

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课。在科学技术和生产中，化学起着重要的作用，而当今科学技术发展的一个特点是各门学科在较高水平上的相互渗透，就化学而言，已经渗透到了任何与物质相关的领域，对于任何与物质打交道的未来工程技术及管理人员，普通化学应作为一门不可或缺的必修课。缺少了从化学角度上去思考问题、认识问题和解决问题，都难免在对一些问题的处理上犯不同程度的错误，就会对未来的工作造成严重的影响。

近几十年来，环境问题越来越突出，各种化学材料进入到人们的日常生活中。人们在衣、食、住、行等方面也越来越多地涉及到了化学问题。为培养学生学会认知、学会生存，高等院校应该为更多专业学生（包括文科）开设相应的化学课，使他们能用化学知识科学地指导工作和生活，并影响和带动身边的人。普通化学应该在提高全民族的健康水平，提高人口质量，提高全民族素质的教育中发挥更大的作用。

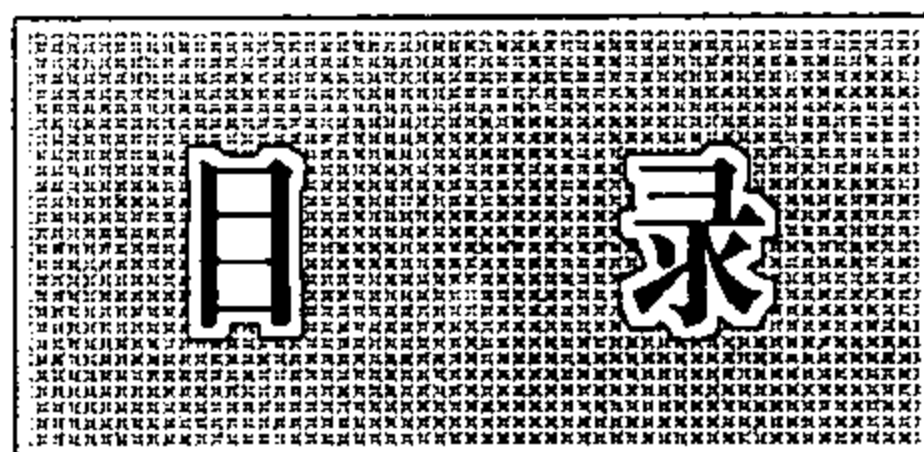
考虑到一些院校所开设的普通化学课时比较少的具体情况（40 课时左右）及大众教育的特殊需求，本教材在编写时力求精简，由浅入深，通俗易懂，便于自学，同时又基本保留了工科院校的某些专业在后续课程中要应用到的一些基本理论、基本知识及基本研究方法。此外加入了一些阅读材料和选读材料来满足不同专业的读者的需要。

本书共分为七章，其中第 1 章和第 5 章由杨绍斌编写，第 2 章由于继甫编写，第 3 章和第 4 章由夏太国编写，第 6 章和第 7 章由郭旭颖编写。全书由夏太国统稿。

由于编者水平所限，加之时间仓促，错误及不当之处希望读者批评指正！

编 者

2006 年 1 月



第1章 物质结构基础

| | |
|----------------------------|----|
| 1.1 原子结构 | 1 |
| 1.1.1 原子结构理论的早期发展 | 1 |
| 1.1.2 量子论对核外电子运动的描述 | 2 |
| 1.1.3 原子轨道和波函数 | 4 |
| 1.2 原子核外电子排布与周期系 | 7 |
| 1.2.1 核外电子排布的规律 | 7 |
| 1.2.2 原子结构与周期表关系 | 9 |
| 1.2.3 元素性质的周期性 | 11 |
| 1.3 化学键、分子结构与分子间相互作用 | 13 |
| 1.3.1 离子键 | 13 |
| 1.3.2 共价键 | 13 |
| 1.3.3 分子间的相互作用及氢键 | 18 |
| 1.3.4 金属键 | 21 |
| 思考题 | 21 |

第2章 化学热力学与动力学基础

23

| | |
|--------------------------------------|----|
| 2.1 气体的 p - V - T 关系 | 23 |
| 2.1.1 理想气体的 p - V - T 关系 | 24 |
| 2.1.2 真实气体 | 26 |
| 2.2 热力学基本概念 | 28 |
| 2.2.1 系统与环境 | 28 |
| 2.2.2 系统的状态与状态函数 | 28 |
| 2.2.3 热和功 | 29 |
| 2.2.4 内能 (热力学能) | 29 |
| 2.2.5 热力学第一定律 | 30 |
| 2.3 反应热 | 31 |
| 2.3.1 恒容反应热 | 31 |
| 2.3.2 恒压反应热 | 31 |
| 2.3.3 热化学方程式 | 33 |
| 2.3.4 化学反应进度 | 34 |
| 2.3.5 盖斯定律 | 35 |
| 2.3.6 化学反应热计算中的几种热力学基础数据 | 35 |
| 2.3.7 化学反应热的计算 | 36 |

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| 2.3.8 新能源的开发与应用 | 38 |
| 2.4 化学反应的方向 | 40 |
| 2.4.1 自发过程的特征 | 40 |
| 2.4.2 反应的焓变与自发过程 | 41 |
| 2.4.3 化学反应过程的熵变 | 41 |
| 2.4.4 Gibbs 自由能 | 44 |
| 2.4.5 Gibbs-Helmholtz 方程的应用 | 47 |
| 2.5 化学平衡 | 50 |
| 2.5.1 平衡常数 | 50 |
| 2.5.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变 | 53 |
| 2.5.3 多重平衡 | 57 |
| 2.5.4 化学平衡的移动 | 58 |
| 2.6 化学反应速率 | 61 |
| 2.6.1 反应速率的意义 | 61 |
| 2.6.2 浓度与反应速率 | 63 |
| 2.6.3 温度与反应速率、活化能 | 65 |
| 2.6.4 催化作用 | 67 |
| 思考题 | 71 |
| 第3章 水化学与环境污染 化学与生活 | 72 |
| 3.1 溶液的通性 | 72 |
| 3.1.1 非电解质溶液的通性 | 72 |
| 3.1.2 电解质溶液的通性 | 76 |
| 3.2 酸碱理论简介 | 77 |
| 3.2.1 酸碱质子理论 | 77 |
| 3.2.2 酸碱电子理论 | 78 |
| 3.3 弱电解质的电离平衡 | 78 |
| 3.3.1 强电解质与弱电解质 | 78 |
| 3.3.2 一元弱酸、弱碱的电离平衡 | 79 |
| 3.4 同离子效应与缓冲溶液 | 81 |
| 3.5 配离子的解离平衡 | 82 |
| 3.5.1 配合物 | 82 |
| 3.5.2 配合物的命名 | 82 |
| 3.6 多相离解平衡 | 83 |
| 3.6.1 溶度积概念 | 83 |
| 3.6.2 溶度积与溶解度 | 84 |
| 3.6.3 溶度积规则 | 84 |
| 3.6.4 沉淀平衡中的同离子效应 | 85 |
| 3.6.5 分步沉淀 | 85 |
| 3.6.6 沉淀的溶解 | 86 |
| 3.6.7 沉淀的转化 | 87 |
| 3.7 水的污染及其危害 | 87 |
| 3.7.1 水中的污染物 | 87 |

| | |
|-----------------------------------|------------|
| 3.7.2 水污染的处理 | 91 |
| 思考题 | 92 |
| 第4章 电化学基础 | 107 |
| 4.1 原电池 | 107 |
| 4.1.1 原电池装置 | 107 |
| 4.1.2 可逆电池电势 | 108 |
| 4.2 电极电势的类型 | 109 |
| 4.2.1 电极的分类 | 109 |
| 4.2.2 电池符号表示式 | 110 |
| 4.3 电极电势及其应用 | 111 |
| 4.3.1 电极电势 | 111 |
| 4.3.2 电极电势的应用 | 116 |
| 4.4 电解与电化学技术 | 119 |
| 4.4.1 电 解 | 119 |
| 4.4.2 电解产物的判断——电极上放电反应的一般规律 | 121 |
| 4.4.3 电 镀 | 122 |
| 4.5 金属的腐蚀与防护 | 123 |
| 4.5.1 金属腐蚀 | 123 |
| 4.5.2 金属腐蚀的防护 | 124 |
| 思考题 | 125 |
| 第5章 化学与无机材料 | 138 |
| 5.1 材料的结构与组成 | 139 |
| 5.1.1 晶体结构 | 139 |
| 5.1.2 晶体的基本类型 | 141 |
| 5.1.3 实际材料晶体的缺陷 | 143 |
| 5.1.4 无定形体 | 144 |
| 5.1.5 材料组成与分类 | 145 |
| 5.2 元素周期性与材料 | 145 |
| 5.2.1 单质的物理性质, 熔点、沸点和硬度 | 146 |
| 5.2.2 单质的化学性质 | 148 |
| 5.3 金属材料 | 150 |
| 5.3.1 金属材料的制备 | 150 |
| 5.3.2 合 金 | 151 |
| 5.3.3 钢 铁 | 152 |
| 5.3.4 铝合金 | 154 |
| 5.3.5 铜合金 | 154 |
| 5.4 无机非金属材料 | 154 |
| 5.4.1 无机非金属材料的制备 | 154 |
| 5.4.2 半导体材料 | 154 |
| 5.4.3 硅酸盐材料 | 156 |

| | |
|------------------------------|------------|
| 5.4.4 特种陶瓷 | 160 |
| 5.5 珠宝类珍贵材料 | 163 |
| 5.5.1 珠宝的分类 | 163 |
| 5.5.2 宝 石 | 163 |
| 5.5.3 贵金属 | 167 |
| 思考题 | 167 |
| 第 6 章 高分子化合物与材料 | 170 |
| 6.1 高分子化合物概论 | 170 |
| 6.1.1 高分子化合物的基本概念 | 170 |
| 6.1.2 高分子化合物的合成反应 | 171 |
| 6.1.3 高分子化合物的命名 | 172 |
| 6.1.4 高分子化合物的分类 | 173 |
| 6.2 高分子化合物的结构和性能 | 173 |
| 6.2.1 高分子化合物的基本结构 | 173 |
| 6.2.2 高分子化合物的结构与性能 | 175 |
| 6.3 高分子化合物的改性 | 177 |
| 6.3.1 化学改性 | 178 |
| 6.3.2 物理化学改性 | 178 |
| 6.4 重要的高分子材料 | 179 |
| 6.4.1 塑 料 | 179 |
| 6.4.2 橡 胶 | 180 |
| 6.4.3 纤 维 | 181 |
| 思考题 | 183 |
| 第 7 章 化学与生命科学 | 187 |
| 7.1 蛋白质和酶 | 187 |
| 7.1.1 蛋白质的基本结构单元——氨基酸 | 187 |
| 7.1.2 多 肽 | 189 |
| 7.1.3 蛋白质 | 189 |
| 7.1.4 酶 | 191 |
| 7.2 核 酸 | 192 |
| 7.2.1 核酸的基本组成单位——核苷酸 | 192 |
| 7.2.2 DNA 的双螺旋结构 | 193 |
| 7.2.3 RNA | 195 |
| 7.2.4 DNA 的复制与基因表达 | 195 |
| 7.3 生命元素与人体健康 | 197 |
| 7.3.1 常量元素 | 197 |
| 7.3.2 微量元素的生理功能 | 199 |
| 思考题 | 202 |
| 附录 | 206 |

生的阴极射线在电场和磁场中的行为与带负电粒子相同,并且粒子带电量与氢离子相同,质量比原子更小,是一切化学原子的共同组分。1898年,居里夫妇和克勒尔共同发现放射性元素钋,1901年,居里夫妇发现放射性元素镭。1911年,居里夫人因发现两种放射性元素第二次获得诺贝尔化学奖。以上事实无可辩驳地说明原子是可分的,由于整个原子呈中性,推论出原子是由带正电荷和带负电荷的两部分组成。但是人们对正负电荷的分布一无所知。

1911年,英国物理学家卢瑟福根据带正电的 α 粒子轰击金属箔片产生的微量散射作用,提出了原子的有核模型,即原子是由原子核和电子组成,原子内部大部分是空的,其质量几乎全部集中在很小的原子核中,电子在原子内像行星一样围绕原子核运动,这个模型得到普遍认可。

1913年,卢瑟福的学生摩斯来,研究了各种不同元素所产生的X射线,推论出原子核所带正电荷数与原子在周期表中排列序数相等,但是原子质量却大于原子序数。卢瑟福的另一个学生查德维克在1920年测定了铜、银、铂等元素的核电荷数,证实了摩斯来的核电荷数就是原子序数。由上推论,原子中的电子数与核电荷数相等。后来人们发现虽然氢原子有1个电子和1个质子,并且原子质量等于质子质量,但是其他元素的原子质量总是大于原子核中所含质子的质量。1932年,查德维克又证实了原子核中含有中子,从而对原子质量进行了科学解释,成为1935年度诺贝尔物理学奖得主。至此,与化学有关的物理结构概念基本确立,但是关于核外电子运动规律还有待于进一步探索。

1.1.2 量子论对核外电子运动的描述

(1) 波尔的量子论

当日光通过三棱镜时可被分解成从红到紫的连续色带,称为连续光谱。这与经典物理几百年来信奉的“自然界无跳跃”原则相符合,即任何波长的光谱和任意质量的物质都有。但是当人们在密封玻璃管中装入氢气,使其灼热发光,并经过三棱镜时,却得到具有特定波长的谱线,即被暗区隔开的亮线,称为线状光谱。图1-1和图1-2分别为氢原子光谱分析装置及其线状光谱示意图。

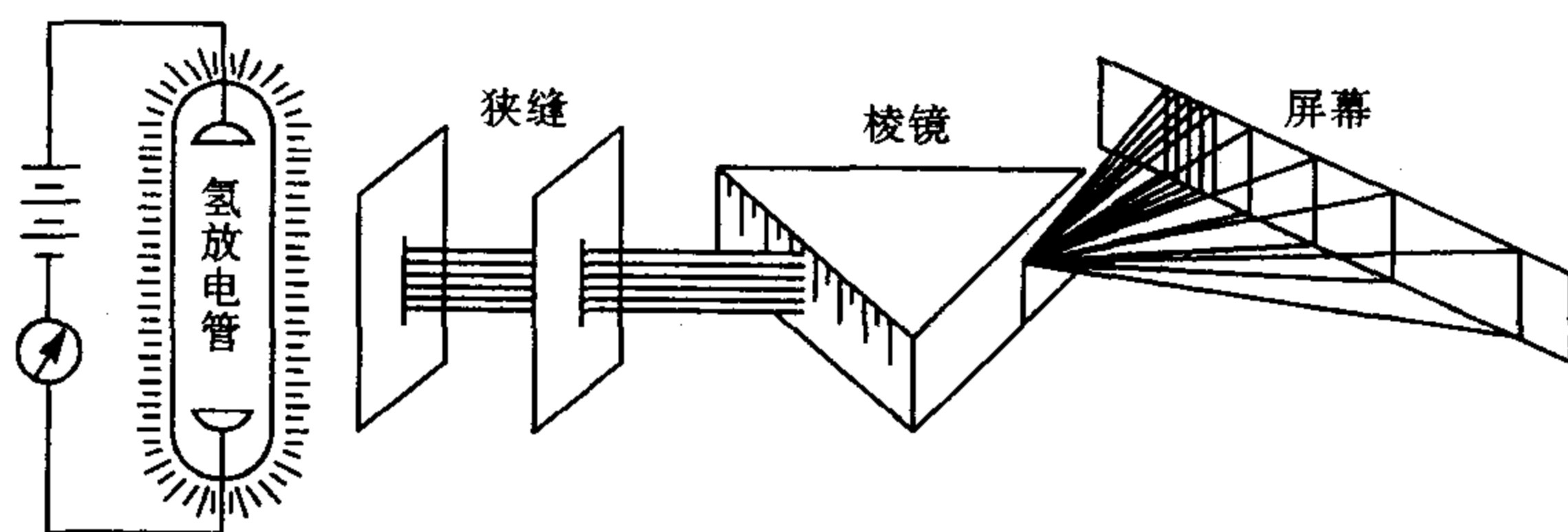


图 1-1 氢原子光谱的测试过程

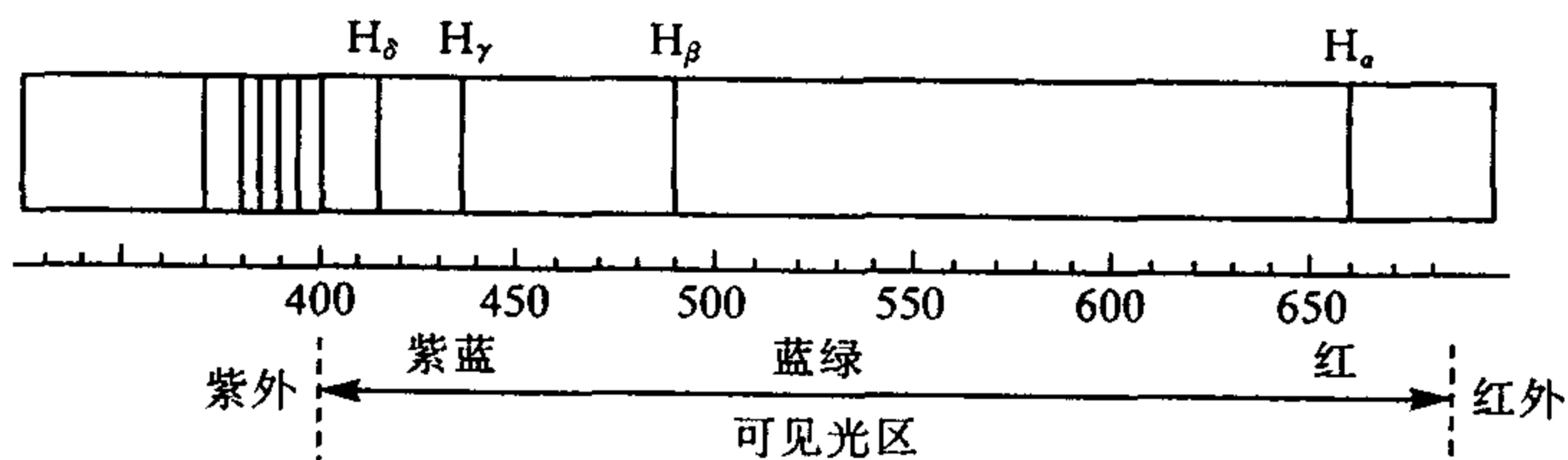


图 1-2 氢原子的线状光谱

生的阴极射线在电场和磁场中的行为与带负电粒子相同,并且粒子带电量与氢离子相同,质量比原子更小,是一切化学原子的共同组分。1898年,居里夫妇和克勒尔共同发现放射性元素钋,1901年,居里夫妇发现放射性元素镭。1911年,居里夫人因发现两种放射性元素第二次获得诺贝尔化学奖。以上事实无可辩驳地说明原子是可分的,由于整个原子呈中性,推论出原子是由带正电荷和带负电荷的两部分组成。但是人们对正负电荷的分布一无所知。

1911年,英国物理学家卢瑟福根据带正电的 α 粒子轰击金属箔片产生的微量散射作用,提出了原子的有核模型,即原子是由原子核和电子组成,原子内部大部分是空的,其质量几乎全部集中在很小的原子核中,电子在原子内像行星一样围绕原子核运动,这个模型得到普遍认可。

1913年,卢瑟福的学生摩斯来,研究了各种不同元素所产生的X射线,推论出原子核所带正电荷数与原子在周期表中排列序数相等,但是原子质量却大于原子序数。卢瑟福的另一个学生查德维克在1920年测定了铜、银、铂等元素的核电荷数,证实了摩斯来的核电荷数就是原子序数。由上推论,原子中的电子数与核电荷数相等。后来人们发现虽然氢原子有1个电子和1个质子,并且原子质量等于质子质量,但是其他元素的原子质量总是大于原子核中所含质子的质量。1932年,查德维克又证实了原子核中含有中子,从而对原子质量进行了科学解释,成为1935年度诺贝尔物理学奖得主。至此,与化学有关的物理结构概念基本确立,但是关于核外电子运动规律还有待于进一步探索。

1.1.2 量子论对核外电子运动的描述

(1) 波尔的量子论

当日光通过三棱镜时可被分解成从红到紫的连续色带,称为连续光谱。这与经典物理几百年来信奉的“自然界无跳跃”原则相符合,即任何波长的光谱和任意质量的物质都有。但是当人们在密封玻璃管中装入氢气,使其灼热发光,并经过三棱镜时,却得到具有特定波长的谱线,即被暗区隔开的亮线,称为线状光谱。图1-1和图1-2分别为氢原子光谱分析装置及其线状光谱示意图。

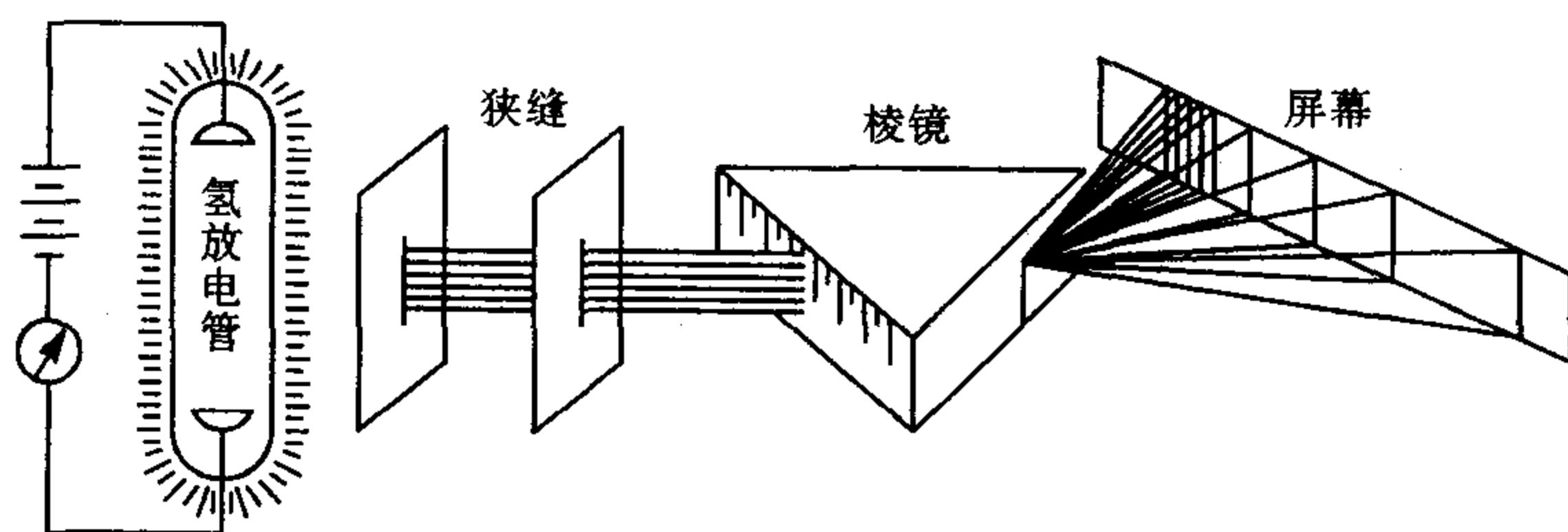


图 1-1 氢原子光谱的测试过程

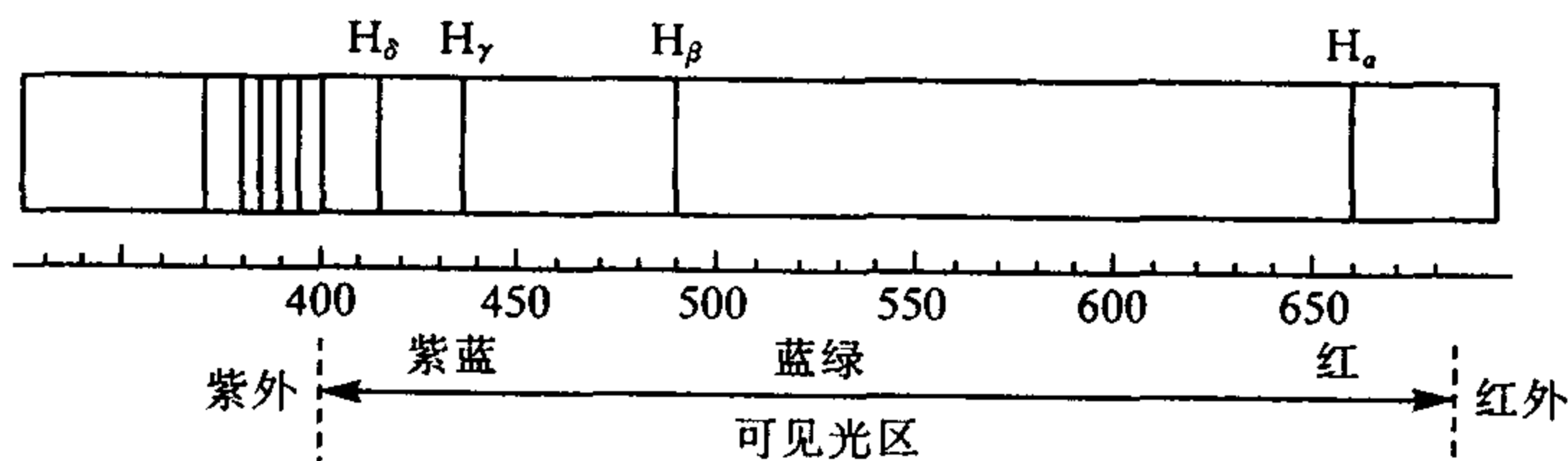


图 1-2 氢原子的线状光谱

卢瑟福的原子结构模型在解释氢原子光谱时与经典的电磁理论产生了严重分歧,根据卢瑟福模型,电子绕核旋转必然要放出电磁波,放出能量,随后电子能量不断降低,最后落在原子核上。这样,原子将发射出短暂的具有任意波长的连续光谱并且毁灭,事实上原子并未毁灭。这个问题被当时正在卢瑟福实验室工作的丹麦物理学家波尔解决了,虽然他在那里只停留了4个月,但却做出了一生最重要的工作,1913年波尔提出了自己的理论。

① 电子在核外不能沿任意轨道运动,而只能在核外特定的若干个圆形轨道上运动。在这些特定的轨道上运动时,电子既不吸收能量,也不放出能量。这样电子所具有的能量不是任意的和连续的,而是有一些特定的能量值,也可以说具有不同的能级。

② 离核最近的轨道能级最低,离核越远的轨道能级越高。电子在不同能级的轨道之间转换运动状态时,伴随着能量的吸收或放出,吸收或放出的能量等于两个轨道的能级差。氢原子中的电子在正常状态时,在离核最近的轨道上运动,电子具有的能量最低,此时原子所处状态称为基态。当外界供给能量时,原子吸收能量,电子被激发到离核较远、能级较高的轨道上,此时原子处于激发态。而当电子由能级高的轨道向能级低的轨道跃迁时,则放出能量。

③ 原子处于激发态时是不稳定的,瞬间就可以回到基态,或经过能级较低的激发态再回到基态。同时辐射出具有不同能量,即具有不同频率或波长的光子。

由波尔理论我们知道,电子在不同轨道之间跃迁所放出的能量等于轨道的能量差,因为原子轨道有限,轨道能级有限,所以能级差的数量也是有限的,所辐射出光子具有的能量、波长或频率也是有限的若干个值,而不是任意值,所以氢原子光谱呈现非连续性的线状光谱。这些有限的能级差就是早期普朗克所提出的能量子或量子。波尔第一次以量子论观点,从原子结构层次上对光谱学进行了理论说明,并成功地解释了氢原子光谱,为光谱学和原子结构的现代理论发展作出了重大贡献。同时,波尔认为的电子在特定能量轨道上运动时,既不吸收、也不放出能量的理论,也成功地以量子化概念调和了经典物理电磁波辐射与卢瑟福模型的矛盾。

波尔对核外电子运动从能级角度进行了合理的描述。但是,他认为电子在核外运动规律与经典牛顿力学的行星运动类似,仍然没有摆脱经典宏观力学的束缚,这是其理论的重大缺陷。这是在经典物理中产生的旧量子论必然出现的危机。例如利用波尔理论描述的电子运动规律很难也无法揭示元素化学性质的周期性及其化学键的本质。

(2) 几率波

波尔理论的危机很快被法国科学家德布罗意突破,将量子论发展到一个新高度。1923年,他根据光具有波粒二象性,推测粒子具有波粒二象性。提出物质粒子也具有波动性,即物质波概念。并且指出波动频率与质量和速度都呈反比的关系式。并预言,由于宏观物体质量极大,波动频率极低,可以认为没有波动性,而电子的质量极小,其波动性必然很显著。这种假设被电子衍射实验证实,见图1-3。实验计算的电子波波长与德布罗意理论计算相当吻合。电子衍射实验是将一束电子流以一定速度通过晶体,射到屏幕上,结果在屏幕上出现了明暗相间的圆环条纹,这种现象说明电子与光一样具有波动性,从而有力地证明了物质波的存在。对电子波如何理解呢?人们发现当电子流较弱时,需要更长的时间获得衍射条纹。在此基础上人们假

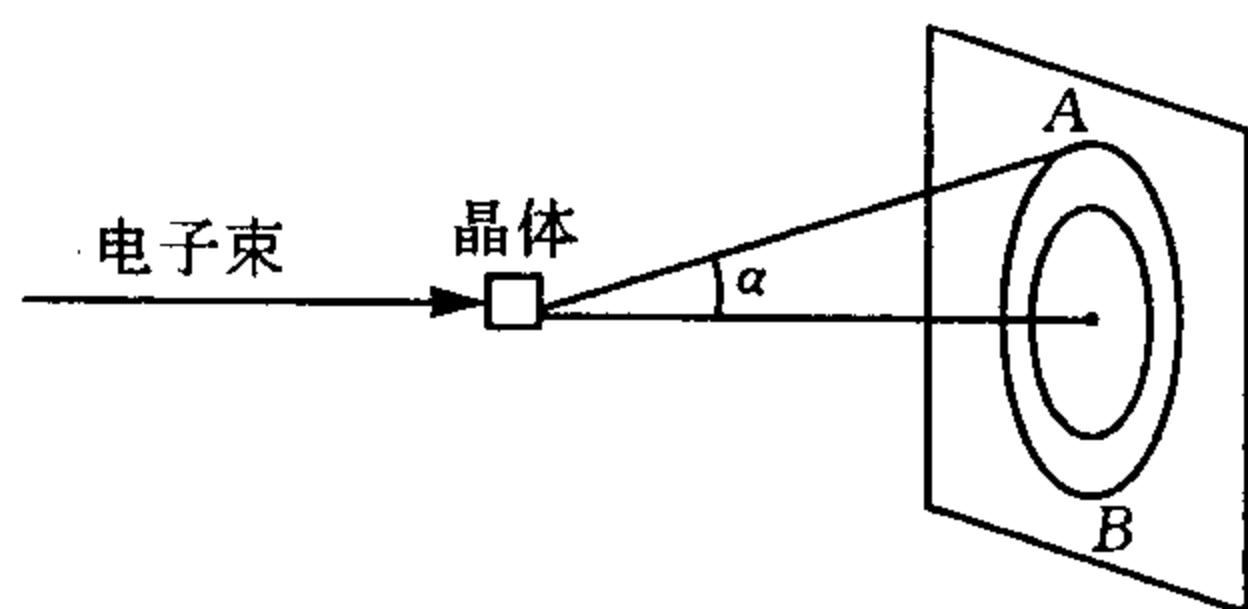


图 1-3 电子衍射示意图

实验证实,见图1-3。实验计算的电子波波长与德布罗意理论计算相当吻合。电子衍射实验是将一束电子流以一定速度通过晶体,射到屏幕上,结果在屏幕上出现了明暗相间的圆环条纹,这种现象说明电子与光一样具有波动性,从而有力地证明了物质波的存在。对电子波如何理解呢?人们发现当电子流较弱时,需要更长的时间获得衍射条纹。在此基础上人们假

设电子以一定速度一个一个通过晶体时,开始时电子显得无规则成像,随着时间的延长,衍射斑点的增多,在照片上显示出规律性的环形条纹。斑点多的地方表示电子落在那里的几率大。同时也说明单个电子由于具有波动性,我们无法准确预计其落点,也就是无法确认其轨迹。只能知道其在空间某处出现的几率,因此电子波也叫几率波。

由于电子具有波动性,使得电子运动规律明显区别于经典力学的宏观物体运动,在原子的狭小空间里,电子具有波动性,加上运行速度极快,用经典力学的轨迹和周期描述已经失去意义。德国青年物理学家海森伯认为不可能同时测得速度和位置。就是说测量位置准确度越大,则速度准确性越差,反之亦然。这个非确定论的结果显示了微观量子世界的奇异性,揭示了非严格决定论的本质,为电子运动规律的全面合理描述提供了前期理论准备。

1.1.3 原子轨道和波函数

我们知道波的运动状态可以用波动方程来描述,电子既然是物质波,也可以用波动方程描述其运动状态及规律,而正是薛定谔用这种波动方程来描述微观粒子的运动规律时,才真正突破了传统经典物理的束缚,才从原子结构上使人们真正认识到了化学元素周期性及其化学键的本质。1926年薛定谔建立了电子波的波动方程。有关方程的形式及其解法需要参考专业文献,这里不做介绍。这里只讲一些重要结论。

用薛定谔方程描述氢原子核外电子运动状态时,可以得到很多解,这些解也是用函数形式表示。其中能够描述电子运动状态、有意义的解称为波函数。波函数以符号 ψ 表示,即 $\psi = f(x, y, z)$,它是描述电子在核外空间运动状态的数学表达式。波函数也叫原子轨道。应该注意的是,我们这里虽然继续沿用原子轨道名词,但其含义与宏观物体运动的轨道(轨迹)概念已经完全不同,这里所说的原子轨道是波函数,电子的运动状态是用波函数来描述的。波函数对电子运动状态的描述可以从如下几个方面理解。

(1) 原子轨道与电子云的界面图

当电子在某个原子轨道上运动时,可以用某个波函数描述其运动状态,波函数的物理意义为电子在空间点 (x, y, z) 处出现的几率等于 ψ^2 。理论上讲电子可以在空间任意点出现,没有空间界限,只不过是出现几率不同而已,有的地方大,有的地方小。但是实际上,在离核几个 10^{-10}m 以外,电子出现几率很小。我们通常采用画等密度面图的方法来了解电子在空间的出现几率分布,即将密度 ψ^2 等于一定值的点连接起来构成等密度面图,类似于地理的等高线图。我们选取一个等密度面,使在该面内电子出现的几率大于 90%,这个面称为界面。利用界面图就可以表示电子出现几率大的空间的形状、取向和大小。如果用黑点的密度大小表示 ψ^2 值,黑点多处,表示电子出现几率大,反之亦然,这就是电子云黑点图。氢原子电子云截面图见图 1-4,图 1-4(a)为电子云黑点图,图 1-4(b)的虚线为电子云界面图。

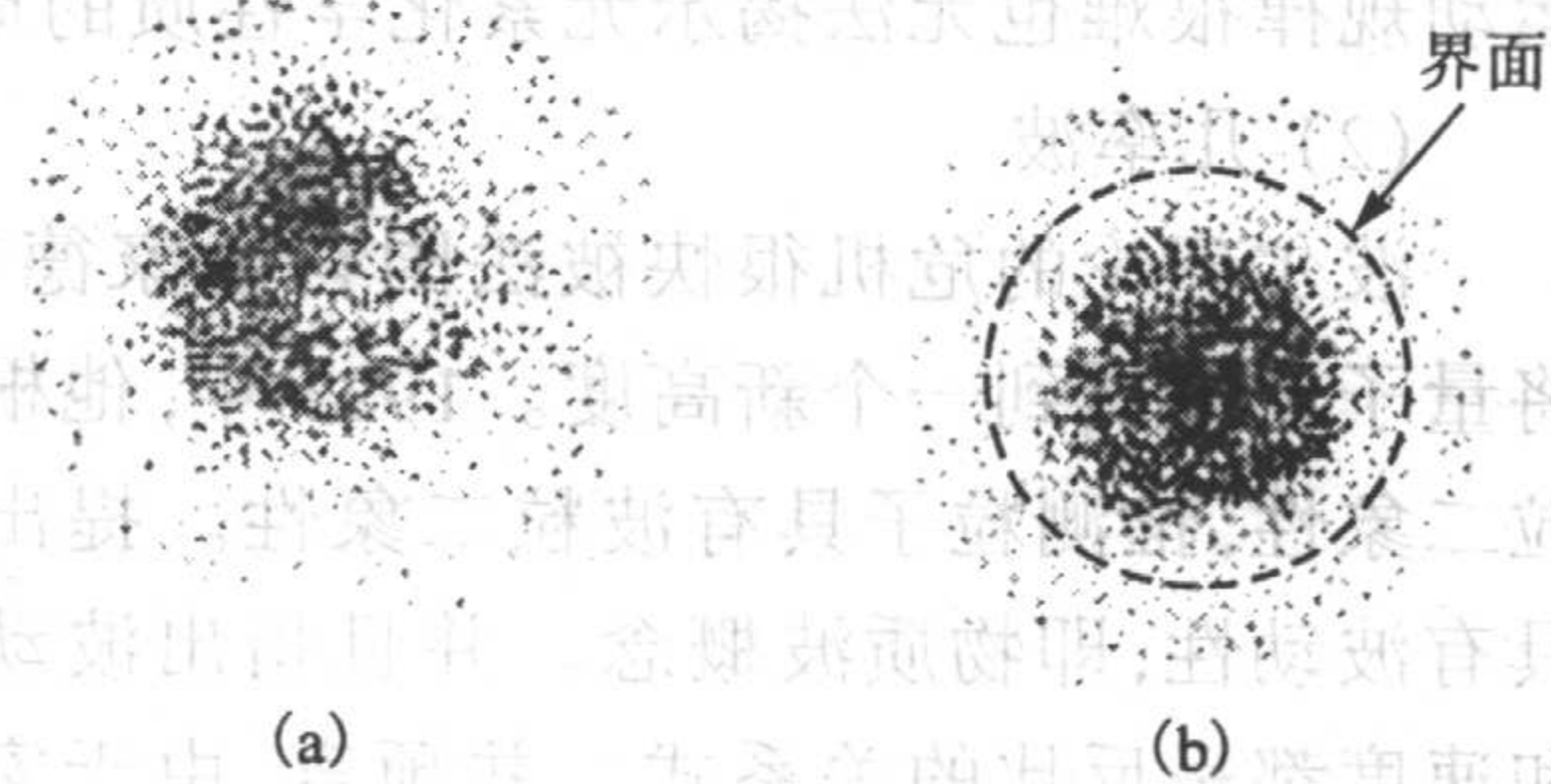


图 1-4 氢原子电子云图

我们也选择 $|\psi|$ 的一个等值面,使其面内电子的出现几率大于 90%。则这个 ψ 的界面图可以表示原子轨道的空间形状、取向和大小。与电子示图界面不同,原子轨道在空间某点的值是有正负号区别的,这对形成化学键有理论意义。

(2) 波函数、原子轨道与量子数

原子轨道即波函数有很多,人们引入3个量子数来确定薛定谔方程合理的解——波函数。即主量子数 n , 角量子数 l , 磁量子数 m , 其中有一个 (n, l, m) 合理组合, 就对应有一个波函数, 即有一个原子轨道。用 $\psi_{n,l,m}$ 表示波函数, (n, l, m) 的合理组合的规律及其物理意义介绍如下。

① 主量子数 n , 也叫电子层数, 取值为从1开始的任意正整数。 n 代表轨道离核平均距离, 通常主量子数越大, 电子层离核越远, 具有的能量越高。因此主量子数是决定原子轨道能级的主要因素, 主量子数与电子层的对应关系如下:

主量子数(n): 1 2 3 4 5 6 7 ...

电 子 层: K L M N O P Q ...

② 角量子数 l , 也叫电子亚层。取值受主量子数限制, 为 $0, 1, 2, \dots, n-1$ 。原子轨道能级主要受主量子数影响, 但同时也受角量子数影响。角量子数与电子亚层对应关系如下:

角量子数(l): 0 1 2 3 ... $n-1$

亚 层 符 号: s p d f ...

角量子数决定了原子轨道的形状, 不管处于哪一层的原子轨道, 只要 $l=0$, 是 s 亚层, 就为球形, 只要 $l=1$, 是 p 亚层, 就为哑铃形。通常在电子亚层前面加上主量子数来表示特定电子层的某个亚层, 如 $1s, 2p$ 等。图 1-5 是 ψ_{2s}, ψ_{2p} 原子轨道的等值面图。

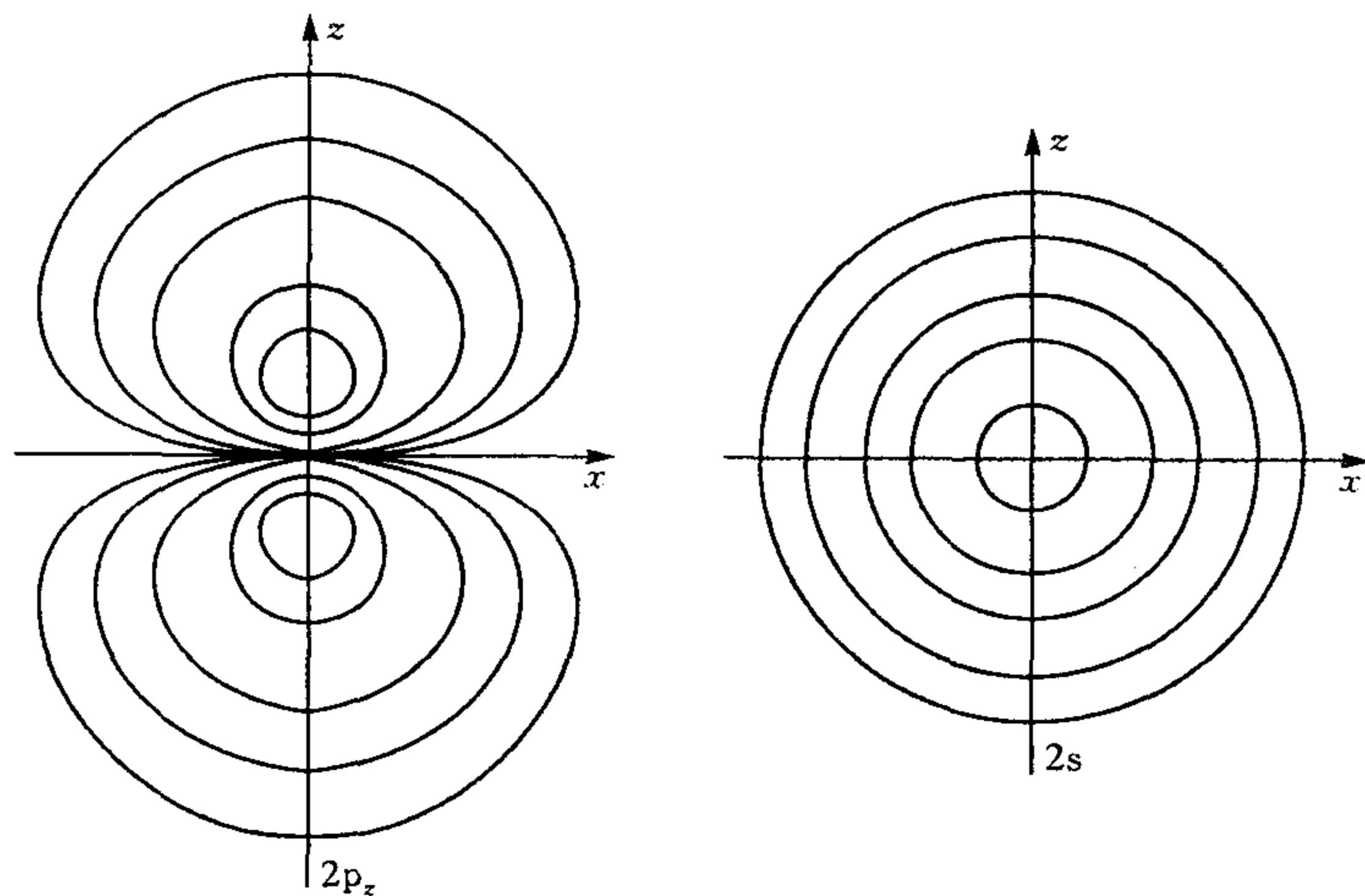


图 1-5 ψ_{2s}, ψ_{2p} 原子轨道的等值面图

③ 磁量子数 m , 取值受角量子数限制, 为从 -3 到 $+3$ 的整数。当角量子数一定时, 磁量子数取值的总数等于亚层中具有轨道数。每个亚层中的原子轨道有一个空间伸展方向, 对应一个磁量子数。也可以说, 磁量子数决定原子轨道的空间伸展方向。因为亚层中的各个轨道能量相等, 也叫能量等价轨道。

当 $l=0, m=0$, 表示 $l=0$ 时, 即 s 亚层只有 1 个轨道。

当 $l=1, m=-1, 0, +1$, 表示 $l=1$ 时, 即 p 亚层有 3 个轨道, 分别向 x, y, z 轴 3 个方向伸展。

当 $l=2, m=-2, -1, 0, +1, +2$, 表示 $l=2$ 时, 即 d 亚层有 5 个轨道, 向 5 个空间方向伸展。

当 $l=3, m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$, 表示 $l=3$ 时, 即 f 亚层有 7 个轨道, 向 7 个

方向伸展。

s, p, d 轨道的形状及其空间伸展方向见图 1-6。

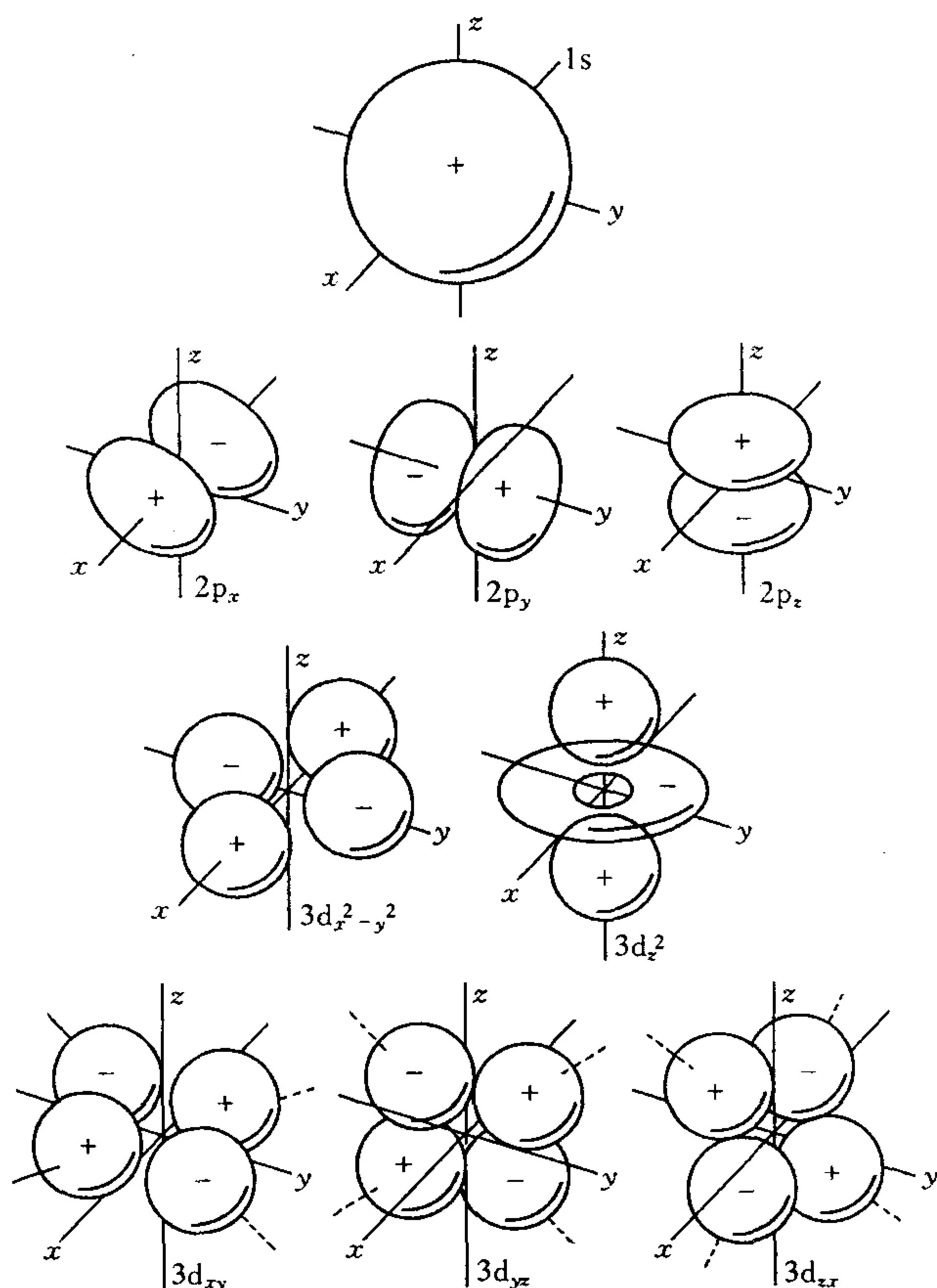


图 1-6 原子轨道空间伸展方向

综上所述, (n, l, m) 有一个合理组合, 就对应有一个原子轨道。主量子数一定时, 原子轨道数量分别为:

$n = 1$ 时, 对应一个合理组合 $(1, 0, 0)$, 即第一层有 1 个 s 亚层, 共有 1 个原子轨道。

$n = 2$ 时, 对应的合理组合有 $(2, 0, 0)$, $(2, 1, -1)$, $(2, 1, 0)$, $(2, 1, +1)$, 即第二层有 s 和 p 两个亚层, 其中 s 亚层有 1 个轨道, p 亚层有 3 个轨道。共有 4 个原子轨道。

$n = 3$ 时, 对应的合理组合有 $(3, 0, 0)$, $(3, 1, -1)$, $(3, 1, 0)$, $(3, 1, +1)$, $(3, 2, -2)$, $(3, 2, -1)$, $(3, 2, 0)$, $(3, 2, +1)$, $(3, 2, +2)$, 即第三层有 s, p, d 三个亚层, 其中 s 亚层有 1 个轨道, p 亚层 3 个轨道, d 亚层 5 个轨道。共有 9 个原子轨道。

表 1-1 为氢原子轨道与三个量子数的关系。

利用三个量子数组合可以确定任意电子层的亚层数量, 每个其每个亚层的轨道数量及其空间伸展方向, 但是要描述每个电子的运动状态, 还需要引入第四个量子数。

④ 自旋量子数 m_s , 表示轨道中电子的自旋方向, 取值为 $+1/2$ 和 $-1/2$; 对应地, 也可用 \uparrow 和 \downarrow 表示, 表示正方向和逆方向旋转的电子, 即表示旋转方向相反的电子。这个量子数不是量子力学处理电子运动的直接结果, 而是通过实验引出的概念。将氢原子束通过磁场时, 发现在磁场中得到朝两个方向偏转的氢原子束。因为氢原子有 1 个电子, 由经典力学分

表 1-1

氢原子轨道与三个量子数关系

| n | l | m | 轨道名称 | 轨道数 |
|-----|-----|--------------------------------|------|-----|
| 1 | 0 | 0 | 1s | 1 |
| 2 | 0 | 0 | 2s | 1 |
| 2 | 1 | 0, ± 1 | 2p | 3 |
| 3 | 0 | 0 | 3s | 1 |
| 3 | 1 | 0, ± 1 | 3p | 3 |
| 3 | 2 | 0, ± 1 , ± 2 | 3d | 5 |
| 4 | 0 | 0 | 4s | 1 |
| 4 | 1 | 0, ± 1 | 4p | 3 |
| 4 | 2 | 0, ± 1 , ± 2 | 4d | 5 |
| 4 | 3 | 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 | 4f | 7 |

析可知,氢原子中的电子因有两个相反的自旋方向而造成了氢原子束的分流。

由以上 4 个量子数就可以准确描述电子在核外的运动状态。 (n, l, m, m_s) 可表示一个电子所处轨道的电子层、亚层、空间伸展方向和自旋方向,现将 4 个量子数意义归纳如下:

n , 决定单电子原子轨道能级,这与波尔理论是一致的。

n, l , 决定多电子原子轨道能级。

n, l, m , 决定原子轨道,即轨道所处的电子层、亚层和空间伸展方向。

n, l, m, m_s , 决定电子运动状态。电子所在的原子轨道,电子的自旋方向。

需要注意的是,由上可知,尽管不同电子层相同亚层的原子轨道数量及其形状相同,但是由于主量子数不同,其离核平均距离也不同,也就是轨道大小不同。如 2s 原子轨道就比 1s 的直径大。另外电子云图与原子轨道图的区别主要在于 $|\psi|$ 值为小数,所以电子云图要小一些。另外电子云没有正负号,而原子轨道有正负号。

1.2 原子核外电子排布与周期系

19 世纪大量元素的发现,以及对原子质量的精确测定,使人们开始探讨元素性质与原子量的关系。1869 年,门捷列夫发表了元素周期律研究成果,他根据原子量排列元素,并且按照原子价概念对元素进行分类。所谓原子价就是该原子与其他原子的结合能力,原子价为 1 的原子与 1 个其他原子结合,原子价为 2 的与两个其他原子结合。他除了将当时已知的 63 种元素列入周期表中,还留下了许多空位。空位元素的发现使门捷列夫成为国际知名的大化学家,俄国人心中的科学英雄。遗憾的是,因一票之差,门捷列夫未能获得 1906 年的诺贝尔化学奖,但是他的不朽科学业绩却永载史册。由于当时条件限制,没有也不可能揭示周期系的本质,直到微观量子力学的出现,人们才真正从电子排布规律上认识了元素周期系的本质。

1.2.1 核外电子排布的规律

(1) 多电子原子轨道的能级与能量最低原理

光谱实验表明,氢原子轨道能级主要取决于主量子数,同一层中不同亚层的能级相同,而对于多电子原子轨道能级有如下规律。

① 角量子数相同,主量子数越大,能级越高。

若用 E_{1s} 表示 1s 轨道能量, 则可以将上述规律表示为

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}, \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} < E_{5p}$$

② 主量子数相同, 则角量子数越大, 能级越高。

$$E_{3s} < E_{3p} < E_{3d}, \quad E_{4s} < E_{4p} < E_{4d} < E_{4f}$$

③ 两种都不相同时, 主量子数 ≥ 3 时会出现能级交错现象。

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}, \quad E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$$

实验表明, 大多数原子轨道能级符合如图 1-7 所示规律。鲍林将原子轨道能级相近的分成了 7 个能级组。

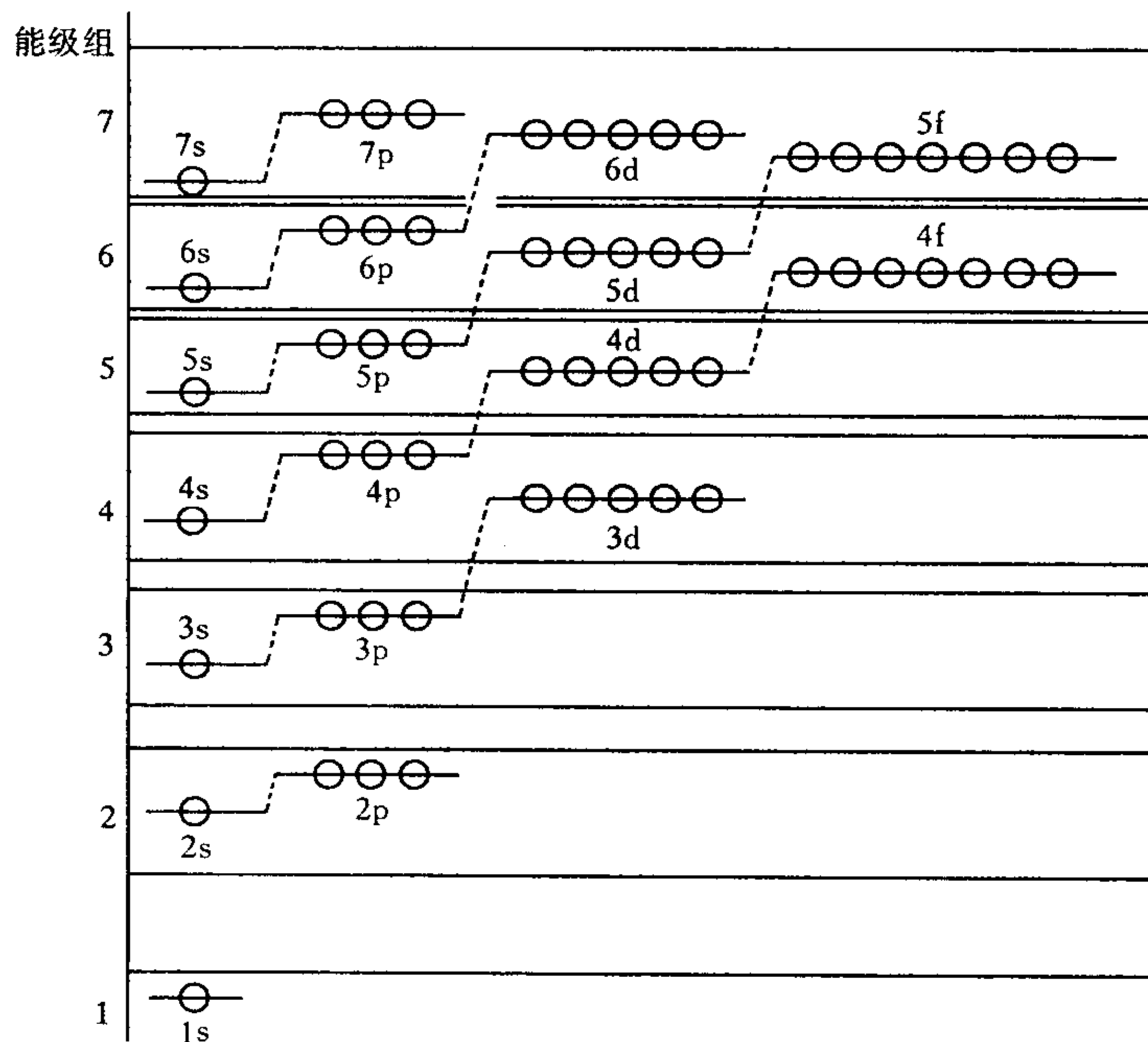


图 1-7 鲍林的原子轨道近似能级图

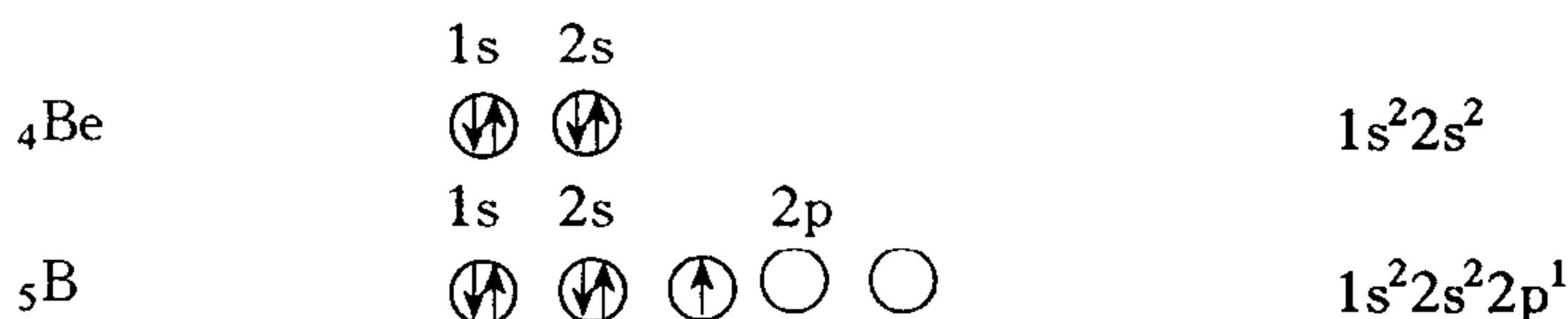
能量最低原理就是原子中的电子按能量最低、最稳定状态分布。通常多电子原子中电子首先进入能级最低的轨道, 然后进入能级高的轨道, 即保持原子处于能量最低、最稳定状态。

(2) 泡利不相容原理

对于多电子原子, 每个轨道只能容纳两个电子, 并且这两个电子自旋方向相反, 即没有两个电子的 4 个量子数完全相同。

下面举例说明原子的电子排布规律。

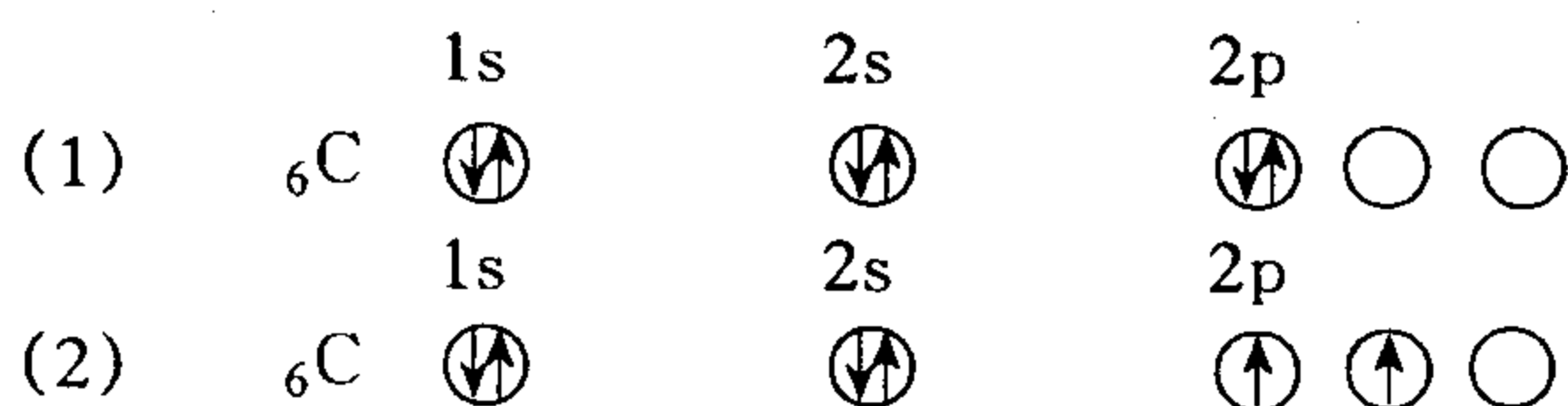
| 元素 | 轨道表示式 | 电子构型(电子排布式) |
|-----------------|----------------------------------------|-------------|
| ${}_1\text{H}$ | 1s \uparrow | $1s^1$ |
| ${}_2\text{He}$ | 1s $\uparrow\downarrow$ | $1s^2$ |
| ${}_3\text{Li}$ | 1s 2s $\uparrow\downarrow \uparrow$ | $1s^2 2s^1$ |



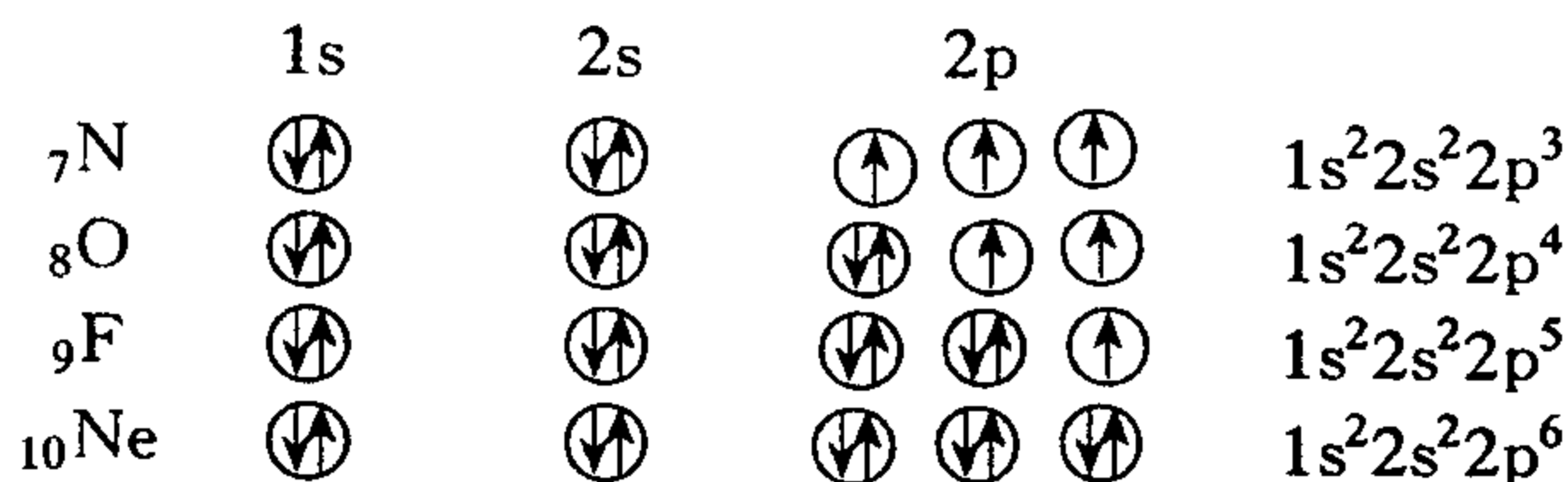
(3) 洪特规则

在同一亚层的等价轨道上,电子将首先占据不同的轨道,而且自旋方向相同。这个规律是从未成对的电子具有顺磁性,成对的则具有反磁性的实验中总结出的,并为后来的量子力学所证明。

碳原子可有如下两种排列,根据洪特规则应该取后者。



N, O, F, Ne 的核外电子排布为



根据核外电子排列规则,很容易排列各元素基态的电子构型。但是也有不少例外,如 Nb, 其外层应该是 $4d^3 5s^2$, 但实际是 $4d^4 5s^1$ 。

Nb: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1$

因此电子构型最终还是由实验决定的,周期表反映了所有原子的实际电子构型。

1.2.2 原子结构与周期表关系

元素之间的本质区别在于原子序数即核电荷数,随着原子核电荷数的增加、核外电子数的增多,基态核外电子排列构型呈现周期性变化,把具有相同电子层数的元素排在同一行,构成周期,将电子构型相似或相同的排在同一列,形成同族元素,这样就构成了长式周期表。因此周期性的本质是电子排布构型的周期性。观察长式周期表,可以发现以下规律。

(1) 周期数等于电子排列的层数

第 1 周期原子只有 1 个电子层,第 2 周期原子有 2 个电子层。其余类推。

(2) 各周期元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数(第 7 周期除外)

举例说明如下:

第 1 周期,对应第 1 个能级组,有 1 个 $1s$ 轨道,可充填 2 个电子,共有 2 个元素。

第 2 周期,对应第 2 个能级组,有 $2s$ 、 $2p$ 共 4 个轨道,可充填 8 个电子,共有 8 个元素,第 3 周期与第 2 周期类似。

第 4 周期,对应第 4 个能级组,有 $4s$ 、 $3d$ 、 $4p$ 共 9 个轨道,可充填 18 个电子,共有 18 个元素,第 5 周期与第 4 周期类似。

第 6 周期,对应第 6 个能级组,有 $6s$ 、 $4f$ 、 $5d$ 、 $6p$ 共 16 个轨道,可充填 32 个电子,共有 32

个元素。

第7周期,对应第7个能级组,有7s、5f、6d、7p共16个轨道,可充填32个电子,第7周期也应有32个元素。但它是不完全周期,目前发现和合成的元素只到112号元素。天然元素已经发现的到92号元素铀,其余均为人造元素。

其中电子在第6周期的4f轨道上排列形成的为镧系元素,第7周期的5f轨道上排列构成的是锕系元素,排在周期表下方。同周期表的电子构型与能级组对应关系如下:

| | | | |
|-------------------|---------------------------------------|-------------------|-------|
| 1s ¹ | | 1s ² | 第1能级组 |
| 2s ^{1~2} | | 2p ^{1~6} | 第2能级组 |
| 3s ^{1~2} | | 3p ^{1~6} | 第3能级组 |
| 4s ^{1~2} | 3d ^{1~10} | 4p ^{1~6} | 第4能级组 |
| 5s ^{1~2} | 4d ^{1~10} | 5p ^{1~6} | 第5能级组 |
| 6s ^{1~2} | 4f ^{1~14} 5d ^{1~10} | 6p ^{1~6} | 第6能级组 |
| 7s ^{1~2} | 5f ^{1~14} 6d ^{1~10} | 7p ^{1~6} | 第7能级组 |

(3) 周期表中的族、分区和价电子层

周期表中的竖列是按相似或相同电子构型排列的。严格按核外电子排布规律排列,最后增添的电子如果排列在最外层的s亚层上和p亚层上,未充满时形成的是主族元素,用A表示,其族的号数等于最外层电子数。如果最后增添的电子排列在次外层的d亚层上,形成副族元素,用B表示(第Ⅷ副族除外),也叫过渡元素。其中第Ⅰ、第Ⅱ副族的号数等于最外层电子数。第Ⅲ至第Ⅶ副族的号数等于最外层s亚层和次外层d亚层的电子数之和。Ⅷ副族包括三个纵列,最外层s亚层和次外层d亚层的电子数之和为8~10。如果最后增添的电子排列在外数第三层的f亚层上,形成内过渡元素,分别为叫镧系和锕系元素。由于内过渡元素的最外层和次外层电子构型基本相同,所以性质非常相似。如果能级组中的最外层电子为全充满时,形成零族元素为稀有气体。

周期表中的分区是按最后增添的电子所排列的亚层来划分的,排在s、p、d、f亚层的分别称为s、p、d、f区。其中过渡元素中ⅠB和ⅡB族由铜和锌等元素组成的副族元素,最外层排列与s区类似,称为ds区。

还有两个概念需要了解,一是氧化值,就是元素被氧化时失去的电子数。二是价电子层,是指元素原子在化学变化时,电子构型发生改变的电子亚层。所谓价电子,就是能够参加化学反应形成化学键的电子,价电子处于价电子层中。周期表的分区与元素最大氧化值和价电子层的关系如下。

s区,价电子层为最外层的s亚层。其最大氧化值等于s电子数。化学反应时容易失去最外层s电子,除了氢以外都是活泼金属。

p区,价电子层是外层的s和p亚层,其最大氧化值为s和p电子数之和(除稀有气体外)。p区有金属、半导体、非金属和稀有气体。重要的半导体元素硅和锗都在p区。

d区,价电子层为最外层的s亚层和次外层的d亚层。化学反应时不仅s电子参加反应,d电子也参加反应,都是金属元素。d区元素的最大氧化值一般等于最外层s亚层和次外层d亚层的电子数之和(但不大于8)。其中第Ⅲ至第Ⅶ副族的等于最外层s亚层和次外层d亚层的电子数之和。第Ⅷ副族除钌和铑外未发现最大氧化值等于8的化合物。ds区的第Ⅱ副族最大氧化值为2,等于最外层s电子数。而第Ⅰ副族中的Cu,Ag,Au的最大氧化值分别为+2,+1,+3。原子外层的电子构型与元素周期表见分区关系表1-2。

表 1-2

原子外层的电子构型与元素周期表分区

| | | | | | | |
|------|-------------------------|---------------------------------------------|------|-------------------------|-----------------------------------|---|
| | I A | | | | | 0 |
| 1 | s 区 $ns^1 \sim ns^2$ | II A | | III A ~ VII A | | |
| 2 | | | | | p 区 $ns^2 np^1 \sim ns^2 np^6$ | |
| 3 | | III B ~ VII B | VIII | I B II B | | |
| 4 | | d 区 | | ds 区 | | |
| 5 | | $(n-1)d^1 ns^2 \sim (n-1)d^8 ns^2$ | | $(n-1)d^{10} ns^1$ | | |
| 6 | | (有例外) | | $\sim (n-1)d^{10} ns^2$ | | |
| 镧系元素 | | f 区 | | | | |
| 铪系元素 | | $(n-2)f^1 ns^2 \sim (n-2)f^{16} ns^2$ (有例外) | | | | |

1.2.3 元素性质的周期性

(1) 原子半径

如果把原子近似看成球形,则可用半径表示其大小。目前所得原子半径数据采用如下方法获得。

① 金属半径:将金属晶体中相邻两原子核之间距离的一半作为原子半径,称为金属半径。

② 共价半径:以共价键结合的同种元素两个原子核之间距离的一半作为原子半径,称为共价半径。

③ 范德华半径:相邻两稀有气体原子核间距离一半作为原子半径,称为范德华半径。

由于测定方法不同,测定的原子半径数据也不同,所以在比较原子半径时,不同方法测定的半径没有可比性。稀有气体只有范德华半径,因此只能用于比较稀有气体原子的大小。原子半径示意图如图 1-8 所示。

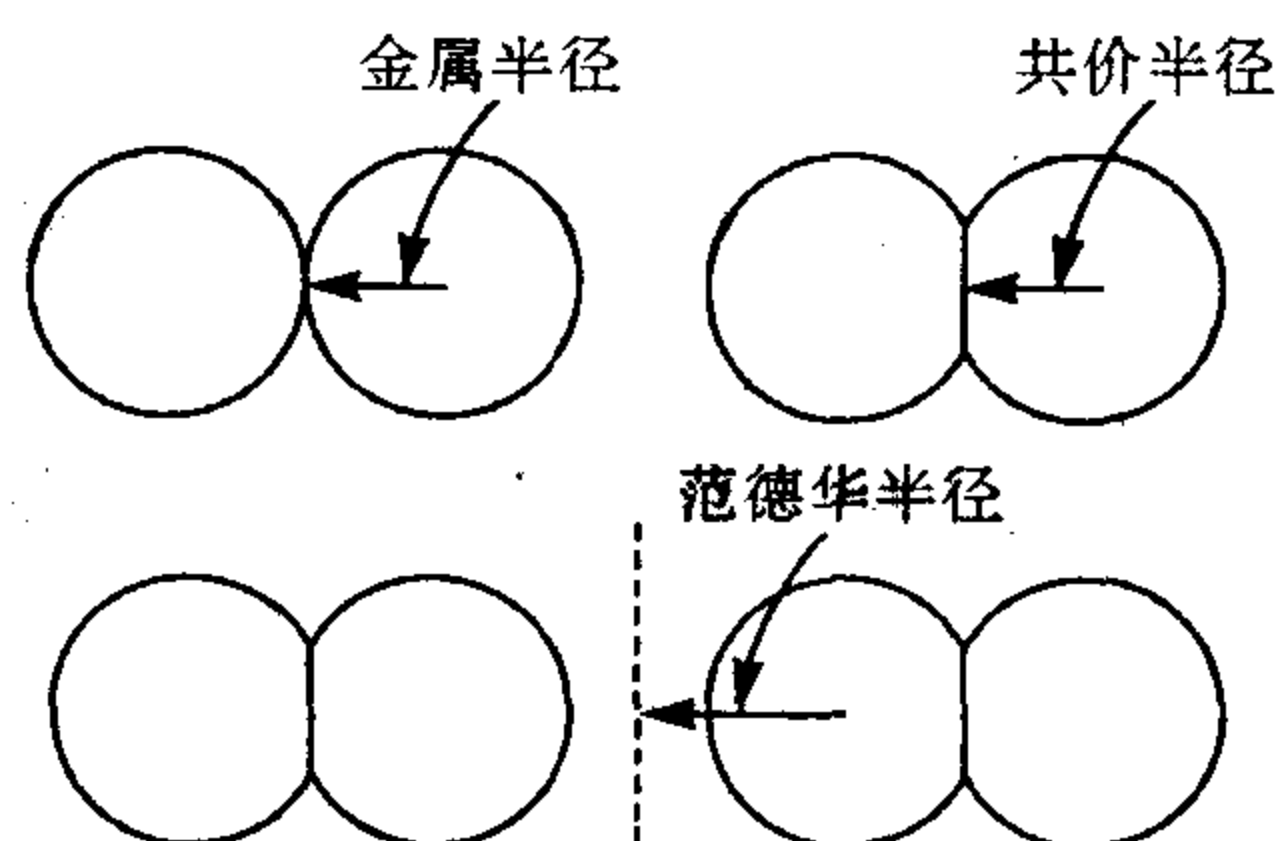


图 1-8 原子半径示意图

原子半径见表 1-3。自左至右,随核电荷数增加,同周期主族元素原子半径减小。

对于副族元素先整体呈下降趋势(有部分例外),与主族元素原子半径变化规律一致,至第 VIII 族最低。然后在 ds 区又略有增加,接近或超过 p 区元素原子半径。将 s 区和 p 区的一致降低趋势连在一起,呈现了过渡性。镧系元素虽然相邻元素之间原子半径减小不大,但是由于有 15 个元素,半径减小的总积累不小,这种原子半径的收缩现象叫镧系收缩。同族元素比较,主族元素和稀有气体元素,随周期数增加,原子半径增大。对于副族元素,随着周期数增加,半径整体呈增大趋势(有例外)。但是第六周期和第七周期半径相差不大,这是由于镧系收缩引起的。

(2) 电负性

元素的原子在化合物中把电子吸向自己的能力,称元素电负性。它是 1932 年由鲍林引入的。表 1-4 列出了由热化学数据得到的元素电负性值。

元素电负性呈现周期性变化,同周期主族元素,随元素原子序数增加,电负性增大,同一族由上到下电负性减小,副族元素比较接近,无明显规律。

电负性在化学上有广泛用途,举例如下。

① 判断金属性:一般电负性小,则金属性强,反之亦然。在长周期中,从左到右,元素性

质由活泼金属、金属、半导体,到非金属元素,元素性质呈现周期性变化。一般金属元素(除铂外)电负性小于 2.0,非金属元素(除硅外)大于 2.0。

② 判断化合物中元素正负价:化合物中电负性大的元素呈负价,而电负性小的元素呈正价。

表 1-3

原子半径

| | I A | | | | | | | | | | | | | | | | | 0 |
|---|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|
| 1 | H ₂ 0.037 | II A | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | Li 0.152 | Be 0.111 | | | | | | | | | | | | | | | | Ne |
| 3 | Na 0.154 | Mg 0.160 | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | IB | II B | Al 0.143 | Si 0.117 | P 0.110 | S 0.104 | Cl 0.099 | | Ar |
| 4 | K 0.227 | Ca 0.197 | Sc 0.161 | Ti 0.145 | V 0.132 | Cr 0.125 | Mn 0.137 | Fe 0.124 | Co 0.125 | Ni 0.125 | Cu 0.128 | Zn 0.133 | Ga 0.122 | Ge 0.123 | As 0.121 | Se 0.112 | Br 0.114 | Kr -156.6 |
| 5 | Rb 0.248 | Sr 0.216 | Y 0.181 | Zr 0.160 | Nb 0.143 | Mo 0.136 | Tc 0.136 | Ru 0.133 | Rh 0.135 | Pd 0.138 | Ag 0.145 | Cd 0.149 | In 0.163 | Sn 0.141 | Sb 0.141 | Te 0.143 | I 0.133 | Xe |
| 6 | Cs 0.265 | Ba 0.217 | La 0.188 | Hf 0.156 | Ta 0.143 | W 0.137 | Re 0.137 | Os 0.134 | Ir 0.136 | Pt 0.138 | Au 0.144 | Hg 0.160 | Tl 0.170 | Pb 0.175 | Bi 0.155 | Po 0.187 | At | Rn |
| | | | La 0.188 | Ce 0.183 | Pr 0.182 | Nd 0.181 | Pm 0.181 | Sm 0.180 | Eu 0.199 | Gd 0.180 | Tb 0.178 | Dy 0.177 | Ho 0.177 | Er 0.173 | Tm 0.175 | Yb 0.194 | Lu 0.173 | |

表 1-4

元素的电负性数值

| 周期 | 族 | I A | II A | | | | | | | | | | | | | | | | 0 |
|----|---|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----|
| 1 | | H 2.1 | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| 2 | | Li 1.0 | Be 1.5 | | | | | | | | | | | | | | | | Ne |
| 3 | | Na 0.9 | Mg 1.2 | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | IB | II B | Al 1.5 | Si 1.8 | P 2.1 | S 2.5 | Cl 3.0 | | Ar |
| 4 | | K 0.8 | Ca 1.0 | Sc 1.3 | Ti 1.5 | V 1.6 | Cr 1.6 | Mn 1.5 | Fe 1.8 | Co 1.9 | Ni 1.9 | Cu 1.9 | Zn 1.6 | Ga 1.6 | Ge 1.8 | As 2.0 | Se 2.4 | Br 2.8 | Kr |
| 5 | | Rb 0.8 | Sr 1.0 | Y 1.2 | Zr 1.4 | Nb 1.6 | Mo 1.8 | Tc 1.9 | Ru 2.2 | Rh 2.2 | Pd 2.2 | Ag 1.9 | Cd 1.7 | In 1.7 | Sn 1.8 | Sb 1.9 | Te 2.1 | I 2.5 | Xe |
| 6 | | Cs 0.7 | Ba 0.9 | La-Lu 1.0-1.2 | Hf 1.3 | Ta 1.5 | W 1.7 | Re 1.9 | Os 2.2 | Ir 2.2 | Pt 2.2 | Au 2.4 | Hg 1.9 | Tl 1.8 | Pb 1.9 | Bi 1.9 | Po 2.0 | At 2.2 | Rn |
| 7 | | Fr 0.7 | Ra 0.9 | Ac 1.1 | Th 1.3 | Pa 1.4 | U 1.4 | Np-No 1.4-1.3 | | | | | | | | | | | |

③ 判断化学键性质及极性:电负性差值大的,形成离子键,电负性差值小的形成共价键。

1.3 化学键、分子结构与分子间相互作用

分子的性质取决于组成原子的结构、原子之间的相互作用形式以及分子中原子的排列方式。化学键就是原子间较强烈的相互作用。根据这种作用方式不同,可以把化学键分为离子键、共价键和金属键。下面分别讨论。

1.3.1 离子键

当两种电负性差值较大的原子组合成分子时,例如金属钠和非金属氯原子相遇时,电负性小的钠原子将失去电子成为正离子,电负性大的氯原子得到电子成为负离子,正负离子由于静电引力作用将互相靠近,随着距离靠近,原子核之间和电子云之间的排斥力逐渐增大,当引力与斥力平衡时,体系能量最低,形成了稳定的化合物氯化钠。将这种原子之间靠得失电子生成正负离子,通过静电作用形成的化学键,称为离子键。由离子键形成的化合物就是离子化合物。两种电负性差值较大的原子之间形成的化合物通常为离子化合物。

和原子一样,离子也可以近似看成球形,原子失去电子后变为正离子,原子核对核外电子的引力增大,所以正离子半径要比原子半径小。原子得到电子形成负离子时,外层电子排斥力增大,故负离子半径要比原子半径大。同一元素形成不同离子,带正电荷数越多,负电荷越少,半径越小。离子键的强度与离子所带电荷数成正比,与离子半径成反比。正负离子的电荷越多,半径越小,离子键越强。

从离子键的实质看,由于离子仅靠静电引力结合在一起,因此既没有方向性,也没有饱和性,只要空间条件允许,正离子周围可以尽量多地吸引负离子,负离子周围也可以尽量多地吸引正离子,从而使正负离子达到紧密堆积状态,形成离子键化合物。在离子键化合物中,化学式代表的是不同原子个数比。

1.3.2 共价键

当两种电负性差值较小的原子组成分子时,原子得失电子的能力减弱,逐渐转变为共用电子方式成键。这种靠共用电子对形成的化学键,称为共价键,这是对共价键的早期定义。由共价键构成的化合物占已知化合物的90%以上,因此研究共价键的本质一直是化学中的重大课题。共价键研究始终处于不断发展中,最早描述共价键的是路易斯的共用电子对理论,共用电子的目的是为达到最临近稀有气体的电子构型,这就是有名的“八偶律”。事实上人们后来发现还存在单电子键和三电子键,以及中心原子周围有6,10,12个电子不符合“八偶律”的现象存在。于是人们提出了价键理论,以后又出现了杂化轨道和分子轨道等理论。由于这些研究都是从小分子开始,并且试图推广到大分子复杂体系中,因此往往是不完全的,目前这一理论还在不断发展中。因此,对于共价键还不能像离子键那样给出一个准确的定义。这里只介绍其中较为重要的价键理论和杂化轨道理论。

(1) 价键理论的要点

1927年,海特勒和伦敦研究氢分子时,提出了当两个电子自旋方向相反的氢原子接近时,产生强烈吸引力使两个1s轨道互相重叠,重叠区域电子云密度增加,相当于在原子之间

建立一个电子桥,将两个原子核吸引在一起,见图 1-9(a)。而电子自旋方向相同的两个氢原子靠近时,由于排斥力作用,重叠部分电子云密度减小,使核裸露斥力增加,因此不能成键,见图 1-9(b)。价键理论认为共价键的本质是含有单个电子,自旋方向相反的两个原子轨道才能相互重叠,使体系能量降低,形成共价键。

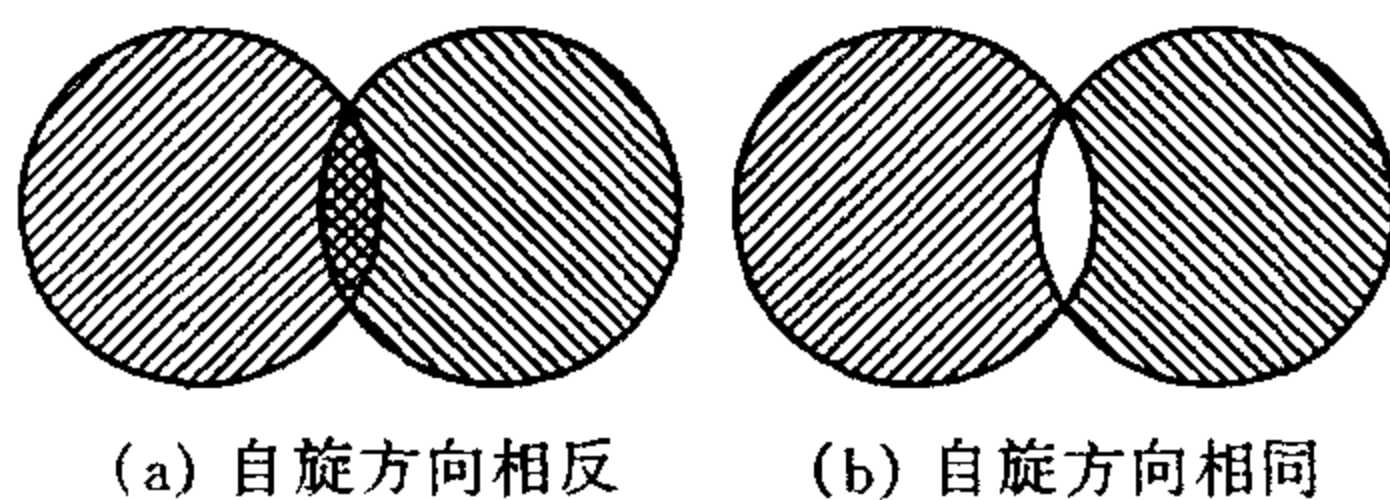


图 1-9 自旋方向相反和相同的两个氢原子的电子云重叠图

价键理论有以下两个重要观点。

① 共价键的饱和性。一个未成对电子只能与另一个未成对且自旋方向相反的电子成键,不能与第三个电子成键。这就是共价键的饱和性。每个氢原子只有 1 个未成对电子,因此 2 个氢原子只能形成 1 个共价键。氮原子有 3 个未成对电子,因此 2 个氮原子可以形成 3 个共价键。

② 共价键的方向性。只有 ψ 同号的原子轨道才能重叠,原子轨道重叠时总是沿着重叠最多的方向进行,使核间的电子云密度最大,这时体系能量最低,最稳定,共价键最强。

例如 HF 分子里 F 的 p 轨道上的未成对电子和 H 的 s 轨道未成对电子成键时,虽然 s 轨道无方向性,但是 p 轨道的最大值有一定的空间取向,即有方向性。二者可有 4 种重叠方式。图 1-10(c)为异号轨道重叠,重叠区域电子云密度降低。图 1-10(d)为部分轨道同号重叠,部分轨道异号削弱,相当于没有重叠。

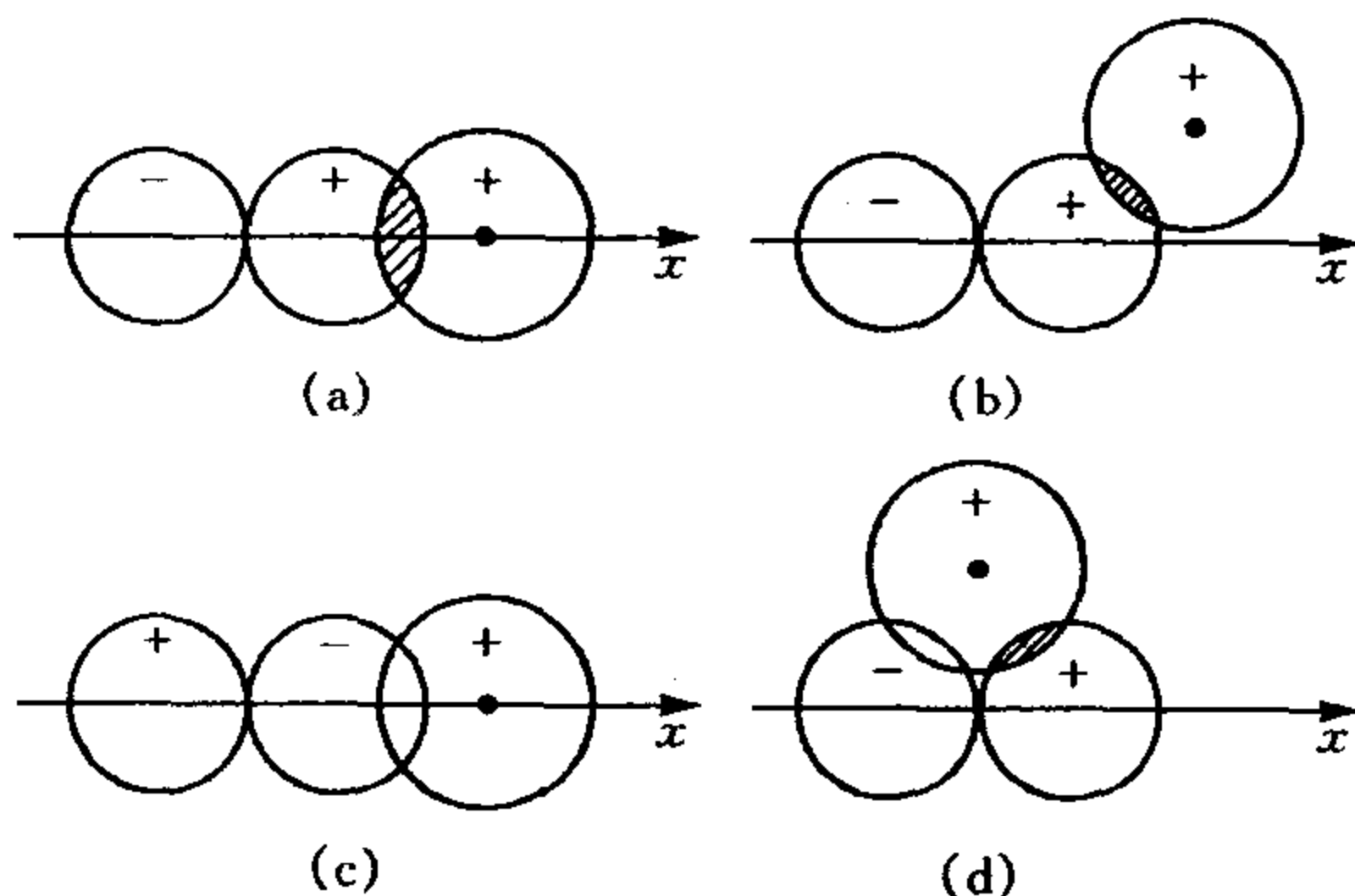


图 1-10 HF 成键情况

只有图 1-10(a),图 1-10(b)轨道为同号重叠,其中图 1-10(b)的重叠电子云密度不是最大,结合不牢固。图 1-10(a)的重叠要比图 1-10(b)的多,故 HF 采取图 1-10(a)方式,沿 x 轴方向成键。

当两个轨道形成化学键时,采取如图 1-11(a)所示“头碰头”的方式成键,称为 σ 键。共价键一般是 σ 键。在共价双键和三键中,还存在“肩并肩”式重叠形成的 π 键。如氮原子有 3 个未成对的电子,分别在 $2p_x, 2p_y, 2p_z$ 轨道上。2 个氮原子在 x 轴方向可形成 1 个 $p_x - p_x$ 构成的 σ 键,在 y 轴和 z 轴方向可分别形成 2 个 π 键,见图 1-11(b),一共形成 3 个化学键,见图 1-12。一般 σ 键由于重叠部分大,所以比 π 键要强。

综上,价键理论不仅解释了路易斯理论,还成功地解释了共价键的方向性和饱和性,揭示了共价键的本质。

(2) 杂化轨道理论

随着结构分析技术的发展,许多分子的空间构型已经被确定。例如甲烷分子 CH_4 中 4 个氢原子与 1 个碳原子形成 4 个化学键,空间夹角为 109.5° 。分子构型呈空间正四面体形状,4 个角的顶点处是 H 原子。将价键理论应用于多原子分子时,按照价键理论 C 只能以 2 个含有未成对电子的 p 轨道和 2 个 H 原子的 s 轨道形成 2 个化学键 CH_2 。并且化学键的夹角与两个 p 轨道的夹角一致,为 90° ,这与实验事实明显不符。为解释这一现象,鲍林提出了杂化轨道理论。

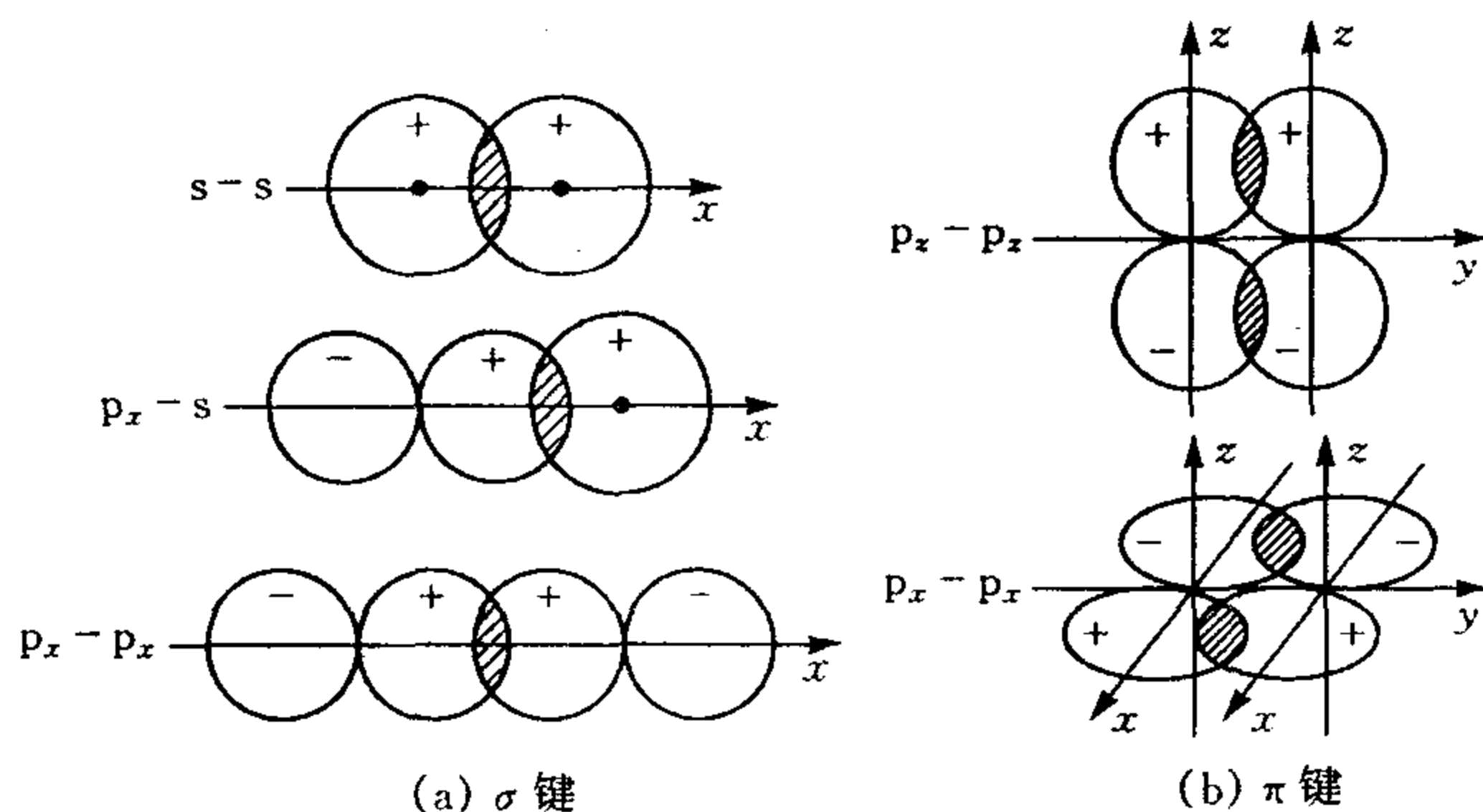


图 1-11 σ 键和 π 键重叠方式示意图

杂化轨道理论要点如下。

① 在成键过程中,由于原子间的相互影响,同一原子的若干个能级相近,类型不同的原子轨道可以混合起来,重新形成数量相同、能级相同、成分相同,具有一定空间构型的新原子轨道,这种原子轨道的重新组合过程叫杂化,生成的新原子轨道叫杂化轨道。下面举例说明。

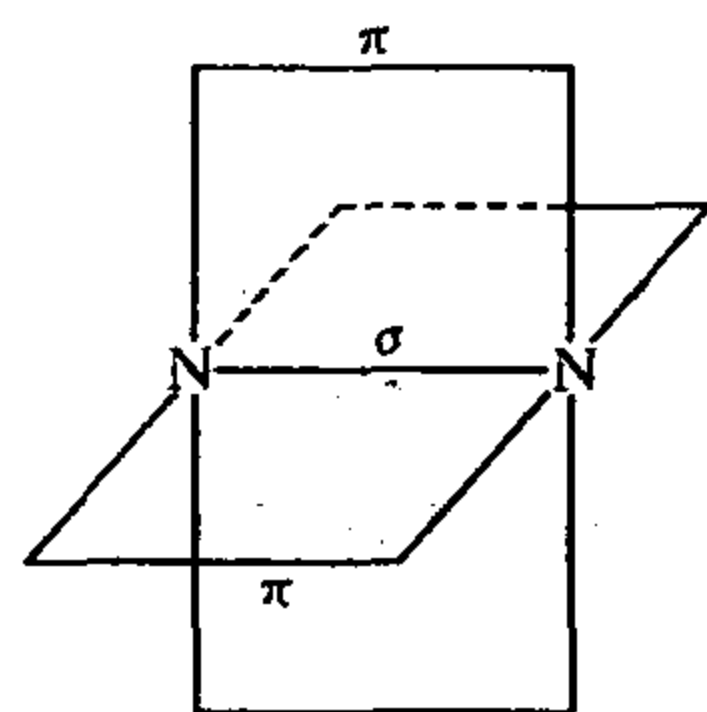


图 1-12 氮分子三键示意图

CH_4 分子中,C的价层电子构型为 $2s^2 2p^2$ 。当与 H 形成化学键时,C的 $2s$ 轨道中的 1 个电子吸收能量被激发到 $2p$ 剩下的 1 个轨道中,然后 1 个 $2s$ 轨道与 3 个 $2p$ 轨道进行杂化,生成数量相同的 4 个杂化轨道。每个杂化轨道含有 $1/4$ 的 s 轨道成分和 $3/4$ 的 p 轨道成分,这种杂化称为 sp^3 杂化。然后分别以 4 个杂化轨道与 4 个 H 成键形成 CH_4 分子。见图 1-13。

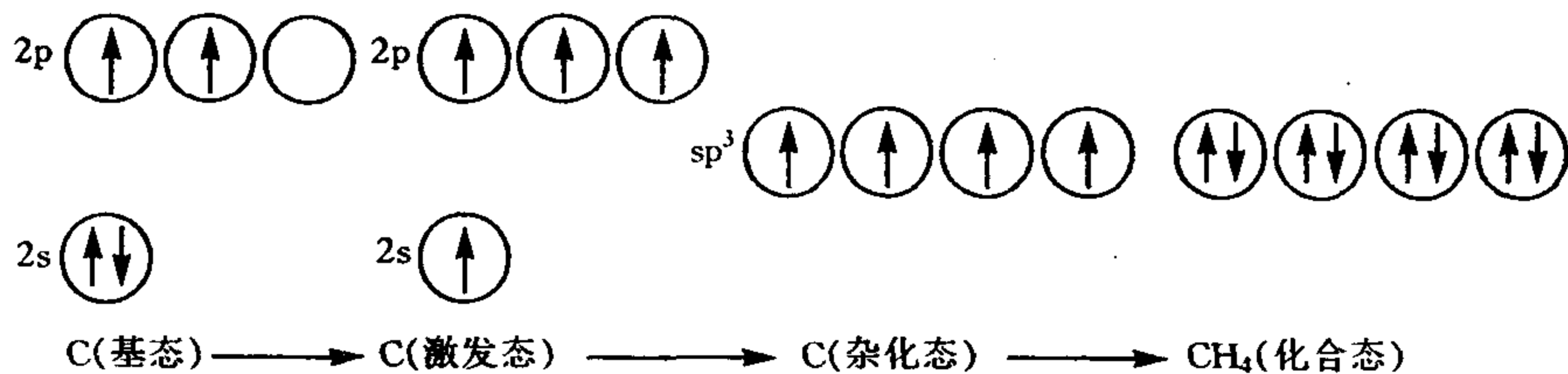


图 1-13 CH_4 中 C 的 sp^3 杂化及分子形成过程

BF_3 分子中,B的价层电子构型为 $2s^2 2p^1$ 。当与 F 形成化学键时,B的 $2s$ 轨道中的 1 个电子吸收能量被激发到 $2p$ 轨道中,然后 1 个 $2s$ 轨道与 2 个 $2p$ 轨道进行杂化,生成数量相同的 3 个杂化轨道。每个杂化轨道含有 $1/3$ 的 s 轨道成分和 $2/3$ 的 p 轨道成分,这种杂化称为 sp^2 杂化。然后分别以 3 个杂化轨道与 3 个 F 成键形成 BF_3 分子。见图 1-14。

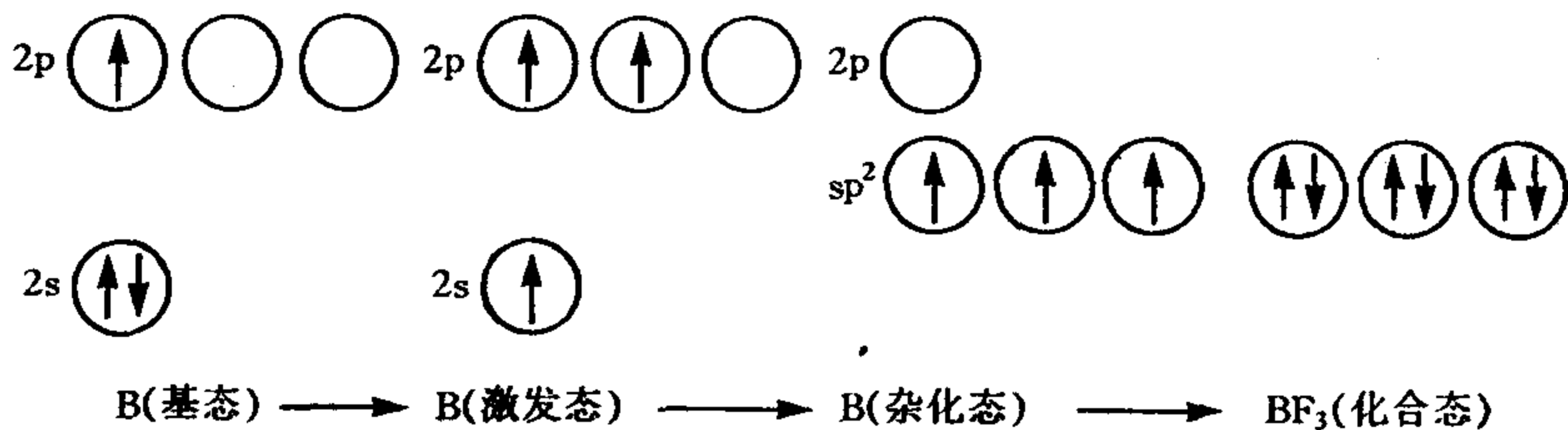


图 1-14 BF_3 中 B 的 sp^2 杂化及分子形成过程

BeCl_2 分子中, Be 的价层电子构型为 $2s^2$ 。当与 Cl 形成化学键时, Be 的 $2s$ 轨道中的 1 个电子吸收能量被激发到 $2p$ 轨道中, 然后 1 个 $2s$ 轨道与 1 个 $2p$ 轨道进行杂化, 生成数量相同的 2 个杂化轨道。每个杂化轨道含有 $1/2$ 的 s 轨道成分和 $1/2$ 的 p 轨道成分, 这种杂化称为 sp 杂化。然后分别以 2 个杂化轨道与 2 个 Cl 成键形成 BeCl_2 分子。见图 1-15。

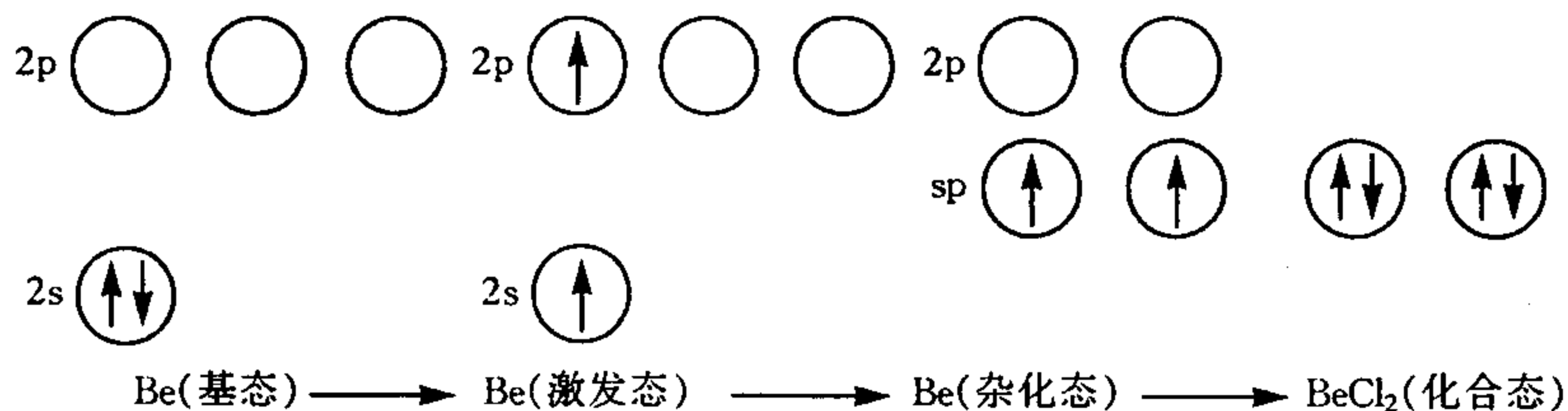


图 1-15 BeCl_2 中 Be 的 sp 杂化及分子形成过程

② 杂化轨道的空间分布一头大、一头小, 大小头的交点处为原子核位置。杂化轨道的电子云更集中, 更有利于形成最大程度重叠的化学键。通常杂化轨道形成的是 σ 键, 杂化轨道的成键能力大于未杂化的各类原子轨道。形成杂化轨道的能量消耗可以由生成化学键时释放的能量补充而有余。见图 1-16。

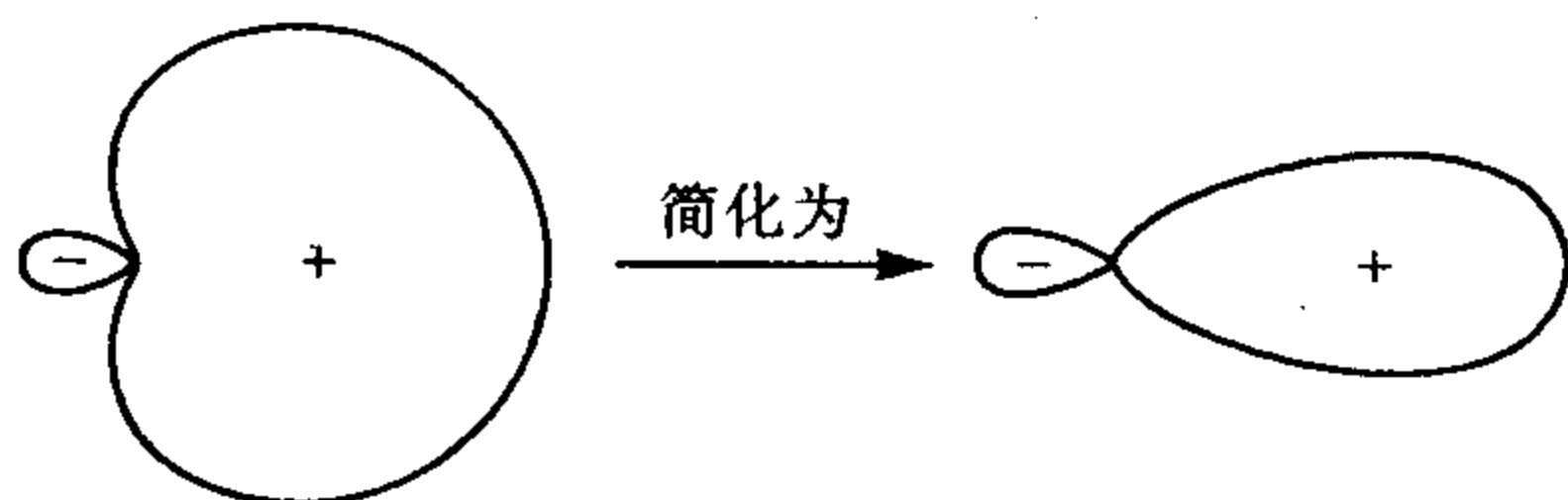


图 1-16 杂化轨道

1 个原子含有多个杂化轨道时, 由于杂化轨道的电子云排斥力, 杂化轨道在空间上, 以原子核位置为中心, 沿排斥力最小方向伸展, 形成了杂化轨道的不同空间伸展方向, 见图 1-17。

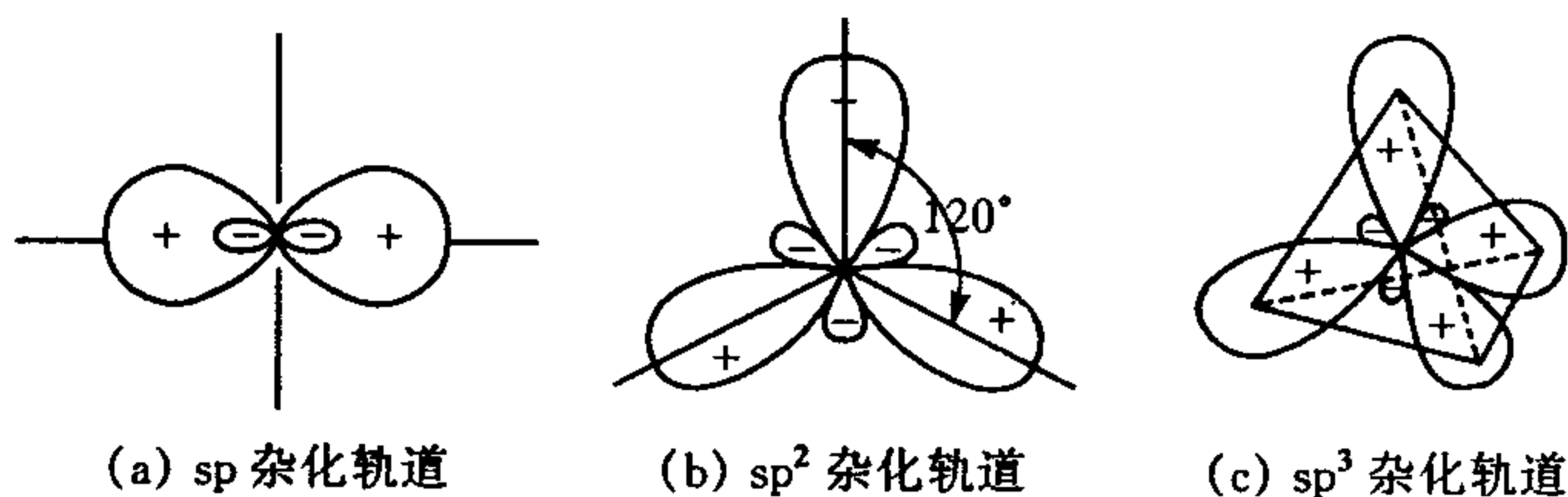


图 1-17 杂化轨道 sp , sp^2 , sp^3 的空间伸展方向

③ 杂化轨道与分子构型: 在分子中因为原子很空旷, 通常可以认为原子轨道不占据空间位置。因此分子构型就是组成分子的外部原子核的空间分布。通过原子轨道的伸展方向可以判断化学键的空间分布, 确定原子核的空间分布, 进而可以确定分子的空间构型。这里需要注意的是杂化轨道并非都用来成键, 也有不成键的含有成对电子的杂化轨道。

CH_4 中的 C 是以 sp^3 杂化轨道形式成键的, 杂化轨道向空间正四面体的 4 个角顶点方向伸展, 并且每个杂化轨道结合 1 个 H 原子。因此外围 4 个 H 原子核呈空间正四面体分布, 而 C 被包围其中, CH_4 分子的构型为空间正四面体, 见图 1-18(a)。结构分析表明, NH_3 、 H_2O 分子中的 N、O 与 CH_4 中的 C 一样, 均以 sp^3 杂化轨道形式成键。杂化轨道伸展方向也与 CH_4 中 C 大致相同(杂化轨道之间夹角有所改变)。在 NH_3 分子中 N 有 1 个杂化轨道含

有成对电子不能成键, 剩余 3 个杂化轨道都含有未成对电子, 分别与 3 个 H 成键。因此 N 和 3 个 H 原子核呈三角锥形分布, 因此 NH_3 分子构型为三角锥形, 见图 1-18(b)。同理, 水分子中 O 有 2 个杂化轨道含有成对电子不能成键, 剩余 2 个杂化轨道都含有未成对电子, 分别与 2 个 H 成键。因此水分子构型为 V 字形, 如图 1-18(c) 所示。

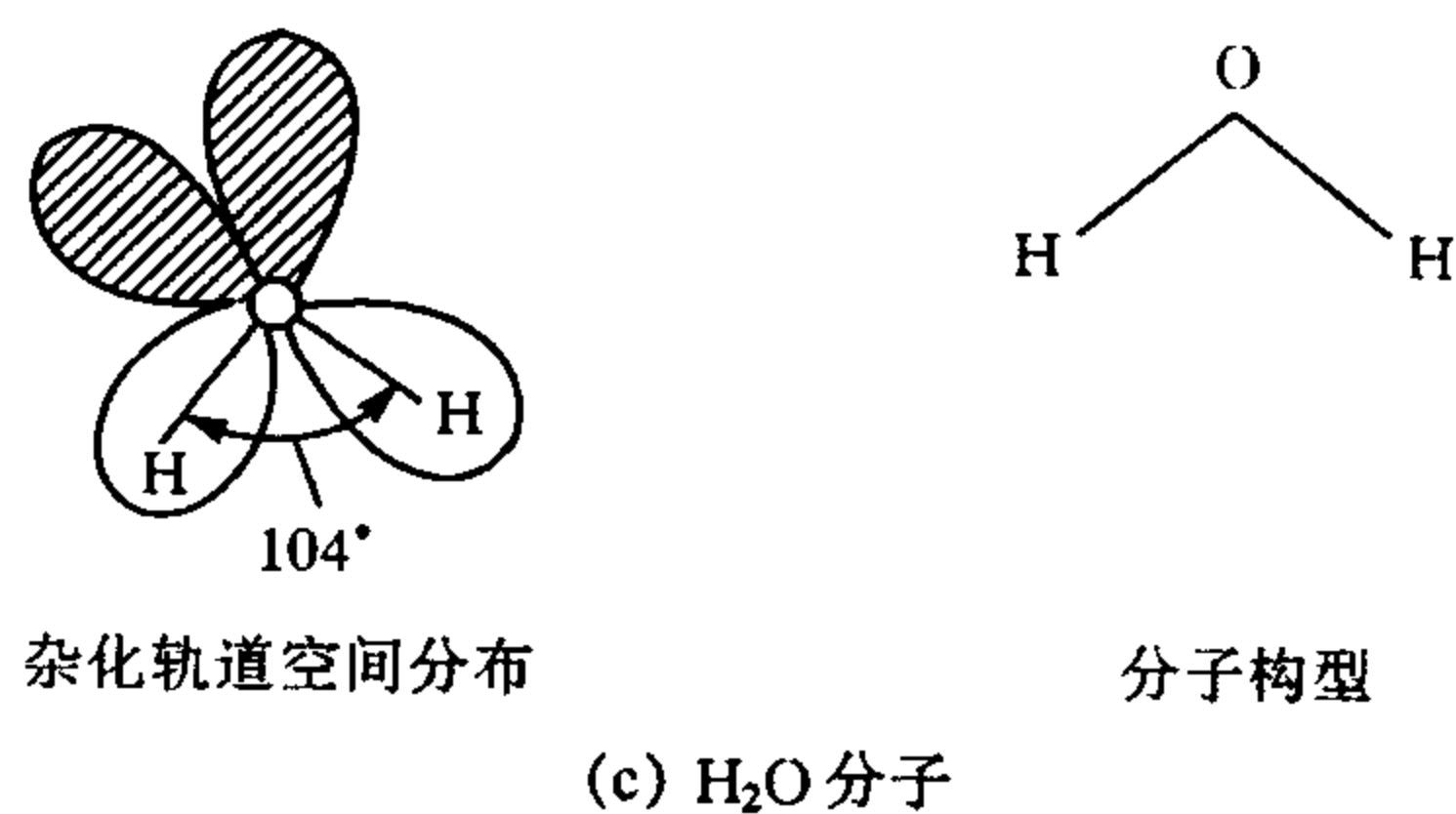
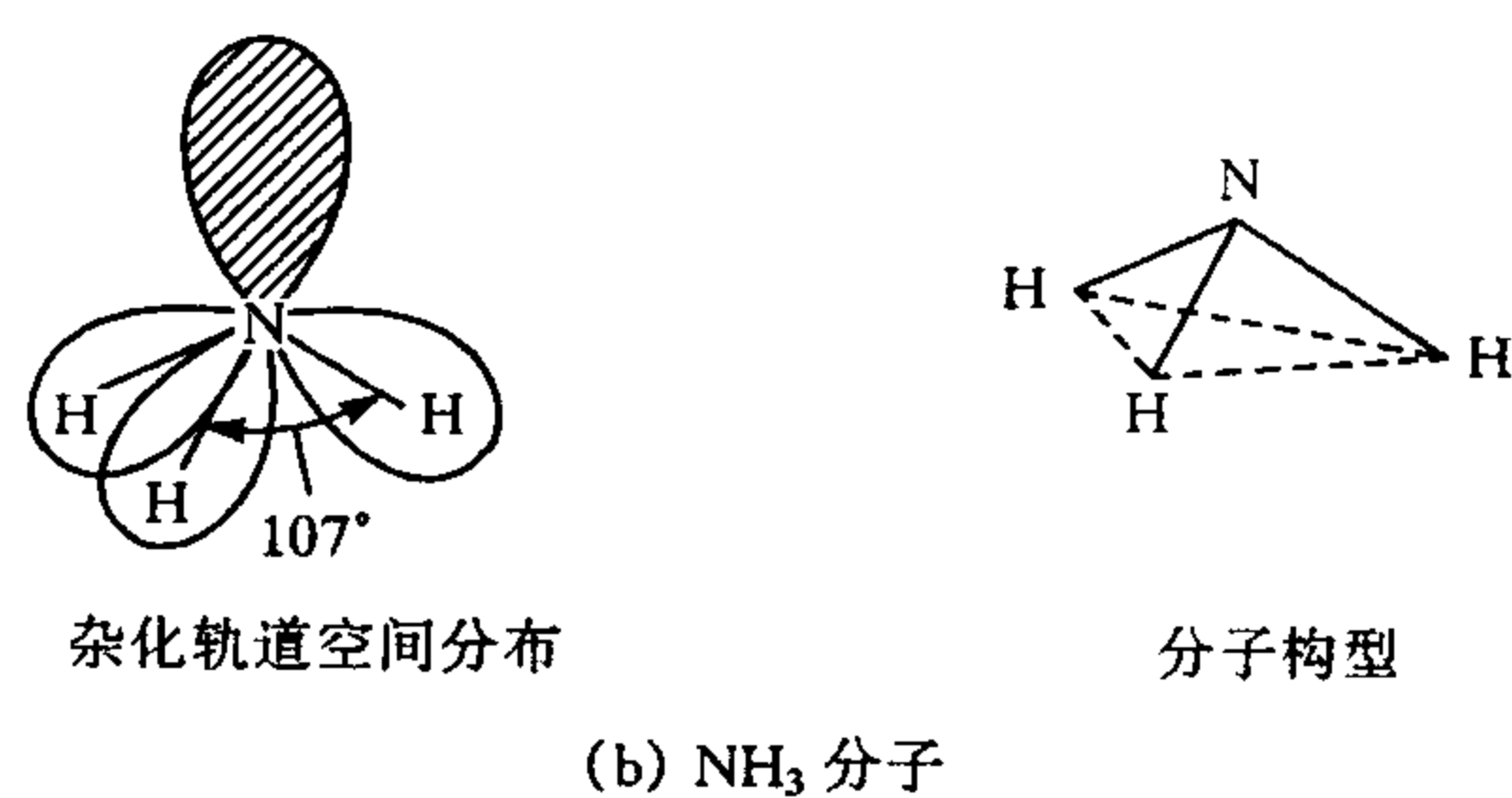
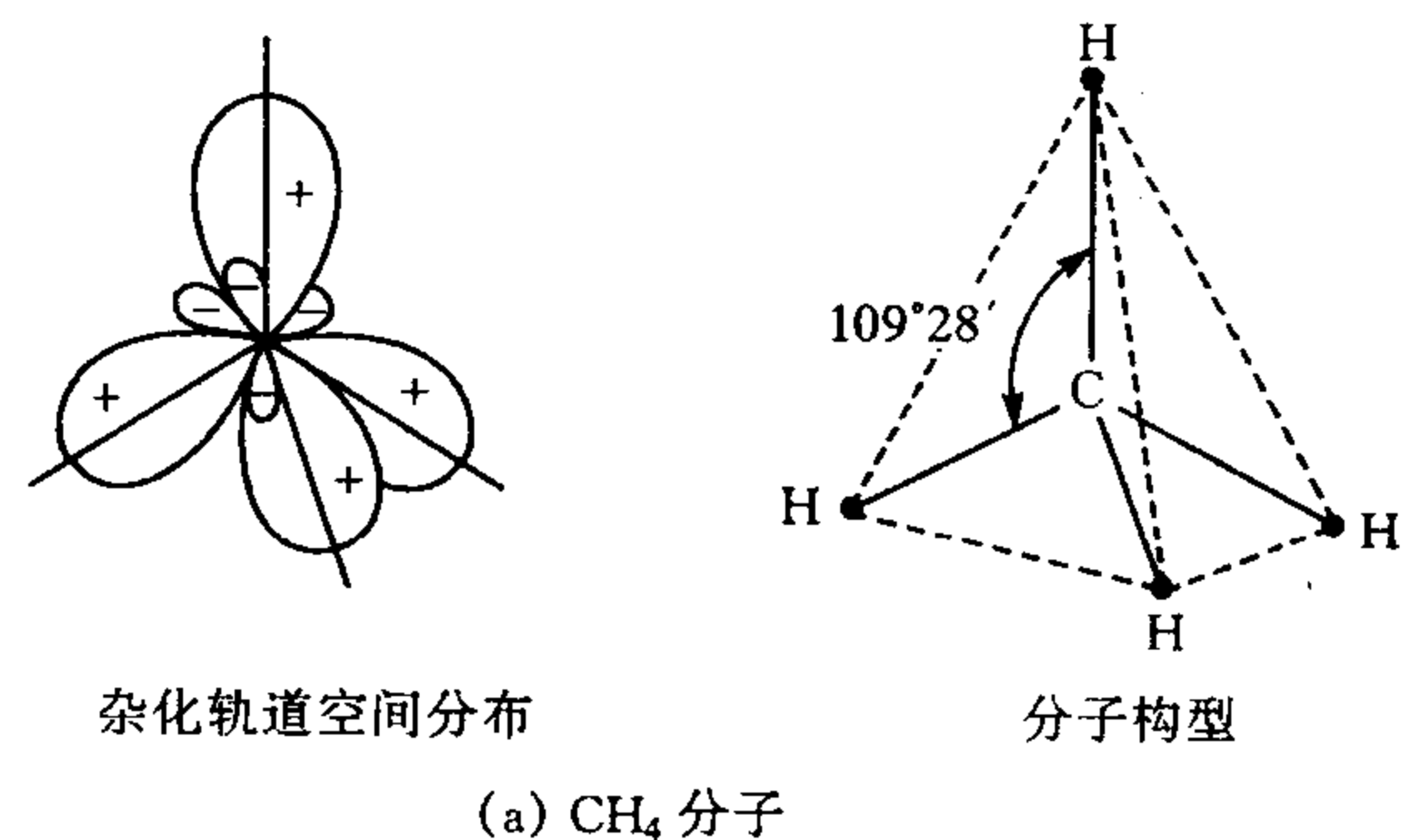


