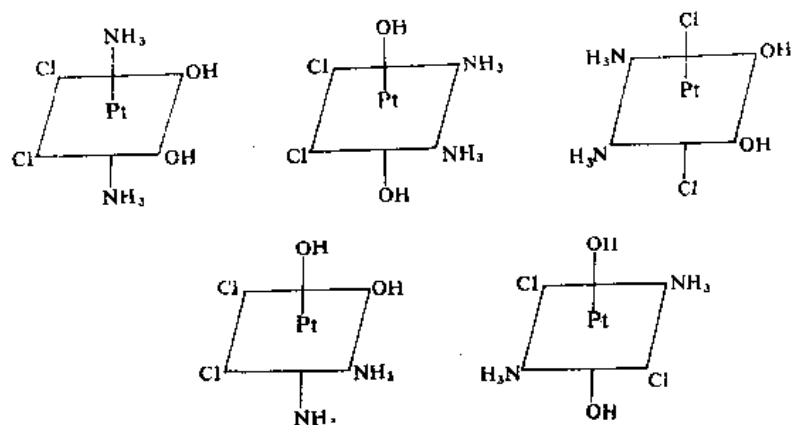
$\text{Pd}(\text{I})$ 、 $\text{Au}(\text{II})$  等金属离子都易于生成类似的顺反异构体  $[\text{MX}_2\text{A}_2]$ 、 $[\text{MX}_2\text{AB}]$ 、 $[\text{MX}_2\text{YA}_2]$ , 其中 M 代表中心离子, A 和 B 代表中性配位体, X 和 Y 代表 -1 价阴离子配位体如  $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SCN}^-$  以及  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  等。

配位数为 6 的八面体形配合物也存在类似的顺、反异构体如  $[\text{MX}_2\text{A}_4]$ , 其中中心离子可以是  $\text{Cr}(\text{II})$ 、 $\text{Co}(\text{I})$ 、 $\text{Pt}(\text{IV})$  及其他铂系金属离子。它们都有两种异构体,例如  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$ , 其顺式为紫色而反式是绿色。

具有  $[\text{MX}_3\text{A}_3]$  型式的配离子,如右图中的  $[\text{PtCl}_3(\text{NH}_3)_3]^+$  也只有两种异构体,分别称为面式和经式异构体。

另一类具有  $[\text{MX}_2\text{Y}_2\text{A}_2]$  型式的配离子,如  $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_2]$ , 可有 5 种异构体。



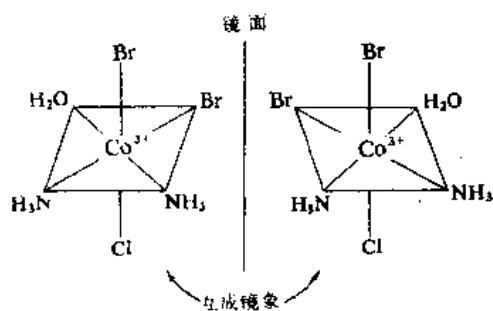


由于有各种不同的单基或多基配位体以及不同的配合物空间结构,空间几何异构体种类繁多,不胜枚举。现将一些基本配合物类型的异构体数目列于表 14.6 中以资参考。表中 X、Y、Z、K 分别代表中心离子 M 的单基配位体,这里没有标出配离子的电荷。

表 14.6 内界组成不同的配离子异构体数目

配离子类型	几何异构体数目	实例(铂配位化合物)	配离子类型	几何异构体数目	实例(铂配位化合物)
$MX_6$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_2, K_2[PtCl_6]$	$MX_5Y$	1	$[PtCl(NH_3)_5]Cl_3, K[PtCl_5(NH_3)]$
$MX_3Y_3$	1	$[PtCl(NH_3)_3]Cl, K[PtCl_3(NH_3)_3]$	$MX_4Y_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_4]Cl_2, [PtCl_4(NH_3)_2]$
$MX_2Y_2Z_2$	2	$[PtCl_2(NH_3)_2]$	$MX_3Y_2Z$	2	$[PtCl_3(NH_3)_3]Cl$
$MX_2YZ_2$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_2]$	$MX_4YZ$	2	$[PtCl(NO_2)(NH_3)_4]Cl_2$
$MX_3YZK$	3	$[PtBrCl(NH_3)Py]$	$MX_3Y_2Z$	3	$[PtCl_3(OH)(NH_3)_2]$
$MX_6$	1	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4, K_2[PtCl_6]$	$MX_2Y_2Z_2$	5	$[PtCl_2(OH)_2(NH_3)_2]$

就配合物空间异构体而言,除几何异构体外还存在旋光异构体。旋光异构体是指两种异构体的对称关系



类似于一个人左手和右手,互成镜像关系。例如,左图为 $[CoBr_2Cl(NH_3)_2(H_2O)]$ 的两个立体旋光异构体。具有旋光异构的配合物可使平面偏振光发生方向相反的偏转,其中一种称为右旋(用符号  $d$  表示)旋光异构体,另一种称为左旋(用符号  $l$  表示)旋光异构体。事实上,动植物体内含有许多具有旋光活性的有机化合物,这类配合物对映体在生物体内的生理功能有极大的差异,如存在于烟草中的天然左旋尼古丁对人体的毒性比实验室制得的右旋尼古丁大得多。

既然配合物由中心离子和配位体所组成,那么中心离子和配位体之间通过什么作用力结合在一起?这种结合力的本质是什么?为什么配离子具有一定的空间构型而它们的稳定性又各不相同?19世纪末 Werner 曾提出一些设想试图回答上述问题,但没有成功。直到本世纪,在

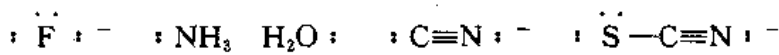
近代原子和分子结构理论建立以后,用现代的价键理论,晶体场理论,配位场理论才较好地阐明了配合物化学键的本质。

## 14.4 价键理论

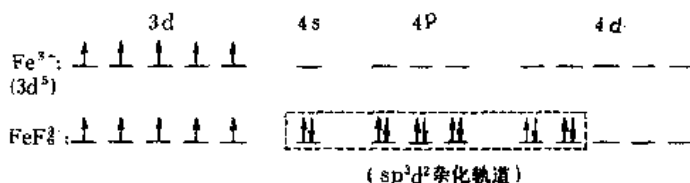
Pauling 首先将分子结构的价键理论应用于配合物,后经他人修正补充,逐渐形成近代配合物价键理论,这一理论可从以下两方面进行讨论。

### 1. 键的本质和配位化合物的分类

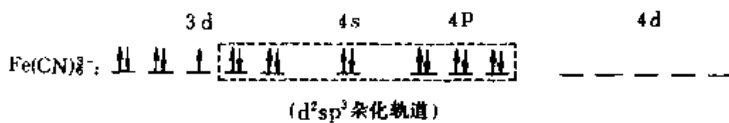
配合物中心离子与配位体之间的结合,一般是由于配位原子孤对电子轨道与中心离子(或原子)的空轨道重叠,两者共享该电子对而形成配位键。因此形成的配位键从本质上说是共价性质的。配位键的形成条件则是:首先配位体必须含有孤对电子,如



等离子或中性分子,其次中心体必须具备相应的空轨道。以  $\text{FeF}_6^{3-}$  配位离子的形成为例加以说明。当  $\text{Fe}^{3+}$  离子与  $\text{F}^-$  离子接近时, $\text{Fe}^{3+}$  离子最外层的空轨道,1个4s,3个4p和2个4d空轨道杂化为6个等能量的  $sp^3d^2$  杂化轨道,它们分别与6个含孤对电子的  $\text{F}^-$  离子的p轨道相重叠而形成6个配位键,形成十分稳定的  $\text{FeF}_6^{3-}$  配位离子。以上过程可用以下轨道图来表示,注意6个  $sp^3d^2$  杂化轨道中的所有电子对都是由  $\text{F}^-$  离子所提供的。



但  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  配离子的形成情况与上述有所不同。当6个  $\text{CN}^-$  离子接近  $\text{Fe}^{3+}$  时, $\text{Fe}^{3+}$  离子中的5个价电子挤入3个3d轨道上,其余2个3d空轨道再加上外层的1个4s和3个4p轨道组成6个  $d^2sp^3$  杂化轨道,这些杂化轨道分别与6个含孤对电子的  $\text{CN}^-$  离子轨道重叠形成  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  配离子。其轨道图如下:



凡配位体的孤对电子填入中心离子外层杂化轨道所形成的配合物(如上述  $\text{FeF}_6^{3-}$  配离子情况),称为**外轨形配合物**(outer orbital coordination compound)。其中象卤素、氧(如  $\text{H}_2\text{O}$  配体以氧配位)等配位原子电负性较高,不易给出孤对电子,它们倾向于占据中心离子的外轨,而对其内层d电子排布几乎没有影响,故内层d电子尽可能分占每个3d空轨道而自旋平行,因此未成对电子数较高,所以这类配合物又被称为**高自旋(high spin)型配合物**。它们常常具有顺磁性,未成对电子数目越多,顺磁磁矩越高。根据磁学理论,如物质磁性大小以磁矩  $\mu$  表示, $\mu$  与未成对电子数( $n$ )之间有

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

关系式中  $\mu_B$  称为波尔磁子,是磁矩单位。表 14.7 列出一些高自旋型配合物的磁矩。

表 14.7 某些高自旋配合物的电子结构和磁矩

配离子	中心离子内层(n-1) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(波尔磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{FeF}_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$	$sp^3d^2$	5	5.92	5.88
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$sp^3d^2$	4	4.90	5.30
$\text{CoF}_6^{3-}$	$\text{Co}^{3+}$	$sp^3d^2$	4	4.90	—
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$sp^3d^2$	3	3.87	—
$\text{MnCl}_4^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$sp^3$	5	5.92	5.88

配位体的孤对电子填入中心离子内层杂化轨道[如上述  $\text{Fe}(\text{CN})_6^-$  配离子的情况]形成的配合物称为内轨型配合物(inner orbital coordination compounds)。象碳(如  $\text{CN}^-$  配体以 C 配位)、氮(如  $-\text{NO}_2^-$  配体以 N 配位)等配位体原子电负性较低容易给出孤对电子,它们在接近中心离子时对内层 d 电子影响较大,使 d 电子发生重排,电子挤入少数轨道,故自旋平行的 d 电子数目减少,磁性降低,甚至变为反磁性物质。所以这类配合物又称为低自旋(low spin)配合物。表 14.8 列出一些常见低自旋配合物的电子结构与磁矩。

表 14.8 某些低自旋型配合物的电子结构和磁矩

配离子	中心离子内层(n-1) “轨道”电子排布	杂化轨道 类型	未成对 电子数	磁矩(波尔磁子单位)	
				理论值( $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ )	实验值
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Fe}^{3+}$	$d^2sp^3$	1	1.73	2.3
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$\text{Co}^{3+}$	$d^2sp^3$	0	0	0
$\text{Mn}(\text{CN})_6^{3-}$	$\text{Mn}^{2+}$	$d^2sp^3$	1	1.73	1.70
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$\text{Ni}^{2+}$	$dsp^2$	0	0	0

上述配合物的分类都是基于将所有配键都看成共价性质的,如称为外轨型的配合物中心离子轨道采取  $ns-np-nd$  杂化方式,采用  $(n-1)d-ns-np$  杂化方式则称为内轨型。由于  $(n-1)d$  轨道的能量比  $nd$  轨道低,所以一般内轨型配合物比外轨型配合物稳定,这一推测与实验测得前者配位键键长较短的结果也是一致的。

一般说来,卤素离子、 $\text{H}_2\text{O}$  分子等配位体与中心离子易形成外轨型配合物(高自旋);而  $\text{CN}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  等配位体倾向于与中心离子结合成稳定的内轨型配合物(低自旋); $\text{NH}_3$  分子则介乎两者之间,随中心离子不同,既有高自旋,也有低自旋配合物。

初期配合物价键理论将中心体和配位体之间的化学键分成两大类:一类是带正电的中心离子与带负电的配位体或带偶极矩的配位体,通过静电作用力而结合在一起,由此形成的化学键称为电价配键,相应的配合物称为电价配合物;另一类是由配位体提供孤对电子与中心体的空轨道形成共价键。这种配键称为共价配键,相应的配合物称为共价配合物。电价配键并不引起中心离子未成对电子数的变化,它相当于表 14.7 列举的那些高自旋配合物(或称外轨型配合物)。当形成较强的共价配键时,中心离子未成对电子数常常减少,它们相当于表 14.8 列举的那些低自旋配合物(或称内轨型配合物)。事实上电价键与共价键并无绝对界限,因而把配合物截然分成电价与共价两类是有缺陷的。不管名称如何,根据实验事实,将配合物分为高自旋与低自旋两类,应该是一种简明的划分。

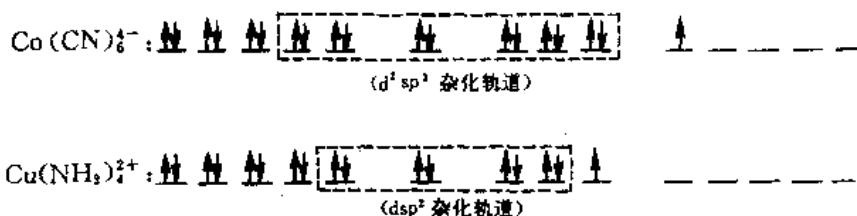
## 2. 配位离子的空间构型

表 14.9 列出常见配离子在形成配键时所采用的杂化轨道类型以及相应的空间构型。

表 14.9 几种配离子空间立体构型

配离子	电子排布	杂化类型	几何构型	配位数
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$		sp	 直线型 (linear)	2
$\text{Cu}(\text{CN})_3^-$		$sp^2$	 平面三角型 (planar triangle)	3
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$		$sp^3$	 正四面体型 (tetrahedron)	4
$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$		$dsp^2$	 四方型 (square planar)	4
$\text{Ni}(\text{CN})_5^{3-}$ $\text{Fe}(\text{CO})_5$		$dsp^3$	 三角双锥型 (trigonal bipyramid)	5
$\text{FeF}_6^{3-}$		$sp^3d^2$	 八面体 (octahedron)	6
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$		$d^2sp^3$		
$\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$		$d^2sp^3$		

价键理论根据配离子所采用的杂化轨道类型较成功地说明了许多配离子的空间结构和配位数,而且解释了高、低自旋配合物的磁性和稳定性差别。但其应用仍有较大的局限性,例如在解释八面体型的  $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$  离子的不稳定性时,从价键理论的角度可以认为这是一种内轨型低自旋配合物,它有一个未成对电子分布在较高能级上,所以它易于失去电子而被氧化,性质极不稳定。这一推测与实验事实非常吻合。然而平面四方型的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子,也有一个未成对的电子位于较高能级上,但  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子却是很稳定的,并不具有还原性。这一点与实验事实是相互矛盾的。



此外,价键理论无法说明高低自旋产生的原因,而且也不能解释配合物的可见和紫外吸收光谱以及过渡金属配合物普遍具有特征颜色的现象,这些问题则可用晶体场理论得到比较满意的解释。

## 14.5 晶体场理论

晶体场理论创立于 1928 年,到 1953 年成功地解释了  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的光谱特性和过渡金属配合物其他性质之后,才受到化学界的普遍重视。晶体场理论的基本要点如下:

(1) 晶体场理论认为配合物中化学键的本质是纯粹的静电作用力。即中心离子和周围配位体的相互作用可以被看作离子晶体中正负离子间的相互作用,中心离子与配位负离子或配位极性分子之间由于静电吸引而放出能量,体系能量降低。

(2) 过渡金属中心离子有 5 个  $d$  轨道,如图 14.2(a) 所示。当它们受到周围非球形对称的配位负电场(负离子或偶极分子的负端)的作用时,配位体的负电荷与  $d$  轨道上的电子相互排斥,不仅使得各  $d$  轨道电子能量普遍升高,而且不同  $d$  轨道的电子因受到的影响不一样,各轨道能量升高值不同,从而发生  $d$  轨道能级分裂。

在八面体配合物中 6 个配位体分别沿着  $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$  方向接近中心离子, $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  电子出现几率最大的方向与配位体负电荷迎头相碰,排斥作用较大使能量升高。但与此同时  $d_{xz}$ 、 $d_{xy}$  和  $d_{yz}$  的电子出现几率最大的方向则与配位体负电荷方向错开,因此所受斥力较小,能量较低。结果在正八面体配位化合物中,原来能量相等的 5 个  $d$  轨道分裂为二组:能量较高的  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  称为  $e_g$ (或  $d_g$ ) 轨道;另一组能量较低的  $d_{xz}$ 、 $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$  轨道称为  $t_{2g}$ (或  $d_t$ ) 轨道<sup>①</sup>。两组轨道能级差常记作  $\Delta_o$ ,也称为分裂能<sup>②</sup>,见图 14.2(b)。

在正四面体配合物中,4 个配位体接近中心离子时正好和坐标轴  $x$ 、 $y$ 、 $z$  错开,避开了  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  的极大值方向,而靠近  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{xz}$  的极大值。它们占据了立方体 8 个顶点中相互错开

①  $e_g$ 、 $t_{2g}$  是群论所用符号,  $d_g$ 、 $d_t$  是晶体场理论所用符号。

② 分裂能符号  $\Delta_o$ , 右下角  $o$  代表八面体(octahedral),  $\Delta_t$  右下角的  $t$  代表四面体(tetrahedral)。

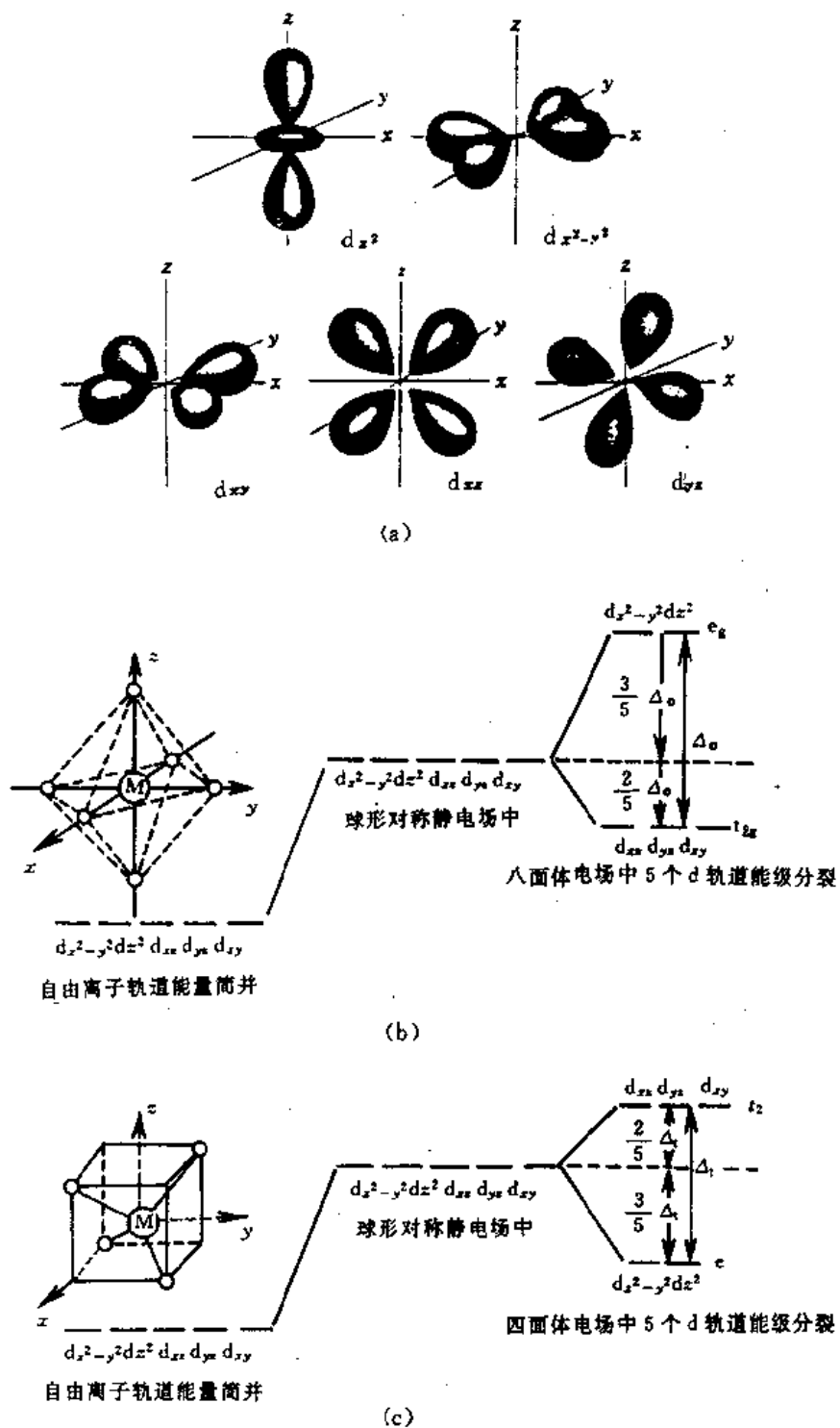


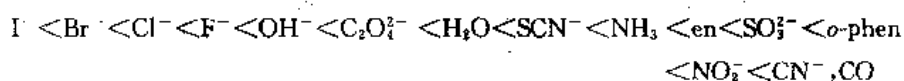
图 14.2 过渡金属 5 个 d 轨道 (a) 和它们在八面体 (b) 及四面体 (c) 配合物中能级分裂情况



的 4 个顶点位置,中心离子 5 个 d 轨道分裂正好与八面体场时相反,即  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  能量低于  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$ ,两组分裂能记作  $\Delta$ ,见图 14.2(c)。

(3) 在不同构型的配合物中,d 轨道能级分裂的情况不同。如图 14.2 所示,八面体和四面体配合物中两组 d 轨道能级分裂情况和分裂能( $\Delta$ )大小就不相同:在四面体中因没有任何 d 轨道正对着配位体,其分裂能  $\Delta_t$  比在八面体中的  $\Delta_o$  要小得多;其他构型的配合物不仅分裂能不同,d 轨道分裂成的能级数目也各异。同一种构型的配合物,分裂能( $\Delta$ )的大小与中心离子(或原子)的种类、价态、在周期表中的位置有关。一般来说,中心离子电荷越高,半径越大,分裂能也越大。周期表中第二过渡系列的金属离子作为中心离子时比第一过渡系列的分裂能大 40~50%,第三过渡系列的又比第二过渡系列的大 20—25%,这些差别都可以根据分子吸收光谱实验数据结合模型推算得知。

在同一种构型的配合物中对于同一中心金属离子,分裂能还与配位体的电荷或偶极矩密切相关。根据光谱实验数据结合理论计算,可以归纳出不同配位体配位场强弱的顺序



弱场配位体 | 中等强场配位体 | 强场配位体

大体上可以将水和  $NH_3$  作为分界而将各种配位体分成强场配位体( $\Delta$ 大,如  $NO_2^-$  或  $CN^-$  等)和弱场配位体( $\Delta$ 小,如  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ,  $F^-$  等)。对不同的中心离子,以上顺序有所差异。

应用上述晶体场理论可以较好地解释配合物的若干性质,例如应用这个理论可以说明为什么  $[FeF_6]^{3-}$  具有高自旋而  $[Fe(CN)_6]^{3-}$  则属于低自旋。晶体场理论认为,在相同构型的  $FeF_6^{3-}$  和  $Fe(CN)_6^{3-}$  配离子中,配位体如果不相同,中心离子 d 轨道分裂能就不同:在这里  $F^-$  离子是弱场配位体,分裂能( $\Delta = 13,700 \text{ cm}^{-1}$ )较小,而  $CN^-$  离子是强场配位体,分裂能( $\Delta = 34,250 \text{ cm}^{-1}$ )较大。由此  $Fe^{3+}$  离子的 5 个 d 电子,在这两种配离子中分占轨道的情况就不会相同了,如图 14.3 所示。

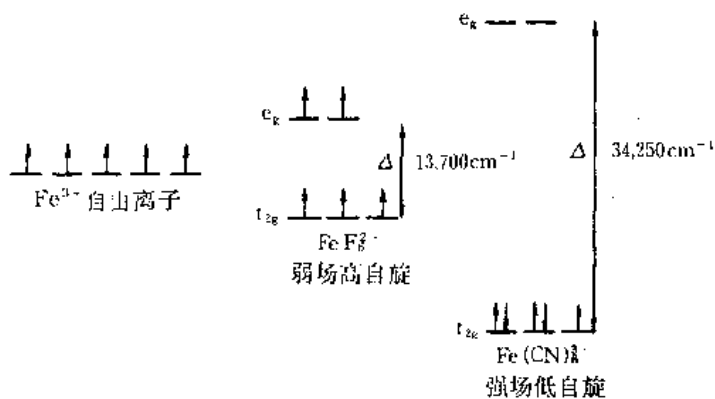
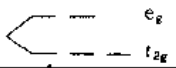
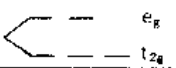

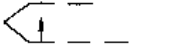
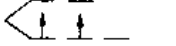

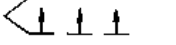
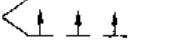
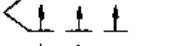
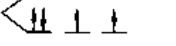
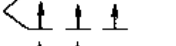
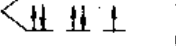
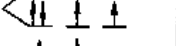
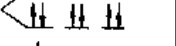
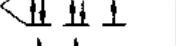
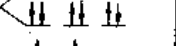
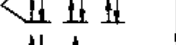
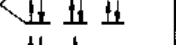
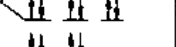
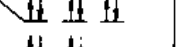
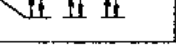
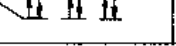


图 14.3  $Fe(III)$  八面体配合物 d 轨道分裂和 d 电子的排布

在  $FeF_6^{3-}$  (弱场)中,5 个 d 电子根据 Hund 规则尽可能分占  $t_{2g}$  和  $e_g$  轨道且自旋平行,以使能量最低,当第四、五个电子填入时,由于分裂能较小,它们倾向分占能量较高的 2 个  $e_g$  轨道,而不挤入能量较低的  $t_{2g}$  轨道,以尽量避免在同一轨道内电子配对,而使能量增高。这个增高的能量在量子力学中称为“电子成对能”(P),在这里电子成对能  $P = 30,000 \text{ cm}^{-1}$ ,因  $P > \Delta$ ,故电子进入  $e_g$  更为稳定。由此,  $FeF_6^{3-}$  中未成对电子数目和自由离子一样,成为高自旋配合物,

具有顺磁性。在  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  (强场) 中正相反,  $P < \Delta$ , 故电子尽可能占据能量较低的  $t_{2g}$  轨道, 5 个 d 电子两两配对, 未成对电子数目为 1, 故称为低自旋配合物。一般来说, 在弱配位场中  $\Delta < P$ , d 电子尽可能占有较多的轨道, 自旋平行而形成高自旋配合物; 而在强配位场中  $\Delta > P$ , d 电子尽可能占据能量较低的轨道形成低自旋配合物。表 14.10 中列出在强弱配位场中, 八面体配合物中心离子的  $d^n$  电子排布情况。

表 14.10 在强、弱配位场中, 八面体配合物中心离子的  $d^n$  电子排布情况

d 电子数	弱场高自旋 	未成对 电子数	强场低自旋 	未成对 电子数
1		1		1
2		2		2
3		3		3
4		4		2
5		5		1
6		4		0
7		3		1
8		2		2
9		1		1
10		0		0

晶体场理论是这样来解释铜氨水合配离子  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  的八面体型空间构型, 因为  $\text{Cu}^{2+}$  的电子构型为  $3d^9$ , 它比电子云对称分布的  $d^{10}$  离子少一个  $e_g$  电子, 其电子排布可以为  $(d_{xy})^2(d_{yz})^2(d_{xz})^2(d_{z^2})^2(d_{x^2-y^2})^1$ 。由此在  $xy$  平面上的 4 个配位体受 d 电子云排斥较少, 而  $z$  轴上 2 个配位体受  $d_{z^2}$  电子排斥较大, 因此得到 4 个较短的 ( $xy$  平面) 和 2 个较长的 ( $z$  轴) 配位键, 形成一个拉长了的不对称八面体。4 个  $\text{NH}_3$  位于平面正方形的 4 个顶角 (实验测得键长各为 207 pm), 而在平面的上下各有一个较远离的  $\text{H}_2\text{O}$  分子 (键长各为 262 pm)。

