

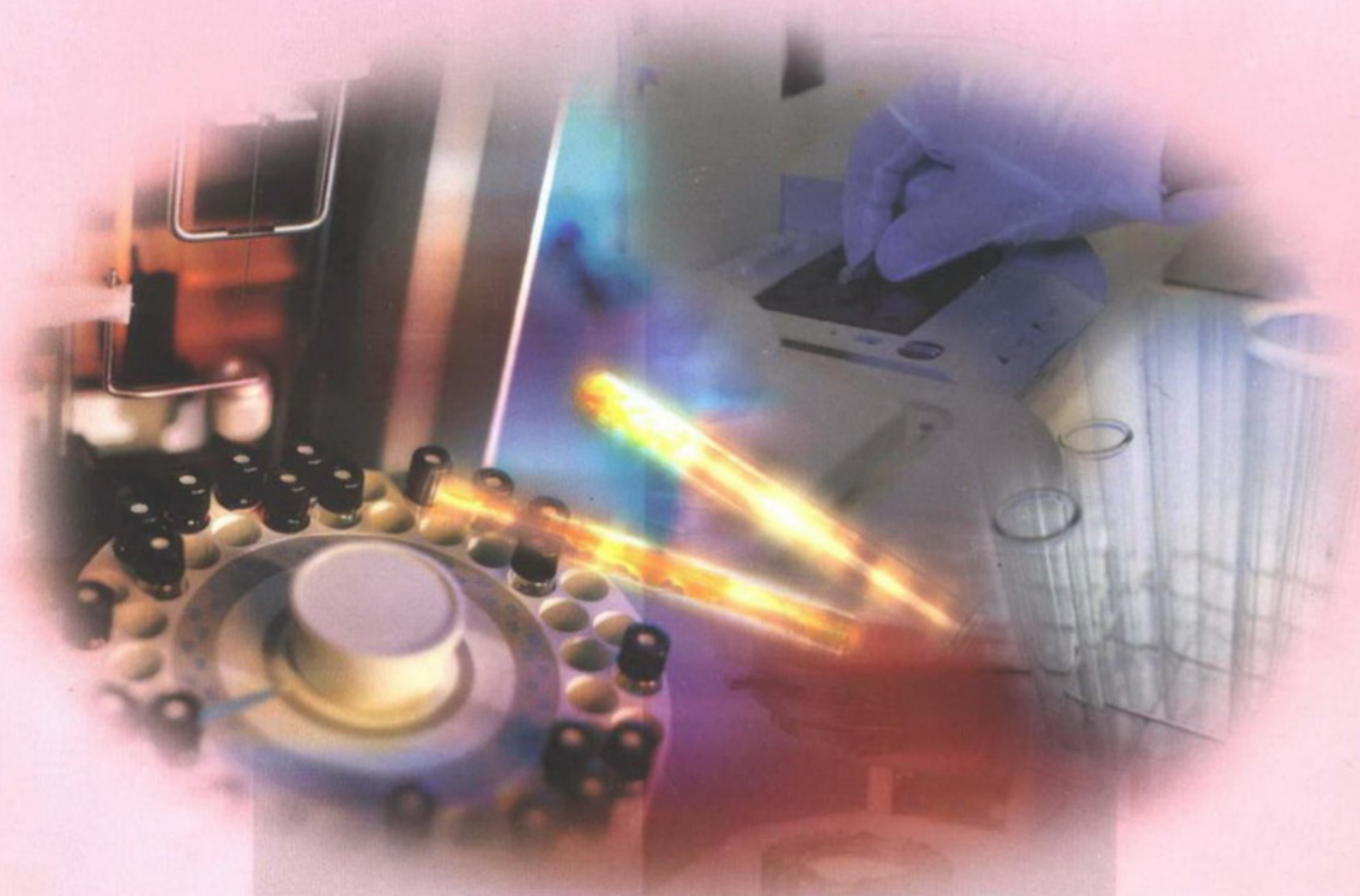


全国高等农业院校教材

全国高等农业院校教学指导委员会审定

# 普通化学

杨苑臣 夏百根 主编



中国农业出版社

全国高等农业院校教材  
全国高等农业院校教学指导委员会审定

# 普 通 化 学

杨苑臣 夏百根 主编

中 国 农 业 出 版 社

## 图书在版编目(CIP)数据

普通化学/杨苑臣,夏百根主编. —北京:中国农业出版社,2002.7

全国高等农业院校教材

ISBN 7-109-07509-5

I. 普... II. ①杨...②夏... III. 普通化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 040083 号

中国农业出版社出版

(北京市朝阳区农展馆北路 2 号)

(邮政编码 100026)

出版人:傅玉祥

责任编辑 贺志清

---

中国农业出版社印刷厂印刷 新华书店北京发行所发行

2002 年 7 月第 1 版 2003 年 7 月北京第 2 次印刷

---

开本:850mm×1168mm 1/16 印张:20.75

字数:493 千字

定价:29.50 元

(凡本版图书出现印刷、装订错误,请向出版社发行部调换)

## 内 容 提 要

本教材是按照构建 21 世纪高等农业教育体系本科化学教学内容改革精神而编写的,内容不仅包含有普通化学教学的基础内容,又根据农科特点,充实了近期无机化学新发展的部分内容,以及与农科各学科相结合的新内容,将静态化学推向动态;按教育、教学规律要求,将成熟、稳定的新知识纳入书中,并兼顾读者的可读性。全书约 40 余万字(含附录),共十五章,分为化学反应基本规律,物质结构基础理论知识,水溶液中四大化学平衡,元素化学,化学与环境保护五大部分。其中将四大化学反应(酸碱、沉淀、配位、氧化还原)归为广义氧化还原反应的内容。每章均有内容提要,精选了思考题与习题,注意理论知识与例题紧密结合,利于读者学习。

可供高等农业院校各专业使用。



主 编	杨苑臣	夏百根		
副主编	逢忠孔	龚兆胜	卜平宇	宋 丽
参 编	田 超	何兰英	王 信	郑先福
	张 鑫	高雯霞	高 弦	周 红
	唐树戈	孙芬芳		

# 前言

原国家教委于 20 世纪 90 年代初实施了《高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革计划》，高等农林院校本科化学系列课程教学内容和课程体系改革研究工作，作为组成部分亦予以实施，并于 2000 年前完成了研究项目的阶段性工作。《面向 21 世纪高等农林教育教学内容和课程体系改革计划》工作协调指导小组，编辑了《构建 21 世纪高等农林教育体系的探索与实践 4》一书，即“农林院校本科化学系列课程改革的研究与实践”，使该项工作予以归纳、总结和进一步走向深入。在此基础上，全国高等农业院校教学指导委员会和中国农业出版社商定，以竞聘方式产生了全国高等农业院校“十五”规划教材《普通化学》一书的编写成员，其参编学校教师具有丰富的教学经验和较高的学术水平。

根据当代科学技术综合化发展趋势，现代科学具有如下的认识论特征：①研究的完整性。现代科学的认识正在向自然界的微观层次和宏观层次两方面延伸，从层次、过程、结构和功能诸方面揭示了自然界的规律，使人类获得了对自然界越来越完整的认识，并将层次理论、过程动力学理论、结构功能理论转化为当代普遍的科学认识方法。②研究对象的多学科性。组织多学科的联合攻关是高科技研究取得突破性进展的主要形式，综合运用各种科学方法来研究某一特定对象，是当代科学发展最有前途的方向。③学科研究的多对象性。现代科学研究向纵横两方面延伸，各学科不断扩展自己的研究领域。④科学研究的信息化。信息处理技术的巨大进步是当代科学革命的核心过程，计算机信息处理技术已广泛渗透于各种科学技术领域。

另外，也考虑到农业院校的主要学科都是以揭示自然界动物、植物、微生物等生命活动奥秘为宗旨，而生命过程则是为数众多的生物分子间发生各种化学反应，以及所引起的物质和能量转换的结果。正如诺贝尔奖金获得者，美国医学教授 A. Kornberg 宣称的，要“把生命理解为化学”。

结合目前高等农业院校基础课中存在的主要问题，即是先进的科学前沿理论与陈旧的基础课程教学内容和课程体系的矛盾。编者多年来对我国高等农业院校《普通化学》课程教学内容做了尝试性的研究和实践，力图将成果反映在本教材中，其特点如下：

1. 教材内容现代化。将 20 世纪 80 年代以来无机化学学科的新发展，有选择地充实进来，增加了结构化学部分的内容及广义氧化还原反应（以期综合四大化学平衡知识）、农业中重要无机元素

的生物功能等知识,精简了陈旧的内容及冗长的推导等。但考虑多因素,仍保留四大化学平衡知识。

2. 普通化学与其他学科的结合。在保持普通化学内容系统性的前提下,扩大其研究领域,充实了普通化学与农业科学、生命科学、环境保护等学科相结合的内容。

3. 将无机化学带到生命科学中去。在元素化学中增加了生物体内微量元素的作用与生物功能间关系的内容,将静态化学推向动态。

4. 遵循教学规律和科学技术发展规律,力求处理好现代内容和传统内容的关系,以及传授知识与提高素质及培养创新能力的关系,坚持教材内容必须是成熟的和稳定的,并兼顾学生的可接受性。拟通过精选思考题与习题,引导学生思考、理解、应用而掌握之,利于培养学生的能力。

本教材由杨苑臣、夏百根主编,参加编写本书的有沈阳农业大学卜平宇(第十章)、唐树戈(第二章),莱阳农学院逢忠孔(第八章)、孙芬芳(第十三章),西南农业大学宋丽(第三章),天津农学院何兰英(第五章)、王信(第四章),河南农业大学郑先福(第九章),安徽农业大学田超(第一章、十五章)、张鑫(第六章),贵州大学高雯霞(第十一章)、高弦(第十二章),云南农业大学龚兆胜(第十四章)、周红(第七章)、杨苑臣(前言和绪论)。全书由正、副主编和部分参编者审稿,由杨苑臣最后统稿、修改和定稿(龚兆胜参加了部分修改工作)。

书中带“\*”内容为选修内容。

由于编者水平有限,错误和不妥之处在所难免,诚望同行和广大读者批评指正。

编者

2002年5月

# 目 录

前言

绪论 ..... 1

第一章 物质的存在状态 ..... 5

1.1 物质和物质的存在状态 ..... 5

1.2 气体 ..... 6

1.3 液体 ..... 9

1.4 固体 ..... 13

\* 1.5 等离子体 ..... 14

1.6 物质聚集状态的相互转化 ..... 16

思考题 ..... 17

习题 ..... 18

第二章 溶液和胶体 ..... 19

2.1 溶液的组成标度 ..... 19

2.2 稀溶液的依数性 ..... 21

2.3 胶体溶液 ..... 26

思考题 ..... 35

习题 ..... 35

第三章 化学反应速率 ..... 36

3.1 化学反应进度与化学反应速率 ..... 36

3.2 浓度对化学反应速率的影响 ..... 39

3.3 温度对化学反应速率的影响 ..... 42



3.4 化学反应速率理论简介 .....	44
3.5 催化剂和催化作用 .....	46
思考题 .....	50
习题 .....	50
<b>第四章 化学反应过程的热效应 .....</b>	<b>53</b>
4.1 热力学基本概念 .....	54
4.2 热力学能和热力学第一定律 .....	57
4.3 化学反应热效应 .....	58
4.4 化学反应热效应的计算 .....	60
思考题 .....	65
习题 .....	65
<b>第五章 吉布斯自由能和化学平衡 .....</b>	<b>67</b>
5.1 化学反应的自发性和熵 .....	67
5.2 吉布斯自由能 .....	70
5.3 化学平衡 .....	76
思考题 .....	84
习题 .....	85
<b>第六章 酸碱平衡 .....</b>	<b>88</b>
6.1 酸碱理论 .....	88
6.2 水的离解平衡和溶液的 pH .....	94
6.3 水溶液中酸碱质子传递反应 .....	96
6.4 缓冲溶液 .....	105
6.5 强电解质 .....	112
思考题 .....	113
习题 .....	114
<b>第七章 沉淀溶解平衡 .....</b>	<b>116</b>
7.1 难溶电解质的沉淀溶解平衡与溶度积 .....	116
7.2 溶度积与溶解度 .....	117
7.3 溶度积规则 .....	118
7.4 溶度积规则的应用 .....	119
思考题 .....	125
习题 .....	126

<b>第八章 氧化还原反应</b> .....	127
8.1 氧化还原反应 .....	127
8.2 氧化还原反应方程式的配平 .....	129
8.3 原电池和电极电势 .....	130
8.4 电极电势的应用 .....	137
8.5 氧化还原反应进行的程度 .....	142
思考题 .....	144
习题 .....	146
<b>第九章 原子结构与元素周期系</b> .....	150
9.1 实物粒子的运动特征 .....	150
9.2 波函数和单电子原子结构 .....	154
9.3 多电子原子结构 .....	160
9.4 元素周期表与元素性质周期律 .....	165
思考题 .....	168
习题 .....	169
<b>第十章 化学键和分子结构</b> .....	171
10.1 离子键 .....	171
10.2 共价键 .....	175
10.3 分子轨道理论 .....	183
10.4 分子的极性和离子极化 .....	186
10.5 分子间力和氢键 .....	190
10.6 晶体结构 .....	192
思考题 .....	196
习题 .....	197
<b>第十一章 配位化合物</b> .....	199
11.1 配位化合物的基本概念 .....	199
11.2 配合物的化学键理论和空间构型 .....	203
11.3 配合物的配位离解平衡 .....	212
11.4 配位化学的发展与应用 .....	218
思考题 .....	220
习题 .....	221

<b>第十二章 农业中的重要金属元素及其化合物</b> .....	223
12.1 金属元素的生物学意义 .....	223
12.2 <i>s</i> 区金属元素 .....	223
12.3 <i>p</i> 区金属元素 .....	227
12.4 <i>ds</i> 区金属元素 .....	229
12.5 <i>d</i> 区金属元素 .....	231
12.6 稀土元素的一般结构与通性 .....	235
12.7 简介金属酶的化学 .....	236
12.8 无机元素在生命体内存在的形态与生物功能 .....	238
思考题 .....	240
习题 .....	241
<b>第十三章 农业中的重要非金属元素及其化合物</b> .....	242
13.1 非金属元素的生物学意义 .....	242
13.2 非金属元素的通性 .....	242
13.3 卤素 .....	246
13.4 氧和硫 .....	250
13.5 氮、磷、砷 .....	254
13.6 碳和硅 .....	257
13.7 硼和氢 .....	260
13.8 非金属元素在生物界的重要作用 .....	262
思考题 .....	265
习题 .....	266
<b>第十四章 广义氧化还原反应</b> .....	268
14.1 关于广义氧化还原反应的基本概念 .....	268
14.2 广义氧化还原反应中的电极电势 .....	269
14.3 电极电势的应用 .....	273
14.4 广义氧化还原反应的平衡移动 .....	276
14.5 广义氧化还原反应方程的配平 .....	278
思考题 .....	278
习题 .....	278
<b>第十五章 化学与环境保护</b> .....	280
15.1 环境与环境化学 .....	280
15.2 大气污染及其防治 .....	282

15.3 水污染及其防治 .....	288
15.4 土壤污染及其防治 .....	294
* 15.5 其它污染及其防治 .....	297
思考题 .....	297
<b>附 录</b> .....	299
附录 I - 1 SI 单位制的词头 .....	299
附录 I - 2 一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算 .....	299
附录 II 常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$ .....	300
附录 III 弱酸、弱碱的电离平衡常数 $K^\ominus$ .....	306
附录 IV 常见难溶电解质的溶度积 $K_{sp}^\ominus$ (298 K) .....	306
附录 V - 1 酸性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298 K) .....	307
附录 V - 2 碱性溶液中的标准电极电势 $\varphi^\ominus$ (298 K) .....	310
附录 VI 常见配(络)离子的稳定常数 $K_{稳}$ .....	311
附录 VII 原子半径 $r$ .....	312
附录 VIII 元素的第一电离能 $I_1$ .....	313
附录 IX 主族元素的第一电子亲和能 $E_{a_1}$ .....	314
附录 X 元素的电负性 $X$ .....	315
附录 XI 希腊字母表 .....	316
元素周期表 .....	317
<b>参考文献</b> .....	318



# 绪 论

## 一、化学研究的对象和重要作用

1. 化学是研究物质变化的科学 世界是由物质组成的,形形色色的物质处于永恒的运动之中。自然科学就是以客观存在的物质世界为考察对象,以它的基本属性——运动作为研究的内容。目前,人们把客观存在的物质划分为实物和场(电磁场、引力场等)两种基本形态。化学研究的对象主要是实物。就物质的构造而言,大至宏观的天体,小至微观的基本粒子,其间可分为若干层次。如果包括地球在内的宇宙天体作为第一层次,组成单质和化合物的原子、分子和离子作为下一个层次,组成原子、分子和离子,以及许多基本粒子还可构成一个层次。在这些层次中,仅有个别粒子,如光子等属于场这种物质形态,而包括其余基本粒子在内的所有层次的物质皆为实物。化学研究的主要对象则是单质、化合物与原子、分子和离子等这个层次的实物,也常称为物质。

物质运动的形式,目前主要分为机械运动、物理运动、化学运动、生物运动和社会运动等。化学研究的内容主要是物质的化学运动,即物质的化学变化。化学变化的过程实际上是分子、原子或离子等因核外电子运动状态的改变而发生诸如分解和化合等变化的过程,同时伴有物理变化(如光、热、电、颜色、物态等)的发生。因此,在研究物质化学变化的同时,也必须注意研究相关的变化。对这些相关变化的研究,有时会反过来促进化学学科自身的发展。如研究化学反应产生的电流现象,导致电化学的发展;对化学反应热的研究,又产生热化学等等。

化学变化之后,原物质变成了新物质,但不涉及原子核的变化。由于物质的化学变化与物质的化学性质相关,而物质的化学性质同组成和结构密切相关。因此,首先是研究物质本身的组成、结构以及它们的性质,其次是研究物质发生化学变化的外界条件,最终还要对变化本身的规律进行研究,即反应能否发生、程度如何,有哪些影响因素,如何实现化学反应等,并综合理解和应用。例如,在研究  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  能否发生变化,根据判据  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$  是能够发生反应的,但反应速度很慢,然而改变反应条件,如在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  或者催化剂存在的情况下,反应很快就能完成而生成水。其反应限度可由

平衡常数  $K^\ominus$  的数值体现出来。

综上所述,化学是一门在原子、分子或离子等层次上研究①物质的组成、结构和性质的关系;②物质的组成、结构变化的内在联系及外界变化条件;③伴随这些变化的效应等。

2. 化学的重要作用 从宇宙进化的层次结构来看,化学是研究化学进化这一层次的科学。因此,化学不会消亡。但化学的研究对象,却要随着时代的前进而不断更新。在 19 世纪和 20 世纪上半叶,发现新元素及其化合物是化学研究的前沿之一,元素周期律是化学的一个重要规律。从 20 世纪下半叶起,化学的主要任务是合成新分子。在过去的 55 年中,新分子和化合物的数目从 110 万种增加到 2 000 万种以上。在这些新分子中,有许多是人们感兴趣的明星分子,例如能使血管扩张、传递神经信息的“信使分子”——NO,此外,1985 年合成的  $C_{60}$ ,1991 年合成的碳纳米管等都是明星分子。21 世纪的化学,有的中国科学院院士预言还要飞速发展,并在研究对象的更新方面有 3 个特征:①在数量上,新分子和新化合物将以指数函数的速度增长,大概每隔 10 年翻一番;②在质量上,将更加重视人类需要的功能分子和功能材料;③将不再满足合成新分子,而要把分子扩展组装成分子材料、分子器件、分子机器,例如碳纳米管分子导线、分子开关、分子磁体、分子电路、分子计算机等。

现在多数科学家预言 21 世纪是生命科学的世纪,但现代生命科学须在分子层次及以上水平来研究。在分子水平上的研究方法之一就是化学方法。如果有了深厚的化学理论、方法和实验基础,再去从事分子生物学和生命科学的研究,将会取得很大成功,这在中外的著名生物学家中可有不少例子。

另外,化学是社会迫切需要的实用科学。化学与人类社会的衣、食、住、行、能源、信息、材料、国防、环境保护、医药卫生、资源利用等都有密切的关系。例如在化学合成新材料方面,已经合成出比头发丝还细的石英光导纤维,用它在通讯中代替铜线,一根光导纤维就可供 2.5 万人同时通话而互不干扰。1987 年发现  $YBa_2Cu_3O_x$  一类氧化物显示超导性的温度为 95 K,这意味着在液氮温度下实现超导性已成为可能,这样就有可能把电能进行长距离输送而无损失。人体中微量元素的作用正在被化学家一一探明,新的合成药物一批又一批被研制成功,人类的寿命不断地延长。可以说,现代化学正在成为一门满足社会需要的中心科学之一。与此同时,化学向其他学科的渗透趋势在 21 世纪将会更加明显,更多的化学工作者会投身到研究生命科学、研究材料等的队伍中去,并在化学与生物学、化学与材料等的交叉领域中大有作为。化学必将为解决基因组工程、蛋白质组工程中的问题做出巨大的贡献。

化学的发展已经、并将会进一步带动和促进其他相关学科的发展,同时其他学科的发展和技术的进步,会反过来推动化学本身的不断前进。从微观看,化学家已经能够研究单分子中的电子传递过程和能量转移过程;从宏观看,化学家能探讨分子间的作用力和电子的运动。化学家不仅能够描述慢过程,亦能跟踪超快过程,而这些研究将有助于化学家在更深层次揭示物质的性质及物质的变化规律。

随着 20 世纪的过去,化学知识和化学生产的普及和发展,以及数学、物理学的进展,一些在此基础上综合发展起来的大科学,开始显现出它们重要的地位。而这些大科学的发展,又反过来对化学提出了新的挑战。化学家要走出纯化学,进入大科学,从生命科学、材料科学、环境、能源乃至信息科学等方面要求化学有新的发展,去解决现今面临的诸如复杂体系、极端条件和非平衡态等新问

题。

总之,化学是一门实用的中心科学,它与数学、物理学等学科共同成为当代自然科学迅猛发展的基础。化学的核心知识已经应用于自然科学的方方面面,与其他学科相辅相成,构成了认识自然和改造自然的强大力量。

## 二、化学与农业的关系

现代农业的特点主要是:有强大的技术支撑和驱动;农业生产领域已由动物、植物向微生物,农田向草地森林,陆地向海洋,初级农产品生产向食品、生物化工、医药、能源等多种产品方向拓展;传统农业的概念和内涵正在改变,工农业界线渐趋模糊等等。农业生产的对象主要是有生命的动物、植物、微生物等生物体。农业院校中的农科主要学科都是以揭示自然界生命活动的奥秘为宗旨。而生命起源于无机元素,周期表元素普遍存在于生物体中,并参与一切生命活动。可以说,在原子、分子和离子水平上,研究生命的生物学可以分享化学已经建立的全部原理,生命科学中的很多问题已经成为化学和生物学共同研究的对象。因此,在探索生命起源及其奥秘的进军中,酶、蛋白质、基因遗传、细胞生物学、有关医学等方面的迅速发展,使得当今研究微量元素与生物体的关系,成为生命科学中一个极富活力的领域。例如生物无机化学是 20 世纪 60 年代逐渐兴起的无机化学和生物学交叉的领域,在很多生物过程,诸如氮的固定、光合作用、氧的运输、能量转换及很多金属酶的生物活性中,金属离子及其配合物都起核心作用。研究有关生物活性物质的结构、性能和机理的关系,不仅加速了对生命现象的了解,而且对于生物技术的发展有着重要的作用。例如,光合作用的物质基础和机理、血红蛋白的输氧机理、神经对信号的快速传递等问题,多是靠生物学家和化学家共同努力才得以圆满的解决。德国的 3 位生物化学与结晶化学家成功地解析了细菌光合作用反应中心的立体结构,阐明了其光合作用的进行机制,揭开光合作用之谜,共同荣获 1988 年的诺贝尔化学奖。1993 年的诺贝尔化学奖授予两位从事生物化学研究的科学家,以表彰他们在遗传工程领域研究中各自取得的突破性成绩。

由上可见,处于新技术革命时期的现代农业科学工作者,学习现代化学的基础理论知识与方法,以及实验技能是非常必要的。

## 三、普通化学课程的性质、任务与学习方法

普通化学课程是高等农业院校各专业的基础课,亦是化学学科的导论和母体,它主要介绍化学学科的基础理论与基本知识,以及基本实验技能。在此基础上,运用微观理论知识,去揭示物质的组成、结构及其性质与变化规律的关系;用宏观理论知识中的化学热力学与化学动力学知识,计算化学反应中的能量变化,继而判断化学反应的方向、限度、快慢及反应历程,以及搞清化学反应与外界条件的关系等,并将这些知识在水溶液中的四大化学平衡及元素化学内容中予以应用和深化,从中初步了解到化学与生物学科融合的巨大潜力,是从分子水平认识生命过程机理所必需,也是把生命科学引进实际领域的基础和桥梁。例如,金属离子是酶的辅基或激活剂,金属离子通过自身化合价的变化来传递电子,完成生物体内的氧化还原反应,在维持生物体内的水和电解质平衡等方面亦

需要金属离子。总之,生物和化学两方面都逐步认识到所有生物功能均直接或间接地依靠多种金属离子。

基于上述,要求读者做好以下几个方面:

(1)学习中要注意基本概念和基本理论知识的理解和应用。学习某一内容时,首先注意研究的对象(物质的名称、组成结构、性质及变化规律等)和背景(化学反应的条件或物质所处的环境等),重点和难点是什么?然后再研究具体内容,弄清问题的提出,用什么理论、方法、概念或计算公式研究、分析和解决。从而抓住学习要领。例如,学习化学键与分子结构这一章时,首先了解分子是物质的主要存在形式,是原子间靠化学键的作用结合成分子,分子是参与化学反应的基本单元,分子间依靠存在的分子间力、氢键等作用力而结合成物质。继而进一步认识物质的组成、结构和性质的关系,决定物质的化学性质主要是化学键等,决定物质的物理性质主要是分子间力、氢键等。因此,要重点理解和掌握化学键的相关理论,如离子键理论、共价键理论、离子极化理论等要点,应用杂化轨道理论,说明简单分子的空间构型;了解化学键、分子间力、氢键、离子极化等对物质重要性质的影响等。由于这是微观结构内容,应尽量利用分子模型、晶体模型等进行学习,便于理解、掌握。

(2)理论联系实际。化学是理论和实验并重的学科。因此,既要重视理论知识的学习,又要重视实验技能的训练。通过实验,培养实事求是、严谨治学的科学态度等等。

(3)培养自学能力。尽力做到课前预习,利于主动学习,课后复习和做作业,从中有选择地阅读一些参考书和杂志。

(4)本学科的新知识增长较快,目前教学学时数有限,为此,配合以不断改革教学方法,充分运用现代化教学手段,以期提高学生的可接受性。



# 第一章

## 物质的存在状态

**内容提要** 物质有 4 种不同的存在状态,即气态、液态、固态和等离子态。物质处于何种状态与外界条件密切相关。物质的不同存在状态使其各具特性,且在一定条件下可以相互转化。本章讨论物质的存在状态及其性质,并适当介绍物质的不同状态在一定条件下的相互转化规律。

### 1.1 物质和物质的存在状态

世界是物质的。物质形态万千,大至天体、日月星辰,小到原子、电子等微粒,它们都是不依赖于人们意识而存在的客观实体。物质处于永恒的运动和变化之中。物质的种类繁多,运动形式纷呈,它们使世界多彩多姿,充满活力。物质的运动形式多样,它们既服从共同的普遍规律,又各具特征。作为自然科学之一的化学,就是研究物质化学运动和变化规律的科学,亦即研究那些具有一定质量、占有一定空间的实物的组成、结构、性质和变化规律,以及伴随这些变化过程的能量关系的科学。

各种物质总是以一定的聚集状态而存在着。通常认为物质有 4 种不同的物理聚集状态,即气态、液态、固态和等离子态。物质处于什么状态与外界条件密切相关。在通常的压力和温度条件下,物质主要呈现气态、液态或固态。

物质处于不同状态时,在界面、密度、分子间距离、分子间吸引力、分子运动情况、能量等方面的差别,使其各具特征。就目前而言,人们对物质状态性质的认识,气体较为充分,固体次之,液体最差,等离子体正处于探索研究之中。

对任何物质来说,当改变外界条件(如温度、压力等)时,其存在状态亦发生变化。尽管这种变化是物理变化,但它常与化学变化相伴随,进而对物质的化学行为产生影响。因此,学习和了解物质各种存在状态的内在规律,不仅可以说明许多物理现象,而且可以解决众多的化学问题。

## 1.2 气体

气体的基本特征是其具有无限的可膨胀性、无限的掺合性和外界条件(温度、压力)对其体积影响的敏感性。将一定量的气体引入任何容器中时,气体分子无规则的运动将使其向各个方向扩散,并均匀地充满整个容器。因此,气体既没有固定的体积,又无确定的形状,气体的体积实为容器的容积。在常温常压下,气体分子相距甚远,分子间作用力就小,不同气体可无限均匀地混合,也极易压缩或膨胀。

在一定温度下,气体分子具有一定能量,在无规则的运动中,气体分子彼此之间及气体分子与器壁之间产生碰撞,而使气体表现出一定的压力。气体的这些性质在高温、低压的情况下表现得比较充分。此时,用来描述气体状态的压力( $p$ )、体积( $V$ )、热力学温度( $T$ )<sup>①</sup>之间有着简单的定量关系,这个关系称为理想气体状态方程。

### 1.2.1 理想气体状态方程

设想有一种气体,其分子本身不占有空间,分子间也没有相互作用力,这种假想的气体称为理想气体。实际上气体分子本身占有一定的体积,相互之间也有作用力。不过在通常条件(压力不太高,温度不太低)下,可把实际气体近似看作理想气体。对含有物质的量为  $n$  的理想气体,在密闭的容器中其体积( $V$ )、压力( $p$ )和热力学温度( $T$ )之间服从以下关系式:

$$pV = nRT \quad (1-1a)$$

此式称为理想气体状态方程。式中  $R$  叫做摩尔气体常数,其值等于 1 mol 任何理想气体的  $pV/T$  值。其数值可根据阿伏加德罗定律来求得。在同温同压下,同体积的任何气体含有相同的分子数,对 1 mol 的任何气体都是  $6.023 \times 10^{23}$  个分子。当温度取 273.15 K,压力取 101.325 kPa 时,称为标准状况(或用  $S \cdot T \cdot P$ <sup>②</sup>表示)。在标准状况下,1 mol 任何气体所占体积均为  $22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3$  (或 22.414 L)。由此可得:

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= \frac{101.325 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

或

$$R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

在使用理想气体状态方程时,要注意各物理量的量纲与  $R$  数值及其单位的一致,即  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  时,式中  $n$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$  等物理量只能用它们的基本单位 mol、Pa、 $\text{m}^3$  和 K。

理想气体状态方程可表示为另外一些形式,如:

$$pV = \frac{m}{M}RT \quad (1-1b)$$

① 热力学温度  $T = \text{摄氏温度 } t + 273.15$ , 单位是开尔文, 以符号 K 表示。

②  $S \cdot T \cdot P$  与热力学标准状态略有不同。

$$\text{或} \quad \frac{\rho}{p} = \frac{M}{RT} \quad (1-1c)$$

式中,  $m$ 、 $M$ 、 $\rho$  分别为气体的质量(kg)、摩尔质量( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ )和密度( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )。

根据理想气体状态方程,只要知道 4 个变量中的任意 3 个,即可求得第四个变量。

**例 1-1** 一钢瓶装氧气,如果瓶的容积为 30 L,温度为 16 °C,压力为 98.66 kPa,问瓶中贮有多少克氧气? 在  $S\cdot T\cdot P$  条件下,这些氧气体积是多少升?

**解:**由方程(1-1b)知  $m = pVM/RT$

因为  $p = 98.66 \text{ kPa}$ ,  $V = 30 \text{ L} = 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ,  $T = 16 + 273.15 = 289.15 \text{ K}$ ,  $M = 32 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad m &= \frac{98.66 \times 10^3 \text{ Pa} \times 30 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 32 \times 10^{-3} \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 289.15 \text{ K}} \\ &= 0.0394 \text{ kg} \\ &= 39.4 \text{ g} \end{aligned}$$

在  $S\cdot T\cdot P$  下,  $T = 273.15 \text{ K}$ ,  $p = 101.325 \text{ kPa}$ , 且已知

$$n(\text{O}_2) = \frac{39.4 \text{ g}}{32 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 1.23 \text{ mol}, \text{由}(1-1a)\text{式}$$

$$\begin{aligned} V &= \frac{nRT}{p} \\ &= \frac{1.23 \text{ mol} \times 8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}}{101325 \text{ Pa}} \\ &= 0.0276 \text{ m}^3 \\ &= 27.6 \text{ L} \end{aligned}$$

### 1.2.2 混合气体分压定律

由于理想气体分子之间没有作用力,一种气体的压力不因其它气体的存在与否而改变。因此,理想气体状态方程与气体的分子组成无关。1801 年,道尔顿(J. Dalton)提出:“混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。”这就是混合气体的分压定律。所谓分压,就是指在混合气体中每一种组分气体单独占有与整个混合气体相同体积时的压力。分压定律可用下式表示:

$$\begin{aligned} p &= p(A) + p(B) + \cdots + p(i) \\ \text{或} \quad p &= \sum p(i) \end{aligned} \quad (1-2)$$

式中,  $p$  为混合气体的总压力,  $p(i)$  为组分  $i$  气体的分压。

分压定律可由理想气体状态方程直接导出。由于理想气体状态方程与气体的分子组成无关,所以它对混合气体同样适用。设在混合气体中组分气体 A、B、C…… $i$  的物质的量分别为  $n(A)$ 、 $n(B)$ 、 $n(C)$ …… $n(i)$ ,总压力为  $p$ ,根据(1-1a)式可写出:

$$\begin{aligned} p &= \frac{nRT}{V} \\ &= [n(A) + n(B) + n(C) + \cdots + n(i)] \frac{RT}{V} \end{aligned}$$

$$= \frac{n(A)RT}{V} + \frac{n(B)RT}{V} + \frac{n(C)RT}{V} + \cdots + \frac{n(i)RT}{V}$$

$$= p(A) + p(B) + p(C) + \cdots + p(i)$$

即

$$p = \sum p(i)$$

这就导出了(1—2)式。

如果将理想气体状态方程分别应用于整个混合气体和其中的  $i$  组分气体,则有:

$$pV = nRT$$

$$p(i)V = n(i)RT$$

两式相除得:

$$\frac{p(i)}{p} = \frac{n(i)}{n} = x(i)$$

或

$$p(i) = x(i) \cdot p \quad (1-3)$$

式中,  $p(i)$ 、 $n(i)$  分别为混合气体中组分  $i$  的分压和物质的量,  $p$ 、 $n$  为混合气体的总压力和总的物质的量,  $x(i)$  为  $i$  组分的物质的量分数。(1—3)式表明:混合气体中组分  $i$  的分压等于该组分的物质的量分数与总压力的乘积。这是分压定律的另一种表达形式。

在实际应用中,混合气体的组成常用各组分气体的体积百分数来表示。设想在恒温下把混合气体分离成各个单独组分,并使其与混合气体具有相同的压力,此时组分气体所占有的体积称为该组分的分体积。同样根据(1—1a)式可得:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$V(i) = \frac{n(i)RT}{p}$$

两式相除得:

$$\frac{V(i)}{V} = \frac{n(i)}{n} = x(i)$$

$\frac{V(i)}{V}$  称为组分  $i$  的体积分数,也就等于物质的量分数。同时还可以看出:

$$V = \frac{nRT}{p}$$

$$= [n(A) + n(B) + \cdots +] \frac{RT}{p}$$

$$= \frac{n(A)RT}{p} + \frac{n(B)RT}{p} + \cdots + \frac{n(i)RT}{p}$$

$$= V(A) + V(B) + \cdots + V(i)$$

或

$$V = \sum V(i) \quad (1-4)$$

(1—4)式表明:混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。这称为分体积定律。

**例 1-2** 用 130 °C 的水蒸气(饱和压力为 273.58 kPa)与 1 200 °C 的焦炭反应生成水煤气



如果通入的水蒸气反应掉 70%, 问反应后混合气体中各组分气体的分压各为多少(设总压保持



273.58 kPa 不变)?

解:设通入的水蒸气为 100 mol,反应掉 70%,尚余 30 mol,由反应式知,应生成 70 mol CO 和 70 mol H<sub>2</sub>,混合气体总共是 170 mol,由此可知:

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{总})} = \frac{30 \text{ mol}}{170 \text{ mol}} = 0.18$$

$$x(\text{CO}) = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{总})} = \frac{70 \text{ mol}}{170 \text{ mol}} = 0.41$$

$$x(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)}{n(\text{总})} = \frac{70 \text{ mol}}{170 \text{ mol}} = 0.41$$

$$p(\text{H}_2\text{O}) = x(\text{H}_2\text{O}) \cdot p = 0.18 \times 273.58 \text{ kPa} = 49 \text{ kPa}$$

$$p(\text{CO}) = x(\text{CO}) \cdot p = 0.41 \times 273.58 \text{ kPa} = 112 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = x(\text{H}_2) \cdot p = 0.41 \times 273.58 \text{ kPa} = 112 \text{ kPa}$$

有时当混合气体成分稳定不变时,我们可以把混合气体当作一种纯气体,使用平均摩尔质量进行各种运算。若设混合气体中组分 A、B、C……的物质的量分数分别为  $x(A)$ 、 $x(B)$ 、 $x(C)$ ……,相应的摩尔质量为  $M(A)$ 、 $M(B)$ 、 $M(C)$ ……,则混合气体的平均摩尔质量  $\bar{M}$  定义为:

$$\bar{M} = x(A) \cdot M(A) + x(B) \cdot M(B) + x(C) \cdot M(C) + \dots = \sum x(i) M(i) \quad (1-5)$$

例如空气组成的体积百分数为 78% N<sub>2</sub>, 21% O<sub>2</sub>, 1% Ar。因为混合气体中各组分气体的体积百分数即为体积分数,也等于物质的量分数,故空气的平均摩尔质量为:

$$\bar{M} = 0.78 \times 28 + 0.21 \times 32 + 0.01 \times 39.9 = 28.96$$

若欲知空气在标准状况下的密度,可由(1-1c)式知:

$$\rho = \frac{p\bar{M}}{RT} \quad (1-6)$$

把空气当作一种纯气体看待,  $\bar{M}$  用平均摩尔质量,则

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{101.325 \times 10^3 \text{ Pa} \times 28.96 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \end{aligned}$$

### 1.3 液体

液体没有固定的形状,但有一定体积,一定流动性,一定的掺混性,一定的表面张力和沸点。液体能像气体那样流动,故两者合称为流体。液体与气体相比,它的密度要高得多,这说明物质处于液态时分子间的距离要比气态时小得多。液体分子相互靠得很近,分子间的相互作用不能忽略。这种相互作用使液体具有一定的体积,但不能保持一定的形状。液体的可压缩性比气体差得多而又略大于固体。由于液体的体积随压力或温度的变化而引起的改变很小,所以它们的状态方程可近似认为  $V \approx \text{常数}$ 。

若要计算质量为  $m$  的液体或固体的体积,只需查得它们在某温度下的密度  $\rho$ ,即可由体积和密度的关系式求出:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

不同种液体相互混合时,有的可以完全互溶,有的只能部分互溶,有的甚至基本不互溶,这说明不同种液体分子间的相互作用很不相同。一般来说,在不发生化学反应的情况下,不同种的两类液体混合时,它们之间的分子相互作用愈相近(似),则互溶得愈好,反之,则不互溶。显然,液体的性质介于气体与固体之间。因为对液体的结构了解甚少,因此,对液体性质的研究还有待深入。本节我们仅就与液体蒸气压有关的一些问题进行讨论,并适当介绍液体表面现象的一些知识,其它问题将在另外的课程中解释(如《物理化学》、《流体力学》等课程)。

### 1.3.1 气—液平衡

当对某一气体逐步增大压力时,气体分子间的距离不断减小,分子间力(见后面有关章节)不断增大,最后当分子间力超过由于分子热运动使分子相互离开的趋势时,气体就转化成液体,这个过程叫做凝聚(或液化)。对于一定的物质而言,分子间力是有一定大小的,所以分子间力能否克服分子热运动的逃逸能力,不仅取决于施加压力的大小以使分子间距离缩短的程度,而且还取决于温度的高低。只有当气体冷却到某一温度  $T_c$  或更低时,才能用加压的办法使气体液化。每一种气体都有一特征的  $T_c$ ,称为临界温度。例如氨( $\text{NH}_3$ )的  $T_c$  是 405.6 K,二氧化碳是 304.2 K、氧气是 154.8 K、氦为 5.2 K。

在临界温度以下,气体转化为液体,但分子的热运动并未停止,处于液体表面的少数分子能克服分子间力,重新飞逸出液面变成气体,此过程称为液体的蒸发(或气化)。如果把液体放置于密闭的容器中,蒸气分子则不致逃走,已形成的蒸气分子又可能重新撞到液面上而凝聚为液态。蒸发与凝聚两个过程同时进行,但开始时前者居优势,所以气相中分子逐渐增多,随后分子返回液相的机会增大,到了一定程度,单位时间内分子的出入数目相等,此时两个过程达到平衡:



此时,液体的蒸发和气体的凝聚似乎已经停止,但实际上这两个过程仍在不断进行,只是它们的速度相等而已。因此,这是一种动态平衡。处于动态平衡的气体叫做饱和蒸气,饱和蒸气对密闭容器的器壁所施加的压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。

### 1.3.2 蒸气压

上述密闭容器的盖子若是一个活塞,在恒温条件下用它来调节容器的体积,可发现蒸气压是不随容器体积的变化而变化的,也不随液体量的多少而变化。这是因为当体积增大后,单位体积中气体分子数减少(即气体密度减小),破坏了平衡,此时会有更多的分子从液体中逸出,以达到新的平衡,故蒸气压仍维持原值。反之,当容器体积减小时,单位体积中气体分子数目增加,就会有更多的气体分子凝聚,达到平衡时蒸气压也和原来一样。液体犹如一个气体分子的“大仓库”,它随时调节气体密度的大小,所以在一定温度下,液体的蒸气压是一个定值,而与气体的体积和液体的量无关。

蒸气压是液体的重要特性之一,它是温度的函数。液体蒸气压随温度有明显的变化,当温度升高时,分子的动能增加,表面层分子逸出液面的机会增加,随之气体分子返回液面的数目也逐渐增

多,直到建立起一个新平衡状态。这个过程的结果是蒸气压增大。表 1-1 列出了水在不同温度下的蒸气压数据。

表 1-1 水在不同温度时的蒸气压(kPa)

$T/K$	$p(\text{H}_2\text{O})$	$1/T$	$\lg p(\text{H}_2\text{O})$
273	0.611	0.003 66	-0.21
293	2.333	0.003 41	0.37
313	7.372	0.003 19	0.87
333	19.932	0.003 00	1.30
353	47.342	0.002 83	1.68
373	101.325	0.002 68	2.01

若将表内水的蒸气压对温度作图,即可得一条曲线,叫做蒸气压曲线,如图 1-1(a)所示。若将  $p(\text{H}_2\text{O})$  的对数  $\lg p(\text{H}_2\text{O})$  对  $1/T$  作图则得一条直线,如图 1-1(b)。

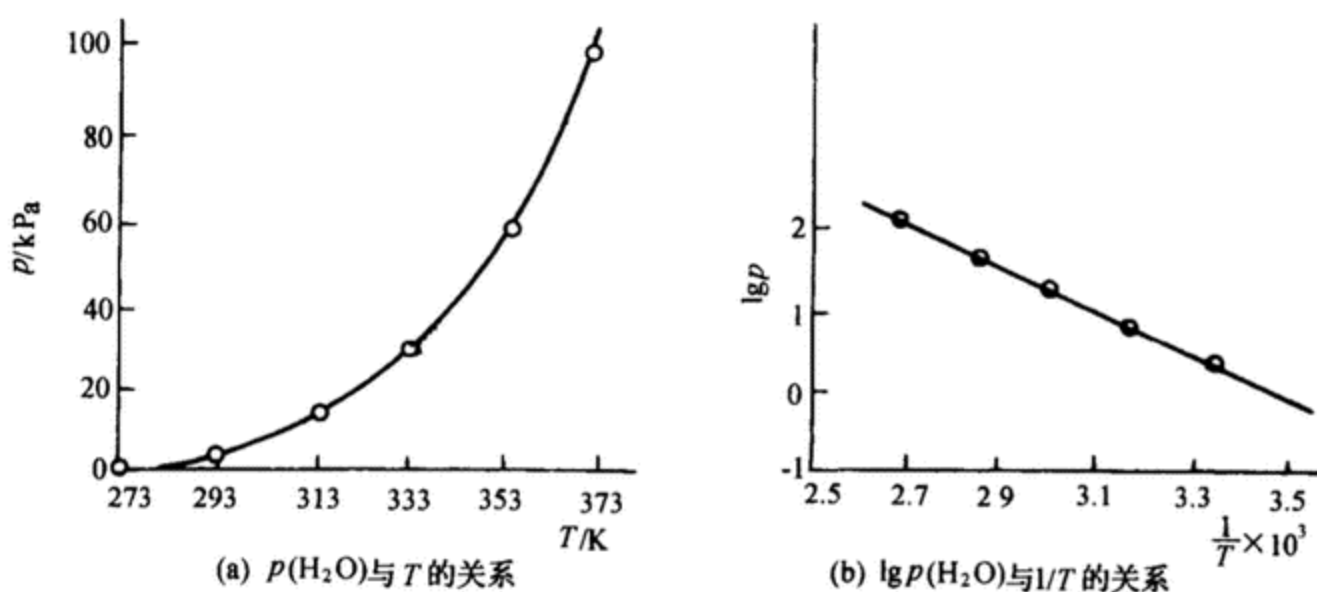


图 1-1

图 1-1(b)的直线关系可用如下通式表示:

$$\lg p = \frac{A}{T} + B \quad (1-7)$$

式中,  $A$  是直线的斜率,  $B$  是截距。  $A$  和  $B$  是液体的特性常数。  $A$  与液体的蒸发热有关, 这种关系可用下式表示:

$$A = -\Delta_v H_m^\ominus / (2.303R) \quad (1-8)$$

式中,  $\Delta_v H_m^\ominus$  是摩尔蒸发热 ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  是气体常数。代入(1-7)式可得:

$$\lg p = \frac{-\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 RT} + B \quad (1-9)$$

利用(1-9)式,即可由一个温度下的蒸气压求得另一温度下的蒸气压:

在  $T_2$  时:

$$\lg p_2 = \frac{-\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 RT_2} + B$$

在  $T_1$  时:

$$\lg p_1 = \frac{-\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 RT_1} + B$$

两式相减即得:

$$\lg p_2 - \lg p_1 = \frac{-\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

或

$$\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H_m^\ominus}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (1-10)$$

**例 1-3** 苯在  $50^\circ\text{C}$  时的蒸气压为  $36.3\text{ kPa}$ , 苯的蒸发热为  $30.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求  $60^\circ\text{C}$  时苯的蒸气压。

**解:**  $T_1 = 273.15 + 50 = 323.15\text{ K}$ ,

$T_2 = 273.15 + 60 = 333.15\text{ K}$ ,  $p_1 = 36.3\text{ kPa}$ ,

$\Delta_v H_m^\ominus = 30.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 代入(1-10)式得:

$$\begin{aligned} \lg \frac{p_2}{36.3} &= \frac{30.5 \times 10^3\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \left( \frac{333.15\text{ K} - 323.15\text{ K}}{333.15\text{ K} \times 323.15\text{ K}} \right) \\ &= 0.139 \end{aligned}$$

$$\frac{p_2}{36.3} = 1.378\text{ kPa}$$

所以

$$p_2 = 1.378\text{ kPa} \times 36.3 = 50.03\text{ kPa}$$

### 1.3.3 沸点

温度升高, 液体的蒸气压增大, 当温度升高到某一值时, 蒸气压与外界压力相等, 此时气化在整个液体内进行, 此现象称之为沸腾, 而此时的温度则称为液体的沸点。很明显, 液体的沸点与外界压力有关。若外界压力增大, 液体的沸点将升高; 外界压力减小, 液体的沸点则降低。当外界压力为标准压力  $101.325\text{ kPa}$  时, 液体的沸点称为正常沸点。在  $100^\circ\text{C}$  时, 水的蒸气压刚好达到  $101.325\text{ kPa}$ , 所以水的正常沸点为  $100^\circ\text{C}$ 。

液体在沸腾过程中总会有许多气泡不断地从液体内部逸出, 气泡的生成必须有形成气泡的中心, 例如微小的气泡、尘粒、晶体的尖端边角等。当气泡形成后则由小到大直至升到液体表面而破裂。由于表面张力的关系, 气泡中的压力必须大于外界压力才能得以存在。气泡愈小, 气泡中的压力就愈大, 因而需要的温度也愈高。所以, 对于极干净的水必须将温度升高到沸点以上才能生成气泡。气泡生成以后增大到一定程度就逸出表面, 水就立刻沸腾, 同时温度也就立刻回降到正常沸点, 这种现象叫做“过热”。过热现象是产生暴沸引起事故的根由, 尤其是在处理易燃液体时, 随气泡喷溅出的液体与加热火焰相遇会引起火灾。搅拌和加入沸石或碎瓷片等是减少“过热”, 防止暴沸的常用办法。

### 1.3.4 液体的表面张力

液体内部的分子与表面层分子所受的作用力是不相同的。在液体内部, 分子受周围其它分子的吸引力是对称的, 而表面层分子受周围其它分子的吸引力是不对称的。因为表面层分子是处在



气体与液体的界面上,气相分子对它吸引力较小,而液体内部分子对它的吸引力较大(图 1-2),因此,表面层分子有朝液体内部迁移的趋势,所以液体表面常显示出自动收缩的现象。

若在一金属环中有一液膜(图 1-3),如欲保持液膜不收缩,就必须加一与液膜相切的力  $F$ ,边长  $l$  越长,则  $F$  值越大。 $F$  与  $l$  的关系为  $F = \sigma \cdot l \times 2$  (由于膜有两个表面,故乘以 2)。式中比例系数  $\sigma$ ,相当于单位长度上与液面相切的收缩表面的力,简称为表面张力。

液体的表面张力是液体的基本物理性质之一。它与温度、压力等因素有关。一般来说,液体表面张力随温度升高而降低。而不同种液体的表面张力差异很大,说明表面张力是液体分子间作用力的结果。

气、液表面存在表面张力,同样,液—液、液—固、固—固的两种不同物质接触时,也存在界面,在界面上的分子同样受到不对称的吸引力,也存在使界面缩小的趋势,即界面张力。

表面张力或界面张力的存在产生了许多界面现象:把液态农药喷在固态的植物叶面上时,农药常呈球状而滴落,失去其作用;玻璃管中的水显凹月形;防雨布上不沾雨水;再光滑的固体表面总是布满尘埃;活性炭可以吸附脱色等等。人们可以利用对表面现象的研究成果,为工农业生产和日常生活服务。如降低表面张力可以增强农药的药效、增强洗涤效果,而增强表面张力可以使防雨布真正地防水,增大活性炭脱色能力。

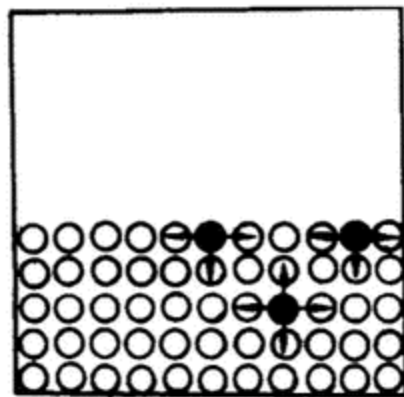


图 1-2 液体界面示意图

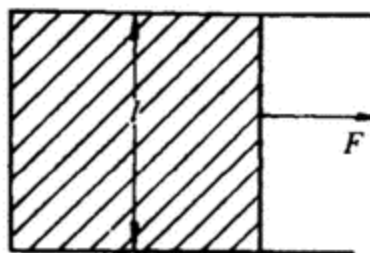


图 1-3 表面张力示意图

## 1.4 固体

固体不仅具有一定的体积和形状,而且不能流动。固体可由分子、离子或原子等粒子组成,这些粒子靠得很近,彼此间有着相当强的作用力,致使固体表现出一定程度的刚性和很小的可压缩性。固体内部的粒子不能自由移动,只能在一定位置上做热振动。固体物质可分为晶体和非晶体(或无定形体)两大类。通常所说的固体是指晶体而言,无定形体可看作是一种不流动的“过冷液体”。

晶体与非晶体有些相似之处,但有更多的不同特征:

(1) 晶体具有规则的几何形状,非晶体则没有。如氯化钠、石英、雪花等都是晶体,各有特殊的几何形状;而玻璃、沥青、石蜡等则都是非晶体,它们没有清晰的几何形状。

(2) 晶体具有固定的熔点,非晶体无固定的熔点。例如,在标准压力下,冰的熔点为  $0^{\circ}\text{C}$ ,纯氯化钠的熔点为  $801^{\circ}\text{C}$ 。这些物质在熔点以上呈流体,熔点以下呈固态,在熔点时液态和固态共存。而非晶态如玻璃受热时只是慢慢软化而成液体,没有固定的熔点。

(3) 晶体显各向异性,非晶体显各向同性。如在石英表面上涂一层石蜡,用热的针尖接触石蜡,接触点周围石蜡熔化呈椭圆形,用玻璃代替石英则呈圆形。这表明石英各个方向导热性不同,而玻璃各个方向上导热性都是相同的。此外,晶体和非晶体在导电性、膨胀系数、折光率等方面也



都显示类似的差别。晶体的各向异性是它内部粒子有规则排列的反映。

在容器中加热晶体,温度的升高使晶体中的粒子能量增大,振动加剧。在一定的温度和压力下,粒子的动能增大到足以克服它们之间的相互作用、粒子能够自由移动时,固体开始变成液体,达到液、固态动态平衡。这时温度不再升高,一直到全部固体变成液体,这一过程叫做固体的熔化,而相反的过程则称为凝固。在一定条件下,固体与其气体也可达到动态平衡。例如把冰放入密闭容器中,可测得一定温度下的冰与水蒸气平衡时的蒸气压。温度升高,冰的蒸气压增大。在一定条件下,固体越过熔化阶段直接变成气体的现象叫做升华,如寒冬的冰雪可直接变成水蒸气,而气体不经过液化阶段直接变为固体的过程叫做凝华,如晚秋初冬时的降霜即为一例。固体的性质与其晶体结构密切相关,此部分内容将在本书后面章节讨论。

### \* 液晶

某些物质因其具有很大的有序排列特征,以致其结晶受热变成液体的过程分为两个阶段:第一阶段只失去晶体的周期性,但仍保持其各向异性,这个中间状态叫做液态晶体(简称液晶);第二阶段失去各向异性后变成各向同性的真正液体。

液晶在外观上看是半透明或混浊的流体,它的力学性质像液体,可以自由流动,但其光学性质却像晶体有各向异性。液晶有一些奇特性质,如胆甾型液晶具有螺旋结构,随温度变化而对各种波长的光反射情况不同而显不同颜色,可以用它作温度指示器。向列型液晶随电压变化透明性不同,加电压后变成透明,液晶数码显示器就是利用了它的这种性质。现已发现几千种有机化合物能呈液态晶体,它们多为芳香族化合物。

## \* 1.5 等离子体

### 1.5.1 物质的第四状态——等离子态

随着温度的升高,物质的聚集状态由固态变为液态,再变为气态。若再进一步升高温度,部分粒子将发生电离,当电离部分超过一定限度(大于0.1%),此种状态物质的行为主要取决于离子和电子间的库仑力。由于带电离子的运动受电子磁场的影响,而使其成为导电率很高的流体,这种流体与固态、液态、气态的性质完全不同,而被称为物质的第四态。这种状态的物质中负电荷总数等于正电荷总数,宏观上呈电中性,所以又称为等离子体。

在地球上,自然界的等离子体比较少见,这是因为地球表面温度太低,不具备等离子体产生的条件。不过在特殊条件下,地球上也能产生等离子体。例如夏天的雷电就是空气被电离而产生的瞬时等离子体在发光。又如人工放电、加热、辐射,也可以引起分子或原子电离而形成等离子体。碱金属的蒸气只要加热到几千度就开始形成等离子体(如铯蒸气在1500 K时被电离的程度已相当大),但高度电离的等离子体则要加热到几万度才能形成。辐射方法只适用于非常稀薄的气体。在日常生活中也常遇到等离子体,如日光灯中的放电,霓虹灯中的放电等。此外,受控核聚变产生的高温等离子体,某些化学反应燃烧中产生的燃气等离子体,紫外线和X-射线、辐射电离以及气体激光等产生的等离子体都属于人工产生的等离子体。

与地球上的情况完全相反,在宇宙中约有99.9%以上的物质处于等离子态。在恒星内部,电离由高温产生;在稀薄的星云和星际气体内,电离由恒星的紫外辐射所引起。地球大气层上层受太

阳辐射的作用而形成的电离层也是由等离子体组成,远距离的无线电通讯就依靠这个电离层。由此可见,等离子体是宇宙中物质存在的普通形式。

### 1.5.2 等离子体化学及应用简介

一般来说,等离子体含有离子(主要为正离子)、自由电子、激发态原子和分子,以及自由基等极活泼的化学反应物种,这使其性质与前面介绍的“三态”物质有本质的区别,表现出许多自身的特点。比如,等离子体具有极强的导电性能,在磁场作用下,等离子体的粒子可以作有规律的运动,这种运动可通过磁场进行控制。对于等离子体基本性质的研究涉及到许多科学领域,如物理学、化学、气体动力学、电磁学等。近几十年来,研究和应用等离子体的科学有了迅速发展,其中等离子体化学就是等离子体技术应用于化学领域而形成的一门新兴交叉学科,下面就作一简单介绍。

等离子体的化学反应行为有两个特点:第一个特点是反应的能量水平高。根据等离子体中离子温度与电子温度是否达到热平衡,可把等离子体分为热平衡等离子体和非平衡等离子体。在热平衡等离子体中,各种离子的温度几乎相等,约可达  $5 \times 10^3 \sim 2 \times 10^4$  K。如此高的温度既可作为热源进行高熔点金属的熔炼提纯,难熔金属、陶瓷的熔射喷涂,也可以利用等离子体中的活性物质进行超高温化学反应,如矿石、化合物的热分解还原,高熔点合金的制备,超高温耐热材料的合成等。

通常物质在“三态”下进行数千度以上的高温反应是极其困难的,仅反应器的材料就很成问题。等离子态则与任何容器并非直接接触,二者之间会形成一个电中性被破坏了的薄层,即等离子体鞘,使高温不会直接传导给器壁。还可用电磁场来约束等离子体,加之冷却等手段的运用等,即便是数万度的高温反应在技术上也易于实现。

在非平衡等离子体中也能进行高能量水平的化学反应。这时反应主要靠电子动能来激发,实际工作中电子动能大多为  $1 \sim 10$  eV;若折算成温度( $1$  eV 相当于  $11\,600$  K),则电子温度高达  $10^4 \sim 10^5$  K,而离子温度不过几百度乃至接近室温。

第二个特点就是能够使反应体系呈热力学非平衡态。在辉光放电条件下,物质只部分电离,存在大量的气体分子。又由于电子质量远比离子的小,整个体系的温度取决于分子、离子等重离子的温度。这样一来,尽管电子的能量很高,可激活高能量水平的化学反应,反应器却处于低温。此原理已应用于高温材料的低温合成、单晶的低温生长等过程。非平衡态的意义还在于克服热力学与动力学因素的相互制约。典型的例子是静高压法人工合成金刚石,按热力学分析,只要压力适当,石墨转变成金刚石在低温下并非不能自发进行。问题在于反应速率太低,以致于必须提供高温高压条件。若借助于非平衡等离子体,情况就不同了。例如用微波放电把适当比例的  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$  气激发成等离子体,便可在低于  $1.013\,3 \times 10^4$  Pa,  $800 \sim 900$  °C 条件下以相当快的生长速率( $1\,\mu\text{m/h}$ )人工合成金刚石薄膜。

等离子体化学就是利用上述两个特点来研究和应用等离子体的特性于化学领域中,它给我们提供了新的合成手段,制造出许多新的材料,并在金属加工、通讯、空间技术、电光源和医学等领域得到广泛的应用。

最后应当指出一点,把等离子体看作电离气体,其实并未包括等离子体的全部。实际上,像电解质溶液里面包含有能自由运动的正、负离子,能导电,所以是等离子体;金属具有固定在晶格中的正离子和自由电子,应该说是典型的固体等离子体。只不过气体等离子体被研究得最多,应用最广

罢了。

## 1.6 物质聚集状态的相互转化

通常条件下,物质以固、液、气三态存在。在一定条件下,固、液、气三态具有平衡关系,而改变条件则发生3种状态的相互转化,下面以纯水为例说明纯水的固、液、气三态在温度和压力改变时的相互转化规律。

前面已讨论了气体、液体和固体3种物态所分别表现的共同性特征及其一般规律。物质的聚集状态有时称它为相(相与态似乎可以通用,但用相更为严密)。3种物相之间相互转化也存在共同的规律。在讨论相变规律之前先介绍几个专业术语。

当研究物质变化规律时,实际上只能研究物质的有限部分,这种被人为划分出来作为研究对象的一部分物质或空间,称为体系(或系统)。体系以外的其它部分称为环境。例如,一只密闭烧瓶中一半盛水与冰的混合物,空余部分假定空气已全被除去,仅余水蒸气。我们要研究的冰、水、水蒸气的共存体就是一个体系,瓶和瓶外的部分就是体系的环境。体系中物理性质和化学性质完全均匀的部分称为相。例如,上述的体系中,冰、水、水蒸气三者在化学上虽然同属一种物质  $\text{H}_2\text{O}$ ,但三者的物理性质并不相同,所以体系中分为冰、水、水蒸气三个相。这种有二个或二个以上相组成的体系叫做多相体系或不均匀体系。食盐的水溶液是混合物体系,但它各处的组成和性质是一样的,所以,食盐溶液是一个单相体系或均匀体系。如果是饱和食盐溶液,下面还沉有未溶解的盐粒,则盐粒和盐水各成一相就成多相体系了。在同一体系中不同的相之间通常有界面分开,但有界面分开的并不一定是不同的相。例如,上述沉在底下的盐粒不论有多少粒都是盐的一个相,尽管各粒子之间有界面分开,但它们的组成和性质是一样的。

气、液、固三者之间的物态变化不是原物质转变成新物质,而是相变化。物质存在的状态一方面由物质的本性决定,另一方面与温度和压力有关。人们通常用相图来表明温度、压力与各种相变之间的关系,这种表达方法比用数据列表解释更加一目了然。各种物质都有一定的相图,这里以水为例对相图作一些简单介绍。

为了表示水的3种状态之间的平衡关系,以压力作纵坐标,温度作横坐标,可以画出体系的状态与温度、压力之间关系的平面图,这种图称为相图(或状态图)。图1-4为水的相图,可以看出,水的相图是由相交于一点O的3根线OA、OB、OC将全图划分成3个面(或区)AOB、BOC、AOC来组成的。

3个单相区:每个面代表只有1个相存在的区域,称为单相区。AOB为气相区,当温度和压力落在此面内时,只能以气相(水蒸气)存在;BOC为液相区,当温度、压力落在此面内时,只能以液相(水)存在;AOC为固相区,当温度、压力落在此面内时,只能以固相(冰)存在。面内温度、压力均可自由变化。

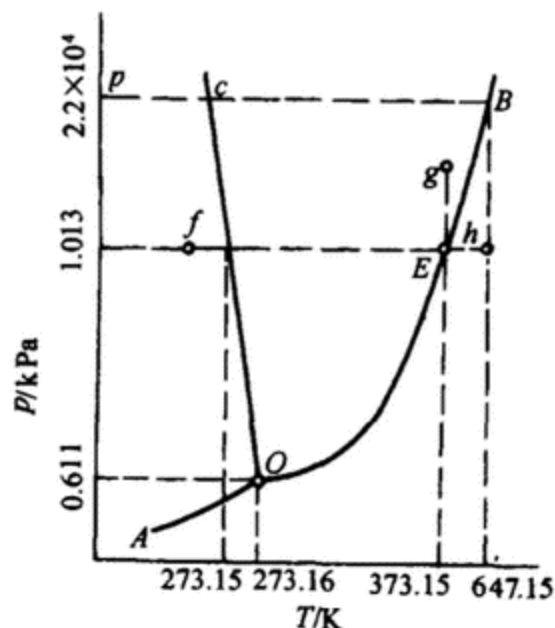


图1-4 水的相图



3 条两相平衡线:图中每一条线表示在平衡时两相可以共存的压力和温度,称之为两相平衡线。 $OB$  为液—气平衡线,当温度和压力处在  $OB$  线上时,液体水和它的蒸气处于平衡状态。 $B$  点的温度是  $374\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,称为临界温度(高于此温度时,不论施加多大的压力也不能使水蒸气液化); $B$  点的压力是  $2.21 \times 10^4\text{ kPa}$ ,称临界压力(临界温度时,使水蒸气液化所需要的压力);物质处于临界温度和临界压力的这一点称为临界点。 $OC$  为固—液平衡线,当温度和压力落在此线上时,冰和水成平衡的两相并存。这条线最好理解为凝固点随压力而变动的曲线,由于凝固点受压力的影响很小,曲线陡峭上升,这种曲线向左倾斜的情况不常见,水是少数几种随压力升高而凝固点降低的物质之一。 $OA$  为固—气平衡线,当温度和压力落在此线上时,则有冰和水蒸气成平衡的两相并存。每一根线上温度和压力只能自由选定其中的一个,另一个则随已选定的一个而定,不能再自由变动,否则就不复有两相并存。例如,在含有两相水蒸气和水的平衡体系中,若选定压力  $101.325\text{ kPa}$ ,温度就必定是  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,此温度可由图中  $OB$  线上的位置找得。

一个三相点:图中 3 条两相平衡线的交点  $O$  代表有 3 个相,即冰、水与水蒸气成平衡共存,此点称为三相点。此时温度和压力二者都不能自由选定,否则就不能有三相共存了。水的三相点的精确值由我国已故化学家黄子卿教授在 1938 年测定,其数值是  $0.009\text{ }^{\circ}\text{C}$  (约为  $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),  $0.610\text{ kPa}$ 。水的三相点不同于水的正常凝固点(即冰点  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),水的正常凝固点是指在  $101.325\text{ kPa}$  空气压力下固、液两相达平衡时的温度。这时与冰成平衡状态的水不是纯水,而是溶有空气的水溶液。

利用相图可以判断出在任一温度和压力下可能有哪个相存在,怎样的变化条件可以使某相消失或出现。例如,在图 1-4 中的  $f$ 、 $g$ 、 $h$  是分别位于三个单相区内的点,以  $h$  点来说,它代表  $101.325\text{ kPa}$  压力下温度处于超过  $373.15\text{ K}$  处。在这种条件下放置冰或水,它们是不能稳定存在的,必然会全部变成水蒸气。 $h$  点位于气相区正说明这一点。如果把处于  $h$  点的水蒸气在恒压下逐渐冷却,当温度达到  $373.15\text{ K}$  时到达  $E$  点,此时出现水和水蒸气的两相并存、互成平衡的情况;再冷却下去,则体系离开  $E$  点继续向左进入液相区,说明此时仅有水一个相能存在,而水蒸气相就会消失。不是说水在  $101.325\text{ kPa}$  压力下和低于  $373.15\text{ K}$  时也能蒸发吗?为什么这时水蒸气相又不能存在呢?因为在这里考虑的是与空气隔开的封闭体系,它受到外压的作用,但体系内的物质不会跑到环境中去。可设想此种体系处在一个有活塞将它与环境隔开的圆筒中,活塞可以自由上下,活塞连同上面的大气压加在一起共同构成  $101.325\text{ kPa}$  的压力,此时如果体系温度为  $373.15\text{ K}$ ,水的蒸气压恰为  $101.325\text{ kPa}$ ,正好与活塞及其以上压力相抗衡,所以,体系中允许有水、气两相共存。如果温度略低于  $373.15\text{ K}$ ,相当于线上  $E$  点稍向左移进入液相区,此时圆筒中水产生的蒸气压低于  $101.325\text{ kPa}$ ,顶不住活塞上的压力,活塞将压缩气相使它全部凝结成水,结果消灭了气相。

相变和相平衡是自然界和生产中经常出现的现象。物质都有各自的相图,认识相图有助于观察和了解物质状态的变化规律。

## 思 考 题

1. 比较和区别以下概念:

(1) 聚集状态与相

(2) 理想气体、混和气体与实际气体

(3) 沸点与沸腾

(4) 过冷与过热

(5) 晶体与非晶体

(6) 分压力与分体积

(7) 升华与蒸发

\* (8) 临界温度与临界状态

\* (9) 液体与液晶

\* (10) 电解质溶液与等离子体

2. 物质的聚集状态有几种? 它们各具什么特点?

