

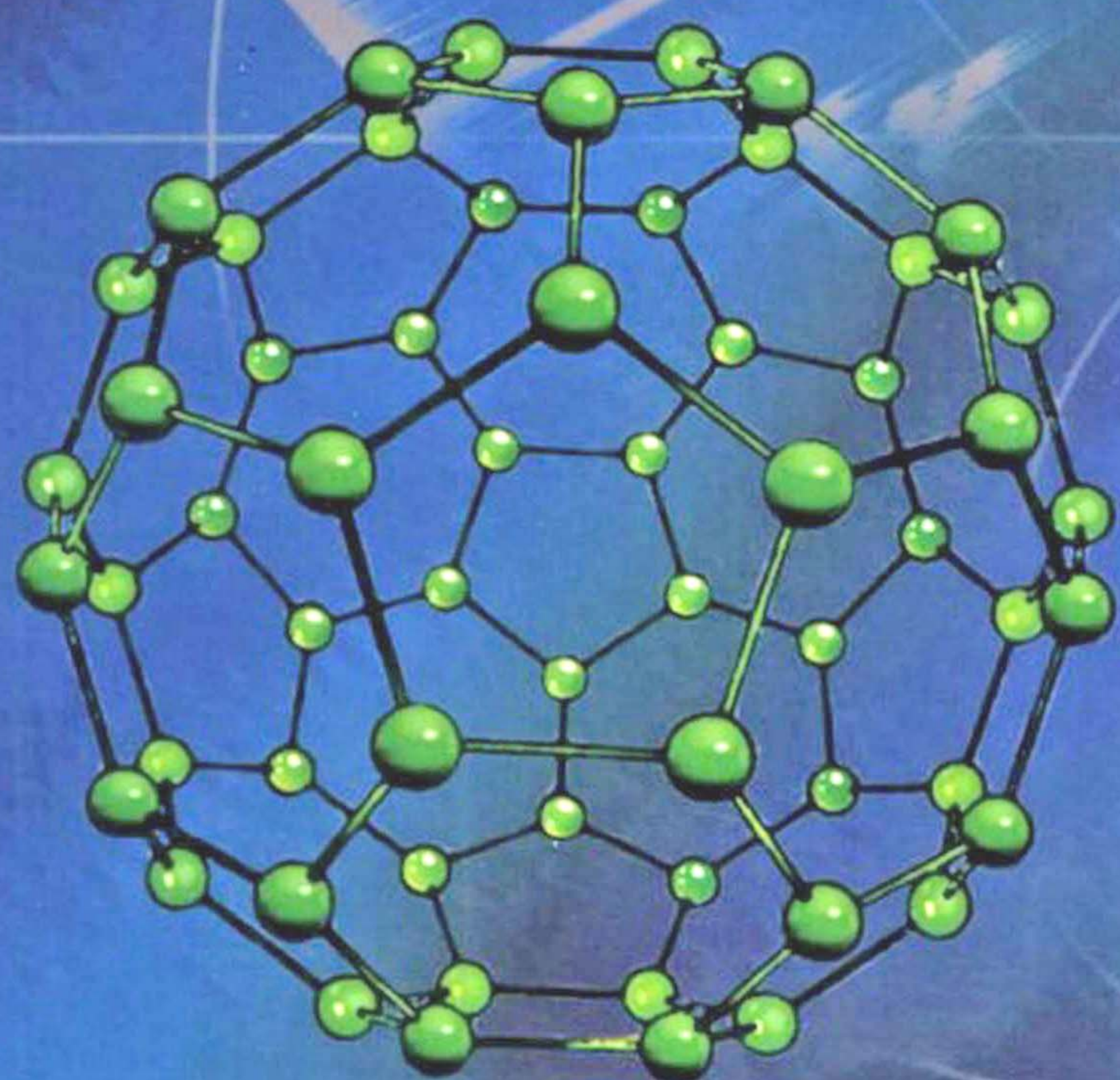


普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 普通化学原理

(第3版)

华彤文 陈景祖 等 编著



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS





普通高等教育“十五”国家级规划教材

# 普通化学原理

(第3版)