图 1-18 sp^3 杂化轨道的空间分布及分子构型(CH_4 , NH_3 , H_2O)

在 BF_3 分子中, 因为 B 的 3 个 sp^2 杂化轨道分别向平面三角形的三个顶点方向伸展, 3 个杂化轨道分别与 3 个 F 成键, 外围 F 原子核呈正三角形分布, B 被包围其中, 所以 BF_3 分子构型为正三角形, 如图 1-19 所示。

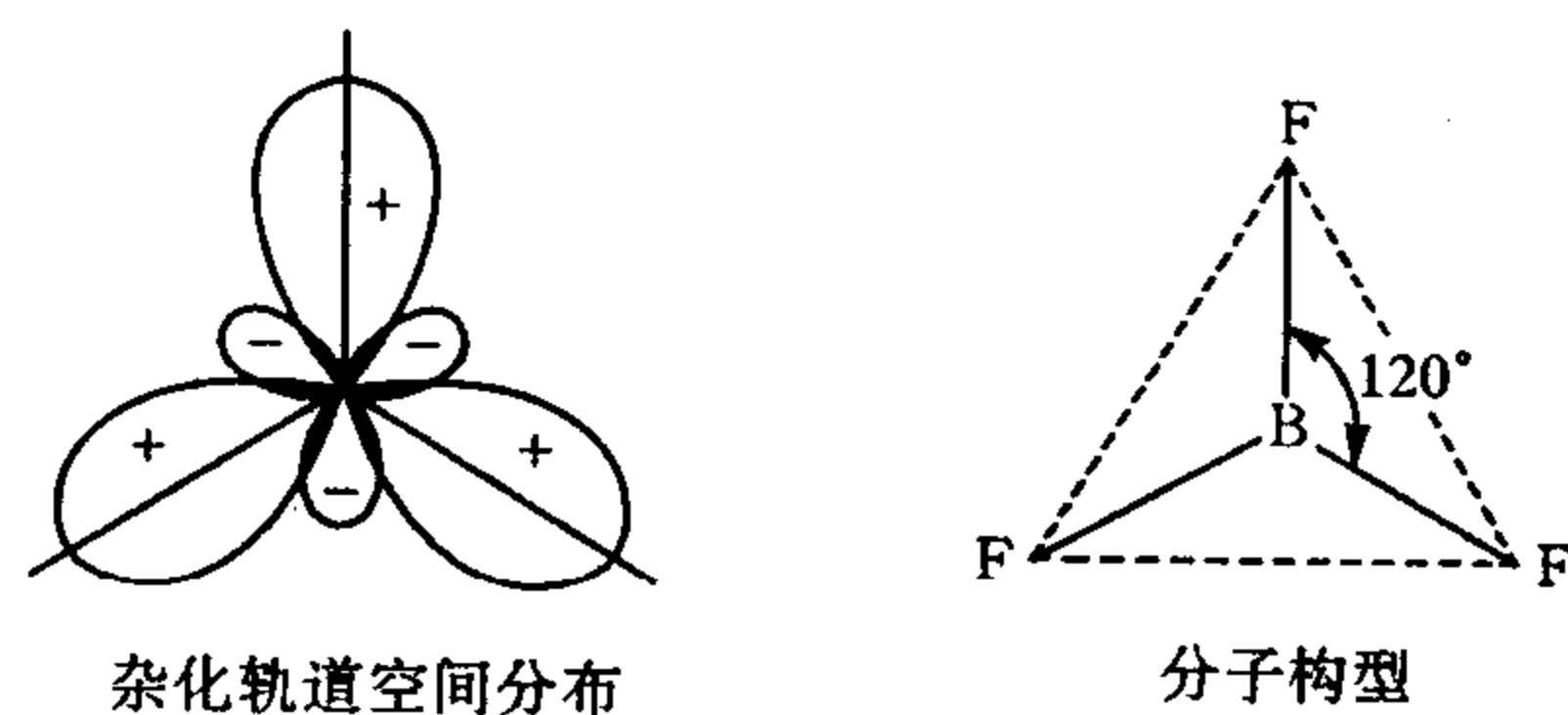


图 1-19 sp^2 杂化轨道的空间分布及分子构型(BF_3)

表 1-5 列出了一些杂化轨道的类型与分子的空间构型。

表 1-5 一些杂化轨道的类型与分子的空间构型

| 杂化轨道类型 | sp | sp ² | sp ³ | sp ³ (成键的杂化轨道夹角有所改变) | |
|-----------------|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|
| 参加杂化的轨道 | 1 个 s, 1 个 p | 1 个 s, 2 个 p | 1 个 s, 3 个 p | 1 个 s, 3 个 p | |
| 杂化轨道数 | 2 | 3 | 4 | 4 | |
| 成键轨道夹角 θ | 180° | 120° | 109°28' | 90° < θ < 109°28' | |
| 典型分子 | BeCl ₂ , HgCl ₂ | BF ₃ , BCl ₃ | CH ₄ , SiCl ₄ | NH ₃ , PH ₃ | H ₂ O, H ₂ S |
| 空间构型 | 三角形 | 平面正三角形 | 正四面体 | 三角锥形 | V 形 |

杂化轨道理论很好地解释了基态原子的价层成对电子,通过激发到相近的高能量轨道,形成杂化轨道进行成键,对元素化合价的形成有了新的认识。同时也圆满地解释了化合物的空间构型。

1.3.3 分子间的相互作用及氢键

(1) 化学键的极性与分子的极性

① 化学键的极性。当分子中,由于组成共价键的两个原子电负性不同,共用电子对偏向电负性大的一方,使电负性大的原子带有部分负电荷,而电负性小的原子带有部分正电荷,这种化学键叫做极性共价键。设成键原子核间距为 d ,带电量为 $\pm q$,则键的极性大小可用键矩来衡量,定义为 $q \cdot d$ 。键矩为矢量,由正指向负。键矩越大,化学键的极性越大。当键矩为 0 时,化学键没有极性,称为非极性键。例如 HCl 中共用电子对偏向氯原子一边,使氯带有部分负电荷,而 H 带有部分正电荷,其键矩为 3.57×10^{-30} 库仑·米。而 H₂ 和 Cl₂ 分子,由于电负性相同,吸引电子对能力相同,两端原子不带电,键矩为 0,是非极性键。

共价键的极性可以用电负性差值来粗略估算,成键双方的电负性差值越大,共价键的极性越大。如卤素的电负性 $F > Cl > Br > I$,卤素与氢的共价键的极性大小顺序为 $HF > HCl > HBr > HI$ 。一般认为,电负性差值大于 1.7 为离子键,小于 1.7 为共价键。极性共价键是两种化学键的过渡状态。

② 分子的极性。虽然分子整体上呈电中性,但是任何分子都有若干个带正电的原子核,若假设正电荷集中于一点,叫正电荷重心;同样原子中有若干个电子也存在负电荷重心。当分子的正电荷和负电荷重心不重合时,则整个分子存在正负两个电极,称为偶极,具有偶极的分子叫做极性分子。

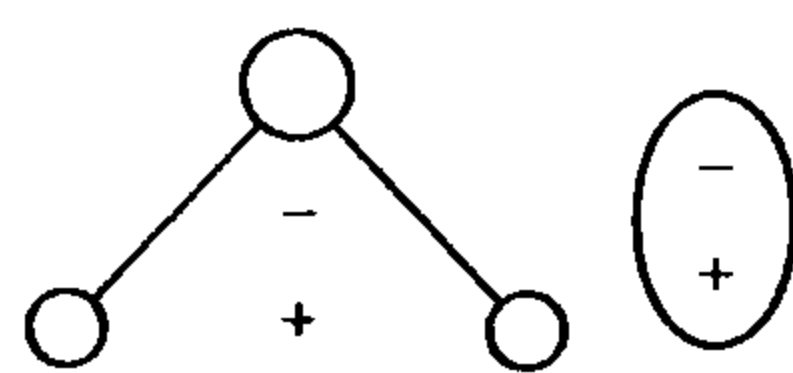


图 1-20 水分子的结构与极性

分子的极性可以用偶极矩来表示,设形成共价键的某一分子的正负电荷重心距离为 d ,正负电荷重心带有的电量为 $\pm q$ 。则偶极矩定义为 $q \cdot d$,偶极矩是矢量,由正电荷重心指向负电荷重心。偶极矩越大,则分子的极性越大。当偶极矩为 0 时,分子没有极性,称为非极性分子。图 1-20 为水分子的结构与极性。

分子的极性与化学键极性和分子构型有关,对于双原子分子,键有极性,分子也有极性。但对多原子分子来说,虽然化学键有极性,但是如果分子结构对称使化学键的键矩矢量和为 0,则分子的偶极矩为 0,也为非极性分子。如水为极性分子,而二氧化碳则为非极性分子。表 1-6 是一些分子的空间结构和电偶极矩。

表 1-6

一些分子的空间结构与电偶极矩

| 分 子 | | 电偶极矩 $\mu/(10^{-30}\text{C}\cdot\text{m})$ | 空间构型 |
|-------|-------------------|-----------------------------------------------|-------|
| 双原子分子 | HF | 6.07 | 直线形 |
| | HCl | 3.60 | 直线形 |
| | HBr | 2.74 | 直线形 |
| | HI | 1.47 | 直线形 |
| | CO | 0.37 | 直线形 |
| | N ₂ | 0 | 直线形 |
| | H ₂ | 0 | 直线形 |
| 三原子分子 | HCN | 9.94 | 直线形 |
| | H ₂ O | 6.17 | V 字形 |
| | SO ₂ | 5.44 | V 字形 |
| | H ₂ S | 3.24 | V 字形 |
| | CS ₂ | 0 | 直线形 |
| | CO ₂ | 0 | 直线形 |
| 四原子分子 | NH ₃ | 4.90 | 三角锥形 |
| | BF ₃ | 0 | 平面三角形 |
| 五原子分子 | CHCl ₃ | 3.37 | 四面体形 |
| | CH ₄ | 0 | 正四面体形 |
| | CCl ₄ | 0 | 正四面体形 |

(2) 分子间力

分子间力(也叫范德华力)包括色散力、取向力和诱导力。

① 色散力。当非极性分子相互靠近时,由于分子中的电子不断运动和原子核的不断振动,在某一瞬间原子核与电子之间会产生一定相对位移,这时正负电荷重心变得不重合,产生偶极,称为瞬时偶极。由于瞬时偶极使靠近的分子处于异极相邻的状态,从而产生的相互吸引力,叫做色散力。虽然每一瞬间的时间极短,但不断重复这种状态,分子间始终存在色散力。

由于任何分子中电子和原子核皆有瞬时的相对位移,因此色散力不仅存在于非极性分子之间,也存在于极性分子之间,值得注意的是非极性分子只存在色散力。

分子越大,分子结构越复杂,包含电子越多,离核较远的电子与核的作用越弱,容易离开平衡位置,分子越容易变形,分子间色散力越强。

② 取向力。极性分子具有偶极,由于固有偶极使靠近的分子按异极相邻的状态排列,从而产生分子之间的相互吸引力,叫做取向力。

③ 诱导力。极性分子由于偶极矩存在,因此产生微弱电场,当极性分子或非极性分子靠近其电场时也会产生微弱极化,由这种极化作用所产生的作用力叫诱导力。诱导力一般不大。诱导力产生于极性分子之间、极性分子和非极性分子之间。诱导力与极性分子的偶极矩有关,偶极矩越大,诱导力越大。

图 1-21 所示为极性分子之间相互作用情况,当两个极性分子靠近时,色散力起主要作用。由于固有偶极的相互作用,极性分子按异极相吸的状态取向,

产生的取向力使极性分子距离拉近。另外在相邻极性分子固有偶极的作用下,每个分子的正负电荷中心更加分开,又产生了诱导力,使分子间力进一步加强。



图 1-21 极性分子相互作用示意图

综上所述,非极性分子之间只存在色散力,极性分子之间、极性分子和非极性分子之间存在色散力、诱导力和取向力。大多数分子间力以色散力为主,如 HCl, HBr, HI, CO 等。极少数强极性共价分子以取向力为主,如 H_2O 以取向力为主,但 NH_3 的取向力也不小。表1-7是以分子间作用能表示的分子间力。

表 1-7 分子间作用能力的分配(以能量表示) 单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

| 分 子 | 取 向 | 诱 导 | 色 散 | 总能量 |
|----------------------|-------|--------|-------|-------|
| H_2 | 0 | 0 | 0.17 | 0.17 |
| Ar | 0 | 0 | 8.48 | 8.48 |
| Xe | 0 | 0 | 18.40 | 18.40 |
| CO | 0.003 | 0.008 | 8.79 | 8.79 |
| HCl | 3.34 | 1.1003 | 16.72 | 21.05 |
| HBr | 1.09 | 0.71 | 28.42 | 30.22 |
| HI | 0.59 | 0.295 | 60.47 | 61.36 |
| NH_3 | 13.28 | 1.55 | 14.72 | 29.65 |
| H_2O | 36.32 | 1.92 | 8.98 | 47.22 |

分子间力本质上是静电力,作用力弱,比化学键小 1~2 个数量级。一般认为分子间力的作用范围为 0.5nm,大于 0.5nm 时分子间力可以忽略不计。因此气体压力较低时可以忽略分子间力作用。

(3) 氢键

当电负性大的原子 X(如 F, N, O 等)和 H 原子形成化学键时,由于键的极性很强,电子云强烈移向 X 一边,而使 H 原子成了一个没有电子、半径很小、带正电裸露的原子核。这个半裸露的原子核对 X 原子的孤对的电子云有吸引力,可以使 H 原子除了以共价键结合一个 X 原子外,还可以通过吸引孤对电子结合另一个 Y 原子(Y 可与 X 相同,通常 X, Y 原子半径较小、电负性较大),这种结合作用小于化学键,但比分子间力稍大,称之为氢键。氢键与分子间力的最大区别是具有饱和性和方向性,一个 X 原子上的 H 原子只能结合一个 Y 原子成为氢键,而且氢键 $\text{H}\cdots\cdots\text{Y}$ 的方向与 $\text{X}-\text{H}$ 化学键在同一直线上。可表示为 $\text{X}-\text{H}\cdots\cdots\text{Y}$ 。图 1-22 表示了 HF 分子间形成的氢键。

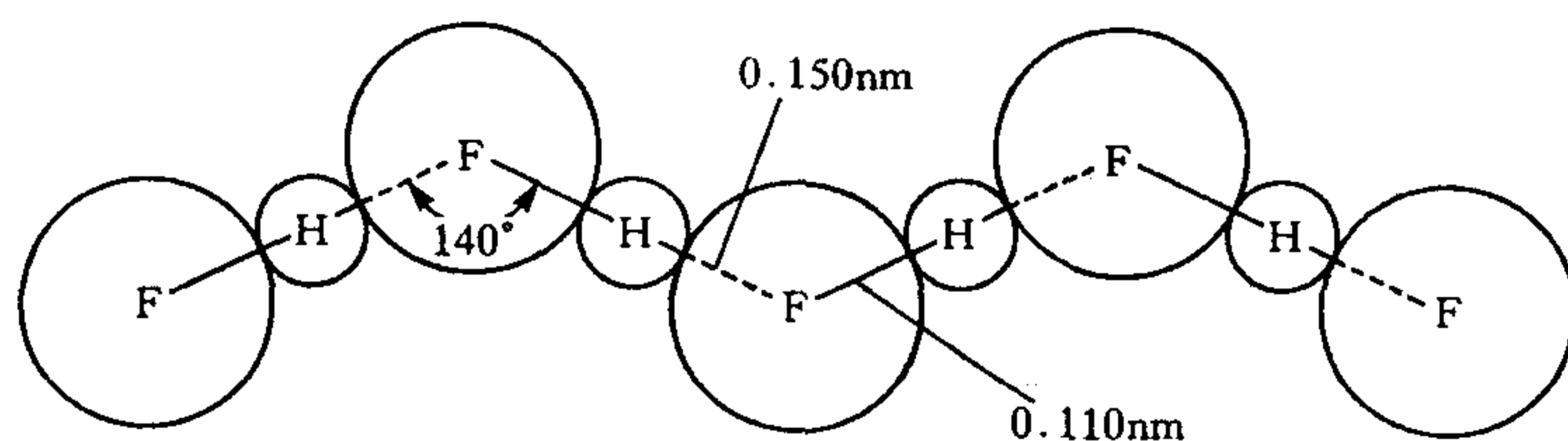


图 1-22 HF 的氢键

由于氢键具有饱和性和方向性,氢键对物质结构产生影响。如,同质量冰的体积比水大,当水结冰时,1 个水分子能够形成 4 个氢键,其中的 1 个氧原子的 2 对孤对电子可与 2 个水分子中的氢原子分别结合成 2 个氢键,这个氧原子又可以通过自己的 2 个共价氢原子与另外 2 个水分子的氧原子的孤对电子分别形成 2 个氢键。这样这个氧原子周围可形成 4 个氢键,其伸展方向类似于甲烷 4 个 $\text{C}-\text{H}$ 键的伸展方向。水分子的规则排列使结冰时水的分子间距加大密度下降,体积增大。

而当冰融化时,随着温度升高,一方面水的氢键开始被破坏,使水分子距离减小,密度增大;另一方面随着温度升高,水分子热运动加剧,分子之间距离又会变大,导致水密度减小。

两种相反作用的结果使得 4°C 时水的密度最大。在 4°C 以下时, 氢键断裂起主要作用, 密度增加而 4°C 以上时, 热运动使密度减小起主要作用。

(4) 分子间力和氢键对物质性质的影响

① 物质的熔点和沸点。共价型分子之间一般只存在较弱的分子间力, 熔点较低。对于同类型单质(如卤素或惰性气体)和化合物(如直链烃), 它们的熔点和沸点均随电子数的增多、分子量增加而增大, 如有 66 个电子的辛烷熔点为 -56.8°C , 而有 10 个电子的甲烷熔点仅为 -182.0°C 。含有氢键的物质沸点、熔点一般较高, 例如卤化氢如果按照分子间力规律, HI 的沸点、熔点最高, 但是由于 HF 存在氢键, 使得 HF 的熔点、沸点比 HI 高。 H_2O 和 NH_3 的沸点也比同族氢化物要高。许多有机化合物如醇类、酚类、有机酸及有机胺也有氢键生成, 它们都有较高熔点和沸点, 大多与水互溶。

② 物质的溶解性。影响物质溶解性的因素很多。一般说来, 极性分子易溶于极性溶剂中, 非极性或弱极性分子易溶于非极性或弱极性溶剂中, 这是相似相溶的经验规律。这个经验规律从分子间力上解释就是分子间力的类似性, 分子易溶于与自身有类似分子间力的溶剂中。如以色散力为主的碘易溶于四氯化碳或苯中, 而难溶于水。反之 HCl, NaOH, NH_3 等极性分子易溶于水中。与此类似, 对于极性有机溶剂, 由于含有羟基和羧基等强极性基团, 如乙醇、乙酸等也能溶于水。在纤维织物中, 如果含有很多这样的极性基团, 通常吸水性好, 穿着舒适。

1.3.4 金属键

金属单质的特点是电负性较小, 原子中最外层价电子易于电离, 这些脱离原子的电子不是固定在金属离子附近, 而是在整个金属离子之间较自由地运动, 通常称之为“自由电子气”。依靠“自由电子气”把金属正离子胶合起来形成的化学键叫金属键。金属键的特征是无饱和性和方向性。图 1-23 为金属键示意图。

金属的许多性质可以由自由电子理论说明。金属中的自由电子可以吸收可见光, 因此金属不透明。同时电子受原子束缚小, 容易被激发进入高能级轨道, 当电子跃迁到低能级轨道时, 会辐射出各种波长的电磁波, 因而使金属具有光泽。在外加电场作用下, 金属中自由电子可以定向移动, 形成电流, 所以金属导电。但是当温度升高时, 金属离子振动加快, 振幅加大, 电子流动阻力加大, 因而金属导电性随温度升高而降低。金属导热性也决定于电子运动, 当金属的一部分受热时, 则加强了离子的振动, 并通过自由电子运动波及邻近的离子, 使热运动传递开来, 从而使金属整体温度很快升高并趋于均匀。

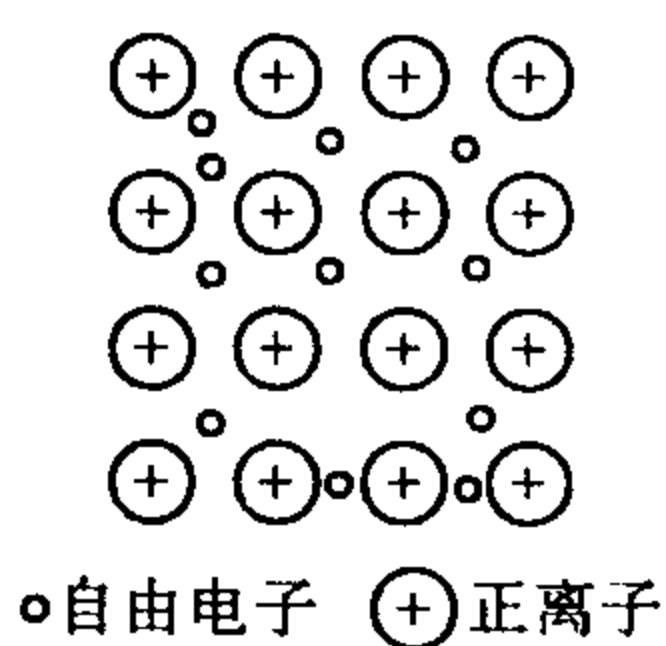


图 1-23 金属键模型

思考题

1. 什么是物质波? 它与经典机械波有何不同?
2. n, l, m 三个量子数的组合方式有何规律? 这三个量子数各有何物理意义?
3. 波函数与几率密度有何关系? 电子云图中黑点疏密程度有何含义?
4. 多电子原子的轨道能级与氢原子的有什么不同?
5. 在长式周期表中 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区元素各包括哪几个族? 每个区的族数与 s、p、d、f 轨道可分布的电子数有何关系?

6. 试简单说明电负性的含义及其在周期表中的一般递变规律。电负性与元素的金属性、非金属性有何联系?

7. 什么是离子键? 正负离子半径和离子电荷数与离子键强度有何关系?

8. 为什么说共价键具有饱和性和方向性?

9. 举例说明杂化轨道的类型与分子空间构型的关系。

10. 指出下列说法的错误:

(1) 氯化氢(HCl)溶于水后产生 H^+ 和 Cl^- , 所以氯化氢分子是由离子键构成的。

(2) 四氯化碳的熔点、沸点低, 所以 CCl_4 分子不稳定。

(3) 色散力仅存在于非极性分子之间。

(4) 凡是含有氢的化合物的分子之间都能产生氢键。

11. 比较下列各对物质沸点的高低, 并简单说明之。

(1) HF 和 HCl (2) SiH_4 和 CH_4 (3) Br_2 和 F_2

12. 水分子与乙醇分子间能形成氢键, 这是由于两者分子中包含 O—H 键, 乙醚分子与水分子之间能形成氢键吗? 为什么? 是否只有含有 O—H 键的分子才能与水分子形成氢键?

第2章 化学热力学与动力学基础

【内容提要和学习要求】

- (1) 了解用弹式热量计测量定容热效应(Q_V)的原理,熟悉 Q_V 的实验算法。
- (2) 了解状态函数、反应进度、标准状态的概念和热化学定律。理解定压热效应(Q_p)与反应焓变的关系、 Q_V 与热力学能变的关系。初步掌握化学反应的标准焓变($\Delta_r H_m^\ominus$)的近似计算。
- (3) 了解化学反应中的熵变及吉布斯函数变在一般条件下的意义。初步掌握化学反应的标准摩尔吉布斯函数变($\Delta_r G_m^\ominus$)的近似计算,能应用 $\Delta_r G_m$ (或 $\Delta_r G_m^\ominus$) 判断反应进行的方向。
- (4) 理解标准平衡常数(K^\ominus)的意义及其与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 的关系,并初步掌握有关计算。理解浓度、压力和温度对化学平衡的影响。
- (5) 了解浓度、温度与反应速率的定量的关系。了解元反应和反应级数的概念。能用阿仑尼乌斯公式进行初步计算。能用活化能和活化分子的概念,说明浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。

2.1 气体的 p - V - T 关系

气体是物质的一种最简单的聚集状态。气体没有一定的形状与体积,能自动扩散并充满任何形状的容器。由于气体的扩散性,使得气体混合物是均匀的。气体分子自身的体积一般与其占有容器的体积相比极其微小;气体分子间的距离较大,分子间的引力极弱。气体分子有较大的动能,使其流动性好,扩散速率较大。

气体自由运动时垂直作用于容器单位面积上的力称为气体的压力,常用符号 p 表示。在 SI 中,压力的单位为帕[斯卡],简称为帕(Pa)。过去常用的压力单位 atm(标准大气压,简称大气压)、mmHg(毫米汞柱)为非法定计量单位。其换算关系为

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 101325 \text{ Pa} = 0.101325 \text{ MPa}$$

$$1 \text{ mmHg} = 133.322 \text{ Pa}$$

由于气体能充满容器的所有空间,所以气体体积即容纳气体的容器的体积,用 V 表示。在 SI 中,体积的单位为 m^3 (立方米)。化学上常用的体积单位为 L(升)或 mL。它们之间的关系为

$$1 \text{ L} = 10^3 \text{ mL} = 10^{-3} \text{ m}^3 = 1 \text{ dm}^3$$

$$1 \text{ mL} = 10^{-6} \text{ m}^3 = 10^{-3} \text{ dm}^3$$

温度是物质冷热程度的量度,用来测量温度的仪器叫温度计。为了对温度计进行刻度,

就需要温标(温标是温度的数值表示法)。SI中采用的是热力学温度,温度符号用 T 表示。温度的单位是开尔文(Kelvin),简称开(K)。

“物质的量”是与基本单元数成比例的物理量,用 n 表示,单位为摩尔(mol)。

早在17世纪中叶,科学家就开始实验观察气体的 p - V - T 关系,研究的对象为空气、氧气或氢气,因技术条件所限,实验所用气体压力仅限于几百千帕,且各物理量的测量精度也不高。在两个变量的实验基础上,归纳出了下述各种低压气体都服从的气体基本定律。

波义尔定律:1662年波义尔通过实验发现,在恒定温度下,一定量气体的体积 V 与其压力 p 成反比。这一结论后人称之为波义尔定律。用式子表示为

$$V \propto 1/p \quad (2-1)$$

查理-盖·吕萨克定律:该定律是1802年盖·吕萨克与查理各自同时发现的,可叙述为:在恒定压力下,一定量气体的体积与热力学温度成正比。用式子表示为

$$V \propto T \quad (2-2)$$

阿伏加德罗定律:1811年,阿伏加德罗阐明气体的物质的量与气体的压力、体积和温度之间的关系为:相同温度和压力下,气体的体积与物质的量成正比。表示为

$$V \propto n \quad (2-3)$$

即在相同的温度与压力下,相同体积的气体所含物质的量相同。

2.1.1 理想气体的 p - V - T 关系

(1) 理想气体状态方程式

由前述气体的三个定律,人们发现气体的物质的量与其压力 p 、体积 V 和温度 T 是有联系的。合并式(2-1)、式(2-2)、式(2-3)得

$$V \propto n \times T \times 1/p \quad \text{或} \quad V = R \times n \times T \times 1/p$$

即

$$pV = nRT \quad (2-4)$$

式中, R 为摩尔气体常数。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ (焦·摩⁻¹·开⁻¹)。

式(2-4)就是描述气体的物质的量 n 与其 p , V , T 性质间定量关系的方程式。该方程式也可以由气体分子运动论导出。摩尔气体常数 R 是由实验测定的。测出一定量气体的体积 V 、压力 p 和实验温度 T ,代入式 $pV = nRT$,即可求得 R 值。 R 的值与气体的种类无关,但数值随所用压力和体积的单位而异。例如,1 mol 理想气体在 273.15 K, 101.3 kPa 时,所占有的体积为 22.4 dm³,则

$$R = pV/(nT) = 101.3 \text{ kPa} \times 22.4 \text{ dm}^3 / (1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}) = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

方程式(2-4)称为理想气体状态方程式。理想气体分子间没有作用力,分子本身不占有体积,是一种假想气体。尽管“理想”气体并不存在,然而那些不易液化的气体(如 He, H₂, O₂, N₂ 等),在温度不太低(与 273K 相比)、压力不太高(与大气的压力相比较)的条件下,气体分子间的距离很大,分子间的作用力极弱;分子的大小与其所占有的体积相比可以忽略不计,气体的性质颇接近理想气体。应用理想气体状态方程式进行有关计算,不仅方便,而且也不会产生较大的偏差。

(2) 气体的分压定律与分体积定律

① 分压定律。在气体混合物中,如果各组分气体之间不发生化学反应,由于气体的扩散性,每种气体都会均匀地分布在容器中,作用于单位面积器壁上力的大小,与其他气体的存在与否无关。例如,在温度为 T 时,将 a mol 的 N₂ 单独放入体积为 1L 的容器中,压

力为 101.3 kPa;在相同温度下,将 b mol 的 CO 气体放入该容器中时,压力为 150.0 kPa。若在同样温度下,将 a mol 的 N_2 和 b mol 的 CO 气体混合于 1L 容器中,实验结果表明, N_2 和 CO 气体的压力仍分别为 101.3 kPa 和 150.0 kPa。即温度为 T 时,在 1L 容器内 N_2 和 CO 气体分别所显示的压力,与各自单独占有该容器时所产生的压力一样。

混合气体中某一气体所产生的压力称为该组分气体的分压,常用符号 p_i 表示。气体的分压力是指该气体单独存在,并和混合气体具有相同体积和相同温度时所表现的压力。若组分气体可视为理想气体,则其分压表示为

$$p_i = n_i RT / V \quad (2-5)$$

式中, p_i 和 n_i 分别表示某组分气体的分压和物质的量。

当混合气体的压力不高时,实验测定混合气体的总压力($p_{\text{总}}$)和各组分气体的分压时发现,混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。即

$$p_{\text{总}} = p_1 + p_2 + p_3 + p_4 + \cdots \quad (2-6)$$

式(2-6)这个经验定律称为道尔顿(Dalton)分压定律,简称分压定律。比较式(2-5)和式(2-4),可以得到

$$p_i / p = n_i / n = x_i \quad \text{或} \quad p_i = x_i \cdot p \quad (2-7)$$

式(2-7)中 x_i 表示第 i 种组分气体的物质的量分数。该式表明在温度 T 时,混合气体中组分气体的分压 p_i 与总压 p 的关系。

② 分体积定律。工业上常用组分气体的体积分数来表示混合气体的组成。混合气体中 i 组分气体的分体积,指的是组分 i 单独存在,并且和混合气体的温度压力相同时所具有的体积。利用理想气体的 p - V - T 关系可得

$$V_i = n_i RT / p \quad (2-8)$$

比较式(2-8)和式(2-4)得

$$V_i / V = n_i / n = x_i \quad (2-9)$$

式(2-9)表明,混合气体中某组分气体的体积分数在数值上等于物质的量分数 x_i 。实验结果表明,如果混合气体的压力不高,则有

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots \quad (2-10)$$

即混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这就是阿马伽(Amagat)分体积定律,简称分体积定律。

【例 2-1】 1 mol O_2 和 2 mol H_2 混合于 10 L 容器中。设混合气体的温度为 300K,试计算:(1)两组分气体的分压;(2)混合气体的总压;(3)两组分气体的分体积。

解 (1) 根据式(2-5) $p_i = n_i RT / V$

$$O_2 \text{ 的分压 } p_{O_2} = 1 \times 8.31 \times 300 / 10 = 249.3 \text{ kPa}$$

$$H_2 \text{ 的分压 } p_{H_2} = 2 \times 8.31 \times 300 / 10 = 498.6 \text{ kPa}$$

$$(2) \text{ 混合气体的总压 } p = p_{O_2} + p_{H_2} = 249.3 \text{ kPa} + 498.6 \text{ kPa} = 747.9 \text{ kPa}$$

$$(3) \text{ 根据式(2-9) } V_i = x_i \cdot V$$

$$O_2 \text{ 的分体积 } V_{O_2} = 10 \times 1/3 = 3.33 \text{ L}$$

$$H_2 \text{ 的分体积 } V_{H_2} = 10 \times 2/3 = 6.67 \text{ L}$$

在化工生产过程中,常常遇到原料气、气体半成品、气体成品及尾气的分析问题。在分析气体混合物时,由于温度和压力的改变对混合气体及组分气体的影响是均等的,因此各组

分气体的物质的量分数 x_i 不随 T 及 p 的变化而改变, 仅需要在同一温度和相同的压力下测量混合气体和某组分气体的体积, 即可了解混合气体中某组分物质的量。

2.1.2 真实气体

真实气体分子间存在着作用力, 作用力的大小与外界条件、气体的种类有关。气体分子间的吸引作用会减小气体分子对器壁的压力, 使实验测得的压力小于按理想气体状态方程式计算的结果; 分子虽小, 其本身具有体积, 这一事实表明气体分子占有的空间一定小于按理想气体状态方程式计算的结果。真实气体的行为对理想气体的偏离, 在高压、低温条件下, 尤其是对于一些容易液化的气体尤为显著。人们常用压缩系数 Z 来表示真实气体的实验值与理想值的偏差, 即

$$Z = \frac{pV_m}{RT}$$

式中, V_m 表示 1 mol 气体的体积(简称摩尔体积); p , V_m , T 都是实验定值。图 2-1 给出了几种不同气体的压缩系数随压力、温度变化的实验结果。

由图 2-1 可以看出: ①若气体为理想气体, 由 $pV_m = RT$, 则 $Z = 1$; ②压力很低(接近于零)时, 由于一定量气体的体积总是随压力的减小而增大, 使得分子间力减弱, 分子本身的体积相对于气体的体积也显得非常微小, 各种气体的性质都接近于理想状态, $Z \approx 1$, 所以表现出低压气体近似服从理想气体的各种规律; ③在相同温度、压力下, 各种气体偏离理想气体状态的程度与气体的本性有关, 容易液化的气体偏离较多, 较难液化的气体偏离较少; ④同一种气体在相同压力下, 低温时偏离程度比高温时大, 这是由于温度较低时分子的热运动较小, 分子间力较大所致。

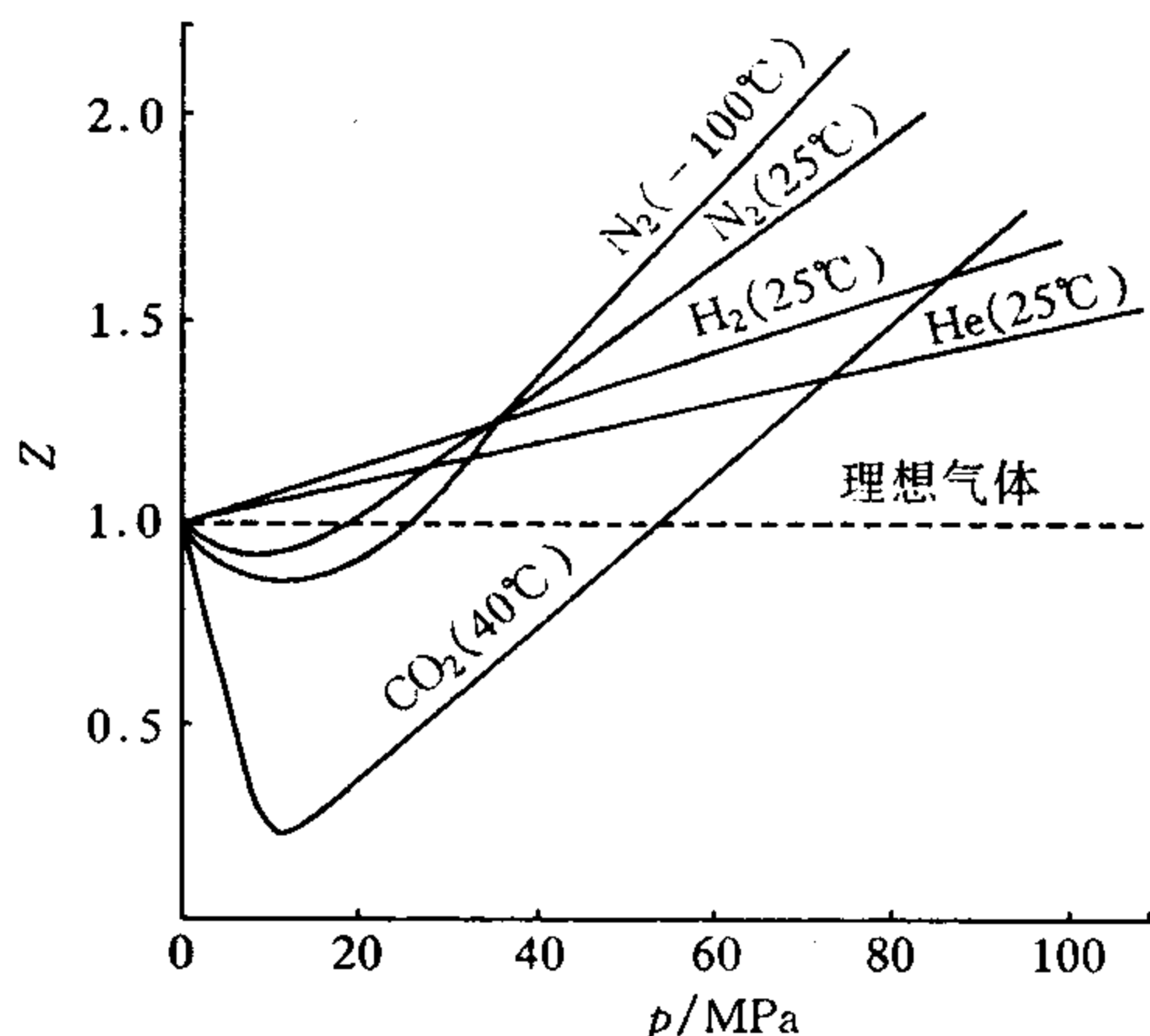


图 2-1 1 mol 气体的压缩系数

由上述事实可以看出, 真实气体的 p - V - T 联系不能用理想气体的来描述。自 19 世纪以来, 有许多学者提出描述真实气体 p - V - T 关系的方程式, 约有一百多种, 有纯经验的, 也有半经验半理论的。1873 年, 荷兰科学家范德华 (van der Waals) 研究了许多真实气体之后, 以一定理论为基础, 在理想气体的状态方程式中引入 b 及 a/V_m^2 两个修正项, 从而导出了描述真实气体 p - V - T 关系的方程式。

体积修正项: 由于气体分子本身具有体积, 所以真实气体分子自由活动的空间比其占有容器的体积要小。若 1 mol 真实气体的体积为 V_m , 气体分子自由活动的空间应该从 V_m 中减去一个修正量 b , 即为 $V_m - b$ 。 b 称为范德华常数, 表示 1 mol 气体分子在碰撞器壁时表现出来的自身所具有的体积, 被定义为

$$b = 4 N_0 \cdot \pi \cdot \sigma^3 / 6 \quad (2-11)$$

式中, N_0 为阿伏加德罗常数。若视气体分子为球体, b 表示气体分子的碰撞直径, 由于每个分子的体积为 $\pi \cdot \sigma^3 / 6$, b 值约为 1 mol 气体分子自身体积的 4 倍。 σ 的值大体为 10^{-10} m , 由式(2-11)可得 b 值约为 10^{-3} dm^3 。对于理想气体, 273.15 K, 101.325 kPa 时的摩尔体积 $V_m = 22.4 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在 $(V_m - b)$ 项中忽略 b 对计算结果影响不大。但是, 随着压力升

高, V_m 值必然减小, b 值相对于 V_m 就显得比较重要了。

压力修正项: 由于在较高压力下, 气体分子间的距离较小, 分子间的吸引作用将减小其碰撞器壁时对器壁产生的压力。若真实气体表现出来的压力用 p 来表示, 则不考虑气体分子间力的理想气体在同样条件下表现出来的压力应该大于 p , 用 $p + p_a$ 来表示。 p_a 称为内聚力, 表示分子间力的存在对压力的影响。

内聚力 p_a 的大小既与气体内部的分子数目或密度($d_{内}$)成正比, 又与靠近器壁表面层的分子数目或密度($d_{表}$)成正比, 即

$$p_a \propto d_{内} \cdot d_{表}$$

由于容器内气体是均匀分布的, $d_{内} = d_{表} = d$, 所以, $p_a \propto d^2$ 。对于给定气体, $d = 1/V_m$, 所以, $p_a \propto 1/V_m^2$, 写成等式为

$$p_a = a/V_m^2 \quad (2-12)$$

式中, a 也称为范德华常数。

由式(2-12)可知, 若气体为不存在分子间力的理想气体, 则其表现出来的压力就为 $(p + a/V_m^2)$ 。很显然, 气体的压力越低, V_m 值越大, 修正项 a/V_m^2 相对于 p 来讲就越小, 到压力趋于零时即可忽略不计。

真实气体与理想气体相比, $V_{理} = V_m - b$, $p_{理} = p + a/V_m^2$, 于是, 理想气体方程式可改写为

$$(p + a/V_m^2)(V_m - b) = RT \quad (2-13)$$

式(2-13)即为表示真实气体 p - V - T 关系的范德华方程式。对于 n mol 气体, 由于 $V_m = V/n$, 则有

$$(p + n^2a/V^2)(V - nb) = nRT \quad (2-14)$$

式(2-14)即为适用于 n mol 真实气体的范德华方程式。 a 和 b 称为范德华常数。 a 的值与气体分子间的引力有关, b 的值与分子本身的体积有关。不同种类的气体, a 和 b 的值不同, 可通过实验测得。表 2-1 给出了一些气体的范德华常数。

表 2-1 几种常见气体的范德华常数

| 气 体 | He | H ₂ | O ₂ | N ₂ | CO ₂ | Cl ₂ |
|----------------------------------------------------------|---------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| $a/(\text{dm}^6 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2})$ | 3.456 | 24.76 | 137.8 | 140.8 | 363.9 | 657.7 |
| $b/(\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | 0.02370 | 0.02661 | 0.03183 | 0.03913 | 0.04267 | 0.05622 |

范德华方程式比理想气体状态方程式能在更宽温度和压力范围内应用, 计算的结果也更接近于实测值。表 2-2 列出了 CO₂ 在给定温度、体积下应用理想气体方程式和范德华方程式分别计算的压力与实测压力的比较。

表 2-2 理想气体方程式与范德华方程式的比较

| 温度/K | 体 积 / $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | 实测压力 /kPa | 压力计算值 | | | |
|------|------------------------------------------------|--------------|--------------------|------|------------------|------|
| | | | $p_{理}/\text{kPa}$ | 误差/% | p_w/kPa | 误差/% |
| 273 | 1320 | 1520 | 1722 | 13 | 1560 | 2.6 |
| 273 | 880 | 2150 | 2583 | 20 | 2239 | 4.1 |
| 273 | 660 | 2702 | 3444 | 27 | 2836 | 5.0 |
| 373 | 1320 | 2227 | 2340 | 5 | 2218 | 0.4 |
| 373 | 880 | 3243 | 3515 | 8 | 3231 | 0.3 |
| 373 | 660 | 4229 | 4690 | 11 | 4181 | 1.1 |

2.2 热力学基本概念

2.2.1 系统与环境

在进行科学研究时,必须先确定研究的对象,热力学常常把欲研究的那部分物质或空间与其余物质或空间分开。被划分出来作为研究对象的那一部分物质或空间称为系统,系统以外与之有密切联系的其余部分称为环境。例如,一烧杯 CuSO_4 溶液,若是研究 CuSO_4 溶液的性质,那么研究对象 CuSO_4 溶液就是系统,盛放溶液的烧杯和它周围的空间即为环境。系统与环境的划分并不是绝对的,而带有一定人为性。原则上讲,对同一问题,不论选择哪个部分作为系统都可解决,只是在处理上有简便与繁琐之分。显然,要尽量选择便于处理的部分作为系统。一般情况下,选什么部分作为系统是明显的,但在某些特殊场合下,选择便于问题处理的系统并非一目了然。确定系统是热力学解决问题程序中的第一步。系统与环境之间的“联系”包括能量交换和物质交换。根据系统与环境之间能否交换能量和物质,热力学系统可分为以下几种。

敞开系统:系统与环境之间不仅有能量交换,而且还有物质交换。工程上遇到的多半是这种敞开系统。

封闭系统:系统与环境之间仅有能量交换,而没有物质交换。这是化学热力学研究中最常见的系统。

隔离系统:系统与环境之间既无能量交换,又无物质交换。当然,严格的隔离系统是没有的。因为没有一种材料能完全隔绝热量的传递,也不可能完全消除重力以及电磁场的影响。但是,如果影响非常小,以至可以忽略,仍可近似地当作隔离系统。

例如,在一敞口的烧杯中进行 NaOH 的溶解实验,把 $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}$ 作为系统, NaOH 溶解过程中系统与环境不仅有热交换,又有 H_2O 气体分子逸入环境,研究的这个系统为一敞开系统;若将该烧杯上加盖,使 H_2O 分子不再逸入环境,系统与环境仅有能量交换,此时研究的系统为封闭系统;若将 NaOH 溶于 H_2O 的实验在绝热良好的保温杯中进行, NaOH 溶于 H_2O 的过程中系统与环境既无物质交换又无能量交换,此时的系统可视为隔离系统。

2.2.2 系统的状态与状态函数

在热力学中任何系统的状态都可以用系统的宏观物理量来描述,如描述一容器内某气体的状态,就要实验确定该气体的体积(V)、温度(T)、压力(p)及气体物质的量(n)等宏观物理量。这些宏观物理量称为系统的宏观性质。一旦系统的宏观性质都确定后,系统就处于确定的状态。系统的宏观性质中只要有一种发生变化,则系统的状态就会随之改变。反之,系统的状态确定之后,系统的各种宏观性质也都有各自的确定数值;系统的状态发生了变化,则其宏观性质也会随之改变。因此,热力学把能够表征系统状态的各种宏观性质称为系统的状态函数。例如,能够描述系统状态的物理量 T, V, p 等都是系统的状态函数。应当指出如下两点。

① 系统的宏观物理量是系统内大量质点集体行为的总结果,是可以实验测定的。例如,某容器内气体的温度是大量气体分子平均动能的量度,可以用温度计测量;该气体的压力则是大量气体分子碰撞单位器壁所产生的力的结果,可以用气压表来测量。

② 系统的状态在热力学上指的是系统处于平衡态。这里所谓的平衡态即系统的状态不随时间而改变。不难想象,系统与环境的温度不同时二者会发生热交换,有压力差存在时导致系统膨胀或压缩,于是系统的状态发生了变化。另外,当系统内部发生化学变化或物质状态变化时,也会使系统状态发生变化。因此,可以认为,如果系统处于平衡态,则系统的温度、压力一定与环境的相同,系统内部各种性质均匀,若有化学变化或物质状态的变化,也已达到平衡。只有这样,系统的状态才能不随时间变化。

系统的宏观性质分为两类:一类称为强度性质,如温度(T)、压力(p)、密度(ρ)等。这类性质没有加和性,与系统内物质的量无关。另一类宏观性质称为容量性质,如体积(V)、物质的量(n)等。容量性质与系统内物质的量有关,在一定条件下具有加和性。例如,将1 L, 298 K, 101.3 kPa的空气与另一体积、温度和压力与之相同的空气混合,混合后空气的温度、压力仍分别为 298 K 和 101.3 kPa,而体积成为 2 L,具有加和性。

系统的状态函数是相互联系的,所以描述系统的状态时只需要实验测定系统的若干个宏观物理量,另一些即可通过它们之间的联系来确定。例如,某一理想气体的物质的量、压力、温度由实验确定之后,则该系统的体积、密度即可利用理想气体状态方程式求得。

当系统从一种状态变化到另一种状态时,系统状态函数的改变量,只与系统的初始状态和最终状态有关,而与系统状态变化的具体途径无关。例如,将1 mol H_2O 由始态(298 K, 101.3 kPa)变化到终态(373 K, 101.3 kPa),不管是将此样品由始态的 298 K,在 101.3 kPa下直接加热到终态的 373 K,还是先把样品在 101.3 kPa下由 298 K 冷却到 273 K,然后再加热到终态的 373 K,状态函数 T 的改变量 ΔT 仅与体系的始、终状态有关,即 $\Delta T = 373 \text{ K} - 298 \text{ K} = 75 \text{ K}$ 。

2.2.3 热和功

热和功是系统状态发生变化时与环境交换能量的两种形式。

系统状态发生变化时,与环境因温度不同而发生能量交换的形式称为热。在热力学中常用 Q 表示,定义系统从环境吸热时 Q 为正值,系统放热给环境时 Q 为负值。热的单位在 SI 中为焦[耳](J)或千焦[耳](kJ)。

热是系统状态变化过程中与环境交换的能量,因而热总是与系统状态变化的途径(系统状态变化的具体步骤)密切相关。系统状态变化的途径不同,系统与环境交换热的数值不同。所以,热不是系统的状态函数。

在热力学中,功是指系统与环境除热以外交换能量的形式。它包括电功、表面功、膨胀功、机械功等。热力学中功通常用符号 W 来表示,并规定: W 为正值,表示系统对环境做功;当环境对系统做功时, W 为负值。功的单位和热一样是能量单位,在 SI 中为 J 或 kJ。

功和热一样,是系统状态发生变化的过程中与环境交换能量的形式,其值随系统状态变化的途径而异。即功也不是系统的状态函数。

2.2.4 内能(热力学能)

内能是系统内部能量的总和。内能用符号 U 表示,具有能量单位。

系统的内能包括系统内部质点(分子、原子、离子等)运动的动能、质点间相互作用的位能及系统内的分子内部具有的能量(如原子间的键能、核内基本粒子间相互作用的能量等)。由于系统内部质点的运动和相互作用异常复杂,系统内能的绝对值尚无法确定。然而,内能

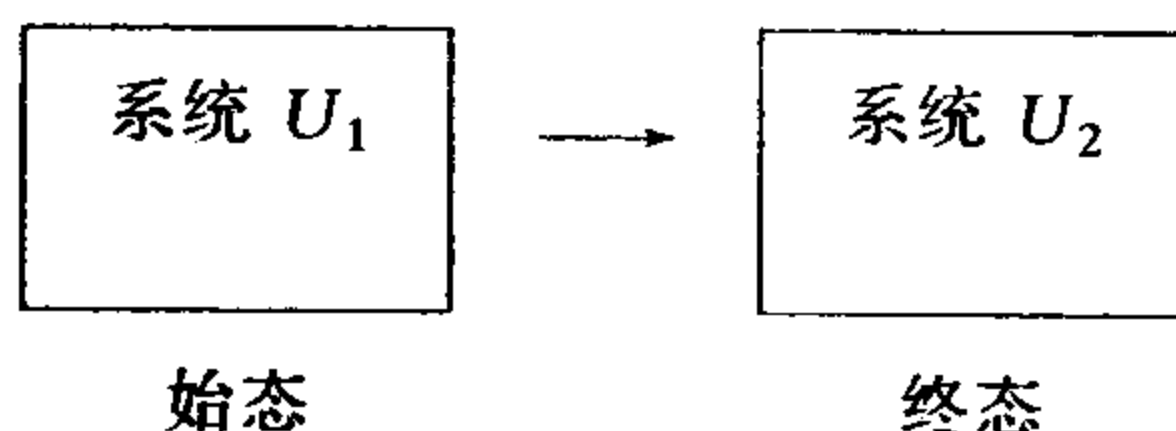
是系统内部储存的能量,它是系统的状态函数,具有容量性质。内能是能量的一种形式,它是与微观粒子运动相联系的能量。在一定条件下,内能可以与其他形式的能量相互转化,在转化中总能量是守恒的,但内能未必守恒。

在热力学中,研究的系统无整体运动,一般也不受外力场的影响,系统的全部能量就等于内能。所以人们可以通过系统状态变化过程中系统与环境交换的热和功的量来确定内能的改变量,而不必探求内能究竟是系统内部的什么东西。

2.2.5 热力学第一定律

“在任何过程中,能量是不会自生自灭的,只能从一种形式转化为另一种形式,在转换过程中能量的总和不变。”这个规律是人类长期实践经验的总结,称之为能量守恒定律,即热力学第一定律。

假设有一封闭系统,从始态(内能为 U_1)变化到终态(内能为 U_2),系统在状态变化的过程中,从环境吸热为 Q ,对环境作的功为 W ,图示如下:



根据热力学第一定律,可得

$$U_2 = U_1 + (Q - W)$$

系统内能的改变量为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q - W \quad (2-15)$$

式(2-15)即为热力学第一定律的数学表达式。该式表明,系统从始态变到终态时,其内能的改变量等于系统自环境吸收的热减去系统对环境所作的功。该式适用于封闭系统的任何过程。

例如,某系统在状态变化过程中,从环境吸收了 100 kJ 的热,对环境作了 40 kJ 的功,系统内能的改变量为

$$\Delta U(\text{系}) = Q - W = 100 \text{ kJ} - 40 \text{ kJ} = 60 \text{ kJ}$$

这一结果表明,系统从始态变到终态,内能净增加了 60 kJ。而对于环境来讲,释放出了 100 kJ 的热量(即 $Q = -100 \text{ kJ}$),从系统得到了 40 kJ 功(即 $W = -40 \text{ kJ}$),则环境能量的变化为

$$\Delta U(\text{环}) = -100 \text{ kJ} - (-40 \text{ kJ}) = -60 \text{ kJ}$$

由此可以看出,系统内能的改变量与环境能量的变化,其绝对值相等,而符号相反。

在应用式(2-15)时应当注意到:内能 U 是系统的状态函数,系统由规定的始态变化到终态时, ΔU 的值仅与系统的始、终状态有关,而与变化的途径无关。而 Q 和 W 都不是系统的状态函数,它们的数值因系统变化的途径不同而不同。

很显然,依据热力学第一定律,由系统状态变化过程中与环境交换的热和功的数值即可以确定内能的改变量。实际工程上计算各种过程的能量关系,也只涉及系统内能的改变量,而不需要了解始态或终态下系统内能的绝对值。

2.3 反应热

化学反应的进行往往伴随着能量变化,有的反应放出热量,有的反应吸收热量。为了精确地表示反应热,热力学规定:某化学反应发生时,系统不作非体积功,反应终态温度恢复到反应始态温度时,系统吸收或放出的热量称为该化学反应的反应热。根据反应过程恒容还是恒压,反应热又可分为恒容反应热(Q_V)和恒压反应热(Q_p)。

2.3.1 恒容反应热

若一化学反应在固定体积的密闭容器中进行,因为体积恒定,体积功 $W = 0$, 根据热力学第一定律,则

$$\Delta U = Q_V \quad (2-16)$$

式中, Q_V 为恒容反应热。

式(2-16)表明:在恒容条件下,化学反应的反应热在数值上等于该反应系统内能的改变量。

在恒容过程中系统放出热量, Q_V 为负值, ΔU 亦为负值,系统的内能减少;在反应过程中系统吸收热量, Q_V 为正值, ΔU 亦为正值,系统的内能增加。

恒容反应热的精确测定,通常是在一弹式量热计(如图 2-2 所示)中进行的。在弹式量热计中,有一个高强度钢制的容器,该容器形状像小炸弹,所以叫“钢弹”。钢弹放在装有一定质量水的绝热容器中,测量反应热时,将称重后的反应物装入钢弹内,并向钢弹内通入一定量燃烧反应所需的高压氧气,所以,钢弹也叫“氧弹”。精确测量系统的起始温度后,用电火花引发反应。如果所测的是一个放热反应,则反应放出的热量使系统(包括钢弹及内部物质、水和钢质容器等)的温度升高,可用温度计测出系统的终态温度。

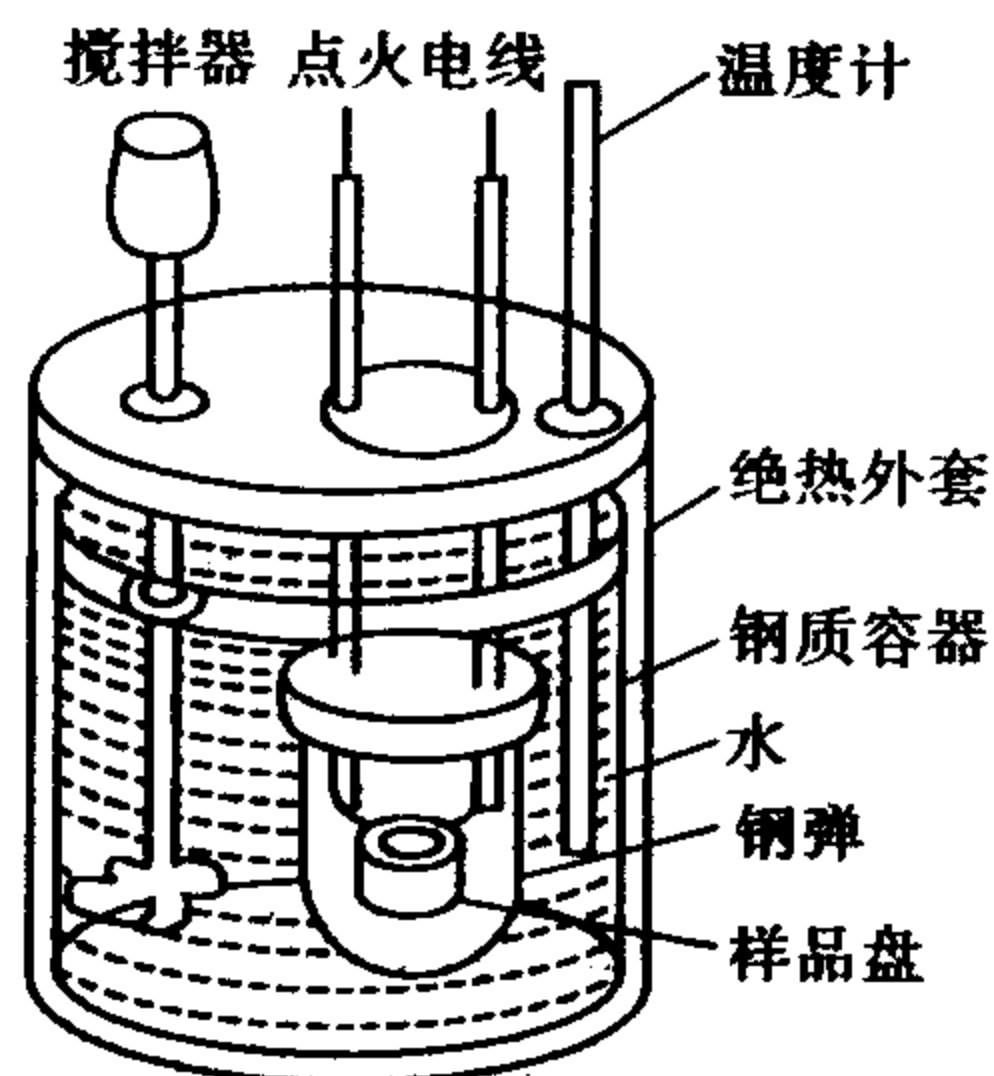


图 2-2 弹式量热计

弹式量热计所吸收的热量(即反应热)可分为两部分。一部分是钢质容器内水所吸收的热量,以 $Q_{\text{水}}$ 表示,则

$$Q_{\text{水}} = c_{\text{水}} m \Delta T$$

式中, $c_{\text{水}}$ 为水的质量热容,等于 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; m 为水的质量; T 为热力学温度。

另一部分是钢弹及内部物质和钢质容器等所吸收的热量,以 $Q_{\text{弹}}$ 表示。若用 C 表示钢弹及其组件温度每升高 1K (或 1°C)所需要的热量(热容),则钢弹所吸收的热量为

$$Q_{\text{弹}} = C \Delta T$$

显然反应所放出的热量在数值上等于水所吸收的热量和钢弹所吸收的热量的总和,即

$$Q_V = -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) = -(c_{\text{水}} m \Delta T + C \Delta T)$$

2.3.2 恒压反应热

大多数化学反应是在恒压条件下(如在敞口容器内)进行的,化学反应进行时系统的体积变化较大,在反应过程中系统对环境所作的体积功为

$$W = p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

因为恒压, $p_2 = p_1 = p_{\text{外}}$, 依热力学第一定律得

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q_p - p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)\end{aligned}\quad (2-17)$$

令 $H = U + pV$, 则得

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2-18)$$

式中, U, p, V 皆为状态函数, 故它们组合成的这个新函数 H 也是状态函数。在热力学上把 H 叫做焓, ΔH 是焓的变化, 简称为焓变。由式(2-18)可知, 恒压反应热在数值上等于系统的焓变。

在恒压过程中, 系统放出热量, Q_p 为负值, ΔH 亦为负值, 表示系统的焓值减小。在恒压过程中, 系统吸收热量, Q_p 为正值, ΔH 亦为正值, 表示系统的焓值增加。 ΔH 的符号与 Q_p 的符号相同。

由于现在还不能测定系统内能 U 的绝对值, 所以也不能确定焓 H 的绝对值。但由式(2-16)和式(2-18)可知, 在恒容过程中, 系统所吸收的热全部用以增加内能; 在恒压过程中, 系统所吸收热量全部用以使焓增加。虽然系统内能和焓的绝对值无法确定, 但可通过系统和环境间热量的传递来衡量系统内能的变化和焓的变化。

由式(2-16)和式(2-18)还可以看出, 虽然热不是状态函数, 但在恒容或恒压条件下, 反应热就只取决于始态与终态, 与系统状态变化的途径无关。这样, 就能够比较简单地去求算反应热了。

把式(2-16)代入式(2-17)得

$$Q_p = Q_v + p\Delta V \quad (2-19)$$

式中, Q_p 和 Q_v 的差值为 $p\Delta V$ 。如果反应物和产物都是固体(或液体), 在反应过程中系统体积变化是很小的, $p\Delta V$ 可以忽略不计。这时, 恒压反应热基本上等于恒容反应热。如果反应物和生成物中有气体, 系统的体积变化就可能很大, 这时 $p\Delta V$ 一般就不能忽略。

在计算 $p\Delta V$ 时, 对于 ΔV 的求算一般来说是比较麻烦的。如果设所有气体都是理想气体, 并设气体反应物的体积和物质的量分别为 V_1 和 n_1 , 气体生成物的体积和物质的量分别为 V_2 和 n_2 , 则

$$pV_1 = n_1RT, \quad pV_2 = n_2RT$$

两式相减得

$$\begin{aligned}p(V_2 - V_1) &= (n_2 - n_1)RT \\ p\Delta V &= \Delta nRT\end{aligned}\quad (2-20)$$

将式(2-20)代入式(2-19)得

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (2-21)$$

式中,

$$\Delta n = \sum n_{\text{生成物}} - \sum n_{\text{反应物}}$$

只要能写出反应的化学方程式, 就能很容易地求得 Δn , 从而能简单地计算出 $p\Delta V$ 。要注意的是, 不要将反应物和生成物中的固体和液体的 n 计算在内。

【例 2-2】 在 298 K 和 101.3 kPa 下 2 mol H_2 和 2 mol O_2 反应, 生成 2 mol H_2O (液态)时, 放出的热量为 571.6 kJ。计算生成 1 mol H_2O (液态)时的恒压反应热和恒容反应热。

解 按题意, 反应的方程式为



因为生成 2 mol H_2O 时, 放热 571.6 kJ, 故生成 1 mol H_2O 时的恒压热为

$$Q_p = -\frac{571.6}{2} = -285.8 \text{ kJ}$$

根据反应的方程式

$$\Delta n = 0 - (2 + 1) = -3$$

$$\text{则} \quad \Delta nRT = -3 \times 8.314 \times 298 = -7433 \text{ J} = -7.4 \text{ kJ}$$

对生成 1 mol H_2O 来说,

$$\Delta nRT = -\frac{7.4}{2} = -3.7 \text{ kJ}$$

根据式(2-21)

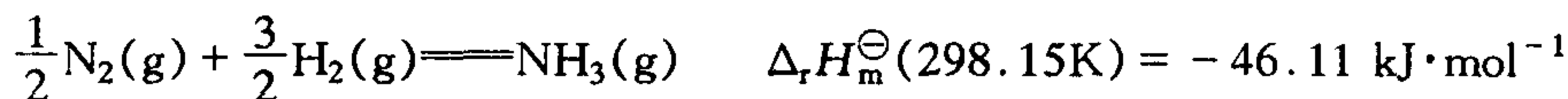
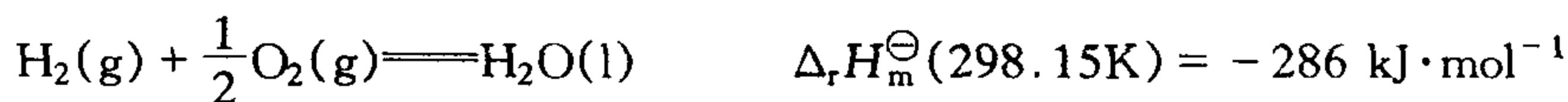
$$Q_v = Q_p - \Delta nRT = -285.8 \text{ kJ} - (-3.7 \text{ kJ}) = -282.1 \text{ kJ}$$

由上例可见, 虽然在反应中体积变化很大, 但 $p\Delta V$ 与 Q_v 或 Q_p 相比还是比较小的。对大多数反应来说, Q_v 和 Q_p 或 ΔU 和 ΔH 还是相近的。

因为化学反应通常是在恒温恒压条件下进行的, 恒压反应热或反应的焓变更具有实际意义。

2.3.3 热化学方程式

表示化学反应和反应热关系的方程式称为热化学方程式。如方程式

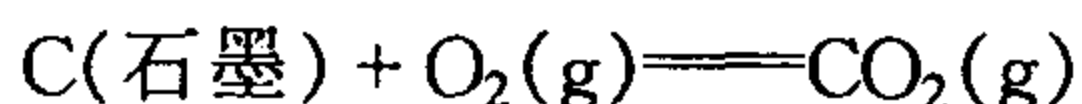


式中, $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 称为反应的标准摩尔焓变; H 的左下标 r 表示化学反应(reaction); 右下标 m 表示摩尔(mol), 指的是反应进度为 1 mol; 298.15K 是指反应温度; 右上标的 \ominus 表示热力学标准状态, 简称标准态。

热力学中给物质规定了一个标准状态。气态物质的标准态是标准压力 $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 时表现出理想气体性质的纯气体物质的状态; 液体、固体物质的标准态是指处于标准压力下的纯液体或纯固体的状态。标准状态时温度则不作规定, 尚需具体说明。

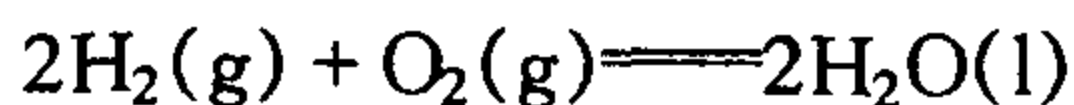
由于化学反应热与反应进行的温度、压力以及反应物和生成物的聚集状态及物质的量等有关, 所以书写热化学方程式时要注意以下几个问题。

① 在热化学方程式中必须标出有关物质的聚集状态(包括晶型)。通常用 g, l 和 s 分别表示气态、液态和固态, cr 表示晶态, am 表示无定形固体, aq 表示水溶液。例如:

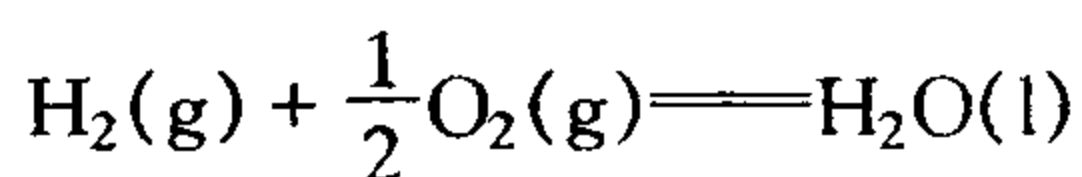


$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

② 在热化学反应方程式中物质的计量系数不同, 虽为同一反应, 其反应热的数值也不同。例如:

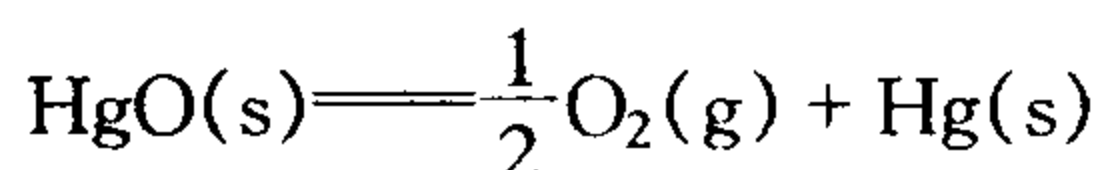


$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -571.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

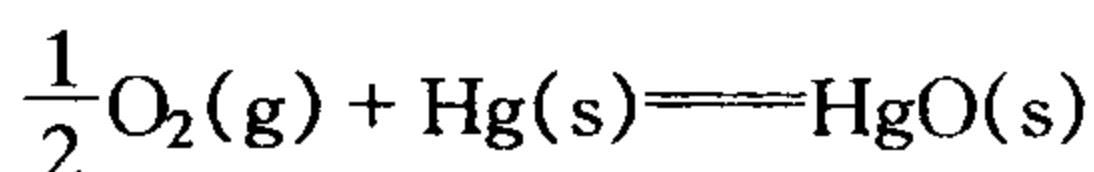


$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

③ 正、逆反应的反应热的绝对值相同,符号相反。例如:



$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = 90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



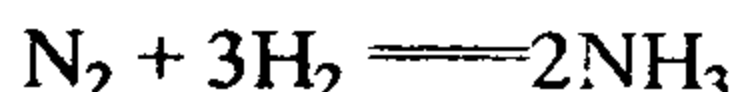
$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -90.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

④ 书写热化学方程式时,应注明反应温度和压力条件,如果反应发生在 298.15 K 和 100 kPa 下,习惯上不注明。

2.3.4 化学反应进度

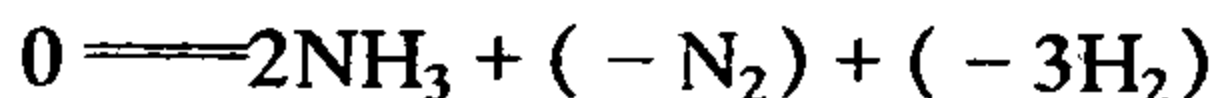
反应的标准摩尔焓变的单位($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)中的 mol 是指反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 。在这里,反应进度 ξ 的数值是 1,单位是 mol。 $\xi = 1 \text{ mol}$,表示进行了 1 mol 反应。

在研究化学反应的过程中,常需要了解反应过程中物质的量的变化。例如在合成氨反应中,即



如果 N_2 消耗了 0.1 mol,则 H_2 必消耗 0.3 mol,而 NH_3 则增加了 0.2mol。由于反应中各物质的计量系数不同,各反应物消耗的量或生成物增加的量在数值上各不相同。为统一表示某一化学反应进行的程度,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐使用“反应进度”概念。

对于上述合成氨反应式可作如下变换:



对于一般化学反应都可以进行类似变换,得反应通式:

$$0 = \sum \nu_B B \quad (2-22)$$

式中,B表示参与反应各反应物或生成物; ν_B 为B的计量系数; \sum 表示各项加和。注意 ν_B 对反应物取负值,对生成物取正值。

反应进度的 ξ 定义是:对于 $0 = \sum \nu_B B$ 的某一反应,当某一物质的量从开始的 $n_B(0)$ 变为 $n_B(\xi)$ 时的变化量除以其化学计量数 ν_B 。即

$$\xi = \{n_B(\xi) - n_B(0)\} / \nu_B = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

因为式中 ν_B 是纯数,所以反应进度 ξ 的单位是 mol。根据反应进度的定义,同一化学反应中任一物质的 $\Delta n_B / \nu_B$ 数值都相同,所以反应进度的数值与选用何种物质的量的变化来进行计算无关。例如上述合成氨反应中,若消耗了 0.1mol N_2 和 0.3mol 的 H_2 ,生成了 0.2mol 的 NH_3 ,即 $\Delta n(\text{N}_2) = -0.1\text{mol}$, $\Delta n(\text{H}_2) = -0.3\text{mol}$, $\Delta n(\text{NH}_3) = 0.2\text{mol}$,则反应进度 ξ 分别用这三种物质的量的变化来计算,结果为

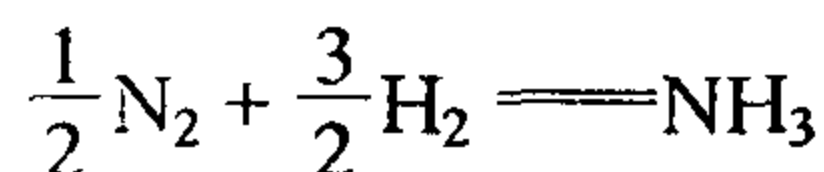
$$\xi = \Delta n(\text{N}_2)/\nu(\text{N}_2) = -0.1\text{mol}/(-1) = 0.1\text{ mol}$$

$$\xi = \Delta n(\text{H}_2)/\nu(\text{H}_2) = -0.3\text{mol}/(-3) = 0.1\text{ mol}$$

$$\xi = \Delta n(\text{NH}_3)/\nu(\text{NH}_3) = 0.2\text{ mol}/2 = 0.1\text{ mol}$$

可见,无论用哪种物质的量的变化来计算反应进度 ξ ,数值上都是相同的。由于 $\xi = 0.1\text{ mol}$,就说进行了 0.1 mol 反应。

反应进度 ξ 的数值与反应式的写法有关,如果合成氨的反应式写为



则按上例的物质变化量,其反应进度为 ξ

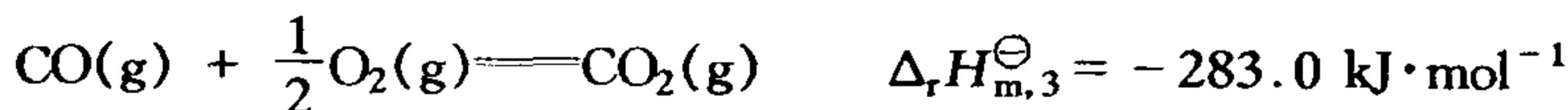
$$\xi = -0.1\text{mol}/\left(-\frac{1}{2}\right) = -0.3\text{mol}/\left(-\frac{3}{2}\right) = 0.2\text{ mol}/1 = 0.2\text{ mol}$$

因此,反应进度的数值必须对应于某一具体的反应式才有明确意义。

2.3.5 盖斯定律

早在 1840 年,盖斯从当时已知的反应热数据中总结出一条规律:不管化学反应是一步完成还是分几步完成,这个过程的热效应是相同的。也就是说,若一个化学反应可分为几步进行,则各分步反应的反应热的代数和与一步完成时的反应热相同,这个规律叫做盖斯定律。从热力学观点来看,盖斯定律是说反应热(恒容或恒压下)具有状态函数的性质,它只决定于反应系统的始态与终态,与变化的途径无关。从以上讨论来看,盖斯定律只对恒容过程或恒压过程才是正确的。下面举例说明盖斯定律的应用。

【例 2-3】 已知:



求反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO(g)}$ 的反应热 $\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus$ 。

解 现将三者关系如下:依据盖斯定律,得

$$\Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus = \Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus + \Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus$$

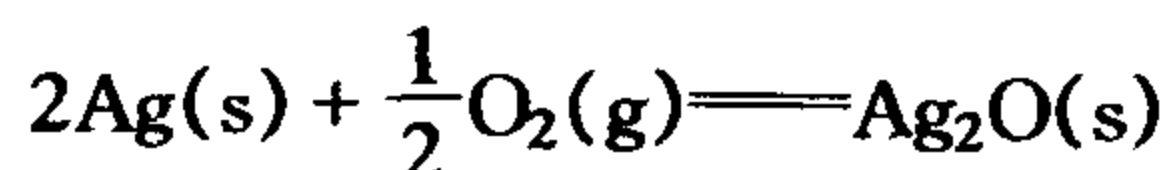
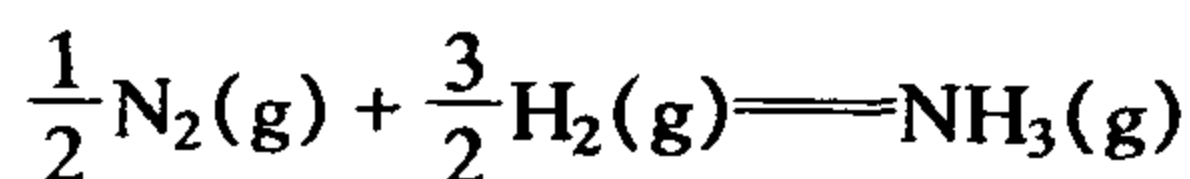
$$\Delta_r H_{\text{m},2}^\ominus = \Delta_r H_{\text{m},1}^\ominus - \Delta_r H_{\text{m},3}^\ominus = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-283.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -110.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

碳燃烧变成二氧化碳以及一氧化碳燃烧变成二氧化碳的反应热都容易测定,但碳燃烧生成一氧化碳的反应热不容易测定,因此反应中总是不可避免地生成一些二氧化碳。应用盖斯定律就很容易求得。

2.3.6 化学反应热计算中的几种热力学基础数据

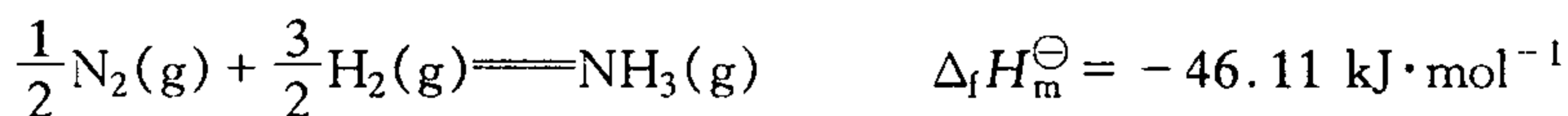
(1) 标准生成热(标准生成焓)

生成反应是指由单质生成某化合物的反应。例如下列反应分别为 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{Ag}_2\text{O(s)}$ 的生成反应:



该反应的反应热也称为生成热(或生成焓),用符号 $\Delta_f H$ 表示。

把在标准状态下温度 T 时由稳定单质生成 1 mol 某物质时的反应热称为该物质在温度 T 时的标准摩尔生成热或标准摩尔生成焓。以 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ 表示,而 298.15K 时的标准摩尔生成焓简写为 $\Delta_f H_m^\ominus$,例如:



即 $\text{NH}_3(\text{g})$ 和 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$ 在 298.15K 时的标准摩尔生成焓分别为 $-46.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由标准摩尔生成焓的定义可知,稳定单质的标准摩尔生成焓等于零。实际上,各种化合物的标准摩尔生成焓就是以此为标准而得的相对值。各种化合物在 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据可以在有关的化学手册中查到。

(2) 标准燃烧热(标准燃烧焓)

许多无机化合物的生成热可以通过实验测出,但有机化合物则难以直接由单质合成,所以有机化合物的生成热是无法测定的。但是,绝大多数的有机化合物都能在氧气中燃烧,它们的燃烧反应热可以测定。

在标准状态下 1mol 物质与氧进行完全氧化反应时的反应热称为该物质的标准摩尔燃烧热,或称为该物质的标准摩尔燃烧焓。物质的标准摩尔燃烧焓用符号 $\Delta_c H_m^\ominus(T)$ 来表示。298.15K 时的物质的标准燃烧焓简写为 $\Delta_c H_m^\ominus$ 。物质的标准摩尔燃烧焓的数据可以从化学手册中查到。表 2-3 给出了一些物质 298 K 时的标准摩尔燃烧焓数据。

表 2-3 一些物质的标准摩尔燃烧焓数据(298 K)

| 物 质 | $\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 物 质 | $\Delta_c H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_4(\text{g})$ | -890.31 | $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ | -874.54 |
| $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$ | -1559.84 | $\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$ | -3267.54 |
| $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g})$ | -2219.9 | $\text{C}_7\text{H}_8(\text{l})$ | -3908.69 |
| $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ | -1410.97 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$ | -3226.87 |
| $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ | -726.64 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}(\text{s})$ | -3053.48 |
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ | -1366.95 | $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ | -5640.87 |

物质的标准摩尔燃烧焓定义中“完全氧化”的含义是:化合物中的 C 氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$, H 氧化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, N 变成 $\text{N}_2(\text{g})$ 。作为完全氧化反应的产物 $\text{CO}_2(\text{g})$, $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 等的标准摩尔燃烧焓为零。

(3) 离子的标准水合焓

电解质如 NaOH , KNO_3 , HCl 等在水中电离成正、负离子,正、负离子在水中与水发生水合反应形成水合离子。由于离子不同,其水合程度也不同,所以水合反应的反应热会有较大差别。由于在水溶液中正、负离子总是同时存在,溶液总是电中性的,因此,不能得到单独一种离子的水合焓。如果选定一种离子,对它的水合离子给予一定的数值,从而获得其他各种离子的相对水合焓。因此化学热力学规定:298.15K 时水合 H^+ 的标准摩尔生成焓为零,即 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ 。据此可以获得其他水合离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓。一些水合离子的标准摩尔生成焓见本书附录。

2.3.7 化学反应热的计算

化学反应的反应热在化工生产和理论研究中是非常重要的。化学反应的反应热除了实

验测定之外,恒温恒压反应热也可以利用热力学基础数据计算得到。

(1) 利用标准生成热计算反应热

【例 2-4】 计算在 298.15K 时反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔反应热(即标准摩尔焓变)。

解 依据盖斯定律,

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) + \Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$$

根据物质的标准生成焓定义,并由附录查得

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = -277.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [2\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= -1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由上例可以看出,任一化学反应的标准摩尔反应热等于产物标准摩尔生成焓的总和减去反应物标准摩尔生成焓的总和。

推广到一般的化学反应 $a\text{A} + b\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$

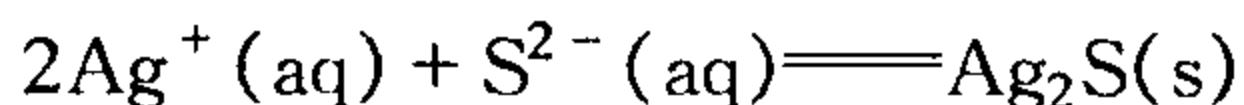
298.15K 时的标准摩尔反应热为

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

式中 ν_i 表示化学反应式中物质的计量系数。有了上式后,若计算反应的标准摩尔反应热,可将有关物质的热力学数据直接代入上式中进行计算,而不必再设计热化学循环过程。

【例 2-5】 计算 298.15K 时,反应 $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{S}^{2-}(\text{aq}) \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}(\text{s})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

解 由附录查得



$$105.58 \quad 33.1 \quad -32.59$$

$$\Delta_f H_m^\ominus (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}, \text{s}) - [2\Delta_f H_m^\ominus(2\text{Ag}^+, \text{aq}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{S}^{2-}, \text{aq})] \\ &= -32.59 - (2 \times 105.58 + 33.1) = -276.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 利用标准燃烧热计算反应热

【例 2-6】 计算 298.15K 时反应 $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$ 的标准摩尔反应热(标准摩尔焓变)。

解 依据盖斯定律,可得

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_4, \text{g}) - [\Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})] \\ &= (-1410.97) - (-1299.6 - 285.83) = -174.46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由上例可以得到,利用物质的标准摩尔燃烧焓计算给定反应的标准摩尔反应热的通式为

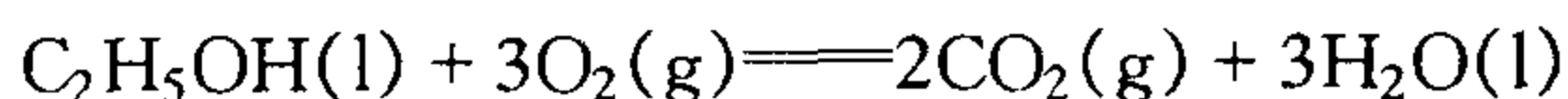
$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K}) = \sum (\nu_i \Delta_c H_m^\ominus, 298.15\text{K})_{\text{生成物}} - \sum (\nu_i \Delta_c H_m^\ominus, 298.15\text{K})_{\text{反应物}}$$

即化学反应的标准摩尔反应热等于生成物的标准摩尔燃烧焓的总和减去反应物的标准摩尔

燃烧焓的总和。

【例 2-7】 已知 298.15K 时 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 的标准摩尔燃烧焓为 $-1366.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算其标准摩尔生成焓。

解 乙醇的燃烧反应为



其燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus = -1366.95 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 此即上列反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

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

故
$$\Delta_r H_m^\ominus = 2\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l})$$

所以
$$\Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) = 2\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 3\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_r H_m^\ominus$$

查附录, 得

$$\Delta_f H^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

代入上式得乙醇的标准生成焓

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) &= 2 \times (-393.50) + 3 \times (-285.83) - 1366.95 \\ &= -277.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.3.8 新能源的开发与应用

随着科学技术和社会生产力的不断发展, 能源的问题显得越来越重要。目前, 全世界的能源仍以煤、石油和天然气等化石燃料为主。这些化石燃料储量有限, 同时它们又是极其宝贵的化工原料, 可以从中提炼和加工出各种化学纤维、塑料、橡胶和化肥等化工产品。将这样重要的化工原料作为能源来使用实在可惜。随着社会生产力的发展和人类生活水平的提高, 世界能源的消耗量愈来愈大。据估计, 全世界石油、天然气和煤的储量最多只能供给人类使用一二百年。因此, 摆在人类面前的一项紧迫的战略任务就是探索新能源。目前研究开发的新能源主要有以下几种。

(1) 地热能与潮汐能

可利用的地热资源是地下热水、地热蒸汽和热岩层。地下热水层一般在地下两千多米深处, 温度 80°C 左右。将地下热水降低压力使之变成蒸汽(在 47.34 kPa 时水 80°C 沸腾), 可推动汽轮发电机发电。

潮汐能利用的是海水涨落造成的水位差。此种能量可以作为动力来推动水轮机发电。地球上潮汐涨落中蕴藏的能量是巨大的, 但建造大规模的潮汐电站技术上有很多困难, 成本也较高。

(2) 太阳能

太阳每年辐射到地球表面的能量约为 $5 \times 10^{22} \text{ J}$, 相当于目前世界能量消耗的 1.3 万倍, 可以说太阳能是取之不尽、用之不竭的无污染的理想能源。因此, 太阳能的收集利用是当代科学家十分感兴趣的问题。

目前太阳能利用主要有三种形式。一种是直接利用太阳辐射热, 建成太阳灶、太阳能热水器、太阳房(用于采暖)和塑料大棚等, 或利用太阳能来发电。太阳能电站是利用集热器吸收太阳辐射的热量, 其蓄热材料(液态金属)温度可高达 1000°C 左右。所吸收的热量通过热交换器将水变成水蒸气推动汽轮机发电。这种转换方式称为光-热转换。第二种是光-电转

换,即利用太阳能电池将太阳能直接转换成电能。太阳能电池种类较多,主要有单晶硅电池、砷化镓电池、磷化铟电池和多晶硅电池等。目前太阳能电池效率还较低,成本也较高。它主要用于人造卫星等宇宙飞行器,作为各种仪器设备的动力。第三种是光-化学转换,即将太阳辐射直接转换成化学能。绿色植物的光合作用就是光-化学转换,但它还不能完全受人控制。因此,研究各种完全可控的光-化学转换方法也是当今世界重大的研究课题之一。近年来发现,太阳能辐射到某一光化学反应体系后,能形成动力学稳定的光产物,使光能转化为化学能而储存起来。另外,在催化剂存在时,由太阳光直接分解水而制得氢气和氧气的方法也是太阳能利用较有发展前途的一条途径。发展氢能具有独特的优越性。首先,氢的原料是水,资源丰富。另外氢气燃烧后的热值较高,1g 氢气燃烧后可放出 143 kJ 的热量,而 1g 煤燃烧只有 31~32 kJ,1g 汽油燃烧也只有 48 kJ。还有氢气燃烧生成水,它来源于水又还原于水,是顺应自然的一种循环,不会打乱自然界的平衡。又因燃烧产物无烟尘以及其他污染物,所以氢能又是无污染的清洁能源。

虽然,地球接受太阳的总能量很大,但是由于其能量密度很低,取得单位能量的一次投资大,能量转换效率有待提高。

(3) 核能

原子核裂变和聚变时都放出巨大的能量。原子核能是一种比较理想的能源。

① 核裂变能。裂变是较重的原子核在足够能量的中子轰击下分裂成较轻原子核的过程。当 ^{235}U 原子核发生裂变时,分裂成两个不相等的碎片和若干个中子。裂变过程相当复杂,已经发现裂变产物有 35 种元素,放射性核素有 200 种以上。能够进行裂变反应的还有 ^{239}Pu 。

我们知道,1 kg 煤燃烧时放出的热量约为 30MJ,1 kg 汽油燃烧时放出的热量约为 48MJ,1 kg ^{235}U 裂变时放出的能量达 83.2TJ,约相当于 2800 t 煤或 1700t 汽油。

自苏联 1954 年建成第一座核电站(反应堆功率 5000 kW)以来,目前世界上已建成四百多座核裂变电站(每年可减少 CO_2 排放量约为 15 亿 t)。核电发展之所以这么迅速,除了因为化石燃料资源有限以外,还与其本身的很多优点有关。核电成本比火电成本低 $1/3\sim 1/2$;核电厂不会排放出大量硫、氮的氧化物污染环境;核电厂排出的废气中所含的放射性比烧煤的火电厂少得多,核电厂运行的安全性也比较好。

我国对发展核电非常重视,在浙江秦山地区自行设计、建造的第一座 30 万 kW 压水堆核电站,广东大亚湾地区引进的两套 90 万 kW 的核电机组均已投入运行。秦山二期工程、大亚湾二期工程及其他地区核电站均在筹建之中。

由于重原子核裂变时产生的放射性废物处理比较困难,主要原料铀的储量也不丰富,开采和提炼又十分困难。因此,原子核裂变能还不是人类最理想的能源。

② 原子核的聚变能。核聚变是氢的同位素氘和氚在异常高的温度下结合生成较重的原子核的过程。核聚变需在几千万摄氏度高温下进行,且放出巨大的能量($16.98\text{ 亿 kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),所以核聚变反应也称热核反应。核聚变能源具有其他能源无可比拟的突出优点。

首先,它的原料储量极其丰富。海水中含有重水,1 kg 海水含氘 0.03 g,地球上海水约 10^{21} kg ,共含氘 $3\times 10^{16}\text{ kg}$ 。按世界能源消耗每年 $2\times 10^{20}\text{ kJ}$ 计算,约需燃烧 100 万 kg 氘就够了。可见地球上的氘可够人类利用 3×10^{10} 年,即 300 亿年,这是多么巨大的数字!地球的年龄也不过几十亿年,人类历史不过几百万年。可见核聚变能源一旦实现,浩瀚的汪洋大海将成为取之不尽、用之不竭的人类能源的原料仓库。

其次,核聚变能源对环境的污染轻,聚变产物没有放射性,聚变电站运行安全。因此,核聚变能是当今人类最理想的、也是一种最新的能源。

从能量的观点看,核聚变反应主要有如下两种:要使两个轻核发生聚变反应,必须使它们彼此靠得足够近,这样核力才能把它们结合成新的原子核。但原子核带正电,当靠得愈来愈近时,它们之间的静电斥力愈来愈大。要使两个原子核克服巨大斥力而结合,必须具有足够大的速度,即需具有足够高的温度。对于两个氘核的聚变反应,温度必须高达1亿摄氏度(10^8°C),对于氘核与氚核间的聚变反应,温度必须在5000万 $^{\circ}\text{C}$ 以上。氢弹爆炸(为核聚变反应)就是由其本身所含的小型原子弹爆炸提供高温而引发的。在核聚变的高温条件下,物质已全部电离形成高温等离子体。在聚变过程中,需对高温等离子体进行充分的约束,使其达到一定密度并维持“足够长”的时间,以便充分地发生聚变反应,放出足够多的能量,使得聚变反应释放的能量远大于产生和加热等离子体本身所需的能量及其在这个过程中损失的能量。这样,便可利用聚变反应放出的能量来维持其自身所需的极高的温度,而无需再从外界输入能量。

2.4 化学反应的方向

2.4.1 自发过程的特征

实践经验表明,自然界中发生的一切变化都是有方向性的。

热量总是从高温物体(T)向低温物体(T)传递,而决不会自动地从低温物体传到高温物体;气体总是从高压区向低压区扩散,而决不会自动地从低压区向高压区扩散。又如,可以观察到两种气体的自动混合,却从来没有发现某种气体可以自动地从混合气体中分离出来。这种在一定条件下不需要外力的作用就能自动进行的过程叫做自发过程。从这些例子中可以看出,一切自发过程都有确定的方向,并且都是不会逆向自动进行的。这就是自发变化的共同特征。

上述自发过程都不会自动逆向进行,但并不意味它们根本不可能倒转,借助外力是可以使一个自发过程逆向进行的。例如,气体的真空膨胀是一个自发过程,过程中 $Q=0$, $W=0$, $\Delta U=0$ 。如用活塞等温压缩,能使气体恢复原状,其结果是环境付出了功,并且热储器(也是环境的一部分)得到了热量。环境发生了功转变为热的变化。要使环境也恢复到原来的状态,则必须能够从单一热源(热储器)中取出热量,使其完全转变为功,然后把压缩活塞的重物举到原来的高度而不产生其他变化。倘若这是可能的,则环境和系统就都回到原来的状态。但是,实际经验证明这是不可能的。因此,气体的真空膨胀是不可逆过程。

热量由高温物体流向低温物体,最后温度均衡,这是一个自发过程。要想使它们恢复原状,必须设想能从某一物体吸热降温,使其降到原来的温度,将所吸的热量完全转化为功,然后把这些功再变成热量(例如用电产生热等),从而使另一物体的温度升高到原来的温度。但是,由于热量完全转化为功而不留下影响是不可能的,所以这个设想的过程不可能实现。

从上面的例子可以看出:

第一,自发过程都是单向的,有明显的方向性。自发过程的逆过程是不能自动进行的,除非人们对它作功;

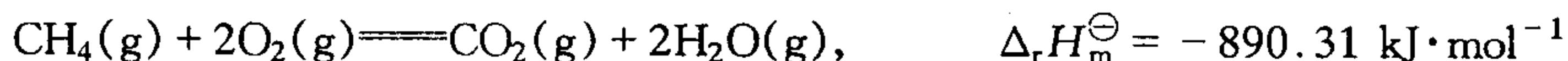
第二,自发过程都可以用来作功;

第三,自发过程的进行有一定的限度,如只能进行到压力相等,温度相等。

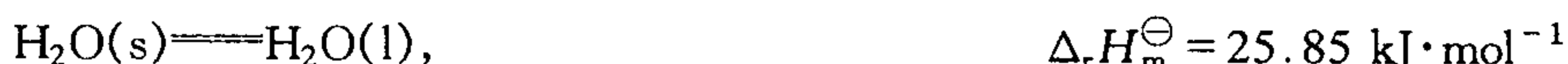
一个系统经过某过程后,系统与环境发生了变化,如果不论用什么方法都不能使系统与环境完全复原而不引起其他变化,则称原来的过程为不可逆过程。自发过程发生后,就不可能使系统与环境都恢复到原来的状态而不引起其他变化,也就是说自发过程是不可逆的。这个结论就是一切自发过程的共同特征。

2.4.2 反应的焓变与自发过程

在研究自然界的自发过程时,人们发现这些过程往往都是朝着能量降低的方向进行。很显然,能量越低,系统的状态就越稳定。对于化学反应,由于焓是反应系统的宏观性质,其变化量(ΔH)反映了系统的终态(产物)与始态(反应物)之间的能量差。这就使人们自然地认为:反应的焓变为负值($\Delta H < 0$)时,系统的能量降低,反应可以自发进行。事实上,在 298.15 K,标准态下许多放热反应都可以自发进行。例如



这两个反应的 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$, 实验表明在 298.15 K, 标准态下均能自发进行。然而,有一些吸热过程($\Delta H > 0$)亦能自发进行。例如



又如 298.15 K, 标准态下, CaCO_3 的分解是吸热反应:



实验表明,在此条件下该分解反应是非自发的,但当温度升高至约 1123K 时, CaCO_3 的分解反应却可以自发进行。

上述实例说明,应用化学反应(或相变过程)的焓变作为反应自发进行方向的判据是有局限性的。这是由于在给定条件下,一个反应自发进行的推动力,除了反应的焓变外,还受系统混乱度的增加和反应温度的影响。

2.4.3 化学反应过程的熵变

(1) 熵的概念

熵是另一种热力学状态函数,可以定性地、粗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 2-3 所示状态 I 的黑球代表糖分子(溶质),白球代表水分子(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)。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 Ω 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 Ω 的函数, $S = f$

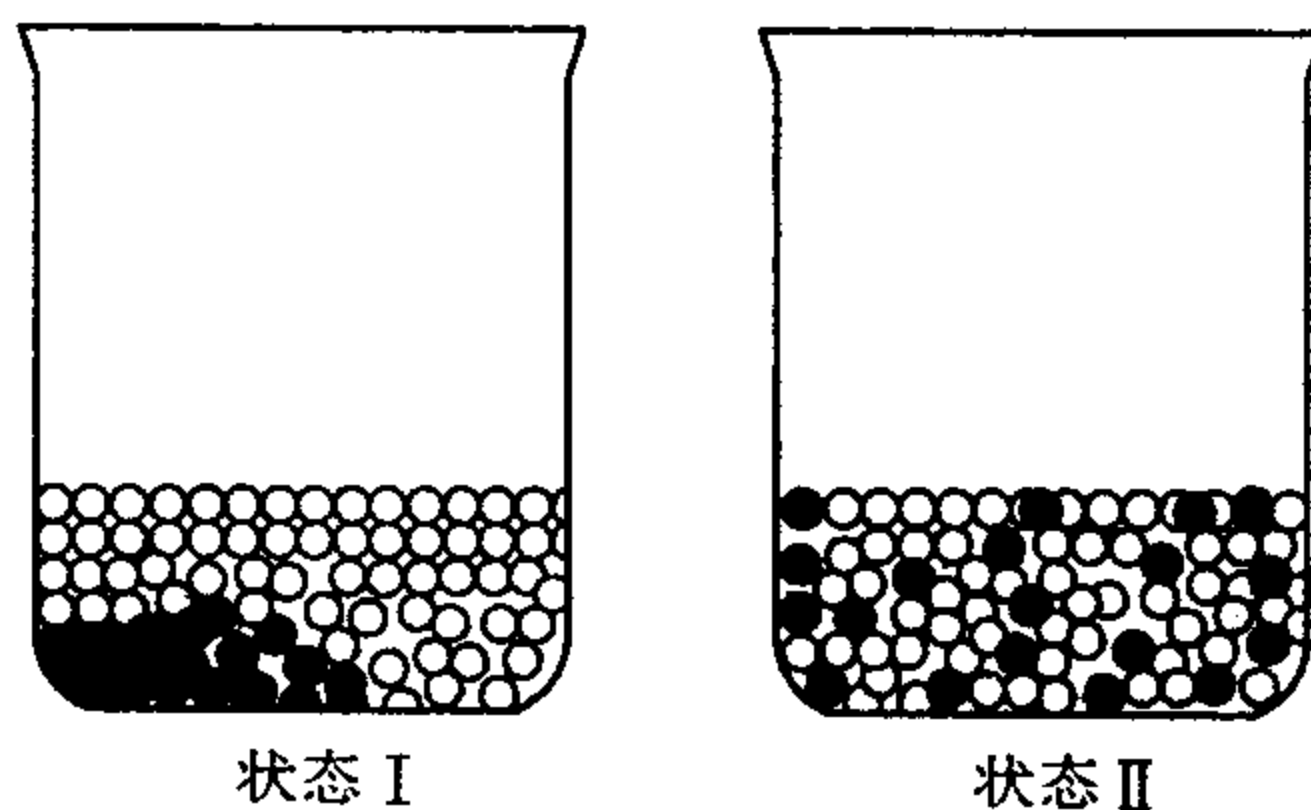


图 2-3 由状态 I 变成状态 II, 混乱度增加

(Ω), 也可以说熵是微观状态数目的量度。

又例如冰里 H_2O 分子的排列是很有秩序的, 水的 H_2O 分子能在液体体积范围内作无序运动, 而水汽的 H_2O 分子则能在更大的空间自由“飞翔”。我们可以说水汽的混乱度最大, 水的次之, 而冰的混乱度最小。若用熵表示, 则是 $S_{\text{冰}} < S_{\text{水}} < S_{\text{汽}}$ 。

同一种状态的 H_2O 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。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 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 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 2-4 列出一些常见物质的 S_{m}^{\ominus} 值。

表 2-4 常见物质的标准熵(298K)

| 固体 $S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | | 液体 $S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | | 气体 $S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | |
|----------------------------------------------------------------------------------|-------|----------------------------------------------------------------------------------|--------|----------------------------------------------------------------------------------|--------|
| C(金刚石) | 2.38 | Hg | 176.0 | He | 126.04 |
| C(石墨) | 5.74 | Br ₂ | 152.23 | Ar | 154.73 |
| Si | 18.8 | H ₂ O | 69.64 | H ₂ | 130.57 |
| Fe | 27.3 | H ₂ O ₂ | 110 | N ₂ | 191.5 |
| Fe ₂ O ₃ (赤铁矿) | 87.40 | CH ₃ OH | 127 | O ₂ | 205.03 |
| Na | 51.21 | C ₂ H ₅ OH | 161 | F ₂ | 202.7 |
| NaCl | 72.13 | HCOOH | 129.0 | Cl ₂ | 222.96 |
| KCl | 82.59 | CH ₃ COOH | 160 | NO | 210.65 |
| CaO | 39.75 | C ₆ H ₆ | 172.8 | NO ₂ | 240.0 |
| CaSO ₄ | 107 | <i>n</i> -C ₈ H ₁₈ | 357.7 | N ₂ O ₄ | 304.2 |
| CuSO ₄ | 109 | CH ₂ Cl ₂ | 178 | CO | 197.56 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | 300 | CCl ₄ | 216.4 | CO ₂ | 213.6 |

以下再摘引一些 298K 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 ₂ O | Br ₂ | Na | I ₂ |
|-------------------------------------------------------------------------------|------------------|-----------------|---------|----------------|
| $S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 188.7(g) | 245.4(g) | 57.9(l) | 260.6(g) |
| | 69.9(l) | 152.2(l) | 51.2(s) | 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, 微观状态数目也越大。如

| 物 质 | F ₂ (g) | Cl ₂ (g) | Br ₂ (g) | I ₂ (g) | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₃ H ₈ | C ₄ H ₁₀ |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------|---------------------|---------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 38.0 | 70.9 | 160.8 | 253.8 | 16.0 | 30.0 | 44.0 | 58.0 |
| $S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 203 | 223 | 245 | 261 | 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 ₂ | O ₃ | N | NO | NO ₂ |
|----------------------------------------------------------------------|-----|----------------|----------------|-----|-----|-----------------|
| $S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 161 | 205 | 238 | 153 | 210 | 240 |

④ 摩尔质量不同的物质, 结构越复杂, S_m^\ominus 值越大。如乙醇和二甲醚是同分异构体, 在 298K 它们的 S_m^\ominus 分别是 $283 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 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 $103 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $150 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

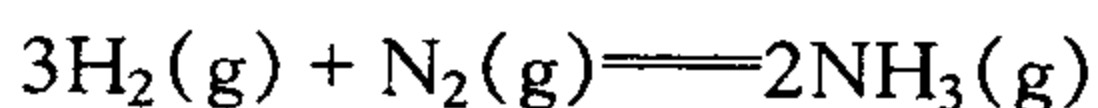
⑥ 压力对固态、液态物质的熵值的影响较小, 而压力对气态物质熵值的影响较大。压力越大, 微粒运动的自由程度越小, 熵值就越小。如 298 K 时, O_2 在 101 kPa 和 606 kPa 的 S_m^\ominus 分别是 $205 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 和 $190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

(2) 熵变

知道了各种物质的标准熵 (S_m^\ominus , 或简写 S^\ominus), 就很容易计算化学变化的标准熵变 ($\Delta_r S_m^\ominus$, 或简写成 ΔS^\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:

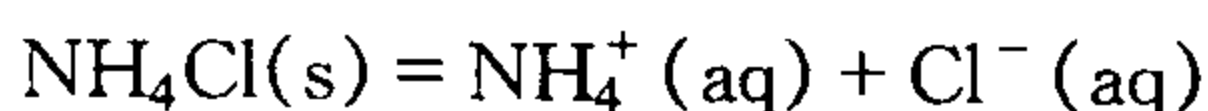
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i S_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i S_m^\ominus (\text{反应物})$$

【例 2-8】 如



$$\begin{aligned} \text{在 298K} \quad \Delta S^\ominus &= 2 \times S^\ominus(\text{NH}_3) - [3 \times S^\ominus(\text{H}_2) + 1 \times S^\ominus(\text{N}_2)] \\ &= (2 \times 192.3 - 3 \times 130.6 - 1 \times 191.5) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -198.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

又如



$$\begin{aligned} \text{在 298K} \quad \Delta S^\ominus &= S^\ominus(\text{NH}_4^+) + S^\ominus(\text{Cl}^-) - S^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}) \\ &= (113.0 + 56.5 - 94.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 74.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

表 2-5 列举若干反应的 ΔS^\ominus 。比较这些数据可见: 凡气体计量系数增加的反应 ($\Delta n > 0$), ΔS^\ominus 都是正值 (熵增); 而气体计量系数减少的反应 ($\Delta n < 0$), ΔS^\ominus 都是负值 (熵减) (这是因为气体的 S^\ominus 比液体或固体的大得多的缘故); 气体计量系数不变的反应 ($\Delta n = 0$), ΔS^\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, ΔS^\ominus 即为正值。

表 2-5

若干反应的标准熵变

| 化 学 反 应 | $\Delta_r S_m^\ominus (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | $\Delta n (\text{气})$ | $\Delta n (\text{总})$ |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
| $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ | + 558 | + 3 | - |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ | + 15 | 0 | - |
| $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CaSO}_4(\text{g})$ | - 189 | - 1 | - |
| $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ | - 198 | - 2 | - |
| $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ | + 25 | 0 | - |
| $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ | + 176 | + 1 | - |
| $\text{PbI}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Pb}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s})$ | + 5 | - | + 1 |
| $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ | + 75 | - | + 1 |
| $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | + 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,标准熵和标准熵变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。

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,总结出关系式

$$dS = Q_r/T \quad \text{或} \quad Q_r = T \times dS$$

其中, Q_r 是可逆过程中所吸收的热量,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”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)也是讨论自发性问题时必须考虑的因素。例如,固体 NH_4Cl 溶于水成溶液是熵增过程, $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 和 NH_4SCN 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 ΔH 的角度看似不能自发进行,但从 ΔS 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, ΔS 也是判别反应自发性的因素。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°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, ΔS 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 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 ΔH 和 ΔS 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。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 ΔG 才是等温等压条件下化学反应自发性的正确判据。

2.4.4 Gibbs 自由能

ΔH 和 ΔS 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

$$G = H - TS$$

根据以上定义,等温变化过程的 Gibbs 自由能变化

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2-23)$$

式(2-23)叫做 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 2-6 列举一些常见物质在 298 K 时的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值。

表 2-6

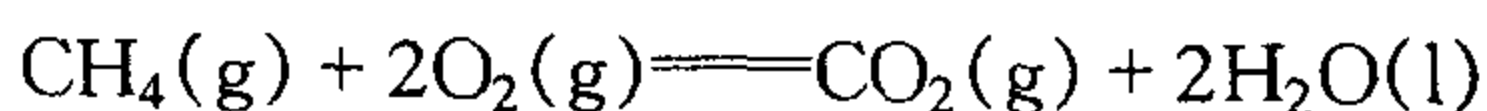
常见物质的标准 Gibbs 生成自由能

| 化 合 物 | $\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 化 合 物 | $\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|-----------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| AgBr(s) | -96.9 | H ₂ O(l) | -237.19 |
| AgCl(s) | -109.08 | H ₂ O ₂ (l) | -120.4 |
| Ag ₂ O(s) | -11.2 | H ₂ S(g) | -33.6 |
| AgNO ₃ (s) | -33.47 | HgO(s) | -58.56 |
| AlCl ₃ (s) | -628.9 | HgS(s) | -50.6 |
| Al ₂ O ₃ (s) | -1582 | KCl(s) | -409.6 |
| BaCl ₂ (s) | -810.4 | KClO ₃ (s) | -296.3 |
| BaCO ₃ (s) | -1138 | KMnO ₄ (s) | -737.6 |
| BaSO ₄ (s) | -1362 | MgCl ₂ (s) | -591.83 |
| CaCO ₃ (s) | -1128.8 | MgCO ₃ (s) | -1012 |
| CaO(s) | -604.04 | MgO(s) | -569.44 |
| Ca(OH) ₂ (s) | -898 | Mg(OH) ₂ (s) | -833.58 |
| CaSO ₄ (s) | -1321.9 | MgSO ₄ (s) | -1171 |
| CH ₄ (g) | -50.75 | MnO ₂ (s) | -465.18 |
| CH ₃ CHO(l) | -128.2 | NaCl(s) | -384.15 |
| C ₂ H ₅ OH(l) | -174.9 | NaOH(s) | -379.53 |
| CH ₃ OCH ₃ (l) | -156 | NH ₃ (g) | -16.5 |
| CO(g) | -137.15 | NH ₄ NO ₃ (s) | -184.0 |
| CO ₂ (g) | -394.36 | NO(g) | +86.57 |
| C ₂ H ₂ (g) | +209.20 | NO ₂ (g) | +51.30 |
| C ₂ H ₄ (g) | +68.12 | N ₂ H ₄ (g) | +159.3 |
| C ₆ H ₆ (g) | +129.66 | N ₂ H ₄ (l) | +149.2 |
| C ₆ H ₆ (l) | +124.50 | NiO(s) | -212 |
| n-C ₈ H ₁₈ (g) | +17.3 | PbCl ₂ (s) | -317.9 |
| Cr ₂ O ₃ (s) | -1058 | PbO(s) | -187.90 |
| CuO(s) | -130 | PbO ₂ (s) | -217.36 |
| Cu ₂ O(s) | -146 | PCl ₃ (g) | -268.0 |
| CuS(s) | -53.6 | PCl ₅ (g) | -278 |
| CuSO ₄ (s) | -661.9 | SiO ₂ (s) | -856.67 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O(s) | -1880.06 | SiF ₄ (g) | -1572.7 |
| Fe ₂ O ₃ (s) | -742.2 | SiCl ₄ (g) | -619.90 |
| Fe ₃ O ₄ (s) | -1015.46 | SnO(s) | -257 |
| HCl(g) | -95.30 | SnO ₂ (s) | -519.7 |
| HF(g) | -273 | SO ₂ (g) | -300.19 |
| HI(g) | +1.30 | SO ₃ (g) | -371.1 |
| HNO ₃ (l) | -80.79 | TiO ₂ (s) | -852.7 |
| H ₂ O(g) | -228.59 | ZnO(s) | -318.3 |

参考表 2-6 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 $\Delta_f G_m^\ominus$ (简称为 $\Delta_f G^\ominus$) 值可以计算化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ (简写 ΔG^\ominus)

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物}) \quad (2-24)$$

【例 2-9】如在标态和 298K 下, 1mol 甲烷燃烧时, $\Delta G^\ominus = -818.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这一数值可以由表 2-6 的 CH_4 , O_2 , CO_2 及 H_2O 的 $\Delta_f G^\ominus$ 求算。



$$\begin{aligned} \Delta G^\ominus &= \Delta_f G^\ominus(\text{CO}_2) + 2 \times \Delta_f G^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - [\Delta_f G^\ominus(\text{CH}_4) + 2 \times \Delta_f G^\ominus(\text{O}_2)] \\ &= [-394.4 + 2 \times (-237.2) - (-50.8) + 0] = -818.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 mol CH_4 燃烧过程中自由能降低 $818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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

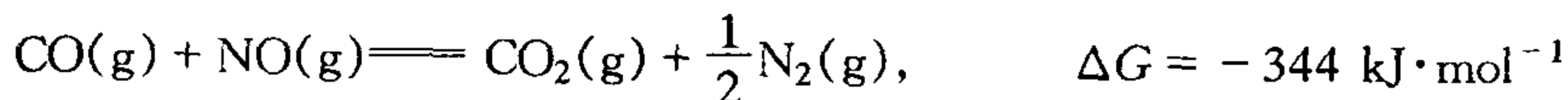
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S(T)$$

① 若 $\Delta H = (-)$, $\Delta S = (+)$ 时, 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, ΔG 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 $\Delta G = 0$, 则体系处于平衡状态。

所以, 可以用 ΔG 是正值、还是负值来判别反应的自发性。如上述 CH_4 燃烧反应 $\Delta G < 0$, 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 $\Delta G < 0$, 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_2 和 N_2 ; 而后者 $\Delta G > 0$, 表示在 298 K 及标态下 CO 不可能自发分解为 C 和 O_2 。

ΔG 的物理意义还可从另一方面了解。 $-\Delta G_f^\ominus$ 表示在等温等压条件下体系所能作的最大其他功 (W'), 即 $-\Delta G_f^\ominus = W'$ 。如 CH_4 燃烧反应的 $\Delta G^\ominus = -818.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 表示在 298 K 及标态条件下, 1 mol CH_4 在理想的可逆燃料电池中最多能作 818 kJ 的功; 在内燃机中 1 mol CH_4 燃烧所作的功一般只有 200 kJ; 而 1 mol CH_4 在高效率的燃料电池中可作功 700 kJ。任何人不可能找到一种方法, 使 1 mol CH_4 燃烧时所作的功大于 818 kJ。又如在 298 K, H_2O 分解成 H_2 和 O_2 时



在此 $\Delta G > 0$ 表示 H_2O 在室温不能自发地变成 H_2 和 O_2 , 必须通电电解 (即对体系作电功), 水才能分解。 $\Delta G = +237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 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, 则作功最大

$$\Delta U = Q_r - W$$

功可以分为体积功及其他功 (等压条件下)

$$\Delta U = Q_r - p\Delta V - W'$$

将式 $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 代入

由第二定律知 $Q = T\Delta S$ (等温), 代入

将式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 代入得:

$$\Delta H = Q_r - W'$$

$$\Delta H = T\Delta S - W'$$

$$-\Delta G_r^\ominus = W' \text{ (等温、等压)}$$

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, 体系可逆过程中所作最大其他功, 即 $-\Delta G_r^\ominus = W'$ 。若 W' 等于正值, 即体系能对环境做功, 此时 ΔG 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 ΔG 为正值, 反应不能自发进行。

在使用 ΔG 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 ΔH 和 ΔS 随温度的变化一般是很小的, 可以忽略。但 ΔG 随温度压力变化是有明显变化的。表 2-7 以 CaCO_3 分解为例说明温度、压力对 ΔG 的影响。当外界压力等于标态时, 即 CaCO_3 分解后的平衡压力也处于标态。利用表 2-6 的数据可以计算 298K 的 ΔG^\ominus 。

表 2-7 反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ΔG 随温度与压力的变化 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

| T/K | p/kPa | | | |
|--------------|-----------------|------|--------------------|--------------------|
| | 1×10^2 | 1 | 1×10^{-2} | 1×10^{-4} |
| 298 | +130 | +119 | +107 | +96 |
| 473 | +103 | +85 | +66 | +48 |
| 673 | +71 | +50 | +28 | +7 |
| 873 | +39 | +5 | -29 | -63 |
| 1073 | +7 | -35 | -76 | -118 |
| 1273 | -25 | -75 | -124 | -174 |

在 298 K 由 ΔG_r^\ominus 计算得 CaCO_3 分解反应的 $\Delta G > 0$, 说明该反应在此条件下是不能自动发生的。事实确实如此, 石灰石的主要成分是 CaCO_3 , 在常温常压它是很稳定的物质。由表 2-7 数据可见, 当 $p = 100 \text{ kPa}$ 时, 随温度升高 ΔG 值逐渐减小; 到 1073 K 就接近于零; 而到 1273 K, ΔG 变为负值, 此时 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。假如用抽风机把石灰窑的压力降到 1 kPa 时, 只要 CaCO_3 受热超过 873 K 就可以自发分解了。将 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 2-4)。图 2-4 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 $\Delta_r H_m^\ominus = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 直线斜率等于该反应的

$-\Delta_r S_m^\ominus = -0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。其实这条直线所代表的正是 Gibbs-Helmholtz 方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。

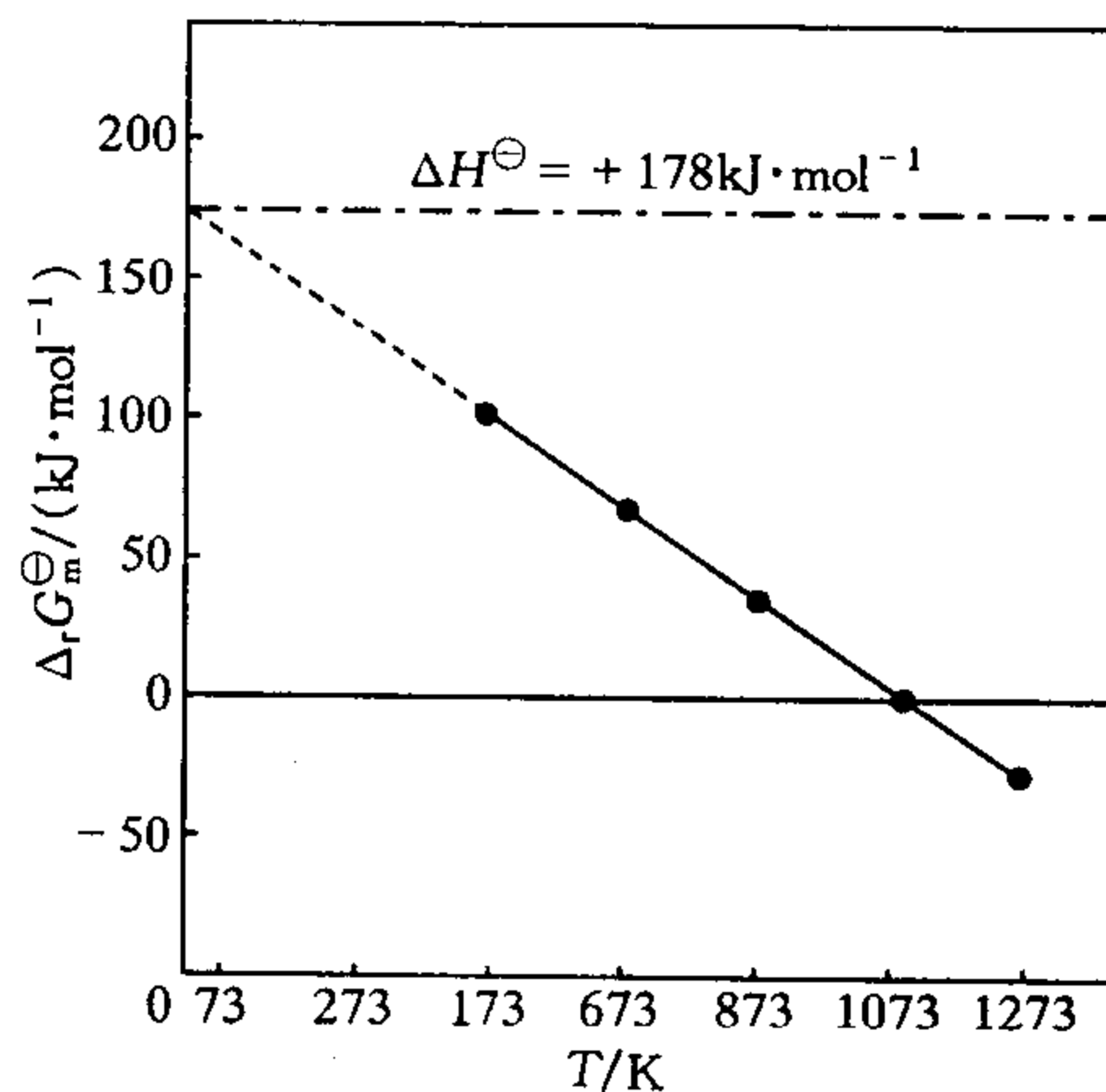


图 2-4 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r G_m^\ominus - T$ 图

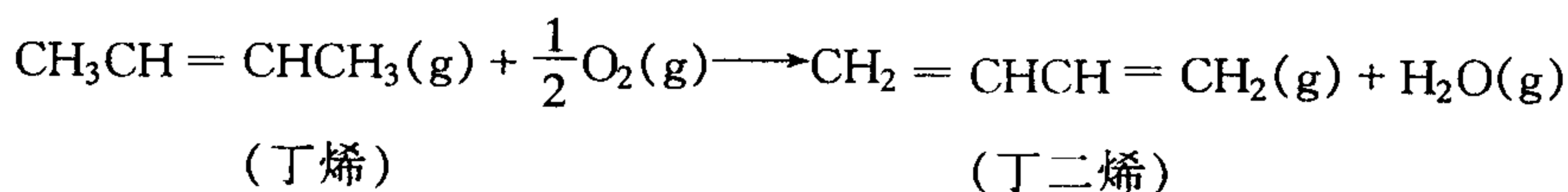
2.4.5 Gibbs-Helmholtz 方程的应用

前面几节分别介绍了与化学反应有关的 ΔH^\ominus , ΔS^\ominus 和 ΔG^\ominus , 本节将举例讨论如何应用 Gibbs-Helmholtz 方程判断化学反应发生的方向。焓变与化学键的断开和生成有关。 $\Delta H =$

化学反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与自发性

| 类 型 | | $\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus}$ | 反应自发性随温度的变化 | |
|----------------------|----------------------|-----------------------------------------------------------------|-------------|---------------|
| ΔH^{\ominus} | ΔS^{\ominus} | | | |
| - | + | - | 任意温度 | 正向自发 逆向不自发 |
| + | - | + | 任意温度 | 正向不自发 逆向自发 |
| + | + | 高温为 - 低温为 + | 高温 低温 | 正向自发 逆向自发 |
| - | - | 高温为 + 低温为 - | 高温 低温 | 正向自发 逆向自发 |

例如,石油分馏时有相当量的丁烯产生,若能使丁烯氧化脱氢变为丁二烯,对生产非常有利,因为丁二烯是合成橡胶的优良原料,在研制这个反应之前须先从热力学的角度考虑反应可否自发进行。利用已知的 ΔH_f^\ominus 和 S^\ominus 计算丁烯氧化脱氢反应的 ΔH^\ominus 及 ΔS^\ominus 。