3. 理想气体状态方程有何物理意义?

4. 影响蒸气压的因素是什么? 它们之间有何定量关系?

5. 碳与水在常温下不反应, 而高温时, 碳与水蒸气的反应却可以发生。这个例子说明物质存在状态对化学反应是有影响的。你能举几个例子来说明吗?

6. 什么叫相图? 水的相图中“一点”、“三线”和“三区”有何意义?

\* 7. 液晶、等离子体是特殊的物质存在状态吗? 请举例说明。

\* 8. 什么叫表面张力? 你能找出几个表面现象的例子吗?

## 习 题

1. 一个容积为 40.0 L 的氮气钢瓶, 在 22.5 °C 时, 使用前压力为 12.77 MPa, 使用后压力降为 10.20 MPa, 试计算总共用了多少千克氮气?

2. 0.039 6 g Zn—Al 合金片与过量的稀盐酸作用放出氢气, 在水面上收集氢气体积为 27.10 ml (24.3 °C, 101.0 kPa 压力下), 求该合金的百分组成 ( $p_{(\text{H}_2\text{O})} = 3.07 \text{ kPa}$ )。

3. 人在呼吸时呼出的气体组成与吸入空气的组成不同, 在 36.8 °C 与 101 kPa 时, 某典型呼出气体的百分组成是: 75.1%  $\text{N}_2$ , 15.2%  $\text{O}_2$ , 3.8%  $\text{CO}_2$ , 5.9%  $\text{H}_2\text{O}$ , 试求:

(1) 呼出气体的平均分子量

(2)  $\text{CO}_2$  的气体分压力

(3) 计算说明呼出气体比空气重还是轻? ( $\rho_{\text{空气}} = 1.29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )

4. 在合成氨生产中,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  若按物质的量 1:3 投料, 在 772.15 K 反应进行一段时间, 取样分析测得, 在  $3.04 \times 10^6 \text{ Pa}$  压力下,  $\text{NH}_3$  占总体积的 10.7%, 求混合气体各气体分压。

5. 某气态氮的氧化物中含氮的质量百分数为 30.5%。将该化合物 4.107 g 装入 0.5 L 的密闭容器中, 测得压力为 202.7 kPa、温度为 0 °C。试求在 S、T、P 条件下, 该气体的密度、分子量和分子式。

6. 已知水在 363 K 时的蒸气压为  $7.012 \times 10^4 \text{ Pa}$ , 计算水的蒸发热  $\Delta_v H_m^\ominus$ 。而在高山上, 气压为  $6.667 \times 10^4 \text{ Pa}$  时, 水的沸点为多少? 并说明高山上怎样把食物煮熟?



## 第二章

# 溶液和胶体

**内容提要** 溶液(含胶体)是物质主要存在形态之一。本章主要介绍各种溶液组成标度的表示方法及相互关系;稀溶液的通性及计算和应用;胶体溶液的一般特性。重点介绍稀溶液的通性、溶胶的胶团结构及其稳定性,并在此基础上简单说明表面活性剂和乳浊液的基本性质。

溶液在科研和工农业生产中有着重要意义,大部分的化学反应都是在溶液中进行的。生物体内的各类生化反应也都是在溶液中进行的。凡是由两种或多种成分组成的均匀的稳定体系称为溶液。从广义上讲,它可分为气态溶液、液态溶液、固态溶液,通常讲的溶液为液态溶液。溶液由溶质和溶剂组成,其中数量较少的组分称为溶质,数量较多的组分称为溶剂。一般没有特殊注明均指以水为溶剂。研究溶液的性质,除了对其进行定性研究外,还必须说明溶质与溶剂之间量的关系。

### 2.1 溶液的组成标度

溶液的组成标度,旧称“浓度”,在法定计量单位中“浓度”一词专指  $B$  物质的“物质的量浓度”。根据不同的需要,溶液的组成标度可以用不同的方法来表示,在此仅介绍几种在化学上常用的表示法。

#### 2.1.1 $B$ 的物质的量浓度

用符号  $c_B$  来表示,其定义为“物质  $B$  的物质的量除以溶液的体积”,即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (2-1)$$

式中,  $n_B$  为  $B$  物质的物质的量,  $V$  为溶液的体积。物质的量浓度的 SI 单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , 但常用的非 SI 单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由物质的量和摩尔的定义可知,在使用摩尔及包含摩尔导出的单位时,必须确定基本单元。其

基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其它粒子或这些粒子的特定组合。如  $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  等都可作为基本单元。因此,在使用物质的量浓度时,应注明物质基本单元,否则易引起混乱。如

$$C(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, C\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

### 2.1.2 溶质 B 的质量摩尔浓度

用  $b_B$  表示,其定义是:溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量,即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (2-2)$$

式中,  $n_B$  为溶质的物质的量,单位为 mol;  $m_A$  为溶剂的质量,单位为 kg; 所以质量摩尔浓度的 SI 单位是  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

使用质量摩尔浓度的优点在于不受温度变化的影响,因为体积和温度有关,而质量与温度无关。

**例 2-1** 1.0 g 氯化钠溶于 9.0 g 水中,试计算所得溶液的质量摩尔浓度。

**解:**  $M(\text{NaCl}) = 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$        $m(\text{NaCl}) = 1.0 \text{ g}$        $m(\text{H}_2\text{O}) = 9.0 \text{ g} = 0.0090 \text{ kg}$

$$b_B = \frac{1.0 \text{ g} / 58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.0090 \text{ kg}} = 1.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

### 2.1.3 B 的物质的量分数

B 的物质的量与混合物的物质的量之比叫物质的量分数,又称摩尔分数,用  $x_B$  表示,即

$$x_B = \frac{n_B}{n} \quad (2-3)$$

式中,  $x_B$  是无量纲的。对只含组分 A、B 的溶液, A、B 的摩尔分数分别为:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

该溶液的摩尔分数之和为:

$$x_A + x_B = 1$$

对任何一个多组分溶液,摩尔分数之和为:

$$\sum_B x_B = 1$$

本书后面章节中,以“浓度”代表“物质的量浓度”。

### 2.1.4 B 的质量分数

B 的质量与混合物质量之比称为 B 的质量分数,其表达式为:

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (2-4)$$

式中,  $m_B$  为 B 的质量,单位为 kg;  $m$  为混合物的质量,单位为 kg。

**例 2-2** 有 20.0% 的 KCl 溶液,试计算溶液的质量摩尔浓度和摩尔分数。

**解:** (1) 质量摩尔浓度的计算:

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{20.0 \text{ g}}{74.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.27 \text{ mol}$$

$$m_A = \frac{(100 - 20) \text{ g}}{1000 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}} = 0.08 \text{ kg}$$

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} = \frac{0.27 \text{ mol}}{0.08 \text{ kg}} = 3.38 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

(2) 摩尔分数的计算:

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{(100 - 20) \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 4.4 \text{ mol}$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} = \frac{0.27 \text{ mol}}{(0.27 + 4.4) \text{ mol}} = 0.058$$

## 2.2 稀溶液的依数性

溶液的某些性质与溶液中溶质的本性有关,例如溶液的颜色、体积的变化、溶液的密度、导电性等等;另外一些性质与溶液的浓度有关,而与溶质的本性无关,例如溶液的蒸气压、沸点、凝固点的变化及溶液渗透压的产生等等,这类性质叫依数性。当溶质是难挥发的非电解质,形成的是稀溶液时,这种依数性就表现得更规律,把它们称为稀溶液的通性。

根据水的相图,可以判断在某个压力和温度下,水所处的状态和该状态能否稳定存在。借助水的相图,有助于掌握稀溶液的依数性。

### 2.2.1 溶液的蒸气压下降

如图 2-1 所示,在一密闭容器中,一个烧杯盛有纯溶剂水,另一烧杯盛有浓糖水,经一段时间后,发现纯溶剂水不断转移到浓糖水的烧杯中。这是由于糖水的蒸气压比纯溶剂水的蒸气压低,结果在纯水的烧杯中不断有液态水蒸发为水蒸气,而水蒸气在糖水的烧杯中不断的凝结为液态水,体积不断增加。

一定温度下,任何纯液体的饱和蒸气压都是一个定值。而上述实验证明,某些溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低,这种现象叫做溶液的蒸气压下降。

溶液的蒸气压下降的原因有两方面,溶质分子和若干个溶剂分子形成了溶剂化分子,溶剂化分子一方面束缚了一些高能量的溶剂分子,另一方面又占据着一部分溶剂的表面,结果使得在单位时间内逸出液面的溶剂分子数相应地减少,达到平衡状态时,溶液的蒸气压必然比纯溶剂的蒸气压低。

1887 年,法国物理学家拉乌尔(F. M. Raoult 1832—1901)根据实验结果得出结论:在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压,等于在同温度下纯溶剂的饱和蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔

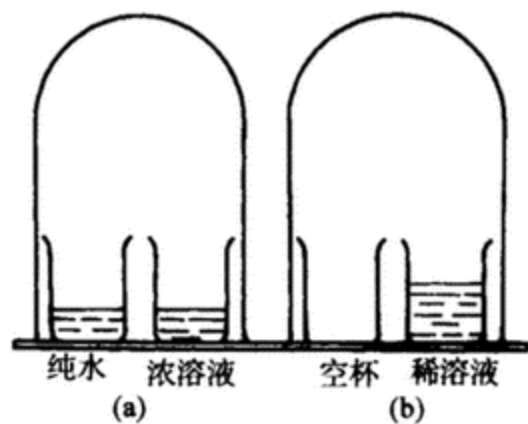


图 2-1 溶剂的转移  
(a)起始状态 (b)终止状态

分数,这就是著名的拉乌尔定律。

拉乌尔定律可以表示为

$$p = p_A^\ominus x_A \quad (2-5)$$

式中,  $p$ 、 $p_A^\ominus$  分别为温度  $T$  时溶液、纯溶剂的蒸气压,  $x_A$  为溶剂的摩尔分数。因为

$$\begin{aligned} x_A + x_B &= 1 \\ p &= p_A^\ominus (1 - x_B) = p_A^\ominus - p_A^\ominus x_B \end{aligned}$$

所以

$$\begin{aligned} p_A^\ominus - p &= p_A^\ominus x_B \\ \Delta p &= p_A^\ominus x_B \end{aligned} \quad (2-6)$$

式(2—6)表明,难挥发的非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的摩尔分数成正比,比例常数是纯溶剂在该温度下的饱和蒸气压。利用该式可计算溶液的蒸气压下降。

为了说明蒸气压下降与溶液质量摩尔浓度的关系,对(2—6)式可做如下变换。

$$p = p_A^\ominus \frac{n_B}{n_A + n_B}$$

在稀溶液中,因  $n_A \gg n_B$ , 所以  $n_A + n_B \approx n_A$ , 则  $\Delta p = p_A^\ominus \frac{n_B}{n_A}$

若以  $m_A$  表示溶剂的质量(单位为 kg), 用  $M_A$  表示溶剂的摩尔质量(单位为  $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 则

$$\Delta p = p_A^\ominus \frac{n_B}{m_A / M_A} = p_A^\ominus \frac{n_B}{m_A} M_A = p_A^\ominus M_A b_B$$

在一定温度下,  $p_A^\ominus M_A$  是一常数, 用  $K_p$  表示, 则

$$\Delta p = K_p b_B \quad (2-7)$$

式中,  $K_p$  为蒸气压下降常数, 它的大小只与溶剂本性有关。

该式表明稀溶液的蒸气压下降与溶液的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

物质潮解和溶液的蒸气压下降这一性质相联系。因为易潮解的固体表面吸收空气中的水分, 形成少量浓溶液, 此溶液的蒸气压低于空气中的水蒸气分压, 致使空气中的水蒸气将继续在固体表面凝聚, 使其继续潮解下去。所以实验室中常用强吸水性和易潮解的固体物质, 如  $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等来作干燥剂。植物的抗旱性也和溶液的蒸气压下降有关。当外界气温升高时, 有机体细胞内糖类水解增强, 从而增大了细胞汁液的浓度, 使细胞液的蒸气压下降, 致使水分蒸发缓慢, 这样, 植物在较高温度下能够保持必要的水分, 表现出一定的耐旱性。

### 2.2.2 溶液的沸点升高和凝固点下降

任何纯净物质, 在一定压力下都有固定的沸点和凝固点, 如果在一定溶剂中加入难挥发的溶质, 使溶液的蒸气压下降的同时, 会引起溶液的沸点升高和凝固点下降。液体的沸点是液体的蒸气压等于外界压力时的温度。由于溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压, 当温度达到纯溶剂水的沸点时 ( $T_b = 373.15 \text{ K}$ ), 溶液的蒸气压低于外压  $101.325 \text{ kPa}$ , 溶液不能沸腾, 若使溶液的蒸气压达到此时的外压, 必须升高温度, 当溶液的蒸气压达到外界压力时, 溶液开始沸腾, 此时的沸点为  $T'_b$ 。图 2—2 所示, 溶液的沸点高于纯溶剂水的沸点。而蒸气压下降的程度只与溶液的浓度有关, 因此,

溶液的沸点升高程度也只与溶液的浓度有关,与溶质的本性无关,其数学表达式为:

$$\Delta T_b = K_b b_B \quad (2-8)$$

式中,  $\Delta T_b$  为难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值;  $K_b$  为溶剂的沸点升高常数,其数值只与溶剂的性质有关,其物理意义可以这样理解:当  $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,  $\Delta T_b = K_b$ , 即  $b_B$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液的沸点升高值。但事实上,当  $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时已不是稀溶液了,故  $K_b$  是一个理论上的数值。

几种常用溶剂的  $K_b$  值列于表 2-1。

溶液的凝固点就是在一定外压下,溶液中溶剂的蒸气压与纯固态溶剂的蒸气压相等及固态、液态共存时的温度。水溶液的凝固点就是溶液中的水与冰达成平衡时的温度。

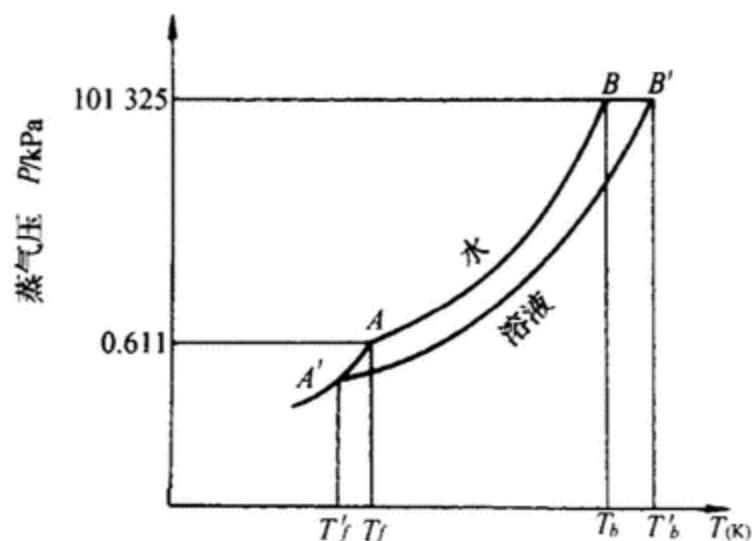


图 2-2 水和溶液的蒸气压曲线

表 2-1 常用溶剂的  $K_b$  和  $K_f$  值

溶 剂	沸点/K	$K_b/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$	凝固点/K	$K_f/\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水	373.15	0.512	273.15	1.86
苯	353.30	2.53	278.65	5.12
樟脑	481.40	5.95	451.55	37.7
二硫化碳	319.28	2.34		
四氯化碳	349.65	5.03		
氯仿	333.34	3.63	209.70	4.68
醋酸	391.65	3.07	289.75	3.90
萘	491.15	5.65	353.35	6.9

由于溶液的蒸气压下降,在  $0^\circ\text{C}$  时,水溶液的蒸气压小于  $0.611 \text{ kPa}$  (图 2-2),溶液不能结冰。随着温度的降低,冰的蒸气压曲线沿 AB 下降,其下降幅度比水的蒸气压曲线大,因此两条曲线可相交于一点。在 A' 点冰和溶液的蒸气压相等,此时固液两相共存,则对应  $T'_f$  就是溶液的凝固点。A' 点比 A 点温度低,溶液的凝固点比纯溶剂降低了。其原因也是溶液的蒸气压下降引起的,难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降也只和溶液的质量摩尔浓度成正比,而和溶质的本性无关。其表达式为:

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (2-9)$$

式中,  $\Delta T_f$  为溶液的凝固点下降值;  $K_f$  为溶剂的凝固点下降常数,其数值只与溶剂的性质有关。  $K_f$  也只具有理论上的物理意义,相当于  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液所引起的凝固点下降值。  $K_f$  值可从手册中查得。现把几种常用溶剂的  $K_f$  值列于表 2-1。

在实际中,常常根据难挥发非电解质稀溶液的沸点升高值,及凝固点的降低值与浓度的关系来



测定溶质的摩尔质量。由于凝固点下降常数  $K_f$  数值较大(大于沸点升高常数  $K_b$ ), 实验误差较小, 且溶液凝固时, 现象明显易观察, 凝固点较容易测定, 可精确到 0.000 1 K, 所以, 常用凝固点下降法来测物质的摩尔质量。

**例 2-3** 将 0.115 g 奎宁溶于 1.36 g 樟脑中, 所得的溶液其凝固点为 169.6 °C, 求奎宁的摩尔质量。

**解:**查表 2-1 知, 樟脑的凝固点为 451.55 K, 溶解奎宁后, 凝固点为 169.6 + 273.15 = 442.75 K,  $K_f = 37.70 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 溶液的凝固点下降值  $\Delta T_f$  为 451.55 - 442.75 = 8.80, 代入公式中, 则有

$$\Delta T_f = K_f b_B$$

$$b_B = \frac{8.80 \text{ K}}{37.7 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.233 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

设奎宁摩尔质量为  $M$ , 则

$$M = \frac{0.115 \text{ g}}{0.233 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1.36 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 363 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以奎宁的摩尔质量为 363 g·mol<sup>-1</sup>。

溶液凝固点降低的理论在实际中有很重要的应用。冬天为防止汽车水箱冻裂, 常在水箱中加入少量甘油或乙二醇, 以降低水的凝固点。食盐和冰的混合物是常用的致冷剂。在冰的表面撒上食盐, 盐就溶解在冰表面上少量的水中, 形成溶液, 此时溶液的蒸气压下降, 凝固点降低, 冰就要融化, 吸收大量的热, 故冰盐混合物的温度降低, 温度可降至 251 K。若用  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和冰的混合物, 温度可降至 218 K。因此, 冰盐混合而成的冷冻剂, 广泛的应用在水产品和食品的保存和运输中。在冬季, 建筑工人经常在泥浆中加入食盐或氯化钙, 也是利用这个道理。

溶液的凝固点降低也可解释植物的抗旱性和抗寒性。生物化学研究结果表明, 当外界温度降低时, 植物细胞中会产生大量的可溶性碳水化合物, 使细胞液浓度增大。细胞液浓度越大, 其凝固点下降越大, 因而细胞液在 0 °C 不结冰, 表现出一定的抗寒性。

**例 2-4** 在 50.0 g 水中加入 2.00 g 甲醇, 试计算该溶液的凝固点。(已知甲醇的摩尔质量为 32 g·mol<sup>-1</sup>)

**解:**甲醇的质量摩尔浓度  $b_B = \frac{(2.00/32) \text{ mol}}{50 \times 10^{-3} \text{ kg}} = 1.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

$$\Delta T_f = K_f b_b = T_f - T'_f$$

水的  $T_f = 273.15 \text{ K}$

$K_f = 1.86$

所以  $T'_f = T_f - K_f b_B = 273.15 \text{ K} - 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.25 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 270.82 \text{ K}$

### 2.2.3 溶液的渗透压

如果把一杯浓蔗糖溶液和一杯水混合, 片刻后就得到均匀的稀蔗糖溶液, 这种现象称为扩散。但如果在浓蔗糖溶液和水之间用半透膜分开, 会发生什么现象呢? 可以做如图 2-3 所示的实验。一个连通器的中间, 用一个只让溶剂分子通过, 而不允许溶质分子通过的半透膜隔开, 左边盛纯水, 右边盛蔗糖溶液, 使两边液面高度相等。经过一段时间后, 我们将会发现, 右边的液面会逐渐升高, 而左边液面将逐渐下降, 直到右边液面比左边液面高出  $h$  为止。这说明溶剂分子通过半透膜进入

到溶液之中。这种溶剂分子从一个液相通过半透膜向另一个液相扩散的过程叫渗透。

水分子既可以从纯水向溶液中扩散,也可以从溶液向纯水中扩散。扩散速度与其浓度有关,由于两边水的浓度不同,所以水分子从水向溶液扩散比从溶液向纯水扩散的速度快,即单位时间内,水分子由纯水进入糖水数目比由糖水进入纯水中的数目要多。这样结果是水从纯水进入到糖水中去,使糖水的液面升高。随着渗透作用的进行,两边液面高度差增大,溶液一方的静水压增大,这样水分子从溶液进入纯水的速度加快,最后半透膜两边水分子扩散的速度相等,达到了渗透平衡。结果糖水液面比纯水液面高出  $h$ ,这段液面高度差所产生的压力称为该溶液的渗透压。如果在溶液液面上施加  $h$  高水柱静压大小的压力,就能阻止渗透作用的发生。为阻止渗透作用发生所需施加于液面上的最小压力叫做该溶液的渗透压。

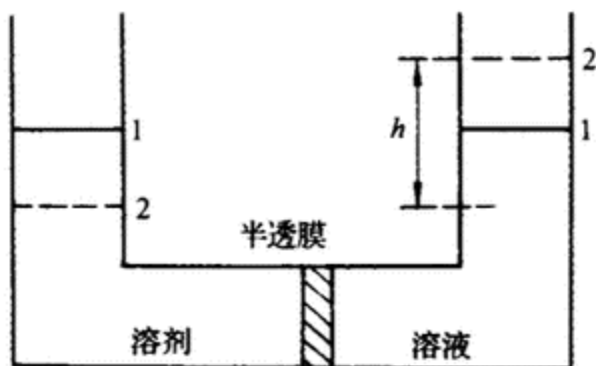


图 2-3 渗透现象

实验发现,在一定温度下,溶液的渗透压与溶液的浓度和温度有关。1886 年荷兰物理学家范特荷甫(J. H. Van't Hoff)根据实验结果指出:稀溶液的渗透压与溶液浓度和温度的关系为

$$\pi = c_B RT \quad (2-10)$$

式中,  $\pi$  为溶液的渗透压,  $R$  为气体常数。

从式(2-10)看出,非电解质稀溶液的渗透压与溶液的物质的量浓度及温度成正比,而与溶质的本性无关。这一结论叫范特荷甫定律。

上式适用于非电解质的稀溶液,对溶质是否挥发则无限制。

对很稀的水溶液来说,  $c_B \approx b_B$ , 所以式(2-10)也可写成:

$$\pi = b_B RT$$

在一定温度下,  $RT$  乘积是一常数,所以渗透压与溶液的质量摩尔浓度成正比。这与溶液的沸点升高及凝固点降低的公式相类似。

虽然渗透压的公式和理想气体状态方程形式上完全相同,但不能简单地认为气体压力和溶液渗透压产生的原因是相同的。气体的压力是由于气体分子碰撞器壁产生的,而溶液的渗透压并不是溶质分子运动产生的,溶液的渗透压是溶剂分子通过半透膜,从低浓度溶液向高浓度溶液扩散的结果。

利用渗透压的公式可以测定物质的摩尔质量。由于渗透压的测定较困难,所以一般只用来测定高聚物的摩尔质量,因为高聚物溶液溶质分子和溶剂分子大小相差悬殊,较易选一合适的半透膜。

**例 2-5** 25℃时,1 L 溶液中含 5.00 g 蛋清蛋白溶液,其渗透压为  $3.04 \times 10^2$  Pa,求蛋清蛋白的摩尔质量。

**解:** 设蛋清蛋白的摩尔质量为  $M$ , 质量为  $m_B$ , 则

$$\pi = \frac{n}{V} RT = \frac{m_B/M}{V} RT$$

$$M = \frac{m_B RT}{\pi V} = \frac{5.00 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298 \text{ K}}{3.04 \times 10^2 \text{ Pa} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3} = 40\,750 (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

就渗透而言,溶剂分子总是从低浓度溶液向高浓度溶液扩散。如果在浓度高的溶液一端施加外压,当外加压力为一定大时,溶剂分子就会从高浓度的一端向低浓度溶液一端渗透。使溶剂分子通过半透膜从溶液中或从浓溶液中被压出来的过程叫做反向渗透。利用反向渗透技术可以进行海水的淡化,也可进行废水处理。如果半透膜两边溶液的渗透压相等,则这两种溶液称为等渗溶液。渗透压高的溶液为高渗溶液,渗透压低的溶液为低渗溶液。

渗透现象在自然界随处可见,且在动植物生命过程中起着重要的作用。因为它是将水分布到活的有机体所有细胞中去的“原动力”,使水从植物的根部运送到高达数十米的顶端。细胞膜是半透膜,容易透水,几乎不能透过溶解于细胞液中的物质。水进入细胞中产生相当大的压力,能使细胞膨胀,这就是植物的茎、叶、花瓣等具有一定弹性的原因,同时能使植物远远地伸出它的枝叶,更好地吸收二氧化碳和接受阳光,使植物正常发育。当植物处于浓度较大(大于细胞汁液浓度)的溶液中时,水分将从细胞内转移到周围的溶液中去,引起细胞的干缩而发生细胞浆收缩现象。施肥不当,以致局部浓度过大,有时会使作物凋萎,引起烧苗现象。盐碱地不利于植物生长就是这个原因。所以,在农业上要采取改良盐碱地、压碱洗盐和施用适量化肥并及时浇水等措施。

渗透现象与动物及人的生理活动密切相关。人体组织中许多膜,如细胞膜、膀胱膜等都具有半透膜的性质,因而人体的体液如血液、细胞液、组织液等都有一定的渗透压。淡水鱼和海水鱼不能交换环境生活,人在河水中长时间游泳睁开眼睛会感到疼痛,在海水里则无不适之感,这是因为海水的浓度接近眼睛组织的细胞液的浓度;对动物及人输液或注射时,必须使用与体液渗透压相等的等渗溶液,如0.9%的生理盐水和5%的葡萄糖溶液,否则,将引起血细胞肿胀或萎缩而产生严重后果。

稀溶液的各项通性,概括起来就是稀溶液定律(或称拉乌尔—范特荷甫定律),即难挥发非电解质稀溶液的性质只与溶解于一定量溶剂中的溶质的物质的量成正比,而与溶质的本性无关。

难挥发非电解质稀溶液的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。因为在浓溶液中,溶质分子间以及溶质与溶剂分子间的影响显著,溶液中情况复杂,且溶质的本性也起一定的作用,简单的定量关系不存在。一般溶液的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时,依数性关系较好。电解质溶液中,由于溶质分子的电离,使溶液中的溶质粒子数增多,且离子间相互作用大,依数性的定量关系也不适用,必须在实验的基础上加以校正。

## 2.3 胶体溶液

胶体在工农业生产、日常生活中有着十分重要的意义。现代的工业生产,如纺织、橡胶、食品、冶金等行业都离不开胶体化学的基本理论。

### 2.3.1 分散系

在日常生活中,经常可以碰到像牛奶、矿石、氯化钠水溶液等一系列的混合体系,这些混合体系都是由一种或几种物质分散在另一种物质中所形成的,我们把这些体系叫做分散系。其中被分散

的物质叫做分散质,而容纳分散质的物质叫做分散剂。例如氯化钠、奶油、蛋白质、乳糖及矿物均为分散质,水和岩石则为分散剂。

### 2.3.2 分散系的分类

按分散质颗粒大小不同,分散系可分为三类,见表 2-2。

表 2-2 按分散质颗粒大小分类的各种分散系

类 型	颗粒大小 (nm)	主 要 特 征
粗分散体系 (悬浊液和乳状液)	>100	粒子不能透过滤纸,不扩散,在一般显微镜下可以看见
胶体分散体系 (溶胶、高分子溶液)	1~100	粒子能透过滤纸,但不能透过半透膜,扩散速度慢,在普通显微镜下看不见,在超显微镜下可以分辨
小分子或小离子分散体系 (真溶液)	<1	粒子能透过滤纸与半透膜,扩散速度快,无论普通显微镜还是超显微镜均看不见

在分散系中,分散质与分散剂可以是气、液、固 3 种聚集状态。按照它们聚集状态的不同,将分散系分为九类,如表 2-3 所示。

表 2-3 按聚集状态分类的各种分散系

分 散 质	分 散 剂	实 例
气	气	混合气体,如空气
液	气	云雾
固	气	烟尘
气	液	泡沫
液	液	牛奶、豆浆
固	液	泥浆溶胶(氢氧化铁溶液)
气	固	乳石、泡沫塑料
液	固	珍珠、白宝石、肉冻
固	固	合金、有色玻璃

### 2.3.3 表面吸附

表面上的分子和内部分子所处的境况不同。如图 2-4 所示,表面分子比内部分子具有更高的能量,这部分能量称为表面能。表面积越大,表面能越高,体系越不稳定。因此,液体表面积有自动收缩到最小的趋势,以减小表面能。表面吸附也是降低表面能的有效途径之一。

吸附是指一种物质的分子自动聚集在另一种物质界面上的过程。具有吸附能力的物质称为吸



附剂,而被吸附的物质称为吸附质。例如活性碳吸附色素,活性碳为吸附剂,色素为吸附质。多孔性的固体物质如活性碳、骨炭和硅胶等都有较大表面积,因而具有显著的吸附能力,能吸附气体和液体。吸附气体是个可逆的过程,被吸附的分子脱离固体表面回到气体中去,这个过程叫做解吸。当吸附和解吸的速度相等时,吸附达到平衡。

溶液中的吸附,可分为两类:分子吸附和离子吸附。吸附剂对非电解质及弱电解质的吸附是分子吸附,对强电解质的吸附是离子吸附。离子吸附的一般规律为:

(1)离子选择性吸附 吸附剂从电解质溶液中选择吸附某种离子的现象,称为离子选择性吸附。一般认为固体吸附剂优先吸附与它组成有关的离子。例如对于氯化银固体来说,若溶液中有硝酸银,则  $\text{Ag}^+$  被优先吸附,而使固体界面上带上正电荷,  $\text{NO}_3^-$  离子则留在溶液中;若溶液中存在氯化钾,  $\text{Cl}^-$  离子是氯化银的组成离子,而被选择吸附在固体的表面,使固体带负电荷,  $\text{K}^+$  离子留在溶液中。

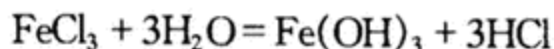
(2)离子交换吸附 当固体吸附剂从溶液中吸附与其组成不相关的某种离子时,根据吸附平衡方程式,置换出另一种符号相同的离子到溶液中,这种现象称为离子交换吸附。这是一个可逆的过程,进行离子交换的吸附剂叫做交换剂。被广泛应用的离子交换树脂是一种高分子的有机化合物,它含有很多羧基,能将羧基中的  $\text{H}^+$  与水中的金属离子( $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Na}^+$  等)进行交换。若以 R 表示树脂的其它部分,则上述交换过程为:



离子的交换吸附对土壤养分的保存和释放非常重要。例如施  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  肥料后,  $\text{NH}_4^+$  离子与土壤胶粒上吸附的  $\text{Ca}^{2+}$  等阳离子进行交换。

### 2.3.4 胶团结构及溶胶稳定性

现以氢氧化铁溶胶为例,说明胶团的结构。氢氧化铁溶胶是由三氯化铁水解制备的。



成千上万个  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  分子聚集成  $1 \sim 100 \text{ nm}$  大小的粒子,它是形成溶胶粒子的核心部分,叫做胶核。由于胶核具有很大的表面能,它在溶液中选择吸附了  $\text{FeO}^+$  离子而带正电荷,即  $\text{FeO}^+$  为电位离子。再由于静电吸引的缘故,带正电的固相表面继续吸引带负电的  $\text{Cl}^-$  离子,即  $\text{Cl}^-$  为反离子。其中一部分反离子( $\text{Cl}^-$ )与固相吸引得较牢固,它们与所有的电位离子一起,称为吸附层或固定层,而另一部分与固相结合不牢固的反离子,称为扩散层。通常认为吸附层中的离子由于受到固相的吸引较牢,在运动(如电泳)时,随同胶核一起运动(严格地讲,这个随胶核一起运动的固定层的边界,并非是吸附层与扩散层的分界线,而是比吸附层稍微扩张一些)。因此,把胶核以及紧紧包住它的吸附层在一起,看作一个独立的运动单位,称为胶粒。胶粒是带电的。而胶粒与扩散层在一起,构成电中性的胶

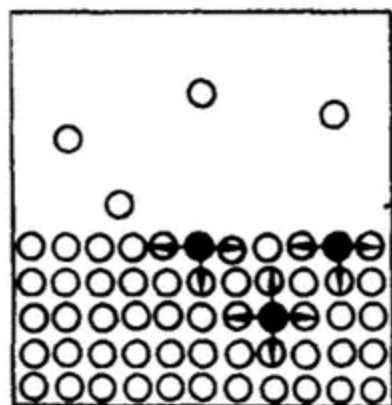


图 2-4 气液界面上分子受力情况

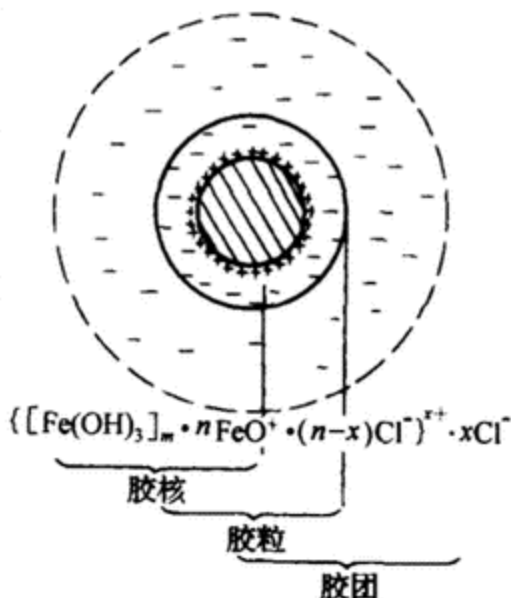
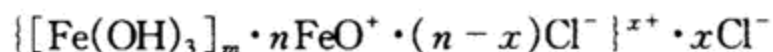


图 2-5 氢氧化铁胶团结构



团。氢氧化铁的胶团结构如图 2-5 所示。氢氧化铁溶胶的胶团结构式可写为:



### 2.3.5 溶胶的一般性质

胶体分散系是高度分散的多相体系。它可分为两类:一类是胶体溶液,又称溶胶。溶胶是固体分散在液体中而形成的多相分散系。另一类是高分子溶液,它是由高分子化合物所组成的溶液。这里我们主要研究的是溶胶,它具有以下性质。

(1)光学性质 在暗室中,当光线通过溶胶时,在与光束相垂直的方向进行观察,可以看到一条发亮的光柱。由于这种现象是丁达尔(J. Tyndall)首先(1869 年)发现的,故称为丁达尔现象。丁达尔现象是胶体所特有的,可以用它来区别溶液与胶体,如图 2-6 所示。

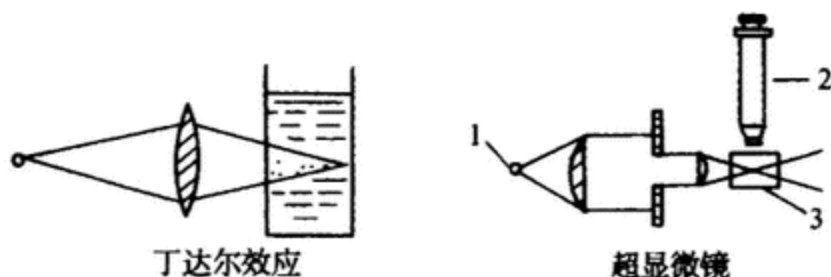


图 2-6 丁达尔现象和超显微镜

1. 光源 2. 显微镜 3. 样品池

丁达尔现象的本质是光的散射。当光线射到分散质颗粒上时,可以发生两种情况,一种是颗粒大于入射光的波长时,便发生光的反射;另一种是颗粒小于入射光的波长时,便发生光的散射。散射光的产生是由于入射光引起微粒中电子的振动,使粒子发射出与入射光具有相同频率的光,散射出来的光即所谓的乳光。溶胶中分散质的颗粒一般在 1~100 nm 范围内,而可见光的波长为 400~700 nm,因此,可见光通过溶胶就会发生光的散射现象。丁达尔现象是光散射的宏观表现。当光通过悬浊液或乳浊液时,由于粒子较大而没有散射现象,主要发生反射现象。而真溶液中的分散质以分子或离子存在,因此,光通过时,主要是透射。即使有乳光,也极其微弱。因此,根据丁达尔现象可用于溶胶的鉴别。

普通显微镜是看不到溶胶粒子的。根据溶胶对光的散射现象,设计和制造了超显微镜。超显微镜和普通显微镜的区别在于,超显微镜的光不是从下而上进入目镜,而是从侧面照射溶胶(图 2-6),因而在黑暗的背景上进行观察,会看到由于散射作用使溶胶粒子成为一个个的发光点。普通显微镜只能看到半径为 200 nm 以上的粒子,而超显微镜却能观察到 50~150 nm 的粒子。应该明确的是,超显微镜下观察到的不是分散系中的颗粒本身,而是散射光的光点。利用电子显微镜可观察到胶体粒子。

(2)动力学性质 利用超显微镜可以观察到溶胶中分散质的颗粒在不断地作无规则的运动,这种运动叫做布朗(Brown)运动,如图 2-7 所示。这个现象最早是由英国植物学家布朗在观察花粉悬浮液时发现的。布朗运动的产生,是由于分散剂分子的热运动不断地撞击溶胶粒子所引起的。溶胶粒子受四面八方分散剂分子的撞击,各个方向对粒子的撞击难以完全抵消,因而粒子时刻以不同的速度、沿着不同方向做无规则的布朗运

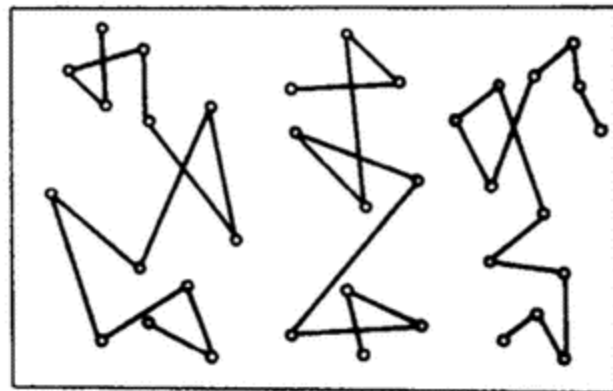


图 2-7 布朗运动

动。当然,溶胶粒子并不是完全处于被动状态,它们本身也有热运动。

对于粗分散系来说,由于分散质颗粒较大,瞬间从各方向受到介质分子无数次的撞击,结果这些撞击互相抵消,况且由于颗粒的质量大,具有较大的惯性,所以它所发生的运动也是非常细小而不易观察到的。但是对于较小的溶胶粒子,由于它所受到的撞击次数要少得多,因此,从各个方向对溶胶粒子的撞击,彼此不易完全抵消,在瞬间内可能某个方向受到的冲击力较大,便表现了布朗运动(图 2-8)。

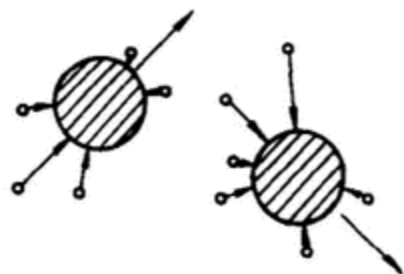


图 2-8 分散质分子对溶胶粒子的冲击

由于溶胶粒子的布朗运动,所以能自发地从浓度大的区域向浓度小的区域流动,即有扩散作用,但因粒子较大,所以扩散速度慢,比真溶液要慢许多倍。同理,溶胶也有渗透压,但渗透压很小,因为溶胶的稳定性小,通常不易制得很高的浓度。

(3)电学性质 溶胶的电学性质表现在它具有电动现象,即电泳和电渗。

将两个电极插入到电解质溶液中,接上电源,可以发生离子的迁移。如果把电极插入溶胶中,也可以看到同样的现象,即溶胶粒子的迁移,这说明溶胶粒子是带电的。

在外电场作用下,分散质颗粒在分散剂中定向移动称为电泳。电泳可在电泳管中进行,电泳管是个 U 形管。若向 U 形管中装入棕红色的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶,其上置无色的  $\text{NaCl}$  溶液,两液面间要有清楚的分界线,在 U 形管中插入电极,通电一段时间后,便能看到在阴极,棕红色的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的界面会上升,而在阳极端界面下降。这种现象证实了溶胶粒子的带电性,而且说明  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶是带正电的。如果让溶胶通过多孔性物质(如素烧瓷片、玻璃纤维等),胶粒被吸附而固定不动,通电后,分散介质将通过多孔性固体物质做定向移动,这种现象称为电渗,电渗可在电渗管中进行,如图 2-9 所示。

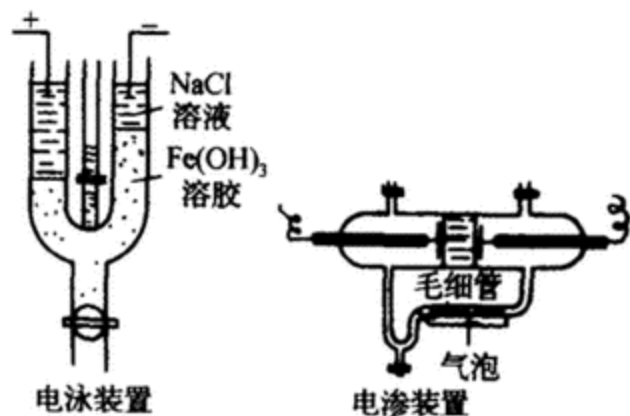
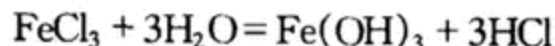


图 2-9 电泳装置和电渗装置

电动现象说明溶胶粒子是带电的,而带电的原因主要有以下两个方面:

①吸附作用。溶胶中的分散质颗粒具有较大的比表面积和较强的吸附作用,在电解质溶液中发生离子的选择性吸附,从而使溶胶粒子带上与被选择吸附的离子相同符号的电荷。例如用三氯化铁水解来制备氢氧化铁胶体,反应为

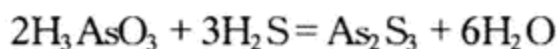


$\text{FeCl}_3$  水解是分步进行的,除了生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  外,还有  $\text{FeO}^+$  离子生成



由大量  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  分子聚集而成的溶胶颗粒,它优先吸附了与它组成有关的  $\text{FeO}^+$  离子而带正电荷。

又如制备硫化砷溶胶的反应为



溶液中过量的  $\text{H}_2\text{S}$  将进行电离



在这种情况下,  $\text{HS}^-$  离子被选择吸附而使溶胶带负电。因为  $\text{HS}^-$  离子是与  $\text{As}_2\text{S}_3$  组成有关的离子。

②电离作用。有些溶胶是通过表面基团的电离而带电的。例如硅酸溶胶的粒子,是由许多硅酸分子缩合而成。表面上的分子可以电离,电离后  $\text{H}^+$  进入溶液中,而  $\text{SiO}_3^{2-}$  与  $\text{HSiO}_3^-$  离子留在粒子表面而使粒子带负电荷。

(4)电动电位 由于吸附和电性吸引使胶核的表面形成了双电层,因此,从固体表面到溶液本体之间必然存在一定的电位差。溶液的双电层分成两部分,一部分紧密结合在固体表面上,称为紧密层;另一部分向溶液本体扩散,称为扩散层。实际上扩散层反离子还要分为两部分,在外电场的作用下,靠近固相的扩散层反离子会紧随固相做运动,称为固定层;而较远处的反离子则随液体介质运动,称为可动层。 $\zeta$  表示固定层与可动层界面上的电势,是可动层与溶液本体的电势差,称为 $\zeta$  电势,由于 $\zeta$  电势与电动现象密切相关,故称电动电势。双电层中电势的变化如图 2-10 所示。

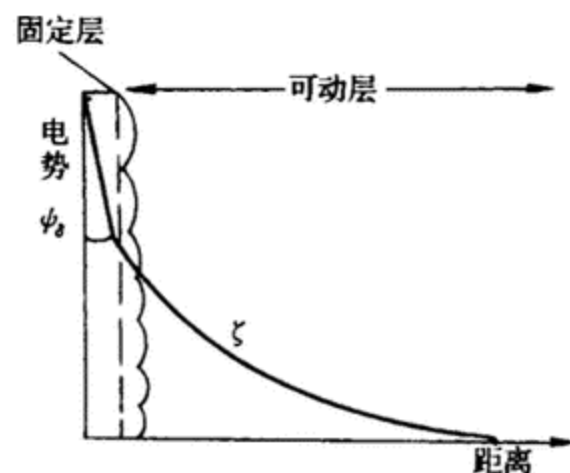


图 2-10 溶胶的电动电位

### 2.3.6 溶胶的稳定性和聚沉

(1)溶胶的稳定性 胶体分散系是高度分散的多相体系,它具有很大的表面积和很高的表面能。因此,从热力学角度看,体系中的胶粒有自发聚结而沉淀的倾向。然而,用正确方法制得的溶胶可以保存一定长的时间而不沉淀,这说明它又具有一定的稳定性。不稳定性是根本的、是主流的,而稳定性是相对的,是次要的。

溶胶的稳定性包括两个方面,即动力稳定性和聚结稳定性。

动力稳定性 从动力学角度看,溶胶粒子进行着剧烈的布朗运动,从而阻止了胶粒的下沉。真溶液也具有动力稳定性。而悬浊液下沉很快,不具有动力稳定性。

聚结稳定性 在胶体分散系中,仅有动力学稳定性,胶粒也会相互碰撞聚结在一起而沉淀。但事实上,很多溶胶都会保持一段时间,这说明除了动力学稳定性外,还有更重要的稳定因素,就是聚结稳定性。所谓聚结,是指分散质的粒子由小合并变大的作用。产生聚结稳定性的原因,一方面是由于胶粒具有双电层结构,它们带有相同的电荷而互相排斥。当胶粒之间相互靠近,扩散层部分互相重叠时,便产生排斥作用,使粒子互相分开,从而阻止了它们的聚结。另一方面,由于胶粒具有一层溶剂化膜(在水中就是一层水化膜),它具有一定的机械强度,也能阻止胶粒聚结。

(2)溶胶的聚沉 倘若溶胶的动力学稳定性和聚结稳定性遭到破坏,胶粒就会因相互碰撞凝结变大,最后同分散剂分离而沉淀出来,这种作用称为聚沉,也叫凝结。使溶胶聚沉的因素有很多,主

要从三个方面来讨论。

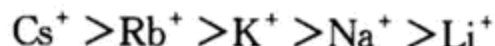
**电解质的聚沉作用** 溶胶的一个显著特点是对电解质非常敏感,少量电解质的加入就可引起溶胶的聚沉。电解质使溶胶聚沉的主要原因在于电解质加入溶胶中,使溶液中的离子浓度变大,电解质中与胶粒的电位离子符号相反的离子,会“压缩”扩散层,导致扩散层变薄,甚至“挤入”吸附层,逐步中和了胶粒表面的电荷,使电位下降,从而使粒子间主要表现为相互吸引而产生聚沉。

电解质的聚沉能力用聚沉值(凝结值)表示。聚沉值是指在一定时间内,使一定量的某溶胶完全聚沉所需电解质的最小浓度,一般用  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  表示。显然,聚沉值越小的电解质,聚沉能力越大。表 2-4 列举了某些电解质对  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  正溶胶和  $\text{As}_2\text{S}_3$  负溶胶的聚沉值。

表 2-4 不同电解质的聚沉值

$\text{As}_2\text{S}_3$ 负电溶胶		$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 正电溶胶	
电 解 质	聚沉值/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$	电 解 质	聚沉值/ $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
KCl	50	KCl	9.0
NaCl	51	NaCl	9.25
$\frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$	65	$\text{KNO}_3$	12.0
$\text{BaCl}_2$	0.69	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.195
$\text{MgCl}_2$	0.72	$\text{K}_2\text{SO}_4$	0.205
$\text{MgSO}_4$	0.80	$\text{MgSO}_4$	0.22
$\text{AlCl}_3$	0.093	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.096
$\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.096		

电解质对溶胶的聚沉作用,主要是异电荷的作用。负离子对带正电的溶胶起主要聚沉作用,而正离子对带负电的溶胶起主要聚沉作用。聚沉能力随离子电荷的增加而显著增大,此称为叔采—哈迪(Schulze—Hardy)规则。同价离子的聚沉能力亦不同,例如碱金属离子对负电性溶胶的聚沉能力顺序为



这种顺序称为感胶离子序。一般来说,任何价数的有机离子都有非常强的聚沉能力。

①溶胶相互聚沉作用。胶体粒子都带有一定的电性,若将带有相反电性的溶胶混合在一起,则会发生相互聚沉,这种现象称为溶胶的相互聚沉作用。但是相互聚沉作用的条件比较严格,只有在适当的比例时才会完全聚沉,否则聚沉不完全,甚至不聚沉。溶胶的相互聚沉对土壤结构有一定的影响。土壤中存在着电性不同的胶体粒子,它们之间的相互聚沉使土壤形成一定的物理构造,对改良土壤的物化性质有重要意义。天然水中常含有负溶胶,若加入明矾,其水解后形成正溶胶,二者相互中和,以达到净水的目的。

②高分子化合物对溶胶的作用。它的作用可以从两方面来讨论,一方面是对溶胶的稳定作用,另一方面是对溶胶的絮凝作用。在溶胶中加入一定量的高分子化合物,能显著提高溶胶的聚结稳定性。高分子化合物很容易吸附在胶粒表面,由于高分子链上一些基团的空间阻碍作用,使得两胶



粒在靠近时彼此不能深入、穿透,产生了排斥的势能,使两胶粒彼此分开,稳定了溶胶。在现代工业上,制造涂料、油墨等化工产品,都要加入一些高分子化合物,起到稳定溶胶的目的。土壤中常施化肥易造成土壤板结,就是因为化肥均是电解质,使土壤胶粒受到破坏。所以应兼施有机肥,其中含有蛋白质成分,对土壤起稳定作用。

但向溶胶中加入少量高分子化合物,多个胶粒同时吸附在同一个高分子链上,限制了胶粒的自由活动,相当于几个胶粒远距离聚集在一起,从而失去动力学稳定性而下沉,这种现象称为絮凝作用。近十几年,高分子絮凝剂广泛地应用在污水处理、造纸和食品等领域。农业上将一些高分子化合物施入土壤中,促进土壤团粒的形成,提高其通气保水的能力。

### 2.3.7 乳浊液与乳化作用

(1)表面活性物质 凡是溶于水中能显著降低水的表面能的物质,称为表面活性物质。例如肥皂、洗涤剂物质都是表面活性物质。从分子结构上来看,表面活性物质的分子都具有极性部分和非极性部分,极性部分如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COO}^-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 等基团,称为亲水基;非极性部分如碳氢链或芳香基团,它们是疏水的(或亲油的),称为憎水基。

现以普通肥皂为例,说明表面活性物质的作用机理。普通肥皂的主要成分为硬脂酸钠,其疏水基是 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-$ ,亲水基是 $-\text{COO}^- \text{Na}^+$ ,如图2-11所示。溶于水后,亲水基伸入水中,憎水基则翘出水面,定向排列在表面上。浓度达到一定大时,表面上的表面活性物质便达到饱和,形成单分子层(图2-12)。

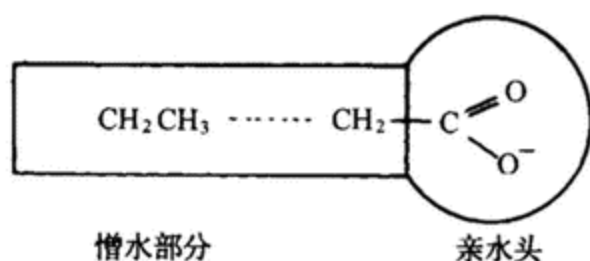


图2-11 肥皂分子模型

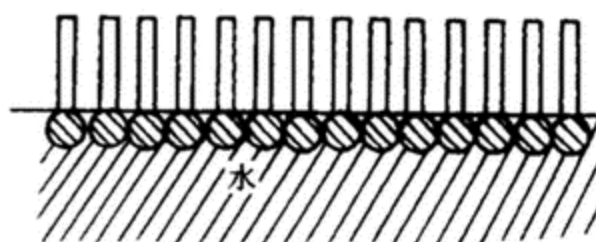


图2-12 肥皂分子在水面上的定向排列

(2)乳浊液与乳化剂 乳浊液是一种液体以小液滴分散在与它互不相溶的液体中所形成的粗分散系。通常乳浊液中一相是水,极性很大;另一相为有机液体,极性很小,习惯上将这些有机液体统称为油。乳浊液分为两类,一类是油分散在水中,简称为水包油型乳浊液(如牛奶),用O/W表示;另一类是水分散在油中(如开采出来的原油),简称为油包水型乳浊液,用W/O表示。

将油与水放在一起剧烈振荡所得到的乳浊液并不稳定,分散质的液滴互相碰撞会自动合并而最后分层,即乳浊液属于聚结不稳定体系。若想得到比较稳定的乳浊液,必须加入第三种物质作为稳定剂,这种物质叫做乳化剂。乳化剂的种类很多,通常是表面活性剂。乳化剂所起的作用叫乳化作用。将它们加入油—水体系后,它们便集中在油与水的界面上,极性基伸入水中,而非极性基伸入油中,定向排列起来,从而显著地降低了水与油的界面能,使体系趋于稳定。另一方面,乳化剂分子定向排列在界面上,所形成的具有相当强度的膜,会阻止液滴相互碰撞时的合并变大,从而增大了稳定性。



乳化剂的结构与性质的不同,在很大程度上决定着乳浊液的类型。关于乳化剂究竟如何决定乳浊液是 O/W 型还是 W/O 型,定向楔型理论认为:当乳化剂分子中亲水基截面大于亲油基的截面时,形成 O/W 型乳浊液,反之,则形成 W/O 型乳浊液。例如二价或三价

金属皂、高级醇类、高级脂类等都是亲油性的乳化剂,即是 W/O 型乳化剂,而钠皂则是亲水性的, O/W 型乳化剂(图 2-13)。极细的固体粉末也可以起乳化剂的作用。非极性的固体粉末,如碳黑,是一种 W/O 型乳化剂,而  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  等亲水性粉末是 O/W 型乳化剂。

乳浊液在制药、食品、涂料、石油钻探及民用洗涤剂等工业生产中有重要应用。在农业上经常使用的农药水溶性差,为了提高农药的杀虫效率,需加入适量的乳化剂。在生理上,乳化剂也起着重要作用。例如,脂肪在消化液中不溶,但经过胆汁的乳化作用,使脂肪乳化,利于肠壁的吸收。

### 2.3.8 凝胶

在一定的条件下,高分子溶液(如琼脂、明胶等)或溶胶(如硅酸等)的分散质颗粒在某些部位上相互连结,构成一定的空间网状结构,分散介质充斥其间,整个体系失去流动性,这种现象称为胶凝作用,这种体系称为凝胶。高分子化合物或溶胶粒子的链很长,在相互靠近时可以形成很多结合点,借助共价键、静电引力、分子间力、氢键等作用形成立体网状结构。根据分散质颗粒的性质,将凝胶分为刚性凝胶和弹性凝胶。刚性凝胶对液体的吸收没有选择性,吸液前后体积基本不变,一般是多孔性物质常用来作吸附剂。多数的无机凝胶属于这类。弹性凝胶对液体有严格的选择性,吸液前后体积有明显的变化。白明胶、琼脂等许多高分子都属于这类。含液量很多的弹性凝胶又称冻胶。

凝胶特殊的立体网状结构决定了性质上的特殊性。

(1)溶胀 干燥的弹性凝胶吸收蒸气或液体介质,体积显著增大的现象称为溶胀。溶胀分为有限溶胀和无限溶胀。凡能在某液体中逐渐溶胀,最后完全分散在液体中成为溶液,这叫做无限溶胀。例如鸡蛋白、阿拉伯胶能在水中无限溶胀。而只能溶胀到一定程度,并不发生溶解现象的,叫做有限溶胀。像纤维素在水中和硫化橡胶在有机溶剂中的溶胀都是有限溶胀。溶胀对植物的生理过程具有重要意义,种子只有在溶胀后才能萌发。

(2)离浆 新制得的凝胶,放置一段时间后,一部分液体会自动从凝胶中分离出来,凝胶体积缩小,这种现象叫做离浆,又称脱液收缩。例如血液静置时分出血浆,面包变硬,浆糊久置会析出水分。脱液收缩是绝大多数弹性凝胶的特性,是胶凝的继续,是溶胀的逆过程。

(3)触变 有些凝胶,例如低浓度明胶和细胞中的原生质,在外加某种机械作用下,如振动、搅拌,可以使之破坏而变为溶胶,而除去机械作用后又恢复凝胶状态,这种现象称为触变。浆糊越搅越稀,放置一段时间后变稠,就是触变现象。这种现象在自然界也普遍存在,草原上的沼泽地,外观似草地,脚一踩立即成稀泥,以致人陷入,这就是一种触变现象。

凝胶在现代生物学技术上有重要的意义。最广泛的应用是凝胶色谱和凝胶电泳。凝胶色谱利

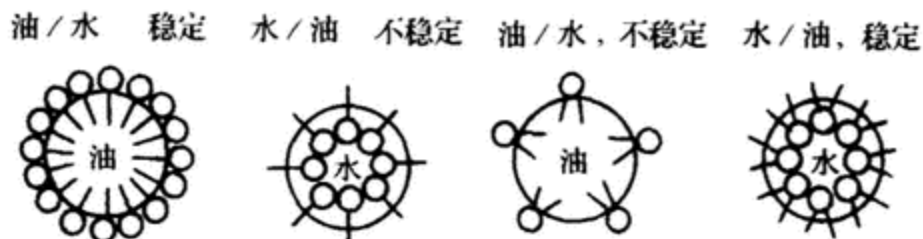


图 2-13 钠皂和钙皂在液滴表面的吸附示意

用摩尔质量不同的物质在色谱柱中停留时间的不同,以达到分离提纯的目的。凝胶电泳被广泛的用于生物大分子的分离与鉴定,是一种重要的分离技术。

### 思 考 题

1. 施肥过多为什么会引起作物的萎蔫?
2. 冬季,为何在冰雪路面撒上一些盐?
3. 有一溶质为难挥发物质的稀溶液,它的沸点及凝固点是否是固定的?为什么?
4. 硫化砷溶胶通过将硫化氢气体通到溶液中制备得到: $2\text{H}_3\text{AsO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ,写出该溶胶的胶团结构。
5. 在江河入海口为什么易形成三角洲?
6. 某农药易溶于苯,现用水将其配成乳浊液喷洒,应加入何型的乳化剂?试举一例。
7. 食盐在水中能形成溶胶吗?