晶体场理论还令人满意地解释了配合物的颜色。凡能吸收某种波长的可见光, 并将未被吸收的那部分光反射 (或透射) 出来的物质都能呈现颜色。一般认为被物质吸收的光的颜色与反射出的 (即观察到的) 光的颜色为互补色, 两者的关系列于表 14.11。

表 14.11 物质吸收的可见光波长与物质颜色的关系

吸收波长/ $10^2$ pm	波数/ $\text{cm}^{-1}$	被吸收光的颜色	观察到物质的颜色
4000—4350	25,000—23,000	紫	绿黄
4350—4800	23,000—20,800	蓝	黄
4800—4900	20,800—20,400	绿蓝	橙
4900—5000	20,400—20,000	蓝绿	红
5000—5600	20,000—17,000	绿	红紫
5600—5800	17,900—17,200	黄绿	紫
5800—5950	17,200—16,800	黄	蓝
5950—6050	16,800—16,500	橙	绿蓝
6050—7500	16,500—13,333	红	蓝绿

过渡金属配合物大部分都有鲜明的颜色,这是因为它们的 d 轨道分裂能( $\Delta$ )相当于表 14.11 所列的可见光能量。在白光照射下, d 电子吸收其中部分可见光能而从能量较低的  $t_{2g}$  轨道

跃迁到能量较高的  $e_g$  轨道(称 d-d 跃迁)。分裂能( $\Delta$ )越大,电子跃迁所需要的能量就越大,相应吸收的可见光波长就越短;假如被吸收的是波长较短的紫光,则观察到的配合物颜色应为紫色的互补色——黄绿色;如分裂能较小,则相应吸收的可见光波长就较长,假如被吸收的是波长较长的红光,则观察到的配合物颜色应为红色的互补色——蓝绿色。

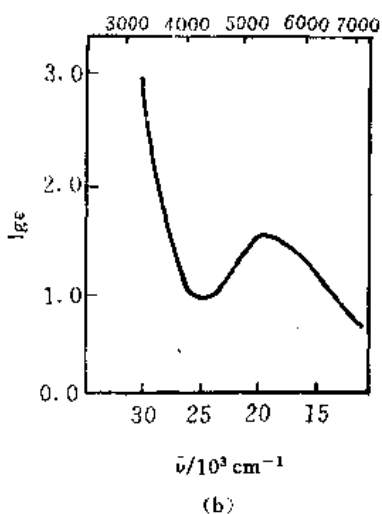
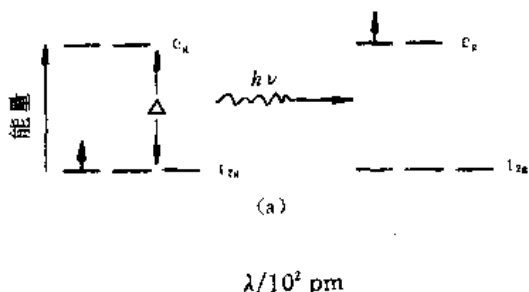


图 14.4  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  吸收绿光光子发生 d-d 跃迁(a)和  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的吸收光谱(b)

例如由光谱实验测得过渡金属钛的水合配离子  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的 d 轨道分裂能( $\Delta$ )为  $20,400 \text{ cm}^{-1}$ 。当白光通过这个配离子的溶液时,  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  中处于  $t_{2g}$  的 d 电子即吸收波长约为  $5000 \cdot 10^2 \text{ pm}$  的蓝绿光,经 d-d 跃迁到  $e_g$  轨道,如图 14.4(a)所示。再由图 14.4(b)  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  的吸收光谱,可知透过溶液或反射的光呈现红紫色,所以人们所见到的  $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  配离子溶液是紫色。

又如,水合配离子  $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  因吸收红光而呈现绿色。但溶液中加入乙二胺(en)后,因乙二胺的强场配位体作用,d-d 分裂能则相应增加,因此溶液也相应由

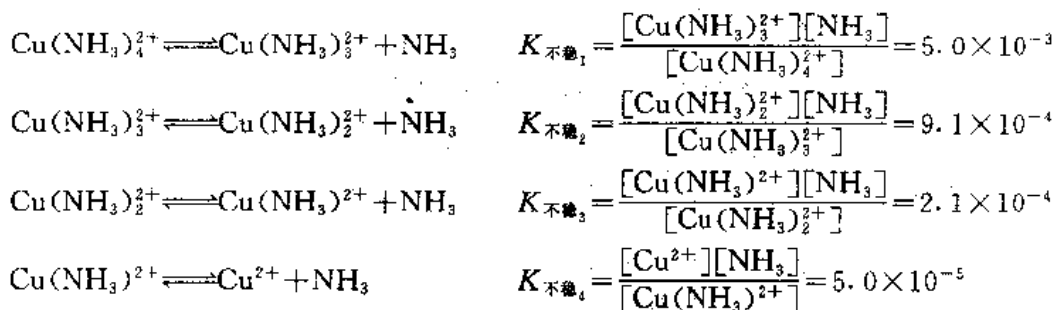
$\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  配离子的绿色转变成  $\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}$  配离子深蓝色(黄色的互补色光)。

在说明配合物磁性和颜色等方面,晶体场理论优于价键理论,但这一理论只从静电作用模型来考虑问题,不能解释为什么会有强弱配位体场之分,且难以说明分裂能大小变化的次序,例如:中性的  $\text{NH}_3$  分子为什么比带负电荷的卤素离子分裂能更大,而  $\text{CO}$  和  $\text{CN}^-$  等配位体的

分裂能则特别大, 这些问题都无法单纯用静电场解释。实际上经顺磁共振和核磁共振等近代实验方法证明, 金属离子的轨道与配位体分子轨道仍有重叠, 也就是说金属离子与配位体之间的化学键具有一定程度的共价成分。从 1952 年开始人们把静电场理论与分子轨道理论结合起来, 即不仅考虑中心离子与配位体之间的静电效应, 也考虑到它们之间所生成的共价键分子轨道的性质, 从而提出配位场理论。配位场理论更为合理地说明配合物结构及其性质的关系, 有关内容都将在后续课程中讨论。

## 14.6 配位平衡及其平衡常数

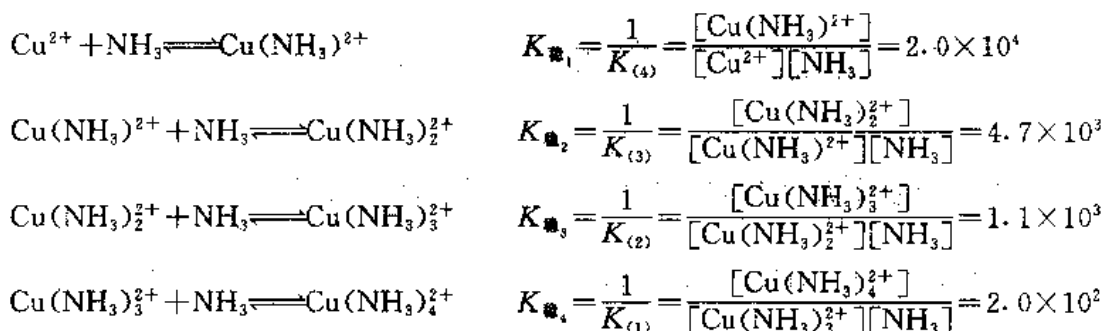
配离子或一些中性配合物在水溶液中经溶剂分子的作用会发生分步解离, 产生一系列配位数不等的配合物。其离解程度用相应的各级解离常数表示, 例如配离子  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  在水溶液中存在下列各级解离平衡及平衡常数。



上述各个  $K_{\text{不稳}}$  是铜氨配离子的逐级解离常数。若将逐级解离常数相乘, 即为  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  离子的总的不稳定常数 (unstability constant), 以  $K_{\text{不稳}}$  表示

$$\frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]} = K_{\text{不稳}_1} \times K_{\text{不稳}_2} \times K_{\text{不稳}_3} \times K_{\text{不稳}_4} = K_{\text{不稳}} = 4.8 \times 10^{-14}$$

上述各步解离反应的逆反应即为各级配离子的生成反应, 相应的平衡常数称为生成常数 (formation constant), 例如



各步生成常数的乘积就是  $\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  生成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的总生成常数。这一常数习惯上常称为配合物的稳定常数 (stability constant), 以  $K_{\text{稳}}$  表示

$$\frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = K_{\text{稳}_1} \times K_{\text{稳}_2} \times K_{\text{稳}_3} \times K_{\text{稳}_4} = K_{\text{稳}}$$

$K_{\text{稳}}$  与  $K_{\text{不稳}}$  互为倒数, 故

$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}} = 2.1 \times 10^{13}$$

表 14.12 列出几种常见金属氨配离子的逐级稳定常数。

表 14.12 几种金属氨配离子的逐级稳定常数

配离子	$K_1$	$K_2$	$K_3$	$K_4$	$K_5$	$K_6$
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$2.2 \times 10^3$	$5.1 \times 10^3$				
$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.3 \times 10^2$	$2.8 \times 10^2$	$3.2 \times 10^2$	$1.4 \times 10^2$		
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.0 \times 10^4$	$4.7 \times 10^3$	$1.1 \times 10^3$	$2.0 \times 10^2$	0.35	
$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$6.3 \times 10^2$	$1.7 \times 10^2$	$5.4 \times 10^1$	$1.5 \times 10^1$	5.6	1.1

由表 14.12 所列数据可见,一般配离子的逐级稳定常数彼此相差不大,因此在计算离子浓度时必须考虑各级配离子的存在。但在实际工作中,一般总是加入过量配位试剂(又称络合剂),这时金属离子绝大部分处在最高配位数的状态,故其他较低级配离子可忽略不计。如果只需求简单金属离子的浓度,只需按总的  $K_{\text{不稳}}$ (或  $K_{\text{稳}}$ )作计算,这样计算就大为简化了。表 14.13 列出一些常见配离子的  $K_{\text{稳}}$  值。

表 14.13 一些常见配离子的稳定常数\*

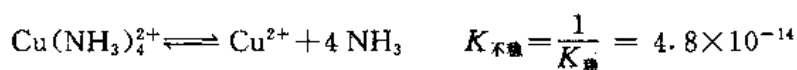
配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
<b>1:1</b>		$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$[\text{HgL}_4]^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{MgY}^{2-}$	$4.4 \times 10^8$	$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$2.0 \times 10^{38}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{CaY}^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$	<b>1:3</b>		<b>1:6</b>	
$\text{FeY}^2$	$2.1 \times 10^{14}$	$[\text{FeF}_3]$	$1.1 \times 10^{12}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.3 \times 10^5$
$\text{CuY}^{2-}$	$5.0 \times 10^{18}$	$[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$	$2 \times 10^{20}$	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.4 \times 10^5$
$\text{HgY}^{2-}$	$6.3 \times 10^{21}$	<b>1:4</b>		$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5.5 \times 10^8$
$\text{FeY}^-$	$1.7 \times 10^{24}$	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{3-}$	$1.0 \times 10^5$	$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$
$\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$	$2.2 \times 10^3$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.9 \times 10^9$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.0 \times 10^{36}$
<b>1:2</b>		$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$2 \times 10^{25}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.1 \times 10^7$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5.0 \times 10^{16}$		
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$	$1.3 \times 10^{21}$				

\* 有些书不加标注地用  $K$  表示配位(络合)反应的平衡常数,阅读或采用时应注意辨别它是  $K_{\text{稳}}$  还是  $K_{\text{不稳}}$ 。

必须指出,用  $K_{\text{稳}}$  值的大小比较配离子的稳定性时,只有在相同类型的情况下才行。

**【例 14.2】** 计算在含有  $[\text{NH}_3]$  为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  溶液中的  $[\text{Cu}^{2+}]$ 。

**解** 设  $[\text{Cu}^{2+}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



$$0.10 \quad \quad \quad x \quad \quad \quad 1.0$$

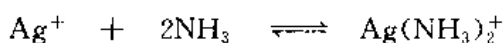
$$\frac{[\text{Cu}^{2+}][1.0]^4}{[0.10]} = 4.8 \times 10^{-14}$$

$$x = [\text{Cu}^{2+}] = 4.8 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

但须注意,在  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  溶液中总存在有各级低配位离子即  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_3^+$ 、 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  和  $\text{Cu}(\text{NH}_3)^+$  离子,因此不能认为溶液中  $[\text{Cu}^{2+}]$  与  $[\text{NH}_3]$  之比是 1:4 关系。在上例中因有过量氨存在,且  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  的  $K_{\text{稳}}$  又很大,故忽略配离子的解离部分是较合理的。切记,反应方程式中的系数并不代表溶液中离子实际的 mol 比,正像  $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$  式子并不代表  $\text{H}_2\text{S}$  一步解离出 2 个  $\text{H}_3\text{O}^+$  和 1 个  $\text{S}^{2-}$  离子一样。

**【例 14.3】** ①将  $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与氨水 ( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合,计算溶液中  $[\text{Ag}^+]$ 。②以  $\text{NaCN}$  溶液 ( $10.0 \text{ cm}^3$ ,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 代替氨水,溶液中  $[\text{Ag}^+]$  又是多少?

**解** ①两种溶液混合后,溶液中存在过量  $\text{NH}_3$ ,  $\text{Ag}^+$  定量地转变为  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  而每形成 1 mol  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  要消耗 2 mol  $\text{NH}_3$



起始浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 0.10      0.50

平衡浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $x$        $0.50 - 2 \times 0.10$       0.10

由于  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$   $K_{\text{稳}}$  ( $1.1 \times 10^7$ ) 甚大,反应进行较完全。设平衡时  $[\text{Ag}^+]$  为  $x$ , 代入银氨配离子平衡常数式,得到

$$x = [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2 \cdot K_{\text{稳}}} = \frac{0.10}{[0.30]^2 \times 1.1 \times 10^7} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

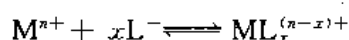
②同样方法可以计算得到在含有过量  $\text{NaCN}$  溶液中  $\text{Ag}^+$  浓度

$$y = [\text{Ag}^+] = \frac{[\text{Ag}(\text{CN})_2^-]}{[\text{CN}^-]^2 K_{\text{稳}}} = \frac{0.10}{[0.30]^2 \times 1.3 \times 10^{21}} = 8.5 \times 10^{-22} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

计算结果表明,  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  比  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  更加稳定。

## 14.7 配位平衡的移动

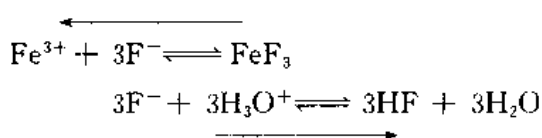
配离子  $\text{ML}_x^{(n-x)+}$ 、金属离子  $\text{M}^{n+}$  和配位体  $\text{L}^-$  在水溶液中存在



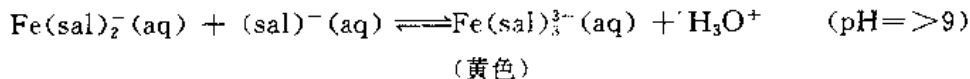
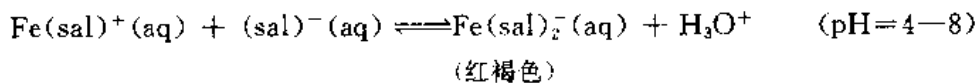
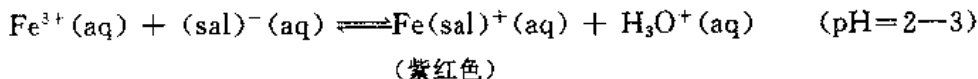
配位平衡。如向溶液中加入各种试剂(包括酸、碱、沉淀剂,氧化还原剂或其他配合剂),由于这些试剂与  $\text{M}^{n+}$  或  $\text{L}^-$  可能发生各种化学反应,势将导致上述配位平衡移动,其结果是原溶液中各组分的浓度发生变动。这一过程所涉及的就是配位平衡与其他各种化学平衡相互联系的多重平衡,下面我们结合实例讨论有关的各类平衡问题。

### 1. 配位平衡与酸碱平衡

许多配位体是弱酸根(如  $\text{F}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等),它们能与外加的酸生成弱酸而使平衡移动,例如当  $[\text{H}_3\text{O}^+] > 0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{FeF}_3$  配合物将按下列平衡中箭头所指方向解离



配合物越不稳定,生成的酸越弱,则配离子越容易被加入的酸所离解。在不同的 pH 条件下,  $\text{Fe}^{3+}$  与水杨酸( $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ , salicylic acid)可生成下列各种有色螯合物

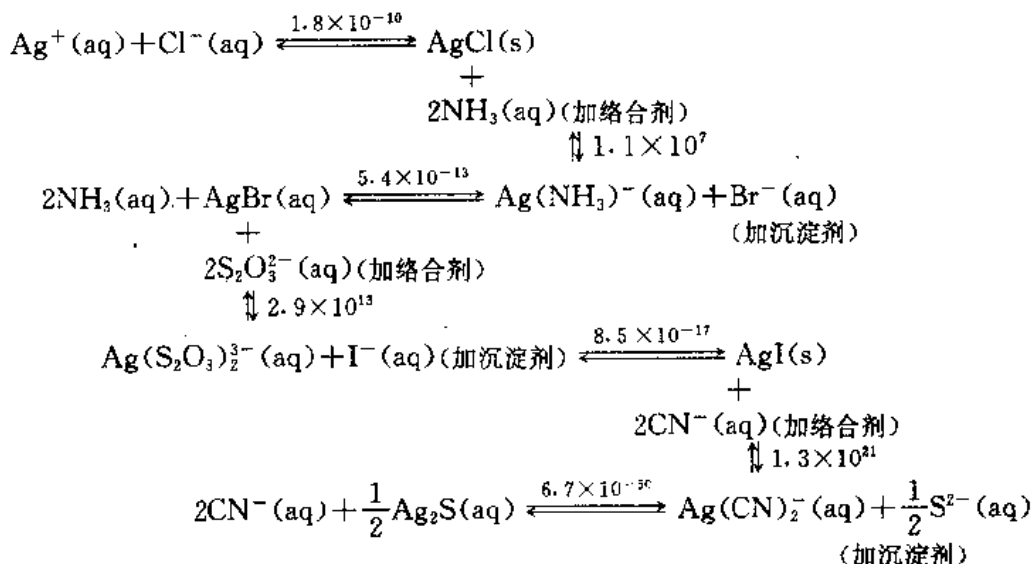


在比色分析中用缓冲溶液控制溶液的 pH,使  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{sal}^{-}$  基本上只生成某一种组成的螯合物,就可以根据这种有色螯合物颜色的深浅测定  $\text{Fe}^{3+}$  的浓度<sup>①</sup>。

又如,  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  可与 EDTA 生成螯合物  $\text{ZnY}^{2-}$ 、 $\text{CaY}^{2-}$ ,但这两种螯合物的稳定性不同(它们的  $\lg K_{\text{稳}}$  分别为 16.4 和 11.0)。若控制溶液的 pH 在 4—5,则 EDTA 只与  $\text{Zn}^{2+}$  反应,而不与  $\text{Ca}^{2+}$  作用,这样就能利用控制酸度提高反应选择性。

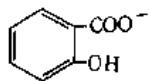
## 2. 配位平衡与沉淀平衡

在一只烧杯中放入少量  $\text{AgNO}_3$  溶液,再加数滴  $\text{KCl}$  溶液,溶液内立即生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀;然后再向烧杯中滴加氨水,由于  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{+}$  的生成, $\text{AgCl}$  沉淀不断溶解,继续滴加氨水直至  $\text{AgCl}$  沉淀完全溶解;若再加入少量  $\text{KBr}$  溶液,则  $\text{Br}^{-}$  可与银氨溶液中的  $\text{Ag}^{+}$  生成乳黄色  $\text{AgBr}$  沉淀;若再滴加  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液,则  $\text{AgBr}$  沉淀又将溶于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液;此时如向溶液中再滴加  $\text{KI}$  溶液,则又将析出溶解度更小的黄色  $\text{AgI}$  沉淀;若再向溶液中滴加  $\text{KCN}$  溶液,由于生成更加稳定的  $\text{Ag}(\text{CN})_2^{-}$ , $\text{AgI}$  沉淀又复溶解;此时若再加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液,则最终生成棕黑色  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀。由于  $\text{Ag}_2\text{S}$  的溶度积极小,至今还未能找到可以显著溶解  $\text{Ag}_2\text{S}$  的配合试剂。以上各步过程可由下列沉淀平衡和配位平衡式来表示。

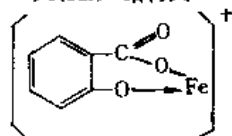


①

水杨酸根结构式



$\text{Fe}(\text{sal})^{+}$  结构式



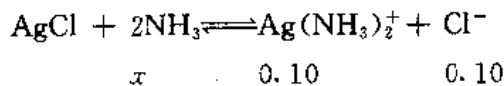
与沉淀生成和溶解相对应的是配合物的解离和形成,决定上述各反应方向的是  $K_{\text{稳}}$  和  $K_{\text{sp}}$  相对大小,以及配合剂与沉淀剂的浓度。配合物的  $K_{\text{稳}}$  值越大,越易于形成相应配合物,沉淀越易溶解;而沉淀的  $K_{\text{sp}}$  越小,则配合物越易解离生成沉淀。有关配合剂与沉淀剂的加入量可根据沉淀和配位平衡在内的多重平衡来计算。表14.14中列出了上述实验中有关的双重平衡常数,除了第一个反应以外,其他各个反应的  $K$  值都较大,故反应进行得较为完全。

表14.14 配位平衡与沉淀溶解平衡的双重平衡常数

① $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$	$K_1 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \times K_{\text{sp},\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-3}$
② $\text{AgBr} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{Br}^-$	$K_2 = K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} \times K_{\text{sp},\text{AgBr}} = 15.7$
③ $\text{AgI} + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{I}^-$	$K_3 = K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{CN})_2^-} \times K_{\text{sp},\text{AgI}} = 1.1 \times 10^5$
④ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^- \rightleftharpoons \text{AgBr} \downarrow + 2\text{NH}_3$	$K_4 = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Br}^-]} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]} = \frac{1}{K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \times K_{\text{sp},\text{AgBr}}} = 1.7 \times 10^5$
⑤ $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{I}^- \rightleftharpoons \text{AgI} \downarrow + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$K_5 = \frac{1}{K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}} \times K_{\text{sp},\text{AgI}}} = 4.1 \times 10^5$
⑥ $2\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} \downarrow + 4\text{CN}^-$	$K_6 = \frac{1}{(K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{CN})_2^-})^2 \times K_{\text{sp},\text{Ag}_2\text{S}}} = 8.8 \times 10^6$

**【例14.4】** ①欲使0.10 mmol的AgCl完全溶解,生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 离子,最少需要1.0 cm<sup>3</sup>多大浓度的氨水?②欲使0.10 mmol的AgI完全溶解,最少需要1.0 cm<sup>3</sup>多大浓度的氨水?需要1.0 cm<sup>3</sup>什么浓度的KCN溶液?

**解** ①假设0.10 mmol AgCl被1.0 cm<sup>3</sup>氨水恰好完全溶解,则在此情况下 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 都是0.10 mol·dm<sup>-3</sup>。若氨水的平衡浓度为 $x$ ,则

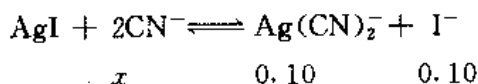


$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} = \frac{0.10 \times 0.10}{x^2} = K_{\text{稳},\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+} \times K_{\text{sp},\text{AgCl}} = 2.0 \times 10^{-3}$$

所以 
$$x = [\text{NH}_3] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-2}}{2.0 \times 10^{-3}}} = 2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这一浓度为维持平衡所需的 $[\text{NH}_3]$ ,另外生成0.10 mmol  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 还需消耗 $0.10 \times 2$  mmol  $\text{NH}_3$ ,故共需 $\text{NH}_3$ 的量为: $2.2 + 0.2 = 2.4$  mmol。即最少需要1.0 cm<sup>3</sup>浓度为2.4 mol·dm<sup>-3</sup>氨水。

②同样可计算出溶解AgI所需氨的浓度是 $3.3 \times 10^3$  mol·dm<sup>-3</sup>,氨水实际上不可能达到这样大的浓度,所以AgI沉淀不可能被氨水溶解。若改用KCN溶液,同样也可计算溶解沉淀所需的最低KCN浓度





$$\frac{0.10 \times 0.10}{x^2} = K_{\text{稳}, \text{Ag}(\text{CN})_2^-} \times K_{\text{sp}, \text{AgI}} = 1.1 \times 10^5$$

$$x = [\text{CN}^-] = \sqrt{\frac{1.0 \times 10^{-2}}{1.1 \times 10^5}} = 3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

故共需  $\text{CN}^-$  的量为  $3.0 \times 10^{-4} + 0.20 \approx 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCN}$ 。显然,  $\text{AgI}$  沉淀是易溶于  $\text{KCN}$  的。

**【例14.5】** 计算  $\text{AgBr}$  在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨溶液中的溶解度。

解  $\text{AgBr} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Br}^- \quad K = K_{\text{稳}} \times K_{\text{sp}} \approx 5.9 \times 10^{-6}$

$$1.0 - 2x \quad x \quad x$$

$$\frac{x^2}{(1-2x)^2} = 5.9 \times 10^{-6}, \text{ 因 } K \text{ 值很小, } x \ll 1, \text{ 所以 } 1-2x \approx 1$$

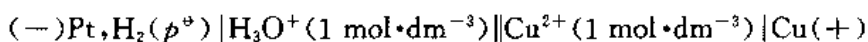
$$x^2 = 5.9 \times 10^{-6}$$

$$\text{故所求溶解度 } S = x = \sqrt{5.9 \times 10^{-6}} = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这类沉淀配位多重平衡在生产和科学试验中均有广泛的应用:例如必须用海波( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ )溶液溶解胶片上未感光的  $\text{AgBr}$  乳胶,而不是用  $\text{NH}_3$  水;又如,可用生成  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀的方法来回收  $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$  定影液和  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$  电镀液中的  $\text{Ag}^+$  离子。

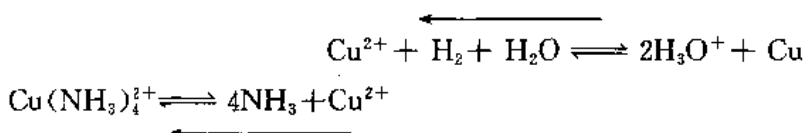
### 3. 配位平衡与氧化还原平衡

配位平衡与氧化还原平衡也可以相互影响。例如从标准电极电势判断,  $\text{H}_2$  可以还原  $\text{Cu}^{2+}$



$$E_{\text{电池}}^\ominus = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus - E_{\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.34 - 0.00 = +0.34 \text{ V}$$

在  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中加入过量氨水后,  $\text{Cu}^{2+}$  几乎完全转化为  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 。由于  $\text{Cu}^{2+}$  浓度大幅度降低,甚至导致上述平衡向逆方向进行,其过程可表示为



在铜氨配位反应达到平衡之后,可计算  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$

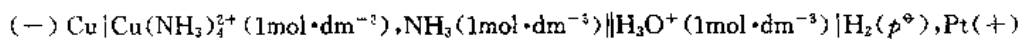
$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K_{\text{稳}}[\text{NH}_3]^4}$$

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0591}{2} \lg [\text{Cu}^{2+}] = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{K_{\text{稳}}[\text{NH}_3]^4}$$

若  $[\text{NH}_3] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}] \approx 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则上式可写成

$$E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{K_{\text{稳}}} = 0.34 + \frac{0.0591}{2} \lg \frac{1}{2.1 \times 10^{13}} = -0.05 \text{ V}$$