$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus} &= \Delta H_f^{\ominus}[\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})] + \Delta H_f^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \{ \Delta H_f^{\ominus}[\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})] + \frac{1}{2} \times \Delta H_f^{\ominus}[\text{O}_2(\text{g})] \} \\ &= +166 - 242 - (1.17 + 0) = -77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

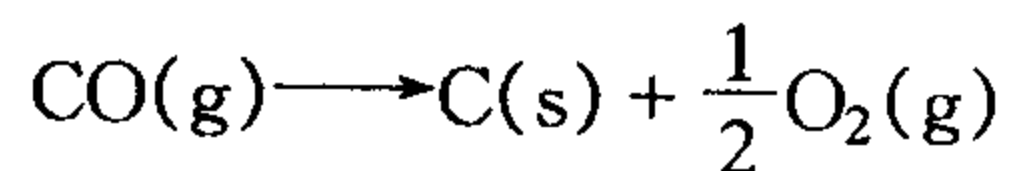
$$\begin{aligned}\Delta S^{\ominus} &= S^{\ominus}[\text{C}_4\text{H}_6(\text{g})] + S^{\ominus}[\text{H}_2\text{O}(\text{g})] - \{S^{\ominus}[\text{C}_4\text{H}_8(\text{g})] + \frac{1}{2} \times S^{\ominus}[\text{O}_2(\text{g})]\} \\ &= 293 + 189 - 307 - \frac{1}{2} \times 205 = +72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

所以

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = -77 - 0.072T$$

这是一个(-、+)型(焓降熵增型)反应,即在任意温度的 ΔG_T^\ominus 都小于零,说明反应在标准状态能自发进行,但当丁烯和氧气在常温常压下混合在一起时,它们并不能变成丁二烯,因为在该条件下反应速率太低,所以寻找合适的催化剂并选择最佳的反应条件是关键。丁烯氧化脱氢催化剂的研制在我国已取得很好的成果。

又如, CO 的分解反应:



$$\begin{aligned}\Delta H^{\ominus} &= \Delta H_f^{\ominus}[\text{C(s)}] + \frac{1}{2} \times \Delta H_f^{\ominus}[\text{O}_2(\text{g})] - \Delta H_f^{\ominus}[\text{CO(g)}] = 0 + 0 - (-111) \\ &= +111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = 111 + 0.090T$$

这是一个(+, -)型(焓增熵降型)反应, 在任意温度 ΔG_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。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功的。

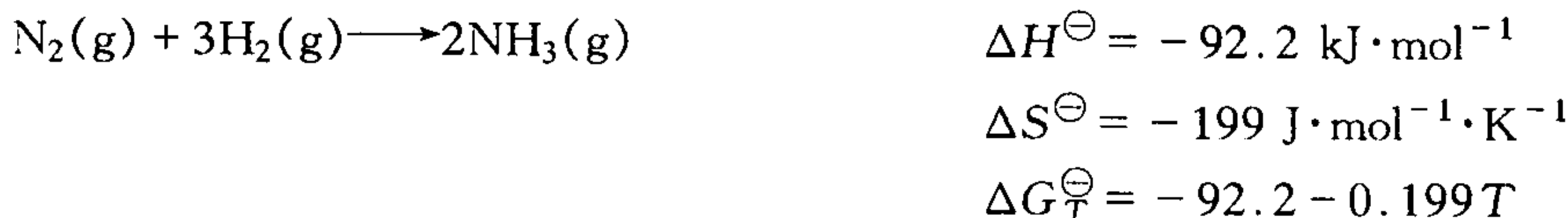
N_2 和 O_2 化合生成 NO 的反应是(+, +)型(焓增熵增型)反应:



这类反应在低温 ΔG_T^\ominus 为(+), 高温 ΔG_T^\ominus 为(-)。 ΔG_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 O_2 来固定 N_2 是行不通的。但在雷电交加瞬间局部高温空气中的 N_2 和 O_2 可能化合生成少量的 NO。注意以上计算数据是指 N_2 、 O_2 和 NO 压力都处于标态时的情况, 而大气中 N_2 和 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 $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$, 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下发生。

N_2 和 H_2 化合生成 NH_3 的反应是(-, -)型(焓减熵减型)反应



显然, 这类反应在低温 ΔG_T^\ominus 为负值, 而在高温 ΔG_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, ΔG_T^\ominus 由负值转变为正值的温度

$$T = \Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus = -92.2 / (-0.199) = 463 \text{ K} (190^\circ\text{C})$$

这个温度是指 NH_3 , H_2 , 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℃。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 2-10】 煤里总有一些含硫杂质, 当煤燃烧时, 就有 SO_2 和 SO_3 生成。试问是否可能用 CaO 来吸收 SO_3 以减少烟道废气对空气的污染?



| | | | | |
|--------------------------------------------------------------------|------|------|-------|-------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -635 | -396 | -1434 | $\Delta H^\ominus = -403 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -604 | -371 | -1321 | $\Delta G^\ominus = -348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| $S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | 40 | 257 | 107 | $\Delta S^\ominus = -190 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |

$\Delta G^\ominus = -348 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 反应可以自发进行。但这是(-, -)型反应, 温度不宜太高。 ΔG^\ominus 由(-)到(+)的转变温度

$$T = \Delta H^\ominus / \Delta S^\ominus = (-403) / (-0.190) = 2.12 \times 10^3 \text{ K} = 1.85 \times 10^3 ^\circ\text{C}$$

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 SO_3 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 2-11】 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 CO, 而不是焦炭。

解 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 $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$ |
|--------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\Delta H_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | + 468 | - 25 |
| $\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | + 301 | - 29 |
| $S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$ | + 558 | + 15 |

反应以 CO 作还原剂, ΔG^\ominus 为负值, 能自发进行, 并且这是一个 (-, +) 型反应, 在任意温度下, ΔG^\ominus 都是负值。而反应①以 C 作为还原剂, ΔG^\ominus 为相当大的正值, 反应不自发。这一反应是 (+, +) 型的, 温度越高, ΔG^\ominus 正值越小, 约在 1000 K 时, ΔG^\ominus 变为负值, 所以在高温, 焦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, ΔH 一般是几十或几百 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 ΔS 则是几十或几百 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相比之下, ΔH 项一般总比 $T\Delta S$ 项对 ΔG 的贡献大些(特别是那些很小的化学反应), 所以用 ΔH 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 ΔH 判别自发性的局限性。总之, ΔG 才是等温等压反应自发性的正确判据。

2.5 化学平衡

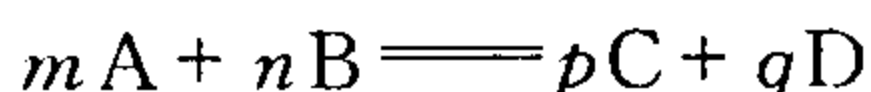
前一节着重介绍了几个重要的热力学状态函数。有了这个基础, 现将进一步讨论化学反应的一个重要问题, 即化学平衡问题。如炭还原法炼铁的主要反应



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 O_2 不能全部转化为 CO, 而 Fe_2O_3 和 CO 也不能全部转化为 Fe 和 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的进行的, 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做“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。本节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。

2.5.1 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

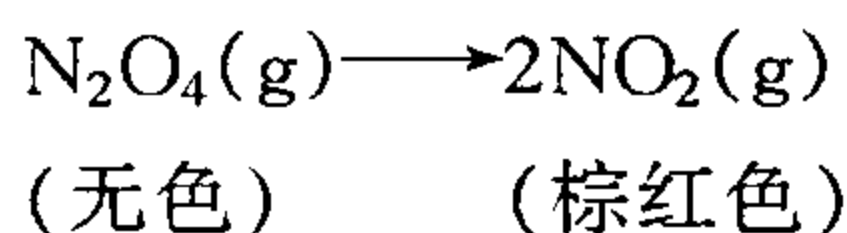


在温度 T 时,平衡浓度 $[\text{A}]$, $[\text{B}]$, $[\text{C}]$, $[\text{D}]$ 之间有

$$K = \{[\text{C}]^p[\text{D}]^q\} / \{[\text{A}]^m[\text{B}]^n\}$$

关系。其中 K 是常数,叫做该反应在 T 的平衡常数。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 。本节先介绍经验平衡常数。

例如四氧化二氮(N_2O_4)是无色气体,它易分解成棕红色的二氧化氮(NO_2)气体,它们之间存在



平衡关系。若将 $0.100 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$ 置于 1 dm^3 的密闭烧瓶里,又将该烧瓶置于 373 K 的恒温槽里。瓶内气体的颜色逐渐变为棕色,表示 N_2O_4 分解生成了 NO_2 。到一定时间之后气体颜色不再加深,也就是 N_2O_4 和 NO_2 的浓度不再变化,达到了平衡状态。取样分析 N_2O_4 的浓度变为 $0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。 N_2O_4 的起始浓度①(N_2O_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 $0.060 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$ 分解生成了 0.120 mol 的 NO_2 ,所以可知 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 2-9 中的实验①。若将 0.100 mol 的 NO_2 置于另一个 1 dm^3 的烧瓶中,在同样条件下会看到气体颜色变浅,即 NO_2 聚合生成了 N_2O_4 。待平衡后,测定其中 N_2O_4 的浓度,并求出 N_2O_4 和 NO_2 的平衡浓度,列入表 2-9 中的实验②。若将 $0.100 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$ 和 $0.100 \text{ mol } \text{NO}_2$ 同时置于烧瓶中进行同样的实验,也可分别求得 N_2O_4 和 NO_2 的平衡浓度,列入表 2-9 中的实验③。

表 2-9 N_2O_4 - NO_2 体系的平衡浓度(393 K)

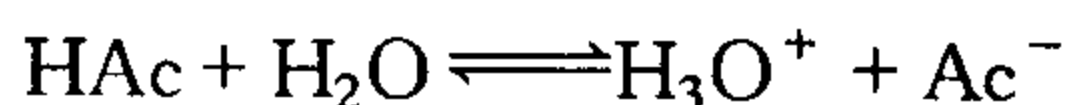
| 实验次序 | | 起始浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | 浓度变化/ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | 平衡浓度/ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$ |
|------|------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------|
| ① | N_2O_4 | 0.100 | -0.060 | 0.040 | 0.36 |
| | NO_2 | 0.000 | +0.120 | 0.120 | |
| ② | N_2O_4 | 0.000 | +0.014 | 0.014 | 0.36 |
| | NO_2 | 0.100 | -0.028 | 0.072 | |
| ③ | N_2O_4 | 0.100 | -0.030 | 0.070 | 0.36 |
| | NO_2 | 0.100 | +0.060 | 0.160 | |

比较表 2-9 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 NO_2 的平衡浓度的平方值 $[\text{NO}_2]^2$ 和反应物 N_2O_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 K 时反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的平衡常数:

$$K = [\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.36$$

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。

又如,弱电解质醋酸 CH_3COOH (或简写为 HAc)在水中部分电离,有



电离平衡。可以用酸度计直接测定 H_3O^+ 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 HAc 的起始浓度为 c ,则平衡浓度

$$[\text{HAc}] = c - [\text{H}_3\text{O}^+]$$

HAc 的电离度 $\alpha = [\text{H}_3\text{O}^+] / c \times 100\%$, 电离平衡常数 $K = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / [\text{HAc}]$ 。

表 2-10 列举一些实验数据。比较表 2-10 数据可见: 在 293K, 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, 这是醋酸电离常数 $K_{\text{HAc}} = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

表 2-10 醋酸电离常数的测定 (293K)

| 序 号 | 起始浓度/ (mol·dm ⁻³) | 平衡浓度/(mol·dm ⁻³) | | 电离度 α | $K_{\text{HAc}} = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / [\text{HAc}]$ |
|-----|----------------------------------|------------------------------------------|----------------|--------------|---------------------------------------------------------------------------|
| | | $[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ | $[\text{HAc}]$ | | |
| ① | 0.2129 | 2.0×10^{-3} | 0.2109 | 0.0094 | 1.9×10^{-5} |
| ② | 0.1065 | 1.4×10^{-3} | 0.1051 | 0.013 | 1.9×10^{-5} |
| ③ | 0.02129 | 6.0×10^{-4} | 0.02069 | 0.028 | 1.7×10^{-5} |
| ④ | 0.01065 | 4.2×10^{-4} | 0.01023 | 0.039 | 1.7×10^{-5} |

平衡常数值的大小表明反应进行的程度(也叫反应的限度)。值越大, 表明反应进行越完全。由实验测定了物质的转化率, 就可以求出平衡常数; 知道了平衡常数, 又可以计算其他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 2-11 列举了不同起始浓度的乙醇和醋酸在 373K 时发生酯化反应的转化率及平衡常数数据。

表 2-11 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (373K) 反应的转化率及平衡常数

| 起始浓度/(mol·dm ⁻³) | | 转化率/% | | 平衡常数 |
|---------------------------------|--------------------------|---------------------------------|--------------------------|------|
| $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | CH_3COOH | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | CH_3COOH | |
| 3.0 | 3.0 | 67 | 67 | 4.0 |
| 3.0 | 6.0 | 83 | 42 | 4.0 |
| 6.0 | 3.0 | 42 | 83 | 4.0 |

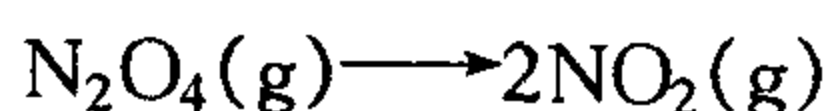
由表 2-11 数据可见: 反应物的起始浓度不同, 平衡常数都等于 4.0, 但转化率不同。当 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 过量时, CH_3COOH 的转化率提高, 而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 本身的转化率却降低, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 CH_3COOH 的转化率也是可以不同的。由此看来, 转化率概念虽然比较简单, 比较直观, 但它只能表示在一定温度和一定起始浓度下, 反应进行的限度, 而平衡常数则可表示在一定温度下, 各种起始浓度, 该反应的进行限度。平衡常数是化学工作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



$$K = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / [\text{HAc}] = 1.8 \times 10^{-5} \quad (298\text{K})$$

$$K = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / [\text{HAc}] = 1.7 \times 10^{-5} \quad (273\text{K})$$

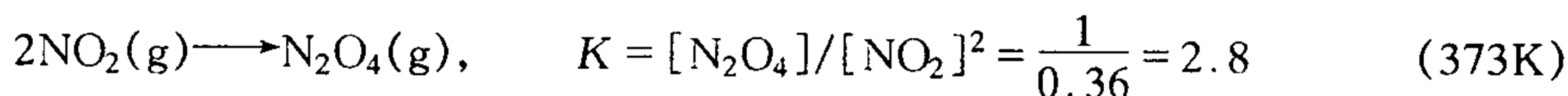
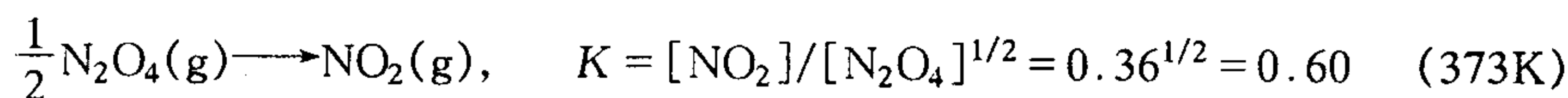
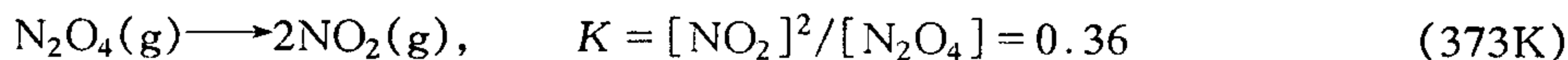


$$K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4] = 0.36 \quad (373\text{K})$$

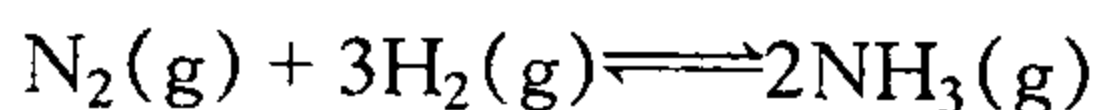
$$K = [\text{NO}_2]^2 / [\text{N}_2\text{O}_4] = 3.2 \quad (423\text{K})$$

如醋酸电离、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



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



$$K_c = [\text{NH}_3]^2 / \{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3\}$$

$$K_p = p^2(\text{NH}_3) / \{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)\}$$

$$K_x = x^2(\text{NH}_3) / \{x(\text{N}_2)x^3(\text{H}_2)\}$$

若各种气体都符合理想气体定律, 那么这三种平衡常数的关系可写成普遍公式

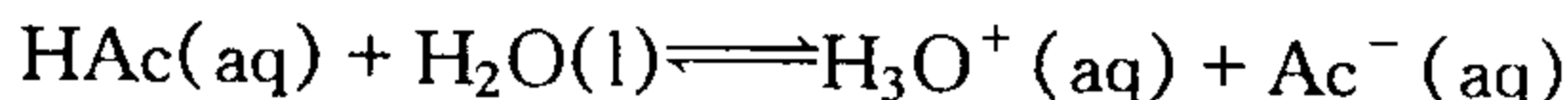
$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (2-25)$$

式中, Δn 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。

按分压定律, 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, 也可写成

$$K_p = K_x p^{\Delta n} \quad (2-26)$$

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)归入常数项, 如

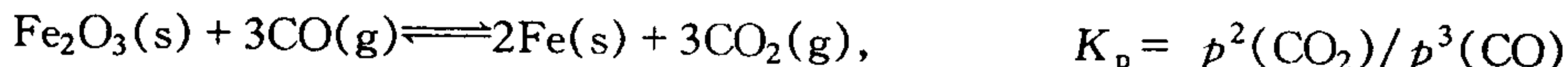


平衡常数应等于 $\{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / \{[\text{HAc}][\text{H}_2\text{O}]\}$, 但 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HAc 溶液在电离过程中所消耗的 H_2O 分子数所占 H_2O 分子总数的比例非常小, 所以可把 $[\text{H}_2\text{O}]$ 当作常数归并在平衡常数之中, 而写成 $K_c = \{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]\} / [\text{HAc}]$ 。

又如, 对反应



在某温度的 $K_p = p(\text{CaO}) \cdot p(\text{CO}_2) / p(\text{CaCO}_3)$ 。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的, 即 $p(\text{CaO})$ 和 $p(\text{CaCO}_3)$ 都是常量, 故 $p(\text{CaCO}_3)$ 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。

2.5.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变

如前所述, ΔG 代表任意状态的自由能变, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ (或 ΔG_T^\ominus) 则代表在温度 T 时, 标

准态的 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 ΔG_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 ΔG_T 。那么某一反应在温度 T 时,任意状态的 ΔG_T 和标准状态的 ΔG_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做 van't Hoff 等温式。如对反应



van't Hoff 等温式可写作

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + RT \{ (p_C/p_C^\ominus)^q / [(p_A/p_A^\ominus)^m (p_B/p_B^\ominus)^n] \}$$

其中, p/p^\ominus 叫做相对压力,它是无量纲的。过去是将标态压力定为 101.325 kPa (1 atm), 今后将标态压力定为 1 bar = 1×10^5 Pa = 100 kPa, 即 $p^\ominus = p_A^\ominus = p_B^\ominus = p_C^\ominus = 1 \text{ bar (或 1 atm)}$, 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

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + RT \{ (p_C)^q / [(p_A)^m (p_B)^n] \} \quad (2-27)$$

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

$$Q = (p_C)^q / [(p_A)^m (p_B)^n]$$

Q 叫做起始分压商,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。由式(2-27)可知,一个反应在任意状态的自发方向判据 ΔG 不仅与反应处于标态时的 ΔG^\ominus 有关,还要考虑与起始状态有关的反应商 Q 项。

在式(2-27)中,若 (p_A) , (p_B) , (p_C) 都等于标准压力时,那么

$$0 = \ln \{ (p_C)^q / [(p_A)^m (p_B)^n] \}$$

此时 $\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus$ 。也就是说, ΔG_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。代入式(2-27):

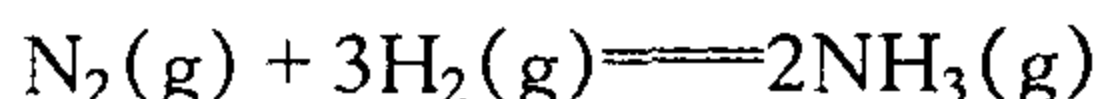
$$0 = \Delta G_T^\ominus + RT \{ (p_C)^q / [(p_A)^m (p_B)^n] \}$$

$$K_p^\ominus = (p_C)^q / [(p_A)^m (p_B)^n]$$

$$\text{所以} \quad -\Delta G_T^\ominus = RT \ln K_p^\ominus \quad \text{或} \quad \ln K_p^\ominus = -\Delta G_T^\ominus / (RT) \quad (2-28)$$

式(2-27)和式(2-28)都是非常有用的方程式。一个化学反应的 ΔG_{298}^\ominus 可以查表计算,而在任意温度 T 的 ΔG_T^\ominus 也可由 Gibbs-Helmholtz 方程计算。当 ΔG_T^\ominus 已知时,利用式(2-28)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①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 。

用式(2-28)和附录的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值,可求合成氨反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$,再进而计算 298 K 时的 K_p^\ominus 。



$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\ominus} &= 2 \times \Delta G_f^{\ominus}(\text{NH}_3) - \Delta G_f^{\ominus}(\text{N}_2) - 3 \times \Delta G_f^{\ominus}(\text{H}_2) \\ &= 2 \times (-16.5) - 0 - 0 = -33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

代入式(2-28), 得

$$\begin{aligned}+33 &= 2.30 \times 0.00831 \times 298 \lg K_p^{\ominus} \\ \lg K_p^{\ominus} &= 5.79 \quad K_p^{\ominus} = 6.2 \times 10^5 \quad (298\text{K})\end{aligned}$$

计算结果表明, 在 298 K 时 ΔG^{\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 NH_3 的分压力要比 N_2 和 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, ΔG^{\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式(2-28)表述。

附录都是 298 K 的 $\Delta_f G_m^{\ominus}$, 直接利用这些数据只能计算 298K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 K_p^{\ominus} 。那么其他温度的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 K_p^{\ominus} 如何求算? 现以求合成氨反应在 673K 的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 K_p^{\ominus} 为例说明。首先利用 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 算出在 673 K 时的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 然后再求 K_p^{\ominus} 值。由附录数据可知合成氨反应在 298 K 时

$$\begin{aligned}\Delta G_{298}^{\ominus} &= -33.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta H_{298}^{\ominus} &= -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ \Delta S_{298}^{\ominus} &= -0.199 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

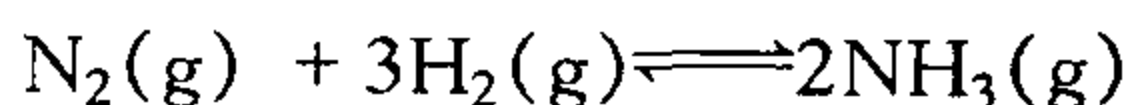
设在 298K 至 673 K 范围内 ΔH^{\ominus} 和 ΔS^{\ominus} 不随温度而变, 那么

$$\Delta G_{673}^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = -92.2 - 673 \times (-0.199) = 41.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由此可求 673 K 的 K_p^{\ominus}

$$\begin{aligned}-\Delta G_{673}^{\ominus} &= 2.30 RT \lg K_p^{\ominus} \\ -41.7 &= 2.30 \times 0.00831 \times 673 \lg K_p^{\ominus} \\ \lg K_p^{\ominus} &= -3.24 \quad K_p^{\ominus} = 5.8 \times 10^{-4}\end{aligned}$$

ΔG_{673}^{\ominus} 是正值, K_p^{\ominus} 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 NH_3 根本不能产生, 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 NH_3 , 反应就不断向生成 NH_3 的方向进行。 $K_p(298\text{K})$ 虽然比 $K_p(673\text{K})$ 大得多, 即从化学平衡的角度看, 低温有利于 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为 300~500℃ (573~773 K)。

通过计算合成氨反应的 $\Delta_r G_m^{\ominus}(298\text{K})$ 和 $K_p^{\ominus}(298\text{K})$ 以及 $\Delta_r G_m^{\ominus}(673\text{K})$ 和 $K_p^{\ominus}(673\text{K})$, 不仅知道如何由 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 计算 K_p^{\ominus} , 并且还可了解如何利用 $\Delta_f H_f^{\ominus}$ 和 S^{\ominus} 计算任意温度的 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 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 $\Delta_f H_f^{\ominus}$, $\Delta_f G_f^{\ominus}$, 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。将式(2-28)代入式(2-27), 则得

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= -2.30 RT \lg K_p^{\ominus} + 2.30 RT \lg Q_p \\ \Delta G_T &= 2.30 RT \lg (Q_p / K_p^{\ominus})\end{aligned} \quad (2-29)$$

Q_p 是起始分压商, K_p^\ominus 则是标准平衡常数, 由式(2-29)可见:

$Q_p/K_p^\ominus < 1$, $Q_p < K_p^\ominus$, 则 $\Delta G_T < 0$ 正向反应自发进行;

$Q_p/K_p^\ominus = 1$, $Q_p = K_p^\ominus$, 则 $\Delta G_T = 0$ 反应处于平衡状态;

$Q_p/K_p^\ominus > 1$, $Q_p > K_p^\ominus$, 则 $\Delta G_T > 0$ 逆向反应自发进行。

ΔG 的正负号, 既然由 Q 与 K 的比值决定, 那么 Q/K 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。

综合式(2-27), 式(2-28)和式(2-29), 我们可以看到: ΔG_T 是化学反应方向的判据, 而 ΔG_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 ΔG_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 ΔG_T^\ominus 粗估不同条件下反应的自发方向? 根据

$$\Delta G_T = \Delta G_T^\ominus + 2.30RT \lg Q$$

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 ΔG_T^\ominus 的绝对值相当大时, ΔG_T 的正负号主要由 ΔG_T^\ominus 项所决定, 而 Q 值的变化、温度 T 的变化都难于影响 ΔG_T 的正负号, 此时用 ΔG_T^\ominus 估计反应自发进行的方向是可行的。至于 ΔG_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; ΔG_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。 ΔG_{298}^\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 2-12】 某反应 $A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$, 已知 $\Delta G_{298}^\ominus = +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试问:

① 该反应在 298 K 时的 K_p^\ominus 为多少?

② 当 $p_C = 1.0 \text{ Pa}$ 时, 该反应是否能正方向自发进行?

解 ① 用式(2-28)求 K_p^\ominus

$$\lg K_p^\ominus = -\Delta G_{298}^\ominus / (2.30RT) = -7.02$$

$$K_p^\ominus = 9.5 \times 10^{-8}$$

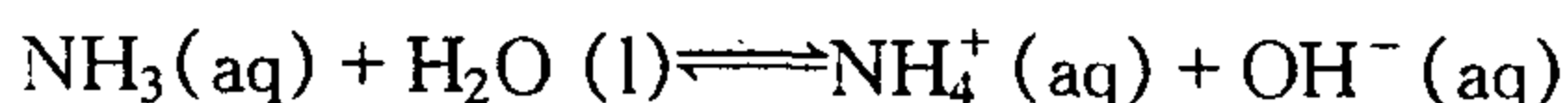
② 用式(2-29)求 ΔG_T^\ominus

$$\Delta G_T = 2.30RT \lg (Q_p / K_p^\ominus) = +12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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, ΔG_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 ΔG_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 ΔG_T^\ominus 项须注意用溶液态的 ΔG_f^\ominus 值计算。

【例 2-13】 用附录的 ΔG_f^\ominus 值求下列反应的 K_c^\ominus 。



解 $\Delta G_{298}^\ominus = \Delta G_f^\ominus(\text{NH}_4^+) + \Delta G_f^\ominus(\text{OH}^-) - \Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}) - \Delta G_f^\ominus(\text{NH}_3)$

$$= -79.4 - 157.3 + 237.2 + 26.6 = +27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

代入

$$-\Delta G_{673}^{\ominus} = 2.30 RT \lg K_c^{\ominus}$$

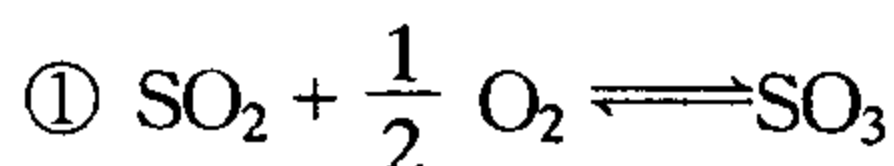
$$K_c^{\ominus} = 1.8 \times 10^{-5}$$

注意本题所用 ΔG_f^{\ominus} 值都是物质溶液态的数据。

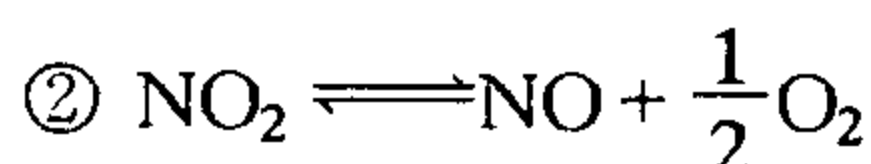
在溶液体系的平衡常数式中物质的浓度项应是相对浓度 c/c^{\ominus} , 现已选定 c^{\ominus} 为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 所以 c/c^{\ominus} 在数值上与 c 相等, 而 K 值也是无量纲的。 K_c 与 K_c^{\ominus} 的物理意义是统一的。

2.5.3 多重平衡

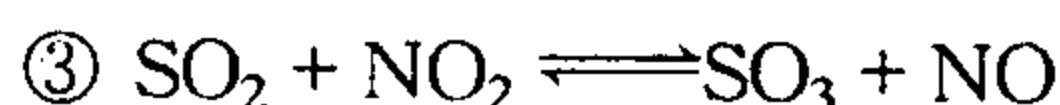
前面我们所讨论的都是单一体系的化学平衡问题, 但实际的化学过程往往有若干种平衡状态同时存在, 一种物质同时参与几种平衡, 这种现象就叫做多重平衡。例如当气态的 SO_2 , SO_3 , NO , NO_2 及 O_2 在一个反应器里共存时, 至少会有



$$K_{p1} = p(\text{SO}_3) / \{ [p(\text{SO}_2)[p(\text{O}_2)]^{1/2}] \}$$



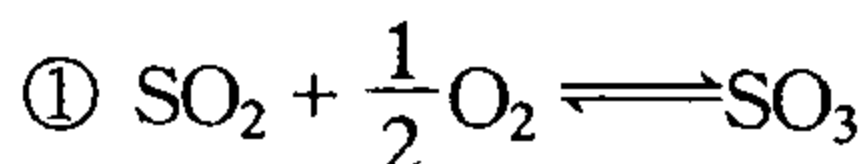
$$K_{p2} = \{ [p(\text{NO})[p(\text{O}_2)]^{1/2}] / p(\text{NO}_2) \}$$



$$K_{p3} = [p(\text{NO})p(\text{SO}_3)] / [p(\text{SO}_2)p(\text{NO}_2)]$$

三种平衡关系共存。其中 SO_2 既参加平衡①, 又参加平衡③, 因为处于同一体系中, SO_2 的分压只可能有一个数值, 即 K_{p1} 中的 K_{p2} 和 K_{p3} 中的 $p(\text{SO}_2)$ 必定是相等的; 同理, K_{p2} 中的 $p(\text{NO})$ 也必定等于 K_{p3} 中的 $p(\text{NO})$ 。因此 K_{p1} , K_{p2} 和 K_{p3} 之间必定有某种联系, 这可以从 ΔG_f^{\ominus} 与 K_p 的关系得到论证。先查出有关物质的 ΔG_f^{\ominus} 值, 再分别计算这 3 个反应的 ΔG_r^{\ominus} 和 K_p 。

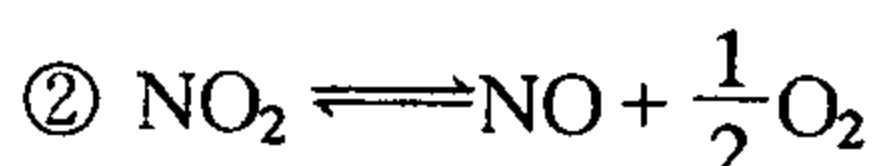
| 物 质 | $\text{SO}_3(\text{g})$ | $\text{SO}_2(\text{g})$ | $\text{NO}(\text{g})$ | $\text{NO}_2(\text{g})$ | $\text{O}_2(\text{g})$ |
|-----------------------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
| $\Delta G_f^{\ominus}(298\text{K})/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | -371.1 | -300.2 | +86.6 | +51.3 | 0 |



$$\Delta G_1^{\ominus} = -371.1 - (-300.2) = -70.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p1} = -\Delta G_{298}^{\ominus} / (2.30 RT) = 70.9 \times 10^3 / (2.30 \times 8.31 \times 298) = 12.45$$

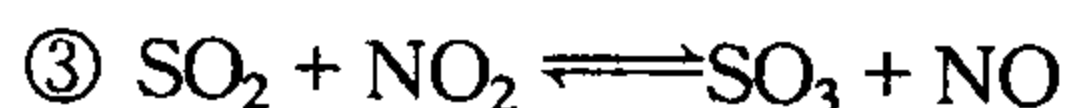
$$K_{p1} = 2.8 \times 10^{12} \quad (298\text{K})$$



$$\Delta G_2^{\ominus} = 86.7 - 51.3 = 35.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p2} = -\Delta G_{298}^{\ominus} / (2.30 RT) = 35.3 \times 10^3 / (2.30 \times 8.31 \times 298) = -6.20$$

$$K_{p2} = 6.3 \times 10^{-7} \quad (298\text{K})$$



$$\Delta G_3^\ominus = -371.1 + 86.6 - (-300.2) - 51.3 = -35.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p3} = -\Delta G^\ominus_{298} / (2.30RT) = 35.3 \times 10^3 / (2.30 \times 8.31 \times 298) = 6.25$$

$$K_{p3} = 1.8 \times 10^6 \quad (298\text{K})$$

ΔG^\ominus_T 是容量状态函数, 可按热化学定律进行计算, 因此反应① + 反应② = 反应③, 所以 ΔG_1^\ominus 与 ΔG_2^\ominus 之和必定等于 ΔG_3^\ominus , 即

$$\Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = \Delta G_3^\ominus \quad (2-30)$$

$$-2.30 RT \lg K_{p1} - 2.30 RT \lg K_{p2} = -2.30 RT \lg K_{p3}$$

$$\lg K_{p1} + \lg K_{p2} = \lg K_{p3}$$

$$K_{p1} \times K_{p2} = K_{p3} \quad (2-31)$$

$$2.8 \times 10^{12} \times 6.3 \times 10^{-7} = 1.8 \times 10^6$$

用热化学定律可由 ΔG_1^\ominus 和 ΔG_2^\ominus 求 ΔG_3^\ominus , 又因

$$\Delta G^\ominus_T = -2.30 RT \lg K$$

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。

【例 2-14】 已知① $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_{p1} = 0.14 \quad (823\text{K})$

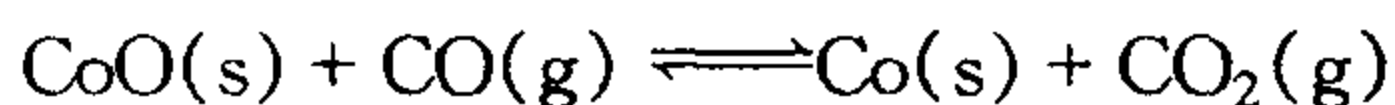
② $\text{CoO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_{p2} = 67 \quad (823\text{K})$

试求在 823 K, 反应③ $\text{CoO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的平衡常数 K_{p3} 。

解 分析题意知 CoO , Co , CO , CO_2 , H_2 与 H_2O 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 CoO 和 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

$$K_{p3} = p(\text{CO}_2) / p(\text{CO})$$

即



$$K_{p3} = p(\text{CO}_2) / p(\text{CO}) = K_{p2} / K_{p1} = \frac{67}{0.14} = 4.8 \times 10^2 \quad (823\text{K})$$

由 K_{p2} 和 K_{p3} 可知, H_2 和 CO 都可用作还原剂使 CoO 变成 Co , 且 CO 还原的程度大于 H_2 。

2.5.4 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 ΔG , 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 ΔG 值所决定, 而 ΔG 又与 $K(\Delta G)$ 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 H_2 和 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 2-12 中,以作比较。

表 2-12 H_2 和 I_2 化合的反应商 Q 和反应自发的方向 ($K = 50.3, 713 \text{ K}$)

| 序 号 | 起始浓度/($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) | | | $Q = [\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2][\text{I}_2]\}$ | 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 | 1.00 | $Q < K$ | 正向自发 |
| ② | 1.00 | 1.00 | 0.001 | 1.0×10^{-6} | $Q < K$ | 正向自发 |
| ③ | 0.22 | 0.22 | 1.56 | 50.3 | $Q = K$ | 处于平衡状态 |
| ④ | 0.22 | 0.22 | 2.56 | 135 | $Q > K$ | 逆向自发 |
| ⑤ | 1.22 | 0.22 | 1.56 | 9.07 | $Q < K$ | 正向自发 |



状态①: H_2 , I_2 , HI 的起始浓度都等于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, H_2 和 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 H_2 和 I_2 转化为 HI , 则平衡浓度

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1.00 - x, [\text{HI}] = 1.00 + 2x$$

$$K = [\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2][\text{I}_2]\} = 50.3$$

$$x = 0.67 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即有 67% 的 H_2 和 I_2 转化为 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 H_2 和 I_2 转化为 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 HI , 使 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 H_2 , 使 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 H_2 和 I_2 转化为 HI , 代入平衡常数式可求 y :

$$[\text{HI}]^2 / \{[\text{H}_2][\text{I}_2]\} = (1.56 + 2y) / \{(1.22 - y)(0.22 - y)\} = 50.3$$

$$y = 0.16 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

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。

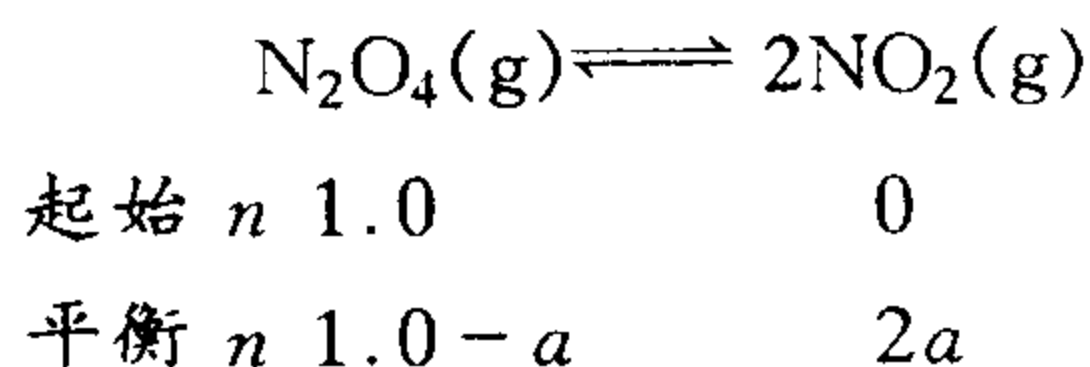
(2) 压力对化学平衡的影响

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 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 或 $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$, 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 2-15】 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 N_2O_4 的摩尔分

解率为 50.2%。若保持温度不变,压力增加为 1000 kPa 时, N_2O_4 的分解率是多少?

解 设有 1 mol N_2O_4 , 它的分解率为 a , 则



达到平衡状态时 $n_{\text{总}} = (1 - a) + 2a = 1 + a$

设平衡状态总压力为 p , 那么 N_2O_4 的分压力 $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p \times (1 - a)/(1 + a)$, 而 NO_2 的分压力

$$p(\text{NO}_2) = p \times 2a/(1 + a)$$

代入 K_p 式

$$K_p = p^2(\text{NO}_2)/p(\text{N}_2\text{O}_4) = p \times 4a^2/(1 - a^2)$$

已知在 325 K, 当 $p = 100 \text{ kPa}$ 时, $p/p^\ominus = 1.00$, $a = 0.502$, 代入上式求 K_p :

$$K_p = 1.35$$

因 K_p 不随压力变化, 所以当 $p = 1000 \text{ kPa}$ 时, $p/p^\ominus = 10.00$, a 即可由 K_p 式求算

$$10.00 \times 4a^2/(1 - a^2) = 1.35 \quad a = 0.181$$

即在 1000 kPa 时 N_2O_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 NO_2 聚合成 N_2O_4 的方向移动, 即 N_2O_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。由式

$$-\Delta G_T^\ominus = 2.30RT \lg K_p$$

$\Delta G_T^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$ 代入上式, 得

$$\lg K_p = -(\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus)/(2.30RT) = -\Delta H^\ominus/(2.30RT) + \Delta S^\ominus/(2.30R) \quad (2-32)$$

设 T_1 的平衡常数为 K_{p1} , 在 T_2 为 K_{p2} , 并设在 T_1 至 T_2 范围内 ΔH^\ominus 和 ΔS^\ominus 不变, 则有

$$\lg K_{p1} = -\Delta H^\ominus/(2.30RT_1) + \Delta S^\ominus/(2.30R)$$

$$\lg K_{p2} = -\Delta H^\ominus/(2.30RT_2) + \Delta S^\ominus/(2.30R)$$

上两式相减, 则有

$$\lg(K_{p2}/K_{p1}) = [\Delta H^\ominus/(2.30R)][(T_2 - T_1)/T_2 \times T_1] \quad (2-33)$$

此式也可以用直线方程式表示为

$$\lg K_p = [-\Delta H^\ominus/(2.30R)] \times \frac{1}{T} + C \quad (2-34)$$

式中, C 是常数。式(2-33)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 ΔH^\ominus 值时, 只要测定某一温度 T_1 的平衡常数 K_{p1} , 即可利用式(2-33)求另一温度 T_2 对应的平衡常数 K_{p2} 。当已知在不同温度的 K_p 值时, 则可用式(2-32)或式(2-33), 求反应的 ΔH^\ominus 。

【例 2-16】 已知 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$, $\Delta H^\ominus = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_{p1} = 6.2 \times 10^5$ (298 K)。求合成氨反应在 473 K, 673 K 的平衡常数各是多少?

解 利用式(2-32)

$$\lg(K_{p2}/K_{p1}) = (\Delta H^\ominus / 2.30R) [(T_2 - T_1) / T_2 \times T_1]$$

$$K_{p2} = 6.2 \times 10^{-1} \quad (473\text{K})$$

$$K_{p3} = 6.0 \times 10^{-4} \quad (673\text{K})$$

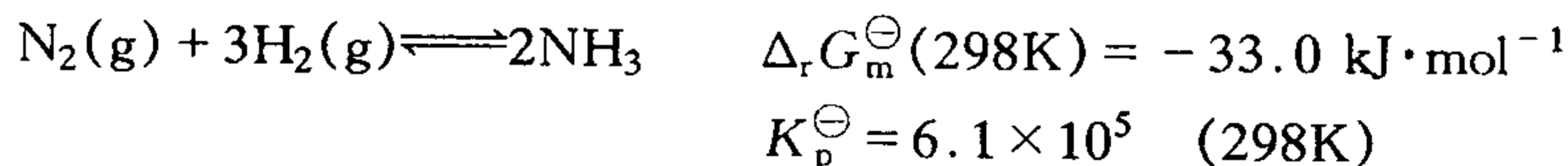
结果说明, 当温度由 298 K 升至 473 K 或 673 K 时, 合成氨反应的 K_p 值由 6.2×10^5 降低为 6.2×10^{-1} 或 6.2×10^{-4} 。合成氨反应 K_p 值随温度的变化数据列入表 2-13 中。若将 $\lg K_p$ 对 $1/T$ 作图, 所得直线的斜率为正值。按式(2-32), 斜率 = $-\Delta H^\ominus / (2.30R)$, 所以 ΔH^\ominus 为负值, 即合成氨反应放热, 温度越高, K_p 值越小。

表 2-13 合成氨反应 K_p 值随温度的变化

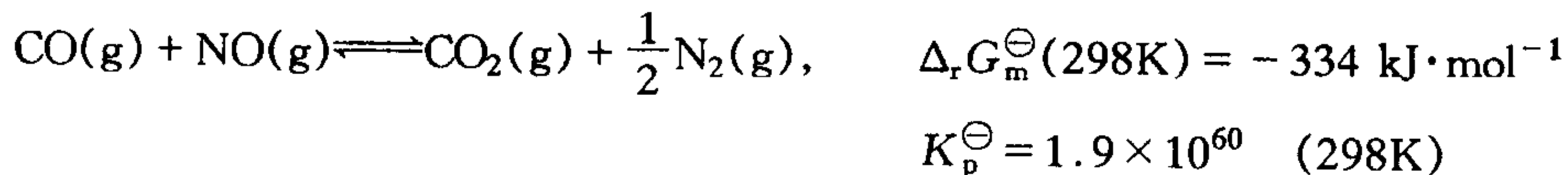
| T/K | 298 | 473 | 673 |
|---------------------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| $1/T \times 10^3/\text{K}^{-1}$ | 3.36 | 2.11 | 1.49 |
| K_p | 6.2×10^5 | 6.2×10^{-1} | 6.2×10^{-4} |
| $\lg K_p$ | 5.79 | -0.21 | -3.22 |

2.6 化学反应速率

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

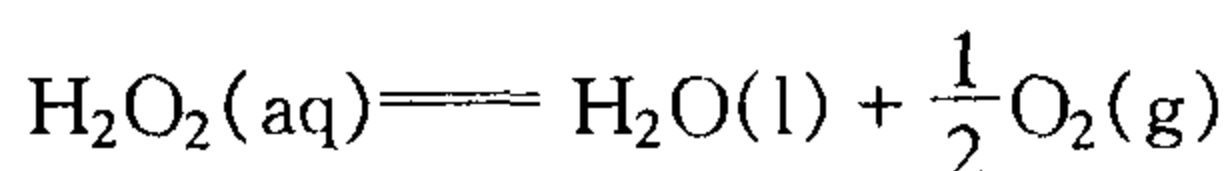


反应, 变成 CO_2 和 N_2 , 则将大大改善汽车尾气对环境的污染。该化学反应的限度是很大的, 可惜它的反应速率极慢, 不能付诸实用。研制这个反应的催化剂是当今关心环境保护工作者非常感兴趣的课题。反应速率的大小, 主要决定于反应物的化学性质, 但也受浓度、温度、压力及催化剂等因素的影响。在化工生产和化学实验过程中, 化学平衡和反应速率的变化, 以及外界条件对它们的影响是错综复杂的。前一节已介绍过化学平衡, 本节将集中讨论反应速率问题。许多实际问题需要从两方面综合考虑。

2.6.1 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(H_2O_2)水溶液中若含有少量 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 H_2O_2 浓度的变化。若有一份浓度为 $0.80\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 H_2O_2 溶液(含少量 I^-),它在分解过程中浓度变化如表 2-14 所示。将 H_2O_2 浓度对时间作图,得图 2-5。

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 H_2O_2 分解的第一个 20 分钟, H_2O_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 2-14 中 $0.40\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}/20\text{分}$ (即 $0.020\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$) 是在这 20 分钟之内的平均速率(average rate)。表 2-14 所列举的都是平均速率。

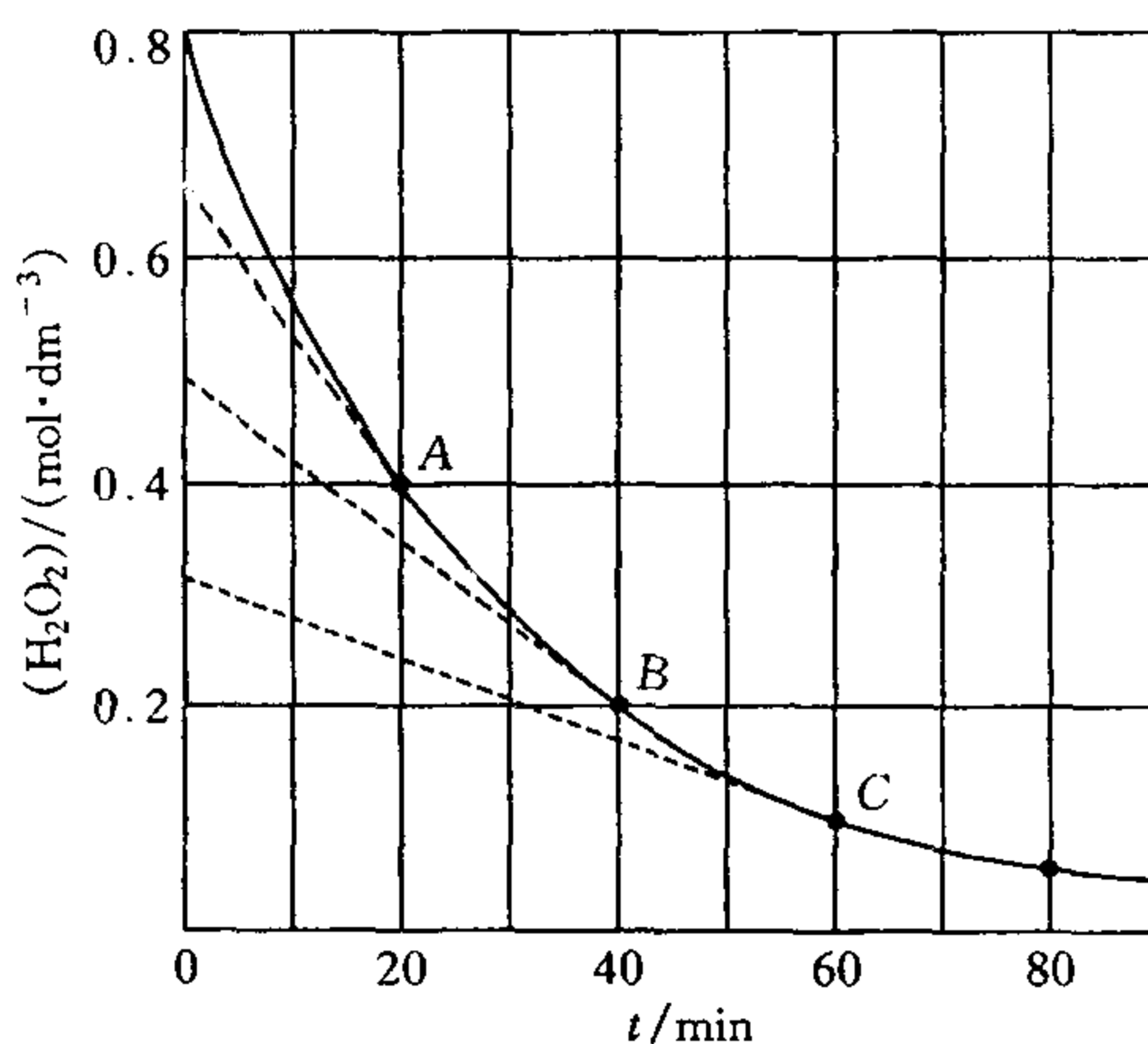


图 2-5 H_2O_2 分解反应的浓度-时间曲线

表 2-14

H_2O_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 $-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1})$ |
|----------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0 | 0.80 | |
| 20 | 0.40 | $0.40/20 = 0.020$ |
| 40 | 0.20 | $0.20/20 = 0.010$ |
| 60 | 0.10 | $0.10/20 = 0.0050$ |
| 80 | 0.050 | $0.050/20 = 0.0025$ |

$$v = -\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t = -[(\text{H}_2\text{O}_2)_2 - (\text{H}_2\text{O}_2)_1]/(t_2 - t_1)$$

式中, (H_2O_2) 代表 H_2O_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

$$v = -\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t$$

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)

$$\lim[-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t] = -d(\text{H}_2\text{O}_2)/dt$$

图 2-5 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 $(0.40 - 0.68)/20 = -0.014\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$, 这就表示在第 20 分钟, 当 H_2O 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 $(0.20 - 0.50)/40 = -0.0075\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{min}^{-1}$, 代表在第 40 分钟当 H_2O 浓度为 $0.20\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的瞬时速率

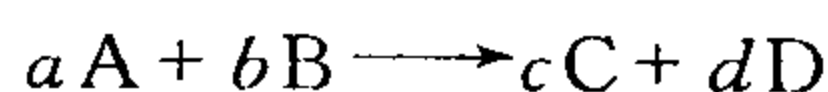
为 $0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。同理, C 点斜率等于 $-0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$, 表示在第 60 分钟当 H_2O_2 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的瞬时速率等于 $0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。平均速率和瞬时速率是略有差异的速率表示法, 可视工作需要选用。在第 20 分钟的瞬时速率大致等于 0~40 分钟间的平均速率

$$\begin{aligned} -\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t &= -[(\text{H}_2\text{O}_2)_2 - (\text{H}_2\text{O}_2)_1]/(t_2 - t_1) \\ &= -(0.20 - 0.80)/(40 - 0) = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

② 在 H_2O_2 的分解反应中, H_2O_2 的分解和 O_2 的产生是同时发生的, 所以反应速率可以用 H_2O_2 浓度的降低表示, 也可以用 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

$$\begin{aligned} -\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t &= 0.40/20 = 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \\ +\Delta(\text{O}_2)/\Delta t &= 0.20/20 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t$ 和 $+\Delta(\text{O}_2)/\Delta t$ 数值明显不同, 这是因为每减少 1 mol H_2O_2 时, 只生成了 0.5 mol 的 O_2 。用 $-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t$ 或 $+\Delta(\text{O}_2)/\Delta t$ 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 $d(C)/dt$ 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



速率 $v = -1/a \times d(\text{A})/dt = -1/b \times d(\text{B})/dt = 1/c \times d(\text{C})/dt = 1/d \times d(\text{D})/dt$

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 H_2O_2 分解放出 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称为初速率(initial drate), 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 H_2O_2 分解反应, 实际上用量气管测定 O_2 体积随时间的变化, 然后计算 O_2 的生成量及 H_2O_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。

2.6.2 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, H_2O_2 浓度逐渐减小, 反应速率也逐渐变小。由图 2-5 中 A, B, C 各点分别画切线, 求得 H_2O_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 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------|--------|--------|
| $v = -d(\text{H}_2\text{O}_2)/dt/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1})$ | 0.014 | 0.0075 | 0.0038 |

这些数据表明, H_2O_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

$$v = -d(\text{H}_2\text{O}_2)/dt = k(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (2-35)$$

式中,比例常数 k 叫做反应速率常数,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。

NO_2 和 CO 起反应生成 NO 和 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 NO_2 - CO 体系进行试验,测定反应速率,一些实验数据列入表 2-15。分别比较甲乙丙 3 组试验,当各组 NO_2 的浓度相同时, CO 的浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与 CO 的浓度成正比。再从表的横向进行比较, CO 浓度固定时,当 NO_2 浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与 NO_2 浓度也成正比。由此可见,该反应速率与 CO 浓度及 NO_2 浓度乘积成正比,即

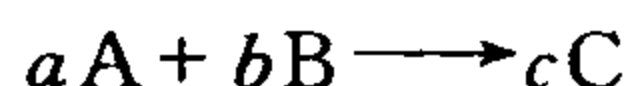
$$v = -d(\text{NO}_2)/dt = -d(\text{CO})/dt = k(\text{NO}_2)(\text{CO}) \quad (2-36)$$

表 2-15 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 | | |
|------|--------------------|-------------------------------------------------------------|------|--------------------|-------------------------------------------------------------|------|--------------------|-------------------------------------------------------------|
| (CO) | (NO ₂) | $v_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ | (CO) | (NO ₂) | $v_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ | (CO) | (NO ₂) | $v_0/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ |
| 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 |

速率方程式(2-35)和式(2-36)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

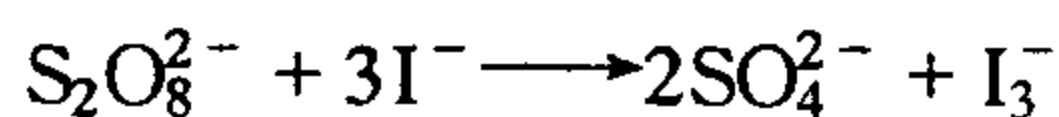


是基元反应,那么表示反应速率和浓度关系的速率方程式

$$v = -1/a \times d(\text{A})/dt = -1/b \times d(\text{B})/dt = 1/c \times d(\text{C})/dt = k(\text{A})^a(\text{B})^b \quad (2-37)$$

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。式(2-37)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 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 和碘化钾(KI)在水溶液中发生



的氧化还原反应。参考表 2-16 数据可以看到,反应速率既与 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度成正比,也与 I^- 浓度成正比,即

$$-d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/dt = k(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})(\text{I}^-)$$

而不是

$$-d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/dt = k(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})(\text{I}^-)^3$$

表 2-16 反应 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_3^-$ 的反应速率(室温)

| $(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $(\text{I}^-)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$ | $-\text{d}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\text{d}t/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$ |
|-----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 0.038 | 0.060 | 1.4×10^{-5} |
| 0.076 | 0.060 | 2.8×10^{-5} |
| 0.076 | 0.030 | 1.4×10^{-5} |

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相关,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。在下节讨论反应机理时还将讨论这个问题。

速率方程式里浓度的“方次”叫做反应的“级数”,例如对于反应



速率 $v = k(\text{A})^m(\text{B})^n$,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,必须由实验测定速率常数和反应级数。

2.6.3 温度与反应速率、活化能

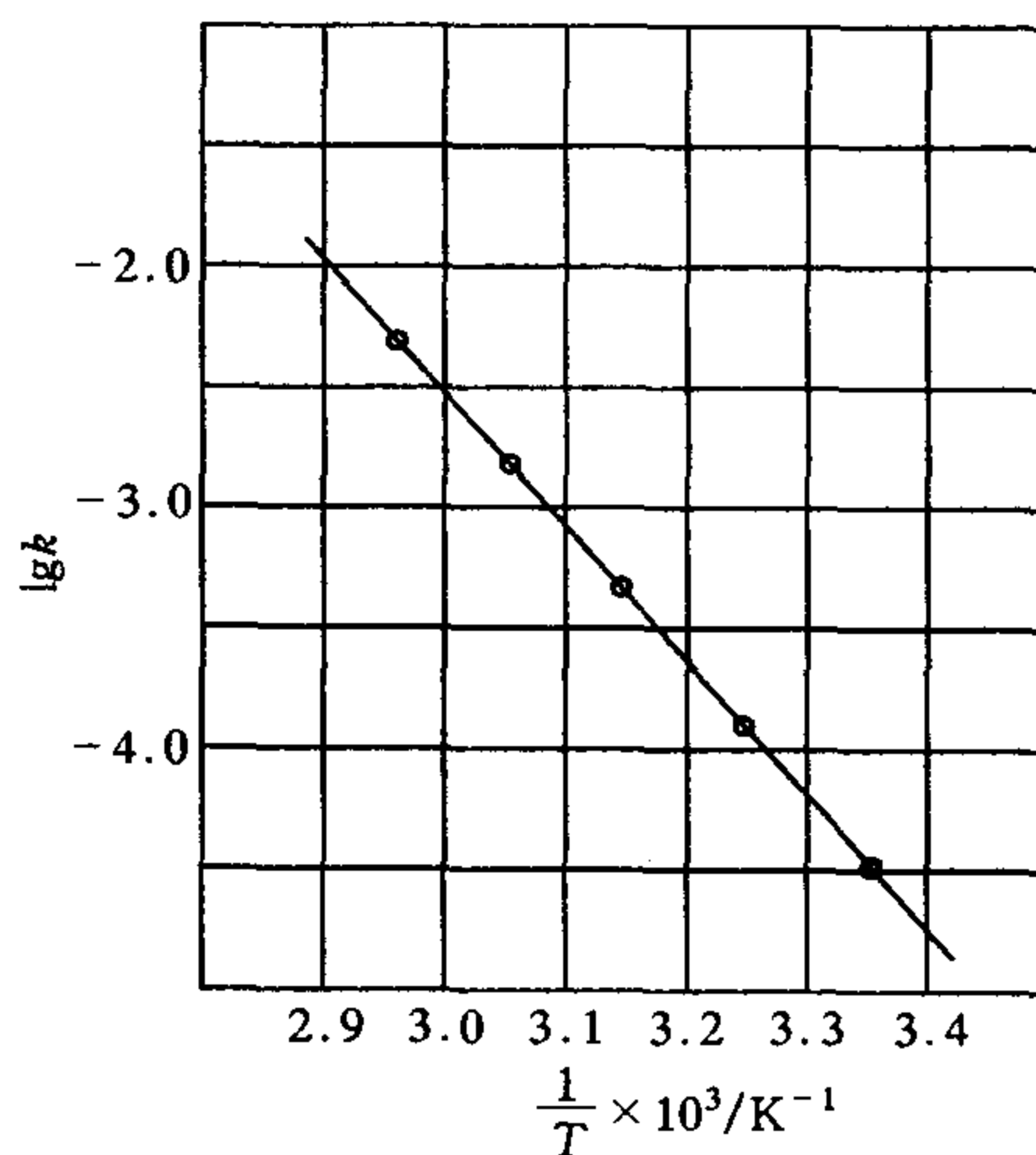
一般说来,温度越高反应进行越快,温度越低反应进行越慢,这不仅是化学工作者熟悉的现象,也是人们的生活常识。夏季室温高,食物容易腐烂变质,但放在冰箱里的食物就能贮存较长的时间;大米泡在 25°C 的水里做不成米饭,只有加热沸腾生米变成熟饭的过程才能很快进行,而用高压锅烧饭的速率更快,因为其中水温可达 110°C 。

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

$$\lg k = A + B/T \quad (2-38)$$

式中, A 和 B 都是常数。表 2-17 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 $1/T$ 的直线关系如图 2-6 所示。

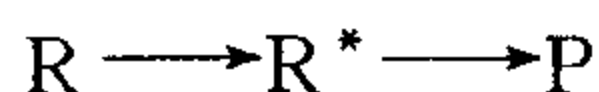
图 2-6 N_2O_5 分解反应的 $\lg k - 1/T$ 图表 2-17 在不同温度下反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 的速率常数

| T/K | $(1/T)/\text{K}^{-1}$ | k/s^{-1} | $\lg k$ |
|--------------|-----------------------|-----------------------|---------|
| 338 | 2.96×10^{-3} | 487×10^{-5} | -2.31 |
| 328 | 3.05×10^{-3} | 150×10^{-5} | -2.82 |
| 318 | 3.15×10^{-3} | 49.8×10^{-5} | -3.30 |
| 308 | 3.25×10^{-3} | 13.5×10^{-5} | -3.87 |
| 298 | 3.36×10^{-3} | 3.46×10^{-5} | -4.46 |

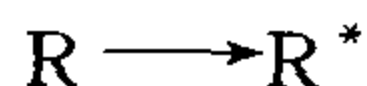
式 $\lg k = A + B/T$ 与 $\lg K_p = [-\Delta H^\ominus/(2.30R)] \times 1/T + C$ 很相似,这是 1884 年从热力学函数导出的平衡常数 K 与温度 T 的关系式。根据实验结果,并参考 van't Hoff 方程,1889 年 Arrhenius 提出反应速率经验公式 $\left(\lg k = \frac{-E_a}{2.303R} \times \frac{1}{T} + C \right)$;其中 C 和 A 都是积分

常数, R 是气体常数, E_a 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 E_a 也叫做“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^*) 才能转变成产物 P :



R 与 R^* 处于动态平衡, 由 $R \longrightarrow R^*$ 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。

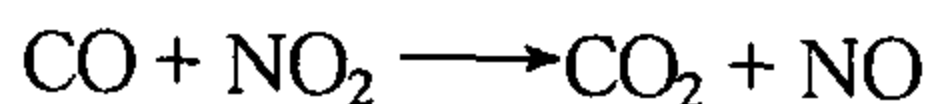
① 反应物分子必须相互碰撞才有可能发生反应, 反应速率的快慢与单位时间内碰撞次数 Z (即碰撞频率) 成正比。化学反应是旧键破坏新键生成的过程, 相互碰撞就是指两个分子以很大的速度相互趋近, 彼此落到电场作用力的范围之内, 发生化学键改组。在常温常压的气体分子之间相互碰撞的机会是很大的, 其数量级高达 10^{29} 次 $\cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。碰撞频率显然与浓度成正比, 此外温度越高碰撞次数也越多, 这是因为温度越高分子运动的速率越快。设有 A 、 B 两种分子相互碰撞起反应生成 C , A 和 B 的浓度分别是 (A) 和 (B) , 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 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$, 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 $1.2 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 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“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, 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 $\ln f = -E_c/(RT)$ 叫做能量因子。

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 2-7 所示, 若 CO 与 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。

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

$$v = Z \times f \times P$$

取对数,就有

$$\lg v = \lg(Z \times P) - E_c / (2.303RT)$$

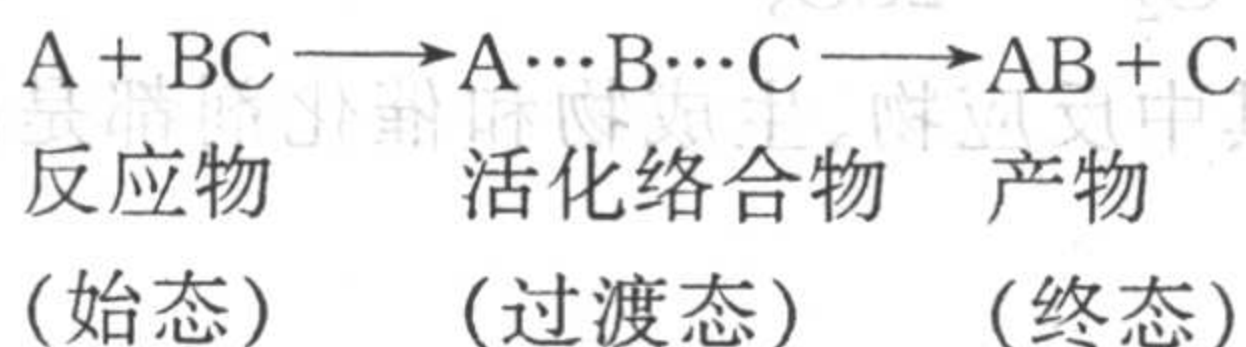
与 Arrhenius 公式

$$\lg k = C - E_c / (2.303RT)$$

比较,可见按碰撞理论导出的上式和 Arrhenius 经验公式相符,能量因子中的 E_c 近似等于活化能 E_a 。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,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,20 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。“过渡态和 Arrhenius 活化态”设想是一致的。按照过渡状态理论,过渡态和始态的位能差就是活化能,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。本节要求的重点是实验活化能。

2.6.4 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

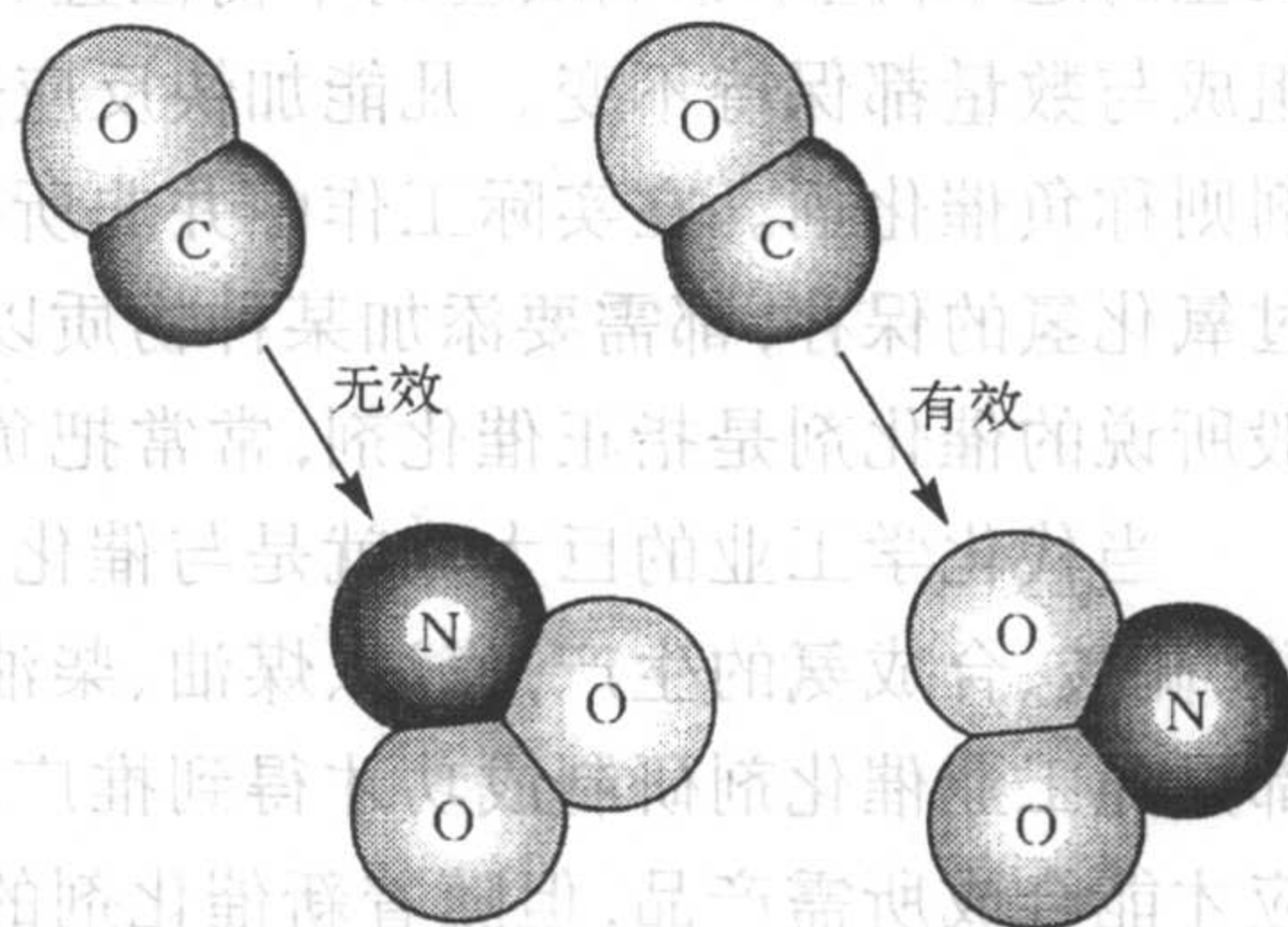


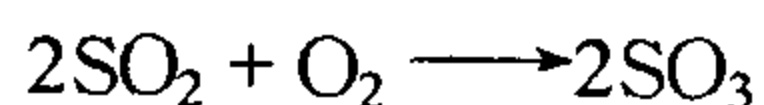
图 2-7 分子碰撞的方位因素

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,常常把负催化剂叫做抑制剂。

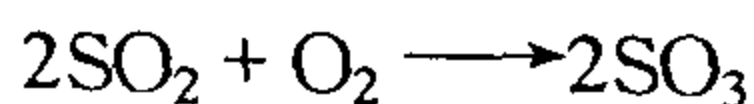
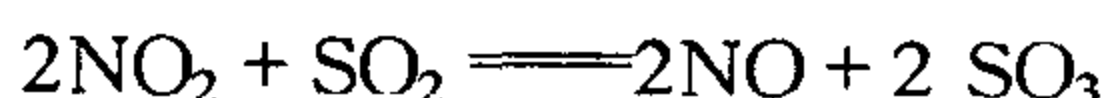
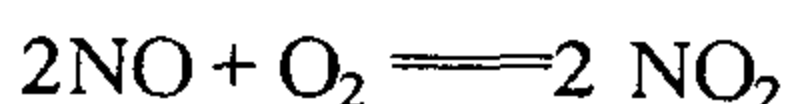
当代化学工业的巨大成就是与催化剂在工业上的广泛应用分不开的。无机化工原料硝酸、硫酸、合成氨的生产,汽油、煤油、柴油的精制,塑料、橡胶以及化纤单体的合成和聚合等,都是随工业催化剂研制成功才得到推广应用的。传统的有机合成要用多种原料经过多步反应才能合成所需产品,但随着新催化剂的发现,它们可以由简单原料直接合成。如制备环氧乙烷的旧法是先由 Cl_2 氧化 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$,再用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 脱去 H 和 Cl ,这种迂回氧化法,借助于 Cl_2 的氧化能力,又需要使用 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。当找到银催化剂(以 Al_2O_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突跃。

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。

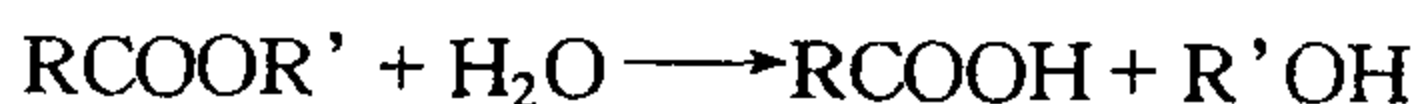
均相催化可以是气相的或液相的。例如 NO 可以催化



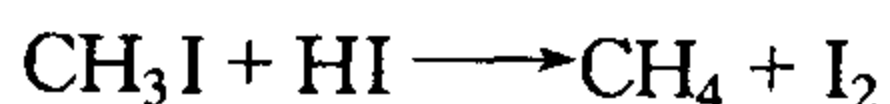
的反应,其中反应物、生成物和催化剂都是气态物质。这是一个气态均相(homogeneous)催化反应, NO 改变了 SO_2 变为 SO_3 的反应历程,使活化能大大降低而速率加快。



酯类的水解必须加些酸作催化剂,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。



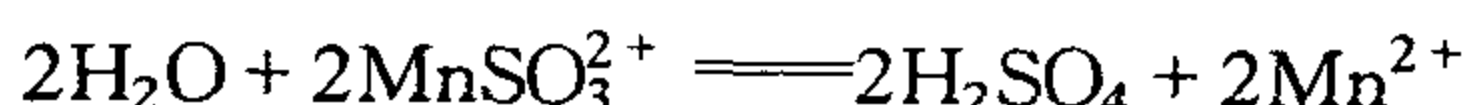
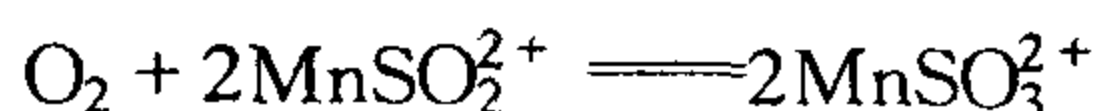
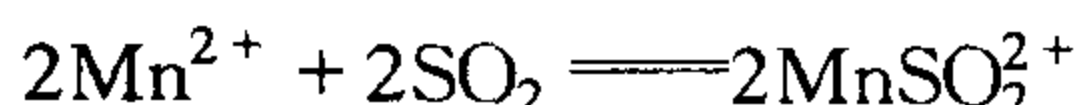
催化剂之所以能加快反应速率是因为降低了活化能。对于均相催化,一般可用形成“中间活化络合物”来说明,如 CH_3CHO 分解反应在 518°C 左右的活化能为 $190\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而用 I_2 作催化剂时活化能则降为 $136\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,这是因为 I_2 和 CH_3CHO 生成了中间产物 CH_3I ,改变了反应历程。



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, 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 N_2O 气体分子分解为 N_2 和 0.5O_2 的反应活化能是 $250 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,当它被 Au 吸附后,由于 N_2O 的氧原子与金表面的 Au 原子成键形成中间产物,其结果是削弱了 $\text{N}-\text{O}$ 键, N_2O 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,但它们都相当昂贵,而催化反应却只在表面进行,因此我们就选用硅胶(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,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 SO_2 和 NO_x 等酸性化合物,经过液相催化反应生成 H_2SO_4 和 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 Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 等盐)往往是水气分子凝聚成水滴的凝结核,当 SO_2 和 O_2 被这些水滴吸附后,便可发生



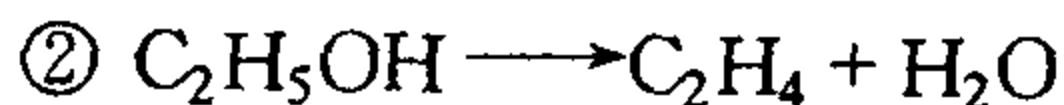
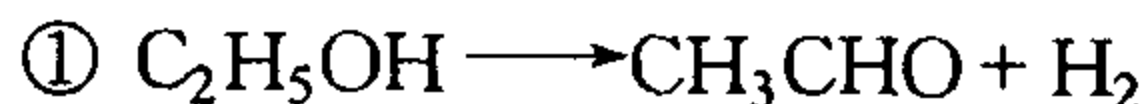
催化反应,实验测定反应速率 $v = k(\text{SO}_2)$,符合一级反应速率公式。

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 NH_3 和 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, $E_a = 36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在体内反应速率相当快。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,人们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量度,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 CH_3CHO ,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 Cu 粉在 $200\sim 250^{\circ}\text{C}$ 可以加速反应①,主要生成 CH_3CHO ;而氧化铝在 $250\sim 350^{\circ}\text{C}$ 则可加速反应②,主要生成 C_2H_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匪浅。烯烃直接氧化催化剂研制成功,这是 20 世纪 60 年代的重大成就,如乙烯和氧气可同时发生 3 种反应。 C_2H_4 和 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 C_2H_4 完全燃烧的反应,变成了无用的 CO_2 、 H_2O 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_2 - PdCl_2 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粒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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 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,而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在 Al_2O_3 表面则 H 和 OH 被同一活化中心吸附,而发生脱水反应

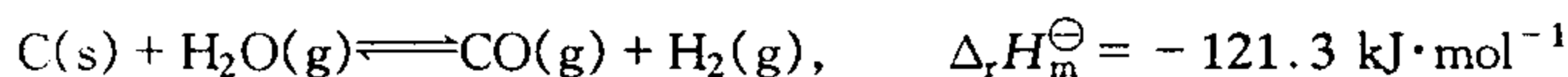
由于碳原子以四面体向成键,上述化合物中的 H 或 OH 基只有在空间以合适的方位和距离才能被活性中心所吸附,即吸附的方式与固体催化剂表面结构有关。酶催化的结构和机理复杂得多。可用一种简单图形表示其锁钥的关系,至于活化中心的结构是什么?目前还没有统一的理论,诸家说法都只能解释一些局部的现象。均相催化反应的选择性,则可从中间催化络合体的形成和分解进行解释。

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 $1\times 10^{-9}\text{molPH}_3$ 的存在,就能使 SO_2 转化为 SO_3 的铂(Pt)催化剂的活性显著下降,而 $22\times 10^{-9}\text{mol}$ 的 PH_3 可使铂催化剂完全失效。 N_2 和 H_2 混合气中含 0.002% 的 CO 就能使合成氨反应催化剂 Fe 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,这就叫做催化剂的再生。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。

思考题

1. 何谓理想气体? 引入理想气体概念的意义是什么?
2. 摩尔气体常数 R 的单位和数值是依据什么确定的? 常用的 R 值有哪几种表达方式?
3. 理想气体方程式的适用范围是什么?
4. 实际气体与理想气体有何区别?
5. 何谓范德华方程式? 式中各项分别表示什么意义?
6. 什么是状态函数? 它具有哪些性质? 下列哪些物理量是系统的状态函数: 功(W), 焓(H), 热(Q), 体积(V), 内能(U), 密度(ρ), 熵(S), 温度(T)。
7. 在化学中热和功的符号是怎样规定的?
8. 热化学方程式与一般方程式有何异同? 书写热化学方程式时要注意些什么?
9. 化学热力学中的“标准状态”指什么?
10. 何谓物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓? 如何应用它们去求算化学反应的热效应?
11. 对于可逆反应:



下列说法你认为正确与否?

- (1) 达到平衡时各反应物和生成物的浓度相等;
 - (2) 达到平衡时各反应物和生成物的浓度不再随时间的变化而改变;
 - (3) 加入催化剂可以缩短反应达到平衡的时间;
 - (4) 增加压力对平衡无影响;
 - (5) 升高温度, 平衡向右移动。
12. 判断化学反应能否自发进行的依据是什么? 能否用反应的 $\Delta_r H$ 或 $\Delta_r S$ 作为判据? 为什么?
 13. 怎样把反应的吉布斯自由能变与平衡常数联系起来? 如何利用 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_r S_m^\ominus$ 或 $\Delta_r G_m^\ominus$ 把反应的平衡常数联系起来? 写出有关的计算公式。
 14. 选择填空(将所有正确答案的标号填入空格内):
 - (1) 在恒温恒压下, 某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 这表明该反应_____
 - (a) 一定可以自发进行。
 - (b) 一定不可能自发进行。
 - (c) 是否可能自发进行, 还需进行具体分析。

第3章 水化学与环境污染 化学与生活

【内容提要和学习要求】

第2章已讨论了化学平衡的一般原理。由于许多重要的化学平衡或化学反应存在于水溶液中,水溶液中的化学平衡或化学反应具有一些特殊的规律,需作进一步讨论。

本章着重介绍以下内容:简述溶液的通性及应用,进而讨论可溶电解质在水溶液中的单相离子平衡,再讨论难溶电解质的多相离子平衡,最后介绍水的污染及其处理。还要了解一些与生活关系较大的相关化学知识。

本章学习的主要要求可分为以下几点。

- (1) 了解溶液的通性(蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降及渗透压)。
- (2) 明确酸碱的电离平衡,能进行 pH 值的基本计算,了解酸碱理论,掌握缓冲溶液的配制及有关计算,了解配离子的解离平衡及平衡移动。
- (3) 掌握溶度积和溶解度的基本计算,了解溶度积规则及其应用。
- (4) 了解自然环境中水的污染及一些基本的处理方法及原理。
- (5) 根据不同专业的需要了解阅读材料中的有关内容。

3.1 溶液的通性

溶液是由溶质和溶剂组成的。由不同的溶质和水或其他溶剂组成的溶液可以有不同的性质。例如溶液的颜色、导电能力、体积的变化等。但是所有的溶液都具有一些共同的性质,即通性。

溶液的通性,在这里只扼要讨论由不同的难挥发性溶质 B 和溶剂 A 组成的溶液,溶剂中加入了溶质就会引起蒸气压下降、沸点上升和凝固点下降,以及溶液存在一定的渗透压等。工业上应用的干燥剂、抗凝剂、冷冻剂以及反渗透技术都与这些性质有关。下面按溶质的不同分为非电解质溶液和电解质溶液并分别讨论之。

3.1.1 非电解质溶液的通性

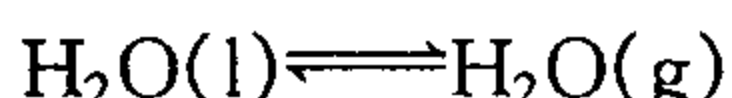
根据实验结果得知,难挥发性的非电解质稀溶液的性质(蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和溶液渗透压)与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比。此定律叫做稀溶液定律,又称为依数定律。以上性质又称为稀溶液的依数性。

(1) 溶液的蒸气压下降

① 蒸气压。如果把一杯液体的水置于密闭的容器中,液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出,成为蒸气分子,这个过程叫做蒸发,又称为气化。蒸发是吸热过程,也是系统熵值增大的过程。相反,蒸发出来的蒸气分子在液面上的空间不断运

动时,某些蒸气分子可能碰到液面,为液体分子所吸引而重新进入液体中,这个过程叫做凝聚。凝聚是放热过程,同时系统的熵值减小。由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的,蒸发刚开始时,蒸气分子不多,凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行,蒸气浓度逐渐增大,凝聚的速率也就随之加大。当凝聚的速率和蒸发的速率达到相等时,液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时,蒸气所具有的压力叫做该温度下液体的饱和蒸气压,或简称蒸气压。

以水为例,在一定温度(如 298K)下达到如下相平衡时:



$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 所具有的压力 [$p_A^*(\text{H}_2\text{O}) = 3167\text{Pa}$] 即为该温度下的蒸气压。

② 蒸气压下降。由实验可测出,若往溶剂(如水)中加入任何一种难挥发的溶质,使它溶解而生成溶液时,溶剂的蒸气压便下降。即在同一温度下,溶有难挥发溶质 B 的溶液中,溶剂 A 的蒸气压 p_A 总是低于纯溶剂 A 的蒸气压 p_A^* 。在这里,所谓溶液的蒸气压,实际是指溶液中溶剂的蒸气压(因为溶质是难挥发的,其蒸气压可忽略不计)。同一温度下,纯溶剂蒸气压 p_A^* 与溶液蒸气压 p_A 之差叫做溶液的蒸气压下降。

溶液的蒸气压比纯溶剂的要低的原因可以理解如下:由于溶剂溶解了难挥发的溶质后,溶剂的一部分表面或多或少地被溶质的微粒所占据,从而使得单位时间内从溶液中蒸发出的溶剂分子数比原来从纯溶剂中蒸发出的分子数要少,也就是使得溶剂的蒸发速率变小。纯溶剂气相与液相之间原来势均力敌的蒸发与凝聚两个过程,在加入难挥发溶质后,由于溶剂蒸发速率的减小,使凝聚占了优势,结果使系统在较低的蒸气浓度或压力下,溶剂的蒸气(气相)与溶剂(液相)重建平衡。因此,在达到平衡时,存在着难挥发溶质的溶液中溶剂的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。显然,溶液的浓度越大,溶液的蒸气压下降越多。

在一定温度下难挥发的非电解质稀溶液中溶剂的蒸气压下降 ($\Delta p = p_A^* - p_A$) 与溶质的摩尔分数 x_B (即 $\frac{n_B}{n}$) 成正比,其数学表达式为

$$\Delta p = p_A^* x_B \quad (3-1)$$

(2) 溶液的沸点上升和凝固点下降

在水与水蒸气的相平衡中,由于水的蒸发是吸热的,温度升高,增加温度平衡向吸热方向移动,水的蒸气压增大。从有关表中可查出不同温度时水的蒸气压。

日常生活中可以看到:在严寒的冬季里,晾洗的衣服上结的冰可以逐渐消失,大地上的冰雪不经融化也可以逐渐减少乃至消失,而樟脑(萘)丸在常温下就易逐渐挥发。这些现象说明固体表面的分子也能蒸发。如果把固体放在密封的容器内,固体(固相)和它的蒸气(气相)之间也能达成平衡,此时固体具有一定的蒸气压。固体的蒸气压也随温度的升高而增大。

当某一液体的蒸气压等于外界压力时,液体就会沸腾,此时的温度称为该液体的沸点,以 bp (boiling point 的缩写) 表示。而某物质的凝固点(或熔点)是该物质的液相蒸气压和固相蒸气压相等时的温度,以 fp (freezing point 的缩写) 表示。若固相蒸气压大于液相蒸气压,则固相就要向液相转变,即固体熔化。反之,若固相蒸气压小于液相蒸气压,则液相就要向固相转变。总之,若固液两相的蒸气压不等,两相就不能共存,必有一相要向另一相转化。

一切可形成晶体的纯物质,在给定条件下,都有一定的凝固点和沸点。但溶液的情况并

非如此,一般由于溶质的加入会使溶剂的凝固点下降、溶液的沸点上升。而且溶液越浓,凝固点和沸点改变越大。

这些现象是由于溶液中溶剂的蒸气压力下降所引起的,现在通过水溶液的例子来说明这个问题。

以蒸气压力为纵坐标,温度为横坐标,画出水 and 冰的蒸气压力曲线,如图 3-1 所示。水在正常沸点(373.15 K)时,其蒸气压力恰好等于外界压力(101.325kPa)。如果水中溶解了难挥发性的溶质,其蒸气压力就要下降。因此,溶液中溶剂的蒸气压力曲线就低于纯水的蒸气压力曲线,在 373.15K 时溶液的蒸气压力就低于 101.325kPa。要使溶液的蒸气压力与外界压力相等,以达到其沸点,就必须把溶液的温度升到 373.15K 以上。从图 3-1 可见,溶液的沸点比水的沸点高 ΔT_{bp} (沸点上升度数)。

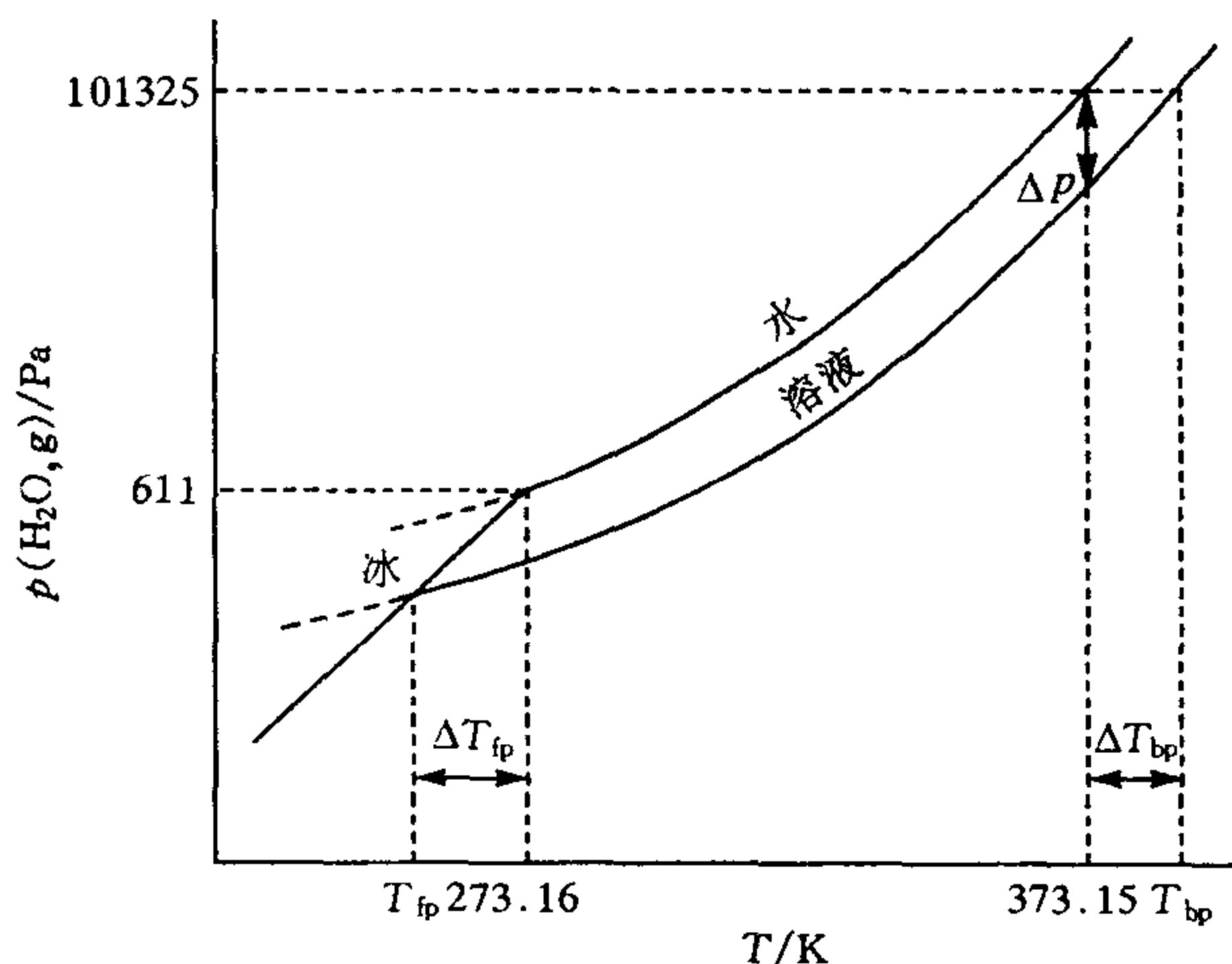


图 3-1 水溶液的沸点上升和凝固点下降示意图

从图 3-1 还可以看到,在 273.16K 时,冰的蒸气压力曲线和水的蒸气压力曲线相交于一点,即此时冰的蒸气压力 and 水的蒸气压力相等,均为 611Pa。由于溶质的加入使所形成的溶液的溶剂蒸气压力下降。这里必须注意到,溶质是溶于水中而不溶于冰中,因此只影响水(液相)的蒸气压力,对冰(固相)的蒸气压力则没有影响。这样,在 273.16K 时,溶液的蒸气压力必定低于冰的蒸气压力,冰与溶液不能共存,冰要转化为水,所以溶液在 273.15 K 时不能结冰。如果此时溶液中放入冰,冰就会融化,在融化过程中要从系统中吸收热量,因此系统的温度就会降低。在 273.15K 以下某一温度时,冰的蒸气压力曲线与溶液的溶剂蒸气压力曲线可以相交于一点,这温度就是溶液的凝固点。它比纯水的凝固点要低 ΔT_{fp} (凝固点下降度数)。

溶液的溶剂蒸汽压下降度数与溶液的浓度有关,而溶剂蒸汽压下降又导致了凝固点下降和沸点升高,因此,凝固点下降和沸点升高也必然与溶液的浓度有关。

难挥发的非电解质稀溶液的凝固点下降和沸点升高与溶液的质量摩尔浓度(每千克溶剂所含溶质物质的量)成正比。

$$\Delta T_{fp} = \kappa_{fp} m \quad (3-2)$$

$$\Delta T_{bp} = \kappa_{bp} m \quad (3-3)$$

比例常数(单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$)可查表。

表 3-1

一些溶剂的摩尔沸点上升和凝固点下降常数

| 溶 剂 | 沸点/℃ | $\kappa_{bp}/$ (K·kg·mol ⁻¹) | 凝固点/℃ | $\kappa_{fp}/$ (K·kg·mol ⁻¹) |
|-----|--------|---------------------------------------------|-------|---------------------------------------------|
| 醋酸 | 117.9 | 2.530 | 16.66 | 3.90 |
| 苯 | 80.100 | 2.53 | 5.533 | 5.12 |
| 氯仿 | 61.150 | 3.62 | | |
| 水 | 100.00 | 0.515 | 0.0 | 1.853 |

(3) 溶液的渗透压

纯水和蔗糖溶液被半透膜隔开,则可发生渗透现象。

如通过图 3-2 的装置用半透膜(是只允许溶剂分子通过的半透膜)把溶液和纯溶剂隔开,这时溶剂分子在单位时间内进入溶液内的数目要比溶液内的溶剂分子在同一时间内进入纯溶剂的数目为多。结果使得溶液的体积逐渐增大,溶液中的液面逐渐上升。渗透是溶剂通过半透膜进入溶液的单方向扩散过程。

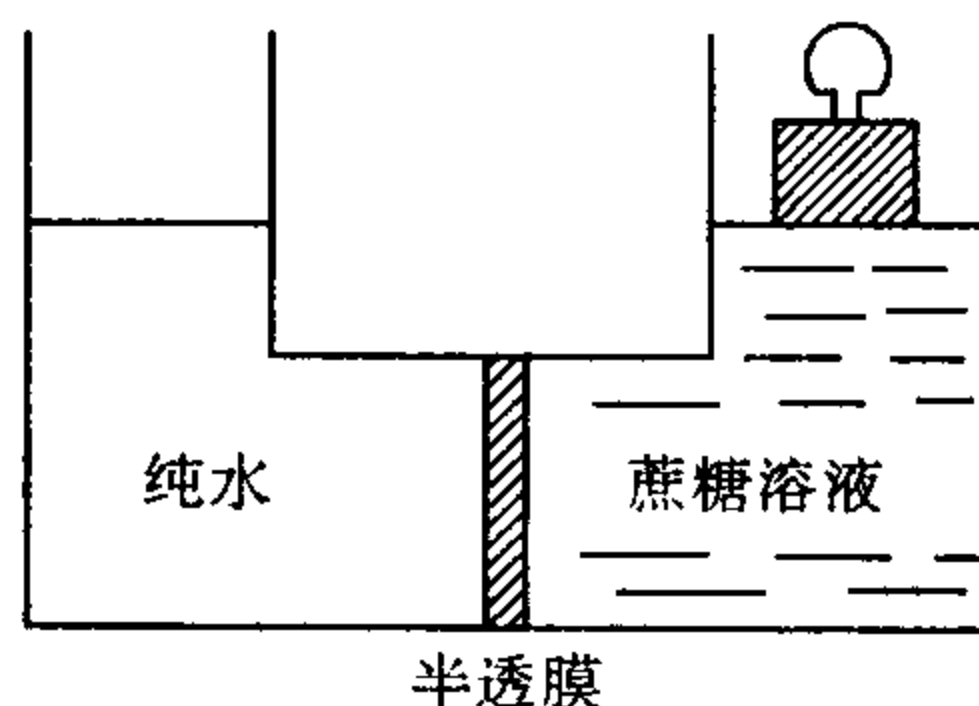


图 3-2 渗透现象

若要使膜内溶液与膜外纯溶剂的液面相平,即要使溶液的液面不上升,必须在溶液液面上增加一定压力,使在单位时间内,溶剂分子从两个相反的方向通过半透膜的数目彼此相等,即达到渗透平衡。这样,溶液液面上所增加的压力就是这个溶液的渗透压力。因此渗透压是为维持被半透膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的额外压力。如果外加在溶液上的压力超过了渗透压,则反而会使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动,使纯溶剂的体积增加,这个过程叫做反渗透。反渗透的原理广泛应用于海水淡化、工业废水或污水处理和溶液的浓缩等方面。

难挥发的非电解质稀溶液的渗透压与溶液的物质的量浓度及绝对温度成正比。若以 Π 表示渗透压, c 表示物质的量浓度, T 表示热力学温度, n 表示溶质的物质的量, V 表示溶液的体积,则

$$\Pi = cRT = (n/V)RT$$

或

$$\Pi V = nRT \quad (3-4)$$

这一方程式的形式与理想气体方程式完全相似, R 的数值也完全一样,但气体的压力和溶液的渗透压产生的原因是不同的。气体由于它的分子运动碰撞容器壁而产生压力,但溶液的渗透压是溶剂分子渗透的结果。

渗透压在生物学中具有重要意义。有机体的细胞膜大多具有半透膜的性质,渗透压是引起水在生物体中运动的重要推动力。

渗透压的数值相当可观,以 298.15K 时 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液的渗透压为例,可按式 (3-4) 计算如下:

由于 $R = 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 浓度的单位应转换为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 即 $c = 0.100 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, 所以 $\Pi = 0.100 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} = 248 \text{ kPa}$ 。

一般植物细胞汁的渗透压约可达 2000 kPa, 所以水分可以从植物的根部被运送到数十米高的顶端。

人体血液平均的渗透压约为 780 kPa。由于人体有保持渗透压在正常范围的要求, 因

此对人体注射或静脉输液时应使用渗透压与人体内的基本相等的溶液,在生物学和医学上这种溶液称为等渗溶液。例如,临床常用的是质量分数为 5.0% 葡萄糖溶液,否则由于渗透作用,可产生严重后果。如果把血红细胞放入渗透压较大(与正常血液的相比)的溶液中,血红细胞中的水就会通过细胞膜渗透出来,甚至能引起血红细胞收缩,并从悬浮状态中沉降下来,如果把这种细胞放入渗透压较小的溶液中,血液中的水就会通过血红细胞的膜流入细胞中,而使细胞膨胀甚至能使细胞膜破裂。

3.1.2 电解质溶液的通性

电解质溶液,或者浓度较大的溶液也与非电解质稀溶液一样具有溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等性质。在日常生活中可见到如海水不易结冰,其凝固点低于 273.15K,而沸点则可高于 373.15K。又如,工业上或实验室中常采用某些易潮解的固态物质,如氯化钙、五氧化二磷等作为干燥剂,就是因为这些物质能使其表面所形成的溶液的蒸气压显著下降,当它低于空气中水蒸气的分压时,空气中水蒸气可不断凝聚而进入溶液,即这些物质能不断地吸收水蒸气。若在密闭容器内,则可进行到空气的分压等于这些物质的(饱和)溶液的蒸气压为止。

再如,利用溶液凝固点下降这一性质,盐和冰的混合物可以作为冷冻剂。冰的表面上有少量水,当盐与冰混合时,盐溶解在这些水里成为溶液。此时,由于所生成的溶液中水的蒸气压低于冰的蒸气压,冰就融化。冰融化时要吸收熔化热,使周围物质的温度降低。例如,采用氯化钠和冰的混合物,温度可以降低到 251K,用氯化钙和冰的混合物,可以降低到 218K。在金属表面处理中,利用溶液沸点上升的原理,使工件在高于 373K 的水溶液中进行处理。例如,使用含 NaOH 和 NaNO_2 的水溶液能将工件加热到 413K 以上。

不仅是水溶液,还可应用固态溶液凝固点下降原理来制备低熔合金。例如钢铁因含有合金元素或杂质,所以其熔点比纯铁的要低。

在金属热处理工艺中,若将钢铁工件在空气中加热到高温时会发生氧化和脱碳现象(钢铁中的碳与氧作用使钢铁中碳成分减少)。因此,加热常在盐浴中进行,盐浴往往用几种盐的混合物(熔融盐),使熔点下降并可调节所需温度范围。例如, BaCl_2 的熔点为 963℃,NaCl 的熔点为 801℃,而含 77.5% BaCl_2 和 22.5% NaCl 的混合盐的熔点则下降到 630℃ 左右。

但是,稀溶液定律所表达的这些依数性与溶液浓度的定量关系不适用于浓溶液和电解质溶液。这是因为在浓溶液中,溶质的微粒较多,溶质微粒之间的相互影响以及溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响大大加强。这些复杂的因素使稀溶液定律的定量关系产生了偏差。而在电解质溶液中,这种偏差的产生则是由于电解质的解离(也称电离)。例如,一些电解质水溶液的凝固点下降数值都比同浓度(m)非电解质溶液的凝固点下降数值要大。这一偏差可用电解质溶液与同浓度的非电解质溶液的凝固点下降的比值 i 来表达, i 是电解质溶液起的作用相当于同浓度的非电解质溶液的倍数。

对于这些电解质溶质的稀溶液,蒸气压下降、沸点上升和渗透压的数值也都比同浓度的非电解质稀溶液的相应数值要大,而且存在着与凝固点下降类似的情况。

一般说来,强电解质如 NaCl, HCl(AB 型)的 i 接近于 2; K_2SO_4 (A_2B 型)的 i 为 2~3; 弱电解质如 CH_3COOH 的 i 略大于 1。因此,对同浓度的溶液来说,其沸点高低或渗透压大小的顺序为: A_2B 或 AB_2 型强电解质溶液 > AB 型强电解质溶液 > 弱电解质溶液 > 非电解质溶液。

弱电解质在水溶液中是小部分解离的,而强电解质在水溶液中可认为是完全解离成离子的,但由于离子相互作用的结果,每一离子周围在一段时间内总有一些带异号电荷的离子包围着,这种周围带异号电荷的离子形成了所谓的“离子氛”。在溶液中的离子不断运动,使离子氛随时拆散又随时形成。由于离子氛的存在,离子受到牵制,不能完全独立行动。这就是强电解质溶液的 i 值不等于正整数以及实验测得的解离度小于 100% 的原因。这种由实验测得的解离度并不代表强电解质在溶液中的实际解离百分率,所以叫做表观解离度。溶液越浓或离子电荷数越大,强电解质的表观解离度越小。

为了定量地描写强电解质溶液由于静电引力限制了离子的活动,而不能百分之百地发挥应有的效应,引入了活度的概念。所谓活度,就是将溶液中离子的浓度乘上一个校正因子——活度因子。设溶液浓度为 c ,活度因子为 f ,则活度 a 为

$$a = fc$$

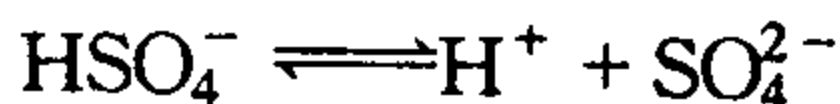
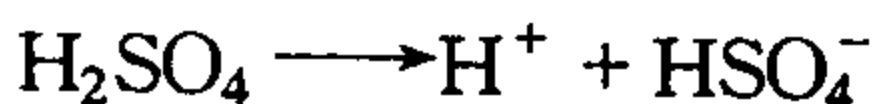
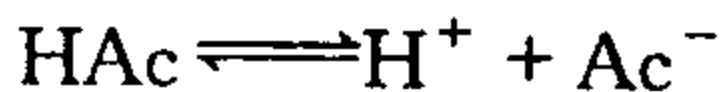
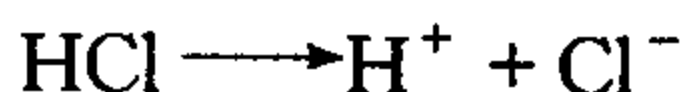
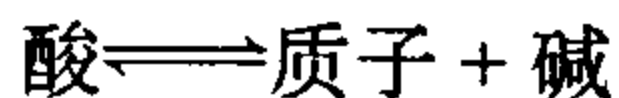
用活度代替浓度后所进行的一些计算,较符合实验结果,所以又称之为有效浓度。活度因子直接反映溶液中离子活动的自由程度。一般说来,活度因子越大,表示离子活动的自由程度越大。溶液越稀,活度因子越接近于 1,当溶液无限稀释时,活度因子等于 1,离子活动的自由程度为 100% (表示离子间距离远,相互没有影响),活度等于离子浓度。

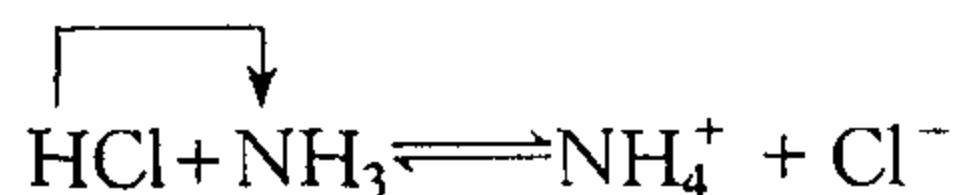
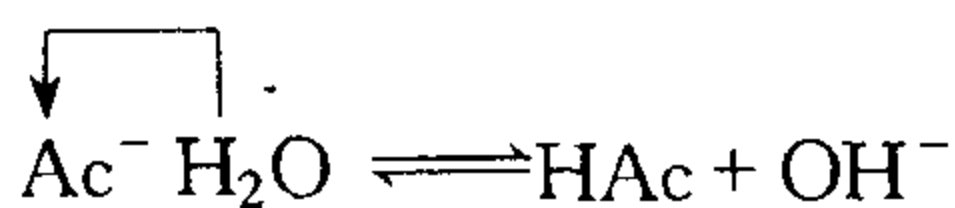
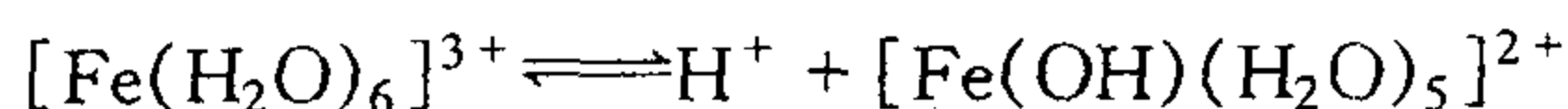
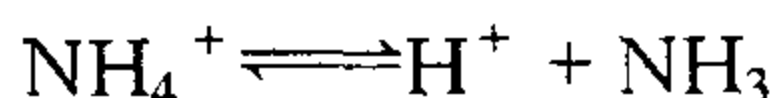
3.2 酸碱理论简介

酸碱反应是一类重要的化学反应,有十分广泛的应用。人类对酸碱的认识,也经历了一个由浅入深逐步发展的历史过程。1884 年,瑞典科学家阿仑尼乌斯提出酸碱电离理论。他提出,酸是在水溶液中电离只生成 H^+ 一种正离子的物质;碱是在水溶液中电离只生成 OH^- 一种负离子的物质;酸与碱作用生成盐和水的反应称中和反应。这一理论的提出,对化学科学的发展起了很大的作用,至今还在广泛应用着。但是,这一理论并不完善,有其局限性。它把酸碱局限于水溶液,而对非水溶剂中的酸碱性问题无法解释。它把碱仅看作电离出 OH^- 的氢氧化物,而对氨水显碱性也无法说明。为此,后来又提出了酸碱质子理论、酸碱电子理论,扩大了酸碱的范围,更新了酸碱的概念。

3.2.1 酸碱质子理论

1923 年,布朗施泰德和劳莱同时独立地提出了质子理论。他们认为,凡能给出质子的物质都是酸;凡能接受质子的物质都是碱。酸和碱并不限于是分子,可以是正离子或负离子。酸给出质子后便生成碱,碱接受质子后就生成酸。这种酸碱对应关系被称为共轭关系,即共轭酸失去一个质子就生成了该共轭酸的共轭碱,共轭碱得到一个质子就生成了该共轭碱的共轭酸。质子理论认为,酸碱反应就是质子转移的反应。如:



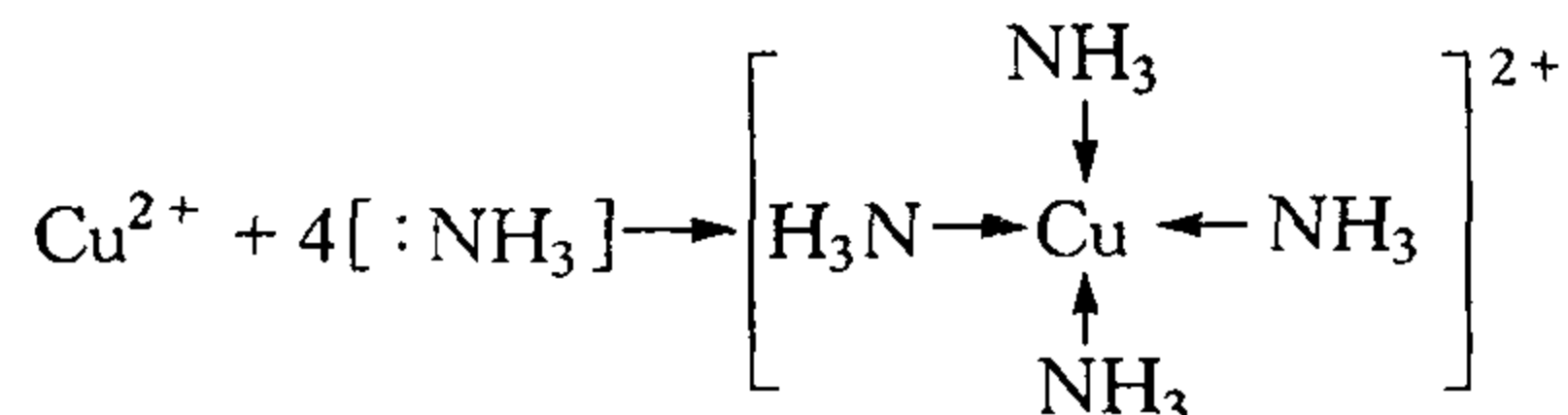


酸碱质子理论,扩大了酸碱的含义和酸碱反应的范围,加深了人们对酸碱的认识,解释了一些用电离理论难以解释的问题。但是,这一理论局限于质子的授受,而对于无质子参加的反应无法说明。

3.2.2 酸碱电子理论

在质子理论提出的同年,美国物理化学家路易斯研究酸碱的电子结构,从电子对的授受提出了路易斯酸碱理论,即酸碱电子理论。这一理论认为,凡能接受电子对的物质就是酸;凡能给出电子对的物质就是碱。这就是说,酸是电子对的接受体,碱是电子对的给予体。酸碱反应就是以配位键形成酸碱配合物的过程。如:

酸碱配合物



这一理论更加扩大了酸碱的范围,对于配合物的研究十分重要。根据配合物的价键理论,配合物的中心离子(或原子)就是电子对的接受体,就是路易斯酸;配位体就是电子对的给予体,就是路易斯碱。

由于这一理论的酸碱范围很广,不便掌握应用,20世纪60年代,又在此基础上提出了软硬酸碱的概念。

3.3 弱电解质的电离平衡

电解质在水溶液中都能解离为带电的离子,但电离程度却有很大的不同。

3.3.1 强电解质与弱电解质

在水溶液中完全电离的电解质称强电解质,部分电离的电解质称弱电解质。强酸、强碱和绝大多数盐,都是强电解质;弱酸、弱碱和少数盐(如 HgCl_2 , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ 等),都是弱电解质。

强电解质在水溶液中虽完全电离,但实验测得的电离度即表观电离度却不是100%。如在25℃时,测得 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液的表观电离度为91%; $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 KCl 溶液为86%。造成这种现象的原因并非这些强电解质没有完全电离,而是完全电离后带相反电荷的正、负离子存在着相互吸引作用所致。这种相互吸引作用使得离子并不完全自由,通过实验方法(如测导电性)测定,结果就达不到100%了。这样一来,溶液离子的有

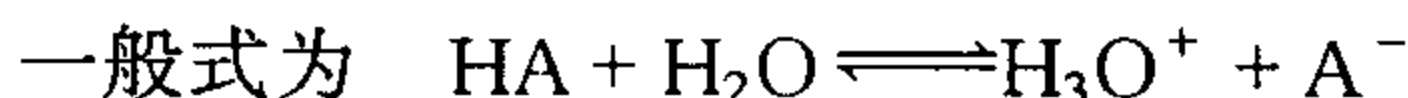
效浓度常常是低于溶液的离子浓度,因为前者根据实验来定,而后者是按完全电离而定。在化学上,把离子的有效浓度称活度,常用 a 表示。但对稀溶液来说,由于离子间的相互牵制作用不显著,活度就近似等于离子浓度。在一般计算中,可用离子浓度代替活度。

3.3.2 一元弱酸、弱碱的电离平衡

由于在水溶液中强电解质实际上是完全电离的,因而不存在电离平衡问题,只有弱电解质溶液中才存在电离平衡。

(1) 一元弱酸的电离平衡

一元弱酸如 HAc(醋酸)、HCN(氢氰酸)、HF(氢氟酸)、HBrO(次溴酸)、HIO(次碘酸)等,它们在水溶液中存在下列电离平衡:



根据平衡原理,有如下关系:

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (3-5)$$

式中, $[\]$ 表示平衡浓度; K_a^\ominus 是弱酸的电离常数,一些常见弱酸的 K_a^\ominus 值,可从手册或书后附表中查到。利用电离常数可以计算溶液各平衡组分的浓度、电离度和 pH 值等。

设一元弱酸的浓度为 c (为分析浓度,或初始浓度),电离度为 a ,则

$$K_a^\ominus = \frac{(ca)^2}{c(1-a)}$$

若电离度很小,则可得

$$a = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c}} \quad (3-6)$$

从上式可以看出,浓度越小,电离度越大,这个关系被称为稀释定律。

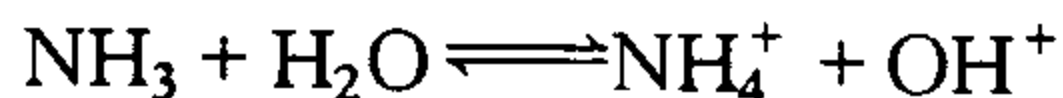
在计算中, K_a^\ominus 较小时,可用 c 代替 $[\text{HA}]$ 作近似处理。在基础无机化学和普通化学的计算中。若 $c/K_a^\ominus > 500$,可作近似计算,其误差不大于 0.2%。不满足上述条件,则应由式 (3-5) 解一元二次方程。

从式 (3-5),可以得出一元弱酸 pH 值的计算公式为

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a^\ominus - \frac{1}{2} \lg c \quad (3-7)$$

(2) 一元弱碱的电离平衡

常见的一元弱碱是氨水,溶液个存在下列平衡



$$K_b^\ominus = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} \quad (3-8)$$

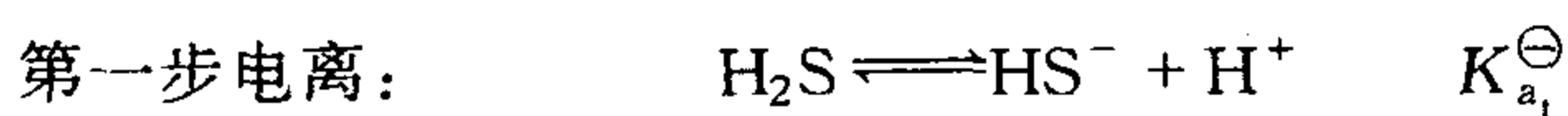
K_b^\ominus 称弱碱电离常数。稀释定律、近似计算公式都同于弱酸。

$$\text{pOH} = \frac{1}{2} \text{p}K_b^\ominus - \frac{1}{2} \lg c \quad (3-9)$$

(3) 多元弱酸的电离平衡

多元弱酸是分步电离的,每一步电离都有一个电离常数。

如氢硫酸:

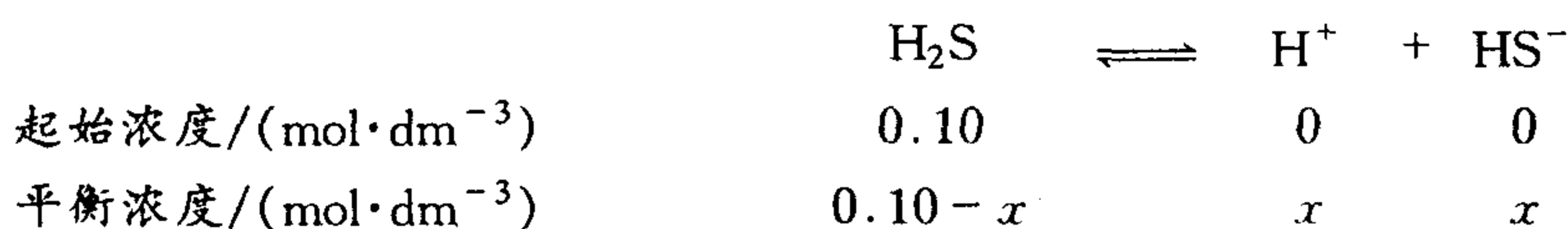


查表可知, $K_{a_1}^\ominus \gg K_{a_2}^\ominus$, 这表明第二步电离比第一步困难得多。溶液中的 H^+ 主要来自第一步电离。第二步电离产生的 H^+ , 还有水溶液中溶剂水电离产生的 H^+ , 都是极少量的, 在做近似计算时, 可忽略不计。计算 pH 还用式(3-7), 只不过式中 K_a^\ominus 的要换成 $K_{a_1}^\ominus$ 。

【例 3-1】 求 291K 时, $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2S 溶液中的 $[\text{H}^+]$, $[\text{HS}^-]$, $[\text{OH}^-]$ 和 $[\text{S}^{2-}]$ 。

解 设 H_2S 饱和溶液中 H^+ 离子浓度为 $c_{\text{H}^+} = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

先考虑 H_2S 的一级电离平衡:



$$K_{a_1}^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{x \cdot x}{0.10 - x} = 9.1 \times 10^{-8}$$

因
故
则

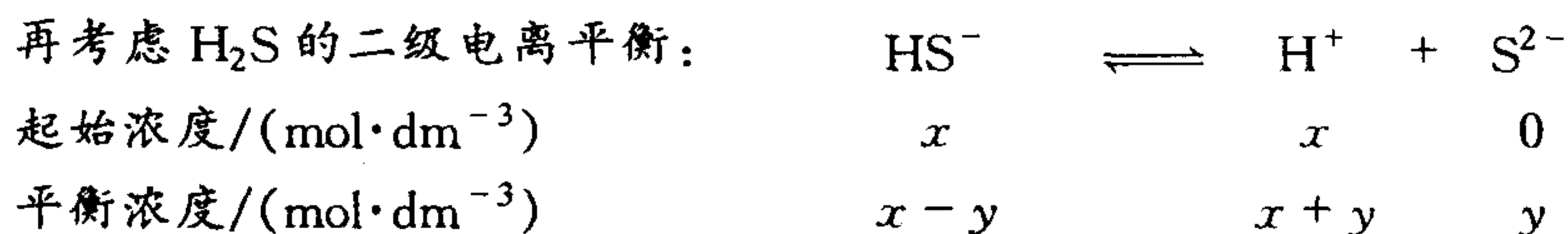
$$x \ll 0.10$$

$$0.10 - x \approx 0.10$$

$$x^2 = 9.1 \times 10^{-8} \times 0.10 = 9.1 \times 10^{-9}$$

$$x = 9.5 \times 10^{-5}$$

设生成的 S^{2-} 离子浓度为: $c_{\text{S}^{2-}} = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



$$K_{a_2}^\ominus = \frac{[\text{H}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]} = \frac{(x + y) \cdot y}{(x - y)} = 1.1 \times 10^{-12}$$

因 $K_{a_2}^\ominus$ 值极小, 由 HS^- 电离生成的 S^{2-} 离子浓度极低, 远小于 HS^- 或 H^+ 离子浓度: $y \ll x$, 故

$$x + y \approx x, \quad x - y \approx x$$

则

$$\frac{(x + y) \cdot y}{(x - y)} = \frac{x \cdot y}{x} = y = K_{a_2}^\ominus = 1.1 \times 10^{-12}$$

由上述计算可得知, 在饱和 H_2S 溶液中, H^+ , HS^- 和 S^{2-} 离子的浓度分别为

$$c_{\text{H}^+} = (x + y) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{HS}^-} = (x - y) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c_{\text{S}^{2-}} = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.1 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

从这个结果看出, 计算时的近似处理: $0.10 - x = 0.10$, $x + y = x - y = x$ 是正确可行的。

最后根据溶液中的 H^+ 离子浓度可计算 OH^- 离子浓度:

$$K_w^\ominus = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$[\text{OH}^-] = K_{\text{w}}^{\ominus} / [\text{H}^+] = 1.0 \times 10^{-14} / 9.5 \times 10^{-5} = 1.1 \times 10^{-10}$$

或

$$c_{\text{OH}^-} = 1.1 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

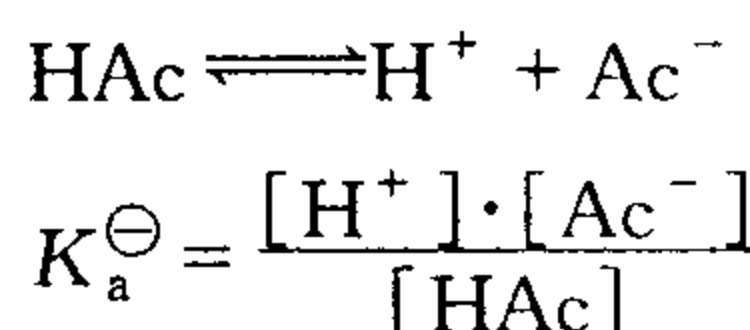
从这个例子计算结果可以知道,多元弱酸溶液中的 H^+ 离子浓度主要由其第一级电离平衡决定。

还应指出,上述一元弱酸及二元弱酸的近似计算公式,都是从纯酸(碱)溶液的计算中得出的。若溶液中加入其他物质并影响到电离平衡时,则不能应用上述近似计算公式。

3.4 同离子效应与缓冲溶液

(1) 同离子效应

在电离度很小溶液中加入 HCl , 引起平衡的逆向移动, 是因为加入了跟 HAc 电离产物相同的 H^+ , 根据平衡原理, 增加生成物浓度就要向反应物方向移动, 如果在 HAc 溶液中, 加入 NaAc :



由于 HAc 电离度很小, 再加上系统中加入了 Ac^- 使 HAc 电离程度进一步减小, 在弱电解质溶液中, 加入与弱电解质具有相同离子的强电解质时, 可使弱电解质的电离度降低, 这种效应称作同离子效应。

这样上式中 $[\text{HAc}]$, $[\text{Ac}^-]$ 的浓度可用初始浓度代替。其 pH 的计算公式为

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} - \lg \frac{c_{\text{酸}}}{c_{\text{碱}}} \quad (3-10)$$

即一对弱的共轭酸碱可以构成缓冲系统。如, NH_4^+ 与 NH_3 , HAc 与 Ac^- 及 HS^- 与 S^{2-} 等。只要查出其 K_{a}^{\ominus} (或 $K_{\text{a}_1}^{\ominus}$ 、 $K_{\text{a}_2}^{\ominus}$) 值, 就可以利用式(3-10)配制不同 pH 缓冲溶液, 有时可能查不到 K_{a}^{\ominus} (例如 NH_4Cl), 但是我们可以通过查其共轭碱的 K_{b}^{\ominus} (例如 NH_3) 并通过下式求算其 K_{a}^{\ominus}

$$K_{\text{a}}^{\ominus} K_{\text{b}}^{\ominus} = K_{\text{w}} \quad (3-11)$$

式中, K_{w} 是水的电离平衡常数。

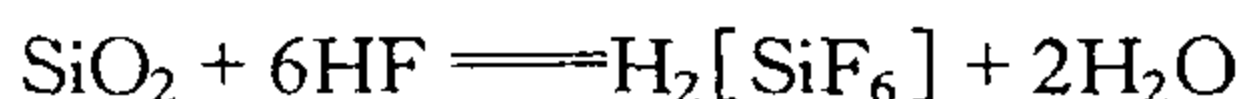
由于弱酸及其共轭弱碱的电离常数都很小(小于千分之一), 所以其逆反应的平衡常数就很大(正逆反应的平衡常数之积等于 1), 当系统中加入(或产生)少量的氢离子时, 共轭碱就与之反应生成对应的共轭酸(就相当于减少了与外来的氢离子等物质量的共轭碱, 增加了与外来的氢离子等物质量的共轭酸); 当系统中加入(或产生)少量的氢氧根离子时, 共轭酸就与之反应生成对应的共轭碱(就相当于减少了与外来的氢氧根离子等物质量的共轭酸, 增加了与外来的氢氧根离子等物质量的共轭碱)。