### 习 题

1. 比较渗透压的大小: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ,  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 。
2. 土壤胶粒带负电荷,下列物质中对它凝结作用最强的是: $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。
3.  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{AB}$  水溶液的凝固点是  $-0.0186^\circ\text{C}$ ,  $\text{AB}$  分子的摩尔质量是多少?
4. 今有果糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) I, 葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) II, 蔗糖( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) III 3 种溶液,质量分数均为 0.01,则渗透压大小如何排列?
5. 一种水溶液的凝固点是  $-1.00^\circ\text{C}$ ,试求该溶液的(1)沸点;(2) $25^\circ\text{C}$  时的蒸气压;(3) $0^\circ\text{C}$  时的渗透压(已知  $25^\circ\text{C}$  时水的蒸气压为  $3168 \text{ Pa}$ )。
6. 将  $15.6 \text{ g}$  苯溶于  $400 \text{ g}$  环己烷( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ )中,该溶液的凝固点比纯溶剂的低  $10.1^\circ\text{C}$ ,试求环己烷的凝固点下降常数。

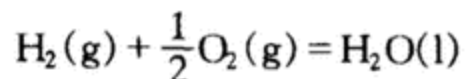
## 第三章

# 化学反应速率

**内容提要** 本章主要介绍化学反应进度与反应速率的表示方法,反应级数,反应机理,浓度、温度和催化剂对化学反应速度的影响,以及介绍化学反应速度的活化能理论知识,了解化学反应是如何实现的。

研究任何化学变化,都会涉及到两个具体问题:第一是反应在一定条件下能否进行?其完成程度如何?即化学反应的方向和限度问题,这是化学热力学研究的内容,将在第四章和第五章中讨论;第二是如果反应能进行,快慢如何?反应机理怎样?即化学反应是如何实现的,这是化学动力学研究的内容,本章将具体介绍一些有关的基本知识。

对于用化学热力学观点判断不能发生的反应,则无论如何在该条件下也不能发生;但经判断是能够发生的反应,有时实际上并不能观察到明显的现象发生。例如,在压力为 100 kPa 和 298 K 条件下,反应



根据热力学计算,可知反应进行的趋势很大,但实际上在该条件下,  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  混合很长时间也没有形成可以观察到的  $\text{H}_2\text{O}$ 。这是因为此反应进行的速率非常慢,致使实际观察很困难。只有使用催化剂或升高温度才使反应很快进行,甚至可以达到爆炸的程度。

为了使化学反应按照人们的意志进行,就必须研究化学反应的速率及其影响因素,使我们在科研和生产实践中知道如何控制反应条件,选择最合适的反应物用量配比,做到对反应流程的设计最佳化。因此,研究化学反应速率对工业、农业、医药和生活等方面都具有很重要的意义。

### 3.1 化学反应进度与化学反应速率

#### 3.1.1 化学反应进度的概念

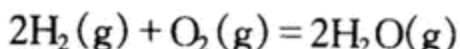
化学反应进度是人们用来描述和表征化学反应进行程度的物理量,用符号  $\xi$  表示,其单位

为 mol。

通常人们总是通过观察某一反应体系中,是否真实发生了由反应物向产物的转化来判断该反应是否发生了。当然我们也可用同样的标准来判断和描述一个化学反应进行到什么程度。但是一般的化学反应中,各种原料物消耗的量与各种产物同时增加的量并不是等同的,这就给我们直接用反应物或生成物的量的变化来描述反应进行的程度带来了困难。为此,人们采用反应中任何一种反应物或生成物在反应某一阶段中物质的量的改变  $dn(\Delta n)$  与其化学计量数  $\nu$  的商来定义该反应的反应进度  $\xi$ :

$$d\xi = dn/\nu \text{ 或 } \xi = \Delta n/\nu \quad (3-1)$$

化学计量数  $\nu$  就是指化学反应方程式中各物项的相应的反应系数。但规定反应物的化学计量数为负值,而产物的化学计量数为正值。现通过下例说明化学反应进度的概念和表示方法:



当上述反应进行到反应进度  $\xi$  时,假定刚好消耗掉 1.0 mol 的  $\text{H}_2(\text{g})$  即  $\Delta n(\text{H}_2) = -1 \text{ mol}$ ,则按方程式可以推知同时消耗掉的  $\text{O}_2$  的量应为 0.5 mol,  $\Delta n(\text{O}_2) = -0.5 \text{ mol}$ ,而同时生成了 1.0 mol 的  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta n(\text{H}_2\text{O}) = 1.0 \text{ mol}$ ,按反应进度的定义可求算  $\xi$ :

$$\xi = \Delta n(\text{H}_2)/\nu(\text{H}_2) = \frac{-1.0 \text{ mol}}{-2} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\text{或} \quad \xi = \Delta n(\text{O}_2)/\nu(\text{O}_2) = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-1} = 0.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \Delta n(\text{H}_2\text{O})/\nu(\text{H}_2\text{O}) = \frac{1 \text{ mol}}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

这就是说,用反应进度  $\xi = 0.5 \text{ mol}$  来描述或表征上述反应进行的程度,就意味着上述反应进行到了消耗掉 1.0 mol  $\text{H}_2(\text{g})$  和 0.5 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  而生成 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的程度。

### 3.1.2 化学反应速率的表示方法

用反应进度来定义和表示化学反应速率是方便而合宜的。目前国际上普遍采用的定义是用反应进度随时间的变化率来表示化学反应的速率  $\dot{\xi}$  (或用符号  $j$  表示):

$$\dot{\xi} = d\xi/dt$$

或对于某一段时间间隔而言,可表示为:

$$\dot{\xi} = \Delta\xi/\Delta t$$

实际上  $\Delta\xi/\Delta t$  表示在时间间隔  $t_0 \rightarrow t_0 + \Delta t$ , 化学反应进程由  $\xi_0 \rightarrow \xi_0 + \Delta\xi$  的过程中 (若  $\xi_0 = 0 \text{ mol}$ , 则代表反应尚未开始), 该反应的平均速率。而  $d\xi/dt$  则表示反应在  $t$  瞬间的瞬时速率。用反应进度来定义和表示反应速率的单位是  $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

如果反应是在体积为  $V$  的容器中进行,那么,反应速率也可用单位体积中反应进度随时间的变化率来表示,我们称之为基于浓度的反应速率,用符号  $v$  表示:

$$v = \dot{\xi}/V = d\xi/(Vdt) = dn_B/(\nu_B Vdt) \quad (3-2)$$

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} \quad (3-3)$$

或

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{\Delta c_B}{\Delta t} \quad (3-4)$$

式中,  $c_B$  为物质  $B$  的浓度,  $\nu_B$  为物质  $B$  的化学计量数。这种基于浓度的反应速率  $v$  的单位是  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。虽然这种反应速率  $v$  也是用反应物或生成物浓度随时间的变化率来表示, 但它实质是基于反应进度的概念衍生出来的, 因而  $v$  的值对任何一个指定的反应, 无论选择反应中任何物质作为观察标准, 得到的反应速率  $v$  都是相同的。

### 3.1.3 化学反应速率的测定

化学反应速率可以用作图法求得。测量不同时间某一反应物(或产物)的一系列浓度, 绘制浓度随时间的变化曲线, 从中求出某一时刻  $t$  曲线的斜率( $dc_B/dt$ ), 此斜率再乘以  $\nu_B^{-1}$ , 即为该反应在此时的瞬时反应速率。

**例 3-1** 已知反应  $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) = 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$  的实验数据如表 3-1:

表 3-1

时间(s)	0	500	1 000	1 500	2 000	2 500	3 000
$C(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5.00	3.25	2.48	1.75	1.23	0.87	0.61

求 1 000 s 时的反应速率。

**解:** 根据表 3-1 中所列实验数据做  $c_{\text{N}_2\text{O}_5}-t$  曲线图 3-1。从图上可知,  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度随时间的推移呈非线性降低。要求给定时间  $t = 1\,000\text{ s}$  时的反应速率, 可在横坐标 1 000 s 的位置做一条平行于纵坐标的直线交曲线于  $a$  点, 通过  $a$  点做曲线的切线  $bc$ , 则  $bc$  的斜率为:

$$\begin{aligned} \text{斜率} &= -\frac{bd}{dc} = -\frac{3.75 - 1.25}{1\,880 - 250} \\ &= -1.53 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

所以  $v = \frac{1}{2} \times \text{斜率} = 7.65 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

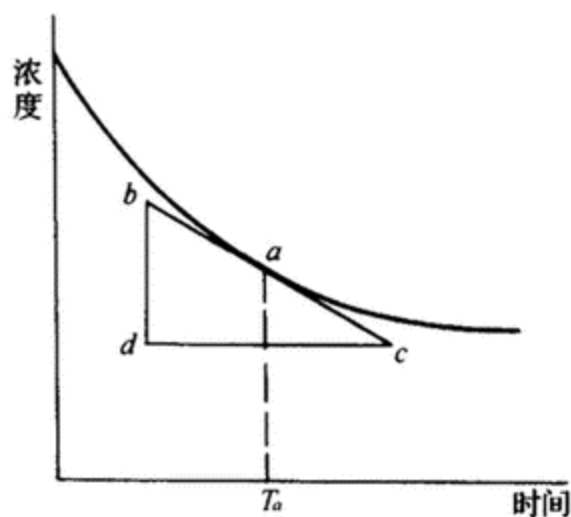


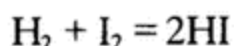
图 3-1 反应物浓度和时间的关系

### 3.1.4 反应机理

一个化学反应方程式, 只能说明由什么反应物生成了什么产物, 以及反应物和产物之间的计量关系, 它并不能说明反应物是通过什么途径才转变成产物的。化学反应所经历的具体途径, 称为反应机理, 或反应历程。

实验证明, 由反应物分子一步就直接转化为产物分子的反应, 称为基元反应。实际反应中只有少数是基元反应。由一个基元反应构成的化学反应称为简单反应; 由两个或两个以上的基元反应构成的化学反应, 称为复杂反应。一个化学反应是简单反应还是复杂反应, 不能简单地从反应方程式来判断, 需要通过实验来确定。例如反应





研究证明这个反应是由两基元反应构成的复杂反应:



又如反应  $2\text{NO} + 2\text{H}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

也是由两个基元反应构成的复杂反应:



大量实验证明,对于上述多步骤且速率相差较大的复杂反应,其反应速率由整个反应中速率最慢的那一步决定,该步基元反应称为复杂反应的定速步骤或控制步骤。这是因为无论其他基元反应进行的有多快,只要当中有一步较慢,结果就使整个反应进行的速率慢了下来。

影响化学反应速率的因素很多。首先由反应物的本性和反应的内在机理决定,这是主要因素;其次对于同一反应,外界条件(反应物浓度、温度、催化剂等)不同,反应速率亦有明显差异。

## 3.2 浓度对化学反应速率的影响

### 3.2.1 质量作用定律和速率方程

我们知道木炭在纯氧中比在空气中燃烧更剧烈,这是因为纯氧的浓度较空气中氧气的浓度大4倍。大量实验证明,化学反应速率受反应物浓度的影响是很大的,并从中总结出了化学反应速率与反应物之间的定量关系,称为质量作用定律:“在一定的温度下,化学反应速率与各反应的物质的量浓度的次方之积成正比(反应物浓度的次方指化学方程式中该物质的化学计量数)。例如,在一定温度下,任一基元反应:



$$v \propto c_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b$$

或

$$v = kc_{\text{A}}^a \cdot c_{\text{B}}^b \quad (3-5)$$

式中,  $c_{\text{A}}$ 、 $c_{\text{B}}$  分别为反应物 A 和 B 的量浓度,单位通常用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $a$ 、 $b$  分别为反应式中反应物 A 和 B 的化学计量数。

(3—5)式是质量作用定律的数学表达式,又称为反应速率方程。其中,比例常数  $k$  称为反应速率常数。 $k$  的物理意义是各反应物的量浓度都为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的反应速率。 $k$  的大小主要由反应物的本性所决定,其次与反应温度及催化剂等因素有关,与反应物浓度无关。速率常数  $k$  的值一般由实验测定, $k$  的单位与浓度的方次和时间有关,应根据速率方程确定。

### 3.2.2 书写速率方程应注意的问题

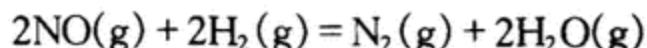
①对于基元反应,根据质量作用定律的定义,可按化学反应方程式直接写出速率方程。例如,下列简单反应:



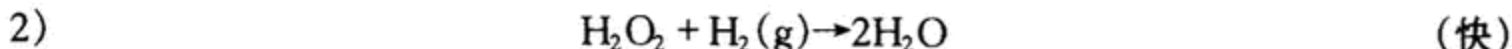
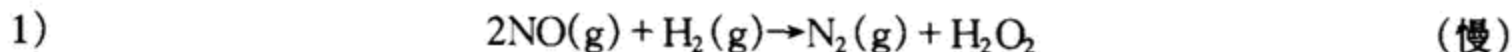
速率方程为

$$v = kc(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$$

②对于复杂反应,质量作用定律只适用于基元反应,而不适用于复杂反应。当一个化学反应是分步进行的,质量作用定律对每一步基元反应都是适用的。复杂反应的速率方程只能由实验得到,而不是由总反应方程式直接写出。例如,下列反应



实验证明,该反应是一个复杂反应,其反应历程为:

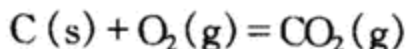


由于反应1)比反应2)慢得多,使其成为控制整个反应速率的关键(即定速步骤);虽然反应2)进行得很快,但只有当反应1)中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 生成后才有可能进行。因此,第二步反应对总反应速率不起决定性作用。故总反应速率为:

$$v = kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{H}_2)$$

也就是说对于一个复杂反应,其速率方程只能根据定速步骤来书写。

③当有纯固体或纯液体物质参加化学反应时,由于它们的浓度是一定值,或者说它们的蒸气压在一定温度下是定值,因此,它们的浓度不写入速率方程的浓度项中。例如基元反应



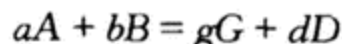
速率方程为:

$$v = kc(\text{O}_2)$$

④有气体参加的反应,速率方程中的浓度可用分压代替。由于在温度一定时,气体的分压与浓度成正比,即 $P_i = C_iRT$ ,所以上述基元反应的速率方程也可表示为 $v = kP(\text{O}_2)$ 。

### 3.2.3 反应级数

实验证明,大多数的化学反应(无论是否为基元反应),其速率方程一般都具有与(3—5)式相类似的形成。即在温度一定时,对于任一化学反应



其速率方程可写为  $v = kc_A^x \cdot c_B^y$  (3—6)

速度方程(3—6)中各浓度项上的指数之和 $x + y = n$ 称为总反应级数,又称反应级数,指数 $x$ 为反应物A的反应级数, $y$ 为反应B的反应级数, $x$ 和 $y$ 的大小分别表示反应物A和B的浓度对反应速率影响的程度。

反应级数的数值应由实验测定。一般而言,对于基元反应, $x = a, y = b$ ;对于复杂反应, $x$ 和 $y$ 不一定等于 $a$ 和 $b$ 。反应级数可以是零、正整数、分数或负数,而且级数的值也可因实验条件改变而发生变化。例如,蔗糖水解是一个二级反应,

$$v = kc_{\text{糖}} c(\text{H}_2\text{O})$$

如果反应体系中水的量很大时,则 $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}$ 在任何时候几乎保持不变(为一常数),所以

$$v = k'c_{\text{糖}} \quad [k' = kc(\text{H}_2\text{O})]$$

此时该反应表现为一级反应(或称假一级反应)。反应级数的值与反应速率常数的单位有密切关系,见表3-2。

通过反应级数可以确定  $k$  的单位,反之已知  $k$  的单位亦可确定反应的级数。

表 3-2 反应级数与速率常数  $k$  的单位

反应级数	反应速率方程	$k$ 的单位
零	$v = k$	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{时间}^{-1}$
一	$v = kC^1$	$\text{时间}^{-1}$
二	$\begin{cases} v = kC^2 \\ v = kC_A \cdot C_B \end{cases}$	$\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{时间}^{-1}$
三	$\begin{cases} v = kC^3 \\ v = kC_A^2 \cdot C_B \end{cases}$	$\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{时间}^{-1}$

从表 3-2 可知,速率常数  $k$  的单位的通式为:  $(\text{量浓度})^{1-n} \cdot \text{时间}^{-1}$  ( $n$  为反应级数数值)。

反应级数是重要的动力学参数,在研究反应机理或控制反应速率时往往须测定反应级数。

例 3-2 600 K 时,反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  的实验数据如表 3-3:

表 3-3

实验编号	起始浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )		反应速率 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )
	$C_{\text{NO}}$	$C_{\text{O}_2}$	$v$
1	0.010	0.010	$1.26 \times 10^{-3}$
2	0.010	0.020	$2.50 \times 10^{-3}$
3	0.030	0.020	$2.26 \times 10^{-2}$

(1) 写出上述反应的速率方程,计算反应级数;

(2) 计算速率常数  $k$ ;

(3) 求  $c_{\text{NO}} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{O}_2} = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的反应速率。

解: (1) 设反应的速率方程为  $v = kc^x(\text{NO}) \cdot c^y(\text{O}_2)$ , 代入实验数据分别得:

$$v_1 = k(0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^x \cdot (0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^y = 1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_2 = k(0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^x \cdot (0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^y = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_3 = k(0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^x \cdot (0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^y = 2.26 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\text{由 } v_2/v_1 = \left( \frac{0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right)^y = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \quad \text{即 } 2^y = 1.984 \quad \text{故 } y \approx 1$$

$$\text{由 } v_3/v_2 = \left( \frac{0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right)^x = \frac{2.26 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} \quad \text{即 } 3^x = 9.04 \quad \text{故 } x \approx 2$$

所以,反应的速率方程为  $v = kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$

反应级数  $n = x + y = 3$

(2) 将三组数据分别代入速率方程,可求得:

$$k_1 = \frac{1.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.26 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_2 = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.25 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k_3 = \frac{2.26 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}}{(0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.26 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

取平均值  $k = \frac{1}{3}(k_1 + k_2 + k_3) = 1.26 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

(3) 当  $c(\text{NO}) = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{O}_2) = 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时:

$$\begin{aligned} v &= kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2) = 1.26 \times 10^3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \times 0.015^2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 \times 0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 7.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

### 3.3 温度对化学反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响极为显著,升高温度可使大多数化学反应的速率加快。从速率方程  $v = kC_A^x \cdot C_B^y$  看出,当反应浓度一定时,升高温度对反应速率的影响,实质上是通过改变反应速率常数的值来实现的。因此,我们只要找出  $k$  与  $T$  之间的函数关系,就能了解温度对反应速率的影响程度。

#### 3.3.1 范特霍夫(Van't Hoff)规则

1844 年范特霍夫在研究了许多反应的速率与温度的关系之后,归纳总结出一个极其近似的经验规律:对一般的化学反应,常温下温度每升高  $10^\circ\text{C}$ ,反应速率就增大为原来的 2~4 倍。即

$$\frac{k_{(t+10)}}{k_t} = \gamma = 2 \sim 4 \quad (3-7)$$

式中,  $k_t$  和  $k_{(t+10)}$  分别表示温度在  $t^\circ\text{C}$  和  $(t+10)^\circ\text{C}$  时的反应速率常数,  $\gamma$  表示温度系数,取值为  $\gamma = 2 \sim 4$ 。

利用范特霍夫规则只能粗略地估计温度对反应速率的影响。

#### 3.3.2 阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)公式

1889 年瑞典化学家阿仑尼乌斯总结了大量的实验数据,提出了反应速率与温度定量关系的一个经验公式,如下:

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3-8)$$

式中,  $A$  是常数,称为指前因子(也叫频率因子),与  $k$  有相同的单位;  $E_a$  为反应的活化能,单位  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (指反应进度  $\xi = 1 \text{ mol}$ );  $R$  为气体常数 ( $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )。

若在温度  $T_1$  和  $T_2$  时,反应速率常数分别为  $k_1$  和  $k_2$ ,则

$$k_1 = Ae^{-E_a/RT_1}$$

$$k_2 = Ae^{-E_a/RT_2}$$

结合以上式得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (3-9)$$

对于同一个反应,温度由  $T_1$  变到  $T_2$ ,其反应速率由  $k_1$  变化为  $k_2$ ,根据(3—9)式可得

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (3-10)$$

利用(3—10)式可根据两个不同温度下测得的  $k$  值计算反应的活化能;也可根据活化能和一个温度下的反应速率常数  $k_1$  计算另一温度下的速率常数  $k_2$ 。

**例 3-3** 已知某酸在水溶液中发生分解反应。当温度为  $10^\circ\text{C}$  时,反应速率常数为  $1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ;  $60^\circ\text{C}$  时,反应速率常数为  $5.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,试计算这个反应的活化能。

解:将已知数据代入(3—10)式得

$$\begin{aligned} \lg \frac{5.48 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}}{1.08 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} &= \frac{E_a}{2.303 \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \cdot \left( \frac{333 \text{ K} - 283 \text{ K}}{283 \text{ K} \times 333 \text{ K}} \right) \end{aligned}$$

解得  $E_a = 97.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**例 3-4** 已知某反应的活化能为  $70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $300 \text{ K}$  时的速率常数为  $0.1 \text{ s}^{-1}$ ,试计算(1)  $400 \text{ K}$  时,反应的速率为原来的多少倍?(2) 温度由  $1000 \text{ K}$  升高到  $1100 \text{ K}$  时,反应的速率为  $1000 \text{ K}$  时的多少倍?

解:(1) 已知  $T_1 = 300 \text{ K}$ ,  $k_1 = 0.1 \text{ s}^{-1}$ ,  $T_2 = 400 \text{ K}$ ,  $E_a = 70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

应用式(3—10) 
$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{70 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{400 \text{ K} - 300 \text{ K}}{300 \text{ K} \times 400 \text{ K}} \right) = 3.0466$$

得  $k_2/k_1 \approx 1113$  倍

(2) 当  $T_3 = 1000 \text{ K}$ ,  $T_4 = 1100 \text{ K}$  时,同理有

$$\lg \frac{k_4}{k_3} = 0.3324$$

得  $k_4/k_3 \approx 2$  倍

阿伦尼乌斯公式定量描述了速率常数与温度的关系,同时也说明了活化能对速率常数的影响。从(3—8)式可以看出,  $E_a$  和  $T$  都处在指数位置,所以它们对反应速率的影响很大。总结如下:

① 活化能的大小是决定化学反应速率的主要因素。在温度相同时,反应的活化能  $E_a$  越小,其  $k$  值越大,反应速率越快;反之,  $E_a$  越大,  $k$  值越小,反应速率就越慢。通常化学反应的活化能在  $42 \sim 420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间。若活化能  $E_a < 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应在室温下进行很快;若  $E_a \approx 100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应则需在稍高温度下进行;若  $E_a \approx 300$ ,则需在  $800^\circ\text{C}$  高温下才能发生反应。

② 同一反应,温度越高,速率常数  $k$  值越大,反应速率就越快;反之亦然。

③ 同一温度下的两个不同的反应,温度升高同样度数,活化能  $E_a$  大的反应速率增加更快〔见(3—10)式〕。

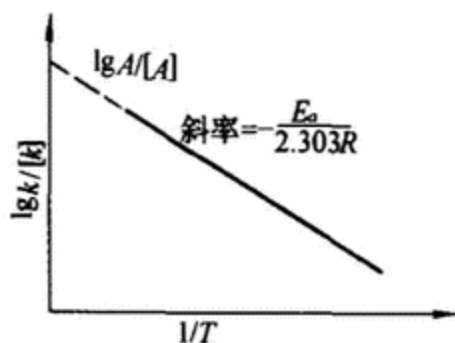


图 3-2 反应速率常数的对数值与温度的关系图



④温度升高同样度数,同一反应在低温范围内反应速率增加比高温范围内更快[见(3—10)式和例3-4]。

以上结论对实际生产和科学实验具有重要的指导意义。对活化能较大的反应,宜采用适当升温或使用催化剂来加快反应速率;对反应温度已经较高的反应,就不必再用升高温度的办法来加快反应速率,而应选用适当的催化剂降低反应的活化能以提高反应效率。

必须指出,温度对反应速率的影响是很复杂的,虽然阿仑尼乌斯公式适用于绝大多数化学反应,但对于爆炸反应、酶催化反应和反应速率随温度升高而降低的反应等,阿仑尼乌斯公式就不适用了。

### 3.4 化学反应速率理论简介

化学反应速率方程与阿仑尼乌斯公式是人们对大量化学现象总结的一些经验公式。须进一步从理论上探讨反应速率的内在规律。

#### 3.4.1 化学反应速率的碰撞理论

碰撞理论是在气体分子运动论和分子结构知识的基础上建立起来的,其主要论点为:

①发生化学反应的先决条件是反应物分子间必须相互碰撞。

②只有活化分子间的碰撞才有可能发生化学反应。根据气体分子运动论可知,常温常压下对A、B两种气体混合物体系,分子之间的碰撞频率极高,可达 $10^{28}$ 次 $\cdot\text{ml}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。若每次碰撞都发生反应,那么一切气体反应都将在瞬间完成,这显然与事实不符。碰撞理论认为,只有那些相对动能足够大,达到或超过某一最低能量值 $E_a$ 的分子相碰撞,才有可能使旧的化学键断裂,形成新的化学键,发生化学反应。这种能量在 $E_a$ 和 $E_a$ 以上的分子称为活化分子, $E_a$ 称为活化能。根据麦克斯韦能量分布理论可知,活化分子占总分子数的比例是很小的。

如图3-3,横坐标表示能量 $E$ ,纵坐标表示能量在 $E$ 值的气体分子分数,图中阴影面积代表能量在 $E_a$ 以上的活化分子占总分子数的百分率(或百分数),用 $f$ 表示, $f$ 与反应温度 $T$ 和活化能 $E_a$ 有如下关系:

$$f = e^{-E_a/RT}$$

式中, $R$ 为理想气体常数。

温度不变时, $E_a$ 值愈大, $f$ 就愈小,即活化分子百分数随活化能的增大而减小。

③即使活化分子间的碰撞,也必须取向适当,才能从反应物分子转化为产物分子,如图3-4所示。这种活化分子间能引起化学反应的碰撞称为有效碰撞。

例如基元反应:

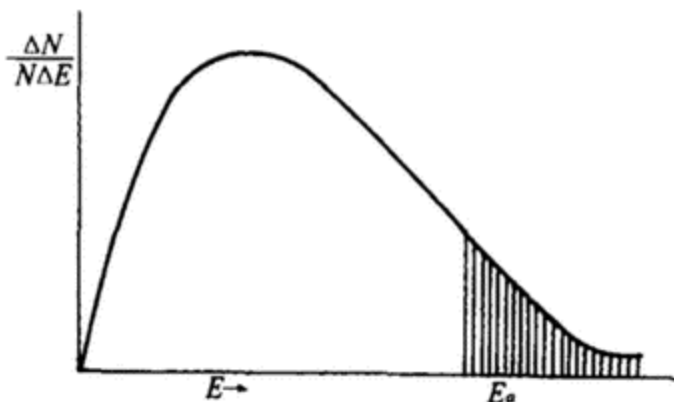


图3-3 气体分子动能分布曲线

只有 CO 分子中的碳原子与 NO<sub>2</sub> 分子中的氧原子相互碰撞,才能发生反应,否则均为无效碰撞。

综上所述,碰撞理论认为,只有取向适当的活化分子间的碰撞才能发生化学反应。所以,对于反应  $A + B \rightarrow C$ , 其反应速率  $v$  与 A、B 分子间的碰撞频率  $Z$  (单位时间、单位体积内反应物分子的碰撞次数),活化分子百分数  $f$  及取向因子  $P$  (分子处于有利于反应取向的几率)有关,可用下式定量表示:

$$v = p \cdot f \cdot z \quad (3-11)$$

若是基元反应,碰撞频率  $z$  与反应物浓度的乘积成正比

$$z = z_0 c_A c_B$$

式中,  $z_0$  为常数,表示  $c_A = c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的碰撞频率。

所以

$$v = pfz_0 c_A c_B \quad (3-12)$$

与基元反应的速率方程相比较得到:

$$k = pfz_0 = pz_0 e^{-E_a/RT} \quad (3-13)$$

令  $pz_0 = A$

则

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (3-14)$$

从碰撞理论推导的(3-14)式与(3-8)式具有完全相同的形式,故碰撞理论很好地说明了阿仑尼乌斯经验公式。

应用碰撞理论可以说明浓度、温度和催化剂对反应速率的影响:

- ①增加反应物浓度,使单位体积内活化分子总数增加,有效碰撞次数增加,反应速率增大。
- ②升高反应温度,主要使活化分子百分数提高,有效碰撞次数增加,反应速率明显增大。
- ③温度不变时,使用催化剂,可以降低反应的活化能,使活化分子的百分数提高,反应速率大幅提高。

碰撞理论只是简单地将反应物分子看成没有内部结构和内部运动的刚性球体,所以该理论存在着一些缺陷,特别是无法揭示活化能  $E_a$  的真正本质,更不能提供计算  $E_a$  的方法。因此,碰撞理论无法预测化学反应速率。

### 3.4.2 化学反应的过渡态理论

过渡态理论是在量子力学和统计力学的基础上提出来的。该理论认为,发生化学反应的过程就是反应物分子逐渐接近,旧化学键逐步削弱以至断裂,新化学键逐步形成的过程。在此过程中,反应物分子必须经过一个过渡状态。此时体系中旧键尚未完全断裂,新键也未完全建立,这个中间过渡状态的物质称为活化配合物。活化配合物处于高能状态,极不稳定,很快就会分解成产物分子,也可能分解成原反应物分子。一般情况下,分解成产物的趋势较大。

例如,反应  $A + BC \rightarrow AB + C$ , 其实际过程为:

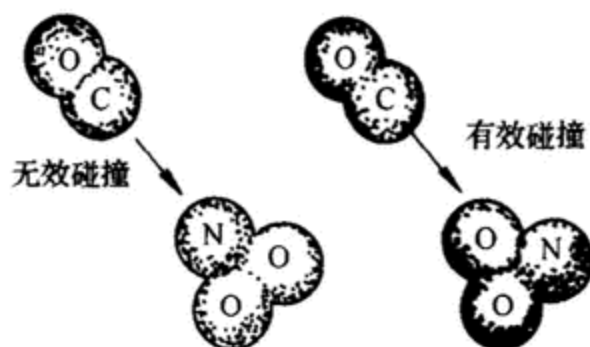
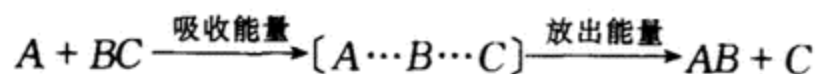


图 3-4 有效碰撞与无效碰撞

按过渡态理论,当反应物分子 A 和 B 彼此以适当取向接近到一定程度时,分子的价电子云之间要产生强烈的静电斥力,为了克服这种斥力,反应物分子必须吸收足够的能量才能充分接近,生成活化配合物 $[A\cdots B\cdots C]$ 。这样,原来的 B—C 键被拉长而削弱了,而新的 A—B 键便逐渐形成并增强,从而导致 B—C 键的断裂, A—B 键的形成,反应物就转变成产物了。

为了观察整个反应体系的势能变化,可以用一个势能变化图(图 3-5)来说明。A + BC 和 AB + C 分别表示反应物分子和产物分子所具有的平均能量, $[A\cdots B\cdots C]$ 表示活化配合物所具有的最低能量,它是反应物和产物之间一道能量很高的势垒。反应的活化能就是翻越势垒所需的最低能量,也就等于活化配合物的最低能量与反应物分子(或生成物分子)的平均能量的差值。图中  $E_a$  为正反应活化能,  $E_a'$  为逆反应活化能,两者之差为反应的焓变,即:

$$\Delta H = E_a - E_a'$$

若  $E_a < E_a'$  时,  $\Delta H < 0$ , 反应是放热反应;若  $E_a > E_a'$  时,  $\Delta H > 0$ , 反应是吸热反应。无论反应正向进行,还是逆向进行,都一定经过同一活化配合物状态。

过渡态理论充分考虑了分子的内部结构,从化学键改组的角度揭示了活化能的本质,从而取得成功。但由于目前许多反应的活化配合物的结构难以确定,加之量子力学对多质点体系的计算也是尚未解决的困难问题,因此,过渡态理论在实际反应体系中的应用受到了限制。

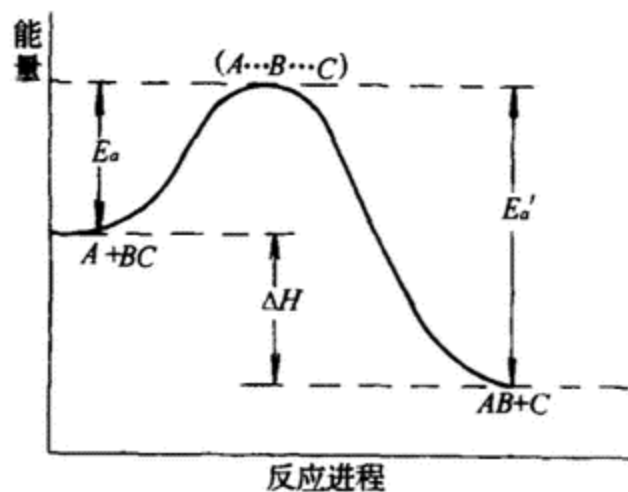


图 3-5 反应的能量变化

### 3.5 催化剂和催化作用

人们在研究氢气和氧气反应时发现,在 298 K 和 100 kPa 条件下,反应速率非常慢,观察不到水的生成,但若往该混合气体中加入微量的铂绒,则反应瞬间进行并发生爆炸,反应后铂绒的量没有改变。

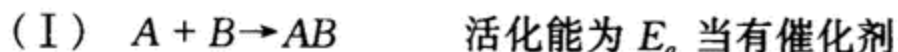
人们把那些只需少量就能显著改变反应速率,而本身的质量、组成和化学性质在反应前后保持不变的物质称为催化剂。有催化剂参加的反应称为催化反应。催化剂改变反应速率的作用称为催化作用。能加快反应速率的催化剂称为正催化剂;能降低反应速率的催化剂称为负催化剂或阻化剂。在实践中并非所有的反应速率都需要加快,如塑料、橡胶的老化,金属腐蚀等,都需要添加适当的阻化剂以减缓反应速率。一般不特别说明,均指正催化剂。

催化剂的应用非常广泛,化工生产中 80% ~ 85% 左右的化学反应需要使用催化剂,生物体内的新陈代谢都是酶催化的反应;还有许多人们所关注的环境现象,如大气臭氧层的破坏,酸雨的形成,汽车尾气的净化等,都涉及到催化作用。

#### 3.5.1 催化作用的特征

催化剂使反应速率改变的原因是复杂的,它与反应的类型、反应物的种类和状态、催化剂的种

类和状态,以及反应条件有关,不可能用统一的模型来解释所有的催化作用。不过,总的来说,是因为催化剂参加了反应,和反应物生成了中间产物,再分解为最终产物,同时再生出催化剂分子,从而改变了反应的途径,使反应的活化能比没有催化剂时低,所以提高了反应速率。如图 3-6 所示,反应  $A + B \rightarrow AB$ , 在没有催化剂时,反应按途径 I 进行:



$K$  存在时,反应按途径 II 分两步进行:

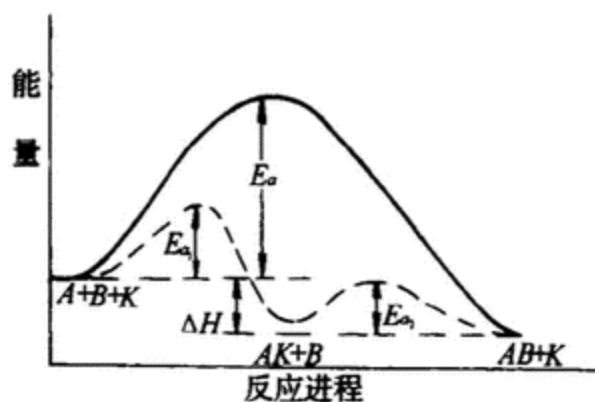
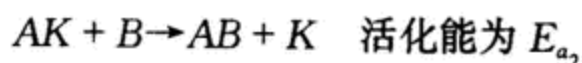
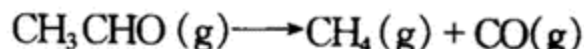


图 3-6 催化作用原理

实线表示原反应途径,虚线表示催化反应途径。 $E_a > E_{a_1}$  和  $E_{a_2}$

从图 3-6 可以看出,非催化反应需要翻越一个较高的能峰,而在催化剂  $K$  参与下,反应的途径改变了,只需翻越两个小小的能峰。由于  $E_{a_1}$  和  $E_{a_2}$  都小于  $E_a$ ,所以反应速率增大。

### 例 3-5 乙醛的分解反应



在 400 K 时的活化能为  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,如用  $\text{I}_2$  作催化剂时,活化能降至  $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,试计算使用催化剂  $\text{I}_2(\text{g})$  可使反应速率提高的倍数。

解:设加催化剂前反应的活化能为  $E_a$ ,速率常数为  $k$ ,加入催化剂后反应的活化能为  $E_a'$ ,速率常数为  $k_2$ 。根据阿仑尼乌斯公式(3-8)有:

$$\lg k_1 = \frac{-E_a}{2.303 RT} + \lg A$$

$$\lg k_2 = -\frac{E_{a_2}}{2.303 RT} + \lg \frac{A}{[A]}$$

将两式相减后得

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a_1} - E_{a_2}}{2.303 RT}$$

代入已知数据

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{(190 - 136) \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 400 \text{ K}} = 7.05$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 1.1 \times 10^7$$

即,加入催化剂  $\text{I}_2(\text{g})$  后反应活化能降低  $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,仅占活化能的 28.4%,可使乙醛分解反应速率增大 1 000 万倍。由此可见,催化作用的效率非常高。

人们经过大量研究总结出催化剂有如下基本特征:

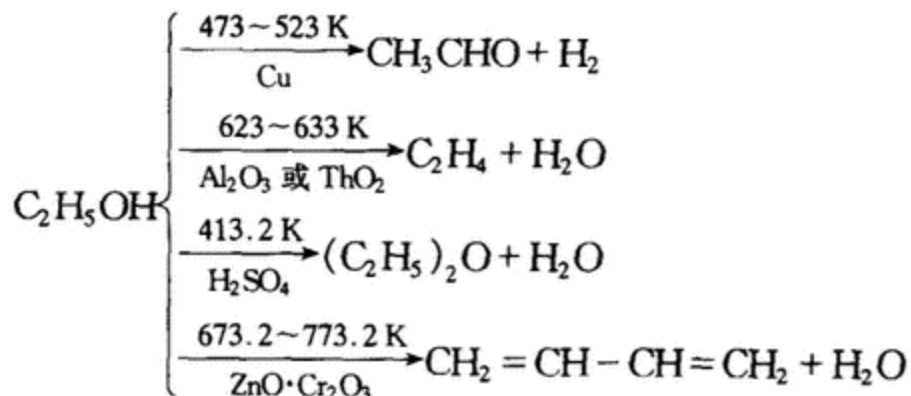
①催化剂只能改变反应速率,不能改变反应的方向,不改变反应的始态和终态(图 3-6)。对于热力学上判断不能进行的反应,在相同条件下,即使加入催化剂也无法使之进行。



②催化剂能同时改变正、逆反应速率,且改变的倍数相同,所以它不能改变平衡常数,不能使化学平衡移动,但可以改变达到平衡所需的时间。

③催化剂具有选择性。一种催化剂通常只能定向催化某一个反应或某一类反应,而且同样的反应物若能生成多种不同的产物时,选择不同的催化剂,则可以形成不同的产物。

例如,乙醇的分解反应,用不同的催化剂将得到不同的产物。



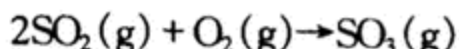
因此,人们常常利用催化剂的选择性,控制反应以获得所需要的产品。

④催化剂在反应前后,其质量、组成和化学性质不发生变化,但有时(特别是多相催化反应中)催化剂在反应前后某些物理性质会发生变化,如外观改变、晶形消失、沉淀硬结等。因此工业生产中使用的催化剂必须经常“再生”或补充。

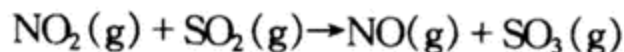
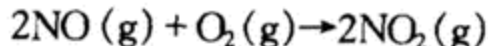
⑤某些杂质对催化剂的性能有很大的影响。有的杂质可增强催化功能,称为“助催化剂”;有些杂质可减弱催化功能,称为“抑制剂”;还有些杂质可严重阻碍催化功能,使催化剂“中毒”,完全失去催化作用,这种杂质称为“毒物”。

### 3.5.2 催化反应的类型

(1)均相催化反应 反应物与催化剂处于同一相内的催化反应,称为均相催化反应。例如,反应

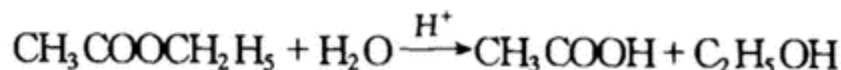


在无催化剂时,活化能为  $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应速率极小。若在反应系统中加入少许 NO 气体作催化剂,则反应速率显著提高。反应可能的机理是:



这是气相催化反应。

又如  $\text{H}^+$  离子对乙酸乙酯水解反应的催化作用:



这是液相催化反应。

(2)多相催化反应 反应物与催化剂处于不同相内的催化反应称为多相催化反应。多相催化反应中,反应物一般是气体或液体,催化剂往往是固体。催化反应一般发生在固体表面,又称为表面催化反应。例如,用 Fe 粉催化的合成氨反应,用 Cu 催化的乙醇脱氢反应等。总之,多相催化技术在现代工业生产中有着非常广泛的应用。



(3)酶催化反应 酶是动植物和微生物活细胞产生的具有催化功能的一类特殊蛋白质。生物体内进行的各种各样的化学反应都离不开酶的作用。人体内就约有3万多种酶,它们分别起着不同的催化作用,如果体内某些酶缺乏或过剩,都会引起代谢功能失调或紊乱,引起疾病。

酶是生物催化剂,除了具有一般催化剂的特点外,酶催化反应还有以下特点:

①高度特异性。酶催化反应的选择性非常高,又称为特异性。例如,尿素酶只能催化尿素的水解反应;脂肪酶只能催化脂肪水解为脂肪酸和甘油,淀粉酶只能催化淀粉水解为糖等。不过有一些酶,如转氨酶、肽酶等,特异性不太高,可催化某一类反应物的反应。

②催化效率高。酶在生物体内的含量很少,一般以微克或纳克计,其催化效率约为一般酸碱催化剂的 $10^8 \sim 10^{11}$ 倍。例如,1 mol 乙醇脱氢酶在室温下,1 s可使720 ml 乙醇转化为乙醛。若用Cu作催化剂,在200℃下每1 mol Cu只能催化0.1~1 mol 乙醇转化。因此,酶催化的高效性是一般催化剂无法比拟的。

③反应条件温和。一般化工生产常需要在高温高压条件下进行,而酶催化反应条件温和,在常温常压下就可进行。例如,生物固氮酶在常压下可使空气中的氮还原为氨,工业生产上的酶催化制酒、酶催化制取抗菌素等。因此,研究酶的催化作用,寻找模拟酶对于生物、医药和工农业生产都具有重要意义。

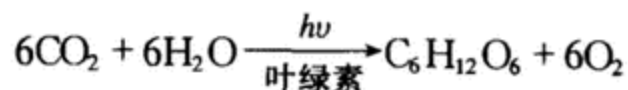
(4)光化学反应 在光的作用下进行的化学反应称为光化学反应或光化反应。如胶片的感光,植物的光合作用即是常见的光化学反应。

植物光合作用的重要性是不言而喻的,人类的植物食物都是植物光合作用给人类创造的财富,也是人类赖以生存的自然基础。如果有朝一日人们能模拟植物的叶绿素,研究成功人工固氮和光解水制氢,那么对于解决全世界粮食、能源、污染等日益尖锐的问题将具有重要的科学意义和巨大的经济价值。

相对于光化学反应来讲,可将通常的化学反应称为热化学反应。光化学反应具有一定的特征和规律,它与热化学反应的主要区别如下:

①光化反应的速率主要决定于光的强度。热化学反应所需的活化能,来自反应物分子的热碰撞;而光化反应所需的活化能来源于辐射的光子能量,即分子吸收了足够量的光子后变为激发态,在此高能激发态下,反应更易于发生,速率主要取决于光的强度。

②热反应只能在 $\Delta G < 0$ 的条件下自发进行,而在光的作用下,一些 $\Delta G > 0$ 的反应也能发生。典型的例子是光合作用:



该反应在常温常压下是不可能进行的( $\Delta G^\ominus > 0$ ),可是在日光照射下,绿色植物中的叶绿素将 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 化合成碳水化合物和氧气,从而使上述反应得以发生。由于 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 不能吸收波长400~700 nm的太阳光,而叶绿素能够吸收,所以叶绿素起到了光合作用催化剂(也叫光敏剂)的作用。

③热化学反应的速率受温度影响较大,而光化学反应受温度影响较小,有时甚至与温度无关。例如,荧光是一种可见的化学冷光,它的出现不是由于物质温度的提高,而是由于一种蛋白质的衍

生物荧光素在空气中起氧化作用而产生的。另外,黄磷的发光是由于空气的氧化作用。

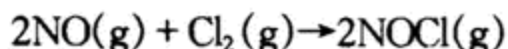
光的波长越短,每个光子的能量越高。通常只有超过化学键键能的高能光才能破坏化学键,引发光化反应,所以许多光化反应是由波长范围在  $100 \sim 1\,000\text{ nm}$  的紫外光、可见光和红外光引起的。光化学反应比热反应更具有选择性。利用单色光(如激光)可以激发混合系统中某特定的组分发生反应(称为选键化学),从而达到根据人们的意愿设计指定的化学反应。随着科学技术的发展,光化反应在高新科学技术中的作用显得越来越重要。

### 思考题

1. 化学反应的平均速率和瞬时速率有何区别? 如何表示?
2. 什么是基元反应、复杂反应? 什么是反应级数? 怎样确定反应的级数?
3. 影响反应速率的主要因素有哪几种? 其中哪些对反应速率常数有影响?
4. 什么是质量作用定律? 质量作用定律对基元反应能否适用? 为什么?
5. 哪一级反应速率与浓度无关?
6. 判断下列说法是否正确:
  - (1) 非基元反应是由多个基元反应组成。
  - (2) 在某反应的速率方程式中,若反应物浓度的方次与反应方程式中的计量系数相等,则反应一定是基元反应。
  - (3) 非基元反应中,反应速率由最慢的反应步骤控制。
7. 为什么化学反应速率随温度增加而增大?
8. 反应 A 和反应 B,在  $298\text{ K}$  时后者的反应速率较前者快;在同样浓度条件下,当温度升至  $318\text{ K}$  时,前者的反应速率较后者快。试问 A、B 两反应的活化能何者较大? 为什么?
9. 一个反应在相同温度下,不同起始浓度的反应速率是否相同? 速率常数是否相同?
10. 什么是化学反应的活化能? 催化剂为什么能加快反应速率?

### 习题

1. 在  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,基元反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$  的速率常数  $k$  为  $0.50\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ,当  $c(\text{CO}) = 0.025\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $c(\text{NO}_2) = 0.040\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,反应速率是多少?
2. 反应  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NOCl}(\text{g})$  为基元反应。
  - (1) 写出反应的质量作用定律表达式。
  - (2) 反应级数是多少?
  - (3) 其他条件不变,如果容器体积增加到原来的 2 倍,反应速率如何变化?
  - (4) 如果容积不变,将 NO 的浓度增加到原来的 3 倍,反应速率又将怎样变化?
3. 对于一氧化氮与氯气生成亚硝酰氯的反应:



测得数据如下:

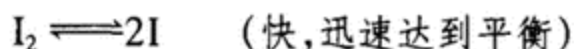
$C(\text{NO})/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$C(\text{Cl}_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$v/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
0.10	0.10	0.117
0.20	0.10	0.468
0.30	0.10	1.054
0.30	0.20	2.107
0.30	0.30	3.161

(1) 写出此反应的反应速率方程表达式:

(2) 求该反应的速率常数  $k$ ;

(3) 求  $c(\text{NO}) = c(\text{Cl}_2) = 0.50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时的反应速率  $v$  值。

4. 反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 = 2\text{HI}$ , 有人认为其反应过程分两步进行

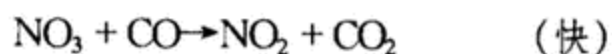
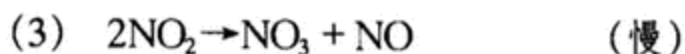


试证明从这种假设所得到的速率方程式恰好和按  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  直接反应的速率方程式相同。(提示  $c_{\text{I}}^2 / c_{\text{I}_2} = \text{常数}$ )

5. 实验测得低温时反应  $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的速度方程为

$$v = kc_{\text{NO}_2}^2$$

请判断下列 3 种反应机理中哪一种符合速度方程。



6. 反应  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  在 700 K 时速率常数  $k = 1.3 \times 10^{-8} \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$ , 求 730 K 时的速率常数  $k_2$ 。已知该反应的活化能  $E_a = 180 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

7. 在 301 K 时鲜牛奶大约 4.0 h 变酸, 但在 278 K 的冰箱中可保持 48 h。假定反应速率与变酸时间成反比, 求牛奶变酸反应的活化能。

8. 在 294 K 和无酶存在时, 尿素水解成氨及二氧化碳, 反应的活化能为  $126 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 而在尿素酶存在时, 反应的活化能降为  $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(1) 计算反应因酶的存在而加速多少倍?

(2) 计算若要达到有酶存在时的反应速率, 无酶反应需要多高的温度才行?

9. 温度相同时, 3 个基元反应的活化能数据如下:

反应序号	正方向 $E_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	逆方向 $E'_a/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
1	30	55
2	70	20
3	16	35

- 问:(1)哪个反应的正反应速度最大?  
(2)反应 1 的  $\Delta H$  是多少?  
(3)哪个反应的正反应属于吸热反应?

## 第四章

# 化学反应过程的热效应

**内容提要** 本章介绍热力学基本概念和热力学第一定律、盖斯定律及其应用,以及用标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓计算反应焓变的方法。

本章用热力学方法讨论化学反应过程的能量关系等问题。

热力学在发展初期仅仅是研究热和其它形式的能量间相互转换规律的学科。热力学的基础是热力学第一定律和第二定律。这两个定律是在 19 世纪建立起来的,是人类经验的总结,是经过长期检验证明完全正确的基本定律。它不能用其它理论证明,但在长期的实践中被证明其具有高度的普遍性和可靠性。热力学第一定律阐明了热与其它形式的能量在过程中相互转化的守恒关系,即能量转化和守恒定律。热力学第二定律主要研究过程的方向和限度问题。根据热力学第二定律,可以确定在一定条件下过程进行的方向以及达到的程度。在 20 世纪初又确定了热力学第三定律。第三定律主要阐明了规定熵的数值,对解决有关化学平衡的计算有重要意义。

热力学在化学上的应用,就形成了化学热力学。化学热力学主要解决如下 3 个问题:

- (1)在一定条件下,反应能否发生?这就是过程的方向性问题。
- (2)如果反应能够进行,其程度如何?这就是化学平衡问题。
- (3)反应过程中是否伴随能量的变化?这就是化学反应的能量关系问题。

化学热力学的研究对象是大量分子的集合体,因此,其结论具有统计意义。热力学定律反映的是大量粒子的平均行为,而不适用于个别粒子的个体行为。化学热力学的方法特点是从宏观上用体系的热力学性质来讨论其变化的方向、限度及能量关系,而不考虑物质的微观结构和反应机理。也正因为如此,化学热力学有它的局限性。由于它没有时间概念,不能解决反应的快慢问题。它也不能说明反应机理,同时也不能说明物质的性质和微观结构的关系。

尽管化学热力学存在着这些局限性,但从宏观上处理问题的方法具有明显的特点,其结论具有高度的普遍性和可靠性,是一门非常重要的理论工具。在现代科学技术迅速发展的今天,化学热力学有着不可替代的重要位置。在高能、清洁、经济燃料的开发利用,在具特殊功能的新材料、新物质的研究合成,在低能耗、高效益生产工艺的开发,甚至对生命过程的研究和探索方面,都仍是强有力



的科学手段。

## 4.1 热力学基本概念

### 4.1.1 体系和环境

热力学中把研究的对象称为热力学体系,简称体系。与体系密切相关的部分称为体系的环境,简称环境。体系和环境之间有一个界限,这个界限可以是实际的,也可以是虚构的。如我们测定水和冰在大气压下的相互转换温度时,水和冰就构成体系,它们周围的空气、容器等就是环境。又如我们研究一定量气体在定容下其压强随温度的变化关系时,这部分气体就是体系,而与之相关的容器、空气、热源等则构成环境。

体系和环境之间可以有物质和能量的交换。根据它们交换的情况,可把体系分成三类:

(1)敞开体系:体系与环境之间既有物质交换,又有能量交换。

(2)封闭体系:体系与环境之间只有能量交换,而无物质交换。

(3)孤立体系(也称隔离体系):体系与环境之间既无物质交换,又无能量交换。

世界上的事物总是相互关联的,因此,绝对的孤立体系是不存在的,任何体系不可能脱离其它事物而单独存在。但如果一个封闭体系与环境间的能量交换非常少,可以忽略时,为研究的方便,则可以把它看成孤立体系。

### 4.1.2 状态和状态函数

广义的状态应包括动态和定态。动态是运动中或变化中的状态;定态是指稳定态、平衡态。在热力学中,状态都是对定态而言,一般称为平衡态。热力学平衡包括力平衡、热平衡、相平衡和化学平衡。在平衡态时,体系的各种宏观性质都有确定值且不随时间而改变。如体系的体积、压力、温度、密度、黏度等处于某种确定的状态。热力学体系的状态是体系的所有宏观性质的综合表现,是由一系列宏观的物理量,如温度、压力、体积、浓度、密度等所确定的。例如气体的状态就是由温度、压力、体积和各组分的物质的量来描述和确定的。我们把确定体系状态的一系列物理量称为状态函数。状态函数是体系自身所具有的性质,其大小决定于体系。状态函数具有以下两个显著特征:

(1)状态函数具单值性 当体系处于某种状态时,每一个状态函数都有确定的值而且是惟一的。当体系的状态发生变化,状态函数的变化值只与体系的始态和终态相关,而与具体的变化途径无关。如一杯 300 K 的水,直接加热到 350 K,  $\Delta T = 50$  K;如果先降温到 250 K,再升温到 350 K,由于始终态相同,  $\Delta T$  还是 50 K。就是说,两种途径的温度变化值是相同的。

(2)状态函数间具关联性 体系的状态函数之间并不是完全独立的,而是具相互关联性。如一定量的理想气体,  $n$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $T$  4 个状态函数间满足气体状态方程  $PV = nRT$ 。  $n$  一定时,其它 3 个物理量只有两个是完全独立的,即当两个量已知时,另一个必然确定且只有一个惟一的值。

状态函数根据其性质上的不同,可以分为两类:

(1)广度性状态函数 广度性也称为容量性。具广度性的状态函数的大小与体系的物量相关。如体系的体积、物质的量、质量、热容量、热力学能等。这类状态函数具加和性,即整个体系某状态函数的值等于体系各部分该状态函数的和。如体系的体积等于体系中各部分体积的和。

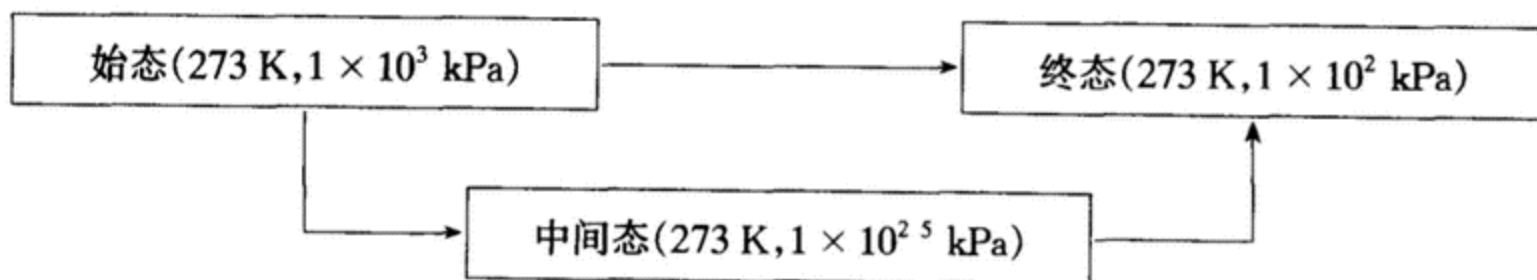
(2)强度性状态函数 此类性质与体系的物量无关,其大小取决于体系的状态。如体系的温度、压力、密度等。体系的强度性质不具有加和性。如定态时体系的温度处处相同,不能说体系的温度等于各部分温度的和。两个容量性质相除,可得到一个强度性质。如:密度=质量/体积。

### 4.1.3 过程和途径

我们讲热力学状态是一种平衡态。而平衡是有条件的、相对的。当体系的某一状态函数发生变化时,其平衡态就要被破坏,在新条件下建立起新的平衡。热力学中把体系状态发生的任何变化称体系发生了一个过程。如气体的压缩和膨胀是两个不同的过程。冰的融化、液体的蒸发、固体的溶解、化学反应等都是不同的过程。根据过程发生的条件,通常将过程分为如下5种:

- (1) 定温过程 体系的始态温度  $T(\text{I})$  与终态  $T(\text{II})$  的温度相同。
- (2) 定压过程 体系的始态压力  $P(\text{I})$  等于终态压力  $P(\text{II})$ 。
- (3) 定容过程 体系的体积在过程中不发生变化,即  $V(\text{I}) = V(\text{II})$ 。
- (4) 绝热过程 体系在变化过程中与环境之间没有热量的交换。
- (5) 循环过程 体系从某一状态出发,经一系列变化又回到原来状态的过程。

热力学中把完成某一过程所经过的具体步骤(或说方式)称为途径。如一定量理想气体,由始态(273 K,  $1 \times 10^3$  kPa)发生一个定温过程到终态(273 K,  $1 \times 10^2$  kPa),可经由下面两个途径来实现:



这里有必要再次强调的是,由于状态函数的变化只与始态及终态相关,因此,上述两种途径的各状态函数的变化值都是相同的。

### 4.1.4 热和功

物体之间可通过热、功和辐射3种形式进行能量交换,热力学中仅讨论体系与环境之间热和功两种能量交换形式。

由于体系和环境之间存在温度差而引起能量传递,这部分传递的能量称为热。在热力学中热用符号  $Q$  表示,并规定体系吸热为正( $Q > 0$ ),放热为负( $Q < 0$ )。 $Q$  的 SI 单位为焦(J),根据需要常用单位为千焦(kJ)。

热既然是一种能量的传递形式,那么它必定是与过程相关联的。就是说,只有体系发生变化时,才能与环境之间产生热的传递。体系没有变化,没有过程发生,也就没有热的交换。基于此,我们说热是过程量而不是状态函数。它不是体系本身所具有的物理量,我们不能说体系具有多少热,只能说体系在变化过程中吸收或放出了多少热。正如我们把从云中下落过程的水称为雨一样。我们不能说云中有多少雨,也不能说地面上有多少雨,而只能说降雨量是多少。

由于热是具有温度差的体系和环境间的能量传递形式,因此,热与温度密切相关。温度是体系无规则运动的量度。温度越高,分子的平均动能越大,运动的剧烈程度越大,无规则运动的混乱度越大。当两个温度不相同的物体相接触时,由于无规则运动的强度不同,他们就通过相互碰撞交换能量。热就是经由这种无序运动方式传递能量。因此,我们说,热是和分子的无序运动相关联的。

体系与环境之间除了热以外的其它形式传递的能量称为功。功和热一样,只有在过程中才能产生,是过程量而不是状态函数。热力学中功用符号  $W$  表示,并规定环境对体系做功为正 ( $W > 0$ ),体系对环境做功为负 ( $W < 0$ )。功的 SI 单位为焦(J),根据需要常用单位为千焦(kJ)。

功的概念最早是机械功,即力与位移的乘积。在热力学中更常见的是体积功,也称膨胀功,记为  $W_e$ 。另外,还有表面功、电功等体积功以外的其它功,它们统称为非体积功,记为  $W_f$ 。所有这些功,都可看成是具有强度性的广义的力(压强、表面张力、电压)和具有容量性的广义的位移(体积、表面积、电量)的乘积。无论做什么功,都伴随着有方向的运动。因此,功可以理解为体系与环境之间因物质的有序运动而交换的能量,即功是与有序运动相关联的。

我们强调热和功是过程量,是因为它们与状态函数有着下面两点重要的区别:

①状态函数是体系本身所具有的物理量。体系从始态到终态,状态函数发生改变,通常用其变化值  $\Delta X$  (对一个微小变化可用微分  $dx$  表示)表示;而过程量不是体系本身所具有的,只有在体系发生变化过程时才可能产生,过程量只有大小,而不讲变化。热( $Q$ )和功( $W$ )就是一个这样的过程量。对一个微小变化,热和功可用  $\delta Q$  和  $\delta W$  表示。 $\delta$  表示一个很小的数,而不是变化值。

②体系由不同的途径从始态到达终态时,状态函数的变化值只决定于始态和终态,而与具体的变化途径无关;而过程量热和功的大小在不同途径中一般是不相同的。

体积功(膨胀功)是指当体系反抗外压而发生体积变化时所产生的功,如图 4-1。

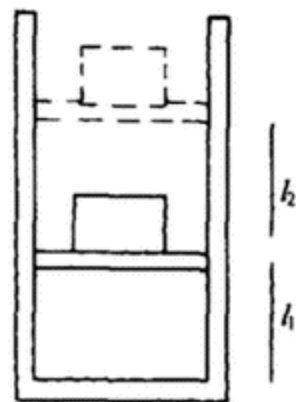


图 4-1

将一定量气体装入圆筒,圆筒内有一无质量、无磨擦的理想活塞,活塞面积为  $A$ 。开始体系处于平衡态,体积  $V_1$ ,体系压强  $P = P_{\text{环}}$ ,气体吸热膨胀,反抗恒定外压位移  $\Delta l$ 。该过程体系对环境做功为:

$$W_e = -f_{\text{外}} \Delta l = -P_{\text{外}} A \Delta l$$

即

$$W_e = -P_{\text{外}} \Delta V \quad (4-1a)$$

对于定压过程,  $P = P_{\text{环}}$

则

$$W_e = -P \Delta V \quad (4-1b)$$

按热力学规定,体系对环境做功为负,因此,前面加负号(对一个微小变化,应表示为:  $\delta W_e = -PdV$ )。

**例 4-1** 一定量理想气体,在 298.15 K 时,体积为 10 L,定温下反抗 100 kPa 外压膨胀到体积为 16 L,体系做多少功? 如果从始态先反抗 130 kPa 外压定温膨胀到中间态,再反抗 100 kPa 外压定温膨胀到 16 L,体系做功多少?