华彤文 陈景祖 等 编著



北京大学出版社  
PEKING UNIVERSITY PRESS

## 图书在版编目(CIP)数据

普通化学原理/华彤文等编著. —3版. —北京:北京大学出版社,2005.7  
ISBN 7-301-09213-X

I. 普… II. 华… III. 普通化学 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 057666 号

书 名: 普通化学原理(第3版)

著作责任者: 华彤文 陈景祖 等 编著

责任编辑: 赵学范

标准书号: ISBN 7-301-09213-X/O · 0654

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://cbs.pku.edu.cn>

电子信箱: [zpup@pup.pku.edu.cn](mailto:zpup@pup.pku.edu.cn)

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62762021

排 版 者: 兴盛达打字服务社 82715400

印 刷 者: 北京大学印刷厂

787 毫米×1092 毫米 16 开本 32.25 印张 800 千字

2005 年 7 月第 3 版 2005 年 9 月第 2 次印刷

印 数: 4001~8000 册

定 价: 45.00 元

---

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,翻版必究

## 内 容 简 介

本书共 16 章,主要包括物质的状态和结构、化学热力学、化学平衡、化学反应速率、元素周期律等基本化学原理。本书第 2 版 1995 年曾获国家教委高等学校优秀教材一等奖,至今已重印 10 次。2002 年又被选定为普通高等教育“十五”国家级规划教材。本着继承与更新相结合的原则,第 3 版的修订体现出下述原则:(1)深入浅出——化学热力学、物质结构等基本原理是课程的核心内容,但又涉及较多的物理和数学知识,如何深入浅出地表述是作者们潜心研究之处;(2)承前启后——既关注中学基础,又注意与后续课程的衔接,有些内容用小字或页下注排印,兼顾叙述的系统性和要求层次的区别,希望读者由此悟出“学然后知不足”;(3)注重实验与史实——引入必要的实验现象和数据,参照历史发展过程介绍一些概念的产生和演变,使读者能初步领会人类认识自然的相对性和局限性,以利于科学思维和创新精神的培养。按照课程设置的改革,第 3 版新增加了元素化学和化学与社会发展两章。希望读者能从化学原理的角度,了解元素的基本知识,并立足于化学在社会发展中的作用和地位,领悟化学学科的丰富多彩,激发他们的学习兴趣。

本书可作为化学类各专业基础课教材或其他专业普通化学课程的参考书。



### 第 3 版

(2005 年)

华彤文 陈景祖 严洪杰 王颖霞 卞 江 李 彦

### 第 2 版

(1993 年)

华彤文 杨骏英 陈景祖 刘淑珍

### 第 1 版

(1989 年)

华彤文 杨骏英



# 前 言

(第 3 版)

本书是以北京大学化学学院多年教学实践为基础编写的。1989 年第 1 版由华彤文和杨骏英执笔撰写,1993 年第 2 版由华彤文、杨骏英、陈景祖、刘淑珍共同修订。1995 年,本书获国家教委高等学校优秀教材一等奖,2002 年又被选定为普通高等教育“十五”国家级规划教材,随后由华彤文、陈景祖、严洪杰、王颖霞、卞江、李彦组成了第 3 版修订组。经多方收集读者反馈的意见和建议,认真研究讨论之后,我们认为:本书前两版中深入浅出、承前启后、注重实验和史实等特点应该继承下来;而作为普通化学课程核心内容的化学热力学、化学平衡、化学反应速率、物质结构等基本原理堪称“入门基础”,因此应当在新版中继续充实加强。

北京大学化学学院现行教学计划已将无机化学安排在三年级,其内容以现代无机化学各新兴领域为主,有关元素的感性基本知识则主要通过普通化学实验来学习,同时要求一年级的普通化学课程增加元素化学知识初步的内容(约 12 学时)。为此,本书在第 3 版增加了“元素化学”一章(第 15 章),尝试从化学原理的角度出发,通过一些元素典型性质的讨论和分析,引导学生掌握学习元素化学知识的方法;透过实例指导学生去认识一个元素、一族元素或一类元素;初步了解结构-性质-功能之间的关系;初步掌握如何通过查阅参考书刊、手册汲取知识的途径。另外,第 3 版还增设了“化学与社会发展”一章(第 16 章),从另一个角度介绍了化学在社会发展中的作用和地位。我们期望以此为窗口,展现化学学科的丰富多彩及其对人类幸福与经济发展作出的贡献,激发学生学习化学的兴趣和投身化学事业的热情。这部分内容虽然独立成章,但其具体内容亦渗透到其他章节。教师可利用这一章的内容指导学生自学、阅读参考材料,撰写小论文,组织报告会等多种生动活泼的方式进行学习,在化学与社会发展的结合点上扩大了知识面。任课教师可以有很大的弹性空间和选择余地。囿于篇幅,第 2 版原第 15 章“核化学”只得忍痛割爱,而把核化学反应的若干基本概念放到第 15 章的 f 区元素中。