这样, 缓冲系统就有一种能抵抗少量外来酸碱, 而保持溶液 pH 值基本不变的作用, 即缓冲作用。具有这种缓冲作用的溶液, 称缓冲溶液。

显然, 当加入大量的强酸或强碱, 溶液中的弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸中的一种消耗将尽时, 就失去缓冲能力了。所以, 缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。

(2) 缓冲溶液的应用和选择

缓冲溶液在工业、农业、生物学等方面应用很广。例如,在硅半导体器件的生产过程中,需要用氢氟酸腐蚀以除去硅片表面没有用胶脂保护的那部分氧化成的二氧化硅,反应为



如果单独用 HF 溶液作腐蚀液,水合 H^+ 浓度太大,而且随着反应的进行水合 H^+ 浓度会发生变化,即 pH 值不稳定,造成腐蚀的不均匀。因此需应用 HF 和 NH_4F 的混合溶液进行腐蚀,才能达到工艺的要求。又如,金属器件进行电镀时的电镀液中,常用缓冲溶液来控制一定的 pH 值。在制革、染料等工业以及化学分析中也常应用缓冲溶液。在土壤中,由于含有 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 和 $\text{NaHPO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 以及其他有机弱酸及其共轭碱所组成的复杂的缓冲系统,能使土壤维持一定的 pH 值,从而保证了植物的正常生长。人体的血液也依赖 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$ 等所形成的缓冲系统以维持 pH 值在 7.4 附近。如果酸碱度突然发生改变,就会引起“酸中毒”或“碱中毒”;当 pH 值的改变超过 0.5 时,就可能导致生命危险。

3.5 配离子的解离平衡

3.5.1 配合物

由一个简单正离子(称为中心离子)和几个中性分子或他种离子(称为配位体)结合而成的复杂离子叫做配离子,也称络离子,例如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 等。含有配离子的化合物称为配位化合物,简称配合物。如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, 配合物又称为配盐。配盐是配合物中的一种,它由两部分组成,一部分是配离子,如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$; 另一部分是简单离子,如 SO_4^{2-} 。阴阳离子以离子键构成晶体,配离子(可以带电荷,也可以不带电荷,如 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$)中,中心原子(可以是金属离子)提供空轨道,配位体中的配位原子(如配位体 NH_3 中的 N 原子)提供电子对,中心原子和配位原子之间是以共用电子对的形式构成配位键,与共价键之间的区别是共用的电子对是由配位原子单方提供的。

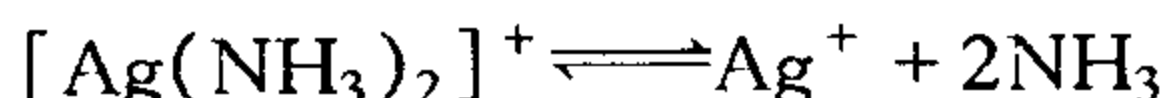
3.5.2 配合物的命名

配合物的命名方法服从一般无机化合物的命名原则,若与配阳离子结合的阴离子是简单酸根如 Cl^- , S^{2-} , 则称该化合物为“某化某”;若与配阳离子结合的阴离子是复杂酸根如 SO_4^{2-} , NO_3^- , 则叫做“某酸某”;若配合物含有配阴离子,如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, 则在配离子后加“酸”字,也叫“某酸某”,即把配阴离子也看成一个复杂酸根离子。只有配位键无离子键的,如 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, 则称八羰合二钴。

配位化合物命名方法较一般无机化合物复杂的问题是配离子的命名。配离子命名时,配位体名称列在中心原子(或中心离子)之前,用“合”字将二者联在一起。每种配位体前用中文数字表示配位体的个数(“一”字常被省略),对于复杂的配位体,则将配位体均写在括号中,以避免混淆。在中心离子之后用带括号的罗马数字(Ⅱ)、(Ⅲ)等表示中心离子的氧化值。例如:

| | |
|-----------------------------------------|-----------|
| $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ | 硫酸四氨合铜(Ⅱ) |
| $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ | 六氰合铁(Ⅲ)酸钾 |
| $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ | 氯化二氨合银 |

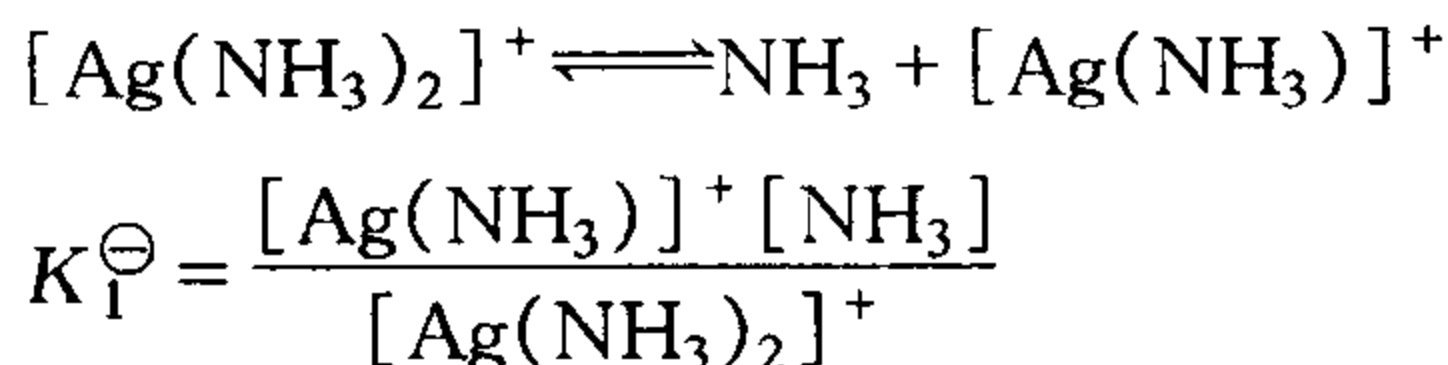
配离子类似于弱电解质,是一类难解离的物质,在水溶液中只有少量解离,存在着解离平衡。配离子总的解离平衡可简单地表示如下:



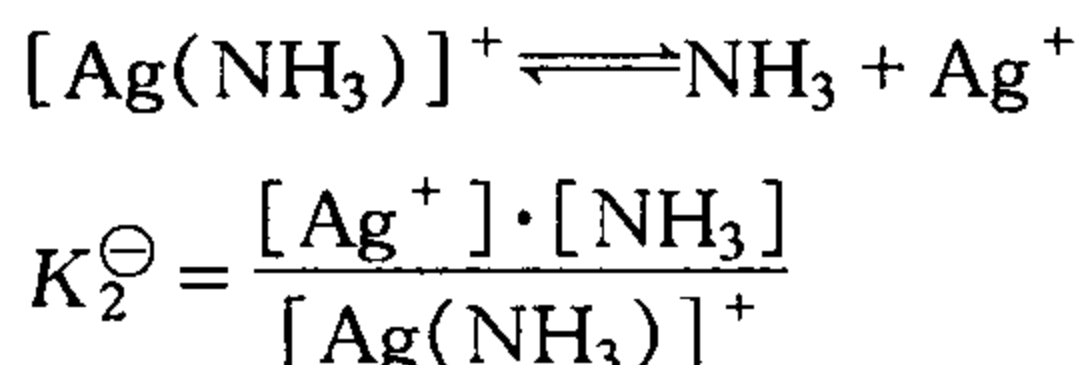
其总的解离常数为

$$K^\ominus = \frac{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2}{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}$$

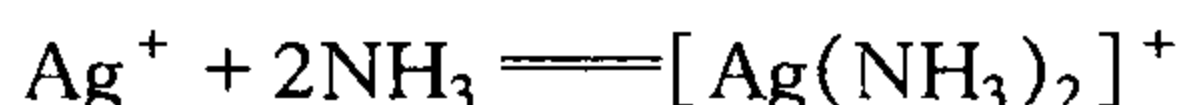
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子在溶液中的解离和多元弱电解质的电离一样,也是分级进行的。其一级解离为



其二级解离为



对同一类型(配位体数目相同)的配离子来说, K^\ominus 越大,表示配离子越容易解离,即配离子越不稳定,所以配离子的 K^\ominus 又称不稳定常数,用 K_i (可查表)表示;与解离反应对应的逆反应,即配合反应



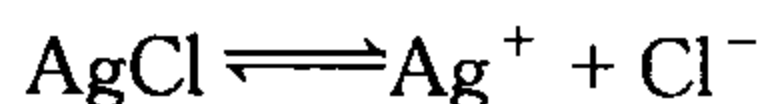
的平衡常数用 K_f 表示。显然, $K_i K_f = 1$ 。

3.6 多相溶解平衡

众所周知,物质在水中的溶解情况极不相同,绝对不溶于水的物质是没有的,任何难溶电解质总是或多或少地溶解在水中。在难溶电解质的饱和溶液中,存在未溶解的固态溶质和溶液中相应的水化离子间的平衡,这种沉淀-溶解的平衡属于多相离子平衡。

3.6.1 溶度积概念

AgCl 是一种难溶电解质,它是由 Ag^+ 和 Cl^- 构成的 AgCl 晶体。当其溶于水时,在水分子作用下,束缚在晶体表面上的 Ag^+ 和 Cl^- 不断进入溶液中,形成水合离子,这个过程称为溶解。另一方面,已溶解在水中的水合 Ag^+ 和 Cl^- 由于不断地做不规则的运动,其中一些水合 Ag^+ 和 Cl^- 在运动中相互碰撞,又有可能回到晶体表面,这个过程称为沉淀。在一定条件下,当溶解和沉淀速度相等时,就达到了沉淀-溶解平衡。此时溶液便成为该温度下 AgCl 的饱和溶液。溶液中的离子浓度不再改变,便建立了固体难溶电解质与溶液中离子间的多相平衡。平衡关系可表示如下:



由于固体 AgCl 的浓度可看作常数,所以这一平衡常数为

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

式中, K_{sp}^{\ominus} 称为溶度积常数, 简称溶度积。

若用通式表示



则 K_{sp}^{\ominus} 为

$$K_{sp}^{\ominus}(A_n B_m) = [A^{m+}]^n [B^{n-}]^m \quad (3-12)$$

上式表示在一定温度下, 难溶电解质的饱和溶液中各离子浓度以计量系数为幂的乘积是一个常数。

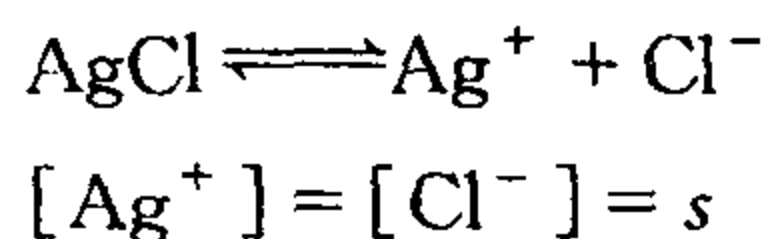
K_{sp}^{\ominus} 除用实验方法测定以外, 亦可根据热力学数据计算。

3.6.2 溶度积与溶解度

溶度积与溶解度都可以表示物质的溶解能力。它们之间可以互相换算: 已知某难溶电解质的溶解度, 就可算出其 K_{sp}^{\ominus} ; 反之, 也可以由 K_{sp}^{\ominus} 求其溶解度。

【例 3-2】 已知室温下 AgCl 的溶度积为 1.8×10^{-10} , 求 AgCl 的溶解度。

解 设 AgCl 的溶解度为 s , 则在 AgCl 的饱和溶液中, 存在着下列平衡

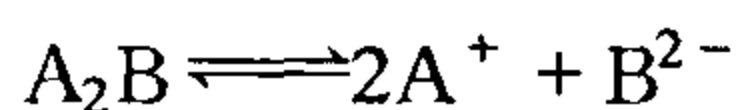


对于任意 AB 类型难溶电解质

$$s = [K_{sp}^{\ominus}(\text{AB})]^{\frac{1}{2}} \quad (3-13)$$

式(3-13)是计算 AB 类型难溶电解质溶解度的。

对于 A_2B 型



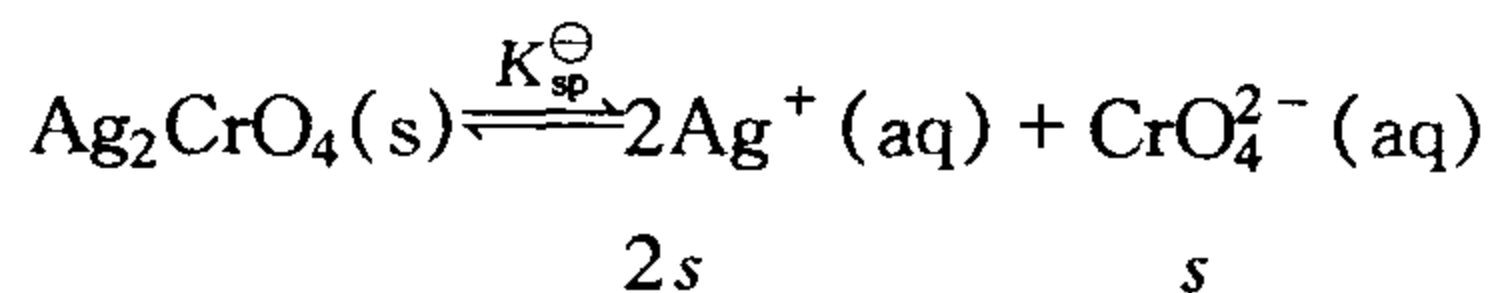
则 $[B^{2-}] = s, [A^+] = 2s$

$$s = [K_{sp}^{\ominus}/4]^{\frac{1}{3}} \quad (3-14)$$

式(3-14)是计算 A_2B (或 AB_2) 型难溶电解质溶解度的。

【例 3-3】 求 298K Ag_2CrO_4 在水中的溶解度。

解 已知 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ 在水中的溶解-沉淀平衡:



从表 2-3 可查得, 在 25℃ 时

$$K_{sp, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^{\ominus} = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.90 \times 10^{-12}$$

故

$$1.90 \times 10^{-12} = (2s/c^{\ominus})^2 \cdot (s/c^{\ominus}) = 4(s/c^{\ominus})^3$$

$$s/c^{\ominus} = \sqrt[3]{\frac{1.90}{4} \times 10^{-12}} = 1.31 \times 10^{-4}$$

$$s = 1.31 \times 10^{-4} \cdot c^{\ominus} = 1.31 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

答: 算得 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4(s)$ 在 25℃ 时的溶解度为 $1.31 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

3.6.3 溶度积规则

在难溶电解质 $A_m B_n$ 的溶液中:

$$Q = \{c(A^{n+})\}^m \{c(B^{m-})\}^n$$

在任何给定的难溶电解质溶液中,可根据 Q 和 K_{sp}^\ominus 的关系来判断沉淀的生成或溶解。

第一, $Q < K_{sp}^\ominus$ 溶液为不饱和溶液,无沉淀析出。若已有沉淀存在时,沉淀将溶解,直至 $Q = K_{sp}^\ominus$, 达到沉淀溶解平衡状态。

第二, $Q = K_{sp}^\ominus$ 溶液为饱和溶液,沉淀和溶液中有关离子处于沉淀溶解平衡状态。

第三, $Q > K_{sp}^\ominus$ 溶液为过饱和溶液,沉淀从溶液中析出,直至 $Q = K_{sp}^\ominus$ 达到平衡状态。

以上三点被称为溶度积规则。应用溶度积规则可判断沉淀的生成或溶解,从而达到控制或促使沉淀的生成或溶解的目的。

3.6.4 沉淀平衡中的同离子效应

在难溶电解质的饱和溶液中加入有相同离子的强电解质时, $Q > K_{sp}^\ominus$, 难溶电解质的多相离子平衡将发生移动。例如,在 AgCl 饱和溶液中加入少量 NaCl 稀溶液,溶液中的氯离子浓度增大, $Q > K_{sp}^\ominus$, 将有 AgCl 生成,结果相当于降低了 AgCl 的溶解度。这种因加入含有相同离子的强电解质导致难溶电解质的溶解度降低的效应,叫做同离子效应。

同离子效应在分析化学和化工生产中有重要的应用。例如,为了使某种离子沉淀更完全,可适当地加入过量的沉淀剂。实验证明,沉淀剂只能适当过量,一般过量以 20% ~ 50% 为宜,否则将会因沉淀剂过量太多而引起盐效应,盐效应使难溶电解质的溶解度增大,反而不利于沉淀完全。实验结果表明,如果加入的电解质与难溶电解质没有相同离子,将使难溶电解质的溶解度增大。例如,氯化银在硝酸钾的溶液中的溶解反而比在纯水的大,并且硝酸钾浓度越大,氯化银溶解度越大。这是因为随着溶液中离子的增多,带相反电荷的离子间相互吸引、相互牵制,减少了溶液中离子的有效浓度,沉淀溶解平衡遭到破坏,只会增大沉淀的溶解度,使沉淀溶解达到新的平衡。这种因加入不含相同离子的强电解质而使难溶电解质的溶解度增大的效应,叫做盐效应。强电解质浓度越大,离子电荷越高,盐效应越显著。

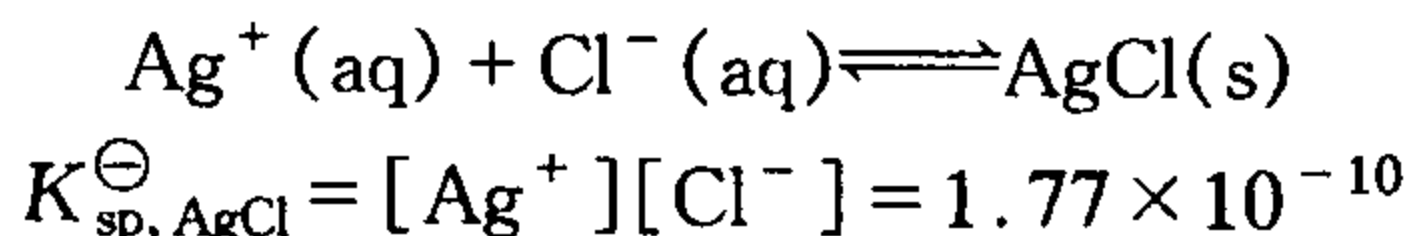
3.6.5 分步沉淀

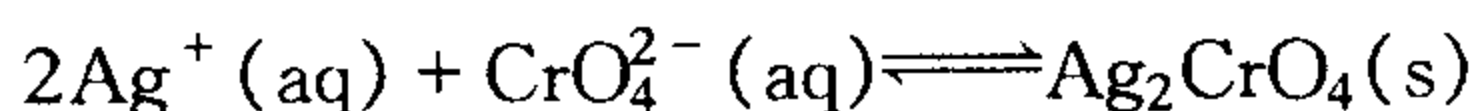
在实际应用中,溶液中常含有两种或多种离子,可被同种沉淀剂所沉淀。那么,当逐滴加入沉淀剂时,究竟哪一种离子先沉淀出来,沉淀反应进行的次序如何,可以根据溶度积规则来判断。因为不同的离子与同一沉淀剂所生成的沉淀的溶度积不同,所以不可能同时析出沉淀,有个先后次序。在一定条件下,先满足 $Q > K_{sp}^\ominus$ 的沉淀先从溶液中析出,这种先后沉淀的现象称为分步沉淀或分级沉淀。

例如,在含有相同浓度的氯离子及碘离子的溶液中滴入硝酸银溶液,由于碘化银的溶解度远远的小于氯化银的溶解度,所以在加入硝酸银的过程中,碘化银先达到 $Q > K_{sp}^\ominus$, 先析出碘化银,当氯化银也达到 $Q > K_{sp}^\ominus$ 时,碘离子的浓度已经低于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 低于这个浓度,就称之为沉淀完全。

【例 3-4】 向 Cl^- , CrO_4^{2-} 的浓度都为 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的溶液中滴加 AgNO_3 溶液,若假设溶液的体积不变,问先生成那种沉淀? 当 Ag_2CrO_4 沉淀时, Cl^- 的浓度是多少?

解 (1) 查表得 AgCl 和 Ag_2CrO_4 的溶度积常数:





$$K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^\ominus = [\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}] = 1.12 \times 10^{-12}$$

由此可求出, 欲使溶液中 Cl^- 成 AgCl 沉淀析出所需的 Ag^+ 离子浓度 c_{Ag^+} :

$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^\ominus / [\text{Cl}^-] = 1.77 \times 10^{-10} / 0.050 = 3.5 \times 10^{-9}$$

故

$$c_{\text{Ag}^+} = 3.5 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

欲使溶液中 CrO_4^{2-} 成 Ag_2CrO_4 沉淀析出, 所需的 Ag^+ 离子浓度至少为 c'_{Ag^+} :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{K_{\text{sp}, \text{Ag}_2\text{CrO}_4}^\ominus / [\text{CrO}_4^{2-}]} = \sqrt{1.12 \times 10^{-12} / 0.050} = 4.7 \times 10^{-6}$$

故

$$c'_{\text{Ag}^+} = 4.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

可见虽然 Ag_2CrO_4 的溶度积常数小于 AgCl 的溶度积, 但欲使上述溶液中 Cl^- 离子成 AgCl 沉淀析出所需的 Ag^+ 离子浓度, 远比使上述溶液中 CrO_4^{2-} 离子成 Ag_2CrO_4 沉淀析出所需的 Ag^+ 离子浓度小。因此当缓缓滴加 AgNO_3 时, 在上述混合液中 AgCl 沉淀先析出。

(2) 当 AgCl 与 Ag_2CrO_4 开始共同析出时(也就是 Ag_2CrO_4 开始沉淀析出时), 溶液中残留的 Cl^- 离子浓度 c_{Cl^-} 可以求出:

$$[\text{Cl}^-] = K_{\text{sp}, \text{AgCl}}^\ominus / [\text{Ag}^+] = 1.77 \times 10^{-10} / 4.7 \times 10^{-6} = 3.77 \times 10^{-5}$$

故

$$c_{\text{Cl}^-} = 3.77 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

3.6.6 沉淀的溶解

根据溶度积规则, 只要使溶液中难溶电解质的某一离子浓度减小, $Q < K_{\text{sp}}^\ominus$ 时, 沉淀就要溶解。常用的方法有酸溶法、氧化还原溶解法和配位溶解法。

(1) 酸溶法

难溶氢氧化物如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等都能溶于酸, 这是由于 H^+ 与 OH^- 结合生成难离解的 H_2O 从而降低了溶液中的 OH^- 离子浓度, 使 $Q < K_{\text{sp}}^\ominus$, 难溶物不断溶解。

各种金属的硫化物的 K_{sp}^\ominus 相差很大, 其溶解情况比较复杂。某些金属硫化物如 MnS 能溶于稀盐酸, ZnS 只溶于浓盐酸, 而 CuS 则不能溶于盐酸。可用 Q 与 K_{sp}^\ominus 的关系来解释上述硫化物的溶解情况。

例如, MnS 溶于稀 HCl 过程:

$$K^\ominus = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{H}_2\text{S}][\text{S}^{2-}]}{[\text{H}^+]^2[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{MnS})}{K_1(\text{H}_2\text{S})K_2(\text{H}_2\text{S})}$$

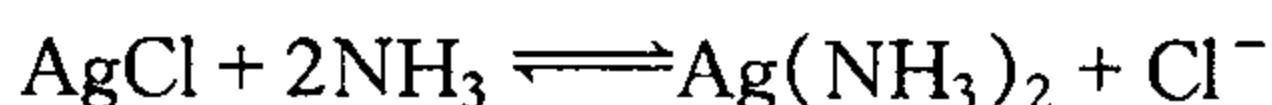
可以算出溶解一定量的 MnS 所需的盐酸的浓度。

(2) 氧化还原溶解法

CuS 不能溶于盐酸, 但能溶于硝酸, 这是因为硝酸具有氧化性, 能把 S^{2-} 氧化为单质 S , 减小了 S^{2-} 的浓度, 使 $Q < K_{\text{sp}}^\ominus$ 而发生溶解。

(3) 配位溶解法

AgCl 不溶于盐酸也不溶于硝酸, 但它却易溶于氨水, 原因是 Ag^+ 与氨水生成了生成了配离子而使 $Q < K_{\text{sp}}^\ominus$, 从而使 AgCl 溶解。该过程的反应为

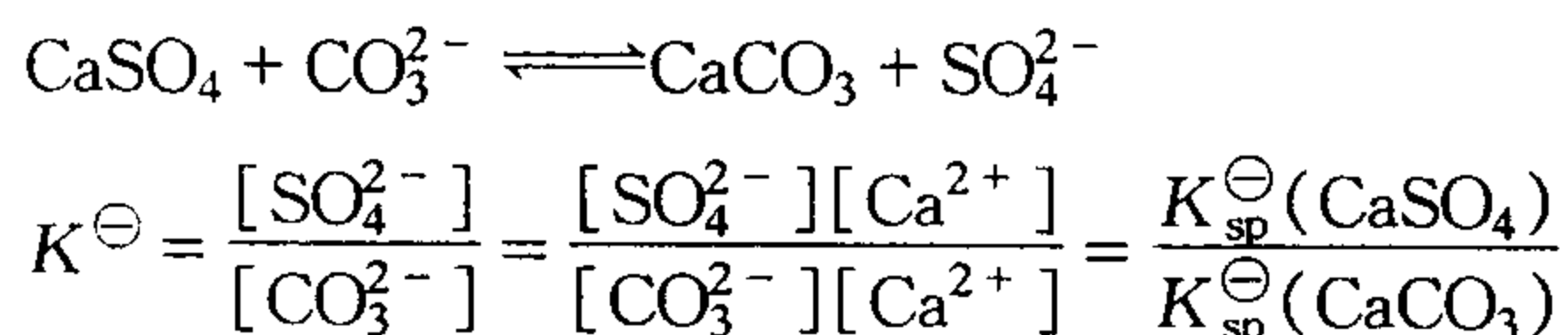


$$K^\ominus = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2[\text{Ag}^+]} = K_f(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+) K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$$

可以算出溶解一定量的 AgCl 所需的氨水的浓度的浓度。

3.6.7 沉淀的转化

例如在刚发生的氯化银的沉淀中加入了碘化钾溶液,就会看见沉淀由白色变成黄色,即由氯化银变成碘化银,原因是碘化银的溶解度比氯化银的溶解度小得多,只能发生由溶解度大的沉淀向溶解度小的沉淀转化。在实践中,有时需要将一种沉淀转化为另一种沉淀,例如,锅炉中的锅垢主要成分是硫酸钙,由于锅垢的导热能力很小,阻碍传热,浪费燃料,还可能引起锅炉或蒸汽管的爆炸,造成事故。但是,硫酸钙不溶于酸,难以除去。若用碳酸钠溶液处理,由于碳酸钙的溶解度小于硫酸钙溶解度,所以钙离子就会与碳酸根生成碳酸钙,新生成的碳酸钙比较疏松且碳酸钙可溶于酸便于除去。该过程的反应为



就可算出溶解一定量的硫酸钙所需碳酸钠的浓度。从上式可以看出,生成的沉淀比溶解了的沉淀的溶解度小得越多,所要求的沉淀剂浓度就较小,该转化越容易进行。若生成的沉淀比溶解了的沉淀的溶解度大,所要求的沉淀剂浓度就较大,该转化就很难进行;如果两种沉淀的溶解度相差太大,以致所要求的沉淀剂浓度大得无法达到时,则难酸溶沉淀就不能转化为易酸溶沉淀。

3.7 水的污染及其危害

水的污染及其防治是环境化学中的一个重要课题。

3.7.1 水中的污染物

水是一种宝贵的自然资源,不但为人类生活、动植物生长所不可缺少,而且在工业生产上有多种用途,例如,可作为传递热量的介质、工艺过程中的溶剂、洗涤剂、吸收剂,也可用作生产的原料或反应介质。

由于水是一种很好的溶剂,所以天然水即使未被污染也是不纯的,总含有一些溶质。例如,海洋中的水含有各种元素的可溶性盐的总质量分数约为 3.5%,其中主要为氯化钠。井水、泉水及地面上、江河中的水则往往含有泥砂悬浮物及钙、镁等元素的可溶性盐。除了水中的天然杂质以外,人类的生活和工农业生产又给水源带进了许多污染物,有固态的,也有液态的。固态的有各类矿物(黏土、石英等)微粒形成的胶态物质或悬浮物,一些有机物(腐植质、蛋白质等)和无机物(金属的水合氧化物等)形成的悬浮颗粒和污泥,以及各种夹杂物。对于液态的污染物,按化学成分可以分为无机污染物和有机污染物两类。

3.7.1.1 无机污染物

无机污染物中,毒性较显著的有汞、镉、铅、铬等重金属的离子和非金属砷的化合物以及氰化物。重金属离子的致害作用在于使人体中的酶失去活性,它们的共同特点是即使含量很小也有毒性,因为它们能在生物体内积累,不易排出体外,因此危害很大。

(1) 汞的污染及危害

水中的汞来源于汞极电解食盐厂、汞制剂农药厂、用汞仪表厂等的废水。除了这些废水的排放可以造成汞污染外,矿石中也常含有汞,在冶炼过程中汞蒸气可以进入大气,金属汞的挥发也会造成汞污染,金属汞在大气中又可被氧化为氧化汞,通过降雨、下雪又会进入水中。进入水体中的汞及其化合物除一部分溶于水外,其余的都沉降于水底沉渣中,在适当的条件下,有可能从不溶状态变为可溶状态。

汞在水环境中的变迁是比较复杂的,研究汞在水体中的迁移转化现象及其规律有重要的意义。大气和土壤中的汞和汞的化合物总是要转移到水中去,它在水中发生如下的变迁。

① 吸附共沉现象。水中的汞无论是溶液状态或悬浮状态都是不稳定的。水中的胶状颗粒、悬浮物、泥土细粒、浮游生物都能吸附汞,而后重力沉降,称为吸附共沉。汞对有机物中的巯基有很强的亲和力,故能结合在有机悬浮物之上。沉降的汞,沉降于水底污泥中,水底污泥就是一个汞的贮存库。吸附共沉是水体污染的天然清除作用,水中的汞经清除作用后浓度大为降低。这个现象很好地解释了为什么某个水域虽然有长期的汞污染史,检测水中的汞含量总是不能获得反映污染真相的结果。只有检查水底污泥中的汞,才可获知水体污染的情况。

② 氧化与再溶解。单质汞可能以溶解状态存在于水中,当水中的氧丰富时,单质汞被氧化为二价汞。即使是很惰性的硫化汞,当水中的氧充足时,硫化汞中的负二价硫可被氧化成硫酸根而释放出汞离子,这叫做惰性汞的活化或再溶解过程,它是无机汞转化为有机汞的关键步骤。

③ 汞的甲基化。水中的二价汞能经微生物的作用转化为有剧毒的甲基汞,该过程被称为汞的甲基化。甲基汞是汞公害的病因,日本流行的水俣病就是当地的居民食用了体内含有甲基汞的鱼,由积累性中毒而发生的疾病。水底之中的汞在富氧条件下释放出二价汞离子,水底质生存的厌氧微生物如产甲烷杆菌,可分泌出一种活性物质,称为甲基钴胺素,这是一种很强的甲基化剂。产甲烷杆菌在制造甲烷过程中,如环境中存在二价的汞离子,就会发生产甲基汞过程代替产甲烷过程,因为二价汞的亲电子性大于氢离子。

④ 汞在水生物里的富集。水和淤泥中的汞能够被水环境中的生物体所吸收,并在体内富集。生物体可直接吸收无机汞或吸收从无机汞转化来的有机汞。动物更可以通过食物链的富集而使体内含有更高的汞:汞→浮游植物→浮游动物→小鱼→大鱼,如此逐级传递可富集到很高的倍数。大鱼体内的汞少数是直接吸收的,大部分是通过食物摄取的。对于甲基汞来说,则更容易被生物体所吸收,这是由于它在脂肪中的溶解度高于水的缘故,甲基汞进入鱼体后,由于它的亲脂肪性,再加上它的转化、降解很缓慢,故能以原来的状态保持在鱼体内。甲基汞在鱼体的半衰期高达70天之久。存在鱼体中的汞90%以上是甲基汞。据有关文献报道,鱼体内的汞含量随鱼的年龄而增长,一年鱼每千克含汞250微克,至12年鱼每千克可达600微克。鱼在食物链中所处的位置较高,所摄取的汞量也高。越是年久的鱼,其组织中所含甲基汞的比例也就越大。鱼体内的甲基汞不易清除,冻干、水煮、油炸及干燥都不能把它除掉。鱼类和贝类的体内常常含有较高的甲基汞。

汞离子能与蛋白质中的巯基反应生成更牢固的硫汞键,实现蛋白质与汞的结合,从而使蛋白质的性质改变,特别严重的是,一旦汞离子与酶结合,酶的功能就遭到破坏,细胞的正常机能就会产生紊乱,成为组织病变的基础。

甲基汞可以在脑组织中缓慢积蓄,所以它主要侵害神经系统,特别是中枢神经系统。损害最严重的是小脑和大脑两半球,特别是枕页、脊髓后束及末梢感觉神经在晚期亦受损,这

些损害是不可逆的。虽然甲基汞在肝、肾的积蓄较脑高,但对肝、肾的侵害却不大。汞中毒后,会引起神经损害、瘫痪、精神错乱、失明等症状。我国规定工业废水中汞的最大允许排放浓度(以 Hg 计)为 0.05×10^{-6} 。

(2) 镉的污染及危害

水中镉的主要存在形态是 Cd^{2+} , 来源于金属矿山、冶炼厂、电镀厂、电池厂、特种玻璃制造厂及化工厂等的废水。镉常与锌、铅、铜、锰等矿共生尤其是锌矿含镉量较高,高者可达 5%, 所以有色金属的冶炼过程,就会有含镉烟尘和含镉废水的排放。特别值得一提的是,磷肥中常含有镉,有的磷肥含镉可高达 170×10^{-6} 。当水、土壤被镉所污染,镉就会被农作物所吸收。与其他元素相比,植物对镉有较高的吸附能力,作物对土壤中的镉的吸收与积蓄,按根、茎、叶、穗的顺序递减。作物中积蓄的镉,通过食物链环节,进而向动物、人体内转移并积蓄,引起有损于机体健康的生物学效应。由于根、茎、叶含镉较高,因此被镉污染了的草本植物对食草动物的危害性很大,镉污染地区显现的生态效应危害性往往首见于食草动物的镉中毒症。人体内镉的积蓄主要通过吃粮食和蔬菜,被镉所污染的地区,粮食的含镉量远高于蔬菜,所以吃粮食是人体从环境中摄入镉的主要途径。不同种粮食对镉的富集能力不同,大致的顺序是大米 > 小麦 > 薯类 > 玉米 > 杂粮(高粱、小米等)。通过饮用水摄入的镉只是一小部分。

镉有很高的潜在毒性,饮用水中含量不得超过 0.01×10^{-6} , 否则将因累积而引起贫血、肾脏损害,并且使大量钙质从尿中流失,引起骨质疏松。日本富山镉中毒事件就是镉污染所引起。中毒后骨骼变脆,全身骨节疼痛难忍,称为骨疼病。我国工业废水中镉的最大允许排放浓度(以 Cd 计)为 0.1×10^{-6} 。

(3) 铅的污染

水中铅的主要存在形态为 Pb^{2+} , 来源于金属矿山、冶炼厂、电池厂、油漆厂等的废水。铅污染更主要的途径是有色金属的冶炼过程及汽油燃烧过程,有色金属的冶炼厂附近大气的含铅量一般都很高,由于铅常与铜矿伴生,所以炼铜炼锌的行业都有铅污染问题。汽油中加入四乙基铅作抗爆剂,汽油燃烧后,烷基铅分解为铅的氧化物,随废气排入大气。汽油的最大用户是汽车的拥有者,故汽车废气称为大气铅污染的主要来源,现代化城市的大气无不被铅污染,成为现今突出的城市环境卫生问题。铅污染严重时的交通要道上空气中铅的日平均浓度可高达数十 10^{-6} , 和炼铅厂周围的空气铅污染水平差不多。公路两旁地带毫无例外地都受铅的污染,离公路越近的植物含铅量越高。

铅通过食物、空气、饮水和吸烟等途径进入人体。主要是从食物中摄入,空气中铅的气溶胶通过呼吸进入肺部,约有五分之二可被肺组织吸收而进入体内。铅能毒害神经系统和造血系统,引起痉挛、精神迟钝、贫血等。我国工业废水中铅的最大允许排放浓度(以 Pb 计)为 1.0×10^{-6} 。

(4) 其他污染

水中铬的主要存在形态是铬酸根离子(CrO_4^{2-})或重铬酸根离子($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$)。来源于冶炼厂、电镀厂及制革、颜料等工业的废水。铬的毒害作用是引起皮肤溃疡、贫血、肾炎等,并可能有致癌作用。三价铬是人体中的一种微量营养元素,但过量也会引起毒害。我国工业废水中铬的最大允许排放浓度(以 +6 价 Cr 计)为 0.5×10^{-6} 。

水中砷的主要存在形态是亚砷酸根离子(AsO_3^{3-})和砷酸根离子(AsO_4^{3-}), AsO_3^{3-} 的毒性比 AsO_4^{3-} 的要大。冶金工业、玻璃陶瓷、制革、染料和杀虫剂生产的废水中都含有砷或砷

的化合物。砷中毒会引起细胞代谢紊乱、肠胃道失常、肾衰退等。我国工业废水中砷的最大允许排放浓度(以 As 计)为 0.5×10^{-6} 。

氰化物的毒性很强,在水中以 CN^- 存在。若遇酸性介质,则能生成毒性极强的挥发性氢氰酸 HCN。氰化物主要来源于电镀、煤气、冶金等工业的废水。 CN^- 的毒性是由于它与人体中的氧化酶结合,使氧化酶失去传递氧的作用,引起呼吸困难,全身细胞缺氧而窒息死亡。口腔黏膜吸进约 50mg 氢氰酸,瞬时即能致死。我国工业废水中氰化物的最大允许排放浓度(以计)为 0.5×10^{-6} 。

此外,在水中还有一些金属离子,如 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} 等,它们虽然都是人体营养上必要的微量元素,但过量时对人体也会引起毒害。此外,水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 还会增加水的硬度。含 Fe^{2+} , Fe^{3+} 量高的水不仅要产生水垢,还会形成锈斑。冶金和金属加工时的酸法工序、合成纤维等工业所排放的酸性废水中含有 H^+ , 或其他离子酸以及氯碱、造纸、印染、制革、炼油等工业所排放的碱性废水中含有 OH^- , CO_3^{2-} 等离子均可使废水的 pH 值发生变化(pH 值过低或过高),会消灭或抑制一些有助于水净化的细菌及微生物的生长,从而影响了水的自净能力(水中某些微生物能分解有机污染物而使水净化),同时也增加了对水下设备和船舷的腐蚀作用,并使农作物生长受影响。我国规定的酸、碱废水 pH 值的最大允许排放标准是大于 6, 小于 9。

3.7.1.2 有机污染物

有机污染物主要有碳氢化合物、蛋白质、脂肪、农药(包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂等)、多苯环化合物、合成洗涤剂等。

城市生活污水和食品、造纸等工业废水中含有大量的碳氢化合物、蛋白质、脂肪等。它们在水中的耗氧微生物(指生活时需要氧气的微生物)的参与下,与氧作用分解(通常也称为降解)为结构简单的物质时,要消耗水中溶解的氧,所以常常称这些有机物为耗氧有机物。

微生物分解有机物的主要方式是:在耗氧微生物的参与下,水中有机污染物中的碳氢化合物、含有机硫化化合物、含有机氮化合物等与溶于水中的氧气反应分解成对应简单的高价氧化物,如二氧化碳、水、硫酸根、碳酸根等(该过程通常称为降解)。

水中含有大量耗氧有机物时,水中溶解的氧将急剧下降,降至低于 4×10^{-6} 时,鱼就难以生存。若水中含氧量太低,这些有机物又会在厌氧微生物(指在缺氧的环境中才能生活的微生物)作用下,与水作用产生甲烷、硫化氢、氨等物质,即发生腐败,使水变质。

有机氯农药、多苯环化合物和合成洗涤剂在水中很难被微生物分解,因而称为难降解有机物。这些有机物被生物吸收后会导致累积中毒,通过食物链(即一种生物以另一种生物为食,另一种生物再以第三种生物为食……彼此形成一个以食物联结起来的链)逐步被浓缩而造成严重危害,个别的还有致癌作用。

酚类具有特殊的臭味,主要来自焦化、煤气、有机合成等工业废水。酚类毒害机理主要是能与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应,形成不溶性蛋白质而使细胞失去活性。低浓度的酚可使细胞变性,高浓度的酚甚至可以导致死亡。我国规定工业废水中酚的最大允许排放浓度为 0.5×10^{-6} 。

油类主要来源于石油工业、机械加工、汽车和飞机的保养维修、煤气、油脂加工等工业废水。由于油比水要轻,又不溶于水,因此覆盖在水面上形成薄膜层,每一吨石油可覆盖 12 平方千米的海面。阻止空气中的氧气溶解,造成水中生物因缺氧而死亡。油膜还可降低海水的蒸发量,吸收更多的太阳辐射,能使海洋表面层水温升高,甚至导致大气气候异常。用含

油污水灌田,因有膜的吸附会使农作物枯死。

3.7.2 水污染的处理

为改善环境质量,保护人民健康,对于要送回到环境中的工业废水和生活污水应加以处理,使其达到国家规定的排放标准再行排放。

废水处理的方法很多,各种方法都有其特点和适用范围。对较大颗粒悬浮物、夹杂物可用重力分离法、过滤法分离;对不易沉降、很细小的悬浮物和胶态物质(见本章选读材料)可用混凝法;对于可溶性的无机污染物,则可用化学反应的方法使其与所加试剂(药品)发生反应,而从废水中分离出去或者改变污染物的性质,也可用离子交换、电渗析、反渗透等方法将它们分离;对于有机污染物,通常采用生物法处理,该法是利用微生物对复杂有机污染物的降解作用,把有毒物质转化为无毒物质,使污水得到净化。实际处理中,有时需采用几种方法联合使用才能达到要求。下面介绍混凝法和化学法。

3.7.2.1 混凝法

水中若有很细小的淤泥及其他污染物微粒存在,它们往往形成不易沉降的胶态物质悬浮于水中。此时可加入混凝剂使其沉降。

铝盐和铁盐是最常用的混凝剂。以铝盐为例,铝盐去除悬浮于水中的不易沉降的胶态物质可从三个方面发挥混凝作用:第一,中和胶体物质的电荷;第二,在胶体杂质微粒之间起黏结作用;第三,自身形成氢氧化物聚状体,在沉淀时对水中胶体杂质起吸附卷带作用。

影响混凝过程的因素有 pH 值、温度、搅拌强度等,其中以 pH 值最为重要。采用铝盐作为混凝剂时,pH 值应控制在 6.0~8.5 的范围内;采用铁盐时,pH 值控制在 8.1~9.6 时效果最佳。

在混凝过程中,有时还同时投加细黏土、膨润土等作为助凝剂。其作用是形成核心,使沉淀物围绕核心长大,增大沉淀物密度,加快沉降速度。

新型的无机高分子混凝剂如聚氯化铝,由于净水效果好,价廉,所以普遍采用。近年来发展起来的有机高分子絮凝剂,如聚丙烯酰胺能强烈、快速地吸附水中胶体颗粒及悬浮物颗粒形成絮状物,大大加快了凝聚速度。

在实际操作中,有时使用复合配方的混凝剂,净化的效果更为理想。例如,投加铁盐和聚丙烯酰胺的复合配方处理皮毛工业废水要比单一药剂的效果更好。

3.7.2.2 化学法

主要介绍以沉淀反应和氧化还原反应为主的处理方法的原理。

(1) 以沉淀反应为主的处理法

对于各种有毒或有害的金属离子,可加入沉淀剂与其反应,使生成氢氧化物、碳酸盐或硫化物等难溶物质而除去。常用的沉淀剂有 CaO 、 Na_2CO_3 、 Na_2S 等。例如,硬水软化方法之一,是用石灰-苏打使水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 转变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 和 CaCO_3 沉淀而除去。若欲除去酸性废水中的 Pb^{2+} ,一般可投加石灰水,使生成 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀。废水中残留的 Pb^{2+} 浓度与水中的 OH^- 浓度(即 pH 值)有关。根据同离子效应,加入适当过量的石灰水,可使废水中残留的 Pb^{2+} 进一步减少,但石灰水的用量不宜过多,否则会使部分 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀溶解(盐效应)。

对于酸性废水,还可加入石灰石、电石渣[主要组分为 $\text{Ca}(\text{OH})_2$]等来调节 pH 值。对于碱性废水,可加入废酸或通入烟道气(含二氧化碳或二氧化硫等)来调节 pH 值。也可使酸

性废水与碱性废水相互调节,以达到排放标准或去除置金属离子的目的。

(2) 以氧化还原反应为主的处理法

利用氧化还原反应将水中有毒物转变成无毒物、难溶物或易于除去的物质是水处理工艺中较重要的方法之一。常用的氧化剂有 O_2 (空气), Cl_2 (或 $NaClO$), H_2O_2 等,常用的还原剂有 $FeSO_4$, Fe 粉, SO_2 等。例如,水处理中常用曝气法(即向水中不断鼓入空气),使其中的 Fe^{2+} 氧化,并生成溶度积很小的氢氧化铁沉淀而除去。

3.7.2.3 离子交换法

离子交换法的原理是利用离子交换树脂能与水中杂质离子进行交换反应,将杂质离子交换到树脂上去,达到使水纯化的目的。离子交换树脂是一种人工合成的不溶于水的高分子化合物。按交换的性能,一般可分为阳离子(又称为正离子)交换树脂和阴离子(又称为负离子)交换树脂。它们均由树脂母体(有机高聚物)及活性基团(能起交换作用的基团)两部分组成。阳离子交换树脂含有的活性基团,如磺酸基能以 H^+ 与溶液中的金属离子或其他正离子发生交换,阴离子交换树脂含有的活性基团如季胺基能以 OH^- 与溶液中的负离子发生交换。

3.7.2.4 电渗析法和反渗透法

电渗析法和反渗透法都是应用薄膜分离新技术的水处理工艺。电渗析法的原理是在一外加直流电源作用下,水中的正、负离子分别向阴、阳两极迁移。在阴、阳两极之间布置了若干对离子交换膜[一张阳离子交换膜(简称阳膜)和一张阴离子交换膜(简称阴膜)称为一对],由于阳膜只允许正离子通过,阴膜只允许负离子通过,在电场作用下,水中的正离子在向阴极迁移过程中能透过阳膜而不能通过阴膜;负离子在向阳极迁移过程中能透过阴膜而不能透过阳膜。待处理水经这样处理后,造成了淡水区和浓水区,把淡水汇总引出,可得到较纯的水或称之为除盐水。

反渗透法是用一种强度足以经受所用的高压力同时又只能让水分子透过,不让待处理水中杂质离子透过的薄膜(半透膜),在相当大的外加压力下,能将纯水从含杂质离子的水中分离出来。

思考题

1. 试定义下列浓度单位:物质的量(摩尔)分数,体积,摩尔浓度,质量摩尔浓度。
2. 什么是溶液通性?它包括哪些性质?
3. 稀溶液的蒸气压下降是什么原因引起的?拉乌尔定律有几种表达式?它们之间有什么联系?
4. 下列说法是否正确,并说明理由。
 - (1) 盐酸的水溶液一定是强酸溶液。
 - (2) HCl 溶液浓度为 HAc 溶液浓度的 2 倍,前者的 H^+ 浓度为后者的 2 倍。
 - (3) 将 HAc 稀溶液稀释一倍,则其 H^+ 离子浓度为原来的一半。
5. 相同浓度的 HCl 和 HAc 溶液的 pH 值否相同? pH 值相同的 HCl 溶液和 HAc 溶液其浓度是否相同?若用 $NaOH$ 是中和 pH 值相同的 HCl 和 HAc 溶液,哪个用量大?原因何在?
6. 下列各对试剂是否能组成缓冲体系?如能组成,试说明道理,并解释其缓冲作用原理。
 - (1) $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HCl 。
 - (2) NaH_2PO_4 和 $NaOH$ 。
7. 定义并比较溶解度和溶度积。
8. 沉淀完全时,溶液中被沉淀离子浓度是否等于零?“沉淀完全”的标准是什么?

9. 某溶液中含有 Ag^+ , 能否加入某种试剂使之彻底沉降? 说明理由。

10. 明矾为什么能净水? 它对哪些溶胶的水净化能力强?

习 题

1. 现需 1500g 86% (质量分数) 的酒精作溶剂。实验室有 70% 的回收酒精和 95% 的酒精, 应各取多少进行配制?

2. 在 20℃ 时, I_2 在水中溶解度为 0.0285g/100g H_2O , 求这种饱和溶液的摩尔分数。

3. 101mg 胰岛素溶于 0.01dm³ 水, 该溶液在 25.0℃ 时的渗透压是 4.34kPa。

求: (1) 胰岛素的摩尔质量。

(2) 溶液的蒸气压下降 Δp (已知在 25.0℃ 水的饱和蒸气压是 3.17kPa)。

4. 将 2.45g 固体 NaCN 配制成 0.500dm³ 水溶液, 计算此溶液的酸度是多少。已知 HCN 的 K_a^\ominus 为 4.93×10^{-10} 。

5. 有机酸($\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$)的饱和水溶液中质量浓度为 11 g·dm⁻³, pH 为 2.49, 求此酸的 K_a^\ominus 。

6. 配制 pH 为 5.00 的缓冲溶液, 需称取多少克 NaAc·2H₂O 固体溶解于 300ml 0.5 mol·dm⁻³ 醋酸中?

7. 已知 AgI 的 $K_{sp}^\ominus = 1.5 \times 10^{-16}$, 求其在纯水和 0.010 mol·dm⁻³ 溶液中的溶解度(g·dm⁻³)。

8. PbCl_2 在 0.130 mol·dm⁻³ 溶液中的溶解度是 5.7×10^{-3} mol·dm⁻³, 计算该温度下 PbCl_2 的 K_{sp}^\ominus 。

9. 将 Cl^- 慢慢加入到 0.20 mol·dm⁻³ Pb^{2+} 溶液中, 问:

(1) 当 $[\text{Cl}^-] = 5.0 \times 10^{-3}$ mol·dm⁻³ 时, 是否有沉淀生成?

(2) Cl^- 浓度多大时, 开始生成沉淀?

(3) 当 $[\text{Cl}^-] = 6.0 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³ 时, 残留的 Pb^{2+} 的百分数是多少?

10. 向含有浓度为 0.10 mol·dm⁻³ 的 MnSO_4 溶液中滴加 Na_2S 溶液, 试问先生成 MnS 沉淀, 还是生成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀?

11. 命名下述配合物, 并指出配离子的电荷数和中心离子的氧化态:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ $\text{Na}_3[\text{SiF}_6]$

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$

$[\text{Co}(\text{CN})_3(\text{NH}_3)_3]\text{SO}_4$

12. 写出下列配合物的化学方程式:

(1) 硫酸四氨合铜(II) (2) 氯化二氯-水三氨合钴(III)

(3) 六氯合铂(IV)酸钾 (4) 二氯、四硫氰合铬(II)酸铵

13. 在含有 2.5 mol·dm⁻³ 和 0.41 mol·dm⁻³ AgNO_3 的溶液里, 如果不使 AgCl 沉淀生成, 溶液中最底的自由 CN^- 离子浓度应是多少? ($K_{\text{稳}}^\ominus[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1 \times 10^{21}$, $K_{sp}^\ominus \text{AgCl} = 1.56 \times 10^{-10}$)

14. 在 1 dm³ 原始浓度为 0.10 mol·dm⁻³ 的 $[\text{Ag}(\text{NO}_2)_2]^-$ 离子溶液中, 加入 0.20 mol 的晶体 KCN, 求溶液中 $\text{Ag}(\text{NO}_2)_2^-$, $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, NO_2^- 和 CN^- 等各种离子的平衡浓度(可忽略体积变化)。($K_{\text{稳}}^\ominus[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- = 1.0 \times 10^{21}$, $K_{\text{稳}}^\ominus[\text{Ag}(\text{NO})_2]^- = 6.7 \times 10^2$)

15. 计算在 AgBr 在 1.00 mol·dm⁻³ Na_2CO_3 中的溶解度。0.500dm³ 浓度为 1.0 mol·dm⁻³ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液可溶解 AgBr 多少克?

16. 某溶胶中粒子的平均直径为 4.2nm, 设其黏度和纯水相同, $\eta = 1 \times 10^{-3}$ kg·m⁻¹·s⁻¹, 试计算:

(1) 298K 时, 胶体的扩散系数 D 。

(2) 在 1 秒钟里, 由于布朗运动, 粒子沿 x 轴方向的平均位移(x)。

17. 在 298K 时, 半透膜两边, 一边放浓度为 0.1 mol·dm⁻³ 的大分子有机物 RCl, RCl 能全部电离, 但 R^+ 不能透过半透膜; 另一边放浓度为 0.5 mol·dm⁻³ 的 NaCl, 计算膜两边平衡后, 各种离子的浓度和渗透压。

[阅读材料]

生物体液如何维持酸碱平衡

生命现象最初起源于海洋。随着生物的进化,有些物种的生存环境虽然逐渐从水域转向陆地,但它们的整个生命活动依然离不开水。活的有机体中主要的物质是水,一般占生物体重的 50%~95% 不等,人体内水占成人重量的 60%~70%,这些水分分布在细胞中——细胞液以及浸润细胞的各种体液中。

1. 生物体液都有其特定的酸碱度

活细胞对于体液酸碱度的极其微小的变化也很敏感。原因是生物催化剂——酶——只有在一定的非常狭窄的 pH 值范围内所起的作用最大,如最适合于胃蛋白酶(一种胃酶)的 pH 值的范围是 1~4;最适合于胰蛋白酶(一种小肠酶)的 pH 值范围是 8~9 等。一旦 pH 值发生改变,就会使酶的使用减慢或者停止。为了维持酶和活细胞的正常的生理功能,生物体内各种体液都保持着它们各自特定的 pH 值范围。人体以及一些动、植物体液的正常 pH 值范围见表 1 和表 2。

表 1 人体一些体液的正常 pH 值范围

| | | | |
|-----|-----------|----|---------|
| 血液 | 7.35~7.45 | 胆汁 | 7.8~8.6 |
| 脊椎液 | 7.3~7.5 | 胰液 | 8 |
| 唾液 | 6.5~7.5 | 乳液 | 6.6~7.6 |
| 胃液 | 1.0~3.0 | 尿液 | 5.5~7.0 |

表 2 某些动、植物体液的正常 pH 值范围

| | | | |
|-------|---------|------|---------|
| 狗血 | 6.9~7.2 | 苹果汁 | 2.9~3.3 |
| 牛奶 | 6.3~6.6 | 葡萄汁 | 3.5~4.5 |
| 虾 | 6.8~7.0 | 甜菜汁 | 4.9~5.5 |
| 牡蛎(白) | 7.6~8.0 | 蕃茄汁 | 4.0~4.4 |
| 桃汁 | 3.4~3.6 | 马铃薯汁 | 5.6~6.0 |

2. 生物体液都是天然的缓冲系统

这些体液的酸碱度哪怕是很微小的变化,都会影响到生物体的代谢作用,严重时甚至造成生命危险。那么生物体如何来维持各自的酸碱度呢?实验证明,向 1dm^3 生理盐水($0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaCl 溶液)中加入 1mm^3 $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸,其 pH 值将由 7 下降到 2;但是,如果向 1dm^3 血浆中加入 1mm^3 $10\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的盐酸,其 pH 值只由 7.4 下降至 7.2。这说明人体血液中存在一种能抵御外来酸或碱影响其 pH 值的缓冲系统,它们可防止体液 pH 值发生大幅度变化。

血液中的主要缓冲系统有 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$, $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 等。通常把组成这类缓冲系统的溶液叫做缓冲溶液。缓冲溶液中一般可由(1)弱酸及其盐($\text{H}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3$, HAc-NaAc 等);(2)弱碱及其盐($\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{Cl}$ 等);(3)多元弱酸的酸式盐及其次级盐($\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$)所组成。生物体液都是一些天然的缓冲溶液。

3. 缓冲系统的作用机理

缓冲系统是怎样作用的呢?我们先看一下 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 系统。由于 H_2CO_3 是弱酸,它存在电离平衡: $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ 。当强酸性物质进入该系统时,由于氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 的增大,将使平衡左移,形成更多的碳酸;碳酸不稳定分解为 CO_2 和水,生成的 CO_2 经血液循环,通过肺部呼出,从而维持氢离子浓度的稳定。

很多因素都能引起血液中酸度的增加:如肺气肿引起的肺部换气不足、充血性心力衰竭和支气管炎;患糖尿病或食用低碳水化合物和高脂肪食物引起代谢酸的增加;摄食过多的酸或在严重腹泻时丧失碳酸

氢盐过多;因肾功能衰竭引起 H^+ 排泄的减少等。以上这些情况都可引起血液中氢离子浓度增加,使血液 pH 值降到 7.1~7.2,引起酸中毒。这时机体可利用其缓冲系统把血液中的 pH 值恢复到正常水平。首先是通过加快呼吸速度除去多余 CO_2 ;其次是加速 H^+ 的排泄和延长肾里 HCO_3^- 的停留时间,因此产生酸性尿。当强碱性物质进入该系统时,碱与 H^+ 反应生成水从而降低氢离子浓度,但这时平衡向右移动,又会产生 H^+ ,从而维持氢离子浓度的稳定。

在发高烧和歇斯底里发作时换气过速,食用过多的碱性物质,如抗酸药物或严重的呕吐等都会引起血液中碱的增加,血液的 pH 值可增大到 7.5 以上,引起碱中毒。这时机体可通过肺部降低 CO_2 的排泄量和通过肾脏增加 HCO_3^- 的排泄量来使 pH 值恢复正常,因此产生碱性尿。

$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲系统的机理与上相似。因在溶液中存在平衡: $\text{H}_2\text{PO}_4^- \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$, 当强酸性物质进入系统,平衡左移,使 H^+ 被消耗,这时酸性的 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 随之增大,机体把多余的 H_2PO_4^- 通过尿道以 NaH_2PO_4 形式排出体外。当强碱性物质进入系统, H^+ 被消耗,这时平衡右移重新产生 H^+ , 多余的 HPO_4^{2-} 以 Na_2HPO_4 形式从尿中排出。

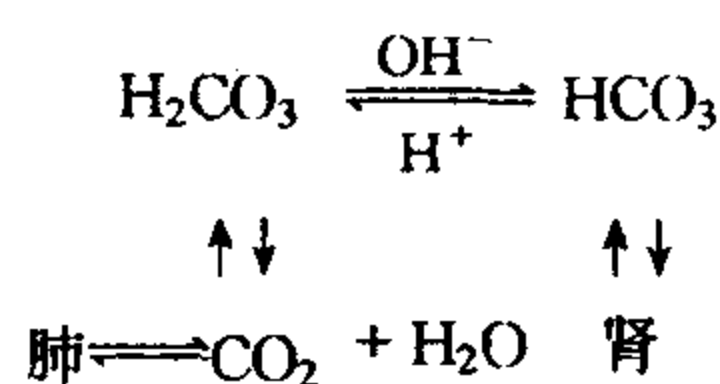


图1 人体内 $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ 缓冲系统的作用示意图

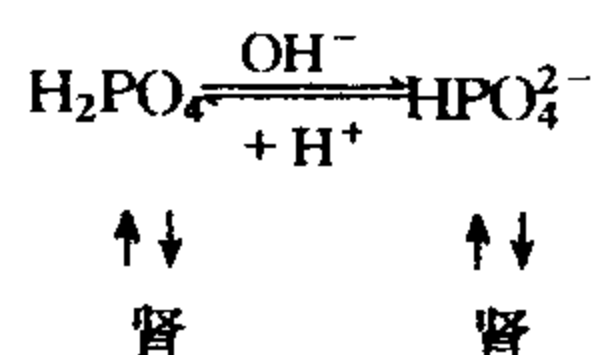


图2 人体内 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲系统的作用示意图

缓冲溶液除能抵抗外来酸、碱的影响外,也能抵抗稀释对溶液 pH 值造成的影响,所以病人在静脉滴注大量生理盐水后,并不会使血液 pH 值产生大的变化。

人体内血液的 pH 正常值是 7.35~7.45,若在外界因素作用下突然发生改变就会引起“酸中毒”或“碱中毒”。倘若 pH 值低于 7 或者高于 7.8,即只要变化 0.4 个单位以上,就会有生命危险。但人体可以凭借缓冲系统的相互作用、相互影响来维持血液 pH 值的相对稳定。生物体就会利用缓冲系统的这种作用以及自身的排泄作用保证它正常的生理活动。

[科学家介绍]

路易斯

(Gilbert Newton Lewis, 1875—1946)

路易斯,美国物理化学家。1875年10月25日生于马萨诸塞州韦茅斯,1946年3月23日卒于加利福尼亚伯克利。幼年随家迁居内布拉斯加大学预备学校,2年后转入哈佛大学学习,1896年获学士学位,1898年和1899年先后获得硕士和博士学位。1900年他到莱比锡和格丁根大学进修,在W.H能斯特脱的指导下从事研究工作一年,回国后在哈佛大学任教。1905年到麻省理工学院任教,1911年升任教授。1912年起,任加利福尼亚伯克利分校化学学院院长兼化学系主任,直到1940年退休。

路易斯于1901和1907年,先后提出了逸度和活度的概念,对于真实体用逸度代替压力,用活度代替浓度。这样,原来根据理想条件推导的热力学关系式便可推广用于真实体系。1921年他又把离子强度的概念引入热力学,发现了稀溶液中盐的活度系数取决于离子强度的经验规律。1923年他与M.兰德尔合

著《化学物质的热力学和自由能》一书,对化学平衡进行深入讨论,并提出了自由能和活度概念的新解释。该书曾被译成多种文本。他提出了共价键的电子理论,并在他的《原子和分子》一文和《价键与原子和分子结构》一书中作了充分的阐述,对了解化学键的本质起了重大作用。1923年他从电子对的给予和接受角度提出了新的广义的酸碱概念,即所谓路易斯酸碱理论。他曾获英国皇家学会戴维奖章、瑞典科学院阿仑尼乌斯奖章、美国吉布斯奖章等。他还是前苏联科学院的外国院士。

[选读材料 1]

胶 体

这里着重讨论胶体的稳定性和应用。

1. 胶体的稳定性

物质(称之为分散质)可以各种程度分散在另一种物质之中形成分散系统,简称分散系。分散系可按分散质的粒子大小来分类。粒子直径小于 1nm 的分散系称为溶液,如氯化钠溶液,是单相系统,粒子直径大于 100nm 的分散系称为粗分散系,如黏土分散在水中的悬浮液和奶油分散在水中的乳状液(牛奶),粒子直径介于 1~100nm 之间的分散系称为胶体分散系,如氢氧化铁、硅酸胶体溶液,常叫做溶胶。胶体中的粒子是由较多的分子或离子聚集而成,这些粒子各以一定的界面与周围的介质分开,属于超微多相系统。悬浮液和乳状液由于有些性质与胶体的类似,所以通常与胶体一起讨论。

胶体与溶液不同,是热力学不稳定的系统,因为溶胶粒子的运动使它们彼此经常碰撞、紧密接触,可结成较大的粒子而下沉。但事实上不少溶胶可以保持数月、数年,甚至更长时间而不发生沉降。显然在胶体内有某些可以防止粒子变大的因素在起作用,使溶胶保持稳定,其中主要的因素是溶胶粒子带有电荷。

胶体粒子带有电荷的原因在于胶体是一个高度分散的系统,胶体粒子的总表面积非常大,因而具有高度的吸附能力,并能选择性地吸附某种异号电荷的离子。以工业生产和实验室中常遇到的硅酸溶胶为例,由于硅酸分子不断失水形成体型结构的大分子,所有难溶物都有优先吸附构成该难溶物的离子的特点(如将硝酸银滴入盐酸中,由于氯离子过剩,所以优先吸附氯离子),所以硅酸胶核选择性地吸附硅酸根使胶粒带负电荷,又能吸引溶液中过剩的带异号电荷的氢离子,在该胶粒移动时就带有负电荷。

当带同号电荷的胶体粒子由于不停地运动而相互接近时,彼此间就会产生斥力,这种斥力将使胶粒分开而有利于溶胶的稳定。

2. 胶体的应用

胶体在工农业生产上的应用很广,除了水污染的处理中应用胶体外,现从以下两方面来讨论。

(1) 胶体的保护和乳化

有时需要加入某种物质来保护胶体使胶体保持稳定,例如,照像用的胶卷的感光层,是用动物胶来保护的。动物胶保护着极细的氯化银悬浮粒子,阻止它们结合为较粗的粒子而聚沉。血液中所含的难溶盐类,如碳酸钙、磷酸钙等,也是靠血液中蛋白质的保护而以胶体存在的。这些高分子化合物如动物胶、蛋白质、淀粉、聚乙烯醇等的分子较大,在适当的溶剂中可以形成溶液。高分子化合物的溶液是单相的均匀溶液,溶质是以单个高分子化合物的分子形式存在的。但从粒子或分散度的大小来看,由于高分子化合物的分子量很大,分子大小远远超过低分子物质的分子或离子,而与胶体粒子的大小相仿。它们吸附在被保护的胶体粒子表面上,形成网状和凝胶状结构的吸附层,略有弹性和机械强度,能阻碍胶体粒子的结合和聚沉,因而对胶体具有保护作用。

这种保护作用对悬浮液和乳状液也有效。例如,在地质钻探中,钻井中的泥浆(悬浮液)可加入淀粉等高分子化合物来予以保护,阻碍其聚沉。又如,当水和油放在一起剧烈振荡时,能形成乳状液,但放置不久就分成两层。要获得稳定的乳状液,必须加入乳化剂。乳化剂大都是表面活性物质,如皂类,其分子的一端是对水有亲和力的极性基,也称为亲水基,另一端是对非极性溶剂有亲和力的烃基,也称为亲油基。乳化剂组成中对水有亲和力的极性基团朝向水,而非极性基团则朝向油。这样,在油滴或水滴周围就形成了

一层有一定机械强度的保护膜,阻碍了分散的油滴或水滴的相互结合和凝聚而使乳状液变得较稳定。这种由于加入表面活性物质使形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。

生产实际中常遇到的乳状液,其组成中的一种液体多半是水,另一种液体是不溶于水的有机化合物如煤油、苯等习惯上统称为“油”。若水为分散剂而油为分散质,则称为水包油型乳状液,以符号 O/W 表示。例如牛奶就是奶油分散在水中形成的 O/W 型乳状液。若油为分散剂而水为分散质,则称为油包水型乳状液,以符号 W/O 表示。例如,新开采出来的含水原油就是细小水珠分散在石油中形成的 W/O 型乳状液。

乳状液的应用很广,例如,机械工业中高速切削时所用的冷却液,往往采用 O/W 型乳状液,它具有散热较快、不沾工具并能洗去切屑的特点。内燃机中所用的汽油和柴油若制成含水量的质量分数约 1% 的 W/O 型乳状液,则可以节省燃料。农业上用的杀虫剂一般都配制成 O/W 型乳状液便于喷雾,可使少量农药均匀地分散在大面积的农作物上,以达到降低成本、提高效率的目的。

在工业生产中也会遇到一些有害的乳状液。例如,以 W/O 型乳状液形式存在的含水原油会促使石油设备腐蚀,而且不利于石油的蒸馏。因此必须设法破坏这种乳状液。为要破坏有害的乳状液,可加入破乳剂。所谓破乳剂也是一种表面活性物质,能强烈地吸附于油-水界面上以取代原来在乳状液中形成保护膜的乳化剂,而生成一种新膜。这种新膜的强度低,较易被破坏。例如,异戊醇是一种能强烈地吸附于油-水界面的破乳剂,但其碳链太短,不能形成牢固的保护膜。此外,还可升高温度、加入电解质以及用机械搅拌等方法来破乳。

(2) 胶体的凝聚

还有一类多少带有固体性质的胶体系统叫做凝胶。例如,食品中的粉皮、奶酪、人体上的皮肤、肌肉都是凝胶,甚至河岸两旁的淤泥、土壤也都可以看成是凝胶。大分子溶液通常能够自发地形成凝胶。胶体溶液(或溶胶)和悬浮液在适当的条件下也可以形成凝胶。大分子溶液中溶剂化了的长链(或溶胶的长形颗粒)在运动过程中相互碰撞,溶剂化比较薄弱的环节,相互联系起来,组成一个遍及于整个溶胶松软的立体结构网,液体就被机械地包裹起来,失去了流动性,从而形成凝胶。这一过程称为凝聚。

例如,往硅酸溶液中加入电解质通常并不发生沉淀,而是生成硅酸凝胶,随着存放时间的增长或干燥,会逐渐排出网络结构中的水分而它的骨架维持不变,此时凝胶便成为多孔性物质。干燥的硅酸凝胶(硅胶)具有很大的比表面,是一种很好的吸附剂,放在潮湿空气中能吸收水分因而可作为干燥剂。硅酸凝胶也用于铸型的制造,由于具有一定机械强度的网状结构的凝胶存在于砂粒之间,使砂粒相互黏结在一起,从而使铸型具有一定强度。

某些凝胶在经过机械搅动后,凝胶变为溶胶;静置时,溶胶又变为凝胶,这种现象叫做触变作用。

在石油钻探中,需要触变性泥浆。钻探的泥浆在流动时变成溶胶,可以用动力较小的泵来维持它的循环,使泥浆把岩粉从钻孔中带出来。一旦循环停止,泥浆全部变成凝胶,岩屑就随泥浆固定下来,以免沉积井底而造成卡钻事故。当钻机开动时,泥浆又变成溶胶,岩粉颗粒仍然悬浮在泥浆中。

[选读材料 2]

“问题米”“问题面”

前些年我国先后发现“问题米”“问题面”引起食物中毒的事件。其中广东省卫生、公安、工商等部门联合采取行动,查出“问题米”近百吨;广西玉林 5 所学校因食用“问题面”一次中毒竟达 400 余名学生。就此卫生部立即通告全国,要求各地对辖区的大米、麦面生产经营单位进行拉网式检查,开展大米、麦面市场的专项整治行动。

1 花样百出的“问题米”“问题面”

(1) “油大米”

大米表面涂覆了一层矿物油,光泽明亮,即所谓的油大米。人吃了油大米以后,会出现头晕、恶心、呕吐、腹泻等症状。加入大米中的油是从石油中提取的矿物油,混有多种对人体有害的多环芳烃化合物,特

别是可致癌的苯并比等;也有的是用液状石蜡给大米上光。这些都是我国《食品添加剂使用卫生标准》禁止使用的。“油大米”的原料米都是劣质及不能食用的陈米、黄变米、霉变米,为了有个好的“卖相”才进行乔装打扮。“油大米”在淘洗时手上会感到油滋滋的,水面上漂着油花,还可闻到类似凡士林的气味。

(2) “绿大米”

市场上最新出现的绿大米是用鲜竹、松针、山姜子叶等植物提取液加入大米后制成的“竹香米”,继之又出现用叶绿素铜钠盐及亮蓝、鲜竹香精等制成的“绿大米”。对于前者,有的报刊曾作过专门介绍,说它是从天然植物中提取的,既安全又有一定的竹子香味,故属于“绿色食品”。其实,即使是天然植物也不一定是安全无毒的,因为要从天然植物中提取某些成分必须使用溶剂,溶剂对人是否有毒害,经过烧煮会有什么变化,都有待科学的实验研究和结论。我国的有关法律规定,用于涉及人体健康的新食品添加剂,必须经过实际测试及安全性评价,并经过专家组讨论论证,卫生部批准才可使用,未经批准的食品添加剂是不准使用的。

(3) “抛光米”

这是将陈米经打磨、加水抛光后,使其成为光透润滑、人见人爱的“优质米”,有的还加工成米形较长的“名贵米”。这种米对人体不一定有害,但口味甚差。

(4) 吊白(甲醛)面粉

优质的白面粉需要用优质的麦子精细加工而成,其出粉率只有 20%~30%,这种面粉不但洁白、细腻,还有浓郁的麦香味。普通面粉要改善感官性状,只能使用过氧化苯甲酰等面粉“品质改良剂”。过氧化苯甲酰可通过破坏胡萝卜素、叶黄素等淡黄色素,将面粉原有色泽褪去,国家允许其用于改善面粉观感。但使用量应控制在万分之三以下。使用这种“品质改良剂”只是为了满足人们感官上的需要,从营养角度看,增白后的面粉会损失一定的营养成分。但用吊白块作用于加工面粉,可使颜色变得洁白、韧性好、不易腐烂变质。故一些不法厂商便在米粉、面粉等中添加国家禁止用做食品添加剂的吊白块。

2 “问题米”“问题面”之问题在哪里

事件曝光后,人们受到震惊的同时,不仅要问:“问题米”“问题面”之问题在哪里?

经抽样检查发现,“问题米”黄曲霉素 B_1 严重超标,黄曲霉毒素系黄曲霉菌产生的活性物质。黄曲霉菌是真菌的一种,普遍存在于空气和土壤中。在有氧气、温度较高、潮湿等条件下,这种真菌会在花生、玉米、大米、小麦、大麦、大豆等农产品上生长,导致霉变。以大米为例,霉变后的米粒颜色发黄,表面粗糙,易碎,严重时可呈黑褐色,有异味。这些大米经去皮、漂白、抛光、添加矿物油等处理后,虽然可遮掩霉变迹象,但仍会有米粒细碎、油腻、有轻微霉味等现象。研究人员已分离出 10 多种黄曲霉毒素,包括黄曲霉毒素 B_1 、黄曲霉毒素 B_2 、黄曲霉毒素 G_1 、黄曲霉毒素 G_2 等,其中以黄曲霉毒素 B_1 的毒性最强,且有强烈的致癌作用。黄曲霉毒素的急性毒性主要是对肝脏的损害,可造成肝细胞变性、脂肪浸润、胆管增生等。一旦食用较大量被黄曲霉毒素严重污染的食品,可出现发热、腹痛、呕吐、食欲减退,严重者在 2~3 周内出现肝脾肿大、肝区疼痛、皮肤黏膜黄染、腹水、下肢浮肿、肝功能异常等急性中毒性肝病的表现,有的甚至有心脏扩大、肺水肿,痉挛、昏迷等症。怀疑黄曲霉毒素中毒时,应立即停止食用可疑食物,如只有恶心、呕吐、头疼、头晕等轻度中毒症状,只要停止食用,症状就会逐渐消失,一般不需要特殊治疗。如果症状比较重,应立即就医。

“问题面”的问题在于不法之徒用有毒的吊白块(化学名为次硫酸氢钠甲醛)作为漂白剂生产的“吊白面粉”,不但营养成分大都被破坏,而且人食用后危害健康。次硫酸氢钠甲醛为半透明的白色晶体,易溶于水。高温下有极强的还原性,有漂白作用,遇酸即分解。其水溶液在 60℃ 以上就开始分解有害物质,在 120℃ 以下分解产生甲醛、二氧化碳和硫化氢等有毒气体,可使人头疼、乏力、食欲差,严重时可致鼻咽癌。医学专家郑告:因食用吊白块做添加剂食品引发的甲醛中毒,目前尚无特效解毒药。对于进食含吊白块引起的不适者,应马上喝 300 mL 清水或牛奶以及温水送服 30~60g 木炭屑或活性炭解毒,并立即送附近正规医院治疗。

[摘自《化学教育》]

[选读材料3]

室内的空气污染问题

空气污染是当前整个社会关注的热点问题。它不仅包括室外空气的污染,也包括室内的污染。社会发展速度的加快,人们对生活环境要求的提高,使得高标准的室内居住环境建设成为现代家庭建设的目标,同时也引起了室内空气污染越来越严重的问题,甚至出现了室内污染比室外污染更严重的现象。

世界卫生组织公布的一项数据表明:全世界每年有10万人因为室内空气污染死于哮喘病。美国的一项调查显示,在室内空气中可检出500多种挥发性有机物,室内空气中有害物质比室外高出几十倍。加拿大一卫生组织调查显示,68%的疾病源于室内空气污染。日本约有30%的住宅因为使用有害的化学物质而引起“新居综合症”。在英国、西班牙、澳大利亚、美国以及其他工业发达国家都曾暴发因室内空气污染引起的“军团病”,并导致大量人员死亡。在我国,据中国室内装饰协会环境监测中心统计,中国每年由室内空气污染引起的死亡人数已达11.1万人。

随着社会生产与科技的进步,人们的活动越来越多地在室内进行。有关调查表明,现代人平均有90%的时间生活和工作在室内,65%的时间在家里。可见,室内空气污染问题已经成为威胁人们身体健康的严重问题。

1 室内主要建材污染源

室内建材主要包括室内装修、装饰材料以及家具等。室内装修装饰材料及家具产生的污染是当前造成室内空气污染的主要方面。据国家卫生部、建设部和环保部门抽查表明,目前具有毒气污染的材料占68%。油漆、胶合板、刨花板、泡沫填料、内墙涂料、塑料贴面等材料均含有甲醛、苯、甲苯等有机物,以上物质都具有相当的致癌性。家具的粘合剂及板材中都含有甲醛等有毒气体。如果室内通风状况不佳,使家具造成的空气污染难以及时净化,也会对人体健康造成不良影响。此外,建筑物如果是在冬季施工,将可能用到大量的混凝土防冻剂,随着气温的升高及湿度的加大,墙体中便会缓慢释放出氨气,严重时造成室内环境中氨浓度超标。

2 室内建材中主要化学污染物及其危害

室内建材造成的空气污染,大体上可以概括为两大类:一是有毒物质的污染,二是放射性污染。有毒物质主要包括甲醛、苯等有机物及氨气;放射性物质主要是放射性气体氡以及各类石材中的放射物。

(1) 甲醛

甲醛又名蚁醛,是一种无色易溶于水的刺激性气体,沸点 -24°C ,密度为 $1.067\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$,比空气略重。甲醛气体可经呼吸道吸收,长期接触低剂量甲醛可引起慢性呼吸道疾病、女性月经紊乱、妊娠综合症,引起新生儿体质降低、染色体异常,甚至引起鼻咽癌。高浓度甲醛对神经系统、免疫系统、肝脏等都有毒害。甲醛还有致畸、致癌作用。

甲醛在空气中的质量浓度达 $1.2\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,人们即能嗅出, $2.4\sim 3.6\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,开始出现刺激症状。我国《室内空气质量卫生规范》规定室内空气中甲醛1小时浓度限值为:办公建筑物内 $0.12\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$;居室内 $0.08\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。表1列出了一些国家室内甲醛浓度的限值。

目前市场上的各种刨花板、中密度纤维板、胶合板、新式家具、墙面、地面的装修辅助材料中均使用以甲醛为主要成分的脲醛树脂作为粘合剂。因此凡是用到粘合剂的地方总会有甲醛气体释放,对室内环境造成危害。脲醛泡沫树脂还常常被制成建筑物的围护结构使室内温度不受室外的影响。

(2) 苯及其衍生物

苯是一种具有挥发性的有机物,苯及其衍生物已被世界卫生组织公布为具有“三致”作用的有机污染物。我国室内苯每小时平均限值为 9×10^{-5} 。由于芳香烃类大多带有淡淡的香味,故使人一时不易警觉其毒性。实际上苯对皮肤、黏膜有刺激作用,引起皮炎、黏膜出血;血小板及白血球减少,诱发贫血及白血病;

引起中枢神经痉挛,造成新陈代谢紊乱等。

表 1 某些国家室内甲醛浓度的限值

| 国 家 | 限值/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$) | 备 注 |
|-----|----------------------------------------|------------------------|
| | $0.12(0.1 \times 10^{-6})$ | 公共场所卫生标准 |
| 中 国 | 0.08 | 居室卫生标准 |
| 美 国 | 0.486 | 联邦目标环境水平 |
| | 0.24~0.62 | 美国几个州的室内空气质量标准 |
| 芬 兰 | $0.30(0.15 \times 10^{-6})$ | 对老/新建筑物(1981 年为界)的指导限值 |
| 日 本 | $0.12(0.1 \times 10^{-6})$ | 室内空气质量标准 |
| 新西兰 | $0.12(0.1 \times 10^{-6})$ | 室内空气质量标准 |

苯对女性的危害比对男性更多些,育龄妇女长期吸入苯会导致月经失调,孕期的妇女接触时,妊娠并发病的发病率会显著增高,甚至会导致胎儿先天缺陷。

苯及其衍生物主要来自于合成纤维(如涤纶——聚对苯二甲酸乙二酯)、塑料(如聚苯乙烯)、燃料、橡胶(如丁苯橡胶)等,隐藏在油漆、各种涂料的添加剂以及各种胶黏剂、防水材料(游离的苯、二甲苯等单体残留物)中。

(3) 氨

氨是无色而具有强烈刺激性气味的气体,质量浓度达到 $5.3 \times 10^{-6} \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时即可被人嗅出,我国室内日平均限值为 $0.2 \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。由于氨是一种碱性物质,它对接触的组织都有腐蚀和刺激作用,可以使组织蛋白变性、组织脂肪皂化,破坏细胞膜,所以主要对上呼吸道有刺激和腐蚀作用,减弱人体对疾病的抵抗力。氨被吸入肺后容易通过肺泡进入血液,与血红蛋白结合,破坏运氧功能,严重时会发生肺水肿、成人呼吸窘迫综合症等。浓度过高时还可通过三叉神经末梢的反射作用而引起心脏停搏和呼吸停止。

氨主要来自建筑施工中使用的混凝土外加剂,同时氨还可能来自室内装饰材料,譬如家具装饰时所用的添加剂和增白剂大部分都用氨水,氨水已成为建材市场中必备的商品。

(4) 氡及其他放射性物质

氡(Rn)是由镭(Ra)衰变产生的自然界唯一的天然放射性稀有气体,无色,无味。常温下氡及其子体在空气中能形成放射性气溶胶,人体吸入后在肺部不断累积,氡衰变产生的粒子对人体的呼吸系统造成辐射损伤,诱发肺癌。暴露于含高浓度氡的空气中,机体会出现血细胞的变化。此外,氡与人体脂肪有很高的亲和力,特别是氡与神经系统结合后,危害更大。氡对人体的辐射伤害占人体一生中所受到的全部辐射伤害的 55% 以上,是导致人类肺癌的第一大“杀手”,其诱发肺癌的潜伏期大多在 15~40 年,世界卫生组织把它列为使人致癌的 18 种物质(黄曲霉素、稠环芳烃类化合物、N-亚硝基化合物等)之一。我国对室内空气中氡及其子体的限值如表 2 所示。

表 2 室内空气中氡及其子体浓度参考值

| 建筑物类型 | 年平均平衡当量浓度/(Bq/m^3) |
|-------|--------------------------------------|
| 住房 | 200 |
| 地下建筑 | 400 |

氡主要是由土壤、岩石、水、天然气、建材等环境介质中的镭-226 衰变而成,并通过介质的空隙释放到空气中。由于放射性衰变,会产生镭、铅、铋等放射性金属原子,这些金属原子称为氡子体。空气中处处都有氡及其子体的存在。

石材是室内的重大放射源,主要来自各种天然石材、洁具、瓷砖及混凝土。天然石材中的放射危害主要有两个方面,即体内辐射与体外辐射。各种石材由于产地、地质结构和生成年代不同,其放射性不同。经检测,石材中的放射物主要是镭(Ra)、钍(Th)等放射性元素在衰变中产生的放射性物质(铀-233 等)。如可衰变物质的含量过大,即放射性物质的“比活度”过高,则对人体是有害的。从国家质量技术监督局对石材的抽查结果来看,花岗岩放射性较高,超标的种类很多,大理石放射性结果检验只是基本合格。

3 解决室内空气污染问题的几点建议

造成室内空气污染严重的原因是多方面的,主要是家具建材、装修和施工工艺等,所以在防治室内空

气污染问题时可以从下列几个方面考虑:

(1) 选择环保型建材和家具,最好是经过国家权威部门认证的产品或名牌及正规厂家生产的无毒和少毒的装饰材料。在购买石材产品时,一要注意产地,因为有些地区矿产中的放射性是普遍超标的,二要留意易出现超标的石材品种,一些品种从名称上是很难区别出来的,最好去权威的放射性检测机构进行检测。一般来说,人造板材是最容易造成室内污染的。

(2) 像粘胶、刷漆等,施工工艺上不严格按照规范操作,也很容易造成污染。例如油漆工在施工中应尽可能佩戴防毒器具,尽量不要在油漆现场过夜。若出现头疼、恶心、气喘、喉咙痛等症状千万不要大意,要及早请医生诊治。

(3) 室内装修装饰要充分考虑室内空间的大小,注意保持室内空气流通。空气不流通是造成室内污染一个很重要的因素,许多家具和建材在检测时并不超标,但是装修后由于油漆、涂料及胶粘剂中的芳香烃类或醛类单体残留物的挥发,却造成了室内有害气体浓度过高,所以应注意室内通风。尤其是甲醛等,在室内主要存在于装饰材料中,而后缓慢释放到空气中。最好使用室内空气净化剂。空气净化剂通过与空气中污染物质的活泼分子发生加成、分解、聚合、中和等反应,将空气中的污染物质甲醛等转化为其他无毒无害的聚合物和小分子,从而去除因装修产生的空气污染。

(4) 放置绿色植物。放置绿色植物是消除居室内建材污染最简便易行的办法,如吊兰、龟背竹、常青藤、龙柏、葡萄、万年青、仙人掌等植物,具有制造氧气、吸尘、净化空气的作用。科学家们用了几年时间,测试了几十种不同绿色植物对几十种化学物质的吸收能力,并把重点移到可在任何苗圃都能买到的观赏植物上,结果发现:各种绿色植物都能有效地降低空气中的化学物质并将它们转化为自己的养料,其量之大令人吃惊。在24小时照明的条件下,各种植物对化学物质的吸收情况如表3所示。

表3 5种植物对一些有害物质的吸收值

| 植物名称 | 吸收 1 m ³ 空气中所含化学物质质量 |
|------|---------------------------------|
| 芦荟 | 90%的甲醛 |
| 常青藤 | 90%的苯 |
| 吊兰 | 95%的一氧化碳,85%的甲醛 |
| 龙舌兰 | 70%的苯,50%的甲醛和24%的三氯乙烯 |
| 天南星 | 80%的苯,50%的三氯乙烯 |

广玉兰能吸收二氧化碳和氯气。惠兰则可有效吸收空气中的氟和二氧化硫。此外,不管新屋旧屋,都最好摆放金橘、四季橘和朱沙橘这些芸香科植物,这类植物富含油苞子,可以抑制细菌,有效预防霉变,预防感冒,又气味清新。

总而言之,我们应该充分考虑到室内空气污染的特点,在进行家庭装修时,注意选用环保材料,新装修的居室不要匆忙搬入,并经常保持室内通风,对室内空气质量进行不定期检测。此外,适当养殖绿色植物,增加室外活动,这样,既可保持身体健康,又能拥有快乐的心境。

[摘自《化学教育》]

[选读材料4]

多氯联苯的污染与防治

多氯联苯(Polychlorinatedbiphenyls, PCBs)又称氯化联苯,是一类人工合成的有机物,是联苯苯环上的氢原子被氯原子取代而形成的一类氯化物。多氯联苯是德国 H. 施米特和 G. 舒尔茨于1881年首先合成的。美国于1929年最先开始生产。20世纪60年代中期,全世界多氯联苯的产量达到高峰,年产约为10万吨。我国从70年代开始生产PCBs,年产量大约近万吨,主要用作电容器的浸渍剂。据估计,全世界已生产的和应用中的PCBs超过100万吨,其中已有1/4~1/3进入人类环境。PCBs的纯化合物为结晶态,混合物则为油状液体。低氯化物呈液态,流动性好。随着氯原子数的增加,黏度增高,呈糖浆状乃至树脂状。

PCBs 的物理化学性质极稳定,高度耐酸碱和抗氧化,对金属无腐蚀性,具有良好的电绝缘性和耐热性,除一氯化物和二氯化物外均为不燃物质。

1 多氯联苯的污染来源

PCBs 用途很广,可作绝缘油、热载体和润滑油等,还可用于许多工业产品的添加剂。如添加到各种树脂中增加其抗氧化性、耐腐蚀性;添加到橡胶中增强其持久性、灭火性和电绝缘性;添加到各种涂料中作增塑剂等。这些大量使用 PCBs 的工厂是造成 PCBs 污染的主要来源。这些污染源中 PCBs 以废油、渣浆、涂料等形式进入水系,沉积于水底,然后缓慢地在水中迁移,污染生态系统。PCBs 对环境的污染是 1960 年前后发现的,1966 年被瑞典的 S. 延森证实。以后的研究表明,早在 1944 年前后,PCBs 就明显地污染生态系统,而且污染程度远远超出预料。PCBs 在大气中主要附着在颗粒物上,在水中则附着在悬浮颗粒物上。在强烈搅动或存在表面活性剂的情况下,PCBs 也可以部分地溶于水,浓度有时可达 $(10 \sim 20) \times 10^{-6}$ 。污染海洋的石油能促使 PCBs 分散到水中,并随海水的流动而迁移。大量的 PCBs 溶于海面漂浮的油膜,又能使海洋表面层浮游生物受到严重的危害。一般来说,PCBs 极难溶于水,不易分解,但易溶于有机溶剂和脂肪,因而容易在生物体的脂肪内大量富集。在生物体脂肪内 PCBs 的浓度可以是水中 PCBs 浓度的 1000 倍。例如,美国某地小麦、麦蒿中含 PCBs 0.3×10^{-6} ,牛乳中 PCBs 的含量则高达 28×10^{-6} 。通常 PCBs 的最高浓度出现在工业区附近。从 1976 年到 1978 年的研究中,Farrington 等人分析了从美国东、西部海岸上 62 个点位采集来的贻贝类样品发现,从城市区域采集的贻贝中,PCBs 的浓度至少比非城市区域采集样品中的 PCBs 浓度高 10 倍。PCBs 是在环境中滞留时间很长的污染物。尽管在过去的 20~30 年时间里,其生产量和使用量一直下降,但其残留物依然存在于沉积物、水和生物体中,如纽约 Cayuga 湖鱼(12 年龄)中 PCBs 浓度经 8 年时间从 15.7×10^{-6} 降到了 13×10^{-6} 。美国早在 1979 年就停止生产 PCBs,但环境中至今仍存在着 PCBs 的残留物。随着 PCBs 的广泛使用,其污染的范围也愈加扩大,从北极海生哺乳动物海豹、加拉帕戈斯的黄肌鲑,到南极的海鸟蛋,以及人们所食用的牛奶、鱼类等,简直无处不有。因此许多国家和政府非常重视 PCBs 的生产和使用,要求严格加以控制。

2 多氯联苯的危害

多氯联苯可以经动物的皮肤、呼吸道和消化道而被机体所吸收。其中消化道的吸收率很高。PCBs 被人或其他动物吸收后,广泛分布于全身组织,以脂肪中含量最多。不同种属的动物对 PCBs 的毒性反应差别很大。人类可能是最敏感的种属,摄入很少量的 PCBs 即可导致所谓“油症”。用大鼠试验表明,一次按每千克体重口服五氯联苯 500mg,4 天后即在大鼠的脂肪、肝、脑组织中分别检出 PCBs 996mg/kg, 116mg/kg 和 40mg/kg。并且当 PCBs 浓度达到 100mg/kg 以上时,能损害大鼠的睾丸功能。低剂量的(5mg/kg) PCBs 能延长雌性大鼠的动情周期,改变猴的月经周期,并伴发激素水平降低及排卵消失。达到中毒剂量时可诱发雄性动物不育,而雌性动物更敏感,在无毒作用剂量时即可诱发不育。动物实验和日本“米糠油事件”都证实,PCBs 能通过胎盘转移到胎儿体内,并且胎儿肝和肾中的 PCBs 含量往往高于母体相同组织中的 PCBs 含量。由于 PCBs 能诱发体内酶活性改变,导致代谢产物在胎儿组织中蓄积。PCBs 的高脂溶性使其在乳汁中的含量高于其他组织,泌乳是母体 PCBs 排泄的主要途径之一,因此通过乳汁转运比胎盘转运量大。PCBs 对哺乳动物的急性毒性试验表明,按每千克体重计算的半数致死量为:家兔 8~11g,小鼠 2g,大鼠 4~11.3g。严重中毒的动物可呈现腹泻、血泪、进行性脱水、中枢神经系统抑制等病症,甚至导致死亡。动物长期小剂量接触 PCBs 类药物可产生慢性中毒作用,中毒症状表现为眼眶周围水肿、脱毛、痤疮样皮肤损害等。中毒动物的病理变化为肝细胞肿大,中央小叶区出现小脂肪滴和光面内质网明显增生。生化测定表明:PCBs 对肝微粒体酶有明显的诱导作用,含氯量高的 PCBs 这种作用更显著。另有实验证明,接触 PCBs 与恶性黑色素瘤有关,关于 PCBs 对啮齿动物的致癌作用已在研究之中。多氯联苯对人类造成严重的危害,最典型的例子就是日本 1968 年的米糠油中毒事件。受害者因食用被 PCBs 污染的米糠油(每千克米糠油含 PCBs 2000~3000mg)而中毒。病人有下列症状:痤疮样皮疹,眼睑浮肿和眼分泌物增多,皮肤、黏膜色素沉着,有黄疸,四肢麻木,胃肠道功能紊乱等。到 1978 年底为止,日本 28 个县中正式确认了 1684 名 PCBs 中毒的患者,其中 1977 年前死于此症的有三千多人。

3 多氯联苯污染的防治

随着 PCBs 的广泛使用,越来越多的 PCBs 进入环境,并在环境中积蓄下来。由于 PCBs 的难降解性和毒性,1976 年被有毒化学品控制机构宣布加以限制使用。1979 年,美国所有的 PCBs 生产、销售和使用均被禁止。目前,许多国家都禁止或限制生产和使用 PCBs,并正在研究寻找 PCBs 的无害代用品。如用苯基二甲基乙烷、二丙基萘、isopropyl biphenyls 等新型高效低毒的化合物取代 PCBs 的作用。还要加强 PCBs 生产、使用的监测。对于已经积蓄在环境中的 PCBs 也可以采用生物、物理和化学的方法进行处理。

(1) PCBs 的微生物降解

钱易等科学家对 PCBs 类化合物的生物降解性能作了研究。发现只有 PCBs-1221 和 PCBs-1232 的生物降解性能良好,其他的 PCBs 化合物都很难被生物降解。通过大量的试验分析可知道,PCBs 的生物降解性能主要决定于氯原子的数目,氯原子的数目越少,相应的未氯化的碳原子越多,则其越易降解。M. Ahmed 采用无色杆菌(Achromo-bacter)降解 PCBs 时,得到 p-氯苯甲酸、p-氯联苯、m-氯联苯和 o-氯联苯。o, o'-二氯联苯、p, p'-二氯联苯可吸收氧和利用辅酶代谢,最终得到 p-氯苯甲酸。

(2) PCBs 的光化学降解

波长为 280~320nm 区域的太阳光可以降解 PCBs,这种光解的机理是通过基态 π 电子向激发态 π 跃迁来实现的。如六氯联苯在受光激发后,邻位的碳—氢键发生断裂,产生芳基自由基和氯自由基,自由基或者从介质中取得质子,或者自由基之间结合。另外,PCBs 的光解反应与溶剂有关。如 PCBs 用 CH_3OH 作溶剂光解时,除生成脱氯产物外,还发现有氯原子被甲氧基取代的产物;而用环己烷作溶剂光解时,只发现生成脱氯产物。因此可以利用环己烷萃取污泥中的 PCBs,然后用光降法使 PCBs 降解。

(3) 高效电子反应器法

高效电子反应器是利用很强的热辐射(4000~5000°F)使含有 PCBs 的固体废物分解。反应器内芯为碳电极,电极外有一层多孔石墨壁,壁内通 N_2 ,以避免处理物与电极直接接触。处理时,废物由反应器顶部注入,电极通过石墨壁将热量迅速传递给处理物,约在 4000°F 时,处理物发生热分解。产生的气体和固体物经 2 个二级处理槽处理,之后固体物落入封闭的残渣箱,气体由旋风分离器除尘后,排入袋滤室过滤和碱洗涤器脱氯,最后经活性炭床去除残余有机物和氯排入环境。经高效电子反应器处理后,PCBs 的分解率为 99.999%。

(4) 液体喷射焚烧法

液体喷射焚烧系统由一个焚烧炉和一组液体喷雾器组成。处理物必须是可用泵抽的可燃性液体,处理前需过滤,以免阻塞喷嘴。喷入焚烧炉的处理液呈水滴形,以悬浮状态燃烧,燃烧温度一般在 1300~3000°F,燃烧时间为 0.5~2s。该系统能有效地处理 PCBs,达到排放标准。

(5) SunohioPCBs 法

SunohioPCBs 属于化学脱氯法,主要用于分解和去除废油中的 PCBs 成分。处理工艺简单,处理物只需通过加有反应剂的反应槽,PCBs 分子便转换成金属氯化物和聚苯化合物。将含有 225×10^{-6} PCBs 的变压器油,连续 3 次通过反应槽,PCBs 的浓度可降至 2×10^{-6} 。PCBs 作为全球性的环境污染物,受到世界各国的重视。我国也对 PCBs 污染环境非常重视,国家已停止生产含有 PCBs 的农药,并对生产、储存、运输、使用和废物处理制定了国家标准。国家环保局、能源部 1991 年就防止含多氯联苯电力装置及其废物污染环境作出了规定。由于 PCBs 的化学性质稳定,不易降解,泄漏到环境中的 PCBs 会长期存在,并经食物链的生物富集作用影响多种动物,包括人。为了保护环境,最大限度地减少 PCBs 对环境的污染和对生物的危害,作者认为应抓好以下几件事:第一,利用多种媒介广泛宣传,使各级行政主管部门和有关单位高度重视 PCBs 污染的长期危害性;使广大群众了解 PCBs 对动物和人的危害,提高全民的环境保护意识和自我预防意识。第二,加强执法,对 PCBs 的生产、储存、运输、使用和废物处理要严格按照国家标准执行,防止 PCBs 泄漏到环境中,造成污染。要加强对环境的监测,严格控制污染源。各级环保和卫生主管部门,要定期对饮用水源和自来水进行监测,采取切实措施,防止 PCBs 超标。第三,加强科学研究,特别要重视研究 PCBs 对动物和人的危害,为保护动物和人的健康及行政执法提供科学依据。

[摘自《化学教育》]

[选读材料 5]

城市生活垃圾的焚烧和利用

城市生活垃圾的处理和利用是个世界性问题。随着经济的迅速发展和城市化进程的加快,我国大多数城市(镇)承受着城市垃圾带来巨大的环境压力。而其治理水平一直很低,长期依靠直接填、堆放等简单处理方式消纳,不但使大气、地下水、土壤严重污染,同时浪费了大量可利用的资源。当前世界各国在努力实现城市垃圾处理无害化、减量化的同时,更加重视垃圾处理的资源化。垃圾的资源化的含义就是对其中有用的物质和能量加以回收利用,使其无用部分达到无害化、减量化。这样不仅可以提高社会效益,做到物尽其用,取得一定的经济效益,同时保护了环境。垃圾资源化处理是社会可持续发展的重要保障。

垃圾的焚烧由于处理量大、减量性好、无害化彻底、占地面积小、选址难度低,并有热能回收,符合无害化、减量化、资源化的垃圾处理技术政策。近年在国外应用较为广泛:1991年日本75%,瑞士80%,丹麦70%,瑞典55%,法国38%,德国32%。在我国,1988年深圳建成了第一座生活垃圾焚烧厂。目前珠海、广州、上海、北京、厦门等地均在筹建新的生活垃圾焚烧厂,其他城市也对焚烧处理表现出积极性。

1. 国外焚烧技术的应用及发展状况

国外垃圾焚烧处理起步较早,已发展了约100年,处理技术工艺和设备已较为成熟。目前的焚烧方式主要有:层燃方式、流化悬浮燃烧方式和沸腾悬浮燃烧方式。用于垃圾焚烧处理的焚烧炉型有:机械炉排焚烧炉、热能焚烧炉、旋转窑焚烧炉和流化床焚烧炉。目前使用较多且单炉处理容量最大的是机械炉排焚烧炉,常用的有马丁炉排和滚筒炉排焚烧炉等;而从大气污染控制来看,热解焚烧炉有很大的优点。

2. 国内焚烧技术的应用及发展现状

(1) 国内城市生活垃圾焚烧处理的可行性

城市生活垃圾的处理方法与垃圾成分有很大关系,而垃圾的成分与燃料结构、消费水平、收集方式、地域和季节等多种因素有关。随着我国城市建设的发展和社会进步,城市生活垃圾的构成已发生了质的变化,有机物含量开始高于无机物含量。垃圾组成正由“多灰、多水、低热值”向“较少灰、较高热值”的方向发展,为城市垃圾的焚烧处理奠定了基础。一般当垃圾热值高于 $4000\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,同时土地资源有限时,应优先采用焚烧法处理。

我国城市垃圾构成中可燃组分逐年增加,北京、上海、深圳、广州以及沿海一些大中城市垃圾热值已达 $4500\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,内地一些中等城市垃圾热值也在 $4000\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 以上,一些小城市的垃圾经筛选等简单预处理后热值也可达到 $4000\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。另外,我国大多数城市土地资源紧张,政府非常重视包括环保、环卫在内的基础建设。这些都为焚烧处理城市垃圾提供了可能性。在综合处理方面,焚烧法可与填埋、填肥配套,而填埋与堆肥则不适宜搭配,所以焚烧法的适应性较好。

(2) 国内垃圾焚烧处理现状

国内垃圾焚烧炉主要有以下几类:

引进国外炉型 深圳垃圾焚烧厂是其中的代表。该厂焚烧炉是引进日本三菱重工的产品,采用马丁炉排,饱和蒸气发电,尾气用静电除尘器处理。与国内同类产品相比,该工艺具有技术先进、运行稳定、可回收能量等优点。但其建设成本和运行成本较高;而且由于中国垃圾未分类收集,玻璃碎片等硬物会影响传动系统,需定期停炉清理。

参照国外先进工艺,自制较完善焚烧炉 北京昌平垃圾处理厂和常州垃圾处理厂就是其中的代表,采用链条炉排垃圾焚烧炉,有较完整的控制及尾气处理系统,有的还实现了蒸气热能回收。其工艺特点为:技术较为先进,燃烧实现机械化与部分自动化;运行较稳定,建设及运行成本均较低;尚存一些机械故障,燃烧效率也有待提高。

国内自制的简单焚烧炉 四川乐山焚烧炉为其中的代表。该焚烧炉是自然引风固定炉排炉,垃圾经

分选后焚烧,尾气不加处理。其工艺特点是:工艺简单、价格低廉;燃烧控制难,劳动强度大,燃烧不充分,二次污染有待解决。此外,还有一些科研院所在研究硫化床焚烧炉。

总之,我国目前垃圾焚烧处理设备种类各异,技术水平参差不齐。一般说来,经济发达城市宜采用技术水平高的引进焚烧炉,并集中人力、物力和财力,对所引进的国外技术加强消化吸收,逐渐做到国产化。中小城市或大城市的郊区宜采用价格性能比相对较高的国产焚烧炉。并对国产焚烧炉存在的问题加以改进。如对炉排、炉体型式和气流模式等进行优化设计,满足尾气排放标准。

焚烧技术是发展迅速的垃圾处理利用方法之一,在中国具有较好的推广应用前景。合理的价格与运行成本,先进的焚烧和尾气净化技术,适当的能源回收系统,是适合中国国情的垃圾焚烧系统,对促进中国垃圾处理产业化具有重要意义。希望本篇对有志于从事这项事业的同学们有一定的启示和帮助。

[选读材料 6]

食品的污染及食品的无害化

生命对于每一个生命个体只有一次,健康是生存质量和生命延续的保证。健康与食品营养的关系有史以来倍受世人关注。食品含有人体需要的热量和一切营养要素,在正常膳食条件下不应对人体产生任何有害作用。从后者来说,重要的是尽可能的避免食品污染,保证食品的鲜度和注意食品的无害化。

一、食品污染及其危害

食品污染是指危害人体健康的有害物质进入正常食物的过程。通常食物从生长到收获,在生产、加工、储存、运输、销售、烹调等各个环节,由于各种需要或者由于操作不当,极易引起食品污染。污染物可分为如下三大类:一是微生物类:细菌、细菌毒素、寄生虫的虫卵、昆虫类等;二是化学类:工业“三废”、化学农药、食品添加剂、食品容器和包装材料;三是放射性污染。被污染的食品一旦进入人体,对人的健康影响极其严重,轻者引起不适感,重者引起急性发作甚至致命。有些有害的物质虽然一次进入人体量很少,但若长期、持续地通过食物作用于人体,可导致慢性中毒、致畸、致突变、致癌等。例如,过量食用含食品添加剂如色素、香料(精)等的食物,可导致呼吸系统疾病;吃了含亚硝酸胺、甲基汞、黄曲霉素等的食物可引起畸胎或者胚胎变异,产生变异的后果往往要在若干代后才能有表现。对肉类进行加工处理时使用的发色剂亚硝酸钠,如果用量过多会在食品中形成强致癌物质;某些农药能导致肿瘤等。

二、食品的选择和食品的无害化

为了避免和防止被污染的食品入口,消除食品中存在的有害因素,除国家和有关职能部门加强相关管理外,个人在选择和加工食品的过程中应特别注意食品的新鲜程度和食品的无害化处理。几种食品的选择常识简介如下。

1. 肉与肉制品:主要从外观颜色、黏度、弹性、气味等判断

(1) 颜色 正常的鲜肉呈玫瑰色或淡红色,脂肪为洁白色。一经微生物繁殖作用后,由于蛋白质分解放出的硫化氢气体与肉质中的血红蛋白结合形成硫化氢血红蛋白,积蓄在肌肉或脂肪内则导致肉色呈绿色。在腌肉等的生产过程中,为了使肉的颜色呈现鲜红色,往往在其中加入少量硝酸钠或亚硝酸钠。因此并非腌肉的颜色越红越好,呈现自然的熟肉色为最佳。

(2) 黏度 外表微干或微湿润,或有风干膜,不粘手。

(3) 弹性 新鲜肉的弹性很好,指压后的凹陷立即恢复。

(4) 气味 正常鲜肉的气味为鲜腥。若肉变质可能有脂肪酸败的气味和蛋白质分解产生的恶臭味。

2. 鱼、虾、蟹等水产品的感官指标

(1) 鱼类 鱼的眼球饱满,角膜透明,鳃色鲜红,鳃丝清晰,体表有光泽,鳞紧贴并完整,肌肉有弹性,腹

部无溢出物。

(2) 虾类 头胸节与腹节连接处紧密, 虾体甲壳不泛红, 体内组织完好, 细胞充盈, 水分膨胀, 富有弹性。虾体外表洁净, 有干燥感。

(3) 蟹 手提蟹体蟹足向下松垂, 腹脐上方不泛出黑色的“胃印”“蟹黄”凝固状, 鳃色洁净, 鳃丝清晰。

3. 食品的无害化处理

食品, 尤其是水果、蔬菜类, 由于施肥和杀虫剂等的使用, 表面易被肠道致癌菌、寄生虫卵和农药等感染, 食用前既要使其达到卫生标准, 又要保证营养成分方法概括为以下几种:

(1) 水洗、热烫法 先用清水反复多次清洗, 然后经沸水短时间热烫, 立即捞出冷却, 再烹调。

(2) 水洗、浸泡法 反复多次地清洗后, 再用清水浸泡。根据菜的种类适当调整时间, 一般易被水泡透的菜果不宜久泡, 控制在 20min 左右; 不易与水作用的菜果应该浸泡 1~2h, 并且浸泡的过程中不断换水。

(3) 药物消毒法 用 0.1% 的高锰酸钾溶液浸泡 5min 之后, 用凉开水冲洗干净; 或用 0.3% 的氯胺 T 溶液浸泡 3min, 之后用凉开水冲洗干净。

此外还有刀削除皮法等。

土壤环境质量标准值

mg/kg

| 项 目 | 级 别 土 壤 pH 值 | 一 级 | 二 级 | | | 三 级 |
|-------|-----------------|------|------|---------|------|------|
| | | 自然背景 | <6.5 | 6.5~7.5 | >7.5 | >6.5 |
| 镉 | ≤ | 0.20 | 0.30 | 0.30 | 0.60 | 1.0 |
| 汞 | ≤ | 0.15 | 0.30 | 0.50 | 1.0 | 1.5 |
| 砷 水田 | ≤ | 15 | 30 | 25 | 20 | 30 |
| 旱地 | ≤ | 15 | 40 | 30 | 25 | 40 |
| 铜 农田等 | ≤ | 35 | 50 | 100 | 100 | 400 |
| 果园 | ≤ | — | 150 | 200 | 200 | 400 |
| 铅 | ≤ | 35 | 250 | 300 | 350 | 500 |
| 铬 水田 | ≤ | 90 | 250 | 300 | 350 | 400 |
| 旱地 | ≤ | 90 | 150 | 200 | 250 | 300 |
| 锌 | ≤ | 100 | 200 | 250 | 300 | 500 |
| 镍 | ≤ | 40 | 40 | 50 | 60 | 200 |
| 六六六 | ≤ | 0.05 | 0.50 | | | 1.0 |
| 滴滴涕 | ≤ | 0.05 | 0.50 | | | 1.0 |

注:① 重金属(铬主要是三价)和砷均按元素量计, 适用于阳离子交换量大于 5 cmol(+)/kg 的土壤, 若不大于 5 cmol(+)/kg, 其标准值为表内数值的半数。

② 六六六为四种异构体总量, 滴滴涕为四种衍生物总量。

③ 水旱轮作地的土壤环境质量标准, 砷采用水田值, 铬采用旱地值。

第4章 电化学基础

【内容提要和学习要求】

本章主要讨论有电场存在时物系所具有的一些特殊规律。这里所说的电场可以是原电池装置中进行的化学反应所产生的电动势;也可以是外加直流电源所产生的电场。从而利用电化学原理判断氧化还原反应进行的方向和限度,讨论氧化还原平衡,判断氧化剂和还原剂的相对强弱等。进而了解工业中电解、电镀、化学电源、电化学腐蚀及其防护原理。

学习要点:

- (1) 了解电极电势、电池电动势的概念,能用能斯特方程进行有关计算。
- (2) 能用电极电势数据判断氧化剂和还原剂相对强弱及氧化还原反应自发进行的方向和限度。
- (3) 了解摩尔吉布斯自由能变与电池电动势的关系,电池电动势与平衡常数的关系,并掌握有关计算。
- (4) 了解电解的基本原理及其在工程实际中的某些应用。
- (5) 金属腐蚀和防护原理。

电化学主要是研究电能和化学能之间相互转化及其规律性的科学。电能与化学能的转化、电现象与化学现象的关系的研究,总括起来有两个方面:一方面是将自发变化的化学反应设计为原电池,使体系产生电流对外作电功,实现化学能转变为电能,人们利用这一规律制成各类化学电源;另一方面是外加电源对体系作电功,促使体系内发生化学变化,这一过程是将电能转变为化学能,实现这种变化的装置称为电解池。这就是人们熟知的工业上电解、电镀等。

电化学是一门重要的分支学科,其涉及领域十分广泛,从日常生活、生产实际乃至基础理论研究,都会经常遇到电化学问题。电化学理论在国民经济、国防建设、科学研究以及人民生活上,都有着广泛而重要的应用价值。

构成电池以实现化学能向电能转化过程的必要条件是:化学反应必须是氧化还原反应,或者是非氧化还原反应但经历了氧化还原过程。因此氧化还原反应是一类十分重要的化学反应。本章首先简要讨论氧化还原反应的有关基本概念,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,以及电池反应热力学,最后介绍电解、电镀的有关知识。

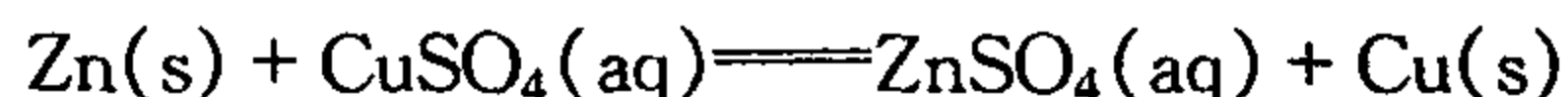
4.1 原电池

4.1.1 原电池装置

1799年伏打(Alessandro Volta, 1745—1827, 意大利物理学家)把铜片和锌片成对地叠

加成 30~40 对,两金属片之间夹入用盐水浸湿过的布片,制成了世界上第一个化学电源——“伏打电堆”,为电化学的创立和发展奠定了基础。后来人们把利用自发变化的化学反应设计为产生电流的装置,都称为原电池。

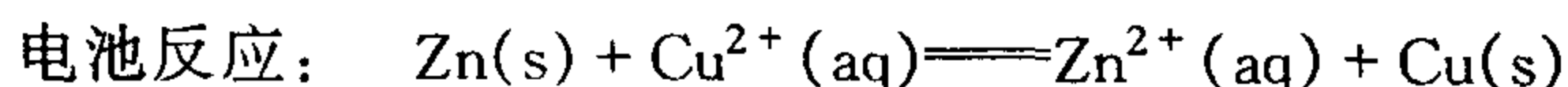
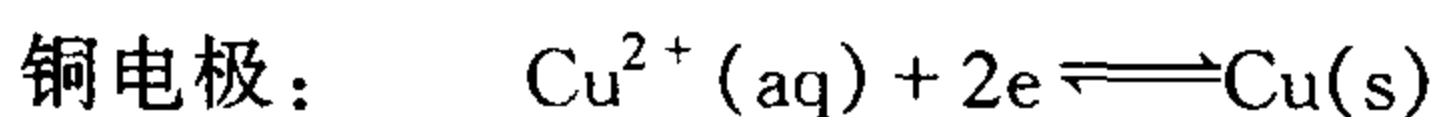
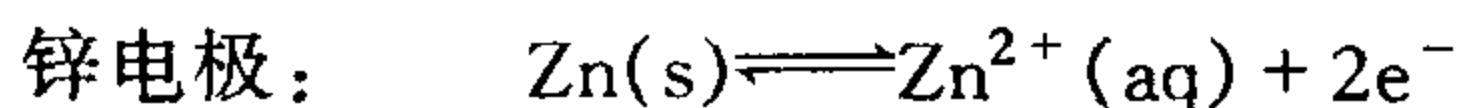
例如,锌和硫酸铜溶液的反应,就是一个典型的自发反应:



$$\Delta_r G_m^\ominus = -217 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如将锌片放入硫酸铜溶液中,可以看到锌片表面上慢慢析出铜,并以热的形式而散失,即将化学能转变为热能,则得不到电功,无电流产生。若将上述反应设计为图 4-1 的装置,则可获得电流,从而实现将化学能变为电能的目的。

图 4-1 中,该电池是由铜片插入 CuSO_4 的水溶液中,锌片插入 ZnSO_4 的水溶液中,两电解质溶液之间用盐桥联接构成的。如果两电极用负载电阻联结起来组成回路,则回路中就有电流流过。外电路中电流从铜电极流向锌电极(电子从锌电极流向铜电极)。两电极分别发生氧化还原反应:



电池放电时,锌电极发生氧化反应,故锌电极称为氧化极,它的电位较低又称为负极;铜电极发生还原反应,故铜电极称为还原极,它的电位较高又称为正极。该电池是英国科学家丹尼尔(Daniell)发明的,称为丹尼尔电池。

丹尼尔电池中的盐桥是一个装满饱和 KCl 或 NH_4Cl 溶液(用冻胶固定)的 U 形管。其作用是联通内电路并使溶液电性中和。不难理解,因为随着电池反应的进行, ZnSO_4 溶液中会因 Zn^{2+} 的溶解正电荷过剩, CuSO_4 溶液中则因 Cu^{2+} 的沉积而负电荷过剩。从而阻止电子从锌极流向铜极,电池反应便会停止,直至无电流产生。当盐桥存在时,随着反应的进行,盐桥中的负离子进入 ZnSO_4 溶液中,正离子进入 CuSO_4 溶液中,以保持溶液的电中性,使电流连续产生。此外丹尼尔电池个两电解质溶液间也可以用素烧瓷板或多孔隔膜将其隔开,离子可以自由地通过素烧瓷板或多孔隔膜。这种电池称为双液电池。

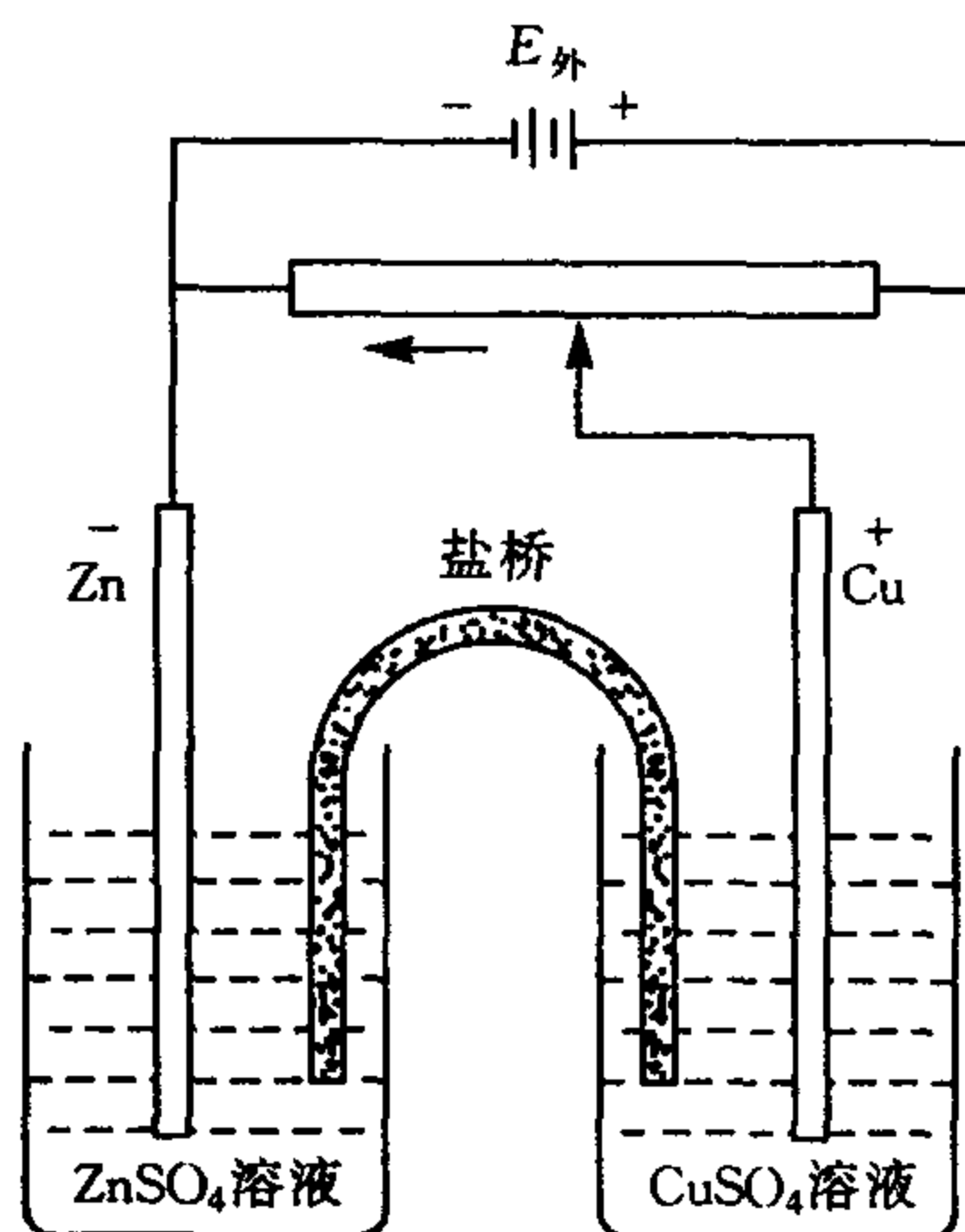


图 4-1 丹尼尔电池

4.1.2 可逆电池电势

按图 4-1 测出来的电池电动势称为可逆电池电势,是在外加一个和被测电池大小相等方向相反的外电池(其电动势是用滑线电阻调节),是在外电路电流为零时测出的。在这样的条件下,电池所作的电功

$$-zFE = \Delta_r G_m \quad (4-1)$$

其中, z 是在电池反应中的电子得失数(以 mol 为单位); F 是每摩电子所带的电量, $1F = 96484 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$; E 为电池电动势。

由

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$$

得

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

当 $T = 298.15\text{K}$ 时

$$E = E^\ominus - \frac{0.0592}{z} \lg Q \quad (4-2)$$

4.2 电极电势的类型

由上节所述可见,一个原电池是由两个电极(或称半电池)组成。每个半电池又是由金属(或辅助电极 Pt 或石墨)和电解质溶液构成,其中必须同时存在某一物质的氧化态和还原态。氧化态物质与其对应还原态构成一个电对(通常称为电极),每一个电极产生氧化或还原反应称半电池反应,两个电极产生氧化还原反应称原电池反应。

电对通常记为:氧化态 | 还原态(如丹尼尔电池中两个电对分别为 $\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}$, $\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$)。电化学反应与热化学反应最大的区别是,氧化反应和还原反应分别在不同的空间位置进行,从而产生定向电流。

4.2.1 电极的分类

原电池中的电极(电对)种类很多,常见的有以下四类。

(1) 金属及其离子电极

金属电极为第一类电极。它是由金属与该金属离子的溶液构成,如锌与硫酸锌溶液,铜与硫酸铜溶液等,简记为: $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) | \text{Zn}$, $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) | \text{Cu}$ 。

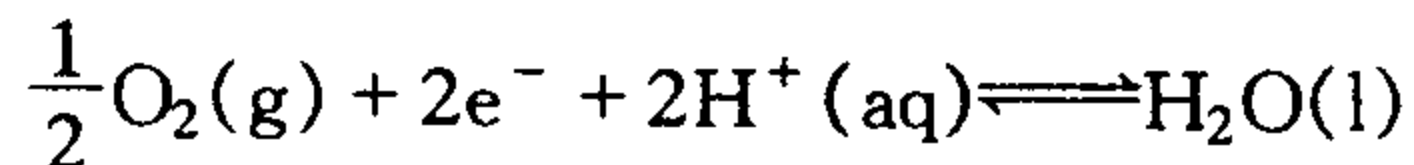
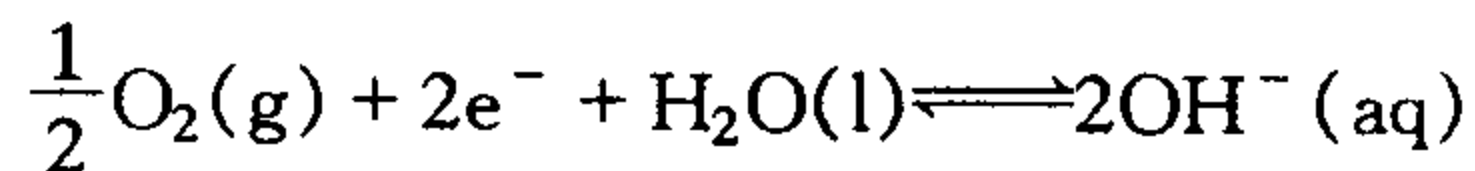
(2) 气体电极

气体电极属于第二类电极,它由气体与其相应正离子或负离子和惰性电极构成,如:

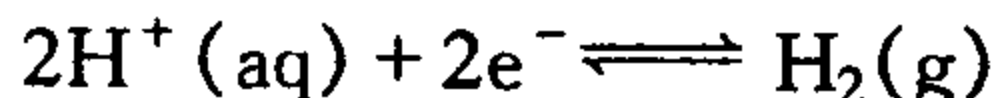
氧电极(碱性介质): $\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) | \text{OH}^-(\text{aq})$

氧电极(酸性介质): $\text{Pt}, \text{O}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$

两个电极反应分别为



氢电极 $\text{Pt}, \text{H}_2(\text{g}) | \text{H}^+(\text{aq})$, 其电极反应为

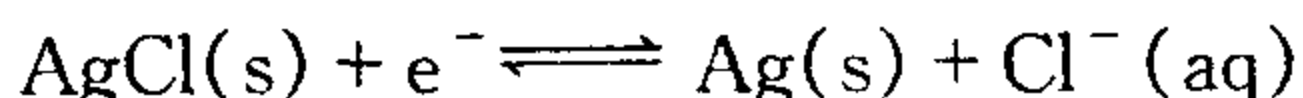


惰性电极(如铂、石墨)不参与电极反应,只起传递电子的辅助作用。

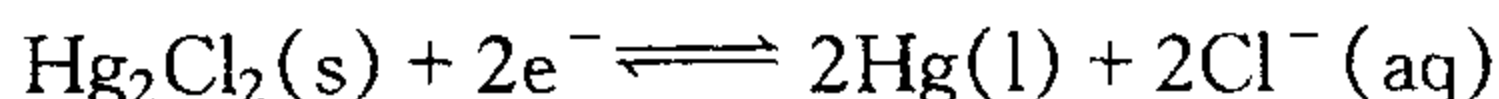
(3) 金属及其难溶物电极

金属及其难溶物电极为第三类电极。它由金属和金属的难溶盐及难溶盐的负离子溶液(或难溶氧化物及 OH^- 或 H^+ 的溶液)所构成,如:

氯化银电极: $\text{Ag}(\text{s}), \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^-(\text{aq})$, 其电极反应为

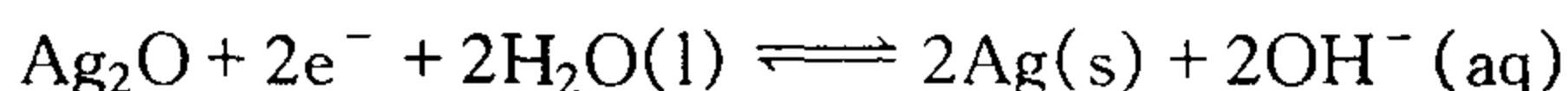


甘汞电极: $\text{Hg(l)}, \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Cl}^-(\text{aq})$, 其电极反应为



微溶氧化物电极也属于第三类电极, 它是由金属和该金属微溶氧化物及 OH^- 或 H^+ 的溶液所构成, 如:

氧化银电极: $\text{Ag(s)}, \text{Ag}_2\text{O} \mid \text{OH}^-(\text{aq})$, 其电极反应为



(4) 氧化还原电极

氧化还原电极属第四类电极。由惰性电极和含两种不同氧化态的离子溶液所构成, 例如: $\text{Pt} \mid \text{Fe}^{3+}(\text{aq}), \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ 。

4.2.2 电池符号表示式

原电池可以用符号简洁地表示。具体书写规则是: 负极写在左边, 正极写在右边; 任意两相界面用“ \mid ”符号隔开; 连接两电极的盐桥用符号“ \parallel ”表示。对组成电极的物质, 是气体要注明压力, 是溶液要注明浓度, 如丹尼尔电池表示为



与上述电池表示法惯例相配合, 还有两条常用规则。

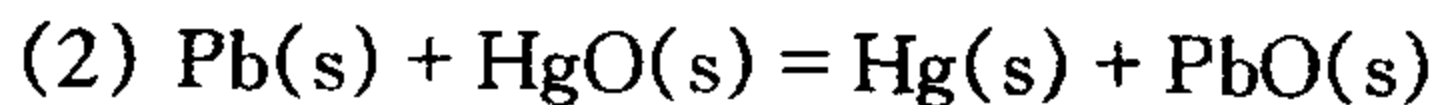
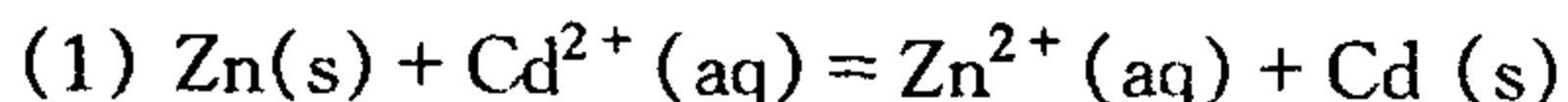
① 对于只有正、负两极组成, 没有溶液接界的单液电池或采用盐桥的双液电池, 其电池电动势值等于正、负电极的电势之差, 即

$$E = \Phi_+ - \Phi_- = \Phi_{\text{右}} - \Phi_{\text{左}} \quad (4-3)$$

② 对于一个电池表示式, 按上述规则算出其电动势 E , 若 $E > 0$, 电池反应自发, 则表明该电池书写正确; 若 $E < 0$, 电池反应是非自发的, 则表明该电池表示式书写不正确, 需将表示式中左右两极互换位置。

原则上, 任何一个氧化还原反应都可以装置成电池。就目前而言, 电极选择范围就是前述的四类电极, 因此熟悉这四类电极的组成及其对应电极反应, 对熟练设计电池是十分有利的。

【例 4-1】 将下列化学反应装置成电池:

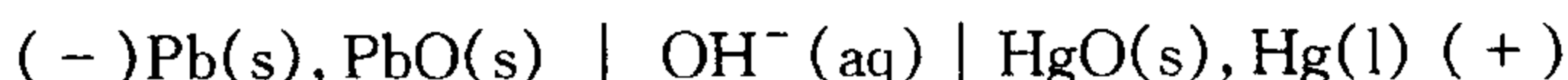


解 (1) 该反应中既有离子又有相应的金属, 因此电解质溶液和电极的确定都很直观, 而且反应中 Zn 被氧化成 $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Cd}^{2+}(\text{aq})$ 被还原为 Cd(s) , 因此 Zn 极为负极, Cd 极为正极, 故装置电池为

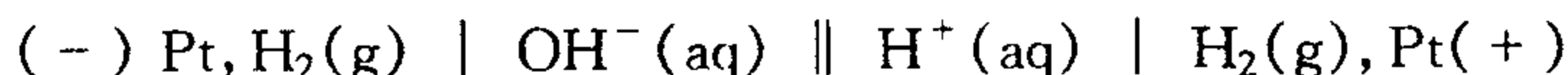


(2) 该反应中没有离子, 但有金属及其氧化物, 故可选择微溶氧化物电极。反应中 Pb 被氧化, Hg 被还原, 故氧化铅电极为负极, 氧化汞电极为正极。这类电极均对离子可逆, 因

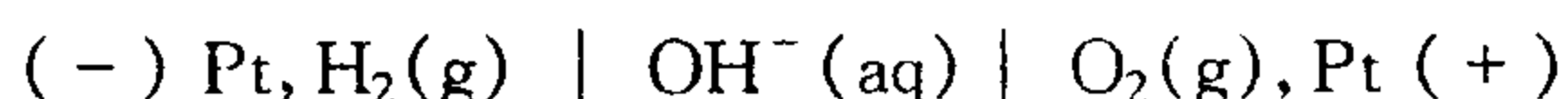
此,设计电池为



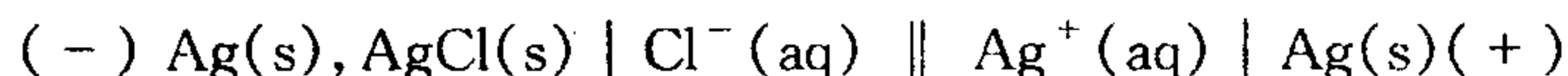
(3) 该反应有离子,电解质溶液比较明确,但反应中没有氧化还原变化,故电极选择不明显。氢电极对 H^+ 和 OH^- 均能可逆,故设计电池为



(4) 对于该反应显然应选择气体电极。由于 H_2 被氧化,应为负极; O_2 被还原,应为正极,两电极均对 H^+ 或 OH^- 可逆,故可设计电池为



(5) 该反应有离子,电解质溶液比较明确,两电极可用 Ag 为各自的还原态,故可设计电池为



上例中所设计的电池均应进行复核,以免出错。

4.3 电极电势及其应用

4.3.1 电极电势

(1) 电极电势的产生

前已述及,电池之所以能够输出电功,是由于电池内发生了自发的化学反应,而这种推动力来源于构成电池的两个电极的电势差。那么什么是电极电势?一个电极是由电解质溶液和电极组成,那么在电极和溶液界面处究竟是如何产生电势差的呢?