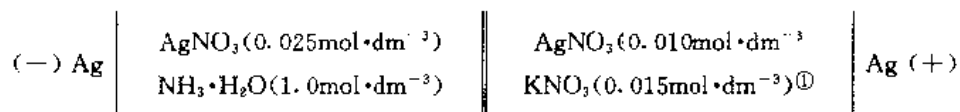
可见在上述条件下,  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  降为负值,而使电池反应的方向发生了变化。Cu 在  $\text{NH}_3$  存在的左侧半电池中被氧化为  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  则在右侧半电池中获得电子被还原为  $\text{H}_2$ , 即



这是配位平衡影响氧化还原反应的一个明显例证。

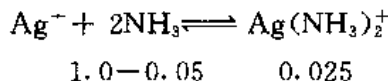
反过来我们也可以设计一个含有配位平衡的半电池,并使它与标准氢电极(或标准甘汞电极)相连接组成电池,测定这个电池的电动势,然后由 Nernst 方程求得  $K_{\text{稳}}$ 。

**【例14.6】** 实验测得下列电池



电动势  $E = 0.40 \text{ V}$ , 试求  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  的  $K_{\text{稳}}$ 。

**解** 左侧半电池中的配位平衡为



$$\frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{Ag}^+][\text{NH}_3]^2} = K_{\text{稳}}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{0.025}{K_{\text{稳}}(1.0 - 0.050)^2} = \frac{0.028}{K_{\text{稳}}}$$

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = [E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0591 \lg(0.010)] - [E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus + 0.0591 \lg\left(\frac{0.028}{K_{\text{稳}}}\right)]$$

$$0.40 = 0.0591 \lg \frac{0.010 K_{\text{稳}}}{0.028}$$

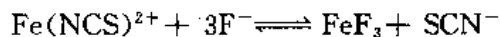
$$K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^7$$

#### 4. 配合物之间的转化和平衡

多数过渡金属离子的配合物都有颜色,可用这些特征颜色来鉴定离子的存在。但一种配合试剂有时能同时与两种金属离子生成不同颜色的配离子,就要相互干扰。例如钴盐溶液中若含有少量杂质3价铁离子,当加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$  试剂鉴定  $\text{Co}^{2+}$  离子时,就会同时发生



两个配位平衡<sup>②</sup>。为了消除后者对前者的干扰,可加入  $\text{NH}_4\text{F}$  使  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  生成更稳定的无色  $\text{FeF}_3$  配合物而将  $\text{Fe}^{3+}$  掩蔽<sup>③</sup>起来。这种配合物之间的转化,主要决定于两个配合物稳定常数的差别。考虑以下的转化平衡:



$$\frac{[\text{FeF}_3][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}][\text{F}^-]^3} = \frac{[\text{FeF}_3][\text{SCN}^-]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}][\text{F}^-]^3} \times \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{3+}]}$$

$$= \frac{K_{\text{稳}, \text{FeF}_3}}{K_{\text{稳}, \text{Fe}(\text{NCS})^{2+}}} = \frac{1.1 \times 10^{12}}{2.2 \times 10^3} = 5.0 \times 10^8$$

设达到平衡后  $[\text{SCN}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$[\text{F}^-] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

① 加入  $\text{KNO}_3$  是为了使两个半电池溶液中离子强度相同,正、负离子浓度分别都是  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

② 周期表中第一过渡系列的金属除  $\text{Cu}$  以外,与  $\text{SCN}^-$  形成配离子时,往往是金属离子与  $\text{N}$  原子结合。

③ 分析化学把起掩蔽作用的试剂(如  $\text{NH}_4\text{F}$ )叫作掩蔽剂。

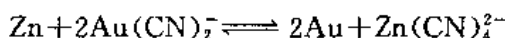
所以  $\frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}]} = 5.0 \times 10^8$

可见溶液中  $\text{Fe}(\text{NCS})^{2+}$  几乎全部转化为  $\text{FeF}_3$  了。

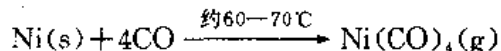
## 14.8 配位化合物的应用

由于配合物在自然界普遍存在,随着科学技术的发展,它在科学研究与生产领域中显示出越来越重要的作用,配合物化学不仅成为无机化学的一个重要组成部分,而且也与其他学科(生物化学、药理学、电化学、有机化学、染料化学等)有密切的关系。下面举例扼要介绍。

无机化学除了研究无机元素化合物的组成结构与性质之间的关系外,还有提取、分离和制备各种无机材料的任务,配合物的应用在其中发挥了重要作用。例如,从矿砂提取 Au 一般是应用了下列两个重要的配合反应:



又如用浓盐酸处理电解铜的阳极泥时,其中 Au、Pt 等贵金属分别生成  $\text{HAuCl}_4$  和  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  等配位化合物,从而可以有效地回收这些稀有贵金属。再如,利用以下反应



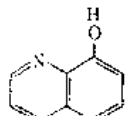
可使金属镍转变为四羰基镍配合物,气态的四羰基镍被加热到  $200^\circ\text{C}$ ,又能分解得到高纯度的镍;铁必须在  $200^\circ\text{C}$ 、2 MPa 以上,才能与 CO 直接生成类似的五羰基铁配合物;钴不能与 CO 发生这个反应。利用上述差别就能将镍与铁、钴分离并提纯。也可以利用在室温下 CO 或烯烃能与  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$  等低价金属离子形成配位键,将 CO 或烯烃与  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、烷烃等分离。近年利用此原理已制成吸附活性和选择性很好的 CO 和烯烃吸附剂。半径几乎相等的稀土元素,它们的化学性质彼此极为相似,通过形成较复杂的配合物以后,扩大它们之间的性质差异可以达到分离提纯的目的。

配合物在分析化学方面的应用更为广泛,为了准确而快速地检出和测定试样中的元素组成,常常需要某些特殊试剂,这些试剂多数是稳定的配合物或螯合物。例如铜的特征试剂(称为铜试剂,即二乙氨基二硫代甲酸钠<sup>①</sup>)在氨性溶液中,能与  $\text{Cu}^{2+}$  离子配位生成棕色螯合物沉淀。又如 8-羟基喹啉<sup>②</sup>等大分子量的有机试剂能与金属离子生成螯合物沉淀,可作为有机沉淀剂。EDTA 是最常用的配合滴定剂。此外,分析化学中常用的指示剂、显色剂和掩蔽剂都在不同程度上利用了各种各样特殊配合物的生成。

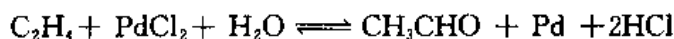
配合物在催化反应中的应用也是十分重要的,例如乙烯( $\text{C}_2\text{H}_4$ )分子可以与过渡金属化合物配位。在形成的配合物中,乙烯分子的立体构型基本不变,但乙烯分子的 C—C 键长则有所增长,从而削弱乙烯双键强度并导致活化,活化中间体再转变成其他产物。例如以  $\text{PdCl}_2$  作催

① 二乙氨基二硫代甲酸钠的结构式为  $2(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{C} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{SNa} \end{matrix}$

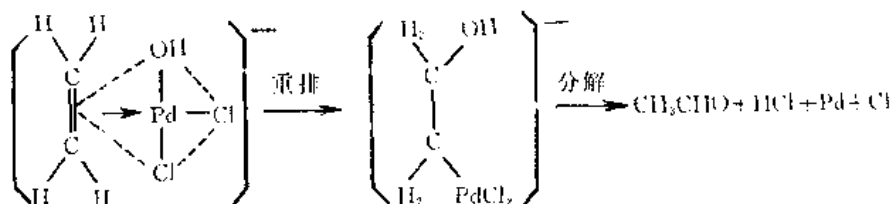
② 8-羟基喹啉结构为



化剂,在常温常压下,乙烯氧化成乙醛



其反应机制可用下式描述:



这样的反应称为配合催化反应,在有机合成反应中极为重要。

配合物在生命化学中更不胜枚举。例如在已知的1000多种生物酶中,约有1/3是复杂的金属离子配合物,这些金属离子(包括  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等)起着催化剂的作用,例如:植物生长中起光合作用的叶绿素是含  $\text{Mg}^{2+}$  的复杂配合物,在动物血液中起着运送氧作用的血红蛋白是  $\text{Fe}^{2+}$  的配合物。这两种配合物结构见图14.5(a)(b)。固氮菌借助于固氮酶而将空气中的  $\text{N}_2$  固

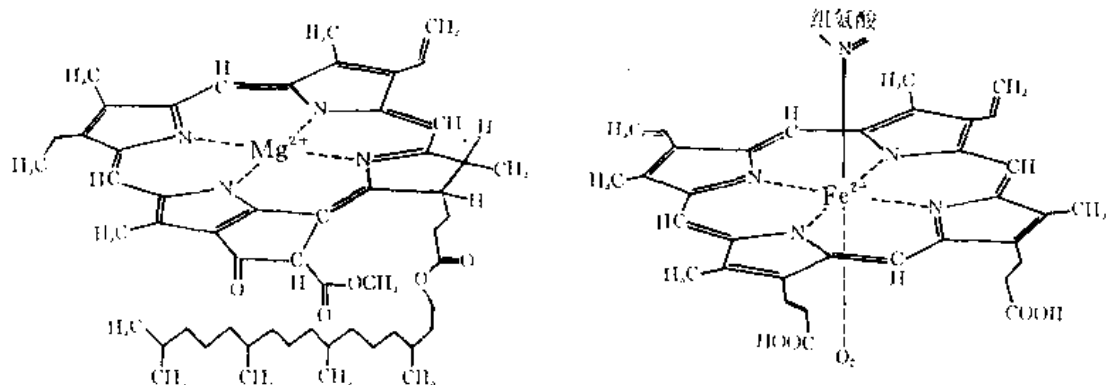


图14.5 叶绿素分子结构(a)和血红蛋白结构(b)

定并还原为  $\text{NH}_4^+$ ,固氮酶则是一种铁、钼蛋白。随着自然科学的发展,人们正在更加深入地解上述催化、光合、呼吸、固氮等生物化学作用的机理,以达到控制及仿生的目的。生物学家正与化学家密切合作,共同研究这些配合物的结构、组成、性能和有关的反应机理,这些课题已成为当今一个十分受关注的科学研究领域。

## 小 结

配位化合物是一大类化合物,它们的种类繁多,且有广泛应用。有关配合物的研究已有近百年的历史。通过 X 射线衍射实验和其他结构化学实验方法,不仅测定了配合物晶体的各种空间几何构型,也证实了配合物的各种异构现象。关于中心体与配位体之间结合本质的探讨是近代化学键理论重要议题之一。初期价键理论提出共价配键与电价配键概念,可以简要说明配合物的几何构型和磁学性质。晶体场理论着重考虑中心体与配位体之间的静电作用力。这一理论较好地解释了配合物的磁性、颜色及其他一些热力学性质。综合分子轨道理论与晶体场理论,近代配位场理论可以更全面地解释络合物的结构和性质,并已发展成为配位化学的基础理

论。本章只要求掌握价键理论,晶体场理论可作一般了解。

配位平衡常数  $K_{\text{稳}}$  (或  $K_{\text{不稳}}$ ) 表明配离子在水溶液中的稳定性。配位平衡经常和酸碱平衡、沉淀平衡或氧化还原平衡同时共存于同一体系。根据各有关平衡常数求得多重平衡常数,便可定量地估计有关平衡的移动方向和程度。这类多重平衡在分析、分离提纯、催化、生化等各个领域都有很实际的应用。

### 课外读物

- [1] 贾桐源“配合物的化学式、命名方面的若干问题”,大学化学 1992(4)27
- [2] 郭宝章“配位化学的奠基人—维纳尔 A. Werner”,化学教育 1981(6)37
- [3] 徐光宪“络合物的化学键理论”,化学通报 1964(10)1
- [4] 钱琪荪“确定八面体配合物异构体构型的数目的简单方法”,化学通报 1989(5)57
- [5] 王则民“晶体场理论在无机化学中的应用”,化学教育 1983(2)14
- [6] 徐华民“试剂颜色的物理学与化学起源”,大学化学 1991(6)47
- [7] 赵梦月“多重平衡原理在无机化学上的应用”,化学通报 1983(2)39

### 思考题

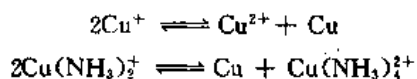
- (1) 试区别配盐与复盐、配合剂和螯合剂。哪些元素的离子或原子容易形成配合物中心体?哪些分子或离子常作为配合物的配位体?它们形成配位化合物时需具备什么条件?
- (2) 在  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  晶体的水溶液中含有哪些离子或分子,写出电离式。
- (3) 试标出下列各配合物的中心离子、配位体以及配位离子的电荷数。  
 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$   $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$   $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$   $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$
- (4) 以下各配合物中心离子的配位数是6,若假定它们的浓度都是  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,试指出各溶液导电能力大小的顺序,并解释之。  
①  $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}$  ②  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$  ③  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  ④  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
- (5) 写出反应方程式,以解释下列现象。  
①  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  混合物如用  $\text{NH}_3$  水处理,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶解而  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  不溶。  
②  $\text{NaOH}$  加入到  $\text{CuSO}_4$  溶液中生成浅蓝色的沉淀;再加入  $\text{NH}_3$  水,浅蓝色沉淀溶解成为深蓝色溶液,如此溶液用  $\text{HNO}_3$  处理又能得到浅蓝色溶液。
- (6)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  及  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$  两种配合物晶体中,配离子分别按面心立方晶格和简单四方晶格排列,能否画出它们的晶胞。
- (7) 价键理论和晶体场理论的基本要点各是什么?后者比前者有何优点?
- (8) 已经测知水溶液中的  $\text{Co}(\text{I})$  形成一种带有3个未成对电子、具有顺磁性的八面体配离子。下面哪一种说法与上述结论一致,并说明理由。  
①  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  晶体场分裂能( $\Delta$ )大于成对能( $P$ );  
② d 轨道分裂后,电子填充情况是  $(t_{2g})^5(e_g)^2$ ;  
③ d 轨道分裂的电子填充情况是  $(t_{2g})^6(e_g)^1$ 。
- (9) 配离子与弱酸(碱)、难溶物在纯水中电离或溶解的情况有何区别?
- (10)  $E_{\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}/\text{Cu}}$  或  $E_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$  分别与  $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}$  或  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$  值比较,是升高或是降低?为什么?

## 习 题

- 14.1 无水  $\text{CrCl}_3$  和氨作用能形成两种配合物,组成相当于  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$  及  $\text{CrCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ 。加入  $\text{AgNO}_3$  溶液能从第一种配合物水溶液中将几乎所有的氯沉淀为  $\text{AgCl}$ ,而从第二种配合物水溶液中仅能沉淀出相当于组成中含氯量  $2/3$  的  $\text{AgCl}$ 。加入  $\text{NaOH}$  并加热时两种溶液都无  $\text{NH}_3$  味。试从配合物的形式推算出它们的内界和外界,并指出配离子的电荷数、中心离子的价数和配合物的名称。
- 14.2 指出下列配合物的中心离子及价数,配位体及配位数,配离子的电荷和配合物名称。  
 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$      $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$      $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$      $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$   
 $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$      $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{ONO})_6]$      $\text{Ni}(\text{CO})_4$      $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$
- 14.3 根据下列配合物的名称写出它们的化学式。  
 ①二硫代硫酸合银(I)酸钠    ②四硫氰二氨合铬(II)酸铵    ③四氯合铂酸(I)六氨合铂(II)  
 ④硫酸一氯一氨二乙二胺合铬(III)    ⑤二氯一草酸根一乙二胺合铁(III)离子
- 14.4 ①指出在下列化合物中,哪些可能作为有效的螯合剂。  
 $\text{H}_2\text{O}$     过氧化氢  $\text{HO}-\text{OH}$      $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$      $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{NH}_2$   
 (a)                      (b)                                      (c)                                      (d)
- ②下列各配合物具有平面四方或八面体几何构型,问其中哪个  $\text{CO}_3^{2-}$  作为螯合剂?  
 $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_5]^+$      $[\text{Co}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)_4]^+$      $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{en})]$      $[\text{Pt}(\text{CO}_3)(\text{NH}_3)(\text{en})]$   
 (a)                                      (b)                                      (c)                                      (d)
- 14.5 画出下列物质的几何图形。  
 ①  $[\text{CuCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  (平面正方形)    ② 顺- $[\text{CoBrCl}(\text{NH}_3)_4]^+$     ③ 反- $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2$   
 ④ 反- $[\text{CrCl}_2(\text{en})_2]^+$     ⑤  $\text{Pt}(\text{en})_2^{2+}$  (平面正方形)
- 14.6 下列配合物各有多少种几何异构体?(M 代表金属离子,A、B、C 代表配位体)。  
 ①  $\text{MA}_4\text{BC}$     ②  $\text{MA}_3\text{B}_2\text{C}$     ③  $\text{MA}_2\text{B}_2\text{C}_2$     ④  $\text{MA}_2\text{BC}$  (四面体形)    ⑤  $\text{MA}_2\text{BC}$  (平面正方形)
- 14.7 给出下列各配离子的空间构型和可能的异构体。  
 ①  $[\text{FeCl}_4(\text{en})]^-$     ②  $[\text{FeCl}_2(\text{Ox})(\text{en})]^-$     ③  $[\text{Fe}(\text{Ox})_3]^{3-}$     ④  $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$
- 14.8 指出下列各物质有无异构现象。如有异构现象,分别属于哪一类的异构。  
 ①  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4][\text{CuCl}_4]$     ②  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SCN}]^{4-}$     ③  $[\text{PtCl}_3(\text{Py})]^-$     ④  $[\text{Cr}(\text{OH})_2(\text{NH}_3)_4]^+$
- 14.9 已知一些铂金属配合物,如  $\text{cis-PtCl}_4(\text{NH}_3)_2$ 、 $\text{cis-PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$  和  $\text{cis-PtCl}_2(\text{en})$  (所有反式异构体抗癌无效)可以作为活性抗癌试剂,实验测得它们都是反磁性物质。试用价键理论画出这些配合物的杂化轨道图,它们是内轨型还是外轨型配合物?各采用哪种类型的杂化轨道?
- 14.10 用价键模型绘出轨道图,以表示中心离子的电子结构,其中③、④、⑤是高自旋物质。  
 ①  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$     ②  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$     ③  $\text{CoF}_6^{3-}$     ④  $\text{MnF}_6^{4-}$     ⑤  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$
- 14.11 实验测得  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  配离子是反磁性的,问:  
 ① 它的几何构型是什么?根据价键理论  $\text{Co}^{3+}$  用什么样的原子轨道与配位体  $\text{NH}_3$  分子形成配位键?  
 ② 根据晶体场理论绘出此配离子两种可能的 d 电子构型,标明它们的高低自旋和磁性情况,对此配离子哪种情况是正确的。  
 ③ 绘出  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  被还原为  $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$  ( $\mu$  为 4.5 Bohr 磁子)时可能的 d 电子构型,说明它的磁性情况。
- 14.12  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  离子在强八面体晶体场中和弱八面体晶体场中各有多少未成对电子,绘图说明  $t_{2g}$  和  $e_g$  电子数目。
- 14.13 写出配方程式并计算反应平衡常数。  
 ① 碘化银溶解在  $\text{NaCN}$  中。

②溴化银微溶在  $\text{NH}_3$  水中,但当酸化溶液时又析出沉淀(分别写出两个方程式)。

- 14.14 往硝酸银溶液中加入过量的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,达平衡时  $[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求此时  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ 、 $\text{Ag}^+$  各离子浓度的比值。
- 14.15 某溶液中含  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  游离  $\text{NH}_3$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 。用计算说明有无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  生成的可能  $[\text{Cu}(\text{OH})_2 \text{ 的 } K_{sp} = 2.6 \times 10^{-19}]$ 。
- 14.16 计算  $\text{AgBr}$  在  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  中的溶解度。  $500 \text{ cm}^3$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液可溶解  $\text{AgBr}$  多少克?
- 14.17  $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $50.0 \text{ cm}^3, 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加入密度为  $0.932$  含  $\text{NH}_3$   $18.2\%$  的氨水  $30.0 \text{ cm}^3$  后,再加水冲稀到  $100 \text{ cm}^3$ 。
- ①求算溶液中  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  和  $\text{NH}_3$  的浓度。
  - ②向此溶液中加入  $0.0745 \text{ g}$  固体  $\text{KCl}$ , 有没有  $\text{AgCl}$  沉淀析出? 如欲阻止  $\text{AgCl}$  沉淀析出, 则原来  $\text{AgNO}_3$  和氨的混合溶液中, 氨的最低浓度应是多少  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ?
  - ③如加入  $0.120 \text{ g}$  固体  $\text{KBr}$ , 有无  $\text{AgBr}(\text{s})$  生成? 如欲阻止  $\text{AgBr}$  生成, 在原来  $\text{AgNO}_3$  和氨的混合溶液中氨的最低浓度是多少? 根据②③计算结果, 可得什么结论?
- 14.18 分别计算  $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$  溶于氨水生成  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  和  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  时的  $K_{\text{总}}$ 。若控制  $(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = (\text{NH}_4^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  溶于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中主要生成哪一种配离子?  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  和  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$  浓度比值是多少?
- 14.19 电极反应  $\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$  的标准电极电势为  $1.50 \text{ V}$ , 若向溶液中加入足够的  $\text{Cl}^-$  以形成  $\text{AuCl}_4^-$ , 而且使溶液中平衡  $\text{Cl}^-$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 电极电势降为  $1.00 \text{ V}$ 。计算反应  $\text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AuCl}_4^-$  的配位平衡常数 ( $K_{\text{总}}$ )。
- 14.20 某溶液中原来  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的浓度相等, 若向溶液中加入  $\text{KCN}$  固体使  $\text{CN}^-$  离子浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算这时电极反应  $\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$  的电极电势是多少?
- 14.21 已知  $\text{Au}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$ ,  $E^\circ = 1.70 \text{ V}$ 。再查找必要的的数据, 计算:
- ① 反应  $4\text{Au} + 8\text{CN}^- + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{Au}(\text{CN})_2^- + 4\text{OH}^-$  的平衡常数。
  - ② 在中性条件下, 溶液中氰化物浓度 ( $c_{\text{HCN}} + c_{\text{CN}^-}$ ) 为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若向溶液中通入  $101.3 \text{ kPa}$  的空气, 计算上述反应的  $\Delta G^\circ$ 。
- 14.22 将  $\text{AgNO}_3$  溶液 ( $20 \text{ cm}^3, 0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 与  $\text{NH}_3$  ( $2.0 \text{ cm}^3, 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 混合, 所得溶液的  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  浓度是多少? 在此溶液中再加  $\text{KCN}$  ( $2.0 \text{ cm}^3, 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 所得溶液中  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  浓度是多少(忽略  $\text{CN}^-$  水解)? 配位反应的方向与配合物稳定性关系如何?
- 14.23 ① 根据电极电势的数据计算反应  $\text{O}_2 + 4\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+} + 4\text{OH}^-$  的平衡常数。
- ② 现将空气 ( $p_{\text{O}_2} = 20.3 \text{ kPa}$ ) 通入到含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Co}(\text{NH}_3)_3^{3+}$ 、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Co}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4^+$  和  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的混合溶液中, 能否发生上述反应?
- 14.24 分别判断在标准状态下, 下列两个歧化反应能否发生?



## 第 15 章 核 化 学

- 15.1 原子核的组成和结合能  
(The Constitution of the Nucleus and the Binding Energies)
- 15.2 原子核衰变及其基本规律  
(Nuclear Decay and Its Basic Rule)
- 15.3 核反应和人工放射性  
(Nuclear Reaction and Artificial Radioactivity)
- 15.4 核裂变  
(Nuclear Fission)
- 15.5 核聚变  
(Nuclear Fusion)
- 15.6 放射性核素和核技术的应用  
(The Application of Nuclide and Nuclear Technology)

前面各章介绍了涉及原子内核外电子重排所引起的一类化学变化的规律和基本原理。1898 年居里夫人发现放射性元素钋和镭以来,人们知道在自然界还有另一类化学变化,即由原子核内的中子和质子重新组合而引起的化学变化,通常称为核化学。核化学是以分子中原子核的运动与核外电子运动之间的相互联系作为主要研究对象的。它对天然和人工放射性、原子核裂变现象的发现以及超铀元素的人工合成发挥了很大的作用;同时,核化学也已成为核技术应用的重要基础。目前,核技术的应用更趋广泛,它在化学、材料科学、生物学、医学、地学、宇宙学、考古学、环境科学等重要基础学科,以及国民经济的一些重要部门都得到应用。本章主要介绍核化学的一些基本知识以及核技术在一些重要领域中的应用实例。

### 15.1 原子核的组成和结合能

原子核是由一定数目的质子( ${}^1\text{H}$  或  $p$ )和中子( $n$ )所组成。核内的质子数等于它的原子序数  $Z$ ,组成核的质子和中子总称核子(nucleon),其总数等于原子核的质量数  $A$ ,因此,中子数  $N$  就等于  $A-Z$ 。现将质子数、中子数相同的一类原子称为核素(nuclide),常用的化学符号为  ${}^A_Z\text{X}$ ,其中  $X$  为元素符号,左上角  $A$  表示核质量数,左下角  $Z$  为原子序数。原子序数相同,质量数不同的核素统称为同位素(isotope),它们在元素周期表中占据同一位置。例如氢有 3 种核素  ${}^1\text{H}$ 、 ${}^2\text{H}$ 、和  ${}^3\text{H}$ ,它们互为同位素。同位素的核外电子数相同,物理化学性质相近,但核性质的差别可能很大,如  ${}^3\text{H}$  能发射  $\beta$  射线而  ${}^1\text{H}$ 、 ${}^2\text{H}$  却是稳定的。

绝大多数基态原子核的形状接近球形,它的大小可用球半径表示。核半径一般为  $1\text{ fm}$  数量级( $1\text{ fm}=10^{-15}\text{ m}$ )。原子核是由质子和中子所组成,但是原子核的质量总是小于其总核子质量之和。例如氘核( ${}^2\text{H}$  或  $d$ )含一个质子和一个中子,氘核的质量为  $2.0135520\text{ u}$ ;而一个质子和一个中子的质量和( $1.0072764\text{ u}+1.0086649\text{ u}$ )为  $2.0159413\text{ u}$ ,二者相差  $0.0023893\text{ u}$ 。这



里  $u$  是原子质量单位。

$$1u = \frac{1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg} \times (2.9979246 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2}{1.6021773 \times 10^{-13} \text{ J}} = 931.5 \text{ MeV}$$

这种原子核质量与其组成核子质量总和之间的质量差称为原子核的质量亏损  $\Delta m$ 。每个原子核都有正的质量亏损,通式为

$$\Delta m_{Z,A} = Zm_{\text{H}} + (A-Z)m_{\text{n}} - m_{Z,A} > 0 \quad (15.1)$$

根据质能关系式,当核子结合成原子核时质量减少了  $\Delta m$ ,那么相应的能量减少了  $\Delta E = \Delta mc^2$  ( $c$  为真空中的光速)。核子结合成原子核时释放出的能量称为原子核的结合能  $B$ 。例如  ${}^2\text{H}$  核的结合能  $B({}^2\text{H})$  为

$$\begin{aligned} B({}^2\text{H}) &= \Delta E = \Delta m_{Z,A} \cdot c^2 = 0.0023893 \times \frac{1.6605402 \times 10^{-27} \times (2.9979246 \times 10^8)^2}{1.6021773 \times 10^{-13}} \\ &= 0.0023893 \times 931.5 = 2.2256 \text{ MeV} \end{aligned}$$

对于任何核来说,结合能为

$$B(Z, A) = [Zm_{\text{H}} + (A-Z)m_{\text{n}} - m_{Z,A}] \times 931.5 \text{ MeV} \quad (15.2)$$

核子之间的作用力是一种短程强引力,其作用范围约为  $1 \times 10^{-15} \text{ m}$ 。当两个核子之间的距离达到这个数值时就发生强吸引,同时释放出很大的能量,这种强引力称为核力(nuclear force)。实