随着计算机和互联网的迅速普及,教学手段和教学内容变得更加丰富多彩。北京大学普通化学教学组通过不断实践和摸索,逐步建立起与本教材配套的具有特色的网络教学体系。在化学学院的教学网站和 FTP 服务器上有各位授课老师的课程简介、教学进度、演示课件、补充材料、学习论坛、化学资源等链接。网络教学资源还具有图文并茂、便于交流、可以随时更新、灵活机动等特点。在教学网站上,学生能够接触到大量课外资料,开阔了视野,提高了学习的主动性。教学网络的不断完善,对教材和课堂教学起到了很好的补充作用,学生的学习兴趣和学习热情也有了很大的提高。

《普通化学原理》的目标是引领中学生迈入大学化学之门,这是青年学生学习生涯中的一个重要转折点。根据多年的教学经验,我们提出以下几点建议,供使用本教材的读者参考。

第一,要主动学习,这是取得良好学习效果的关键。主动是指在学习过程中主动思考、归纳、总结所学知识,主动发现自己尚未理解的问题,通过查阅参考读物和文献,主动寻求问题的答案并不断拓展知识面。



第二,预习-听课-复习是行之有效的学习三部曲。课前浏览一下将要讲到的内容,可以使你对于重点、难点心中有数,有助于在课堂上集中思想、主动思考,并做好简明扼要的笔记。课后还要及时复习,仔细阅读教材,联系老师的讲解,整理笔记,看参考书。当自己认为已掌握了基本内容之后,再做习题。这样,既检查了自己对于教材掌握的程度,也会发现自己尚未正确领会之处。课后不看书不复习就忙于做习题,往往事倍功半。

第三,融会贯通是掌握知识的有效途径。化学原理的形成有其来龙去脉,各知识点之间存在内在联系,打通所学的知识之间的联系是增强理解能力和记忆力的有效办法。此外,任何一本教材都不可能面面俱到,总会有所取舍,有所侧重,所以若能将课本、课堂讲解与参考书相关内容融合领会,整理成一份条理清晰、简明扼要的笔记心得,这是主动思考、主动学习的过程,是消化、巩固知识的过程,它也会成为你考试复习期间的得力帮手。

第四,互相切磋共同成长。在大学几年里,不仅要向老师学习,向书本学习,同学们之间相互学习也是相当重要的。每位同学各有所长,各有所短,同学们之间经常交流学习心得,讨论问题,开阔思路,必将受益。此外,还要做到成不骄败不馁,既要相信自己,也要学习他人,取长补短,互相切磋,共同成长。

本书第3版除对课文、课外读物、习题及《习题解答》作全面修订之外,还根据新版化学手册全面更新了本书涉及的数据。但错漏之处仍然在所难免,欢迎读者批评指正。

我们感谢广大读者对本书提出的宝贵意见和建议,感谢北京大学化学学院和普通化学教学组各位老师多年来的关心和支持,感谢北京大学及北京大学出版社对本书出版的关心和支持,特别感谢叶宪曾教授的仔细审阅,特别感谢责任编辑赵学范编审认真细致的编辑加工,使本书第3版最终付梓印刷。

华彤文 陈景祖 严洪杰  
王颖霞 卞江 李彦

2005年5月于北京大学



# 前 言

(第 2 版)

本书第一版自 1989 年发行以来,受到校内外师生的广泛支持和欢迎,尤其是使用本书的兄弟院校给我们提出了许多宝贵意见。在这几年的教学实践中我们也不断总结经验,并认真收集读者反映,作为修改的重要依据。