在金属晶体中存在着金属离子和自由电子。现将一片金属(如 Zn 片)插入水中,由于极性很强的水分子与晶格中金属锌离子相互吸引发生水合作用,结果使一部分金属锌离子与金属中其他离子之间的键合力减弱,以致可以离开金属相进入水中,结果使金属表面带上负电荷,溶液相因 Zn^{2+} 溶入而带上正电荷。进入水相中的 Zn^{2+} 受金属表面负电荷的电性吸引而分布在金属表面附近形成“双电层”。见图 4-2。由于离子的热运动,进入溶液中的 Zn^{2+} 呈扩散分布在溶液中,靠近金属表面的 Zn^{2+} 与金属表面结合紧密,这层称为紧密层,其余 Zn^{2+} 扩散分布在溶液中称为扩散层,如图 4-2 所示。紧密层的厚度一般只有 10^{-10}m 左右,扩散层的厚度与溶液浓度、金属表面电荷及温度等因素有关,通常约为 $10^{-10} \sim 10^{-6}\text{m}$ 。扩散双电层的形成

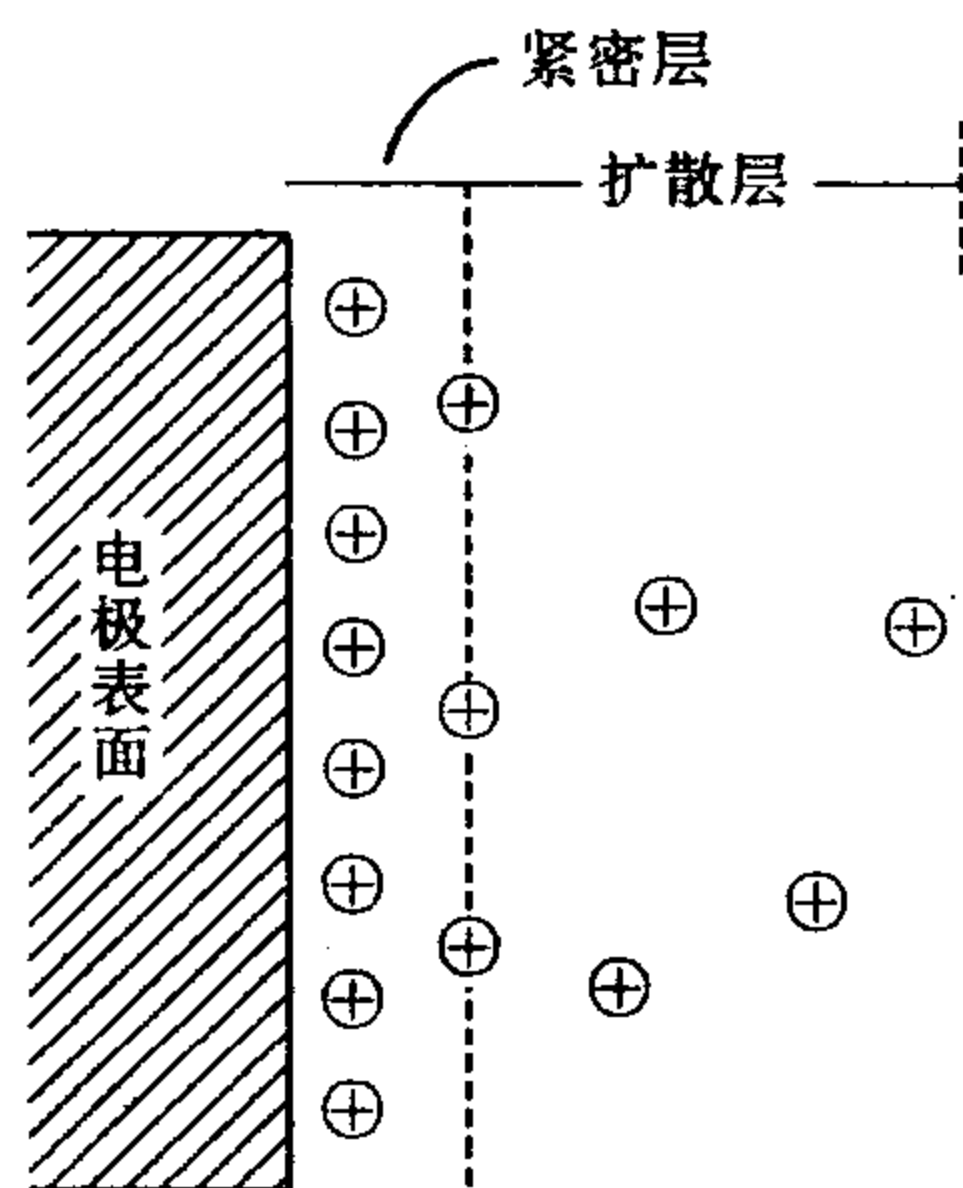
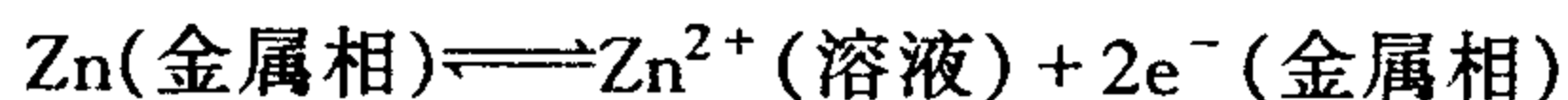


图 4-2 双电层结构示意图

阻止了金属的继续溶解,已进入水相中的 Zn^{2+} 再沉积到金属表面上,当与金属的溶解速率相等时达到平衡状态。



达到平衡时金属对于溶液内部的电势差用符号“ ϵ ”表示。如果规定本体溶液内部的电势为零,则 ϵ 即为金属与溶液相界面处电势,它等于紧密层和扩散层电势之和。

金属不仅浸在水中在相界面处产生电势差,若将金属浸入含有该金属离子的溶液中,也

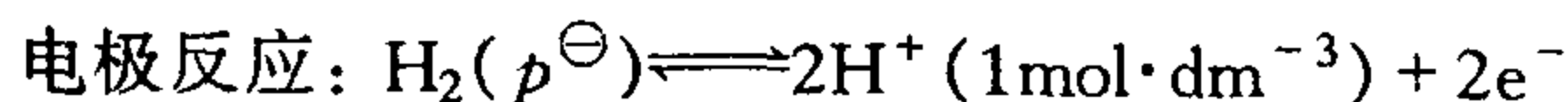
会发生相同的作用而在金属与溶液的相界面处产生电势差。此时,由于溶液中已含有该金属的离子,所以金属溶解于溶液的速率比在水中减慢,而金属离子从溶液中沉积到金属表面的速率加快,故金属与溶液在另一电势下建立平衡。如果金属很容易溶于溶液(如 Zn 插入 ZnSO_4 溶液中),则此时金属表面仍带负电荷,只是比纯水中少些。如果金属不易进入溶液(如 Cu 插入 CuSO_4 溶液中),溶液中的金属离子反而容易沉积到金属表面,则可使金属表面带上正电荷。由此可见,金属与溶液之间相界面电势差的大小及符号取决于金属的性质和溶液中金属离子的浓度。

不同的电极产生的电势差不同,两个不同的电极组合时,电子将从负极流向正极,从而在两电极电势差的推动下产生电流而输出电功。例如丹尼尔电池中,若使两种溶液的浓度相等,但是锌比铜活泼,在锌极上积累的电子要比铜极上的多。用导线接通后,就有一定数量的电子流向铜极。锌极上电子的减少和铜极上电子的增加,破坏了两极的双电层。这样,锌极上又会有一定数量的 Zn^{2+} 溶入溶液中,同时又有对应数量的 Cu^{2+} 在铜极上获得电子而析出。因此就使电子再由锌极流向铜极,并使锌的溶解和铜的析出过程继续下去,原电池就持续不断地产生电流。

(2) 电极电势

电池电动势 E 是两个电极电势的代数和,因此,若能测定出单个电极的电势,任何两个电极组成的电池,其电动势就很容易得到。但是,目前我们还没有办法用实验测定出单个电极电势值,于是人们采用一个共同的标准来确定电极的相对电势值。按照 1953 年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)的建议,采用标准氢电极为标准电极来确定给定电极的相对电极电势。

① 标准氢电极。氢电极的结构如图 4-3 所示,将镀有铂黑的铂片插入含有 H^+ 的溶液中,将氢气流连续不断地冲打到铂片上(铂黑对氢气的吸附很强,而且表面积大,容易实现吸附平衡,吸附的氢气与溶液中 H^+ 达电化学平衡),如果 H^+ 的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,氢气的压力是标准压力,这个氢电极就是标准氢电极,可表示为:



标准氢电极的电极电势为

$$\Phi_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.0000 \text{ V}$$

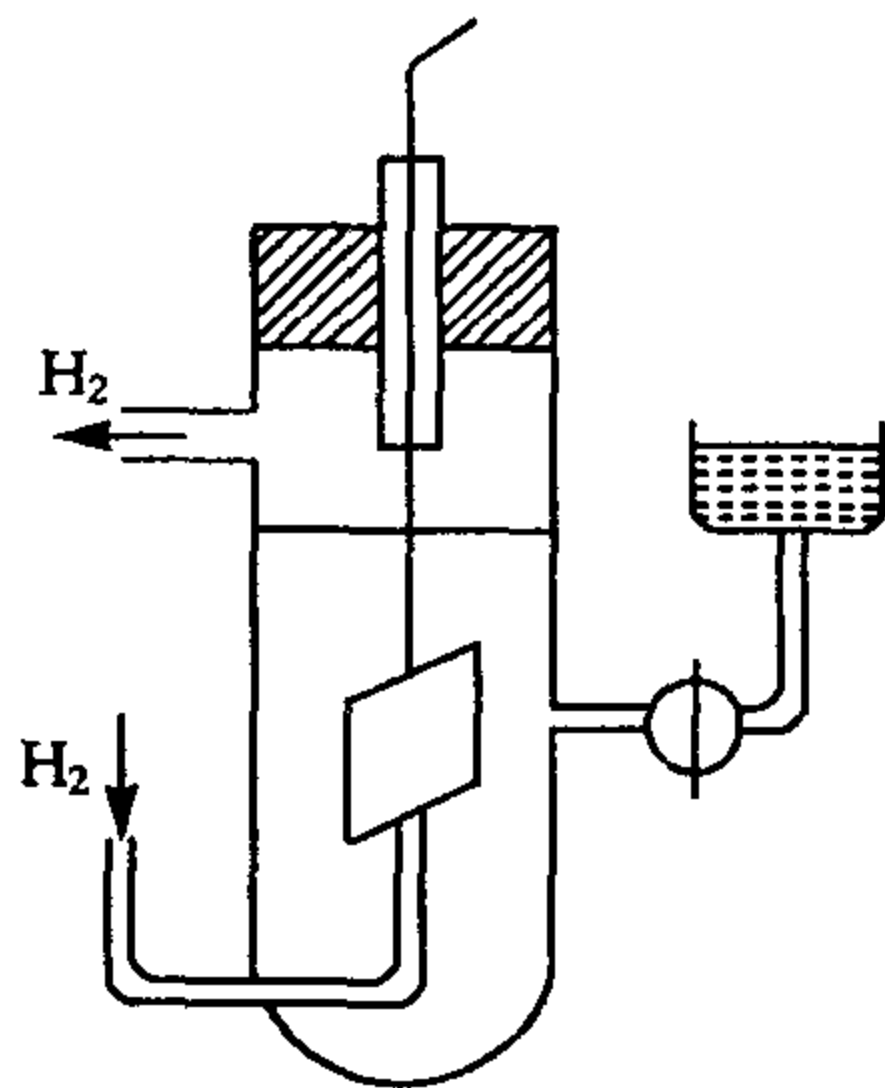


图 4-3 氢电极

② 电极电势及其符号规定。对于任意给定电极,将其与标准氢电极组合成电池,并将给定电极放在电池表达式的右边作为还原电极,标准氢电极放在电池表达式的左边作为氧化电极,两电解质溶液之间盐桥联接,即



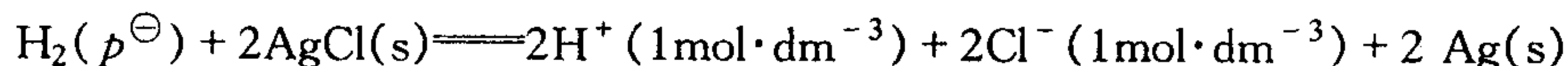
则此电池的电动势即为给定电极的标准氢电极电势,用符号“ Φ ”表示。若电池反应为一自发过程,电池电动势 E 为正,则给定电极的电极电势 Φ 亦规定为正;反之, Φ 的符号规定为负。按此规定的电极电势是将给定电极作为还原电极而确定出来的,故称为还原电极电势。可见,一个电极的电极电势不是它的绝对电极电势,而是相对于氢电极的电极电势规定为零的相对电极电势。当给定电极处于标准态时(气体分压为 p^\ominus ,溶液中离子浓度为

$1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), 给定电极的电极电势为标准电极电势, 用符号“ Φ^\ominus ”表示。

例如, 要确定氯化银电极 $\text{Ag(s)}, \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 的标准电极电势, 可组成如下电池:

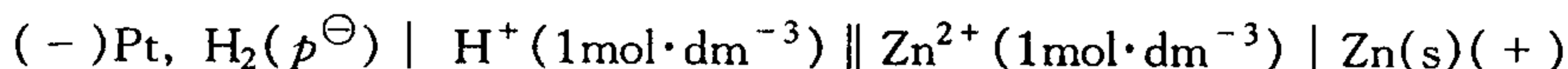


测得该电池标准电动势为 0.22233 V 。此电池对应的化学反应



为一自发反应。所以电池电动势应为正值, 因此氯化银电极 $\text{Ag(s)}, \text{AgCl(s)} \mid \text{Cl}^-(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 的标准电极电势为 $\Phi_{\text{Ag, AgCl/Cl}^\ominus}^\ominus = +0.22233\text{ V}$ 。

再如确定锌电极 $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ 的电势, 亦可组成下述电池:



测得此电池标准电动势为 $E^\ominus = 0.7618\text{ V}$, 但是该电池对应化学反应



是非自发的, 按电池电动势符号惯例, 上述电池的标准电动势应为负值, 即 $E^\ominus = -0.7618\text{ V}$ 。因此, 该锌电极的标准电极电势为 $\Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = -0.7618\text{ V}$ 。

对任意给定电极的标准电极电势可同法测定。表 4-1 给出一些常用的电极在 298.15 K 时, 以水为溶剂的标准(还原)电极电势的值。

表 4-1 常见电极 25°C 时的标准电极电势

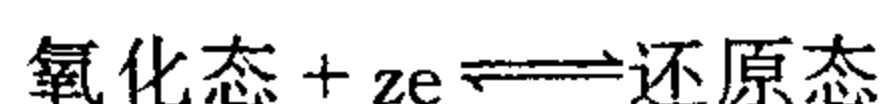
| 电 对 | 电 极 反 应 | Φ^\ominus/V |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 氧化态/还原态 | 氧化态 + $e^- \rightleftharpoons$ 还原态 | |
| Li^+/Li | $\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$ | -3.04 |
| Ba^{2+}/Ba | $\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$ | -2.90 |
| Ca^{2+}/Ca | $\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$ | -2.87 |
| Na^+/Na | $\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$ | -2.71 |
| Mg^{2+}/Mg | $\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$ | -2.37 |
| Al^{3+}/Al | $\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$ | -1.66 |
| Zn^{2+}/Zn | $\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$ | -0.76 |
| Fe^{2+}/Fe | $\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$ | -0.45 |
| Ni^{2+}/Ni | $\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$ | -0.26 |
| Sn^{2+}/Sn | $\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$ | -0.15 |
| Pb^{2+}/Pb | $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ | -0.13 |
| H^+/H_2 | $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ | 0 |
| $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ | $\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ | +0.15 |
| Cu^{2+}/Cu | $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ | +0.34 |
| O_2/OH^- | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ | +0.40 |
| I_2/I^- | $\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ | +0.54 |
| $\text{Mn(VII)}/\text{Mn(IV)}$ | $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$ | +0.60 |
| $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$ | +0.70 |
| $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ | $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ | +0.77 |
| Ag^+/Ag | $\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ | +0.80 |
| Hg^{2+}/Hg | $\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$ | +0.85 |
| Br_2/Br^- | $\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$ | +1.70 |
| $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ | $\text{H}_2\text{CrO}_4 + 7\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ | +1.35 |
| $\text{Cr(VI)}/\text{Cr}^{3+}$ | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1.23 |

续表 4-1

| 电 对 | 电 极 反 应 | Φ^\ominus/V |
|---------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| Cl_2/Cl^- | $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ | + 1.36 |
| $\text{Cl}(\text{VII})/\text{Cl}^-$ | $\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ | + 1.39 |
| $\text{Br}(\text{V})/\text{Br}^-$ | $\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1.42 |
| $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ | $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$ | + 1.61 |
| $\text{Cl}(\text{V})/\text{Cl}^-$ | $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1.45 |
| $\text{Cl}(\text{V})/\text{Cl}_2$ | $\text{ClO}_3 + 6\text{H}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ | + 1.47 |
| $\text{Cl}(\text{I})/\text{Cl}^-$ | $\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ | + 1.48 |
| $\text{Mn}(\text{VII})/\text{Mn}^{2+}$ | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{OH}^-$ | + 1.51 |
| $\text{O}_2^{2-}/\text{O}^{2-}$ | $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ | + 1.78 |
| $\text{Mn}(\text{VI})/\text{Mn}(\text{IV})$ | $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ | + 2.24 |
| F_2/F^- | $\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$ | + 2.87 |

使用表 4-1 中的数据时,应注意下列几点。

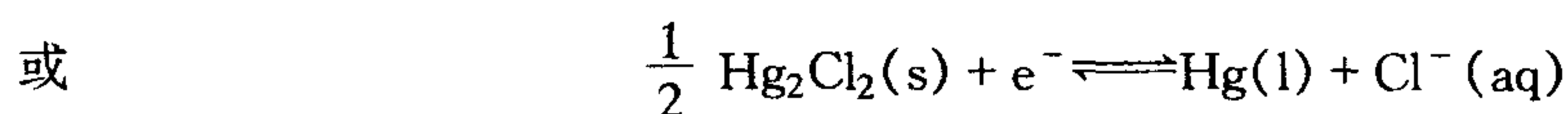
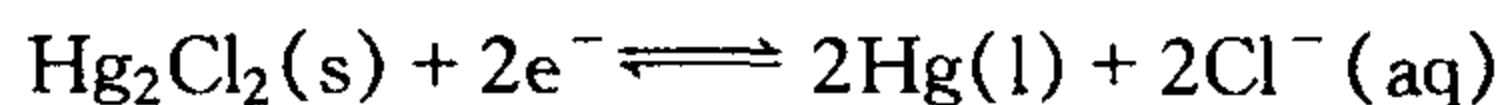
第一,表 4-1 中所给电势都是标准还原电势,因此,电极无论作正极还是作负极,电极反应一律按还原反应书写,如



表中自上而下,氧化态物质得电子能力增强,而还原态失电子能力减弱。

第二,在电对和电极反应中,左端物质全可作氧化剂,右端物质全是还原剂。按规定,使用表 4-1 时,无论电极向什么方向进行, Φ^\ominus 的符号总不变。但同一物质在作氧化剂或作还原剂时,其标准电极电势值是不同的。例如, Fe^{2+} 作氧化剂时,其相对应的电对为 Fe^{2+}/Fe ,其标准电极电势为 -0.447 V ;作还原剂时,其相应电对为 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$,其标准电极电势为 $+0.771\text{ V}$ 。

电极电势表的数据是由物质本性决定的,为强度性质,不因物质数量多少而改变,故不具有加和性。例如:



其标准电极电势都是 $+0.2681\text{ V}$ 。

当电极反应中的各物质都处于标准态时,标准电极电势可以判断氧化剂和还原剂的强弱,标准电极电势越高,则电对中的氧化态氧化能力越强,标准电极电势越低,则电对中的还原态的还原能力越强。

③ 参比电极。在实际操作中,由于标准氢电极在制备和使用过程中要求十分严格,故经常使用一种易于制备、使用方便、电势稳定的电极作为“参比电极”。其电极电势已经与氢电极相比而求出了比较精确的数值,只要将参比电极与待测电极组成电池,测量其电动势,就可求出待测电极的电势值。常用的参比电极有甘汞电极、银-氯化银电极等。其中甘汞电极的使用最为经常,它的电极电势稳定且易重现。甘汞电极结构示意图如图 4-4 所示,将少量汞装入玻璃容器的底部,然后装入汞和甘汞的糊状物后,注入 KCl 溶液,

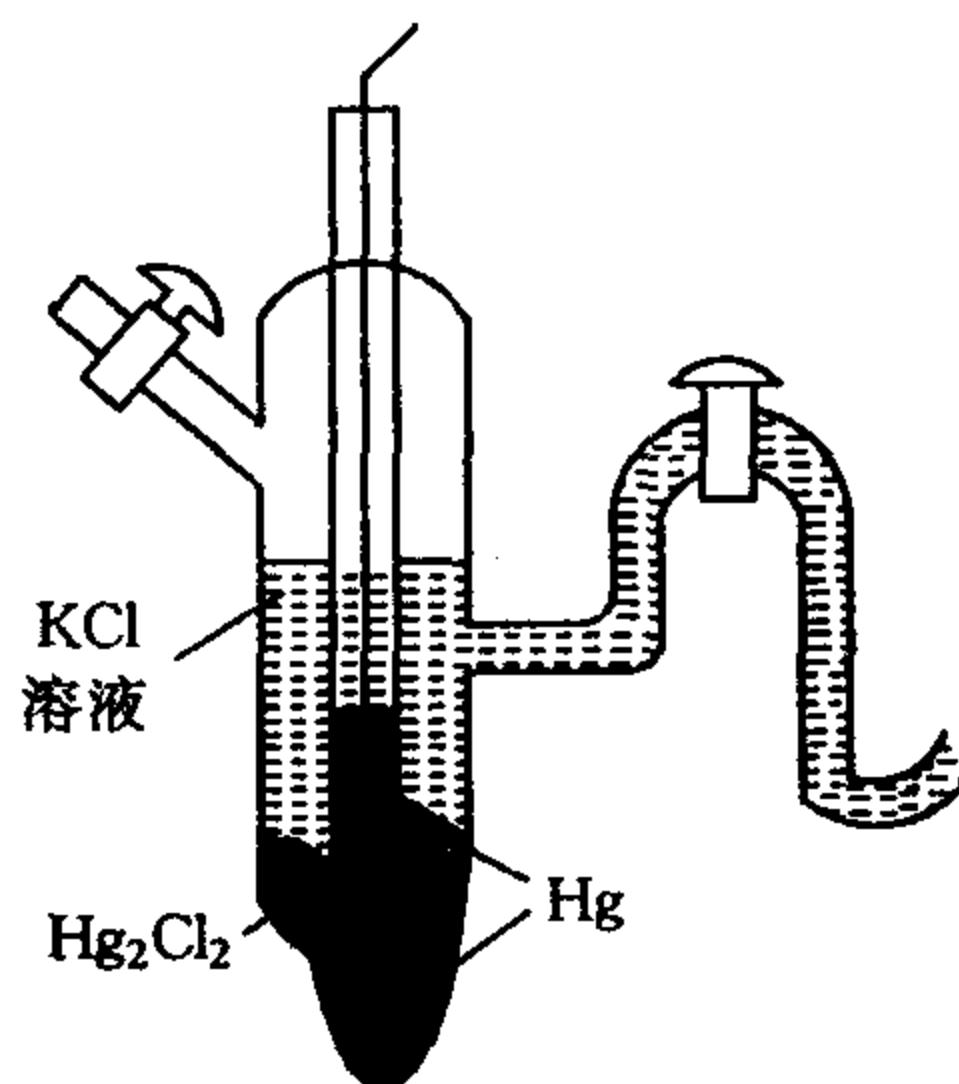


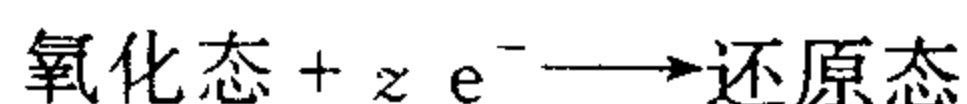
图 4-4 甘汞电极

再将作为导体的铂丝插入容器的底部,即成了甘汞电极。甘汞电极的电极电势和 KCl 溶液的浓度有关,298.15K时,经与标准氢电极比较,测得当 KCl 溶液的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时,甘汞电极的标准电极电势为 $+0.2681\text{V}$ 。装有饱和 KCl 溶液的被称作饱和甘汞电极,298.15K时,其电极电势值为 0.2444V 。KCl 溶液为其他浓度的甘汞电极,其电势值可查有关手册。

(3) 影响电极电势的因素——能斯特(Nernst)方程

影响电极电势的因素很多。对指定电极来说,电极电势的大小主要取决于温度和参比电极反应各组分的浓度。德国化学家能斯特从热力学角度出发,导出了电极电势与温度和浓度的定量关系式。

对任一给定电极,其电极反应通式为



则电极电势为

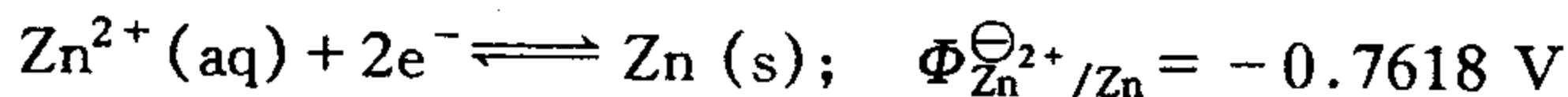
$$\Phi = \Phi^{\ominus} + \frac{ET}{zF} \ln \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (4-4)$$

式(4-4)称为电极反应能斯特方程。式中 Φ 为氧化态和还原态物质在某浓度时的电极电势; Φ^{\ominus} 为该电极标准电极电势; F 为法拉第常数; z 是电极反应中转移电子的计量系数;[氧化态]、[还原态]分别是电极反应中氧化态一边物质的浓度积和还原态一边物质的浓度积,并且各物质的浓度都以电极反应中各自的系数为方次。对参与电极反应中有纯固体或纯液体,则它们的浓度可视为 1,不列入方程式中;若是气体,则其浓度用分压与标准压力的商表示。在 298.15K 时,将式(4-4)中自然对数改为常用对数,则能斯特方程简化为

$$\Phi = \Phi^{\ominus} + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{氧化态}]}{[\text{还原态}]} \quad (4-5)$$

【例 4-2】 计算 Zn^{2+} 的浓度为 $0.00100\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 时的锌电极的电极电势(298.15K)。

解 从表 4-1 查得锌的标准电极电势:



则据式(4-5)得

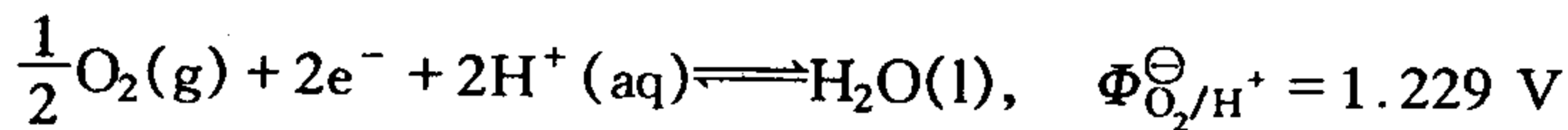
$$\begin{aligned} \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} &= \Phi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg \frac{c_{\text{Zn}^{2+}}}{c^{\ominus}} \\ &= -0.7618\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(0.00100) = -0.851\text{V} \end{aligned}$$

计算结果表明,当氧化态浓度降低时,锌电极的电极电势变小,即锌的还原性增强。

【例 4-3】 当 $p_{\text{O}_2} = p^{\ominus}$ 时,分别计算氧电极 (1)pH=1 和 (2)pH=13 时的电极电势。

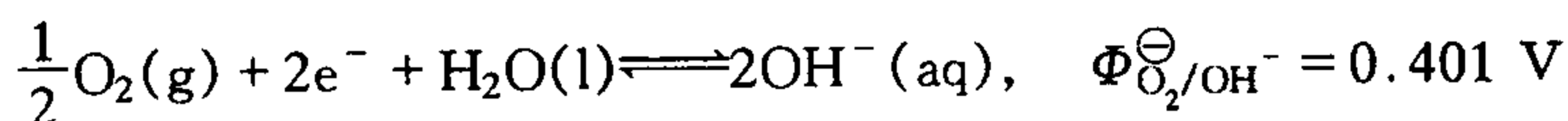
解 从表 4-1 查得氧的标准电极电势。

(1) pH=1 时:



$$\begin{aligned} \Phi_{\text{O}_2/\text{H}^{+}} &= \Phi_{\text{O}_2/\text{H}^{+}}^{\ominus} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(p_{\text{O}_2}/p^{\ominus})^{1/2} (c_{\text{H}^{+}}/c^{\ominus})^2 \\ &= 1.229\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(0.1000) = 1.170\text{V} \end{aligned}$$

(2) pH=13 时:



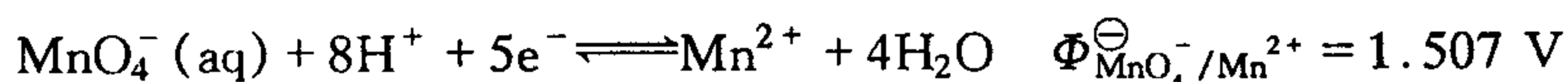
$$\begin{aligned}\Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= \Phi_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{(p_{\text{O}_2}/p^\ominus)^{1/2}}{(c_{\text{OH}^-}/c^\ominus)^2} \\ &= 0.401 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg (0.1000)^2 = 0.460 \text{ V}\end{aligned}$$

当溶液的 pH 值降低时,其酸性增大,氧电极的电极电势变大,氧气的氧化性增强。也就是说,氧在酸性溶液中的氧化性要比在碱性溶液弱得多。

此外,对于有其他含氧的物质在电对中为氧化态时,其相应的电极反应都会涉及到 H^+ 或 OH^- ,也是酸性越强的溶液中的氧化能力越强。如二氧化锰、高锰酸钾和重铬酸钾等。

【例 4-4】 求高锰酸钾在 $c_{\text{H}^+} = 0.100 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的弱酸性介质中的电极电势(电极反应中的其他物质都处于标准态)。

解 从表 4-1 查得其标准电极电势:



$$\begin{aligned}\Phi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} &= \Phi_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^\ominus + \frac{0.0592 \text{ V}}{5} \lg \frac{(c_{\text{MnO}_4^-}/c^\ominus)(c_{\text{H}^+}/c^\ominus)^8}{c_{\text{Mn}^{2+}}/c^\ominus} \\ &= 1.507 \text{ V} + \frac{0.592 \text{ V}}{5} \lg (0.100 \times 10^{-5})^8 \\ &= 1.034 \text{ V}\end{aligned}$$

当溶液的酸性降低时,高锰酸钾的氧化性减弱,故在实验室中常用酸性高锰酸钾溶液作氧化剂。

综上所述,可得如下结论:

第一,在一定温度时,对指定电极,其电极电势的大小主要取决于电极反应中各组分的浓度;

第二,对于有 H^+ 或 OH^- 参加的电极反应,不但氧化态和还原态物质的浓度对电极电势有影响,而且 H^+ 或 OH^- 的浓度也有影响,往往更为显著;

第三,氧化态物质的浓度增大或还原态物质浓度减小时,电极电势值增大,即氧化态物质的氧化性增强;反之,还原态物质的还原性增强。

从浓度对电极电势的影响还可以看出,对于同一种电极,只要电极反应中的物质有一个物质的浓度(或分压)不同,两电极的电极电势就不同,电极电势不同的两个电极就可以构成一个原电池,电极电势高的为正极,低的为负极。由两种不同浓度的同种电极所构成的原电池称为浓差电池。

4.3.2 电极电势的应用

在电化学中,标准电极电势是重要的物理量,有关手册中已收集许多的数据,而电池电动势的实验测定是一种行之有效的方法。运用标准电极电势的数据,可以解决许多化学中的实际问题。下面讨论一些此方向的应用实例。

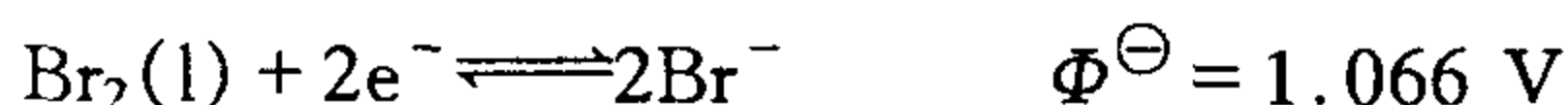
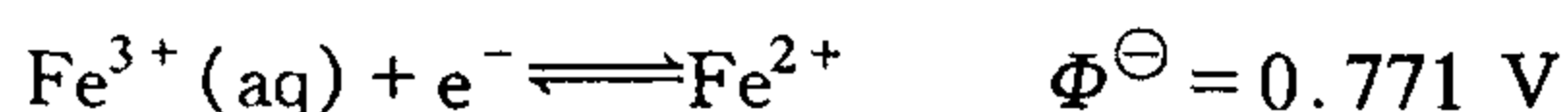
(1) 判断氧化剂和还原剂的强弱

电极电势的高低,反映了氧化还原电对(电极)中氧化态物质和还原态物质的氧化还原能力的相对强弱。标准电极电势越低,则该电对中还还原态物质越易失去电子,其还原性越

强;标准电极电势越高,则该电对中氧化态物质是越强的氧化剂。由此可以判断氧化剂和还原剂的相对强弱。

由此可见,在表 4-1 中,自上而下氧化态物质的氧化性增加,自下而上还原态的还原性增加。

例如,已知下列数据:



表明氧化性 $\text{Br}_2 > \text{Fe}^{3+} > \text{I}_2$, 还原性 $\text{Br}^- < \text{Fe}^{2+} < \text{I}^-$ 。溴水可把二价铁离子氧化成三价铁离子,三价铁离子可以把碘离子氧化成碘单质。

应当注意,当电对中氧化态和还原态物质不是标准态时,应考虑物质浓度(或压力)对电极电势的影响。运用能斯特方程式计算电极电势后,再比较氧化剂或还原剂的相对强弱(电极电势高的氧化性强)。只有标准电极电势相差较大时才能用标准电极电势判断。

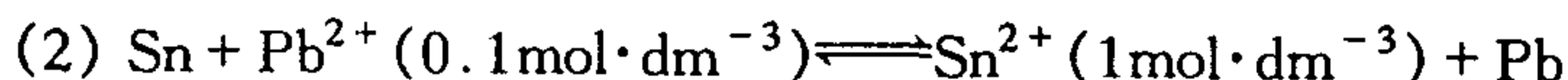
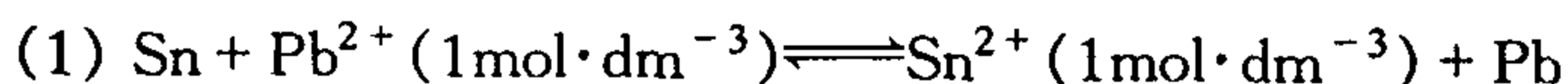
(2) 判断氧化还原反应的趋势

前已指出,任何氧化还原反应均可装置为原电池,由热力学原理知,在恒温、恒压下,氧化还原反应的吉布斯自由能变与原电池电动势的关系为

$$\Delta_r G_m = -zFE$$

而由式(4-3)式, $E = \Phi_+ - \Phi_- = \Phi_{\text{右}} - \Phi_{\text{左}}$, 当 $E > 0$ 时,即 $\Delta_r G_m < 0$, 则反应将正向自发进行;反之,反应不能正向自发,而逆反应是自发的。可见,电池电动势的正负,取决于两个电极的电极电势相对大小,可依据有关电极电势数据判断氧化还原反应进行的趋势,即电极电势较低金属能从溶液中置换出电极电势较高的金属。

【例 4-5】 判断下列氧化还原反应进行的方向:



解 先从表中查出各电对的标准电极电势:

$$\Phi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375 \text{ V}, \quad \Phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}$$

(1) 由于各物质的浓度都是标准浓度,可以直接用标准电极电势比较,铅电极的标准电极电势高于锡的标准电极电势,所以正向进行。

(2) 铅离子没处于标准浓度,要用能斯特方程计算:

$$\begin{aligned} \Phi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) &= \Phi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(c(\text{Pb}^{2+})/c^\ominus) \\ &= -0.1262\text{V} + \frac{0.0592\text{V}}{2} \lg(0.1000) \\ &= -0.1558 \text{ V} \end{aligned}$$

由于这时铅电极的电极电势低于锡的标准电极电势,所以 Pb 不能置换出溶液中的 Sn,只能逆向进行。

(3) 确定氧化还原反应的限度

平衡常数 K^\ominus 是反应限度的标志,标准电池电动势与电池反应平衡常数 K^\ominus 的关系,很容易由式(4-1)导出:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -zFE^\ominus = -RT \lg K^\ominus$$

298.15K 时,

$$E^\ominus = \frac{0.0592}{z} \lg K^\ominus \quad (4-6)$$

由式(4-6)可知,通过实验测定或从标准电极电势数据计算出电池的标准电池电动势,便可求出电池反应的标准平衡常数 K^\ominus 。 K^\ominus 值越大,反应进行的程度就越大; K^\ominus 值小者,反应进行的程度就小。

【例 4-6】 计算例 4-4 中反应(1)的 K^\ominus ,并分析该反应能进行的程度(298.15K)。

解 由

$$E^\ominus = \frac{0.0592V}{z} \lg K^\ominus$$

得

$$\lg K^\ominus = \frac{zE^\ominus}{0.0592V} = \frac{2 \times [-0.1262 - (-0.1375)]V}{0.0592} = 0.382$$

$$\lg K^\ominus = \lg \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = 0.382$$

$$\frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = 2.41$$

$$c(\text{Sn}^{2+}) = 2.41c(\text{Pb}^{2+})$$

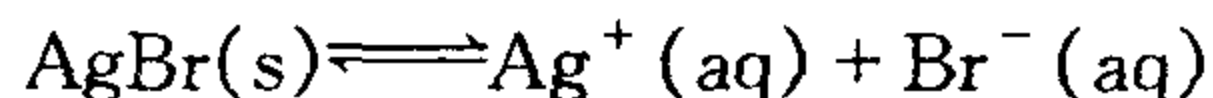
从以上计算结果可知,当锡离子浓度为铅离子浓度的 2.41 倍时,反应便达到平衡,可见该反应进行得不很完全(因为二者的标准电极电势差不大)。

(4) 测定难溶盐的溶度积常数 K_{sp}

难溶盐的溶度积 K_{sp} 实质就是难溶盐溶解过程的平衡常数。如果将难溶盐溶解形成离子的变化设计成电池,则可用两极的标准电极电势差求出 K_{sp} 。

【例 4-6】 试用标准电极电势数据表求 25℃ 时的 AgBr 的溶度积。

解 溶解过程为



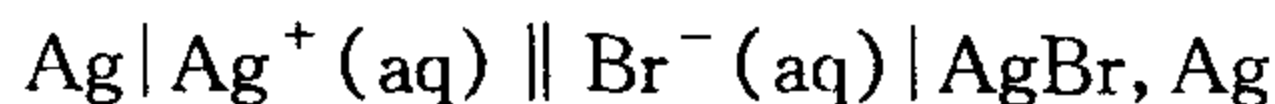
溶解平衡时,固体 AgBr 的浓度可视为 1,则有

$$K^\ominus = c(\text{Ag}^+/c^\ominus)c(\text{Br}^-/c^\ominus) = K_{sp}$$

查表可知,在 25℃ 时: $\Phi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.0711V$, $\Phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799V$,

因此, $K^\ominus = \Phi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) - \Phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = (0.0711 - 0.799)V = -0.7279V$

可设计为如下电池装置



$$\text{由 } E^\ominus = \frac{0.0592V}{z} \lg K^\ominus$$

$$\lg K^\ominus = \frac{-0.7279V}{0.0592V}$$

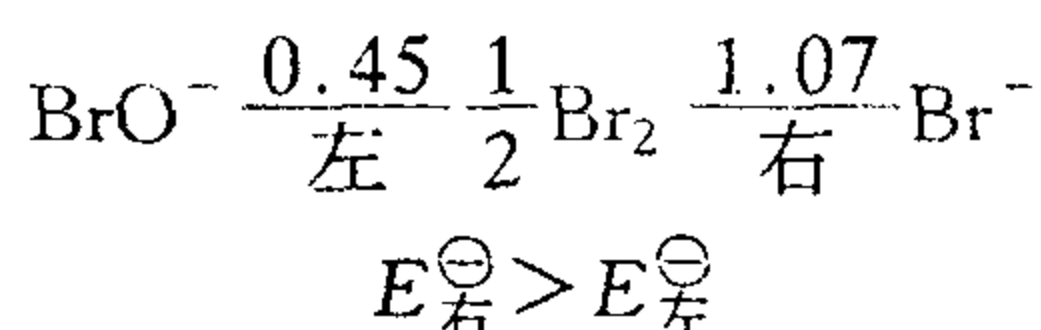
K^\ominus 即是 K_{sp} 。

$$K_{sp} = 5.35 \times 10^{-13}$$

(5) 判断中间氧化态物质能否发生歧化反应

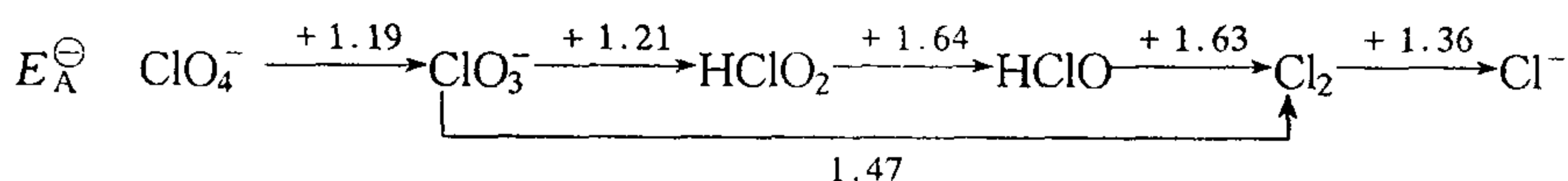
一个元素可以有多个氧化态,不同的两个氧化态可以组成多个电对。为了讨论不同电对间的电极电势,把含同种元素不同氧化态的物质按氧化态由高到低的顺序从左到右排列

起来,相邻的物质用短线连起来,短线上边标上标准电极电势,这样的图被称为标准电极电势图。例



$\Phi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \Phi^{\ominus}(\text{BrO}^-/\text{Br}_2)$, 说明 Br_2 是比 BrO^- 更强的氧化剂, Br_2 是比 Br^- 更强的还原剂。当这两个电极构成电池时,电极 $\Phi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ 因电极电势高为正极, Br_2 发生还原反应,电极 $\Phi^{\ominus}(\text{BrO}^-/\text{Br}_2)$ 因电极电势低为负极,而使 Br_2 又发生氧化反应,这种现象被称为歧化。在电极电势图中,对相邻两电对,若右边的电极电势高于左边的,中间氧化态的物质就会发生歧化。

还可以利用电极电势图计算其他电对的电极电势,例



如想求出 $\Phi^{\ominus}(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)$:

$$\Phi^{\ominus}(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = \frac{1 \times \Phi^{\ominus}(\text{ClO}^-/\text{Cl}_2) + 2 \times \Phi^{\ominus}(\text{ClO}_2^-/\text{ClO}^-) + 2 \times \Phi^{\ominus}(\text{ClO}_3^-/\text{ClO}_2^-)}{1 + 2 + 2}$$

$$= 1.47 \text{ V}$$

4.4 电解与电化学技术

4.4.1 电 解

电解通常是使电流通过电解质溶液(或熔融电解质),在两极上分别发生氧化和还原反应的过程,我们把借助电流实现上述过程的装置称为电解池或电解槽。电解池是由两个电极、电解质溶液和外接电源所组成,电极以导线和直流电源相连接。电解池中两个电极的命名,为区别于原电池,习惯上将与电源负极相连接的一极称为阴极,与电源正极相连接的一极称为阳极,如图 4-5 所示。

当两极与外电源接通后,电子从电源的负极流至阴极,此时电子不能进入溶液,而是在电极和溶液两相界面上发生一个电子过程。即阴极附近溶液中的阳离子从电极上得到电子而发生还原反应(常称为放电过程);同时溶液中阴离子在电场作用下向阳极移动,阴离子在阳极上又发生一个电子过程,即阴离子在阳极上给出电子而发生氧化反应。然后电子由外电路流向电源的正极,从而形成一个电流回路,使电解连续不断地进行。电解过程实现了电能向化学能的转化。

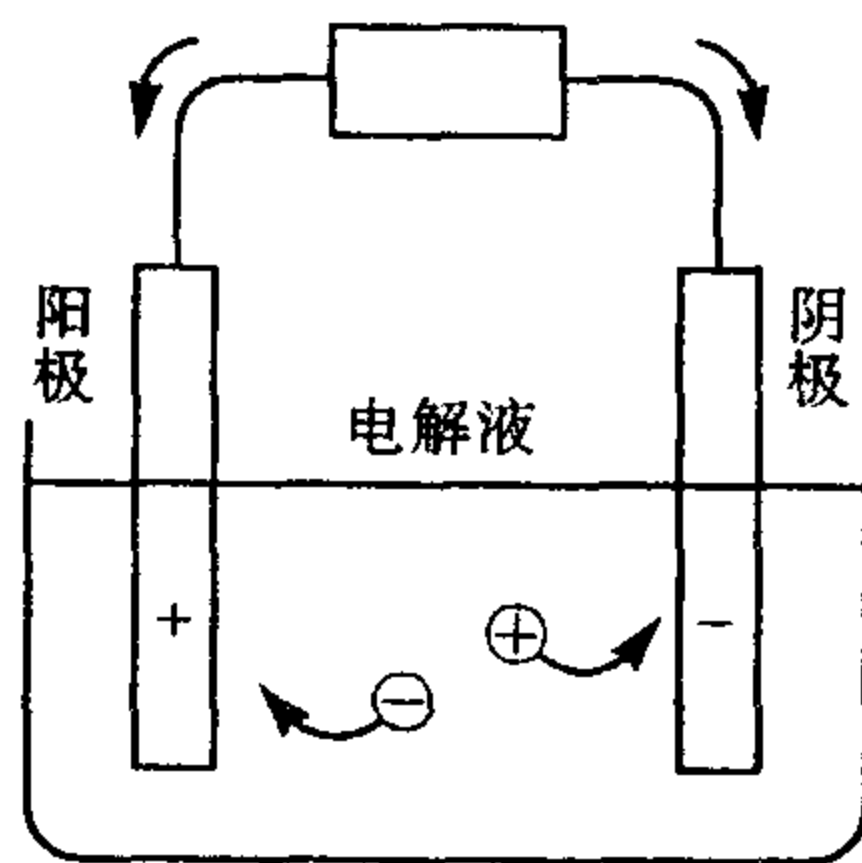
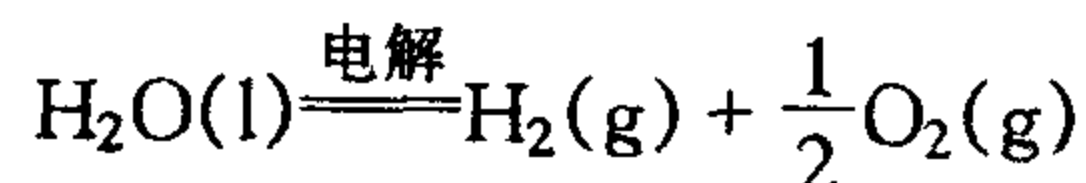


图 4-5 电解装置示意图

当一外加电压施加于一自发电池时,理论上只要外加电压稍微大于可逆电池电动势 E , 电池反应就逆向进行,原电池就变为电解池,就可促使非自发反应发生电解氧化还原。例如,水的电解反应(如电解 H_2SO_4 的水溶液):

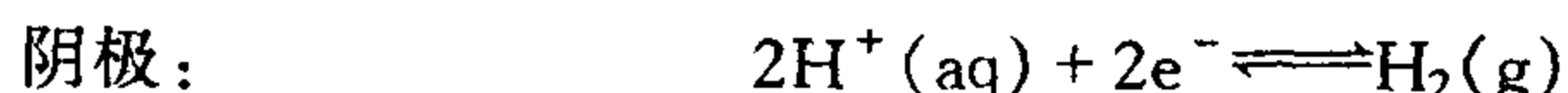
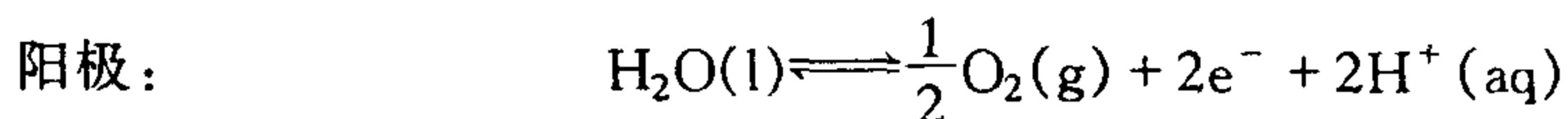


$$\Delta_r G_m^\ominus = 237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当阳极上产生 $\text{O}_2(\text{g})$, 阴极上产生 $\text{H}_2(\text{g})$ 时, $\text{O}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$, H_2SO_4 水溶液就构成了原电池:



该电池电动势为 $E^\ominus = 0.000\text{V} - 1.229\text{V} = -1.229\text{V}$ 。原电池电势为负, H_2O 不能自发分解成 H_2 和 O_2 , 只要外加电压大于 1.229V 就能使水发生电解。电解池两极发生的反应为



根据吉布斯自由能变化计算, 所求得非自发反应发生电解所需的最低外加电压叫理论分解电压。换句话说, 理论分解电压就是电解时, 电解池两极析出产物构成可逆电池的电动势。

但在实际工作中, 由于电池内部因电阻存在所产生欧姆电位降及其他动力学因素存在, 外加电压必须高于 1.229V 一定值才能输入电流使电解反应进行, 按图 4-6 装置可以测定实际所需的外加电源电压。

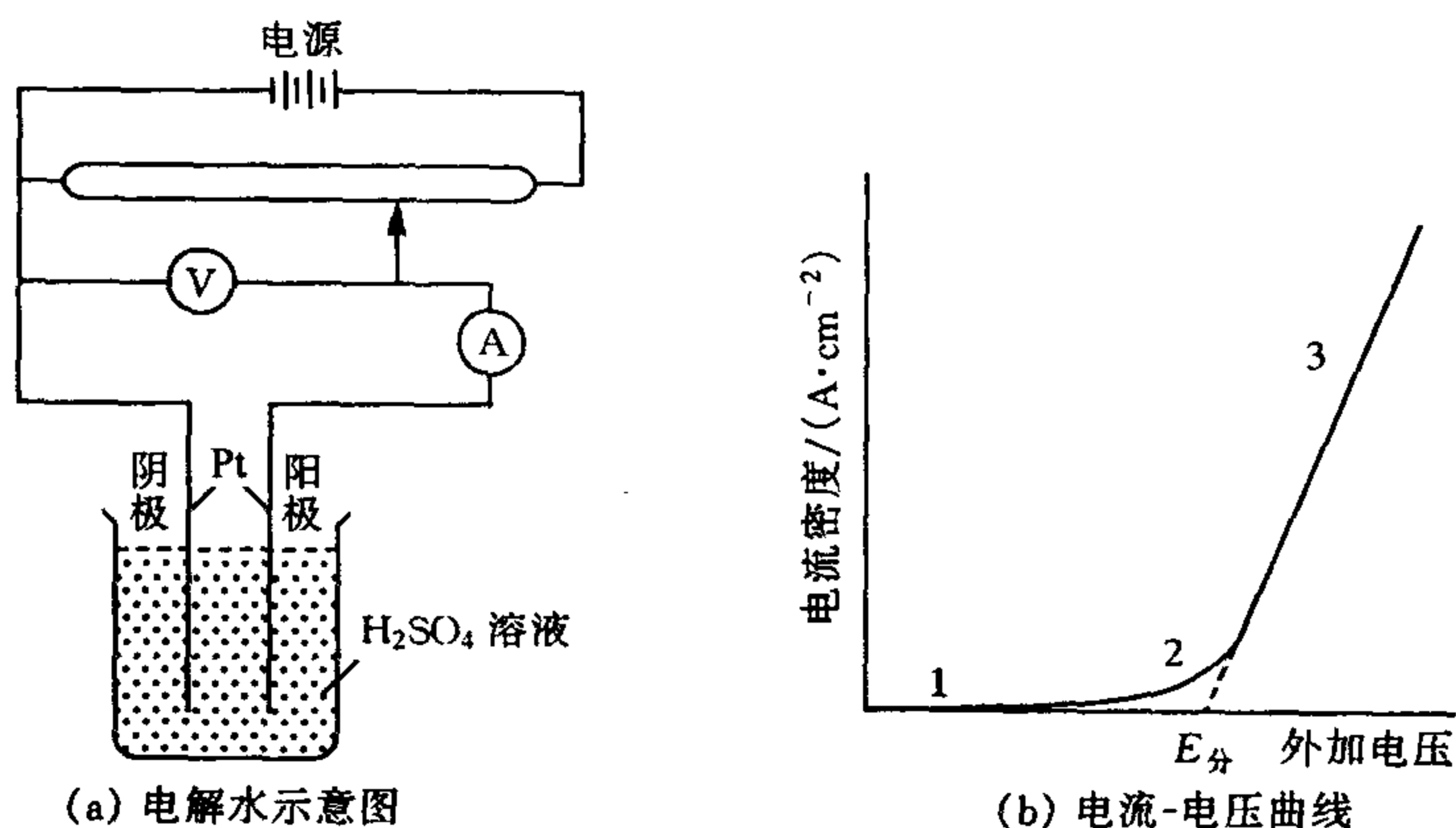


图 4-6 分解电压的测定

图 4-6(a) 是电解 H_2SO_4 水溶液的装置, 改变外加电压 $E_{\text{外}}$ 测定电路中的电流强度得到电流密度 i 与外加电压的关系曲线如图 4-6(b) 所示。在开始时, 外加电压很小, 电池中几乎无电流通过, 逐渐增加外电压, 电流密度增加很小, 此时可以认为电解反应没有进行, 如图 4-6(b) 中 1—2 段, 只有当外加电压增大到 1.67V 时电流密度 i 才随外加电压增大急剧增大, 如图 4-6(b) 中 2—3 段, 此时可观察到两电极上有显著的气泡产生, 即阳极上产生 O_2 , 阴极上产生 H_2 。可见, 在电解 H_2SO_4 水溶液时外加电压要比原电池电动势至少要大 0.44V , 电解反应才能进行。使电解质溶液连续不断地发生电解反应所必须的最小外加电压称为该电解质溶液的分解电压, (将图 4-6(b) 中线段 3 延长至电流密度 i 为零处的电压)。水的分解电压约为 1.67V 。

实际分解电压之所以高于理论分解电压, 是由于电极上和溶液中产生的一些电化学反应而引起的。电极反应过程比较复杂, 包括像溶液中离子扩散、电极上放电过程等一系列电化学步骤, 每一步骤需要相应的活化能, 从而改变了电极表面的带电程度, 使电解过程偏离了平衡状态, 而发生了电极的极化。由于极化现象所产生的实际分解电压与理论分解电压

之差,常称为超电势。各种电极的超电势与电极材料、表面状态、电流密度等因素有关。通常情况水溶液中金属离子析出超电势可忽略不计,对气体(如 O_2 , H_2 等)在不同金属材料上析出超电势不同。塔菲尔从实验中总结出一个氢超电势经验公式:

$$\eta = a + b \ln i$$

此关系式称为塔菲尔公式。式中 η 为超电势(V); i 为电流密度($A \cdot cm^{-2}$), b 是一个常数,对于大多数金属来说相差不大,常温下接近于 $0.050V$; a 是电流密度 $i = 1 A \cdot cm^{-2}$ 时的超电势,其数值大小与电极材料、电极表面状态、溶液组成及温度有关, a 的数值越大,超电势 η 值越大。氢在不同金属上析出时 a 值不同。根据 a 值的大小可将金属对 H_2 析出的超电势分为高、中、低三等,易吸附 H_2 的金属如 Pt、Pd 等 a 值小,超电势也小;不易吸附的金属如 Hg, Pb, Zn 等 a 值较大,超电势也大。不同金属氢超电势的 a 值可参阅有关数据手册。

超电势的存在,会额外消耗大量的电能;但也可利用各物质超电势的不同,来控制电解产物。

4.4.2 电解产物的判断——电极上放电反应的一般规律

电解常常是在水溶液中进行,因此,在电解液中除了电解质的正、负离子外,还有由水分子电离出的 H^+ 和 OH^- 。这样,在阴极上放电的阳离子可能是金属离子 M^{2+} 或 H^+ ;在阳极上放电的阴离子可能是电解质的负离子或 OH^- 。究竟哪一种离子优先放电,既取决于它们的标准电极电势,又取决于离子浓度以及电解产物在电极上析出时的超电势等。若采用可溶性金属(如 Zn, Cu 等)作阳极,电极本身也参加反应,情况更为复杂。

从前面讨论可知,在实际电解过程中由于超电势的存在,实际分解电压大于理论分解电压。即当电解池上的外加电压由小到大逐渐变化时,其阳极电势随着升高,同时阴极电势随着降低。从整个电池来说,只要外加电压加大到分解电压的数值,电解反应立即开始;从各单个电极来说,只要电极电势达到对应离子的析出电势,则电极反应即开始进行。各种离子析出电势可由下式计算:

$$\Phi_{阳,析} = \Phi_{阳,可逆} + \eta_{阳}$$

$$\Phi_{阴,析} = \Phi_{阴,可逆} + \eta_{阴}$$

式中,两电极的可逆电势可分别按能斯特方程计算值。下面分别讨论电解时阴极反应和阳极反应,从而给出电极上放电反应的一般规律。

(1) 阴极反应

阴极上发生的是还原反应,那么在电解含有金属离子的水溶液时是金属离子 M^+ 还原还是 H^+ 还原,已知还原反应为



其析出电势为

$$\Phi_{阴,析} = \Phi_{阴,可逆} + \eta_{阴}$$

在阴极上:金属的析出超电势一般较小,常忽略不计,即 $\eta = 0$ 。

但是析出氢气超电势较大,不能忽略,并且氢在不同金属表面析出时超电势不同。由于超电势 η 的存在,使氢的析出电势向负方向移动。

超电势的存在本来是不利的,因为电解时需消耗更多的电能,但是,正因为析出氢有较大的超电势,才使得电动次序位于氢前面的金属也能在水溶液中通过电解顺利析出。例如,

电解含有 Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} 的水溶液时 Zn , Fe , Ni 可在阴极上顺利沉积而不会有氢气产生。甚至非常活泼的金属 Na 也可以用汞作电极使其从含有钠离子的水溶液中析出生成钠汞剂而不会放出氢气。

(2) 阳极反应

在阳极发生的是氧化反应。析出电势越低的离子,越易在阳极上放电而被氧化。因此电解时,在阳极电势逐渐由低变高的过程中,各种不同的离子依其析出电势由低到高的顺序先后放电进行氧化反应。

如果阳极材料是 Pt 等惰性金属,则电解时的阳极反应只能是负离子放电。如果阳极材料是 Zn , Cu 等较为活泼的金属,则电解时的阳极反应既可能是阳极溶解,也可能是负离子放电,哪个反应的放电电势低,就优先发生哪一个反应。

4.4.3 电 镀

电镀就是以金属制件为阴极,利用电解的方法在镀件表面沉积另一种金属或合金,以使镀件具有光泽表面、耐磨、抗腐蚀、易焊接、高强度等各种不同的物理化学性能的过程。目前,电镀已成为国民经济中重要的工业部门。绝大多数电镀在水溶液中进行,其中以镀锌、镀铜、镀铬、镀银、镀锡以及合金电镀最为普遍。

影响镀层质量因素很多,为了获得光泽的、结构致密的,具有所需的物理和化学性能的镀层,一般要注意以下几个方面的问题。

(1) 控制适当的电流密度

镀层的物理化学性能与电镀过程晶核的形成速率和晶核的长大速率有关。实验指出,在低电流密度下,晶核形成速率慢,晶粒长大速率快,得到镀层粗糙。增大电流密度,可提高晶核的形成速率,可获得细微晶核的致密的镀层。但若电流密度过大,电沉积速率过快,浓差极化特别显著,容易形成凹凸不平的镀层。并且,当阴极电势变得很负时常会引起氢还原,会在镀层表面形成气孔。严重时会造成海绵状体,影响镀层质量。

(2) 加入适当的络合剂

电镀时镀液成分对镀层结构的性能有很大影响,大量实验指出,简单的金属离子在阴极上放电常得到大晶粒结构的粗糙的镀层,加入络合剂后常得到细晶粒的致密的镀层。例如在纯镀铜、银、锌的镀液中加入氰化物后,镀层结构致密、表面光滑美观。但用氰化物作镀液的严重缺点是毒性极大,容易造成环境污染。为此,无氰电镀也就应运而生。所谓无氰电镀,就是采用无毒的无机或有机络合剂代替氰化物进行电镀。如镀锌液常用氨三乙酸-氯化铵作络合剂;镀铜液常用乙二胺-氨三乙酸或焦磷酸盐作络合剂;镀银液常用硫代硫酸盐作络合剂等。

(3) 加入适当的表面活性剂

表面活性剂能在电极表面上形成特殊的吸附层,增大阴极极化,提高晶核的形成速率,降低晶粒的长大速率,从而得到光滑致密的镀层。如在不含氰的酸性溶液中加入少量硫脲及聚乙二醇可提高镀层的表面光泽等。根据所起作用不同可把表面活性物质分为整平剂、光亮剂等。

随着电镀工业的发展,新技术应运而生,如塑料电镀或化学电镀是近几年发展起来的一种新技术,它是在塑料、陶瓷等非金属制件的表面上用化学沉积的办法首先沉积一层金属层,然后以它作阴极在电镀液中通过电解的方法沉积所需的金属。为了在非金属制件表面

沉积上金属层,首先必须使非金属制件表面活化。近些年采用的活化剂是贵金属钯和银,近年来采用非贵金属的胶体铜活化剂已得到实际应用,塑料电镀后的制件由于具有金属和非金属两方面的优良性能,被广泛用于建筑业、汽车制造业、电子工业及家用电器中。

4.5 金属的腐蚀与防护

4.5.1 金属腐蚀

国民经济各方面用的金属材料十分可观,金属因腐蚀而遭到的损失也是十分严重的。据统计,全世界每年由于腐蚀而遭到报废的金属设备和金属材料为年产量的20%~30%,约1亿多吨。此外,不仅金属本身受损,金属设备遭到破坏的价值损失更大,如汽车、飞机、精密仪器的制造费远远大于材料费。因此,研究腐蚀机理,采取防护措施,对国民经济建设有着十分重大的意义。

金属表面与周围介质发生化学和电化学反应而引起的破坏现象称为金属的腐蚀。根据腐蚀的机理,金属腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

(1) 化学腐蚀

金属表面与介质,如气体或非电解质溶液直接接触发生化学反应而引起的金属腐蚀称为化学腐蚀。化学腐蚀通常在高温下发生,其特点是无电流效应。常见的有以下两类。

① 气体腐蚀。金属与干燥空气中的 O_2 , H_2S , SO_2 , Cl_2 等物质接触时,在其表面生成相应的氧化物、硫化物、氯化物等。例如轧钢时生成厚的氧化皮、内燃机活塞的烧坏等。

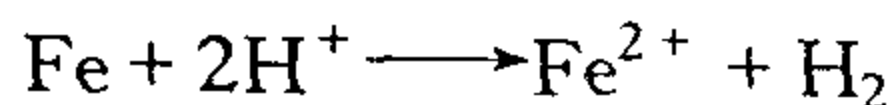
② 在非电解质溶液中的腐蚀。指金属在有机液体中的腐蚀,如机械设备的金属与绝缘油、润滑油、液压油的接触引起的化学腐蚀;再如原油中多种形式的有机硫化物(如二硫化碳、噻吩、硫酸等)也会与金属材料作用而引起输油管容器和其他设备的化学腐蚀等。

(2) 电化学腐蚀

当金属表面在潮湿空气或电解质溶液中因形成局部电池发生电化学反应而引起的金属腐蚀称为电化学腐蚀。电化学腐蚀有电流产生,它是引起腐蚀的主要原因。

金属的电化学腐蚀机理与原电池的原理相同,为与原电池相区别,常称为腐蚀电池。金属的电化学腐蚀通常可分为两类:无氧腐蚀和有氧腐蚀。

例如,将金属铁浸在无氧的酸性介质中(如 HCl 水溶液),铁不断溶解,同时放出氢气,电池反应为



电极反应为



对铁的溶解, Fe 是阳极;对于 H_2 在 Fe 上的析出, Fe 又是阴极,故称为“二重电极”或“腐蚀电偶”,这两个同时存在的电极反应,称为“共轭反应”。共轭反应的发生,使铁不断溶解而遭到腐蚀。工厂中许多金属设备与酸液接触、油井酸化过程管道和设备与酸液接触,以及锅炉除垢时炉体金属与酸液接触受到的腐蚀都属于无氧腐蚀的情况。

但是,经常遇到的大量的腐蚀属于有氧腐蚀。有氧腐蚀是氧在电极上还原引起金属溶

解。例如,一个铜制件上有一个铁铆钉,由于铁的电极电势低于铜的,构成了两个电极,电解质溶液是由于该制件表面吸附了水蒸气形成水薄膜并溶解了空气中的一些酸性气体形成的,这样,这就相当于把铜铁相连放入稀酸中,铜电极上氧气得电子被还原,铁电极上铁被氧化。像这种情况,发生还原反应的阴极很大,被氧化的阳极很小,就导致阳极的电流密度很大,使铁铆钉快速腐蚀,最后生成铁锈(铁锈是铁的各种氧化物和氢氧化物的混合物)。即使不是两种金属混用,由于各领域所应用的金属大多数不同程度地含有杂质,在潮湿空气中能形成局部电池,被称为“微电池”,也能使金属受到电化学腐蚀。例如,锌板如果含有杂质铁,在潮湿的空气中形成 Fe 电极和 Zn 电极构成的微电池。负极 Zn 溶解,正极为溶解在介质中的 O_2 在 Fe 电极上还原。即使金属很纯,在金属成型及加工过程中也难免各点的受力情况不同,造成了表面各点的电极电势不同,形成电池而发生腐蚀。

此外,介质不均匀有时也能构成浓差电池。例如,部分埋在土中的铁管,由于露出的部分所接触的氧气的浓度大,埋着的部分所接触的氧气的浓度小,氧气在氧电极中是氧化态,氧化态浓度大的电极电势高,为原电池的正极,在这个部位氧得电子被还原,氧化态浓度小的电极电势低,为原电池的负极,在这个部位铁失电子被氧化。所以我们常看见暖气外边很光亮,拆开时看见里边腐蚀得很严重,在工业设计中就要考虑这些因素,如锁的外边是铁的里边是铜的,就是为了防止里面被腐蚀。这个原理也可以解释为什么经常擦拭的金属不易生锈,因为有污垢的地方氧的浓度低,为原电池的负极而被腐蚀,已生锈的部位若不把锈擦拭干净,这个部位将继续腐蚀。

从以上讨论我们知道:金属表面由于各种原因造成的不均匀,及接触的介质的不均匀都可构成原电池,构成原电池的一个重要因素是由于吸附而形成的水薄膜,水薄膜越易形成腐蚀越快,相对湿度(水蒸气的分压与该温度下水的饱和蒸汽压之比)越大,腐蚀越快。温度升高,也会使金属的腐蚀速度大增,高温(温度增加反应速度增加)潮湿的南方金属腐蚀比北方严重。酸雨也会使腐蚀速率明显加快。

4.5.2 金属腐蚀的防护

(1) 改善金属的本质

根据不同的用途选择不同的材料组成耐蚀合金,或在金属中添加合金元素,提高其耐蚀性,可以防止或减缓金属的腐蚀。如在钢中加入 Cr, Al, Si 等元素可增加钢的抗氧化性,加入 Cr, Ti, V 等元素可防止氧的腐蚀。含 Cr18%, Ni18% 的不锈钢在大气、水和硝酸中较耐腐蚀。

(2) 涂非金属保护层

将耐腐蚀的物质如油漆、搪瓷、沥青、高分子材料(如塑料、橡胶、聚酯等)涂在要保护的金属表面,使金属与腐蚀性介质完全隔开,避免了金属的腐蚀。

(3) 金属保护层

用耐腐蚀性较强的金属或合金覆盖在被保护的金属表面上,覆盖的重要方法之一是电镀。例如,把锌镀在铁上,由于锌的还原电势比铁更负,在腐蚀性介质中更容易为介质氧化遭到腐蚀,而铁被保护。这种保护实际上是牺牲锌来保护铁。又如把锡镀在铁上(俗称马口铁),锡有很好的耐腐蚀性,可保护铁。但如果镀层受到破坏,锡与铁组成的腐蚀电池中,铁作为阳极而被腐蚀,其腐蚀速率比没有镀层时更快。再如镀铬,则是由于铬易于钝化,钝化的铬很稳定,不易腐蚀。

(4) 化学保护

化学保护常见的是金属的磷化处理和氧化处理。

金属的磷化处理是将钢制品去油、除锈后,放入特定组成的磷酸盐溶液中浸泡,即可在金属表面形成一层不溶于水的磷酸盐薄膜(通常是在马日夫盐即磷酸锰铁盐和磷酸锌溶液中进行),可形成一种暗灰色(或黑灰色)的保护膜,在大气中有较好的耐蚀性。

金属的氧化处理是将钢铁制品加到 NaOH 和 NaNO_2 的混合溶液中,经加热处理,在其表面即可形成一层厚度约为 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 的蓝色氧化膜(主要成分 Fe_3O_4),以达到钢铁防锈的目的,此过程称为发蓝处理,简称发蓝。这种氧化膜具有较大的弹性和润滑性,不会影响零件的精度。故精密仪器和光学仪器的部件、弹簧钢、薄钢片、细钢丝淬制件常用发蓝处理。这种方法需加热到 135°C 以上,近年来已有常温氧化法问世,效果更好。

(5) 电化学保护

电化学保护法又分为阴极保护和阳极保护。

阴极保护,又称为牺牲阳极法。该法是将电极电势更低的金属与被保护的金属相连接,构成原电池。电极电势较负的金属作为阳极而溶解,被保护金属作为阴极,免遭腐蚀。如海上航行船舶,在船的四周镶嵌上锌块,锌块作为阳极而溶解,船体 Fe 作为阴极受到保护。阴极保护也可以用外加直流电源来实现,将被保护金属与外电源的负极相连,正极与废钢铁或石墨相连,构成电解池。由于被保护金属为阴极,不会发生氧化反应。有些地下管道就可以采用这种方法保护。

阳极保护,又称阳极电保护,则是把外加电源的正极接在被保护的金属上,使被保护金属产生阳极钝化形成钝化膜而达到防腐的目的。

(6) 加缓蚀剂

缓蚀剂是一种抑制腐蚀的添加剂。通常只需在腐蚀介质中加入少量的缓蚀剂就能大大降低金属的腐蚀速率。例如在用盐酸溶液去除锅炉的垢时,在溶液中加入少量的六亚甲基四胺(乌洛托品)即可有效地防止炉体钢铁的腐蚀。缓蚀剂通常可分为无机缓蚀剂(如硅酸盐、正磷酸盐、亚硝酸盐、铬酸盐等)和有机缓蚀剂(一般是含有 N , S , O 和三键的化合物,如胺类、吡啶类、硫脲类、甲醛、丙炔醇等),这些缓蚀剂或在电极表面形成胶体粒子,或者被电极吸附形成保护膜防止了金属的腐蚀。由于缓蚀剂用量少、方便、经济,故是一种最常采用的防腐方法。

金属的腐蚀与防护关系到国计民生,值得研究的问题很多,本书限于篇幅,不可能详细叙述,有兴趣的读者可以参阅有关专著和文献。

思考题

1. 什么叫原电池?构成原电池的条件是什么?通常对于原电池的两个电极分别称为正极和负极,对于电解池的两个电极称为阳极和阴极,它们是如何规定的?有时又把原电池的负极称为阳极,正极称为阴极,为什么?

2. 电极电势是否就是电极表面与电解质溶液之间的电势差?单个电极的电势能否测量?用能斯特公式计算得到的是什么电势?什么是吉布斯自由能的变化?

3. 下列说法是否正确?

- (1) 电池的正极所发生的反应是氧化反应;
- (2) 标准电极电势的值越大,则电对中氧化型物质的氧化能力越强;
- (3) 标准电极电势值越小,则电对中还原型物质的还原能力越弱;

(4) 电对中氧化型物质的氧化能力越强,则还原型物质的还原能力越强。

4. 可逆电极分别有哪几种类型? 电极是如何构成的? 试各举一例说明之,并写出电极反应及其能斯特方程。

5. 判断氧化还原反应进行方向的原则是什么? 什么情况下必须用 E 的值,什么情况下可以用 E^\ominus 的值?

6. 可逆电池具备的条件是什么? 可逆电池电动势能否用伏特计测量? 为什么用补偿法测量? 并简述补偿法测量电池电动势的原理。

7. 什么叫元素电势图? 它的主要应用有哪些? 试举例说明。

8. 什么是理论分解电压? 什么是实际分解电压?

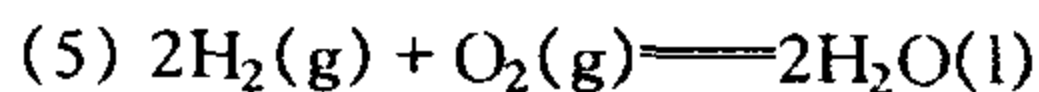
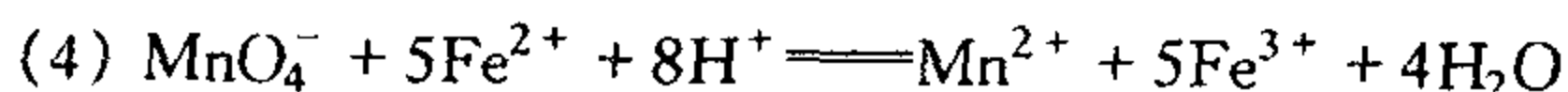
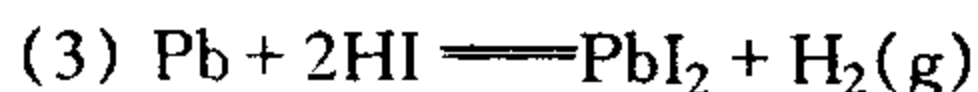
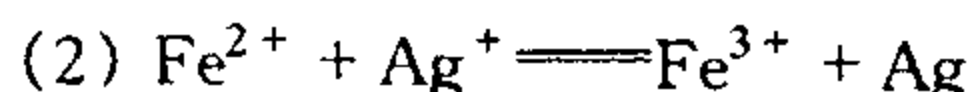
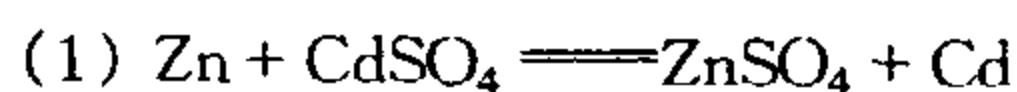
9. 什么是电极的极化? 电极发生极化时,阴极电势和阳极电势将怎样变化? 超电势是如何产生的? 如何定义?

10. 金属发生电化学腐蚀的实质是什么? 通常金属在大气中的腐蚀是析氢腐蚀还是析氧腐蚀? 分别写出这两种腐蚀的化学反应式。

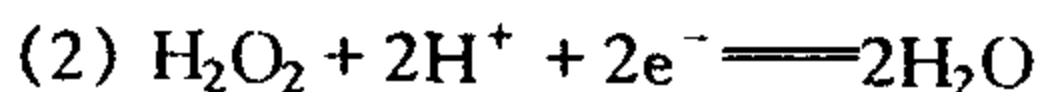
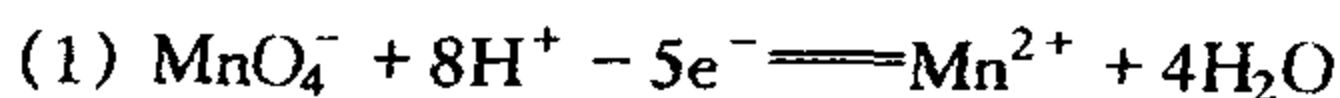
11. 为什么在镀层破裂后,镀锌铁(白铁)比镀锡铁(马口铁)耐腐蚀?

习 题

1. 如果把下列反应装配成原电池,试以符号表示之,并写出正、负极反应式。

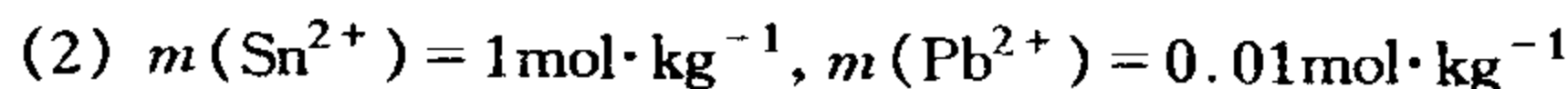
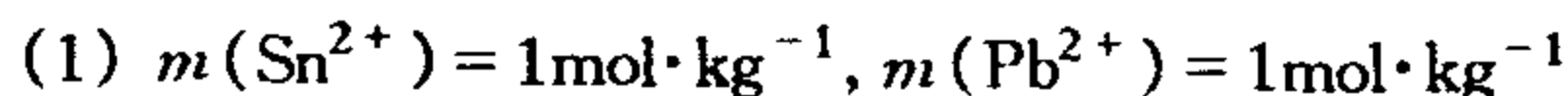


2. 利用附录表中已知的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值,计算下列电极反应的标准电极电势。



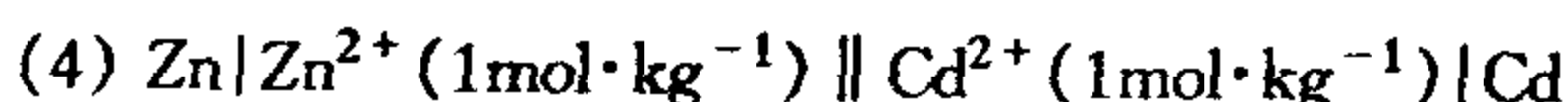
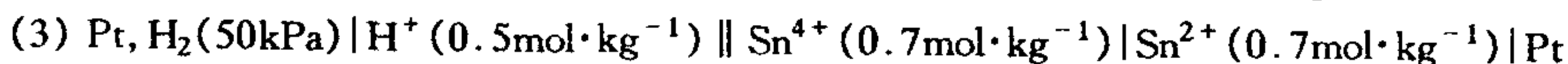
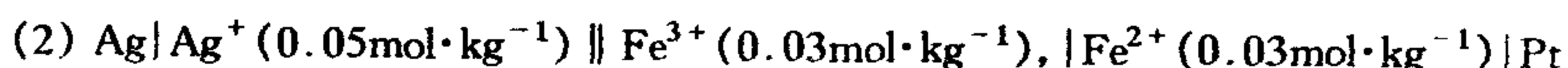
3. 已知 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.447\text{V}$; $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$, $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = -0.771\text{V}$ 。求 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$, $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = ?$

4. 将锡和铅的金属片分别插入含有该金属离子的盐溶液中组成原电池:



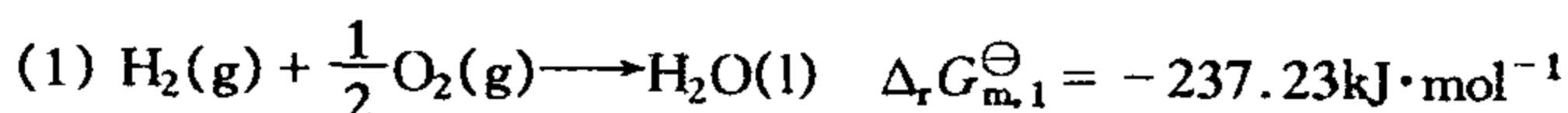
计算它们的电动势,分别写出电池符号,两极反应和电池反应方程式。

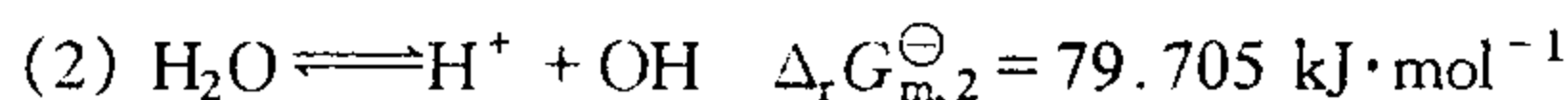
5. 试写出下列各电池的电极反应、电池反应,并计算电池电动势。



6. 在 298.15K 时,向 Ag, AgNO_3 组成的半电池中加入 HCl 至其中 Cl^- 浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时,计算 Ag^+/Ag 电对的电极电势。

7. 已知 298.15K 时,下列反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值为()。

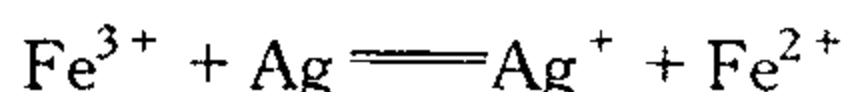




8. 计算下列电池的标准电池电动热 E^\ominus 为何值?



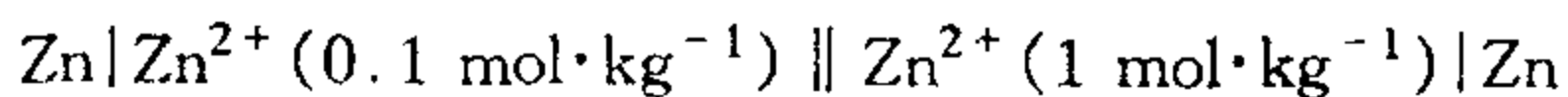
9. 试设计一个电池,使其进行下述反应:



(1) 写出电池表示式,并计算 298.15K 时该电池反应的平衡常数 K^\ominus 。

(2) 若将过量银粉加到浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中,求当反应达平衡后 Ag^+ 的浓度。

10. 试求下述电池的电动势及 $K^\ominus(298\text{K})$ 。



11. 由标准钴电极和标准氯电极组成原电池,测得其电动势 1.63V,此时钴电极作负极。现已知氯的标准电极电势为 +1.358V,问:

(1) 此电池反应的方向如何?

(2) 钴标准电极的电极电势是多少?

(3) 当氯气压力增大或减小时,电池电动势将发生怎样的变化,说明理由。

(4) 当 Co^{2+} 浓度降低到 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,电池的电动势将如何变化? 变化值是多少?

12. 将 Ag 电极插入 AgNO_3 溶液中, Cu 电极插入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 CuNO_3 溶液。两个半电池相连,在 Ag 半电池中加入过量的 KBr 产生 AgBr 沉淀,并使 AgBr 饱和溶液中 $m(\text{Br}^-) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,这时测得电动势为 0.21V, Ag 电极为负极,试计算 AgBr 的溶度常数。

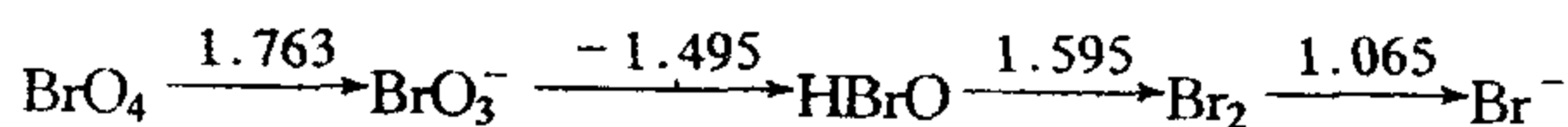
13. 已知 $\Phi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V}$, $\Phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.80\text{V}$,用其组成原电池。若向 Ag 半电池中加入氯水至其中, $(\text{NH}_3) = m([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]) = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,电动势比 E^\ominus 大还是小? 为什么? 此时 $\Phi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 为多少? (已知 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]$ 的 $K_{\text{稳}}^\ominus = 10^7$)

14. 已知 $\Phi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\text{V}$, $\Phi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}) = 1.359\text{V}$ 。

(1) 计算反应 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 14\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{KCl} + 3\text{Cl}_2 + 2\text{CrCl}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, 在常温下的 K^\ominus ;

(2) 若溶液中 $m(\text{Cr}^{3+}) = m(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2) = 100 \text{ kPa}$, 在常温下 HCl 的浓度至少为多少时才能使反应向右进行? (设 HCl 完全解离)

15. 溴在酸性溶液中的电位图为:



试判断溴的哪些氧化态不稳定,会发生歧化反应,并计算电对 $\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$ 的 Φ^\ominus 值。

16. 某溶液中含 ZnSO_4 和 CdSO_4 浓度分别为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 把该溶液放在两个铂电极之间,试问:

(1) 哪一种金属离子首先沉积在阴极上?

(2) 当哪一种金属离子开始沉淀时,溶液中先析出的那种金属离子所剩余的浓度为多少?

17. 在 298K 时,某混合溶液中, CuSO_4 浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, H_2SO_4 的浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,用铂极进行电解,首先 Cu 沉积在铂电极上。若 H_2 在 Cu^{2+} 上的超电势为 0.23V,问当外加电压增加到有 H_2 在电极上析出时,溶液中所余 Cu^{2+} 的浓度为多少? (H_2SO_4 作一级电离处理)

18. 在 298K, 100kPa 压力时,电解一含 Zn^{2+} 溶液,希望当 Zn^{2+} 浓度降至 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时仍不会有 H_2 析出,试问溶液的 pH 值应控制在多少为好? 已知 H_2 在 Zn 阴极上的超电势为 0.70V。

19. 在铁被腐蚀的电池中,若铁块上两点的差别仅是氧气的浓度不同,其中一点氧的分压为 100kPa,另一点为 10kPa,则这两点之间氧的电势差是多少?

[阅读材料 1]

化学电源

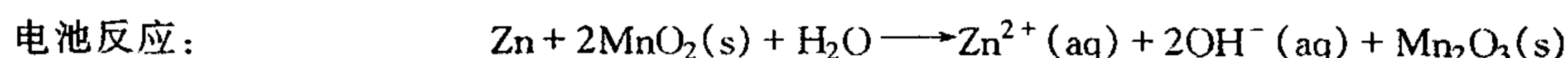
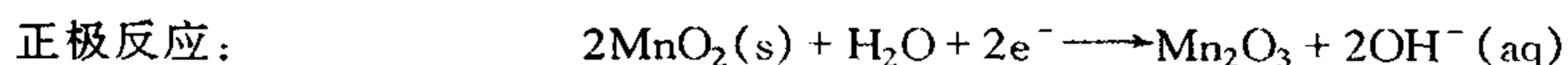
将自发反应的化学能转变成电能作为电能来源的装置叫化学电源。化学电源按其方式可分为“一次电池”和“二次电池”两类。一次电池是电池内反应物质在进行一次电化学反应放电之后不能再生的电池；二次电池是指电池放电之后可以充电使反应物复原，电池可再生，多次反复使用。

根据电化学原理知，虽然能设计成电池的自发的化学反应颇多，但能广泛应用的化学电源种类尚不很多，下面简单介绍几种最常用的电池和发展中的某些高能电池。

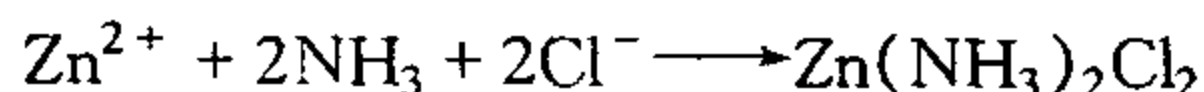
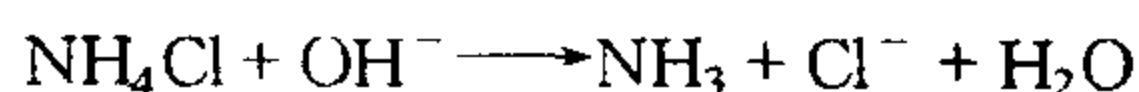
1. 干电池

(1) 锌-锰干电池

这是人们在日常生活和实验室中常用的化学电源，是一次电池。负极为 Zn 电极，正极为 Mn 电极，它是将碳棒插入 MnO_2 、 NH_4Cl 和 ZnCl_2 配制的糊状物而构成，电池表达式为



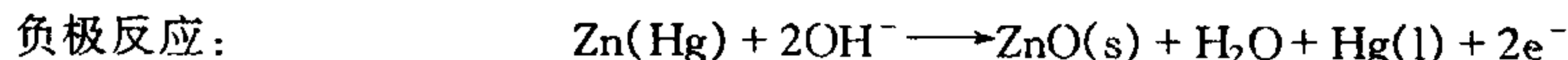
反应产生的 OH^- 与 NH_4Cl 反应生成 NH_3 ， NH_3 又与 Zn^{2+} 反应生成难溶盐 $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ ，即



这种电池的开路电压一般为 1.5V，电容量小，使用寿命短，但制作方便，价格低廉。

(2) 锌-汞电池(纽扣电池)

锌-汞电池是一种碱性电池。以锌汞齐为负极， Hg_2O 和碳粉(导电材料)为正极，含有饱和 ZnO 和 KOH 糊状物为电解质，其中 ZnO 与 KOH 形成 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 配离子，其电池符号为



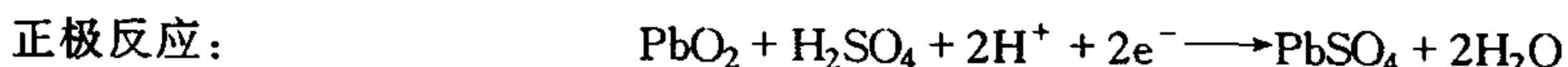
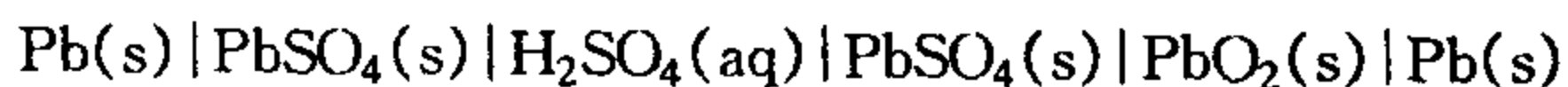
此电池的特点是工作电压稳定，整个放电过程电压变化不大，保持在 1.34V 左右，锌汞电池可制成纽扣状，用作助听器、心脏起搏器等小型装置的电源。

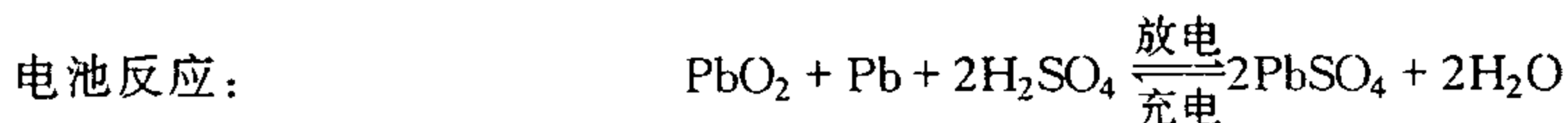
2. 蓄电池

蓄电池又叫二次电池，主要有碱式和酸式两类。

(1) 铅(酸)蓄电池

铅(酸)蓄电池是工业上和实验室最常用的二次电池。它的负极是海绵状铅；正极是涂有二氧化铅的铅板，电解液是密度约为 $1.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的硫酸。电池表示式为



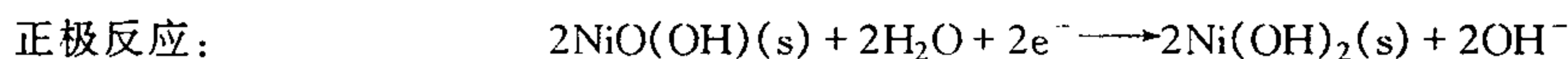
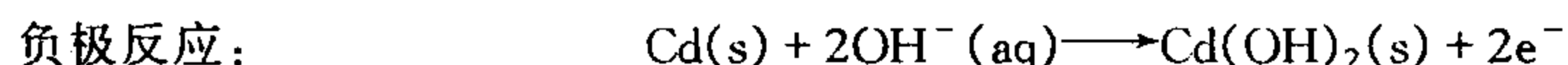


该电池放电后,可利用外加直流电源进行充电,使两电极反应物恢复原状,再次循环使用。

正常情况下铅蓄电池电动势约为 2V, 电池内的硫酸浓度随放电过程的进行而降低, 当硫酸密度降至 $1.05\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时, 电池电动势下降约为 1.9V, 应暂停使用。然后用直流电源充电直至硫酸密度恢复到 $1.28\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 时为止。

(2) 镉镍蓄电池

镉镍电池是一种常见的碱性电池, 可表示为

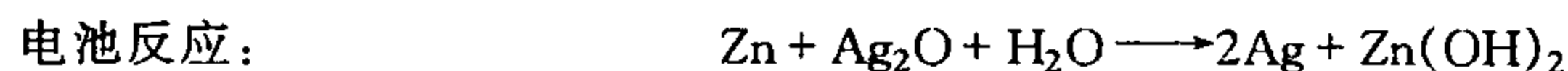
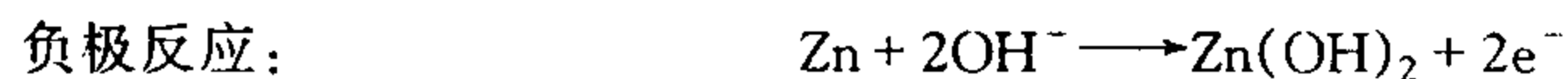
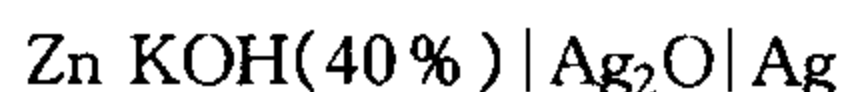


充电反应即为上述反应的逆反应。

镉镍蓄电池的内电阻小, 电压稳定, 使用寿命长, 且能在低温环境下工作, 常用于航天部门和用作电子计算器及收录机的电源。

(3) 银-锌蓄电池

银-锌蓄电池是一种高能电池, 其电池符号为



充电反应为上述反应的逆反应。

银-锌电池单位重量所储能量高, 理论电动势为 1.86V, 可用于飞机运输、宇宙航行以及人造卫星等高科技领域, 但价格昂贵。

3. 燃料电池

燃料电池的类型较多, 其中氢氧燃料电池是研究得最多的, 电池结构多种多样。图 1 是一种中温型氢-氧燃料电池的示意图, 电极采用多孔的活性镍, 电解质溶液为 75% ~ 85% 的 KOH, 氢和氧连续不断地通入电极, 在活性镍的催化作用下发生电极反应, 电池表达式为

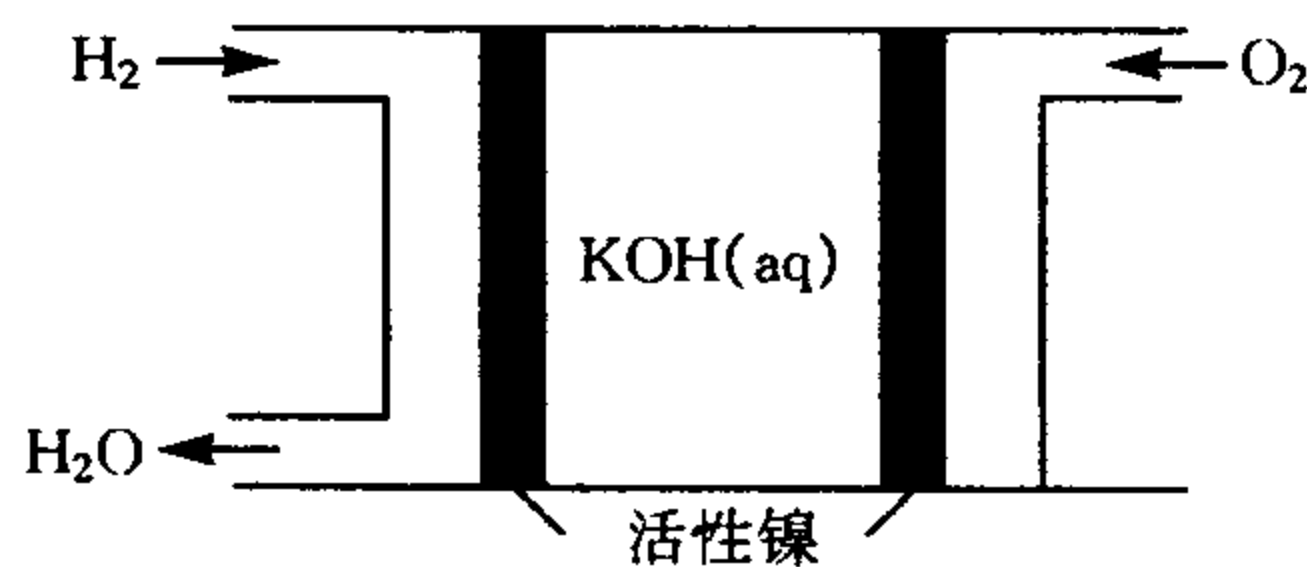
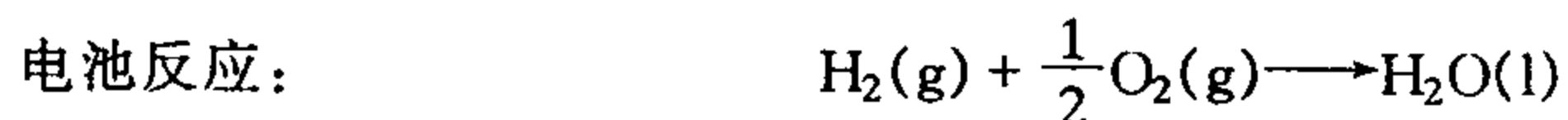
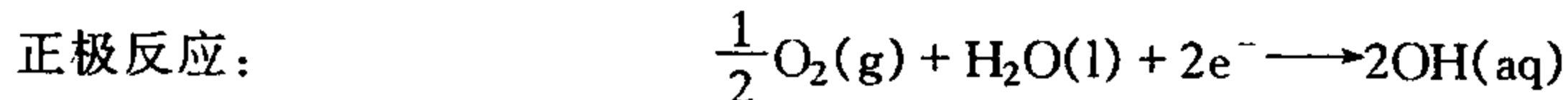


图 1 氢氧燃料电池



电池的开路电压为 1.229V。

此外, 如联氨燃料电池: $\text{N}_2\text{H}_4 | \text{KOH} | \text{空气}$, $\text{N}_2\text{H}_4 | \text{KOH} | \text{H}_2\text{O}_2$; 甲醇燃料电池: $\text{CH}_3\text{OH} | \text{酸性或碱性电解液} | \text{空气}$, 等等, 在工业上也获得了实际应用。联氨电极的催化剂为由钯激活的镍, 甲醇电极用 Pt 或 Pd。

燃料电池是将燃料的能量直接转变为电能的装置, 在理论上, 能量的利用率可达 100%。但如果通过燃料的直接燃烧其能量利用很低, 还不到 20%, 而且还会造成环境的污染。如果将燃烧反应设计为电池,

其能量利用率就会大大提高,目前实际已达 50%~80%。因此,研制价格低廉的燃料电池,具有十分重要的意义。

[阅读材料 2]

化学传感器简介

随着科学技术的不断深入发展,人们希望在许多化学物质中有选择性地测出某种含量极少的特定物质。近年来发展迅速的化学传感器就是用化学物质为检测参数的传感器,它就像人的感觉器官那样具有“嗅觉”和“味觉”的功能。这种传感器在生物医学、环境保护、工业生产和人民生活等方面起着越来越重要的作用。

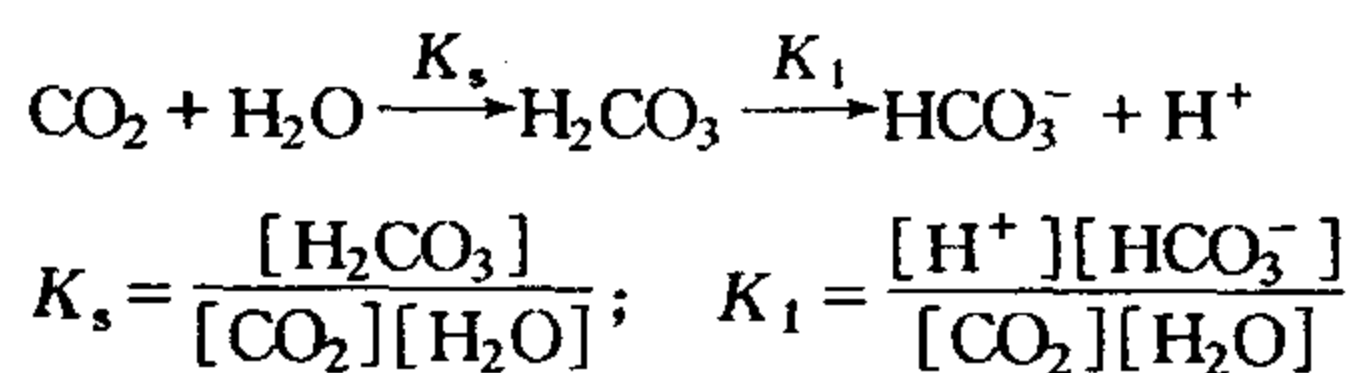
化学传感器主要是利用敏感材料与被测物质中的分子、离子或生物物质相互接触时所引起的电极电势、表面化学势的变化或所发生的表面化学反应或生物反应,由此直接或间接地转换为电信号。基于这个原理,根据不同的应用课题设计出各种各样的化学传感器。化学传感器实际上是各种不同的专用电极。这种专用电极携带方便,使用简单,得到结果迅速,灵敏度高,可以检测浓度极低的物质(10^{-6})。所以在矿山开发、石油化工、医学和日常生活中越来越多地被用来作为易燃、易爆、有害气体的监测预报和自动控制的装置,或用来测定各种 pH 溶液中的含量极低的物质,甚至可以测量细胞中的离子浓度。

目前已经发展的化学传感器主要可归纳为半导体陶瓷气体传感器、电化学气体传感器、半导体场效应化学传感器和生物传感器等几类。这里仅举几个例子来说明化学传感器的基本原理和使用方法。

1. CO_2 气敏电极

CO_2 气敏电极是一种电化学气体传感器,这类传感器是在离子选择性电极基础上发展起来的。它利用气敏电极或气体扩散电极测量混合气体中或溶解在溶液中的某种气体的含量。这种电极上都装有气体渗透膜,以 CO_2 气敏电极为例,图 1 是 CO_2 气敏电极的结构示意图。底部 4 是疏水性的微孔气体渗透膜,一般采用聚四氟乙烯微孔膜,只允许被测的 CO_2 气体通过,其厚度约为 10^{-4}m ;3 是浓度为 $10\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 的 NaHCO_3 溶液;2 是参比电极,一般采用 Ag-AgCl 电极或甘汞电极;1 是 H^+ 离子指示电极;1 与 2 组成原电池。

当该气敏电极插入含有 CO_2 的溶液中时,由于 CO_2 与 H_2O 作用生成 H_2CO_3 ,从而影响了 NaHCO_3 的电力平衡,只要测出 H^+ 指示电极 1 与参比电极 2 组成的原电池的电动势,就能计算出溶液中 CO_2 的分压。



所以
$$[\text{H}^+] = \frac{K_1 K_s [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{H}_2\text{O} \text{ 的活度为 } 1)$$

由于 HCO_3^- 的浓度较高,在反应中可以看作常数,则上式可写为

$$[\text{H}^+] = K \cdot [\text{CO}_2] \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] = K \cdot p_{\text{CO}_2}$$

式中, $K = \frac{K_1 K_s}{[\text{HCO}_3^-]}$ 为常数, p_{CO_2} 表示 CO_2 的分压,其大小与溶解的 CO_2 成正比。由此看出中间溶液 3 中的 H^+ 活度与被测溶液中的 CO_2 分压成正比,故用 pH 玻璃电极指示 H^+ 离子活度,其膜电位为:

$$\Phi_{\text{膜}}^{\ominus} = \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} = \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln p_{\text{CO}_2}$$

$$E = \Phi_{\text{参}} - \Phi_{\text{膜}}$$

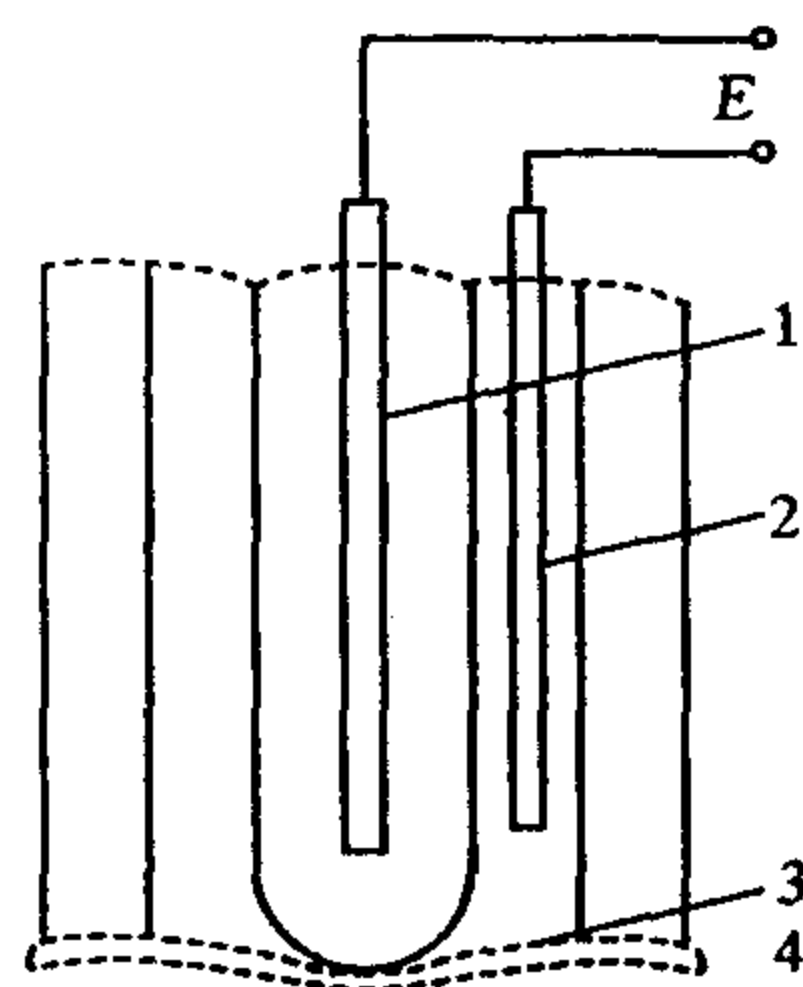


图1 气敏电极结构示意图

测出电动势 E 就可计算溶液中 CO_2 的含量。

在生物医学中,将这种气敏电极做成特殊的探针形式,可检测动脉中 CO_2 的含量或表皮上 CO_2 的含量。这对危重病人监护或手术监护起重要的作用。

2. 半导体场效应化学传感器

在 1970 年,荷兰的 P. Bergveld 首先将 MOS(metaloxidesemiconductor)场效应管的金属栅极去掉,将绝缘体氧化物 SiO_2 直接插在 NaCl 溶液中,发现场效应管的一个参数(漏源电流)与 Na^+ 离子在 $2 \sim 10^3 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 浓度范围内呈线性关系,这种现象引起了世界各国科学家的极大兴趣,后来把这种工作电流随溶液中离子浓度而变化的场效应管称为离子敏感场效应晶体管(Ion Sensitive Field Effect Transistor),简称 ISFET。这种管子主要是用离子选择性敏感膜代替了半导体场效应管中的金属栅极,当把 ISFET 管插入被测溶液时,相当于组成了如下电池:

外参比电极(R) | 被测溶液 | 离子敏感膜

Φ_R $\Phi_{\text{膜}}$

Φ_R 是外参比电极的电极电势, $\Phi_{\text{膜}}$ 是敏感膜的膜电势,则电池电动势为

$$E = \Phi_{\text{膜}} - \Phi_R = \Phi' + \frac{RT}{zF} \ln a_x$$

a_x 是被测离子的活度,所以测出电动势就可求出被测离子的活度。

不同的敏感膜都有自己特有的灵敏度和选择性,目前所用的敏感膜主要有以下四类。

(1) 用绝缘材料作敏感膜 如用 SiO_2 或在 SiO_2 上淀积 Si_3N_4 , Al_2O_3 或 Ta_2O_5 等,这对 Na^+ , K^+ 和 H^+ 有较好的灵敏度和选择性。

(2) 固态膜和液态膜 一般用高真空蒸发、溅射或用化学汽相淀积等方法制膜,也可以用浸渍、涂层等方法在 SiO_2 或 Si_3N_4 表面上形成敏感膜,这种敏感层较厚,能阻止其他离子进入晶体相,因此有很高的选择性。例如 1975 年 S. D. Moss 和 J. Janata 等人利用 PVC——缬氨酶敏感膜——沉积在栅极 SiO_2 - Si_3N_4 上制成钾离子敏感场效应管;1977 年 R. P. Buck 等人用难溶盐真空热淀积法在 pH-ISFET 的栅极上制成 Br^- , Ag^- -ISFET 电极。

(3) 气敏膜 在 SiO_2 或 Si_3N_4 上沉积一层过渡金属如 Pd, Pt, Ni 等,这样做成的 MOSFET 管可以用来检测 H_2 , NH_3 , CO , H_2S , CH_4 及 C_2H_6 等气体,有很高的灵敏度。

(4) 生物敏感膜 这种膜中主要是酶敏感膜,因为酶的种类很多,又有极高的选择性,通常将酶固定在膜中成为酶敏感膜,用不同的酶可以检测不同的物质。例如,1980 年 S. Cavas 和 J. Janata 等人用白蛋白的酶涂覆在 Si_3N_4 上制成青霉素敏感电极。因为酶的催化作用使青霉素分解出 H^+ ,测出 H^+ 的浓度可间接测出青霉素的浓度。又如把葡萄糖氧化酶固定在聚丙烯胺胶体中制成对葡萄糖有敏感响应的敏感膜,来检测糖尿病人血液和尿中的葡萄糖浓度已取得很好的效果。

ISFET 从开发至今仅有 20 多年的历史,却已制备出各种不同的离子敏感场效应晶体管数十种,在生物医学、环境医学、环境监测、药理分析、生产过程控制等方面显示出强大的生命力,这主要因为它有如下特点。

(1) 体积小,有效工作面积仅几百平方微米,可以微型化,做成各种探针测量人体各组织细胞液的离子浓度。

(2) 能进行微量溶液测量,测量离子浓度的范围宽,如 pH 线性范围在 1~13。

(3) ISFET 本身是一个极好的阻抗变换器,输入阻抗在 $10^{12} \Omega$,输出阻抗只有几百欧姆。频带范围宽,在 0~100kHz 左右,因此有利于与信号处理部分连接,克服了一般离子选择性电极不能用一般仪器进行测量的缺点。

(4) 采用半导体精细加工艺,使敏感层厚度小于 10^{-7} m ,从而使 ISFET 水化时间短,使响应时间小于 0.2s,这样也有利于使传感器集成化,便于成批生产。

化学传感器是一个新兴的研究课题,目前还处于研究和开发阶段,对敏感膜的工作机理,有的尚不清楚,但已显示了它的广泛的应用前景。

[选读材料 1]

化学废旧电池的环境污染和利用

我们通常把能将化学能、内能、光能、原子能等形式的能,直接转化为电能的装置称为电池。日常生活中人们常说的电池主要指的是化学电池。自第一只化学电源——伏打电池——问世以来,随着越来越多的电子产品走进人们的生活,化学电池这一家族有了巨大的发展,在人们的生活、生产和科研等领域发挥着重要作用。

1. 化学电池的种类及其危害

目前普遍使用的化学电池可分为:伏打电池、蓄电池、干电池、碱性电池、微型电池、浓差电池等。而每一类电池中又包括多种电池,如蓄电池又包括铅蓄电池、镍镉电池、银锌电池、锂氢电池、镍氢电池等。

从它们的组成材料来看主要含有:镉、铅、锌、锂、锰、铜、汞、镍等金属以及酸、碱、电解质溶液、塑料等。这些使用后的电池常常被随意丢弃,它不仅对环境造成污染,而且对人体造成很大的伤害。如人们常用的干电池即锌锰电池,在制造过程中为了改善它的放电性能、增大电池容量,常常在锌中加入汞,形成汞电池;一般碱性电池约含有1%~5%的汞;中性电池约含0.025%的汞。据统计,目前我国有电池厂1400多家,每年生产一次性电池140亿节,每年电池工业用汞约为60~80吨。这些含汞的物质用完抛弃以后,将会在酸碱环境中发生反应造成腐蚀。电解液以及有毒物质渗入土壤以及地下水,通过农作物或饮用水进入人体,其危害是相当大的。一粒纽扣电池中的汞,若泄露到水中就可污染约60万千克水,相当于一个人一生的饮水量。一节1号电池烂在地里可使一平方米的土地寸草不生。更为危险的是汞在水中由于微生物的作用转变为甲基汞,许多水生物体内都可产生甲基汞的积累,并通过食物链进入人体,在胃酸的作用下,转化为氯化甲基汞,经肠道几乎全部吸收到血液,在红细胞内与血红蛋白中的巯基结合,随血液分布到各器官,因而对人体运动区域和感觉区域的脑细胞损害很大。最典型的例子就是日本熊本县水俣湾附近的渔民,由于长期摄入富集甲基汞的水贝而造成的水俣病。镉镍电池是目前广泛使用的充放电池,它可充放电数千次。镉的污染更不能忽视,它也可在生物体内富集。镉的化合物可通过食物、水、空气经消化道和呼吸道进入人体,形成镉硫蛋白,经血液流到全身从而影响肾、肝器官中酶系统的正常功能,使骨骼疏松、萎缩、变形,易发生全身多发性骨折。有资料报道,镉有致癌致畸的作用。镉在动物体内的半衰期为16~33年,经长期蓄积达到一定程度后才发病。此病无特效疗法,死亡率很高。日本曾发生过的“疼痛病”就是镉污染所致。

铅及铅的化合物进入人体会使体内蛋白质发生变性,使其正常的功能受到破坏,主要损害骨髓造血系统和神经系统;其他电池中的锰、锌、铜等重金属若在人体大量富集,也会使人的免疫力下降,甚至患上绝症。

我国是生产和消费电池大国,统计资料表明,从1980年开始,我国仅干电池一项产量就已超过美国,居世界第一位。目前全世界的电池产量约为250亿只,我国就占总量的1/2左右,并以每年20%的速度增长。这些使用后的电池被随意丢弃,不仅造成环境污染,危害人体健康,而且大量浪费资源。

若以每年生产100亿只干电池计算,全年将要消耗约16万吨锌、2300吨二氧化锰、2000吨铜、2.7万吨氯化锌、8万吨氯化铵、4.3万吨碳棒。随着信息产业高速发展,产生了大量的废弃物,仅全国手机和免提电话每年淘汰的废电池就达千吨之多。这样,大量材料被浪费,对环境也造成了污染。因此废旧电池的回收利用,利国利民,而生产新型无污染电池,势在必行。

2. 废电池的回收利用及建议

有关废旧电池对环境的污染,早已引起世界各国的高度重视。一些发达国家和地区已经严格规定,不准生产和销售有汞电池,基本上做到了电池无汞化。中国轻工部总会等九部门于1997年12月31日曾下发了《关于限制电池生产含汞量的规定》。2001年1月又禁止各类高汞电池的生产,及汞柱含汞的电池不准进入市场。2002年1月1日又禁止在国内生产含汞量大于电池重量0.025%的电池,并最终达到电池无