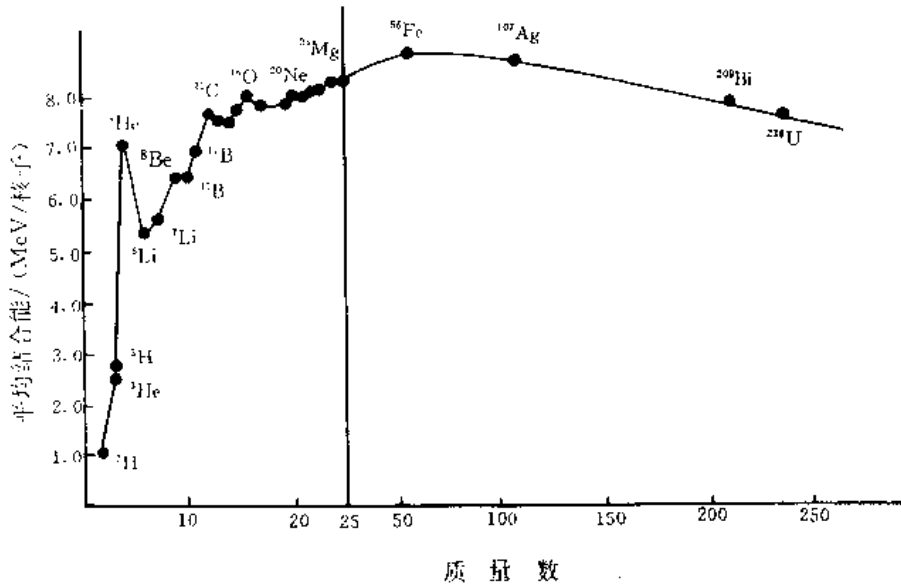


图 15.1 平均结合能曲线

验证明,能量为  $0.025 \text{ eV}$  的中子(称为热中子)被  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的  ${}^1\text{H}$  原子吸收时生成  ${}^2\text{H}$ ,同时放出  $2.2256 \text{ MeV}$  能量。这个数值与计算得到的  ${}^2\text{H}$  核的结合能相符。这就是说,  ${}^2\text{H}$  核中的一个质子和一个中子的能量比它们处于自由状态时低  $2.2256 \text{ MeV}$ 。

原子核的结合能除以质量数所得的商称为平均结合能,即

$$\varepsilon = \frac{B(Z, A)}{A} \quad (15.3)$$

它表示由核子结合成原子核时,平均一个核子所释放出的能量,例如  ${}^2\text{H}$  核的平均结合能

$$\epsilon(^2\text{H}) = \frac{2.2256}{2} = 1.1128 \text{ MeV}$$

而 $^4\text{He}$ 核的为 $\epsilon(^4\text{He}) = \frac{28.296}{4} = 7.074 \text{ MeV}$ 。原子核的平均结合能越高,说明核子在核内结合得越紧密,因此平均结合能的大小反映原子核的稳定性。用原子核的平均结合能对核素的质量数作图得到一条曲线,称为平均结合能曲线(如图 15.1)。由图可见:

(1) 在轻核区,平均结合能随质量数增加曲线呈上升趋势,但有周期性变化:在质量数为 4 的倍数处出现峰值如 $^4\text{He}$ 、 $^8\text{Be}$ 、 $^{12}\text{C}$ 、 $^{16}\text{O}$ 、 $^{20}\text{Ne}$  和 $^{24}\text{Mg}$ ,而且  $Z$  和  $N$  均为偶数,即为偶-偶核;处于低谷的正是 $^3\text{Li}$ 、 $^6\text{Li}$  和 $^7\text{Li}$  等奇-奇核。

在轻核区,如将平均结合能小的核聚变成平均结合能大的核,即会释放出巨大的能量,例如:2 个 $^2\text{H}$ 核聚变成 1 个 $^4\text{He}$ 核,或将 1 个 $^2\text{H}$ 核与 1 个 $^3\text{H}$ 核聚变成 1 个 $^4\text{He}$ 核并放出 1 个中子,都会释放出巨大的能量。这是氢弹和热核反应的理论基础。

(2) 在曲线中部,中等核的平均结合能最高,而且几乎接近一个常数值( $\epsilon = 8.6 \text{ MeV}$ )。

(3) 在重核区,重核( $A > 200$ )的平均结合能比中等核要小,例如铀核约为  $7.6 \text{ MeV}$ 。当重核裂变成两个中等核时,平均结合能升高,所以重核裂变时会释放出巨大的能量,这是原子弹和反应堆的理论基础。

## 15.2 原子核衰变及其基本规律

迄今已发现的核素共有 2000 多种<sup>①</sup>,其中绝大多数是不稳定核素。不稳定的原子核能自发地放射出射线变成另一种原子核,这种过程称为**核衰变**(nuclear decay)。这些核能自发地放射出射线的性质称为**放射性**(radioactivity)。具有这种特性的核素称为**放射性核素**;不具有这种性质的核素称为**稳定核素**。(stable nuclide)。核衰变是放射性核素的特征核性质,在一般情况下,不受外界条件,如温度、压力、电磁场等的影响。

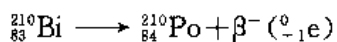
核衰变可根据其放射出的射线性质进行分类,常见的有  $\alpha$  衰变、 $\beta$  衰变和  $\gamma$  衰变。

**$\alpha$  衰变**  $\alpha$  衰变是指放射性核发射  $\alpha$  粒子变为另一种核的过程,如



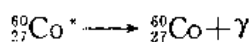
通常我们把衰变前的原子核称为母体,衰变后生成的原子核称为子体。实验测知  $\alpha$  粒子就是氦原子核。因此,由 X 核经  $\alpha$  衰变后,子体 Y 的质量数比母体 X 的小 4、核电荷小 2,即子体与母体相比,在元素周期表中向左移动了两格,这就是  $\alpha$  衰变的**位移定则**

**$\beta$  衰变**  $\beta$  衰变是指核电荷改变而质量数不变的核衰变,如



衰变过程中,母核放射出一个电子,它的子核和母核的质量数相同但核电荷数增加 1,即在元素周期表中,子体比母体向右移动了一格,这是  $\beta^-$  衰变的位移定则。此外,常见的  $\beta$  衰变还有  $\beta^+ (^0_{+1}\text{e})$  衰变和电子俘获衰变。

**$\gamma$  衰变** 由激发态原子核通过发射  $\gamma$  射线(亦叫  $\gamma$  光子)跃迁到低能态(或基态)的过程称为  $\gamma$  衰变或  $\gamma$  跃迁。如



<sup>①</sup> 1992 年我国科学家发现了 3 种新核素: $^{115}\text{Hf}$ 、 $^{206}\text{Pt}$  和  $^{288}\text{Hg}$ ;  $^{237}\text{Th}$  于 1993 年发现。

显然,在 $\gamma$ 衰变时原子核的质量数和电荷数保持不变,只是能量状态发生改变而已。通常在 $\alpha$ 、 $\beta$ 衰变过程中,由于原子核处于激发态,所以这些过程往往伴随有 $\gamma$ 射线放射。随着实验技术的发展,还发现了一些新的衰变方式,如已发现 $^{222}\text{Ra}$ 、 $^{223}\text{Ra}$ 和 $^{224}\text{Ra}$ 能自发放射 $^{14}\text{C}$ , $^{232}\text{U}$ 放射 $^{24}\text{Ne}$ ,但这种衰变的几率都较小。

任何一种放射性核素的衰变,并不是所有放射性原子核在某一瞬间同时衰变完,而是有先有后、相互独立的,但总的趋势是放射性原子核的数目随时间逐渐减少的。核衰变是个随机过程,在某一时刻哪一些核发生衰变是不确定的,但由于放射性核的数目总是大量的,衰变服从统计规律的。因此,从整体来看,它的衰变规律是确定的。

设 $t=0$ 时放射性原子核的数目为 $N_0$ ,在 $t$ 时刻有 $N$ 个原子核尚未衰变,则在 $t$ 到 $t+dt$ 时间间隔内衰变核数 $dN$ ,必定与 $N$ 和 $dt$ 成正比,即

$$-dN = \lambda N dt \quad (15.4)$$

式中 $\lambda$ 为衰变(速率)常数。将上式两边积分取对数,得到

$$\lg N = \lg N_0 - \frac{\lambda}{2.30} t \quad (15.5)$$

核衰变都是一级反应(参见第7章)。

衰变常数 $\lambda$ 是由原子核内部特性决定的,衰变常数的大小表征放射性核素衰变的快慢程度,而习惯上又常用半衰期(half-life)来表示。半衰期 $t_{1/2}$ ,是指单一的放射性核素衰变过程中,放射性核的数目减少到原数目的一半所需的时间

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (15.6)$$

原子核的衰变常数与它的半衰期成反比关系。不同的放射性核素,其半衰期差别很大,短的大大小于1s,长的达到 $10^{15}\text{a}$ 以上。

**放射性活度**( $A$ , radioactivity)是指一定量的放射性核素在一个很短的时间间隔内,发生衰变的核数除以该时间间隔,通常称为**衰变率**(decay rate)

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (15.7)$$

$$\lg A = \lg A_0 - \frac{\lambda}{2.30} t \quad (15.8)$$

当已知 $t=0$ 时的放射性活度 $A_0$ 。由核素数据手册中查得该核素的 $\lambda$ (或 $t_{1/2}$ )值,即可由此计算得到在任何时刻该核素的放射性活度 $A$ 。

放射性活度的单位,过去一直沿用**居里**(Curie),符号为

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ dps (次衰变/秒)} \quad 1 \text{ mCi} = 3.7 \times 10^7 \text{ dps}$$

放射性活度的现行SI制单位是**贝可勒尔**(Becquerel)简称“贝可”,符号为Bq

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ dps} = 1 \text{ s}^{-1}$$

即放射性核素在1秒钟内发生1次衰变,它的放射性活度为1Bq。由于贝可的单位很小,常用kBq、MBq等单位。所以

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq} \quad 1 \text{ Bq} = 2.70 \times 10^{-11} \text{ Ci}$$

目前,居里和贝可单位尚在并行使用。

放射性核素的质量 $m(\text{g})$ 与放射性活度 $A$ 的关系为

$$A = \lambda N \quad \text{而} \quad N = \frac{m \cdot N_A}{M}$$

则

$$m = \frac{NM}{N_A} = \frac{AM}{\lambda N_A} = \frac{AMt_{1/2}}{0.693N_A} \quad (15.9)$$

式中  $N$  为原子核数,  $N_A$  为阿佛加德罗常数,  $M$  为核素的原子量。由上式可见, 对于一个短半衰期的放射性核素, 如 1 mCi  $^{32}\text{P}$  的质量是很小的, 仅为  $3.5 \times 10^{-9} \text{g}$  ( $^{32}\text{P}$  的  $t_{1/2} = 14.282 \text{d}$ ); 而对于极长半衰期的放射性核素, 如 1 mCi  $^{238}\text{U}$  的质量就相当大, 约为 3 g ( $^{238}\text{U}$  的  $t_{1/2} = 4.468 \times 10^9 \text{a}$ )。

在实际工作中还经常用到比放射性活度或比活度 (specific activity) 概念。比活度  $a$  是指样品中某核素的放射性活度与样品质量之比, 即单位质量放射性样品中该核素的活度, 单位为  $\text{kBq} \cdot \text{g}^{-1}$  或  $\text{mCi} \cdot \text{g}^{-1}$  等

$$a = \frac{A}{m} \quad (15.10)$$

单位质量一种放射性核素的放射性活度称为该核素的本征比活度  $a_c$ 。显然, 本征比活度

$$a_c = \frac{\lambda N}{m} = \frac{0.693N_A}{t_{1/2} \cdot M} \quad (15.11)$$

式中  $M$  为放射性核素的摩尔质量。将  $N_A = 6.022 \times 10^{23}$  代入上式,  $t_{1/2}$  分别以 s, min, h, d, a 为单位, 则任何放射性核素的本征比活度可按下述公式计算:

$$a_c = \begin{cases} 4.173 \times 10^{23} (M \cdot t_{1/2})^{-1} & (t_{1/2} \text{以 s 为单位}) \\ 6.955 \times 10^{21} (M \cdot t_{1/2})^{-1} & (t_{1/2} \text{以 min 为单位}) \\ 1.159 \times 10^{20} (M \cdot t_{1/2})^{-1} & (t_{1/2} \text{以 h 为单位}) \\ 4.830 \times 10^{18} (M \cdot t_{1/2})^{-1} & (t_{1/2} \text{以 d 为单位}) \\ 1.323 \times 10^{16} (M \cdot t_{1/2})^{-1} & (t_{1/2} \text{以 a 为单位}) \end{cases} \quad (15.12)$$

**【例 15.1】**  $^{17}\text{F}$  的  $t_{1/2} = 66.0 \text{s}$ , 求其本征比活度。

解 由式(15.12)得

$$a_c = \frac{4.173 \times 10^{23}}{17 \times 66.0} \approx 3.72 \times 10^{20} \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$$

**【例 15.2】** 自然界中的碳含有  $^{12}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$  两种核素,  $^{12}\text{C}$  的  $t_{1/2} = 5692 \text{a}$ 。已知天然碳中  $^{12}\text{C}$  与  $^{14}\text{C}$  的原子数之比为  $10^{12} : 1.2$ , 试求动植物遗体碳化后, 残渣中  $^{14}\text{C}$  的比放射性活度为多少?

解 由(15.9)和(15.10)式, 求得

$$a = \frac{0.693N_A}{M \cdot t_{1/2}}$$

$$\text{则} \quad a = \frac{0.693 \times 6.022 \times 10^{23}}{12 \times 5692 \times 3.154 \times 10^7} \times \frac{1.2}{10^{12}} = 0.232 \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$$

即碳化残渣中  $^{14}\text{C}$  的比活度为  $0.232 \text{Bq} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

迄今在自然界存在的放射性核素, 大多数是具有多代母子体连续衰变关系的, 即在衰变过程中, 母体是放射性核素而子体也是放射性核素。当母体衰变生长出子体, 子体同时又发生衰变, 因此各代放射性核素的量是随时间变化的。这种现象称为连续衰变。当母体放射性核素经

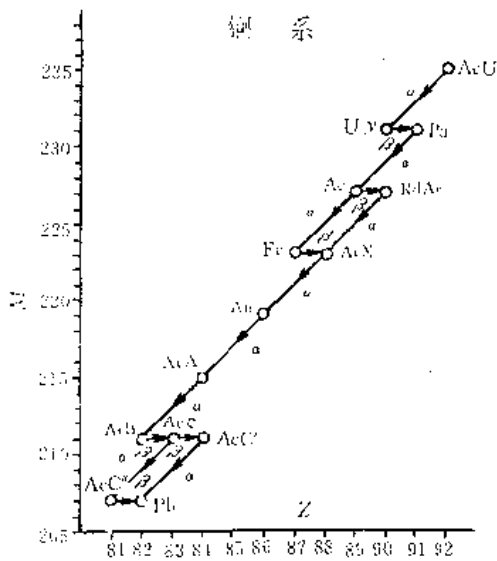
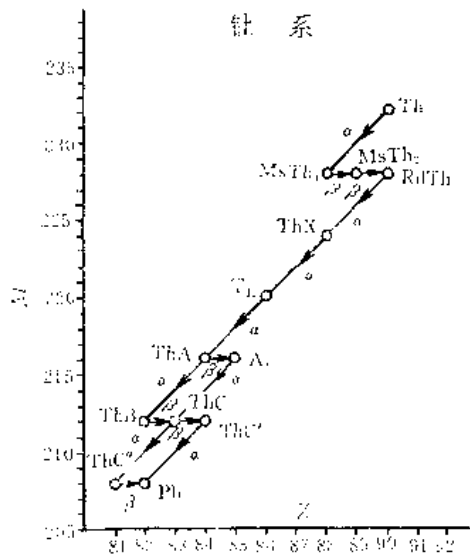
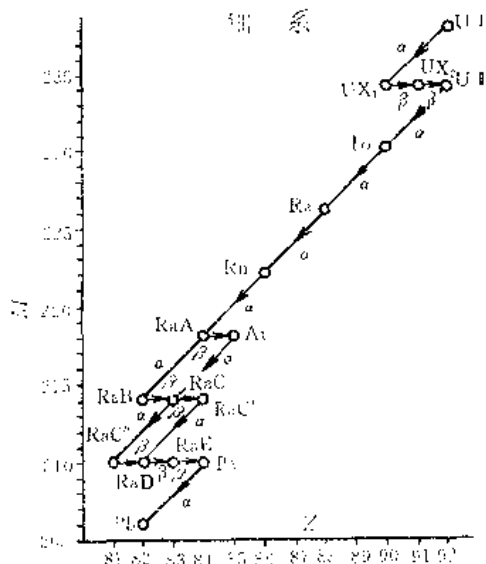


图 15.2 天然放射系

多代子体放射性核素不断衰变,直到生成稳定核素为止,这种由母体放射性核素与一系列子体放射性核素组成的系列称为**放射系**(radioactive series)。在自然界里,已知存在着 3 个天然放射系:铀系、钍系和锕(铀)系,分别示于图 15.2 中。

这 3 个天然放射系的共同特点是:

(1) 都经过多次  $\alpha$  衰变和  $\beta$  衰变,最后生成稳定的铅同位素。因为  $\beta$  衰变只改变原子序数不改变质量数,而  $\alpha$  衰变的质量数相差 4,所以,3 个放射系中,母体和各代子体间质量数之差都是 4 的整数倍。显然,铀系的  $^{238}\text{U}$  和各代子体的质量数等于 4 的整数倍加 2,所以铀系又称  $(4n+2)$  系。相应地,钍系又称  $(4n)$  系,锕系又称  $(4n+3)$  系。

(2) 最终都生成  $Z=82$  的稳定铅同位素。

(3) 在衰变系列中都有  $Z=86$  的气体氡放射性同位素。

由于这 3 个天然放射系的母体核素的半衰期比相应的各代子体要长得多,而且放射系中母子体的平衡时间都大于子体中最长半衰期的 5 倍,从而使母子体达到了“长期平衡”。这时子体的原子数已经和母体的原子数达成平衡,它们各代原子数  $N_i$  和衰变常数  $\lambda_i$  存在下列关系

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \lambda_3 N_3 \cdots = \lambda_n N_n = \cdots \quad (15.13)$$

由此可计算出各子代核素的含量。

**【例 15.3】** 试求在天然铀矿石中  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{210}\text{Po}$  的量。

解 由 (15.13) 式,得到

$$\begin{aligned} \frac{m(^{226}\text{Ra})}{m(^{238}\text{U})} &= \frac{M_{\text{Ra}} \cdot \lambda_{\text{U}}}{M_{\text{U}} \cdot \lambda_{\text{Ra}}} \\ &= \frac{226 \times t_{1/2(\text{Ra})}}{238 \times t_{1/2(\text{U})}} \\ &= \frac{226 \times 1602}{238 \times 4.468 \times 10^9} \\ &= 3.41 \times 10^{-5} \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{m(^{210}\text{Po})}{m(^{238}\text{U})} &= \frac{210 \times t_{1/2(\text{Po})}}{238 \times t_{1/2(\text{U})}} \\ &= \frac{210 \times 138/365}{238 \times 4.468 \times 10^9} \end{aligned}$$

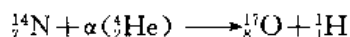
$$=7.49 \times 10^{-9} \%$$

但由于 3 个放射系中都有气体氡(Rn), 如有氡气逸出就会导致母子体不成平衡, 对<sup>210</sup>Po 的量就不能这样计算了。

可见, 某些核素具有放射性是核本身特征的一种自发现象。那么, 稳定核素是否可以人工方法使之转变成放射性核素呢? 回答是肯定的。在一定实验条件下, 用适当能量的粒子轰击某些稳定核素引起核反应, 使之转变成放射性核素。下面介绍如何实现这类核反应。

### 15.3 核反应和人工放射性

1919 年 Rutherford 在研究<sup>214</sup>Po 放射的  $\alpha$  粒子的性质时发现: 如果在放射源周围存在氮气, 经  $\alpha$  粒子轰击后就会生成一种射程很长的粒子, 经鉴定它是质子(<sup>1</sup>H)。由此, 认为发生了如下的核转变过程



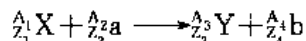
即  $\alpha$  粒子与氮核发生反应生成了<sup>8</sup>O 核, 同时放出质子, 这是第一个人工核反应。

1934 年约里奥-居里夫妇在用强 Po 源的  $\alpha$  粒子轰击铝箔时, 第一次发现了人工放射性。他们用化学方法证实了核反应



的存在。能发射正电子( $\beta^+$ )的原子是一种人工获得的放射性核素<sup>30</sup>P( $t_{1/2}=2.50$  min)。此后, 人们用不同来源获得的高能粒子轰击各种元素, 获得了众多的人工放射性核素。

**核反应**是由入射粒子轰击原子核靶产生的, 其反应通式为



式中 X 为靶核, a 为入射粒子, Y 为剩余核(产物), b 为出射粒子, 通常简写为<sup>A</sup>X(a, b)<sup>A</sup>Y, 称之为(a, b)反应。如前所述的反应可写为<sup>14</sup>N( $\alpha$ , p)<sup>17</sup>O、<sup>27</sup>Al( $\alpha$ , n)<sup>30</sup>P 等。

按入射粒子的种类不同, 核反应可分为:

(1) 中子核反应。中子与靶核作用时, 由于不存在库仑势垒, 能量很低的慢中子就能引起核反应, 例如(n,  $\gamma$ )、(n, p)等反应。由快中子引起的核反应, 例如(n, p)、(n,  $\alpha$ )、(n, 2n)、(n, 3n)等反应。

(2) 荷电粒子核反应。分别由质子(p), 氦核(d)或由  $\alpha$  粒子引起的(p, n)、(p,  $\alpha$ )、(d, p)、(d,  $\alpha$ )、( $\alpha$ , n)、( $\alpha$ , p)等反应。此外还有重离子(质量 $>\alpha$ 粒子)反应, 如(<sup>12</sup>C, 4n)、(<sup>58</sup>Fe, n)等。

(3) 光核反应。由  $\gamma$  光子引起的核反应, 如( $\gamma$ , n)、( $\gamma$ , p)等。

此外, 电子亦能引起核反应。

若按轰击粒子的能量分类, 核反应又可分为: 低能核反应( $<100$  MeV)、中能核反应(100 MeV—1 GeV)及高能核反应( $>1$  GeV)。

通过核反应获得了许多人工放射性核素和放射性元素。所谓放射性元素, 是指那些没有稳定同位素存在的元素。在自然界存在且它们的同位素都是放射性核素的这类元素称为天然放射性元素, 目前已知的共有 13 种, 即 Tc、Pm、Po、At、Rn、Fr、Ra、Ac、Th、Pa、U、Np 和 Pu。而人工放射性元素是指那些在自然界不存在, 只能人工方法获得的放射性元素。在目前已知的 109 种元素中, 95 号镅和镅以后的元素都是人工放射性元素。习惯上又将原子序数大于 92 号

铀的一类元素统称为**超铀元素**(transuranium element),有关它们的发现年代、合成反应和发现核素等简要情况列于表 15.1 中。

表 15.1 超铀元素的发现

原子序数	元素	合成反应	发现的核素	寿命最长的核素	发现年代	发现者
93	镎 Np	$^{238}\text{U}(n, \gamma) \xrightarrow{\beta}$	$^{239}\text{Np}$	$^{237}\text{Np}$	1940	E. M. McMillan 等
94	钚 Pu	$^{239}\text{U}(d, 2n) \xrightarrow{\beta}$	$^{238}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$	1940	G. T. Seaborg 等
95	镅 Am	$^{239}\text{Pu}(n, \gamma)(n, \gamma) \xrightarrow{\beta}$	$^{241}\text{Am}$	$^{243}\text{Am}$	1944/45	G. T. Seaborg 等
96	锔 Cm	$^{239}\text{Pu}(\alpha, n)$	$^{242}\text{Cm}$	$^{247}\text{Cm}$	1944	G. T. Seaborg 等
97	锫 Bk	$^{241}\text{Am}(\alpha, 2n)$	$^{243}\text{Bk}$	$^{247}\text{Bk}$	1949	S. G. Thompson 等
98	锎 Cf	$^{242}\text{Cm}(\alpha, n)$	$^{246}\text{Cf}$	$^{251}\text{Cf}$	1950	S. G. Thompson 等
99	锿 Es	热核爆炸	$^{253}\text{Es}$	$^{254}\text{Es}$	1952	A. Ghiorso 等
100	镱 Fm	热核爆炸	$^{255}\text{Fm}$	$^{257}\text{Fm}$	1952	A. Ghiorso 等
101	钔 Md	$^{253}\text{Es}(\alpha, n)$	$^{256}\text{Md}$	$^{258}\text{Md}$	1955	A. Ghiorso 等
102	锘 No	$^{246}\text{Cm}(^{12}\text{C}, 6n)(?)$ $^{241}\text{Pu}(^{16}\text{O}, 5n)$	$^{252}\text{No}$ $^{252}\text{No}$	$^{259}\text{No}$	1957/58 1958	A. Ghiorso 等
103	铹 Lr	$^{242}\text{Pu}(^{12}\text{C}, 4n)$ $^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)$	$^{258}\text{Lr}$	$^{260}\text{Lr}$	1961	A. Ghiorso 等
104	Unq <sup>*</sup>	$^{242}\text{Pu}(^{22}\text{Ne}, 4n)$ $^{249}\text{Cf}(^{12}\text{C}, 4n)$	$^{260}\text{104}$ $^{257}\text{104}$		1964 1968	F. H. 弗洛格森 等 A. Ghiorso 等
105	Unp	$^{243}\text{Am}(^{22}\text{Ne}, 4(5)n)$ $^{249}\text{Cf}(^{15}\text{N}, 4n)$	$^{261, 260}\text{105}$ $^{260}\text{105}$	$^{262}\text{105}$	1968 1970	F. H. 弗洛格森 等 A. Ghiorso 等
106	Unh	$^{207, 208}\text{Pb}(^{54}\text{Cr}, 2(3)n)$ $^{249}\text{Cf}(^{18}\text{O}, 4n)$	$^{269}\text{106}$ $^{263}\text{106}$	$^{263}\text{106}$	1974 1974	F. H. 弗洛格森 等 A. Ghiorso 等
107	Uns	$^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, 2n)$ $^{209}\text{Bi}(^{54}\text{Cr}, n)$	$^{261}\text{107}$ $^{262}\text{107}$		1976 1981	F. H. 弗洛格森 等 G. Münzenberg 等
108	Uno	$^{209}\text{Pb}(^{58}\text{Fe}, n)$	$^{265}\text{108}$		1984	G. Münzenberg 等
109	Une	$^{209}\text{Bi}(^{58}\text{Fe}, n)$	$^{266}\text{109}$		1982	G. Münzenberg 等

\* 按国际纯粹与应用化学协会(IUPAC)命名法命名。

早在 1923 年 Bohr 曾经提出,元素周期表的最后一部分重元素可能与镧系元素相似,存在着 15 个元素组成的镧系元素。但是从当时已知的第七周期中一些天然放射性元素的外层电子结构来看,它们的 5f 和 6d 电子的能级是很相近的,因而很难肯定 5f 电子应在周期系中哪个元素开始出现。直到 50 年代, Seaborg 对新发现的各种超铀元素的化学性质进行了深入的研究,发现随着原子序数从 93 增加到 96,它们的氧化态为 +3 价的特性越益明显,于是提出了**镧系理论**,他认为:与第六周期中的镧系元素相似,在第七周期中从镅( $Z=89$ )至铹( $Z=103$ )共 15 个元素也将组成镧系。随着元素的原子序数的增加而增加的外层电子将逐步填充在 5f“轨道”内。在镧系中填满 4f“轨道”的最后一个元素镱,那么在镧系中填满 5f“轨道”的也是其最重一个元素铹。

但是,对于镧系理论在当时也有不同的意见,认为超铀元素中的 Np、Pu 和 Am 的化学行为与 U 十分相似,但与 Ac 和 Th 却有明显的不同。此外,对镧和钍的气态原子的光谱测定表明,它们基态的电子组态中不存在 5f 电子,这样按 5f 电子组成的过渡系将是以铀为首的铀系,而不成为镧系。直到 104 号元素发现之后,它的化学性质表明与铪相似,应被归属于元素周期表的 IVB 族,而不属于镧系元素。这样进一步证实了 103 号元素铹是镧系中的最后一员,从