本书仍保持第一版深入浅出、承前启后、注重实验、注重史实等特色。第 2 版扩充为 15 章,晶体结构知识在自然科学中的应用日益广泛,现将原书第 3 章及第 12 章有关内容调整后,列为第 13 章。配位化学改为第 14 章。核化学基础知识也希望学生有所了解,新编为第 15 章,由北京大学放化专业江林根执笔编写。全书虽然章节变动不大,但具体内容业经适当精简和调整;有些教学的重点和难点作了必要的改写;并将当今一些与材料科学、环境科学、生命科学等各方面有关的化学知识和成就,渗透到课文、例题或习题中,以启发学生了解化学在自然科学发展中的地位和化学在提高人类生活水平方面的作用,激发他们学习化学的兴趣。参照近几年国内的常见书刊,对课外读物作了必要的更新。对思考题和习题进行了适当的调整和补充,并编写了习题解答可供师生参考。高等学校化学教育研究中心研制的“无机化学试题库”和“无机化学计算机辅助教学软件”都可与本书配合使用。此外,还有书内图表的幻灯片和部分演示实验录像片可供交流。

本书涉及的物理量的单位符号采用现行国际单位制。而有些涉及化学发展史实的实验数据,则不得不按其原用单位介绍,但在若干例题和习题中,要求学生进行必要的单位换算。学生能知道一些古今中外曾广为使用的非国际单位制及其换算关系,将是有益无害的。

江林根、张泽莹、吴国庆、陈力立、谢高阳以及北京大学无机化学教研室的老师们曾对本书的修改提出过许多宝贵意见。王秋、王中琰、孙绍芹、李凤金等为本书的电子编排和绘图付出了辛勤劳动。责任编辑赵学范的编辑加工工作认真细致一丝不苟。在此一并表示衷心的感谢。虽经修改,本书第 2 版仍难免有疏漏甚至错误等诸多不尽人意之处,恳请读者批评指正。

华彤文 杨骏英

陈景祖 刘淑珍

1993 年 6 月于北京大学



# 前 言

(第 1 版)

本书是以北京大学校内讲义为基础,经多年试用修改而写成的。它与严宣申、王长富编写的《普通无机化学》,项斯芬编写的《无机化学新兴领域导论》,北京大学普通化学教研室编写的《普通化学实验》以及北京大学、北京师范大学、苏州大学等校合编的《无机化学演示实验》等教材相配套。

全书分为物质状态、化学热力学和化学平衡(包括电离平衡、电化学等)、化学反应速率、物质结构等四个部分。旨在使刚入大学的新生能对化学原理有个基本认识,为深入学习其他各化学课程打下良好基础。为此,我们充分注意学生的中学基础,在课文、思考题、注解等多方面以温故而知新的形式提醒学生回忆学过的内容,然后再讲新的内容,有些名称符号凡与中学有不同之外也作了必要的注释和说明。同时我们也注意与后续课程的衔接,明确在本教程学习阶段的目的要求和局限性,有些内容还用“小字”排印,以兼顾叙述的系统性和学习要求层次的区别,希望学生有“学然后知不足”的感受。

化学概念和化学理论的形成和发展都有充分的实验根据和历史的演变。本书在介绍各种原理时,一方面尽量引入必要的实验现象或实验数据,希望学生能认识到“化学是一门以实验为基础的科学”。另一方面,我们努力参照历史发展过程来介绍一些概念的产生和演变,希望学生能初步领会人类认识自然的相对性和局限性,以利于科学思维方法的培养。

本书安排一定量的例题,引导学生从多方面认识事物的本质,从而减轻正文的篇幅,突出重点。希望学生不要忽视学习例题的内容及解题思路,从中必有所获。

每章的“小结”和“思考题”是指导学生预习和复习的,其中指明了全章的基本要求和重点所在。“习题”有易有难,有少数还要求学生参考“给出条件”或查阅其他资料才能进行回答,习题的选用可根据学习的要求和个人的情况而定。书末所附部分答案,供学生自检参考。各章的“课外读物”摘自图书馆常用参考书和杂志,可供学有余力时,提高阅读能力、扩大知识面之用。

傅鹰编著的《大学普通化学》,戴安邦、张青莲等编著的《无机化学教程》是我们经常使用的两本重要参考书,得益非浅,本书在编写过程中曾努力学习他们的宝贵经验,在本书出版前夕衷心感谢老前辈们的指教。