汞化。

积极开发新型化学电源,是世界各国电池生产的发展目标。不仅要在高比能量、高比容量、长寿命方面取得长足进步,而且更重要的是向“绿色电池”方向发展。如目前开发的可充式镍氢电池、锂电池、钠硫电池、燃料电池、太阳能电池、温差电池、原子能电池等都属于这类行列。有人提出在制造之初就将环境污染和资源消费控制在最小,从而使生产和再生利用形成一个良性循环,做到利于民,而无害于民,无害于自然。

近阶段,废旧电池的回收、利用及开发,国外已取得较成功的经验。目前,德国政府立法规定,生产者和经销商必须回收全部废电池,可再生利用的废电池必须再利用。并已经基本做到废电池的全部回收和分类处理。美国在这方面立法最多、最细。它不仅建立了完善的废电池回收体系,而且建立了多家处理厂。同时,坚持对大众进行教育,让大众自觉配合废电池的回收工作。日本成立了专门的废电池研究机构,专门研究废电池的回收利用工作,收效较好。

世界上对废电池的处理方式早期一般采取固化深埋或存放于矿井。目前,大多进行回收利用。回收的方法大致有两种。一是热处理。将旧电池磨碎后送往炉内加热,在低温下先使汞挥发,然后在高温下回收其他金属。但是,热处理的方法花费较高。二是湿处理。其方法是将各类电池溶解于硫酸,然后借助于树脂从溶液中提取各种金属。用这种方法获得的原料比热处理方法纯净,电池中包含的各种物质 95% 都能提取出来,且污染较小。这两种方法虽然在技术上较为成熟,但都有流程长、污染大、投资和消耗高、综合效益低的缺点。1996 年,日本 TDK 公司对再生工艺进行了改革,变回收单质金属为回收做磁性材料。这种方法简化了分离工序,使成本降低,提高了利用效率。近年来,人们又开始尝试研究开发真空冶金法:基于废电池各组分在同一温度下具有不同的蒸气压,在真空中通过蒸发与冷凝,使其分别在不同温度下相互分离,从而实现综合利用和回收。由于是在真空中进行,故减少了对大气的污染,因而这必将成为一种很有前途的方法。

我国在废电池管理和处理技术方面可以说才刚刚起步,目前,仍无明确规定,但像北京、上海、天津几个大城市已开展了一定范围的废电池回收工作。一些学校和商店等做了一些宣传和回收工作,对处理技术也在进行科学研究和实验。但总体比发达国家相对滞后,其主要原因可能是废电池的危害并不像大气污染、工业、废水污染等污染那样显而易见,有很大的隐蔽性。因此,国家应尽快建立废旧电池回收体制。应在政策法规、科技创新和资金投入等方面给予一定的扶持。制定相关的政策法规,规定废旧电池必须回收,禁止将废旧电池随意丢入生活垃圾中;制定科学的电池生产包装标准,以简化废旧电池回收后的分类;对积极参与废旧电池回收利用的科研单位和企业要给予政策和资金倾斜,确保投资者资本的增值和处理单位产品的优先推广,为废旧电池回收利用创造各种便利条件。如在公共场所设置废旧电池回收箱等。在销售电池时,实行抵押金制度,或采用以旧换新制度,确保废旧电池的回收率;加大宣传力度,提高全民环境意识,树立废旧电池必须回收利用的观念;电池生产厂家也应在废旧电池回收利用方面作出应有的贡献,如交纳特殊行业污染税以承担一定的回收处理费用等。另外,各级环保部门、金融机构、科研单位和处理厂家应加强协作,加大投资力度,促进废旧电池再生技术的开发和产业化进程。只有充分动员一切社会力量,形成全民参与、多方出力的势头,才能最终推动对废旧电池的回收、利用与开发。

[摘自《化学教育》]

[选读材料 2]

绿色化学与绿色化学教育

“绿色”已成为 20 世纪末并继续成为 21 世纪的一个重要词语。它的含义不再仅仅是一种颜色的表述。它具有更为广泛的社会、经济、生产和生活的内涵。“绿色和平组织”“绿色食品”“绿色电池”“绿色化学”“绿色化学工业”跃然出现在各种报章杂志和广告宣传中,其中尤以“绿色化学”最为瞩目。美国环境保护

局(EPA)为各类废弃回收物制订了专门的标志,以便于分类回收、处理和再利用。1995年,美国总统克林顿设立了一个新奖项“总统绿色化学挑战奖”,从1996年开始,每年对在绿色化学方面作出重要贡献的化学家和企业颁奖。1999年,世界上第一本《绿色化学》杂志诞生。2000年,美国化学会出版了第一本绿色化学教科书。足见绿色化学得到世界各国政府、企业界和化学界的普遍关心和重视。绿色化学已成为世界各国普遍接受和大力实施的可持续发展方针的重要组成部分。对于化学家和化学工程师来说,绿色化学可以说是一种战略性的反思。那么,什么是绿色化学?绿色化学包括什么具体内涵?当前发展动态如何?化学家应该做些什么?本文想就这几方面的问题提供一点信息,发表一点见解,以引起同行们的注意,共同促进绿色化学目标的实现。

1. 绿色化学(Green Chemistry)

绿色化学可以诠释为环境友好化学(Environmentally Benign Chemistry),它的核心内涵是在反应过程和化工生产中,尽量减少或彻底消除使用和产生有害物质。绿色化学的口号最早产生于化学工业非常发达的美国。1990年,美国通过了一个“防止污染行动”的法令。1991年后,“绿色化学”由美国化学会(ACS)提出并成为美国EPA的中心口号。在这之前,虽已通过并实施了上百个环境保护法律,但这些法令只是试图限制污染物的扩散、监督污染物的处理、处罚污染环境责任者等,即只是对付和处理已经产生的污染物。只是治标,而不是治本。

1990年的“防止污染行动”是第一次着眼于防止污染物的形成,聚焦于最终使污染物处理成为不必要。该行动鼓励工业界和化学界的化学工作者去研究新的技术和方法以避免产生和使用有害物质,鼓励化学家去检讨老的合成路线,摸索新的绿色反应条件。例如,用水代替有机溶剂或从根本上革除掉溶剂。对于现有的化学试剂,开发出新的绿色合成路线。例如,使用生物制品代替石油化工原料,使用催化剂代替过量使用试剂。设计新的无毒或低毒化合物以代替现有的具有期望性质的化合物。例如,设计新的杀虫剂,使它只对目标昆虫有毒杀作用,并能经生物降解为无害物质。这就是说,绿色化学的着眼点是使污染消灭在生产的源头,使整个合成过程和生产工艺对环境友好,这是治本、治根,是从根本上消除污染的对策。这时的合成反应就是“绿色反应”,这时的化学工业就是“绿色化学工业”,整个化学就可称之为“绿色化学”。

2. 绿色化学 12 条原则

Anastas 和 Warner 提出了绿色化学的 12 条原则,这些原则可作为实验化学家开发和评估一条合成路线、一个生产过程、一个化合物是不是绿色的指导方针和标准:

- (1) 最好是防止废物的产生而不是产生后再来处理;
- (2) 合成方法应设计成能将所有的起始物质嵌并入最终产物中;
- (3) 只要可能,反应中使用和生成的物质应对人类健康和环境无毒或毒性很小;
- (4) 设计的化学产品应在保持原有功效的同时,尽量使其无毒或毒性很小;
- (5) 应尽量不使用辅助性物质(如溶剂、分离试剂等),如果一定要用,也应使用无毒物质;
- (6) 能量消耗越小越好,应能为环境和经济方面的考虑所接受;
- (7) 只要技术上和经济上可行,使用的原材料应是能再生的;
- (8) 应尽量避免不必要的衍生过程(如基团的保护与去保护,物理与化学过程的临时性维修等);
- (9) 尽量使用选择性高的催化剂,而不是靠提高反应物的配料比;
- (10) 设计化学产品时,应考虑当该物质完成自己的功能后,不再滞留于环境中,而可降解为无毒的产物;
- (11) 分析方法也需要进一步研究开发,使之能做到实时、现场监控,以防有害物质的形成;
- (12) 一个化学过程中使用的物质或物质的形态,应考虑尽量减小实验事故的潜在危险,如气体释放、爆炸和着火等。

综观以上 12 条,可以看出:绿色化学提出的目标和任务不是被动地治理环境污染,而是主动地防止化学污染。这也是绿色化学与环境保护两个概念不同的地方。绿色化学是“防”,环境保护是“治”,只有从根本上切断污染源,才能真正做到保护环境。同时,我们也看到,绿色化学是一举多得的事情。因为这不仅

保护了环境,塑造了一个良好的化学形象,而且也给企业带来巨大经济利益。据估计,在美国每年因执行环境保护法律的规定,工业界要多花费 10 亿~15 亿美元。许多公司在应付环保方面的费用经常超过它们用于开发研究的费用。如果公司能把环保方面的费用用于开发研究新产品,无疑对公司的发展十分有利。因此绿色化学对公众、对企业是一“双赢”战略。

3.“原子经济”概念

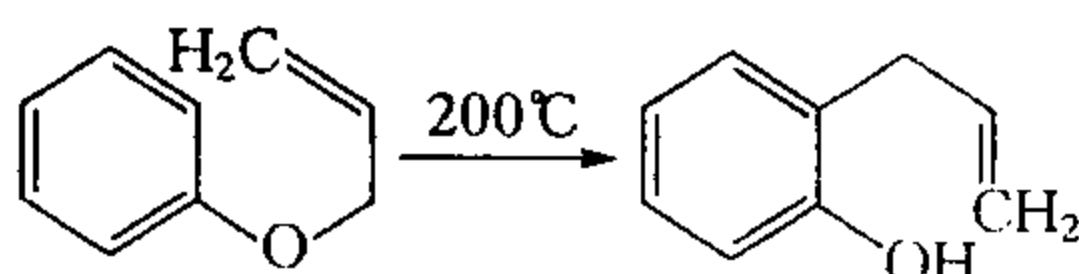
“原子经济”这一术语是由斯坦福大学 Barry Trost 教授提出来的。这是一个关于有多少反应物转变成最终产物的概念。原子经济考查在反应物中的原子有多少嵌并入期望的产物中,有多少变成了废弃的副产物。最理想的原子经济当然是全部反应物的原子嵌并入期望的最终产物中,不产生任何废弃物,这时的原子经济便是 100%。但这只是理想情况,因为化学反应还有它自身的规律,不是任意两种物质都可以反应,生成所需要的产物。故一般的化学反应过程原子经济较低。原子经济的定量表述就是原子利用率:

$$\% \text{原子利用率} = \frac{\text{期望产物式量} \times 100}{(\text{期望产物} + \text{废弃副产物}) \text{式量}}$$

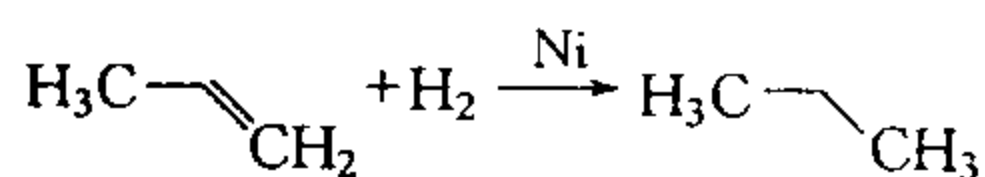
由于反应中生成的副产物通常并不很清楚或者不易确定,故有人提出“原子经济百分数”概念:

$$\% \text{原子经济} = \frac{\text{被利用的原子总式量} \times 100}{\text{使用的所有反应物的总式量}}$$

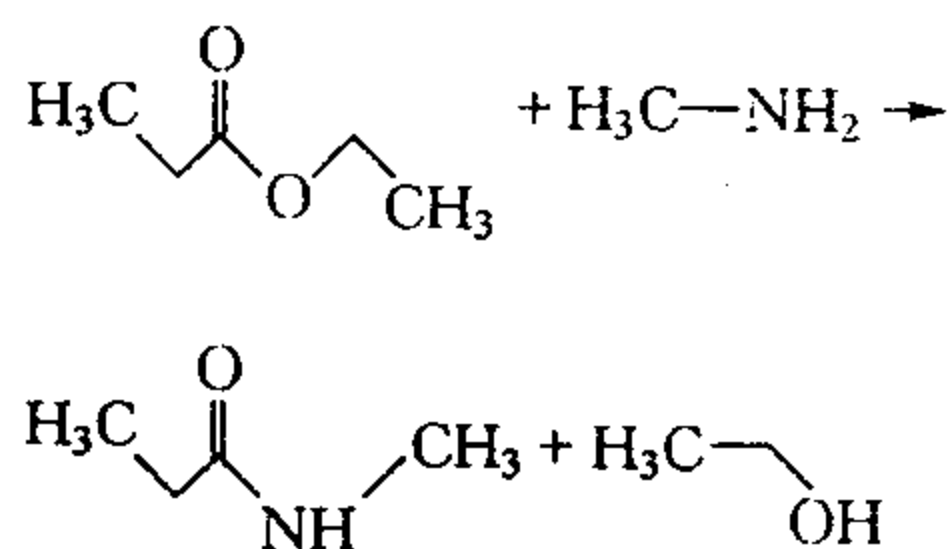
即嵌并入最终产物的所有原子的总式量除以所有反应物的总式量。例如,对于有机化学中的分子重排反应、加成反应,原子经济百分数可达 100。例 Claisen 分子重排反应:



这儿只是改变了分子内部部分原子的连接方式,所有反应物中的原子全部并入最终产物中,所以,这是一个 100% 原子经济反应。可以预料,丙烯的催化加氢反应也是一个 100% 原子经济反应:



然而,一个取代反应或消除反应,其原子经济百分数一定小于 100,因为在这两类反应中,反应物中的部分原子不可避免地要变成副产物:如丙酸乙酯与甲胺的反应:

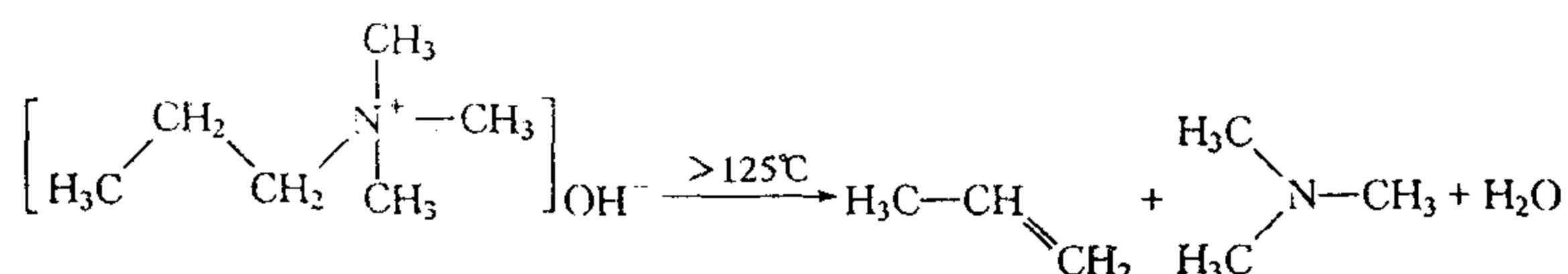


该反应的原子经济百分数 = $(87.120/133.189) \times 100\% = 65.41\%$ 。

表 1

| 试 剂 | | 被利用的 | | 没被利用的 | |
|--------------------------------------|---------|---------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| 化学式 | FW | 化学式 | FW | 化学式 | FW |
| $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ | 102.132 | $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}$ | 57.057 | $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ | 45.061 |
| CH_5N | 31.057 | CH_4N | 30.049 | H | 1.008 |
| 总和 | | | | | |
| $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_2$ | 133.189 | $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ | 87.120 | $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ | 46.069 |

再如 Hofmann 消去反应,氢氧化三甲基-n-丙基铵受热($>125^\circ\text{C}$)分解生成三甲基胺、丙烯和水:



原子经济百分数仅为 $(42.080/119.205) \times 100 = 35.30\%$ 。

表 2

| 试 剂 | | 被利用的 | | 没被利用的 | |
|------------------------------------|---------|------------------------|--------|------------------------------------|--------|
| 化学式 | FW | 化学式 | FW | 化学式 | FW |
| $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}$ | 119.205 | C_3H_6 | 42.080 | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}$ | 77.125 |
| 总和 | | | | | |
| $\text{C}_6\text{H}_{17}\text{NO}$ | 119.205 | C_3H_6 | 42.080 | $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{NO}$ | 77.125 |

4. 绿色化学在实施中

以美国为例,1995年,克林顿总统首次设立“总统绿色化学挑战奖”,目的是鼓励促进化学家们设计和改进化学产品和化工生产过程,使其对环境更加友好,经济效益提高。自1996年开始,在华盛顿国家科学院每年颁发一次。这是化学科学唯一的总统级科学奖。现已颁发4届,这4届的获奖项目汇列于表3中。

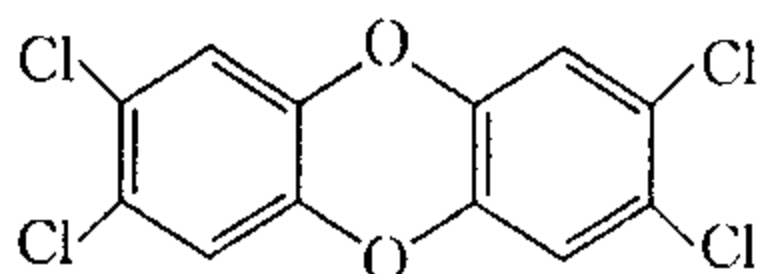
表 3

| 序号 | 项目名称 | 获奖者及单位 | 年份 |
|----|--------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|------|
| 1 | 100% CO_2 用做聚苯乙烯泡沫包装材料的环境友好发泡剂的研发和市场化 | Dow 化学公司 | 1996 |
| 2 | 设计环境安全的海船防贝藻剂 | Rohm 和 Hass 公司 | 1996 |
| 3 | 热聚天冬氨酸(TPA)聚合物的生产与应用 | Donlar 公司 | 1996 |
| 4 | 用于 CO_2 的表面活性剂的设计与应用 | Joseph M. 和 De Simone 北卡罗来纳大学 | 1997 |
| 5 | 衣布普洛封(ibuprofen)的 BHC 公司合成法 | BHC 公司 | 1997 |
| 6 | 利用微生物作为环境友好的合成催化剂 | Karen M. Draths, John W. Frost, 密歇根州立大学 | 1998 |
| 7 | 以选择性毛虫控制剂 CONFIRM 和相关的选择性昆虫控制剂 MACH2 和 INTREPID 为代表的一类新型杀虫剂的发明与市场化 | Rohm 和 Hass 公司 | 1998 |
| 8 | TAML 氧化剂活化剂;对于过氧化氢用于绿色氧化过程的活化作用 | Terrence Collins 卡内基梅隆大学 | 1999 |

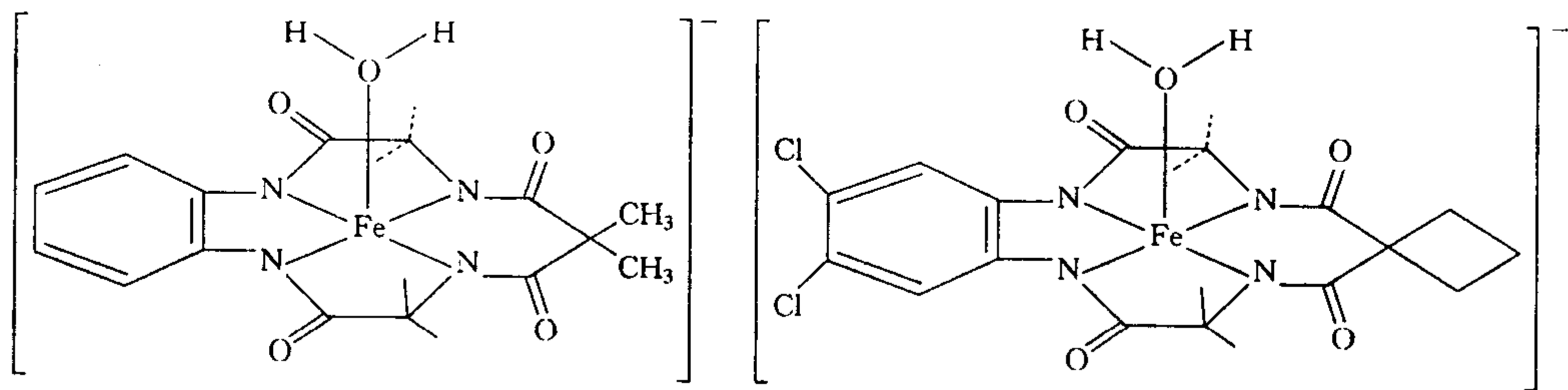
范例 1:100% CO_2 用做聚苯乙烯泡沫包装材料的环境友好发泡剂的开发与市场化。据报道,1995年,美国使用了 31.75 万吨的聚苯乙烯塑料制作挤压成型的聚苯乙烯泡沫板材,用于盛装肉类、家禽、鸡蛋的包装盒,快餐盒、仪器包装盒等。生产挤压成型聚苯乙烯泡沫板需要使用发泡剂。这些发泡剂曾经是氯氟化碳(CFC,即 CFC-12,化学式 $\text{Cl}_2\text{F}_2\text{C}$),后被发现它破坏臭氧层,1995年被禁用,改用氯氟烃(HCFC,即 HCFC-22,化学式 HClF_2C)后者破坏臭氧层的作用只有 CFC 的 5%。也曾使用脂肪烃。CFC-12 和 HCFC-22 不仅破坏臭氧层,而且造成全球性温室效应(CFC-12 是 CO_2 的 5800 倍,HCFC-22 是 CO_2 的 1700 倍)。使用脂肪烃又可能导致光化学烟雾和生产中易引起燃烧爆炸事故。

Dow 化学公司开发研究使用 100% CO_2 作为发泡剂生产挤压成型的聚苯乙烯泡沫板材。 CO_2 不燃烧,不引起光化学烟雾,不破坏臭氧层,虽是温室气体,但比 CFC 和 HCFC 都轻。 CO_2 又容易获得,可得自合成氨厂的副产品或天然气井。与原先使用的发泡剂相比, CO_2 要安全得多,对环境友好得多。

范例 2: TAML 氧化剂活化剂: 对于过氧化氢用于绿色氧化过程的活化作用。美国的 600 家造纸厂每年生产大约 3.2 千万 kg 的纸张和纸板。纸张生产中需要将原料木材转化为纸浆。纸浆生产过程中, 使用 NaOH 或 Na_2S 分解木质素(Kraft 法), 分离得到聚糖物质的纸浆后方可用于造纸。每生产 5 kg 纸需用 1 kg 碱。在去木质素过程的最后一步往往需要通入氯气以除掉纸浆中残存的木质素(木质素会使纸张变黄), 以确保纸张亮白, 这就是纸张生产的漂白工序。可是使用氯气造成环境严重污染。 Cl_2 与木质素反应, 使木质素中的芳香环氯化(芳香环上的取代反应), 氯化的有机产物中就有臭名昭著的二恶英:



关于这些物质的实际毒害机理, 目前还不十分清楚, 但它们在生物体内容易积累和富集, 伤害机体是可以肯定的。动物实验表明, 这些物质会诱发癌症, 造成后代遗传性智力疾病、免疫系统缺陷以及生育性别比例失调等严重问题。EPA 决定到 2001 年 4 月为止, 在美国禁止使用 Cl_2 做漂白剂(目前仍有 20% 的纸浆生产使用 Cl_2 做漂白剂)。有许多工厂转向采用二氧化氯代替氯气做漂白剂(占 54%), 这可降低 91% 的二恶英产生量。有些工厂采用完全不含 Cl_2 的漂白剂, 如使用 H_2O_2 , O_3 或单质 O_2 。这种方法不会产生二恶英和其他有机氯化物。但由于该方法需延长去木质素的时间, 且需提高反应温度, 因而能耗增大, 而且原料利用率下降, 纸张强度降低。故目前只有 6% 的纸浆生产采用此法。卡内基梅隆大学的 Terrence Collins 开发出一种叫 TAML 的活性剂, 该活性剂实际是一种催化剂, 可使 H_2O_2 的氧化能力增强, 使更多的木质素能在更短时间内分解, 还可降低反应温度, 降低能耗。故 TAML 与 H_2O_2 一起使用可大大提高 H_2O_2 的漂白效率, 而且只产生对环境友好的副产物水和氧气。



5. 绿色化学教育

近年来, 随着环境污染的日益严重和公众对环境问题的日益关心, 人们开始对化学工业提出质疑, 对化学科学产生怀疑, 认为环境变坏, 化学是罪魁祸首, 化学家应负全责。尽管我们自己宣传化学是“中心科学”, 是最具创造性的学科, 但在公众眼里, 化学的声誉开始下降了。面对这种形势, 我们除了自己应坚信化学是中心科学外, 还要向公众宣传, 首先向我们的学生宣传。宣传化学在社会发展、在提高人们生活质量、增进人们身体健康等各方面所作出的贡献, 以及它在科学技术中所处的地位。同时我们也应该反思自己, 应该回过头去看看化学家们给环境带来了哪些负面影响, 总结经验教训, 并行动起来, 按照绿色化学 12 条原则的要求, 重新研究过去的合成路线, 认真检讨过去的生产工艺, 研究出新的绿色反应条件, 提出新的原子经济合成路线, 开发出新的绿色化合物。使化学和化学工业真正变成“绿色”的, 不仅创造出更多的高新技术材料, 而且对环境十分友好。我们对此十分有信心, 化学家能创造各种有用的物质, 也一定能避免无用有害物质的产生。化学家手中的“剪刀”可以巧妙地“剪裁”分子、分子片, 也可以“天衣无缝”地“缝制”理想的化合物。绿色化学不是一门独立的学科, 它是一种战略方针、一种指导思想、一种研究政策。我们应该用实际生动的范例充实我们课堂教学的内容, 按照范例所涉及的知识, 自然地、生动地渗透到有机化学、无机化学、工业化学和物理化学中。通过我们的教学使学生牢固树立起绿色化学和环境保护的意识, 使他们能成为未来的自觉的“绿色化学家”。

[摘自《化学教育》]

第5章 化学与无机材料

【内容提要和学习要求】

本章主要讨论了晶体与无定形体的结构特征以及元素周期性与单质物质及材料性质的关系。同时简要介绍了金属材料、无机非金属材料 and 珍贵宝石材料知识。学习的主要要求可分为以下几点。

(1) 了解晶体与非晶体的结构区别,了解晶体空间点阵的分类。掌握点阵粒子间相互作用方式,即离子键、共价键、金属键、分子间力(包括氢键)对晶体性质的影响规律。了解实际晶体的缺陷,以及无定形体的空间结构特征。了解金属材料、无机非金属材料和高分子材料在化学组成和晶体结构上的特点。

(2) 了解单质材料的物理化学性质与元素周期性的关系及其对材料研究开发的意义。

(3) 了解金属材料的制备方法,掌握合金的固溶体和金属化合物结构特征与性质,了解常用合金的种类及其组成。

(4) 了解无机非金属材料半导体的导电机制、硅酸盐的结构特征及制备方法、特种陶瓷与普通陶瓷的主要区别,了解几种功能陶瓷的结构与性能关系。

(5) 了解珠宝等贵重材料的一般知识(分类、宝石评价常用指标)。

材料通常是指具有一定组分、结构、功能和用途的固体物质。包括天然生成和人工合成的材料,如土、石、玻璃、水泥、钢铁、陶瓷、塑料和人造纤维等。材料是人类生活和生产活动的重要物质基础。从使用角度可以把材料分为结构材料 and 功能材料。结构材料是与其力学和机械性能要求为主,其硬度、强度和韧性满足用于框架、连接、支撑等用途要求的材料。如混凝土、钢材等。功能材料是指具有光、声、热、电、磁等特殊效应和功能的材料。如形状记忆材料、超导材料、半导体材料、光导材料等。从组成上看,可以分为金属材料、无机非金属材料、高分子材料以及复合材料。

人类对材料的认识和利用经历了漫长的探索、发展过程。最初人类只能从大自然中直接索取材料,以黏土为材料烧制陶器的历史最为久远,可追溯到公元前 8000 年以前,在公元元年左右,人类掌握了通过鼓风提高燃烧温度烧制陶器的技术,由于局部熔化而变得更加坚硬,完全改变了多孔透水的陶器缺点,制备出瓷器。中国的瓷器至宋、元时发展到很高的水平。瓷器作为中华文明的象征,大量运往欧洲各地。随之制备水泥技术在 18 世纪末得到发展,从而形成了水泥时代。水泥混凝土已经成为基本建设的主要原材料。

冶炼技术发现和发展使金属材料登上了舞台,其标志是公元前 3000 年前开始的青铜器制备和使用。尤其是 17 世纪,出现了高炉,钢铁实现了大规模生产。以钢铁为结构材料将蒸汽热能转变为机械能的蒸汽机发明,使人们开始掌握人工产生机械动力方法,用来开动设备进行大规模生产。钢铁的使用推动了社会的发展,使人类由农业经济社会进入工业经济的文明社会。加之各种合金材料的问世,金属材料成为主导材料,人们称这个时期为钢铁时期。

伴随着钢铁时代的发展,进入20世纪出现了电子管,出现了无线电报、电话、导航、雷达、电视等产品,甚至出现了计算机。但是电子管设备体积庞大,无法适应电子器件小型化的需求。20世纪中叶,新型无机非金属材料硅、锗半导体出现,人类走入了硅时代,发明了晶体管,电子产品不断微型化和家庭化。现代计算机和网络技术使人类社会进入了“信息社会”。

20世纪初发展起来的高分子材料丰富了材料的品种和范围,高分子材料密度小、比强度高、耐腐蚀、绝缘好、易于成型、原料来源丰富,已经越来越多地取代金属材料,成为人们日常生活中必不可少的材料。在材料世界里,金属材料、无机非金属材料和高分子材料已呈三足鼎立之势,在此基础上又出现了复合材料,并且现代材料开始智能化,如具有感知、自我调节和反馈功能等。

材料、能源和信息技术被称为现代工业的三大支柱产业,从全世界看,先进材料的产值占整个新兴技术产值的40%。现代工业离不开材料,生活更与材料密切相关。科学技术人员只有了解了材料化学的基本观点,才能合理选择材料,有效利用材料,积极开发新材料。

5.1 材料的结构与组成

5.1.1 晶体结构

(1) 晶体概念

固体物质可以分为晶体和非晶体,晶体一般具有整齐规则的外形,如食盐(NaCl)的颗粒呈立方体,而明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的颗粒则是正八面体。组成晶体的表面叫晶面,晶面与晶面的交角叫晶面角。同一物质晶体不论生成条件如何,也不论几何形状完整还是有缺陷,其相应晶面的夹角总是不变的,这就是晶体的晶面角守恒定律。测定晶面角可以判断晶体类型,甚至可以鉴别物质化学组成。非晶体如玻璃、沥青、松香等则没有固定的外形,称为无定形体。

晶体与非晶体不仅外形不同,有些物理性质也不同。晶体都有固定的熔点。当晶体受到外力后,容易沿某一平面裂开,这种现象叫解理,该平面叫解理面。例如,云母容易沿着和底面平行的方向分裂成薄片,如果将它沿着和底面垂直的面断开,则比较费力。食盐则容易沿着互相垂直的平面断开,形成许多外形相同的小块。非晶体不具有解理性,击碎玻璃,得到的是不同形状和大小的碎块。利用这一特性可以区分晶体和非晶体。绝大多数晶体的导热导电在不同方向有所不同,如石墨在与层平行的方向比垂直方向的导电性要大几万倍。这种在不同方向上具有不同性能的性质,称为材料的各向异性,反之称为各向同性。

(2) 晶体的内部结构

晶体与非晶体在性质上的差别是它们内部结构的反映,用X射线研究晶体内部结构表明,组成晶体的粒子(原子、离子或分子)有规则地排列在一定空间位置上,它们相互间的距离固定,行列与界面明显而规则。通常将晶体的粒子看作空间的点,则这些规则排列点的总和叫点阵或晶格。在晶格上排列的点叫晶格结点,如图5-1所示。

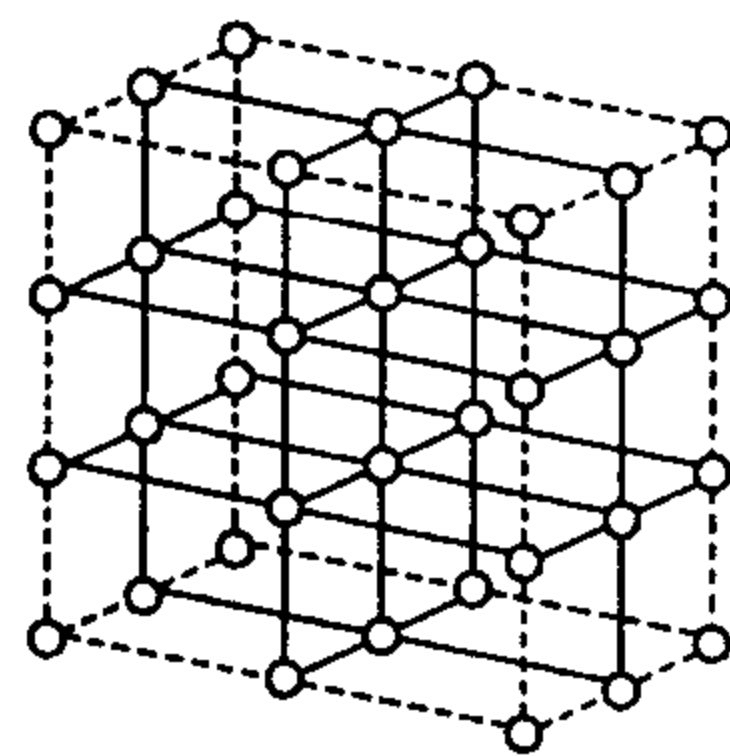


图5-1 晶体的点阵或晶格

在晶体中能够表现出晶体结构特性的基本单位叫单位晶格或晶胞,晶体相当于晶胞无限重复排列构成的。因此晶体的性质就可以由晶胞的大小、形状和内容(粒子的性质、粒子

相互间的作用力、数量和分布)所决定。根据晶胞的形状可以对晶体进行分类。晶胞通常用边长 a, b, c 和晶面角 α, β, γ 来描述,如图 5-2 所示,共有七种晶系:

立方晶系: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

六方晶系: $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$

四方晶系: $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

三方晶系: $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$

正交晶系: $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

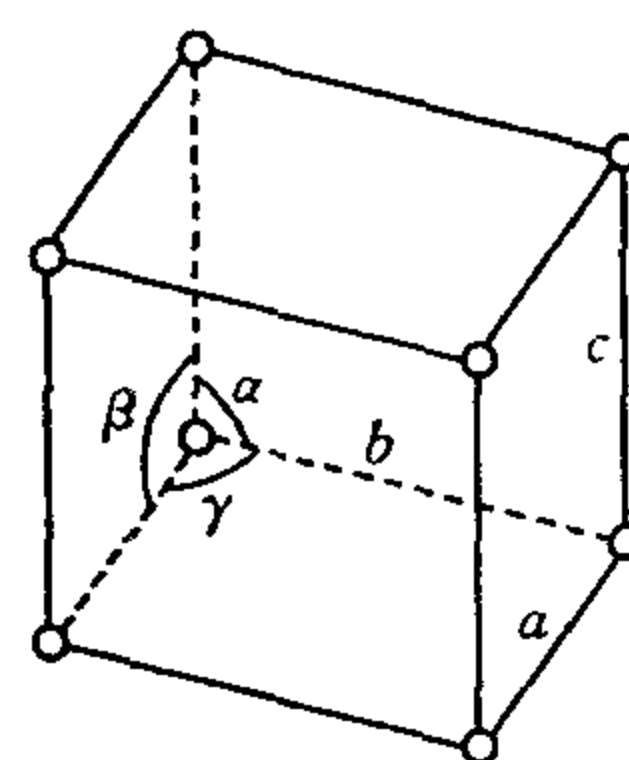


图 5-2 晶胞参数

| | P | C | I | F |
|--------------------------------------------------------------------------|---|---|---|---|
| 三斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ | | | | |
| 单斜 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ | | | | |
| 正交 $a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| 四方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |
| 三方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | | | | |
| 六方 $a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ \neq \gamma$ | | | | |
| 立方 $a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | | | | |

图 5-3 14 种空间点阵(布拉菲点阵)

单斜晶系: $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$

三斜晶系: $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

布拉菲用数学分析证明晶体的空间点阵只有 14 种, 并且分属 7 个晶系。如图 5-3 所示的布拉菲点阵, 其中 P 为不带心的晶胞, C 为底心晶胞, I 为体心晶胞, F 为面心晶胞。对于立方晶系, 有不带心立方晶胞、体心立方晶胞和面心立方晶胞三种。

晶体结构中存在间隙, 如当实际晶格结点上的粒子是球形时, 球与球之间存在很多间隙。间隙的数量、大小及形状对材料性质有重要影响。

5.1.2 晶体的基本类型

通常化学上按晶格结点之间粒子的作用形式将晶体分为离子晶体、原子晶体、分子晶体以及金属晶体 4 个类型, 由于化学键形式不同, 晶体性质也有很大差异。下面我们分别讨论。

(1) 离子晶体

在晶格结点上规则排列着正离子和负离子, 它们通过静电引力相连, 如氯化钠就属于离子晶体的立方晶系, 8 个角和 6 个面的中心为一种离子占据, 每个边的中心和体积中心为另一种离子占据。每种离子周围有 6 个异种离子包围着它, 如图 5-4(a) 所示。

由上一章可知, 离子半径越小、离子电荷数越多, 离子键越强, 相应离子晶体的熔点、沸点、硬度等就越高。如对于 NaF, NaCl, NaBr, NaI 四种化合物, 它们的正离子半径相同, 负离子半径为 $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$, 它们的熔点依次为 $933^\circ\text{C}, 801^\circ\text{C}, 747^\circ\text{C}, 661^\circ\text{C}$ 。从离子化合物在水中的溶解度看, 也可以说明这一情况, 卤化物、硝酸盐大都溶于水, 而氧化物和硫化物由于负离子电荷多, 离子键强度大, 大都难溶于水, 并且熔点、硬度也很高。

离子键的结合力一般很强, 正负离子被牢固地束缚在晶格结点上, 不能自由移动, 只能在其平衡位置上振动, 因此离子晶体一般有较大硬度、较高的熔点和极低的挥发性。当离子晶体受到外力作用出现小的晶面滑移时, 如图 5-4(b) 所示, 正负离子间原来具有的强烈吸引力, 变成了同种电荷的排斥作用, 晶格立即崩溃, 表现出延展性差、脆性较大。离子晶体固态时一般不导电, 当熔化或溶于水后离子键破坏, 出现可以移动离子, 具有很好的导电性。

(2) 原子晶体

当晶格结点间以共价键形成晶体时, 称为原子晶体, 如二氧化硅、单质硅、碳化硅、金刚石等。金刚石晶体是由一个 C 原子的 4 个 sp^3 杂化轨道与其他 4 个碳原子成键, 组成空间正四面体, 向空间延展形成的巨型分子。金刚石的晶体结构见图 5-5 (a)。

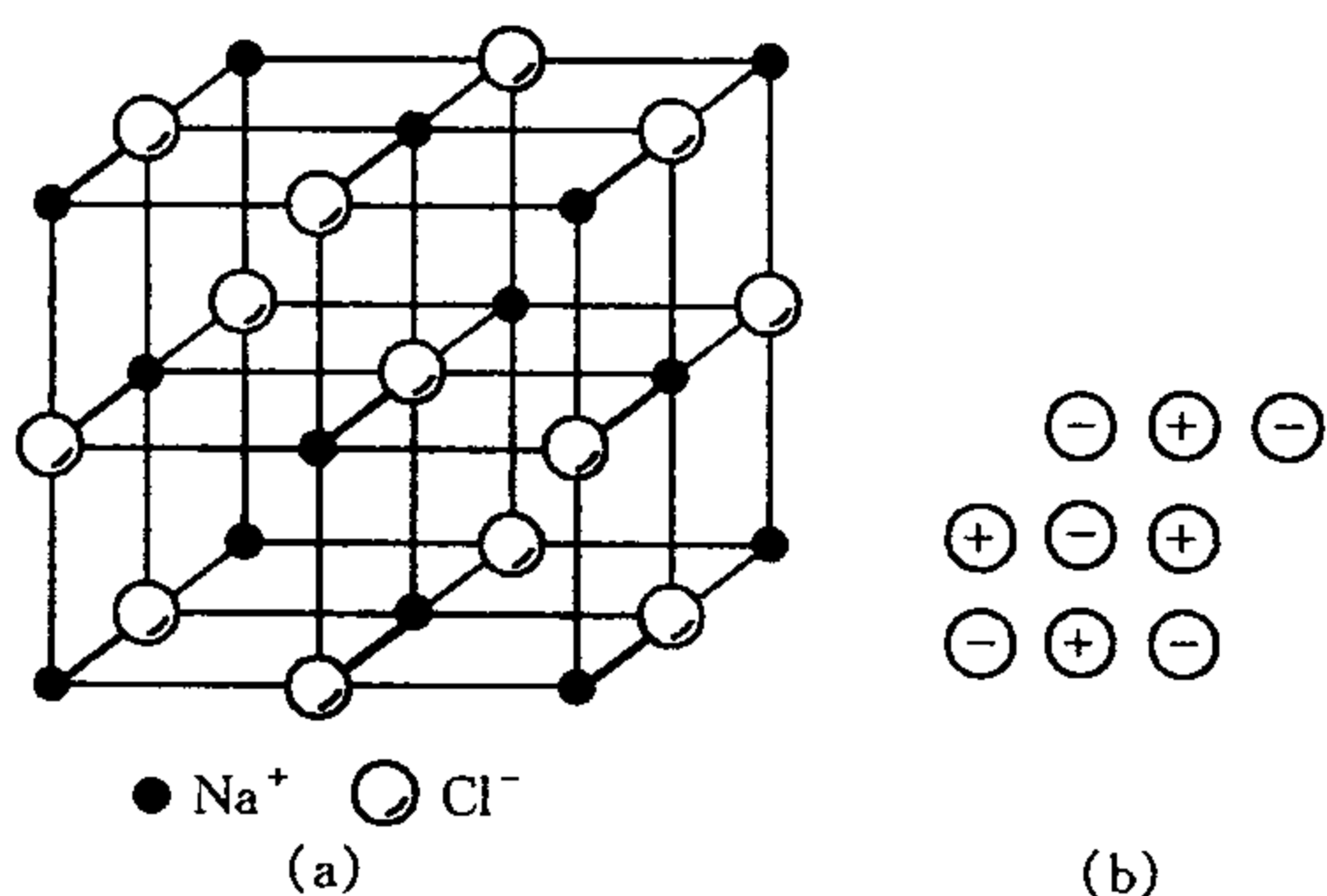


图 5-4 NaCl 的晶体结构及离子晶体晶面滑移示意图

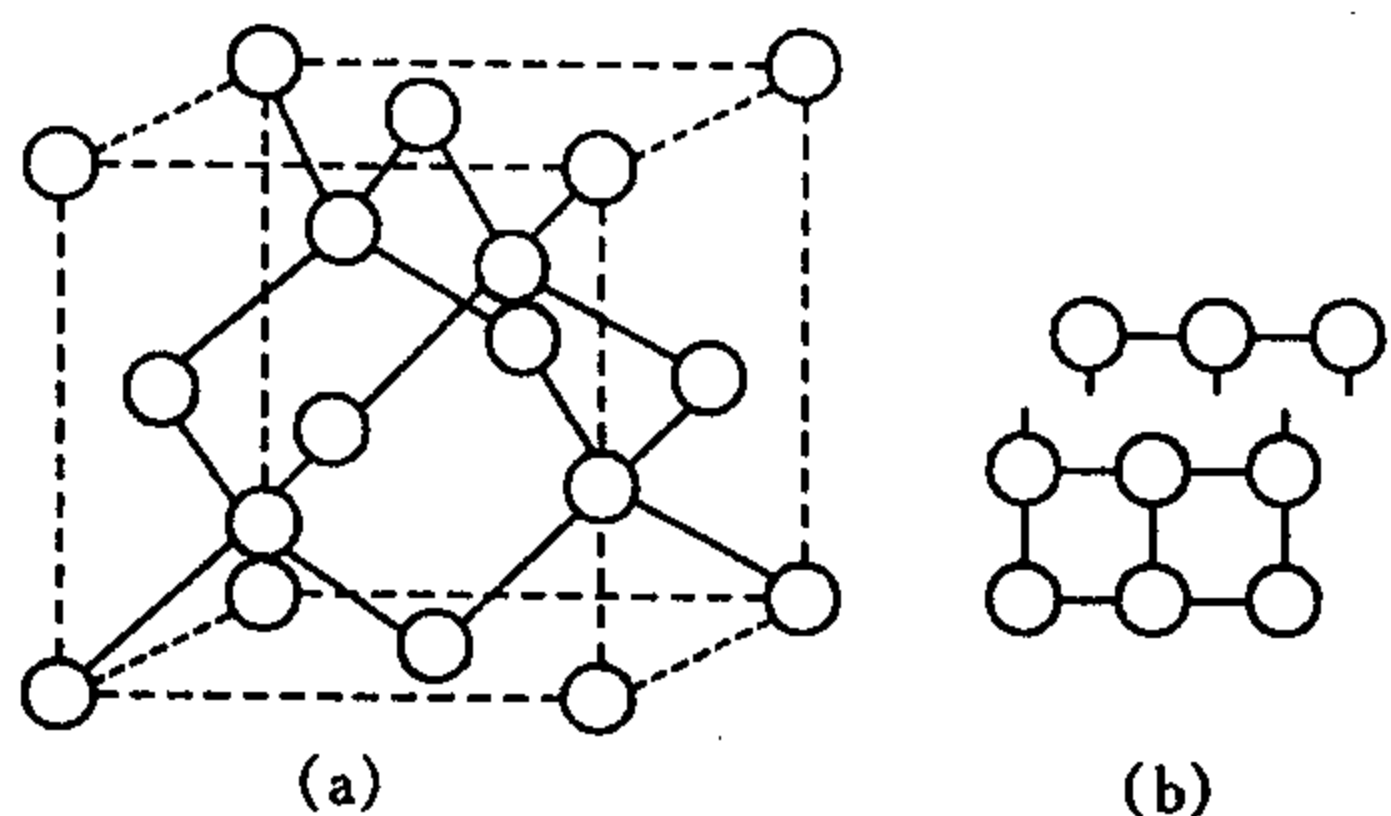


图 5-5 金刚石的晶体结构及原子晶体晶面滑移示意图

原子晶体由于共价键的强连接,因此具有很高的硬度和熔点,不导电,不溶于任何溶剂,化学性质十分稳定。如金刚石的熔点为 3570°C 。原子晶体在工业上主要用于耐磨、耐热材料。但当原子晶体受到外力作用出现小的晶面滑移时,如图 5-5(b),由于共价键具有方向性,使原来原子晶体共价键断裂,晶格立即崩溃,因此原子晶体的脆性较大。

(3) 分子晶体

在晶格结点上排列的是电中性分子,它们由分子间力结合成的晶体,叫分子晶体。图 5-6 所示是干冰(固体二氧化碳)晶体结构。由于分子间力比化学键弱得多,因此分子晶体硬度小、熔点低、挥发性大。如碘和萘固体都是分子晶体,具有升华作用。大部分共价化合物组成的是分子晶体,只有很少是原子晶体。

(4) 金属晶体

晶格点阵间以金属键形成的晶体为金属晶体,由于金属键无饱和性和方向性,金属晶体中的原子在空间一般以紧密堆积形式

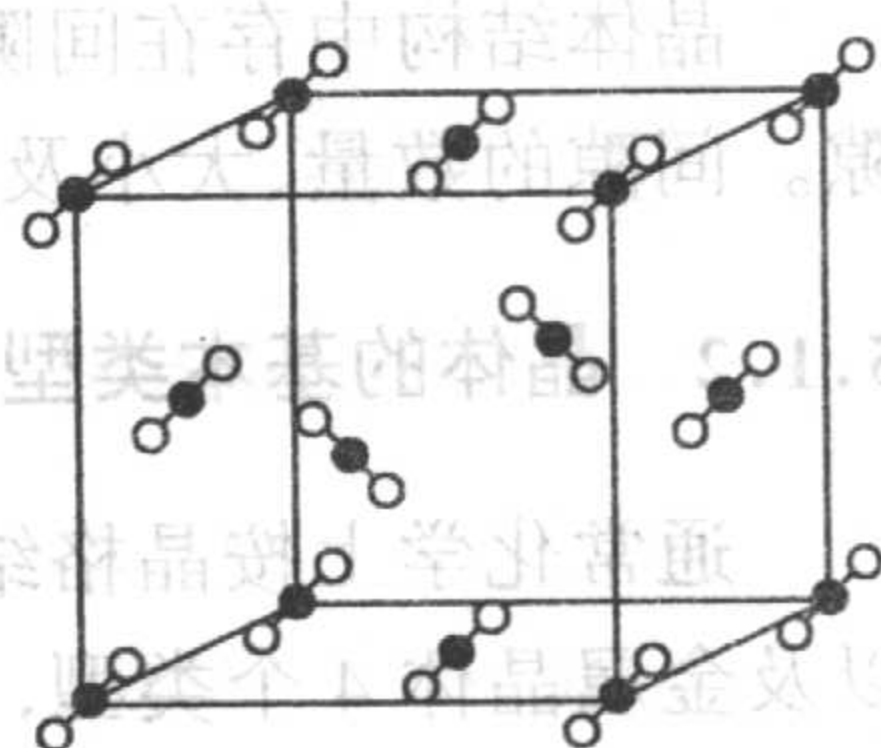


图 5-6 干冰的晶体结构

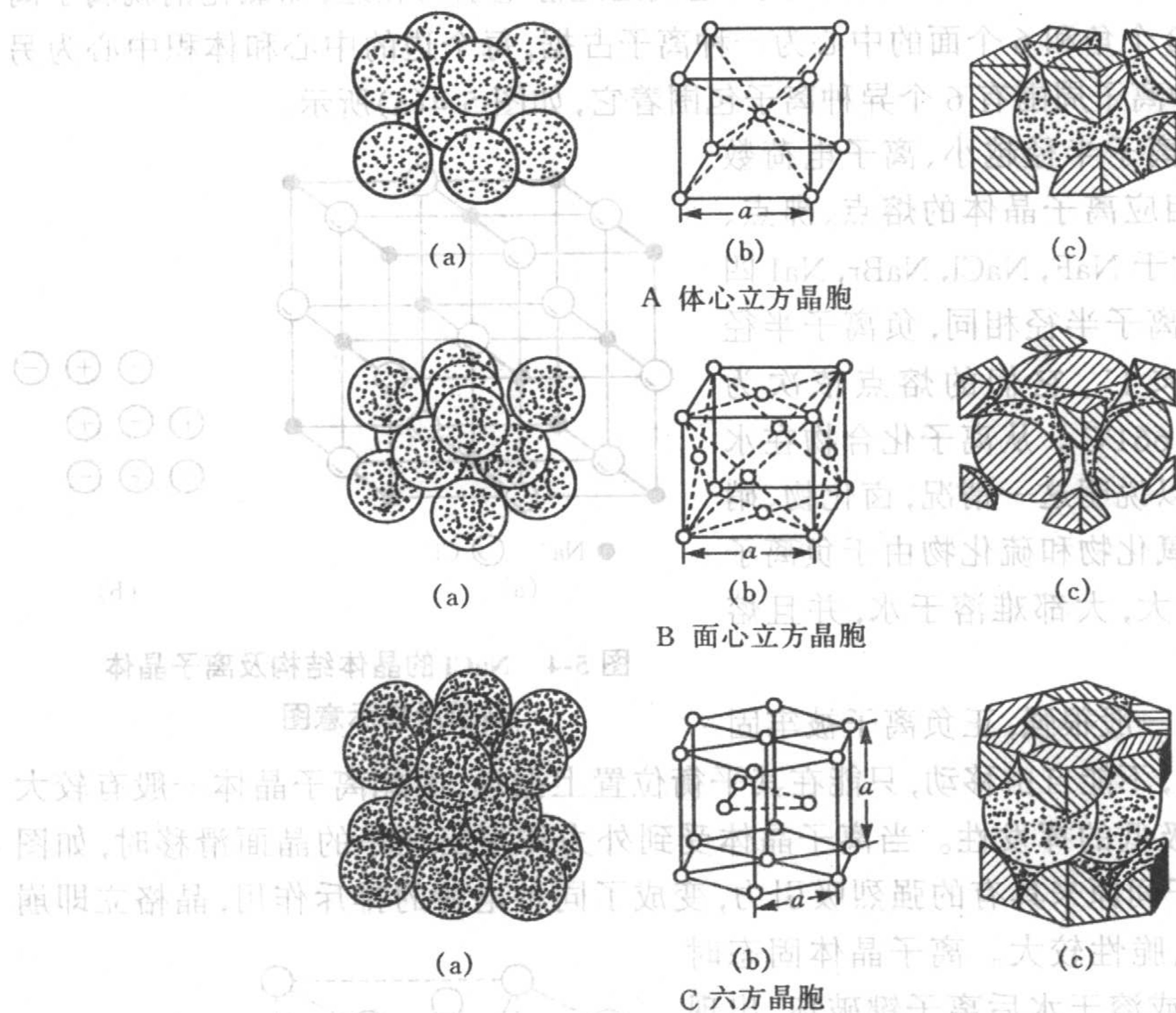


图 5-7 金属晶体典型的体心、面心立方晶胞和六方晶胞

构成晶体。典型金属晶体的三种晶胞如图 5-7 所示。

金属单质通常以金属晶体形式存在,表现出金属键的特性,如具有金属光泽,良好的导热导电性,一般具有较高的强度和硬度、良好的延展性、良好的机械加工性能。其缺点是易产生腐蚀,高温强度差,大部分金属材料使用温度为 1000°C 以下。



图 5-8 金属晶面滑移示意图

当金属受到外力作用时,虽然离子或原子发生了相对滑动,由于自由电子可以迅速补充,而使原子或离子持续保持金属键。因此金属将发生变形而不致断裂,有良好的延展性和可塑性。如图 5-8 所示。

材料的晶体结构类型与性质关系见表 5-1。

表 5-1 晶体结构类型与性质

| 晶体类型 | 离子晶体 | 原子晶体 | 分子晶体 | 金属晶体 |
|---------|-----------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|
| 结点上的粒子 | 正、负离子 | 中性原子 | 分子或原子 | 正离子 |
| 粒子间的结合力 | 离子键 | 共价键 | 范德华力、氢键 | 金属键 |
| 主要性质 | 硬而脆,高熔点,非导体,熔融时导电,机械加工性能不良,大都可溶于水 | 很硬,熔点很高,非导体,机械加工性能不良。不溶于一般溶剂 | 软,通常是低熔点,高挥发性,不良导体。溶于水或有机溶剂 | 熔点和硬度变化幅度较大,良导体,具有延展性,机械加工性能好,不溶于一般溶剂 |
| 实 例 | NaCl CaO MgSO ₄ | 金刚石 SiC | 干冰(固体 CO ₂)、冰、碘、蔗糖 | Na Ag 黄铜 |

5.1.3 实际材料晶体的缺陷

理想晶体在自然界并不多见,大部分实际晶体都存在很多缺陷,这里主要介绍晶体的三种点阵缺陷、点缺陷,线缺陷和面缺陷。

(1) 点缺陷

在晶格结点上的粒子或粒子间隙处产生的偏离理想晶体的缺陷为点缺陷,是实际晶体中最常见、最简单的结构缺陷,包括空位、置换粒子和间隙粒子,如图 5-9 所示。当处于热运动的晶体粒子接受足够大的能量,克服周围原子的束缚,离开原来平衡位置留下的缺陷叫空位,与此同时这些粒子进入晶格结点粒子之间的空隙处,形成了间隙粒子。由于晶格结点上原来粒子被其他粒子取代而产生的晶格缺陷,叫置换粒子。金属中点缺陷会造成晶格畸变,电阻增大和金属中扩散过程的加速等,使材料性质改变。

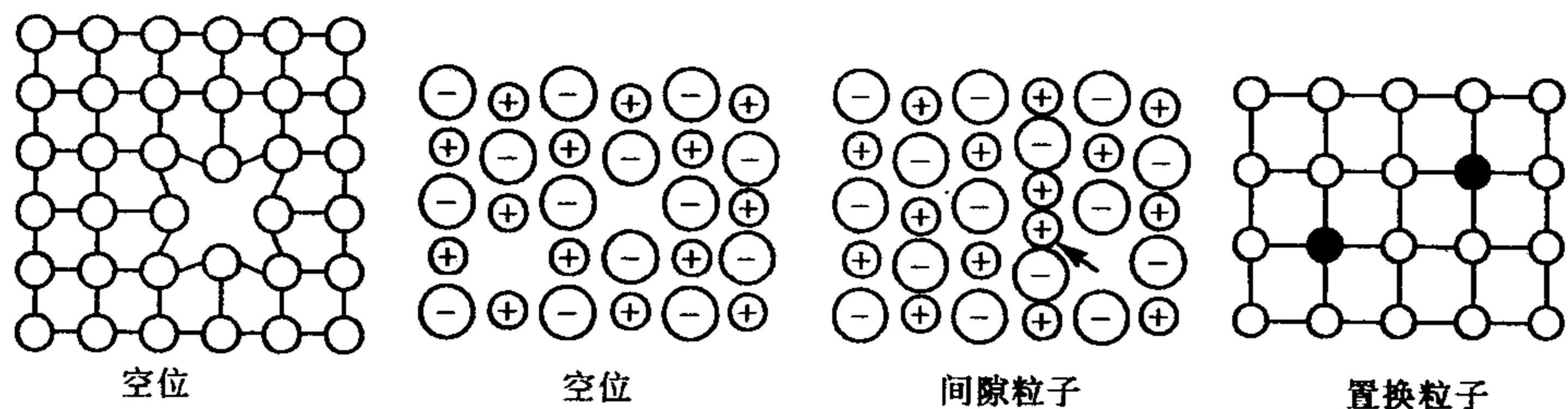


图 5-9 晶体的点缺陷

晶体中的点缺陷并非固定不变,空位周围原子由于热振动的能量起伏,有时可获得足够高的能量,离开平衡位置而进入空位,于是在原来原子的位置上形成新的空位,使空位向邻近结点迁移。当然空位与间隙原子相遇,也会造成空位和间隙原子消失。在晶体中,空位和间隙原子是热运动的结果,它们不断产生,移动,也不断消失。当外界条件一定时,存在一定平衡浓度。一般晶体的主要缺陷是空位。

(2) 线缺陷

晶体中某一系列或若干列原子发生规律性错排的现象,称为线缺陷,如图 5-10 所示,也叫

位错,位错是晶体中较普遍的缺陷方式。位错的密度可用单位体积内位错的总长度来表示,金属的位错密度有时可达 $10^{10} \sim 10^{12}/\text{m}^2$ 。金属位错的密度对金属的强度、断裂和塑性变形有重要作用。金属如果没有位错,将具有极高的强度。

(3) 面缺陷——晶界

实际晶体生长时,许多部位经常同时发展,结果得到的通常不是同一晶格反复生长的单晶,而是由许多细小晶粒堆积起来的多晶体,图 5-11(a)所示是金属冷却过程中生成多晶体的过程。多晶体一般不表现各向异性。多晶体中不同晶粒之间的交界称为晶界,晶界存在很多特殊性质,如能量高,熔点低,粒子传递速度快,杂质集中或偏析,容易氧化和优先腐蚀等。图 5-11(b)所示是典型面缺陷扭转晶界示意图。

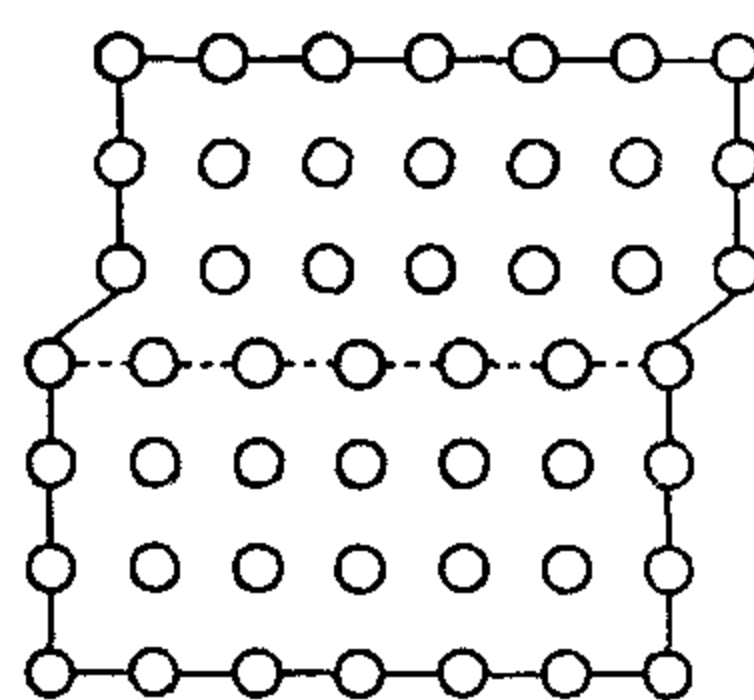


图 5-10 线缺陷

上述结构缺陷的存在对材料带来两方面影响,一方面可使材料的某些性能降低,另一方面也会带来很多特殊功能,如热、电、磁、光等性能,是功能材料的主要研究方向之一。

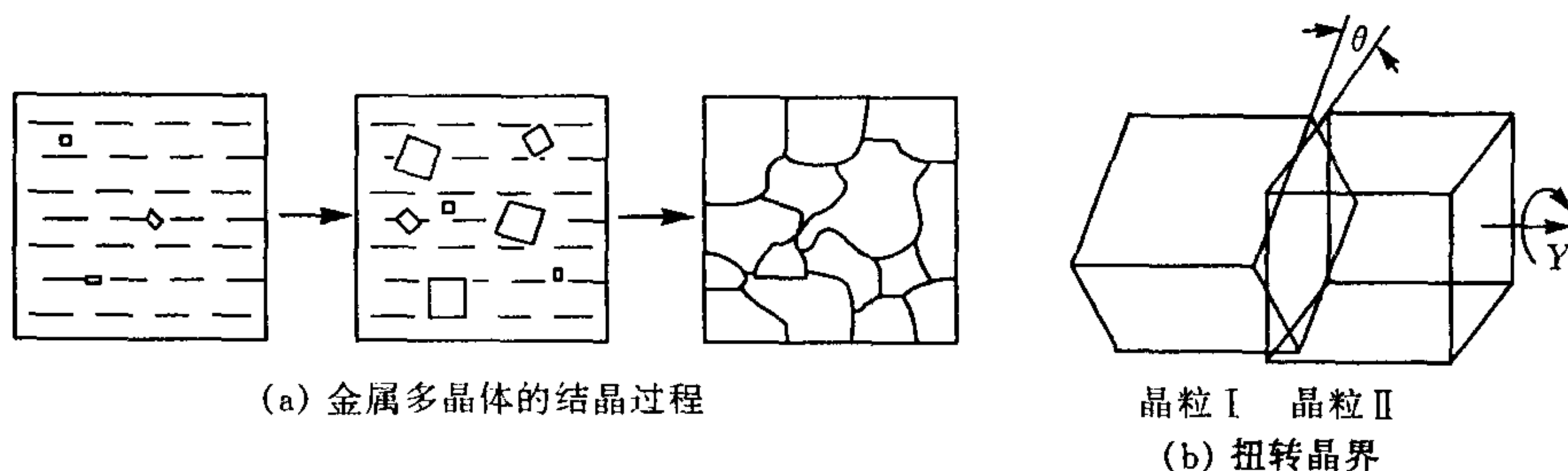


图 5-11 多晶体的生成和典型的面缺陷

5.1.4 无定形体

固体材料还有一部分以非晶体形式存在,它们没有规则的外形,没有固定熔点,与玻璃类似,通常称为玻璃体、非晶体或无定形体。无定形体由固态变为液态没有突变现象,表明其中粒子的聚集方式与液体接近。近代研究表明无定形体具有“远程无序,近程有序”性质,是由微小晶体——微晶体——组成。活性炭吸附剂是典型的无定形碳,虽然宏观上不具备石墨结构,但是 X 射线晶体结构研究表明,它由很多微小石墨晶体构成,如图 5-12(a)所示。由于具有微晶体结构,使活性炭呈多孔性质,其比表面积可达到 $1000\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$,具有极好的吸附性能,是防毒面具常用的吸附材料,如用于防“非典”的口罩里面就含有活性炭。而石墨是层状晶体,层间以分子间力结合,而层中以共价键结合。其比表面积小于 $10\text{m}^2/\text{g}$,如图 5-12(b)所示。高分子、无机非金属与金属材料都存在无定形态。

例如金属极易结晶,传统的金属材料都以晶体形式存在,但如果将某些金属熔融体,以极快的速度冷却,可得到无定形固体,称为非晶态金属,也叫金属玻璃。金属玻璃突出特点是强度和韧性兼具,耐腐蚀,具有优良的磁学性质和明显的催化特性。如利用还原剂使溶液中的金属离子有选择地在活性表面上还原析出,可以得到非晶态 Ni-P 金属的耐蚀镀层,现已被广泛使用。目前人们已经开发了多种非晶态金属的制备方法。

在实际工程材料中,既有以典型的共价键、离子键、金属键和分子间力形成的材料,也有多种化学键组成的材料,从而导致材料性质的过渡或改变。完美晶体结构材料是少数的,实

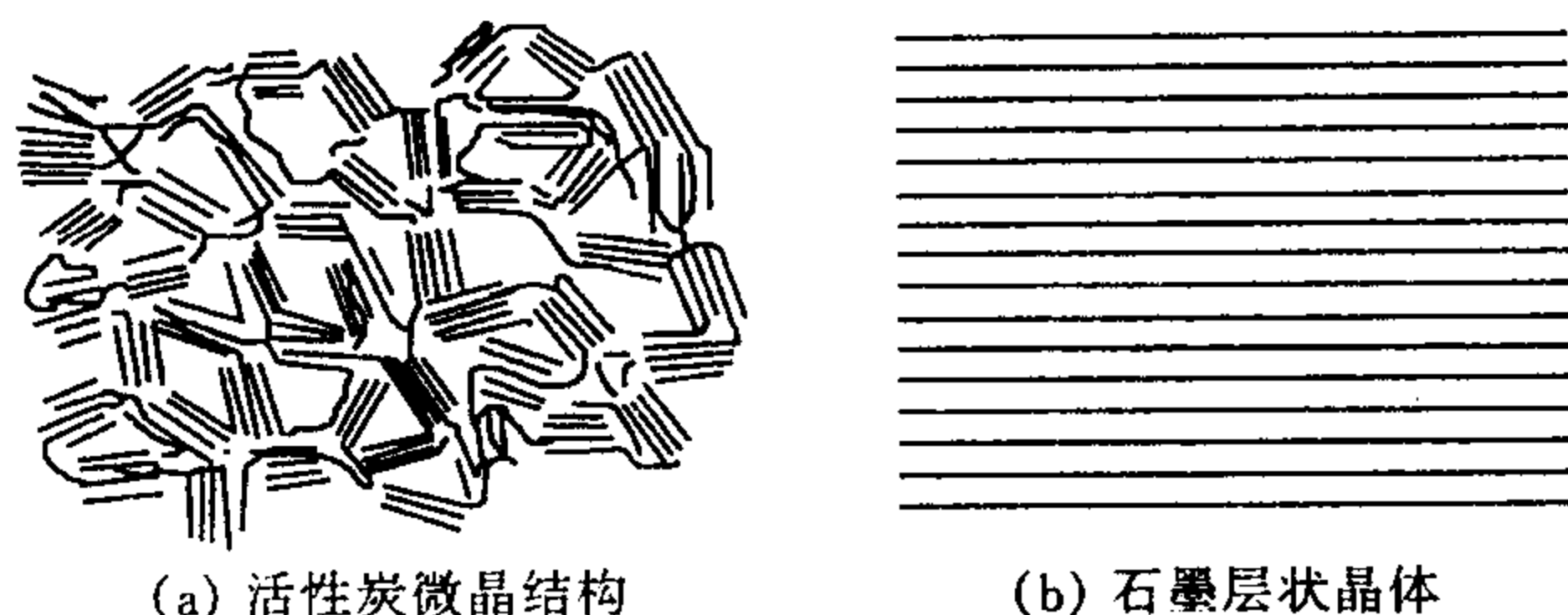


图 5-12 无定形碳和石墨结构示意图

际物质空间结构存在很多缺陷,另一方面许多物质同时存在结晶区域和无定形区。例如高分子材料既有无定形区域,也有线性分子的结晶区域。正因为化学键、空间结构的复杂性才使材料世界变得如此缤纷多彩。

5.1.5 材料组成与分类

材料性能首先与其化学组成有密切相关。所有材料都是由已知的化学元素组成,材料元素组成及其含量的不同对材料性能影响非常显著。例如纯铁由于不含碳,强度低,不能做结构材料;只有一定碳含量时,才具有较高的强度和韧性,才能作为结构材料使用。硅的纯度要求达到 8~12 个 9 时(硅的质量百分比为 99.999999%~99.999999999%)才能做半导体材料。当材料含有两种以上元素时,这些元素原子在材料中并非孤立存在,而是通过化学键或分子间力,并形成特定的空间结构结合在一起。材料组成主要通过改变材料元素原子之间的结合方式和空间结构来影响材料性能。

按材料的组成不同,可以将主要介绍三大类材料,金属材料、无机非金属材料和高分子材料。

(1) 金属材料

由电负性比较小的金属元素组成,通过金属键将金属原子或离子结合在一起,以金属晶体形式存在,表现出金属晶体的性质。

(2) 无机非金属材料

大多由电负性相差较大的金属元素与非金属元素组成,形成离子键,并以离子晶体形式存在。也有部分材料由非金属单质,或以电负性相差较小的不同非金属元素组成,形成共价键,以原子晶体形式存在。因此无机非金属材料一般表现出离子晶体和原子晶体的性质。

(3) 有机高分子材料

有机高分子内部以共价键形式结合,这些大分子长而柔曲,相互间以范德华力结合,或以共价键形式交联形成空间网状结构。线形高分子可以规则排列形成分子晶体。高分子材料一般具有分子晶体性质,但是随着共价键交联成分的增多,其强度提高。高分子材料通常质量轻,弹性,韧性好,耐磨,自润滑,耐腐蚀,电绝缘,电热性不良和成型性能好。缺点是易燃和耐热性差,在溶剂、空气、光线及细菌作用下易老化等。制备高分子材料常用的树脂有橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯和酚醛等。有机高分子材料将在下一章讨论。

5.2 元素周期性与材料

元素周期表从原子结构上揭示了元素化学性质的周期性变化规律。在周期表中元素位

置不同,元素的化学性质或者不同,或者存在相似性。这为材料选择和替代以及新材料开发提供了理论依据。迄今为止,已经发现的 112 种元素可分为金属元素和非金属元素,其中金属元素共 90 种,非金属元素 22 种,有些元素性质介于金属和非金属之间,如位于周期表 p 区的对角线上的硼、硅、砷、碲、砹等元素,称为半金属或类金属。单质的性质主要与其原子结构和晶体结构有关。

5.2.1 单质的物理性质,熔点、沸点和硬度

单质的物理性质,熔点、沸点和硬度数据如图 5-13、图 5-14 和图 5-15 所示。由图可以看出,对第 2 和 3 周期,同一周期(主族及零族)单质的熔点从左至右逐渐升高,至第 VI 副族附近达到最高,然后大幅度下降,至零族为最低。对于第 4、5、6 周期,同一周期(包括副族及第 VIII 族)单质的熔点从左至右逐渐升高,至第 VI 副族附近为最高,然后变化复杂,总的趋势是降低,至零族为最低。

单质的沸点与熔点变化类似,硬度数据虽然不全,但还可以看出两端元素单质硬度低、中间元素单质硬度大的趋势。

单质上述物理性质变化取决于它们的晶体类型即晶格中粒子间的作用力。表 5-2 列出了主族及零族元素单质的晶体类型。同一周期元素的单质,从左到右,由典型的金属晶体过渡到原子晶体或分子晶体。

表 5-2 主族及零族元素单质的晶体类型

| 第 I 族 | 第 II 族 | 第 III 族 | 第 IV 族 | 第 V 族 | 第 VI 族 | 第 VII 族 | 零 族 |
|------------------------|------------|-----------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|------------|
| H ₂ 分子晶体 | | | | | | (H ₂) 分子晶体 | He 分子晶体 |
| Li 金属晶体 | Be 金属晶体 | B 近于原子 晶体 | C 金刚石 原子晶体 石 墨 层状结构晶体 C ₆₀ 分子晶体 | N ₂ 分子晶体 | O ₂ 分子晶体 | F ₂ 分子晶体 | Ne 分子晶体 |
| Na 金属晶体 | Mg 金属晶体 | Al 金属晶体 | Si 原子晶体 | P 白 磷 分子晶体 黑 磷 层状结构晶体 | S 斜方硫、单斜硫 分子晶体 弹性硫 链状结构晶体 | Cl ₂ 分子晶体 | Ar 分子晶体 |
| K 金属晶体 | Ca 金属晶体 | Ga 金属晶体 | Ge 原子晶体 | As 黄 砷 分子晶体 灰 砷 层状结构晶体 | Se 红 硒 分子晶体 灰 硒 链状结构晶体 | Br ₂ 分子晶体 | Kr 分子晶体 |
| Rb 金属晶体 | Sr 金属晶体 | In 金属晶体 | Sn 灰 锡 原子晶体 白 锡 金属晶体 | Sb 黑 锑 分子晶体 灰 锑 层状结构晶体 | Te 灰 碲 链状结构晶体 | I ₂ 分子晶体 (具有某些 金属性) | Xe 分子晶体 |
| Cs 金属晶体 | Ba 金属晶体 | Tl 金属晶体 | Pb 金属晶体 | Bi 层状结构晶体 (近于金 属晶体) | Po 金属晶体 | At | Rn 分子晶体 |

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|--------------------|-------------------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------|--|--------------------------------|--------------------|
| | I A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | VII A | 0 |
| 1 | • H ₂ -259.34 | II A | | | | | | | | | | | | | | | | | | • H ₂ -259.34 | • He -272.2* |
| 2 | • Li 180.54 | • Be 1278 | | | | | | | | | | | III A ● B 2079 | IV A ● C 3550 | V A • N ₂ -209.86 | VI A • O ₂ -218.4 | • F ₂ -219.82 | • Ne -248.67 | | | |
| 3 | • Na 97.81 | • Mg 618.8 | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | | I B | II B | • Al 660.37 | • Si 1410 | • P(白) 44.1 | • S(菱) 112.8 | • Cl ₂ -100.98 | • Ar -189.2 | | | |
| 4 | • K 63.25 | • Ca 839 | ● Sc 1541 | ● Ti 1660 | ● V 1890 | ● Cr 1857 | • Mn 1244 | • Fe 1535 | • Co 1495 | • Ni 1455 | • Cu 1083.4 | • Zn 419.58 | • Ga 29.78 | • Ge 937.4 | • As(灰) 817* | • Se(灰) 217 | • Br ₂ -7.2 | • Kr -156.6 | | | |
| 5 | • Rb 38.89 | • Sr 769 | • Y 1522 | • Zr 1852 | ● Nb 2468 | ● Mo 2610 | ● Tc 2172 | • Ru 2310 | • Rh 1966 | • Pd 1554 | • Ag 961.93 | • Cd 320.9 | • In 156.61 | • Sn 231.9681 | • Sb 630.74 | • Te 449.5 | • I ₂ 113.5 | • Xe -111.9 | | | |
| 6 | • Cs 28.40 | • Ba 725 | • La 918 | • Hf 2227 | ● Ta 2996 | ● W 3410 | ● Re 3180 | • Os 2700 | • Ir 2410 | • Pt 1772 | • Au 1064.43 | • Hg -38.842 | • Tl 303.3 | • Pb 327.502 | • Bi 271.3 | • Po 254 | • At 302 | • Rn -71 | | | |

图 5-13 单质的熔点(单位为℃)

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|--------------------------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|----------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--------------------|--|--|--------------------------------|---------------------|
| | I A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | VI A | 0 |
| 1 | ● H ₂ -252.87 | II A | | | | | | | | | | | | | | | | | | | ● H ₂ -252.87 | ● He -268.934 |
| 2 | ● Li 1342 | ● Be 2970* | | | | | | | | | | | ● B 2550** | ● C 3830*** -3930 | ● N ₂ -195.8 | ● O ₂ -182.962 | ● F ₂ -219.62 | ● Ne 246.048 | | | | |
| 3 | ● Na 882.9 | ● Mg 1090 | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | | IB | II B | ● Al 2467 | ● Si 235 | ● P(白) 280 | ● S 444.674 | ● Cl ₂ -34.6 | ● Ar -185.7 | | | | |
| 4 | ● K 760 | ● Ca 1484 | ● Sc 2836 | ● Ti 3287 | ● V 3380 | ● Cr 2672 | ● Mn 1962 | ● Fe 2750 | ● Co 2870 | ● Ni 2732 | ● Cu 2567 | ● Zn 907 | ● Ga 2403 | ● Ge 2830 | ● As (灰) 613** | ● Se (灰) 684.9 | ● Br ₂ 58.78 | ● Kr -152.30 | | | | |
| 5 | ● Rb 686 | ● Sr 1384 | ● Y 3338 | ● Zr 4377 | ● Nb 4742 | ● Mo 5560 | ● Tc 4877 | ● Ru 3900 | ● Rh 3727 | ● Pd 2970 | ● Ag 2212 | ● Cd 765 | ● In 2080 | ● Sn 2270 | ● Sb 1950 | ● Te 989.8 | ● I ₂ 184.35 | ● Xe -107.1 | | | | |
| 6 | ● Cs 669.3 | ● Ba 1640 | ● La 3464 | ● Hf 4602 | ● Ta 5425 | ● W 5660 | ● Re 5627 | ● Os >5300 | ● Ir 4130 | ● Pt 3827 | ● Au 2808 | ● Hg 356.68 | ● Tl 1457 | ● Pb 1740 | ● Bi 1560 | ● Po 962 | ● At 337 | ● Rn -61.8 | | | | |

注: * 系在减压下。 ** 升华。 *** 系在加压下。

图 5-14 单质的沸点(单位为℃)

第3周期中,钠、镁、铝都是典型的金属晶体,这三种元素的原子半径逐渐缩小,参与成键的价电子数逐渐增多,金属键越来越强,因而熔点、沸点等逐渐升高。硅属于非金属,原子轨道以 sp^3 杂化,形成类似金刚石的原子晶体,因此熔点、沸点最高。但是随后元素构成的晶体虽然结构复杂,但主要是分子晶体,因此沸点、熔点迅速下降。稀有气体在同周期中单质的熔点和沸点最低。

对于第4至6周期,每一周期开始的金属元素原子半径是同周期中最大的,如表1-3,价

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----------------|-----------|-------|-----------|---------|-----------|-----------|-----------|-------------|-----------|-------------|-----------|-----------|---------------|---------------|-----------|--|-----------------|----|
| | I A | | | | | | | | | | | | | | | | | VII A | 0 |
| 1 | H ₂ | II A | | | | | | | | | | | | | | | | H ₂ | He |
| 2 | Li 0.6 | Be 4 | | | | | | | | | | | | | | | | F ₂ | Ne |
| 3 | Na 0.4 | Mg 2.0 | III B | IV B | V B | VI B | VII B | VIII | | IB | II B | III A | IV A | V A | VI A | | | Cl ₂ | Ar |
| 4 | K 0.5 | Ca 1.5 | Sc | Ti 4 | V | Cr 9.0 | Mn 5.0 | Fe 4~5 | Co 5.5 | Ni 5 | Cu 2.5~3 | Zn 2.5 | Ga 1.5 | Ge 6.5 | As 3.5 | Se 2.0 | | Br ₂ | Kr |
| 5 | Rb 0.3 | Sr 1.8 | Y | Zr 4.5 | Nb | Mo 6 | Tc | Ru 6.5 | Rh | Pd 4.8 | Ag 2.5~4 | Cd 2.0 | In 1.2 | Sn 1.5~1.8 | Sb 3.0~3.3 | Te 2.3 | | I ₂ | Xe |
| 6 | Cs 0.2 | Ba | La | Hf 7 | Ta 7 | W 7 | Re | Os 7.0 | Ir 6~6.5 | Pt 4.3 | Au 2.5~3 | Hg | Tl 1 | Pb 1.5 | Bi 2.5 | Po | | At | Rn |

注:硬度测定参见表 5-4。

图 5-15 单质的硬度

电子又少,金属键较弱,因此熔点低,硬度和密度也都较小。除锂外,钠、钾、铷、铯的熔点都在 100℃ 以下。它们的硬度和密度也都较小。从第 II 主族元素以后,开始向右进入 d 区的副族金属元素。由于原子半径逐渐缩小,次外层 d 电子参与成键,使参与成键的价电子数逐渐增加,形成的金属键增强,熔点、沸点等值逐渐升高。直至第 VI 副族附近(主要在第 VI 副族),由于未成对电子数较多(如 Cr 的电子构型为 $3d^5 4s^1$),原子半径较小,金属熔点、沸点达到最高,硬度达到最大。其中钨是熔点最高的金属,铬是硬度最大的金属。熔点高、硬度大的金属都在 VI 副族附近。第 VII 副族以后,未成对的 d 电子数减少,金属单质的熔点、沸点又逐渐降低。部分 ds 和 p 区金属有从金属晶体向分子晶体过渡的趋势,这些金属的熔点较低,如锡、铅、铋、汞等,汞的熔点为 -38.84°C ,是金属中熔点最低的。

总之,周期表中大多数单质是金属,s 区金属属轻金属,多数熔点较低。d 区和部分 ds 区金属,大多熔点高,硬度大,尤其是第 IV ~ VII 副族(除 Mn 外)是耐高温金属。p 区和部分 ds 区金属多属低熔点金属。p 区非金属单质在晶态时大多数为分子晶体,熔点、沸点低。短周期中部的碳、硅、硼具有原子晶体或接近原子晶体的结构,熔点高,硬度大。

5.2.2 单质的化学性质

单质的化学性质通常表现为氧化性和还原性,下面对金属单质和非金属单质分别讨论。

(1) 金属单质

金属单质最突出的性质是它们容易被氧化,具有还原性。金属单质的还原性与金属元素的金属性虽然并不完全一致,但总体变化趋势还是服从元素周期律,如图 5-16 所示。在短周期中,从左到右由于核电荷数增加,原子半径逐渐缩小,另一方面最外层电子数依次增多,金属单质的还原性逐渐减弱。在长周期中总的递变情况与短周期一致,但是由于副族金属元素的原子半径变化没有主族的显著,所以同周期单质还原性变化不明显,甚至彼此相

似。同一主族自上而下,虽然核电荷数增加,但是原子半径也增大,所以金属单质还原性一般增强。而副族元素比较复杂,单质还原性一般反而减弱。

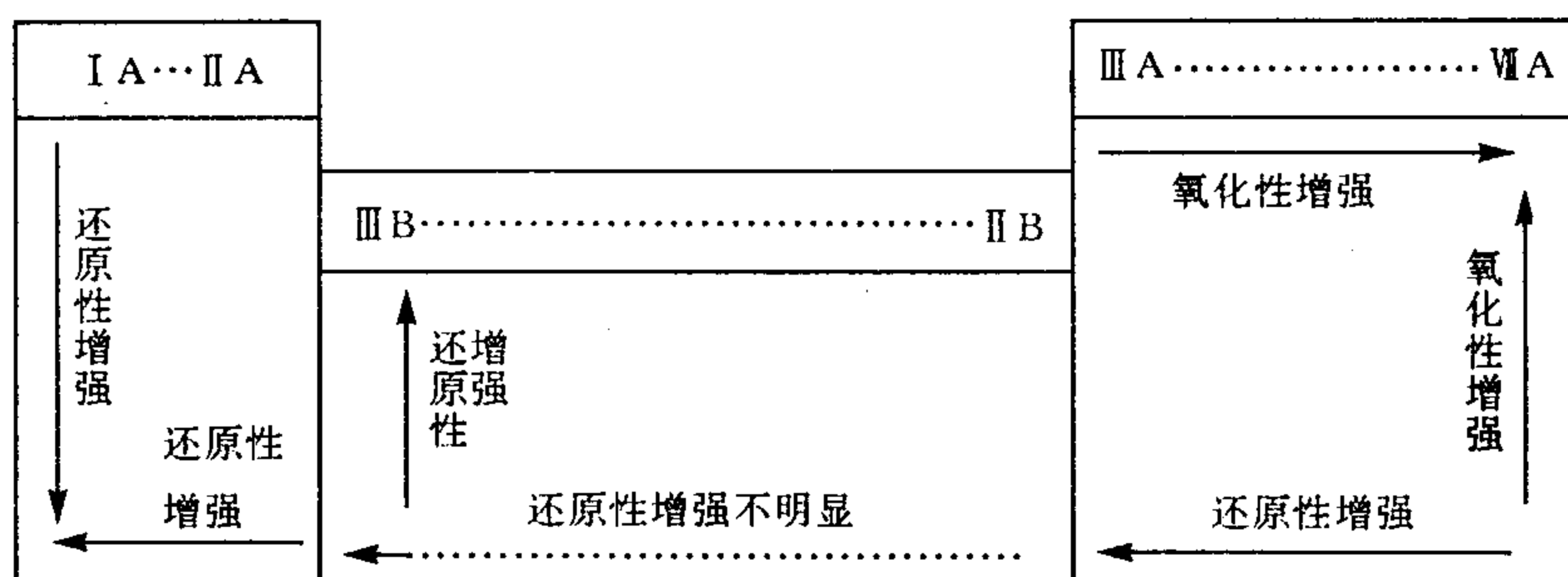
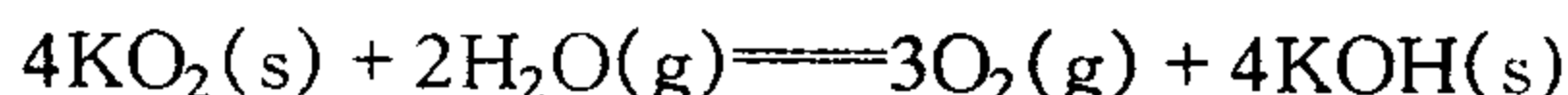


图 5-16 周期表中元素的氧化还原性

现就金属与氧的作用说明如下:

s 区金属十分活泼,具有很强的还原性。它们很容易与氧结合,化合能力与元素金属性规律一致。燃烧时除能生成正常氧化物(如 Li_2O , BeO , MgO)外,还能生成过氧化物(Na_2O_2 , BaO_2),这些过氧化物由于含有过氧键—O—O—,是强氧化剂。钾、铷、铯及钙、锶、钡在过量氧气中燃烧,还能生成超氧化物(如 KO_2 , BaO_4 等)。过氧化物和超氧化物都是固体储氧物质,与水作用放出氧气,装在面具中,可给在缺氧环境中的工作人员呼吸用。如超氧化钾能与人呼吸排除的水蒸气发生反应:



呼出的二氧化碳则可被氢氧化钾吸收,生成碳酸氢钾。

p 区金属活泼性远比 s 区金属弱,锡、铅、铋、铊在常温下与空气无显著作用,铝较活泼,容易与氧化合,但由于生成致密的氧化物保护膜,因此铝在空气中很稳定。

d 区(第Ⅲ副族与 Mg 相似除外)和 ds 区金属的活泼性也较弱,同周期变化规律一般从左到右有减弱趋势,但是不明显。例如第 4 周期金属单质,一般能与空气中氧作用,在常温下铈在空气中迅速氧化,钛、钒对空气都较稳定,铬、锰能在空气中缓慢被氧化,但铬表面生成的三氧化二铬(Cr_2O_3)具有阻止氧化继续进行的作用。铁、钴、镍在干燥的环境下,与空气作用不明显。镍也可以形成氧化物保护膜,铜的化学性质比较稳定,锌的活泼性较强,但是锌与氧气作用生成的氧化锌薄膜也具有一定的保护功能。

在金属单质活泼性递变规律上,副族与主族又有不同之处。在副族金属中,同周期间的相似性较同族的相似性更为显著,且第 4 周期金属的活泼性较第 5 周期和第 6 周期金属的为强,或者说副族金属单质的还原性由上至下呈逐渐减弱趋势。如对于第一副族,第 4 周期的铜在常温下不与空气作用,加热时生成黑色氧化铜,而第 5 周期的银在空气中加热也不变暗,第 6 周期金在高温下也不与氧作用。

(2) 非金属单质

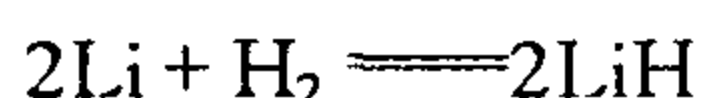
非金属单质的特性是易得到电子,呈现氧化性,其性质递变基本符合周期系中非金属性递变规律及电极电势顺序。但除了 F_2 , O_2 外,大多数非金属单质既具有氧化性,又具有还原性。

① 较活泼的非金属单质如 F_2 , O_2 , Cl_2 , Br_2 具有强氧化性,常作氧化剂。

② 较不活泼的非金属单质如 C, H_2 , Si 常作还原剂,如炼铁用的焦炭,就是利用碳的还

原性。

③ 大多数非金属单质既具有氧化性,又具有还原性。如氢气和氧气可以发生燃烧反应生成水,氢气为还原剂,这个反应可以产生温度较高的火焰,可用于焊接钢板、铝板、玻璃以及不含碳的合金。但是当氢气与活泼金属反应时,表现出还原性。(其中 Cl_2 , Br_2 , I_2 , H_2 等不能发生歧化反应)。



④ 一些不活泼的非金属单质,如稀有气体、氮气等通常不与其他物质反应,常用作惰性介质或保护性气体。

5.3 金属材料

5.3.1 金属材料的制备

从含有金属的矿石中制取金属单质的过程叫冶金。冶金包括三个步骤:预处理,还原冶炼和精炼过程。

(1) 预处理

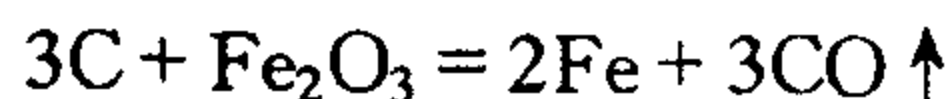
用物理和化学方法除去矿石的杂质,“富集”所需成分或制成下一冶炼步骤所需的物质。富集方式通常有选矿和煅烧等。如对于黄铁矿(FeS)首先经过煅烧,制成较易还原的金属氧化物形式 Fe_2O_3 , 然后才能进行高炉炼铁。

(2) 冶炼

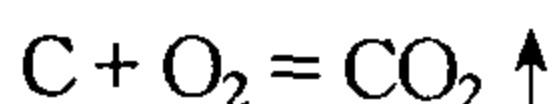
金属冶炼包括湿法和火法冶金两种方法。其中湿法冶金是将矿石置于溶液中溶解,浸出所需金属组分,再用沉积、净化、电解等方式获得纯金属。这种方法适于处理金属含量较低或组分复杂的原料,广泛用于有色金属和稀有金属的生产。金矿的冶炼就是湿法冶金过程。

火法冶金是将矿石在高温下还原为金属的过程,电解熔盐制取活泼金属(如 Na , K , Mg 和 Al)和热还原法都属于此类。其中热还原法效率最高,应用最广。它是在加热条件下,用 H_2 , C , CO 和 Al 将金属从氧化物中还原出来。

铁的冶炼就是采用焦炭(主要成分是碳),在 $1100 \sim 1200^\circ\text{C}$ 得到金属铁的过程:



当然,实际反应过程很复杂,尤其是加入重油等有机物时,还会有氢气产生,氢气也参加还原反应。高炉炼铁通常得到的是生铁,含碳量通常为 $3.5\% \sim 4.5\%$ 。而钢中的碳含量需要在 2.0% 以下。炼钢需要在更高温度 $1500 \sim 1700^\circ\text{C}$ 下进行,向铁液中加入氧与碳反应,从而降低碳含量。



(3) 精炼

精炼是指进一步除去金属中少量杂质的过程。

① 热分解法:是利用某些金属容易形成易分解的液态或气态化合物提纯金属的过程。例如含杂质的镍在较低温度下用 CO 处理,可得到气态的羰基镍 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 后者在较高温度下分解可得 99.99% 的金属镍。

② 区域精炼法:其原理是将含有杂质的金属加热熔化,使熔融的液态金属再结晶提纯的过程,而杂质仍然留在熔融态流体中被去除,这种过程反复进行,可以获得纯度非常高的金属,如可得到纯度为8~9个9的材料。在实际实施过程中,通常是将金属棒缓慢通过加热环使其部分熔化并结晶来实现提纯的,因此叫区域精炼法。

5.3.2 合金

尽管金属单质有数十种之多,但纯金属的性能往往不能满足生产和科研需求,实际上应用最多的是合金,合金是一种金属与另一种或另几种金属或非金属元素熔合而生成的具有金属特征的物质。合金有两种类型。

(1) 固溶体

一种金属与另一种金属或非金属熔融时相互溶解,形成类似液体的溶液,在凝固过程中组分又能均匀分布所得到的固体材料,称为固溶体。其中含量多的称为溶剂金属,含量少的称为溶质金属。固溶体通常保持溶剂金属的晶体结构。固溶体可分为取代(置换)固溶体和间隙固溶体,如图5-17所示。若溶质与溶剂可以任意比例互溶,称为无限固溶体,否则为有限固溶体。

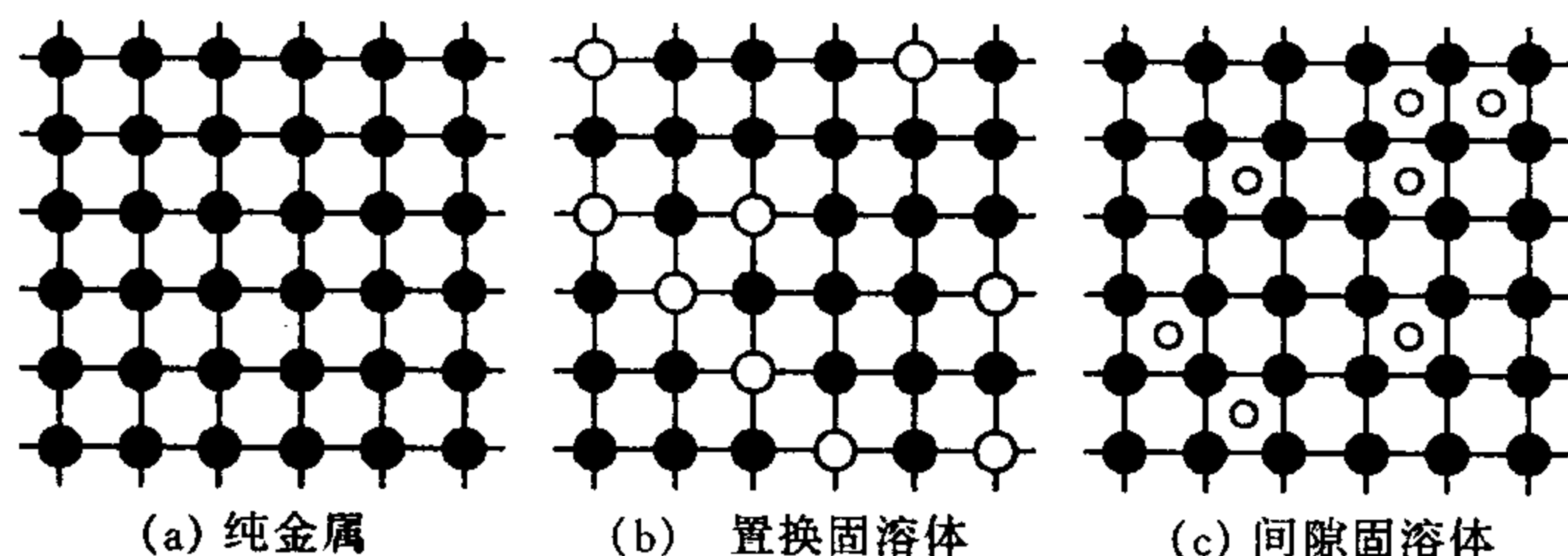


图 5-17 金属固溶体与金属晶格的对比

① 取代(置换)固溶体:溶质金属原子取代溶剂金属某些位置形成的固溶体。影响固溶体溶质在溶剂中的溶解度(固溶度)的因素很多,溶质原子与溶剂原子的晶格、半径、电负性和价电子数量等。当晶格相同,其它因素接近时,容易形成无限固溶体。Ni-Cu, Fe-Cr, Au-Ag 等可形成无限固溶体。

② 间隙固溶体:溶质原子比溶剂原子小得多,因此前者可以进入到后者的晶格间隙中。如原子半径较小的 C, O, N, B 和 H 都可以与 d 区金属形成间隙固溶体,一般不形成取代固溶体。碳原子溶入 Fe 晶体中可形成间隙固溶体。通常溶剂金属原子间隙较小,非金属原子溶入时,将使晶胞胀大,造成点阵畸变。所以固溶度受到限制。例如碳原子半径为 0.077nm,铁的间隙半径为 0.0535nm,固溶体中碳原子浓度只能达到 9%。

一般来讲,固溶体的硬度、屈服强度和抗拉强度比组成它的纯金属的平均值高,具有较为优越的综合力学性能。

(2) 金属化合物

在不能形成无限固溶体的双组分合金中,当溶质原子数量超过在溶剂金属中的溶解度时,就会出现新的相,其组成处于 A 在 B 中和 B 在 A 中的最大溶解度之间,所以叫中间相。中间相可以是新的固溶体,但通常为金属化合物。中间相的晶体结构不同于组成它的组分的晶体结构,主要为金属键,兼有离子键和共价键成分。一般形成金属化合物的两种元素的原子半径和电负性相差稍大。

金属化合物种类很多,从组成元素看,可以是金属元素与金属元素,如 CuZn , Mg_2Pb 等,也可以是金属元素与非金属元素,如非金属元素碳与电负性比它们小的 d 区金属元素形成的化合物,称为碳化物,金属碳化物是由碳与钛、锆、钒、铌、钽、钼、钨、锰、铁等 d 区金属作用而形成的,如 WC , Fe_3C 等。由于是金属键,有金属光泽,能导热导电。但由于其电负性相差稍大。具有离子键成分,因此熔点高、硬度大,但是脆性也大。金属化合物与离子键和共价键组成的化合物不同,它本身也能溶解它的组成元素,形成以金属化合物为溶剂的固溶体,因而其成分可以在一定范围内变化。如碳化钛的组分可在 $\text{TiC}_{0.5}$ — TiC 之间变动,所以其化学式不符合正常化合物规则。第 IV, V, VI 副族金属与碳、氮、硼形成的金属化合物,通常熔点、硬度非常高,也叫硬质合金。当然碳化物也有定组成的一般化合物,它们是通常的离子键和共价键化合物,如 CaC_2 为离子型化合物,属于离子晶体。 SiC 和 B_4C 为共价化合物,属于原子晶体。

氢化物:氢与其他元素形成的化合物叫氢化物。有离子型和共价型化合物,这里主要介绍金属材料中的金属型氢化物。氢的电负性与碳接近,半径比碳还小,因此与碳、氮、硼类似,能够与 d 区金属形成金属化合物。氢可以溶解在金属中,氢在同一周期 d 区金属中溶解度从左到右逐渐减少。氢气可在金属界面聚集,形成很大的内应力,致使晶体尺寸发生变化,导致钢铁的强度大大降低,变脆,这种现象叫氢脆。氢的金属化合物不稳定,可在压力减小时放出 H_2 。

由于化学键和晶格类型的多样性,使金属化合物具有很多特殊的物理化学性能,作为新的功能材料和耐热材料对现代科技发展起着重要的推动作用。如砷化镓,其半导体性能远超过硅半导体材料,目前正应用于发光二极管制造中,作为超高速计算机的元件引起广泛关注,能够记住原始形状的记忆合金 NiTi 和 CuZn ,作为新一代储氢材料的 LaNi_5 等都是金属化合物。对于工业应用最广泛的结构和工具材料,当含有金属化合物时,其强度、硬度、耐磨和耐热性能均有改善。

一般合金元素之间电负性、原子半径相差越小,元素的化合价越小;合金元素的晶格结构一致,都越易形成固溶体,反之易形成金属化合物。

5.3.3 钢 铁

(1) 钢铁的种类

①普通钢,是铁与 C, Si, Mn, P, S 以及少量其他元素组成的合金。除铁外,碳对钢的机械性能起主要作用,故称铁碳合金。铁碳合金可以分为碳钢和生铁,钢的含碳量小于 2.0%。按含碳量不同,钢可以分为低碳钢(小于 0.25%),中碳钢和高碳钢(大于 0.6%)。碳钢是最常用的普通钢,由于冶炼方便、加工容易、价格低廉,多数情况下满足使用需求,因此应用十分普遍。

②生铁,含碳量为 2%~4% 的铁碳合金叫生铁,生铁硬而脆,但耐压耐磨。其中碳以 Fe_3C 形式存在的叫白口铁,断口呈白色,不能进行机械加工,它是炼钢的原料。碳以片状石墨形式存在的称为灰口铁,断口呈银灰色,易于切削、易铸和耐磨。碳以石墨球形式存在的称为球墨铸铁,加工性能类似于钢。一般随含碳量的增加,碳钢的硬度增加,韧性下降。

③合金钢,又叫特种钢,在碳钢的基础上加入一种或多种合金元素,使钢的组织结构和性能发生变化,具有特殊功能,如高硬度、高耐磨、高韧性和耐腐蚀性等。经常添加的元素有 Si, W, Mn, Cr, Ni, Mo, V, Ti 等。合金钢可分为低合金钢(合金元素的质量百分数小于

5%)、中合金钢(5%~10%)、高合金钢(大于10%)。

(2) 常用的钢铁材料

工业上的钢铁按用途主要分为结构钢、工具钢和特殊性能钢,结构钢又分为工程结构钢和机器零件钢。

① 工程结构钢。是指用于工程结构如屋顶、桥梁、车辆构件等承受静载荷的钢材,也叫建筑工程用钢,大多为普通质量,含S、P杂质较多。主要有碳素结构钢(碳的质量分数为0.06%~0.38%),通常轧制成钢板或各种型钢供应。还有低合金结构钢,在碳素钢基础上加入合金元素(质量分数少于3%),其含碳较低(0.1%~0.2%),以少量Mn(0.8%~1.8%)为主要加入元素,硅含量较碳素结构钢高,并附加某些其他元素。此类钢可满足工程上各种承载大,自重轻的场合需求,用来提高可靠性和节约钢材。

② 机器零件钢。又称为机器结构钢,用于制备各种机器零件,如轴类、齿轮、弹簧和轴承等的钢材。这类钢通常为优质碳素结构钢(硫磷含量低)和中低合金结构钢。机器零件钢对力学要求是多方面的,不仅要求具有高强度和塑、韧性,还要求具有良好的疲劳强度和耐磨性。因此通常为热处理强化的钢材。

③ 工具钢。用于制造各种加工工具的钢材,分为刃具钢、模具钢及量具钢。工具钢一般在耐磨条件下工作,固要求高硬度、高耐磨性。由于工作条件不同,要求有所区别,如量具钢要求存放和使用过程中不变形。工具钢一般碳含量为中碳钢以上,含有合金元素。

④ 不锈钢。是不锈钢和耐酸钢的总称。其中不锈钢是指在大气及弱腐蚀介质中耐腐蚀的钢。耐酸钢是指在各种强腐蚀介质中耐腐蚀的钢。实际上没有绝对不受腐蚀的钢,只是腐蚀速度慢到可接受程度而已。不锈钢既要耐腐蚀,又要具有良好加工性能及力学性能。

金属腐蚀通常分为两类:化学腐蚀和电化学腐蚀。化学腐蚀是指金属直接和周围介质相互作用,使金属基体遭到破坏的现象。在化学腐蚀中无电流产生,例如金属在高温下氧化。电化学腐蚀就是金属在电解质溶液中由于原电池作用产生电流而引起腐蚀的现象。例如钢在室温下生锈主要是电化学腐蚀。电化学腐蚀与金属中化学成分和组织不均匀有关。

提高金属抗腐蚀途径有以下三种。

一是在表面生成稳定保护膜,保护膜有金属氧化物钝化膜和难溶腐蚀产物保护膜,金属氧化物钝化膜是通过形成表面金属氧化物的钝化膜防止内部金属继续腐蚀的。容易钝化的金属有Ti、Zr、Ta、Nb、Cr和Al等。通过加入易钝化的合金金属是提高钢铁耐蚀性的重要手段。加入Cr大于13%时具有较好的耐蚀性。难溶腐蚀产物保护膜是金属在特定环境下由腐蚀产物形成的,如钢在大气中Pb、Al在硫酸中,Fe在磷酸中,Mo在盐酸中,Zn在大气中,都能由腐蚀产物形成保护膜。加入容易生成致密腐蚀产物保护膜的元素是提高耐蚀性的另一途径。

二是使钢成为单一固溶体组织:如加入Mn和Ni可与铁生成形成单一固溶体。

三是提高金属固溶体的电极电势:金属标准电极电势越高,抗腐蚀性能越好。Pt, Au, Ag, Cu等属于高电极电势金属。向铁中加入此类合金金属,可增强耐蚀性。

工业应用最广的不锈钢含C量小于0.12%,含Cr量为17%~19%,含Ni为8%~11%,其中还加入Ti和Nb减少晶间腐蚀,加入Mo, Cu提高在酸性介质中的耐蚀性。这类钢有优良的抗氧化性,室温和高温耐蚀性,良好的焊接性能,缺点是切削加工性差。日常生活中的餐具多为不锈钢材料。

5.3.4 铝合金

铝是地球上分布仅次于氧和硅的元素,在金属中储量最高。纯铝的密度较低, $2.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点 660°C ,有良好导电导热性能,仅次于 Au, Ag, Cu。铝延展性好、塑性高,可进行各种压力加工。铝的化学性质活泼,在空气中铝表面会迅速生成一层致密牢固的氧化物膜,具有良好的耐蚀性。但纯铝强度低,因此只有合金化才能作为结构材料使用。

铝合金的特点是密度小、强度高。铝中加入 Mn 和 Mg 形成的 Al-Mn 和 Al-Mg 合金耐腐蚀性好,具有良好的塑性和较高的强度,用于制造油箱、容器、管道和铆钉等。Al-Cu-Mg 和 Al-Cu-Mg-Zn 组成的铝合金称为硬铝合金,其强度更高,但耐腐蚀性下降。Al-Li 合金由于 Li 金属密度比铝更低,因此主要用于制造飞机零件和高级运动器材。

5.3.5 铜合金

纯铜呈紫红色,叫紫铜。有极好的导电导热性,其导电性仅次于 Ag 而居金属中的第二位。有良好化学稳定性和耐腐蚀性,是优良的电工用金属材料。

工业上广泛使用的铜合金有黄铜、青铜和白铜,Cu 和 Zn(Zn 占 10%~40%)合金称为黄铜,有优良的导电性和耐腐蚀性。用作各种仪器零件,加入少量 Sn 具有很好的抗海水腐蚀能力,称为海军黄铜。加入 Pb 可以提高润滑性,做滑动轴承。Cu 和 Sn 合金也叫青铜,是最早使用的金属材料,Sn 的加入主要提高强度、抗腐蚀性和塑性,用于齿轮等耐磨部件和耐蚀零件。白铜是 Cu-Ni 合金,有高电阻和优异耐蚀性,用于制备电阻器材料。

5.4 无机非金属材料

5.4.1 无机非金属材料制备

无机非金属材料范围极其广阔,包括非金属单质、非金属化合物、无机盐和无机高分子。其存在方式有单晶、多晶、纤维、薄膜和玻璃体。无机非金属化合物类材料的制备方法归纳起来主要分为以下两类。

(1) 烧结法

这是制造陶瓷等多晶体的常用方法,即将原料粉体压制成所需形状,再经低于组分熔点的高温烧结,过程中粉体不经过熔融状态,而是通过相互接触部分的表面张力作用,使粉体粒子的表面积减小,晶界面积增大,粒子由小变大,空隙减少直至消失,而成为致密的粉体粒子烧结体。这是历史悠久的制备方法。

(2) 熔融法

这是制取玻璃体材料的方法。它是将原料粉体混合,加热熔融,除去熔融物中杂质和气泡提高透明度,再冷却凝固成型而得到固态非晶体材料的制备方法。这一生产过程工艺简单,易于大量生产,玻璃性能可在广泛的范围内调节。

下面分类介绍无机非金属材料。首先介绍半导体材料,然后介绍硅酸盐和特种陶瓷材料。

5.4.2 半导体材料

(1) 半导体的导电机理

半导体材料是指室温电阻率处于导体和半导体之间的材料,它已经成为当前无线电技术、计算机技术和新能源利用技术等高新技术中不可缺少的重要材料。高纯半导体的导电性很差,常用掺杂来改善其导电性,如在锗中加入 1% 的杂质,导电性可提高百万倍。掺入的杂质有两种类型:一是施主杂质,二是受主杂质。

施主杂质进入半导体中可以给出电子,如在硅中掺入磷或砷,磷和砷原子有 5 个价电子,当它们以 sp^3 杂化和周围 4 个硅原子形成共价键时,多出 1 个电子。这个电子在硅半导体内存在状态接近自由电子,能够参与导电。这类由电子导电的半导体称为 N 型半导体。由纯单质组成的本征半导体中, Si, Ge 均属于 N 型半导体,见图 5-18。

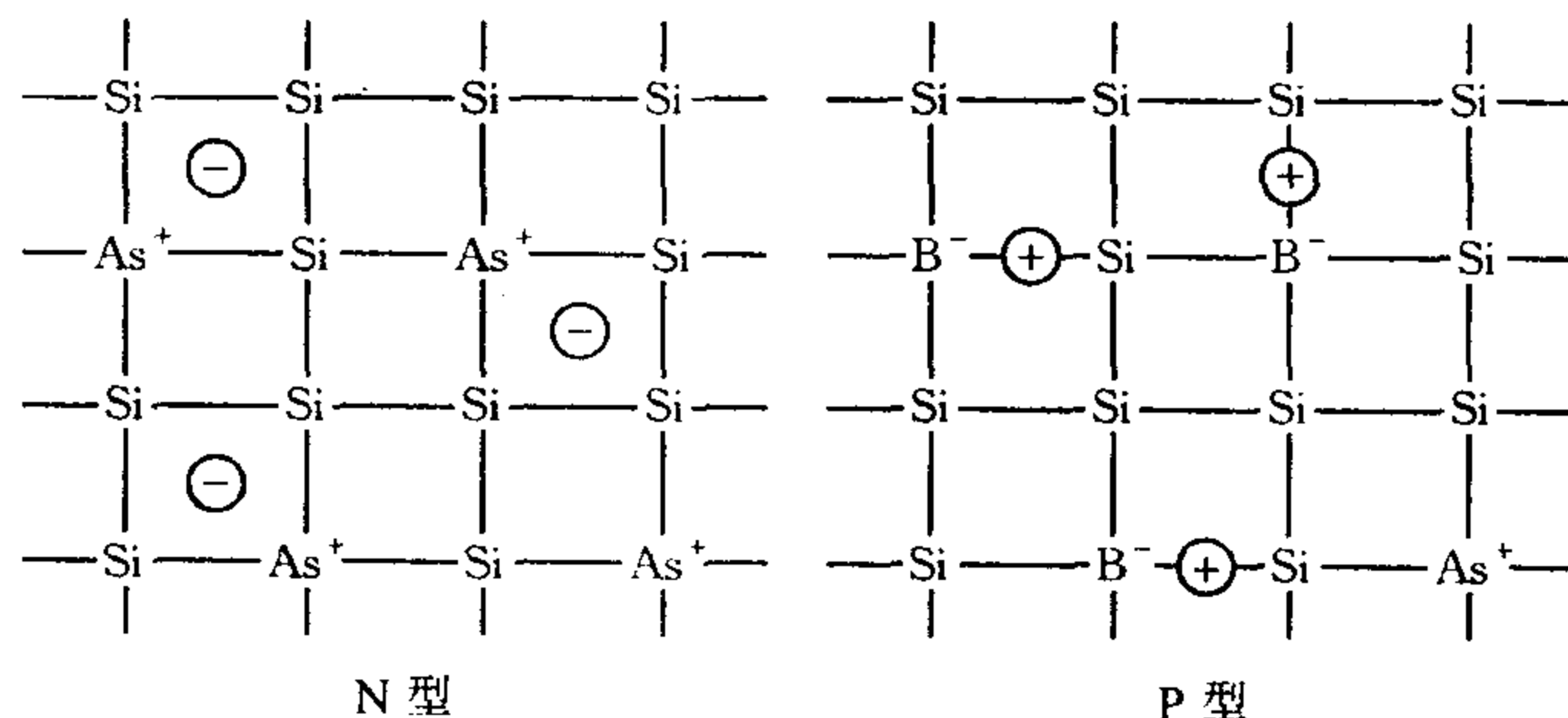


图 5-18 N 型和 P 型半导体示意图

受主杂质进入半导体中,能俘获半导体中的自由电子,如在硅中掺入硼,硼以 sp^3 杂化形式与 4 个硅原子形成共价键时,硼只有 3 个电子,其中 1 个共价键缺少 1 个电子。其他原子的价电子容易跃迁进入这个缺电子的化学键里,而使原来位置的原子带正电,形成带正电的空穴。在电场中电子定向移动进入空穴,使原来空穴消失,而在电子运动的相反方向上产生 1 个新的空穴,造成空穴的定向移动,也叫空穴导电。依靠空穴导电的半导体称为 P 型半导体。

(2) 无机半导体分类及其特性

无机半导体包括元素半导体、掺杂半导体、化合物半导体和缺陷半导体。

① 元素半导体。实际应用的只有硅、锗两种,硅半导体性质比锗优良,可使用温度范围宽,可靠性高,资源丰富,因此成为元素半导体的支柱材料。

单质硅有晶体和非晶体两种,晶体硅为原子晶体,熔点高,硬而脆。按化学活泼顺序单晶硅小于多晶硅,而非晶硅最活泼。在常温下硅和空气、水和酸不起反应,但可与碱和氟等强氧化剂发生反应,也可与氢氟酸缓慢反应,因此工业上常用强碱溶液或 $HF-HNO_3$ 来作为硅器件的腐蚀液。高温下硅反应活性增强,可与氧气、水或氮气等发生反应,生成 SiO_2 , Si_3N_4 等结构致密、在硅表面附着牢固的保护膜。锗的化学性质与硅类似,锗不与强碱反应,可溶于热浓硫酸、浓硝酸、王水、 HNO_3-HF 、 $NaOH-H_2O_2$ 等混合溶液中。其中常用的腐蚀液为 $NaOH-H_2O_2$ 。高温下,锗可与氧直接化合生成粉末状 GeO_2 。

② 掺杂半导体。是在元素单质半导体基础上发展起来的。前面已经介绍过,掺杂半导体主要有两种,其中 N 型的主要有 $Si(P, As)$, $Ge(As)$, P 型的有 $Si(B, Al)$, $Ge(Ga)$ 等。杂质元素在硅、锗中都有一定溶解度,溶解度主要取决于杂质原子与硅(或锗)原子的价电子数和原子半径的差值大小,一般差值越小,则溶解度越大。

③ 化合物半导体。用于半导体的化合物的平均价电子数为 4,通常以共价键为主,如果

电负性差变大,离子键成分增多,化学键的离子性增强,一般工作温度相应提高。如硅的工作温度为 150°C , GaAs 的工作温度为 250°C 。

化合物半导体的最大特点在于可以按任意比例混合两种以上的化合物,从而得到混合晶体的化合物半导体。其性质介于原来半导体性能之间。目前实用的化合物半导体是砷化镓,一般掺入碲后形成 N 型半导体,掺入 Zn, Cd 时得到 P 型半导体。

④ 缺陷半导体。许多离子化合物都可能形成正或负离子短缺的缺陷化合物。这些化合物正负离子数不是简单的整数比,故又称为非整比化合物。负离子短缺的非整比化合物组成为 MY_{1-x} 或 M_{1+x}Y (M 和 Y 的化合价相同),均属于 N 型半导体。 MY_{1-x} 晶体中存在负离子空位,为保持晶体的电中性,每一空位通常为一个电子占据。对于 M_{1+x}Y 过剩 M 的价电子作为自由电子,而 M 将作为间隙离子存在。两种情况都有电子起导电作用。氧化物中氧化锌、氧化镉、氧化铁等都属于此类半导体。

M_{1-x}Y 化合物的金属原子短缺,具有正离子空穴,属于 P 型半导体。它们的导电性是由价电子从低氧化态金属离子向高氧化态离子跃迁来实现的。比如电子从 M^+ 跳到 M^{2+} 上,因而表面上可以看作 M^{2+} 的移动,通过空穴运动导电。 Cu_2O , FeO , NiO , FeS 等低氧化态金属氧化物或硫化物中都可见到这类半导体。

5.4.3 硅酸盐材料

硅酸盐材料的基本结构是硅氧四面体,硅氧四面体阴离子或与金属离子结合,或自身相互结合,形成单个阴离子、链状、层状或骨架状结构材料,如图 5-19 所示。它一般强度高、熔点高、耐热性好和耐酸碱腐蚀化学稳定性好。天然硅酸盐、工业硅酸盐是无机材料中极其庞大的一族。

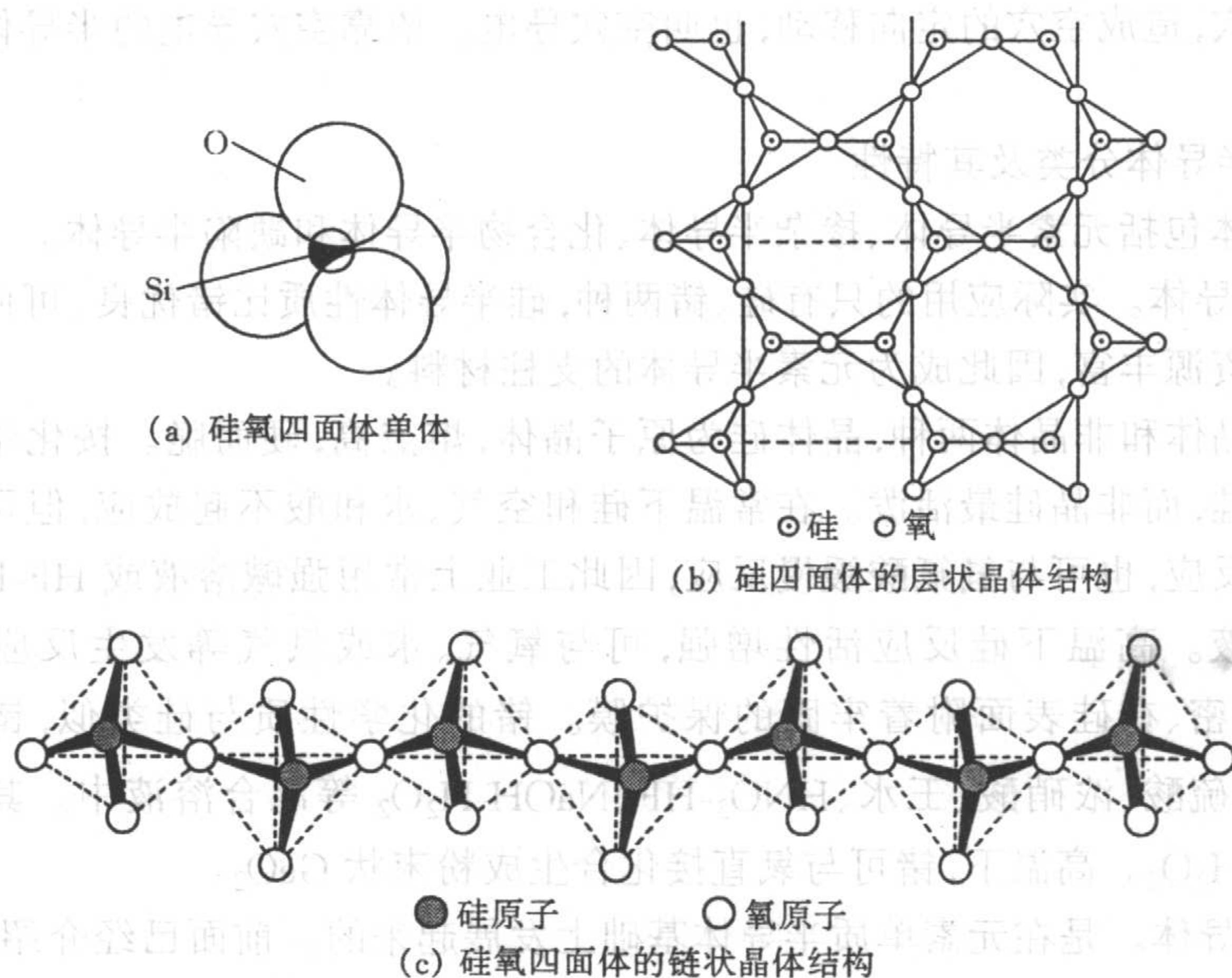


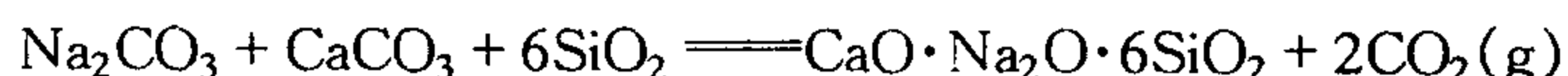
图 5-19 硅氧四面体的单体及其链状晶体和层状晶体空间结构

(1) 玻璃

从广义上讲,凡熔融体通过一定方式冷却,因黏度逐渐增加而具有固体性质和结构特征

的非晶态物质,都称为玻璃,通常的玻璃是指硅酸盐玻璃。习惯上玻璃也称为“过冷液体”,玻璃中的原子不像晶体那样在空间呈远程有序排列,而是近似于液体。只是玻璃具有固体一样的外形,没有流动性。人们通常认为玻璃由氧离子多面体(三角体和四面体)的顶角相连形成三维空间连续的网络,从1.0~1.5nm尺度的微观范围内看,氧离子多面体多呈近似晶体排列,也可称为微晶。微晶随机排列,具有连续性、统计均匀性和无序性。这使得玻璃各向同性,无固定熔点。

制备硅酸盐玻璃的主要成分是 SiO_2 、 Na_2O 和 CaO 。通常将含有这些氧化物的化合物,如砂子、碳酸钠和石灰石混合加热反应,后两者分解出 CO_2 而形成极黏稠的熔体,冷却固化时就得到玻璃。其中砂子的主要成分为 SiO_2 ,碳酸钠和石灰石(碳酸钙)分解时产生氧化钠和氧化钙。形成玻璃的典型反应为



玻璃制备过程中,通常还需加入若干辅助原料,这些原料用量少,但是其作用往往是不可替代的。熔剂和澄清剂主要起助熔、消泡作用,如 NaNO_3 、 Na_2SO_4 等。氧化剂及还原剂用于消除其中的若干杂质。着色剂如硫化镉和硒化镉的加入可使玻璃分别呈现颜色鲜明的黄色和红色, $\text{Fe}^{(II)}$ 的加入产生淡蓝色,可用于制备太阳眼睛和电焊用玻璃镜片。 Cu 与 Cr 的加入可用来生产绿色信号玻璃。

用相似的方法还可制得硼酸盐玻璃、磷酸盐玻璃等工业玻璃。它们都有很好的透明度、较好的力学强度,导热系数小,并可具有不同颜色和光学效果,故在生产和生活中被广泛应用。在磷酸盐玻璃中,因 Fe^{2+} 存在有利于玻璃吸热,称为吸热玻璃。减少硅酸盐玻璃中 Na_2O 的量而增加 B_2O_3 (其质量分数为13%~20%)含量,即得质硬而耐热的硼硅酸玻璃,最高使用温度可达1600℃以上,故又称硬质玻璃或耐热玻璃,是制造实验仪器,化工设备的重要材料。这类玻璃需用大量硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$),成本较高。