而使镧系理论获得了公认。

镧系理论的确立对镧以后超铀元素的发现起了重要的作用。例如 97 号至 100 号元素的化学鉴定,主要是采用阳离子交换色层分离技术,从各种重超铀元素的 +3 价离子在淋洗曲线中出现的先后次序以及它们与相应的镧系元素在淋洗曲线中出现的位置进行对比而确定的。图 15.3 用 Dowex-50 阳离子交换树脂和  $\alpha$ -羟基异丁酸铵作淋洗剂分离 3 价镧系和镧系元素的淋洗曲线。

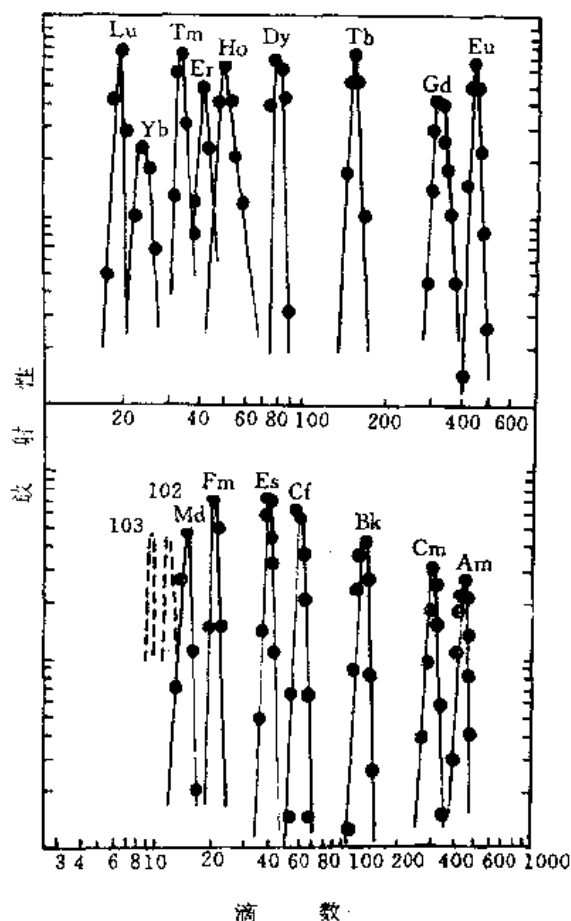


图 15.3 用 Dowex-50-阳离子交换树脂和  $\alpha$ -羟基异丁酸铵作淋洗剂分离示踪量 3 价镧系和镧系元素  
虚线部分表示 102 和 103 号元素的预计位置

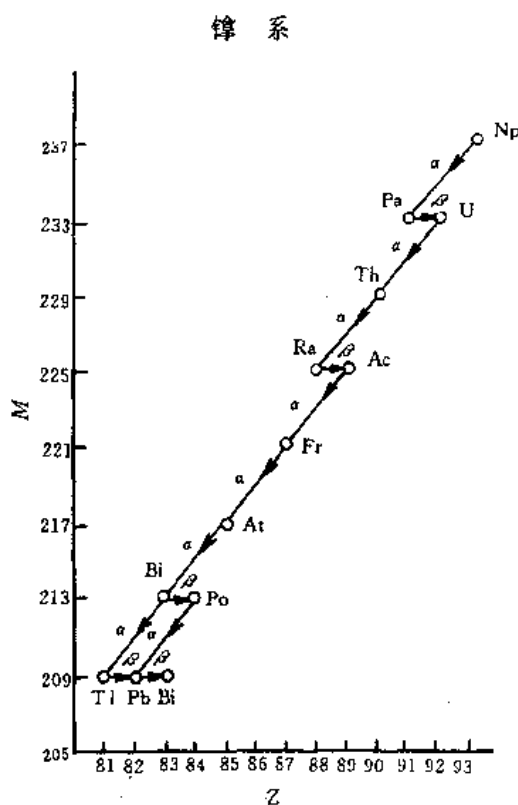


图 15.4 人工放射系

前面已经讲过在自然界里存在着 3 个天然放射系,即铀系 ( $4n+2$ )、钍系 ( $4n$ ) 和镧系 ( $4n+3$ ),那么在自然界中是否存在 ( $4n+1$ ) 系呢? 实验表明,在自然界中未曾找到它。直到人工合成了一系列重放射性核素后才确立了这一放射系的存在,因此把 ( $4n+1$ ) 系称为人工放射系。它的母体核素是长寿命核素  $^{237}\text{Np}$  ( $t_{1/2}=2.14 \times 10^6 \text{ a}$ ),所以又称它为镧系,示于图 15.4。由于  $^{237}\text{Np}$  的半衰期比地球年龄短得多,导致在自然界里找不到它们。在镧系中不存在气体氡同位素,且其最终子体是稳定的铋同位素而不是铅。

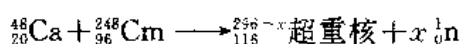
但是,随着重元素的原子序数增加,核内质子数增加而引起的库仑斥力越来越大,使原子



核越不稳定,给人工合成原子序数更大的新元素带来困难。在 60—70 年代,理论研究指出,按照核结构壳层模型和核稳定性理论出发,具有闭合壳层的核,如原子序数为 114 或 126 的核的基态将比较稳定。而且预测具有双幻数(如  $Z=114, N=184$ )的核的半衰期可能长达太阳系年龄量级,并认为在  $Z=114$  和  $N=184$  的核素附近,可能存在着一批相当稳定的  $Z>110$  的超重元素核所组成的**稳定岛**(stable island)。

近十多年来,根据对有关超重元素稳定性理论作进一步研究后表明,过去计算在“稳定岛”上超重核的寿命存在很大误差,其中最长寿命核的半衰期比原来计算的小 4—5 个数量级。若这种计算正确的话,那么在年龄为  $\sim 10^9$  a 的地球上觅找超重元素将是不可能的,人工合成和探测超重元素亦将更为困难。迄今在自然界里找寻超重元素的实验工作都未获得成功。

目前认为比较有可能发现超重元素的途径是通过重离子核反应。美国和前苏联学者都曾通过加速重离子( $Z_1$ )轰击重核靶( $Z_2$ )而形成超重复合核( $Z_1+Z_2$ ),然后该复合核放出中子或  $\alpha$  粒子后有可能获得超重元素,例如

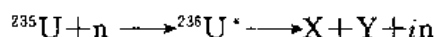


但都未获成功。德国学者实现了铀核的对撞反应,仅观察到相当于转移了 8 个质子和 9 个中子后形成的  ${}_{100}^{255}\text{Fm}$  核,而未能获得超重元素。因此,有关超重元素“稳定岛”存在与否的实验证明,还有待于在实践中去探索和求证。

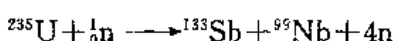
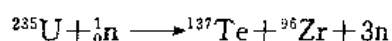
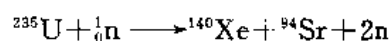
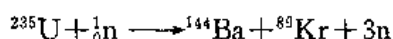
## 15.4 核 裂 变

1938 年 O. Hahn 和 F. Strassman 用中子轰击铀靶时,发现铀核俘获中子后会分裂成质量相差不多的两块碎片,同时放出中子和巨大的能量,这种核反应过程称为**核裂变**。后来又发现重原子核在没有外界激发条件下也会发生裂变,称为**自发裂变**。前者相应又称为**诱发裂变**。重核的诱发裂变不仅可由中子诱发,也可以由质子、氘核、 $\alpha$  粒子等诱发。

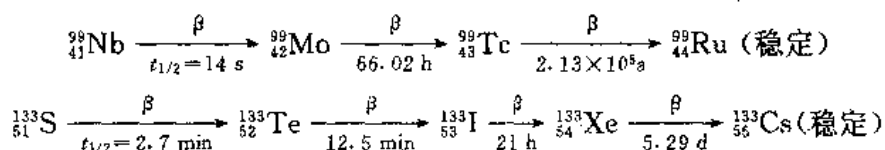
重原子核在中子轰击下俘获中子形成激发态复合核,随后分裂成两块碎片,可写为  $(n, f)$ 。也有一部分激发态复合核可以发射  $\gamma$  射线而退激,例如  ${}^{235}\text{U}(n, f)$  裂变反应为



式中 X 和 Y 分别为质量相差不多的两块碎片,称为裂片,  $i$  为正值。在热中子作用下铀核裂变生成的裂片元素的组分很复杂,它们的原子序数在 30(Zn)至 65(Tb)的范围内分布,形成了有 36 种元素的几百种放射性核素。例如



等。这些裂片核素因核的中子—质子比很高而不稳定,通过发射  $\beta$  粒子而形成系列放射性衰变链。例如



铀核裂变过程可用图 15.5 的示意图表示。

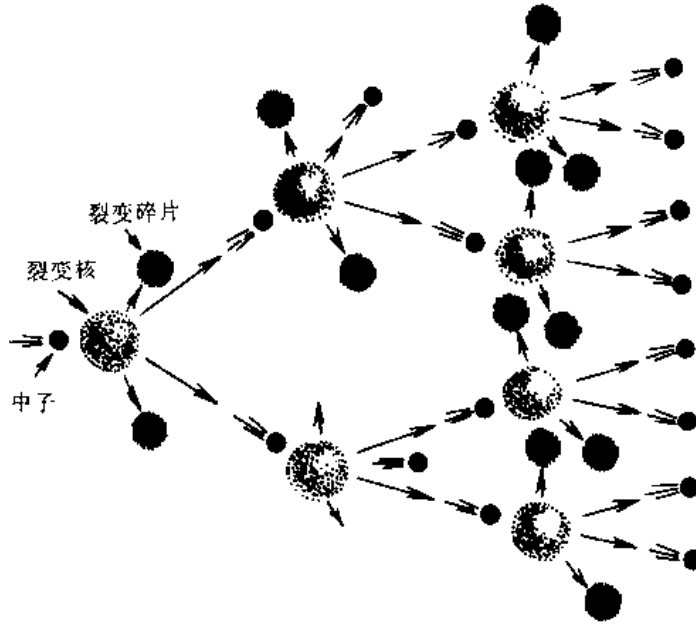


图 15.5 中子诱发铀核裂变示意图

入射粒子引起重核裂变的几率,通常用裂变截面

$$\sigma_f = \frac{R_f}{I_n N} \quad (15.14)$$

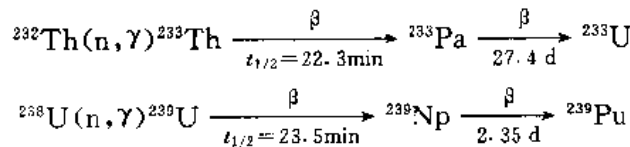
来描述。式中  $R_f$  为裂变率,即单位时间内发生的裂变数; $I_n$  为中子的注量率,即单位时间内入射中子数; $N$  为单位面积内的靶核素。裂变截面还与入射中子的能量有关。并非所有重核都能被热中子诱发裂变,只有那些称为易裂变核的重核  $^{233}\text{U}$ 、 $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  和  $^{241}\text{Pu}$  才能被热中子诱发裂变,一般称它们为“核燃料”。裂变截面值示于表 15.2。有些重核素如  $^{238}\text{U}$ 、 $^{232}\text{Th}$  等不能由热中子诱发裂变,只有当中子能量达到一定值时才能诱发裂变,称为**裂变阈值**。这种裂变称为**有阈裂变**,这些核素统称为**可裂变核素**。

表 15.2 几种核素的热中子裂变截面

核素	$^{233}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{239}\text{Pu}$	$^{241}\text{Pu}$
$\sigma_f/\text{b}^*$	531.1	582.2	742.5	1009

\*  $1\text{b}(\text{巴}) = 10^{-28} \text{cm}^2 = 10^{-28} \text{m}^2$ 。

核燃料  $^{235}\text{U}$  是天然存在的,天然丰度仅为 0.715%,因此必需经过同位素预富集,以提高丰度才能达到实用目的。 $^{233}\text{U}$  和  $^{239}\text{Pu}$  都是在反应堆中通过下述核反应获得的。



而  $^{241}\text{Pu}$  则需用  $^{238}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$  在反应堆中经多次中子俘获才能获得,生产它更为困难。

裂片的质量分布是指核裂变碎片的裂变产额按质量的分布。核裂变中重要的裂片有 30 余对(轻重裂片对),轻裂片的质量分布范围为 85—105,重裂片为 130—150,但各裂片的产额相差很大。裂变产额有**独立产额**和**累计产额**之分:独立产额  $Y(A)$  是指由裂变直接分裂生成核的

产额,用每 100 次裂变生成该核(质量数为  $A$ )的个数表示。由于每次裂变生成 2 个裂片,所以裂片的总独立产额为 200%。累计产额是指某核素的独立产额加上由于  $\beta$  衰变而形成的该核素的产额之和。有时还用链产额概念,链产额  $Y_c(A)$  则是指某  $\beta$  衰变链中各个核素的独立产额之和:

$$Y_c(A) = \sum Y_i(A) \quad (15.15)$$

实验得知,热中子诱发的低激发态重核的裂变大多是以非对称方式发生的。由实验测得的

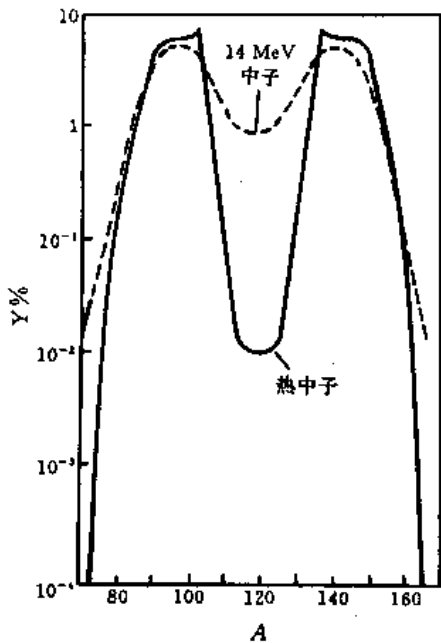


图 15.6  $^{235}\text{U}$  的热中子与 14 MeV 中子裂变碎片质量分布

$^{235}\text{U}$  热中子裂变的质量分布双峰曲线如图 15.6 所示。双峰反映的是不对称裂变,其中  $A=96$  和  $A=140$  两处附近的产额各占总产额的 7%,平均发射中子数为 2.5;而位于谷底的对称裂变即  $A=236/2=118$  的产额很小,仅占约 0.01%。但是,随着入射中子能量的提高,这种对称裂变产额亦随之增加。例如用 14 MeV 中子照射  $^{235}\text{U}$  时,对称裂变几率比热中子照射时大得多,约为热中子的 100 倍(见图 15.6 中的虚线)。

用慢中子轰击铀块使  $^{235}\text{U}$  裂变发射出 2—3 个中子并释放出很大的能量(约为 200 MeV),这 2—3 个中子可能再去轰击别的  $^{235}\text{U}$  核诱发新的核裂变,导致产生更多的中子,从而引起更多的  $^{235}\text{U}$  核裂变,形成一连串的裂变反应。如果这种过程能够继续不断地进行下去,就会有大量的  $^{235}\text{U}$  核在很短时间内迅速裂变,同时释放出大量的核能,这种连续不断的核裂变过程称为链式反应。中子从释放到引起裂变的时间间隔只有万分之一秒( $10^{-4}\text{s}$ ),如果让这种链式反应不加控制地继续进行下去(图 15.5),那么在极短时间内将有大量  $^{235}\text{U}$  核发生裂变放出巨大的能量,这就是原子弹爆炸的原理。

原子弹就是利用纯的  $^{235}\text{U}$ (丰度 > 93%)或  $^{239}\text{Pu}$ (丰度 > 95%)作为炸药,当它们受到中子轰击时就会发生核裂变。所以原子弹又称为铀弹或钚弹。要引发爆炸或链式反应,关键是中子数和  $^{235}\text{U}$  或  $^{239}\text{Pu}$  块的大小。已知中子在铀或钚堆中有 5 种可能,即

- ① 引起  $^{235}\text{U}$  或  $^{239}\text{Pu}$  核分裂
- ② 引起  $^{238}\text{U}$  核分裂
- ③ 为  $^{238}\text{U}$  核吸收而引起一系列的核衰变
- ④ 逸出铀或钚堆
- ⑤ 被杂质吸收。

可见③、④、⑤项中子的遭遇对原子弹爆炸是不利的,所以原子弹要用纯净的  $^{235}\text{U}$  或  $^{239}\text{Pu}$  作为炸药,以保证它们受到任何能量的中子轰击都可能引起核裂变。铀块或钚块不能太小,太小了

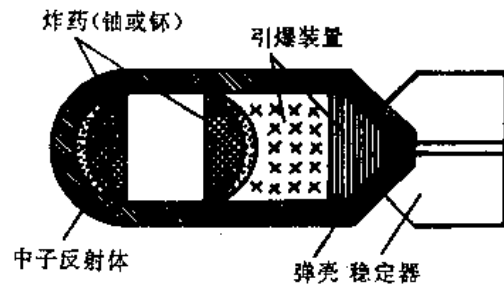


图 15.7 原子弹构造示意图

则逸出的中子比例就会太大,也就是不能维持链式反应。能够维持链式反应的铀块的最小体积称为**临界体积**,具有临界体积的质量称为**临界质量**。如果铀块的体积小于临界体积,也就是说它的质量小于临界质量,爆炸就不能发生。临界质量受很多因素的影响,铀块的形状和纯度是重要的因素。一般将铀块做成球状,这样中子逸出的几率就小,因而临界质量也小。 $^{235}\text{U}$  或  $^{239}\text{Pu}$  的纯度越高,临界质量越小。此外,在铀块或钚块外面包一层反射中子的物质,如铍、 $^{238}\text{U}$  等(称为反射层)以减少中子的逸出几率,也可以减小临界质量。已知纯 $^{235}\text{U}$  的临界质量,在包有中子反射层情况下,约为 1—16 kg。

为了保证原子弹在需要的时候爆炸,在爆炸前将铀块或钚块分开成两部分,每一部分都小于临界质量。一旦两部分加起来就大于临界质量而立刻引起爆炸。所以在原子弹里还装有一个引爆装置(包括一个雷管和—些普通炸药),爆炸时由普通炸药引爆后压缩两部分铀块或钚块,使之爆炸。图 15.7 是原子弹构造示意图。

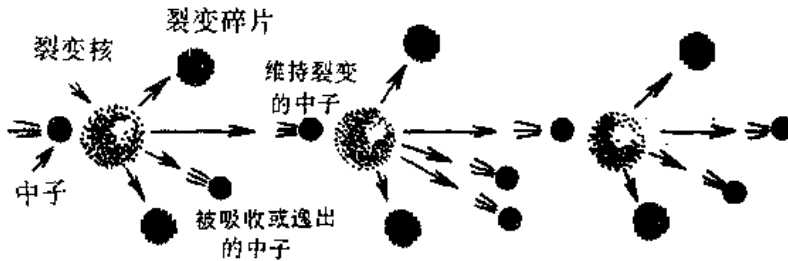


图 15.8 中子诱发控制的链式裂变反应

原子弹的威力范围在  $1-5 \times 10^5$  吨 TNT(三硝基甲苯)当量之间。由于受核炸药用量不能低于临界质量的限制,低当量原子弹的核炸药利用率极低。如对于 1 吨 TNT 当量的原子弹来说,其利用率小于  $5 \times 10^{-6}$ 。

如果设法控制这种链式反应,使它维持在一定程度持续地进行,就可根据需要来利用核能,反应堆的运行就是这个原理。要使反应堆内链式裂变反应能持续地、可控制地进行,其关键在于控制中子的数目,保持中子的平衡,如图 15.8 所示。实际上在反应堆中并非每一个中子都能引起新的核裂变,如中子为  $^{238}\text{U}$  核、中子慢化剂、冷却剂以及反应堆结构材料、裂变产物等吸收,和因中子泄漏等因素都会导致中子数的减少。为了维持反应堆内中子循环达到平衡形成自持链式反应,通常运用控制棒(用中子吸收截面大的材料,如 B、Cd、Hf 等制成)来控制链式反应进行的程度,使反应堆保持运行功率正常运行。1942 年美国建成世界上第一座核反应堆,人类首次实现了自持核裂变链式反应,实现了受控的核能释放。图 15.9 为

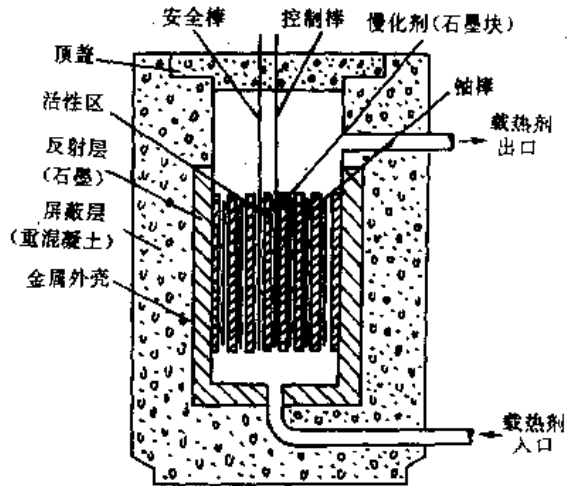


图 15.9 热中子石墨反应堆结构示意图

热中子石墨反应堆的示意图。

核动力反应堆是核电站的心脏和关键设备。自 1954 年世界上第一座核电站(电功率为 5000 kW)在前苏联投入运行以来,全世界已有 400 多座核电站在 30 多个国家运行,为解决世界能源问题开辟了一条广阔途径。预计到 2000 年核电将占世界总电力的 30%左右。

我国正在积极稳妥地发展核电站。首先在经济发达地区浙江秦山建造了一座自行设计的 30 万 kW(300 MW)压水堆核电站(图 15.10),已于 1992 年并网发电。广东大亚湾地区引进两

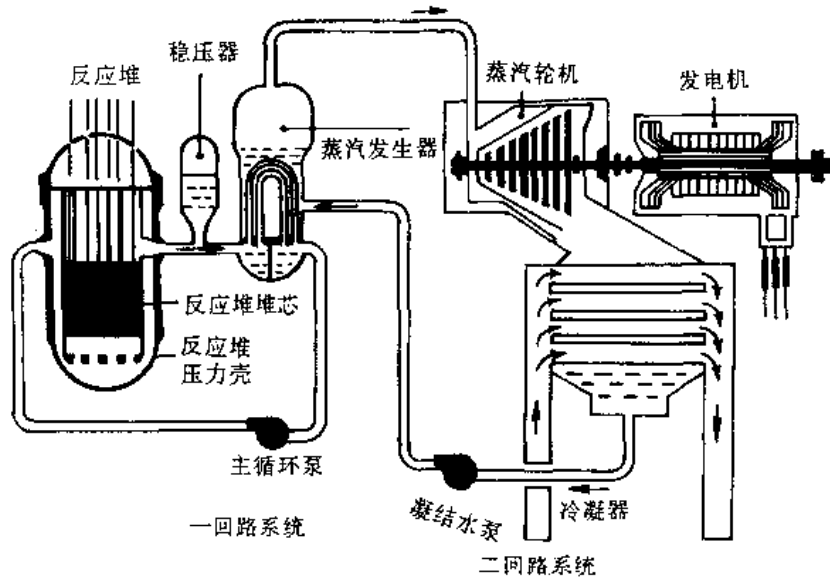


图 15.10 压水堆核电站流程原理图

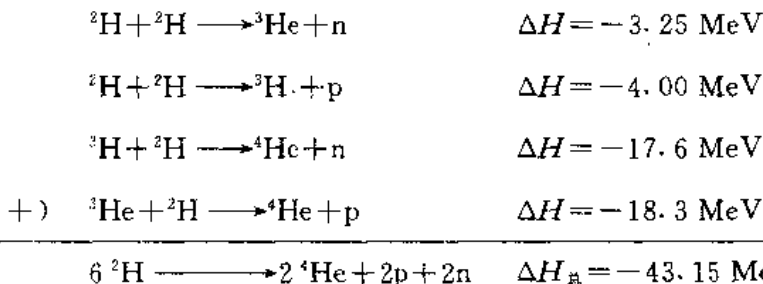
座 90 万 kW 核电站,正在建造中。在该两地区第二期核电站工程亦已在设计筹建。预计到 2000 年,大陆地区约有 600—700 万 kW 核电站在运行。

除核电站外,反应堆还可用于建筑物供热采暖、钢铁冶炼、海水淡化和作为核潜艇等动力源。我国清华大学已制成“零功率反应堆”(5—30 MW)用于城市采暖。反应堆可用于生产核燃料 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{233}\text{U}$ ,或者利用反应堆生产核聚变原料氘及其他放射性同位素(包括裂变产物)。

## 15.5 核聚变

由两个或更多个轻原子核聚合形成一个较重的核的过程称为核聚变。除重核裂变外,轻核聚变成较重的核时亦释放出大量的核能。由平均结合能曲线(图 15.1)可见,轻核聚变时结合能的变化比重核裂变时的要大,因此每个核子平均释放的能量更多,如 1 kg 氘聚变释放的能量,相当于 4 kg 铀裂变的能量;而且在地球上,聚变燃料氘的资源比铀要丰富得多,提取更为容易、便宜。

轻核的聚变反应有很多,但从地球上的资源来说,具有实际意义的是氘( $^2\text{H}$ )核的聚变反应,即



平均每个 $^2\text{H}$ 放出 7.2 MeV;平均每个核子放出 3.6 MeV 能量,相当于 $^{235}\text{U}$ 核裂变时平均每个核子放出能量( $200/235=0.85 \text{ MeV}$ )的 4 倍。在这 4 个反应中以 $^2\text{H}+^3\text{H}$ (氚)反应最重要,因为它的反应截面最大, $\Delta H$ 值也很高。在能量较低时,它的反应截面比 $^2\text{H}+^3\text{He}$ 反应要高 2 个数量级(图 15.11)容易实现人工聚变反应。

要实现 $^2\text{H}+^3\text{H}$ 反应,就原料而言,氚在自然界含量丰富。在普通水中约含 0.003%质量的氚,而海水中 $^2\text{H}$ 与 $^1\text{H}$ 之比为 $1.49 \times 10^{-4} : 1$ 。1 kg 海水所含的氚,若全部聚变后释放出的能量相当于 300 L(升)汽油的燃烧热。地球上海水总量约为 $10^{18}\text{t}$ ,其中由 $^2\text{H}$ 核聚变所能释放的核能约为 $10^{31}\text{J}$ ,这足可供人类利用数百年。但是,氚在自然界的存在量极少,只能由人工生产,主要通过 $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$ 和 $^7\text{Li}(n, \alpha n')^3\text{H}$ 反应生产。

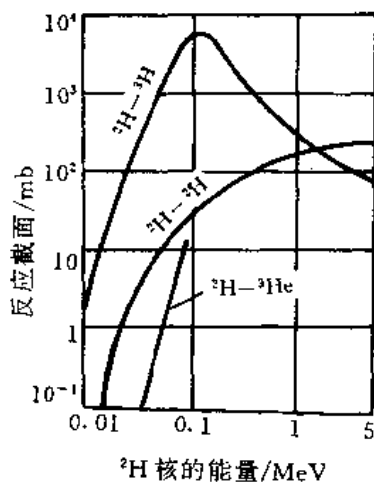


图 15.11  $^2\text{H}-^2\text{H}$ ,  $^2\text{H}-^3\text{H}$  和  $^2\text{H}-^3\text{He}$  的反应截面

平均结合能变化最大的轻核聚变反应



中,每个核子(质子)平均释放出约 6.7 MeV 能量,它相当于 $^{235}\text{U}$ 裂变时每个核子放出能量的 8 倍。但是,这个反应只有在太阳和其他星球中才能实现,这就是它们具有巨大能量的来源。

当 2 个 $^2\text{H}$ 核相互接近直到能发生聚变反应时,必需克服库仑势垒。若把 0.1 MeV 作为 $^2\text{H}$ 核的平均动能,则由 $E_{\text{平}} = \frac{3}{2}kT$ 可知, $T \cong 10^9 \text{ K}$ 才能发生聚变反应。 $^2\text{H}$ 核热运动的能量分布是服从 Maxwell 分布的,当 $^2\text{H}$ 的温度为 $10^8 \text{ K}$ 时,处于 Maxwell 分布的高能部分的 $^2\text{H}$ 核就具有 0.1 MeV 以上的能量。可见,如有 $10^8 \text{ K}$ 左右的高温, $^2\text{H}$ 核的聚变反应就可能发生。这种在高温下发生的聚变反应称为热核反应。