陈景祖、杨以文、江林根曾多年和我们合作试用讲义,不断提出许多宝贵意见,书里也凝聚着他们的经验和心血。刘淑珍、严洪杰、王连波、姚光庆、胡学复等曾多年结合教学辅导提出过许多修改建议,方锡义曾审阅全文并提出宝贵意见。韩德刚、高执棣、高盘良、彭崇慧、邵美成、周公度等曾详细审阅过有关章节并予以指正。普化教研室王长富、庄守端、范景辉等许多同志也从多方面给我们帮助和支持。北京大学出版社的李彦奇、孙德中、刘瑞雯等为本书的出版付出了辛勤劳动。在此一并表示谢意。

本书虽经多次试用和修改,但限于水平,错误缺点在所难免,望读者予以批评指正。

华彤文 杨骏英

1988 年 6 月于北京



# 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	(1)
1.1 什么是化学? .....	(1)
1.2 化学变化的特征 .....	(3)
1.3 化学的疆域 .....	(4)
1.4 化学: 一门以实验为基础的科学 .....	(6)
1.5 化学: 面向未来 .....	(7)
<b>第 2 章 气体</b> .....	(9)
2.1 理想气体定律 .....	(9)
2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说 .....	(13)
2.3 气体分压定律 .....	(15)
2.4 气体扩散定律 .....	(18)
2.5 气体分子运动论 .....	(20)
2.6 分子的速率分布和能量分布 .....	(23)
2.7 实际气体和 van der Waals 方程 .....	(25)
<b>第 3 章 相变·液态</b> .....	(32)
3.1 气体的液化·临界现象 .....	(32)
3.2 液体的蒸发·蒸气压 .....	(34)
3.3 液体的凝固·固体的熔化 .....	(38)
3.4 水的相图 .....	(39)
3.5 液体和液晶 .....	(43)
<b>第 4 章 溶液</b> .....	(49)
4.1 溶液的浓度 .....	(50)
4.2 溶解度 .....	(53)
4.3 非电解质稀溶液的依数性 .....	(58)
4.4 电解质溶液的依数性与导电性 .....	(67)
4.5 胶体溶液 .....	(72)
<b>第 5 章 化学热力学</b> .....	(78)
5.1 反应热的测量 .....	(79)
5.2 焓与焓变 .....	(82)
5.3 热化学方程式 .....	(87)
5.4 热化学定律 .....	(88)
5.5 生成焓 .....	(90)
5.6 键焓 .....	(92)



5.7	熵	(96)
5.8	Gibbs 自由能	(99)
5.9	Gibbs-Helmholtz 方程的应用	(103)
第 6 章	化学平衡	(111)
6.1	平衡常数	(111)
6.2	平衡常数与 Gibbs 自由能变	(115)
6.3	多重平衡	(118)
6.4	化学平衡的移动	(120)
第 7 章	化学反应速率	(129)
7.1	反应速率的意义	(129)
7.2	浓度与反应速率	(132)
7.3	反应级数	(134)
7.4	温度与反应速率·活化能	(140)
7.5	反应机理	(145)
7.6	催化	(148)
第 8 章	酸碱平衡	(157)
8.1	酸碱质子理论	(157)
8.2	水的自耦电离平衡	(163)
8.3	弱酸弱碱电离平衡	(165)
8.4	酸碱电离平衡的移动	(169)
8.5	缓冲溶液	(173)
8.6	酸碱中和反应	(177)
第 9 章	沉淀溶解平衡	(182)
9.1	溶度积	(182)
9.2	沉淀的生成	(185)
9.3	沉淀的溶解	(188)
9.4	沉淀的转化	(190)
9.5	分步沉淀	(191)
第 10 章	氧化还原·电化学	(199)
10.1	氧化数和氧化还原方程式的配平	(200)
10.2	电池的电动势和电极电势	(203)
10.3	标准电极电势和氧化还原平衡	(206)
10.4	电极电势的间接计算	(210)
10.5	浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式	(211)
10.6	由电势测定求 $K_{sp}$ 或 pH	(215)
10.7	分解电势和超电势	(216)
10.8	化学电源	(219)
第 11 章	原子结构	(227)
11.1	经典核原子模型的建立	(227)