解:两种过程都是定温过程。  $T = 298.15 \text{ K}$ ;  $V_1 = 10 \text{ L}$ ,  $V_2 = 16 \text{ L}$

(1) 终态时达稳定态  $P_{\text{终}} = 100 \text{ kPa}$

$$W_e = -P_{\text{外}} \Delta V = -100 \text{ kPa} \times (16 - 10) \text{ L} = -600 (\text{J})$$

(2) 定温时,压强与体积成反比  $P_1/P_2 = V_2/V_1$

$$P_1 = P_2 (V_2/V_1) = 100 \text{ kPa} (16 \text{ L}/10 \text{ L}) = 160 (\text{kPa})$$

中间态体积为  $V'$   $P_1/P' = V'/V_1$

$$V' = (P_1/P') V_1 = (160 \text{ kPa}/130 \text{ kPa}) 10 \text{ L} = 12.3 (\text{L})$$

第一次膨胀做功:  $W_e(1) = -P_{\text{外}} \Delta V = -130 \text{ kPa} (12.3 \text{ L} - 10 \text{ L}) = -299 (\text{J})$

第二次膨胀做功:  $W_e(2) = -P_{\text{外}} \Delta V = -100 \text{ kPa} (16 \text{ L} - 12.3 \text{ L}) = -370 (\text{J})$

总膨胀功:  $W_e = W_e(1) + W_e(2) = -669 (\text{J})$

计算结果表明,两种途径中,体系所做功的大小是不相同的。

## 4.2 热力学能和热力学第一定律

### 4.2.1 热力学能

热力学能是体系内部能量的总和,用符号  $U$  表示,其 SI 单位为焦(J),常用单位为千焦(kJ)。

热力学能包括体系内分子的动能(平动能、转动能、振动能)、分子间位能、电子的动能、电子间及电子与原子核之间的位能、原子核的核能等等。但不包括体系整体所具有的动能和整体位能。由于对物质运动形态的认识是无穷尽的,因此,体系内部所具有的能量的绝对值是无法确定的。尽管如此,我们可以肯定地说,当一个热力学体系的宏观状态确定时,体系内部各种粒子的运动状态及相互作用也一定是确定的,因此,体系内部能量也肯定确定,而且其大小应该与物质的量的多少相关。也就是说,热力学能是体系本身所具有的一种属性,是体系的状态函数,且具有容量性。当体系的状态发生变化时,热力学能的变化值  $\Delta U$  仅取决于其始态和终态,而与具体的变化途径无关。

虽然热力学能的绝对值我们无法知道,但这并不妨碍它的实际应用。在热力学中,我们实际关心的是其改变值,这是热力学解决实际问题的特殊方法。以后我们会看到这种状态函数变化值的实际应用。

### 4.2.2 热力学第一定律

17~19 世纪期间,由于生产的发展,有许多人想得到一种机器,它不需要外界提供能量,自身也不消耗能量,却不断的对外做功。但千百次的实验使人们认识到,这样的“永动机”是不可能制成的。公元 1840 年,焦耳通过大量实验,测定了热功当量之后,科学界确认了能量守恒和转化定律。这一定律告诉我们:在任何过程中,能量既不能凭空创造,也不能消灭,只能从一种形式转化为另一种形式,而在转化过程中能量的总数量不变。

能量守恒和转化定律应用到热力学中,就是热力学第一定律。对一个封闭的热力学体系的任何变化,都不能违背这一定律。在变化过程中,如果体系从环境吸热为  $Q$ ,同时环境对体系做功



$W$ , 那么, 体系得到这些能量只能使体系的热力学能增加。如果变化前的热力学能为  $U_1$ , 变化后的热力学能为  $U_2$ , 那么, 其改变值与热和功的关系应满足:  $U_2 = U_1 + Q + W$

$$\text{即} \quad \Delta U = Q + W \quad (4-2a)$$

这就是热力学第一定律的数学表达式。按热力学规定, 在变化过程中, 体系吸收的热和环境对体系做的功, 使体系的热力学能增加; 当体系放热并对外做功时, 体系的热力学能减少。同时从表示式中我们还可以看出, 对一个热力学体系, 从始态经不同的途径到相同的终态时, 不同过程吸收的热及做的功可以不同, 但他们的代数和一定等于体系热力学能的改变值  $\Delta U$ , 因而总是相同的。

例如体系在某一过程中吸热 150 J, 同时对环境做功 100 J, 则体系的热力学能改变值为:

$$\Delta U = Q + W = 150 \text{ J} + (-100 \text{ J}) = 50 \text{ (J)}$$

如果把功分为体积功和非体积功, 热力学第一定律可表示为:

$$\Delta U = Q + W_e + W_f \quad (4-2b)$$

对体系的一个微小变化, 第一定律可以写成如下形式:

$$dU = \delta Q + \delta W$$

## 4.3 化学反应热效应

### 4.3.1 焓

如果体系在变化过程中不做非体积功, 此时热力学第一定律可表示为:  $\Delta U = Q + W_e$ 。如果体系同时发生一个定容过程, 即  $\Delta V = 0$ , 体系也不做体积功, 热力学第一定律则为:

$$\Delta U = Q_V \quad (4-3)$$

下角标  $V$  表示定容过程。

如果体系发生一个不做非体积功的定压过程, 即:

$P_1 = P_2 = P_{\text{外}} = P$  (常数), 第一定律可表示为:

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - P\Delta V = Q - P(V_2 - V_1) \\ &= Q - (PV_2 - PV_1) = Q - P_2 V_2 + P_1 V_1 \end{aligned}$$

$$\text{移项} \quad Q = U_2 - U_1 + P_2 V_2 - P_1 V_1 = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)$$

令  $H = U + PV$ , 则  $Q = H_2 - H_1 = \Delta H$

$$\text{即} \quad \Delta H = Q_P \quad (4-4)$$

下角标  $P$  表示定压过程。

我们把  $H$  称为焓。从表示式中可以看出, 焓是一个组合状态函数。由于  $U$  和  $PV$  具容量性, 因此, 焓也是一个具容量性的状态函数。它的 SI 单位为焦(J), 根据需要常用千焦(kJ)。由于  $U$  的绝对值是无法确定, 因此, 体系焓的绝对值也是不可知的。另外, 和  $U$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $T$  等状态函数不同, 焓  $H$  没有明确的物理意义, 但它在热力学中却是一个非常重要的状态函数。

式(4-3)、(4-4)告诉我们, 热虽然是过程量, 但在定容或定压时, 其大小和状态函数变化值  $\Delta U$  或  $\Delta H$  相关联, 因而就与具体的变化途径无关。也就是说, 在定容或定压时, 体系经不同途径到达终态的热效应都是相同的。体系在不做非体积功的定容过程中吸收的热, 全部用来增加了自



身的热力学能;在定压过程中吸收的热全部增加了自身的焓。在热力学中,对不做非体积功的定容过程的热效应用  $\Delta U$  表示,定压过程则用  $\Delta H$  表示。

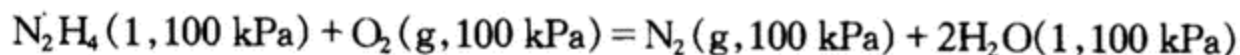
### 4.3.2 化学反应的热效应

化学反应是热力学体系的重要变化过程。在化学反应过程中往往伴随着热效应产生。

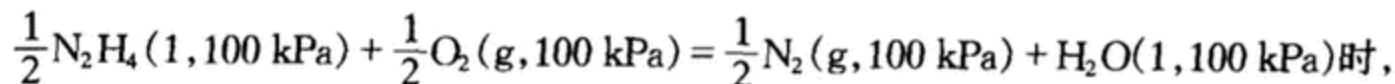
化学反应热效应的定义是:当生成物和反应物的温度相同时,化学反应过程中吸收或放出的热量。我们强调生成物与反应物温度相同,是因为如果生成物的温度与反应物不同,那么,升高或降低温度时必然吸收或放出热量,而这部分热效应并不是化学反应所产生的,因此,我们强调化学反应热都是定温热效应。

由于热不是状态函数,所以,化学反应的热效应除了与体系的始态和终态相关外,还和反应的过程相关。通常反应是在定温定容或定温定压条件下进行。

(1)反应的摩尔热力学能变 如果一个化学反应在定温定容条件下进行且不做非体积功,由式(4-3)已知: $Q_v = \Delta_r U$ 。下脚标  $r$  表示化学反应。由于  $\Delta_r U$  与反应进度  $\xi$  相关,热力学中引入了摩尔热力学能变这个物理量,即当反应进度  $\xi$  为 1 mol 时的热效应,记为  $\Delta_r U_m$ 。下脚标  $m$  表示发生 1 mol 反应。反应的摩尔热力学能变和热力学能变及反应进度的关系为: $\Delta_r U_m = \Delta_r U / \xi$ ,其 SI 单位为  $J \cdot mol^{-1}$ ,常用  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。对同一反应,当方程式书写形式不同时,由于反应的基本单元不同,参与反应的物量不同,因此,热效应也不同。就是说, $\Delta_r U_m$  的大小与方程式的书写形式相关。如火箭燃料肼(联氨)的燃烧反应方程式写为:



$\Delta_r U_m = -662 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$ , 而将反应式写为:



则  $\Delta_r U_m = -331 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$

(2)反应的摩尔焓变 更多的化学反应是在定温定压且不做非体积功的条件下进行的,此时  $Q_p = \Delta_r H$ 。同样我们引入反应的摩尔焓变这个物理量,记为  $\Delta_r H_m$ 。类似地, $\Delta_r H_m$  与  $\Delta_r H$  及反应进度  $\xi$  的关系为  $\Delta_r H_m = \Delta_r H / \xi$ 。和  $\Delta_r U_m$  相同, $\Delta_r H_m$  的单位为  $J \cdot mol^{-1}$ ,常用  $kJ \cdot mol^{-1}$ 。 $\Delta_r H_m$  的大小同样与方程式的书写形式相关。

由于大多数反应是在定压条件下进行的,所以,在以后的讨论中如不强调说明,则都是对定温定压反应而言。

### 4.3.3 热化学方程式

热化学方程式是热化学中表示化学反应与热效应关系的方程式。由于反应不做非体积功时, $Q_p = \Delta H$ ,或  $Q_v = \Delta U$ ,那么,其大小与反应的始态和终态密切相关。因此,在书写热化学方程式时,除了要求方程式的质量及电荷平衡外,还必须注意以下几点:

①标明反应的温度和压力。如果反应是在 298.15 K 和 100 kPa 下进行,可以省略(实际上温度和压力对化学反应热的影响不大,如不做严密讨论时,它们的影响常可忽略)。

②在方程式中必须标明反应物和产物的聚集状态。可分别用 s、l、g 表示固、液、气三态。如果固体有多种晶型,还必须标明是哪种晶型。

③反应的热效应不能写入方程式中,而应在后面标出。定容反应热用  $\Delta_r U_m$  表示;定压反应用  $\Delta_r H_m$  表示。

如热化学方程式:



该式表示 100 kPa 下的 1 mol 氢气与 100 kPa 下的  $\frac{1}{2}$  mol 氧气在 298.15 K 完全燃烧,生成 100 kPa 压力下的 1 mol 液态水时放热 285.84 kJ。

我们说热效应值不能写入方程式中,是因为分子式代表的是物质,和热的量纲不同,不能相加。

## 4.4 化学反应热效应的计算

### 4.4.1 标准状态

体系的热力学函数在不同状态时有不同的值。因此,对一个确定的化学反应,当反应条件(温度、压力、物态等)不同时,反应的热效应也会不同。我们不可能也没必要把在所有条件下的热效应测定出来。实际上这些热效应之间存在着确定的关系。我们可以对各种物质选择一个共同的基准状态,这个基准态就是标准态。有了标准态下的反应热效应,就可以讨论其它条件下的热效应。

根据我国的国家标准规定,标准态是指在温度  $T$  和标准压力  $P^\ominus$  (100 kPa) 下的该物质的状态。对具体体系而言:

①纯理想气体的标准态是指温度  $T$  时,该气体处于标准压力  $P^\ominus$  (100 kPa) 时的状态。混合理想气体中任一组分的标准态,是指该气体的分压力为  $P^\ominus$  的状态。

②纯液体或纯固体的标准态是指温度  $T$  时,标准压力  $P^\ominus$  下的纯液体或纯固体。

对溶液中各种组分的标准态另有规定。

应当注意的是在规定标准态时只规定了压力  $P^\ominus$  (100 kPa), 而没有指定温度。处于  $P^\ominus$  (100 kPa) 下的各物质,如果温度不同,就说处于不同的标准状态。IUPAC 推荐选择 298.15 K 作为参考温度。我们通常从手册或专著中查到的有关热力学数据大都是 298.15 K 时的数据。

如果参加反应的各物质(反应物和产物)都处于标准态时,反应的热效应称为标准反应热。此时,定压反应的标准摩尔焓变表示为  $\Delta_r H_m^\ominus$ , 右上角的  $\ominus$  表示在标准态下发生的反应。

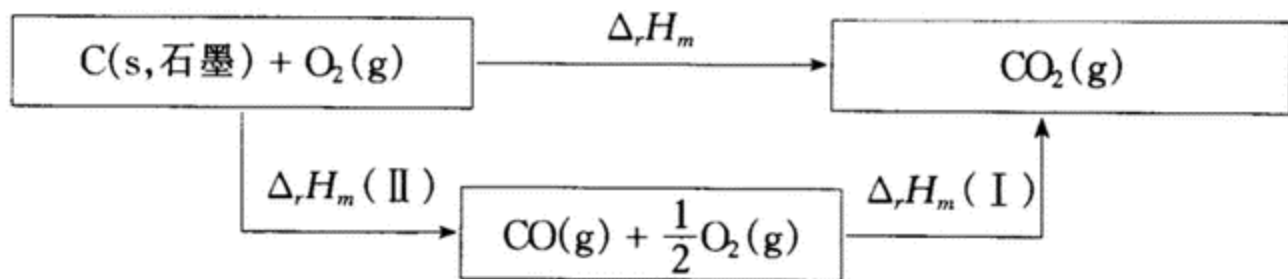
### 4.4.2 盖斯定律

盖斯(Hess, G. H)根据大量的实验事实,于 1840 年提出一结论:在定容或定压条件下,任一化学反应,不论是一步完成,还是分几步完成,其热效应总是相同的。这就是盖斯定律。盖斯定律的提出是在热力学定律确定之前,而热力学定律确定之后,盖斯定律就成为第一定律的必然结果了。我们已经知道,对不做非体积功的定容过程和定压过程分别有  $\Delta Q_V = \Delta U$  和  $Q_P = \Delta H$ 。就是说在上述条件下,热效应分别等于状态函数  $U$  和  $H$  的变化值。因此,一个反应不管是一步还是分几步

完成(不同途径),由于始态(反应物)和终态(产物)相同,总的热效应也就必然是相同的了。

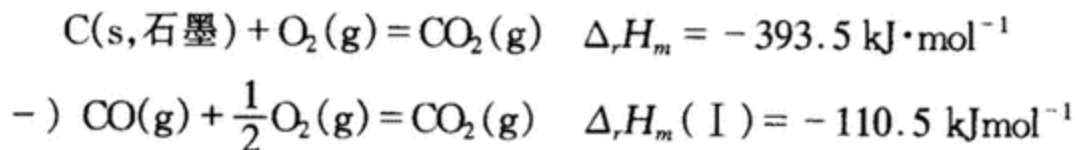
盖斯定律奠定了热化学的基础。它的重要意义在于,应用盖斯定律,可以使热化学方程式及对应的热效应像代数方程式一样进行加减合并运算,这样就可以实现由已知反应的热效应来计算一些难以测定的反应的热效应,或计算某些根本不能实际发生的反应的焓变。

例如,石墨可以直接燃烧生成二氧化碳,且其热效应是可以测定的。也可以先将石墨部分氧化为一氧化碳,再燃烧为二氧化碳。根据盖斯定律,这两种途径的热效应是相同的。然而第二种途径中生成一氧化碳的反应热效应是无法测定的(不可避免有部分二氧化碳生成)。我们可以依据热力学循环,通过另外两个反应的热效应计算得出:



由上图可以看出:  $\Delta_r H_m(\text{II}) = \Delta_r H_m - \Delta_r H_m(\text{I})$

利用方程式相加减可直接得出上面结果:



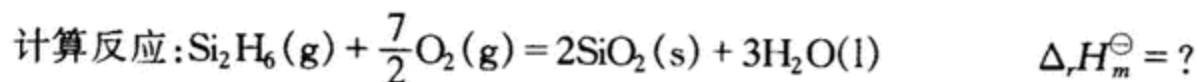
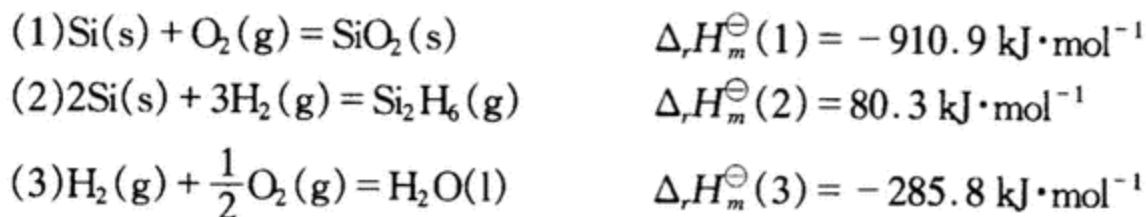
---


$$\begin{aligned} \text{C(s,)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)} \quad \Delta_r H_m(\text{II}) &= \Delta_r H_m - \Delta_r H_m(\text{I}) \\ &= (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -283.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

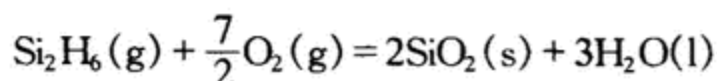
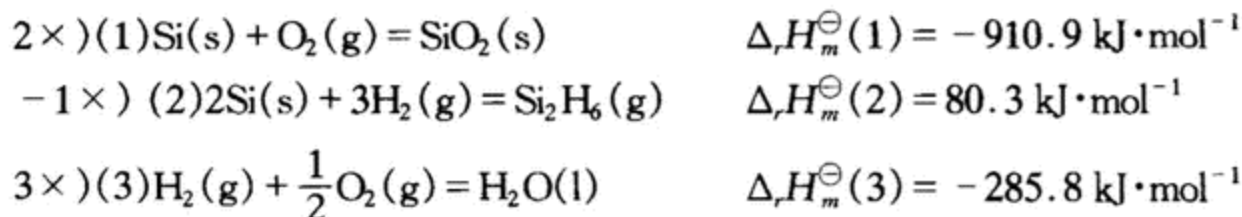
对方程式进行加减运算时,应注意以下几点:

- ①正、逆反应的  $\Delta_r H_m$  数值相等,而符号相反。
- ②对同一种化学物质进行计量系数合并时,它们的状态也必须相同,否则应视作两项保留。如  $\text{H}_2\text{O(l)}$  和  $\text{H}_2\text{O(g)}$  就不能合并。
- ③根据需要,方程式可以乘以一纯数,此时对应的摩尔反应焓变也必须乘以相同的数(包括符号)。

**例 4-2** 已知:



解:  $2(1) - (2) + 3(3)$  得:

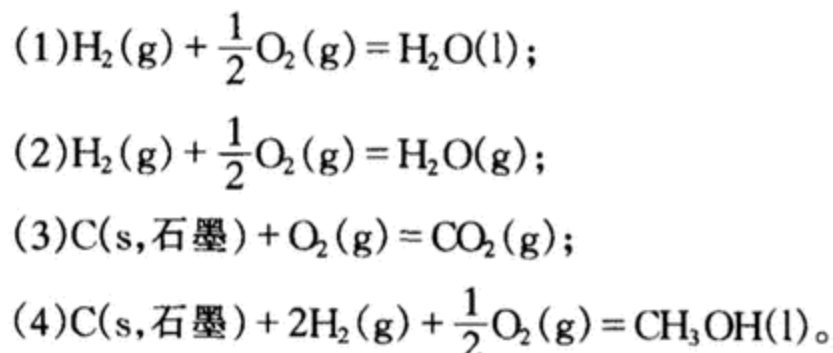


$$\begin{aligned}
 \Delta_r H_m^\ominus &= 2\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2) + 3\Delta_r H_m^\ominus(3) \\
 &= 2(-910.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (80.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 3(-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= -2759.5(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

#### 4.4.3 标准摩尔生成焓

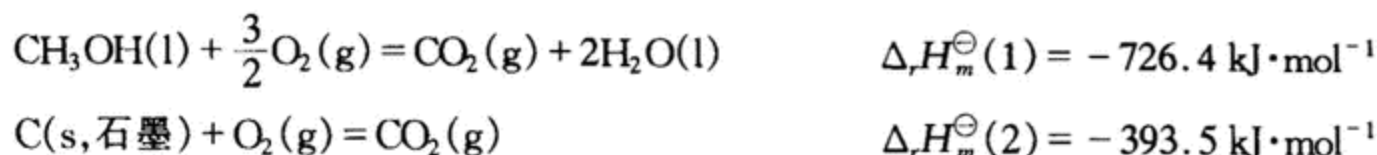
有了热力学定律,可以由已知  $\Delta_r H_m^\ominus$  的反应,通过设计合理的热力学循环来计算某些反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 。但是化学反应繁多,由已知反应的热效应数据,通过热力学循环的方法来计算我们所需要的所有反应的热效应是远远不够的。于是化学家们设计了两种简单的使用热力学定律的方法,即使用物质的标准摩尔生成焓和标准摩尔燃烧焓,来计算反应的标准摩尔焓变。

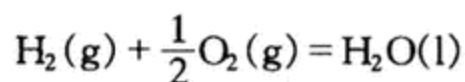
物质 B 的标准摩尔生成焓是指在温度  $T$  时,由标准状态的单质,生成单位物质的量的物质 B 时的标准摩尔焓变,记为  $\Delta_f H_m^\ominus$ ,SI 单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,常用  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。所谓的标准状态是指压力为  $P^\ominus$  下指定单质的最稳定状态。如氧指  $\text{O}_2(\text{g})$  而不是  $\text{O}_3(\text{g})$ ,碳指石墨而不是金刚石等。在这里温度没有明确的规定,但一般是指 298.15 K 时的标准摩尔生成焓。如  $\text{H}_2\text{O(l)}$ 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$ 、 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{CH}_3\text{OH(l)}$  在 298.15 K 时的标准摩尔生成焓分别是下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ :



标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  是个相对值,是一摩尔物质 B 与对应质量的稳定单质标准焓的差(虽然我们并不知道它们的绝对值)。也正因为如此,任何标准状态下稳定单质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  都为零,而非稳定态的单质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  一般大于零。如 C(金刚石)  $\Delta_f H_m^\ominus$  为  $1.895 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

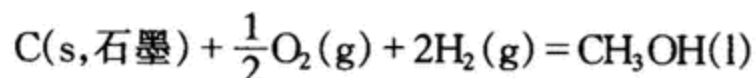
很多物质的标准摩尔生成焓的数据是可以测定的,但更多物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$  无法测定,甚至物质根本是无法直接由单质合成的。例如不能用 C(石墨)、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{O}_2(\text{g})$  直接合成得到  $\text{CH}_3\text{OH(l)}$ ,但可以应用盖斯定律间接计算得出其  $\Delta_f H_m^\ominus$ :





$$\Delta_r H_m^\ominus(3) = -285.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由(2) + 2 × (3) - (1)得:

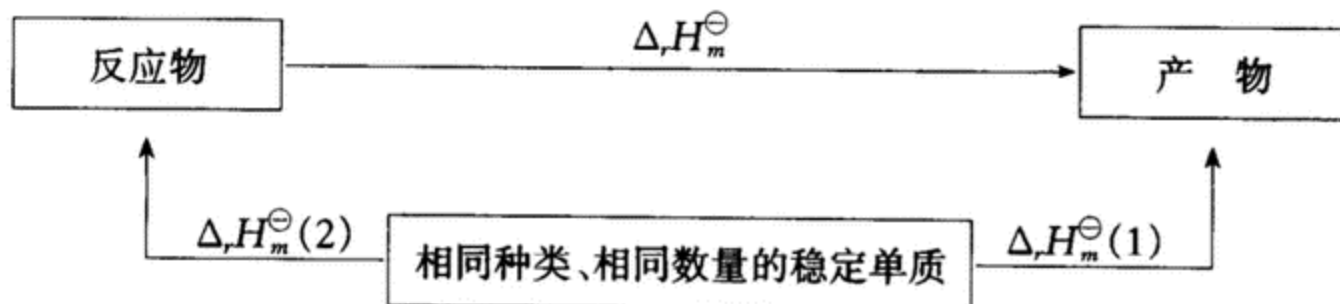


该反应就是  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$  的生成反应。

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) &= \Delta_r H_m^\ominus(2) + 2\Delta_r H_m^\ominus(3) - \Delta_r H_m^\ominus(1) \\ &= -238.7(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

一些化学物质的标准摩尔生成焓列于附录中。

有了标准摩尔生成焓的数据, 就可以很方便地计算任意反应的标准摩尔焓变。由于反应前后元素的种类和数量不变, 我们可以把具相同种类和数量的标准状态下的单质作为始态, 建立起热力学循环图:



$\Delta_r H_m^\ominus(1)$  为所有产物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  加和, 即:  $\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)$

或

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \quad (4-5)$$

注意: 计量系数  $\nu_B$ , 对生成物取正值, 对反应物取负值。

例 4-3 计算 298.15 K 时甘氨酸二肽氧化反应的标准摩尔焓变。



如果 1 g 甘氨酸二肽氧化, 放热多少? 已知  $M(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3) = 132.12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

解: (1) 查表得出各物质的  $\Delta_f H_m^\ominus(298\text{K})$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus(298\text{K}) &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_m^\ominus(B) \\ &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{NCONH}_2, \text{s}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + (-3)\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &\quad + (-1)\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3, \text{s}) \\ &= -333.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 3(-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2(-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-3)(0) \\ &\quad + (-1)(-745.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -1340.0(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})\end{aligned}$$

(2) 1 g 甘氨酸被氧化时的反应进度

$$\begin{aligned}\xi &= \Delta n(B) / \nu(B) = (-1/132.1) / (-1) = 1/132.1 (\text{mol}^{-1}) \\ \Delta_r H^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus \times \xi = -1340.0(1/132.1) = -10.14(\text{kJ})\end{aligned}$$

此时放热 10.14 kJ。



#### 4.4.4 标准摩尔燃烧焓

有些有机物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  不易确定,但有机物可以燃烧,可以通过建立标准摩尔燃烧焓的数据来计算有该类物质参与的化学反应的摩尔焓变。

物质 B 的标准摩尔燃烧焓,是指在温度  $T$  时,由标准状态的单位物质的量的该物质完全燃烧(完全氧化)生成标准态的产物时的反应焓变,记为  $\Delta_c H_m^\ominus(B)$ 。其 SI 单位为  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,根据需要常用  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所谓完全燃烧(氧化),是指物质中各元素都生成最稳定态物质。如 C 生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ , H 生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , S 生成  $\text{SO}_2(\text{g})$ , N 生成  $\text{N}_2(\text{g})$ , Cl 生成  $\text{HCl}(\text{g})$  等。和标准摩尔生成焓一样,标准摩尔燃烧焓也没有指定温度,如不做特别说明,一般是指 298.15 K 时的  $\Delta_c H_m^\ominus$ 。由于完全燃烧的产物都是稳定态,因此,它们的标准摩尔燃烧焓为零。而非完全燃烧产物的标准摩尔燃烧焓一般小于零,如  $\text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta_c H_m^\ominus(298\text{K})$  为零,CO 的  $\Delta_c H_m^\ominus(298\text{K})$  为  $-283.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。一些物质的  $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})$  数据列在表 4-1 中。

表 4-1 一些物质的  $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})$

物 质	$\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	物 质	$\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C(s, 石墨)	-393.5	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (丙酮, l)	-1802.9
$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.3	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l}, \text{苯})$	-8267.7
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1559.9	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}, \text{乙酸乙酯})$	-2254.2
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	-1411.0	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l}, \text{乙醚})$	-2730.9
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1299.6	$\text{H}_2(\text{g})$	-285.8
$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}, \text{甲醇})$	-726.6	$\text{O}_2(\text{g})$	0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}, \text{乙醇})$	-1366.7	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s}, \text{葡萄糖})$	-2815.8
$\text{HCOOH}(\text{l}, \text{甲酸})$	-269.9	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}, \text{蔗糖})$	-5642.4
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}, \text{乙酸})$	-871.5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s}, \text{苯甲酸})$	-3227.5
$\text{HCHO}(\text{g}, \text{甲醛})$	-563.6	$\text{C}_{10}\text{H}_8(\text{s}, \text{萘})$	-5153.9
$\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}, \text{乙醛})$	-1192.4	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_9(\text{s}, \text{樟脑})$	-5903.6

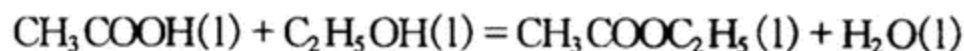
更多物质的  $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})$  可以从热力学数据表中查找。

利用标准摩尔燃烧焓可以按下式计算反应的摩尔焓变:

$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = \sum_B -\nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B, 298 \text{ K}) \quad (4-6)$$

请注意利用  $\Delta_c H_m^\ominus(298 \text{ K})$  与利用  $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$  计算反应焓变计算式的区别。

例 4-4 查表计算下面反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ :



解:  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15) = \sum -\nu_B \Delta_c H_m^\ominus(B)$

$$\begin{aligned} &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) + \Delta_c H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{l}) + \\ &\quad (-1)\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5, \text{l}) + (-1)\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= (-871.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-1366.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + \\
 &\quad (-1)(-2254.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-1)(0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\
 &= 16.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})
 \end{aligned}$$

### 思 考 题

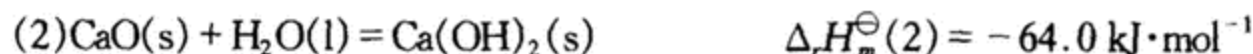
1. 下列物理量哪些是状态函数？哪些是过程量？哪些具容量性？哪些具强度性？  
 $T$ 、 $V$ 、 $p$ 、 $m$ 、 $Q_V$ 、 $Q_P$ 、 $U$ 、 $H$ 、 $W$ 。
2. 写出热力学第一定律的数学表达式。写出在定容或定压条件下，用  $\Delta H$  替代  $\Delta U$  时第一定律的数学表达式。
3.  $Q = \Delta U$ ， $Q = \Delta H$  的条件是什么？写出当过程有非体积功  $W_f$  时， $Q_V$  与  $\Delta U$ 、 $Q_P$  与  $\Delta H$  的关系式。此时  $\Delta H$  是过程的定压热效应吗？
4. 下列关系在什么条件下成立：  
 (1)  $\Delta U = W$ ；(2)  $\Delta H = W_f$ ；(3)  $\Delta U = \Delta H$ ；(4)  $\Delta H = Q + V\Delta P$ 。
5. 下列说法中正确的有哪些？  
 (1) 不做非体积功的定压热与具体的变化途径无关，因此， $Q_P$  为状态函数。  
 (2) 体系经不同途径从始态到相同的终态，由于  $Q$  和  $W$  不同，因此，不同途径的  $Q$ 、 $W$  一定不同。  
 (3) 任何单质的标准摩尔生成焓都为零。  
 (4) 应用盖斯定律进行加减运算时，同一物质项一定可以合并。  
 (5) 在 298.15 K 的标准态下，一个化学反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  大小与方程式的写法相关。  
 (6) 用  $\Delta_f H_m^\ominus$  和  $\Delta_c H_m^\ominus$  求算反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  计算式在形式上是完全相同的。

### 习 题

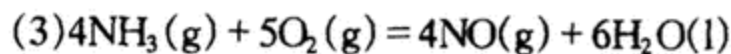
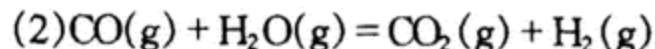
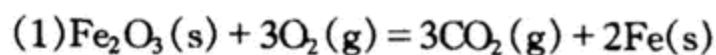
1. 下列情况各属于什么体系？  
 (1) 水在烧杯中蒸发。  
 (2) 室温时，酸碱溶液的中和反应。  
 (3) 甲烷在密闭、绝热、无变形的容器中燃烧。
2. 下列变化属于什么过程？  
 (1) 100 kPa 的氢气和 100 kPa 的氧气在 298.15 K 时燃烧，生成 100 kPa、298.15 K 的液态水。  
 (2) 测定气体  $P$ — $V$  关系的实验。
3. 体系在过程中，热力学能增加了 200 J，环境对体系做功 150 J，那么，过程的热效应如何？
4. 在 373 K、100 kPa 压力下，9 g 的液态水变为蒸汽。已知  $\text{H}_2\text{O}$  的摩尔汽化热为  $40.60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，该过程的  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$  各为多少？设蒸汽近似服从理想气体状态方程。
5. 已知反应： $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$      $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

$\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) = ?$  该反应的  $\Delta_r U_m^\ominus = ?$

6. 由下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  计算  $\text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus[\text{Ca(OH)}_2, \text{s}]$

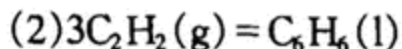
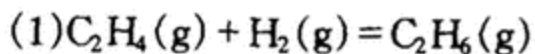


7. 查表计算下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$

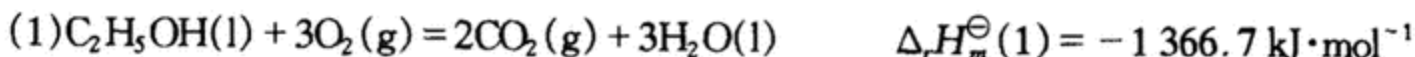


8. 水煤气是一种清洁燃料,其制备反应为:  $\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 通过计算说明,  $25^\circ\text{C}$  和标准状态下, 由相同质量的煤制成水煤气后燃烧放热比煤直接燃烧放热增多。并说明该结果是否违反了热力学第一定律?

9. 利用标准摩尔燃烧焓数据, 计算下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K})$



10. 反应:  $2\text{C}(\text{s}, \text{石墨}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$  并不能实际发生。由下列反应计算乙醇的  $\Delta_f H_m^\ominus(298 \text{ K})$



11. 已知理想气体的热力学能只与温度相关。现有  $1 \text{ mol}$  温度为  $300 \text{ K}$  的理想气体, 压强为  $100 \text{ kPa}$ , 当克服  $50 \text{ kPa}$  的外压定温膨胀到与外压相同时, 计算过程的  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $Q$ 、 $W$ 。

## 第五章

# 吉布斯自由能和化学平衡

**内容提要** 本章介绍热力学第二定律和熵、吉布斯自由能等热力学状态函数的基本概念;说明如何运用吉布斯自由能判断化学反应进行的方向;应用吉布斯自由能变化和平衡常数,判断反应进行的限度,以及浓度、压力、温度对平衡移动的影响。

在讨论了热力学能、焓两个状态函数的基础上,本章引进两个新的状态函数熵( $S$ )和自由能( $G$ )。用物质的运动观点来阐明熵函数的物理意义,从而引出了摩尔自由能函数。用摩尔自由能状态函数讨论等温定压条件下化学反应的自发性和化学平衡。

### 5.1 化学反应的自发性和熵

#### 5.1.1 化学反应的自发性

热力学上的自发过程,一般来说是指不需要外部做功而能发生的过程。客观事实无一例外地说明,一切自发过程的进行都是有确定的方向和限度的。例如,水会自发地从高处流到低处;温度不同的两个物体接触时,热量会自发地从高温物体传到低温物体,直到它们的温度相等为止;将氮气和氧气用隔板隔开放在一个容器内,抽开隔板,它们会自动的扩散而混合均匀;把稀盐酸和稀氢氧化钠溶液混合在一起,反应自动进行,生成氯化钠和水等等。

在一定温度和压力下,能自动进行的化学反应或物理变化过程,称之为自发反应或自发过程。一个自发反应或自发过程,其逆反应或逆过程则一定是非自发的。自发过程具有对外做功的能力。自发反应或自发过程的最大程度是其体系的平衡状态。如上所述,水位差消失了, $\Delta h = 0$ ;压力差消失了, $\Delta P = 0$ ;温度差消失了, $\Delta T = 0$ 。平衡状态就不再具有做功能力了。

究竟是什么因素决定着这些自发过程或自发反应的方向和限度呢?早在 1867 年贝特洛(Bethelot, M.)等人认为:“只有放热反应才能自发进行。”因为体系放出热量,其内部能量必然降低,根据“最低能量原理”,体系必趋于稳定。而吸热反应则与此相反。它导致能量增加,所以不能自动进行。实际上,的确有相当多的反应都是放热反应且是自发的。例如,在 298.15 K 和 100 kPa 压力

下,



但也发现有不少吸热反应或吸热的物理过程,在一定条件下也能自发进行。例如,冰的融化、 $\text{CaCO}_3$ 的分解反应是吸热反应。 $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = +178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 298.15 K 和 100 kPa 压力下,此反应是不自发的。然而,当温度升高到 1100 K 时, $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解就变成自发反应,此时,反应的焓变  $\Delta_r H$  基本上仍等于  $+178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (因温度对焓变影响较小)。后来,经过对各种自发过程进行深入研究,发现有两条基本规律在控制着自然界所有自发过程的方向:①体系倾向取得最低的能量状态;②体系倾向取得最大的混乱度。因此,判断化学反应的自发性还要考虑另外一个因素,这个因素就是熵。

### 5.1.2 混乱度和熵

我们知道,体系中各种物质的粒子(分子、原子、离子等)的混乱程度(简称混乱度)是有很大差别的。例如,冰中的水分子秩序井然地排布在一定的空间位置上,这些水分子虽然能在其平衡位置附近振动,但混乱程度是较小的。冰融化后,水分子将先后离开其平衡位置,可以在液态水的表面及内部各处较自由地运动,显然混乱度增大。随着水的蒸发,水分子将获得更大的运动自由,可以在其扩散的空间内运动,混乱度更大。由此可见,冰的融化、 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的高温分解,均是体系混乱度增大的表现,而导致反应的自发。

(1)熵的初步概念 1865 年德国物理学家克劳修斯(R. J. E. C)引进了一个新的物理量——熵,用符号  $S$  表示。熵表示体系内部粒子运动的混乱程度,故熵是体系混乱度的量度。某体系处于一定状态时,分子内部排列及运动的剧烈程度也一定,就有一定的熵值,体系内粒子的混乱度越大,其对应的熵值也越大。因此,熵是体系的状态函数。

不过,熵( $S$ )与热力学能( $U$ )、焓( $H$ )不同,我们不能求出热力学能和焓的各种物质的绝对值,但我们可以求出各种物质的熵的绝对值。因为在绝对零度(0 K)时,各种纯净物质的完美晶体中粒子的排列最有秩序,体系的混乱度最小,因此,热力学中规定:在绝对零度时,任何纯净物质完美晶体的熵等于零。即  $S_0 = 0$ , 下脚标志绝对零度,这就是所谓的热力学第三定律。

这样,我们就可以把某物质在任意温度时的熵值称为该物质的规定熵。温度为  $T$  时,某物质的规定熵就等于将该物质从 0 K 升温到  $TK$  时的熵变  $\Delta S$ 。即

$$\Delta S = S_T - S_0 = S_T - 0 = S_T$$

$S_T$  为该物质在温度  $T$  时的规定熵。此时的熵( $S$ )与体系内物质的量( $n$ )之比,称为该物质在温度  $T$  时的摩尔熵。用符号  $S_m$  表示,  $S_m = S/n$ 。其 SI 单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

标准状态下物质 B 的摩尔熵称为标准摩尔熵,用符号  $S_m^\ominus$  表示。一些常见重要物质在 298 K 的标准摩尔熵列于本书附录中,以供查用。必须强调,单质的标准熵不等于零,而且某一化合物的标准熵也不是由单质生成化合物的熵。与标准生成熵相似,对于水合离子,因溶液中同时存在正、负离子,规定处于标准条件时,水合  $\text{H}^+$  离子的标准生成熵值为零。



(2)影响物质熵值大小的因素 由于物质的熵值是物质内部质点混乱度的量度,因此,一切影响混乱度的因素都会影响物质的熵值。通过对某些物质的标准摩尔熵数据的分析,可得出以下规律:

①同一物质、物态不同,其熵值不同。一般是气态的熵值最大,液态次之,固体的熵值最小,例如  $\text{H}_2\text{O}$ :

	$\text{H}_2\text{O}(\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
$S_m^\ominus/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	+ 39.3	+ 69.94	+ 188.72

②物态相同时,分子结构越复杂,分子质量越大的物质,其分子内原子的运动越无序,熵值越大。例如,同为气态的 3 种物质。

	甲烷( $\text{CH}_4$ )	乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )	丙烷( $\text{C}_3\text{H}_8$ )
$S_m^\ominus/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	+ 186.2	+ 229.5	+ 269.7

③同一物质,温度越高,体系的混乱度越大,其物质的熵值越大。例如,1 mol Fe 从 300 K 升温至 500 K,其熵值增加  $0.77\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

④化学反应中,若物质种类增多,分子数增多,则体系的熵值增大。例如反应



体系熵值增加  $533\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3)化学反应中熵变的计算 化学反应的熵变与焓变一样,是一个状态函数的改变量,只与体系的始态和终态有关,而与体系变化的途径无关。因此,计算化学反应标准摩尔熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  的计算式为:

$$\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B}) \quad (5-1)$$

即化学反应的标准摩尔熵变,等于各反应物和产物标准摩尔熵与相应各化学计量数乘积的代数和。

例 5-1 计算 298 K 时,反应  $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$  的标准摩尔熵变。

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K}) &= 2S_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + (-3)S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + (-1)S_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times 192.3\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + (-3) \times 130.6\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + (-1) \times 191.5\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -198.7(\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

计算结果显示该反应的  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ ,说明产物的熵值之和比反应物的熵值之和小。总之,如果化学反应是气体物质的量增加的反应,一般情况下,化学反应的标准摩尔熵变总是正值;对于气体物质的量减少的反应,标准摩尔熵变总是负值;对于气体物质的量不变的反应,其摩尔熵变值总是很小的。实验证明,化学反应的摩尔熵变几乎与温度无关,至少在高于 298 K 时是这样,因为在绝大多数情况下,产物的摩尔熵值的增加基本上与反应物熵值的增加相抵消,所以,  $\Delta_r S_m^\ominus$  受温度的影响不很大,同理,  $\Delta_r H_m^\ominus$  受温度的影响也不大,可忽略温度对两者的影响。

(4)熵变和反应方向 对于孤立体系而言,在其中发生的任何反应变化必然是自发的。热力学第二定律告诉我们:在孤立体系中发生的任何变化或化学反应,总是向熵值增大的方向进行,即向

着  $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$  的方向进行。而当达到平衡时,  $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ , 此时熵值达到最大。

如果不是孤立体系, 则可以把体系和环境一起作为一个新的孤立体系考虑, 熵增原理仍然是适用的。由此可以得出, 自发反应是向着  $(\Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}}) > 0$  的方向进行的。大家知道, 当温度低于 273 K 时, 水会自发地结成冰。这个过程体系的熵是减小的, 似乎违背了熵增原理。但应注意到, 在这并非是孤立体系中, 体系和环境间发生了热交换。从水结冰的过程中体系放热给环境。环境吸热后熵值增大了, 而且环境的熵增超过体系熵值的减小。因而体系的熵变加上环境的熵变仍然是大于零, 所以上述的自发反应是符合热力学第二定律的。

一般化学反应是可以在体系与环境一起作为一个大的孤立体系中进行的, 但实际上, 要测量或计算环境在变化过程中的熵变值是十分复杂困难的, 这就为应用熵判据带来很大的局限性。因此, 人们又希望寻找新的化学反应自发进行的判据。

## 5.2 吉布斯自由能

### 5.2.1 吉布斯自由能

为找出过程自发性的普遍判据, 1876 年, 美国物理学家吉布斯(J. Willard Gibbs)提出了一个综合熵、焓和温度的状态函数, 称之为吉布斯自由能, 并用符号  $G$  表示。其定义式为:

$$G = H - TS \quad (5-2)$$

SI 单位为 J, 常用 kJ。由于  $H$ 、 $T$ 、 $S$  都是状态函数, 所以, 它们的组合也是体系的状态函数, 而且具有加合性。当温度一定, 一个体系从始态变化到终态时, 体系的吉布斯自由能变化值为:

$$\Delta G = G_{\text{终}} - G_{\text{始}}$$

按照吉布斯自由能的定义, 可以推出当体系从状态 1 变化到状态 2 时, 体系的吉布斯自由能变为:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_2 - G_1 \\ &= (H - TS)_2 - (H - TS)_1 \\ &= (H_2 - T_2 S_2) - (H_1 - T_1 S_1) \\ &= (H_2 - H_1) - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ &= \Delta H - \Delta(TS) \end{aligned}$$

对于等温条件下的反应而言, 有

$$T_2 = T_1 = T$$

则

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5-3)$$

(5-3) 式称为吉布斯—赫姆霍兹公式。由此表明,  $\Delta G$  包含了  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的因素, 若用  $\Delta G$  作为自发反应方向的判据时, 实质包含了  $\Delta H$  与  $\Delta S$  两方面的影响, 即同时考虑到推动化学反应的两个主要因素, 因而用  $\Delta G$  作判据更为全面可靠, 而且只要在等温、等压条件下发生的反应, 都可用  $\Delta G$  作为判别化学反应方向性的判据, 而大部分化学反应都可归入到这一范畴中, 因而用  $\Delta G$  作为化学反应方向性的判据是很方便可行的。

化学热力学告诉我们: 在等温、等压、不做非体积功条件下, 自发的化学反应总是向着体系吉布

斯自由能降低的方向进行。这是热力学第二定律的另一种表述法。因为一般的化学反应都能满足等温、等压、不做非体积功的条件,所以实际上只要知道一个化学反应体系的吉布斯自由能变  $\Delta G(T)$ , 就可以判断在该条件下, 这个反应会不会自发进行, 以及反应的方向和限度:

$\Delta G < 0$  该反应能自发进行。

$\Delta G > 0$  该反应不能自发进行, 而其逆反应可以自发进行。

$\Delta G = 0$  该体系处于平衡状态。

所以, 在等温、等压、不做非体积功的情况下, 任何自发的反应, 都是体系吉布斯自由能降低的过程。直到体系的吉布斯自由能降到此条件下的最低值:  $G_{\text{终}} = G_{\text{最低}}$ ,  $\Delta G = 0$ , 即达到平衡状态, 这就是反应的限度。

### 5.2.2 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算

(1) 标准摩尔生成吉布斯自由能 由于焓的绝对值是无法测得的, 根据自由能的定义[式(5—2)]可知, 吉布斯自由能的绝对值也是无法确定, 但可采取与焓相类似的方法, 根据物质的标准摩尔吉布斯生成自由能, 计算化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

热力学中规定, 物质 B 的标准摩尔生成吉布斯自由能  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 是在指定温度(通常为 298 K)下, 由标准状态的最稳定单质生成 1 mol 物质 B 时的标准摩尔吉布斯自由能变。这里所谓标准状态一般指单质在所讨论的温度和压力时最稳定的状态(压力通常是标准状态的压力, 即 100 kPa, 温度通常选取 298 K)。书写相应的化学反应方程式时, 要使 B 的化学计量数  $\nu_B = +1$ 。物质的标准摩尔生成自由能用符号  $\Delta_f G_{m, 298}^\ominus$  表示, 简写成  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 单位  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

例如, 298 K 时,  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$

反应的标准摩尔自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus = -16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $\text{NH}_3(\text{g})$  的标准摩尔生成自由能  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。又如:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则  $\Delta_f G_m^\ominus \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = -237.19 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据定义可知, 元素在标准状态时最稳定单质的标准摩尔生成吉布斯自由能为零。如:  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 0$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) = 0$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) = 0$  等, 化学手册中给出了大量物质在 298 K 时的标准摩尔生成自由能(见本书附录), 利用这些数据, 可方便地计算 298 K 时各种反应的标准摩尔自由能。

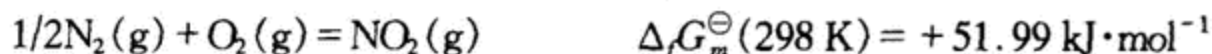
(2) 化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变的计算 查找了标准摩尔生成吉布斯自由能的数据, 就可用与计算反应的标准摩尔焓变相类似的方法, 来计算反应的标准摩尔自由能变。

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(\text{B}) \quad (5-4)$$

即化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变, 等于各反应物和产物标准摩尔生成吉布斯自由能与相应化学计量数乘积的代数和。

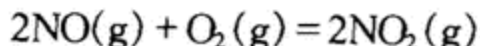
从附录可以看出, 绝大多数物质的标准摩尔生成吉布斯自由能变  $\Delta_f G_m^\ominus$  为负值, 这意味着由标准状态的单质生成某种物质通常情况下是自发的。但是也有少数物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$  为正值, 其中引人

感兴趣的是  $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$ ，它们的生成反应分别是



这两个反应的  $\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K})$  均为正值，说明在标准状态下由  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$  化合生成  $\text{NO}(\text{g})$  和  $\text{NO}_2(\text{g})$  的反应均非自发。根据状态函数的性质可知，上述反应的逆反应在此条件下应该是自发的，即  $\text{NO}(\text{g})$ 、 $\text{NO}_2(\text{g})$  可以分解成  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{O}_2(\text{g})$ 。实际上一氧化氮和二氧化氮在空气中停留的时间很长，以致成为污染空气的主要物质，事实本身说明它们的分解速率是极其缓慢的。

**例 5-2** 计算在 298 K 时在标准状态下反应的自由能变。



解：查表得  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$

$$\Delta_f G_m^\ominus(298 \text{ K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad 86.6 \quad 0 \quad 51.5$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) &= 2\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}_2, \text{g}) + (-2)\Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + (-1)\Delta_f G_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= -70.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

化学反应的自由能变与焓变和熵变不同， $\Delta_r G_m$  随着温度和压力的改变有相当大的变化。在本课程中只讨论  $\Delta_r G_m$  随温度的变化关系。

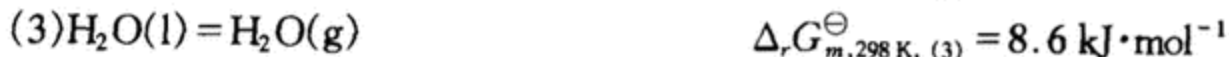
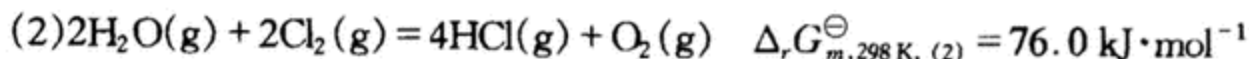
在计算化学反应的标准摩尔吉布斯自由能时应注意以下几点：

①由于  $G$  是广度性质，反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与参加反应的物质的量成正比。对于每摩尔反应，由于反应的基本单元可能不同，其反应的摩尔自由能变就可能不同，故不能离开相应的反应式来表示化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变。

②逆反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与正反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  数值相等，符号相反。

③如果一反应为两个或两个以上反应的代数和，总反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  等于各反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  之代数和。

**例 5-3** 已知下列数据



计算 298 K 时，反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$  的标准摩尔自由能变  $\Delta_r G_{m, 298 \text{ K}}^\ominus(4)$ 。

解：因为自由能( $G$ )是状态函数，化学反应的自由能变与反应途径无关。所以，将(1) +  $\frac{1}{2}$ (2) + (3)可得到  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2\text{HCl}(\text{g})$

$$\begin{aligned} \text{则 } \Delta_r G_{m, 298 \text{ K}}^\ominus(4) &= \Delta_r G_{m, 298 \text{ K}}^\ominus(1) + \frac{1}{2}\Delta_r G_{m, 298 \text{ K}}^\ominus(2) + \Delta_r G_{m, 298 \text{ K}}^\ominus(3) \\ &= -190.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

**例 5-4** 实验测得 100 kPa 下， $\text{CaCO}_3$  在不同温度时热分解的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  值如表 5-1：



表 5-1

$t/^\circ\text{C}$	25	200	400	600	800	1 000
$\Delta_r H_m^\ominus$	178	179	179	179	179	179
$\Delta_r G_m^\ominus$	130	103	71	39	7	-25

由实验数据可见,  $\Delta_r H_m^\ominus$  随温度的增加,  $\Delta_r H_m^\ominus$  可近似认为是一常数。温度对标准摩尔自由能变有影响, 它不仅影响  $\Delta_r G_m^\ominus$  的数值, 还可改变  $\Delta_r G_m^\ominus$  的符号。

### 5.2.3 吉布斯——赫姆霍兹方程的应用

每一个化学反应都有其特定的焓变、熵变和自由能变。焓变是化学反应的能量变化, 熵变是化学反应的混乱度变化, 自由能变则决定反应自发进行的方向。三者之间的关系可用自由能的定义式(5-2)导出。等温时:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m \quad (5-5)$$

该式由吉布斯和赫姆霍兹(H. L. F. Helmholtz)各自独立证明, 称为吉布斯——赫姆霍兹方程。在这个方程中, 焓变和熵变对反应的自发性都有贡献, 但在不同条件下, 它们的贡献是不同的。

若将式(5-5)改写成  $\Delta_r H_m = \Delta_r G_m + T\Delta_r S_m$  的形式, 由此可以看出, 化学反应的热效应只有一部分可用来做非体积功, 这部分能量就是自由能变, 另一部分反应热则用于改变体系内部一定混乱度所需的能量变化, 它是无法用来做非体积功的。从此意义上讲, 在自发过程中, 如果对体系的 Gibbs 自由能变加以利用, 就能使之转变为非体积功。因此, 自由能变是体系提供非体积功的本领。

在标准状态下, 式(5-5)可以写成:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \quad (5-6)$$

在此要特别指出, 等温定压且不做非体积功时, 反应是否自发的判据是反应的吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m < 0$ , 而不是反应的标准吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 即  $\Delta_r G_m^\ominus$  不像  $\Delta_r G_m$  可用来判断反应在指定条件下是否为自发。在新的化学反应合成设计中, 反应的  $\Delta_r G_m^\ominus, 298\text{ K}$  是十分重要的数据, 可用来定性地估计反应的可能性。

从吉布斯——赫姆霍兹方程式可以看出: 等温下化学反应的自由能变是由两项决定的, 一项是反应的焓变  $\Delta_r H_m$ , 另一项是温度和熵变的乘积, 它综合考虑了两个方面的因素, 用来作为化学反应自发进行方向的判据。现在分 4 种情况讨论如下:

①若  $\Delta_r H_m < 0$ , 为放热反应, 同时  $\Delta_r S_m > 0$ , 是熵增加的反应, 即  $\Delta_r H_m$  和  $-T\Delta_r S_m$  两项皆为负, 则  $\Delta_r G_m$  必为负, 反应在任何温度下都能自发进行。属于此类的反应很多, 许多氧化反应、燃烧反应, 无论在低温时还是在高温时, 反应都是能自发进行的。

②若  $\Delta_r H_m > 0$ , 为吸热反应, 同时  $\Delta_r S_m < 0$ , 是熵减少的反应, 即  $\Delta_r H_m$  和  $-T\Delta_r S_m$  两项皆为正, 则  $\Delta_r G_m$  必为正, 反应在任何温度下都不能自发进行。如上述①中反应的逆反应就属于此类反应。

③若  $\Delta_r H_m > 0$ , 为吸热反应, 同时  $\Delta_r S_m > 0$ , 是熵增加的反应, 显然  $\Delta_r G_m$  的正负取决于  $\Delta_r H_m$



和  $T\Delta_r S_m$  两项的大小。如果  $T\Delta_r S_m$  项大于  $\Delta_r H_m$ , 则  $\Delta_r G_m$  为负, 也就是说只有在高温下反应才能自发进行; 反之, 在低温时反应是非自发的。

④若  $\Delta_r H_m < 0$ , 为放热反应, 同时  $\Delta_r S_m < 0$ , 是熵减小的反应, 这类反应是否自发, 也取决于  $\Delta_r H_m$  和  $T\Delta_r S_m$  两项的相对大小。只有  $T\Delta_r S_m < \Delta_r H_m$  时,  $\Delta_r G_m$  才是负值; 即在低温时反应自发, 在高温时反应非自发。

③、④两种情况较为常见,  $\Delta_r G_m$  的符号可随温度的变化而发生改变, 所以温度对反应方向起着决定的作用。一般说来, 因  $\Delta_r G_m$  属于 kJ 级。而  $\Delta_r S_m$  属于  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$  级, 所以, 低温时  $\Delta_r H_m$  起主导作用,  $\Delta_r G_m$  与  $\Delta_r H_m$  的符号一致。高温时  $T\Delta_r S_m$  起主导作用,  $\Delta_r G_m$  与  $(-T\Delta_r S_m)$  符号一致, 例如, 单质双原子分子的分解反应:

$\text{X}_2(\text{g}) = 2\text{X}(\text{g})$ , 因为破坏化学键要吸收能量, 反应的  $\Delta_r H_m > 0$ , 又因为反应后气体物质的量增加了,  $\Delta_r S_m > 0$ , 低温时  $\Delta_r G_m$  与  $\Delta_r H_m$  的符号相同,  $\Delta_r G_m > 0$ , 双原子分子不能自动分解; 当温度足够高时,  $\Delta_r G_m$  与  $(-T\Delta_r S_m)$  符号相同,  $\Delta_r G < 0$ , 双原子分子自动分解成气态原子。也就是说, 在足够高的温度下, 任何单质双原子分子都可分解成自由原子。现将以上 4 种情况归于表 5-2 中。

表 5-2 定压下反应自发性的几种类型

类型	$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$	反 应 情 况
1	-	+	-	任何温度下, 正反应均为自发
2	+	-	+	任何温度下, 正反应均为非自发
3	+	+	低温时(+), 高温时(-)	低温时正反应非自发, 高温自发
4	-	-	低温时(-), 高温时(+)	低温时正反应自发, 高温非自发

使用吉布斯—赫姆霍兹方程式时, 由于  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  随温度变化不大, 通常认为:

$$\Delta_r G_m(T) \approx \Delta_r H_m(298\text{ K}) - T\Delta_r S_m(298\text{ K})$$

在标准状态下:  $\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K}) - T\Delta_r S_m^\ominus(298\text{ K})$

习惯上凡是 298 K 时的  $\Delta_r G_m(T)$ 、 $\Delta_r H_m(T)$ 、 $\Delta_r S_m(T)$  值中的 T 省略不写。

例 5-5 在标准状态下, 298 K 时

$4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) = 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = -1\,169.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -533.3\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并判断反应在标准状态时能否自发进行。

解:  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$

$$= -1\,169.5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298\text{ K} \times (-533.3 \times 10^{-3})\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= -1\,010.54\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

此题  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应正向自发进行。

在这个反应中, 产物气体的分子总数小于反应物中气体的分子总数。反应体系的熵减小, 即  $\Delta_r S_m < 0$ , 不利于反应的自发进行。但反应放出大量热,  $\Delta_r H_m^\ominus$  负值很大, 有利于反应自发进行。结果在标准状态下, 298 K 时,  $\Delta_r H_m$  的绝对值大于  $T\Delta_r S_m$  的绝对值, 使其差值  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应自发。

## 5.2.4 转换温度

一个化学反应由非自发( $\Delta_r G_m > 0$ )转变到自发( $\Delta_r G_m < 0$ ),要经过一个平衡状态( $\Delta_r G_m = 0$ ),这时的温度是化学反应达到平衡时的温度,称之为转化温度,用符号  $T_{\text{转}}$  表示。

由于  $\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$ , 当反应达到平衡状态时  $\Delta_r G_m = 0$ , 此时就有:

$$\Delta_r H_m = T\Delta_r S_m, T_{\text{转}} = \Delta_r H_m / \Delta_r S_m \approx \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus \quad (5-7)$$

当  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  都为正值时,  $T\Delta_r S_m > \Delta_r H_m$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 使低温下的非自发反应转化为高温下的自发反应。此时的  $T_{\text{转}}$  为自发反应的最低温度。

**例 5-6** 根据下列数据,求反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  自发进行的最低温度。

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-1 206.9	-635.5	-393.5
$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	92.2	39.8	213.6

$$\begin{aligned} \text{解: } \Delta_r H_m^\ominus &= (-635.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-1 206.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 177.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= (213.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 39.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) - 92.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 160.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解的最低温度应该是  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$  时的温度, 此时达到平衡。故:

$$\begin{aligned} T_{\text{转}} &= \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus \\ &= 177.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / 160.5 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 1 108.4 (\text{K}) \end{aligned}$$

$\text{CaCO}_3(\text{s})$  在 1 108 K 时开始分解。

当  $\Delta_r H_m$  和  $\Delta_r S_m$  都为负值时,  $|\Delta_r H_m| > |T\Delta_r S_m|$ ,  $\Delta_r G_m < 0$ , 低温自发; 反之高温非自发。此时的  $T_{\text{转}}$  为自发反应的最高温度。

**例 5-7** 用  $\text{CaO}(\text{s})$  除去工业废气中的  $\text{SO}_3(\text{g})$ 。已知反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = -401.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = -345.41 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算在标准状态下 298 K 条件下自发反应的转化温度。

**解:** 反应式为:  $\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) = \text{CaSO}_4(\text{s})$

先计算  $\Delta_r S_m^\ominus$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus) / T = -189.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

当反应达到平衡状态时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 0$ , 此时

$$\begin{aligned} T_{\text{转}} &= \Delta_r H_m^\ominus / \Delta_r S_m^\ominus \\ &= 2 122 (\text{K}) \end{aligned}$$

此温度表示反应在 2122 K 以下任何温度都能自发进行, 这是自发反应的最高温度。用  $\text{CaO}$  除去炉气中的  $\text{SO}_3$ , 是解决工业废气  $\text{SO}_3$  污染空气较有前途的方法之一, 该方法不仅除去  $\text{SO}_3$ , 而且产物  $\text{CaSO}_4$  可作人造木材的原料。

## 5.3 化学平衡

对于一个化学反应,不仅要考虑它在一定条件下能否自发进行,而且还要考虑反应能进行到什么程度。这就是化学平衡问题,即化学反应的限度问题。所谓化学反应限度就是在一定条件下(如温度、浓度、压力等)有多少反应物可以最大限度地转化成生成物。研究化学平衡的规律,对实际生产过程有很大的指导意义。

### 5.3.1 可逆反应与化学平衡

在同一条件下,既能向一个方向又能向相反方向进行的反应,称为可逆反应。绝大多数化学反应都是可逆的,只是可逆程度因化学反应的不同差异很大。如氨的合成、一氧化碳与水蒸气的作用、碘化氢的热分解等反应,其可逆性较显著;而酸碱中和反应、氯化银沉淀反应等,其可逆性较小。

对于一个可逆反应,一定温度时,将一定量的反应物置于密闭容器中,随着正反应的进行,生成物浓度不断增加,逆反应速率逐渐增大。经过一段时间,会达到正、逆反应速率相等,这时体系中各物质的浓度不随时间而发生改变。这种在可逆反应中,正反应速率与逆反应速率相等,体系内各物质的浓度不再随时间而变化的状态,叫化学平衡。在平衡状态下,各物质的浓度叫平衡浓度。

可逆反应达到平衡状态时具有如下特征:

①)化学平衡是动态平衡。平衡时,正、逆反应仍在进行,只不过是  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,即单位时间内每一种物质的生成量与消耗量相等。

②可逆反应达到平衡时,不仅各物质的浓度不随时间发生改变,而且其它宏观性质,如温度、颜色、密度等也不随时间而发生改变,因而平衡状态是一宏观现象。

③化学平衡状态是反应在一定条件下所能达到的最大限度的状态。

④化学平衡是有条件的,只能在一定的外界条件下(如浓度、温度、压力等)保持不变。如外界条件改变时,平衡就会被破坏,要在新的条件下建立新的平衡。化学平衡可以从不同方向开始,即某一反应在一定条件下的平衡状态,不论从正反应开始还是从逆反应开始,都可以到达同一平衡。

### 5.3.2 平衡常数

人们定量研究化学平衡时发现,当一个化学反应达到平衡时,体系内各组分的量之间有一定的定量关系,这种定量关系就是化学平衡常数。化学平衡常数是衡量化学平衡状态的一种数量标志,它和吉布斯自由能变之间也存在定量关系。

对任一进行的反应



在指定温度  $T$  时,其标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  为一定值,并可由热力学求得下列关系式:

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -RT \ln K^\ominus(T) = -2.303 RT \lg K^\ominus(T)$$

$$\lg K^\ominus(T) = -\Delta_r G_m^\ominus(T) / 2.303 RT \quad (5-8)$$

式中,  $R$  为摩尔气体常数,  $T$  为指定的温度,  $\Delta_r G_m^\ominus$  的值仅随温度  $T$  而变,当  $T$  为指定温度时,

$\Delta_r G_m^\ominus$  即为定值。因此,  $K^\ominus$  亦为定值, 即为常数。这个常数可用来表征一个化学反应的平衡状态, 故称为化学反应的平衡常数。这个常数直接从热力学函数导出, 是对应于热力学标准状态的, 因而又称为化学反应的热力学平衡常数, 或标准平衡常数。标准平衡常数值随温度而改变, 因而是一种条件常数。当温度指定以后, 每个反应只有一个确定的标准平衡常数  $K^\ominus(T)$ 。标准平衡常数是一个无量纲的数。

若反应物和生成物均为气体, 在一定温度下达到平衡时, 其平衡常数表达式为

$$K^\ominus = \frac{[P(D)/P^\ominus]^d [P(E)/P^\ominus]^e}{[P(A)/P^\ominus]^a [P(B)/P^\ominus]^b} \quad (5-9)$$

$P(D)/P^\ominus$ 、 $P(E)/P^\ominus$ 、 $P(A)/P^\ominus$ 、 $P(B)/P^\ominus$ , 分别为 D、E、A、B 平衡时的相对分压, 它等于组分的分压除以标准压力  $P^\ominus$  (100 kPa), 是无量纲的数, 所以由它得到的  $K^\ominus$  也是无量纲的数。

在溶液中进行的反应, 在一定温度下达平衡时, 其平衡常数表达式为:

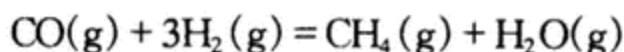
$$K^\ominus = \frac{[c(D)/c^\ominus]^d [c(E)/c^\ominus]^e}{[c(A)/c^\ominus]^a [c(B)/c^\ominus]^b} \quad (5-10)$$

式中,  $c(D)/c^\ominus$ 、 $c(E)/c^\ominus$ 、 $c(A)/c^\ominus$ 、 $c(B)/c^\ominus$ , 分别为 D、E、A、B 平衡时的相对浓度, 它等于组分的浓度除以标准浓度  $c^\ominus$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 是无量纲的数, 故  $K^\ominus$  也是无量纲的数。

为方便教学, 本书选用  $\bar{c}_i$  为相对浓度符号,  $\bar{p}_i$  为相对压力符号, 令  $\bar{c}_i = c_i/c^\ominus$ ,  $\bar{p}_i = p_i/p^\ominus$ 。

平衡常数的意义是: (1) 平衡常数是表征可逆反应建立平衡或表征可逆反应进行程度的特征常数。平衡常数的大小取决于反应的本性, 它不随物质的初始浓度(或分压)而改变, 也与反应的历程无关, 对指定的反应, 平衡常数仅是温度的函数。(2) 平衡常数是可逆反应完成程度的衡量尺度。 $K^\ominus$  值越大, 表示反应达到平衡时, 生成物在平衡混合物中所占比例越大, 反应进行的越完全; 反之亦然。

**例 5-8** 在 1 133 K 于某一恒容容器中, 一氧化碳与氢气混合, 并发生如下反应:



已知开始时,  $P(\text{CO}) = 100 \text{ kPa}$ ,  $P(\text{H}_2) = 200 \text{ kPa}$ ; 平衡时  $P(\text{CH}_4) = 13.2 \text{ kPa}$ 。假定没有其它反应发生, 求该反应在 1 133 K 时的标准平衡常数。

**解:** 在恒温恒容条件下, 各气体的分压正比于各自物质的量, 所以各气体分压变化关系也是由反应方程式中的化学计量数决定

	$\text{CO(g)}$	+	$3\text{H}_2\text{(g)}$	=	$\text{CH}_4\text{(g)}$	+	$\text{H}_2\text{O(g)}$
起始分压/ kPa	100		200		0		0
分压变化/ kPa	-X		-3X		X		X
平衡分压/ kPa	100 - X		200 - 3X		13.2		13.2