要使轻核聚变反应发生,必需把 $^2\text{H}$ 的温度提高到 $10^8 \text{ K}$ 左右,才能使聚变反应触发;要使已发生的聚变反应持续下去,原则上讲可由聚变反应本身放出的能量来解决。氢弹就是利用原子弹爆炸产生的高温(所以氢弹里都装有一个小型铀原子弹作引发装置),使 $^2\text{H}$ 和 $^3\text{H}$ 极其迅速地聚变成氦,伴随释放出巨大能量的装置。

可控热核反应就是采用适当的方法使核聚变反应以适度的强度、受控制地、平稳地持续进行,通常采用高温等离子体方式。所谓等离子体,就是气体大量电离后形成的正离子和等电量电子同时并存的集合体,亦称为等离子气体。在等离子体中,正离子和电子均具有几个 keV 至

几百 keV 的能量处于热运动中。实现可控热核反应必需提高等离子体的温度,并把等离子体约束起来使它达到一定的密度和约束时间。目前世界上研究比较成功的可控热核反应装置有欧洲的第四代托克马克装置、美国的 PBFA-I 型装置和我国的环流器 HL-1 号等。

## 15.6 放射性核素和核技术的应用

放射性核素因可发射放射线而使得探测它既方便、又灵敏,因此常把它作为示踪剂而得到广泛应用。

在化学上,放射性示踪剂常被用于测定极难溶物的溶解度、扩散系数、表面吸附、配合物稳定常数和物质结构等。

地质学和考古学上,利用放射性 $^{14}\text{C}$  纪年法、 $^{40}\text{K}$ - $^{40}\text{Ar}$  法、铀系法等测定地球年龄和文物考古(测定纪年范围从几百年至上千万年)。地质勘探中在我国已被广泛应用的  $\gamma$  射线测井可以相当准确地鉴别煤层的厚度和深度;中子测井法在石油勘探中可以区分油层和水层、探测油水饱和度并测定石油储量,为合理开发油田提供可靠资料。

特别是在医学和生物学领域中,放射性核素的应用起着重要的作用。例如放射免疫分析就是一种十分先进的体外检查超微量分析方法,它应用免疫学中高度的特异性,加上示踪原子探测的高度灵敏性,从而全面革新了临床检验技术。

(1) 人血清肌红蛋白的放射性免疫测定。此方法已用于急性心肌梗塞的早期诊断。

肌红蛋白(myoglobin, 简写 Mb) 是人体横纹肌细胞中一种含亚铁血红素的蛋白质,它与血红蛋白(hemoglobin, 简写 Hem) 很相似。肌红蛋白只有 1 个肽链,键联 1 个亚铁血红素,它的分子量为 16000-17500,约为血红蛋白分子量的 1/4(血红蛋白的分子量为 65000,是 4 个

肽链亚基的四聚体,每个亚基键联 1 个亚铁血红素)。肌红蛋白的功能主要是贮存和输送氧气,由于它和氧的亲合力比血红蛋白强,当氧压低至使血红蛋白释放氧时,它仍能充分地被氧所饱和。

当病人心肌坏死时,肌红蛋白就进入血液中。由于它的分子量小,能够透滤过肾小球,出现于尿中。因此在临床上可测定血清和尿中 Mb 的含量,以诊断急性心肌梗塞。而放射性免疫分析法使用了 $^{131}\text{I}$ -Mb 作为示踪剂,可使对 Mb 的最低检测量为 0.3-0.5 ng(每 ml 血清中含 Mb 3-10 ng)。所以用放射性免疫法检测 Mb,需用血清量很少,操作步骤简单,且可以迅速得到结果,适合于急性心肌梗塞病症诊断的要求。

根据测定 Mb 的正常值和参考文献资料记载,确定我国正常人的血清 Mb 值上限为

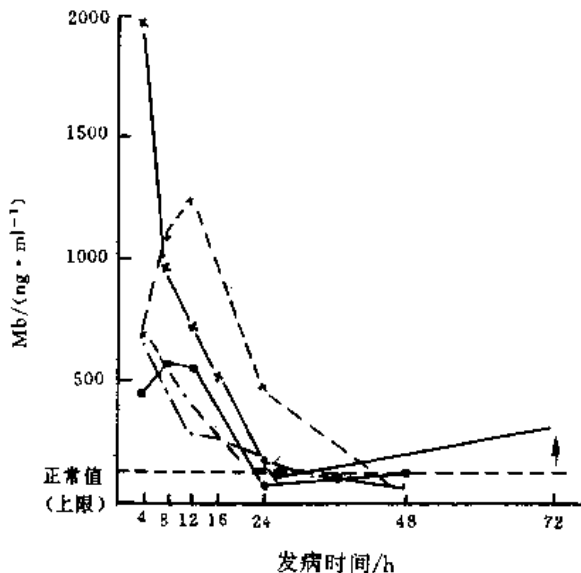


图 15.12 心肌梗塞患者血清 Mb 的变化情况

85 ng · ml<sup>-1</sup>。经临床测定确诊为急性心肌梗塞病人 40 例的血清,自发病 24 h 以内病人血清 Mb 含量均值为 443.8 ± 568.8 ng · ml<sup>-1</sup>;实测范围为 94—3500 ng · ml<sup>-1</sup>。发病后 Mb 立即升高,12 h 内明显升高,24 h 以后又大幅度下降,48 h 后开始恢复正常。图 15.12 列出一组急性心肌梗塞病人发病过程中血清 Mb 的变化情况;其中一例 72 h 以后 Mb 再次升高(箭头所示),心电图亦反映出又发生一次新的心肌梗塞。

(2) 放射性<sup>131</sup>I 或<sup>125</sup>I 标记的胎甲球蛋白的放射性免疫法。通过测定病人血液中的 AFP(胎甲球蛋白)的准确含量,作为肝癌早期诊断的主要依据。

(3) 放射性标记药物。临床诊断和治疗在这一方面的应用更为普遍。如甲状腺具有高度选择性吸收碘的功能。<sup>131</sup>I 被甲状腺吸收后所放出的 β 射线因能量低(0.3645 MeV)而射程短(仅数毫米),故基本上都能被甲状腺组织所吸收。<sup>131</sup>I 存在于甲状腺内的有效半衰期平均为 3.5—4.5 d,因此较大剂量的<sup>131</sup>I 进入甲状腺,可使甲状腺部分组织受到<sup>131</sup>I 的 β 射线集中照射而遭到破坏。这种方法被誉为“无刀手术”,从而减少甲状腺素的形成,达到治疗甲状腺功能亢进的目的。此外,用<sup>131</sup>I 治疗某些甲状腺癌转移灶、功能自主性甲状腺瘤等疾病均有一定疗效。

(4) 放射性核素敷贴治疗。即利用放射性核素制成各种形状和大小的敷贴器,进行局部敷贴。如<sup>32</sup>P 敷贴器可治疗皮炎;将敷贴器敷贴在癌肿病灶上,使射线不断照射癌肿,可治疗体表癌症。<sup>90</sup>Sr 敷贴器放出的 β 射线,穿透深度达数毫米,用它治疗体表肿瘤,如毛细血管瘤等和治疗慢性皮炎疾患,如神经性皮炎等,效果都很显著。

## 小 结

本章首先介绍了原子核的组成和结合能。由核子组成原子核时存在质量亏损。不同原子核的核子平均结合能不同,原子核的稳定性不同。不稳定的核素具有放射性,能自发放射出射线而衰变成子体核素。当子体核也是放射性核时就会继续衰变,直到生成稳定核素,这样构成了一个放射系。在自然界存在 3 个天然放射系:铀系、钍系和锕系。

放射性衰变属一级反应,服从指数衰减规律。单位时间衰变的放射性核素称为衰变率。常用单位是“贝可”或“居里”。

具有一定能量的中子或带电粒子轰击原子核引起核反应,形成新的核素。通过核反应生产或制备人工放射性核素和人工放射性元素。确立了人工放射系:镎系和锕系理论。

热中子轰击<sup>235</sup>U 引起裂变反应,同时放出平均 2—3 个中子和巨大能量。在一定条件下,控制中子数使之达到自持链式核裂变反应,建成了核反应堆,可用于核电站或生产同位素。

在一定条件下,具有足够能量的<sup>2</sup>H 和<sup>3</sup>H 能引发聚变反应。可控热核反应就是在人工控制条件下,约束加热到 10<sup>8</sup> K 的等离子体引发的热核反应。

最后,简单介绍了核能和核技术的应用。

## 课 外 读 物

- [1] 郑成法等主编“核化学及核技术应用”,原子能出版社 1990
- [2] 冯百川“核电发展与化学”,大学化学 1988(3)5



## 思考题

- (1) 由质子和中子组成原子核时,为什么存在正的质量亏损?它与原子核结合能有什么关系?
- (2) 核子平均结合能曲线的物理意义和实际应用的关系。
- (3) 常见的放射性衰变有哪些类型?请分述其特点和位移定则。
- (4) 放射性活度的常用单位?比放射性活度的物理意义?
- (5) 比较天然放射系和人工放射系的异同点。
- (6) 核反应和一般的化学反应有何异同点,试比较之。
- (7) 铀核裂变时的累计产额、独立产额和链产额的物理意义和相互关系。

## 习题

- 15.1  $^{32}\text{P}$  放射  $\beta$  射线,它的半衰期是 14.26 d 试求  $^{32}\text{P}$  的衰变常数和每 1 mg  $^{32}\text{P}$  在每秒钟内放射多少  $\beta$  射线,合多少居里?
- 15.2 1911 年居里夫人制备的第一个国际标准镭源  $^{226}\text{Ra}$  16.74 mg。到 1992 年底,此镭源还含有多少毫克  $^{226}\text{Ra}$ ? 平均每年减少多少毫克( $^{226}\text{Ra}$  的  $t_{1/2}=1602$  a)?
- 15.3 放射性活度各为 1 Ci 的纯  $^{60}\text{Co}$ ( $t_{1/2}=5.26$  a)和  $^{32}\text{P}$ ( $t_{1/2}=14.26$  d)的质量各为多少克?
- 15.4 100 Ci  $^3\text{H}$ ( $t_{1/2}=12.33$  a)处于标准状态时,其体积为多大?
- 15.5 人体内含有 18% 的 C 和 0.2% 的 K。已知天然条件下, $^{12}\text{C}$  和  $^{14}\text{C}$  的原子数之比为  $10^{12}:1.2$ ,且  $^{14}\text{C}$  的  $t_{1/2}=5730$  a; $^{40}\text{K}$  的天然丰度为 0.0118%, $t_{1/2}=1.26\times 10^9$  a。求体重为 75 Kg 的人体内的总放射性活度。
- 15.6  $^{115}\text{In}$  的天然丰度为 95.72%, $t_{1/2}=5\times 10^{14}$  a,试求天然 In 的比活度。
- 15.7 试由质量数和电荷数的变化说明:
  - ①  $^{238}\text{U}$  原子核经连续衰变生成  $^{206}\text{Pb}$  时,发射多少个  $\alpha$  粒子和  $\beta$  粒子?
  - ②  $^{237}\text{Np}$  原子核经连续衰变生成  $^{209}\text{Bi}$  时,发射多少个  $\alpha$  粒子和  $\beta$  粒子?
  - ③  $^{217}\text{At}$ 、 $^{207}\text{Pb}$ 、 $^{223}\text{Fr}$ 、 $^{234}\text{Th}$ 、 $^{218}\text{Po}$ 、 $^{210}\text{Po}$  和  $^{213}\text{Bi}$  各属哪个放射系?起始核各经几次  $\alpha$ 、 $\beta$  衰变才生成这些核素?
- 15.8 确定下列核反应中的未知粒子 X。
  - ①  $^{18}\text{O}(\text{d},\text{p})\text{X}$
  - ②  $\text{X}(\text{p},\alpha)^{55}\text{Y}$
  - ③  $^{135}\text{Te}(\text{X},\text{d})^{134}\text{I}$
- 15.9 已知  $^{143}\text{Nd}$ 、 $^{90}\text{Zr}$  为稳定核素。假定  $^{235}\text{U}$  吸收一个热中子后裂变生成  $^{143}\text{Ba}$ 、 $^{90}\text{Kr}$  两块碎片。试写出它们生成稳定核的衰变过程。

# 习 题 答 案

## 第 2 章

- 2.1  $1.9 \times 10^{11}$   
2.2 1.14 kg  
2.3 240 K  
2.4  $P_4$   
2.5  $1.3 \times 10^3 \text{ dm}^3$   
2.6  $8.6 \text{ m}^3$   
2.7 4.9 g  
2.8 Zn 71%, Al 29%  
2.9 50 Pa, 105 Pa  
450 Pa, 605 Pa  
2.10 ① 28.6  
② 3.8 kPa  
2.11 92.7 kPa, 46.3 kPa  
2.12 3:1  
2.13 22%, 33%, 45%  
2.14  $1.02 \text{ dm}^3$ ,  $2.34 \text{ kPa}$   
 $20.8 \text{ kPa}$ ,  $78.2 \text{ kPa}$   
2.15 ①  $2.0 \text{ dm}^3$   
②  $0.45 \text{ dm}^3$   
③  $1.1 \text{ dm}^3$   
④  $0.72 \text{ dm}^3$   
2.16 ①  $8.0 \text{ dm}^3$   
② 18.1 g  
2.17 51 kPa, 51 kPa, 11 kPa  
2.18 49.9,  $\text{O}_3$   
2.19  $348 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $1.02 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$   
2.20  $4.7 \times 10^4$   
2.21 1.004,  $2.7 \times 10^3$   
2.22  $2.17 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,  $1.99 \times 10^3 \text{ kPa}$   
2.23 5.14 kPa, 5.14 kPa  
2.24 50.5

## 第 3 章

- 3.2 ① 226 K  
②  $19.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
3.3 25.6 kPa  
3.4  $43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 13 kPa

- 3.5 78 kPa  
3.6 0.040 g, 0.065 g  
3.7 30.1 kPa  
3.9  $0.79 \text{ dm}^3$   
3.10 ① 无液相出现,  $298 \text{ cm}^3$   
②  $p_{\text{H}_2\text{O}} = 47.3 \text{ kPa}$   
 $p_{\text{H}_2} = 52.7 \text{ kPa}$   
3.11 95°C  
3.15 3.57 kPa

## 第 4 章

- 4.1 540 g, 960 g  
4.2 0.88 kg  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$   
 $0.62 \text{ kg H}_2\text{O}$   
5.6%  $\text{FeCl}_3$   
4.3 ①  $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.22  
②  $18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.90  
③  $16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.40  
④  $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 0.29  
4.4  $0.24 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
4.5 ①  $7.3 \times 10^2 \text{ cm}^3$   
②  $6.4 \times 10^2 \text{ cm}^3$   
4.6 ①  $1.0 \times 10^{-3}\%$   
②  $4.1 \times 10^{-7} \text{ mol}$   
③  $1.0 \times 10^{-3} \text{ kPa}$   
4.7 ①  $11.8 \text{ dm}^3$   
(2)  $11.6 \text{ dm}^3$   
4.8  $2.02 \times 10^{-5}$   
4.9 ① Ar  
②  $\text{C}_5\text{H}_{12}$   
③  $\text{CCl}_4$   
4.10  $2.9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
4.12  $0.15 \text{ cm}^2$   
4.13 ①  $5.76 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
②  $9.99 \times 10^{-5} \text{ kPa}$   
4.14  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$   
4.15 9.4 kPa, 7.0 kPa, 0.74  
4.16 1.7 kg  
4.17 甲醇

- 4.18 3.11 g/100 g 苯  
 4.19  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  几乎全部电离  
 $\text{HgCl}_2$  几乎不电离  
 4.20  $690 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 4.21 ① 99 kPa  
 ② 84 kPa  
 ③ 85 kPa  
 4.22 866 kPa, 752 kPa

## 第 5 章

- 5.1 吸热  $26.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.2  $-5.15 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-5.16 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.3  $1.8 \times 10^3 \text{ kJ}$   
 5.4 ① 288 kJ  
 ②  $54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 ③  $-196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 ④  $-54.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.5  $90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.6  $-627 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.7  $50.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-623 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.8  $416 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $330 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.9  $-184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.10  $267 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.11 ①, ②, ③, ⑤ 后者大  
 ④ 前者大  
 5.12 ① 熵增  
 ② 熵变很小  
 ③ 熵减  
 5.13  $158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.14 ①  $Q = -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $W = 0$   
 $\Delta U^\circ = -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta H^\circ = -41.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta S^\circ = -5.50 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta G^\circ = -40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 ②  $Q = -1.64 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $W = 40.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta U^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ, \Delta G^\circ$  与①相同  
 5.15  $-145 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $-125 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 5.16 600 K, 分解产物为  $\text{MgO}, \text{CO}_2$

1200 K, 分解产物为  $\text{MgO}, \text{CaO}, \text{CO}_2$

- 5.17  $\text{Na}_2\text{O}$  可和  $\text{I}_2$  反应, 故不能用玻璃代替石英  
 5.18  $-98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $146.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 5.19  $\Delta H^\circ = -373.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 $\Delta S^\circ = -98.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\Delta G_{298}^\circ = -343.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 可能  
 5.20 ①  $T_{\text{转}} = 2842 \text{ K}$   
 ②  $T_{\text{转}} = 903.9 \text{ K}$   
 ③  $T_{\text{转}} = 840.0 \text{ K}$   
 $\therefore$  推荐②, ③为好  
 5.21 第一个反应  $T_{\text{转}} = 3.418 \times 10^3 \text{ K}$   
 第二个反应  $T_{\text{转}} = 1.53 \times 10^4 \text{ K}$   
 $\therefore$  不能用焦炭还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
 5.22 ①  $T_{\text{转}} = 1.189 \times 10^3 \text{ K}$   
 ②  $T_{\text{转}} = 1.414 \times 10^3 \text{ K}$   
 ③  $\Delta G^\circ = -98.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 且为(-,+)型反应, 任意温度均自发  
 $\therefore$  应选择反应③

## 第 6 章

- 6.2  $2.5 \times 10^{-2}$   
 $8.5 \times 10^{-2}$   
 $1.6 \times 10^3$   
 讨论合成氨反应可用任一种  $K_p$  值  
 6.3  $K_p = K_c = 57$   
 $p_{\text{H}_2} = p_{\text{N}_2} = 13 \text{ kPa}$   
 $p_{\text{NH}_3} = 95 \text{ kPa}$   
 6.4 ①  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 ② 20%  
 ③ 无影响  
 6.5  $1.2 \times 10^6$ , 79 ( $R = 0.083$ )  
 6.6  $2 \times 10^{14}$   
 6.7 ①  $1.2 \times 10^{-2} \text{ kPa}$   
 ② 465 K  
 6.8 ①  $1.8 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 ②  $5.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 ③  $1.9 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 6.9  $4 \times 10^{-31}$ ,  $3 \times 10^{-37}$ ,  $6.2 \times 10^5$   
 6.10 370.6 K  
 6.11  $1.7 \times 10^2 \text{ kPa}$ ,  $2.7 \times 10^2 \text{ K}$   
 6.12 ①  $75.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $6.3 \times 10^{-14}$

②  $26.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  不会风化为无水  $\text{CuSO}_4$

## 第 8 章

6.13 ①  $\rightarrow$

② 平衡状态

③  $\leftarrow$

6.14 ①  $\rightarrow$

②  $\rightarrow$

③  $\rightarrow$

6.15  $187 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6.16  $587 \text{ K}$

6.17  $78.3\%$

$1.6, 0.037, 1.6$

6.18  $37\%$ ,  $1.6 \times 10^4 \text{ kPa}$

6.19 88

6.20  $0.94\%$

6.21  $7.5 \times 10^4$ ,  $27.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6.22  $0.77 \text{ mol}$

## 第 7 章

7.1  $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

$4.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

7.2 ①  $0.252 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

②  $0.18 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

③  $0.33 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$

7.3 ①  $3.2 \times 10^4 \text{ s}$

②  $1.71 \text{ g}$

7.4 ①  $1.8 \times 10^3 \text{ s}$

②  $283 \text{ K}$

7.5  $1.83 \times 10^4 \text{ a}$

7.6 零级

7.7 ① 一级

②  $4.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$

③  $71.0 \text{ kPa}$

7.8 ①  $\text{HgCl}_2$  一级,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  二级

②  $7.6 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-2} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

③  $7.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

7.9  $1.8 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$

7.11 ①  $23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

②  $3.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$

7.12  $1.1 \times 10^4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$1.0 \times 10^{-1} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

$2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

7.16  $4.94 \times 10^{-5} \text{ kPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

8.1 ①  $4.9 \times 10^{-10}$

②  $2.2 \times 10^{-11}$

③  $9.1 \times 10^{-3}$

④  $4.5 \times 10^{-12}$

8.2  $0.095 \text{ C}$

8.3 ① 5.15

② 1.96

③ 0.96

8.4  $1.3 \times 10^{-3}$

8.5 3.92,  $5.6 \times 10^{-11}$

8.6 ①  $0.108 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

②  $9.9 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,

$1.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

③  $1.1 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

8.7  $4.2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

④  $6.23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$3.3 \times 10^{-19} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

8.8 ①  $0.19 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 11.78

②  $0.052 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 12.68

8.9  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$5.6 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

8.10 11.28, 8.43

8.11 3.1 g

8.12 ①  $9.4 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

②  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

③  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

④  $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0.025 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

8.13  $\text{pH}=9.0$ , 以  $\text{HCO}_3^-$  为主

$\text{pH}=13.0$ , 以  $\text{CO}_3^{2-}$  为主

8.14 ① 黄, 黄, 橙, 红, 红

② 红, 黄, 蓝

8.15 ②① 可作缓冲液

8.16 2.00, 12.00

8.17 ① 4.93

② 5.13

③ 4.75

④ 4.93

8.18 2/1

8.19  $\text{HCOOH}-\text{HCOONa}$

取  $1.0 \text{ dm}^3 \text{ HCOOH}$  与  $0.56 \text{ dm}^3 \text{ HCOONa}$

相混合

- 8.20 ①  $12 \text{ cm}^3, 113 \text{ cm}^3$   
 ②  $212 \text{ g}, 83 \text{ cm}^3$
- 8.21 ①  $0.0017 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 0.0232 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 ②  $5.5 \text{ kPa}$
- 8.22 ①  $5.6 \times 10^3$   
 ②  $2.3 \times 10^6$   
 ③  $4.1 \times 10^{16}$   
 ④  $2.2 \times 10^{-13}$   
 ⑤  $3.14 \times 10^5$   
 ⑥  $1.0 \times 10^7$   
 ⑦  $1.51 \times 10^5$   
 ⑧  $1.6 \times 10^{-7}$
- 8.23 ① 1.00  
 ② 11.12  
 ③ 9.25  
 ④ 12.84  
 ⑤ 4.19
- 8.24 7.21
- 8.25 4.75
- 8.26 12.72, 可作缓冲溶液

### 第 9 章

- 9.1 ①  $1.8 \times 10^{-8}$   
 ②  $1.3 \times 10^{-10}$
- 9.2 ①  $5.1 \times 10^{-5}, 1.0 \times 10^{-3} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$   
 ②  $5.6 \times 10^{-3}$   
 ③  $2.5 \times 10^{-7}$
- 9.3  $5.0 \times 10^{-3}$
- 9.4  $1.1 \times 10^{-9}$
- 9.5 ①  $1.1 \times 10^{-4}, 2.2 \times 10^{-4}$   
 ②  $5.6 \times 10^{-8}$   
 ③  $1.2 \times 10^{-5}$
- 9.6 ① 无沉淀  
 ②  $7.6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 ③  $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 1.65\%$
- 9.7 有沉淀  
 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, 9.8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.8 0.64 g
- 9.9  $0.65 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.10 先生成 MnS 沉淀
- 9.11 有 CuS 生成
- 9.12  $38 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.13 ①  $1.5 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 ②  $1.5 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

- 9.14 ①  $2.8 \times 10^{-19}$   
 ②  $1.8 \times 10^{-2}$   
 ③  $7.9 \times 10^{16}$
- 9.15 ①  $1.4 \times 10^{-10}$   
 ②  $1.3 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 ③  $5.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.16  $0.74 \text{ mol}, \text{CaCO}_3$   
 $2.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 9.17 不能转化, 很易转化
- 9.18 ① AgBr 先沉淀  
 ② 不能有效分离
- 9.19  $\text{pH} < 1.45$
- 9.20  $9.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

### 第 10 章

- 10.2 ① 1.22 V  
 ② 0.068 V  
 ③ 0.41 V
- 10.3 0.06 V, -1.04 V
- 10.4 ①, ④不能  
 ②, ③能
- 10.5 ① 0.323  
 ②  $6 \times 10^{46}$   
 ③  $1.0 \times 10^{-10}$
- 10.6 ① 1.45 V  
 ② 1.76 V
- 10.7 0.34 V
- 10.8 1.70 V
- 10.9 0.01 V
- 10.10 0.11 V
- 10.12  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$  中,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 0.22 \text{ V}$   
 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HI}$  中,  $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = -0.15 \text{ V}$
- 10.13  $2.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 10.14  $8 \times 10^{-8}$
- 10.15  $3 \times 10^{-18}$
- 10.16  $1.7 \times 10^{33}$ , 正向反应很彻底
- 10.17  $2.0 \times 10^{34}, 3.2 \times 10^{32}$
- 10.18  $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^{\ominus} = -0.041 \text{ V}$   
 $2 \times 10^{41}$
- 10.19 4.03 g Ag  
 1.18 g Cu  
 得不到 Al
- 10.20 1.23 V

## 第 11 章

- 11.1 ①  $6.563 \times 10^5 \text{ pm}$   
②  $n=10$   
③  $364.6 \text{ nm}$
- 11.2  $1.3 \text{ nm}$ ,  $-8.72 \times 10^{-20} \text{ J}$
- 11.3 ①  $1.59 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$   
② 红外部分
- 11.4  $\frac{3}{4} \text{ B}$ ,  $\frac{3}{16} \text{ B}$ ,  $\frac{1}{12} \text{ B}$
- 11.5  $8.716 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{atom}^{-1}$   
 $5.249 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 11.6 ①  $5.5 \times 10^{-36} \text{ kg}$ ,  $5.0 \times 10^{-19} \text{ J}$   
②  $1 \times 10^{-29} \text{ kg}$ ,  $1 \times 10^{-12} \text{ J}$
- 11.7  $7 \times 10^2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
- 11.8  $6.6 \times 10^{-29} \text{ m}$
- 11.22 ①  $10 \text{ kJ}$   
②  $13.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$
- 11.24 ①① 不能自发  
②③ 可自发进行  
 $-27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 第 12 章

- 12.2  $723 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.3  $-752 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.4  $-908 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 12.24 ①  $1284 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
②  $662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
③  $37.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 第 13 章

- 13.2  $0.145 \text{ nm}$
- 13.3 ①  $0.124 \text{ nm}$   
②  $2.34 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$   
③ 2  
④  $7.93 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 13.4 ①  $250 \text{ pm}$   
②  $52 \text{ pm}$
- 13.5  $3.96 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 13.6 晶胞中含有 4 个羧酸分子  
每个羧酸分子结合 1 个 HCl 分子
- 13.7  $282 \text{ pm}$
- 13.8 黄铜晶胞的质量为  $4.25 \times 10^{-22} \text{ g}$

Zn 在黄铜中的质量百分率 25.5%

- 13.9  $\alpha$  型/ $\gamma$  型 = 0.92
- 13.11  $460 \text{ pm}$ ,  $4.44 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
- 13.12  $63 \text{ pm}$
- 13.15 68%, 44%
- 13.16 18%, 75%, 29%