在玻璃中加入 Li_2O 为催化剂或成核剂,用紫外线照射或在一定温度范围内加热处理,内部可形成 Li_2O 、 SiO_2 的微晶(直径为几十至几千纳米),得到微晶玻璃。这种玻璃强度比普通玻璃大6倍,比高碳钢硬,比铝轻,有很高的热稳定性,加热到900℃,骤然投入冷水中也不会炸裂,在工业上,被广泛应用于无线电、电子、航空航天、原子能和化工生产中。

如用纯净石英为原料,熔化后急冷,即得石英玻璃。它的热膨胀系数极小,热稳定性高,耐热性好,可在1100~1200℃温度下长期使用,又有极好的耐蚀性,是制造实验仪器等特殊设备的重要材料。

总之,玻璃组成可连续改变,为发展不同性能和用途的新品种提供了有利条件。如用低折射率玻璃做芯,外面为高折射率玻璃包围,使光在玻璃纤维界面全反射,可达到远距离传输的目的。目前这种光导纤维已经成功地取代电缆进行长距离通讯。近年来,半导体玻璃、激光玻璃、电光玻璃、透红外玻璃等一系列新玻璃品种相继问世,为无机材料增加了新成员。

(2) 硅酸盐水泥

在水泥中加入水后,能够形成塑性浆体,既能在空气中硬化,又能在水中硬化,并能把砂、石、纤维等材料牢固地胶结在一起,形成水硬性凝胶材料的磨细粉体称为水泥。它和钢材、木材一起构成了基本建设的三大材料。水泥通常用来拌制混凝土、砂浆及其水泥制品。

水泥种类很多,按其主要水硬性物质分类,可分为硅酸盐系水泥、铝酸盐系水泥、硫铝酸盐系水泥、氟铝酸盐系水泥、火山灰水泥和其他活性材料为主要成分的水泥。这里只介绍硅

酸盐水泥。硅酸盐水泥又叫纯熟料水泥,国外称波特兰水泥,它是将黏土和石灰石混合均匀,然后在 1500°C 下煅烧成熔块,再掺入适量石膏磨细制成的水硬性凝胶材料。

硅酸盐系水泥的生产原料主要是石灰质原料和黏土质原料。石灰质原料(石灰、白垩等)主要提供 CaO ,黏土质原料(黏土、黏土质页岩、黄土等)主要提供 SiO_2 , Al_2O_3 和 Fe_2O_3 。有时还要加入校正原料(硅藻土、黄铁矿渣等)来调整这两种原料化学成分的不足。为了调节水泥的凝结时间,在水泥生产过程中还要加入二水石膏、半水石膏、硬石膏以及它们的混合物或工业副产石膏等缓凝剂。为调节水泥标号,往往还要加入一些矿物原料如粉煤灰、矿渣等,称为混合材料。

将原料按适当比例配合,磨细混匀,制成干粉料、料球或料浆,即为生料。制备生料的方法有干法、湿法和半干法。在立窑和回转窑中对生料煅烧,烧结温度在 $1300\sim 1450^{\circ}\text{C}$ 之间,此时发生一系列物理化学变化。烧成的物料在窑内从 1300°C 冷却至 1000°C 左右,然后离窑冷却,所得到的颗粒状物料就是硅酸盐水泥熟料。熟料中加入 $2\%\sim 6\%$ 的石膏,共同磨细就得到硅酸盐水泥。如将熟料、石膏和其他混合材料共同磨细,可生产出掺混材料不同的硅酸盐水泥,如矿渣水泥、火山灰水泥、粉煤灰水泥等。

硅酸盐水泥的主要矿物成分是:硅酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 简写 C_3S), 硅酸二钙($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 简写 C_2S), 铝酸三钙($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, 简写 C_3A), 铁铝酸四钙($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_2$, 简写 C_4AF), 同时还有游离氧化钙和氧化镁,是有害成分。

硅酸盐水泥熟料是多种矿物组分组成的,各组分的比例不同,水泥的性质和用途也会发生相应变化。如提高 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的质量分数,可制得高强水泥;提高 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 的质量分数可制得快硬水泥;降低 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, 提高 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ 质量分数可制得中、低热水泥;提高 $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_2$ 的质量分数,降低 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 的质量分数,可制得道路水泥。

水泥加水拌和后,立即发生水化反应成为可塑性水泥浆。随着水化的不断进行,水泥浆逐步变稠失去塑性,这一过程称为水泥的凝结,此时水泥还不具有要求的强度。随着水化的进一步进行,水泥浆将产生明显的强度并发展成为坚硬的人造石,这个过程叫硬化。水泥的水化、凝结和硬化实质上是一个连续、复杂的物理化学变化过程。所谓水化、凝结、硬化阶段是人为划分的。

衡量水泥的性质和质量的指标有密度、容重、细度、需水性、凝结时间、安定性、强度及水化热等。需水性为水泥获得一定稠度所需水量多少的性质。凝结时间是指水泥从和水开始到失去流动性的时间,凝结时间包括初凝时间和终凝时间。初凝时间是指水泥从和水开始到开始失去塑性的时间,终凝时间是指水泥从和水开始到完全失去塑性的时间。水泥浆体在硬化后体积变化的均匀性,称为安定性。若水泥体积变化不均匀,会使混凝土产生膨胀性裂纹,降低工程质量。强度是选用水泥的重要指标。水泥的强度是逐渐增长的,因此,水泥标号是以不同龄期的抗压和抗折强度来划分的。我国是根据 28d 的抗压强度决定水泥标号。例如 28d 抗压强度为 42.5MPa 的水泥标号为 425。

硅酸盐水泥的硬度高,适用于重要结构的高强度混凝土和预应力混凝土工程,也适用于制造强度要求高、养护时间尽量短的水泥制品。硅酸盐水泥的凝结硬化快、耐冻性好,适于需要早期强度高、凝结快的冬季施工及严寒地区遭受反复冻融的工程。由于硅酸盐水泥水化时生成较多的氢氧化钙,因此其耐水及其他腐蚀介质的能力差,不适于经常与流动淡水接触及有水压作用的工程,也不宜用于海水、矿物水作用的工程中。硅酸盐水泥的耐热性差,

不适于高温环境下使用。此外硅酸盐水泥的发热量大,不宜做大体积混凝土,如堤坝主体、大型基础及桥墩等构筑物。

(3) 普通陶瓷材料

普通陶瓷是以黏土、长石和石英为原料,经配料、成型、烧结而制成的无机非金属材料。陶瓷结构复杂,含有晶体部分、玻璃体部分和气孔。晶体部分为莫来石(主要成分为 Al_2O_3 和 SiO_2) 结构属于单晶系。玻璃体结构类似玻璃结构,其作用是黏结分散的晶体部分,降低烧结温度,抑制晶粒长大和填充气孔。但是玻璃体熔点低,热稳定性差,导致陶瓷的高温蠕变,一般应控制其含量在 20%~40%。气孔是陶瓷加工过程中生成的,对陶瓷性能有显著影响,气孔有利的一面是减小陶瓷密度,具有减振功能,但是也会带来强度下降、绝缘性降低,因此对气孔数量、大小、均匀性都需要严格控制。普通陶瓷通常采用烧结法制备。

普通陶瓷属于硅酸盐陶瓷材料。基本工艺包括原料配制、坯料成型和制品烧制等三大步骤。

① 原料配置。原料在一定程度上决定陶瓷的质量和工艺的选择,传统陶瓷的主要原料有三部分:黏土、石英和长石。为改善陶瓷的某些性能,有时还加入各种氧化物或其他物质。有时也用化工原料生产陶瓷。

黏土:含水的硅酸盐矿物,主要组成为 SiO_2 , Al_2O_3 , H_2O , Fe_2O_3 , TiO_3 。加水混合后,有很好的可塑性,水在坯料中起塑化和黏结作用,赋予坯料以塑变或注浆成型能力,并保证干坯的强度及烧结后的使用性能。黏土是 Al_2O_3 的主要来源,是坯体耐火度的主要保证,也是烧成莫来石的主要来源。

石英:是结晶状二氧化硅矿石,属非可塑性原料。在烧成中与长石等易熔物形成玻璃体,增加液相的黏度,减少制品的变形,石英还与黏土中的 Al_2O_3 形成莫来石,残余石英构成坯体的骨架。

长石:是一类具有架状硅酸盐结构矿物的总称,可分为四类:钠长石(Na_2O , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$),钾长石($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$),钙长石($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和钡长石($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)。陶瓷生产使用的长石是几种长石的互溶物,并含有其他杂质。通常没有固定的熔融温度,在一定温度范围内逐渐软化熔融,成为乳白色黏稠的熔融液体。熔融后的长石能溶解一部分黏土分解物和部分石英,促进成瓷反应,并降低烧成温度,这种作用也称为助熔作用。冷却后以长石为主的低共熔体以玻璃体存在于制品中,构成陶瓷的玻璃体基质。

② 陶瓷的制备。陶瓷制备过程包括坯料制备、成型和烧结三个步骤。

坯料制备:采用天然矿物时,一般要经过粉碎,精选去除杂质、磨细、配料、脱水、炼坯、除腐(脱出气体)等过程,将原料制备成粉料、浆料或可塑泥团以便于成型。

成型:目的是制得生坯,方法有很多种,如将坯料做成可塑泥团,用手工或机械成型,也可将坯料制成浆料注入到模具中成型,还可在坯料里加入一定水分或添加剂,然后使粉料在模具中直接压制成型。

烧结:生坯强度很低,需将生坯初步干燥,涂釉(参见阅读材料),然后送去烧结。在加热过程中,生坯不经过熔融状态,而是通过相互接触部分的表面张力作用,使粉体粒子的表面积减小,粒子由小变大,空隙减少直至消失,生坯不断收缩,变成致密、坚硬的多晶烧结体。

③ 陶瓷性质及其使用。普通陶瓷质地坚硬,不导电,能耐 1200°C 高温,加工成型性好,成本低廉,缺点是含有很多玻璃相,高温性能不好,强度较低,绝缘性能稍差。这类陶瓷产量大,广泛用于电气、化工、建筑、纺织等工业部门。

通常普通陶瓷分为两类,一是日用陶瓷,二是建筑陶瓷。日用陶瓷一般具有良好的白度、光泽度、透光度、热稳定性和强度,主要用作瓷器如茶具、餐具、艺术品等。有长石质陶瓷、绢云母质瓷、骨灰质瓷和日用质瓷。普遍使用的是长石质陶瓷。绢云母质瓷是我国传统陶瓷,景德镇瓷器就是这一种。骨灰质瓷为高级日用陶瓷。普通工业陶瓷有以陶土或黏土为原料制备的外墙砖、地砖、耐酸瓷砖和陈列品等陶瓷,以瓷土或高岭土为主要原料的釉面砖、卫生器具、日用器皿、化学用品、电器用品等精陶瓷。

5.4.4 特种陶瓷

特种陶瓷又称为先进陶瓷、新型陶瓷、高性能陶瓷、高技术陶瓷和精细陶瓷等,是指制作工艺、化学组成及特性不同于传统陶瓷,而具有高强、耐高温、耐腐蚀或具有各种敏感特性的陶瓷材料。根据用途分为结构陶瓷和功能陶瓷。结构陶瓷又叫工程陶瓷,是指用于机械零部件及其他各种有形产品的结构件,是具有优异的机械、耐热或耐腐蚀等性能的陶瓷材料。功能陶瓷是指具有声、热、电、光、磁、化学和生物功能的陶瓷材料。特种陶瓷通常采用人工精制的无机粉末原料,通过结构设计、精确化学计量,广泛采用现代各种成型和烧成技术手段制备的陶瓷材料。它与普通陶瓷在制备方法上形成了鲜明的对比。

(1) 特种陶瓷的制备

特种陶瓷主要制备工艺包括,粉末制备、成型和烧结等过程。

① 粉末制备。制取粉体是特种陶瓷生产的第一步,通常采用的方法有两大类,机械破碎法,应用机械力将粗颗粒破碎获得细粉的方法,通常采用球磨、气流粉碎等方法。由于原料硬度大,粉碎十分困难,容易混入杂质,且难以得到细小颗粒(小于 $1\mu\text{m}$),因此这种方法在特种陶瓷里只占从属地位。目前广泛采用的是物理化学法,通过物理或化学反应(如利用结晶或沉淀等)方法制备微粉原料。这种方法特点是纯度高、粒度可控、均匀性好,并可实现分子水平上的复合,现在人们已经开发出的物理或化学方法有很多种。这里主要介绍液相化学共沉淀和气相化学沉积法。

化学共沉淀法:其典型的制备过程是用盐溶液,以添加沉淀剂或溶剂蒸发方法制出中间产物,然后用热分解制得最终产品。其中包括沉淀和分解两个过程。该法的特点是易于控制组成,能合成复合氧化物粉,添加微量元素方便,可获得良好的混合均匀性等。

例如将铝盐硫酸铝铵,通过加入碳酸氢铵形成碱式碳酸铝铵沉淀,反应式如下:



碱式碳酸铝铵先在 500°C 下受热分解,然后再在 1300°C 分解下可制得三氧化二铝超细粉体。



气相化学沉积法:是以金属、金属化合物等为原料,通过热源、电子束、激光气化等方法,在气相中进行化学反应,并控制产物的凝聚、生长,从而合成超微粉末。这种方法生成物纯度高、颗粒分散性好,既可制备氧化物,又可以在中等温度下,利用高压反应物气流合成出高熔点化合物。如 TiB_2 的熔点是 3225°C ,可以由氯化钛、氯化硼和氢气在 900°C 下用化学气相沉积法制得。

② 陶瓷的成型:制备特种陶瓷可以采用普通陶瓷的成型手段,同时还发展出很多新的成型制备方法。以下简单介绍几种。

冷等静压成型。此法是将粉末充填到橡胶制的模具内,密封后利用静水压力从各个方向给橡胶模具均匀加压成型。压制出来的坯体密度大而且均匀,但是成型工序较复杂,一般适于大型、小批量生产制品。

注射成型:是在陶瓷粉体中加入热塑性树脂、石蜡、增塑剂与溶剂等,把经混匀预热的坯料放在成型机内加热熔融,然后再从喷嘴压入金属模具内,冷却固化成型。此法可用于形状复杂、尺寸精度要求高、需要批量生产的制品。主要用于生产纺织机械零件。

爆炸成型:该法利用炸药爆炸后在极短时间内产生的巨大压力作用在粉末上,使坯体获得接近理论的密度和很高强度,可制备形状复杂、轮廓清晰的坯体,成本较低。

③ 陶瓷的烧结。特种陶瓷一般烧成温度很高,需精确控制温度,有时还需要保护气体,因此通常在容积较小的高温炉中进行。它的烧成几乎是在没有液相存在情况下进行,要求烧结体结构是紧密堆积的多晶体,玻璃体和气孔很少或没有。其烧结方法有很多种,这里只介绍气氛压力烧结和热压烧结。

气氛压力烧结:非氧化物陶瓷在高温时易挥发和氧化,需将其置于惰性气氛中(Ar , N_2)烧结,烧结时气氛压力在 1.01MPa (10 个大气压左右)。

热压烧结:通常用于共价键非氧化物陶瓷。它是将干粉填入模具内,再从单轴方向施加压力,同时进行烧结,是一种成型与烧结同时进行的工艺方法。该法得到的烧结体气孔率低,组织致密。

(2) 常用特种陶瓷

① 氧化铝陶瓷。氧化铝陶瓷俗称刚玉,一般氧化铝含量在 $75\% \sim 99\%$ 之间,可使用温度高达 1980°C ,是产量最大的结构陶瓷材料。用于磨料、磨具、刀具、球阀、轴承、喷嘴、人工关节、坩锅等。少量的 Cr_2O_3 和 Al_2O_3 形成的固溶体称为红宝石,是性能优良的固体激光材料。陶瓷结构材料可在远比金属材料高得多温度下工作,如用陶瓷制成内燃机一类的热机,其效率可大大提高,节约 $20\% \sim 30\%$ 燃料。与氧化铝类似的结构陶瓷还有氧化锆、氮化硅和碳化硅陶瓷等。

② 压电陶瓷。它属于功能陶瓷,是陶瓷类材料发展最快,种类最多,应用最广的陶瓷材料。某些晶体材料,当受到外力作用时会产生形变,同时在对应的两个面上会出现正负电荷,产生电势差。电势大小与所受机械力成正比。反之如果给晶体施加电场,晶体也会产生相应的形变,这种现象,称为压电效应,如图 5-20 所示。通过这一效应可实现机械能与电能的相互转换。压电效应与晶体结构有关,一般说应满足两个条件,一是粒子要带正负电荷,二是粒子的排列为非中心对称的,因此必须是离子晶体或离子团组成的分子晶体。 SiO_2 是最先被发现的压电晶体。

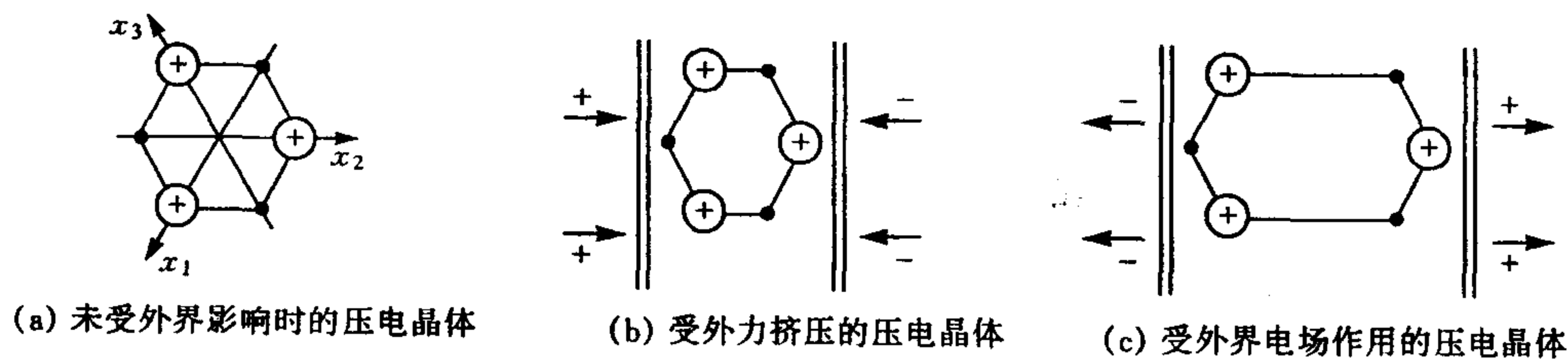


图 5-20 压电陶瓷压电效应示意图

具有压电效应的陶瓷称为压电陶瓷,与压电晶体类似,在烧结后颗粒的极化是无序的,从而宏观上呈电中性。如果施加电场,使其极化方向一致,就会获得单晶般的压电性质。通常将冲击或静压等机械力施加至压电陶瓷上即可产生10kV左右的脉冲高压。应用最广的是钛酸钡系、钛酸铅系和锆酸铅系。和压电晶体比,压电陶瓷加工容易。价格便宜和压电特性可控,是压电材料中产量最大、用途最广的一种。

压电陶瓷可制成换能器,广泛用于测量、加工、声纳、遥控和无损探伤等仪器装置。用于超声诊断仪,可获得X射线达不到的结果,对患者无害。受外力冲击产生电压,可制得高压发生器。还可制备各种滤波器、压力传感和超声传感器等。

③ 光导纤维。是用于光通讯的传输信息材料,要求纤维质量轻,柔软弯曲自如,传递光子效率高,抗机械振动、耐蚀性好。光纤通讯容量比微波通讯大1000~10000倍,能耗低,抗干扰强,保密性好。

光纤材料的纯度比半导体要求还高,主要材料是超纯 SiO_2 ,其光损耗低,资源丰富,成本较低,且用料很少,几克就可以制成1km长的通信用玻璃丝。用最新研制的氟化物玻璃制成的光导纤维,光损耗极小,可将光信号传输到大洋彼岸而不需任何中继站。用光纤代替电缆,还可节约大量有色金属。光导纤维还可用于传感器,用以检测温度、压力、磁场、电流、速度等。

④ 磁性陶瓷。主要指铁氧体,它们是以氧化铁和其他铁族或稀土族氧化物为主要成分的复合氧化物。按晶体结构分为尖晶石型(MFe_2O_4)、石榴石型($\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$)和磁铅石型($\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$)(M为铁族元素,R为稀土元素)。铁氧体用途广泛,除用于制天线、变压器、滤波器的磁线圈,还用于磁记录元件。磁光材料用于存储器,是利用磁光效应存储的一种磁性器件,兼有光存储和磁存储的优点,可反复擦除和写入,一张30cm的双面光盘可存储400GB信息。

⑤ 传感材料。许多精细陶瓷对于声、光、热、电、磁、力以及各种气氛具有敏感性,当上述外界条件发生变化时,都会引起材料自身某些性质的改变,测量这些性质的变化,我们就可以感知外界的变化。因此这类材料称为敏感材料。

一般说,外部条件发生变化常能引起敏感材料电性能(如电阻)的改变,据此就可以将引起这种改变的温度、压力、湿度、光波、热量、振动、气氛等外界信息转化为敏感材料发出的电信号,再通过电子线路进行放大处理,其结果用仪表显示,这就是传感器工作原理。

温度传感材料。是电阻率随温度明显发生变化的材料,按电阻温度变化特性,分为负温度系数(NTC)热敏陶瓷,电阻随温度升高而指数性减小。NTC主要是Mn, Co, Ni, Fe等过渡金属氧化物按一定比例混合,采用陶瓷工艺制备而成电子器件。用于测温、控温、补偿、稳压以及延迟等电路设备中。正温度系数(PTC)热敏陶瓷,电阻随温度升高而在某一温度急剧增加。主要是钛酸钡系陶瓷,用于过热保护、温度控制和报警等。临界温度热敏电阻C.T.R,属于NTC类,是电阻在某一特定温度区间呈直线下降的材料。

湿度传感材料。湿敏陶瓷的电阻率或介电常数随温度变化而变化,多是 Fe_3O_4 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 等氧化物与其他氧化物的二元或多元系材料。可测定30%~95%的相对湿度,而尖晶石和氧化钛($\text{MgCr}_2\text{O}_4 + \text{TiO}_2$)混合物的感湿材料,可测定从高湿度一直到小于1%的湿度。

气体传感材料。某些半导体陶瓷材料表面吸附气体分子后,其电导率随材料类型和气体分子种类而改变。利用这一现象,就可制得对不同气体敏感的气体传感器(电子鼻)。例

如 SnO 、 ZnO 和 Fe_2O_3 系 N 型半导体, 它们吸附 H_2 、 C_xH_y 等还原性气氛时, 其电导率增加, 当吸附 O_2 等受电子的氧化性气体时, 电导率会下降。而如 NiO 、 CoO 系的 P 型半导体情况正相反。气体传感器可用于气体泄漏检测报警、大气污染检测、汽车尾气检测等。

压力和振动传感器。主要利用压电陶瓷的压电效应, 可制成压力或振动传感器(人工耳), 用于探测超声、次声或极微弱的声音, 例如可以听到 2~3kg 粮食中一只害虫爬动的声音。

5.5 珠宝类珍贵材料

5.5.1 珠宝的分类

珠宝是人们十分喜爱的一种珍贵装饰品, 使用和收藏价值经久不衰, 有些又是重要工业场合应用的珍贵材料。珠宝按其组成可分为金属类、矿物类和有机质类。珠宝分类见表 5-3。

表 5-3

珠宝的分类

| 种 类 | 名 称 | 备 注 |
|------|----------------------------------------------------|------------------------|
| 金 属 | 铂、金、K 白金、银 | |
| 无机宝石 | 钻石、红蓝宝石、金绿宝石、猫眼变石、海蓝宝石、祖母绿、水晶、欧泊、橄榄石、石榴石、电气石、托帕石…… | 也有人工合成的钻石、红蓝宝石、立方氧化锆…… |
| 有机宝石 | 珍珠、珊瑚、琥珀、象牙、煤玉、玳瑁…… | |
| 玉 石 | 翡翠、软玉、岫玉、绿松石、青金岩、独山玉…… | |

5.5.2 宝 石

宝石为硬度较大、色泽艳丽、受大气和化学药品作用不发生变化、产量稀少、极为贵重的矿物。名贵宝石的重量通常用克拉计, 其换算关系为 1 克 = 5 克拉(ct), 1 克拉 = 100 分。国际市场上把钻石、祖母绿、红宝石、蓝宝石和金绿宝石(猫眼、变石)誉为五大优质宝石, 其价值异常昂贵, 每克拉值数千美元至数万美元不等。其他宝石统称半宝石(中低档宝石), 如常见的水晶、玛瑙、黄玉等, 一般价值为每克拉 10~150 美元不等。当然, 如优质翡翠和黑欧泊等, 可与钻石等名贵宝石并驾齐驱。

由于宝石资源及品种在地域上存在不均衡性, 以及各民族的文化习俗不同, 各国人对宝石的偏爱也不同。中国人喜爱玉石, 认为佩玉能除凶避邪, 使人平安。日本人偏爱钻石、珍珠。欧美人士偏爱五大名贵宝石。东南亚一带流行翡翠、红宝石。阿拉伯人喜爱珊瑚、绿松石等。

(1) 宝石的化学组成

宝石矿物常常并非由纯物质构成, 宝石的化学组成习惯上分为基本元素和微量元素。基本元素为含量大, 组成宝石矿物必不可少的元素, 如水晶和紫晶的基本元素为氧和硅, 金刚石(钻石)为碳, 欧泊的基本元素是硅、氢、氧(由二氧化硅和水构成)。宝石中含有的其他元素称为微量元素, 如紫晶含有微量铁离子使其呈现紫色。祖母绿和海蓝宝石同属于绿柱石矿物, 前者含有微量元素铬而呈翠绿色, 后者则因含铁而呈现天蓝色。红宝石和蓝宝石同属刚玉, 化学组成为三氧化二铝, 但红宝石含有 Cr, 蓝宝石含的 Ti 或 Fe 使它们颜色完全不同。

天然宝石通常还含有包裹体,如缅甸红宝石中含有指纹状展布的气液包裹体,斯里兰卡红宝石则含有锆石和磷灰石包裹体。而合成红宝石包裹体很少,偶尔见一些圆形、泪滴形的气泡。市场上可见到大量合成的红蓝宝石,其一般是用焰熔法合成,它生产速度快,几个小时就能生产出一个 20g 以上的完好晶体,合成品价格比起天然品要低得多。在钻石质量评估中,包裹体的多寡及其构成是评估的重要指标之一。包裹体(瑕疵)越多,钻石的价值就越低。微量元素和包裹体的存在不仅影响到宝石的颜色和质量,但也能反映宝石性质、产地,是宝石真伪的印记,是宝石研究和鉴别、评估的重要指标。

(2) 宝石评价

宝石的质量是指宝石成品的色、质、形、纹以及它们在自然界的罕见程度。评估宝石质量通常用下列指标。

① 硬度。是指宝石抵抗外来机械作用的能力,高硬度是宝石必须具备的要素之一。金刚石是世界上最硬的矿物,它可以刻划几乎所有的矿物、金属及非金属材料,因此在工业上有很大用途。德国矿物学家摩斯提出的相对硬度表,至今仍被广泛用于评价宝石。具体见表 5-4。

表 5-4 矿物相对硬度标准

| 硬 度 | 代表矿物 | 硬 度 | 代表矿物 |
|-----|------|-----|----------|
| 1 | 滑 石 | 6 | 长石 |
| 2 | 石 膏 | 7 | 石英(水晶) |
| 3 | 方解石 | 8 | 黄玉(托帕石) |
| 4 | 萤 石 | 9 | 刚玉(红蓝宝石) |
| 5 | 磷灰石 | 10 | 金刚石(钻石) |

测试方法是用宝石去刻划这些矿物,刻出痕迹时,宝石比该种矿物硬,如用金绿宝石可以把黄玉刻出痕迹,但刻不动刚玉,则其相对硬度约为 8.5。除了标准硬度矿物外,还常用其他简便工具测试硬度,如指甲硬度约为 2.0~2.5,铜钥匙为 3.0,小钢刀为 5.0~5.5,玻璃为 6.0。需要注意的是不要随便用已琢磨好的宝石去刻划,以免损伤宝石。鉴别真伪钻石的简单办法就是测定硬度。

② 晶体结构。如果宝石晶体生长时空间受限制,则常不具备一定的晶形,但其内部仍具该种晶体的构造,这时便称之为晶质或晶粒,如花岗岩中的石英晶粒。若矿物集合体(如岩石)的组成晶粒肉眼可见时,称为显晶质结构,若晶粒非常细小,肉眼不可分辨时,则称之为隐晶质结构,如绿松石,其中的晶粒仅有 1~5 μm 大小。不同的矿物宝石可以有相同的晶形,如尖晶石与金刚石的晶形相同。而同一种矿物宝石也可以有一至数种晶形出现,如金刚石有八面体、四面体和菱形十二面体三种晶形。金刚石原石(原生矿物)常呈八面体。刚玉原石常为六边形桶状。没有过结晶过程的宝石为无定形体,如琥珀等。

不同的宝石通常具有不同的晶体结构,因此晶体结构是判断宝石真伪及其品质的又一重要手段。无机宝石通常是由离子键和共价键构成的离子或原子晶体,因此虽然硬度高,但是通常脆性也大,如钻石的硬度最大,但其韧度较小,尽管它坚硬耐磨,但在受到撞击时易破碎。相当多宝石的脆性都较大,在加工或佩戴时均需注意避免撞击和跌落地面。相反,翡翠的韧度则很高。

③ 宝石的光学性质。宝石矿物的光学性质包括透明度、光泽、颜色、色散、多色性以及一些特殊的光学效应等,它们是宝石对可见光的吸收、反射、透射、折射、干涉、散射和衍射等

作用所致,并与宝石的化学成分、晶体结构、集合体结构等密切相关,故是宝石鉴别、评价的重要内容。

宝石具有不同的透明度和光泽,如水晶、钻石等属于透明宝石,通过宝石可较清晰地见到背后物体。优质翡翠、月光石属于半透明宝石,部分光线能透过晶体,但不能透视背面物体。孔雀石属于不透明宝石,光线基本不能通过。

宝石的光泽是宝石表面反射光线的能力,它的强弱刚好与透明度相反,透明度高的宝石光泽弱。钻石的表面反射较玻璃强,有灿烂耀眼的金刚光泽。珍珠具有能反射出柔和多彩光线的珍珠光泽。玻璃、水晶、黄玉等具有反射少部分光线的玻璃光泽。琥珀和水晶的断口表面具有像涂上油脂般的反光和类似松脂表面的反光的油脂光泽和松脂光泽。赤铁矿表面反射极强,具有如闪亮的电镀面一般的金属光泽。纤维状集合体宝石如虎睛石,具有丝绢般反光的丝绢光泽。

宝石的颜色是对不同波长的可见光吸收程度不同的反映。要准确观察宝石的颜色,一定要在自然光或标准白色光源下进行,以避免因光源造成的假色调。除了色调之外,宝石学上还常用饱和度和亮度来评价宝石,饱和度指颜色的鲜艳程度。如祖母绿与孔雀石同为绿色色调,但前者比后者要鲜艳得多。亮度为彩色的明亮程度,它与宝石本身的光学性质及加工质量有关。名贵的有色宝石常要求色调纯正、饱和度和亮度大。

多色性是指非均质的宝石晶体因各向异性使晶体的不同方向呈现不同颜色的性质。这种特性有二色性和三色性之分。如蓝宝石晶体顺其柱体延长方向呈蓝绿色,垂直延长方向呈蓝色,故为二色性;多色性强的宝石肉眼便可觉察出,但多数宝石的多色性需用特殊的仪器方可观察到。

色散是指自然光斜射入某种介质中时产生的光的分解现象,与用三棱镜能将日光分解成七色。琢磨后的宝石均会造成色散现象,但产生的程度因宝石的折射率不同而有差异。宝石能造成色散现象的能力称为该宝石的色散度,如钻石的色散度高,能产生灿烂的光彩,十分耀眼夺目,水晶的色散度则较低。

④ 特殊的光学效应。猫眼效应是指琢成弧面的宝石,在光线的照射之下,呈现出像猫眼条带状瞳孔的丝绢状光带的现象,该光带随观察者的位置变化而平行移动。其产生的原因是宝石垂直弧面存在密集平行排列的纤维状包裹体,由包裹体反射光点聚集而成。具猫眼效应的宝石有金绿宝石、电气石、磷灰石、绿柱石等。其中以金绿宝石最明显、最像猫眼,故“猫眼石”特指具猫眼效应的金绿宝石。

晕色效应是由于宝石内部物质的特殊排列而造成反射光波的互相干涉所呈现的现象,如珍珠便具有其特有的彩虹般的柔和晕色,即所谓“珠光”。

变彩效应是指像欧泊一类的宝石,由于内部规则排列的层状微球使自然光发生衍射而造成的五彩齐现的现象,酷似油画家的画板。

月光效应是光的一种散射现象,如月光石(微斜长石),由于内部具格子状双晶构造,引起光线的无规律反射(散射),形成有如月光般柔和可爱的白色晕,朦胧而带淡蓝色。

星光效应指表面琢成弧形的宝石在光线照射下,呈现相互交汇的四射、六射、十二射的星状光芒的现象。它是由于宝石所含的包裹体垂直弧面定向反射光线造成,如星光蓝宝石、星光尖晶石等均可呈现星光。

变色效应是指某些宝石在不同光源照射下能呈现不同颜色的现象,如绿色变种的金绿宝石具红、绿两个透光区,在含红色光波成分较多的白炽光下能够使宝石红色加浓,在含绿

色光波成分较多的日光下能够使宝石的绿色加浓,故这种宝石也称为“变石”。泰国绿色蓝宝石等也可出现变色效应。

(3) 常见宝石。

钻石:钻石的矿物学名称叫金刚石,其原石(原生矿物)常呈八面体,化学成分为 C,硬度为 10,金刚光泽,色散高,具有特殊的亲油性。钻石是 30 亿年前形成于地球 130~180km 的地幔深处,通过火山喷发的形式被带至地表的,所以极为珍贵。钻石评价主要看克拉、颜色、净度和切工。钻石愈大,愈接近无色,内含物愈稀少,愈闪亮耀眼,则愈珍贵罕见。

红蓝宝石:刚玉是红蓝宝石的矿物学名称,化学成分为 Al_2O_3 ,即氧化铝,其原石常为六边形桶状。由于形成条件不同,刚玉中可含有不同的微量元素,因而呈不同的颜色,可分为红宝石和蓝宝石二类。无论在古代还是在现代,红蓝宝石都是非常贵重的。古代曾有人用“宝石之王”和“宝石之冠”来称呼红宝石,被人们看作吉祥如意的象征;蓝宝石则被看作忠诚和坚贞的象征。

祖母绿:俗称绿宝石,绿柱石类宝石,绿柱石是一种铍铝硅酸盐矿物,其晶体呈六方柱状。硬度 7.25~7.75,玻璃光泽。由于绿柱石的形成条件不同,导致它内部所含的致色离子不同而呈现出不同的颜色。因此我们根据颜色分出不同亚类的宝石,其中含致色离子铬的颜色为翠绿色,这就是十分珍贵的祖母绿。此外还有含致色离子铁的呈天蓝色或海蓝色的海蓝宝石等。祖母绿性脆,本身裂隙较多,所以常被加工成八面阶梯形,也称祖母绿形。产地上以哥伦比亚为最佳,优质者 0.2~0.3ct 就可以作为高档首饰戒面,大于 0.5ct 者,其价格就高于钻石。

金绿宝石:化学成分为氧化铍铝,硬度为 8.5,密度为 $3.71\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,折射率为 1.74~1.75,颜色从绿色、绿黄、黄色到棕色不等,质地坚硬而耐久,特别适宜制作宝石。精心切磨后,虽明亮但无火彩。

变石和猫眼宝石这两个变种,具有自身独特的性质。珍贵稀有的变石在日光下,可从绿变成红色、紫红色,或在白炽灯下变成棕色。合成的金绿宝石、刚玉和尖晶石也都可仿制变石的色彩变化。猫眼石被琢成凸面宝石时,会有白色的线条穿过黄灰色宝石,这是由凹槽或羽毛状的流体内含物或金红石的针形内含物所致。最珍贵的淡金棕色,伴有明暗(牛奶和蜂蜜)的阴影效果。

水晶:化学成分都为二氧化硅(SiO_2),但它们在外观、性质以及珍贵程度上都有很大差别。二氧化硅是地表最常见的矿物,数量很多。但作为宝石级的水晶,要求其晶形好,适当大的个体,因而也不是到处可见的。总地来讲,水晶比一般宝石要多,属低档宝石,晶体常呈六方柱状。无色水晶无色透明,成分较纯,一般用来制作水晶球。紫水晶是水晶中价格最高的一种,是二月生辰石,主要产于巴西。黄水晶含铁呈黄桔红色,多为透明柱状晶体。水胆水晶是水晶中包含有肉眼可见天然水的包裹体,十分罕见,被誉为稀世之宝。

珍珠:化学成分主要是碳酸钙,占 80% 以上,有机质占 10%~14%,含水 2%~4% 和其他微量元素。它的硬度较小,只有 2.5~4。与琥珀、珊瑚和象牙一样都属有机宝石,有机宝石是指宝石的成因与生物有关,或者其本身就是生物体的一部分,并且含有有机质。珍珠生长在一种软体动物(如河蚌或珍珠贝)的体内,它的形成是由于这些软体动物受外来物的刺激,使其外表皮细胞不断分泌珍珠质,把外来物一层一层地包裹起来,所形成的含有机质的球粒。每层珍珠层的厚度是很薄的,只有 $0.5\mu\text{m}$ 。自古以来,人们把珍珠誉为宝石中一颗璀璨的明珠,它和其他宝石不同,不需琢磨,就是一件漂亮夺目的饰品,它具有瑰丽的色彩和

高雅的气质,历来被人们喜爱。又因为它容易受损,故古代珍珠不易保留。

琥珀:有机植物树脂混合物,硬度为2.5,密度为 $1.08\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,折射率为1.54~1.55。树木树脂的化石,为金黄色至金橙色,也有绿、红、紫黑色,透明至半透明,通常呈结核状或形状不规则的小矿块,伴有裂缝和风化表面。琥珀可能含昆虫(青蛙、蟾蜍和蜥蜴较罕见)、苔藓、地衣和松针,是几百万年以前当树脂仍有黏性时即陷在其中。气泡能使琥珀具有浑浊的外观。

5.5.3 贵金属

常见的首饰贵金属主要是黄金(Au)和白金(Pt)

(1) 铂金

铂金由自然铂、粗铂矿等矿物熔炼而成,颜色为银白色,故亦称“白金”。色泽银白,金属光泽,硬度为4~4.5,相对密度为21.45,熔点高为 1773°C 。具有延展性,可拉成很细的铂丝,轧成极薄的铂箔。化学性质极稳定,不溶于强酸强碱,在空气中不氧化。广泛用于珠宝首饰业和化学工业中,用以制造高级化学器皿、铂金坩锅以及加速化学反应速度的催化剂等。

纯铂金:最高成色的铂金。用黄金镶嵌钻石会导致钻石泛黄,从而使钻石的价值大大降低。而用铂金镶嵌钻石,可以保持钻石的纯白颜色,既洁白又晶莹。然而,尽管铂金的硬度比黄金高,但镶嵌钻石和珠宝仍感不够,往往需制成铂合金来镶嵌钻石。白金首饰一般都要打上“Pt”字样和表明纯度的数字。凡是不打有“Pt”印记的饰品,都不含有铂。

(2) 黄金

黄金是一种尊贵的金属,光泽恒久,质地较软,可以炼成各种形状。制造首饰珠宝可用纯金(即24K或99.99%黄金)和金的合金(又称为K金)，“K”是国际上用来表示黄金纯度(即含金量)的符号,国际上是把含金量100%分为24份,1K的含金量为 $100/24 = 4.1666\%$ 。最普遍使用的是18K金(含75%纯金)及14K金(含58.5%纯金)。

K金:是黄金与其他金属熔合而成的合金。黄金与其他金属熔合时,由于其他金属的种类和掺入量的不同,可以获得不同颜色的K金。例如黄金与铜、银、镍、钯等按不同比例熔合后呈现绿色,称为绿K金。黄金与铜按一定比例熔合后,可呈现玫瑰红色,称为红K金。此外,还有蓝K金、黑K金等。因为K金是熔合而成的合金,故其表面与内部的颜色是一致的,不会因为经过一段时间佩戴后发生变色的现象。K白金:也是K金的一种。要指出的是它是黄金和其他金属熔炼而成的白色合金。这是因为铂金稀少,价格昂贵,加上熔点高,‘难’于加工,为迎合广大消费者对铂金的需求,则选用黄金和钯或镍、银、铜、锌等金属熔炼成一种白色的合金。18K的K白金中黄金的含量为75%。

思考题

1. 什么叫做晶格? 什么叫做晶格结点?
2. 什么是晶胞? 按晶胞不同可将晶体分为几大晶系?
3. 各类型晶体所表现的主要物理性质与晶格结点上粒子之间的相互作用有什么联系? 是否在所有晶体中都有独立分子存在?
4. 离子的电荷和半径对典型的离子晶体性能有什么影响?
5. 在稀有气体的晶格中,晶格结点上的微粒是原子,稀有气体是否属于原子晶体? 为什么?

6. 为什么干冰(CO_2 固体)和石英的物理性质差异很大?
7. 金属晶体的特性与金属键有何联系?
8. 有块固体物质,用什么方法来判断它属于离子、金属还是原子晶体?
9. 实际晶体的缺陷有几种?晶体的缺陷对晶体物质性质带来的只是负面影响,这种说法对吗?
10. 从化学组成和结构上看,材料有哪些主要类型,各类材料各有何优点和不足之处?
11. 与主族元素金属单质相比,副族元素金属单质的熔点、沸点和硬度等性质有什么特点?如何理解?
12. 列举:(1)耐高温金属;(2)硬度很大的金属;(3)不活泼金属各 2~3 种,并写出这些金属元素原子的外层电子分布式。
13. 半导体元素在周期表中的位置如何?半导体、导体和绝缘体的主要差别何在?
14. 周期系中金属元素的分区与工程上使用的金属材料的性能有什么内在联系?轻金属为什么集中在 s 区及其附近?
15. 什么叫合金?有哪些类型?
16. 原子半径、电负性对金属形成固溶体和金属化合物有什么影响?
17. d 区元素的碳化物有什么特点?举例说明之。
18. 简述耐蚀合金的基本原理,为什么金属铬具有耐蚀性?
19. 元素半导体硅掺杂时,掺杂 As 和 Al 形成的掺杂半导体导电机理有何不同?
20. 普通水泥和普通玻璃在制备原料上有何不同?
21. 传统陶瓷与精细陶瓷有哪些区别?
22. 举例说明压电陶瓷用于敏感陶瓷时传感原理。
23. 有人说 K 白金一定含有铂,只是铂含量不是百分之百,这种说法对吗?

[阅读材料]

1 钎焊合金 钎焊是用低熔点的合金作为钎料将高熔点的金属在低于其母体材料熔点,高于钎料熔点温度下加热,通过液体钎料在母体材料的间隙中相互扩散形成合金结合而连接起来的加工方法。常用的有锡焊、银焊和铜焊等,应用最广泛的是 Pb-Sn 合金。常用的还有锡基、铅基、镉基、铝基、银基、铜基、金基等钎料。如 Pb-Sn 合金用来焊接铁, Zn-Cu 合金焊接铜等。

2 低熔点合金 在某些场合需要熔化温度低的合金,例如炊具中的高压锅为防止意外安装了易熔的合金,当超过一定温度时,合金熔化泄出气体。低熔点合金通常是由铅、铋、锡、镉等低熔点金属组成,在适当配比时(49.5% Bi, 27.3% Pb, 13.1% Sn, 10.1% Cd)可以获得熔点为 70°C 的合金。

3 形状记忆合金 形状记忆是指一定形状的合金在某种条件下经塑性变形,然后加热至该合金的某一临界点以上时,又完全恢复原来形状的现象。具有形状记忆的合金称为记忆合金。例如 Ti-Ni, Ni-Al, Au-Cd, Fe-Pt, Cu-Al-Ni 等合金具有形状记忆效应。形状记忆合金通常在一个相对高温,即工作温度下加工成形,然后再在相对低温时加工成便于安装和携带的形状,当温度重新回复到工作温度时,形状记忆合金可自动恢复为原来形状。它主要用于卫星天线、海水中自动组装结构件,热敏及其安全装置。

4 储氢合金 是指具有可逆吸收储存和放出氢气能力的合金。金属合金通常与氢气以氢化物形式存在,一般在降低温度时吸收氢气形成氢化物,然后在加热情况下放出氢气。通常这类金属要求具有吸附氢气量大、吸附放热小、吸附及解析速度快、平衡压差小、使用过程中稳定、价格低廉等特点。储氢材料最有前景的应用领域就是为燃料电池或发动机提供氢气,实现氢能的利用,当然也可以用于氢气的分离精制等。

5 非晶硅和太阳能电池 非晶硅与晶体硅不同,非晶硅的每个原子与周围硅原子相结合时其平均结合数为 3.8,在非晶硅中有大量没有配对的悬键,其数量大于 $1/1000$ 。非晶硅及其改性产品是做太阳能电池最有希望的原料。目前单晶硅太阳能转换效率较高,为 15%,已经用于人造卫星,但是其价格昂贵。非晶硅转换效率虽低,为 8%~10%,成本可降低 50%,且耐热、化学稳定性好,尺寸稳定,可靠性高。更令人感兴趣的是周期表中的大部分元素均可以非理论配比溶入非晶硅中,因此可以形成很多新物质,获得新材

料,目前已经有转换效率达12%的非晶硅出现。

6 釉料制备及其施釉 釉是指覆盖于陶瓷表面的玻璃态物质。釉层一般是硅酸盐玻璃,它的性质和玻璃有很多相似之处,但其组成较玻璃复杂,习惯上按熔剂的名称将釉分为铅釉(PbO)、石灰釉(CaO)和长石釉($K_2O + Na_2O$)。

釉的组成与配方:

① 玻璃形成剂,是釉层的主要物相,主要为氧化物,它们在釉层中以多面体的形式相互结合为连续网络,被称为网络形成剂,常见的玻璃形成剂有 SiO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 等。

② 助熔剂,在釉料熔化过程中,这类成分能够促进高温化学反应,加速高熔点晶体结构键的断裂和生成低共熔点的化合物。助熔剂还起调整釉层物理化学性质的作用,常用的助熔剂化合物为 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、PbO、CaO和MgO。

③ 乳浊剂,是保证釉层覆盖能力的成分,它们在烧成时,有使熔体析出的晶体、气体或分散粒子的折射率出现差别,引起光线散射产生乳浊的作用。配釉时常用的乳浊剂有悬浮乳浊剂(SnO_2 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 Sb_2O_3)和析出式乳浊剂($ZrO \cdot SiO_2$ 、 TiO_2 、 ZnO_2),胶体乳浊剂(碳、磷和硫)。

④ 着色剂,是促进釉层吸收可见光波,从而呈现不同颜色的物质。一般分为三种,一是有色离子着色剂如过渡元素,稀土元素的可色离子化合物,如 Cr^{3+} 、 Mn^{3+} 、 Mn^{4+} 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、La、Nd、Rh等的化合物。二是胶体粒子着色剂,着色的是金属单质或化合物,如Cu、Au、Ag、 $CuCl_2$ 、 $AuCl_3$ 等。三是晶体着色剂,经高温合成的尖晶石型、钙钛矿型氧化物及柎石榴型、柎石型、柎英石型硅酸盐等。

⑤ 其他辅助剂,为提高釉面质量,改善釉层物化性能,控制釉浆性能(如悬浮性,与坯体的黏附性)等常加入一些添加剂,如提高色釉的鲜艳程度可加入稀土元素化合物及硼酸,加入BaO可提高釉面光泽,加入MgO或ZnO可增加釉面白度与乳浊度,引入黏土或羧甲基纤维素可改善釉浆的悬浮性与黏附性。

通常将釉料以研磨等方式混合制成釉浆,然后采用浸、浇和喷的方式将釉涂在坯料上,与坯料一起烧制,经过一系列高温反应形成釉层。

第6章 高分子化合物与材料

【内容提要和学习要求】

本章重点讨论了高分子化合物的基本概念及结构与性能的关系,介绍了一些重要的高分子材料的性能及其应用。

本章学习的基本要求有以下几点。

- (1) 了解高分子化合物的基本概念、命名和分类。
- (2) 了解高分子化合物的基本结构和重要性质。
- (3) 了解高分子化合物的合成反应及改性方法。
- (4) 了解几种重要的有机高分子材料的性能及其应用。

有机高分子化合物是一类十分重要的化合物,目前工业和生活中所需要的合成材料,大都是人工合成的高分子化合物。这些人工合成的高分子材料,具有许多优异的性能,如质轻、透明、电绝缘性、高弹性、耐化学腐蚀、易于成型加工等特征,因而发展极为迅速。

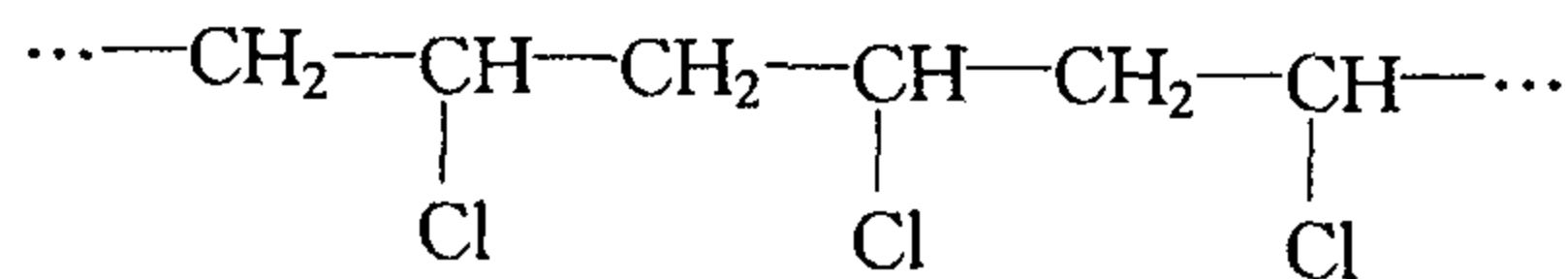
本章所指的高分子化合物主要是指有机高分子化合物。本章在中学有机化学的基础上,主要讨论有机高分子化合物的结构、性质以及它们之间的关系,并简要地介绍一些重要的有机高分子材料。

6.1 高分子化合物概论

6.1.1 高分子化合物的基本概念

高分子化合物(又叫高聚物或聚合物)的分子要比低分子化合物的分子大很多,通常将相对分子质量小于 1000 的称为低分子化合物,高分子化合物的相对分子质量通常在 1 万以上,有的可达上千万。例如:聚氯乙烯的平均相对分子质量为 5 万~15 万,天然橡胶的平均相对分子质量为 40 万~100 万。

高分子化合物的相对分子质量虽然很大,但其化学组成一般并不复杂。它们往往是由一种或几种简单的低分子化合物(称为单体)经加聚或缩聚反应而成的。例如,氯乙烯单体聚合为高聚物聚氯乙烯:



常将聚氯乙烯的分子式缩写成 $[-\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-]_n$ 。

由此可见,高分子化合物是由许多相同的简单的结构单元通过共价键重复连接而成的。

聚氯乙烯中, $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 是重复结构单元, 称为链节, n 为所含链节的数目, 称为聚合

Cl

度。它是衡量高分子大小的一个指标。如常用聚氯乙烯的相对分子质量为 5 万~15 万, 其重复单元的相对分子质量为 62.5, 由此算出平均聚合度约为 800~2400。可见, 同一种高分子化合物所含链节的数目并不相同, 即聚合度不同, 所以高分子化合物实质上是链节相同而聚合度不同的化合物组成的混合物。高分子化合物的相对分子质量是平均相对分子质量, 聚合度实际上也是平均聚合度。

6.1.2 高分子化合物的合成反应

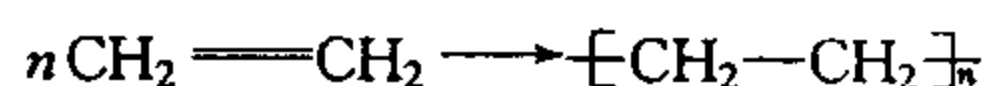
由小分子单体合成聚合物的化学反应叫聚合反应。如果不考虑反应机理, 只根据单体和聚合物的结构单元在化学组成和共价键结构上的变化, 聚合反应可分为加成聚合反应(简称加聚反应)和缩合聚合反应(简称缩聚反应)。

(1) 加聚反应

加聚反应是由一种或几种单体相互加成, 或由环状化合物开环相互结合成聚合物的反应。在此类反应的过程中不产生其他副产物, 聚合物的结构单元与单体的化学组成完全相同, 只是化学结构有所不同。由于加聚物的分子主链一般不含除碳以外的杂原子, 所以一般都是碳链聚合物。

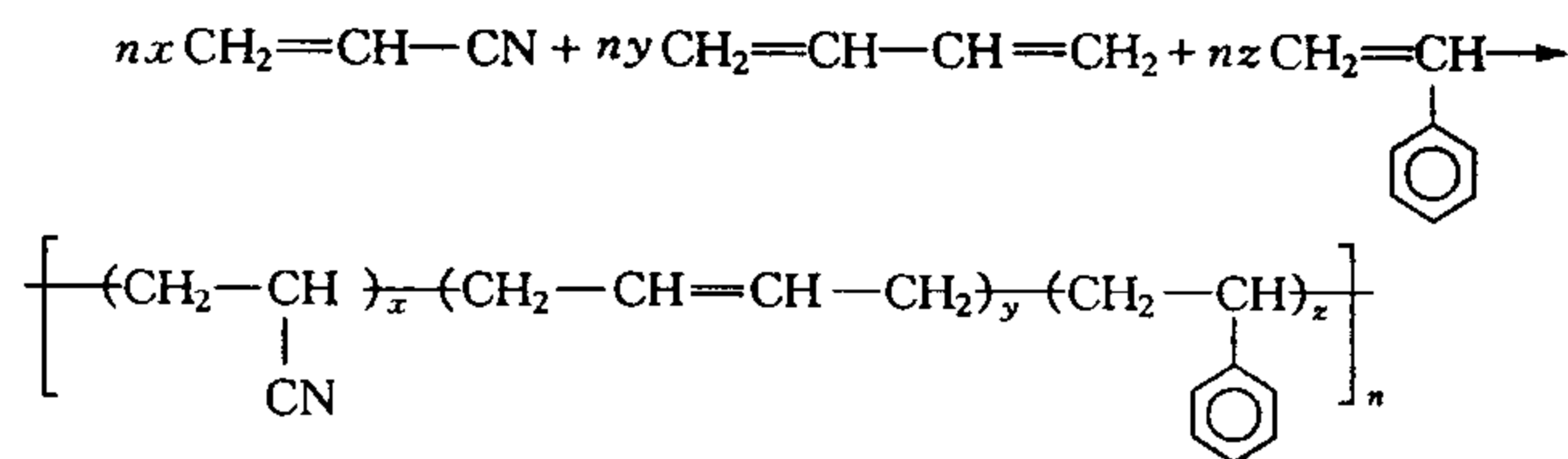
在加聚反应中, 仅由一种单体聚合而成的, 其分子链中只包含一种单体构成的链节, 这种聚合反应叫均聚反应。生成的聚合物叫均聚物。例如: 聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯等碳链聚合物都是由加聚反应制得的。

例如: 合成聚乙烯的反应:



由两种或两种以上单体同时进行聚合, 则生成的聚合物含有多种单体构成的链节, 这种聚合反应称为共聚反应, 生成的聚合物叫共聚物。

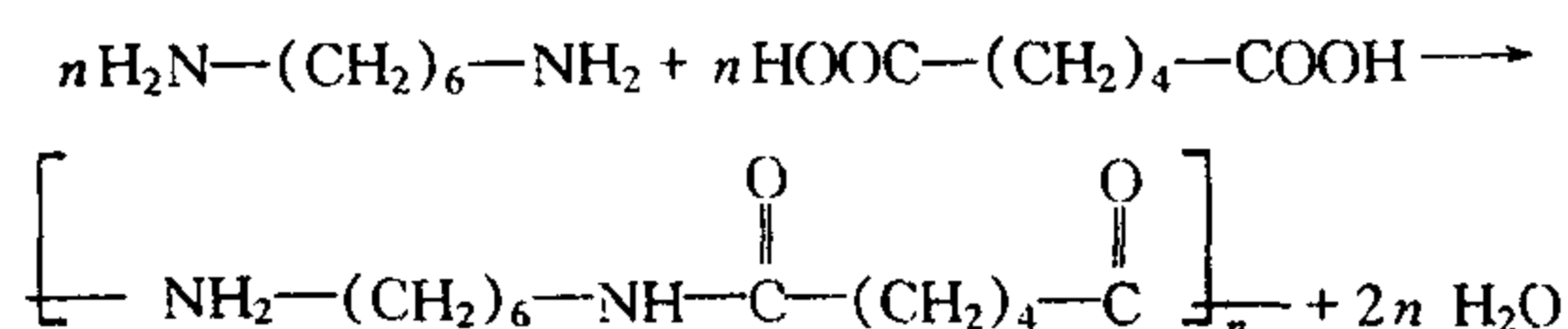
例如: ABS 工程塑料是由丙烯腈(acrylonitrile)、丁二烯(butadiene)、苯乙烯(styrene)三种单体共聚而成的:



(2) 缩聚反应

缩聚反应是指由一种或多种单体相互缩合生成高聚物, 同时有低分子物质(如水、醇、卤化氢、氨等)生成的反应。所生成的高聚物的化学组成与单体的组成不同(少若干原子)。缩聚物保留有官能团的结构特征, 因此多为杂链聚合物。例如尼龙、涤纶等都是通过缩聚反应生成的。

例如: 己二胺和己二酸合成尼龙-66 的反应:



加聚反应和缩聚反应在形式上和反应机理上是各不相同的,它们的主要区别列于表 6-1 中。

表 6-1 加聚反应和缩聚反应的主要区别

| 加聚反应 | 缩聚反应 |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 1. 多数为不可逆的连锁反应,在几秒钟内即可完成 | 1. 多数为可逆的逐步反应,在几小时内才能完成。 |
| 2. 增加反应时间,相对分子质量不会增大,但可增大单体的转化率 | 2. 增加反应的时间,相对分子质量增大,但单体的转化率几乎不变 |
| 3. 加聚反应所有的单体都是带有双键或叁键的不饱和化合物 | 3. 缩聚反应所用的单体必须具有两个或两个以上的官能团 |
| 4. 链节组成与单体化学组成相同 | 4. 链节组成一般与单体化学组成有所不同 |

6.1.3 高分子化合物的命名

高分子化合物的命名通常采用下列方法。

(1) 在单体名称前冠以“聚”字

这种命名法主要用于由烯类单体合成的加成聚合物,如由氯乙烯制得的聚合物叫聚氯乙烯,由丙烯腈制得的聚合物叫聚丙烯腈等。

(2) “单体名称”+“共聚物”命名法

这种方法仅适用于两种或两种以上烯类单体制备的加聚共聚物的命名。通常情况下不得用于缩聚物的命名。例如将苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的聚合物命名为“苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物”。但如果将己二酸与己二胺缩聚反应的产物命名为“己二酸己二胺共聚物”无疑是错误的,应按照下面要讲的第 4 种命名法按照结构类别将该高聚物命名为“聚己二酰己二胺”或尼龙-66 才正确。

(3) 单体简称 + 聚合物用途或物性类别命名法(或称为商品名称命名法)

对于塑料、橡胶和纤维三大合成材料,分别以“树脂”、“橡胶”、“纶”作为后缀。

① “树脂”原特指某些种类树木的树干上分泌出的胶状物,现已被用来泛指各种未加助剂的聚合物粉、粒料。如聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂等。一般由两种或两种以上单体合成,经缩聚反应生成的聚合物常取单体简称再加“树脂”命名。如苯酚和甲醛合成的聚合物称为酚醛树脂,丙三醇和邻苯二甲酸酐合成的聚合物叫醇酸树脂等。

② 对橡胶的命名是很简单的,只取单体简称后附“橡胶”二字即可。如丁苯橡胶是丁二烯和苯乙烯的共聚物。

③ 在对纤维类聚合物命名时习惯用来自英文后缀的音译字“纶”(lon)作为合成纤维商品名的后缀,如涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维)、氯纶(聚氯乙烯纤维)等。

(4) 化学结构类别命名法

该命名法主要适用于缩聚物的命名,该命名法的要点是按照与聚合物相对应的化合物的类别将其冠以“聚”字即成为这类聚合物的名称。例如对苯二甲酸和乙二醇合成的聚合物叫做“聚对苯二甲酸乙二(醇)酯”等。

为了澄清聚合物命名工作上的混乱现象,国际理论与应用化学联合会(IUPAC)曾经提

出以结构为基础的系统命名法,此法严谨而科学,但因繁琐,目前尚未普遍采用。但为了解决聚合物名称冗长、读写不便的问题,对一些常见的化合物可以采用国际通用英文缩写符号。如可以用 PVC 代表聚氯乙烯,用 PF 代表聚丙烯等。

6.1.4 高分子化合物的分类

高分子化合物的分类方法也很多,常用的有以下几种。

(1) 从分子的来源分类,有天然高分子化合物和合成高分子化合物。

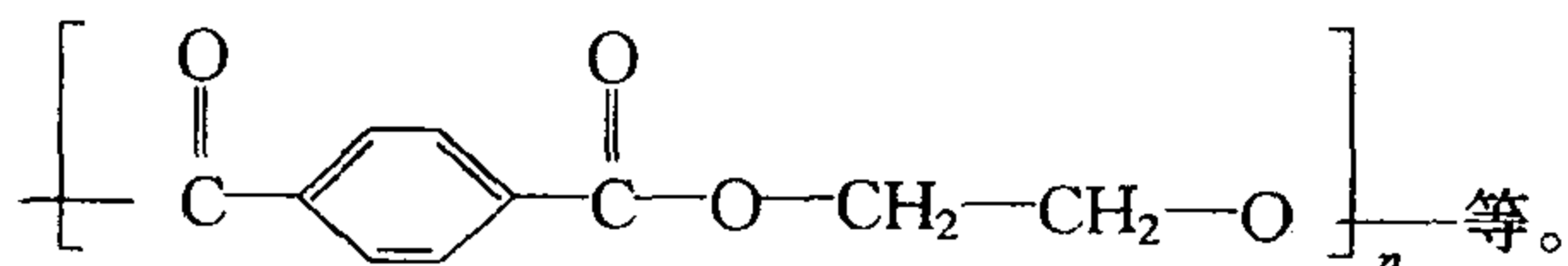
(2) 从合成方法上来分类,有加聚聚合物和缩聚聚合物。

(3) 从对热性能上来分类,有热固性的聚合物(因加热时发生固化交联变成体型结构,冷却后不能复原的聚合物)、热塑性聚合物(加热时软化,冷却后变硬,并可反复加热和冷却,利于成型加工的聚合物)。

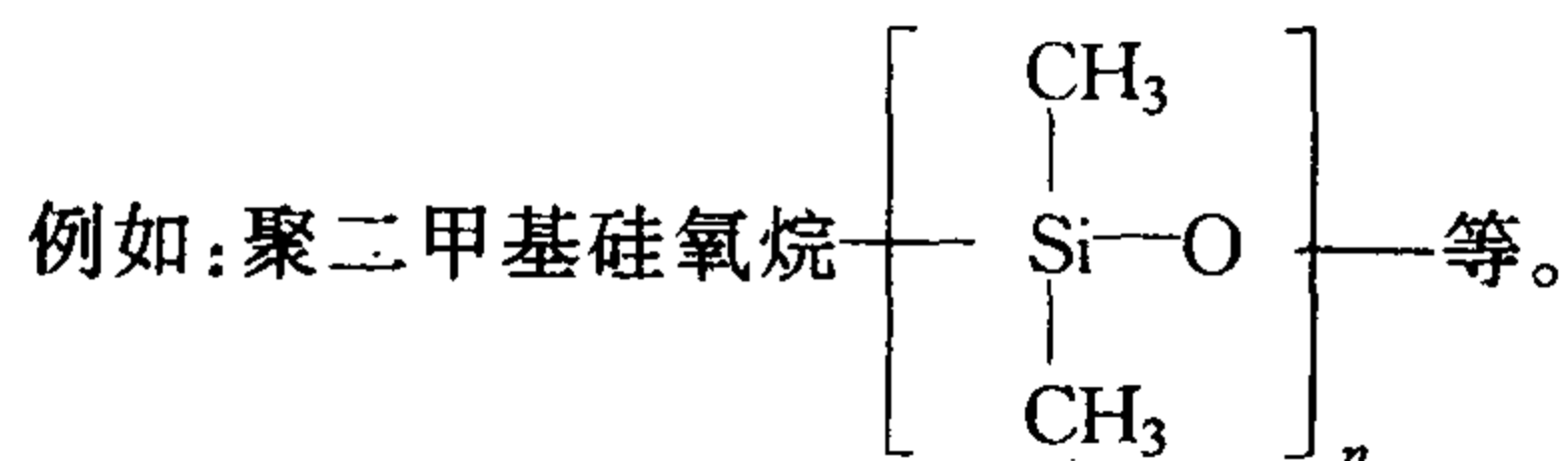
(4) 按聚合物的主链结构分类。

① 碳链聚合物。大分子主链全部由碳原子连接而成的。例如:聚乙烯 $[-CH_2-CH_2-]_n$ 。

② 杂链聚合物。主链除碳原子外,还含有 O, N, S 等其他原子。例如:涤纶



③ 元素有机高聚物(大分子主链上不一定含碳原子,而是由 Si, B, Al, O, N, P, S 等元素组成,但侧链是有机基团)。



(5) 从高聚物的性能和用途上分类,主要分成塑料、纤维和橡胶三大类。还可以加上涂料、黏合剂和功能性高分子等。

6.2 高分子化合物的结构和性能

高分子化合物具有许多特性,如塑性、弹性、机械性能、电绝缘性、化学稳定性等,这些都与高分子化合物的结构有着密切的关系。

6.2.1 高分子化合物的基本结构

(1) 高分子化合物分子的几何结构

高分子化合物按其结构可分为线型和体型两大类。线型结构是许多链节连成一个长链,其长度往往是直径的几万倍,它是卷曲的呈不规则的线团状,也可带支链。如果分子链与分子链之间被许多链节“交联”起来,形成三维空间网状结构,即可得到体型结构的高分子化合物。如图 6-1 所示。

在线型结构高分子物质中有独立的大分子存在,除了分子链可以运动外,分子链中以单键(σ 键)相连的相邻两链节之间可以保持一定的键角而自由旋转,如图 6-2 所示(图中每个黑点表示一个链节与另一链节相连的碳原子)。因此,一个分子链在无外力作用时会有众多



图 6-1 高分子化合物结构示意图

的分子形态,而呈伸直状的极少,绝大多数为卷曲状。若作用以外力时,分子链的形态会发生改变,同时物体外形也随之发生改变。但当外力去除后,又能借链节的旋转而恢复其卷曲形态。高分子链这种强烈卷曲倾向的特性被称为链节的柔顺性,它对高聚物的弹性和塑性等有重要的影响。

(2) 高分子化合物的聚集态

高分子化合物的性能不仅与其相对分子质量和分子结构有关,也与分子链在空间的堆砌情况即聚集态有关。例如天然橡胶和聚苯乙烯同属于线型结构的高分子化合物,天然橡胶具有很好的弹性,但聚苯乙烯则表现出来很坚硬的性质,这就是由于它们的聚集态不同的缘故。

从结晶状态来看,线型结构的高聚物可以分为晶态高分子化合物和非晶态高分子化合物两种。晶态高分子化合物中,分子链的排列呈规则状态,分子间的作用力较大,因此耐热性和机械强度都比非晶态高分子化合物高,有一定的熔点。非晶态高分子化合物没有一定的熔点,耐热性和机械强度都比晶态高分子化合物差。但由于高分子化合物的分子链很长,要使分子链间每一部分都作有序排列是很困难的,所谓的晶态高分子化合物也只有部分结晶,因此把高分子化合物中的结晶性区域称为结晶区,非结晶性区域称非结晶区,结晶的多少称为结晶度。(如图 6-3 所示)

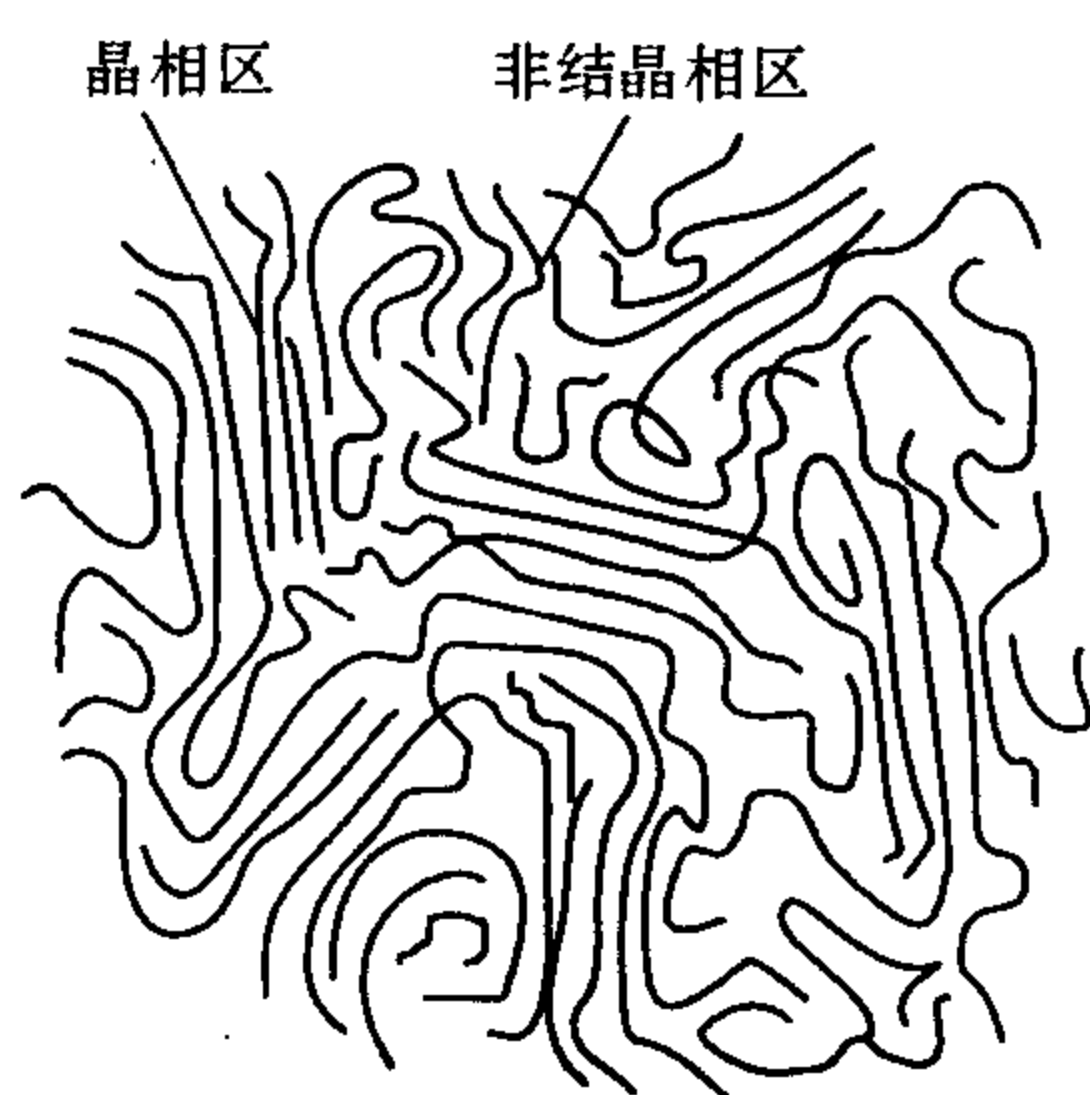


图 6-3 高分子化合物的两相结构示意图

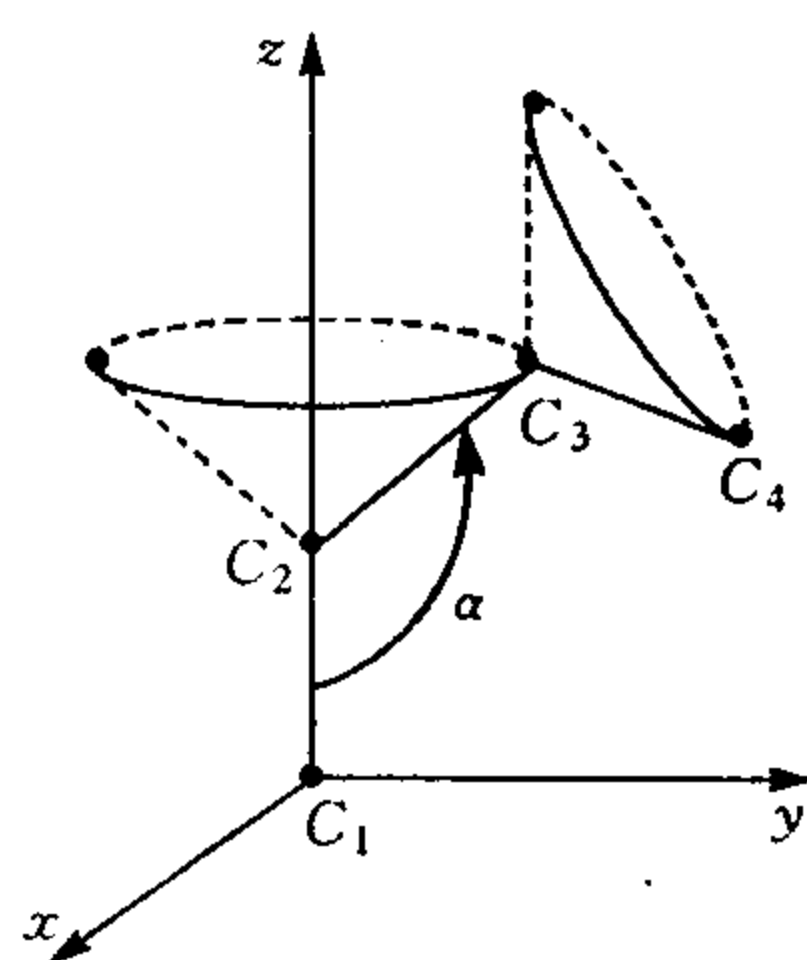


图 6-2 单键旋转示意图

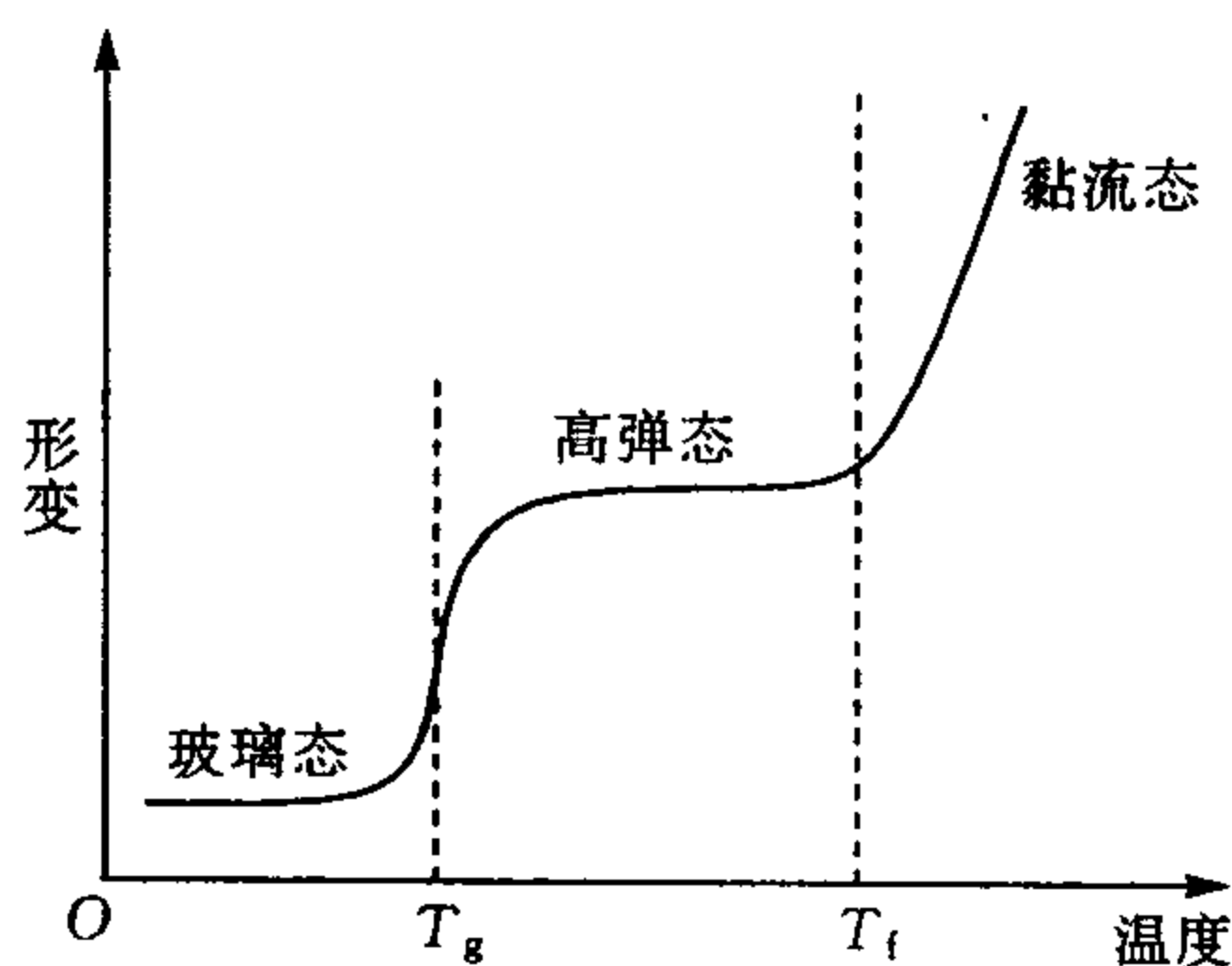


图 6-4 高分子化合物形变与温度的关系

体型结构的高分子化合物,由于分子链间有大量的交联,分子链不可能产生有序排列,因此体型结构的高分子化合物都是非晶态的。

(3) 线型非晶态高分子化合物的物理形态

线型非晶态高聚物无一定的熔点,随温度的不同,可以呈现出三种不同的物理形态,即玻璃态、高弹态和黏流态。(如图 6-4 所示)

当温度较低时,由于分子热运动和链节的自由旋转幅度都很小,高分子化合物变成如同玻璃体那样的固态,叫做玻璃态。常温下的塑料就是处于这种形态。

当温度升到一定程度时,分子动能增加,链节可以较自由地转动,但高分子化合物的整个分子链还是不能移动。此时在不大的外力作用下,会发生形变,当外力去除后通过链节的旋转又恢复到原来的形状,表现出很高的弹性,所以此温度下的高分子化合物的形态叫做高弹态。常温下的橡胶就是处于这种形态。

当温度继续升高时,分子动能增加,不仅链节能运动,而且整个分子链都可以自由运动,此时物质呈现流动状态,但这种流动状态不同于低分子物质的液态,由于高分子链较长,多呈卷曲状,又常常带有支链,分子间互相纠缠,流动时表现很黏滞,故称为黏流态。较高温度下的塑料就是处于这种形态。此时,外力作用下的形变在除去外力后,不能再恢复原状,所以又称为塑性态。塑料等制品的加工,即可利用此阶段软化后塑制成型。

高分子化合物可以在改变温度的情况下由上述的一种物理形态转变为另一种形态。例如,天然橡胶在室温下呈高弹态,若升高至一定温度后可转变为黏流态,若降低至一定温度后则可转变为玻璃态。又如,聚乙烯在室温时呈玻璃态,若升高至一定温度后可出现高弹态,继续升高温度则可转变为黏流态。这三种非晶态都没有一定的相变温度,而是在一定的温度区域内连续变化的。(如图 6-4 所示)

6.2.2 高分子化合物的结构与性能

(1) 弹性和塑性

由高弹态向玻璃态转变的温度称为玻璃化温度,用 T_g 表示。由高弹态向黏流态转变的温度叫做黏流化温度,用 T_f 表示。不同的高聚物具有不同的 T_g 和 T_f 。 T_g 是高聚物的一项重要指标。人们习惯把 T_g 在室温以上的高聚物叫做塑料;把 T_g 在室温以下的高聚物叫做橡胶。

高弹态是非晶态线型高聚物的特征物理状态,只有当相对分子质量增大到足够大时,大分子链能够互相缠绕,又有足够大的链段可以运动时,才会出现高弹态,相对分子质量越大,高弹态的温度区间也越大。

玻璃化温度 T_g 是高聚物的链节开始旋转的最低温度。显然,它的高低与分子链的柔顺性和分子链间的作用力大小有关。分子的柔顺性越大, T_g 越低。作为塑料,为了扩大塑料的使用温度范围,塑料的 T_g 越高越好,同时作为塑料还要求它既易于加工又能很快成型,所以 T_g 与 T_f 的差值要小;而作为橡胶,要求能保持高度的弹性,因此 T_g 越低越好,而 T_f 则要高。

T_f 的高低对于高聚物的加工成型有着十分重要的意义。一般对加工来说, T_f 越低越好;对耐热性来说, T_f 越高越好。而 T_g 与 T_f 之间的差值又决定着橡胶类物质的使用温度范围。 T_g 与 T_f 差值越大,橡胶的耐寒耐热性越好,性能越优良。

体型高聚物的分子链由于被化学键牢固地交联着,很难变形,因此,当温度改变时不会出现黏流态,交联程度大时甚至不会出现高弹态,而只呈玻璃态。

(2) 机械性能

高分子化合物的应用,在各种场合经受着广泛的破坏考验。如作为纤维材料要能经受

拉力,用作塑料零件要能经受磨损,用作轮胎要有弹性和耐磨性等。因此,对高分子化合物就提出了抗拉、抗压、抗冲击、抗弯、高硬度等机械性能指标的要求。高分子化合物的机械性能主要决定于它的平均聚合度、结晶度及分子间力等因素。高分子材料的机械性能一般存在如下规律。

① 聚合度越大,即平均相对分子质量越大,分子之间的作用力越大,高分子材料的机械强度越大。但是当聚合度超过一定限度时,这种影响就不太明显。

② 高分子化合物的结晶度越大,分子排列越整齐,分子之间的作用力越大,机械强度也越大。纤维的强度和刚性通常比塑料、橡胶都要好,其原因就在于制造纤维用的高聚物,特别是经过拉伸处理后,其结晶度是比较高的。

③ 高分子化合物链上或取代基上有极性基团,或有能形成分子之间氢键的基团,如一OH, —NH—等,增加了分子之间的作用力,能显著提高机械性能。例如在聚酰胺分子中,

存在酰胺键 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH—} \end{array}$, 酰胺基之间可以通过氢键的作用互相吸引,使分子间的相互作用力大大增强,机械性能提高。

(3) 电绝缘性和抗静电性

构成高分子化合物的化学键主要是共价键,在分子化合物中一般不存在自由电子和离子,因此高分子化合物通常都是很好的绝缘体,可以作为绝缘材料使用。高聚物的绝缘性能与其分子极性有关。一般说来,高聚物的极性越小,其绝缘性越好。分子链节结构对称的高聚物称非极性高聚物,如聚乙烯、聚四氟乙烯等。分子链节结构不对称的高聚物称极性高聚物,如聚氯乙烯、聚酰胺等。通常情况下可以按照分子链节结构与电绝缘性能的不同,将高聚物分为下列几种。

① 链节结构对称且无极性基团的高聚物,如聚乙烯、聚四氟乙烯等,它们对直流电和交流电都绝缘,可以用做高频电绝缘材料。

② 无极性基团,但链节结构不对称的高聚物,如聚苯乙烯、天然橡胶等,它们可以被用做中频电绝缘材料。

③ 链节结构不对称且有极性基团的高聚物,如聚氯乙烯、聚酰胺、酚醛树脂等,只可用做低频或中频电绝缘材料。

利用高分子化合物的电绝缘性可以将其做成非常好的绝缘材料,但其绝缘性也有其不利的一面,当用高分子化合物制成纺织品或薄膜时,由于摩擦起电以及静电传导不出去而逐渐积累,结果使纺织品易粘污物,甚至引起静电放电,严重时还可能造成燃烧事故。在有易燃易爆气体和液体的场合,如果使用塑料管道、橡胶传送装置等有时会因摩擦产生静电引起火花,导致易燃气体和液体的着火和爆炸。

上述静电现象会给生产带来不良的影响。在生产实际中可通过选择适当材料或通过减少接触面积、压力和相互摩擦速度等方法来减少静电的产生。

(4) 溶解性与保水性

高分子化合物结构复杂,因为相对分子质量大而具有多分散性,并且分子的几何形状和聚集状态都不同,这使得高分子化合物的溶解过程比低分子的溶解过程要复杂得多。高分子化合物具有以下溶解特点。

① 高分子化合物的溶解过程比较缓慢,它包括以下两个阶段:第一阶段,溶剂分子缓慢渗透进高聚物内部,使高聚物体积增大,称为溶胀阶段;第二阶段,高分子均匀地分散到溶剂

中,形成均一的溶液,此阶段称为溶解阶段。

② 一般线型(含带支链的)高聚物,在适当的溶剂中常可以溶解,但当链间产生交联而成为体型高聚物时,由于分子链之间作用力增强,通常只发生溶胀而不溶解。

③ 高分子化合物溶解过程的另一特点是溶解度与相对分子质量有关,一般而言,相对分子质量大的,链间作用力大,不利于其溶解,溶解度小;反之,亦然。

④ 结晶型高分子的溶解度还与结晶度有关,结晶度越高,分子链堆砌越紧密,分子链之间的作用力越大,溶剂分子越难以渗入其中,溶解越困难,溶解度越小。

如何选择高分子化合物的溶剂,目前尚无成熟的理论。一般可根据“相似相溶”原则。这里的“相似”是指极性相似,即极性大的高聚物要选用极性大的溶剂,例如聚乙烯醇的极性很大,它可以溶于水、乙醇等极性溶剂中;极性小的高聚物要选用极性小的溶剂,例如聚苯乙烯是弱极性的高聚物,它可溶于苯、乙苯等非极性或弱极性的溶剂中。

(5) 化学稳定性和高聚物的老化

化学稳定性通常是指物质对水、酸、碱、氧等化学因素的作用所表现出的稳定性。高分子化合物中由于含有 C—C, C—H, C—O 等牢固的共价键,含活泼基团的较少,且分子链相互缠绕,使分子链上不少基团难以参加反应,所以它们的化学性质一般比较稳定。许多高分子化合物可以制成耐热、耐酸碱和耐化学腐蚀的优良器材。例如被称为“塑料王”的聚四氟乙烯,不仅耐酸碱,还能经受煮沸王水的侵蚀。

但有些高分子化合物在长期使用过程中,会出现老化现象。老化是指高聚物及其材料在加工、储存及其使用过程中,由于受化学、物理(热、光、电、机械等)以及生物因素的综合影响,高聚物的分子链发生交联或裂解反应,反应后高聚物的性质变脆硬或变黏软,失去原来的弹性或机械强度的现象,统称为老化。

老化是高聚物的主要缺点。老化是一个复杂的过程,它涉及到高分子化合物本身的结构和工作条件等综合因素。目前认为链的交联或链的裂解是引起老化的主要原因。

由于链的交联而发生老化时,高聚物分子通过侧链或主链上的反应基团相互作用,在分子链之间形成化学键,产生体型结构,使高聚物失去弹性,变硬变脆,出现龟裂。例如,丁苯橡胶等合成橡胶的老化以链的交联为主。

裂解又称为降解,由于裂解而发生老化时,高聚物分子链断裂,大分子断链变成小分子,使高聚物变软变黏,以致丧失机械强度。例如,天然橡胶易发生氧化而降解,出现发黏现象。

链的交联和链的裂解这两个过程有时会同时发生。防止和减慢高聚物的老化,对延长高聚物的使用寿命来说是非常重要的。

6.3 高分子化合物的改性

改性是指用各种方法改变已有聚合物的组成和结构,以改善聚合物的性能使之适应不同的需要。例如:聚氯乙烯进行氯化处理,使分子结构对称、分子排列整齐,就可大大提高其耐热、耐老化性能;天然纤维经硝化后可制得塑料、清漆、人造纤维等产品,使其扩大了应用范围;橡胶经硫化可明显提高其强度和韧性。材料的改性具有非常重要的意义,在今后一段时期内对已有高分子材料的改性研究将成为一个重要的方向。

高分子材料的改性大体上可分为化学法和物理化学法两大类。

6.3.1 化学改性

化学改性是指高聚物借助化学方法改变其组成、结构,以达到改变材料性质的目的。化学改性通常采用下列方法。

(1) 交联反应

交联反应是指借化学键的形成,使线型高聚物连接成为体型高聚物的反应。橡胶的硫化即是通过交联反应使其改性的典型例子。未经硫化的橡胶(生橡胶)弹性较小、强度和韧性较差、表面发黏,且不耐溶剂,使用价值低。通过硫化过程,使橡胶分子链通过“硫桥”交联,使其形成体型结构。经过交联后的橡胶,减少分子链间的相对滑动,提高了橡胶的强度、弹性和韧性。

(2) 共聚反应

由两种或两种以上不同单体通过共聚反应所生成的共聚物,其性质上可以相互影响,起到使聚合物发生改性的作用。例如,ABS工程塑料就是由聚苯乙烯、丙烯腈和丁二烯三种单体共聚而成的,它既保持了聚苯乙烯的优良的电性能和易于加工成型性,又由于丁二烯的成分提高了其弹性和抗冲击能力,丙烯腈的成分可增加其耐热、耐腐蚀性和表面强度,使工程塑料成为性能良好的工程材料。

(3) 官能团的反应

官能团改性是通过官能团反应,在高聚物的骨架上引入活性基团,使高聚物达到改性的目的。官能团反应是化学改性的的重要手段。常用的离子交换树脂就是利用官能团反应,在高聚物结构中引入可供离子交换的基团而制得的。

6.3.2 物理化学改性

高聚物的物理化学改性主要是通过混入其他组分来改变和完善原有高聚物的性能。它主要分为以下三种情况。

(1) 掺和改性

单一的高聚物一般难以满足性能与工艺上的所有要求,因此,在将聚合物加工或配制成塑料、胶黏材料等高分子材料时,通常加入各种添加剂(如着色剂、发泡剂、固化剂、填料、防老剂、润滑剂等),使产品提高质量和性能。

(2) 共混改性

两种或两种以上不同的高聚物混合形成的混合聚合物叫共混高聚物(又称为高分子合金)。共混高聚物具有单一组分所没有的综合性能。例如,密封冰箱门用的橡胶封条,使用的是聚氯乙烯与氯化聚乙烯共混高聚物。

(3) 复合改性

将两种或两种以上的性质不同的材料组合制得一种多相材料的过程叫复合。通过复合组成的新的复合材料,在保持原有材料优点的基础上,又能提高材料的性能,扩大其应用范围。如将碳纤维包埋在环氧树脂中使复合材料强度增加,可用于制造网球拍、滑雪橇等。复合材料的范围比共混改性范围要广,共混改性的组分仅限于高聚物,而复合改性的对象除高聚物外,还包括金属材料与无机非金属材料。

6.4 重要的高分子材料

高分子材料在自然界是普遍存在的,如天然橡胶、纤维素、蛋白质等。当前,高分子材料、无机材料和金属材料并列为三大材料。高分子材料与其他材料相比,具有密度小、比强度高、耐腐蚀、绝缘性好、易于加工成型的特点。目前,有机高分子材料已经成为人们日常生活中必不可少的重要材料。尤其是塑料、橡胶和纤维被称为现代高分子三大合成材料。

6.4.1 塑 料

凡是在加热、加压的条件下可以塑制成型,并在常温、常压下保持其形状不变的有机聚合物称为塑料。塑料如果根据其受热特性分类可分为热塑性塑料和热固性塑料;根据塑料制品的用途可分为通用塑料、工程塑料和特殊塑料。

热塑性塑料是指具有线型分子结构的一类塑料,受热时软化或变为黏稠的流体,冷却后可塑制成型。若对成型后的这类塑料再加热软化,经冷却又可塑制成型,其性质不变,这类塑料具有成型工艺简便,废料可回收重复使用的特点。

热固性塑料在成型时,是由固化剂或引发剂与单体作用生成三维网状结构,成型后不可以再加热熔融重新塑制,这类塑料具有良好的耐热性,有较高的机械强度的优点。

通用塑料是指产量大,价格较低,日常生活中应用范围广的塑料,如聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等。

工程塑料是指在工程上应用的塑料,要求它具有某些类似金属的性能,能承受一定的外力作用,有较高的机械强度和尺寸稳定性以及在高温、低温下仍能保持其优良性能。例如用于制造机器零件的塑料聚碳酸酯、聚酰胺、酚醛树脂、ABS塑料等。

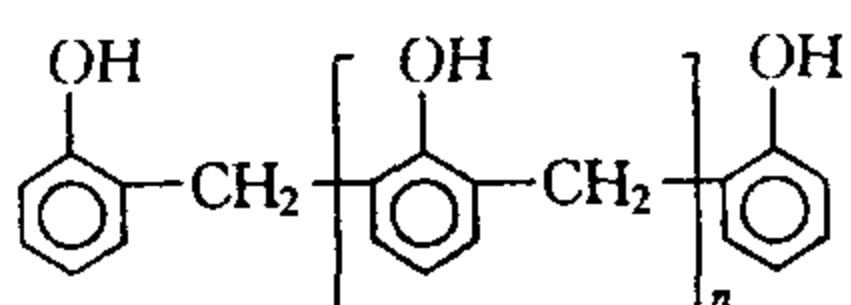
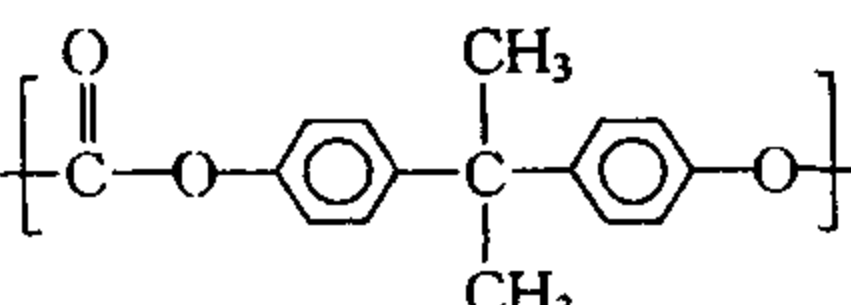
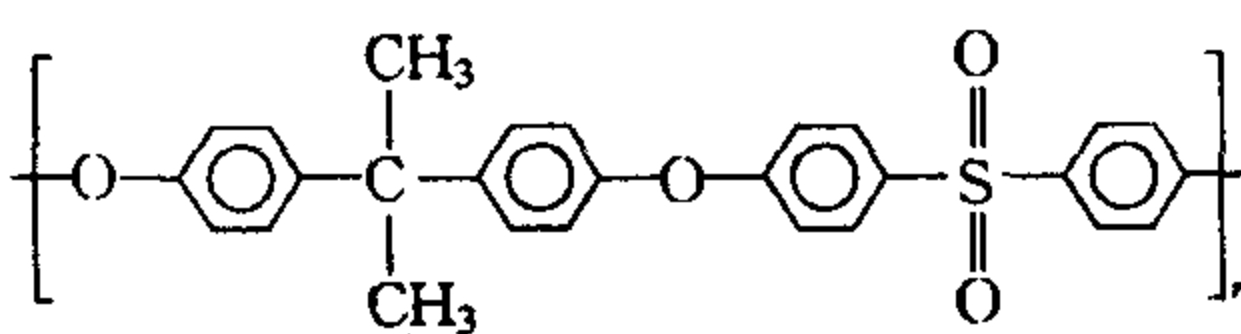
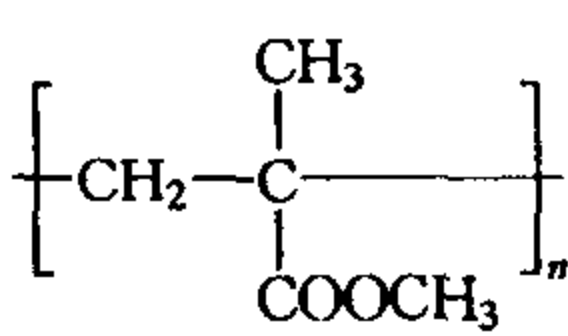
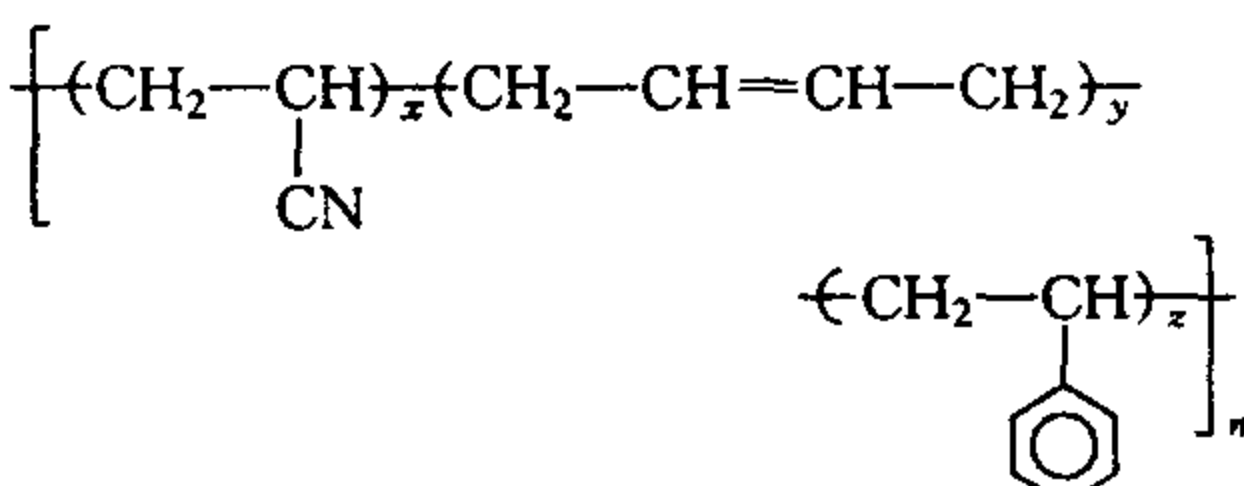
特种塑料是指具有某种特殊功能和用途的塑料。它们主要用在尖端技术设备上。特种塑料主要指氟塑料、硅塑料、环氧树脂等。

表 6-2 列出了几种常见塑料的名称、缩写及性能和用途。

表 6-2 几种常见塑料的主要性能及用途

| 名称及缩写 | 结 构 式 | 性 能 | 用 途 |
|------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| 聚乙烯 PE | $[-CH_2-CH_2-]_n$ | 化学性质非常稳定,耐酸、碱,耐溶剂性能好,吸水性低,无毒。受热易老化 | 塑料中产量最大的品种之一,常用于制造食品包装袋、各种饮用水瓶、容器、玩具等;还可制各种管材、电线绝缘层等 |
| 聚氯乙烯 PVC | $[-CH_2-\underset{\text{Cl}}{\underset{ }{CH}}-]_n$ | 强极性,绝缘性好,耐酸碱,难燃,具有自熄性。缺点是介电性能差,在 100~120℃ 即可分解出氯化氢,热稳定性差 | 制造水槽,下水管;制造箱、包、沙发、桌布、窗帘、雨伞、包装袋;还可做凉鞋、拖鞋及布鞋的塑料底等 |
| 聚四氟乙烯 (塑料王) PTFE | $[-CF_2-CF_2-]_n$ | 耐酸碱,耐腐蚀,化学稳定性好,耐寒,绝缘性好,耐磨。缺点是刚性差 | 可用作高温环境中化工设备的密封零件,无油润滑条件下做轴承、活塞等,还可做电容器、电缆绝缘材料 |
| 聚酰胺 (尼龙) PA | $[-NH-(CH_2)_x-NH-\overset{\text{O}}{\parallel}C-(CH_2)_y-\overset{\text{O}}{\parallel}C-]_n$ | 具有韧性,耐磨,耐震,耐热,具有吸湿性,无毒,拉伸强度大 | 可做尼龙布、尼龙袜子、尼龙绳、医用消毒容器等;做机械零件、仪表、仪器零件 |

续表 6-2

| 名称及缩写 | 结 构 式 | 性 能 | 用 途 |
|----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 酚醛树脂 (电木) PF |  | 难溶, 难熔, 耐热, 机械强度高, 刚性好, 抗冲击性好 | 制造线路板、插座、插头、电话机、行李车轮、工具手柄、贴面板、三合板、刨花板等 |
| 聚碳酸酯 (透明金属) PC |  | 坚硬, 耐高温, 良好的机械性能, 电绝缘性好, 韧性好, 抗冲击性好, 透明度高 | 制造继电器盒盖、计算机和磁盘的壳体、荧光灯罩、汽车及透明窗的玻璃等 |
| 聚砜 PSF |  | 高硬度, 高抗冲强度, 抗蠕变性好, 耐热, 耐寒, 耐磨, 抗氧化性好, 尺寸稳定性好 | 制造机械、电子、电气零件等; 还可用于制造航空、航天等部门的零部件 |
| 聚甲基丙烯酸甲酯 (有机玻璃) PMMA |  | 其透明性在现有高聚物中最好的。缺点是耐磨性差, 硬度较低, 易溶于有机溶剂等 | 用作飞机和汽车上窗玻璃和罩盖, 在建筑、电气、光学仪器、医疗器械、装饰品方面有广泛应用 |
| ABS 塑料 ABS |  | 无毒, 无味, 易溶于酮、醛、酯等有机溶剂。耐磨性、抗冲击性能好 | 用于家用电器、箱包、装饰板材、汽车飞机等的零部件 |

6.4.2 橡 胶

通常将 $-50 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 处于高弹态的有机聚合物称为橡胶。橡胶多为线型分子结构的有机聚合物, 柔顺性好, 弹性高。橡胶可分为天然橡胶和合成橡胶两种。

(1) 天然橡胶

天然橡胶来自生长在热带和部分亚热带的橡胶树。天然橡胶是异戊二烯的聚合物。聚异戊二烯有顺式、反式两种构型。通常所谓的天然橡胶为顺聚异戊二烯。天然橡胶具有很好的弹性。

(2) 合成橡胶

天然橡胶弹性虽好, 但无论是在质量上还是在数量上都满足不了现代工业对橡胶制品的需求。世界橡胶产量中, 天然橡胶仅占 15% 左右, 其余都是合成橡胶。合成橡胶品种很多, 性能各异, 在许多场合可以替代、甚至超过天然橡胶。合成橡胶可分为通用橡胶和特种橡胶。通用橡胶用量较大, 例如丁苯橡胶占合成橡胶产量的 60%; 其次是顺丁橡胶, 占 15%; 此外, 还有异戊橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶等, 都属于通用橡胶。

特种橡胶是在特殊条件下使用的橡胶, 它们有特殊的性质, 如耐高温、耐低温、耐油、耐化学腐蚀和具有高弹性等。例如, 硅橡胶、丁腈橡胶等。

表 6-3 列举出几种常见合成橡胶的性能和用途。

表 6-3

几种常见合成橡胶的性能及用途

| 名 称 | 结 构 式 | 性 能 | 用 途 |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 丁苯橡胶 | $\left[(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_x (\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}})_y \right]_n$ | 耐水、耐老化性能,特别是耐磨性和气密性好。缺点是不耐油和有机溶剂,抗撕强度小 | 为合成橡胶中最大的品种(约占 50%),广泛用于制造汽车轮胎,皮带等;与天然橡胶共混可作密封材料和电绝缘材料,还可用于制鞋底等生活用品 |
| 氯丁橡胶 (万能橡胶) | $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$ | 耐油、耐氧化、耐燃、耐酸碱、耐老化、耐曲挠性都很好。缺点是密度较大,耐寒性和弹性较差 | 制造运输带、防毒面具,电缆外皮、轮胎,还可制成黏合剂等 |
| 顺丁橡胶 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} \right]_n$ | 弹性、耐老化性和耐低温性、耐磨性,都超过天然橡胶。缺点是抗撕裂能力差,易出现裂纹 | 为合成橡胶的第二大品种(约占 15%),大约 60% 以上用于制造轮胎 |
| 丁腈橡胶 | $\left[(\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_x (\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}})_y \right]_n$ | 耐油性好,拉伸强度大,耐热性好;缺点是电绝缘性、耐寒性差,塑性低、难加工 | 用作机械上的垫圈以及制备飞机和汽车等需要耐油的零件 |
| 乙丙橡胶 | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_n$ | 分子无双键存在,故耐热、耐氧化、耐老化性好,使用温度高 | 制造耐热胶管、垫片、三角胶带、输送带、人力车胎等 |
| 硅橡胶 | $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$ | 是一种耐热性和耐老化性很好的橡胶,它的特点是既耐高温,又耐低温,弹性好,耐油,防水,其制品柔软光滑,物理性能稳定,无毒,加工性能好。缺点是机械性能差,较脆,易撕裂 | 可用于医用材料,如导管,引流管,静脉插管,人造器官等;还可用于飞机、导弹上的一些零部件及电绝缘材料 |

(3) 橡胶的维护与保养

使用橡胶主要是利用它的高弹性。因此,在储存和使用过程中,应注意保护其弹性。温度升高,能加速橡胶的氧化;光照会导致和促进橡胶的老化、龟裂、发黏或变脆,从而丧失其弹性。延长橡胶使用寿命的措施有:

- ① 合理选用橡胶品种;
- ② 暂停使用时,应尽可能使橡胶处于松弛状态;
- ③ 避免日晒雨淋,保持干燥清洁,避免与酸、碱、汽油及有机溶剂接触;
- ④ 存放或使用时,注意保持适宜温度及湿度。

6.4.3 纤 维

凡能保持长度比本身直径大 100 倍以上的均匀、线条状或丝状的高分子材料都称为纤维。纤维分为天然纤维和化学纤维两大类。棉、毛、麻、丝等属于天然纤维。化学纤维又可分为人造纤维和合成纤维。人造纤维是指以天然高分子纤维素或蛋白质为原料经化学处理和机械加工而制成的纤维,如黏胶纤维(人造棉)、醋酸纤维(人造丝)、再生蛋白质纤维等。合成纤维是指用低分子化合物为原料,通过化学合成和机械加工而制得的均匀线条或丝状高聚物。合成纤维具有弹性好、强度大、耐磨、耐腐蚀、不怕虫蛀等优点。在合成纤维中锦纶、涤纶、腈纶、维纶、丙纶和氯纶被列为重点发展的六大纶。其中锦纶、涤纶、腈纶的总产量占合成纤维总产量的 90% 以上。

合成纤维内部结构的最大特点是高聚物都必须是线型结构,链较直,支链少,链的排列也较整齐。且相对分子质量大小要适当(约 10^4 左右),太大,黏度过高,不利于纺织;太小,强度差。分子中都含有极性基团,这有利于定向排列,构成局部结晶区。在结晶区内分子间的作用力较大,保证了纤维的强度。分子排列不整齐的部分则构成了局部无定形区。在无定形区内分子链仍可自由旋转,使纤维柔软而富有弹性。

合成纤维的品种很多,也各因其分子结构的不同而具有各自独特的性能。

表 6-4 列出几种常用合成纤维的性能与用途。

表 6-4 主要合成纤维的性能及用途

| 名 称 | 结 构 式 | 性 能 | 用 途 |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|
| 聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维 (涤纶, 俗名“的确凉”) | $\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O} \right]_n$ | 是产量最大的合成纤维。显著优点是抗皱、保型、挺括、美观,对热、光稳定性好,润湿时强度不降低,经洗耐穿,可与其他纤维混纺,年久不会变黄。缺点是不吸汗,而且需高温染色 | 用作衣料、轮胎帘子线、工业滤布、绳索 |
| 聚己内酰胺纤维 (锦纶-6, 尼龙-6) | $\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO} \right]_n$ | 强韧耐磨,弹性高,质量轻,染色性好,较不易起皱,抗疲劳性好。吸湿率为 3.5%~5.0%,在合成纤维中是较大的,吸汗性适当,但容易走样 | 约一半作衣料用,一半用于工业生产。在工业生产中,约三分之一是做轮胎帘子线。尼龙-66 的耐热性比尼龙-6 高,做轮胎帘子线很受欢迎 |
| 聚己二酰己二胺纤维 (锦纶-66, 尼龙-66) | $\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6\text{NHCO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \right]_n$ | | |
| 聚对苯二甲酰对苯二胺纤维 (芳纶 1414) | $\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH} \right]_n$ | 高强度,质量轻,耐磨。它可作为密封材料上的增强纤维,以提高密封垫圈的耐压性、耐腐蚀性 | 近年来纤维材料中发展最快的一类高科技纤维。可用作安全带、运输带、耐热毡、防弹衣、轮胎帘子线、复合材料中的增强材料等 |
| 聚丙烯腈纤维 (腈纶, 俗名人造羊毛) | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN}) \right]_n$ | 具有与羊毛相似的特性,质轻,保温性和体积膨大性优良,强韧(与棉花相同)而富有弹性,软化温度高。吸水率低,不适宜作贴身内衣。缺点是强度不如尼龙和涤纶 | 大约 70% 作衣料用(编织物占 60% 左右),用于工业生产的只占 5% 左右 |
| 聚乙烯醇纤维 (维纶、维尼纶) | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \right]_n$ | 亲水性好,吸湿率可达 5%。强度与聚酯或尼龙相近,拉伸弹性比羊毛差,比棉花好 | 主要用于工业生产,其中以布和绳索居多。也可代替棉花作衣料用 |
| 聚氯乙烯 (氯纶) | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH}) \right]_n$ | 它的抗张强度与蚕丝、棉花相当,润湿时也完全不变。最大的优点是难燃性和自熄性。缺点是耐热性低,染色性不好 | 几乎都不作衣料用,作过滤网等工业产品约占 50%,室内装饰用占 40% |
| 聚丙烯纤维 (丙纶) | $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3) \right]_n$ | 是纤维中最轻的,强度好,润湿时强度不降。耐热性较低,不吸湿 | 可做绳索、网具、滤布、编织绳袋 |

思考题

1. 名词解释: 单体, 链节, 聚合度, 玻璃态, 高弹态, 黏流态, 溶解与溶胀, 结晶度。
2. 按主链结构和用途分可分别将高聚物分成哪几类?
3. 试举例说明缩聚反应和加聚反应有何不同特征?
4. 请说明为什么用作塑料的高聚物要求 T_g 值高一些更有利; 而用作橡胶的高聚物则要求 T_g 值低一些更有利?
5. 一般来说高聚物都是很好的绝缘材料, 这是为什么?
6. 高聚物改性的目的是什么? 何谓化学改性? 何谓物理化学改性?
7. 简述塑料、合成橡胶和合成纤维的特性。

[阅读材料 1]

新型功能高分子材料

在合成高分子的主链或支链上连接上带有某种功能的官能团, 使高分子具有特殊的功能, 满足光、电、磁、化学、生物、医学等方面的功能要求, 这类高分子通称为功能高分子。它是材料科学和高分子科学中的重要研究领域。

功能高分子种类很多, 按其作用可分为:

- (1) 具有物理光、电功能的高分子;
- (2) 具有化学功能的高分子, 如离子交换膜、感光树脂、高分子催化剂等;
- (3) 具有生物功能的高分子, 如医用高分子、仿生高分子等。

下面着重介绍下列几种高分子材料。

1. 感光高分子

在光照射时具有快速发生化学反应的官能团的高分子化合物, 称为感光高分子。感光性高分子材料是功能高分子材料的一个重要分支, 也是功能高分子材料中应用最广的一种, 例如聚乙烯醇肉桂酸树脂, 作为感光材料可用于印刷电路、照相印刷版等。各种太阳镜、防护镜、隐形眼镜、激光光盘等, 都是用感光高分子材料加工而成的。

2. 导电高分子

通常情况下, 金属是电的良导体, 而塑料是不导电的, 常被用作绝缘材料。但是, 2000 年诺贝尔化学奖得主却使人们改变了这一传统观念: 塑料等高分子化合物可以像金属一样导电, 而且可以制作成各种特殊性能的新材料。1977 年, 在纽约科学院召开的一次国际学术会议上, 时为东京工业大学助教的白川英树把一张聚乙炔薄膜串联在由小灯泡和电源组成的电路中, 灯泡立刻亮了起来。“哇! 绝缘的塑料也能导电!” 此举让四座皆惊。从此“塑料只是绝缘体”的传统观点被打破。在此之前, 美国的马克迪尔米德教授和艾伦黑格教授就一直从事无机聚合物氮化硫薄膜研究。而远在日本的白川英树进行了有机聚合物聚乙炔的研究。三人虽然研究的对象有别, 但它们的兴趣却一样, 都想使聚合物成为导体。在 1976 年, 马克迪尔米德和艾伦黑格教授邀请白川英树到美国共同研究, 于是, 经过共同努力, 才有了纽约国际会议上的演示成功。他们三人也共同获得了 2000 年度诺贝尔化学奖。

导电高分子材料具有质量轻、质柔软、易成型、电阻率可调节及组成结构可变化等特点, 这使人们对此产生了极大的兴趣。随着电子工业、情报信息技术的发展, 对于具有导电功能高分子材料的需求也越来越多。

在此之前, 塑料作为一种典型的高聚物, 因为其内部都没有自由电子, 所以它不能传导电流而被用于导线绝缘层。从导电机理分析, 聚乙炔在变成导体时, 必须模仿金属, 即聚合物的电子必须能自由运动, 而

不是束缚在原子上。换句话说,聚合物要变成金属性质的首要条件是聚合物要具有共轭双键,即聚合物分子由单双键交替组成;其次,要提高导电率,还必须通过一定的方法移走部分电子或加入部分电子,这可以通过氧化还原掺杂完成。乙炔分子中碳碳以叁键连接,单体经加聚聚合后得到聚乙炔,即成为一种单双键交替的线型高分子,分子中存在共轭 π 键体系, π 电子可以在整个共轭体系中自由流动,因此可以导电。若将碘掺杂到聚乙炔中,导电率会大幅度提高。发现聚乙炔导电后,又发现聚吡咯、聚噻吩、聚噻唑、聚苯硫醚等都具有导电性,导电高分子材料逐渐引起人们的高度重视。

用导电塑料做成的塑料电池现已进入市场,硬币大小的电池,一个电极是金属锂,另一个电极是聚苯胺导电塑料,电池可多次重复充电使用,工作寿命长。传统的电磁屏蔽材料多为铜,而导电聚合物具有防静电的特性,因此它还可以用于电磁屏蔽,而且成本低,不浪费资源,任何面积都可方便使用,例如可以用于计算机房、手机、电视机、计算机、心脏起搏器上。利用这一特性,人们研制出保护用户免受电磁辐射的电脑屏保。

3. 医用高分子

作为医用高分子材料应满足下列要求:

- ① 化学稳定性好,对生理组织的适应性良好,无毒;
- ② 无致癌性和生理排异性,不能导致血液凝固与溶血,不产生新陈代谢的异常现象,不引起生理机能的恶化和降低;
- ③ 耐生物老化;
- ④ 不因高压煮沸、干燥灭菌、药液等发生变质。

医用高分子材料应用于医学已经有 40 多年的历史。医用高分子材料的应用也非常广泛,例如:塑料注射器、血液袋、牙科材料、人造器官、人造关节、人造骨骼等。到目前为止,除大脑和胃之外,几乎所有的人体器官都在研制代用的人造器官,有的已经实用化了。

1981 年,美国得克萨斯州心脏研究所的外科医生,从一位濒于死亡的心脏病患者体内取出了几乎已停止跳动的的心脏,然后,把一颗人造心脏植入其体内。患者利用这颗人造心脏度过了 55 个小时,直到移植进另一颗交通事故死亡者的心脏为止。在这个病历中人造心脏虽然只发挥了暂时的替代作用,但仍被视为人类器官移植方面的一个重大突破。

目前,医用高分子材料还处于一个刚刚起步的阶段,但随着研究的深入,我们相信它会有更快速的发展和更加广泛的应用。

[阅读材料 2]

用塑料袋装食品有毒吗?

糖果、饼干、蜜饯、水果等各式各样的食品,常常被装在塑料袋里,透过一层晶莹透明的薄膜,食品不但看上去色彩诱人,而且隔绝细菌,保持清洁。它能使需要一定水分的食品不干燥,需要干燥的食品不返潮。用塑料袋包装食品的另一个好处是,食品不会粘得到处都是,也不易碎裂,携带十分方便。

但是,也许有人会问:塑料袋装食品好是好,有没有毒呢?

通常情况下,专门用来装食品的塑料袋是没有毒的,因为那是用聚乙烯或尼龙制成的。制造聚乙烯时不掺杂其他物质,这样制得的聚乙烯密度低,质地柔软,对于阳光、空气、水分和化学试剂,都具有较高的稳定性,所以无须外加可能有毒的稳定剂和增塑剂。因此,用这种聚乙烯制成的薄膜来做食品袋,是安全无毒的。但是,聚乙烯薄膜也还有一定的透气性,如果用它来包装香料或有气味的东西,一部分香气或气味会逃逸出来。在这种情况下,用更为结实的尼龙薄膜就比较理想了。

用其他塑料制成的薄膜塑料袋是否有毒,要作具体分析。比方说聚氯乙烯塑料,它里面的增塑剂和一部分残存的氯乙烯,都是有毒的;聚苯乙烯塑料中的一部分苯乙烯分子,能够在油脂中溶解,也是对人体有毒的;以甲醛为基本材料合成的塑料,在与水和其他含水的液体、油脂等接触时,尤其是在超过常温的情况

下,甲醛会溶解进食品中去,这是一种对健康很有害的化合物。

现在,许多农贸市场、超市都在用塑料袋装熟食品,其实,很多塑料袋都存在毒性,尤其是五颜六色的彩色塑料袋,其本身就含有大量毒素。因为彩色塑料属于再生塑料,使用的着色剂通常含有苯并比,是一种很强的致癌物质,与食品接触后,可能会转移到食品中,使人慢性中毒。此外,最新研究显示,塑料产品中的增塑剂也是一种致癌物质,而再生塑料因为加工工艺简单等原因,其增塑剂在与食品,尤其是油性食品接触时更容易渗出。不少早点铺用薄薄的、有刺鼻异味的再生塑料袋装油条之类的熟食,这样会使致癌物质渗出更快,对人体的危害会更大。

所以,除了标明是食品塑料袋,或者完全肯定所用的塑料袋是单纯的聚乙烯或尼龙制成的,尽量不要用其他塑料袋来盛放食品,尤其是不能用装过农药或化工原料的塑料袋来装食品。

那么,怎样鉴别塑料袋有无毒性呢?

归纳起来有毒塑料袋的辨别主要有四种方法。

(1) 感官检测法:有毒的塑料袋颜色混浊或呈淡黄色,手感发黏;无毒的塑料袋呈乳白色、半透明或无色透明,手摸时有润滑感。

(2) 火烧检测法:有毒的聚氯乙烯塑料袋不易燃,离火即熄,发出刺激性气味;无毒的聚乙烯塑料袋易燃,火焰呈蓝色,燃烧时像蜡烛油一样滴落,有石蜡味。

(3) 用水检测法:把塑料袋置于水中,并按入水底,有毒塑料袋下沉,无毒塑料袋可浮出水面。

(4) 抖动检测法:用手抓住塑料袋一端用力抖,发出闷涩声音的有毒;声音清脆的无毒。

[阅读材料 3]

生活小常识

1. 为什么合成纤维织物会闪火花?

在干燥的季节里,脱下腈纶之类的毛线衣裤时,常能听见“啪啪啪”的声音,如果在黑暗处还能清晰地看到在衣服表面闪烁着一个个火花。这是什么原因呢?

原来,合成纤维是一种良好的绝缘材料,并且吸湿性很小,由它制成的衣裤穿在身上,织物会随着身体运动而产生相互之间的摩擦。摩擦会使一种物体失去电子而带上正电荷,同时使另一种物体得到电子而带上负电荷。由于产生的电荷在化纤衣服上难以流动,即发出响声并产生电火花。其实,这种放电现象在我们生活中并不少见。例如,当用塑料梳子梳理干燥的长发时,同时会发出“啪啪啪”的响声,这是因为塑料梳子也是不易导电的物体,所以在摩擦中也会产生静电及放电现象。

腈纶、涤纶等合成纤维织物在放电时,其电压可高达几万伏。这样高的电压对人体会不会产生伤害呢?因为它的电量极微小,通常每平方米织物上只有十几个微库仑的电荷密度,所以放电时人体往往感觉不到,即使感觉到,也不会对人体产生伤害。

那么纯棉织物为何不会产生类似的闪火花现象呢?这是因为纯棉织物有较好的吸湿性,绝缘性不是太好,所以就无法积累正或负电荷。静电无法形成,当然就不会有放电现象了。同样,在较潮湿的环境中,腈纶毛衣及人的头发也会有一定的导电性,所以在潮湿的气候下脱衣服、梳头时,就不易产生闪火花的现象了。

2. 为什么“尿不湿”尿布能尿而不湿?

传统的尿布都是用棉布做的,一尿就湿,使不少年轻的妈妈经常为频繁更换尿布而烦恼。而“尿不湿”尿布具有很强的吸水功效,能够保持小宝宝皮肤干爽,所以很受欢迎。

为什么“尿不湿”尿布能尿而不湿呢?