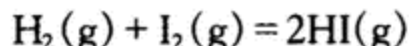
$$P(\text{CH}_4) = 13.2 \text{ kPa}, \quad P(\text{H}_2\text{O}) = P(\text{CH}_4) = 13.2 \text{ (kPa)}$$

$$P(\text{H}_2) = 200 \text{ kPa} - 3 \times 13.23 \text{ kPa} = 160.4 \text{ kPa}$$

$$P(\text{CO}) = 100 \text{ kPa} - 13.2 \text{ kPa} = 86.8 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{[P(\text{CH}_4)/P^\ominus][P(\text{H}_2\text{O})/P^\ominus]}{[P(\text{CO})/P^\ominus][P(\text{H}_2)/P^\ominus]^3} \\ &= \frac{(13.2 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}) \cdot (13.2 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})}{(86.8 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}) \cdot (160.4 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^3} = 4.86 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

例 5-9 在 973 K 时,已知下列反应



$\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的起始浓度分别为  $0.1110 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.0995 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 达平衡时,  $\text{H}_2$  的平衡浓度为  $0.0288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求该反应  $\text{I}_2$  的转化率。

解:	$\text{H}_2(\text{g})$	+	$\text{I}_2(\text{g})$	=	$2\text{HI}(\text{g})$
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.1110		0.0995		0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.0288		$0.0995 - (0.1110 - 0.0288)$		$2(0.1110 - 0.0288)$
			$-0.0288) = 0.0173$		$= 0.1644$

$$\text{I}_2 \text{ 的转化率} = \frac{0.0995 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.0173 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.0995 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 82.61\%$$

应用和书写平衡常数表达式的规则:

(a) 平衡常数表达式要与一定的化学反应方程式相对应。同一反应, 若反应方程式的书写形式不同, 所得出的平衡常数值则不同。如:



若反应写成:



显然,  $K_1^\ominus \neq K_2^\ominus$ , 所以一个反应式乘以一个数  $n$ , 所得反应的平衡常数为原反应式平衡常数的  $n$  次方。则  $K_2^\ominus = (K_1^\ominus)^2$ 。

(b) 化学反应中有纯固体, 纯液体参加时, 它们的浓度视为常数, 在平衡常数表达式中不写出。如:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$K^\ominus = \bar{P}(\text{CO}_2)$$

(c) 在稀溶液中进行的反应, 如有水参加, 则水的浓度不必写到平衡常数表达式中, 由于稀溶液的密度近似等于  $1 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$ , 即水的物质的量浓度可近似为常数 1。

如:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O} = 2\text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}^+(\text{aq})$ , 其平衡常数表达式为:

$$K^\ominus = \frac{\bar{c}^2(\text{H}^+) \cdot \bar{c}^2(\text{CrO}_4^{2-})}{\bar{c}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}$$

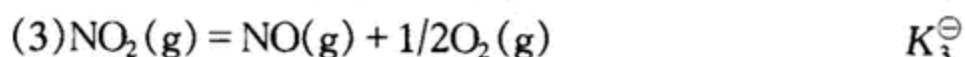
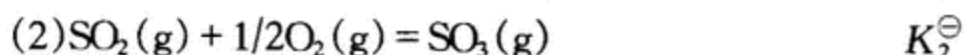
但是对非水溶液中的反应, 如有水生成或有水参加时, 则水的浓度不可视为常数, 应将其在平衡常数表达式中表示出来。

如:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l}) = \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(\text{l}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

$$K^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{O})}{\bar{c}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot \bar{c}(\text{CH}_3\text{COOH})}$$



(d)多重平衡规则:如果某一化学反应可有两个或几个反应相加而成,则总反应的平衡常数,应等于各个相加反应的平衡常数的连乘积,假设:总反应=反应1+反应2+……+反应*i*,则  $K_{\text{总}}^{\ominus} = K_1^{\ominus} \cdot K_2^{\ominus} \cdot K_3^{\ominus} \cdots K_i^{\ominus}$ ;若某一化学反应是由两个或多个反应相减而成,则总反应的平衡常数应等于这两个或多个反应的平衡常数之商。 $K_{\text{总}}^{\ominus} = K_1^{\ominus} / K_2^{\ominus} \cdots$



由以上3个反应的关系可以看出:反应(1)式是由反应(2)式和反应(3)式相加所得,即:(1)=(2)+(3),所以,  $K_1^{\ominus} = K_2^{\ominus} \cdot K_3^{\ominus}$ ;反应(3)式是由反应(1)式与反应(2)是相减所得,即:

(3)=(1)-(2),则有:  $K_3^{\ominus} = K_1^{\ominus} / K_2^{\ominus}$

应用多重平衡规则时,所有平衡常数必须是相同温度时的值,否则不能使用此规则。利用此规则,可根据几个化学方程式的组合关系及已知平衡常数值,很方便地求出所需反应的平衡常数。

(e)同一反应的正逆反应的平衡常数互为倒数。 $K_{\text{正}}^{\ominus} = 1 / K_{\text{逆}}^{\ominus}$

总之,化学平衡是揭示反应的本质和表征反应进行的特性常数,具有重要的实际应用。

### 5.3.3 化学反应的等温方程式

(1)化学反应的等温方程式 在5.2.3节中,我们讨论了在等温定压且不做非体积功的情况下,用反应的吉布斯自由能变判断化学反应的自发性,但在具体应用时,我们只涉及利用反应的标准摩尔吉布斯自由能变来判断化学反应在标准状态下是否能自发进行。而实际体系中各物质不可能都处于标准状态,所以用  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  作为判断反应自发性是有局限的。在标准状态下不能自发,不一定在非标准状态下也不能自发,而大多数反应在非标准状态进行。因此,具有普遍实用意义的判据是  $\Delta_r G_m(T)$ ,化学热力学推导,某一反应在任意状态的  $\Delta_r G_m(T)$  和  $\Delta_r G_m^{\ominus}(T)$  之间具有确定的关系,它可由化学反应等温方程式表示。

对反应  $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) = d\text{D}(\text{g}) + e\text{E}(\text{g})$

在等温定压下,热力学已证明  $\Delta_r G_m$  和  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  存在以下关系:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \frac{[P(\text{D})/P^{\ominus}]^d [P(\text{E})/P^{\ominus}]^e}{[P(\text{A})/P^{\ominus}]^a [P(\text{B})/P^{\ominus}]^b} \quad (5-11)$$

对溶液中发生的反应,则

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \frac{[c(\text{D})/c^{\ominus}]^d [c(\text{E})/c^{\ominus}]^e}{[c(\text{A})/c^{\ominus}]^a [c(\text{B})/c^{\ominus}]^b} \quad (5-12)$$

$[P(\text{A})/P^{\ominus}]'$ 、 $[P(\text{B})/P^{\ominus}]'$ 、 $[P(\text{D})/P^{\ominus}]'$ 、 $[P(\text{E})/P^{\ominus}]'$  及  $[c(\text{A})/c^{\ominus}]'$ 、 $[c(\text{B})/c^{\ominus}]'$ 、 $[c(\text{D})/c^{\ominus}]'$ 、 $[c(\text{E})/c^{\ominus}]'$  分别为任意状态(非标准态非平衡态)下相对分压或相对浓度。

$$\text{令: } Q = \frac{[P(\text{D})/P^{\ominus}]^d [P(\text{E})/P^{\ominus}]^e}{[P(\text{A})/P^{\ominus}]^a [P(\text{B})/P^{\ominus}]^b} \quad \text{或} \quad Q = \frac{[c(\text{D})/c^{\ominus}]^d [c(\text{E})/c^{\ominus}]^e}{[c(\text{A})/c^{\ominus}]^a [c(\text{B})/c^{\ominus}]^b}$$

$Q$  称为反应商,则式(5-11)及式(5-12)可写成:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln Q \quad (5-13)$$

从式(5—13)可看出,任意状态下化学反应的摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m$  是由标准摩尔吉布斯自由能  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $RT \ln Q$  两项决定。当反应处于平衡状态时,  $\Delta_r G_m = 0$ , 此时式(5—11)及式(5—12)可写成

$$0 = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{[P(D)/P^\ominus]^d [P(E)/P^\ominus]^e}{[P(A)/P^\ominus]^a [P(B)/P^\ominus]^b}$$

或

$$0 = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{[c(D)/c^\ominus]^d [c(E)/c^\ominus]^e}{[c(A)/c^\ominus]^a [c(B)/c^\ominus]^b}$$

$$\frac{[P(D)/P^\ominus]^d [P(E)/P^\ominus]^e}{[P(A)/P^\ominus]^a [P(B)/P^\ominus]^b} \quad \text{和} \quad \frac{[c(D)/c^\ominus]^d [c(E)/c^\ominus]^e}{[c(A)/c^\ominus]^a [c(B)/c^\ominus]^b}$$

即为标准平衡常数  $K^\ominus$

因此,上式又可写成式(5—8),即:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad \text{或} \quad \Delta_r G_m^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

式(5—8)反映了在一定温度下,一个化学反应的标准平衡常数  $K^\ominus$  和标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  这两个不同物理量之间的关系,  $\Delta_r G_m^\ominus$  是各物种处于标准状态时体系的摩尔自由能变,而  $K^\ominus$  是平衡态时体系的平衡常数。式(5—8)揭示了反应体系处于平衡状态时,能量和质量的变化关系。将式(5—8)代入式(5—13),则

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q = RT \ln Q / K^\ominus \quad (5-14)$$

此式称为化学反应的等温方程式。该式表明在一定温度和压力下,化学反应的摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m$  与各反应物、生成物相对分压及相对浓度之间的关系。根据此式可以判断处于任意状态下反应自发进行的方向。使用化学反应等温方程式时必须注意  $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $K^\ominus$  的温度必须一致,并且均为热力学温度  $T$  下的值。

(2) 根据  $Q/K^\ominus$  判断反应自发方向 由化学反应等温方程式看出,  $\Delta_r G_m$  的正负号由反应商  $Q$  和平衡常数  $K^\ominus$  的关系决定,因此,可以根据  $Q/K^\ominus$  比值判断任意状态下反应自发方向。

当  $Q/K^\ominus < 1$  时,  $Q < K^\ominus$ , 则  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应正向自发。

当  $Q/K^\ominus = 1$  时,  $Q = K^\ominus$ , 则  $\Delta_r G_m = 0$ , 反应达平衡状态。

当  $Q/K^\ominus > 1$  时,  $Q > K^\ominus$ , 则  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应逆向自发。

这就是化学反应进行方向的判据。

**例 5-10** 在 2000 °C 时, 反应  $N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$  的  $K^\ominus = 0.10$ , 判断在下列条件下反应进行的方向。

(1)  $P(N_2) = 82.1 \text{ kPa}$ ,  $P(O_2) = 82.1 \text{ kPa}$ ,  $P(NO) = 1.0 \text{ kPa}$ ;

(2)  $P(N_2) = 5.1 \text{ kPa}$ ,  $P(O_2) = 5.1 \text{ kPa}$ ,  $P(NO) = 1.62 \text{ kPa}$ ;

(3)  $P(N_2) = 2.0 \text{ kPa}$ ,  $P(O_2) = 5.1 \text{ kPa}$ ,  $P(NO) = 4.1 \text{ kPa}$ 。

解:  $P^\ominus = 100 \text{ kPa}$

$$(1) Q_1 = \frac{[P(NO)/P^\ominus]^2}{[P(N_2)/P^\ominus][P(O_2)/P^\ominus]}$$

$$= \frac{(1.0 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^2}{(82.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})(82.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})} = 1.48 \times 10^{-4}$$

$Q_1 < K^\ominus$  反应正向自发。

$$Q_2 = \frac{(1.62 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^2}{(5.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})(5.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})} = 0.10$$

$Q_2 = K^\ominus$  体系处于平衡状态。

$$Q_3 = \frac{(4.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})}{(2.0 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})(5.1 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})} = 1.6$$

$Q_3 < K^\ominus$ , 反应逆向进行。

**例 5-11** 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ , 已知在 298 K 时,  $\Delta_r G_m^\ominus = 130.86 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求: (1) 该反应在 298 K 时的  $K^\ominus$ ; (2) 若温度不变, 当平衡体系中各组分的分压由 100 kPa 降到  $100 \times 10^{-4} \text{ kPa}$  时, 该反应能否正向自发进行。

解: (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{2.303 RT} = -\frac{130.86 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -22.93$$

$$K^\ominus = 1.175 \times 10^{-23}$$

(1) 当平衡体系的压力改变时

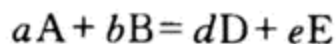
$$Q = \frac{P(\text{CO}_2)}{P^\ominus} = \frac{100 \times 10^{-4} \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 1.0 \times 10^{-4}$$

因为  $Q > K^\ominus$ , 所以  $\Delta_r G_m > 0$ 。反应不能正向自发进行。

### 5.3.4 化学平衡的移动

化学平衡是反应体系在特定条件下达到的动态平衡状态, 故一旦条件发生改变, 平衡即有可能被破坏, 体系的宏观静止状态也就被破坏, 反应或正向自发、或逆向自发进行, 我们称这种现象为化学平衡的正向移动或逆向移动。根据热力学原理, 化学平衡的移动是因为: 改变平衡体系的条件后, 由于反应商或标准平衡常数发生了变化, 使  $Q$  与  $K^\ominus$  不再相等, 即反应的摩尔吉布斯自由能变不再等于零而造成的。下面分别讨论浓度、压力、温度对化学平衡移动的影响。

(1) 浓度对化学平衡移动的影响 化学平衡移动的方向也就是反应自发进行的方向, 由体系的  $\Delta_r G_m$  值决定。在一定温度和压力下,  $\Delta_r G_m$  又由反应商  $Q$  和平衡常数  $K^\ominus$  决定。在一定温度下,  $K^\ominus$  为一常数, 浓度的变化引起反应商  $Q$  变化, 所以可根据  $Q/K^\ominus$  的比值判断浓度对化学平衡移动的影响。反应:



当在平衡体系中, 增加反应物浓度或减少生成物浓度时, 则  $Q < K^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应向正反应方向移动; 当增加平衡体系中生成物浓度或减少反应物浓度时, 则  $Q > K^\ominus$ ,  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应向逆反应方向移动。

**例 5-12** 在 830 °C 时, 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ ,  $K^\ominus = 1.00$ , 若起始浓度为  $C(\text{CO}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $C(\text{H}_2\text{O}) = 2.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 试计算: (1) 平衡时各物质的浓度; (2)  $\text{CO}(\text{g})$  转变成  $\text{CO}_2(\text{g})$  的转化率; (3) 若将平衡体系中  $\text{CO}_2(\text{g})$  的浓度减少  $0.417 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平衡向何方移动?

解: (1) 设平衡时生成的  $\text{CO}_2$  浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

	CO(g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	=	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
起始浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	1.00		2.00		0		0
变化浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	-x		-x		x		x
平衡浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	1.00 - x		2.00 - x		x		x

$$1.00 = \frac{x^2}{(1.00 - x)(2.00 - x)}$$

$$x = 0.667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

平衡时,  $c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2) = 0.667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$c(\text{CO}) = 1.00 - 0.667 = 0.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{O}) = 2.00 - 0.667 = 1.33 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2) CO 的转化率

$$\alpha = \frac{0.667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 66.7\%$$

(3)	CO(g)	+	H <sub>2</sub> O(g)	=	CO <sub>2</sub> (g)	+	H <sub>2</sub> (g)
平衡浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	0.33		1.33		0.667		0.667
减少后浓度/ mol·L <sup>-1</sup>	0.33		1.33		0.667 - 0.417		0.667

$$Q = \frac{[c(\text{CO}_2)/c^\ominus][c(\text{H}_2)/c^\ominus]}{[c(\text{CO})/c^\ominus][c(\text{H}_2\text{O})/c^\ominus]} = \frac{(0.667 - 0.417) \times 0.667}{0.33 \times 1.33} = 0.38$$

$Q < K^\ominus$ , 平衡向正反应方向移动。

(2) 压力对化学平衡移动的影响 压力的改变对固体、液体物质的体积影响较小, 因此, 在没有气体物质参加的反应中, 压力对化学平衡的影响可不必考虑, 对于有气体物质参加的化学反应, 反应体系压力的改变对平衡移动的影响要视具体反应而定。

对于一个气体反应  $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons d\text{D}(\text{g}) + e\text{E}(\text{g})$

当反应达平衡时  $K^\ominus = \frac{[P(\text{D})/P^\ominus]^d [P(\text{E})/P^\ominus]^e}{[P(\text{A})/P^\ominus]^a [P(\text{B})/P^\ominus]^b}$

令反应式中气体生成物计量系数之和减去气体反应物计量系数之和所得的差值为  $\Delta n$ , 即  $(d + e) - (a + b) = \Delta n$

①对于  $\Delta n > 0$ , 即气体物质的量增加的反应, 若将体系的压力增大到  $x$  倍, 相应各组分的分压也将同时增大  $x$  倍, 此时

$$Q = \frac{[xP(\text{D})/P^\ominus]^d [xP(\text{E})/P^\ominus]^e}{[xP(\text{A})/P^\ominus]^a [xP(\text{B})/P^\ominus]^b} = X^{\Delta n} K^\ominus$$

由于该反应  $\Delta n > 0$ , 那么,  $X^{\Delta n} > 1$  则  $Q > K^\ominus$ , 平衡向逆方向移动, 即增大压力平衡向气体物质的量减少的方向移动。

②对于  $\Delta n < 0$ , 即气体物质的量减少的反应, 若将体系的总压力增大到  $x$  倍, 同样可推出:  $Q = X^{\Delta n} K^\ominus$ , 由于  $\Delta n < 0$ ,  $X^{\Delta n} < 1$ , 则  $Q < K^\ominus$ , 平衡向正方向移动, 即向气体物质的量减少的方向移动。

③ $\Delta n = 0$  为反应前后气体物质的量不变的反应, 若改变体系的总压力, 由于  $\Delta n = 0$ ,  $X^{\Delta n} = 1$ , 则  $Q = K^\ominus$ , 此时平衡不发生移动。

总之,压力的改变只对那些反应前后气体的物质的量有变化的反应才有影响。在恒温下,增大平衡体系总压力时,平衡向气体物质的量减少的方向移动;减少总压力时,平衡向气体物质的量增加的方向移动;对于反应前后气体物质的量不变的反应,压力的变化不引起平衡的移动。

**例 5-13** 在 308 K、100 kPa 压力下,某容器中反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$  达平衡时,  $K^\ominus = 0.315$ 。各物质的分压分别为  $P(\text{N}_2\text{O}_4) = 58 \text{ kPa}$ 、 $P(\text{NO}_2) = 43 \text{ kPa}$

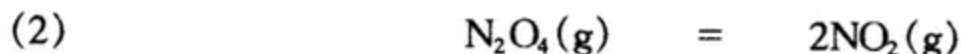
计算:(1)上述反应体系的压力增加到 200 kPa 时,平衡向何方移动?(2)若反应开始时  $\text{N}_2\text{O}_4$  为 1.0 mol,  $\text{NO}_2$  为 0.1 mol 在 200 kPa 时,反应达平衡时有 0.155 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$  发生了转化,计算平衡后各物质的分压为多少?

解:(1)总压力增加到原来的两倍时,各组分分压也变为原来的两倍,即:

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = 58 \text{ kPa} \times 2 = 116 \text{ kPa}, \quad P(\text{NO}_2) = 43 \text{ kPa} \times 2 = 86 \text{ kPa}$$

$$Q = \frac{[P(\text{NO}_2)/P^\ominus]^2}{[P(\text{N}_2\text{O}_4)/P^\ominus]} = \frac{(86 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^2}{(116 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})} = 0.64$$

$Q > K^\ominus$ , 平衡向逆反应方向移动。



起始时物质的量/mol      1.0                      0.10

平衡时物质的量/mol      1.0 - 0.155              0.10 + 2 × 0.155

平衡时总的物质的量  $n_{\text{总}} = (1.0 - 0.155) \text{ mol} + (0.1 + 2 \times 0.155) \text{ mol} = 1.255 \text{ mol}$

$$P(\text{N}_2\text{O}_4) = P_{\text{总}} \frac{n(\text{N}_2\text{O}_4)}{n_{\text{总}}} = 200 \text{ kPa} \times \frac{(1.0 - 0.155) \text{ mol}}{1.255 \text{ mol}} = 134.8 \text{ kPa}$$

$$P(\text{NO}_2) = P_{\text{总}} \frac{n(\text{NO}_2)}{n_{\text{总}}} = 200 \text{ kPa} \times \frac{(0.1 + 2 \times 0.155) \text{ mol}}{1.255 \text{ mol}} = 65.3 \text{ kPa}$$

(3)温度对化学平衡的影响 温度对化学平衡移动的影响,主要是影响到平衡常数  $K^\ominus$  的数值。因为平衡常数  $K^\ominus$  在一定温度下为一常数,若温度变化则  $K^\ominus$  也随之变化。其变化的具体情况,随反应标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  不同而不同。因为:  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$

又因为:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

则有

$$-RT \ln K^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$$

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (5-15)$$

若反应在  $T_1$  和  $T_2$  时的平衡常数分别为  $K_1^\ominus$  和  $K_2^\ominus$ , 并认为在  $T_1$  和  $T_2$  范围内  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  的数值不变,则近似地有

$$\ln K_1^\ominus(T_1) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (a)$$

$$\ln K_2^\ominus(T_2) = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (b)$$

因为  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$  受温度影响很小,可近似看作常数,将(b) - (a)得

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



$$\lg \frac{k_2^\ominus}{k_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (5-16)$$

式(5—15)和(5—16)是化学热力学中一个十分重要的关系式,称为范特霍夫(Van't Hoff)方程式。它表明了平衡常数随温度的变化关系。如果知道了温度  $T_1$  时的平衡常数  $K_1^\ominus$  以及反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ ,就可求出另一温度  $T_2$  时的平衡常数  $K_2^\ominus$ 。

例如:工业上生产硫酸的一个重要反应: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  为一放热反应。根据式(5—16)可知,温度升高,平衡常数  $K$  值将降低,对正反应不利,实验测得的  $K$  值与所预测的情况一致(表 5-3)。

表 5-3 温度对反应  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  平衡常数的影响  
( $\Delta_r H_m^\ominus = -196.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

温度/℃	400	600	800	1 000	1 100
$K$	397	9.53	0.195	0.184	0.098

而对反应  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$   $\Delta_r H_m^\ominus = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 为一吸热反应,温度升高则  $K$  值增大,实验测得的  $K$  值也正是如此。

反应温度/℃	实测 $K$ 值
1 538	$0.86 \times 10^{-4}$ ,
2 403	$64 \times 10^{-4}$ ,

总之化学反应为放热反应  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 达平衡时  $Q = K^\ominus$ , 若升高温度,  $T_2 > T_1$ , 会使  $K_2^\ominus < K_1^\ominus$ , 此时  $Q > K_2^\ominus$ , 平衡向逆反应方向移动;降低温度,  $T_2 < T_1$ , 会使  $K_2^\ominus > K_1^\ominus$ , 此时  $Q < K_2^\ominus$ , 平衡向正反应方向移动;对于吸热反应  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 升高温度,  $T_2 > T_1$ , 则  $K_2^\ominus > K_1^\ominus$ , 此时  $Q < K_2^\ominus$ , 平衡向正反应方向移动;降低温度,  $T_2 < T_1$ , 则  $K_2^\ominus < K_1^\ominus$ , 此时  $Q > K_2^\ominus$ , 平衡向逆反应方向移动。由此得出结论:升高温度,平衡向吸热反应方向移动;降低温度,平衡向放热反应方向移动。

例 5-14 反应  $\text{BeSO}_4(\text{s}) = \text{BeO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$  在  $127^\circ\text{C}$  时,平衡常数  $K^\ominus = 3.87 \times 10^{-16}$ , 反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求反应在  $327^\circ\text{C}$  时的平衡常数  $K^\ominus$ 。

解: 
$$\lg \frac{k_2^\ominus}{k_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{2.303 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

即 
$$\lg \frac{k_2^\ominus}{3.87 \times 10^{-16}} = \frac{175 \times 10^3}{2.303 \times 8.314} \left( \frac{600 - 400}{400 \times 600} \right) = 7.59$$
  
$$k_2^\ominus = 1.5 \times 10^{-8}$$

以上通过讨论浓度、压力和温度对平衡的影响,可以总结出平衡移动的规律概括为:如果改变平衡体系的条件之一(如浓度、压力或温度),平衡就向着减弱这种改变的方向移动。这一规律称为吕·查德里(Le. ChateLier HL)原理,也称为化学平衡移动原理。

## 思考题

1. 说明下列符号的意义:

$$(1) S \quad S_m \quad S_m^\ominus \quad \Delta_r S_m^\ominus$$

$$(2) G \quad \Delta_r G_m \quad \Delta_r G_m^\ominus \quad \Delta_f G_m^\ominus$$

2. 说明用下列热力学函数判断反应自发性的条件。

$$(1) \Delta_r H_m \quad (2) \Delta_r S_m \quad (3) \Delta_r G_m \quad (4) \Delta_r G_m^\ominus$$

3. 298 K 时的下列各热力学函数, 其值哪些为零?

$$(1) S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}); \quad (2) \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \quad (3) \Delta_f G_m^\ominus(\text{C}, \text{金刚石})$$

$$(4) S_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{l}) \quad (5) \Delta_f G_m^\ominus(\text{NO}, \text{g})$$

4. 在 298 K 及标准状态下反应自发进行, 高温时其逆反应为自发, 这表明该反应为( )

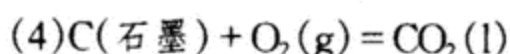
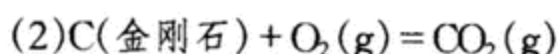
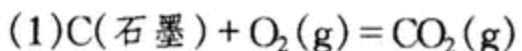
$$(1) \Delta_r H_m^\ominus < 0, \Delta_r S_m^\ominus < 0 \quad (2) \Delta_r H_m^\ominus < 0, \Delta_r S_m^\ominus > 0$$

$$(3) \Delta_r H_m^\ominus > 0, \Delta_r S_m^\ominus > 0 \quad (4) \Delta_r H_m^\ominus > 0, \Delta_r S_m^\ominus < 0$$

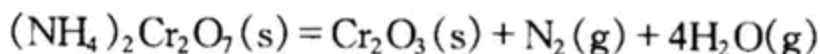
5.  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g}), \Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 则  $K^\ominus$  与温度的关系是( )。

(1)  $T$  升高  $K^\ominus$  增大; (2)  $T$  升高  $K^\ominus$  减小; (3)  $K^\ominus$  与  $T$  无关; (4) 无法判断

6. 下面哪个反应表示  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) = -394.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( )

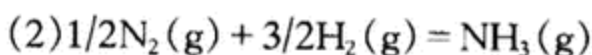
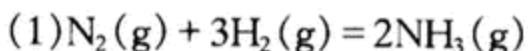


7. 判断下列化学反应在 298 K 及 100 kPa 下能否正向进行? 为什么?



$$\Delta_r H_m^\ominus = -315 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. 若把合成氨反应的化学计量方程式分别写成:



则两个方程式的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$  是否相同? 两者间有何关系。

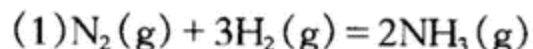
9. 将下列每组物质按熵值增加的顺序排列:



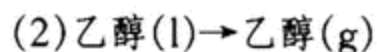
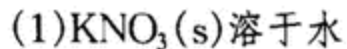
10. 在什么条件下, 化学反应的方向用  $\Delta_r G_m^\ominus$  判断? 在什么条件下, 化学反应的方向用  $\Delta_r G_m$  判断?  $\Delta_r G_m$  与  $\Delta_r G_m^\ominus$  之间有什么关系?

## 习 题

1. 计算下列反应在 298 K 标准状态时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并判断其反应是否自发?



2. 确定下列过程中, 体系是熵增还是熵减, 抑或基本不变?



(3) 碳与氧气反应生成一氧化碳

(4) 石灰石分解

3. 反应  $\text{MgCl}_2(\text{s}) = \text{Mg}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 标准状态下, 此反应:

(1) 低温自发

(2) 高温自发

(3) 任何温度均自发

(4) 任何温度均不可能自发

4.  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  的热分解反应式是:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

计算  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解的最低温度。

5. 已知下列反应在指定温度的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K^\ominus$ :

(1)  $\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{N}_2\text{O}(\text{g})$   $\Delta_r G_m^\ominus(1), K^\ominus(1)$

(2)  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta_r G_m^\ominus(2), K^\ominus(2)$

(3)  $1/2\text{N}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$   $\Delta_r G_m^\ominus(3), K^\ominus(3)$

则反应  $2\text{N}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  的  $\Delta_r G_m^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ ,  $K^\ominus = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

6. 糖在人体的新陈代谢过程中发生如下反应

$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s}) + 12\text{O}_2(\text{g}) = 11\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + 12\text{CO}_2(\text{g})$

已知  $\Delta_r G_m^\ominus(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}, \text{s}) = -1552 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 假如只有 30% 自由能转变为有用功, 将 10 g 糖在体温 37℃ 时进行新陈代谢, 可以得到多少有用功?

7. 写出下列反应的平衡常数  $K^\ominus$  的表达式

(1)  $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(2)  $\text{MgCO}_3(\text{s}) = \text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(3)  $\text{NO}(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}_2(\text{g})$

8. 将空气中的单质氮变成各种含氮的化合物的反应叫做固氮反应。根据  $\Delta_r G_m^\ominus$  数据计算下列 3 种固氮反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并求  $K^\ominus$  值, 从热力学的角度看选择哪个反应最好。

(1)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}(\text{g})$

(2)  $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$

(3)  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$

9. 在体积为 1L 的容器中放入 10.4g  $\text{PCl}_5$ , 加热到 150℃ 建立下列平衡:

$\text{PCl}_5(\text{g}) = \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

若平衡时的总压力为 193.53 kPa, 计算各物质的平衡分压、平衡常数  $K^\ominus$  以及  $\text{PCl}_5$  的平衡转化率。

10.  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  以下列方式分解:

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

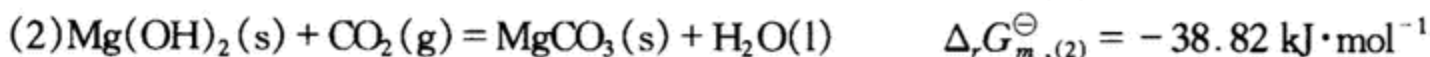
在 25℃ 时  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K^\ominus$  分别为多少? 讨论这个结果, 然后计算反应的转化温度。

11. 已知反应  $\text{HI}(\text{g}) = 1/2\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{I}_2(\text{g})$ , 若各物质起始分压分别为

$$P(\text{HI}) = 40.5 \text{ kPa}, P(\text{H}_2) = 1.01 \text{ kPa}, P(\text{I}_2) = 1.01 \text{ kPa}$$

求在 320 K 时上述反应的平衡常数,并判断反应进行的方向。

12. 已知反应



计算反应  $\text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) = \text{MgCO}_3(\text{s})$  的标准摩尔自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  值。



(1) 计算该反应在 298 K 时的  $K^\ominus$ ;

(2) 当 B 的分压降为  $1.02 \times 10^{-3} \text{ kPa}$  时,反应能否正向自发进行?



(1) 计算反应的  $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r S_m^\ominus$ , 判断 298 K 时反应方向并求  $K_{298}^\ominus$ ;

(2) 判断 900 °C 时反应方向并求  $K_{1173}^\ominus$ ;

(3) 在 900 °C 时,若  $P(\text{CO}) = 100 \text{ kPa}, P(\text{CO}_2) = 200 \text{ kPa}$ ,判断该反应方向。

15. 已知反应:  $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) = 2\text{CO}(\text{g})$  在 1 000 °C 时  $K^\ominus = 1.610 2$ , 在 1 227 °C 时  $K^\ominus = 2.101 03$ , 计算:

(1) 反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  是多少? 是吸热反应还是放热反应?

(2) 1 000 °C 和 1 227 °C 时  $\Delta_r G_m^\ominus$  分别是多少?

## 第六章

# 酸碱平衡

**内容提要** 本章从酸碱溶液的质子理论入手,讨论水的离解平衡和水溶液的 pH 计算,重点讨论水溶液中弱酸、弱碱的离解平衡规律和缓冲溶液的缓冲作用原理及其 pH 的计算。

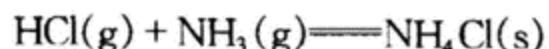
### 6.1 酸碱理论

#### 6.1.1 酸碱理论的发展史简介

人类对酸碱认识已经经历了 200 多年的历史。最初在没有分子结构的概念之前,只是从物质的一些表面性质来认识酸碱。人们把有酸味,能使蓝色石蕊变红的物质定义为酸;把有涩味,有滑腻感,能使红色石蕊变蓝的物质定义为碱。随着科学技术的进步和发展,人们逐渐提高了对酸碱的认识,相继提出了电离理论、溶剂理论、质子理论、电子理论及软硬酸碱理论等。

酸碱电离理论由阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius)和奥斯特瓦尔德(W. Ostwald)于 1880 年至 1890 年提出。该理论认为:凡是在水溶液中电离出的阳离子仅仅是  $\text{H}^+(\text{aq})$  的物质称为酸;电离出的阴离子仅仅是  $\text{OH}^-(\text{aq})$  的物质称为碱。酸碱反应的实质是  $\text{H}^+(\text{aq})$  与  $\text{OH}^-(\text{aq})$  结合生成水的反应,即中和反应。

该理论把酸碱概念局限在水溶液中,对非水体系的酸碱反应,该理论就无能为力。如气态的  $\text{HCl}(\text{g})$  和  $\text{NH}_3(\text{g})$  是无法电离出  $\text{H}^+(\text{aq})$  或  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ,但它们却能发生同水溶液中的中和反应十分相似的反应



其二,该理论把碱限制为氢氧化物,对  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等物质能中和酸,水溶液呈较强碱性不能作出解释。

酸碱溶剂理论是富兰克林(E. C. Franklin)等人于 1905 年提出的。该理论是在电离理论的基础上扩展的,认为:凡能离解产生溶剂正离子的物质称为酸,能离解产生溶剂负离子的物质称为碱,

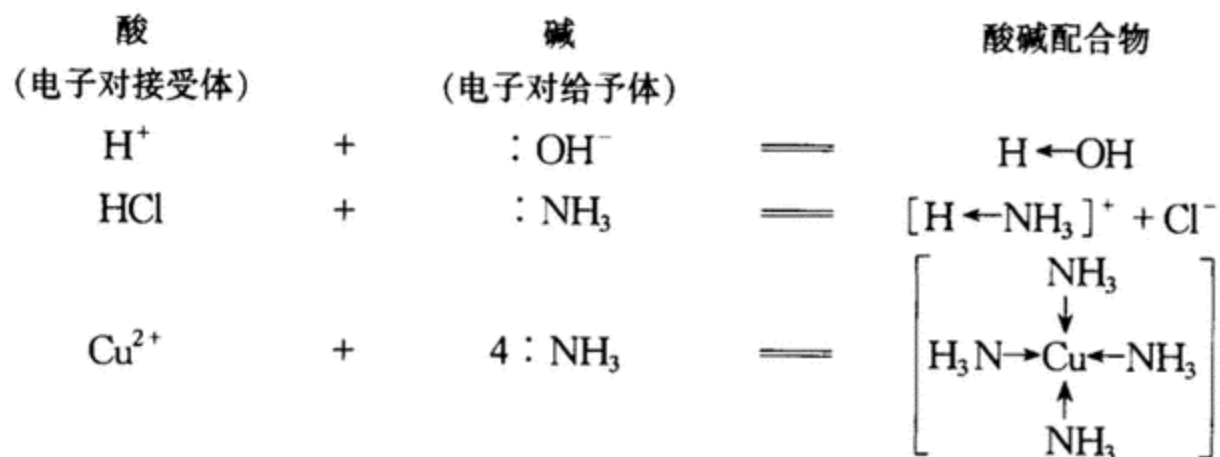


酸碱反应的实质是溶剂正离子和溶剂负离子结合为溶剂分子。

酸碱溶剂理论包括了电离理论的全部内容,扩大了酸碱概念,能较好解释非水溶剂体系中的酸碱反应。但仍不能解释不解溶剂体系内的酸碱反应规律。

酸碱质子理论是布朗斯特(J. N. Brønsted)和劳瑞(T. M. Lowry)于 1923 年同时而独立提出的。该理论立论于物质与质子( $\text{H}^+$ )的关系上,把酸定义为能给出质子的物质,碱定义为能接受质子的物质,同时提出了酸碱共轭关系及酸碱反应实质,该理论稍后作详细介绍,并将作为本章重点讨论和应用的内容。

美国化学家路易斯(G. N. Lewis)在 1923 年结合酸碱的电子结构,提出了酸碱的电子理论。该理论认为:凡是接受电子对的物质称为酸,凡是给出电子对的物质称为碱。酸碱反应的实质是酸提供空轨道接受电子对,碱提供电子对形成配位键<sup>①</sup>。而结合形成酸碱配合物。如下列所示:



由于在化合物中配位键普遍存在,因此,路易斯酸、碱的范围极广泛,酸碱配合物无所不包。事实上,路易斯酸碱电子理论是应用面最广的酸碱理论。

软硬酸碱理论是皮尔孙(R. G. Pearson)于 1963 年在总结别人工作的基础上提出的。软硬酸碱理论将金属离子和配位原子分为 a、b 两类。a 类金属离子包括碱金属、碱土金属、高氧化数的轻过渡元素  $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}^+$  等;b 类金属离子包括较重的、低氧化数的过渡元素  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$  等。a 类金属离子在同其它原子结合中,它总是优先与体积小、电负性大的原子结合;b 类金属离子则可能相反,它与其它原子结合形成化合物的稳定性会因其它原子的电负性增大而减弱。以金属离子与第 VA、VIA、VIIA 原子结合倾向为例,比较如下:

与 a 类金属离子结合倾向	与 b 类金属离子结合倾向
$\text{N} \gg \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$	$\text{N} \ll \text{P} > \text{As} > \text{Sb}$
$\text{O} \gg \text{S} > \text{Se} > \text{Te}$	$\text{O} \ll \text{S} \approx \text{Se} \approx \text{Te}$
$\text{F} \gg \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$	$\text{F} \ll \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$

① 两原子间的共用电子对是由一个原子单独提供的化学键称为配位键,通常用  $\rightarrow$  表示,详见第十章。

软硬酸碱理论将上述 a 类金属离子划归为硬酸,将 b 类金属离子划归为软酸;对应地将  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{F}^-$  等划归为硬碱,将  $\text{H}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{R}_2\text{S}$  等划归为软碱;对于性能表现不甚明显的离子划归为交界酸、交界碱之列。具体划分见表 6-1。

表 6-1 软硬酸碱分类

硬 酸	$\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{La}^{3+}$ 、 $\text{As}^{3+}$ $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$ 、 $\text{Hf}^{4+}$ 、 $\text{U}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Ce}^{4+}$ $\text{BF}_3$ 、 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CO}_2$
交界酸	$\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}^+$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5^+$ 、 $\text{R}_3\text{C}^+$
软 酸	$\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Tl}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ 、 $\text{Au}^+$ $\text{GaCl}_3$ 、 $\text{GaI}_3$ 、 $\text{RO}^+$ 、 $\text{RS}^+$ 、 $\text{PSe}^+$ 金属原子、 $\text{CH}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$
硬 碱	$\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ $\text{ROH}$ 、 $\text{RO}^-$ 、 $\text{R}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{RNH}_2$ 、 $\text{N}_2\text{H}_4$
交界碱	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 、 $\text{N}_3^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$
软 碱	$\text{H}^-$ 、 $\text{R}_2\text{S}$ 、 $\text{RSH}$ 、 $\text{RS}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{R}_3\text{P}$ 、 $\text{R}_3\text{As}$ $\text{CN}^-$ 、 $\text{RNC}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{R}^-$

注:R 为烷基。

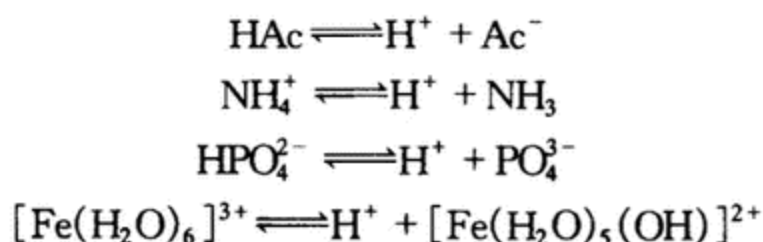
皮尔孙提出的软硬酸碱理论的酸碱反应规律为:硬酸优先与硬碱结合,软酸优先与软碱结合。

例如:在配合物中,软酸  $\text{Cu}^+$  易与软碱  $\text{CN}^-$  生成稳定的配合物  $\text{Cu}(\text{CN})_2^-$ ;而  $\text{Cu}^+$  与硬碱  $\text{NH}_3$  生成的配合物  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  的稳定性就弱得多。软碱  $\text{I}^-$  易与软酸  $\text{I}_2$  和  $\text{Ag}^+$  形成稳定的  $\text{I}_3^-$  和  $\text{AgI}_2^-$ ,而硬碱  $\text{F}^-$  却不能与软酸  $\text{I}_2$  和  $\text{Ag}^+$  形成稳定的  $\text{I}_2\text{F}^-$  和  $\text{AgF}_2^-$ 。另外,自然界的矿物中,硬酸  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等总是与硬碱  $\text{O}^{2-}$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等形成化合物;而软酸  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等主要是与软碱  $\text{S}^{2-}$  形成化合物。

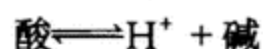
软硬酸碱理论的实际应用已远超越了狭义上的酸碱范畴。运用该理论能说明和解释多种化学现象,如酸碱反应、配合反应及配离子的稳定性、物质的溶解性、化合物的共价键与离子键的形成等等。可见,软硬酸碱理论是一种很有广泛实际应用价值的理论。

## 6.1.2 酸碱质子理论

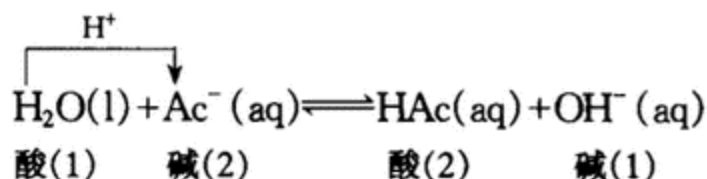
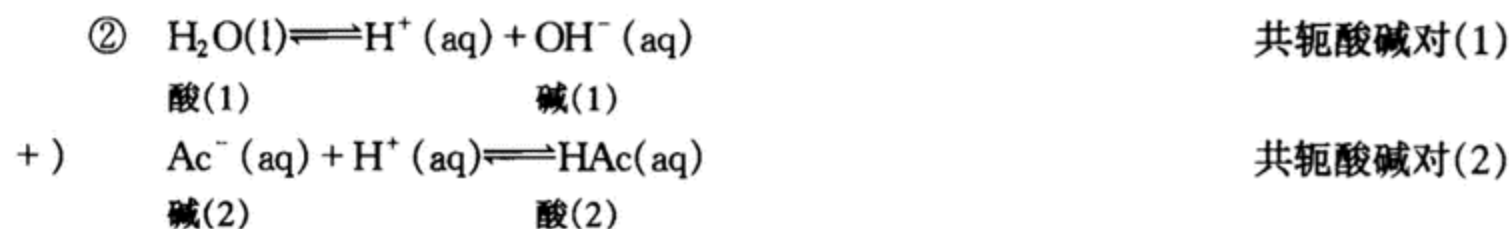
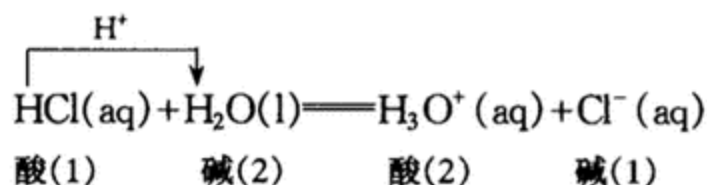
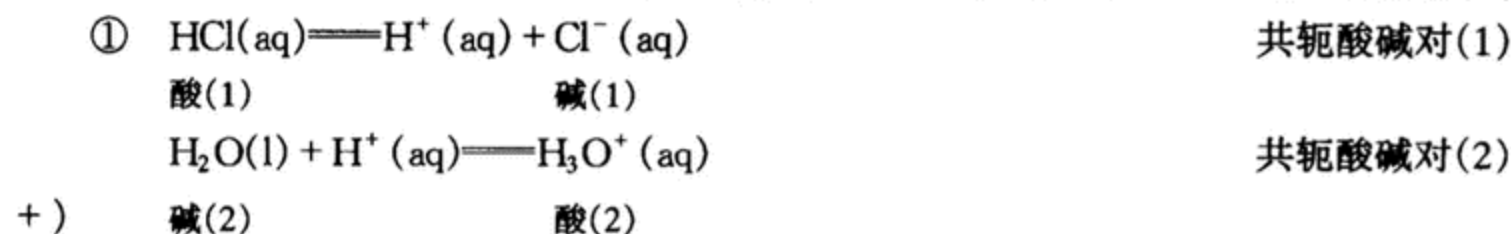
(1) 酸碱的定义 酸碱质子理论认为:凡能给出质子( $\text{H}^+$ )的物质称为酸;凡能接受质子( $\text{H}^+$ )的物质称为碱。 $\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等都能给出质子,因而都可以作酸; $\text{OH}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等都能接受质子,因而它们都可以作碱。可以看出,质子酸和碱可以是中性分子,也可以是带电的正、负离子。有些物质如  $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等,它们既有给出质子的能力,也有接受质子的能力。因此,它们在某些反应中可能是酸,而在另外一些反应中可能是碱,这类物质称为两性物质。酸碱的给出和接受质子可表示为:



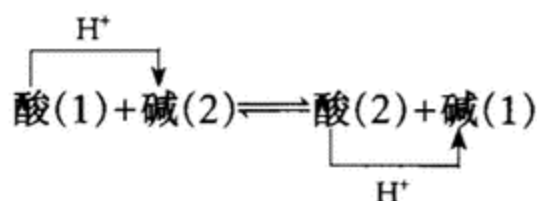
上述反应称为酸碱半反应。也可以用一通式表示:



由酸碱半反应可以看出,酸给出质子后,余下的部分是碱,而碱接受质子后即成为酸。质子酸与质子碱的这种相互依存关系称为共轭关系。每一对相应的酸和碱称为共轭酸碱对。酸是相应碱的共轭酸,碱是相应酸的共轭碱。酸碱共轭半反应不是独立完全的化学反应,因为酸不能独自地给出质子,必须有另一物质同时作碱来接受质子;而碱也不能独自地接受质子,必须有另一物质同时作酸来提供质子。因此,酸碱反应的实质是两个共轭酸碱对之间进行的质子传递。例如在水溶液中:

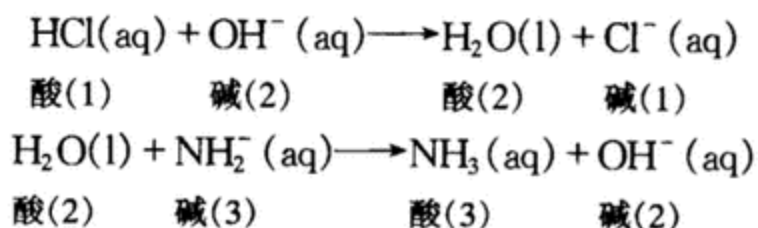


酸碱质子理论不仅适用于以水为溶剂的酸碱反应,而且还适用于非水溶剂和无溶剂体系的酸碱反应。酸碱的质子传递反应可以归纳为如下通式:

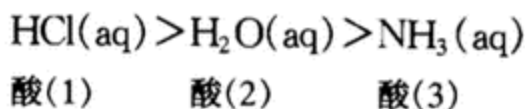


特别要指出的是,在酸碱质子理论中物质没有盐的概念。电离理论中定义的盐在水溶液中大多以离子形式存在,它们同样可以参与质子传递反应,称它们为离子酸或离子碱。如  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶于水后离解成  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  和  $\text{Ac}^-(\text{aq})$ , 这时  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  作为离子酸,  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  作为离子碱;  $\text{FeCl}_3$  水溶液中,水合铁离子  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  作离子酸,  $\text{Cl}^-$  作离子碱。

(2) 酸碱的强弱 质子理论认为,酸碱的强弱由两方面决定:其一是酸碱本身给出或接受质子的能力;其二是溶剂接受或给出质子的能力。相同的溶剂中,给出质子能力强的酸是强酸,结合质子能力强的碱是强碱;反之,就是弱酸或弱碱。在前面质子传递反应的通式中,如果酸(1)比酸(2)给出的质子能力强,或碱(2)比碱(1)接受质子的能力强,则反应正方向进行的程度就大。反之,反应正方向进行的程度就小。依此原理,可以把质子酸和质子碱的相对强弱加以确定。例如,在水溶液中进行下列反应:



由于这些反应均正向进行,所以酸给出质子能力大小即酸性强弱的顺序为:



而碱接受质子的能力大小即碱性强弱顺序为:

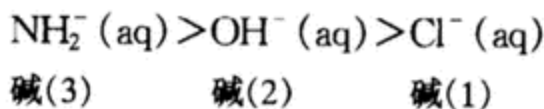


表 6-2 列出了部分质子酸(碱)的相对强弱顺序,由表看出,左上角是最强的质子酸,右下角则是最强的质子碱。左上方的酸与右下方的碱能够发生酸碱质子传递反应,生成它们相应的共轭碱和共轭酸。

总之,强酸与强碱反应可以生成弱酸和弱碱,即



以上有关酸碱强弱的讨论只是在同一溶剂(通常是水)中进行的。前面强调过,酸碱的强弱除了与酸碱本性有关外,还与溶剂的性质有关。同一种物质,在不同的溶剂中,酸碱的强弱有很大差别,甚至酸碱的性质都会发生变化。

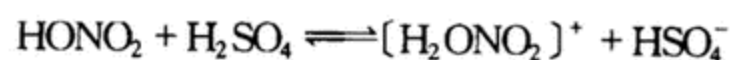
具有强酸或强碱的溶剂能有效地抑制酸或碱的离解。

例如,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  就能有效地抑制  $\text{HNO}_3$  的离解,并使  $\text{HNO}_3$  变为碱。

表 6-2 共轭酸碱的强度序(水溶液)

共轭酸 $\longleftrightarrow$ 共轭碱			
(HB)	$K_a^\ominus$	$pK_a^\ominus$	(B <sup>-</sup> )
HClO <sub>4</sub>		(~ -10)	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HI		(~ -10)	I <sup>-</sup>
HBr		(~ -9)	Br <sup>-</sup>
HCl		(~ -7)	Cl <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		(~ -3)	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HNO <sub>3</sub>		(~ -1.32)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>			H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	$5.4 \times 10^{-2}$	1.27	HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1.3 \times 10^{-2}$	1.89	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$1.0 \times 10^{-2}$	2.00	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$7.1 \times 10^{-3}$	2.15	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
HF	$6.6 \times 10^{-4}$	3.18	F <sup>-</sup>
HNO <sub>2</sub>	$7.2 \times 10^{-4}$	3.14	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
HCOOH	$1.77 \times 10^{-4}$	3.75	HCOO <sup>-</sup>
HC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$5.4 \times 10^{-5}$	4.27	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
CH <sub>3</sub> COOH	$1.75 \times 10^{-5}$	4.76	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4.4 \times 10^{-7}$	6.36	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> S	$1.32 \times 10^{-7}$	6.88	HS <sup>-</sup>
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	$6.3 \times 10^{-8}$	7.20	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$6.1 \times 10^{-8}$	7.21	SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	$5.8 \times 10^{-10}$	9.24	NH <sub>3</sub>
HCN	$6.2 \times 10^{-10}$	9.21	CN <sup>-</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	$4.7 \times 10^{-11}$	10.33	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$2.2 \times 10^{-12}$	11.66	HO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	$4.2 \times 10^{-13}$	12.38	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
HS <sup>-</sup>	$7.1 \times 10^{-15}$	14.15	S <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub> O	$1.8 \times 10^{-16}$	15.74	OH <sup>-</sup>
NH <sub>3</sub>		(~23)	NH <sub>2</sub> <sup>-</sup>
OH <sup>-</sup>		(~24)	O <sup>2-</sup>
H <sub>2</sub>		(38.6)	H <sup>-</sup>

其反应式为:



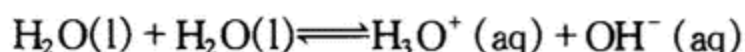
综上所述,酸碱质子理论告诉我们,酸与碱是相互对立,又相互统一。它们之间的强弱有一定的依赖关系,强酸的共轭碱是弱碱,强碱的共轭酸是弱酸。反之亦然。



## 6.2 水的离解平衡和溶液的 pH

### 6.2.1 水的离解平衡

实验证明,纯水有很微弱的导电性,这说明水可以发生微弱的离解。水的离解过程是分子间的质子传递反应,也称质子自递反应,可表示如下:



在一定温度下达到平衡时,依据化学平衡原理,其标准平衡常数为:

$$K^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \bar{c}(\text{OH}^-)}{\bar{c}^2(\text{H}_2\text{O})}$$

由于水的离解程度很小,纯水的浓度可视作常数,将它与  $K^\ominus$  合并,用新的常数  $K_w^\ominus$  表示:

$$\text{则} \quad K_w^\ominus = \bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot [\bar{c}(\text{OH}^-)] \quad (6-1a)$$

$$\text{或} \quad K_w^\ominus = \bar{c}(\text{H}^+) \cdot \bar{c}(\text{OH}^-) \quad (6-1b)$$

式中,  $\bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+)$ 、 $\bar{c}(\text{OH}^-)$  分别为水的离解平衡中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  和  $\text{OH}^-(\text{aq})$  的相对平衡浓度;  $K_w^\ominus$  称为水的离子积常数,简称水的离子积。在 298.15 K 时,  $K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

和其它化学反应的平衡常数一样,  $K_w^\ominus$  不因体系中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 、 $\text{OH}^-(\text{aq})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的浓度改变而改变。因此,无论是在纯水,还是在酸性溶液或碱性溶液中,水的离解平衡都客观存在,水的离子积常数也恒定不变。但  $K_w^\ominus$  却随温度改变而改变。由于水的离解是吸热反应,故温度升高,  $K_w^\ominus$  值增大,见表 6-3。

表 6-3 水在不同温度下的离子积  $K_w^\ominus$

温度/K	273.15	283.15	293.15	298.15	313.15	323.15	363.15	373.15
$K_w^\ominus \times 10^{14}$	0.1138	0.2917	0.6808	1.008	2.917	5.470	38.02	54.95

水的离解平衡及水的离子积公式揭示了一个重要规律:水溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  和  $\text{OH}^-(\text{aq})$  浓度(严格说应为活度)的乘积在一定温度下为定值。

### 6.2.2 水溶液的酸碱性及 pH

纯水是中性的,即  $c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。若在纯水中加入酸,则  $c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-)$ ,为酸性溶液;纯水中加入碱,则  $c(\text{H}_3\text{O}^+) < c(\text{OH}^-)$ ,为碱性溶液。在 298.15 K 时

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) \text{ 或 } c(\text{H}_3\text{O}^+) = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{呈中性}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-) \text{ 或 } c(\text{H}_3\text{O}^+) > 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{呈酸性}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) < c(\text{OH}^-) \text{ 或 } c(\text{H}_3\text{O}^+) < 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{呈碱性}$$

溶液中,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度大小是其酸碱性高低的定量指标。对于  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度较高的溶液,直接用  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  表示即可,而对于  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度较低的溶液,人们定义了一个简单的酸碱度标度:

$$\text{pH} = -\lg[c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^\ominus] \quad (6-2a)$$

简写为

$$\text{pH} = -\lg \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \quad (6-2b)$$

或

$$\text{pH} = -\lg \tilde{c}(\text{H}^+) \quad (6-2c)$$

相应的还定义了 pOH:

$$\text{pOH} = -\lg \tilde{c}(\text{OH}^-) \quad (6-3)$$

“p”是一种运算符号,表示对某数值取以 10 为底的负对数。298.15 K 时

$$K_w^\ominus = \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-) = 1.00 \times 10^{-14}$$

$$-\lg K_w^\ominus = -\lg \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) - \lg \tilde{c}(\text{OH}^-)$$

$$= -\lg(1.00 \times 10^{-14})$$

即

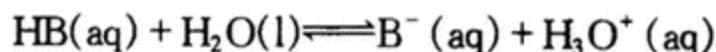
$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w^\ominus = 14.00$$

所以用 pH 表示溶液的酸碱性时有:

$\text{pH} = \text{pOH}$	或 $\text{pH} = 7.00$	为中性溶液
$\text{pH} < \text{pOH}$	或 $\text{pH} < 7.00$	为酸性溶液
$\text{pH} > \text{pOH}$	或 $\text{pH} > 7.00$	为碱性溶液

### 6.2.3 水溶液中共轭酸碱对 $K_a^\ominus$ 与 $K_b^\ominus$ 的关系

水溶液中,弱酸  $\text{HB}(\text{aq})$  会离解给出质子生成其共轭碱  $\text{B}^-(\text{aq})$ ; 而  $\text{B}^-(\text{aq})$  作为碱也可以接受质子而生成其共轭酸  $\text{HB}(\text{aq})$ 。依据平衡规律,可以写出它们各自的离解反应:



$$K_a^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{B}^-) \cdot \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)}{\tilde{c}(\text{HB})}$$



$$K_b^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{HB}) \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-)}{\tilde{c}(\text{B}^-)}$$

这里  $K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$  分别称为酸和碱的离解常数。对上面两式作如下变换:

$$\begin{aligned} K_b^\ominus &= \frac{\tilde{c}(\text{HB}) \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-)}{\tilde{c}(\text{B}^-)} \cdot \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)}{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)} \\ &= \frac{\tilde{c}(\text{HB})}{\tilde{c}(\text{B}^-) \cdot \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)} \cdot \tilde{c}(\text{OH}^-) \cdot \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} \end{aligned}$$

$$K_w^\ominus = K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus \quad (6-4)$$

式(6-4)是水溶液中一对共轭酸碱的  $K_a^\ominus$  与  $K_b^\ominus$  的关系。共轭酸碱对  $K_a^\ominus$  与  $K_b^\ominus$  的这种关系,体现了共轭酸碱之间的相对强弱,更进一步说明了酸越强,其共轭碱的碱性就越弱;而碱越强,其共轭酸的酸性就越弱。

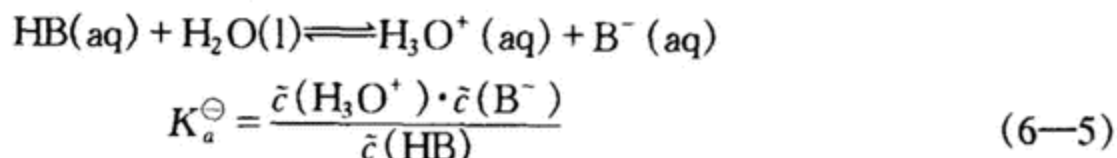
## 6.3 水溶液中酸碱质子传递反应

水溶液的酸碱性计算,无论是在生产实践还是在科学研究中,都有着非常重要的作用。由于强酸强碱在水溶液中几乎全部离解,因此,有关强酸强碱溶液酸碱度的计算就比较简单,这里不作赘述。本节将根据酸碱离解平衡,重点介绍各种弱酸、弱碱溶液的酸碱度计算。

### 6.3.1 弱酸的离解平衡

这里所讨论的弱酸主要是指那些在水溶液中能部分离解给出质子的分子、离子物质。弱酸离解只能给出一个质子,则这类酸为一元酸或单质子酸;能离解给出两个或两个以上的质子,则称这类酸为多元酸或多质子酸。

(1)一元弱酸的离解平衡 一元弱酸溶于水后:



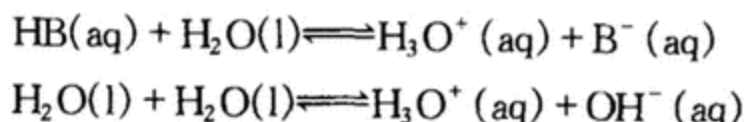
式中,  $\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)$ 、 $\tilde{c}(\text{B}^-)$ 、 $\tilde{c}(\text{HB})$  分别表示溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 、 $\text{B}^-(\text{aq})$  和  $\text{HB}(\text{aq})$  的相对平衡浓度。 $K_a^\ominus$  即为酸的离解常数。此式同前节一样作了简化处理,各物质浓度的单位通常用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

式(6-5)中酸的离解平衡常数  $K_a^\ominus$  与酸的本性及温度有关,而与物质的浓度无关。对不同的二元弱酸,当起始浓度相同时,若  $K_a^\ominus$  愈大,表明酸离解的程度就愈大,即酸性就愈强。 $K_a^\ominus$  值可以由实验测定,也可由热力学数据计算求得。

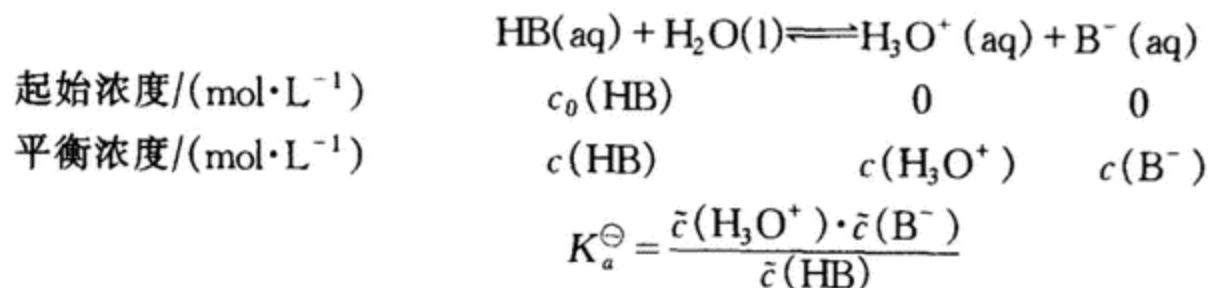
为了更直观地表达弱酸的离解程度,化学上还经常使用离解度( $\alpha$ )概念来表示物质离解的程度。其定义是:物质在离解达到平衡时,物质已离解的浓度占物质原始浓度的百分率。即

$$\alpha = \frac{\text{已离解的浓度}}{\text{物质的原始浓度}} \times 100\% \quad (6-6)$$

利用  $K_a^\ominus$  可以计算一定浓度下弱酸溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度。实际上,在弱酸溶液中,同时存在着两个离解平衡。



这两个离解平衡相互联系,相互影响。溶液中总的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度来自于这两个平衡。但由于一般的弱酸的酸性都比  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的酸性强得多,当弱酸的浓度不是特别小的情况下,可以认为溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  主要来自弱酸的离解。计算溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度时,可不考虑水的离解平衡。一元弱酸溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度计算作如下推导:



在纯弱酸溶液中有:  $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{B}^-)$ ;  $c(\text{HB}) \approx c_0(\text{HB}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$ , 则上式为:

$$K_a^\ominus = \frac{\tilde{c}^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{\tilde{c}_0(\text{HB}) - \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

$$\tilde{c}^2(\text{H}_3\text{O}^+) + K_a^\ominus \cdot \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) - K_a^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{HB}) = 0$$

$$\text{解得: } \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = \frac{-K_a^\ominus}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_a^\ominus}{2}\right)^2 + K_a^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{HB})} \quad (6-7)$$

式(6-7)是计算一元弱酸溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度的比较精确的公式。

如果弱酸的  $K_a^\ominus$  很小, 而弱酸的浓度又不是很小时, 上式中  $K_a^\ominus/2$  和  $(K_a^\ominus/2)^2$  项均可略去, 于是得到近似公式

$$\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = \sqrt{K_a^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{HB})} \quad (6-8)$$

在以后的计算中, 若弱酸溶液的  $\alpha \leq 5\%$  或  $\tilde{c}_0(\text{HB})/K_a^\ominus \geq 500$ , 均可使用式(6-8)。

由式(6-6)和式(6-8)可以导出弱酸溶液中弱酸离解度和离解常数的关系:

$$\alpha = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HB})} \times 100\%$$

$$= \frac{\sqrt{K_a^\ominus \cdot c_0(\text{HB})}}{c_0(\text{HB})} \times 100\%$$

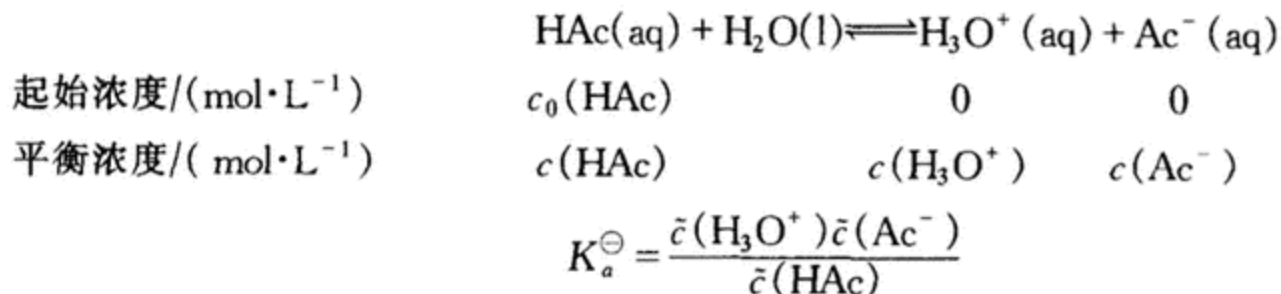
即

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c_0(\text{HB})}} \times 100\% \quad (6-9)$$