## 第 14 章

- 14.13 ①  $1.1 \times 10^5$   
②  $5.9 \times 10^{-9}$ ,  $5.3 \times 10^{25}$
- 14.14  $[\text{Ag}^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]: [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$   
 $= 1: 2.2 \times 10^3: 1.1 \times 10^7$
- 14.15 没有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成
- 14.16  $0.44 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $41 \text{ g}$
- 14.17 ①  $5.4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $2.9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
② 没有沉淀  
 $0.61 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
③  $9.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 14.18 生成  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,  $K=1.2 \times 10^{-7}$   
生成  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ,  $K=5.9 \times 10^{-9}$   
 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]: [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}] = 6.5 \times 10^{10}$
- 14.19  $2 \times 10^{25}$
- 14.20  $0.36 \text{ V}$
- 14.21  $10^{65}$ ,  $\sim 399 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 14.22  $0.023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  
 $6.8 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- 14.23 ①  $7 \times 10^{18}$   
② 可发生反应
- 14.24 反应①可以发生  
反应②不能发生

## 第 15 章

- 15.1  $5.62 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ,  $2.9 \times 10^2 \text{ C}_i$
- 15.2  $16.2 \text{ mg}$ ,  $4.0 \times 10^{-4} \text{ mg} \cdot \text{a}^{-1}$
- 15.3  $8.8 \times 10^{-4} \text{ g}$   
 $3.5 \times 10^{-6} \text{ g}$
- 15.4  $1.0 \times 10^{-2} \text{ g}$   
 $3.7 \times 10^{-2} \text{ dm}^3$
- 15.5  $0.21 \mu\text{Ci}$
- 15.6  $0.2 \text{ Bq} \cdot \text{g}^{-1}$

# 附 录

## 附录 I-1 SI 单位制的词头

表示的因数	词头名称	词头符号	表示的因数	词头名称	词头符号
$10^{18}$	艾[可萨]	E (exa)	$10^{-1}$	分	d (deci)
$10^{15}$	拍[它]	P (peta)	$10^{-2}$	厘	c (centi)
$10^{12}$	太[拉]	T (tera)	$10^{-3}$	毫	m (milli)
$10^9$	吉[咖]	G (giga)	$10^{-6}$	微	$\mu$ (micro)
$10^6$	兆	M (mega)	$10^{-9}$	纳[诺]	n (nano)
$10^3$	千	k (kilo)	$10^{-12}$	皮[可]	p (pico)
$10^2$	百	h (hecto)	$10^{-15}$	飞[母托]	f (femto)
$10^1$	十	da (deca)	$10^{-18}$	阿(托)	a (atto)

## 附录 I-2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算

物理量	换 算 单 位
长度	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ , $1 \text{ in} = 2.54 \times 10^{-2} \text{ m}$
质量	$1(\text{市})\text{斤} = 0.5 \text{ kg}$ , $1(\text{市})\text{两} = 50 \text{ g}$ , $1\text{b}(\text{磅}) = 0.454 \text{ kg}$ , $1 \text{ oz}(\text{盎司}) = 28.3 \times 10^{-3} \text{ kg}$
压力	$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ , $1 \text{ mmHg} = 1 \text{ Torr} = 133.3 \text{ Pa}$ $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$
温度	$\frac{T}{\text{K}} = \frac{t}{\text{C}} + 273.15$ $\frac{F}{\text{F}} = \frac{9}{5} \frac{T}{\text{K}} - 459.67 = \frac{9}{5} \frac{t}{\text{C}} + 32$
能量	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ , $1 \text{ eV} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ J}$ , $1 \text{ erg} = 10^{-7} \text{ J}$
电量	$1 \text{ esu}(\text{静电单位库仑}) = 3.335 \times 10^{-10} \text{ C}$
其他	$R(\text{气体常数}) = 1.986 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 0.08206 \text{ dm}^{-3} \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $= 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ eV}/\text{粒子} \text{ 相当于 } 96.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , $1 \text{ C} \cdot \text{m}^{-1} = 12.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ $1 \text{ D}(\text{Debye}) = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

附录 I 一些常用的物理化学常数  
(IUPAC 1988 推荐值)

名 称	符 号	数 值 和 单 位
理想气体摩尔体积	$V_m$	22.41410±0.00019 dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> (273.15 K, 101.3 kPa) 22.71108±0.00019 dm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> (273.15 K, 1 bar)
标准压力	$p^\ominus$	1 bar=10 <sup>5</sup> Pa
摩尔气体常数	$R$	8.314510(70) J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
Boltzman 常数	$k$	1.380658(12)×10 <sup>-23</sup> J·K <sup>-1</sup>
Avogadro 常数	$N_A$	6.0221367(36)×10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
水的三相点	$T_{tp}(\text{H}_2\text{O})$	273.16 K
水的沸点	$t_b(\text{H}_2\text{O})$	99.975°C (1990.1.1)
Faraday 常数	$F$	9.6485309(29)×10 <sup>4</sup> C·mol <sup>-1</sup>
Planck 常数	$h$	6.6260755(40)×10 <sup>-34</sup> J·s
真空光速	$c_0$	299792458 m·s <sup>-1</sup>
电子电荷	$e$	1.60217733(49)×10 <sup>-19</sup> C
电子质量	$m_e$	9.1093897(54)×10 <sup>-31</sup> kg
Rydberg 常数	$R_\infty$	10973731.534(13)m <sup>-1</sup>
Bohr 半径	$a_0$	5.29177249(24)×10 <sup>-11</sup> m
Bohr 磁子	$\mu_B$	9.2740154(31)×10 <sup>-24</sup> J·T <sup>-1</sup>
真空电容率	$\epsilon_0$	8.854187816×10 <sup>-12</sup> F·m <sup>-1</sup>
原子质量常数	$u$	1.6605402(10)×10 <sup>-27</sup> kg
$\frac{1}{12} m(^{12}\text{C})$		



附录 III 不同温度下水的蒸气压

温度/°C	蒸气压 Pa	温度/°C	蒸气压 Pa	温度/°C	蒸气压 Pa
-14.0	208.0	36.0	5941.2	86.0	$6.011 \times 10^4$
-12.0	244.5	38.0	6625.0	88.0	$6.494 \times 10^4$
-10.0	286.5	40.0	7375.9	90.0	$7.010 \times 10^4$
-8.0	335.2	42.0	8199	92.0	$7.559 \times 10^4$
-6.0	390.8	44.0	9103	94.0	$8.145 \times 10^4$
-4.0	454.6	46.0	$1.0086 \times 10^4$	96.0	$8.767 \times 10^4$
-2.0	527.4	48.0	$1.1168 \times 10^4$	98.0	$9.430 \times 10^4$
0.0	610.5	50.0	$1.2334 \times 10^4$	100.0	$1.0132 \times 10^5$
2.0	705.8	52.0	$1.3611 \times 10^4$	102	$1.0878 \times 10^5$
4.0	813.4	54.0	$1.5000 \times 10^4$	104	$1.1667 \times 10^5$
6.0	935.0	56.0	$1.6505 \times 10^4$	106	$1.2504 \times 10^5$
8.0	1072.6	58.0	$1.8142 \times 10^4$	108	$1.3391 \times 10^5$
10.0	1227.8	60.0	$1.9916 \times 10^4$	110	$1.4327 \times 10^5$
12.0	1402.3	62.0	$2.1834 \times 10^4$	112	$1.5315 \times 10^5$
14.0	1598.1	64.0	$2.3906 \times 10^4$	114	$1.6363 \times 10^5$
16.0	1817.7	66.0	$2.6143 \times 10^4$	116	$1.7464 \times 10^5$
18.0	2063.4	68.0	$2.8554 \times 10^4$	120	$1.9853 \times 10^5$
20.0	2337.8	70.0	$3.116 \times 10^4$	150	$4.7602 \times 10^5$
22.0	2643.4	72.0	$3.394 \times 10^4$	200	$15.544 \times 10^5$
24.0	2983.3	74.0	$3.696 \times 10^4$	250	$39.754 \times 10^5$
26.0	3360.9	76.0	$4.018 \times 10^4$	300	$85.903 \times 10^5$
28.0	3779.5	78.0	$4.364 \times 10^4$	350	$165.321 \times 10^5$
30.0	4242.8	80.0	$4.734 \times 10^4$	370	$210.238 \times 10^5$
32.0	4754.7	82.0	$5.132 \times 10^4$	374	$220.604 \times 10^5$
34.0	5319.3	84.0	$5.557 \times 10^4$		

摘自 Robert C. West, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69 ed.,  
1988—89, D 189—191。已换算成 SI 单位。

附录 IV 常见物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$ 

(298.15 K, 101.3 kPa)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ag(s)	0.0	0.0	42.55
Ag <sup>+</sup> (aq)	105.58	77.12	72.68
Ag(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>+</sup> (aq)	-111.3	-17.2	245
AgCl(s)	-127.07	-109.80	96.2
AgBr(s)	-100.4	-96.9	107.1
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> (s)	-731.74	-641.83	218
AgI(s)	-61.84	-66.19	115
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.1	-11.2	121
Ag <sub>2</sub> S(s, α)	-32.59	-40.67	144.0
AgNO <sub>3</sub> (s)	-124.4	-33.47	140.9
Al(s)	0.0	0.0	28.33
Al <sup>3+</sup> (aq)	-531	-485	-322
AlCl <sub>3</sub> (s)	-704.2	-628.9	110.7
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1676	-1582	50.92
B(s, β)	0.0	0.0	5.86
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s)	-1272.8	-1193.7	53.97
BCl <sub>3</sub> (g)	-404	-388.7	290.0
BCl <sub>3</sub> (l)	-427.2	-387.4	206
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	35.6	86.6	232.0
Ba(s)	0.0	0.0	62.8
Ba <sup>2+</sup> (aq)	-537.64	-560.74	9.6
BaCl <sub>2</sub> (s)	-858.6	-810.4	123.7
BaO(s)	-548.10	520.41	72.09
Ba(OH) <sub>2</sub> (s)	-944.7	—	—
BaCO <sub>3</sub> (s)	-1216	-1138	112
BaSO <sub>4</sub> (s)	-1473	-1362	132
Br <sub>2</sub> (l)	0.0	0.0	152.23
Br <sup>-</sup> (aq)	-121.5	-104.0	82.4
Br <sub>2</sub> (g)	30.91	3.14	245.35
HBr(g)	-36.40	-53.43	198.59
HBr(aq)	-121.5	-104.0	82.4

附录IV (续表)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S_m^\ominus$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Ca(s)	0.0	0.0	41.2
Ca <sup>2+</sup> (aq)	-542.83	-553.54	-53.1
CaF <sub>2</sub> (s)	-1220	-1167	68.87
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	-748.1	105
CaO(s)	-635.09	-604.04	39.75
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.09	-898.56	83.39
CaCO <sub>3</sub> (s, 方解石)	-1206.9	-1128.8	92.9
CaSO <sub>4</sub> (s, 无水石膏)	-1434.1	-1321.9	107
C(石墨)	0.0	0.0	5.74
C(金刚石)	1.987	2.900	2.38
C(g)	716.68	671.21	157.99
CO(g)	-110.52	-137.15	197.56
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	-394.36	213.6
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-667.14	-527.90	-56.9
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-691.99	-586.85	91.2
CO <sub>2</sub> (aq)	-413.8	-386.0	118
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (aq, 非电离)	-699.65	-623.16	187
CCl <sub>4</sub> (l)	-135.4	-65.2	216.4
CH <sub>3</sub> OH(l)	-238.7	-166.4	127
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.7	-174.9	161
HCOOH(l)	-424.7	-361.4	129.0
CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484.5	-390	160
CH <sub>3</sub> COOH(aq, 非电离)	-485.76	-396.6	179
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> (aq)	-486.01	-369.4	86.6
CH <sub>3</sub> CHO(l)	-192.3	-128.2	160
CH <sub>4</sub> (g)	-74.81	-50.75	186.15
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	226.75	209.20	200.82
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	52.26	68.12	219.5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.68	-32.89	229.5
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.85	-23.49	269.9
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g, 丁二烯-1,2)	165.5	201.7	293.0
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g, 丁烯-1)	1.17	72.04	307.4
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124.73	-15.71	310.0

附录IV (续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$	82.93	129.66	269.2
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	49.03	124.50	172.8
$\text{Cl}_2(\text{g})$	0.0	0.0	222.96
$\text{Cl}^-(\text{aq})$	-167.16	-131.26	56.5
$\text{HCl}(\text{g})$	-92.31	-95.30	186.80
$\text{ClO}_3^-(\text{aq})$	-99.2	-3.3	162
$\text{Co}(\text{s})$ ( $\alpha$ , 六方)	0.0	0.0	30.04
$\text{Co}(\text{OH})_2(\text{s}, \text{桃红})$	-539.7	-454.4	79
$\text{Cr}(\text{s})$	0.0	0.0	23.8
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{s})$	-1140	-1058	81.2
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$	-1490	-1301	262
$\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq})$	-881.2	-727.9	50.2
$\text{Cu}(\text{s})$	0.0	0.0	33.15
$\text{Cu}^+(\text{aq})$	71.67	50.00	41
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$	64.77	65.52	-99.6
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}(\text{aq})$	-348.5	-111.3	274
$\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$	-169	-146	93.14
$\text{CuO}(\text{s})$	-157	-130	42.63
$\text{Cu}_2\text{S}(\text{s}, \alpha)$	-79.5	-86.2	121
$\text{CuS}(\text{s})$	-53.1	-53.6	66.5
$\text{CuSO}_4(\text{s})$	-771.36	-651.9	109
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	-2279.7	-1880.06	300
$\text{F}_2(\text{g})$	0.0	0.0	202.7
$\text{F}^-(\text{aq})$	-332.6	-278.8	-14
$\text{F}(\text{g})$	78.99	61.92	158.64
$\text{Fe}(\text{s})$	0.0	0.0	27.3
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	-89.1	-78.87	-138
$\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$	-48.5	-4.6	-316
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}, \text{赤铁矿})$	-824.2	-742.2	87.40
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}, \text{磁铁矿})$	-1120.9	-1015.46	146.44
$\text{H}_2(\text{g})$	0.0	0.0	130.57
$\text{H}^+(\text{aq})$	0.0	0.0	0.0
$\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$	-285.85	-237.19	69.96

附录 IV (续表)

物 质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
Hg(g)	61.32	31.85	174.8
HgO(s, 红)	-90.83	-58.56	70.29
HgS(s, 红)	-58.2	-50.6	82.4
HgCl <sub>2</sub> (s)	-224	-179	146
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (s)	-265.2	-210.78	192
I <sub>2</sub> (s)	0.0	0.0	116.14
I <sub>2</sub> (g)	62.438	19.36	260.6
I <sup>-</sup> (aq)	-55.19	-51.59	111
HI(g)	25.9	1.30	206.48
K(s)	0.0	0.0	64.18
K <sup>+</sup> (aq)	-252.4	-283.3	103
KCl(s)	-436.75	-409.2	82.59
KI(s)	-327.90	-324.89	106.32
KOH(s)	-424.76	-379.1	78.87
KClO <sub>3</sub> (s)	-397.7	-296.3	143
KMnO <sub>4</sub> (s)	-837.2	-737.6	171.7
Mg(s)	0.0	0.0	32.68
Mg <sup>2+</sup> (aq)	-466.85	-454.8	-138
MgCl <sub>2</sub> (s)	-641.32	-591.83	89.62
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O(s)	-2499.0	-2215.0	366
MgO(s, 方镁石)	-601.70	-569.44	26.9
Mg(OH) <sub>2</sub> (s)	-924.54	-833.58	63.18
MgCO <sub>3</sub> (s, 菱镁石)	-1096	-1012	65.7
MgSO <sub>3</sub> (s)	-1285	-1171	91.6
Mn(s, α)	0.0	0.0	32.0
Mn <sup>2+</sup> (aq)	-220.7	-228.0	-73.6
MnO <sub>2</sub> (s)	-520.03	-465.18	53.05
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-518.4	-425.1	189.9
MnCl <sub>2</sub> (s)	-481.29	-440.53	118.2
Na(s)	0.0	0.0	51.21
Na <sup>+</sup> (aq)	-240.2	-261.89	59.0
NaCl(s)	-411.15	-384.15	72.13
Na <sub>2</sub> O(s)	-414.2	-375.5	75.06

附录IV(续表)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S_m^\ominus$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
NaOH(s)	-425.61	-379.53	64.45
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130.7	-1044.5	135.0
NaI(s)	-287.8	-286.1	98.53
Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (s)	-510.87	-447.69	94.98
HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	-80.79	155.6
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (aq)	-207.4	-111.3	146
NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	-16.5	192.3
NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O(aq, 非电离)	-366.12	-263.8	181
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (aq)	-132.5	-79.37	113
NH <sub>4</sub> Cl(s)	-314.4	-203.0	94.56
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (s)	-365.6	-184.0	151.1
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-901.90	—	187.5
N <sub>2</sub> (g)	0.0	0.0	191.5
NO(g)	90.25	86.57	210.65
NOBr(g)	82.17	82.42	273.5
NO <sub>2</sub> (g)	33.2	51.30	240.0
N <sub>2</sub> O(g)	82.05	104.2	219.7
N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	9.16	97.82	304.2
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	95.40	159.3	238.4
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	50.63	149.2	121.2
NiO(s)	-240	-212	38.0
O <sub>3</sub> (g)	143	163	238.8
O <sub>2</sub> (g)	0	0	205.03
OH <sup>-</sup> (aq)	-229.99	-157.29	-10.8
H <sub>2</sub> O(l)	-285.84	-237.19	69.94
H <sub>2</sub> O(g)	-241.82	-228.59	188.72
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8	-120.4	—
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-191.2	-134.1	144
P(s, 白)	0.0	0.0	41.09
P(红)(s, 三斜)	-17.6	-12.1	22.8
PCl <sub>3</sub> (g)	-287	-268.0	311.7
PCl <sub>3</sub> (s)	-443.5	—	—
Pb(s)	0.0	0.0	64.81

附录IV(续表)

物 质	$\Delta_f H_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_f G_m^\ominus$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$S_m^\ominus$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
Pb <sup>2+</sup> (aq)	-1.7	-24.4	10
PbO(s, 黄)	-215.33	-187.90	68.70
PbO <sub>2</sub> (s)	-277.40	-217.36	68.62
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (s)	-718.39	-601.24	211.29
H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	-33.6	205.7
H <sub>2</sub> S(aq)	-40	-27.9	121
HS <sup>-</sup> (aq)	-17.7	12.0	63
S <sup>2-</sup> (aq)	33.2	85.9	-14.6
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-813.99	-690.10	156.90
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup> (aq)	-887.34	-756.00	132
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (aq)	-909.27	-744.63	20
SO <sub>2</sub> (g)	-296.83	-300.19	248.1
SO <sub>3</sub> (g)	-395.7	-371.1	256.6
Si(s)	0.0	0.0	18.8
SiO <sub>2</sub> (s, 石英)	-910.94	-856.67	41.84
SiF <sub>4</sub> (g)	-1614.9	-1572.7	282.4
SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0	-619.90	240
SiCl <sub>4</sub> (g)	-657.01	-617.01	330.6
Sn(s, 白)	0.0	0.0	51.55
Sn(s, 灰)	-2.1	0.13	44.14
SnO(s)	-286	-257	56.5
SnO <sub>2</sub> (s)	-580.7	-519.7	52.3
SnCl <sub>2</sub> (s)	-325	—	—
SnCl <sub>4</sub> (s)	-511.3	-440.2	259
Zn(s)	0.0	0.0	41.6
Zn <sup>2+</sup> (aq)	-153.9	-147.0	-112
ZnO(s)	-348.3	-318.3	43.64
ZnCl <sub>2</sub> (aq)	-488.19	-409.5	0.8
ZnS(s, 闪锌矿)	-206.0	-201.3	57.7

摘自 Robert C. West, "CRC Handbook Chemistry and Physics", 69 ed., 1988—89, D50—93, D96—97. 已换算成 SI 单位。

附录 V 弱酸、弱碱的电离平衡常数

弱电解质	$t/^\circ\text{C}$	电离常数	弱电解质	$t/^\circ\text{C}$	电离常数
$\text{H}_3\text{AsO}_4$	18	$K_1=5.62\times 10^{-3}$	$\text{H}_2\text{S}$	18	$K_1=9.1\times 10^{-8}$
	18	$K_2=1.70\times 10^{-7}$		18	$K_2=1.1\times 10^{-12}$
	18	$K_3=3.95\times 10^{-12}$	$\text{HSO}_4^-$	25	$1.2\times 10^{-2}$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	20	$7.3\times 10^{-10}$	$\text{H}_2\text{SO}_3$	18	$K_1=1.54\times 10^{-2}$
$\text{HBrO}$	25	$2.06\times 10^{-9}$	18	$K_2=1.02\times 10^{-7}$	
$\text{H}_2\text{CO}_3$	25	$K_1=4.30\times 10^{-7}$	$\text{H}_2\text{SiO}_3$	30	$K_1=2.2\times 10^{-10}$
	25	$K_2=5.61\times 10^{-11}$		30	$K_2=2\times 10^{-12}$
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	25	$K_1=5.90\times 10^{-2}$	$\text{HCOOH}$	25	$1.77\times 10^{-4}$
	25	$K_2=6.40\times 10^{-5}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	25	$1.76\times 10^{-5}$
$\text{HCN}$	25	$4.93\times 10^{-10}$	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	25	$1.4\times 10^{-3}$
$\text{HClO}$	18	$2.95\times 10^{-5}$	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	25	$3.32\times 10^{-2}$
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	25	$K_1=1.8\times 10^{-1}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	20	$K_1=7.1\times 10^{-4}$
	25	$K_2=3.20\times 10^{-7}$	(柠檬酸)	20	$K_2=1.68\times 10^{-5}$
$\text{HF}$	25	$3.53\times 10^{-4}$	20	$K_3=4.1\times 10^{-7}$	
$\text{HIO}_3$	25	$1.69\times 10^{-1}$	$\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$	25	$1.77\times 10^{-5}$
$\text{HIO}$	25	$2.3\times 10^{-11}$	$\text{AgOH}$	25	$1\times 10^{-2}$
$\text{HNO}_2$	12.5	$4.6\times 10^{-4}$	$\text{Al(OH)}_3$	25	$K_1=5\times 10^{-9}$
		$5.64\times 10^{-10}$	25	$K_2=2\times 10^{-10}$	
$\text{H}_2\text{O}_2$	25	$2.4\times 10^{-12}$	$\text{Be(OH)}_2$	25	$K_1=1.78\times 10^{-5}$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	25	$K_1=7.52\times 10^{-3}$	25	$K_2=2.5\times 10^{-9}$	
	25	$K_2=6.23\times 10^{-8}$	$\text{Ca(OH)}_2$	25	$K_2=6\times 10^{-2}$
	25	$K_3=2.2\times 10^{-13}$	$\text{Zn(OH)}_2$	25	$K_1=8\times 10^{-7}$

摘自 Robert C. West, "CRC Handbook Chemistry and Physics", 69 ed., 1988—89, D 159—164 (~0.1—0.01N)。



附录 VI 常见难溶电解质的溶度积  $K_{sp}$  (298K)

难溶电解质	$K_{sp}$	难溶电解质	$K_{sp}$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.64 \times 10^{-39}$
AgI	$8.51 \times 10^{-17}$	FeS	$1.59 \times 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$8.45 \times 10^{-12}$	Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	$1.45 \times 10^{-18}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	HgS(黑)	$6.44 \times 10^{-53}$
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$1.20 \times 10^{-5}$	MgCO <sub>3</sub>	$6.82 \times 10^{-6}$
Ag <sub>2</sub> S(α)	$6.69 \times 10^{-50}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
Ag <sub>2</sub> S(β)	$1.09 \times 10^{-48}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$2.06 \times 10^{-13}$
Al(OH) <sub>3</sub>	$2 \times 10^{-33}$	MnS	$4.65 \times 10^{-14}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Ni(OH) <sub>2</sub>	$5.47 \times 10^{-16}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.07 \times 10^{-10}$	NiS	$1.07 \times 10^{-21}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1.17 \times 10^{-10}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.17 \times 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$4.96 \times 10^{-9}$	PbCO <sub>3</sub>	$1.46 \times 10^{-13}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.34 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$1.77 \times 10^{-14}$
CaF <sub>2</sub>	$1.46 \times 10^{-10}$	PbF <sub>2</sub>	$7.12 \times 10^{-7}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.07 \times 10^{-33}$	PbSO <sub>4</sub>	$1.82 \times 10^{-8}$
CaSO <sub>4</sub>	$7.10 \times 10^{-5}$	PbS	$9.04 \times 10^{-29}$
Cd(OH) <sub>2</sub>	$5.27 \times 10^{-15}$	PbI <sub>2</sub>	$8.49 \times 10^{-9}$
CdS	$1.40 \times 10^{-28}$	Pb(OH) <sub>2</sub>	$1.42 \times 10^{-20}$
Co(OH) <sub>2</sub> (桃红)	$1.09 \times 10^{-15}$	SrCO <sub>3</sub>	$5.60 \times 10^{-10}$
Co(OH) <sub>2</sub> (蓝)	$5.92 \times 10^{-15}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \times 10^{-7}$
CoS(α)	$4.0 \times 10^{-21}$	ZnCO <sub>3</sub>	$1.19 \times 10^{-10}$
CoS(β)	$2.0 \times 10^{-25}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (γ)	$6.68 \times 10^{-17}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$7.0 \times 10^{-31}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (β)	$7.71 \times 10^{-17}$
CuI	$1.27 \times 10^{-12}$	Zn(OH) <sub>2</sub> (ε)	$4.12 \times 10^{-17}$
CuS	$1.27 \times 10^{-36}$	ZnS	$2.93 \times 10^{-25}$

摘自 Robert C. West, "CRC Handbook Chemistry and Physics", 69 ed., 1988—89, B 207—208。

附录 VII-1 酸性溶液中的标准电极电势  $E^\ominus$  (298K)

	电 极 反 应	$E^\ominus/V$
Ag	$\text{AgBr} + e = \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0.07133
	$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0.2223
	$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2e = 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$	+0.4470
	$\text{Ag}^+ + e = \text{Ag}$	+0.7996
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e = \text{Al}$	-1.662
As	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3e = \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.248
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+0.560
Bi	$\text{BiOCl} + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-$	+0.1583
	$\text{BiO}^+ + 2\text{H}^+ + 3e = \text{Bi} + \text{H}_2\text{O}$	+0.320
Br	$\text{Br}_2 + 2e = 2\text{Br}^-$	+1.066
	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.482
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e = \text{Ca}$	-2.868
Cl	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.189
	$\text{Cl}_2 + 2e = 2\text{Cl}^-$	+1.35827
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.451
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5e = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	+1.47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + e = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.611
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+1.214
	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + e = \text{HClO}_2$	+1.277
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	+1.645
Co	$\text{Co}^{3+} + e = \text{Co}^{2+}$	+1.83
Cr	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1.232
Cu	$\text{Cu}^{2+} + e = \text{Cu}^+$	+0.153
	$\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$	+0.3419
	$\text{Cu}^+ + e = \text{Cu}$	+0.522
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}$	-0.447
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{2+} + e = \text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	+0.358
	$\text{Fe}^{3+} + e = \text{Fe}^{2+}$	+0.771

附录 VII-1(续表)

	电 极 反 应	$E^*/V$
H	$2H^+ + e = H_2$	0.00000
Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	+0.281
	$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+0.7973
	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.851
	$2Hg^{2+} + 2e = Hg_2^{2+}$	+0.920
I	$I_2 + 2e = 2I^-$	+0.5355
	$I_3^- + 2e = 3I^-$	+0.536
	$IO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+1.195
	$HIO + H^+ + e = \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	+1.459
K	$K^+ + e = K$	-2.931
Mg	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2.372
Mn	$Mn^{2+} + 2e = Mn$	-1.185
	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0.558
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.224
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.507
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	+1.679
Na	$Na^+ + e = Na$	-2.71
N	$NO_3^- + 4H^+ + 3e = NO + 2H_2O$	+0.957
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = N_2O_4 + 2H_2O$	+0.803
	$HNO_2 + H^+ + e = NO + H_2O$	+0.983
	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e = 2NO + 2H_2O$	+1.035
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e = HNO_2 + H_2O$	+0.934
	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e = 2HNO_2$	+1.065
O	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0.695
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1.776
	$O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+1.229
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e = H_3PO_3 + H_2O$	-0.276
Pb	$PbI_2 + 2e = Pb + 2I^-$	-0.365
	$PbSO_4 + 2e = Pb + SO_4^{2-}$	-0.3588
	$PbCl_2 + 2e = Pb + 2Cl^-$	-0.2675