11.2	氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论 .....	(232)
11.3	微观粒子特性及其运动规律 .....	(237)
11.4	氢原子的量子力学模型 .....	(240)
11.5	多电子原子结构与周期律 .....	(250)
11.6	元素基本性质的周期性变化规律 .....	(258)
<b>第 12 章</b>	<b>化学键与分子结构 .....</b>	<b>(269)</b>
12.1	离子键理论 .....	(269)
12.2	经典 Lewis 学说 .....	(275)
12.3	价键理论 .....	(278)
12.4	分子轨道理论 .....	(286)
12.5	价层电子对互斥理论 .....	(292)
12.6	分子的极性 .....	(297)
12.7	金属键理论 .....	(300)
12.8	分子间作用力和氢键 .....	(301)
<b>第 13 章</b>	<b>晶体与晶体结构 .....</b>	<b>(311)</b>
13.1	晶体的特征 .....	(311)
13.2	晶体结构的周期性 .....	(313)
13.3	等径圆球的堆积 .....	(317)
13.4	晶体的基本类型及其结构 .....	(320)
13.5	化学键键型和晶体构型的变异 .....	(326)
13.6	晶体的缺陷·非晶体 .....	(331)
<b>第 14 章</b>	<b>配位化合物 .....</b>	<b>(337)</b>
14.1	配位化合物及其组成 .....	(337)
14.2	配位化合物的类型和命名 .....	(340)
14.3	配位化合物的异构现象 .....	(344)
14.4	配合物的价键理论 .....	(348)
14.5	晶体场理论 .....	(352)
14.6	配位平衡及其平衡常数 .....	(356)
14.7	配位平衡的移动 .....	(358)
14.8	配位化合物的应用 .....	(363)
<b>第 15 章</b>	<b>元素化学 .....</b>	<b>(369)</b>
15.1	s 区元素 .....	(369)
15.2	p 区元素 .....	(376)
15.3	d 区元素 .....	(396)
15.4	f 区元素 .....	(404)
15.5	元素在自然界的丰度 .....	(410)
15.6	无机物的制备 .....	(412)
<b>第 16 章</b>	<b>化学与社会发展 .....</b>	<b>(424)</b>
16.1	能源的综合利用 .....	(424)



16.2	功能非凡的材料	(433)
16.3	环境与可持续发展	(449)
16.4	生命科学的化学语言	(458)

## 附录

A.	习题答案	(469)
B.1	SI 单位制的词头	(474)
B.2	一些非推荐单位、导出单位与 SI 单位的换算	(475)
B.3	一些常用的物理化学常数	(475)
C.1	不同温度下的水蒸气压	(476)
C.2	常见物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 $S_m^\ominus$	(477)
C.3	弱酸、弱碱的电离平衡常数	(483)
C.4	常见难溶电解质的溶度积	(484)
C.5	酸性溶液中的标准电极电势	(485)
C.6	碱性溶液中的标准电极电势	(487)
C.7	常见配(络)离子的稳定常数	(489)
D.1	元素周期表与原子价层的电子结构	(490)
D.2	原子半径	(491)
D.3	元素的第一电离能	(492)
D.4	主族元素第一电子亲和能	(493)
D.5	元素的电负性	(494)
D.6	金属原子化热和熔点	(495)
D.7	固态单质的密度和电阻率	(496)
D.8	离子半径	(497)
D.9	地壳与海水中元素的丰度	(498)
元素名称和相对原子质量		(499)
索引		(501)