式(6-9)表明: 在一定温度下, 对给定的一元弱酸来说, 离解常数  $K_a^\ominus$  不变, 离解度与弱酸的原始浓度的平方根成反比, 即离解度随着弱酸溶液的稀释而增大。

**例 6-1** 计算 298.15 K 时,  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸 ( $\text{HAc}$ ) 溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 、 $\text{HAc}(\text{aq})$  浓度和  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解度。

**解:**  $\text{HAc}$  离解平衡如下:



由于  $\tilde{c}_0(\text{HAc})/K_a^\ominus = 0.100/1.75 \times 10^{-5} \geq 500$

所以可以作如下近似:

$$c(\text{HAc}) \approx c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\approx c_0(\text{HAc})$$

$$c(\text{Ac}^-) \approx c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$K_a^\ominus = \frac{\tilde{c}^2(\text{H}_3\text{O}^+)}{\tilde{c}_0(\text{HAc})}$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_a^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{HAc})} \\
 &= \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.100} \\
 &= 1.33 \times 10^{-3} \\
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &= 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 c(\text{HAc}) &= c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \\
 &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 &\approx 0.099 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \alpha &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c_0(\text{HAc})} \times 100\% \\
 &= \frac{1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% \\
 &= 1.33\%
 \end{aligned}$$

**例 6-2** 例 6-1 中条件不变,若实验室测得该溶液中  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解度为 1.33%,求  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解常数  $K_a^\ominus$ ,并与由热力学数据计算的结果比较。

**解:** 由于  $\alpha = 1.33\% < 5\%$ ,可用近似式:

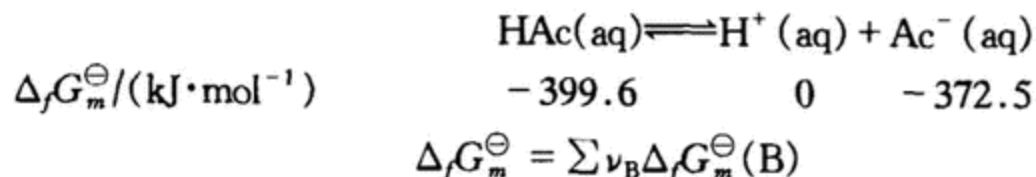
$$\begin{aligned}
 \alpha &= \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{\tilde{c}_0(\text{HAc})}} \\
 K_a^\ominus &= \tilde{c}_0(\text{HAc}) \cdot \alpha^2 \\
 &= 0.100 \times (1.32\%)^2 \\
 &= 1.77 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

也可由离解平衡式计算,由于  $\alpha < 5\%$ ,故

$$\begin{aligned}
 c(\text{H}_3\text{O}^+) &\approx c(\text{Ac}^-) \\
 &= c_0(\text{HAc}) \cdot \alpha \\
 c(\text{HAc}) &\approx c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}_3\text{O}^+) \\
 &= c_0(\text{HAc}) \cdot (1 - \alpha) \\
 K_a^\ominus &= \frac{\tilde{c}_0^2(\text{HAc}) \cdot \alpha^2}{\tilde{c}_0(\text{HAc}) \cdot (1 - \alpha)} \\
 &= \frac{\tilde{c}_0(\text{HAc}) \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \\
 &= \frac{0.100 \times (0.0133)^2}{1 - 0.0133} \\
 &= 1.77 \times 10^{-5}
 \end{aligned}$$

所以

由热力学数据计算时,  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解平衡可简写为:





$$= -1 \times (-399.6) + 1 \times (-372.5)$$

$$= 27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\ln K_a^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{RT}$$

$$= \frac{-27.1 \times 10^3}{8.314 \times 298.15}$$

$$= -10.93$$

$$K_a^\ominus = 1.79 \times 10^{-5}$$

热力学计算与实验数据是基本相符的。

**例 6-3** 实验测得  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ )溶液的 pH 为 2.60, 求苯甲酸的离解常数  $K_a^\ominus$  和  $\text{p}K_a^\ominus$ 。

解:

$$\text{pH} = -\lg \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-2.60}$$

$$= 2.51 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_a^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)}{\tilde{c}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})}$$

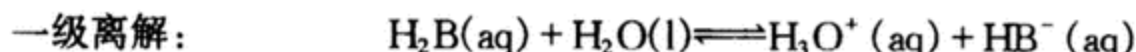
$$= \frac{(2.51 \times 10^{-3})^2}{0.100 - 2.51 \times 10^{-3}}$$

$$= 6.30 \times 10^{-5}$$

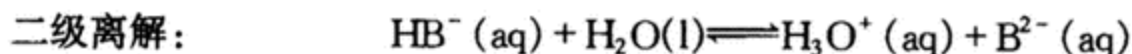
$$\text{p}K_a^\ominus = -\lg 6.30 \times 10^{-5}$$

$$= 4.2$$

(2)多元弱酸的离解平衡 一元弱酸在溶液中离解给出一个质子, 是一步完成的, 而多元弱酸离解则是分级进行的, 每一级离解都给出一个质子, 都有一个离解常数。以任意二元弱酸  $\text{H}_2\text{B}$  为例:



$$K_{a1}^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{HB}^-)}{\tilde{c}(\text{H}_2\text{B})}$$

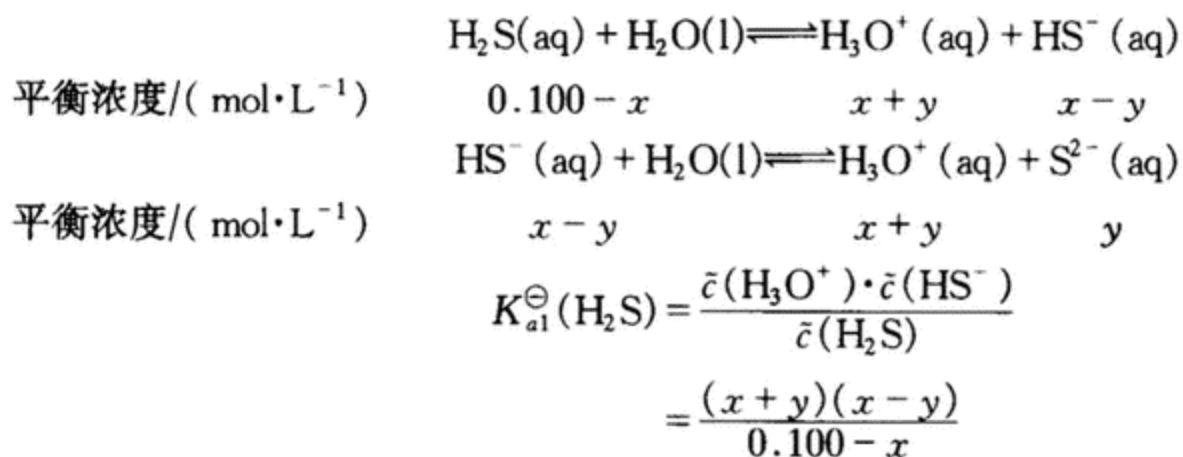


$$K_{a2}^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{B}^{2-})}{\tilde{c}(\text{HB}^-)}$$

$K_{a1}^\ominus$ 、 $K_{a2}^\ominus$  分别为  $\text{H}_2\text{B}$  的一级和二级离解常数。在一般情况下, 二元无机弱酸的  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus$ 。这是由于  $\text{H}_2\text{B}(\text{aq})$  的二级离解使带负电荷  $\text{HB}^-(\text{aq})$  进一步给出带正电荷的质子, 比由中性的分子  $\text{H}_2\text{B}(\text{aq})$  给出一个质子进行一级离解要困难得多, 且一级离解出的质子  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  又促使二级离解的平衡向左方移动。同样, 对三元无机弱酸, 一般有  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus \gg K_{a3}^\ominus$ 。由此可知, 多元弱酸溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  主要来自一级离解, 在通常的计算中, 溶液中其它来源的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  可以略去, 按一元弱酸的离解来处理。

**例 6-4** 计算  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$  溶液中的  $\text{H}^+(\text{aq})$ 、 $\text{HS}^-(\text{aq})$ 、 $\text{S}^{2-}(\text{aq})$  的浓度和溶液的 pH (已知  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1}^\ominus = 1.32 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}^\ominus = 7.10 \times 10^{-15}$ )。

**解:** 假设一级离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子浓度为  $x$ , 二级离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子浓度为  $y$ , 在整个溶液中,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子浓度只有一个数值, 若不考虑水的离解, 可列式如下:



由于  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus$ ,  $\text{HS}^-(\text{aq})$  与  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  相比是更弱的酸, 由  $\text{HS}^-(\text{aq})$  离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  远远少于由  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  所离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ , 即  $y \ll x$ ,  $x \pm y \approx x$ 。又因  $K_{a1}^\ominus$  很小,  $x$  亦很小,  $0.100 - x \approx 0.100$ , 由此得:

$$K_{a1}^\ominus \approx \frac{x^2}{0.100}$$

因此

$$\begin{aligned} x &= \sqrt{1.32 \times 10^{-7} \times 0.100} \\ &= 1.15 \times 10^{-4} \\ c(\text{H}_3\text{O}^+) &= c(\text{HS}^-) \\ &= 1.15 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

或直接代入(6-8)式:

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) &= \sqrt{K_{a1}^\ominus \cdot \bar{c}_0(\text{H}_2\text{S})} \\ &= \sqrt{1.32 \times 10^{-7} \times 0.100} \\ &= 1.15 \times 10^{-4} \\ \text{pH} &= -\lg \bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= -\lg(1.15 \times 10^{-4}) \\ &= 3.94 \end{aligned}$$

再根据二级离解平衡求  $c(\text{S}^{2-})$

$$K_{a2}^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \bar{c}(\text{S}^{2-})}{\bar{c}(\text{HS}^-)} = \frac{(x+y)y}{x-y} \approx \frac{x \cdot y}{x}$$

所以

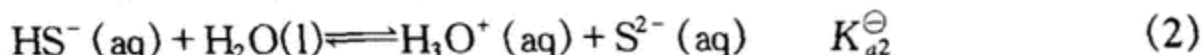
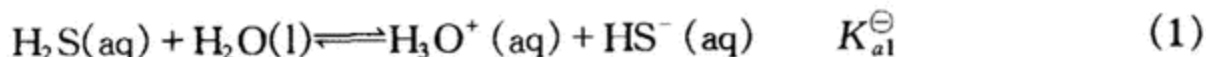
$$y = K_{a2}^\ominus = 7.10 \times 10^{-15}$$

即

$$c(\text{S}^{2-}) = 7.10 \times 10^{-15} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**例 6-5** 在  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HCl}$  溶液中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体至饱和 ( $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 求溶液中  $\text{S}^{2-}(\text{aq})$  离子的浓度。

**解:**  $\text{HCl}$  是强酸, 全部离解。  $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$  外加  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  存在下面平衡关系式:



(1) + (2)得:



根据平衡合成原理知:

$$K^\ominus = K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus = \frac{\bar{c}^2(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \bar{c}(\text{S}^{2-})}{\bar{c}(\text{H}_2\text{S})}$$

$$\bar{c}(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{S})}{\bar{c}^2(\text{H}_3\text{O}^+)}$$

溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子主要来自强酸,可忽略  $\text{H}_2\text{S}$  本身离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子,即  $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,由此得

$$\bar{c}(\text{S}^{2-}) = \frac{1.32 \times 10^{-7} \times 7.10 \times 10^{-15} \times 0.100}{(0.100)^2}$$

$$c(\text{S}^{2-}) = 9.37 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

通过以上两个例题的计算,可进一步作出如下推论:

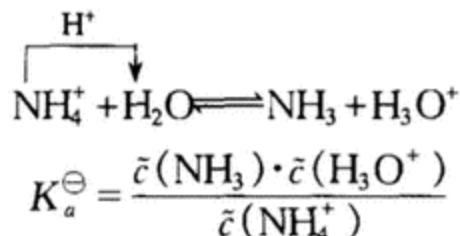
①一般多元无机弱酸有  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus \gg K_{a3}^\ominus \gg \dots$ 。因此,溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子主要来自一级离解,可按一元弱酸进行处理。

②在二元弱酸溶液中,当  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus$  时,则 -2 价酸根离子的浓度在数值上近似地等于  $K_{a2}^\ominus$ ,且与酸的原始浓度无关。

③在二元弱酸与强酸的混合溶液中,二元弱酸的 -2 价酸根离子浓度与溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  离子浓度的平方成反比。为此,可以用调节 pH 的方法控制 -2 价酸根离子的浓度。

(3)离子酸的离解平衡 强电解质溶于水后,都会离解形成阳离子和阴离子。某些阳离子或水合阳离子是可以给出质子作质子酸的;而某些阴离子也是可以接受质子作质子碱的。当某电解质溶液中阴离子接受质子的能力很弱,而阳离子或水合阳离子给出质子的能力较强时,我们就可以忽略阴离子(碱)的离解作用,而只用考虑阳离子或水合阳离子(酸)的离解作用。

以  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于水为例,溶液中  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  能给出质子而作酸,而  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  是极弱的碱,几乎不和水发生质子传递作用,故忽略。 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  与水发生质子传递反应:



$K_a^\ominus$  是离子酸  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  的离解平衡常数,其数值在有关化学手册中未列出,但由于  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  是  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的共轭酸,故利用共轭酸碱对  $K_a^\ominus$  与  $K_b^\ominus$  的关系可求得:

$$K_a^\ominus(\text{NH}_4^+) = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus(\text{NH}_3)}$$

$K_b^\ominus(\text{NH}_3)$  为碱  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的离解常数,是可以从化学手册中查得的。

例 6-6 计算 298.15 K 时,  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液的 pH。

解:  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于水后, 离解成  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  和  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 。  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  是极弱的碱, 几乎不与水作用, 对溶液的 pH 可以认为不产生影响, 因而溶液的 pH 主要由  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  的离解决定。

查表知  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的  $K_b^\ominus = 1.76 \times 10^{-5}$ , 故  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  的离解平衡常数  $K_a^\ominus = K_w^\ominus / K_b^\ominus = 1.0 \times 10^{-14} / 1.76 \times 10^{-5} = 5.68 \times 10^{-10}$

设  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  的平衡浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则



平衡浓度/( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )                       $0.100 - x$      $x$      $x$

$$K_a^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{NH}_3)}{\tilde{c}(\text{NH}_4^+)} \\ = \frac{x^2}{0.100 - x}$$

由于  $\tilde{c}_0(\text{NH}_4^+)/K_a^\ominus = 0.100/5.68 \times 10^{-10} > 500$ , 所以可近似计算:

$$K_a^\ominus = \frac{x^2}{0.100} = 5.68 \times 10^{-10}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = x = 7.54 \times 10^{-6}$$

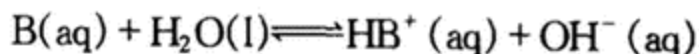
$$\text{pH} = -\lg 7.54 \times 10^{-6}$$

$$= 5.12$$

### 6.3.2 弱碱的离解平衡

(1) 一元弱碱的离解平衡 一元弱碱在水溶液中与水可以发生质子传递反应, 使部分弱碱离解而产生  $\text{OH}^-(\text{aq})$ , 溶液显碱性。

与一元弱酸相仿, 一元弱碱的离解平衡中:



$$\tilde{c}(\text{OH}^-) = \frac{-K_b^\ominus}{2} + \sqrt{\left(\frac{K_b^\ominus}{2}\right)^2 + K_b^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{B})} \quad (6-10)$$

若  $\alpha \leq 5\%$  或  $c_0(\text{B})/K_b^\ominus > 500$  时

$$\tilde{c}(\text{OH}^-) \approx \sqrt{K_b^\ominus \cdot \tilde{c}_0(\text{B})} \quad (6-11)$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b^\ominus}{\tilde{c}_0(\text{B})}} \quad (6-12)$$

溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  相对浓度为  $\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = K_w^\ominus / \tilde{c}(\text{OH}^-)$

式(6-7)到式(6-9)与式(6-10)到式(6-12)是完全一致的, 只是后者用  $K_b^\ominus$  代替了前者  $K_a^\ominus$ , 用  $c(\text{OH}^-)$  代替了  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ 。

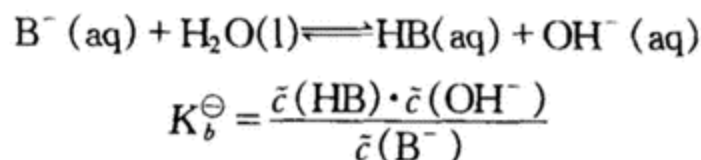
例 6-7 求 298.15 K 时,  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液的 pH 和  $\text{NH}_3$  的离解度。

解:  $c_0(\text{NH}_3)/K_b^\ominus = 0.100/1.76 \times 10^{-5} > 500$

设  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液中  $\text{OH}^-(\text{aq})$  平衡浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则

$$\begin{array}{l}
 \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq}) \\
 \text{平衡浓度}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad 0.100 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x \\
 K_b^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{OH}^-) \cdot \tilde{c}(\text{NH}_4^+)}{\tilde{c}(\text{NH}_3)} \\
 = \frac{x^2}{0.100 - x} \\
 \approx \frac{x^2}{0.100} \\
 \tilde{c}(\text{OH}^-) = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.100} \\
 = 1.33 \times 10^{-3} \\
 \text{pOH} = -\lg \tilde{c}(\text{OH}^-) \\
 = -\lg 1.33 \times 10^{-3} \\
 = 2.88 \\
 \text{pH} = 14.00 - 2.88 \\
 = 11.12 \\
 \alpha = \frac{\tilde{c}(\text{OH}^-)}{\tilde{c}(\text{NH}_3)} \times 100\% \\
 = \frac{1.33 \times 10^{-3}}{0.100} \times 100\% \\
 = 1.33\%
 \end{array}$$

(2) 离子碱的离解平衡 一些一价阴离子, 如  $\text{Ac}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$  等与水会发生质子传递反应而作为一元弱碱。其离解平衡可用通式表示为:



由于  $\text{B}^-(\text{aq})$  的共轭酸是  $\text{HB}(\text{aq})$ , 根据式(6—4)可以求得这些从手册上难以查出的离子碱的离解常数, 即  $K_b^\ominus = K_w^\ominus / K_a^\ominus$ 。

**例 6-8** 298.15 K 时,  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaCN}$  溶液的 pH 为多少?

**解:**  $\text{NaCN}$  水溶液中,  $\text{Na}^+(\text{aq})$  几乎不与水发生质子传递作用, 故溶液的 pH 由  $\text{CN}^-(\text{aq})$  离解决定。

设  $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NaCN}$  溶液中  $\text{OH}^-(\text{aq})$  平衡浓度为  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而  $K_b^\ominus = K_w^\ominus / K_a^\ominus = 1.0 \times 10^{-14} / 6.2 \times 10^{-10} = 1.61 \times 10^{-5}$

$$\begin{array}{l}
 \text{CN}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{HCN}(\text{aq}) \\
 \text{平衡浓度}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) \quad 0.100 - x \qquad \qquad x \qquad \qquad x \\
 K_b^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{OH}^-) \cdot \tilde{c}(\text{HCN})}{\tilde{c}(\text{CN}^-)} \\
 = \frac{x^2}{0.100 - x}
 \end{array}$$



$$\approx \frac{x^2}{0.100}$$

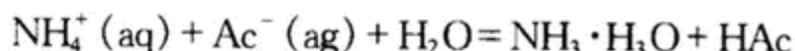
所以

$$\begin{aligned}\bar{c}(\text{OH}^-) &= \sqrt{1.61 \times 10^{-5} \times 0.100} \\ &= 1.27 \times 10^{-3} \\ \text{pH} &= 14.00 + \lg 1.27 \times 10^{-3} \\ &= 11.10\end{aligned}$$

### 6.3.3 离子酸、离子碱的共水解平衡

前面讨论离子酸、离子碱的溶液酸性时,是在阴阳离子仅有一方与水发生质子传递反应,而另一方几乎不与水作用的前提下进行的。现实中,有很多物质在水中离解出阴阳离子后,阴阳离子都能与水发生质子传递作用,例如  $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $\text{NH}_4\text{CN}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  等。这些离子酸、离子碱共存的溶液酸碱性,由溶液中的离子酸、离子碱的离解来共同决定。

以  $\text{NH}_4\text{Ac}$  溶液为例,溶液中  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  是离子酸;  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  是离子碱,它们同时都与水作用,存在以下离解平衡:



$$\begin{aligned}\text{平衡时, } \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{HAc})}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{Ac}^-)} &= \frac{c(\text{NH}_4^+ \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c(\text{HAc}) \cdot c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ac}^-) \cdot c(\text{H}^+)} \\ &= \frac{K_w}{K_a(\text{HAc}) \cdot K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}\end{aligned}$$

$$\text{可改写成 } \frac{\bar{c}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{c}(\text{HAc})}{\bar{c}(\text{NH}_4^+) \cdot \bar{c}(\text{HAc})} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

上式中  $\bar{c} = c_B / c^\ominus$

由于  $\text{NH}_4\text{Ac}$  在水中离解成相同量浓度的  $c(\text{NH}_4^+)$  和  $c(\text{Ac}^-)$ 。

继而通过质子和  $\text{H}_2\text{O}$  的作用,生成相同量浓度的  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HAc}$ ,

故在  $\frac{\bar{c}(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot \bar{c}(\text{HAc})}{\bar{c}(\text{NH}_4^+) \cdot \bar{c}(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$  中,可改写成

$$\frac{\bar{c}^2(\text{HAc})}{\bar{c}^2(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

$$\text{所以 } \bar{c}(\text{HAc}) / \bar{c}(\text{Ac}^-) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}}$$

已知  $K_a^\ominus(\text{HAc}) = \bar{c}(\text{H}^+) \cdot \bar{c}(\text{Ac}^-) / \bar{c}(\text{HAc})$

$$\text{所以 } \bar{c}(\text{H}^+) = \frac{\bar{c}(\text{HAc})}{\bar{c}(\text{Ac}^-)} \cdot K_a^\ominus(\text{HAc}) = \sqrt{\frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc}) \cdot K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}} \cdot K_a^\ominus(\text{HAc})$$

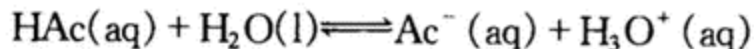
$$\bar{c}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_a^\ominus(\text{HAc})}{K_b^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}} \cdot K_w^\ominus \quad (6-13)$$

## 6.4 缓冲溶液

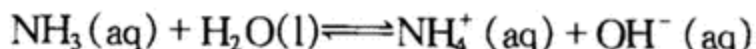
自然界中有很多的溶液对外加的酸碱有一定的抵抗能力。例如,人不会因进食酸性(或碱性)食物而改变人体血液的 pH;土壤和天然水体的 pH 也不会因施用酸性(或碱性)肥料而有较大的波动。这些溶液的 pH 为什么能保持其相对的稳定性呢?关键在于这些溶液中存在有分别用来抵抗酸和碱作用的物质。毫无疑问,能抵抗酸作用的一定是碱;而能抵抗碱作用的一定是酸。由于它们共处一体系,因此,这些酸和碱必然都很弱。质子理论上,弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸组成的,能抵抗少量酸碱作用而保持溶液 pH 基本不变的溶液体系,称为缓冲溶液。

### 6.4.1 同离子效应

弱酸及弱碱的离解平衡和其它化学平衡一样,改变化学平衡中物质的浓度,离解平衡就会发生移动。例如,在弱酸 HAc 溶液中,加入强酸 HCl 或 NaAc,因溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  或  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  浓度大大增加,使  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解平衡左移,结果降低了  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解度。



同样,在弱碱  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的溶液中,加入强碱 NaOH,结果降低了  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解度。同样,在弱碱  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的溶液中,加入强碱 NaOH 或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,也会降低  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的离解度。



由此可见,在弱酸或弱碱的溶液中,加入与这些弱酸或弱碱离解后具有相同离子的强电解质,则会降低这些弱酸或弱碱的离解度,这种现象称为同离子效应。

与同离子效应作用相反的一种现象称为异离子效应(也称为盐效应)。异离子效应是指在弱酸或弱碱溶液中,加入与其离解后的离子相异的强电解质引起的弱酸或弱碱离解度增大的现象。如在弱酸  $\text{HAc}(\text{aq})$  溶液中,加入一些强电解质 NaCl 后,溶液中增加了较多的  $\text{Na}^+(\text{aq})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ ,  $\text{Na}^+(\text{aq})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  不参与  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解反应,但由于它们的存在,导致离子间的牵制作用增强,  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  和  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  的有效浓度下降,平衡向右移动,使  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解度略有增大。一般在加入相同离子产生同离子效应的同时,也伴随着异离子效应的发生。但因同离子效应的影响比异离子效应大得多,对稀溶液来说,一般只考虑同离子效应,而忽略异离子效应。

**例 6-9** 计算下列溶液的 pH 和  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的离解度:

(1)  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  溶液。

(2)  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体,使其浓度为  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (设溶液体积不变)。

**解:** (1) 此为一元弱碱的离解,由于  $c_0(\text{NH}_3)/K_b^\ominus = 0.200/1.8 \times 10^{-5} > 500$ , 可以用近似式计算:

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{OH}^-) &= \sqrt{K_b^\ominus \cdot c_0(\text{NH}_3)} \\ &= \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.200} \\ &= 1.90 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{pH} &= 14.00 + \lg 1.90 \times 10^{-3} \\ &= 11.28\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{\bar{c}(\text{OH}^-)}{\bar{c}_0(\text{NH}_3)} \times 100\% \\ &= \frac{1.90 \times 10^{-3}}{0.200} \times 100\% \\ &= 0.95\%\end{aligned}$$

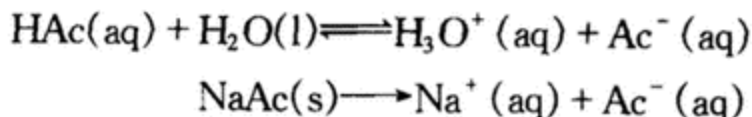
(2)  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3(\text{aq})$  溶液中, 加入  $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$  后, 设达到平衡时  $\text{OH}^-(\text{aq})$  的浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则

$$\begin{array}{lcl}\text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) & \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) & \\ & 0.200 - x & 0.200 + x \quad x \\ K_b^\ominus &= \frac{\bar{c}(\text{NH}_4^+) \cdot \bar{c}(\text{OH}^-)}{\bar{c}(\text{NH}_3)} & \\ &= \frac{(0.200 + x) \cdot x}{0.200 - x} & \\ &= 1.8 \times 10^{-5} & \\ \bar{c}(\text{OH}^-) = x &= 1.8 \times 10^{-5} & \\ \text{pH} &= 14.00 + \lg 1.8 \times 10^{-5} & \\ &= 9.26 & \\ \alpha &= \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.200} \times 100\% & \\ &= 0.0090\% &\end{array}$$

计算表明, 在有同离子效应时,  $\text{NH}_3(\text{aq})$  的离解度大大降低了。

#### 6.4.2 缓冲作用原理

前面已述及, 缓冲溶液是一种共轭酸碱体系。它一般是由一对共轭酸碱所组成, 如  $\text{HAc}-\text{NaAc}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaHCO}_3$  等。以  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  为例, 我们来分析一下这种体系为什么会有缓冲作用。在  $\text{HAc}-\text{NaAc}$  缓冲溶液中有如下平衡:



实际上缓冲溶液体系就是弱酸或弱碱有同离子效应时的体系。在此体系中,  $c(\text{HAc})$  和  $c(\text{Ac}^-)$  都较大, 而  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  则很小。这种“两大一小”便是缓冲溶液的组成特点。当向该溶液中加入少量强酸时, 强酸离解的质子就与共轭碱  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  结合成共轭酸  $\text{HAc}(\text{aq})$ , 使弱酸的离解平衡向左移动。由于溶液中  $c(\text{Ac}^-)$  和  $c(\text{HAc})$  都较大, 加入的酸又是少量的, 当达到新的平衡时,  $c(\text{Ac}^-)$  的减少和  $c(\text{HAc})$  的增大都不明显,  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  的增大亦不明显, 即 pH 无显著变化。在此情况下, 缓冲体系中的共轭碱起了抵抗外来强酸的作用, 称为抗酸成分。当向该溶液中加入少量强碱时, 强碱离解出的  $\text{OH}^-(\text{aq})$  与  $\text{HAc}(\text{aq})$  离解出的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  结合, 生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 使  $\text{HAc}(\text{aq})$  的离解平衡向右移动。同

样,由于  $c(\text{HAc})$  和  $c(\text{Ac}^-)$  都较大,加入强碱又少,达到新平衡时,使得  $c(\text{HAc})$  的减少和  $c(\text{Ac}^-)$  的增大都不明显,  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  的减少亦不明显,即 pH 无明显变化。此时,缓冲体系中的共轭酸起了抵抗强碱的作用,称为抗碱成分。当加水稀释时,  $c(\text{HAc})$  和  $c(\text{Ac}^-)$  以相同倍数减小,  $c(\text{H}_3\text{O}^+)$  也无明显变化。

由弱碱及其共轭酸构成的缓冲体系如  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$ , 当向其中加入少量强酸、强碱或加水稀释时,可以得到相同的结果。

总之,在缓冲体系中,由于一对共轭酸碱对的浓度均较大,加入少量强酸或强碱后变化量都很小,使得  $c(\text{酸})/c(\text{碱})$  的值变化不大,故保持了缓冲溶液中的氢离子浓度或 pH 的相对稳定。

### 6.4.3 缓冲溶液的 pH

(1) 缓冲方程 缓冲溶液都具有一定的 pH, 缓冲溶液 pH 的计算就是在同离子效应下酸碱离解平衡的计算。以  $\text{HAc} - \text{NaAc}$  缓冲体系为例

	$\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$		
起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c_0(\text{HAc})$	0	$c_0(\text{Ac}^-)$
平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c(\text{HAc})$	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$	$c(\text{Ac}^-)$

显然:

$$c(\text{Ac}^-) = c_0(\text{Ac}^-) + c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\approx c_0(\text{Ac}^-)$$

$$c(\text{HAc}) = c_0(\text{HAc}) - c(\text{H}_3\text{O}^+)$$

$$\approx c_0(\text{HAc})$$

$$\begin{aligned} K_a^\ominus &= \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{Ac}^-)}{\tilde{c}(\text{HAc})} \\ &= \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}_0(\text{Ac}^-)}{\tilde{c}_0(\text{HAc})} \end{aligned}$$

$$\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = K_a^\ominus \frac{\tilde{c}_0(\text{HAc})}{\tilde{c}_0(\text{Ac}^-)}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{HAc})}{\tilde{c}_0(\text{Ac}^-)}$$

推广通式有:

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})} \quad (6-14)$$

对于像  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  组成的缓冲溶液,有

	$\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{OH}^-(\text{aq}) + \text{NH}_4^+(\text{aq})$		
起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c_0(\text{NH}_3)$	0	$c_0(\text{NH}_4^+)$
平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c(\text{NH}_3)$	$c(\text{OH}^-)$	$c(\text{NH}_4^+)$

同样

$$K_b^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{OH}^-) \cdot \tilde{c}(\text{NH}_4^+)}{\tilde{c}(\text{NH}_3)}$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\tilde{c}(\text{OH}^-) \cdot \tilde{c}_0(\text{NH}_4^+)}{\tilde{c}_0(\text{NH}_3)} \\
 \tilde{c}(\text{OH}^-) &= K_b^\ominus \frac{\tilde{c}_0(\text{NH}_3)}{\tilde{c}_0(\text{NH}_4^+)} \\
 \text{pOH} &= \text{p}K_b^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{碱})}{\tilde{c}_0(\text{酸})} \quad (6-15)
 \end{aligned}$$

由于  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  与  $\text{NH}_3(\text{aq})$  为共轭关系, 故上式变为

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_w^\ominus - \text{pOH} \\
 &= \text{p}K_w^\ominus - \text{p}K_b^\ominus + \lg \frac{c_0(\text{碱})}{c_0(\text{酸})} \\
 &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})}
 \end{aligned}$$

此式与式(6-14)完全一样。

此体系计算也可这样进行:

	$\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$		
起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c_0(\text{NH}_4^+)$	$c_0(\text{NH}_3)$	0
平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$c(\text{NH}_4^+)$	$c(\text{NH}_3)$	$c(\text{H}_3\text{O}^+)$

$$\begin{aligned}
 K_a^\ominus &= \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}(\text{NH}_3)}{\tilde{c}(\text{NH}_4^+)} \\
 &= \frac{\tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot \tilde{c}_0(\text{NH}_3)}{\tilde{c}_0(\text{NH}_4^+)} \\
 \text{pH} &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{NH}_4^+)}{\tilde{c}_0(\text{NH}_3)} \\
 \text{即} \quad \text{pH} &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})}
 \end{aligned}$$

以上各式中  $K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$  为缓冲溶液中共轭酸、碱的离解常数;  $c_0(\text{酸})$ 、 $c_0(\text{碱})$  分别为共轭酸、碱的起始浓度。式(6-15)称为缓冲方程, 它是缓冲溶液酸度计算的基本公式。由缓冲方程可知, 缓冲溶液的 pH 由两个因素来决定。首先取决于弱酸的  $\text{p}K_a^\ominus$ ; 其次与  $c_0(\text{酸})/c_0(\text{碱})$  的比值(缓冲比)有关。对给定的缓冲溶液,  $\text{p}K_a^\ominus$  值为常数, 所以, 在一定范围内调节缓冲比的大小, 就可在  $\text{p}K_a^\ominus$  附近范围内调节溶液的 pH。

**例 6-10** 计算含有  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 和  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc 混合溶液的 pH。若在  $0.100 \text{ L}$  上述溶液中加入  $0.001 \text{ L } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 NaOH 后, 溶液的 pH 变为多少? (已知  $K_a^\ominus = 1.75 \times 10^{-5}$ )

**解:** 此为弱酸 HAc(aq) 与其共轭碱  $\text{Ac}^-(\text{aq})$  组成的缓冲溶液, 设平衡后溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

	$\text{HAc}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{Ac}^-(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$		
起始浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	0.100	0.200	0
平衡浓度/(mol·L <sup>-1</sup> )	$0.100 - x$	$0.200 - x$	$x$



$$\begin{aligned}
 K_a^\ominus &= \frac{\tilde{c}(\text{Ac}^-) \cdot \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+)}{\tilde{c}(\text{HAc})} \\
 &= \frac{(0.200 + x) \cdot x}{0.100 - x} \\
 &= \frac{0.200}{0.100} \cdot x \\
 \tilde{c}(\text{H}_3\text{O}^+) = x &= 1.75 \times 10^{-5} \cdot \frac{0.100}{0.200} \\
 \text{pH} &= -\lg 1.75 \times 10^{-5} - \lg \frac{0.100}{0.200} \\
 &= 5.06
 \end{aligned}$$

或直接代入缓冲方程:

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})} \\
 &= 4.76 - \lg \frac{0.100}{0.200} \\
 &= 5.06
 \end{aligned}$$

加入 NaOH 后, 引入  $\text{OH}^- (\text{aq})$  为  $\frac{0.001 \text{ L} \times 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.1 \text{ L} + 0.001 \text{ L}} = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。因此, 要消耗  $\text{HAc}(\text{aq}) 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 增加  $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ac}^- (\text{aq})$ 。

$$\begin{aligned}
 c_0(\text{HAc}) &= 0.100 - 0.0100 \\
 &= 0.0900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 c_0(\text{Ac}^-) &= 0.200 + 0.0100 \\
 &= 0.210 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \text{pH} &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{HAc})}{\tilde{c}_0(\text{Ac}^-)} \\
 &= 4.76 - \lg \frac{0.0900}{0.210} \\
 &= 5.13
 \end{aligned}$$

计算结果表明, 加 NaOH 后 pH 仅增大 0.07 个 pH 单位, 改变很小。若将  $0.001 \text{ L } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 加到  $0.100 \text{ L}$  的纯水中, 则

$$\begin{aligned}
 c(\text{OH}^-) &= \frac{0.001 \times 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.100 \text{ L} + 0.001 \text{ L}} \\
 &= 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\
 \tilde{c}(\text{OH}^-) &= 0.0100 \\
 \text{pH} &= 14.00 - \lg 0.0100 \\
 &= 12.00
 \end{aligned}$$

纯水的 pH 由 7.00 增加到 12.00, 即 5 个 pH 单位。显而易见, 缓冲溶液的缓冲作用是十分明

显的。

**例 6-11** 将 80.00 ml  $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水与 20.00 ml  $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液混合, 假设混合后溶液的总体积为 100 ml。(已知  $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$ )

①求此混合溶液的 pH。

②若在此混合溶液中再加入 80.00 ml 的  $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液, pH 有何变化。

**解:** ①根据反应  $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$  混合后生成  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 并有  $\text{NH}_3$  过剩, 构成缓冲溶液。

$$\begin{aligned}\bar{c}_0(\text{NH}_3) &= \frac{80.00 \times 0.500 - 20.00 \times 0.500}{80.00 + 20.00} \\ &= 0.300 \\ \bar{c}_0(\text{NH}_4^+) &= \frac{20.00 \times 0.500}{80.00 + 20.00} \\ &= 0.100\end{aligned}$$

则由缓冲方程得:

$$\begin{aligned}\text{pH} &= \text{p}K_a^\ominus - \lg \frac{\bar{c}_0(\text{酸})}{\bar{c}_0(\text{碱})} \\ &= \text{p}K_w^\ominus - \text{p}K_b^\ominus - \lg \frac{\bar{c}_0(\text{NH}_4^+)}{\bar{c}_0(\text{NH}_3)} \\ &= 14.00 - 4.74 - \lg \frac{0.100}{0.300} \\ &= 9.74\end{aligned}$$

②再加入 80.00 ml 的  $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 后, HCl 过剩, 此时溶液中只有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 HCl, 已无法构成缓冲溶液, 溶液的 pH 由过剩的 HCl 决定:

$$\begin{aligned}\bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) &= \frac{80.00 \times 0.500 - 100.00 \times 0.300}{100.00 + 80.00} \\ &= 0.0556 \\ \text{pH} &= -\lg \bar{c}(\text{H}_3\text{O}^+) \\ &= 1.25\end{aligned}$$

pH 由 9.74 降到 1.25。所以, 酸加大量后溶液失去了缓冲能力。

(2) 缓冲容量 由例 6-11 的计算已经知道, 缓冲溶液的缓冲能力是有限的, 当加入的强酸或强碱的量不大时, 溶液的 pH 变化不大, 表现出了溶液的缓冲性能。但加入大量的强酸或强碱时, pH 的变化就较大, 溶液失去了缓冲性能。缓冲能力的大小常用缓冲容量( $\beta$ )表示。其定义是: 使一定量的缓冲溶液的 pH 改变一个 pH 单位时所需强酸或强碱的量。缓冲溶液的缓冲容量与缓冲溶液的缓冲比与总浓度<sup>①</sup>有关。

数学推导表明, 缓冲比等于 1 时, 缓冲容量最大。实际应用时, 缓冲比通常选在 1~10, 其对应的 pH 变化范围为  $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus \pm 1$ 。这个 pH 范围称为有效缓冲范围。

① 缓冲溶液总浓度是指缓冲溶液中共轭酸碱的浓度加和。

当缓冲比相同时,缓冲溶液的总浓度愈小,其缓冲容量亦愈小。一般缓冲溶液各组分的浓度在  $0.05 \sim 0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间选取。

#### 6.4.4 缓冲溶液的选择和配制

缓冲溶液在工、农业生产和科学研究等方面占有十分重要的意义。例如,电镀工业上用的电镀液常用缓冲溶液控制其一定的 pH。在土壤或水体中,由于含有诸如  $\text{H}_2\text{CO}_3\text{—NaHCO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{—NaHPO}_4$  以及其它有机酸与其共轭碱所组成的复杂缓冲体系,能够使土壤或水体维持一定的 pH,从而保证了生物的正常生长或生活。实验室中许多化学反应常常需要在一定 pH 范围内才能进行。由于缓冲溶液的应用极其广泛,所以,在实际工作中常常会遇到缓冲溶液的选择和配制问题(表 6-4)。

表 6-4 几种常见的缓冲溶液

缓冲体系	共轭酸形式	共轭碱形式	$\text{pK}_a^\ominus$
氨基乙酸—HCl	$^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$	$2.35(\text{pK}_{a1}^\ominus)$
氯乙酸—NaOH	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$\text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	2.86
甲酸—NaOH	$\text{HCOOH}$	$\text{HCOO}^-$	3.76
HAc—NaAc	HAc	$\text{Ac}^-$	4.74
$\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{—Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$7.20(\text{pK}_{a2}^\ominus)$
$\text{NH}_3\text{—NH}_4\text{Cl}$	$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	9.26
$\text{NaHCO}_3\text{—Na}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	10.25

选择和配制缓冲溶液一般应遵循以下原则:

①选择共轭酸碱对(缓冲对)。根据实际需要的 pH,选择  $\text{pK}_a^\ominus$  与该 pH 相接近共轭酸碱对。一般可在  $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus \pm 1$  范围内选取。

②根据实际需要的 pH,利用缓冲方程确定缓冲比,然后计算出所需相应的共轭酸碱对的浓度。按以上原则配制好以后,一般尚需用仪器加以校正,以获得准确的 pH。

例 6-12 今需  $\text{pH} = 6.80$  的标准缓冲溶液 500 ml,应如何配制?

解:查表知  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的  $\text{pK}_a^\ominus = 7.21$ ,接近于 6.80,故可选用  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  和它的共轭碱  $\text{HPO}_4^{2-}$  组成缓冲溶液。根据缓冲方程(6-14)式:

$$\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})}$$

$$6.80 = 7.21 - \lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})}$$

$$\lg \frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})} = 0.41$$

$$\frac{\tilde{c}_0(\text{酸})}{\tilde{c}_0(\text{碱})} = 2.57$$

若控制  $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则  $c(\text{HPO}_4^{2-}) = \frac{0.200}{2.57} = 0.078 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。假设所需配制溶液的浓度均为  $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$  溶液的体积为  $V(\text{ml})$ , 则  $\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$  溶液的体积为  $(500 - V)$ 。由此可得:

$$\begin{cases} \frac{c \cdot V}{500} = 0.20 \\ \frac{c \cdot (500 - V)}{500} = 0.078 \end{cases}$$

解得

$$\begin{cases} c = 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ V = 360 \text{ ml} \end{cases}$$

先配制浓度为  $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$  和  $\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$  溶液, 然后取 360 ml 的  $\text{H}_2\text{PO}_4^- (\text{aq})$  溶液和 240 ml 的  $\text{HPO}_4^{2-} (\text{aq})$  溶液混合均匀, 即得 500 ml pH 为 6.8 的缓冲溶液。

在实际应用中, 可查阅化学手册有关资料予以配制。

## 6.5 强电解质

前面的讨论已经知道弱电解质的离解反应都不能进行到底, 它们的离解度一般都很小。对强电解质来说, 通常是以离子晶体或极性分子存在。在溶解中, 受到极性水分子的作用而以水合离子的形式进入溶液。应该说, 强电解质如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等在水中是全部离解的, 离解度是 100%。但是, 从溶液的依数性实验得到的结果却产生了偏差。例如, 在 298 K 时, 实验测得  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$   $\text{KCl}$  溶液的离解度只有 86%。为什么会有如此偏差呢? 1923 年, 德拜(P. J. W. Debye)和休克尔(E. Hückel)提出了强电解质溶液的离子互吸理论, 初步解释了强电解质溶液的离解问题。

德拜和休克尔确认强电解质在水溶液中是完全电离的。但由于带电离子间的相互作用, 每个离子都被异号电荷的离子所包围, 形成了所谓的“离子氛”。“离子氛”的存在, 使离子的运动受到牵制, 享受不到完全的自由。表现在溶液的依数性上, 就不像非电解质溶液中的粒子那样能够发挥比较完全独立的作用, 从而导致了依数性的偏差。由强电解质依数性实验值导出的离解度小于 100%, 这种离解度的下降, 不是由于生成了分子减少了粒子数目, 而是由于“离子氛”的阻碍作用, 导致粒子自由个性得不到充分发挥。实验测得的离解度是表观离解度。溶液的浓度越大, 离子的价数越高, 强电解质的表观离解度就越小(表 6-5)。

表 6-5 部分强电解质的表观离解度(298 K,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )

电解质	KCl	ZnSO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Ba(OH) <sub>2</sub>
表观离解度/%	86	40	92	92	61	91	81

为了定量地描述强电解质溶液中的相互牵制作用, 1907 年路易斯(G. N. Lewis)引入了一个活度概念。所谓活度就是溶液中起作用的假定的有效浓度。溶液的活度可用下式表示(在热力学中, 活度有严格的定义, 这里从简):

$$\alpha = \gamma \cdot \frac{c}{c^\ominus} \quad (6-16)$$

式中,  $\alpha$  为活度,  $\gamma$  为活度系数,  $c$  和  $c^\ominus$  分别表示溶液的浓度和标准浓度。

活度系数  $\gamma$  直接反映溶液中离子活动的自由程度。 $\gamma$  越大, 则离子间相互作用越弱, 离子活度就越大, 反之亦然。溶液愈稀,  $\gamma$  愈接近于 1。在无限稀释的溶液中,  $\gamma = 1$ , 此时活度与浓度基本一致。

在电解质溶液中, 离子的活度系数不仅与离子的浓度有关, 而且还与离子所带的电荷数有关。对某一指定电解质而言, 当有其它电解质离子存在时, 还要受到这些离子的浓度和电荷数的影响。这些影响的总和以离子强度  $I$  表示。离子强度( $I$ )与离子浓度( $c$ )和电荷数( $Z$ )之间的关系为:

$$I = \frac{1}{2} (c_1 Z_1^2 + c_2 Z_2^2 + \dots)$$

$$\text{或} \quad I = \frac{1}{2} (\sum c_i Z_i^2) \quad (6-17)$$

式中,  $c_1$ 、 $c_2$  和  $Z_1$ 、 $Z_2$  等分别表示溶液中各离子的浓度和电荷数(绝对值)。

德拜和休克尔从电学和分子运动论出发, 提出了活度系数与离子强度的近似关系式:

$$\lg \gamma = -0.5115 Z_+ \cdot Z_- \sqrt{I} \quad (6-18)$$

有了以上几个公式, 就可以求出电解质溶液的活度。

**例 6-13** 求浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液的活度。

**解:** 先根据(6-17)式求出溶液的离子强度:

$$I = \frac{1}{2} \sum (c_i Z_i^2) = \frac{1}{2} (0.010 \times 1^2 + 0.010 \times 1^2) = 0.010$$

代入(6-18)式

$$\begin{aligned} \lg \gamma &= -0.5115 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0.010} \\ &= -0.05115 \\ \gamma &= 0.889 \end{aligned}$$

溶液活度为:

$$\alpha = \gamma \cdot \frac{c}{c^\ominus} = 0.889 \times \frac{0.010}{1.0} = 0.00889$$

在实际应用中, 如果离子浓度不太大, 或对计算结果要求不太苛刻时, 常用浓度代替活度进行有关计算。

## 思考题

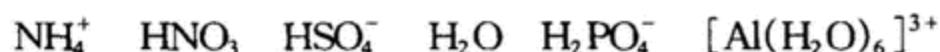
1. 根据酸碱质子理论

(1) 写出下列各碱的共轭酸:



(2) 写出下列各酸的共轭碱:





2. 根据酸碱质子理论判断下列物质在水溶液中哪些是酸? 哪些是碱? 哪些既能作酸又能作碱?

- (1)  $\text{CO}_3^{2-}$               (2)  $\text{HS}^-$               (3)  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$   
 (4)  $\text{HPO}_4^{2-}$             (5)  $\text{NH}_3$               (6)  $\text{OH}^-$

3. 在强酸的溶液中有无  $\text{OH}^-(\text{aq})$ ? 强碱溶液中有无  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ ? 为什么?

4. 用公式推导说明酸(碱)溶液的稀释定理。

5. 相同浓度的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  溶液的  $\text{pH}$  相同吗?  $\text{pH}$  相同的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  溶液的浓度相同吗? 若用  $\text{NaOH}$  中和  $\text{pH}$  相同的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  溶液, 哪个用量大? 若用  $\text{NaOH}$  中和相同浓度的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$ , 情况又如何呢?

6.  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  与  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$  组成的缓冲溶液与  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  与  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$  组成的缓冲溶液有相同的  $\text{pH}$  吗? 有相同的缓冲比吗? 有相同的缓冲容量吗?

## 习 题

1. 人体血液的  $\text{pH}$  在 7.35~7.45 之间, 试计算血液中  $\text{H}^+(\text{aq})$  浓度为多少?

2. 实验测得某氨水溶液的  $\text{pH}$  为 11.26, 求该氨水溶液的浓度。

3. 298.15 K 时,  $\text{NH}_3$  的离解常数为  $1.80 \times 10^{-5}$ , 计算该温度下  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  溶液中  $\text{OH}^-(\text{aq})$ 、 $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ 、 $\text{NH}_3(\text{aq})$  的浓度及  $\text{NH}_3$  的离解度。

4. 298.15 K 时, 由实验测得  $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的某一元弱酸溶液中有 0.003 68% 的酸分子发生离解。计算此溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$  浓度、 $\text{pH}$  和该酸的离解常数  $K_a^\ominus$ 。

5. 计算  $0.030 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$  溶液的  $\text{pH}$ 。

6. 计算  $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ 、 $\text{HC}_2\text{O}_4^-(\text{aq})$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$  浓度。

7. 在  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体至饱和 ( $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 求此溶液中  $\text{S}^{2-}(\text{aq})$  浓度。

8. 计算下列溶液的  $\text{pH}$ :

- (1)  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$   
 (2)  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{NO}_3$   
 (3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$   
 (4)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$

9. 100 ml  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水中加入 2.0g 氯化铵, 溶液的  $\text{pH}$  为多少?

10. 分别计算下列各混合溶液的  $\text{pH}$

- (1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  与  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  溶液等体积混合;  
 (2) 50 ml  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  与 20 ml  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液混合;  
 (3) 30 ml  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOOH}$  与 20 ml  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCOONa}$  溶液混合;  
 (4) 20 ml  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$  与 30 ml  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液混合。

11. 欲配制 250 ml  $\text{pH} = 5.00$  的缓冲溶液。问需在 125 ml  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc 溶液中加入  $6.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液多少毫升?

12.  $\text{CH}_3\text{COOH}$ 、 $\text{ClCH}_2\text{COOH}$ 、 $\text{Cl}_2\text{CHCOOH}$  和  $\text{HCOOH}$  的离解常数分别为  $1.75 \times 10^{-5}$ 、 $1.4 \times 10^{-3}$ 、 $5.5 \times 10^{-2}$  和  $1.77 \times 10^{-4}$ 。

(1) 欲配制  $\text{pH} = 4.10$  的缓冲溶液, 用哪种酸最好?

(2) 要配制 1.00 L 上述缓冲溶液, 需要多少克的这种酸和多少克的 NaOH (设缓冲溶液的总浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

## 第七章

# 沉淀溶解平衡

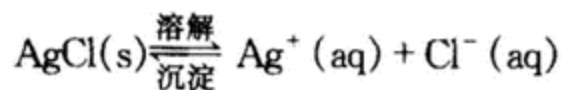
**内容提要** 在含有固体难溶电解质的饱和溶液中,存在着难溶电解质固体和由它溶解电离产生的离子间的平衡,叫做沉淀溶解平衡。它是化学四大平衡之一。本章应用化学平衡原理讨论沉淀溶解平衡规律,得出溶度积规则,依据此规则可以控制离子的浓度,使沉淀生成、溶解、转化或分步沉淀。

在科学实验和化工生产中,经常要利用沉淀反应来制取难溶化合物,进行离子分离,除去溶液中的杂质以及作重量分析等。在日常生活中,生物大多是吸收液态物质,固态物质难以吸收。怎样判断沉淀反应是否发生,沉淀能否溶解,如何使沉淀更加完全,如果溶液中有几种离子,又如何创造条件使指定的那种离子沉淀等等,都是实际工作中遇到的问题,本章对这些问题作了详细讨论。

### 7.1 难溶电解质的沉淀溶解平衡与溶度积

前面讨论的弱酸、弱碱的电离平衡,属于单相离子平衡,而本章讨论的难溶电解质固体与溶液中离子之间的平衡,属于多相离子平衡。

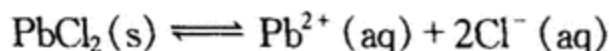
我们将难溶电解质如固体  $\text{AgCl}$  放入水中,事实证明任何难溶的电解质,在水溶液中总是或多或少地溶解,绝对不溶解的物质是不存在的。 $\text{AgCl}$  在水中的溶解度虽然小,但溶液中仍然存在着沉淀与溶解的平衡关系:



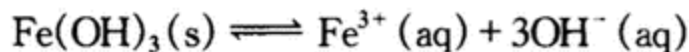
这是一个动态平衡,此时溶解速度与沉淀速度相等,溶液中离子的浓度在温度一定时不再改变,为饱和溶液。该平衡也服从化学平衡原理,但因  $\text{AgCl}$  是固体,不记入平衡常数表达式,所以其平衡常数表达式为:

$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Ag}^+)/c^{\ominus} \cdot c(\text{Cl}^-)/c^{\ominus} = \bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-)$$

同理:

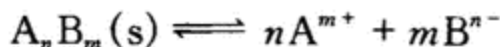


$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Pb}^{2+})/c^{\ominus} \cdot [c(\text{Cl}^{-})/c^{\ominus}]^2 = \tilde{c}(\text{Pb}^{2+}) \cdot \tilde{c}^2(\text{Cl}^{-})$$



$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Fe}^{3+})/c^{\ominus} \cdot [c(\text{OH}^{-})/c^{\ominus}]^3 = \tilde{c}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \tilde{c}^3(\text{OH}^{-})$$

对于  $A_nB_m$  型的难溶电解质,可有通式:



$$K_{sp}^{\ominus} = [c(A^{m+})/c^{\ominus}]^n \cdot [c(B^{n-})/c^{\ominus}]^m$$

$K_{sp}^{\ominus}$  称为难溶电解质的标准溶度积常数,简称溶度积。某些难溶电解质的溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$  见本书附录。因为  $c^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 为表述方便,常省略  $c^{\ominus}$ , 将  $K_{sp}^{\ominus}$  表示式简化为  $K_{sp}^{\ominus} = \tilde{c}^n(A^{m+}) \cdot \tilde{c}^m(B^{n-})$ 。

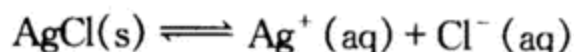
溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$  的大小仅取决于难溶电解质的本质,与温度有关,而与该难溶电解质的离子浓度无关。在一定温度下,不论各有关离子浓度如何变化,其乘积都为常数。

## 7.2 溶度积与溶解度

难溶电解质的溶解度是指在一定温度下,1 L 难溶电解质的饱和溶液中电解质溶解的量。用  $S$  表示,单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$  的表达式,难溶电解质的溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$  和溶解度可以相互换算。

例 7-1 25 °C 时  $\text{AgCl}$  的  $K_{sp}^{\ominus}$  为  $1.8 \times 10^{-10}$ , 求  $\text{AgCl}$  的溶解度  $S$ 。

解:



平衡时

$$S \quad S$$

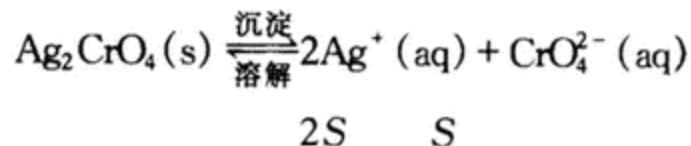
$$K_{sp}^{\ominus} = [c(\text{Ag}^{+})/c^{\ominus}] \cdot [c(\text{Cl}^{-})/c^{\ominus}] = S \cdot S = S^2$$

$$S = \sqrt{1.8 \times 10^{-10}} = 1.34 \times 10^{-5}$$

答:  $\text{AgCl}$  的溶解度  $S$  为  $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

例 7-2 25 °C 时,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度为  $2.2 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的  $K_{sp}^{\ominus}$  ( $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的摩尔质量为  $331.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。

解:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度  $S = \frac{2.2 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{331.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$2S \quad S$$

$$K_{sp}^{\ominus} = (2S)^2 \cdot S = 4S^3 = 4 \times (6.6 \times 10^{-5})^3 = 1.1 \times 10^{-12}$$

答:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的  $K_{sp}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。

在难溶电解质的溶度积( $K_{sp}^{\ominus}$ )和溶解度( $S$ )的相互换算中,可以得出以下通式:

$$\text{AB 型难溶电解质: } K_{sp}^{\ominus} = S^2, S = \sqrt{K_{sp}^{\ominus}}$$

$$\text{A}_2\text{B 或 AB}_2 \text{ 型难溶电解质: } K_{sp}^{\ominus} = 4S^3, S = \sqrt[3]{K_{sp}^{\ominus}/4}$$

$$\text{AB}_3 \text{ 或 A}_3\text{B 型难溶电解质: } K_{sp}^{\ominus} = 27S^4, S = \sqrt[4]{K_{sp}^{\ominus}/27}$$

通过上面的计算看出:溶度积的大小与溶解度有关,它反映了物质的溶解能力,对同类型的难溶电解质,如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$  等都属于 AB 型,在相同温度下,  $K_{sp}^\ominus$  越大,溶解度也越大;  $K_{sp}^\ominus$  越小,溶解度也越小。但对不同类型的电解质,就不能认为溶度积小的溶解度也一定小。例如:  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{A}_2\text{B}$  型) 的溶度积为  $1.1 \times 10^{-12}$ , 比  $\text{AgCl}$  (AB 型) 的溶度积  $1.8 \times 10^{-10}$  小, 但  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度  $6.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 却比  $\text{AgCl}$  的溶解度  $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  大。因此,对不同类型的难溶电解质的溶解度的相对大小须经过计算才能定论。不能只凭溶度积的大小来决定。

$K_{sp}^\ominus$  可由实验测定,但由于有些难溶电解质的溶解度太小了,故很难直接测出。因此,也可以利用热力学函数计算  $K_{sp}^\ominus$ 。

前面我们已经讲过标准自由能变化与化学平衡常数的关系式:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

而溶度积也是一种化学平衡常数,故上式同样适用于  $K_{sp}^\ominus$ , 即:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303 RT \lg K_{sp}^\ominus$$

**例 7-3** 已知 298 K 时,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}) = 109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) = 77.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-) = -131.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算 298 K 时  $\text{AgCl}$  的溶度积。

**解:**  $\text{AgCl}$  的沉淀溶解平衡为:

$$\begin{aligned} \text{AgCl(s)} &\rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \\ \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_f G_m^\ominus(\text{Ag}^+) + \Delta_f G_m^\ominus(\text{Cl}^-) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{AgCl}) \\ &= 77.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-131.25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-109.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\lg K_{sp}^\ominus = -\Delta_r G_m^\ominus / 2.303 RT = \frac{-55.66 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -9.755$$

$$K_{sp}^\ominus = 1.76 \times 10^{-10}$$

### 7.3 溶度积规则

当外界条件改变时,必定引起沉淀溶解平衡的移动。设难溶电解质的溶液处于任意状态时,其正负离子的浓度分别为  $c(\text{A}^{m+})$  和  $c(\text{B}^{n-})$ , 令  $Q_i = [c(\text{A}^{m+})/c^\ominus]^n \cdot [c(\text{B}^{n-})/c^\ominus]^m$ ,  $Q_i$  叫离子积。

$Q_i$  和  $K_{sp}^\ominus$  的表达式相同,但两者的概念是有区别的。 $K_{sp}^\ominus$  表示难溶电解质沉淀溶解平衡时,饱和溶液中离子浓度的乘积,对某一难溶电解质,在一定温度下,  $K_{sp}^\ominus$  为一常数,而  $Q_i$  则表示任何情况下离子浓度的乘积,其数值不定,  $K_{sp}^\ominus$  仅是  $Q_i$  的一个特例。

根据前面学过的化学反应等温式,则有:

$$\Delta_r G_m = 2.303 RT \lg \frac{Q_i}{K_{sp}^\ominus}$$

当(1)  $Q_i = K_{sp}^\ominus$  时,  $\Delta_r G_m = 0$ , 饱和溶液,达动态平衡

(2)  $Q_i < K_{sp}^\ominus$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 是不饱和溶液,无沉淀析出,若体系中已有固体存在,则沉淀溶解,



直至  $Q_i = K_{sp}^{\ominus}$  达饱和为止。

(3)  $Q_i > K_{sp}^{\ominus}$  时,  $\Delta_r G_m > 0$ , 为过饱和溶液, 有沉淀析出, 直至  $Q_i = K_{sp}^{\ominus}$  达饱和为止。

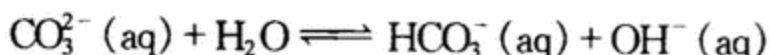
以上 3 条称溶度积规则, 它是难溶电解质多相离子平衡移动规律的总结。据此可以控制离子的浓度, 使之产生沉淀或使沉淀溶解。

溶度积规则的使用具有一定的局限性, 下列几种情况下适用:

①从原理上讲, 只要  $Q_i > K_{sp}^{\ominus}$  便有沉淀生成, 但是, 只有当每毫升约有  $10^{-5}$  g 固体时, 才会使水溶液混浊。极少量的沉淀生成, 肉眼是观察不出来的。

②有时由于生成过饱和溶液, 虽然  $Q_i$  已超过  $K_{sp}^{\ominus}$ , 但仍然观察不到沉淀的生成。

③由于副反应的发生, 致使按照理论计算所需沉淀剂的浓度与被沉淀离子浓度之积不能超过  $K_{sp}^{\ominus}$ 。例如当以  $\text{CO}_3^{2-}$  为沉淀剂时, 它能发生水解反应:



消耗了  $\text{CO}_3^{2-}$  离子, 使溶液中实际的  $\text{CO}_3^{2-}$  离子浓度与被沉淀离子之积不足以超过溶度积而产生沉淀。 $\text{S}^{2-}$  作沉淀剂时, 也有类似情况, 这主要发生在中性或微酸性溶液中。

④有时加入过量沉淀剂, 由于配离子的生成, 沉淀也不会产生。如:



因此, 使用溶度积规则时须注意具体情况。

## 7.4 溶度积规则的应用

### 7.4.1 沉淀的生成

根据溶度积规则, 当我们要溶液析出沉淀或要沉淀得更完全时, 就必须创造条件, 以促使沉淀和溶解这一矛盾向着我们所预期的方向转化。一般常用加沉淀剂的方法使沉淀析出。

(1) 加入沉淀剂 在  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入  $\text{NaCl}$  溶液, 当  $Q_i > K_{sp}^{\ominus}(\text{AgCl})$  时,  $\text{AgCl}$  沉淀就析出。 $\text{NaCl}$  就是沉淀剂。通过下面的计算可以更进一步理解这一点。

**例 7-4** 将等体积的  $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  和  $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$  混合时, 有无红色  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀析出?