附录 VII-1(续表)

	电 极 反 应	$E^\ominus/V$
	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.1262
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+1.6913
S	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e = S + 3H_2O$	+0.449
	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	+0.142
	$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = H_2SO_3 + H_2O$	+0.172
	$S_4O_6^{2-} + 2e = 2S_2O_3^{2-}$	+0.08
	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2.010
Sb	$Sb_2O_3 + 6H^+ + 6e = 2Sb + 3H_2O$	+0.152
	$Sb_2O_5 + 6H^+ + 4e = 2SbO^+ + 3H_2O$	+0.581
Sn	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.151
V	$V(OH)_4^+ + 4H^+ + 5e = V + 4H_2O$	-0.254
	$VO^{2+} + 2H^+ + e = V^{3+} + H_2O$	+0.337
	$V(OH)_4^+ + 2H^+ + e = VO^{2+} + 3H_2O$	+1.00
Zn	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.7618

附录 VII-2 碱性溶液中的标准电极电势  $E^\ominus$  (298K)

	电 极 反 应	$E^\ominus/V$
Ag	$Ag_3S + 2e = 2Ag + S^{2-}$	-0.691
	$Ag_2O + H_2O + 2e = 2Ag + 2OH^-$	+0.342
Al	$H_2AlO_3^- + H_2O + 3e = Al + 4OH^-$	-2.33
As	$AsO_2^- + 2H_2O + 3e = As + 4OH^-$	-0.68
	$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e = AsO_2^- + 4OH^-$	-0.71
Br	$BrO_3^- + 3H_2O + 6e = Br^- + 6OH^-$	+0.61
	$BrO^- + H_2O + 2e = Br^- + 2OH^-$	+0.761
Cl	$ClO_3^- + H_2O + 2e = ClO_2^- + 2OH^-$	+0.33
	$ClO_4^- + H_2O + 2e = ClO_3^- + 2OH^-$	+0.36
	$ClO_2^- + H_2O + 2e = ClO^- + 2OH^-$	+0.66
	$ClO^- + H_2O + 2e = Cl^- + 2OH^-$	+0.81
Co	$Co(OH)_2 + 2e = Co + 2OH^-$	-0.73

附录VI-2(续表)

	电 极 反 应	$E^\circ/V$
	$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e = \text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	+0.108
	$\text{Co}(\text{OH})_3 + e = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	+0.17
Cr	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3e = \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	-1.48
	$\text{CrO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr} + 4\text{OH}^-$	-1.2
	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0.13
Cu	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e = 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	-0.360
Fe	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
H	$2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.8277
Hg	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Hg} + 2\text{OH}^-$	+0.0977
I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e = \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	+0.26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	+0.485
Mg	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.690
Mn	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2e = \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	-1.56
	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.595
	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0.60
N	$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0.01
O	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e = 4\text{OH}^-$	+0.401
S	$\text{S} + 2e = \text{S}^{2-}$	-0.47627
	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0.93
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4e = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.571
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e = 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+0.08
Sb	$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	-0.66
Sn	$\text{Sn}(\text{OH})_6^{2-} + 2e = \text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 3\text{OH}^-$	-0.93
	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e = \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.909

摘自 Robert C. West, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 69 ed., 1988—89, D151—158。

附录VIII 常见配(络)离子的稳定常数  $K_{\text{稳}}$ 

配离子	$K_{\text{稳}}$	配离子	$K_{\text{稳}}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2$	$1.3 \times 10^{21}$	$\text{FeCl}_3$	98
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.1 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
$\text{Ag}(\text{SCN})_2^-$	$3.7 \times 10^7$	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$	$2.9 \times 10^{13}$	$\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2 \times 10^{20}$
$\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$	$2.0 \times 10^{16}$	$\text{Fe}(\text{NCS})_6^{3-}$	$2.2 \times 10^3$
$\text{AlF}_6^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$	$\text{FeF}_3$	$1.13 \times 10^{12}$
$\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$	$6.0 \times 10^{18}$	$\text{HgCl}_4^{2-}$	$1.2 \times 10^{15}$
$\text{CdCl}_4^{2-}$	$6.3 \times 10^3$	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.5 \times 10^{41}$
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$1.3 \times 10^7$	$\text{HgI}_4^{2-}$	$6.8 \times 10^{29}$
$\text{Cd}(\text{SCN})_6^{2-}$	$4.0 \times 10^3$	$\text{Hg}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.9 \times 10^{19}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$1.3 \times 10^5$	$\text{Ni}(\text{CN})_4^{2-}$	$2.0 \times 10^{31}$
$\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$	$2 \times 10^{35}$	$\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$	$9.1 \times 10^7$
$\text{Co}(\text{NCS})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4^{2-}$	$3 \times 10^4$
$\text{Cu}(\text{CN})_2^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$\text{Pb}(\text{CN})_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$
$\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$	$2.0 \times 10^{39}$	$\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$	$5 \times 10^{16}$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$	$7.2 \times 10^{10}$	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$	$4.0 \times 10^7$
$\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.1 \times 10^{13}$	$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	$4.6 \times 10^{17}$
		$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	$2.9 \times 10^9$

摘自“Lange's Handbook of Chemistry”, 13 ed., 1985 (5) 71—91。



附录 IX-2 原子半径  $r$

<b>H</b> 37.1																	<b>He</b> 140
<b>Li</b> 152	<b>Be</b> 113															<b>F</b> 64	<b>Ne</b> 160
<b>Na</b> 153.7	<b>Mg</b> 160															<b>Cl</b> 99	<b>Ar</b> 190
<b>K</b> 227.2	<b>Ca</b> 197.3	<b>Sc</b> 160.6	<b>Ti</b> 144.8	<b>V</b> 132.1	<b>Cr</b> 124.9	<b>Mn</b> 124	<b>Fe</b> 124.1	<b>Co</b> 125.3	<b>Ni</b> 124.6	<b>Cu</b> 127.8	<b>Zn</b> 133.2	<b>Ga</b> 122.1	<b>Ge</b> 122.5	<b>As</b> 121	<b>Se</b> 117	<b>Br</b> 114.2	<b>Kr</b> 200
<b>Rb</b> 247.5	<b>Sr</b> 215.1	<b>Y</b> 181	<b>Zr</b> 160	<b>Nb</b> 142.9	<b>Mo</b> 136.2	<b>Tc</b> 135.8	<b>Ru</b> 132.5	<b>Rh</b> 134.5	<b>Pd</b> 137.6	<b>Ag</b> 144.4	<b>Cd</b> 148.9	<b>In</b> 162.6	<b>Sn</b> 140.5	<b>Sb</b> 145	<b>Te</b> 137	<b>I</b> 133.3	<b>Xe</b> 220
<b>Cs</b> 265.4	<b>Ba</b> 217.3	<b>La</b> 187.7	<b>Hf</b> 156.4	<b>Ta</b> 143	<b>W</b> 137.0	<b>Re</b> 137.0	<b>Os</b> 134	<b>Ir</b> 135.7	<b>Pt</b> 138	<b>Au</b> 144.2	<b>Hg</b> 160	<b>Tl</b> 170.4	<b>Pb</b> 175.0	<b>Bi</b> 152	<b>Po</b> 167	<b>At</b>	<b>Rn</b>
<b>Fr</b> 270	<b>Ra</b> 220	<b>Ac</b> 187.8															

<b>Ce</b> 182.5	<b>Pr</b> 182.8	<b>Nd</b> 182.1	<b>Pm</b> 181.0	<b>Sm</b> 180.2	<b>Eu</b> 204.2	<b>Gd</b> 180.2	<b>Tb</b> 178.2	<b>Dy</b> 177.3	<b>Ho</b> 176.6	<b>Er</b> 175.7	<b>Tm</b> 174.6	<b>Yb</b> 194.0	<b>Lu</b> 173.4
<b>Th</b> 179.8	<b>Pa</b> 160.6	<b>U</b> 138.5	<b>Np</b> 131	<b>Pu</b> 151	<b>Am</b> 184	<b>Cm</b>	<b>Bk</b>	<b>Cf</b>	<b>Fs</b>	<b>Fm</b>	<b>Md</b>	<b>No</b>	<b>Lr</b>

表中数据摘自徐光宪“物质结构”(第二版),原子半径数据单位为 pm,其中金属原子半径值是金属在其晶体中的原子半径,因金属有不同晶格类型,当配位数为 8、6、4 时,表中金属原子半径值应分别乘以 0.97、0.96、0.88;非金属原子半径值为共价单键半径,其中稀有气体为 van der Waals 半径。



附录 IX-3 元素的电负性 X

<b>H</b> 2.1
-----------------

<b>Li</b> 1.0	<b>Be</b> 1.5																			<b>B</b> 2.0	<b>C</b> 2.5	<b>N</b> 3.0	<b>O</b> 3.5	<b>F</b> 4.0
<b>Na</b> 0.9	<b>Mg</b> 1.2																			<b>Al</b> 1.5	<b>Si</b> 1.8	<b>P</b> 2.1	<b>S</b> 2.5	<b>Cl</b> 3.0
<b>K</b> 0.8	<b>Ca</b> 1.0	<b>Sc</b> 1.3	<b>Ti</b> 1.5	<b>V</b> 1.6	<b>Cr</b> 1.6	<b>Mn</b> 1.5	<b>Fe</b> 1.8	<b>Co</b> 1.9	<b>Ni</b> 1.9	<b>Cu</b> 1.9	<b>Zn</b> 1.6	<b>Ga</b> 1.6	<b>Ge</b> 1.8	<b>As</b> 2.0	<b>Se</b> 2.4	<b>Br</b> 2.8								
<b>Rb</b> 0.8	<b>Sr</b> 1.0	<b>Y</b> 1.2	<b>Zr</b> 1.4	<b>Nb</b> 1.6	<b>Mo</b> 1.8	<b>Tc</b> 1.9	<b>Ru</b> 2.2	<b>Rh</b> 2.2	<b>Pd</b> 2.2	<b>Ag</b> 1.9	<b>Cd</b> 1.7	<b>In</b> 1.7	<b>Sn</b> 1.8	<b>Sb</b> 1.9	<b>Te</b> 2.1	<b>I</b> 2.5								
<b>Cs</b> 0.7	<b>Ba</b> 0.9	<b>La-Lu</b> 1.0-1.2	<b>Hf</b> 1.3	<b>Ta</b> 1.5	<b>W</b> 1.7	<b>Re</b> 1.9	<b>Os</b> 2.2	<b>Ir</b> 2.2	<b>Pt</b> 2.2	<b>Au</b> 2.4	<b>Hg</b> 1.9	<b>Tl</b> 1.8	<b>Pb</b> 1.9	<b>Bi</b> 1.9	<b>Po</b> 2.0	<b>At</b> 2.2								
<b>Fr</b> 0.7	<b>Ra</b> 0.9	<b>Ac</b> 1.1																						

数据摘自 L. Pauling and P. Pauling, "Chemistry", 1975, p. 175.

附录 IX-4 元素的第一电离能  $I_1$

<b>H</b>	13.598											<b>He</b>	24.587																							
<b>Li</b>	5.392	<b>Be</b>	9.322											<b>Ne</b>	21.454																					
<b>Na</b>	5.139	<b>Mg</b>	7.646											<b>Ar</b>	15.759																					
<b>K</b>	4.341	<b>Ca</b>	6.113	<b>Sc</b>	6.54	<b>Ti</b>	6.82	<b>V</b>	6.74	<b>Cr</b>	6.766	<b>Mn</b>	7.435	<b>Fe</b>	7.870	<b>Co</b>	7.86	<b>Ni</b>	7.635	<b>Cu</b>	7.726	<b>Zn</b>	9.394	<b>Ga</b>	5.999	<b>Ge</b>	7.899	<b>As</b>	9.81	<b>Se</b>	9.752	<b>Br</b>	11.814	<b>Kr</b>	13.999	
<b>Rb</b>	4.177	<b>Sr</b>	5.695	<b>Y</b>	6.38	<b>Zr</b>	6.84	<b>Nb</b>	6.88	<b>Mo</b>	7.099	<b>Tc</b>	7.28	<b>Ru</b>	7.37	<b>Rh</b>	7.46	<b>Pd</b>	8.34	<b>Ag</b>	7.576	<b>Cd</b>	8.993	<b>In</b>	5.786	<b>Sn</b>	7.344	<b>Sb</b>	8.641	<b>Te</b>	9.009	<b>I</b>	10.451	<b>Xe</b>	12.130	
<b>Cs</b>	3.894	<b>Ba</b>	5.212	<b>La</b>	5.577	<b>Hf</b>	7.0	<b>Ta</b>	7.89	<b>W</b>	7.98	<b>Re</b>	7.88	<b>Os</b>	8.7	<b>Ir</b>	9.1	<b>Pt</b>	9.0	<b>Au</b>	9.225	<b>Hg</b>	10.437	<b>Tl</b>	6.108	<b>Pb</b>	7.416	<b>Bi</b>	7.289	<b>Po</b>	8.42	<b>At</b>		<b>Rn</b>	10.748	
<b>Fr</b>		<b>Ra</b>	5.279	<b>Ac</b>	6.9																															

本表数据源自 Robert C. Weast, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 63 rd ed., 1988—89, E 78—79. 表中数据单位为电子伏特(eV), 将其乘以 96.4846, 所得数据单位即为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

附录 IX-5 主族元素的第一电子亲和能  $E_{ea_1}$

H							He
72.9							<0 (-21)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
59.8	<0 (-240)	23	122	0±20	141	322	<0 (-29)
				$\begin{pmatrix} -58 \\ -800^* \\ -1290^{**} \end{pmatrix}$	-780*		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
52.9	<0 (-230)	44	120	74	200.4 -590*	348.7	<0 (-35)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
48.4	<0 (-156)	36	116	77	195 -420*	324.5	<0 (-39)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
46.9	...	34	121	101	190.1	295	<0 (-40)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi			
45.5		50	100	100			
	(-52)						

表中数据单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 加括号者为理论计算值, 带有 \* 号或 \*\* 者分别为第二、第三电子亲和能。

本表数据录自 James E. Huheey: "Inorganic Chemistry—Principles of Structure and Reactivity" (第二版) p. 46, 表 2.5 中部分数据。

附录 IX-6 Goldschmidt 离子半径和 Pauling 离子半径

离子	$r_G/\text{pm}$	$r_P/\text{pm}$	离子	$r_G/\text{pm}$	$r_P/\text{pm}$	离子	$r_G/\text{pm}$	$r_P/\text{pm}$
H <sup>-</sup>	154	208	Be <sup>2+</sup>	34	31	Ga <sup>3+</sup>	60	62
F <sup>-</sup>	133	136	Mg <sup>2+</sup>	78	65	In <sup>3+</sup>	81	81
Cl <sup>-</sup>	181	181	Ca <sup>2+</sup>	106	99	Tl <sup>3+</sup>	91	95
Br <sup>-</sup>	196	195	Sr <sup>2+</sup>	127	113	Fe <sup>3+</sup>	53	—
I <sup>-</sup>	220	216	Ba <sup>2+</sup>	143	135	Cr <sup>3+</sup>	53	—
			Ra <sup>2+</sup>	—	140			
O <sup>2-</sup>	132	140	Zn <sup>2+</sup>	69	74	C <sup>4+</sup>	15	15
S <sup>2-</sup>	174	184	Cd <sup>2+</sup>	103	97	Si <sup>4+</sup>	38	41
Se <sup>2-</sup>	191	198	Hg <sup>2+</sup>	93	110	Ti <sup>4+</sup>	60	68
Te <sup>2-</sup>	211	221	Pb <sup>2+</sup>	117	121	Zr <sup>4+</sup>	77	86
			Mn <sup>2+</sup>	91	80	Ce <sup>4+</sup>	87	101
Li <sup>+</sup>	78	60	Fe <sup>2+</sup>	83	76	Ge <sup>4+</sup>	54	53
Na <sup>+</sup>	98	95	Co <sup>2+</sup>	82	74	Sn <sup>4+</sup>	71	71
K <sup>+</sup>	133	133	Ni <sup>2+</sup>	68	69	Pb <sup>4+</sup>	81	84
Rb <sup>+</sup>	149	148	Cu <sup>2+</sup>	72	—			
Cs <sup>+</sup>	165	169						
Cu <sup>+</sup>	95	96	B <sup>3+</sup>	2	20			
Ag <sup>+</sup>	113	126	Al <sup>3+</sup>	45	50			
Au <sup>+</sup>	—	137	Sc <sup>3+</sup>	68	81			
Tl <sup>+</sup>	149	140	Y <sup>3+</sup>	90	93			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	—	148	La <sup>3+</sup>	104	115			

附录K-7 有效离子半径  $r_e$ 

离子	配位数	$r_e/\text{pm}$	离子	配位数	$r_e/\text{pm}$	离子	配位数	$r_e/\text{pm}$	离子	配位数	$r_e/\text{pm}$
F <sup>-1</sup>	2	114.5	Cu <sup>+1</sup>	2	60	Ba <sup>+2</sup>	11	171	Cu <sup>+2</sup>	5	79
	3	116		4	74		12	175		6	87
	4	117		6	91	Zn <sup>+2</sup>	4	74	Bi <sup>+3</sup>	5	110
	6	119	Ag <sup>+1</sup>	2	81		5	82		6	117
Cl <sup>-1</sup>	6	167		4	114	6	88	8	131		
	Br <sup>-1</sup>	6	182	4(SQ)	116	8	104	Al <sup>+3</sup>	4	53	
I <sup>-1</sup>		6	206	5	123	Mn <sup>+2</sup>	4(HS)		80	5	62
	O <sup>-2</sup>	2	121	6	129		5(HS)	89	6	67.5	
3		122	7	136	6(LS)	81	Fe <sup>+3</sup>	4(HS)	63		
4		124	8	142	(HS)	97		5	72		
6		126	Au <sup>+1</sup>	6	151	7(HS)	104	6(LS)	69		
S <sup>-2</sup>	8	128		Be <sup>+2</sup>	3	30	8	110	(HS)	78.5	
	6	170	4		41	Fe <sup>+2</sup>	4(HS)	77	8(HS)	92	
Li <sup>-1</sup>	4	73	6	59	4(SQ)		78	Cr <sup>+3</sup>	6	75.5	
	6	90	Mg <sup>+2</sup>	4	71	(HS)	78		Co <sup>+3</sup>	6(LS)	68.5
Na <sup>+1</sup>	8	106		5	80	6(LS)	75	(HS)		75	
	4	113	6	86	(HS)	92	C <sup>-4</sup>	3	6		
	5	114	8	103	8(HS)	106		4	29		
	6	116	Ca <sup>+2</sup>	6	114	Co <sup>+2</sup>	4(HS)	72	6	30	
7	126	7		120	5		81	Si <sup>+4</sup>	4	40	
K <sup>+1</sup>	8	132	8	126	6(LS)	79	6		54		
	9	138	9	132	(HS)	88.5	Sn <sup>+4</sup>	4	69		
	12	153	10	137	8	104		5	76		
	4	151	12	148	Ni <sup>+2</sup>	4	69	6	83		
	6	152	Ba <sup>+2</sup>	6		149	4(SQ)	63	7	89	
	7	160		7	152	5	77	8	95		
	8	165	8	156	6	83	Pb <sup>+4</sup>	4	79		
	9	169	9	161	Cu <sup>+2</sup>	4		71	5	87	
10	173	10	166	4(SQ)		71	6	91.5			
12	178					8	108				

摘自 R. D. Shannon, "Acta Crystallogr", A32,751(1976)。

为了使有效离子半径更接近晶体中离子的大小,表中数据是以  $r(^{\infty}\text{O}^{2-})=126\text{ pm}$ ,  $r(^{\infty}\text{F}^{-})=119\text{ pm}$  为基准推算得到的。它们与以  $r(^{\infty}\text{O}^{2-})=140\text{ pm}$  为基准得到的传统数据相比,阴离子要小 14 pm,阳离子要大 14 pm。

HS 为高自旋, LS 为低自旋, SQ 为平面四方形配位。



## 附录 X 本书使用的符号

名 称	符 号	单 位
核素、质量数	$A$	1
指前因子	$A$	$(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{n-1} \text{s}^{-1}$
放射性活度	$A$	Bq, Ci
结合能	$B$	MeV
B 的浓度	$(B)$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
B 的平衡浓度	$[B]$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
键焓	B. E.	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
波美度	Be'	1
贝可勒尔	Bq	(=1 s <sup>-1</sup> )
比热容	$C$	$\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$
居 里	Ci	(=3.7 × 10 <sup>10</sup> Bq)
分子解离能	$D$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
分子中电子结合能	$D_e$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
电极电势	$E$	V
电子亲和能	$E$	eV, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准电极电势	$E^\ominus$	V
实验活化能	$E_a$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
碰撞理论临界能	$E_c$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
过渡状态理论势垒	$E_0$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
电池电动势	$E_{\text{cell}}$	V
Gibbs 自由能	$G$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Gibbs 自由能变	$\Delta G$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应 Gibbs 自由能变 (简化)	$\Delta_r G_m$ $\Delta G$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准反应 Gibbs 自由能变 (简化)	$\Delta_r G_m^\ominus$ $\Delta G^\ominus$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准生成 Gibbs 自由能变 (简化)	$\Delta_f G_m^\ominus$ $\Delta G_f^\ominus$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
焓	$H$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
焓变	$\Delta H$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
反应焓变 (简化)	$\Delta_r H_m$ $\Delta H$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准反应焓变 (简化)	$\Delta_r H_m^\ominus$ $\Delta H^\ominus$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准生成焓变 (简化)	$\Delta_f H_m^\ominus$ $\Delta H_f^\ominus$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
蒸发焓变	$\Delta H_{\text{vap}}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
离子强度	$I$	$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
电流	$I$	A
电离能	$I$	eV, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
标准平衡常数 (简化)	$K^\ominus$ $K$	1 1
气相反应标准平衡常数 (简化)	$K^\ominus = K_p^\ominus$ $K_p$	1 1
溶液反应标准平衡常数 (简化)	$K^\ominus = K_c^\ominus$ $K_c$	1 1

附录 X (续表)

名 称	符号	单 位
经验平衡常数	$K_p$	1
	$K_c$	1
	$K_x$	1
弱酸电离平衡常数	$K_a$	1
弱碱电离平衡常数	$K_b$	1
水的离子积(水的自偶平衡常数)	$K_w$	1
溶度积	$K_{sp}$	1
活度积	$K_{sp}$	1
配合物稳定常数(生成常数)	$K_{稳}$	1
配合物不稳定常数(解离常数)	$K_{不稳}$	1
沸点升高常数	$K_b$	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
凝固点降低常数	$K_f$	$K \cdot kg \cdot mol^{-1}$
摩尔质量	$M$	$g \cdot mol^{-1}$
相对分子质量	$M_r$	1
分子数目	$N$	1
中子数	$N$	1
碰撞理论中的方位因子	$P$	1
晶体场理论中的成对能	$P$	$cm^{-1}, kJ \cdot mol^{-1}$
电量	$Q$	C
反应热效应	$Q$	$kJ \cdot mol^{-1}$
恒压反应热	$Q_p$	$kJ \cdot mol^{-1}$
恒容反应热	$Q_v$	$kJ \cdot mol^{-1}$
压力商	$Q_p$	1
浓度商	$Q_c$	1
径向分布函数	$R$	—
熵	$S$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
熵变	$\Delta S$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
物质标准熵	$S_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
(简化)	$S^\ominus$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
反应熵变	$\Delta_r S_m$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
(简化)	$\Delta S$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
标准反应熵变	$\Delta_r S_m^\ominus$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
(简化)	$\Delta S^\ominus$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
升华热	$S$	$kJ \cdot mol^{-1}$
绝对温度	$T$	K
内能	$U$	$kJ \cdot mol^{-1}$
内能改变值	$\Delta U$	$kJ \cdot mol^{-1}$
晶格能	$U$	eV, $kJ \cdot mol^{-1}$
体积	$V$	$dm^3(L), cm^3(ml)$
气体物质 B 的分体积	$V_B$	$dm^3(L), cm^3(ml)$
气体摩尔体积	$V_m$	$dm^3(L), cm^3(ml)$
电势差	$V$	V
微粒势能	$V$	eV, J
功	$W$	J
最大其他功	$W_{max}$	J
电池电功	$W'$	J
角度分布函数	$Y$	—



附录 X (续表)

名 称	符 号	单 位
核反应产额	$Y$	1
原子序数、质子数	$Z$	1
碰撞频率	$Z$	$s^{-1}$
碰撞频率因子	$Z_0$	$dm^3 \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
核电荷数	$Z$	1
有效核电荷数	$Z^*$	1
气体压缩系数	$Z$	1
活 度	$a$	1
放射性比活度	$a$	$Bq \cdot g^{-1}, Ci \cdot g^{-1}$
本征比活度	$a_0$	$Bq \cdot g^{-1}, Ci \cdot g^{-1}$
水 溶 液	aq	—
气体分子运动速率	$c$	$m \cdot s^{-1}$
气体分子算术平均速率	$\bar{c}$	$m \cdot s^{-1}$
顺 式	cis-	—
物质的量浓度	$c$	$mol \cdot dm^{-3}$
原子轨道亚层符号	$d$	—
扩散分裂系数	$f$	1
有效碰撞因子	$f$	1
原子轨道亚层符号	$f$	—
裂 变	$f$	—
面 式	fac-	—
速率常数	$k$	$(dm^3 \cdot mol^{-1})^{n-1} s^{-1}$
角量子数	$l$	1
质 量	$m$	kg
质量摩尔浓度	$m$	$mol \cdot kg^{-1}$
轨道磁量子数	$m$	1
自旋磁量子数	$m_s$	1
经 式	mer-	—
主量子数	$n$	1
物质的量	$n$	mol
氧化剂	ox	—
压力、压强	$p$	Pa
B 物质的分压	$p_B$	Pa
气体临界压力	$p_c$	Pa
水蒸气压	$p_{H_2O}$	Pa
纯溶剂蒸气压	$p^0$	Pa
标准压力	$p^\ominus$	1 bar = $1 \times 10^5$ Pa
原子轨道亚层符号	$p$	—
分子数目	$q$	1
还原剂	red	—
距 离	$s$	m
原子轨道亚层符号	$s$	—
摄氏温度	$t$	$^\circ C$
沸 点	$t_b$	$^\circ C$
升 华 点	$t_s$	$^\circ C$
三 相 点	$t_t$	$^\circ C$

附录 X (续表)

名 称	符号	单 位
熔 点	$t_m$	C
半衰期	$t_{1/2}$	s
时 间	$t$	s
反 式-	trans-	—
气体分子均方根速率	$u$	$m \cdot s^{-1}$
气体扩散速率	$v$	$mol \cdot s^{-1}$
化学反应速率	$v$	$mol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$
摩尔分数	$x$	1
离子电价	$z$	1
电离度	$\alpha$	1
表面张力	$\gamma$	$mNm^{-1}$
声速校正系数	$\gamma$	1
活度系数	$\gamma$	1
平均结合能	$\epsilon$	MeV
粘度	$\eta$	$mPa \cdot s$
超电势	$\eta$	V
电导率	$\kappa$	$\Omega^{-1} \cdot m^{-1}, S \cdot m^{-1}$
当量电导	$\lambda$	$\Omega^{-1} \cdot mol^{-1}$
波长	$\lambda$	m
衰变速率常数	$\lambda$	$s^{-1}$
磁矩	$\mu$	$J \cdot T^{-1}$
频率	$\nu$	$s^{-1}$
波数	$\bar{\nu}$	$m^{-1}, cm^{-1}$
化学计量系数	$\nu$	1
渗透压	$\pi$	Pa
分子轨道符号	$\pi$	—
	$\pi^*$	—
密度	$\rho$	$g \cdot cm^{-3}$
电阻率	$\rho$	$\Omega \cdot m, \Omega \cdot cm$
屏蔽常数	$\sigma$	1
分子轨道符号	$\sigma$	—
	$\sigma^*$	—
截面	$\sigma$	$b(=10^{-28}m^2)$
相间电势	$\varphi$	V
体积分数	$\varphi$	1
波函数	$\psi$	—
微观状态数	$\omega$	1