# 第 1 章 绪 论

- 1.1 什么是化学?
- 1.2 化学变化的特征
- 1.3 化学的疆域
- 1.4 化学：一门以实验为基础的科学
- 1.5 化学：面向未来

欢迎进入化学世界！这是一个迷人的科学领域，也是一个取得过无数辉煌成就的科学分支。在过去几百年里，化学工作者的辛勤工作和无畏探索为人类社会作出了巨大的贡献，使得化学这门古老学科时时焕发出青春光彩。作为三大基础学科之一，化学拥有一个光荣的称号，即中心科学，或者说化学和物理是自然科学的轴心（示意于图 1.1）。这是因为众多科学分支的发展都与化学密切相关，例如，生命、能源、材料、环境等学科领域都从化学的知识宝库中汲取了无数创造灵感，使得化学得以伫立于众山之巅。不仅如此，化学自创立以来一直以解决实际问题为己任，因此化学对于人们的生活有着直接的、重大的影响。每一个重要的化学发现，都有可能成为人类文明发展的里程碑，例如冶铁技术、合成氨技术、高分子和纳米材料等等，都最先出自于化学家之手。毫不夸张地讲，化学是人类文明的基石之一。每时每刻，在世界的各个角落，化学家都在创造着新的物质，探索着自然的奥秘，为创造一个更美好的世界而努力。在这里，你可以学到数百年来人类的智慧结晶，你也有机会像那些化学巨匠一样思考具体的科学问题（如果你愿意），当然，还可以追随无数先辈，踏上探索未知世界之路。

## 1.1 什么是化学？ (What's Chemistry?)

化学是一门关于如何创造新物质的科学，它的任务是研究物质的性质、组成、结构和化学变化及其能量变化的规律。从“化学”二字的中文含义讲，化学是一门关于变化的科学，或者说也可以说，化学是一门关于创造前所未有的新物质的科学。

在现实生活中，化学可谓无所不在，化学研究的对象也是包罗万象。从星际空间有机物的进化到地面上造化万物的聚散离合，再到地层深处矿物的生成和利用，化学的对象几乎包括整个物质世界。由于物质世界永远处于动态变化之中，因此化学注定会成为我们认识物质世界的重要科学工具。

化学是神奇的。在悠悠历史深处，化学发源于古人对于神秘力量的敬畏和追求。早期的金丹术士试图跨越生命和财富的自然极限，为追求更美好的人生而努力。“尽管他们失败了，但是他们却完成了更伟大的工作！”（Ralph Waldo Emerson, 美国作家、哲学家）。在金丹术士们追求长生不老以及把黑铅变成黄金的过程中，人类学会了化学实验，



学会了观察总结实验现象,学会了客观分析和思考。终于在17世纪末,化学作为一门科学诞生了。尽管化学并没有真正把铅变成黄金,但是她创造了更可宝贵的东西;尽管化学也并没有带给我们长生不老之药,但是她带给我们健康与长寿,带给我们新的、科学的生活方式。化学延续了她最初的神奇。化肥和杀虫剂启动了绿色革命,使许多国家和无数人民摆脱了饥饿的威胁;塑料制品的普及大幅度降低了日用品的价格,使无数普通人能够过上以前只有少数人才能拥有的生活;青霉素以及其他药物的人工合成和批量生产拯救了无数垂危的生命,使无数家庭免于破碎;化学燃料和功能陶瓷的制备与技术革新推动了航天技术的发展,使人类得以实现飞天的梦想。当我们回顾人类的前进足迹时,总是可以看到化学家的身影。化学之神奇令人叹为观止。