我们知道,做米饭的时候我们要往米里加很多水,但当饭煮熟时,尽管饭粒中含有许多水分,但这些水是不会流出来的;面粉和了水揉成面团时,用手无论怎样挤压面团也挤不出水分。可见,像米、面这类物质有很强的保水能力,其中的化学成分是淀粉,它是一种长链的高分子化合物,分子长链上连着许多能跟水

亲近的原子团。因此,水分子十分容易被吸引在它的分子长链上,挤在长链分子之间,使饭粒膨大,并融为一体。

其实,人工合成的许多高分子材料,都有上述亲水基团,如聚乙烯醇、聚氧乙烯等。某种“尿不湿”产品中就是使用了一种叫淀粉-聚氧乙烯的保水材料,这种吸水材料的吸水量可达到自重的 460 倍,吸收生理盐水则可达到自重的 70 倍。就是说,在尿不湿上涂 50 克这种材料,可吸水 23 千克,或者吸生理盐水 3.5 千克。而尿不湿还有一个优点,即在受到少许压力时,被吸收的水分不会流出来。当然,这些都是理论数值,在实际生活中,只需吸 1 千克左右的尿液就足够了。这时,尿不湿的保水材料体积也不会有太大变化。

高分子保水材料还可应用于农业保湿大棚、厨房用品、医药卫生用品等。

第7章 化学与生命科学

【内容提要和学习要求】

本章介绍了蛋白质和酶以及核酸和脱氧核糖核酸的组成、基本概念和结构,介绍了生命元素的主要生理功能及与人体健康之间的关系。

本章的学习主要要求有以下几点。

- (1) 了解蛋白质的组成、结构以及酶的催化反应特点;
- (2) 了解核酸的化学组成及 DNA 的结构及复制机制;
- (3) 了解人体必需的常量元素及微量元素的生理功能及其与人体健康的关系。

7.1 蛋白质和酶

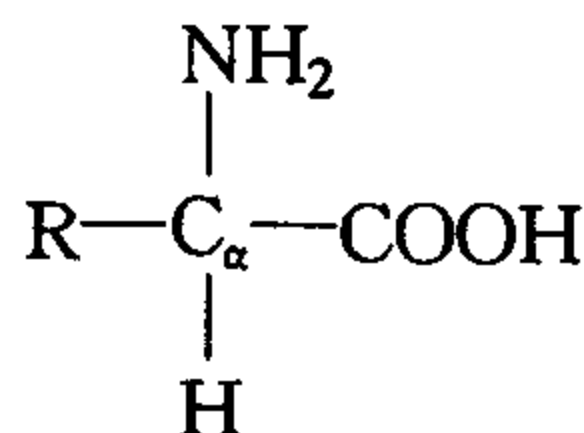
组成生命的物质很多,其中蛋白质、核酸和糖是组成生命的三大基本物质。

蛋白质是一类含氮的高分子化合物。它在生命现象和生命过程中起着决定性作用。主要表现在两个方面:一方面起组织结构的作用,如角蛋白组成皮肤、毛发、指甲等;骨胶蛋白组成腱、骨等;肌球蛋白组成肌肉等。另一方面是起生物调节作用,如各种酶对生物化学反应起催化作用,血红蛋白在血液中输送氧气等,因此说蛋白质是生命功能的执行者。研究蛋白质的结构与功能的关系是从分子水平上认识生命现象的一个重要方面。

蛋白质是天然高分子物质,相对分子质量大,结构复杂,但它可被酸、碱或蛋白酶催化水解,最终生成氨基酸,所以氨基酸是构成蛋白质的基本单元。

7.1.1 蛋白质的基本结构单元——氨基酸

氨基酸是组成蛋白质的基本结构单元。从各种生物体中发现的氨基酸已有 180 多种,但是从细菌到人类参与蛋白质组成的常见氨基酸或称基本氨基酸只有 20 种。氨基酸含有两个特定的官能团:氨基($-\text{NH}_2$)和羧基($-\text{COOH}$)。在常见的 20 种氨基酸中除脯氨酸外,其余 19 种氨基酸中的氨基总是处于羧基的 α -碳原子上,故称为 α -氨基酸,其结构通式表示如下:



其中 R 代表每种氨基酸的特性基团。20 种常见氨基酸的名称及结构列于表 7-1 中。

表中带 * 的为人体必需氨基酸,儿童必需 10 种,前 8 种为成人所必需。必需氨基酸是人体所必需但自身却不能制造的氨基酸,它们必须从食物中获取。其余氨基酸可以利用其

他的物质在体内合成。人们可以从不同的食物内得到必需的氨基酸,但没有任何一种食物中含有全部必需的氨基酸,因此,人们必须注意饮食的多样性,才能获取足够的各种必需氨基酸。

表 7-1

20 种常见氨基酸

| 序 号 | 中文名称 | 英文缩写(三字符) | R 基团的结构 |
|-----|--------|-----------|------------------------------------------------------------|
| 1 | 甘氨酸 | Gly | $-\text{H}$ |
| 2 | 丙氨酸 | Ala | $-\text{CH}_3$ |
| 3 | 丝氨酸 | Ser | $-\text{CH}_2\text{OH}$ |
| 4 | 半胱氨酸 | Cys | $-\text{CH}_2\text{SH}$ |
| 5 | 苏氨酸 * | Thr | $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ |
| 6 | 缬氨酸 * | Val | $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 7 | 亮氨酸 * | Leu | $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ |
| 8 | 异亮氨酸 * | Ile | $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$ |
| 9 | 蛋氨酸 * | Met | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$ |
| 10 | 苯丙氨酸 * | Phe | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ |
| 11 | 色氨酸 * | Trp | $-\text{CH}_2-\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_2$ |
| 12 | 酪氨酸 | Tyr | $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ |
| 13 | 天冬氨酸 | Asp | $-\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| 14 | 天冬酰胺 | Asn | $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ |
| 15 | 谷氨酸 | Glu | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ |
| 16 | 谷氨酰胺 | Gln | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2$ |
| 17 | 赖氨酸 * | Lys | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ |
| 18 | 精氨酸 * | Arg | $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCNH}_2$ |
| 19 | 组氨酸 * | His | $-\text{CH}_2-\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2$ |
| 20 | 脯氨酸 | Pro | $\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_2$ |

氨基酸在一般条件下是无色或白色结晶,熔点较高(通常在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 之间),但往往在熔化前,受热分解放出 CO_2 ;它们都能溶于强酸或强碱溶液,易溶于水,而难溶于乙醚、苯和石油醚等非极性有机溶剂。氨基酸有的无味,有的味甜,有的味苦,有的味鲜,如谷氨酸钠

盐即味精,常作为调味剂。

7.1.2 多肽

一个氨基酸分子中的羧基与另一氨基酸分子的氨基之间脱水而形成的化合物叫肽,形成的共价键酰胺键($-\text{CONH}-$)通常称为肽键。肽链中的每个氨基酸单元称为氨基酸残基,根据每个分子中氨基酸残基的数目,分别称为二肽、三肽等。十肽以下的常归类为寡肽,十肽以上的则称为多肽。

除环状肽外,链形的肽有游离氨基的一端称为N端,有游离羧基的一端称为C端。(如图7-1所示)

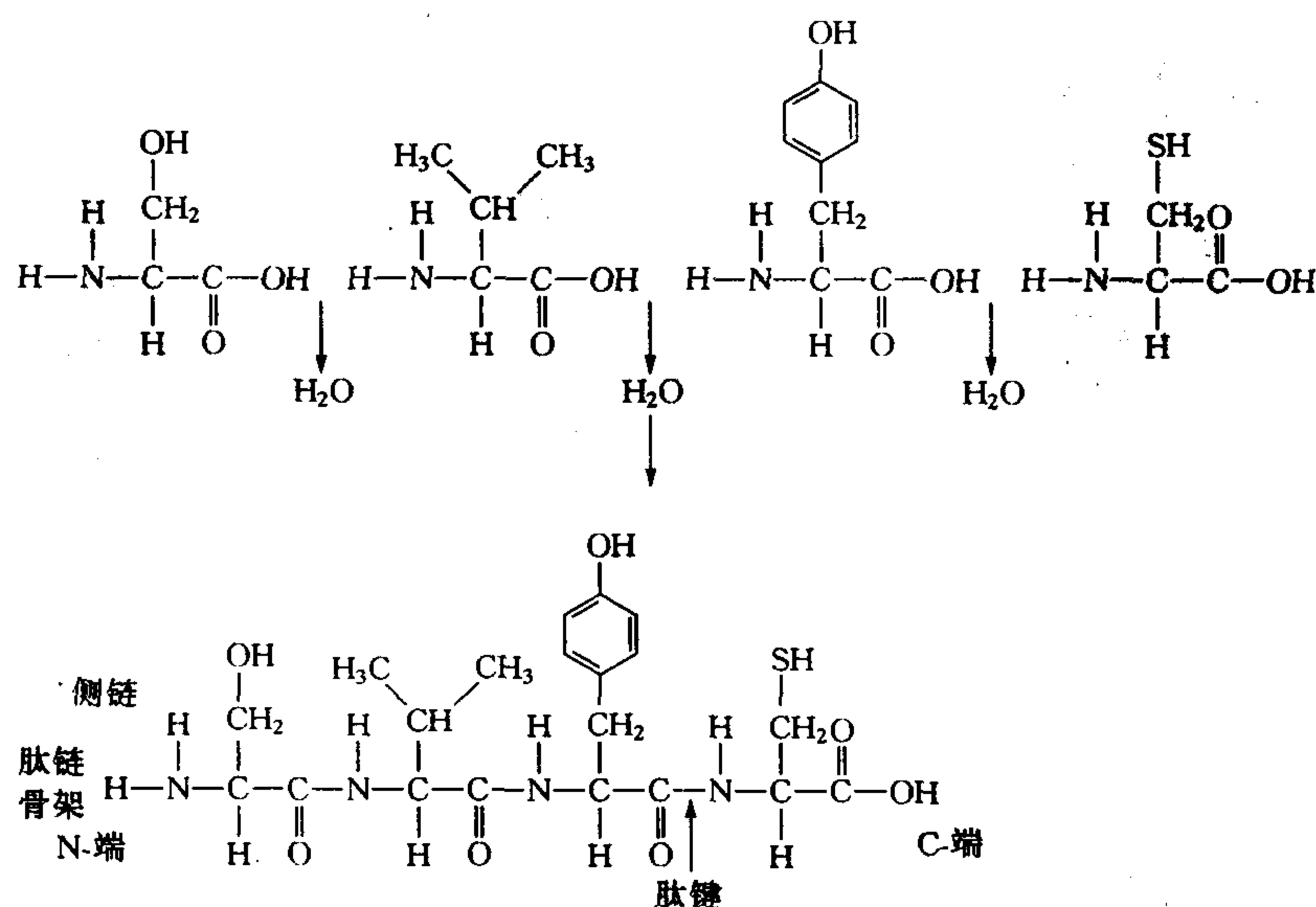


图 7-1 多肽链的形成

7.1.3 蛋白质

蛋白质也是由氨基酸残基通过肽键相连而成的高分子化合物。从这一点上看,蛋白质与多肽没有区别,而且,蛋白质和多肽都具有生理活性,但习惯上将相对分子质量大于1万的叫蛋白质,1万以下的叫多肽,可以说蛋白质就是相对分子质量大的多肽。

(1) 蛋白质的一级结构

蛋白质分子中氨基酸的连接方式和排列顺序就是蛋白质的一级结构。蛋白质的一级结构是最根本的,它包含决定蛋白质高级结构的因素。

(2) 蛋白质的空间结构

蛋白质具有的专一生理作用,是由其空间结构(即二级、三级、四级结构)决定的。

① 蛋白质的二级结构。主要是指蛋白质多肽链本身的折叠和盘绕方式。蛋白质的二级结构中最重要的是 α -螺旋和 β -折叠。(如图7-2所示)

由于肽链不是直线型的,价键之间有一定角度,而且分子中又含有许多酰胺键,因此一条肽链可以通过一个酰胺键中羰基的氧原子与另一酰胺键中氨基的氢原子间形成氢键而绕成螺旋形,叫做 α -螺旋。氨基酸侧链上的R-基指向螺旋外侧,这种 α -螺旋是右手螺旋,每一

螺旋由 3.6 个氨基酸组成,螺距为 0.54nm。 α -螺旋主要是肽链内形成的氢键,这种 α -螺旋可被弯曲和回折而不断,拉伸后可以恢复原状,如人及动物的毛发等。

蛋白质的另一种二级结构是由链间的氢键将肽链拉在一起形成“片”状,叫做 β -折叠。这一结构多存在于纤维蛋白中,如丝心蛋白(蚕丝)等。

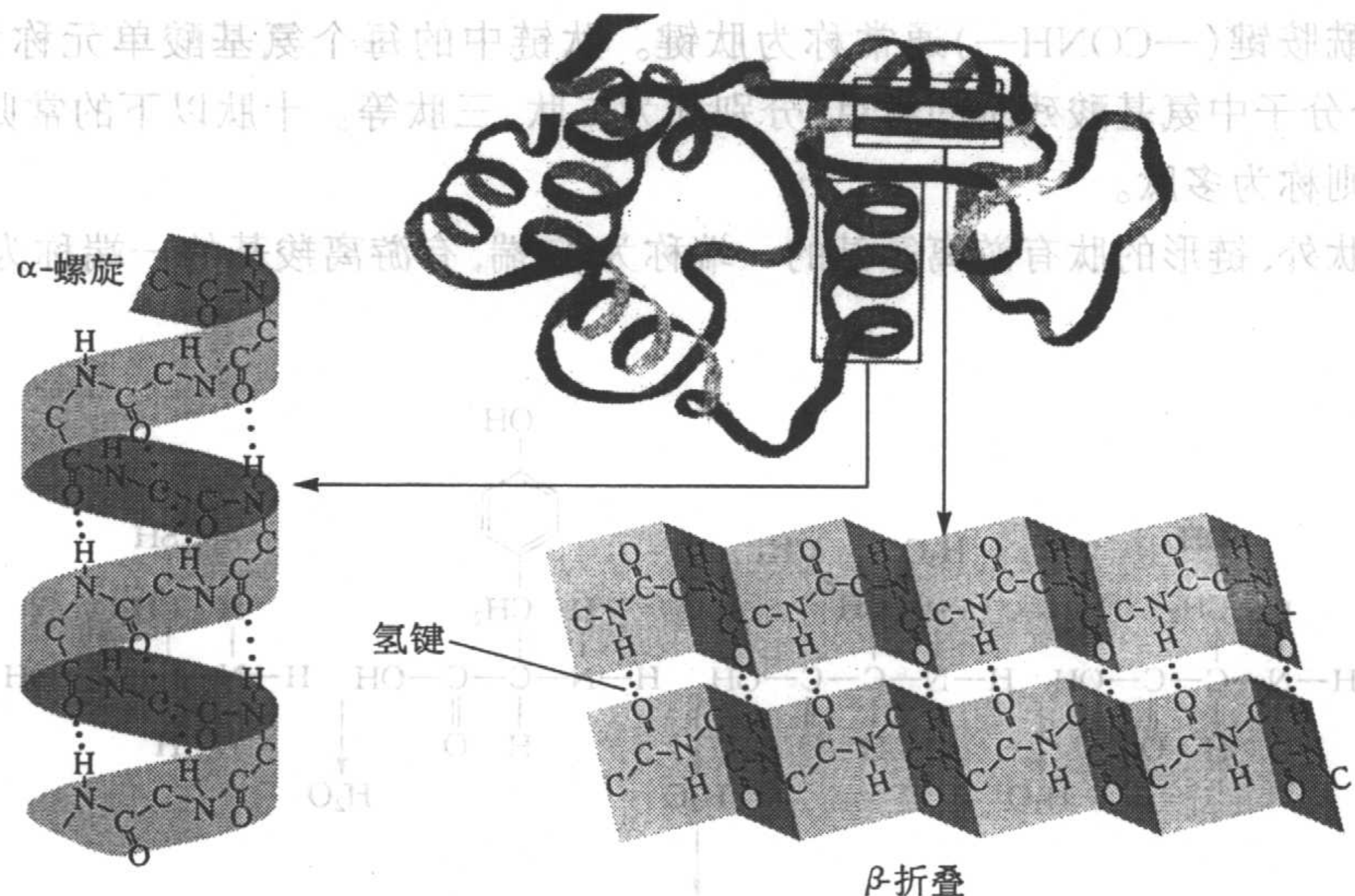


图 7-2 蛋白质的二级结构

② 蛋白质的三级结构。在二级结构的基础上,肽链进一步盘绕、折叠形成的不规则的特定的空间结构,称蛋白质的三级结构。

③ 蛋白质的四级结构。许多蛋白质由两条或多条肽链构成。每条肽链都有各自的一、二、三级结构,相互以共价键连结。这些肽链称为蛋白质的亚基。由亚基构成的蛋白质称为寡聚蛋白质。四级结构就是各个亚基在寡聚蛋白质的天然构象中的排列方式。单独存在的亚基一般没有生物活性。具有四级结构的蛋白质分子的亚基可以是相同的也可以是不同的。单链蛋白质没有四级结构(如图 7-3 所示)。

(a) 一级结构(氨基酸序列)

- Arg - Val - Glu - Lys - Met - Val - Leu - Ala - Gly -

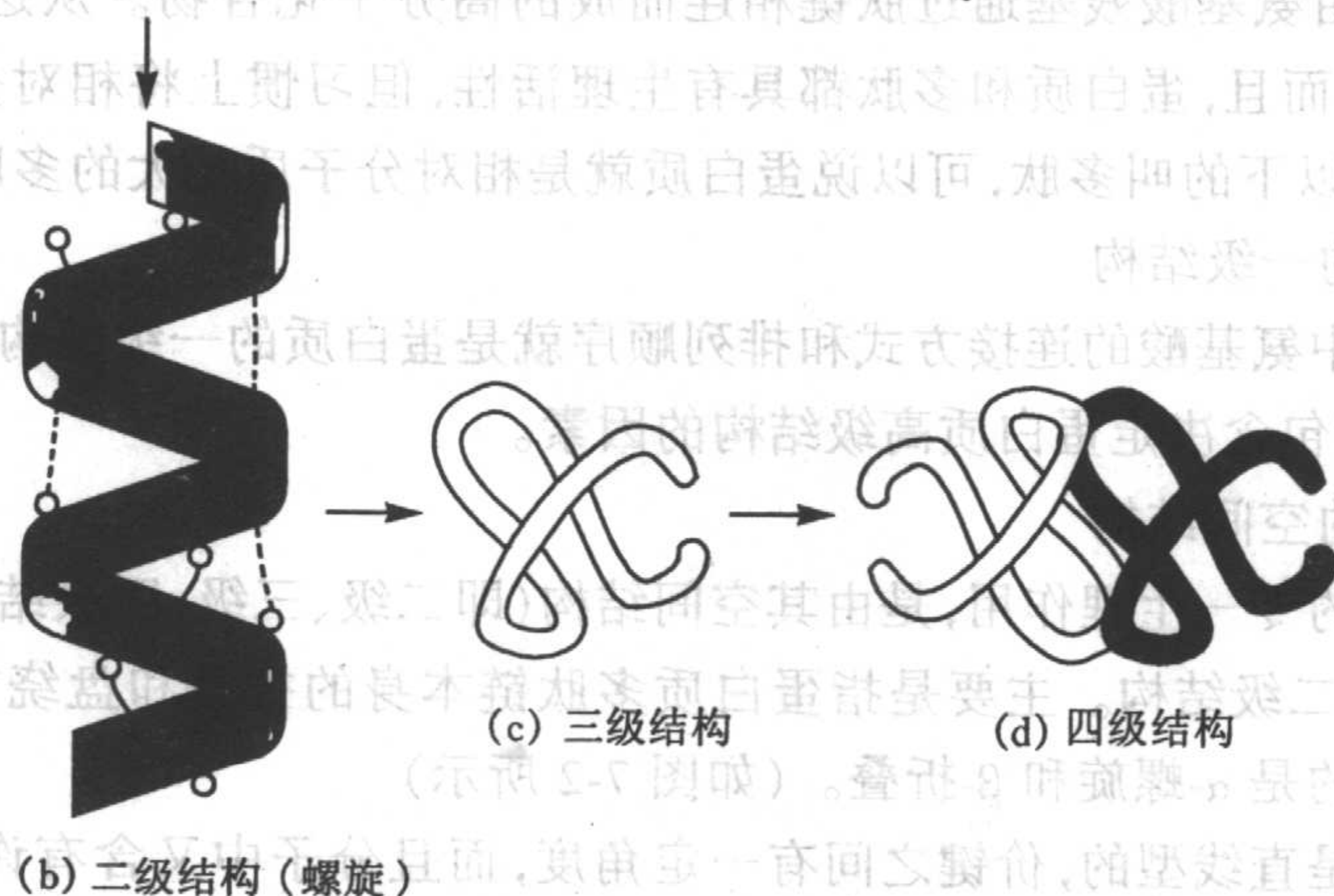


图 7-3 蛋白质中结构的四种层次

蛋白质的立体形状在很大程度上是决定于它的一级结构的,也就是说决定于它是由哪些氨基酸组成的,以及氨基酸的排列顺序。因为蛋白质分子所以能够形成相当稳定的立体结构,必须有某种力量将链与链之间,或链中的某些片段联系在一起。这种力量便是组成肽链的氨基酸所含的各种基团间相互作用形成的。例如,二级结构的形成主要靠氢键。但肽链中除含有可构成氢键的酰胺键外,由于各氨基酸中还可能含有羟基、巯基、游离的氨基和羧基以及烃基等,这些基团之间可以借助于氢键、—S—S—键、静电引力,以及色散力等将

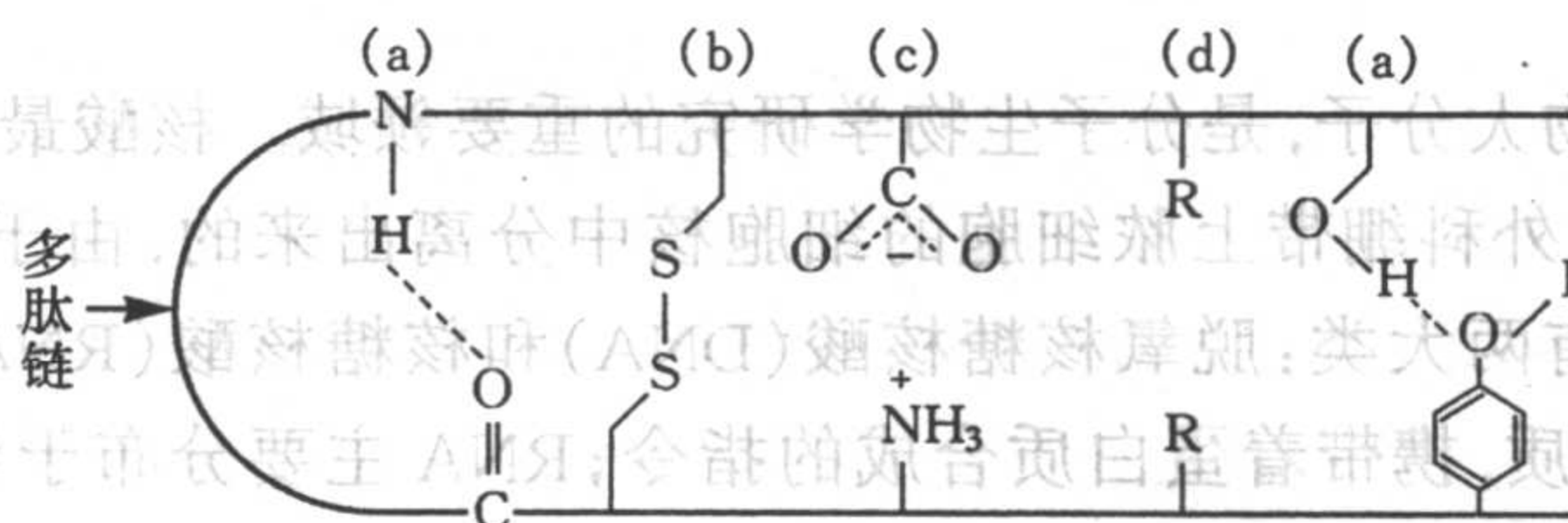


图 7-4 维持蛋白质空间构象的各种键

(a) 氢键 (b) S—S 键 (c) 静电引力 (d) 色散力

肽链或链中的某些部分联系在一起(如图7-4所示),从而使得每种蛋白质各有其特定的稳定构象。正是这种特定的构象赋予蛋白质以某种特殊的生理活性。一旦这种构象遭到破坏(并不是蛋白质被水解),其活性就完全消失,这就叫做蛋白质的变性。

7.1.4 酶

在各种生命活动中,构成新陈代谢以及生物体内的一切化学变化都是在酶的催化下进行的,可以说没有酶,生命就不能延续下去。所有的酶都是蛋白质,是一种具有催化活化和高度专一性的特殊蛋白质。

酶有以下两个主要的特点。

① 高度的专一性。这种催化机制可以用“锁和钥匙模型”来比喻。由于酶分子的空间结构,可以使酶分子形成特定形状的空穴,成为活性中心,犹如“锁”一样,而与酶的空穴形状互补的底物分子就犹如“钥匙”,底物分子专一性地楔入到酶的空穴中形成酶-底物复合物,同时,酶催化反应物生成产物,然后产物离开酶的活性中心,酶继续催化另一分子底物的反应。如图 7-5 所示。



图 7-5 酶与底物的诱导契合图解

② 强大的催化能力。通过酶的催化作用可以使反应速率提高 $10^{10} \sim 10^{14}$ 倍,也就是说,在酶作用下 5s 内能完成的反应,若没有酶的催化作用就需要 1500 年才能完成。

酶按其化学组成可以分为单纯蛋白酶和结合蛋白酶。结合蛋白酶是由酶蛋白和非蛋白小分子组成的,非蛋白物质称为辅基或辅酶。例如:过氧化氢酶中的金属离子 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} , 辅酶 A 等。辅酶本身无催化作用,但一般在酶促反应中起运输转移电子、原子或某些功能基团的作用。

7.2 核 酸

核酸是重要的生物大分子,是分子生物学研究的重要领域。核酸最初是由米歇尔(F. Miescher)于 1870 年从外科绷带上脓细胞的细胞核中分离出来的,由于其来源于细胞核且有酸性而得名。核酸有两大类:脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。DNA 主要集中在细胞核内,是遗传物质,携带着蛋白质合成的指令;RNA 主要分布于细胞质中,负责解释 DNA 指令并执行指令。蛋白质是根据核酸的指令合成的。

7.2.1 核酸的基本组成单位——核苷酸

核酸是由核苷酸通过磷酸二酯键连接而成的长链高分子化合物,核苷酸是核酸的基本组成单位。每个核苷酸是由碱基、戊糖和磷酸三部分组成。

根据核酸水解得到戊糖结构的不同,可将核苷酸分为脱氧核糖核苷酸(水解后生成 D-2-脱氧核糖)和核糖核苷酸(水解后生成 D-核糖)。由脱氧核糖核苷酸组成的长链分子称脱氧核糖核酸(DNA),由核糖核苷酸组成的长链分子称核糖核酸(RNA)。

DNA 分子中的碱基有四种:腺嘌呤(A),鸟嘌呤(G),胸腺嘧啶(T)和胞嘧啶(C)。

RNA 分子中的碱基也有四种:腺嘌呤(A),鸟嘌呤(G),尿嘧啶(U)和胞嘧啶(C)。

DNA 和 RNA 中戊糖结构如图 7-6 所示。

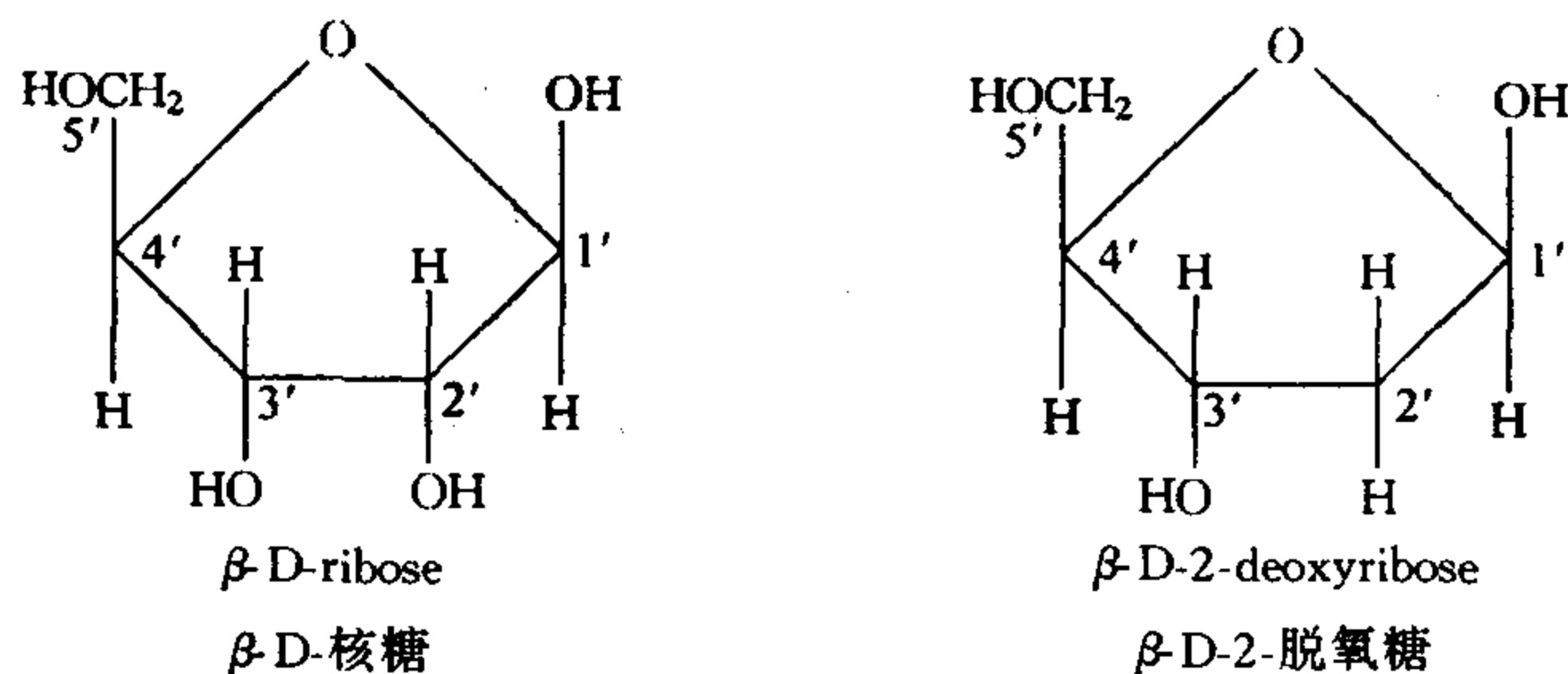


图 7-6 戊糖结构

各碱基可分别与糖相连形成核苷。核苷是一种糖苷,由戊糖和碱基脱水缩合而成,糖与碱基的连键是糖苷键(N—C 键)。糖的第一位碳原子(C_1')与嘧啶碱的第一位氮原子(N_1)或与嘌呤碱的第九位氮原子(N_9)相连接。核苷中的戊糖羟基(C_5')与磷酸缩合,被磷酸酯化,就形成核苷酸(如图 7-7 所示)。

核酸的结构主要是由四种核苷酸(或脱氧核糖核苷酸)通过 3',5'-磷酸二酯键的联结而组成多核苷酸链。各个核苷酸之间脱水缩合即一个核苷酸上的磷酸基团与下一个核苷酸糖基的第三位碳原子上的羟基缩合,如此形成多核苷酸长链(如图 7-8 所示)。

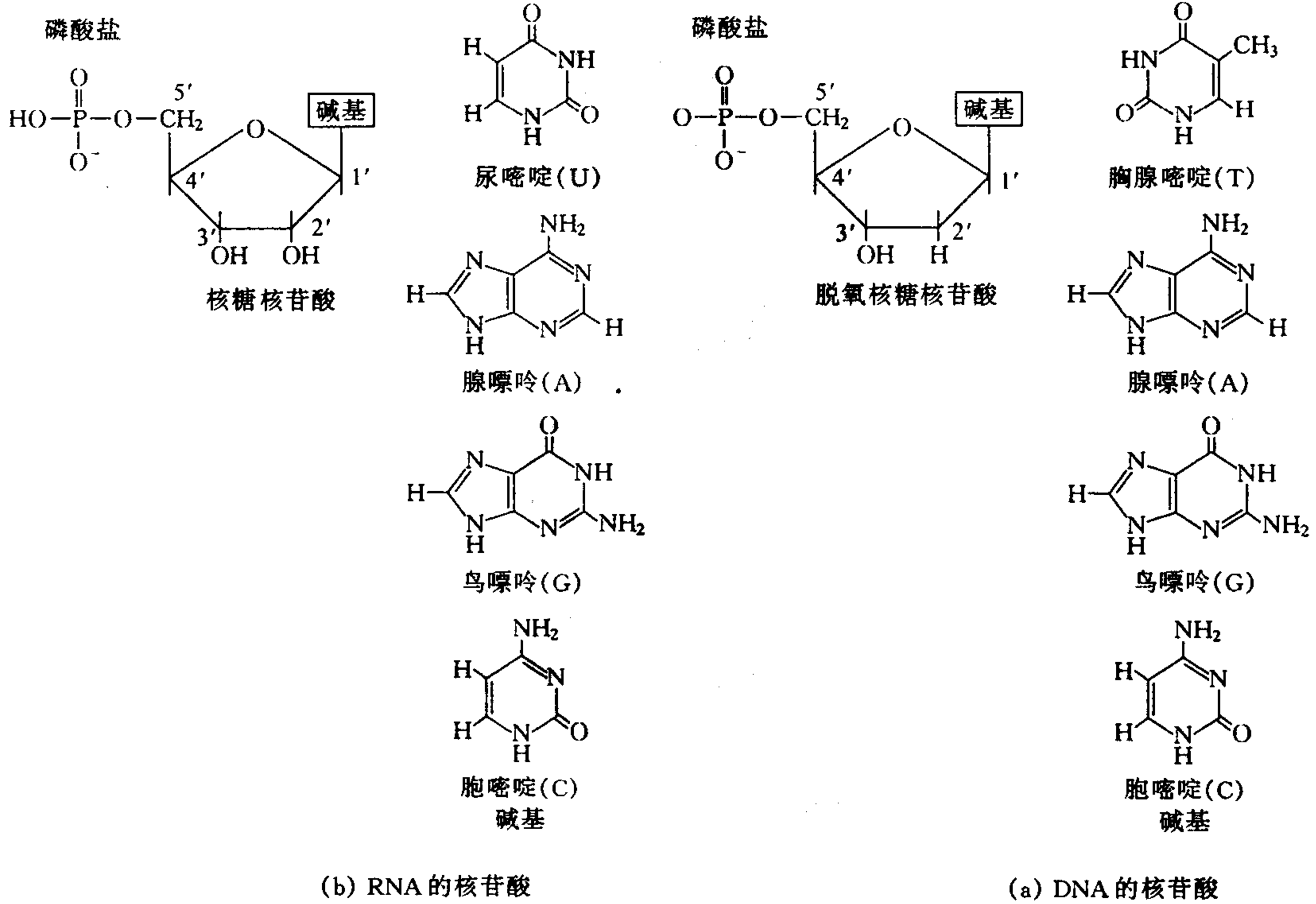


图 7-7 核苷酸及碱基结构

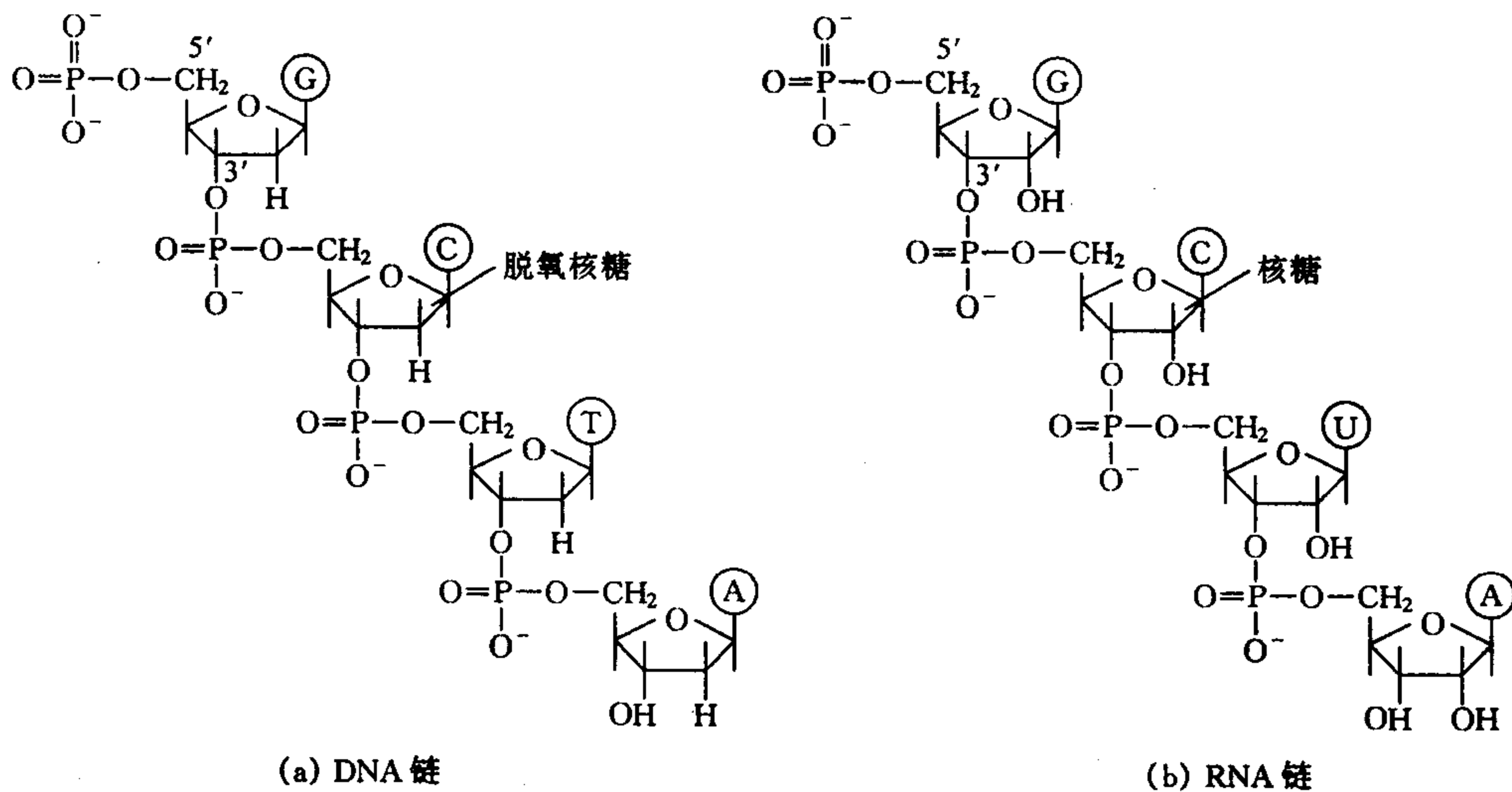


图 7-8 DNA 链及 RNA 链

7.2.2 DNA 的双螺旋结构

1953 年,美国分子生物学家沃森(Watson)和英国分子生物学家克里克(Crick)根据 X 射线衍射图谱研究,提出了 DNA 双螺旋结构的模型(如图 7-9 所示)。



图 7-9 DNA 双螺旋结构模型

DNA 双螺旋结构模型的要点如下。

- (1) DNA 分子是由两条多核苷酸链螺旋平行盘绕于共同的纵轴上,形成双螺旋结构。两条多核苷酸链的走向相反。一条为 5'-3', 另一条则为 3'-5', 习惯上以 3'-5' 的为正方向。
 - (2) 碱基位于螺旋内部, 磷酸及糖在螺旋表面, 碱基的平面与纵轴垂直, 糖平面几乎与碱基平面垂直。
 - (3) 两条多核苷酸链上的碱基两两配对, 即一条链上的 A 与另一条链上的 T 之间通过两个氢键配对, 同时 G 与 C 之间通过三个氢键配对, 这种碱基间互相匹配的情形称为碱基互补。
 - (4) 在多核苷酸链中碱基的顺序各不相同, 具体碱基的顺序就是遗传信息。
 - (5) 配对的碱基平面与螺旋纵轴相垂直, 碱基之间堆积距离为 0.34nm, 双螺旋直径为 2nm。顺轴方向, 每隔 0.34nm 有一个核苷酸, 两核苷酸夹角为 36° , 因此沿中心轴每旋转一周有 10 个核苷酸, 每隔 3.4nm (即螺距高度为 3.4nm) 重复出现同一结构 (如图 7-9 所示)。
- DNA 是一种生物超分子, 两条互补的 DNA 单链通过互相之间的识别和作用, 自组装形成稳定的 DNA 双螺旋结构。由于碱基互补原则, 当一条核苷酸链的顺序确定以后, 即可推知另一条互补核苷酸链的碱基顺序。DNA 的自我复制、转录及反转录的分子基础都是碱基互补。

7.2.3 RNA

RNA 有几种类型, 它们基本上是单链分子, 并且分子中并不严格遵守碱基配对原则。经常遇到的 RNA 结构是一条单链在分子的某一段或几段具有两股互补的排列, 其他区域则以单股形式存在。例如, 从酵母中分离出的丙氨酸转移核糖体结构(如图 7-10 所示)因其形状像三叶草, 故称三叶草结构。每种类型的 RNA 在蛋白质合成中起着不同的作用, 有些作为细胞中 DNA 指导下蛋白质合成的信息携带者; 有些作为核糖体(核糖体是蛋白质合成过程进行的地方)的结构组分; 而另一些则将氨基酸转移到核糖体上, 以便使其结合成蛋白质。

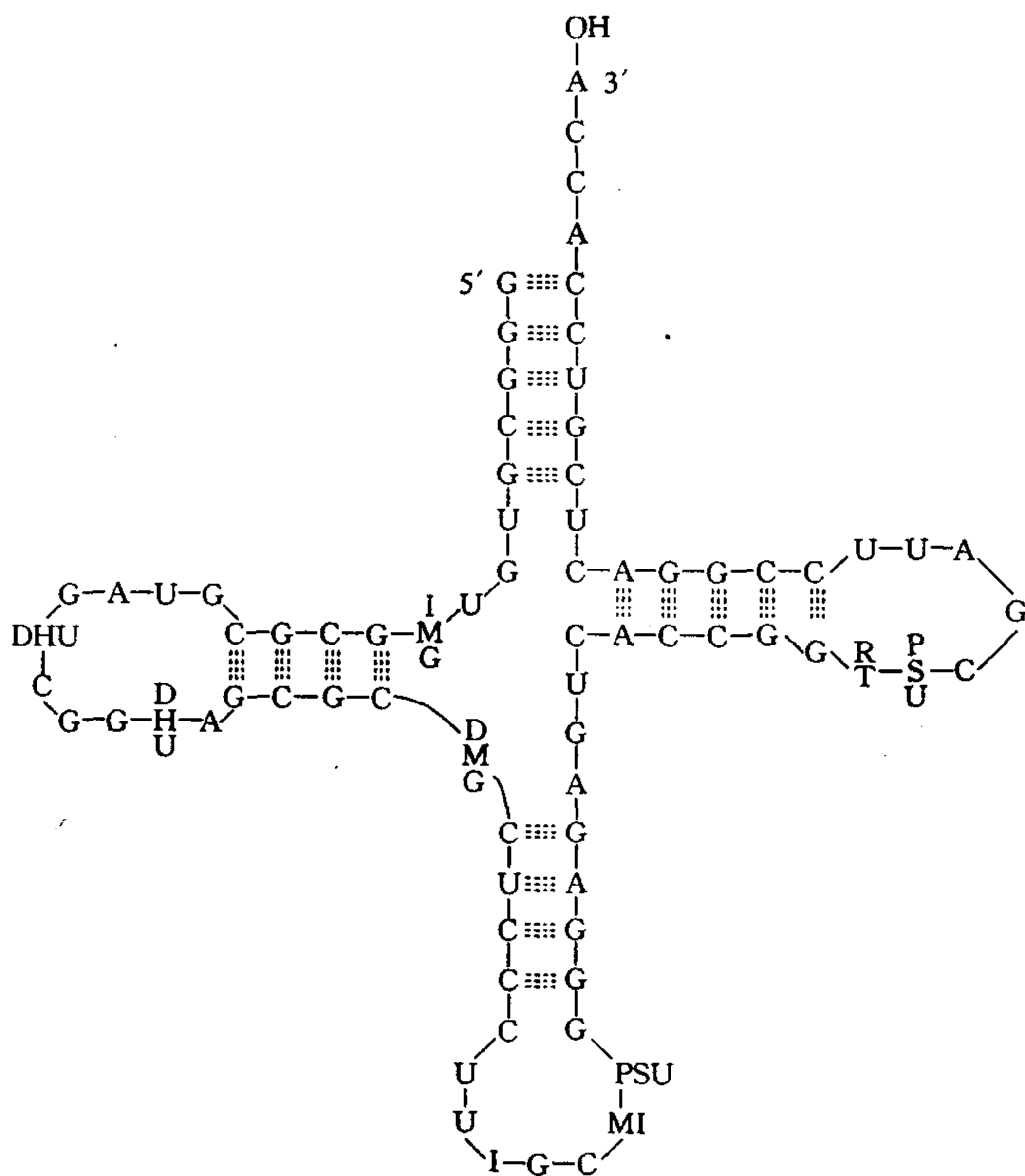


图 7-10 丙氨酸转移 RNA 三叶草结构

7.2.4 DNA 的复制与基因表达

DNA 是遗传信息的载体, 生物体要保持物种的延续, 子代必须从母代继承控制个体发育的遗传信息。所以, 通过 DNA 的自我复制, 使母代的遗传信息传递给子代, 分子的复制在保持生物物种遗传的稳定性和延续性方面起着重要的作用。

DNA 在复制时, 首先是打开 DNA 双螺旋, 以 DNA 单链为模板, 按照碱基配对原则合成出一条互补的新链, 这样新形成的两个子代 DNA 分子就与原来 DNA 分子的碱基顺序完全相同。在此过程中, 每个子代双链 DNA 分子中都有一条来自母代 DNA, 另一条是新合成的。这种复制方式叫半保留复制。(如图 7-11 所示)

基因是控制生物性状的遗传物质的功能单位和结构单位, 是有遗传效应的 DNA 片段。

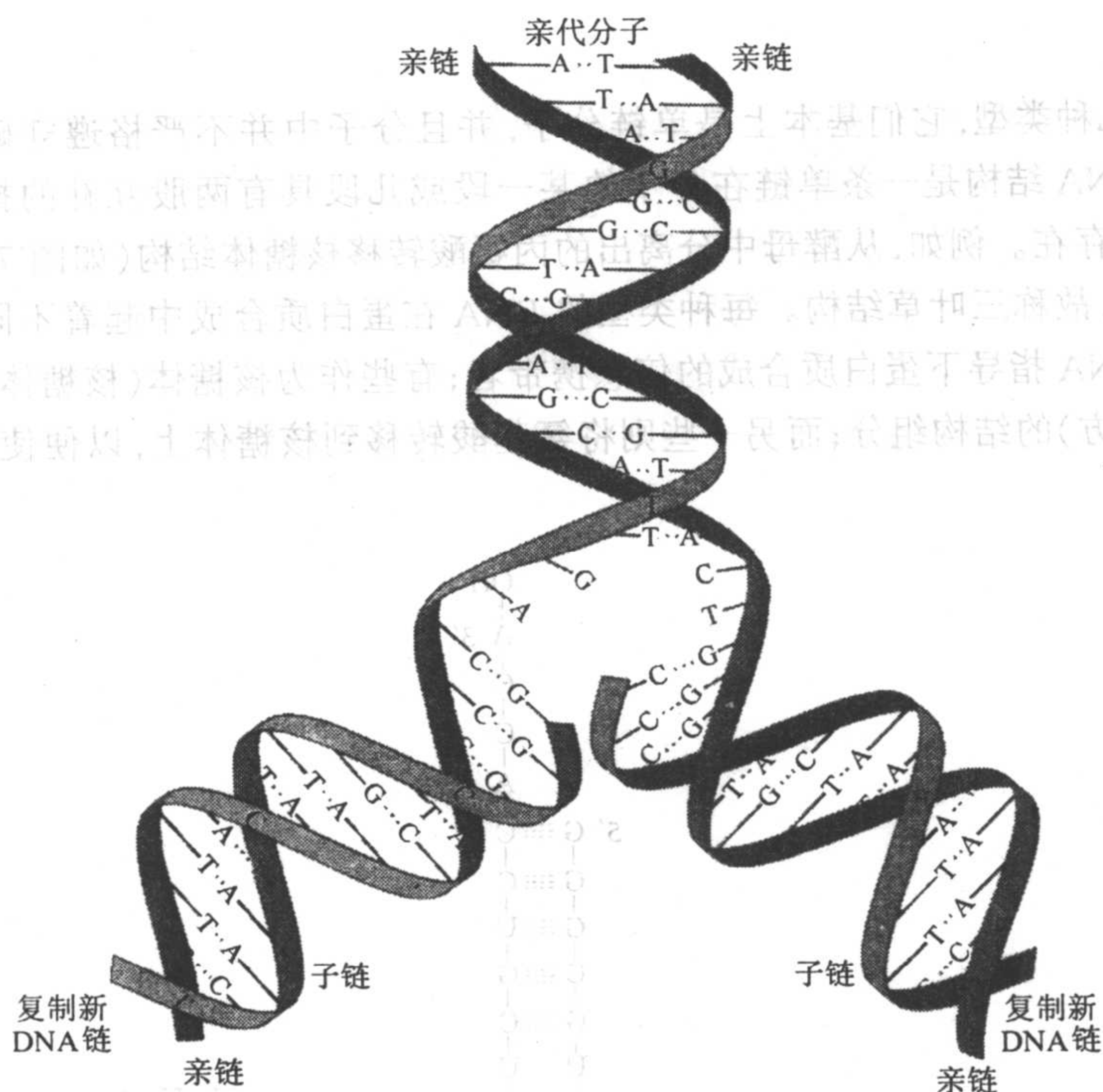


图 7-11 DNA 的半保留复制

基因有三大特征:基因携带遗传信息,编码生物活性产物,主要是蛋白质或者各种RNA;基因能被复制,从而将遗传信息传递给子代;基因能突变,组成基因的核苷酸发生改变,可影响基因的功能,但对生物进化极为重要。

基因的生物功能主要是通过蛋白质来体现的,因此基因也就是决定一条完整的蛋白质或肽链的DNA片段。一个DNA分子可以含有上万个基因,每个基因中可以有成百上千个脱氧核苷酸。虽然脱氧核苷酸的种类只有四种,但它们的排列方式是千变万化的,就产生了不同的生命现象。

从DNA到蛋白质的过程称为基因表达。基因中蕴藏的遗传信息通过转录生成信使RNA,进而翻译成蛋白质,这是生物学中的“中心法则”。由此可以看出,DNA控制着蛋白质的合成。(如图7-12所示)

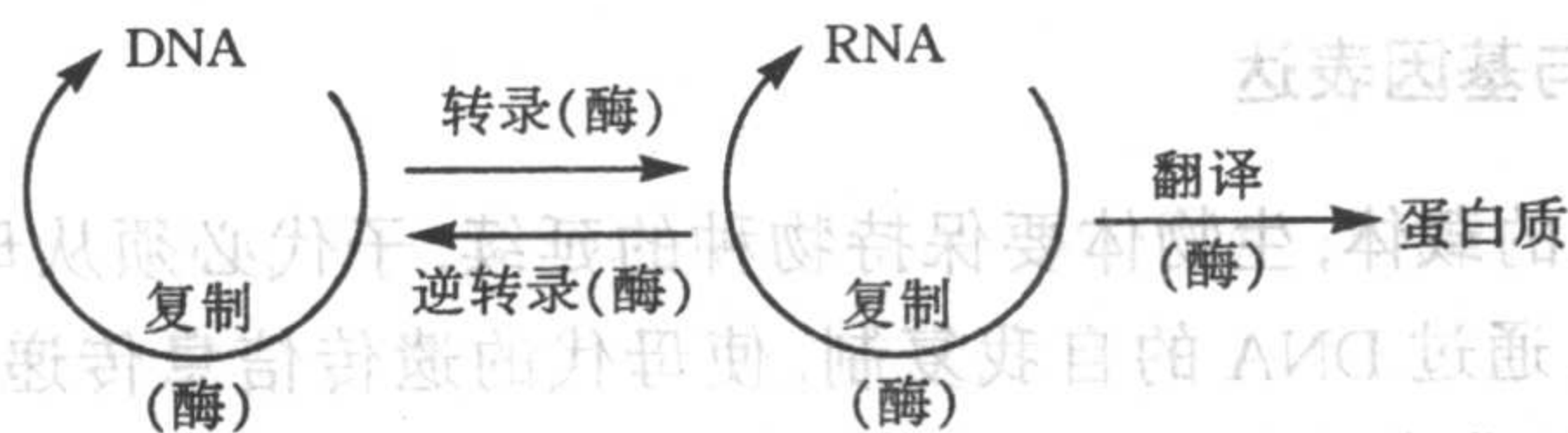


图 7-12 DNA 控制蛋白质合成的过程

基因表达过程首先是一段DNA双螺旋结构开始解旋,以其中的一条单链为模板进行复制,合成出信使RNA,这一过程称为转录。实验证明,信使RNA上每3个核苷酸翻译成蛋白质链上的氨基酸,把这3个核苷酸称为遗传密码,也称三联体密码或密码子。

DNA的自我复制以及基因的表达是很严格的。但复制过程中也会发生频率极低的突

变,所谓突变是指基因结构上的改变,例如 DNA 链上某一点 A 代替了 T,这样小小的基因结构改变会引起生物体性状的巨大改变,这样的突变是由基因结构的改变引起的,所以叫“基因突变”。基因突变是生物变异的主要来源,也是生物进化的重要因素之一。

7.3 生命元素与人体健康

大自然中一切物质都是由化学元素组成的,人体也不例外。人体内约含 60 多种元素,这些元素在人体中含量相差很大。各种元素在人体中有不同的功能。按它们的不同生理效应可将人体中元素分为生命必需元素、有害元素和尚未确定的元素。

必需元素是指下列几类元素:一是生命过程的某一环节需要该元素的参与,即该元素存在于健康的组织中;二是生物体具有主动摄入并调节其体内分布和水平的元素;三是存在于体内的生物活性化合物的有关元素,缺乏该元素时会引起某些生理变化,当补充后即能恢复。这些必需元素参与人体各种生理作用,是人体营养不可缺少的成分,若缺乏它们就会出现各种疾病,如人体缺碘会造成甲状腺肿大,缺铁会出现贫血症等。在生命必需元素中,根据其在人体中的含量又可分为常量元素和微量元素两类。构成生物体的碳、氧、氮、磷、硫、氯和钠、镁、钾、钙等 11 种为必需常量元素,约占体重的 99.25%。将含量低于 0.01% 的元素称微量元素。目前已被公认的必需微量元素有 14 种,它们是铁、碘、锌、铜、钴、铬、锰、钼、硒、镍、锡、硅、氟和钒。

有害元素指某些会影响人的机体的正常功能的元素,如镉、汞、铅为剧毒元素,铍、镓、铟、铊、锗、砷、锑、铋等为有害元素。

其他没有提到的元素为未确定元素。但需指出的是,在实际研究中,确定某元素是否为生物体必需,或是划分必需与毒害的界限,常属不易之事,因为这与它在体内的含量及存在形式、状态等密切相关。在这一节内容中主要介绍人体必需的常量和微量元素。

7.3.1 常量元素

(1) 钙

钙是人体内含量最多的元素,一般成年人体内含钙量约为 1~1.25kg,其中 99% 存在于骨骼和牙齿中。其余的 1% 存在于软组织、细胞外液和血液中,成年人每日约有 700mg 的钙进行更新,因此必须从食物中摄取钙。

钙离子对于心脏的正常搏动、血液的凝固、肌肉和神经正常兴奋的传导、以及细胞膜的渗透性、酶的激活等均有重要作用。

人体内的钙如果缺乏,对儿童会造成骨质生长不良和骨化不全,会出现出牙晚,“鸡胸”或佝偻病,成年人则易患软骨病,容易发生骨折并发生出血和瘫痪等疾病,高血压、脑血管病等也与缺钙有关。

影响钙的吸收的因素很多,主要有以下几点:

① 食物中的维生素 D、乳糖、蛋白质,都能促进钙盐的溶解,有利于钙的吸收。因此应多注意晒太阳,以促进维生素 D 的合成,改善钙的吸收利用。

② 肠内的酸度影响钙的吸收。如乳酸、醋酸、氨基酸等均能促进钙盐的溶解,有利于钙的吸收。所以,例如做鱼或排骨时,加入少量的醋会起到利于钙的吸收的作用。

③ 胆汁有利于钙的吸收。人体所能吸收的钙只能是水溶性的钙盐,胆汁可以将非水溶

性的钙盐转变成水溶性的,起到帮助钙的吸收的作用。

④ 脂肪供给过多会影响钙的吸收。因为由脂肪分解产生的脂肪酸在肠道未被吸收时与钙结合,形成不溶性钙盐,使钙吸收率降低。

⑤ 年龄和肠道状况与钙的吸收也有关系。钙的吸收率随年龄的增长而逐渐降低,所以老年人易发生骨质疏松、易骨折等现象。另外,腹泻和肠道蠕动太快,食物在肠道停留时间过短,也不利于钙的吸收。

⑥ 某些蔬菜中的草酸和谷类中的植酸(六磷酸肌醇)分别能与钙形成不溶性的草酸钙和植酸钙,影响钙的吸收。含草酸多的蔬菜有老菠菜,茭白,竹笋等,含植酸多的谷类有荞麦,燕麦等。

人体所需的钙,以乳制品最好,不但含量丰富且吸收率高。此外,蛋黄,豆类,花生等含钙也较高,小虾皮含钙特别丰富。专家建议每日膳食中应注意多喝牛奶,其次是豆制品和活性钙制品。

(2) 磷

骨骼和牙齿中除了含钙外,磷也是一种重要的元素。正常人体内含磷 0.6~0.9kg,其中 80% 左右分布于骨骼和牙齿中。体内 90% 的磷是以磷酸根 PO_4^{3-} 的形式存在,磷是细胞核蛋白、磷脂和某些辅酶的重要成分。磷酸盐还能组成体内酸碱缓冲体系,维持体内的酸碱平衡。人体内代谢所产生的能量主要是以三磷酸腺苷(ATP)的形式被利用、贮存或转化的,ATP 含有的高能磷酸酯键,为人的生命活动提供能量。磷还参与葡萄糖、脂肪和蛋白质的代谢。磷是形成核酸的重要原料,而核酸构成细胞核。磷的化学规律控制着核酸、核糖以及氨基酸、蛋白质的化学规律,从而控制着生命的化学进化。由于磷的分布很广,因此一般不易缺乏该种元素。

(3) 镁

成年人体内含镁大概 20~30g,主要存在于骨骼、牙齿、软组织和体液中。镁是维持心肌正常功能和结构的必需元素,更重要的是,镁与血压、心肌的传导性与节律、心肌舒缩等有关。若镁缺乏可导致心肌坏死、冠状动脉病等,供应心脏血液和氧气的动脉痉挛,出现抑郁、肌肉软弱无力和眩晕等症状,儿童严重缺镁会出现惊厥,表情淡漠。

镁普遍存在于动植物性食物中,以蔬菜、小米、燕麦、豆类和小麦等含量最丰富,肉类和动物内脏也含有丰富的镁。如果膳食结构比较合理,人一般不会缺镁。

(4) 钠、钾和氯

钠、钾、氯分别约占人体重的 0.15%, 0.35% 和 0.15%。在体内以离子状态存在于一切组织液中,细胞内以 K^+ 含量多,而细胞外液(血浆、淋巴、消化液)中则 Na^+ 含量多。 Na^+ 和 K^+ 是人体内维持渗透压的最重要的阳离子,而 Cl^- 则是维持渗透压的最重要的阴离子。它们对于维持血浆和组织液的渗透平衡有重要的作用,血浆渗透压发生变化,就将导致细胞损伤甚至死亡。

人体中的 Na^+ 和 Cl^- 主要来自食盐。 K^+ 主要来自水果、蔬菜等植物性食物。我国人民普遍存在摄取 Na^+ 过多而 K^+ 偏少现象,如果膳食中钠过多钾过少,钠、钾比值偏高,血压就会升高。摄入钠过多,会对高血压,心脏病,肾功能衰竭等患者造成很大的危害。缺钾可对心肌产生损害,引起心肌细胞变性和坏死。还可引起肾、肠及骨骼的损害,出现肌肉无力、水肿、精神异常等症状。而钾过多时则可引起四肢苍白发凉、嗜睡、动作迟笨、心跳减慢以致突然停止等症状。

7.3.2 微量元素的生理功能

微量元素在体内的含量虽然极少,但都具有重要的生理机能,下面重要介绍下列几种微量元素的生理机能。

(1) 铁

铁是人们最早发现的人体必需的微量元素,也是在人体组织中含量最多的微量元素,一般在成年人的组织中含铁4~5g。铁在人体内的主要功能是以血红蛋白的形式参加氧的转运、交换和组织呼吸过程,此外,铁还与许多酶的合成有关,如果体内缺铁,会造成缺铁性或营养性贫血。

铁主要在小肠上部被吸收,但铁在体内的吸收有个特点,即首先把三价铁还原成二价的亚铁,形成可溶性配合物后被吸收,但食物中有些植酸盐和磷酸盐与铁形成不溶性的铁盐,食物中缺少将三价铁还原为二价铁的还原剂(如维生素C),所以,铁的吸收率自然就要降低。所以在补充富含铁盐食物的同时,应适量补充维生素C(水果中富含维生素C),更有利于铁的吸收。

含铁质丰富的食物是动物肝脏、蛋黄、豆类和一些蔬菜(如紫菜、黄花菜、黑木耳)等。

(2) 锌

锌是人体中含量较高的微量金属元素,成年人体内含锌约为2~3g,锌分布于人体各组织器官内,以视网膜、脉络膜、睫状体、前列腺等器官含锌量较高,胰腺、肝、肾、肌肉等组织也含有较多的锌。

人体中有70多种酶中含有锌,此外锌还能激活肽酶、磷酸酯酶等多种酶。锌参与多种代谢过程,包括糖类、脂类、蛋白质与核酸的合成和降解,这些过程多与含锌酶有关。锌也是参与免疫功能的一种重要元素,对免疫功能具有调节作用。锌与维生素代谢有关,维持血浆中维生素A的水平,影响维生素C的排泄量,与脂肪酸和维生素E有协同作用。

实践证明,人体缺锌会出现下列症状:食欲不振、生长迟缓、脉管炎、恶性贫血、白血病、伤口愈合差、味觉减退等,缺锌还能造成大脑发育不良,对青少年来说可能造成智力低下。

含锌量高的食物有海鲜类,如:牡蛎、蛤、螺、虾、蚝及动物肝和肾、牛肉、奶、瘦猪肉、蛋黄、鸡、鸭、鱼等。植物类食品一般比动物类含锌量低,但其中花生米、黄豆、芝麻、小麦、小米、绿豆等含锌稍多。

(3) 硒

硒作为人体必需微量元素的发现有一个曲折的过程。19世纪60年代以前,由于有些牧草中含硒量过高而导致牲畜中毒,人吃了含硒高的食物也会出现风湿病、眼睛红肿及肝肾中毒等现象。在硒冶炼厂及加工厂工作的工人,出现容易得胃肠疾病、神经过敏和紫斑症等现象。还有些含硒化合物如 H_2Se 、 SeF_6 等都是极毒的物质,因此当时人们对硒是“谈硒色变”。直到20世纪40年代,人们才发现硒有很重要的生物功能,是人体必需的微量元素。硒主要由呼吸道和消化道吸收,皮肤不吸收。缺硒可引起很多疾病,如克山病、大骨节病、艾滋病,尤其是癌症。很多实验证明,人体内缺硒可以诱导胃癌、肝癌、直肠癌、子宫癌、前列腺癌、卵巢癌等,另外,硒还可以延缓和抑制癌症的发生。

① 硒具有强烈的抗氧化作用,能防止因脂质过氧化物堆积而引起的心肌细胞损害。对心肌有保护作用,并能促进损伤心肌修复和再生。硒在维持心血管结构和功能方面起积极作用。据流行病学调查,缺硒地区人群的高血压、心脏病和冠心病的死亡率比富硒区高3

倍。还发现风湿性心脏病、脑血管和动脉粥样硬化等病的死亡率,在高硒地区也明显低于低硒地区。有人用硒治疗冠心病、心绞痛也取得了较好的疗效。所以硒对心血管疾病防治有不可估量的作用。

② 硒有抗癌作用。有实验证明,一个体重 60kg 的成年人,每天吸收 0.8mg 硒,就不易得肝癌、结肠癌和其他消化道癌症,中药黄芪中含有丰富的硒,有一定的抗癌作用。

③ 硒能增加血液中的抗体含量,起增强免疫能力的作用。

④ 硒还有保护视力的作用。

肉类食物中硒含量最高,谷类和豆类中硒含量比水果和蔬菜高。海产品(如虾、蟹)的硒含量很高,但被人体的吸收利用率较低。我国硒的供给量标准为成年人每天为 $50\mu\text{g}$, 1~3 岁为 $20\mu\text{g}$ 等。但必须注意,硒的过量摄入(每天超过 $200\mu\text{g}$),对人体健康就会造成危害。硒过多则导致维生素 B_{12} 和叶酸代谢紊乱、铁代谢失常、贫血,还会抑制一些酶的活性,诱发心、肝、肾的病变。

(4) 碘

早在 19 世纪 50 年代,人们就已经认识到碘是人体所必需的元素,正常人体内含碘 25~26mg,甲状腺是含碘量最高的组织。甲状腺素是甲状腺分泌的激素,它对机体的作用极为广泛,这种激素能加速各种物质的氧化过程,增加人体耗氧量和产生热量;甲状腺素可多方面影响糖的代谢;甲状腺素可以促进脂肪的合成和降解;甲状腺素对大脑的发育和功能活动有密切关系,如在胚胎早期缺乏甲状腺素,则会影响大脑发育。所以甲状腺素对人体的生长和智力的发育是必不可少的。每个甲状腺素分子中含有 4 个碘原子,没有碘甲状腺素分子就不能产生。

如果体内缺碘,就会导致病变,其中甲状腺肿大和克汀病是对人类危害最大的。甲状腺肿大又称“大脖子病”。我国是缺碘比较严重的国家,尤其是西南、西北及内陆山区。体内缺碘,还可引起孕妇流产、婴儿先天畸形、聋哑、脑发育不全、智力低下等疾病。因此,人们要不断补充碘,消除“隐性碘饥饿”状态,维持机体内各生物功能的正常运行,从而增进脑的健康,发挥人更大的聪明和才智。

人体内所需要的碘,一般都从饮水、食物和海盐中获得。含碘高的食物主要为海产品如:海带、紫菜、海蜇、海虾、海蟹、海盐等。我国正大力推荐使用的“碘盐”和“健康平衡盐”是人们补充碘和无机盐的有效方法。

(5) 氟

正常人体内含氟约为 2.6g,人体中几乎所有的器官和组织中都含有氟,其中硬组织骨骼和牙齿中氟的含量大约占人体中氟含量的 90%。氟在生物体内还有一个重要的特性,即无生物降解作用,能在体内富集,骨骼中的含氟量有随年龄增长而增加的趋势。机体正常的钙、磷代谢离不开氟,适量氟有利于钙和磷的利用及其在骨骼中沉积,增加骨骼的硬度,并降低硫化物的溶解度。但是,过量的氟与钙结合形成氟化钙,沉积于骨组织中会使之硬化,并引起血钙降低,从而引起骨质疏松和软化。氟量在体内积累过多可引起氟斑牙和氟骨症。

目前市场上广为盛行含氟牙膏,那么含氟牙膏能否保护牙齿?目前我国居民中,尤其是儿童中龋齿情况越来越严重,这是牙齿珐琅质中的羟基磷灰石被酸腐蚀所致,酸来自糖的生物发酵。氟离子能取代羟基磷灰石中的羟基,形成不易溶于酸的氟磷灰石,这样,珐琅质就不易被侵蚀造成龋齿。所以适当地用含氟牙膏刷牙,对牙齿还是有好处的。但氟毕竟是有毒的,过多的食用含氟食物或吸入含氟量高的空气会引起氟中毒。因此,氟化物作为药物是

可以用来预防龋齿的,但是作为一种日常用品,似乎有欠妥当。实验证明,长期饮用每克水中含氟量高于 $2.50\mu\text{g}$ 的高氟水,75%~80%的居民会造成氟斑牙,严重时会引起氟骨症(腰膝关节疼痛,驼背弯腰,四肢屈曲,甚至瘫痪)。

(6) 其他微量元素与健康

其他人体必需的微量元素的人体含量、日需求量、食物来源、生理功能及缺乏症和过量症等列于表 7-2 中。

表 7-2 人体必需的其他微量元素

| 元素名称 符号 | 人体含量 /g | 日需要量 /mg | 主要来源 | 主要生理功能 | 缺乏症 | 过量症 |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------------------|------------------------------|----------------------------|-----------------------|
| 锶 $_{38}\text{Sr}$ | 0.32 | 1.9 | 奶、蔬菜、豆类、海鱼虾类 | 长骨骼,维持血管功能和通透性,合成粘多糖,维持组织弹性 | 骨质疏松,抽搦症,白发,龋齿 | 关节痛,大骨节病,贫血,肌肉萎缩 |
| 铜 $_{29}\text{Cu}$ | 0.1 | 3 | 干果、葡萄干、葵花子、肝、茶 | 造血,合成酶和血红蛋白,增强防御功能 | 贫血,心血管损伤,冠心病,脑障碍,溃疡,关节炎 | 黄疸肝炎,肝硬化,胃肠炎,癌 |
| 锰 $_{25}\text{Mn}$ | 0.02 | 8 | 干果、粗谷物、桃仁、板栗、菇类 | 组酶,激活剂,增强蛋白质代谢,合成维生素,防癌 | 软骨,营养不良,神经紊乱,肝癌,生殖功能受抑 | 无力,帕金森症,心肌梗塞 |
| 钒 $_{23}\text{V}$ | 0.018 | 1.5 | 海产品 | 刺激骨髓造血,降血压,促生长,参与胆固醇和脂质及辅酶代谢 | 胆固醇高,生殖功能低下,贫血,心肌无力,骨异常,贫血 | 结膜炎,鼻咽炎,肾受损 |
| 锡 $_{50}\text{Sn}$ | 0.017 | 3 | 龙须菜、西红柿、橘子、苹果 | 促进蛋白质和核酸反应,促生长,催化氧化还原反应 | 抑制生长,门齿色素不全 | 贫血,胃肠炎,影响寿命 |
| 镍 $_{28}\text{Ni}$ | 0.01 | 0.3 | 蔬菜、谷类 | 参与细胞激素和色素的代谢,生血,激活酶,形成辅酶 | 肝硬化,尿素,肾衰,肝脂质和磷脂质代谢异常 | 鼻咽癌,皮肤炎,白血病,骨癌,肺癌 |
| 铬 $_{24}\text{Cr}$ | 小于 0.006 | 0.1 | 啤酒、酵母、蘑菇、粗细面粉、红糖、蜂蜜、肉、蛋 | 发挥胰岛素作用,调节胆固醇、糖和脂质代谢,防止血管硬化 | 糖尿病,心血管病,高血脂,胆石,胰岛素功能失常 | 伤肝肾,鼻中隔穿孔,肺癌 |
| 钼 $_{42}\text{Mo}$ | 小于 0.05 | 0.2 | 豆荚、卷心菜、大白菜、谷物、肝、酵母 | 组成氧化还原酶,催化尿酸,抗铜贮铁,维持动脉弹性 | 心血管病,克山病,食道癌,肾结石,龋齿 | 睾丸萎缩,性欲减退,脱毛,软骨,贫血,腹泻 |
| 钴 $_{27}\text{Co}$ | 小于 0.003 | 0.0001 | 肝、瘦肉、奶、蛋、鱼 | 造血,心血管的生长和代谢,促进核酸和蛋白质合成 | 心血管病,贫血,脊髓炎,气喘,青光眼 | 心肌病变,心力衰竭,高血脂,致癌 |

健康长寿是人类共同的愿望。大量研究结果表明,机体的衰老受各种因素的影响,而其中饮食情况是一项很重要的因素。可以说,人类健康长寿最关键的因素之一是保持人体内的多种元素平衡。为保持人体的各种元素平衡,科学、合理的膳食是很重要的。在日常生活中,人们要注意饮食的多样化和多种营养素的平衡供给。

思考题

1. 什么是人体必需氨基酸? 写出其结构式。
2. 区别蛋白质的一、二、三、四级结构。
3. 说明酶的专一性特点。
4. 说明 DNA 的化学组成及结构特点。
5. 什么是生命元素? 人体有多少种主要生命元素? 它们的功能是什么?

[阅读材料]

常见疾病与防治

据世界卫生组织统计,世界人口的平均寿命从 20 世纪初的 45 岁上升到 1993 年的 65 岁(我国为 70 岁,日本人的平均寿命现已达到 78 岁的世界最高值)。一方面原因是医疗技术的提高,另一主要原因是医药工业的迅速发展。目前用来治疗人类各种疾病的药已基本齐全,虽然对于许多疾病还不是完全有效。但可以说药物的使用是人类文明的一个重要表现。

一、心血管疾病及其防治

心血管病,尤其是高血压和动脉粥样硬化是全世界最常见的疾病。在心血管病、肿瘤和呼吸系统三大疾病中,心血管病死亡率最高,每 10 万人中就有 160 人死于心血管病。下面简单介绍一下对高血压和动脉粥样硬化这两种病的危害和预防治疗方法。

1. 高血压病

血压是指血管内血液对血管壁的侧压力,是血液循环最重要的功能指标。血压的形成主要决定于心脏的收缩力、血管的阻力和循环血容量三个因素,心脏射血是形成血压的重要因素。高血压是一种动脉压升高为主要特征,可并发心脏、脑与肾脏、视网膜等靶器官损害及代谢改变的临床综合症。

人体血压受年龄、性别、生理状态等因素的影响。血压随年龄的增长而升高,新生儿收缩压仅 5.3kPa(40mmHg),青年人血压一般为 16kPa/8kPa(120/80 mmHg)。随年龄的增长血压继续增高,我国采用世界卫生组织的统一标准,即收缩压大于或等于 18.7kPa(140 mmHg),舒张压大于或等于 12kPa(90 mmHg),即诊断为高血压。

高血压病按病因可分为原发性高血压和继发性高血压两大类。原发性高血压占人群高血压患者的 95% 以上,是人们研究和防治重点。原发性高血压具有明显的遗传倾向和家族集聚性。双亲都是高血压,子女患高血压的概率高达 45%~70%。原发性高血压发病原因至今尚不了解。经调查,肥胖、高盐饮食、嗜酒、精神紧张等易诱发高血压。继发性高血压是继发于其他疾病所引起的高血压,如肾炎、肾血管病,甲状腺功能亢进和妊娠高血压等。这类高血压只占人群高血压的 5%,去除病因,大部分是可以根治的。

高血压可以引起许多严重的并发症。如可引起心脏负荷增加,心肌肥厚和心力衰竭;组织和器官供血不足,产生脑卒中(中风),动脉粥样硬化,肾硬化和肾功能不全及视网膜病变,甚至会形成主动脉瘤和破裂。有人报道高血压患者 50% 死于肾功能衰竭,14% 死于心功能不全。因此对高血压病的及时治疗和预防是非常必要的。

2. 动脉粥样硬化

动脉粥样硬化是由于血液中胆固醇等脂质浸入,沉积于动脉内膜,引起结缔组织增生而使动脉管壁增厚、变硬,以及后来浸入大量脂质的结缔组织发生坏死而形成粥样物质,同时管腔变狭窄甚至发生栓塞或闭塞,引起功能障碍。是导致心血管疾病的最常见的原因之一。

动脉粥样硬化发病是多病因性疾病,原因还不十分了解。经调查高血压、高胆固醇血症、糖尿病、肥

胖、吸烟等易患动脉粥样硬化。

动脉粥样硬化的临床表现为心绞痛、心肌梗塞、心脏聚集(猝死)、缺血性心肌病和无症状心肌缺血。其中以心绞痛和心肌梗塞最为常见。无症状心肌缺血在发病前无明显表现,仅有心电图的改变,常为患者和医务人员所忽视,但同样会引起心肌梗塞和猝死,因此更具危险性。

3. 心血管病的预防

心血管病可以通过平时注意饮食和运动加以预防。

① 限制过量饮食,适当运动,减轻体重。过于肥胖会引起心血管病。据有关文献介绍,体重指数[体重(kg)/身高平方米(m^2)]在 22 时心血管发病率最低。

② 改善膳食结构,减少钠盐摄入和膳食中的脂肪成分,限制饮酒、禁止吸烟,增加优质蛋白的饮食。一般说来,低于能量供给标准的膳食较为适宜,脂肪应控制在总能量的 20%~25% 以下。多食鱼类蛋白;每天钠盐的摄取量控制在 3~5g,增加钙盐和钾盐的摄入,多食蔬菜、水果和茶叶,最好不饮酒,有饮酒习惯的人,每天最多不应超过 50mL(1 两)。

③ 劳逸结合,增强健康意识,提倡健康的生活方式,加强体能的锻炼,每天运动时间应持续 30~60min,定期检查身体。

二、癌症

恶性肿瘤已成为人类引起死亡的第二死因(仅次于心脑血管疾病)。目前对于恶性肿瘤的产生原因及治疗都取得了一定的进展,有些癌症已可以彻底根治。目前,普遍认为癌症是一种基因发生紊乱的基因病。该紊乱包括癌基因的激活和抑癌基因的失活两种原因。

1. 癌基因和抑癌基因

癌基因是生物体内本身就有一段基因,它可以诱发癌症,那么癌基因是怎样导致细胞癌变的呢?

癌基因是人体内固有的基因,在正常情况下,它们具有十分重要的生理功能。在受其他因素(如病毒感染、化学致癌物质等)的诱发下,癌基因的一个或几个核苷酸发生了改变,引起癌基因的突变或易位等,即被激活,这种被激活的癌基因比正常的癌基因在指导蛋白质合成上能力强的多,生产出大量的异常蛋白而使正常细胞癌变。

自 20 世纪 80 年代以来,科学家开始对另一类基因——抑癌基因——产生了极大的兴趣。抑癌基因亦称抗癌基因或肿瘤抑制基因,它的正常功能是防止肿瘤的发生。一旦在某个正常细胞中,抑癌基因失活或丢失而不能行使正常的功能时,这个细胞就可能发生癌变。细胞发生癌变后,不受约束地繁殖起来。细胞迅速繁衍,形成肿块或称原发性肿瘤,然后往往经由淋巴系统或血液扩散到人体的其他部位,在其他部位又形成肿瘤。癌细胞散播和丛生的过程,称为转移。最后,癌细胞逐渐取代正常的细胞。在一般情况下,癌症的严重性取决于肿瘤细胞扩散范围的大小以及对人体正常功能的破坏程度。

虽然目前在认识癌细胞和生物学方面已成果累累,但在将这些重要知识转变于癌症预防和治疗方面还是刚刚开始。估计在 21 世纪里,随着人类基因组计划的完成和对生命内涵的解密,在癌症的预防、治疗方面也会取得突破性的成就。

2. 致癌物质和抗癌药物

(1) 致癌物质

致癌的因素很多,有物理(包括紫外线、X 射线、电离辐射等)的,化学的和生物(如某些病毒的感染)的,这里主要介绍化学物质。目前被怀疑有致癌作用的物质有数百种,有定论的约有 30 多种。下面只介绍几种与食物有关的、危害较大的化学致癌物质。

① 黄曲霉素。黄曲霉素(AFS)是一类结构类似的微生物毒素的混合物,现已研究和鉴定过的有 12 种,其中以黄曲霉素 B_1 (AFB₁)最常见,毒性也最大。有些资料表明,黄曲霉素的摄入与肝癌之间有相关关系。动物实验表明,它是一种剧毒性致肝癌毒素。

黄曲霉素主要污染粮油及其制品,在发霉花生、玉米、谷类、豆类等中的含量最高。黄曲霉素能在潮湿和 8~46℃ 的温度范围内繁殖,最适宜的温度是 25~30℃,相对湿度 80%~85%。

② 亚硝胺。亚硝基化合物(主要是亚硝胺)已是一类公认的致癌物质。亚硝胺是仲胺在酸性条件下被亚硝酸氧化而生成的。亚硝胺的生成要有亚硝酸存在,亚硝酸可在酸性条件下由亚硝酸盐或硝酸盐在还原性的条件下产生。人的唾液可将硝酸盐转化为亚硝酸盐,胃酸的条件也很适合亚硝化反应,可见,人体内具备产生亚硝酸的条件。特别对于吸烟者,在他们体内使亚硝酸盐转变为亚硝胺盐的概率比不吸烟者高出几倍。因此吸烟者体内亚硝胺的含量也要比不吸烟者高,故吸烟具有更大的危险性。

蔬菜在腐烂时最容易形成亚硝酸盐,在湿度大、气温高,含盐量低于 12% 条件下腌制咸菜,可加速亚硝酸盐的生成。用硝酸盐和亚硝酸盐作发色剂腌制火腿、香肠、熏猪肉、咸牛肉等食品中,亚硝胺的含量都较高;在发酵食品中,诸如酱油、醋、酒、啤酒和酸菜等都可检测出亚硝胺的存在。环境中的 NO_x 也可转为亚硝酸盐。所以,防止亚硝胺的根本办法还是控制环境中的 NO_x 和硝酸盐以及胺的含量。

③ 多环芳烃。大多数多环芳烃都具有强致癌性物质,有十多种多环芳烃已肯定具有强致癌作用,如 2,3-苯并[a]比、10-甲基-1,2-苯并蒽、1,2,3,4-二苯并菲。现在已知的此类致癌物质中,以甲基苯并比的致癌能力最强,2,3-苯并[a]比最为常见。

多环芳烃都微溶于水,易溶于有机溶剂。煤焦油、汽油、煤油、垃圾、香烟等的不完全燃烧都可能产生多环芳烃。此外蛋白质、脂肪、胆固醇在烟熏、烘烤过程中都可能产生多环芳烃。所以应尽量少吃烟熏食品,若加工烟熏食品,要尽量避免直接和炭火接触。

值得注意的是不要食用那种“万年油”,在一些售油炸食物(如油条、油饼等)的小食店或街头小摊里往往在油炸食物后剩余的油中,又掺些新鲜食用油再来炸食物。反复使用、从不彻底更换的油,人们称之为“万年油”。这种油不但不卫生,且危害极大,因为食油经连续高温加热后易变质。这些变质物质会使人体肝脏肿大、消化道发炎、腹泻和人体中毒,乃至诱发癌症。

三、艾滋病

艾滋病起源于非洲,后由移民带入美国。1981 年在美国首次发现艾滋病,随后在世界各地迅速蔓延,病例数不断增加,而且来势十分凶猛,特别是在非洲和东南亚各国更为严重。目前,我国艾滋病感染者估计累计人数约为 100 万,存活人数约为 85 万。目前,世界上每天都有万余人新感染上艾滋病病毒。不但医学界在竭尽全力研究预防治疗方法,各国政府、会各阶层也都纷纷投入了对抗艾滋病的运动。但到目前为止,人类还没有找到一种有效的预防疫苗和根治此病的药物。因此,为了自身的健康和家庭的幸福,大家都应该关注艾滋病、了解艾滋病,进而预防艾滋病。

艾滋病病毒是一种逆转录病毒。这种病毒含有逆转录酶。通常转录过程中遗传信息的流向是从 DNA 到 RNA, DNA 为模板。但是有些病毒中是以 RNA 为模板,按照 RNA 分子中的核苷酸顺序合成 DNA, 这种过程称逆转录。逆转录是在逆转录酶(RNA 指导的 DNA 聚合酶)的催化下进行的。

1986 年 7 月 25 日,世界卫生组织(WHO)发布公报,国际病毒分类委员会会议决定,将艾滋病病毒改称为人类免疫缺陷病毒(Human Immunodeficiency Virus)简称 HIV。这种病毒破坏人体的免疫系统,使人丧失抵抗病毒的能力, HIV 病毒是一种杀细胞性病毒,此病毒主要在辅助性 T 淋巴细胞内大量增殖使细胞破坏。而辅助性 T 淋巴细胞是人体中极其重要的免疫细胞,它的破坏,逐渐导致免疫功能衰竭。这样,即使一个对正常人来说是微不足道的感染,如小伤口或普通感冒,也可以致艾滋病人于死地。

艾滋病又称“获得性免疫缺陷症”(AIDS)。这种传染病的早期症状是非特异性的,如发热、乏力、盗汗、体重减轻、全身淋巴结肿大,患者易得感冒等,以后由于免疫功能低下而出现一系列的致病性感染,到晚期则出现严重症状, 38°C 以上高烧不退,出现紫斑、下肢出现针头大小的血斑,手指呈白色。

最有效的对付艾滋病的方法还是预防为主。艾滋病有三种主要传播途径:性接触、血液传播及母婴传播。因此,要很好的预防艾滋病就要杜绝性乱;不用带病毒的血制品;禁止吸毒。因为吸毒者免疫力差,更易患艾滋病,共用毒品注射器更加大了传播的概率。艾滋病毒对热敏感,对肥皂、洗涤剂也敏感,对与患者握手等一般接触均不能感染艾滋病。

四、糖尿病

据世界卫生组织调查结果显示:目前,全世界糖尿病患者人数高达 1.8 亿,而中国就有糖尿病患者约

6000 多万,占全球糖尿病人数的三分之一。

糖尿病,最初人们认为是一种由于血糖升高而导致尿中有糖的疾病。但实际上并不是所有的糖尿病病人尿中都有糖,尿中有糖也不一定是糖尿病。糖尿病是由于体内胰岛素缺乏或不能正常发挥生理作用引起的糖代谢紊乱继而引起蛋白质、脂肪、水、电解质等多种物质代谢紊乱的一种综合病症,以高血糖为主要特征。

糖尿病是一种慢性病,在糖尿病的早期,病人没有任何症状。当血糖明显升高到一定水平时,临床上才有可能出现多饮、多尿、多食和消瘦(即“三多一少”)的典型症状。如果糖尿病患者未能及时明确诊断,或血糖控制不良,可引起血管、神经并发症,造成心、肾、脑、视网膜及神经障碍、下肢坏疽(组织坏死)等严重病变;糖尿病患者还非常容易得各种感染,在应激状态下又容易诱发酮症酸中毒、高渗性昏迷等急性危象。因此,糖尿病对人体的危害主要是由其急性与慢性并发症所引起的,这些并发症的高致残率和高致死率,已经使得糖尿病成为一种严重危害人类健康的疾病。

目前,临床上将糖尿病分为四种类型。

1.1 型糖尿病(又叫甲型糖尿病)

指的是因自身免疫等原因引起的胰岛素缺乏,易发生酮症,必须用胰岛素治疗,多见于青少年。此型糖尿病在我国较少见,仅占 5% 左右。

2.2 型糖尿病(又叫乙型糖尿病)

指因胰岛素抵抗(即一定量的胰岛素不能发挥原来应有的作用)及胰岛功能减退所致者。多见于中老年、患者大多腹部肥胖。此型占我国糖尿病患者的 90% 以上。

3. 妊娠糖尿病

指在妊娠时发生的高血糖,分娩后往往血糖可恢复正常,但将来发生 2 型糖尿病的机会增多。

以上三型糖尿病的确切病因尚不清楚。

4. 继发性糖尿病

本型糖尿病是指有明确的病因所引起的高血糖。例如有些遗传病、胰腺病、内分泌病等所致的高血糖;一些药物(如强的松)或化学品也可引起高血糖。这种高血糖只要去除病因后血糖可能恢复正常。

糖尿病是一种病因尚不十分明确的慢性疾病,故糖尿病的治疗应是综合治疗。它包括:糖尿病病人应了解糖尿病的有关知识,学会自我治疗所需的技能,并以一种乐观积极的心态接受治疗;糖尿病患者无论病情轻重,无论使用何种药物治疗,必须长期坚持饮食控制;糖尿病患者应坚持适当的体育锻炼,控制体重,这样有利于病情控制;患者在饮食和运动治疗基础上需选用合适的降糖药物,使血糖维持在基本正常水平,应根据病人的具体情况进行全面、个体化处理。总之,糖尿病是一种慢性病,应长期进行监测,及时了解病情,早期发现和防治并发症。

附录

附录1 我国法定计量单位

我国法定计量单位主要包括下列单位。

(1) 国际单位制(简称 SI)的基本单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位符号 |
|-------|--------|------|
| 长度 | 米 | m |
| 质量 | 千克[公斤] | kg |
| 时间 | 秒 | s |
| 电流 | 安[培] | A |
| 热力学温度 | 开[尔文] | K |
| 物质的量 | 摩[尔] | mol |
| 发光强度 | 坎[德拉] | cd |

(2) 国际单位制的辅助单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位符号 |
|------|------|------|
| 平面角 | 弧 度 | rad |
| 立体角 | 球面度 | sr |

(3) 国际单位制中具有专门名称的导出单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位符号 | 其他表示式 |
|-----------|-------|-------------|------------------|
| 频率 | 赫[兹] | Hz | s^{-1} |
| 力;重力 | 牛[顿] | N | $kg \cdot m/s^2$ |
| 压力,压强;应力 | 帕[斯卡] | Pa | N/m^2 |
| 能量;功;热 | 焦[耳] | J | $N \cdot m$ |
| 功率;辐射通量 | 瓦[特] | W | J/s |
| 电荷量 | 库[仑] | C | $A \cdot s$ |
| 电位;电压;电动势 | 伏[特] | V | W/A |
| 电容 | 法[拉] | F | C/V |
| 电阻 | 欧[姆] | Ω | V/A |
| 电导 | 西[门子] | S | A/V |
| 摄氏温度 | 摄氏度 | $^{\circ}C$ | |

(4) 国家选定的非国际单位制单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位符号 | 换算关系和说明 |
|------|-------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 时间 | 分 [小]时 天(日) | min h d | 1 min = 60 s 1 h = 60 min = 3600 s 1 d = 24 h = 86400 s |
| 平面角 | [角]秒 [角]分 度 | ($''$) ($'$) ($^{\circ}$) | $1'' = (\pi/648000) rad$ (π 为圆周率) $1' = 60'' = (\pi/10800) rad$ $1^{\circ} = 60' = (\pi/180) rad$ |
| 质量 | 吨 原子质量单位 | t u | 1 t = 10^3 kg 1 u $\approx 1.665402 \times 10^{-27}$ kg |
| 体积 | 升 | L, (l) | 1 L = $1 dm^3 = 10^{-3} m^3$ |
| 能 | 电子伏 | eV | 1 eV $\approx 1.60217733 \times 10^{-19}$ J |

(5) 用于构成十进倍数和分数单位的词头

| 所表示的因数 | 词头名称 | 词头符号 |
|------------|-------|-------|
| 10^{24} | 尧[它] | Y |
| 10^{21} | 泽[它] | Z |
| 10^{18} | 艾[可萨] | E |
| 10^{15} | 拍[它] | P |
| 10^{12} | 太[拉] | T |
| 10^9 | 吉[咖] | G |
| 10^6 | 兆 | M |
| 10^3 | 千 | k |
| 10^2 | 百 | h |
| 10^1 | 十 | da |
| 10^{-1} | 分 | d |
| 10^{-2} | 厘 | c |
| 10^{-3} | 毫 | m |
| 10^{-6} | 微 | μ |
| 10^{-9} | 纳[诺] | n |
| 10^{-12} | 皮[可] | p |
| 10^{-15} | 飞[母托] | f |
| 10^{-18} | 阿[托] | a |
| 10^{-21} | 仄[普托] | z |
| 10^{-24} | 幺[科托] | y |

附录 2 一些基本物理常数

| 物 理 量 | 符 号 | 数 值 |
|-------------------|------------|----------------------------------------------------------------|
| 真空中的光速 | c | $2.99792458 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| 元电荷(电子电荷) | e | $1.60217733 \times 10^{-19} \text{ C}$ |
| 质子质量 | m_p | $1.6726231 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |
| 电子质量 | m_e | $9.1093897 \times 10^{-31} \text{ kg}$ |
| 摩尔气体常数 | R | $8.314510 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| 阿伏加德罗(Avogadro)常数 | N_A | $6.0221367 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ |
| 里德伯(Rydberg)常量 | R_∞ | $1.0973731534 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ |
| 普朗克(Planck)常量 | h | $6.6260755 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ |
| 法拉第(Faraday)常数 | F | $9.6485309 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| 玻耳兹曼(Boltzmann)常数 | k | $1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| 电子伏 | eV | $1.60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$ |
| 原子质量单位 | u | $1.6605402 \times 10^{-27} \text{ kg}$ |

附录3 标准热力学函数($p^{\ominus} = 100\text{kPa}$, $T = 298.15\text{K}$)

| 物质(状态) | $\frac{\Delta_f H_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^{\ominus}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_m^{\ominus}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|--------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| Ag(s) | 0 | 0 | 42.55 |
| Ag ⁺ (aq) | 105.579 | 77.107 | 72.68 |
| AgBr(s) | -100.37 | -96.90 | 170.1 |
| AgCl(s) | -127.068 | -109.789 | 96.2 |
| AgI(s) | -61.68 | -66.19 | 115.5 |
| Ag ₂ O(s) | -30.05 | -11.20 | 121.3 |
| Ag ₂ CO ₃ (s) | -505.8 | -436.8 | 167.4 |
| Al ³⁺ (aq) | -531 | -485 | -321.7 |
| AlCl ₃ (s) | -704.2 | -628.8 | 110.67 |
| Al ₂ O ₃ (s, α 、刚玉) | -1675.7 | -1582.3 | 50.92 |
| AlO ₂ ⁻ (aq) | -918.8 | -823.0 | -21 |
| Ba ²⁺ (aq) | -537.64 | -560.77 | 9.6 |
| BaCO ₃ (s) | -1216.3 | -1137.6 | 112.1 |
| BaO(s) | -553.5 | -525.1 | 70.42 |
| BaTiO ₃ (s) | -1659.8 | -1572.3 | 107.9 |
| Br ₂ (l) | 0 | 0 | 152.231 |
| Br ₂ (g) | 30.907 | 3.110 | 245.463 |
| Br ⁻ (aq) | -121.55 | -103.96 | 82.4 |
| C(s, 石墨) | 0 | 0 | 5.740 |
| C(s, 金刚石) | 1.8966 | 2.8995 | 2.377 |
| CCl ₄ (l) | -135.44 | -65.21 | 216.40 |
| CO(g) | -110.525 | -137.168 | 197.674 |
| CO ₂ (g) | -393.509 | -394.359 | 213.74 |
| CO ₃ ²⁻ (aq) | -677.14 | -527.81 | -56.9 |
| HCO ₃ ⁻ (aq) | -691.99 | -586.77 | 91.2 |
| Ca(s) | 0 | 0 | 41.42 |
| Ca ²⁺ (aq) | -542.83 | -553.58 | -53.1 |
| CaCO ₃ (s, 方解石) | -1206.92 | -1128.79 | 92.9 |
| CaO(s) | -635.09 | -604.03 | 39.75 |
| Ca(OH) ₂ (s) | -986.09 | -898.49 | 83.39 |
| CaSO ₄ (s, 不溶解的) | -1434.11 | -1321.79 | 106.7 |
| CaSO ₄ ·2H ₂ O(s, 透石膏) | -2022.63 | -1797.28 | 194.1 |
| Cl ₂ (g) | 0 | 0 | 223.006 |
| Cl ⁻ (aq) | -167.16 | -131.26 | 56.5 |
| Co(s, α) | 0 | 0 | 30.04 |
| CoCl ₂ (s) | -312.5 | -269.8 | 109.16 |
| Cr(s) | 0 | 0 | 23.77 |
| Cr ³⁺ (aq) | -1999.1 | — | — |
| Cr ₂ O ₃ (s) | -1139.7 | -1058.1 | 81.2 |

续上表

| 物质(状态) | $\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq})$ | -1490.3 | -1301.1 | 261.9 |
| $\text{Cu}(\text{s})$ | 0 | 0 | 33.150 |
| $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ | 64.77 | 65.249 | -99.6 |
| $\text{CuCl}_2(\text{s})$ | -220.1 | -175.7 | 108.07 |
| $\text{CuO}(\text{s})$ | -157.3 | -129.7 | 42.63 |
| $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ | -168.6 | -146.0 | 93.14 |
| $\text{CuS}(\text{s})$ | -53.1 | -53.6 | 66.5 |
| $\text{F}_2(\text{g})$ | 0 | 0 | 202.78 |
| $\text{Fe}(\text{s}, \alpha)$ | 0 | 0 | 27.28 |
| $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ | -89.1 | -78.90 | -137.7 |
| $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ | -48.5 | -4.7 | -315.9 |
| $\text{Fe}_{0.947}\text{O}(\text{s}, \text{方铁矿})$ | -266.27 | -245.12 | 57.49 |
| $\text{FeO}(\text{s})$ | -272.0 | — | — |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}, \text{赤铁矿})$ | -824.2 | -742.2 | 87.40 |
| $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s}, \text{磁铁矿})$ | -1118.4 | -1015.4 | 146.4 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$ | -569.0 | -486.5 | 88 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s})$ | -823.0 | -696.5 | 106.7 |
| $\text{H}_2(\text{g})$ | 0 | 0 | 130.684 |
| $\text{H}^+(\text{aq})$ | 0 | 0 | 0 |
| $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ | -699.65 | -623.16 | 187.4 |
| $\text{HCl}(\text{g})$ | -92.307 | -95.299 | 186.80 |
| $\text{HF}(\text{g})$ | -271.1 | -273.2 | 173.79 |
| $\text{HNO}_3(\text{l})$ | -174.10 | -80.79 | 155.60 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ | -241.818 | -228.572 | 188.825 |
| $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ | -285.83 | -237.129 | 69.91 |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$ | -187.78 | -120.35 | 109.6 |
| $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$ | -191.17 | -134.03 | 143.9 |
| $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ | -20.63 | -33.56 | 205.79 |
| $\text{HS}^-(\text{aq})$ | -17.6 | 12.08 | 62.8 |
| $\text{S}^{2-}(\text{aq})$ | 33.1 | 85.8 | -14.6 |
| $\text{Hg}(\text{g})$ | 61.317 | 31.820 | 174.96 |
| $\text{Hg}(\text{l})$ | 0 | 0 | 76.02 |
| $\text{HgO}(\text{s}, \text{红})$ | -90.83 | -58.539 | 70.29 |
| $\text{I}_2(\text{g})$ | 62.438 | 19.327 | 260.65 |
| $\text{I}_2(\text{s})$ | 0 | 0 | 116.135 |
| $\text{I}^-(\text{aq})$ | -55.19 | -51.59 | 111.3 |
| $\text{K}(\text{s})$ | 0 | 0 | 64.18 |
| $\text{K}^+(\text{aq})$ | -252.38 | -283.27 | 102.5 |
| $\text{KCl}(\text{s})$ | -436.747 | -409.14 | 82.59 |
| $\text{Mg}(\text{s})$ | 0 | 0 | 32.68 |
| $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$ | -466.85 | -454.8 | -138.1 |

续上表

| 物质(状态) | $\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| MgCl ₂ (s) | -641.32 | -591.79 | 89.62 |
| MgO(s, 粗粒的) | -601.70 | -569.44 | 26.94 |
| Mg(OH) ₂ (s) | -924.54 | -833.51 | 63.18 |
| Mn(s, α) | 0 | 0 | 32.01 |
| Mn ²⁺ (aq) | -220.75 | -228.1 | -73.6 |
| MnO(s) | -385.22 | -362.90 | 59.71 |
| N ₂ (g) | 0 | 0 | 191.50 |
| NH ₃ (g) | -46.11 | -16.45 | 192.45 |
| NH ₃ (aq) | -80.29 | -26.50 | 111.3 |
| NH ₄ ⁺ (aq) | -132.43 | -79.31 | 113.4 |
| N ₂ H ₄ (l) | 50.63 | 149.34 | 121.21 |
| NH ₄ Cl(s) | -314.43 | -202.87 | 94.6 |
| NO(g) | 90.25 | 86.55 | 210.761 |
| NO ₂ (g) | 33.18 | 51.31 | 240.06 |
| N ₂ O ₄ (g) | 9.16 | 304.29 | 97.89 |
| NO ₃ ⁻ (aq) | -205.0 | -108.74 | 146.4 |
| Na(s) | 0 | 0 | 51.21 |
| Na ⁺ (aq) | -240.12 | -261.95 | 59.0 |
| Na(s) | 0 | 0 | 51.21 |
| NaCl(s) | -411.15 | -384.15 | 72.13 |
| Na ₂ O(s) | -414.22 | -375.47 | 75.06 |
| NaOH(s) | -425.609 | -379.526 | 64.45 |
| Ni(s) | 0 | 0 | 29.87 |
| NiO(s) | -239.7 | -211.7 | 37.99 |
| O ₂ (g) | 0 | 0 | 205.138 |
| O ₃ (g) | 142.7 | 163.2 | 238.93 |
| OH ⁻ (aq) | -229.994 | -157.244 | -10.75 |
| P(s, 白) | 0 | 0 | 41.09 |
| Pb(s) | 0 | 0 | 64.81 |
| Pb ²⁺ (aq) | -1.7 | -24.43 | 10.5 |
| PbCl ₂ (s) | -359.41 | -314.1 | 136.0 |
| PbO(s, 黄) | -217.32 | -187.89 | 68.70 |
| S(s, 正交) | 0 | 0 | 31.80 |
| SO ₂ (g) | -296.83 | -300.19 | 248.22 |
| SO ₃ (g) | -395.72 | -371.06 | 256.76 |
| SO ₄ ²⁻ (aq) | -909.27 | -744.53 | 20.1 |
| Si(s) | 0 | 0 | 18.83 |
| SiO ₂ (s, α 石英) | -910.94 | -856.64 | 41.84 |
| Sn(s, 白) | 0 | 0 | 51.55 |
| SnO ₂ (s) | -580.7 | -519.7 | 52.3 |
| Ti(s) | 0 | 0 | 30.63 |
| TiCl ₄ (l) | -804.2 | -737.2 | 252.34 |
| TiCl ₄ (g) | -763.2 | -726.7 | 354.9 |

续上表

| 物质(状态) | $\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ | $\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$ |
|-----------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| TiN(s) | -722.2 | — | — |
| TiO ₂ (s, 金红石) | -944.7 | -889.5 | 50.33 |
| Zn(s) | 0 | 0 | 41.63 |
| Zn ²⁺ (aq) | -153.89 | -147.06 | -112.1 |
| CH ₄ (g) | -74.81 | -50.72 | 186.264 |
| C ₂ H ₂ (g) | 226.73 | 209.20 | 200.94 |
| C ₂ H ₄ (g) | 52.26 | 68.15 | 219.56 |
| C ₂ H ₆ (g) | -84.68 | -32.82 | 229.60 |
| C ₆ H ₆ (g) | 82.93 | 129.66 | 269.20 |
| C ₆ H ₆ (l) | 48.99 | 124.35 | 173.26 |
| CH ₃ OH(l) | -238.66 | -166.27 | 126.8 |
| C ₂ H ₅ OH(l) | -277.69 | -174.78 | 160.07 |
| CH ₃ COOH(l) | -484.5 | -389.9 | 159.8 |
| C ₆ H ₅ COOH(s) | -385.05 | -245.27 | 167.57 |
| C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s) | -2225.5 | -1544.6 | 360.2 |

附录4 环境空气质量标准(摘自 GB3095—1996)

| 污染物名称 | 取值时间 | 浓度限值 | | | 浓度单位 |
|----------------------------|---------|------------------|------|------------------|------------------------|
| | | 一级标准 | 二级标准 | 三级标准 | |
| 二氧化硫 SO ₂ | 年平均 | 0.02 | 0.06 | 0.10 | mg·m ⁻³ |
| | 日平均 | 0.05 | 0.15 | 0.25 | |
| | 1 小时平均 | 0.15 | 0.50 | 0.70 | |
| 总悬浮颗粒物 TSP | 年平均 | 0.08 | 0.20 | 0.30 | |
| | 日平均 | 0.12 | 0.30 | 0.50 | |
| 可吸入颗粒物 PM ₁₀ | 年平均 | 0.04 | 0.10 | 0.15 | |
| | 日平均 | 0.05 | 0.15 | 0.25 | |
| 氮氧化物 NO _x | 年平均 | 0.05 | | 0.10 | |
| | 日平均 | 0.10 | | 0.15 | |
| | 1 小时平均 | 0.15 | | 0.30 | |
| 二氧化氮 NO ₂ | 年平均 | 0.04 | | 0.08 | |
| | 日平均 | 0.08 | | 0.12 | |
| | 1 小时平均 | 0.12 | | 0.24 | |
| 一氧化碳 CO | 日平均 | 4.00 | | 6.00 | |
| | 1 小时平均 | 10.00 | | 20.00 | |
| 臭氧 O ₃ | 1 小时平均 | 0.16 | 0.20 | 0.20 | |
| 铅 Pb | 季平均 | 1.50 | | | μg·m ⁻³ |
| | 年平均 | 1.00 | | | |
| 苯并[α]芘 B[α] P | 日平均 | 0.01 | | | |
| 氟化物 (以 F 计) | 日平均 | 7 ^① | | | |
| | 1 小时平均 | 20 ^① | | | |
| | 月平均 | 1.8 ^② | | 3.0 ^③ | μg/(m ² ·d) |
| | 植物生长季平均 | 1.2 ^② | | 2.0 ^③ | |

注:① 适用于城市地区;② 适用于牧业和以牧业为主的半农半牧区,蚕桑区;③ 适用于农业和林业区;④ 环境空气质量标准分三级:一类区(自然保护区、风景名胜区和需要特殊保护的地区)执行一级标准;二类区(城镇规划中确定的居住区、商业交通居民混合区、文化区、一般工业区和农村地区)执行二级标准;三类区(特定工业区)执行三级标准。

附录5 居住区大气中有害物质的最高容许浓度

| 编号 | 物质名称 | 最高容许浓度 | | 编号 | 物质名称 | 最高容许浓度 | |
|----|--------------------|-----------------------|--------|----|-----------------------------------|-----------------------|-------|
| | | (mg·m ⁻³) | | | | (mg·m ⁻³) | |
| | | 一次 | 日平均 | | | 一次 | 日平均 |
| 1 | 一氧化碳 | 3.00 | 1.00 | 18 | 环氧氯丙烷 | 0.20 | — |
| 2 | 乙醛 | 0.01 | — | 19 | 氟化物(换算成 F) | 0.02 | 0.007 |
| 3 | 二甲苯 | 0.30 | — | 20 | 氨 | 0.20 | — |
| 4 | 二氧化硫 | 0.50 | 0.15 | 21 | 氧化氮(换算成 NO ₂) | 0.15 | — |
| 5 | 二硫化碳 | 0.04 | — | 22 | 砷化物(换算成 As) | — | 0.003 |
| 6 | 五氧化二磷 | 0.15 | 0.05 | 23 | 敌百虫 | 0.10 | — |
| 7 | 丙烯腈 | — | 0.05 | 24 | 酚 | 0.02 | — |
| 8 | 丙烯醛 | 0.10 | — | 25 | 硫化氢 | 0.01 | — |
| 9 | 丙酮 | 0.80 | — | 26 | 硫酸 | 0.30 | 0.10 |
| 10 | 丙基对硫磷 (甲基 E605) | 0.01 | — | 27 | 硝基苯 | 0.01 | — |
| 11 | 甲醇 | 3.00 | 1.00 | 28 | 铅及其无机化合物 (换算成 Pb) | — | 0.007 |
| 12 | 甲醛 | 0.05 | — | 29 | 氯 | 0.10 | 0.03 |
| 13 | 汞 | — | 0.0003 | 30 | 氯化氢 | 0.05 | 0.015 |
| 14 | 吡啶 | 0.08 | — | 31 | 氯丁二烯 | 0.10 | — |
| 15 | 苯 | 2.40 | 0.80 | 32 | 铬(六价) | 0.0015 | — |
| 16 | 苯乙烯 | 0.01 | — | 33 | 锰及其化合物 (换算成 MnO ₂) | 0.03 | 0.01 |
| 17 | 苯胺 | 0.10 | 0.03 | 34 | 飘尘 | 0.50 | 0.15 |

注:1. 一次最高容许浓度,指任何一次测定结果的最大容许值(20 分钟采样平均值)。

2. 日平均最高容许浓度,指任何一日的平均浓度的最大容许值。

3. 本表列表各项有害物质的检验方法,应按卫生部批准的现行《大气监测检验方法》执行。

4. 灰尘自然沉降量,可在当地清洁区实测数据的基础上增加 3~5 吨/平方公里·月。

附录6 一些弱电解质在水溶液中的解离常数

| 酸 | 温度 <i>t</i> /℃ | <i>K_a</i> | p <i>K_a</i> |
|------------------------------------|----------------|---------------------------------------------------|------------------------|
| 亚硫酸 H ₂ SO ₃ | 18 | (<i>K_{a1}</i>)1.54 × 10 ⁻² | 1.81 |
| | 18 | (<i>K_{a2}</i>)1.02 × 10 ⁻⁷ | 6.91 |
| 磷酸 H ₃ PO ₄ | 25 | (<i>K_{a1}</i>)7.52 × 10 ⁻³ | 2.12 |
| | 25 | (<i>K_{a2}</i>)6.25 × 10 ⁻⁸ | 7.21 |
| | 18 | (<i>K_{a3}</i>)2.2 × 10 ⁻¹³ | 12.67 |
| 亚硝酸 HNO ₂ | 12.5 | 4.6 × 10 ⁻⁴ | 3.37 |
| 氢氟酸 HF | 25 | 3.53 × 10 ⁻⁴ | 3.45 |
| 甲酸 HCOOH | 20 | 1.77 × 10 ⁻⁴ | 3.75 |
| 醋酸 CH ₃ COOH | 25 | 1.76 × 10 ⁻⁵ | 4.75 |
| 碳酸 H ₂ CO ₃ | 25 | (<i>K_{a1}</i>)4.30 × 10 ⁻⁷ | 6.37 |
| | 25 | (<i>K_{a2}</i>)5.61 × 10 ⁻¹¹ | 10.25 |
| 氢硫酸 H ₂ S | 18 | (<i>K_{a1}</i>)9.1 × 10 ⁻⁸ | 7.04 |
| | 18 | (<i>K_{a2}</i>)1.1 × 10 ⁻¹² | 11.96 |
| 次氯酸 HClO | 18 | 2.95 × 10 ⁻⁸ | 7.53 |
| 硼酸 H ₃ BO ₃ | 20 | (<i>K_{a1}</i>)7.3 × 10 ⁻¹⁰ | 9.14 |
| 氢氰酸 HCN | 25 | 4.93 × 10 ⁻¹⁰ | 9.31 |
| 碱 | | <i>K_b</i> | p <i>K_b</i> |
| 氨 NH ₃ | 25 | 1.77 × 10 ⁻⁵ | 4.75 |

附录 7 一些共轭酸碱的解离常数

| 酸 | K_a | 碱 | K_b |
|---------------------------------------------|------------------------|--------------------------------|------------------------|
| HNO ₂ | 4.6×10^{-4} | NO ₂ ⁻ | 2.2×10^{-11} |
| HF | 3.53×10^{-4} | F ⁻ | 2.83×10^{-11} |
| HAc | 1.76×10^{-5} | Ac ⁻ | 5.68×10^{-10} |
| H ₂ CO ₃ | 4.3×10^{-7} | HCO ₃ ⁻ | 2.3×10^{-8} |
| H ₂ S | 9.1×10^{-8} | HS ⁻ | 1.1×10^{-7} |
| H ₂ PO ₄ ⁻ | 6.23×10^{-8} | HPO ₄ ²⁻ | 1.61×10^{-7} |
| NH ₄ ⁺ | 5.65×10^{-10} | NH ₃ | 1.77×10^{-5} |
| HCN | 4.93×10^{-10} | CN ⁻ | 2.03×10^{-5} |
| HCO ₃ ⁻ | 5.61×10^{-11} | CO ₃ ²⁻ | 1.78×10^{-4} |
| HS ⁻ | 1.1×10^{-12} | S ²⁻ | 9.1×10^{-3} |
| HPO ₄ ²⁻ | 2.2×10^{-12} | PO ₄ ³⁻ | 4.5×10^{-2} |

附录 8 一些配离子的稳定常数 K_f 和不稳定常数 K_i

| 配离子 | K_f | $\lg K_f$ | K_i | $\lg K_i$ |
|------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------|------------------------|-----------|
| [AgBr ₂] ⁻ | 2.14×10^7 | 7.33 | 4.67×10^8 | -7.33 |
| [Ag(CN) ₂] ⁻ | 1.26×10^{21} | 21.1 | 7.94×10^{-22} | -21.1 |
| [AgCl ₂] ⁻ | 1.10×10^5 | 5.04 | 9.09×10^{-6} | -5.04 |
| [AgI ₂] ⁻ | 5.5×10^{11} | 11.74 | 1.82×10^{-12} | -11.74 |
| [Ag(NH ₃) ₃] ⁺ | 1.12×10^7 | 7.05 | 8.93×10^{-8} | -7.05 |
| [Ag(S ₂ O ₃) ₂] ³⁻ | 2.89×10^{13} | 13.46 | 3.46×10^{-14} | -13.46 |
| [Co(NH ₃) ₆] ²⁺ | 1.29×10^5 | 5.11 | 7.75×10^{-6} | -5.11 |
| [Cu(CN) ₂] ⁻ | 1×10^{24} | 24.0 | 1×10^{-24} | -24.0 |
| [Cu(NH ₃) ₂] ⁺ | 7.24×10^{10} | 10.86 | 1.38×10^{-11} | -10.86 |
| [Cu(NH ₃) ₄] ²⁺ | 2.09×10^{13} | 13.32 | 4.78×10^{-14} | -13.32 |
| [Cu(P ₂ O ₇) ₂] ⁶⁻ | 1×10^9 | 9.0 | 1×10^{-9} | -9.0 |
| [Cu(SCN) ₂] ⁻ | 1.52×10^5 | 5.18 | 6.58×10^{-6} | -5.18 |
| [Fe(CN) ₆] ³⁻ | 1×10^{42} | 42.0 | 1×10^{-42} | -42.0 |
| [HgBr ₄] ²⁻ | 1×10^{21} | 21.0 | 1×10^{-21} | -21.0 |
| [Hg(CN) ₄] ²⁻ | 2.51×10^{41} | 41.4 | 3.98×10^{-42} | -41.4 |
| [HgCl ₄] ²⁻ | 1.17×10^{15} | 15.07 | 8.55×10^{-16} | -15.07 |
| [HgI ₄] ²⁻ | 6.76×10^{29} | 29.83 | 1.48×10^{-30} | -29.83 |
| [Ni(NH ₃) ₆] ²⁺ | 5.50×10^8 | 8.74 | 1.82×10^{-9} | -8.74 |
| [Zn(CN) ₄] ²⁻ | 5.0×10^{16} | 16.7 | 2.0×10^{-17} | -16.7 |
| [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺ | 2.87×10^9 | 9.46 | 3.48×10^{-10} | -9.46 |
| [Zn(en) ₂] ²⁺ | 6.76×10^{10} | 10.83 | 1.48×10^{-11} | -10.83 |

附录9 一些物质的溶度积 K_s (25℃)

| 难溶电解质 | K_s | 难溶电解质 | K_s |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|------------------------|
| AgBr | 5.35×10^{-13} | Al(OH) ₃ | 2×10^{-33} |
| AgCl | 1.77×10^{-10} | BaCO ₃ | 2.58×10^{-9} |
| Ag ₂ CrO ₄ | 1.12×10^{-12} | BaSO ₄ | 1.07×10^{-10} |
| AgI | 8.51×10^{-17} | BaCrO ₄ | 1.17×10^{-10} |
| Ag ₂ S | $\begin{cases} 6.69 \times 10^{-50} (\alpha \text{ 型}) \\ 1.09 \times 10^{-49} (\beta \text{ 型}) \end{cases}$ | CaF ₂ | 1.46×10^{-10} |
| Ag ₂ SO ₄ | 1.20×10^{-5} | CaCO ₃ | 4.96×10^{-9} |
| CaSO ₄ | 7.10×10^{-5} | Ca ₃ (PO ₄) ₂ | 2.07×10^{-33} |
| CdS | 1.40×10^{-29} | Mg(OH) ₂ | 5.61×10^{-12} |
| Cd(OH) ₂ | 5.27×10^{-15} | Mn(OH) ₂ | 2.06×10^{-13} |
| CuS | 1.27×10^{-36} | MnS | 4.65×10^{-14} |
| Fe(OH) ₂ | 4.87×10^{-17} | PbCO ₃ | 1.46×10^{-13} |
| Fe(OH) ₃ | 2.64×10^{-39} | PbCl ₂ | 1.17×10^{-5} |
| FeS | 1.59×10^{-19} | PbI ₂ | 8.49×10^{-9} |
| HgS | $\begin{cases} 6.44 \times 10^{-53} (\text{黑}) \\ 2.00 \times 10^{-53} (\text{红}) \end{cases}$ | PbS | 9.04×10^{-29} |
| MgCO ₃ | 6.82×10^{-6} | PbCO ₃ | 1.82×10^{-8} |
| | | ZnCO ₃ | 1.19×10^{-10} |
| | | ZnS | 2.93×10^{-25} |

附录10 标准电极电势

| 电对 (氧化态/还原态) | 电极反应 (氧化态 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原态) | 标准电极电势 φ^\ominus/V |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| Li ⁺ /Li | Li ⁺ (aq) + e ⁻ \rightleftharpoons Li(s) | -3.0401 |
| K ⁺ /K | K ⁺ (aq) + e ⁻ \rightleftharpoons K(s) | -2.931 |
| Ca ²⁺ /Ca | Ca ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Ca(s) | -2.868 |
| Na ⁺ /Na | Na ⁺ (aq) + e ⁻ \rightleftharpoons Na(s) | -2.71 |
| Mg ²⁺ /Mg | Mg ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Mg(s) | -2.372 |
| Al ³⁺ /Al | Al ³⁺ (aq) + 3e ⁻ \rightleftharpoons Al(s) (0.1 mol·dm ⁻³ NaOH) | -1.662 |
| Mn ²⁺ /Mn | Mn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Mn(s) | -1.185 |
| Zn ²⁺ /Zn | Zn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Zn(s) | -0.7618 |
| Fe ²⁺ /Fe | Fe ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Fe(s) | -0.447 |
| Cd ²⁺ /Cd | Cd ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Cd(s) | -0.4030 |
| Co ²⁺ /Co | Co ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Co(s) | -0.28 |
| Ni ²⁺ /Ni | Ni ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Ni(s) | -0.257 |
| Sn ²⁺ /Sn | Sn ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Sn(s) | -0.1375 |
| Pb ²⁺ /Pb | Pb ²⁺ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons Pb(s) | -0.1262 |
| H ⁺ /H ₂ | H ⁺ (aq) + e ⁻ \rightleftharpoons $\frac{1}{2}$ H ₂ (g) | 0 |
| S ₄ O ₆ ²⁻ /S ₂ O ₃ ²⁻ | S ₄ O ₆ ²⁻ (aq) + 2e ⁻ \rightleftharpoons 2S ₂ O ₃ ²⁻ (aq) | +0.08 |

续上表

| 电对 (氧化态/还原态) | 电极反应 (氧化态 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原态) | 标准电极电势 φ^\ominus/V |
|----------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|
| S/H ₂ S | $S(s) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(aq)$ | + 0.142 |
| Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺ | $Sn^{4+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}(aq)$ | + 0.151 |
| SO ₄ ²⁻ /H ₂ SO ₃ | $SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3(aq) + H_2O$ | + 0.172 |
| Hg ₂ Cl ₂ /Hg | $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$ | + 0.26808 |
| Cu ²⁺ /Cu | $Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | + 0.3419 |
| O ₂ /OH ⁻ | $\frac{1}{2}O_2(g) + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^-(aq)$ | + 0.401 |
| Cu ⁺ /Cu | $Cu^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | + 0.521 |
| I ₂ /I ⁻ | $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$ | + 0.5355 |
| O ₂ /H ₂ O ₂ | $O_2(g) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$ | + 0.695 |
| Fe ³⁺ /Fe ²⁺ | $Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$ | + 0.771 |
| Hg ₂ ²⁺ /Hg | $\frac{1}{2}Hg_2^{2+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Hg(l)$ | + 0.7973 |
| Ag ⁺ /Ag | $Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ | + 0.7990 |
| Hg ²⁺ /Hg | $Hg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$ | + 0.851 |
| NO ₃ ⁻ /NO | $NO_3^-(aq) + 4H^+(aq) + 3e^- \rightleftharpoons NO(g) + 2H_2O$ | + 0.957 |
| HNO ₂ /NO | $HNO_2(aq) + H^+(aq) + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$ | + 0.983 |
| Br ₂ /Br ⁻ | $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$ | + 1.066 |
| MnO ₂ /Mn ²⁺ | $MnO_2(s) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 2H_2O$ | + 1.224 |
| O ₂ /H ₂ O | $O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | + 1.229 |
| Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺ | $Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O$ | + 1.232 |
| Cl ₂ /Cl ⁻ | $Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-(aq)$ | + 1.35827 |
| MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺ | $MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O$ | + 1.507 |
| H ₂ O ₂ /H ₂ O | $H_2O_2(aq) + 2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | + 1.776 |
| S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻ | $S_2O_8^{2-}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}(aq)$ | + 2.010 |
| F ₂ /F ⁻ | $F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$ | + 2.866 |

附录十一 不同温度下的饱和水蒸气压(Pa/10⁴)

| 温度/℃ | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 0 | 0.06104 | 0.06195 | 0.06285 | 0.06378 | 0.06472 |
| 1 | 0.06566 | 0.06662 | 0.06758 | 0.06857 | 0.06957 |
| 2 | 0.07057 | 0.07158 | 0.07261 | 0.07365 | 0.07471 |
| 3 | 0.07578 | 0.07686 | 0.07795 | 0.07906 | 0.08018 |
| 4 | 0.08133 | 0.08247 | 0.08367 | 0.08482 | 0.08602 |
| 5 | 0.08722 | 0.08844 | 0.08968 | 0.09094 | 0.09220 |
| 6 | 0.09348 | 0.09489 | 0.09610 | 0.09743 | 0.09879 |
| 7 | 0.1002 | 0.1015 | 0.1029 | 0.1044 | 0.1058 |

续上表

| 温度/℃ | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 8 | 0.1072 | 0.1087 | 0.1102 | 0.1117 | 0.1132 |
| 9 | 0.1148 | 0.1163 | 0.1179 | 0.1195 | 0.1211 |
| 10 | 0.1228 | 0.1244 | 0.1261 | 0.1278 | 0.1295 |
| 11 | 0.1312 | 0.1330 | 0.1348 | 0.1366 | 0.1393 |
| 12 | 0.1402 | 0.1421 | 0.1440 | 0.1459 | 0.1478 |
| 13 | 0.1497 | 0.1517 | 0.1537 | 0.1557 | 0.1577 |
| 14 | 0.1598 | 0.1619 | 0.1640 | 0.1661 | 0.1683 |
| 15 | 0.1705 | 0.1727 | 0.1749 | 0.1772 | 0.1794 |
| 16 | 0.1817 | 0.1841 | 0.1865 | 0.1888 | 0.1916 |
| 17 | 0.1937 | 0.1962 | 0.1987 | 0.2012 | 0.2037 |
| 18 | 0.2063 | 0.2089 | 0.2116 | 0.2142 | 0.2169 |
| 19 | 0.2196 | 0.2224 | 0.2252 | 0.2280 | 0.2309 |
| 20 | 0.2337 | 0.2367 | 0.2392 | 0.2426 | 0.2456 |
| 21 | 0.2486 | 0.2517 | 0.2548 | 0.2579 | 0.2611 |
| 22 | 0.2643 | 0.2675 | 0.2708 | 0.2741 | 0.2775 |
| 23 | 0.2808 | 0.2843 | 0.2877 | 0.2912 | 0.2947 |
| 24 | 0.2983 | 0.3019 | 0.3056 | 0.3093 | 0.3129 |
| 25 | 0.3167 | 0.3204 | 0.3243 | 0.3281 | 0.3321 |
| 26 | 0.3360 | 0.3400 | 0.3441 | 0.3481 | 0.3523 |
| 27 | 0.3564 | 0.3606 | 0.3649 | 0.3692 | 0.3735 |
| 28 | 0.3779 | 0.3828 | 0.3868 | 0.3913 | 0.3950 |
| 29 | 0.4005 | 0.4051 | 0.4098 | 0.4146 | 0.4199 |
| 30 | 0.4242 | 0.4291 | 0.4340 | 0.4390 | 0.4441 |
| 31 | 0.4492 | 0.4543 | 0.4595 | 0.4647 | 0.4700 |
| 32 | 0.4755 | 0.4808 | 0.4862 | 0.4918 | 0.4973 |
| 33 | 0.5029 | 0.5086 | 0.5143 | 0.5210 | 0.5260 |
| 34 | 0.5318 | 0.5378 | 0.5438 | 0.5499 | 0.5560 |
| 35 | 0.5622 | 0.5684 | 0.5748 | 0.5811 | 0.5876 |
| 36 | 0.5940 | 0.6006 | 0.6072 | 0.6139 | 0.6206 |
| 37 | 0.6274 | 0.6336 | 0.6412 | 0.6482 | 0.6553 |
| 38 | 0.6624 | 0.6696 | 0.6768 | 0.6841 | 0.6916 |
| 39 | 0.6991 | 0.7066 | 0.7142 | 0.7219 | 0.7296 |
| 40 | 0.7375 | 0.7453 | 0.7533 | 0.7613 | 0.7694 |
| 41 | 0.7777 | 0.7860 | 0.7942 | 0.8029 | 0.8113 |
| 42 | 0.8198 | 0.8283 | 0.8371 | 0.8459 | 0.8547 |
| 43 | 0.8638 | 0.8729 | 0.8819 | 0.8912 | 0.9006 |
| 44 | 0.9099 | 0.9194 | 0.9290 | 0.9386 | 0.9483 |

续上表

| 温度/℃ | 0.0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 |
|------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 45 | 0.9582 | 0.9680 | 0.9779 | 0.9880 | 0.9982 |
| 46 | 1.008 | 1.019 | 1.029 | 1.040 | 1.050 |
| 47 | 1.061 | 1.072 | 1.083 | 1.094 | 1.105 |
| 48 | 1.116 | 1.127 | 1.139 | 1.150 | 1.162 |
| 49 | 1.173 | 1.185 | 1.197 | 1.209 | 1.221 |
| 50 | 1.233 | 1.246 | 1.258 | 1.270 | 1.284 |