**解:** 等体积混合后, 浓度变为原来的  $\frac{1}{2}$

$$c[\text{Ag}^{+}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c[\text{CrO}_4^{2-}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_i = [c(\text{Ag}^{+})/c^{\ominus}]^2 \cdot c_{\text{CrO}_4^{2-}}/c^{\ominus} = (0.002)^2 \times 0.002 = 8 \times 10^{-9}$$

而  $K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 9 \times 10^{-12}$  所以  $Q_i > K_{sp}^{\ominus}$

故有沉淀生成

(2) 欲使沉淀趋于完成, 一般采用下列方法

①选择适当的沉淀剂。沉淀剂所生成的沉淀, 其  $S$  值应是最小的, 这样沉淀就趋于完全。

例如: 除去溶液中的  $\text{Ba}^{2+}$  有 3 种沉淀剂:  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。其中  $S$  依次为  $4.0 \times$

$10^{-4}$ 、 $7.1 \times 10^{-5}$ 、 $1.1 \times 10^{-5}$ 。 $\text{BaSO}_4$  的  $S$  最小, 应选  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为沉淀剂。

②沉淀剂量适当过量。一般多加 10%~20% 的沉淀剂, 使平衡向生成沉淀方向移动, 沉淀趋于完全。但不宜过量太多, 否则会产生盐效应, 反而会增大溶解度。当然, 在相当范围内, 过量的沉淀剂的同离子效应远大于盐效应。此外, 加入过多沉淀剂还会使被沉淀离子发生一些副反应, 使难溶电解质的溶解度增加。如要沉淀  $\text{Ag}^+$ , 若加入太过量的  $\text{NaCl}$ , 可形成  $[\text{AgCl}_2]^-$  配离子, 反而影响  $\text{AgCl}$  沉淀的生成。

例 7-5 求 298 K 时,  $\text{AgCl}$  在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液中的溶解度 [已知  $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ]。

解: 设  $\text{AgCl}$  在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液中的溶解度为  $S \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



平衡浓度  $S \quad 0.01 + S$

$$K_{sp}^\ominus = [c(\text{Ag}^+)/c^\ominus] \cdot [c(\text{Cl}^-)/c^\ominus] = S \cdot (0.01 + S)$$

由于  $\text{AgCl}$  的溶解度  $S$  很小, 所以  $c(\text{Cl}^-) = 0.01 + S \approx 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$S \cdot (0.01) = 1.8 \times 10^{-10}$$

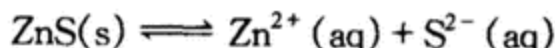
$$S = 1.8 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

与  $\text{AgCl}$  在纯水中的溶解度 ( $S = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 比较, 小至大约千分之一, 说明同离子效应使  $\text{AgCl}$  的溶解度大大降低, 即可使溶液中  $\text{Ag}^+$  沉淀得更完全。

③控制沉淀时溶液的酸碱性。溶液的酸碱性对沉淀是否完全生成有影响, 必须根据沉淀的性质而定。例如:  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  沉淀在酸性溶液中能沉淀完全, 故常用  $\text{HNO}_3$  酸化。

例 7-6 在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnCl}_2$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体至饱和, 如果加入盐酸以控制溶液的 pH, 试计算开始析出  $\text{ZnS}$  沉淀和  $\text{Zn}^{2+}$  沉淀完全时溶液的 pH [已知  $K_{sp}^\ominus(\text{ZnS}) = 2.5 \times 10^{-22}$ , 298 K 时,  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1}^\ominus = 1.32 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}^\ominus = 7.10 \times 10^{-15}$ ]。

解: (1) 求开始生成  $\text{ZnS}$  沉淀时的  $\text{S}^{2-}$  浓度及溶液的 pH。



因为  $K_{sp}^\ominus = \bar{c}(\text{Zn}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{S}^{2-})$

所以开始生成  $\text{ZnS}$  沉淀时

$$\bar{c}(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{sp}^\ominus}{\bar{c}(\text{Zn}^{2+})} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{0.10} = 2.5 \times 10^{-21}$$

又因为

$$\frac{\bar{c}^2(\text{H}^+) \cdot \bar{c}(\text{S}^{2-})}{\bar{c}(\text{H}_2\text{S})} = K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus$$

$\text{H}_2\text{S}$  气体通入  $\text{ZnCl}_2$  水溶液中, 至饱和时  $c(\text{H}_2\text{S}) \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\bar{c}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_{a1}^\ominus \cdot K_{a2}^\ominus \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{S})}{\bar{c}(\text{S}^{2-})}} = \sqrt{\frac{1.32 \times 10^{-7} \times 7.10 \times 10^{-15} \times 0.10}{2.5 \times 10^{-21}}} = 0.19 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 0.72$$

(2) 求  $\text{Zn}^{2+}$  沉淀完全时溶液的 pH。当溶液中  $c(\text{Zn}^{2+})$  降到  $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 即认为  $\text{Zn}^{2+}$  沉淀完全, 此时溶液  $\bar{c}(\text{S}^{2-})$  应为:

$$\bar{c}(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{ZnS})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{2.5 \times 10^{-22}}{1.0 \times 10^{-5}} = 2.5 \times 10^{-17}$$

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) \text{ 应为 } \bar{c}(\text{H}^+) &= \sqrt{\frac{K_{a1}^{\ominus} \cdot K_{a2}^{\ominus} \cdot c(\text{H}_2\text{S})}{\bar{c}(\text{S}^{2-})}} \\ &= \sqrt{\frac{1.32 \times 10^{-7} \times 7.10 \times 10^{-15} \times 0.10}{2.5 \times 10^{-17}}} \\ &= 1.9 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

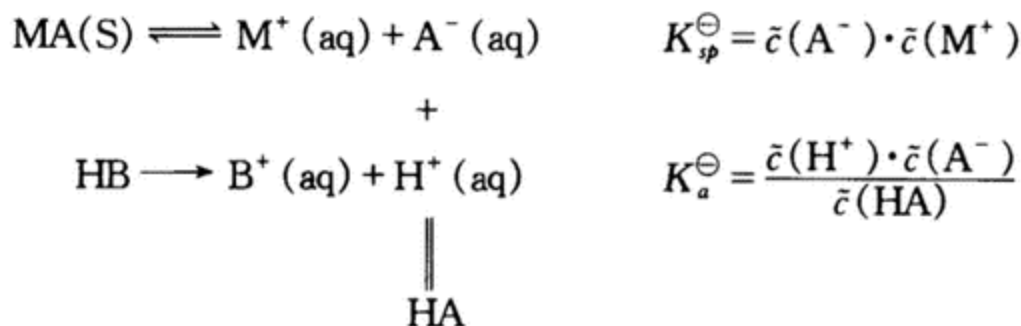
$$\text{pH} = 2.72$$

当溶液 pH 等于 0.72 时,开始析出 ZnS 沉淀,当 pH 等于 2.72 时,  $\text{Zn}^{2+}$  沉淀完全。

### 7.4.2 沉淀的溶解

根据溶度积规则,降低难溶电解质溶液中某种离子的浓度,使离子积小于其溶度积,沉淀就能溶解。通常采取以下方法:

(1)生成弱电解质(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  等)而溶解 对于常见的氢氧化物如  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$  等及难溶的弱酸盐,如  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{CaC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{FeS}$  等,常用较强的酸进行溶解,也可用铵盐进行溶解以生成难溶的气体或难电离的弱电解质。下面以弱酸盐型沉淀 MA 溶于强酸 HB 的过程为例进行讨论。



总的离子方程式为:  $\text{MA}(\text{S}) + \text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{M}^+(\text{aq}) + \text{HA}(\text{aq})$

$$\text{平衡时 } K_j^{\ominus} = \frac{\bar{c}(\text{M}^+) \cdot \bar{c}(\text{HA})}{\bar{c}(\text{H}^+)} \cdot \frac{\bar{c}(\text{A}^-)}{\bar{c}(\text{A}^-)} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{MA})}{K_a^{\ominus}(\text{HA})}$$

这种在溶液中由两种(或两种以上)平衡同时建立的平衡称竞争平衡,  $K_j^{\ominus}$  称竞争平衡常数,它的大小与物质的本性和反应温度有关,而与溶液的浓度无关。对该竞争反应来说,  $K_j^{\ominus}$  越大,反应越趋完全,即 MA 的溶解越完全。

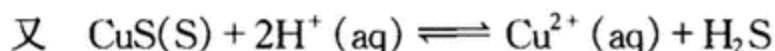
**例 7-7** 计算使 0.1 mol 的  $\text{MnS}$ 、 $\text{CuS}$  溶于 1 L 盐酸中,分别需要盐酸的最低浓度。[已知  $K_{sp}^{\ominus}(\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}^{\ominus}(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$ ,  $K_a^{\ominus}(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-19}$ ]

**解:** 反应  $\text{MnS} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{S}$

$$K_j^{\ominus} = \frac{\bar{c}(\text{Mn}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{S})}{\bar{c}^2(\text{H}^+)} \cdot \frac{\bar{c}(\text{S}^{2-})}{\bar{c}(\text{S}^{2-})} = \frac{K_{sp}^{\ominus}(\text{MnS})}{K_a^{\ominus}(\text{H}_2\text{S})} = \frac{2.5 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-19}} = 2.5 \times 10^9$$

$$\bar{c}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{\bar{c}(\text{Mn}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{H}_2\text{S})}{K_j^{\ominus}}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.1}{2.5 \times 10^9}} = 2.0 \times 10^{-6}$$

此为平衡时  $\text{H}^+$  离子的浓度, 溶解  $0.1 \text{ mol MnS}$  还要消耗  $0.2 \text{ mol H}^+$ , 所以溶解  $0.1 \text{ mol MnS}$  于  $1 \text{ L}$  盐酸中共需盐酸为  $(0.2 + 2.0 \times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 忽略  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即为  $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_j^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \tilde{c}(\text{H}_2\text{S})}{\tilde{c}^2(\text{H}^+)} = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{CuS})}{K_a^\ominus(\text{H}_2\text{S})} = \frac{6.3 \times 10^{-36}}{1.0 \times 10^{-19}} = 6.3 \times 10^{-17}$$

$$\tilde{c}(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{\tilde{c}(\text{Cu}^{2+}) \cdot \tilde{c}(\text{H}_2\text{S})}{K_j^\ominus}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.1}{6.3 \times 10^{-17}}} = 1.26 \times 10^7$$

即  $c(\text{H}^+) = 1.26 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由于酸的浓度不可能达到这样高, 这表明  $\text{CuS}$  不溶于非氧化性强酸中。

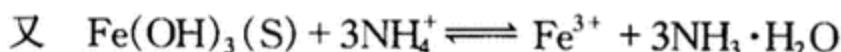
**例 7-8** 今有  $0.1 \text{ mol Mg}(\text{OH})_2$  和  $0.1 \text{ mol Fe}(\text{OH})_3$ , 问需用多大浓度的铵盐才能使它们溶解? [ $K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 1.8 \times 10^{-11}$ ,  $K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 4.0 \times 10^{-38}$ ]

**解:** 反应  $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{S}) + 2\text{NH}_4^+(\text{aq}) = \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

$$K_j^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{Mg}^{2+}) \cdot \tilde{c}^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\tilde{c}^2(\text{NH}_4^+)} \cdot \frac{\tilde{c}^2(\text{OH}^-)}{\tilde{c}^2(\text{OH}^-)} = \frac{K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{[K_a^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]^2} = \frac{1.8 \times 10^{-11}}{(1.8 \times 10^{-5})^2} = 0.056$$

$$\tilde{c}(\text{NH}_4^+) = \sqrt{\frac{\tilde{c}(\text{Mg}^{2+}) \cdot \tilde{c}^2(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{K_j^\ominus}} = \sqrt{\frac{0.1 \times 0.2^2}{0.056}} = 0.27$$

即溶解  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀需铵盐的最低浓度为  $0.2 + 0.27 = 0.47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



$$K_j^\ominus = \frac{\tilde{c}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \tilde{c}^3(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{\tilde{c}^3(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[K_a^\ominus(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})]^3} = \frac{4.0 \times 10^{-38}}{(1.8 \times 10^{-5})^3} = 6.8 \times 10^{-24}$$

$$\tilde{c}^3(\text{NH}_4^+) = \sqrt[3]{\frac{0.1 \times (0.3)^3}{6.8 \times 10^{-24}}} = 7.3 \times 10^6$$

$$c(\text{NH}_4^+) = 7.3 \times 10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于铵盐的浓度不可能达到如此之高, 所以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀不溶于铵盐。

综上所述, 沉淀是否溶解与  $K_j^\ominus$  的相对大小密切相关。对二价金属硫化物、碳酸盐来说, 如果  $K_j^\ominus > 10^4$  时, 它们能够溶于强酸(如盐酸或硫酸)溶液中, 否则较难溶解。

(2) 生成配位化合物使沉淀溶解 有些固体物质不溶于硝酸, 但可溶于氨水或  $\text{KCN}$  等溶液形成配合物而被溶解。例如  $\text{AgCl}$  能溶于氨水形成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $\text{AgI}$  能溶于  $\text{KCN}$  溶液形成  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$  等。有关这类问题的定量计算将在配位化合物一章中进行详细讨论。

(3) 利用氧化还原反应使沉淀溶解 对于某些溶度积特别小, 不溶于强酸的难溶电解质, 可用具有氧化性的硝酸或浓硫酸使它们溶解。例如  $\text{CuS}$  的溶度积为  $6.3 \times 10^{-36}$ , 根据例 7-7 中的计算, 要使  $0.1 \text{ mol CuS}$  溶解, 需要浓度高达  $1.26 \times 10^7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的强酸, 这显然是不可能的。若加入  $\text{HNO}_3$  与它发生如下氧化还原反应,  $\text{CuS}$  就溶解了。



(4) 利用氧化还原—配位反应使沉淀溶解 溶度积极小的沉淀物, 如  $\text{HgS}$  ( $K_{sp}^\ominus$  在  $291 \text{ K}$  时为

$4.0 \times 10^{-53}$ ), 常用“王水”与它作用, “王水”中的  $\text{HNO}_3$  将它的阴离子  $\text{S}^{2-}$  氧化成  $\text{S}$ , 以降低  $\text{S}^{2-}$  浓度, “王水”中的  $\text{Cl}^-$  与  $\text{Hg}^{2+}$  配合形成  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  配离子, 以降低  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度, 从而使离子积小于其溶度积,  $\text{HgS}$  则不断溶解。

### 7.4.3 分步沉淀

某一溶液中有多种离子, 加入一种都能和这些离子反应生成沉淀的试剂, 使溶液中的离子按先后顺序沉淀的过程称之为分步沉淀。

**例 7-9** 在含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  的溶液中, 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$ , 哪种离子先沉淀? (已知:  $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ ,  $K_{sp}^\ominus(\text{AgI}) = 8.5 \times 10^{-17}$ )

**解:**  $\text{Cl}^-$  开始沉淀所需  $\text{Ag}^+$  为:

$$\bar{c}(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})}{\bar{c}(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.1} = 1.8 \times 10^{-9} \quad c(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$\text{I}^-$  开始沉淀所需  $[\text{Ag}^+]$  为:

$$\bar{c}(\text{Ag}^+) = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{AgI})}{\bar{c}(\text{I}^-)} = \frac{8.5 \times 10^{-17}}{0.1} = 8.5 \times 10^{-16} \quad c(\text{Ag}^+) = 8.5 \times 10^{-16} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

从上面计算可以看出,  $\text{I}^-$  开始沉淀所需  $[\text{Ag}^+]$  浓度小, 所以  $\text{AgI}$  首先析出。

**例 7-10** 上例中  $\text{AgCl}$  何时开始沉淀? 当  $\text{AgCl}$  开始沉淀时, 溶液中  $\text{Cl}^-$  为多少?

**解:** 当  $c(\text{Ag}^+)$  增大到能够使  $\text{AgCl}$  开始沉淀时,  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  同时沉淀, 此时  $\text{I}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ag}^+$  同时满足  $\text{AgI}$  和  $\text{AgCl}$  的溶度积:

$$\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}(\text{I}^-) = 8.5 \times 10^{-17}$$

$$\bar{c}(\text{Ag}^+) \cdot \bar{c}(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$\text{上两式相除: } \frac{\bar{c}(\text{Cl}^-)}{\bar{c}(\text{I}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{8.5 \times 10^{-17}} = 2.1 \times 10^6$$

即当  $c(\text{Cl}^-)$  比  $c(\text{I}^-)$  大  $10^6$  倍时,  $\text{AgCl}$  开始沉淀。

$$\text{此时溶液中 } c(\text{I}^-) = \frac{c(\text{Cl}^-)}{2.1 \times 10^6} = \frac{0.1}{2.1 \times 10^6} = 4.8 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

这就是说,  $\text{AgCl}$  开始沉淀时,  $\text{I}^-$  早已沉淀完全了。

**例 7-11** 含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  的溶液, 用  $\text{NaOH}$  使两种离子分离, 即  $\text{Fe}^{3+}$  发生沉淀, 而  $\text{Mg}^{2+}$  留在溶液中,  $\text{NaOH}$  用量必须控制在什么范围内较合适。(已知:  $K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 3.8 \times 10^{-38}$ ,  $K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.0 \times 10^{-12}$ )

**解:** 欲使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀所需  $[\text{OH}^-]$  的最低浓度为:

$$\bar{c}(\text{Fe}^{3+}) \cdot \bar{c}^3(\text{OH}^-) = K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]$$

$$\begin{aligned} \bar{c}(\text{OH}^-) &= \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{\bar{c}(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{3.8 \times 10^{-38}}{0.1}} \\ &= 7.3 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

欲使  $\text{Mg}^{2+}$  沉淀所需  $\text{OH}^-$  的最低浓度为:

$$\bar{c}(\text{Mg}^{2+}) \cdot \bar{c}^2(\text{OH}^-) = K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2]$$



$$\begin{aligned}\bar{c}(\text{OH}^-) &= \sqrt{\frac{K_{sp}^\ominus[\text{Mg}(\text{OH})_2]}{c(\text{Mg}^{2+})}} \\ &= \sqrt{\frac{5.0 \times 10^{-12}}{0.1}} = 7.1 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad c(\text{OH}^-) = 7.3 \times 10^{-13} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})\end{aligned}$$

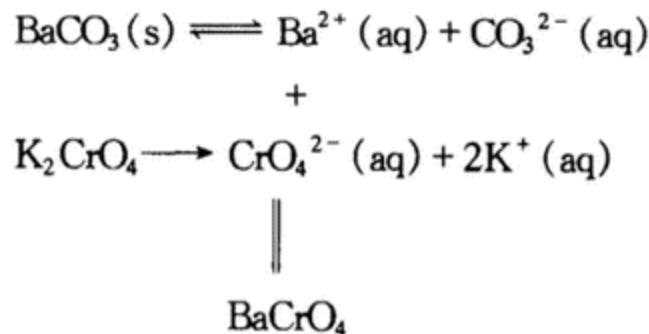
答: NaOH 用量应控制在  $7.3 \times 10^{-13} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} < c(\text{OH}^-) < 7.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

从以上两例计算可看出: 掌握了分步沉淀的规律, 适当控制条件, 就可以达到分离离子的目的。对可生成金属氢氧化物沉淀的离子, 可控制溶液的 pH 使其分离。

#### 7.4.4 沉淀的转化

在含有白色  $\text{BaCO}_3$  粉末的溶液中, 加入淡黄色的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液搅拌, 沉降后, 溶液黄色消退, 沉淀呈黄色, 表明  $\text{BaCO}_3$  已转化为黄色的  $\text{BaCrO}_4$  沉淀。

这是因为:  $\text{BaCO}_3$  沉淀在溶液中能少量地电离出  $\text{Ba}^{2+}$  及  $\text{CO}_3^{2-}$ , 维持着沉淀溶解平衡。当  $\text{BaCO}_3$  的饱和溶液中加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  时,  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{CrO}_4^{2-}$  都极力争夺  $\text{Ba}^{2+}$ , 欲与  $\text{Ba}^{2+}$  生成相应的沉淀, 但由于  $K_{sp}^\ominus[\text{BaCrO}_4] = 1.2 \times 10^{-10}$  较小, 而  $K_{sp}^\ominus[\text{BaCO}_3] = 8.0 \times 10^{-9}$  较大, 此时溶液中  $\bar{c}(\text{Ba}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{CrO}_4^{2-}) > K_{sp}^\ominus[\text{BaCrO}_4]$ , 而  $\bar{c}(\text{Ba}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) = K_{sp}^\ominus[\text{BaCO}_3]$ , 故  $\text{BaCrO}_4$  沉淀生成, 从而使  $c(\text{Ba}^{2+})$  降低, 瞬间  $\bar{c}(\text{Ba}^{2+}) \cdot \bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) < K_{sp}^\ominus(\text{BaCO}_3)$  而使  $\text{BaCO}_3$  沉淀溶解, 这样  $\text{BaCO}_3$  不断溶解, 而  $\text{BaCrO}_4$  不断沉淀, 直至  $\text{BaCO}_3$  全部转化为  $\text{BaCrO}_4$  为止, 竞争结果,  $\text{BaCO}_3$  的沉淀溶解平衡被破坏, 而建立  $\text{BaCrO}_4$  的沉淀溶解平衡。其转化过程表示为:



总反应为:  $\text{BaCO}_3(\text{s}) + \text{CrO}_4^{2-}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4(\text{s}) + \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

$$\text{竞争平衡常数 } K_j^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ba}^{2+})}{\bar{c}(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{BaCO}_3)}{K_{sp}^\ominus(\text{BaCrO}_4)} = \frac{8.0 \times 10^{-9}}{1.2 \times 10^{-10}} = 67$$

竞争平衡常数  $K_j^\ominus$  较大, 所以上述转化反应进行得较完全。这种在沉淀中加入某种试剂, 使原沉淀转变为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。一般是由  $K_{sp}^\ominus$  较大的沉淀转化为  $K_{sp}^\ominus$  较小的沉淀。

在实际应用中常遇到一些既难溶于水又难溶于酸的沉淀, 须设法使它转化成易溶于酸的沉淀, 便于处理。如锅炉中的锅垢常含有难溶于水及酸的  $\text{CaSO}_4$ , 常用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  使  $\text{CaSO}_4$  转化为能溶于酸的  $\text{CaCO}_3$ , 然后用酸清除掉。

**例 7-12** 在 1 L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中溶解 0.01 mol 的  $\text{CaSO}_4$ , 问  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的最初浓度应为多大? [已知  $K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_4) = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{sp}^\ominus(\text{CaCO}_3) = 2.8 \times 10^{-9}$ ]

解: 沉淀转化平衡为:



竞争平衡常数为:

$$K_j^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ca}^{2+})}{\bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{CaSO}_4)}{K_{sp}^\ominus(\text{CaCO}_3)} = \frac{9.1 \times 10^{-6}}{2.8 \times 10^{-9}} = 3.3 \times 10^3$$

平衡时,  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 那么

$$\bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\bar{c}(\text{SO}_4^{2-})}{K_j^\ominus} = \frac{0.01}{3.3 \times 10^3} = 3.0 \times 10^{-6}$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 3.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因为溶解  $0.01 \text{ mol}$  的  $\text{CaSO}_4$  需消耗  $0.01 \text{ mol}$  的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 所以  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的最初浓度应为  $(0.01 + 3.0 \times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 近似为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

溶度积较小的沉淀转化为溶度积较大的沉淀是比较困难的, 但在两种沉淀的溶解度相差很小时, 也是能够实现的。

**例 7-13** 在  $1 \text{ L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液中溶解  $0.01 \text{ mol}$   $\text{BaSO}_4$ , 问  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的最初浓度为多大? (已知  $K_{sp}^\ominus(\text{BaCO}_3) = 5.1 \times 10^{-9}$ ,  $K_{sp}^\ominus(\text{BaSO}_4) = 1.1 \times 10^{-10}$ )

解: 转化平衡为:



竞争平衡常数为:

$$K_j^\ominus = \frac{\bar{c}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ba}^{2+})}{\bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot \bar{c}(\text{Ba}^{2+})} = \frac{K_{sp}^\ominus(\text{BaSO}_4)}{K_{sp}^\ominus(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{5.1 \times 10^{-9}} = 2.2 \times 10^{-2}$$

平衡时, 溶液中  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度为:

$$\bar{c}(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{\bar{c}(\text{SO}_4^{2-})}{K_j^\ominus} = \frac{0.01}{2.2 \times 10^{-2}} = 0.45$$

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.45 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  的最初浓度应为:  $0.01 + 0.45 = 0.46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$\text{BaSO}_4$  是比  $\text{BaCO}_3$  更难溶的电解质, 通过计算可看出, 竞争平衡常数比较小, 说明这个转化是比较困难的, 但  $\text{BaSO}_4$  还是可以转化为  $\text{BaCO}_3$  的, 只不过需要  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的浓度大一些才能实现。

## 思考题

1. 说明下列各对化学名词的区别和联系:

(1) 溶解度和浓度 (2) 溶解度和溶度积 (3) 离子积和溶度积

2. 什么叫溶度积规则? 其实质是什么? 将等量  $\text{NaCl}$  和  $\text{AgNO}_3$  溶液混合时, 此时溶液中还有无  $\text{Ag}^+$  存在? 为什么?

3. 试用溶度积规则解释下列事实。

(1)  $\text{CaCO}_3$  溶于稀  $\text{HCl}$  溶液中

(2)  $\text{AgCl}$  沉淀中加入  $\text{I}^-$ , 能生成淡黄色的  $\text{AgI}$  沉淀

(3) CuS 沉淀不溶于 HCl, 却溶于  $\text{HNO}_3$

(4) AgCl 不溶于水而溶于  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中

4. 什么叫分步沉淀? 在含有相同浓度的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  的溶液中, 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液, 问 AgCl、AgBr 和 AgI 能否分步沉淀完全。

5. 往  $\text{MgCl}_2$  溶液(含有杂质  $\text{Fe}^{3+}$ )中加入氨的水溶液, 将溶液 pH 调到 7~8 左右, 加热至沸, 以除去杂质  $\text{Fe}^{3+}$  离子。问 pH 过大或过小将有何影响?

## 习 题

1. 计算  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  饱和溶液的 pH  $\{K_{sp}^\ominus[\text{Ca}(\text{OH})_2] = 5.5 \times 10^{-6}\}$ 。

2. 根据  $\text{PbI}_2$  的溶度积  $[K_{sp}^\ominus(\text{PbI}_2) = 1.39 \times 10^{-8}]$  计算:

(1)  $\text{PbI}_2$  在水中的溶解度

(2)  $\text{PbI}_2$  饱和溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  离子的浓度

(3)  $\text{PbI}_2$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液中的溶解度

(4)  $\text{PbI}_2$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$  饱和溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  离子的浓度

3. 某难溶电解质  $\text{AB}_2$  (摩尔质量为 80), 常温下在水中的溶解度为 100 ml 含  $2.4 \times 10^{-4} \text{ g}$ , 求  $\text{AB}_2$  的溶度积是多少?

4. 将下列各组溶液等体积混合, 问哪些可以生成沉淀? 哪些不能?

(1)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  和  $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  混合液

(2)  $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  和  $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  的混合液

(3)  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  和  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  的混合液

5. 在 10 ml  $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$  溶液中, 加入 5 ml  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水, 问能否生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀? 若在此 10 ml  $0.0015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$  溶液中, 先加入 0.495 g 固体的硫酸铵, 然后再加入 5 ml  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液, 问能否生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀? (加入固体后溶液体积变化忽略不计)。

6. 10 ml  $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{BaCl}_2$  溶液与 5 ml  $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液混合后, 有无  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成?

7. 将  $\text{H}_2\text{S}$  气体通入  $0.075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$  溶液中达到饱和状态, 试计算 FeS 开始沉淀的 pH (已知  $K_{sp}^\ominus(\text{FeS}) = 3.7 \times 10^{-19}$ ,  $K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{S}) = 1.0 \times 10^{-7}$ , 饱和  $[\text{H}_2\text{S}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

# 第八章

## 氧化还原反应

**内容提要** 氧化还原反应是很广泛的一类反应。本章主要介绍基本概念、氧化数、氧化还原反应方程式的配平、原电池、电极电势、电动势与吉布斯自由能的关系,影响电极电势的因素及有关计算、电极电势的应用等。

氧化还原反应在自然界、日常生活和工农业生产中经常遇到。如生物体内的代谢过程、土壤中某些元素存在状态的转化、金属的腐蚀和防腐等都涉及氧化还原反应。

### 8.1 氧化还原反应

#### 8.1.1 氧化数

元素的氧化数是判断氧化还原反应的重要依据,1970年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)较严格地定义:氧化数是某元素一个原子的荷电数,这个荷电数可由假设把每个成键的电子指定给电负性更大的原子而求得。据此定义确定元素氧化数的规则如下:

①在单质中元素的氧化数皆为零。因相同元素原子电负性相同,原子间成键电子没有转移和偏移。如  $\text{H}_2$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Cl}_2$  等均为零。

②在离子型化合物中,各元素的氧化数和离子的电荷数相一致。如  $\text{NaCl}$  中  $\text{Na}^+$  带一个正电荷,Na 的氧化数为 +1;  $\text{Cl}^-$  带一个负电荷,Cl 的氧化数为 -1。  $\text{CaF}_2$  中 Ca 的氧化数为 +2, F 的氧化数为 -1。

③在共价化合物中成键电子总是向电负性大的元素靠近,所以电负性最大的 F 元素总是 -1。氧的电负性次之,氧化数一般为 -2(除在氟化合物如在  $\text{OF}_2$ 、 $\text{O}_2\text{F}_2$  中氧的氧化数分别为 +2、+1。过氧化物如  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  中氧的氧化数为 -1)。常见氢元素的氧化数一般为 +1(除金属氢化物如  $\text{NaH}$  中氢为 -1)。

④在中性分子中,各元素的氧化数的代数和为零。多原子离子中,各元素的氧化数的代数和等于离子所带电荷数。

根据这些规则,可以计算复杂分子或离子中某元素原子的氧化数。

**例 8-1** 试求  $\text{KMnO}_4$  中 Mn 的氧化数。

解:因为 氧的氧化数为  $-2$ ,钾的氧化数等于  $\text{K}^+$  的电荷数为  $+1$ ,

$$\text{所以 } 1 \times (+1) + \text{Mn} + 4 \times (-2) = 0$$

Mn 的氧化数为  $+7$ 。

**例 8-2** 试求  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe 的氧化数。

解:因为 氧的氧化数为  $-2$ ,

$$\text{所以 } 3\text{Fe} + 4 \times (-2) = 0$$

$$\text{Fe} = +\frac{8}{3}$$

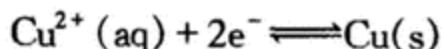
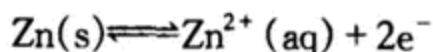
由此可见,氧化数是为了说明物质的氧化状态而引入的一个概念,它是人为规定的,可以是正数,也可以是负数,还允许为分数或小数。实质上氧化数是一种形式电荷数,表示元素原子平均表现的氧化状态。在化学教材中,根据电子得失引伸出正负化合价的概念,并把它当作氧化数来使用。严格地说氧化数与化合价不同,化合价只表示元素原子结合成分子时,原子数目的比例关系。化合价是离子键和共价键的电价数和共价数,不可能为分数,尤其是共价数更无正负之分。例如  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$  中的氧共价数为  $2$ ,但氧化数却为  $-1$ 。又如三氯甲烷  $\text{CHCl}_3$  中,C 的共价数为  $4$ ,氧化数仅为  $+2$ 。

### 8.1.2 氧化还原反应、氧化剂、还原剂

凡是由于电子的转移(包括得失或偏移),而使元素原子或离子的氧化数发生变化的反应,叫做氧化还原反应。例如金属锌与硫酸铜溶液间的反应:



得失电子的过程分别表示为



Zn 失去电子,这个过程叫氧化,氧化数由  $0$  升高到  $+2$ ,是还原剂(还原剂通常是活泼的金属,以及那些含有低氧化数元素的离子或化合物,如  $\text{Zn}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等); $\text{Cu}^{2+}$  得到电子,这个过程叫还原,氧化数由  $+2$  降低到  $0$ ,是氧化剂。氧化剂通常是活泼的非金属,还有那些含有高氧化数元素的离子或化合物,如  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等。以上两个式子各是氧化还原反应的一半,称为半反应;一个是还原剂被氧化的半反应,另一个是氧化剂被还原的半反应,两个半反应组成一个氧化还原反应。还原剂提供电子,氧化剂获得电子,电子的得与失同时发生。与前面讲的酸碱共轭关系中质子传递相似,氧化剂还原剂的共轭关系为有电子转移。氧化剂氧化能力越强,则其共轭还原剂还原能力越弱。同理,还原剂还原能力越强,则其共轭氧化剂氧化能力越弱。这种由同一种元素不同氧化数的两种物质构成的体系称为氧化还原电对。电对中氧化数较高的物质称为氧化态,氧化数较低的物质称为还原态。通常氧化还原电对表示为:氧化态/还原态。例如: $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ 、 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{O}_2/\text{OH}^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$  等。任何一个氧化还原反应都是由两个电对构成的。



例如:

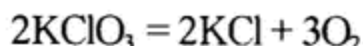


还原态(1) 氧化态(2) 氧化态(1) 还原态(2)

它们是对应的,又是相互依存的,共处于同一反应中。

那些处于中间氧化态的物质,既可作氧化剂,又可作还原剂,如  $\text{HNO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等。

氧化剂和还原剂是同一种物质的氧化还原反应,称为自身氧化还原反应,如:



在反应中,  $\text{KClO}_3$  有一部分起氧化作用,一部分起还原作用。

## 8.2 氧化还原反应方程式的配平

氧化还原反应是较复杂的反应,往往介质中的酸、碱和水也参加反应,且反应中涉及的物质较多。若用通常的观察法调整系数配平氧化还原反应方程式很难奏效,所以配平氧化还原反应方程式时,首先要知道在给定的条件下氧化剂的还原产物和还原剂的氧化产物,然后根据反应中氧化剂和还原剂氧化数降低和升高总值应相等,或得失电子总数相等的原则及质量守恒定律来配平。主要有氧化数法和离子-电子法等,本章介绍离子-电子法。

### 离子-电子法

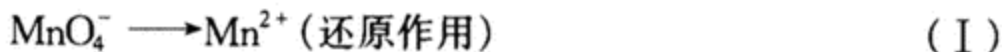
在水溶液中的氧化还原反应,可用离子-电子法配平。其配平原则是:反应过程中,氧化剂获得的电子总数必等于还原剂失去的电子总数。

现以  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  在酸性介质中的反应为例,说明配平步骤。

①根据实验事实,将反应物及其产物以离子形式写出:

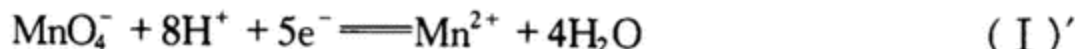


②将上述反应分解为两个半反应,一个是氧化剂被还原的半反应,另一个是还原剂被氧化的半反应:

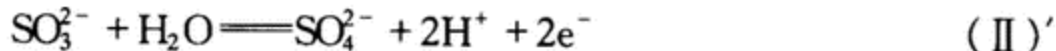


③配平两个半反应,使两端原子数和电荷数相等。

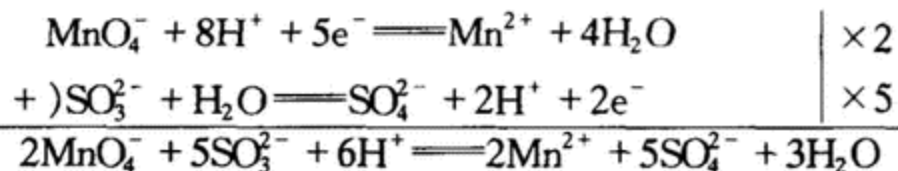
由于半反应是在酸性条件下进行,在(I)半反应中,产物的氧原子数比反应物的少。应在左侧加  $\text{H}^+$  离子,与所有氧原子都化合成水,并加一定数目的电子,使氢、氧原子数和电荷数相等。



在(II)半反应中,左侧氧原子少于右侧,则右侧加  $\text{H}^+$  离子,与每一个多余的 O 原子化合成水,并加一定数目的电子,也使氢、氧原子数和电荷数相等。



④根据氧化剂和还原剂得失电子数总数相等的原则,将两个半反应式各乘适当系数,然后相加,消去电子数,合并成一个配平的离子方程式。



总之,配平半反应时,对于反应前后氧原子不等的情况,根据介质条件可以加  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  离子及  $\text{H}_2\text{O}$  进行调整,大致规律如下:

介质种类	反应物中	
	多一个氧原子	少一个氧原子
酸性介质 (由 $\text{H}^+$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 来调整)	$+ 2\text{H}^+ \xrightarrow{\text{结合}[\text{O}]} \text{H}_2\text{O}$	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{提供}[\text{O}]} + 2\text{H}^+$
碱性介质 (由 $\text{OH}^-$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 来调整)	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{结合}[\text{O}]} 2\text{OH}^-$	$+ 2\text{OH}^- \xrightarrow{\text{提供}[\text{O}]} + \text{H}_2\text{O}$
中性介质 (先加水再由 $\text{H}^+$ 和 $\text{OH}^-$ 来调整)	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{结合}[\text{O}]} 2\text{OH}^-$	$+ \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{提供}[\text{O}]} + 2\text{H}^+$

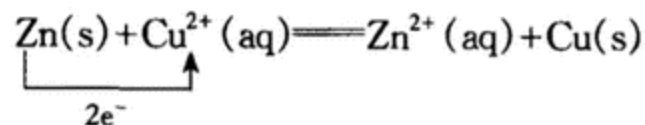
离子—电子法适用于水溶液中离子反应的配平。学会熟练书写半反应式,对以后要学习的电极反应也是需要的。

### 8.3 原电池和电极电势

怎样证明氧化还原反应有电子的转移和为什么会有转移?这可以从氧化剂和还原剂可组成原电池及所组成的原电池中的电极电势不同而找到答案和解释。

#### 8.3.1 原电池

一切氧化还原反应均为电子从还原剂转移到氧化剂的过程。如将  $\text{Zn}$  片放到  $\text{CuSO}_4$  溶液中,即发生下列氧化还原反应:



反应虽然是电子从  $\text{Zn}$  转移到  $\text{Cu}^{2+}$  的过程,然而电子的转移没有形成有秩序的电子流,反应的化学能不能变成电能,而变成了热能,导致溶液的温度升高。如果上述反应不在一个容器中进行,而在另设计的一个装置中进行,如图 8-1 所示,一个烧杯内盛  $\text{ZnSO}_4$  溶液,插入  $\text{Zn}$  片,在另一个烧杯内盛  $\text{CuSO}_4$  溶液,插入铜片,两个烧杯用盐桥(一般是指装有饱和  $\text{KCl}$  溶液和琼脂做成胶冻的倒置 U 形管,离子可在其中自由移动,使线路中电子转移持续下去)联通起来。将锌片和铜片用导线联接,并串联一个灵敏检流计,可观察到检流计上指针偏转,说明金属导线上有电流通

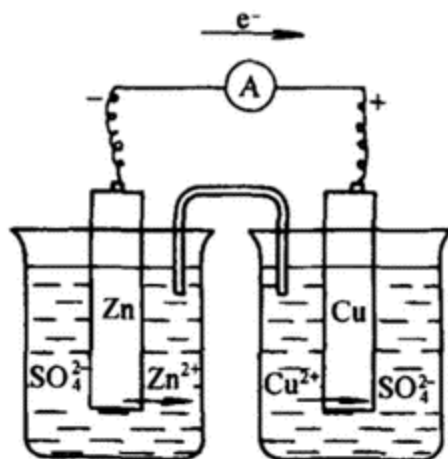
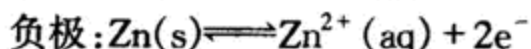


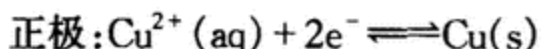
图 8-1 铜锌原电池

过。这种利用氧化还原反应产生电流,把化学能转变为电能的装置称为原电池。

电流由 Cu 电极流向 Zn 电极(或电子流由锌极流向铜极),判定锌片为负极发生氧化反应,锌失去电子生成  $\text{Zn}^{2+}$  进入溶液,同时向外电路输出电子。



铜片为正极,  $\text{Cu}^{2+}$  从外电路获得电子发生还原反应,还原为金属铜而沉积在铜片上:



在电流回路中,溶液中是靠离子迁移完成的。 $\text{ZnSO}_4$  溶液因  $\text{Zn}^{2+}$  过多而带正电荷,同时  $\text{CuSO}_4$  溶液由于  $\text{SO}_4^{2-}$  过多而带负电。溶液不能保持电中性,将会使放电终止。由于盐桥中的  $\text{Cl}^{-}$  向  $\text{ZnSO}_4$  溶液扩散,  $\text{K}^{+}$  则向  $\text{CuSO}_4$  溶液扩散,分别中和过剩的电荷,使电子的转移得以持续下去,直至锌片完全溶解或  $\text{Cu}^{2+}$  几乎完全沉积出来为止。

原电池的装置可用符号表示。铜锌原电池的符号如下:



在上述电池符号中“|”表示两相之间的界面;“||”表示两溶液之间用盐桥联接;(-)和(+)分别表示负极和正极,习惯上将负极写在左边,正极写在右边。溶液要注明浓度  $c$ (单位用  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )。气体要注明分压  $p$ (单位用  $\text{kPa}$ )。把惰性电极和气体用逗号“,”分开;若溶液中含有两种离子参与电极反应也用“,”分开。

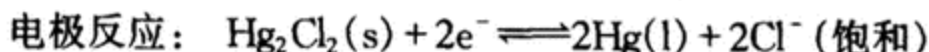
从理论上讲,任何氧化还原反应都能组成原电池。例如氢电极和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对所组成的原电池,其符号如下:



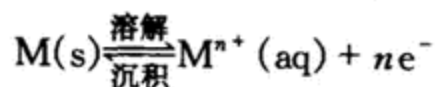
这里, Pt 是惰性电极,只提供电子交换场所,不参与电极反应。用这种方法表示原电池既简单又方便。

### 8.3.2 电极与电极电势

(1)电极 每个半电池中,氧化态物质和还原态物质组成氧化还原电对,有时也叫电极,电极一般由导体和电对组成,例如饱和甘汞电极(图 8-2):



(2)电极电势 铜锌原电池中电子的定向流动,说明在两极之间存在着电势差,而电势差的产生,又表明两个电极各具有不同的电势。电极电势是如何产生的呢?我们知道金属晶体中有金属原子、金属离子和自由电子。当把金属片插入其盐溶液时,可能产生两种相反的过程。一是构成表面晶格的金属离子,受到溶液中极性水分子的吸引形成水合离子  $\text{M}^{n+}(\text{aq})$  进入溶液的过程,金属越活泼,溶液越稀,这种离子化的倾向越大。另一个是溶液中的  $\text{M}^{n+}(\text{aq})$  离子由于碰到金属表面获得电子而沉积在金属表面上的过程,金属越不活泼,溶液浓度越大,离子沉积的倾向越大。当这两个相反过程,在某种条件下速度相等,即可达到动态平衡。



若金属失去电子成为离子的倾向大于离子得到电子而沉积的倾向,达到平衡的结果是:金属离

子进入溶液,使金属表面有过剩的负电荷而带负电。那么,溶液中的金属离子由于受到金属表面负电荷的静电作用,它们不是均匀地分布在溶液中,而是聚集在金属表面附近,形成了一个正电荷层。这样,金属表面与附近溶液之间形成所谓双电层。如图 8-3a 所示,由于双电层的存在,金属和盐溶液接触处产生了一定电势。比较活泼的金属,如 Zn、Al、Fe 等和它们的盐溶液之间所形成的双电层常是这种情况。

若金属离子获得电子沉积的倾向大于金属失电子溶解的倾向,则达到平衡的结果是:溶液中的金属离子从金属上获得电子而沉积在金属表面上,使金属表面带正电,附近溶液过剩的阴离子受到金属表面正电荷的静电作用而形成一负电荷层,结果在金属和它的盐溶液之间也形成双电层,如图 8-3b 所示。一些不活泼金属如 Cu、Ag 等在它的盐溶液中所形成的双电层是这种情况。

这种由于双电层的存在,金属和它的盐溶液之间所产生的电势差,叫金属的电极电势,又称金属的平衡电势。

影响电极电势的因素有金属本性、温度、介质、离子浓度等。当外界条件一定时,电极电势的高低只取决于金属的活泼性大小。

金属越活泼,溶解成离子的倾向愈大,离子沉积的倾向愈小,达平衡时,金属板单位面积上积累负电荷也就越多,电极电势越低。相反,金属越不活泼,溶解倾向愈小,沉淀的倾向越大,电极电势越高。

因此,联接两个金属活泼性不同的电极,如 Zn 电极和 Cu 电极,Zn 活泼,电极电势较低,Cu 不活泼,电极电势较高。由于电极电势不同,则有电子从 Zn 电极流向 Cu 电极。

原电池中,当电流小到趋近零时,克服电池内阻消耗的功也趋近于零,这时的电池电动势  $\epsilon$  等于正极的电极电势  $\varphi_{(+)}$  减去负极的电极电势  $\varphi_{(-)}$ 。

$$\epsilon = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

所以,Cu—Zn 原电池的电动势为

$$\epsilon(\text{Cu} - \text{Zn}) = \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

原电池的电动势  $\epsilon$  永远大于零。

### (3) 标准电极电势

①标准氢电极。在水溶液中,电极电势标志着元素原子或离子得失电子能力的大小,可衡量氧化还原能力的强弱。若能测得电极电势,则可找到氧化还原反应的规律,但迄今为止还无法直接测出电极电势的绝对值。按 IUPAC 惯例选择“标准氢电极”作为标准电极。标准氢电极的组成和装置如图 8-4 所示。把镀了铂黑的铂片插入  $c(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸溶液中,不断通入纯氢气保持压力为 101.325 kPa[严格讲,标准态时  $a(\text{H}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,电化学中常用物质的量浓度]。

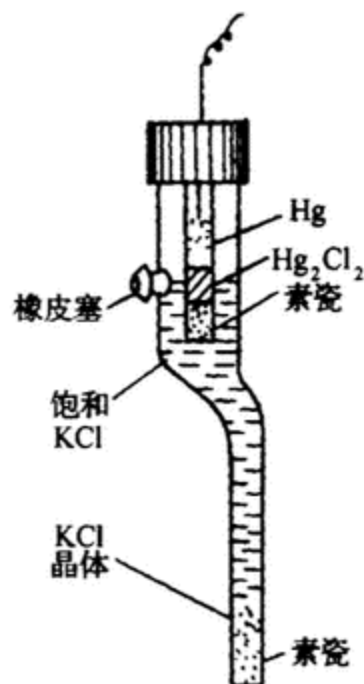


图 8-2 饱和甘汞电极

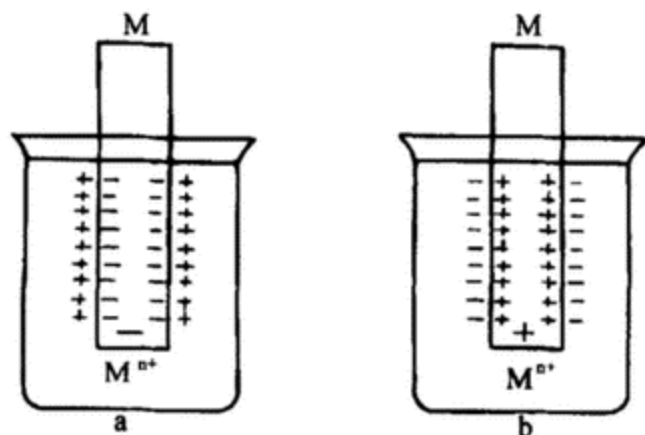
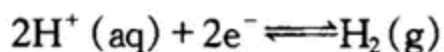


图 8-3 双电层示意图



被铂黑吸附的氢气与氢离子建立如下动态平衡:



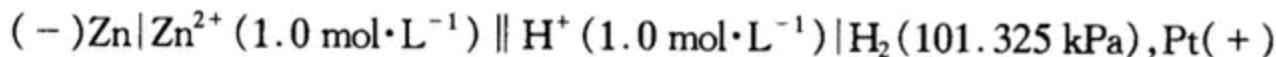
将标准氢电极的电极电势定义为零,即  $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ 。

标准氢电极由于使用不太方便,故在实际测量电极电势中,往往采用其它电极作为比较标准(其电极电势  $\varphi$  用标准氢电极精确测定),称为参比电极,如前述饱和甘汞电极,其电极电势为  $+0.2415\text{ V}$ 。

②标准电极电势。要测定某电极的电极电势,只需将标准氢电极与标准状态下的被测电极组成原电池,用电位计测定该原电池的电动势,从而计算出各种电极的标准电极电势  $\varphi^\ominus$  值。通常测定温度为  $298.15\text{ K}$ ,所谓标准状态,是指溶液中氧化态和还原态以及参加电极反应的  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  的浓度(严格应为活度)均为  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,若有气体则其分压为  $101.325\text{ kPa}$ 。液体、固体物质均为纯净物质。

如测定锌电极的标准电极电势,将纯锌片插于  $c(\text{Zn}^{2+})=1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{ZnSO}_4$  溶液中与标准氢电极组成原电池。电位计指针偏转方向告诉我们,锌电极为负极,氢电极为正极(电子流由锌电极流向氢电极)。

电池符号为



在  $298.15\text{ K}$  时测得  $\epsilon^\ominus=0.763\text{ V}$

因为

$$\epsilon^\ominus = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$0.763\text{ V} = 0 - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

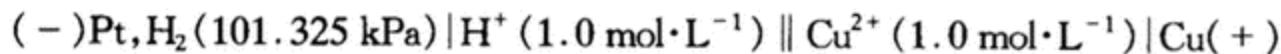
所以

$$\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763\text{ V}$$

电池反应为



用同样的方法可测铜电极的标准电极电势,经实验可知,电池符号为



电池反应为



电池电动势  $\epsilon^\ominus=0.337\text{ V}$

$$\epsilon^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

所以

$$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{ V}$$

以上是测定金属及其离子的标准电极电势。利用原电池装置还可测定非金属及其离子的标准电极电势、同一金属不同氧化态离子所构成电对的标准电极电势。对某些能剧烈与水反应而不能直接测定的电极,如  $\text{Na}^+/\text{Na}$ 、 $\text{F}_2/\text{F}^-$  等电极,则可通过热力学数据用间接的方法来计算标准电极电势。最常见的标准电极电势可参阅附录及有关手册。

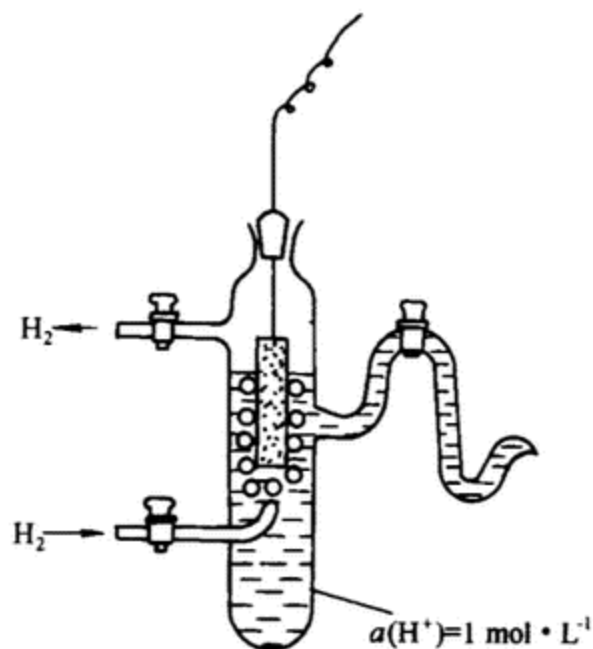


图 8-4 标准氢电极



为了正确使用标准电极电势表,应注意以下几点:

①表中的电极反应是以氧化态 +  $ne^- \rightleftharpoons$  还原态的形式表示的。由于电对的共轭关系,电极电势是平衡电势,所以,标准电极电势值与电极反应的方向无关。例如铜电极不管电极是按  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ , 还是按  $\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2e^-$  的方式,其值均用  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$  表示;  $\varphi^\ominus$  值与电极反应中物质计量系数无关。例如,  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$  或是  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$  其  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  均为  $1.36 \text{ V}$ 。

② $\varphi^\ominus$  数值越负(即其代数值越小),表示该电对的还原态失去电子的能力(还原能力)越强,是强还原剂。而与其共轭的氧化态是弱的氧化剂。附录中强还原剂,如 Na、Mg 等,而表的左上方的氧化态如  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  是弱的氧化剂。

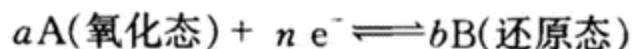
③ $\varphi^\ominus$  值越正(即其代数值越大),表示该电对的氧化态得电子能力越强,是强氧化剂,而与其共轭的还原态是弱的还原剂。如  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{MnO}_4^-$  等均为强氧化剂,而与其共轭的还原态  $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  是弱的还原剂。

④标准电极电势,按电对在不同介质中测定,分别列成酸表( $\varphi_A^\ominus$ )和碱表( $\varphi_B^\ominus$ )。什么时候查酸表,什么时候查碱表? 规律如下:电极反应中有  $\text{H}^+$  出现或只有在酸性介质中存在的电对(如  $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ )查酸表。在电极反应中有  $\text{OH}^-$  出现或只在碱性介质中存在的电对(如  $\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$ )查碱表。介质没参与电极反应的也列在酸表中,如  $\text{Cl}_2 + e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$  等。在本书的附录中所列标准电极电势分酸表和碱表。

### 8.3.3 影响电极电势的因素

化学反应实际上经常在非标准状态下进行,影响电极反应过程的因素,除电极本性外,还同溶液中各物质的浓度、气体的分压及温度等有关。通常反应是在常温下进行的(且温度对电极电势的影响也比较小),现只介绍在一定温度下浓度和压力对电极电势的影响。

(1)奈斯特(W. Nernst)方程式 若电极反应为:



奈斯特方程为:

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\bar{c}_B^b(\text{还原态})}{\bar{c}_A^a(\text{氧化态})} \quad (8-1)$$

式中,  $\varphi$  为电极反应在非标准状态时的电极电势;  $\varphi^\ominus$  为电极的标准电极电势;  $n$  为电极反应中电子转移数;  $F$  为法拉第常数( $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} = 96485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T$  为热力学温度(K);  $R$  为摩尔气体常数( $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ );  $\bar{c}$  为相对浓度,若是气体则指相对压力,都是无量纲的量;  $a$ 、 $b$  分别表示在电极反应中氧化态、还原态物质的计量系数。

在  $298.15 \text{ K}$  时,将自然对数改为常用对数则得下列计算式:

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg \frac{\bar{c}_B^b(\text{还原态})}{\bar{c}_A^a(\text{氧化态})} \quad (8-2)$$

或

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg \frac{\bar{c}_A^a(\text{氧化态})}{\bar{c}_B^b(\text{还原态})} \quad (8-3)$$

通过公式可看出,温度对  $\varphi$  的影响不大

因为  $\frac{2.303RT}{nF} = \frac{1.98 \times 10^{-4} \text{ V} \cdot \text{K}^{-1} \cdot T}{n}$ , 即使  $T$  有变化乘积也不大,故温度影响较小。

使用公式时注意:浓度变化不但包括氧化态、还原态本身,而且也包括参加反应的其它物质(如  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  等)的浓度。如果组成电对的物质有固体或液体,固体的浓度视为常数,不列入公式中,习惯上当作 1 处理。

(2)浓度对电极电势的影响 利用奈斯特方程可计算浓度改变时的电极电势值。改变浓度的途径较多,下面通过一些例子来进行讨论。

①氧化态、还原态物质本身浓度的改变对电极电势的影响。

**例 8-3** 已知电极反应  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 。求 (1)  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  的值。

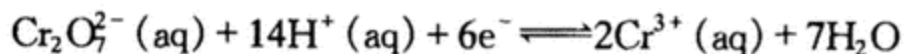
$$\begin{aligned} \text{解: (1)} \quad \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})} \\ &= 0.771 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{(0.10 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})/(1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})}{(1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})/(1.0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})} \\ &= 0.771 \text{ V} - 0.0592 \text{ V} \lg 10^{-1} \\ &= 0.830 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{(2)} \quad \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{0.1} \\ &= 0.771 \text{ V} - 0.0592 \text{ V} \lg 10 = 0.712 \text{ V} \end{aligned}$$

通过计算说明:当还原态(或氧化态)物质浓度减小时,电极电势增大(或减小),氧化态(或还原态)物质的氧化能力(或还原能力)增强(或减弱)。这和化学平衡概念相一致,对于电子转移数是 1 的反应  $c(\text{还原态})/c(\text{氧化态})$  比值每改变 10 倍,电极电势降低或升高 0.0592 V。

②酸度对电极电势的影响。若电极反应包含着  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  离子,则介质酸度的改变,会对电极电势有影响。

**例 8-4** 已知在 298.15 K 时电极反应:



$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}$ ,  $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Cr}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求 (1)  $c(\text{H}^+) = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时  $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+})$  值。

**解:** (1)  $c(\text{H}^+) = 10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0.0592}{n} \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c^{14}(\text{H}^+)} \\ &= 1.33 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{1 \times 10^{14}} \\ &= 1.33 \text{ V} + 0.138 \text{ V} = 1.468 \text{ V} \end{aligned}$$

(2)  $c(\text{H}^+) = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned}
 \varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) &= \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0.0592}{6} \lg \frac{1}{\bar{c}^{14}(\text{H}^+)} \\
 &= 1.33 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{(10^{-4})^{14}} \\
 &= 1.33 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V} \times 56}{6} \\
 &= 1.33 \text{ V} - 0.553 \text{ V} = 0.777 \text{ V}
 \end{aligned}$$

在例 8-4 的电极反应中,  $c(\text{H}^+)$  在奈斯特公式中以 14 次方出现, 所以介质的酸度对电极电势的影响较大, 由于  $c(\text{H}^+)$  的增大,  $\varphi$  值明显升高;  $c(\text{H}^+)$  的值减小,  $\varphi$  值显著下降。

如重铬酸钾能氧化浓盐酸中的氯离子放出氯气, 而不能氧化氯化钠水溶液中的氯离子。这就说明许多氧化还原反应, 要求在一定的酸度下进行。

③沉淀的生成对电极电势的影响。溶液中的沉淀反应会引起电极反应中离子浓度的改变, 从而使电极电势发生变化。

**例 8-5** 298.15 K 时在标准银电极中加入 KBr, 使  $c(\text{Br}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求  $\varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag})$ 。

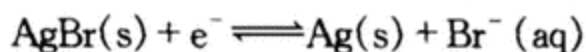
**解:** 标准银电极是由银片浸入  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  硝酸银溶液中组成,  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$

在体系中加入 KBr, 便产生 AgBr 沉淀, 当溶液中  $c(\text{Br}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,

$$\begin{aligned}
 \bar{c}(\text{Ag}^+) &= \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr})}{\bar{c}(\text{Br}^-)} = \frac{5.0 \times 10^{-13}}{1.0} = 5.0 \times 10^{-13} \\
 \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg \frac{1}{\bar{c}(\text{Ag}^+)} \\
 &= 0.799 \text{ V} - \frac{0.0592 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{5.0 \times 10^{-13}} \\
 &= 0.799 \text{ V} - 0.728 \text{ V} = 0.071 \text{ V}
 \end{aligned}$$

显然, 由于 AgBr 沉淀的生成, 银电极电势从 0.799 V 降为 0.071 V,  $\text{Ag}^+$  的氧化能力大大减弱了。

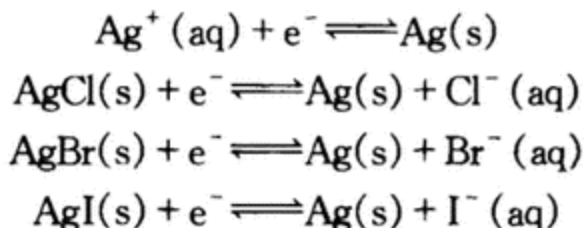
这个体系, 实际上已经是银片浸入其难溶盐中组成了 Ag—AgBr 电极。



所以  $c(\text{Br}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 其电极电势就是 Ag—AgBr 电极的标准电极电势;  $\varphi^\ominus(\text{AgBr}/\text{Ag}) = 0.071 \text{ V}$ 。

同样可求出  $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$  和  $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$  的数值。列表如下:

电极反应



由此可见, 沉淀的生成, 随卤化银  $K_{\text{sp}}^\ominus$  的减小, 氧化态  $c(\text{Ag}^+)$  的平衡浓度减小,  $\varphi^\ominus$  值也减小, 相应氧化态物质的氧化性减弱。当还原态生成沉淀, 使还原态离子浓度减小,  $\varphi^\ominus$  值增大, 还原态物质还原性减弱。当氧化态和还原态同时生成沉淀时, 若  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{氧化态}) > K_{\text{sp}}^\ominus(\text{还原态})$ , 则电极电势

变大,反之变小。

④配合物的生成对电极电势的影响。在标准的金属电极中加入配位剂,由于金属离子和配位体形成稳定的配离子,使游离的金属离子浓度大为减小,从而引起电极电势的改变。详情在下章中讨论。

## 8.4 电极电势的应用

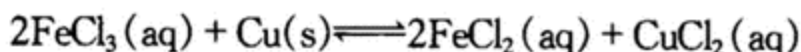
### 8.4.1 判断氧化还原反应进行的方向

氧化还原反应进行的方向,在标准状态下可根据  $\varphi^\ominus$  值的大小来判断,在非标准状态下要根据  $\varphi$  值的大小来判断。

在标准状态下,根据电对的标准电极电势代数值的大小,可以比较不同氧化剂和还原剂的相对强弱,知道了氧化剂和还原剂的相对强弱,就可以预测氧化还原反应的方向。氧化还原反应总是自发地由较强氧化剂与较强还原剂向生成较弱还原剂和较弱氧化剂方向进行。也就是说只有当  $\varphi^\ominus$  代数值较大电对的氧化态物质与  $\varphi^\ominus$  代数值较小的还原态物质反应,氧化还原反应才能自发进行。即  $\epsilon^\ominus = \varphi^\ominus_{(+)} - \varphi^\ominus_{(-)}$ ,若  $\epsilon^\ominus > 0$ ,反应自发正向进行;若  $\epsilon^\ominus < 0$ ,反应逆向进行。

**例 8-6** 在标准状态下,金属 Cu 能否和  $\text{FeCl}_3$  起反应?

**解:**如果发生反应,反应式为



查表得  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$      $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$

所以  $\text{Fe}^{3+}$  和 Cu 分别是较强的氧化剂与较强的还原剂,  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  分别是较弱的还原剂和较弱的氧化剂。

$$\begin{aligned}\epsilon^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ &= 0.771 \text{ V} - 0.337 \text{ V} = 0.434 \text{ V}\end{aligned}$$

因为  $\epsilon^\ominus > 0$

所以反应能自发进行。

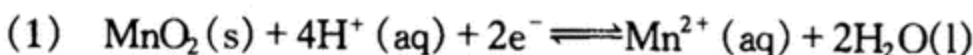
用  $\varphi^\ominus$  值只能判断在标准状态下氧化还原反应的方向。在非标准状态下要用  $\varphi$  值来判断氧化还原反应的方向,即  $\epsilon > 0$  或  $\varphi_{(+)} > \varphi_{(-)}$ ,反应正向自发进行。若  $\epsilon < 0$ ,反应逆向进行。

**例 8-7** 试判断下列反应:



(1)在 298.15 K 时,标准状态下反应能否自发向右进行? (2)实验室中能否用  $\text{MnO}_2$  与浓 HCl 反应制取  $\text{Cl}_2$ ?

**解:**查  $\varphi^\ominus$  表



$$\varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1.23 \text{ V}$$



$$\epsilon^\ominus = \varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$$

$$= 1.23 \text{ V} - 1.36 \text{ V} = -0.13 \text{ V} < 0$$

所以在标准状态下,上述反应不能自发向右进行。

(2)实验室制取  $\text{Cl}_2$  时,用的是浓  $\text{HCl}$  ( $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。根据奈斯特公式可计算出两电对非标准状态下的电极电势。

在浓  $\text{HCl}$  中  $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-) = 12.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

且假定  $c(\text{Mn}^{2+})$  和  $p(\text{Cl}_2)$  是在标准状态下

$$\begin{aligned} \text{则} \quad \varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{\bar{c}^4(\text{H}^+)}{\bar{c}(\text{Mn}^{2+})} \\ &= 1.23 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{(12.00)^4}{1} = 1.36 \text{ V} \\ \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}{\bar{c}^2(\text{Cl}^-)} \\ &= 1.36 \text{ V} + \frac{0.0592 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{(12.00)^2} = 1.30 \text{ V} \\ \epsilon &= \varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) - \varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) \\ &= 1.36 \text{ V} - 1.30 \text{ V} = 0.06 \text{ V} > 0 \end{aligned}$$

所以实验室中可用  $\text{MnO}_2$  和浓  $\text{HCl}$  反应制取  $\text{Cl}_2$ 。由于差值不大,为使反应顺利进行还需加热。

请注意:当有关电对  $\varphi^\ominus$  值相差较大,且不受介质及生成沉淀或配合物的影响时,可用  $\epsilon^\ominus$  来判断反应方向。当有关电对  $\varphi^\ominus$  值相差较小,且受介质及生成沉淀和配合物的影响时,一定要用  $\epsilon$  来判断反应的方向。有人提出如下规则:若反应中没有沉淀或配合物生成时,  $\epsilon^\ominus > 0.2 \text{ V}$ , 反应一般正向进行;  $\epsilon^\ominus < -0.2 \text{ V}$ , 反应一般逆向进行;  $-0.2 \text{ V} \leq \epsilon^\ominus \leq 0.2 \text{ V}$ , 反应可能正向也可能逆向进行,此时必须考虑浓度的影响,要用  $\epsilon$  来判断反应方向。

#### 8.4.2 判断氧化还原反应进行的次序

在生产和科研中常能遇到这样的问题,在某一溶液中同时存在多种离子,这些离子都能和所加入的还原剂(或氧化剂)发生反应。例如在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}^{2+}$  的混合溶液中加入  $\text{Zn}$ , 则  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  都可以被  $\text{Zn}$  还原。即:



这两种离子同时被还原呢? 还是按一定的先后次序被还原呢?

查表得:  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ ;  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$ ;  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$

$$\begin{aligned} \epsilon_1^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= -0.440 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 0.323 \text{ V} \\ \epsilon_2^\ominus &= \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= +0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 1.10 \text{ V} \end{aligned}$$

由计算知  $\epsilon_1^\ominus < \epsilon_2^\ominus$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  首先被还原。随着  $\text{Cu}^{2+}$  浓度不断下降,从而导致  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  不断下



降。当降低到  $\text{Fe}^{2+}$  开始还原的电极电势时(若开始时,  $c(\text{Fe}^{2+}) = c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),

$$\text{即 } \varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

此时  $\text{Cu}^{2+}$  离子的浓度为

$$\begin{aligned} \lg c(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{2}{0.0592} [\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})] \\ &= \frac{2}{0.0592} \text{V} (-0.440 \text{ V} - 0.337 \text{ V}) = -26.25 \end{aligned}$$

所以  $c(\text{Cu}^{2+}) = 5.62 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

计算表明,当  $\text{Fe}^{2+}$  开始被 Zn 还原时,可以认为  $\text{Cu}^{2+}$  实际上已被还原完全。这说明在一定条件下,氧化还原反应首先发生在电极电势差值最大的两个电对之间,差值越大,反应越完全。应该说明的是,有些氧化还原反应速度比较缓慢(即动力学原因),电极电势差值虽大,不一定反应速度就快;只根据电极电势来判断氧化还原反应次序,有时会与实际中观察到的反应先后次序不符,在这种情况下还应考虑反应速度的影响,否则容易得出错误的结论。

### 8.4.3 选择氧化剂和还原剂

在生产和科学实验中,有时只需要对一个试样的某一(或某些)组分进行选择性的氧化或还原处理,而要求试样中其它组分不发生氧化还原反应。这可对各组分有关电对的标准电极电势数据进行考查和比较,从而选出合适的氧化剂或还原剂。

**例 8-8** 在含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  3 种离子的混合液中,欲使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ,而不使  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  氧化,常用的氧化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KMnO}_4$ ,哪一个符合上述要求?

解:先查表得:

$$\begin{aligned} \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) &= 0.5345 \text{ V} & \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 0.771 \text{ V} \\ \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) &= 1.065 \text{ V} & \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) &= 1.36 \text{ V} \\ \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) &= 1.51 \text{ V} \end{aligned}$$

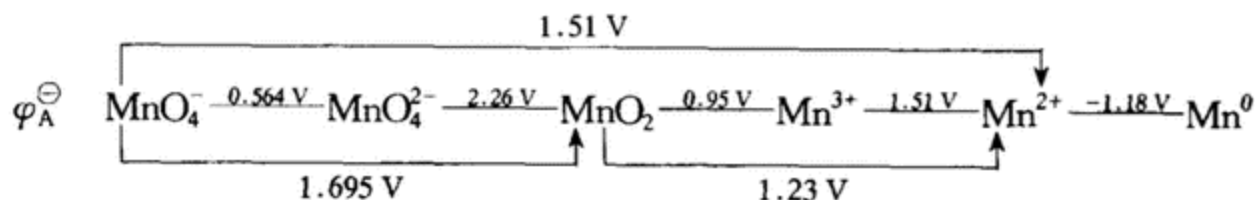
欲使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ ,而  $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  不被氧化,则应选用标准电极电势值在 0.5345V 到 1.065V 之间电对的氧化态物质。显然选用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  作为氧化剂能符合要求。

在分析化学中,需要从含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的混合液中作个别离子定性鉴定时,常用  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  将  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ ,再用  $\text{CCl}_4$  将  $\text{I}_2$  萃取出来,就基于此原理。

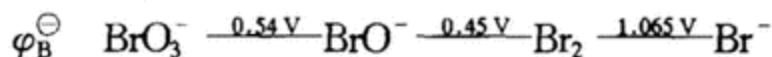
### 8.4.4 元素的电势图及其应用

许多元素存在着多种氧化态,为了直观了解各氧化态之间的关系,可以把元素各种电对的标准电极电势,由高氧化态向低氧化态顺序以图的形式表示出来,这种表明元素氧化态之间电势变化的关系图叫元素电势图。

例如,锰元素在酸性介质中的电势图:



溴元素在碱性介质中的电势图:



图中,线上的数值是相应电对的标准电极电势。

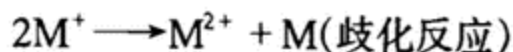
由于元素电势图直观地反映了元素各氧化态间的电势关系,在化学上应用较广,现介绍下述应用。

①判断哪一种氧化态可自发的发生歧化反应。

歧化反应,即同一种元素中一部分原子或离子被氧化,另一部分原子或离子被还原的反应。

如:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HCl}$  (歧化反应是自身氧化还原反应的一种特殊类型)

在电势图:  $\text{M}^{2+} \xrightarrow{\varphi_{\text{左}}^\ominus} \text{M}^+ \xrightarrow{\varphi_{\text{右}}^\ominus} \text{M}$  中,  $\text{M}^+$  是氧化数居中的物质。若  $\text{M}^+$  的  $\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$ , 则  $\text{M}^+$  会在水溶液中自动歧化成  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}$ 。



若  $\text{M}^+$  的  $\varphi_{\text{右}}^\ominus < \varphi_{\text{左}}^\ominus$ , 则  $\text{M}^+$  不能自动歧化成  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}$ , 相反  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}$  却可相互作用生成  $\text{M}^+$ 。



在酸性介质中,  $\text{MnO}_4^{2-}$  的  $\varphi_{\text{右}}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) = 2.26\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{左}}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) = 0.564\text{ V}$ ,  $\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$ , 所以  $\text{MnO}_4^{2-}$  在酸性溶液中会发生下列歧化反应:



为什么  $\varphi_{\text{右}}^\ominus > \varphi_{\text{左}}^\ominus$  时会发生歧化反应呢? 其原因是: 若将歧化反应设计成原电池, 上述反应的电池电动势是:

$$\begin{aligned} \epsilon^\ominus &= \varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus = \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2) - \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}) \\ &= 2.26\text{ V} - 0.564\text{ V} = 1.696\text{ V} > 0 \end{aligned}$$

所以, 反应能自发进行,  $\text{MnO}_4^{2-}$  在酸性溶液中不能稳定存在。

因此, 在元素电势图中,  $\epsilon^\ominus = \varphi_{\text{右}}^\ominus - \varphi_{\text{左}}^\ominus$ ,  $\epsilon^\ominus > 0$  能发生歧化反应, 且  $\epsilon^\ominus$  越大, 歧化反应越完全。

②根据某些已知电对的  $\varphi^\ominus$  值, 求算未知电对的  $\varphi^\ominus$  值。例如, 溴元素在碱性介质中的电势图:



求算  $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ 。



理论上标准自由能变和电对标准电极电势关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -nF\varphi^\ominus$$

可分几步进行: 设  $n_1, n_2, n_3, \dots$  代表相邻电对中电子转移数,  $\varphi_1^\ominus, \varphi_2^\ominus, \varphi_3^\ominus, \dots$  代表相邻电对的标准电极电势。

$$1) \Delta_r G_{m,1}^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus \quad \text{BrO}_3^- \longrightarrow \text{BrO}^-$$

$$2) \Delta_r G_{m,2}^\ominus = -n_2 F \varphi_2^\ominus \quad \text{BrO}^- \longrightarrow \text{Br}_2$$

$$3) \Delta_r G_{m,3}^\ominus = -n_3 F \varphi_3^\ominus \quad \text{Br}_2 \longrightarrow \text{Br}^-$$

$$4) \Delta_r G_m^\ominus = -(n_1 + n_2 + n_3) F \varphi^\ominus \quad \text{BrO}_3^- \longrightarrow \text{Br}^-$$

$n_1 + n_2 + n_3$  代表不相邻电对中电子转移的总数。  $\varphi^\ominus$  为未知标准电极电势, 按照盖斯定律:

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \Delta_r G_{m,3}^\ominus$$

即  $-(n_1 + n_2 + n_3) F \varphi^\ominus = -n_1 F \varphi_1^\ominus - n_2 F \varphi_2^\ominus - n_3 F \varphi_3^\ominus$

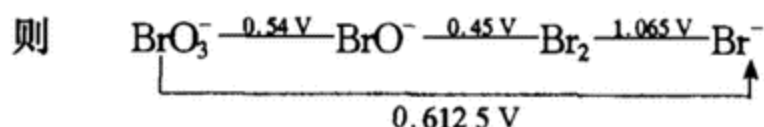
所以  $\varphi^\ominus = \frac{n_1 F \varphi_1^\ominus + n_2 F \varphi_2^\ominus + n_3 F \varphi_3^\ominus}{(n_1 + n_2 + n_3) F} = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + n_3 \varphi_3^\ominus}{n_1 + n_2 + n_3}$

列表如下:

电极反应式	$n$	$\varphi^\ominus$	$n\varphi^\ominus$
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	4	0.54 V	$4 \times 0.54 \text{ V}$
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Br}_2 + 2\text{OH}^-$	1	0.45 V	$1 \times 0.45 \text{ V}$
$\frac{1}{2}\text{Br}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^-$	1	1.065 V	$1 \times 1.065 \text{ V}$
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	6	0.6125 V	3.675 V

所以  $\varphi^\ominus = \frac{3.675 \text{ V}}{6} = 0.6125 \text{ V}$

这样  $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = 0.6125 \text{ V}$



若有  $i$  个相邻电对, 则有:

$$\varphi^\ominus = \frac{n_1 \varphi_1^\ominus + n_2 \varphi_2^\ominus + \cdots + n_i \varphi_i^\ominus}{n_1 + n_2 + \cdots + n_i}$$

例 8-9 根据上图判断在碱性溶液中  $\text{Br}_2$  能否发生歧化反应生成  $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$ 。

解: 首先求出  $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2)$

$$\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = \frac{4 \times 0.54 \text{ V} + 1 \times 0.45 \text{ V}}{4 + 1} = 0.52 \text{ V}$$

所以  $\varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) > \varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2)$

$\text{Br}_2$  在碱性溶液中能歧化为  $\text{BrO}_3^-$  和  $\text{Br}^-$ 。

例如, 工业上用海水制溴, 先是通  $\text{Cl}_2$ , 置换出单质  $\text{Br}_2$ , 然后用空气吹出, 再用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液吸收, 得到  $\text{NaBr}$  和  $\text{NaBrO}_3$ 。



最后用酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )酸化, 则单质  $\text{Br}_2$  从溶液中析出。



溴元素在酸性介质中的电势图:



因为  $\varphi_{\text{右}}^\ominus < \varphi_{\text{左}}^\ominus$ , 这是个逆歧化反应。

$$\begin{aligned}\epsilon^{\ominus} &= \varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) - \varphi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) \\ &= 1.52 \text{ V} - 1.065 \text{ V} = 0.455 \text{ V} > 0\end{aligned}$$

所以,上述析出  $\text{Br}_2$  反应能正向进行。

注意:两个反应的介质不同,所查电势图应该不同。

## 8.5 氧化还原反应进行的程度

### 8.5.1 电池电动势和氧化还原反应吉布斯自由能变的关系

在第五章已介绍过,在等温等压过程中,体系自由能的减小等于对外做的最大有用功(即非体积功)。对于以氧化还原反应设计成的原电池来说,最大有用功就是电功  $W'$ 。

$$W' = nF\epsilon$$

热力学研究在恒温恒压下

$$W' = -\Delta_r G_m \quad (8-4)$$

所以

$$\Delta_r G_m = -nF\epsilon$$

式中,  $n$  为电池反应式中转移的电子数;  $F$  为法拉第常数( $=96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$ )。

若电池反应是在标准状态下进行,则式(8-4)可写为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nF\epsilon^{\ominus} \quad (8-5)$$

根据式(8-5)测出原电池电动势就可求出吉布斯自由能变。反之,已知某氧化还原反应的自由能变化值,就可以求出该反应所构成的原电池的电动势,并求出某些离子的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  值。

**例 8-10** (1)求出 298.15 K 时原电池



的标准自由能变  $\Delta_r G_m^{\ominus}$ ; (2)若已知  $\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}, \text{aq}) = 65.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 求  $\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq})$ 。

**解:** (1)  $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$

$$\begin{aligned}\epsilon^{\ominus} &= \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) \\ &= 0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = 1.100 \text{ V}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^{\ominus} &= -nF\epsilon^{\ominus} = -2 \times 96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1.10 \text{ V} = -212.27 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -212.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

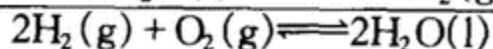
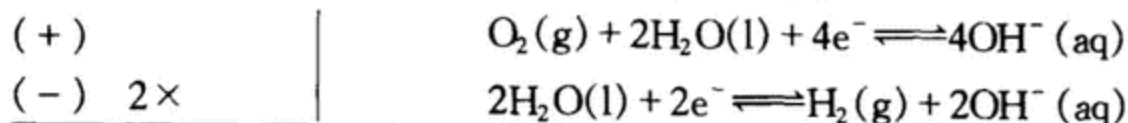
$$(2) \Delta_r G_m^{\ominus} = [\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) + \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Cu}, \text{s})] - [\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Zn}, \text{s}) + \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}, \text{aq})]$$

$$\text{所以 } \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}, \text{aq}) = -212.27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + (65.52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -146.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

**例 8-11** 有电池反应  $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ , 已知  $\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -237.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 求反应的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  和  $\epsilon^{\ominus}$ 。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta_r G_m^{\ominus} &= [2\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] - [2\Delta_r G_m^{\ominus}(\text{H}_2, \text{g}) + \Delta_r G_m^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= 2 \times (-237.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -474.36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

如果电池反应是在碱性溶液中进行,正极减负极得:



因为  $n = 4$   $\Delta_r G_m^\ominus = - n F \epsilon^\ominus$

所以  $\epsilon^\ominus = \frac{-\Delta_r G_m^\ominus}{nF} = \frac{474.36 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{4 \times 96485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.229 \text{ V}$

用标准电极电势计算, 则  $\epsilon^\ominus = \varphi_{(\text{O}_2/\text{OH}^-)}^\ominus - \varphi_{(\text{H}_2/\text{OH}_2)}^\ominus$   
 $= 0.401 \text{ V} - (-0.828 \text{ V}) = 1.229 \text{ V}$

计算结果是一样的。以上电池即宇宙飞船上所用的氢氧燃料电池。

### 8.5.2 氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应进行的程度可以由它的标准平衡常数看出。在第五章讨论过标准吉布斯自由能变和标准平衡常数的关系。

$$\Delta_r G_m^\ominus = - RT \ln K^\ominus \text{ 或 } \Delta_r G_m^\ominus = - 2.303 RT \lg K^\ominus$$

氧化还原反应原则上均能组成原电池, 由式(8—5)  $\Delta_r G_m^\ominus = - n F \epsilon^\ominus$ , 将上两式合并则得:

$$n F \epsilon^\ominus = 2.303 RT \lg K^\ominus$$

在 298.15 K 时, 则有:

$$\lg K^\ominus = \frac{n \epsilon^\ominus}{0.0592 \text{ V}} \text{ 或 } \epsilon^\ominus = \frac{0.0592 \text{ V}}{n} \lg K^\ominus \quad (8-6)$$

例 8-12 试计算反应



在 298.15 K 时进行的程度。如在平衡时,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 那么  $c(\text{Cu}^{2+})$  约为多少?

解:  $\epsilon^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$   
 $= 0.337 \text{ V} - (-0.44 \text{ V}) = 0.777 \text{ V}$

$$n = 2, \quad \lg K^\ominus = \frac{2 \times 0.777 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}} = 26.25$$

$$K^\ominus = 1.78 \times 10^{26}$$

计算说明: 因  $K^\ominus$  很大, 平衡时  $c(\text{Cu}^{2+})$  约为  $10^{-26} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  左右, 反应向右进行得很完全。

例 8-13 在 298.15 K 时反应



标准态  $\epsilon^\ominus = 0.010 \text{ V}$ , 求平衡常数  $K^\ominus$ ; 如果起始  $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 那么平衡时  $c(\text{Pb}^{2+})$  和  $c(\text{Sn}^{2+})$  各为多少?

解: 因为  $\epsilon^\ominus = 0.010 \text{ V}$ ,  $n = 2$

$$\text{所以 } \lg K^\ominus = \frac{n \epsilon^\ominus}{0.0592 \text{ V}} = \frac{2 \times 0.010 \text{ V}}{0.0592 \text{ V}} = 0.3378$$

$$K^\ominus = 2.18$$

又 因为  $\frac{\bar{c}(\text{Sn}^{2+})}{\bar{c}(\text{Pb}^{2+})} = K^\ominus$

设平衡时  $c(\text{Sn}^{2+}) = x$  则  $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.5 - x$

那么,  $\frac{x}{1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - x} = 2.18$



所以  $x = c(\text{Sn}^{2+}) = 1.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 $c(\text{Pb}^{2+}) = 1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 1.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.47 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

由以上两例的计算说明,一个氧化还原反应的  $\epsilon^\ominus$  越大,  $K^\ominus$  值也越大,表示反应进行的越完全。反之,  $\epsilon^\ominus$  越小,  $K^\ominus$  值也越小,反应进行的越不完全。

### 思考题

1. 确定下列化合物(1)中的硫、(2)中的铬、(3)中的氧、(4)中的氢、(5)中的氮的氧化数:

(1)  $\text{K}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

(2)  $\text{CrCl}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

(3)  $\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$

(4)  $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CaH}_2$ 、 $\text{NaH}$

(5)  $\text{NH}_3$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$

2. 何谓电极电势? 能否测定电极的绝对电极电势? 为什么? 何谓标准电极电势?  $\varphi^\ominus$  表中列出的各电对的  $\varphi^\ominus$  值表示什么含义?

3. 什么叫自身氧化还原反应、歧化反应? 举例说明。

4. 利用  $\varphi^\ominus$  值, 回答下列问题:

(1) 有金属铁存在,  $\text{Fe}^{3+}$  能否稳定?

(2)  $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  能否共存?

(3) 有金属 Sn 存在,  $\text{Sn}^{2+}$  能否稳定?

(4) 含有  $\text{Fe}^{3+}$  的酸性溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  可能发生什么反应?

(5) 铁与稀盐酸反应能否生成氯化亚铁?

(6) 硝酸与铁反应能否生成硝酸亚铁?

(7) 锌、铁能否从稀硝酸中置换出氢气?

(8) 用浓硫酸同溴化物反应能否制取纯  $\text{HBr}$ ?

(9) 为什么金属铁在潮湿的环境中易被腐蚀?

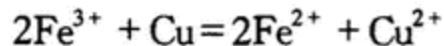
(10) 为何  $\text{KMnO}_4$  不能用盐酸来调解介质的酸度?

(11) 说明  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{MnO}_2$  与盐酸反应生成  $\text{Cl}_2$  的反应趋势。

5. 在实验室中为什么不能长久保存硫化氢、硫化钠和亚硫酸钠的溶液?

6. 选择题(将惟一正确答案号填入括号中)

(1) 在标准状态下根据下列反应构成原电池, 其电池符号为( )。



①  $(-)\text{Fe}^{3+}|\text{Fe}^{2+}||\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}(+)$       ②  $(-)\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}||\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}(+)$

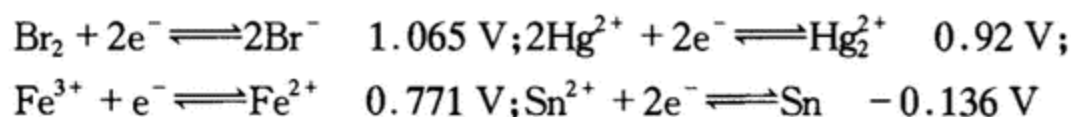
(2) 下列叙述中正确的是( )

① 因为  $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$  的  $\varphi^\ominus$  值为  $1.36 \text{ V}$ , 则  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-$  的  $\varphi^\ominus$  值为  $0.68 \text{ V}$ 。

② 含氧酸根的氧化能力通常随溶液的 pH 减小而增强。

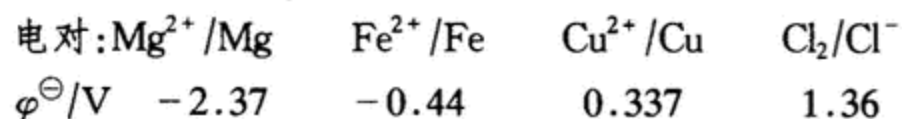
③铜锌原电池的  $\epsilon = 1.25 \text{ V}$ , 原因在于  $\text{Cu}^{2+}$  浓度大于  $\text{Zn}^{2+}$  浓度。

(3) 根据下列标准电极电势, 指出在标准状态时不可能共存于同一溶液的是( )



①  $\text{Br}_2$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$ ; ②  $\text{Br}^-$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ; ③  $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ; ④  $\text{Sn}$  和  $\text{Fe}^{3+}$

(4) 已知电对与  $\varphi^\ominus$



若在  $\text{MgCl}_2$  与  $\text{CuCl}_2$  的混合溶液中加入一铁钉, 将生成( )

①  $\text{Mg}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}_2$ ; ②  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Cu}$ ; ③  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{Mg}$ ; ④  $\text{Mg}$  和  $\text{H}_2$

(5) 已知  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$  及  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$ 。若在  $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  中加入  $\text{KCl}$ , 使其变成  $\text{Ag, AgCl} | \text{KCl}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ , 则其电极电势将( )。

① 增加  $0.2223 \text{ V}$ ; ② 减小  $0.2223 \text{ V}$ ; ③ 增加  $0.5767 \text{ V}$ ; ④ 降低  $0.5767 \text{ V}$

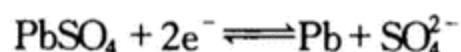
(6) 在一自发进行的电极反应的方程式中, 若诸物质所得(失)电子数同时增大几倍时, 则此电极反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\varphi$  各为( )。

① 变小和不变; ② 变小和变大; ③ 变大和不变; ④ 变大和变小

(7) 今有氢电极  $\text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{H}^+(x)$ , 该电极中是由弱酸  $c(\text{HA}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  及其钾盐  $c(\text{KA}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  所组成的缓冲溶液。若将此氢电极与另一电极组成原电池, 测得电动势  $\epsilon = 0.38 \text{ V}$ 。并已知负极的  $\varphi = -0.65 \text{ V}$ , 则该氢电极的  $\text{pH}$  及弱酸的电离常数各为( )。

①  $3.56$  和  $2.7 \times 10^{-4}$ ; ②  $4.56$  和  $2.7 \times 10^{-5}$ ; ③  $4.56$  和  $7.0 \times 10^{-10}$ ; ④  $3.56$  和  $7.0 \times 10^{-8}$

(8) 已知电对  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$  的  $\varphi^\ominus = -0.126 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{PbSO}_4) = 1.6 \times 10^{-8}$ , 则下列电对的  $\varphi^\ominus$  为( )。



①  $-0.357 \text{ V}$ ; ②  $-0.582 \text{ V}$ ; ③  $0.582 \text{ V}$ ; ④  $0.357 \text{ V}$

(9) 在标准条件下, 下列反应均向正方向进行:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ = 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$



它们中间最强的氧化剂和最强的还原剂是( )。

①  $\text{Sn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ; ②  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{Sn}^{2+}$ ; ③  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Sn}^{4+}$ ; ④  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$

7. 多选题(将正确答案用  $\checkmark$  标明)

(1) 当  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  分解产生  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  时, ( ) 元素被氧化? ( ) 元素被还原?

①  $\text{H}$ ; ②  $\text{N}$ ; ③  $\text{Cr}$ ; ④  $\text{O}$

(2) 对于由下列反应构成的原电池来说, 欲使其电动势增加, 可采取的措施有( )。



① 降低  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度; ② 增加  $\text{Ag}^+$  的浓度; ③ 加大锌电极; ④ 降低  $\text{Ag}^+$  的浓度

(3) 根据在标准态时下列反应皆正向进行, 判断  $\varphi^\ominus$  最小的电对是( )。



① $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ; ② $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ; ③ $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

其中最强的还原剂是( )

① $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ; ② $\text{Cr}^{3+}$ ; ③ $\text{Fe}^{3+}$ ; ④ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

(4) 据公式  $\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.0592}$  判断, 溶液中氧化还原反应的平衡常数  $K^\ominus$  ( )。

①与浓度无关; ②与浓度有关; ③与温度无关; ④与反应式书写有关

(5) 根据下列电势图判断, 能自发进行的反应是( )。



① $\text{Au} + \text{Au}^+ \longrightarrow 2\text{Au}^{3+}$ ; ② $\text{Au}^{3+} + 2\text{Au} \longrightarrow 3\text{Au}^+$ ; ③ $2\text{Au} \longrightarrow \text{Au}^+ + \text{Au}^{3+}$ ; ④ $3\text{Au}^+ \longrightarrow \text{Au}^{3+} + 2\text{Au}$ ;

以上能自发进行的反应构成的原电池, 其标准电动势为( )

①1.50 V; ②3.09 V; ③0.27 V; ④0.38 V

由以上电势图求算  $\text{Au}^{3+}/\text{Au}$  的  $\varphi^\ominus$  为( )

①3.09 V; ②1.03 V; ③1.50 V; ④2.25 V

(6) 在含有  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  的混合溶液中

(a) 只还原  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  而不还原  $\text{Zn}^{2+}$ , 应选( )作还原剂;

(b) 只还原  $\text{Cu}^{2+}$  而不还原  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ , 应选( )作还原剂;

①Cu; ②Pb; ③Cd; ④KI

## 习 题

1. 下列反应哪些需要氧化剂? 哪些需要还原剂?

(1) $\text{ClO}^- \longrightarrow \text{Cl}^-$ ; (2) $\text{MnO}_2 \longrightarrow \text{Mn}^{2+}$ ; (3) $\text{MnO}_4^- \longrightarrow \text{MnO}_2$ ; (4) $\text{I}_2 \longrightarrow \text{IO}_3^-$ ; (5) $\text{Sn}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{Sn}^{2+}$ ; (6) $\text{H}_2\text{S} \longrightarrow \text{SO}_4^{2-}$ ; (7) $\text{Cu}_2\text{S} \longrightarrow \text{Cu}^{2+}$ ; (8) $\text{As}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{H}_3\text{AsO}_4$ ; (9) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_2$ ; (10) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

2. 用离子电子法配平下列反应:

(1) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$  (酸性介质)

(2) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

(3) $\text{I}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{I}^- + \text{IO}_3^-$

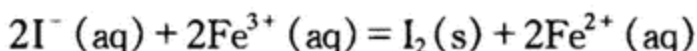
(4) $\text{MnO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{O}_2$  (酸性介质)

(5) $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{BiO}_3^- + \text{Cl}^-$  (碱性介质)

3. 根据  $\varphi^\ominus$  值的大小, 把下列物质按氧化性由强到弱的次序排列, 把括号内的物质按还原性由强到弱的次序排列。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  ( $\text{Cr}^{3+}$ )、 $\text{FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^{2+}$ )、 $\text{Cl}_2$  ( $\text{Cl}^-$ )、 $\text{KMnO}_4$  ( $\text{Mn}^{2+}$ )、 $\text{SnCl}_4$  ( $\text{Sn}^{2+}$ )、

$\text{I}_2(\text{I}^-)$ 、 $\text{CuSO}_4(\text{Cu})$ 、 $\text{H}^+(\text{H}_2)$ 、 $\text{Br}_2(\text{Br}^-)$ 、 $\text{F}_2(\text{F}^-)$ 、 $\text{Al}^{3+}(\text{Al})$ 、 $\text{Mg}^{2+}(\text{Mg})$ 。

4. 将下列反应组成原电池(温度为 298.15 K):



(1) 计算原电池的标准电动势;

(2) 计算反应的标准自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(3) 写出该原电池的电池符号。

5. 根据标准电极电势解释:

(1) 氧的氧化能力在酸性溶液中较强;

(2)  $\text{SnCl}_2$  溶液久置会失去还原性;

(3)  $\text{FeSO}_4$  溶液长期放置会变黄,在碱性条件下更快;

(4) 在酸性条件下,  $\text{I}_2$  能否将  $\text{H}_2\text{SO}_3$  氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ ?

(5) 在酸性溶液中,  $\text{Sn}^{4+}$  能否氧化  $\text{H}_2\text{O}_2$ ?

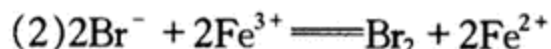
6. 写出下列电池的电极反应、电池反应,并计算各电极的电极电势及电池的电动势。

(1)  $(-)\text{Pt}, \text{H}_2(101.325 \text{ kPa}) | \text{HAc}(0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Sn}^{4+}(0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Sn}^{2+}(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pt}(+)$

(2)  $(-)\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Fe}^{2+}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{MnO}_4^-(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{Mn}^{2+}(10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{H}^+(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Pt}(+)$

(3)  $(-)\text{Pt}, \text{H}_2(50.65 \text{ kPa}) | \text{H}^+(0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) || \text{Cl}^-(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{AgCl} | \text{Ag}(+) [K_{sp}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}]$

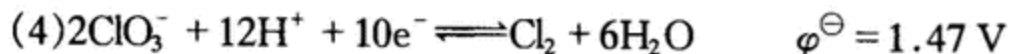
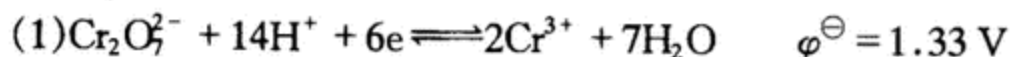
7. 用标准电极电势判断下列反应的方向。

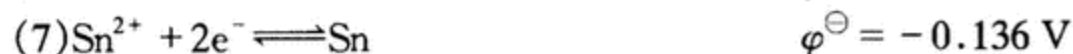
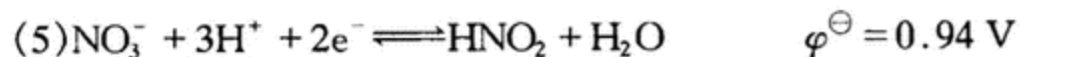


8. 用计算说明  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  需用浓  $\text{HCl}(12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  与之作用才能顺利生成氯气,并计算该反应在 298 K 时平衡常数。(其它物质均为标准态)

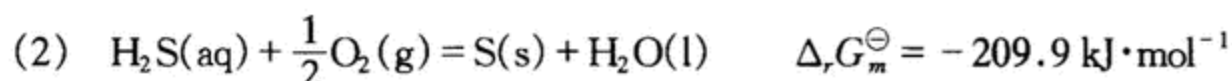
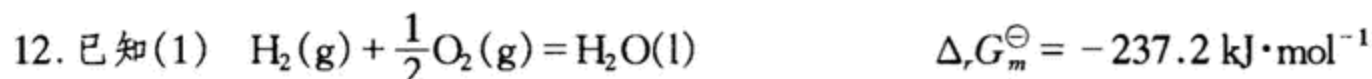
9. 将铜片插入盛有  $c(\text{CuSO}_4) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液的烧杯中,银片插入盛有  $c(\text{AgNO}_3) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  溶液的烧杯中。(1) 写出该电池的符号;(2) 求出该电池的电动势;(3) 若加氨水于  $\text{CuSO}_4$  溶液中,电动势如何变化? 若加氨水于  $\text{AgNO}_3$  溶液中,情况又将怎样(定性回答)?

10. 标准状态下  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  哪些能被  $\text{pH}=0$  的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  或  $\text{KMnO}_4$  氧化? 已知  $\varphi^\ominus$  如下:





11. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.159 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V}$ ,  $2\text{Cu}^+ = \text{Cu} + \text{Cu}^{2+}$ , 求  $298.15 \text{ K}$  时反应的平衡常数。



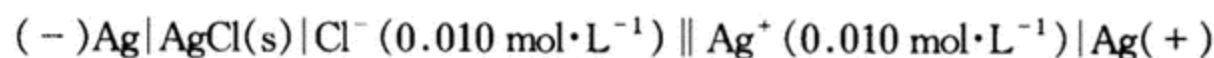
将以上两反应设计为原电池, 计算两电池的  $\epsilon^\ominus$  及  $\varphi^\ominus(\text{S}/\text{H}_2\text{S})$ 。(不查标准电极电势表计算)

13. 计算反应  $\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  的平衡常数, 若初始  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 平衡时  $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求  $\text{Fe}^{2+}$  的转化率。

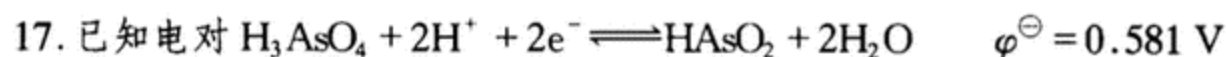
14. 已知  $\varphi^\ominus(\text{PbSO}_4/\text{Pb}) = -0.355 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262 \text{ V}$ , 计算  $\text{PbSO}_4$  的  $K_{sp}^\ominus$ 。

15. 在含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}^+$  离子溶液中加入  $\text{KI}$  达到平衡  $c(\text{I}^-) = c(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 已知  $K_{sp}^\ominus(\text{CuI}) = 1.1 \times 10^{-12}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.159 \text{ V}$ , 求  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$ 。

16. 已知原电池:

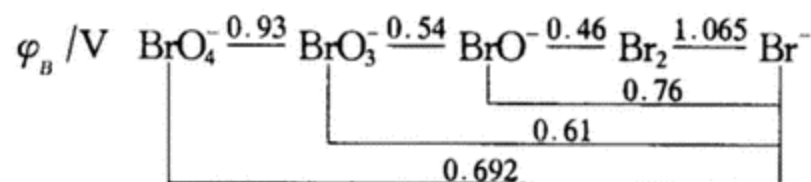


电池电动势  $\epsilon = 0.34 \text{ V}$ , 求  $K_{sp}^\ominus(\text{AgCl})$ 。



(1) 写出两电对组成原电池的电池反应的离子方程式, 并求出标准状态下电池的  $\epsilon^\ominus$ ; (2) 求反应的  $K^\ominus$ ; (3) 求反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ; (4) 若溶液的  $\text{pH} = 5$  (其它条件不变) 时反应的方向如何及  $\Delta_r G_m$ 。

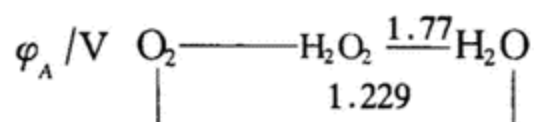
18. 根据下列电势图



(1) 用不同途径求得  $\varphi^\ominus(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$ , 并与图中数据对照。

(2) 指出哪个氧化态能发生歧化反应, 并指出歧化产物。

19. 酸性溶液中氧元素的电势图





(1) 计算  $\varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ ; (2) 判断  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液稳定性。

20. 如果下列原电池的电动势  $\epsilon$  为 0.30V。

$(-)\text{Pb}|\text{Pb}^{2+} (? \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}) \parallel \text{Sn}^{2+} (1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}), \text{Sn}^{4+} (0.80 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})|\text{Pt}(+)$

则  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度应该是多少?

21. 298.15 K 时在  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  的混合溶液中加入 NaOH 时, 有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀生成 (假设无其它反应发生)。当沉淀反应达到平衡时, 保持  $c(\text{OH}^{-}) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 求  $\varphi^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$  为多少?

## 第九章

# 原子结构与元素周期系

**内容提要** 实物粒子具有波动性和微粒性,从而提出了著名的薛定谔方程,求解此方程,使人们认识到核外电子的运动状态。通过对核外电子排布规律的了解,从本质上认识元素性质变化的周期性。

前面几章主要应用宏观理论解释了物质的一些性质和化学反应规律,但是要想解释物质的性质和变化规律的实质,就必须从原子结构入手。原子(直径约为  $10^{-10}\text{m}$ )是由带正电荷的原子核和绕核运动的带负电荷的电子构成。原子核占有原子的几乎全部质量,原子核是由带正电荷的质子和不带电荷的中子构成。迄今经 IUPAC 正式公布的已有 109 种元素(和已合成的 110、111 和 112 号元素)。正是由这些有限的元素经过各种化学反应,构成了千差万别的物质,组成了无穷的宇宙。由于化学反应不涉及原子核的变化,只是改变了核外电子的运动状态,因此,研究化学反应和物质性质,只要研究原子核外的电子排布和运动规律就可以了。本章主要讨论实物粒子的运动特征、原子核外电子排布和运动规律、元素周期表和元素性质变化的周期律。

### 9.1 实物粒子的运动特征

#### 9.1.1 氢原子光谱

白光由各种不同波长的可见光复合而成,经过棱镜后,形成红橙黄绿青蓝紫连续的彩色光谱,称为连续光谱。

在抽成真空的放电管中充入氢气,通过高压放电,氢原子被激发后所发出的光,经过棱镜分光可得到氢原子光谱(图 9-1)。这种光谱是不连续的,称为线状光谱。

1885 年瑞士科学家巴尔麦(J. Balmer)在观察氢原子的可见光区的谱线时,发现谱线的频率符合下列经验公式:

$$\nu = R_H c \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (9-1)$$

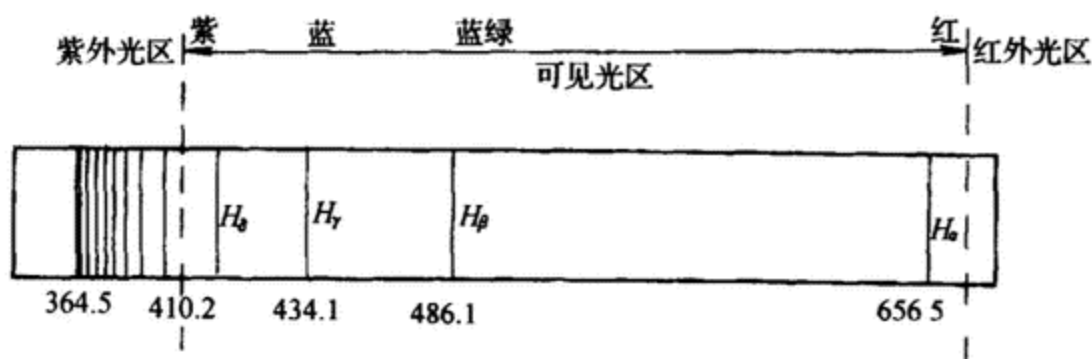


图 9-1 氢原子光谱

式中,  $\nu$  为频率,  $R_H$  为里德堡(Rydberg)常数, 其值为  $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$  (或  $R_H c = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ),  $c$  为光速,  $n$  为大于 2 的正整数, 3、4、5……

可见光区所涉及的  $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$  一系列谱线被称为巴尔麦系。

后来拉曼(Lyman)在紫外区域, 派兴(Paschen)、勃拉克特(Bracket)及芬特(Pfund)在红外区域找到若干组谱线, 它们都可以用下列的一般公式来表示:

$$\nu = R_H c \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9-2)$$

式中,  $n_1$ 、 $n_2$  都是正整数, 且  $n_2 > n_1$ 。对拉曼系  $n_1 = 1$ , 巴尔麦系  $n_1 = 2$ , 派兴系  $n_1 = 3$ , ……

对于如何解释氢原子光谱中谱线具有规律性这一实验事实, 当时的卢瑟福(E. Rutherford)对核原子模型无能为力。因为按照经典电磁学理论, 如果电子绕核作高速圆周运动, 应该不断地以电磁波形式辐射出能量, 原子光谱应该是连续的, 电子失去能量后, 将不断地向核靠近, 并最后坠入原子核, 使原子不复存在, 而实际上氢原子有稳定状态, 原子既没有毁灭, 原子光谱也不是连续的, 而是线状的。直到玻尔(N. Bohr)提出的原子结构的新理论才解决了这个矛盾, 也解释了氢原子光谱的规律。

### 9.1.2 玻尔原子模型

1913 年丹麦青年物理学家玻尔在卢瑟福核原子模型的基础上, 又接受了刚刚萌芽的普朗克(M. Planck)量子论(1900 年)和爱因斯坦(A. Einstein)的光子学说(1905 年)最新成就, 提出了氢原子结构理论。

1900 年普朗克在解释黑体辐射规律时, 提出了量子化概念。黑体是指一种能全部吸收各种波长的辐射的理想物体。黑体的辐射是由构成黑体的带电微粒进行简谐振动而产生的, 这些微粒称为谐振子。普朗克量子理论认为: 谐振子吸收能量和辐射能量是不连续的, 是按照一个基本量或基本量的整数倍吸收和辐射的, 这种情况称为能量的量子化。能量的最小基本量称为量子。

1905 年爱因斯坦为了解释光电效应, 推广了普朗克的量子论, 提出光量子学说, 光量子学说认为: 光不仅是一种波, 而且具有粒子性, 从实验可得出光子的能量  $E$  和辐射能的频率  $\nu$  成正比, 即

$$E = h\nu$$

光子的动量  $p$  与光波的波长成反比, 即

$$p = \frac{h}{\lambda} \quad (9-3)$$

式中,  $h$  为普朗克常数, 其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ , (9—3) 式把光的粒子性和波动性联系起来了。

玻尔把量子化的概念应用于原子核外电子的运动, 根据氢光谱的不连续性, 推论原子中电子的能量也不可能连续, 而是量子化的, 大胆地提出了玻尔原子模型, 其理论要点为:

①原子中的电子仅能在一些特定的圆形轨道上运动, 在这些轨道上运动的电子既不放出能量, 也不吸收能量。

②在一定轨道上运动的电子有一定的能量, 此能量只能取某些由量子化条件决定的一些不连续数值。根据量子化条件, 可推出氢原子核外轨道的能量公式:

$$E = -\frac{2.179 \times 10^{-18} \text{ J}}{n^2} \quad (9-4)$$

第一条假设解释了原子可以稳定存在的问题。原子在正常或稳定状态时, 电子尽可能地处于能量最低的轨道 ( $n = 1$ ), 此时, 电子离核最近, 电子被原子核束缚的最牢, 其能量最低, 这种状态称为基态。氢原子处于基态时, 能量最低, 其值为  $-2.179 \times 10^{-18} \text{ J}$ , 原子半径为  $52.9 \text{ pm}$ , 称为玻尔半径。当电子吸收外来的能量时, 能在离核较远的轨道上运动, 离核越远, 其轨道能量越高。除基态以外, 轨道的不同能量状态都称为激发态。

第二条假设, 玻尔把量子条件引入原子结构中, 得出核外电子运动能量量子化的结论。电子在核外运动的能量是一些不连续的能量状态, 又称电子能级。这一概念是和经典物理学不相容的, 因为经典力学认为, 一个体系的能量是应该连续变化的。

根据玻尔理论, 氢原子核外的电子在一定的外界条件下, 可以从较高能量的能级 ( $E_2$ ) 跳回到较低能量的能级 ( $E_1$ ), 此时会放出能量, 此能量以光子的形式辐射出来, 其光子的频率和能量的关系式为:

$$\begin{aligned} E_2 - E_1 &= h\nu \\ \nu &= \frac{E_2 - E_1}{h} \end{aligned} \quad (9-5)$$

将(9—4)式代入(9—5)式得出

$$\nu = \frac{2.179 \times 10^{-18}}{h} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

即

$$\nu = 3.289 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (9-6)$$

式中,  $n_2$  为大于  $n_1$  的正整数。

此推算结果与氢原子光谱实验精确地吻合, 当  $n_1 = 1$  为拉曼系,  $n_1 = 2$  为巴尔麦系,  $n_1 = 3$  为派兴系。

玻尔理论圆满地解释了氢光谱, 对  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{+2}$  等类氢离子光谱的解释也取得了成功。但是玻尔的原子模型不能说明多电子原子的光谱, 甚至不能说明氢原子光谱的精细结构(氢光谱的每条谱

线,实际上是由若干条谱线组成的),其原因在于玻尔理论是建立在经典力学的基础上,人为地规定电子只能在服从量子化条件的特定轨道上作圆周运动,而从宏观到实物微粒,物质的运动规律发生了深刻的变化,电子的运动根本不遵守经典物理学中的力学规律,它服从实物粒子特有的规律性。玻尔理论的缺陷,促使人们去研究和建立能描述原子内电子运动规律的量子力学原子模型。

### 9.1.3 电子的波粒二象性

(1)实物粒子的波粒二象性 光在传播过程中的干涉、衍射等实验现象,说明光具有波动性;而光电效应、原子光谱等现象,又说明光具有粒子性。所以,光既有波动性又具有粒子性,称为光的波粒二象性。

光的波粒二象性启发了法国物理学家德布罗依(Louis de Broglie),1924年他提出了大胆的假说,既然光不仅是一种波,而且具有粒子性,那么电子在一定情况下,也不仅是粒子,而且可能呈现波的性质,这种波称为德布罗依波或物质波。他预言质量为  $m$ 、运动速度为  $v$  的电子,则其运动的相对应的波长为:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (9-7)$$

式中,  $h$  为普朗克常数,  $p$  为动量。

(9-7)式左边是电子表现波动性时的波长,  $\lambda$  表明它的波动性的特征,右边的  $p$  是电子的动量,代表它的粒子性,通过普朗克常数把粒子性和波动性定量地联系起来。这就是电子的波粒二象性。

电子的质量  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , 在原子核中的运动速度为  $v = 1.0 \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 代入式(9-7), 可以计算出电子运动的波长:

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34}}{9.11 \times 10^{-31} \times 1.0 \times 10^6} = 0.728 \times 10^{-9} = 728 \text{ pm}$$

德布罗依的大胆设想在1927年戴维逊(Davisson, C. J.)和革末(Genmer, L. H.)进行的电子衍射实验(图9-2)上得到了证明。当将一束高速电子流通过镍晶体(作为光栅)而射到荧光屏上时,结果得到了和光衍射现象相似的一系列明暗交替的衍射环纹,这种现象称为电子衍射。衍射是一切波动的共同特性,由此充分证明了高速运动的电子流除有粒子性外,也有波动性,即波粒二象性。从实验所得的电子衍射图计算得到的电子所对应的波长,与由式(9-7)所预期的波长完全一致。



图9-2 电子衍射示意图

经过实验证明,质子、中子、 $\alpha$ 粒子、原子和分子等微粒子流也都有衍射现象,可见这些粒子运动时也都具有波动性。

(2)测不准原理 宏观物质的运动,可以用经典力学在任一瞬间准确地确定其速度(动量)和位置(坐标)。而实物粒子的运动,就不可能像经典力学中宏观物质的运动一样,同时准确地测定其在某一瞬间的位置和速度。1927年海森堡(Heisenberg)提出了著名的测不准关系式(或测不准原理)。



$$\Delta x \cdot \Delta P_x \geq h \quad (9-8)$$

式中,  $\Delta x$  为测定实物粒子的位置不确定程度,  $\Delta P_x$  为动量不确定程度,  $h$  为普朗克常数。这一关系表明, 实物粒子运动在某一方向上位置和动量偏差的乘积大于普朗克常数, 即粒子位置测定得越准确 ( $\Delta x$  越小), 则相应的动量就越不准确 ( $\Delta P_x$  越大), 反之亦然。

#### 9.1.4 波粒二象性的统计解释

根据量子力学理论, 对于实物粒子的运动规律, 只能采用统计的方法作出解释。

在电子衍射实验中, 我们控制电子流强度很小, 小到电子几乎是一个一个发射出去的, 如果时间不长, 感光屏上只出现了一些无规则分布的衍射斑点, 显示出电子的微粒性。这些斑点的分布是无规则的, 我们无法预言每个电子在感光屏上衍射斑点的位置。但随时间的延长, 衍射斑点的数目逐渐增多, 感光屏上就出现了规则的衍射图像。如果用强电子流作衍射实验, 可以在很短的时间内得到电子衍射图像。我们可以看到用弱电子流和强电子流做出的电子衍射图像是完全一样的, 都显示电子的波动性。经过电子衍射实验可以看出, 我们虽然无法预测个别电子在感光屏上出现的位置, 但可以知道电子在哪些地方出现的几率大, 哪些地方出现的几率小。核外电子的运动具有几率分布的规律。几率分布规律属于统计规律。对大量电子的行为而言, 电子出现数目多的区域衍射强度(或波强度)大, 电子出现数目少的区域波强度小。对一个电子的行为而言, 电子到达几率大的区域是衍射强度大的地方。所以这种几率分布规律又与波的强度有关。波的强度反映电子出现几率的大小。

由此可见, 实验所揭示的电子的波动性, 是许多相互独立的电子在完全相同的情况下进行运动的统计结果, 或者是一个电子在许多次相同实验中的统计结果。因此, 电子等具有波动性的实物微粒空间几率分布规律是和微粒运动的统计性规律联系在一起的。它不同于机械波、电磁波等, 不能理解为介质质点或电磁场的振动在空间的传播, 它是“几率波”。

综上所述, 具有波动性的实物粒子不再服从经典力学规律, 它们的运动没有确定的轨道, 只有空间分布几率, 遵循测不准原理。

## 9.2 波函数和单电子原子结构

### 9.2.1 波函数和量子数

在经典力学中, 质点在某一瞬时的状态, 可以用坐标(位置)和动量(或速度)来表示。而在量子力学中, 任何原子(或分子)体系的运动状态都可以用一个与体系粒子的位置有关的函数表达式——波函数  $\Psi$  来充分地加以描述。用来概括实物微粒运动规律的基本方程是 1926 年奥地利物理学家薛定谔(E. schr ödinger)在德布罗依关于物质波概念的启示下, 通过对力学和光学的分析、对比提出来的, 称为薛定谔方程。实物体系的波函数可以通过求解薛定谔方程而得到。薛定谔方程的一般形式为:

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \Psi = 0$$

式中,  $\Psi$  为波函数,  $m$  为粒子的质量,  $h$  为普朗克常数,  $E$  为体系的总能量,  $V$  为体系的势能,  $x, y, z$  为微粒空间坐标。

这是一个二阶偏微分方程, 对氢原子来说, 解薛定谔方程可得到总能量  $E$  和波函数  $\Psi(x, y, z)$ 。

因为波函数  $\Psi(x, y, z)$  是含 3 个变量的函数, 求解很不方便, 因此, 数学上通常按图 9-3 变为球坐标  $(r, \theta, \phi)$ 。并令  $\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi)$ 。 $R(r)$  部分仅是  $r$  的函数, 为  $\Psi$  的径向部分, 称为径向波函数; 而  $Y(\theta, \phi)$ , 仅是  $\theta$  和  $\phi$  的函数, 为  $\Psi$  角度部分, 称为角度波函数。

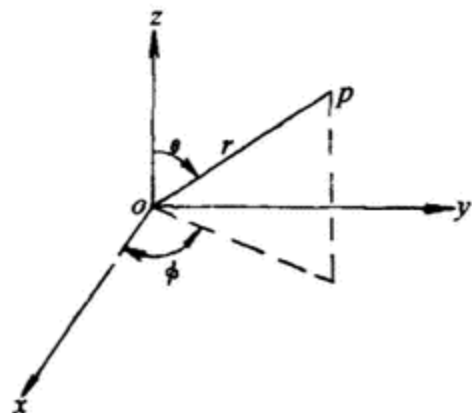


图 9-3 直角坐标与球极坐标的关系

$$\begin{aligned}x &= r \sin \theta \cos \phi \\y &= r \sin \theta \sin \phi \\z &= r \cos \theta \\r &= \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}\end{aligned}$$

解出  $R(r) \cdot \Theta(\theta)$  和  $\Phi(\phi)$  3 个函数的解, 相乘可求得波函数  $\Psi(r, \theta, \phi)$  和相应的能量。方程式的每一个合理解  $\Psi_i$ , 就代表体系中电子的一种可能的运动状态, 与这个相对应的能量  $E_i$ , 就是该电子在这一运动状态时的能量。因此, 在量子力学中是用波函数来描述实物粒子运动状态的。描述原子中单电子运动状态的波函数, 称为原子轨道函数(简称原子轨函), 通常叫做原子轨道。因此, 我们通常称的原子轨道就是用来描述原子中电子运动状态的波函数。但是原子轨道并不表示一个具体的轨道, 没有直观的物理意义, 不要将它和前面的玻尔原子轨道相混淆。

### 9.2.2 量子数

原子核外电子的运动状态用波函数  $\Psi$  描述。通过精确求解氢原子的薛定谔方程, 可以得到描述核外电子运动状态的波函数。

$$\Psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi)$$

此方程若有合理解,  $n, l, m$  必须取某些特定的值, 我们将这些特定的值叫做量子数。 $n, l, m$  这 3 个量子数可取的数值及它们的关系如下:

主量子数  $n = 1, 2, 3, 4, \dots$  正整数

角量子数  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$

磁量子数  $m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$

量子数的物理意义分别是:

(1) 主量子数  $n$  主量子数  $n$  是决定电子能量高低的量子数,  $n$  越大, 电子的能量越高, 电子出现几率最大的区域离核越远。 $n$  相同的电子称为同层电子。 $n$  的取值为  $1, 2, 3, \dots$ , 正整数, 在光谱学上用一套拉丁字母表示  $n$  不同的电子层:

主量子数 $n$	1	2	3	4	5	6...
电子层	K	L	M	N	O	P...

对于单电子氢原子来说,  $E_n = -\frac{2.179 \times 10^{-18} \text{J}}{n^2}$ , 各电子层的能量完全由  $n$  决定, 所以  $n$  相同

的原子轨道能量相同。

(2)角量子数  $l$  角量子数  $l$  决定电子的角动量的大小,确定原子轨道或电子云的形状,并在多电子原子中和  $n$  一起决定电子的能量。 $l$  的值由  $n$  决定,当  $n$  一定时, $l$  只能取小于  $n$  的整数,即可取  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$  共  $n$  个值。 $l$  的每一个数值表示一个亚层。 $l$  数值与光谱学上规定的亚层符号之间的对应关系为:

角量子数  $l$     0    1    2    3    4    5……( $n-1$ )

亚层符号     $s$      $p$      $d$      $f$      $g$      $h$ ……

在多电子原子中, $n$  相同时, $l$  越大,电子的能量越高, $n$  相同  $l$  也相同的原子轨道称为同亚层原子轨道。

(3)磁量子数  $m$  激发态原子在外磁场作用下,原来的一条谱线会分裂成若干条,这说明在同一亚层中往往还包含着若干个空间伸展方向不同的原子轨道。磁量子数  $m$  决定在外磁场作用下,电子绕核运动的角动量在磁场方向上的分量大小。它是用来描述原子轨道或电子云在空间的不同伸展方向的。

$m$  的允许取值由  $l$  决定,可取  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ , 共  $(2l+1)$  个整数。这意味着亚层中的电子有  $(2l+1)$  个取向,每一个取向相当于一个轨道。

	$s(l=0)$	$p(l=1)$	$d(l=2)$
取向数 $(2l+1)$	1	3	5
$m$ 取值	0	$-1, 0, +1$	$-2, -1, 0, +1, +2$
对应原子轨道名称	$s$	$p_y, p_z, p_x$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$

$n, l, m$  3 个量子数规定了一个原子轨道, $n, l$  相同,  $m$  不同的同一亚层的原子轨道属于同一能级,能量是完全相等的,叫等价轨道,或称简并轨道。

亚层	$p$	$d$	$f$
等价轨道	3 个 $p$ 轨道	5 个 $d$ 轨道	7 个 $f$ 轨道

主量子数越高,不仅轨道能量升高,轨道的个数也增多,而且形状和方向也更多。

(4)自旋量子数  $m_s$  以上 3 个量子数是由氢原子波动方程解出的,与实验相符的。1925 年乌伦贝克(Uhlenbeck)和高斯米特(Goudsmit)根据前人实验,沿用旧量子论中习惯名词,提出电子有自旋运动的假设,引出了自旋量子数  $m_s$ 。但“电子自旋”并非真像地球轴自旋一样,它只是表示电子的两种不同状态,这两种状态有不同的“自旋”角动量,其值可取  $\pm \frac{1}{2}$ ,称为自旋量子数  $m_s$ ,其中每一个数值表示电子的一种所谓自旋状态。两个电子处于不同的所谓自旋状态叫做自旋反平行,可用正反箭头  $\downarrow\uparrow$  来表示。处于相同的所谓自旋状态叫做自旋平行,可用同向箭头  $\uparrow\uparrow$  表示。

综上所述,每个电子可以用 4 个量子数  $n, l, m, m_s$  来描述它的运动状态。主量子数  $n$  决定电

子的能量和电子离核的远近;角量子数  $l$  决定原子轨道的形状,在多电子原子中  $l$  也影响电子的能量;磁量子数  $m$  决定原子轨道的空间伸展的方向。自旋量子数  $m_s$  决定电子自旋的方向。4 个量子数是互相联系、相互制约的。因此,只有明确  $n, l, m, m_s$  4 个量子数,才能确切地知道该电子的运动状态。在同一原子中,没有运动状态完全相同的两个电子,即在一原子中,不能同时有 4 个量子数 ( $n, l, m, m_s$ ) 完全相同的两个电子。因此,推论每一个原子轨道 ( $n, l, m$  相同) 只能容纳两个自旋方向相反的电子 ( $m_s$  不同),所以,各电子层所容纳电子数的最大容量为  $2n^2$ 。

量子力学原子模型克服了玻尔原子模型的缺陷,能够解释多电子原子光谱,因而较好地反映了核外电子层的结构、电子运动的状态和规律;还能解释化学键的形成,是迄今为止世人公认的成功理论。然而它绝非完美,有待继续发展。

### 9.2.3 原子轨道的角度分布图

$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$  与角度  $\theta, \phi$  有关系,称为波函数的角度部分,即角度波函数。若把  $Y(\theta, \phi)$  数值的大小和角度  $\theta, \phi$  的关系用图像表示出来,就得到原子轨道的角度分布图。其作法是:先由薛定谔方程解出  $Y(\theta, \phi)$ ,借助球坐标,选原子核为原点,引出方向为  $(\theta, \phi)$  的直线,使其长度等于  $|Y(\theta, \phi)|$ ,联结所有这些线段的端点,就可在空间得到某些闭合的立体曲面,这个曲面就是波函数或原子轨道的角度分布图。

例如对  $p_z$  作原子轨道角度分布图,求解薛定谔方程可得

$$Y_{p_z} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$$

不同的  $\theta$  时  $Y_{p_z}$  的相对大小为:

$\theta (^{\circ})$	0	30	45	60	90	120	135	150	180
$\cos \theta$	1	+0.866	+0.707	+0.5	0	-0.5	-0.707	-0.866	-1
$Y_{p_z}$	+0.486	+0.423	+0.346	+0.244	0	-0.244	-0.346	-0.423	-0.489

令  $\sqrt{\frac{3}{4\pi}}$  为一单位长度,根据上述数值可以做出图 9-4,因为  $Y_{p_z}$  不随  $\phi$  而变化,故将其围绕  $z$  轴旋  $360^{\circ}$ ,得到的空间闭合曲面就是  $p_z$  的原子轨道角度分布图。同样可做出其它原子轨道的角度分布图(图 9-5)。图 9-5 分别给出了  $s, p, d$  原子轨道的角度分布剖面图, $s$  轨道为球形, $p$  轨道为哑铃形, $d$  轨道为梅花形。原子轨道角度分布图突出地表示了原子轨道的极大值方向以及原子轨道的正负号,它将在化学键的成键方向以及能否成键方面有重要的意义,这将在分子结构中加以讨论。

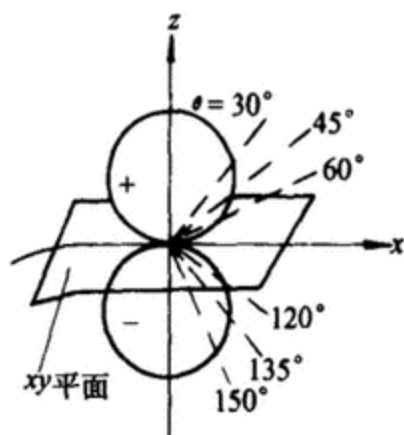


图 9-4  $p_z$  原子轨道角度分布图



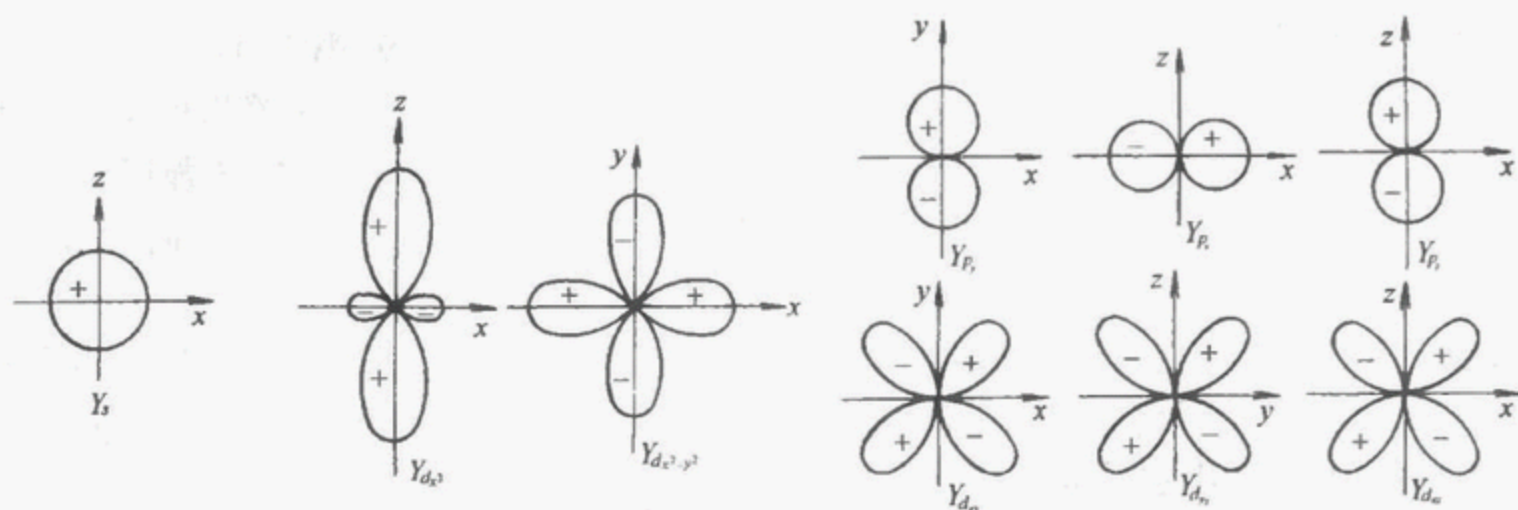


图 9-5 s、p、d 原子轨道角度分布剖面图

### 9.2.4 电子云和径向分布图

(1) 电子云 从求解薛定谔方程得到的波函数( $\Psi$ )本身不能与任何可以观察的物理量相联系,但波函数的平方 $|\Psi|^2$ 可以反映电子在空间某位置上单位体积内出现的几率大小,即几率密度,因而一般用 $|\Psi|^2$ 表示电子在核外空间某单位体积内出现的几率,即电子出现的几率密度。

为了形象化地表示核外电子运动的几率密度,习惯用小黑点分布的疏密来表示电子出现几率密度的相对大小。小黑点较密的地方,表示几率密度较大,单位体积内电子出现的机会多。用这种方法来描述电子在核外出现的几率密度分布所得的空间图像称电子云。图 9-6 是基态氢原子 1s 电子云示意图。因此,电子云是原子中电子几率密度 $|\Psi|^2$ 分布的具体形象。当然,电子云只不过是一种形象化的描绘,绝不是电子真的可以分散成云。

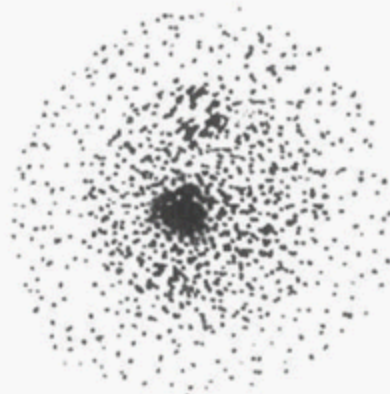


图 9-6 氢原子的 1s 电子云

将 $|\Psi|^2$ 的角度分布部分 $|Y|^2$ 随 $\theta$ 、 $\phi$ 变化作图,所得图像就称为电子云角度分布图(图 9-7)。这种图形只能表示出电子在空间不同角度所出现的几率密度大小,并不能表示电子出现的几率密度和离核远近的关系。它们和相应的原子轨道角度分布图的形状基本相似,但有两点区别:①原子轨道角度分布有正、负号之分,而电子云角度分布均为正值。②电子云的角度分布要比原子轨道的角度分布“瘦”一些,因为 $|Y|^2$ 值小于 1,所以 $|Y|^2$ 值更小些。

(2) 径向分布图 为了表示离核  $r$  处电子在球壳( $r + dr$ )的体积微元内出现的几率随半径  $r$  变化的情况,引入径向分布函数  $D(r)$ :

$$D(r) = r^2 R^2(r)$$

则半径为  $r$ , 厚度为  $dr$  的薄球壳体积微元内电子出现的几率与径向分布函数  $D(r)$  有关,以  $D(r)$  对  $r$  作图就可得到电子云的径向分布图(图 9-8)。

从图 9-8 可以指出,对氢原子的 1s 状态,在  $r = 52.9 \text{ pm}$  处出现了最大值,这正好就是玻尔半