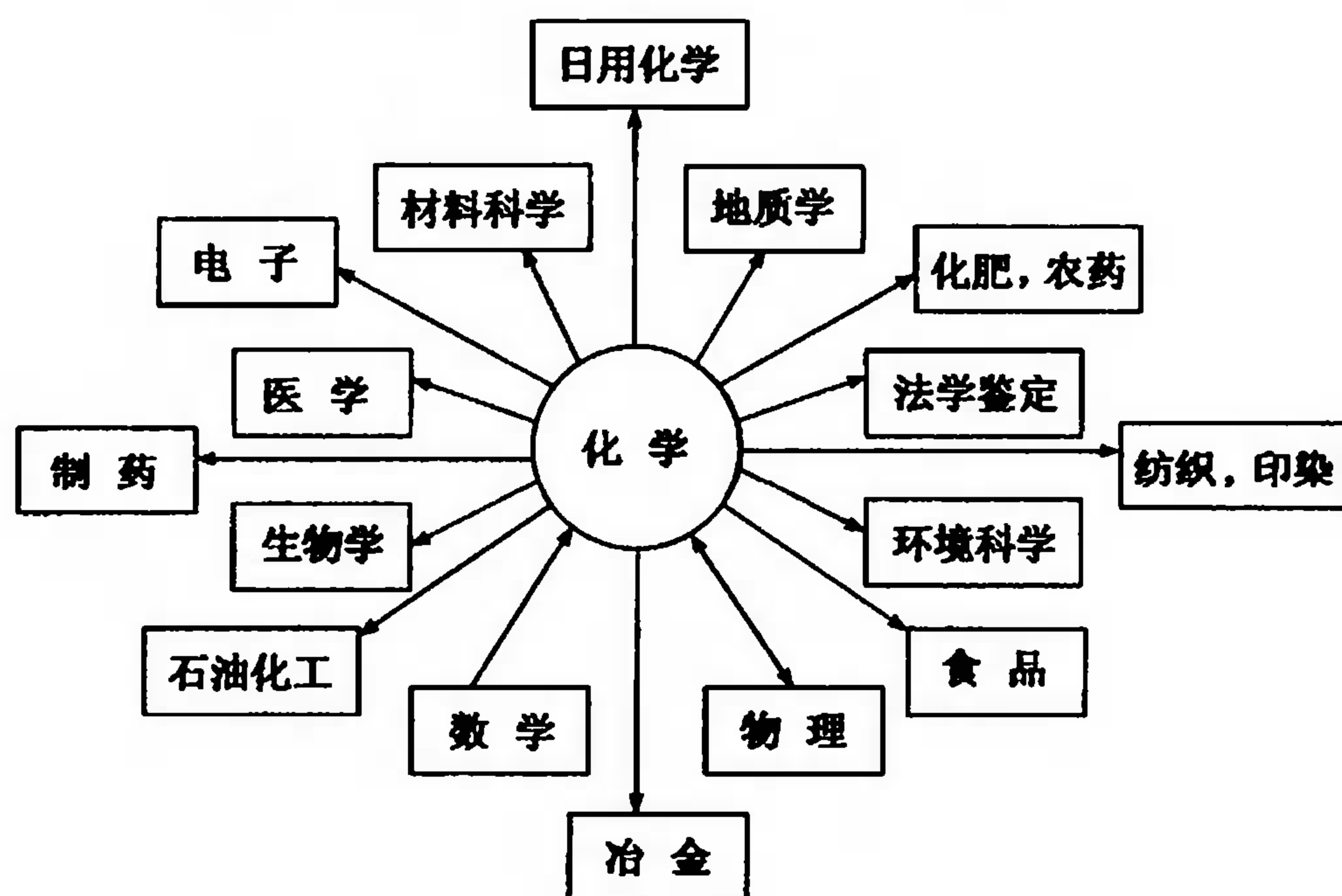


图 1.1 化学是一门中心科学

化学是一把开启自然奥秘的钥匙。当我们在襁褓中睁开双眼、一天天长大的时候,大千世界的无穷变化就时时令我们惊奇:花儿为什么会那么鲜艳?铁器为什么会生锈?蜡烛为什么会燃烧?篝火为什么会发出炙热的光芒?一个个问题不时涌现在我们的脑海之中,而化学就是解答这些问题的钥匙。在化学史上,正是类似的问题推动着化学的进步。化学家在好奇心和需求的推动下,积极探索未知世界,搜寻心中问题的答案,揭开自然的奥秘。与此同时,化学本身也在实践中不断发展壮大,成为今天的三大基础学科之一。例如,花瓣的颜色引出了酸碱概念以及酸碱指示剂,金属的腐蚀引出了氧化还原问题,蜡烛的故事引出了燃烧的本质问题,等等。在寻找问题答案的过程中,化学家逐步建立起严谨的实验规范,发展出有效的实验技术,并通过归纳推理,描绘出自然的法则。

化学是人类的无价财富。化学不仅可以化腐朽为神奇,不仅可以满足人类的好奇心和求知欲,也能解决我们身边的现实问题。在工业文明高度发展之后,人类的生存环境遇到了前所未有的挑战。化石能源的过度开采使得能源危机成为人类社会挥之不去的阴影,人类活动的不断扩大导致了水资源以及其他自然资源的日益枯竭。能源与环境问题已经成为限制人类发展的羁绊,而化学可以帮助我们在荆棘丛生中开辟出一条可持续发展之路。很多新能源,如太阳能、核能的开发、存储和利用以及节能材料的发展都与化学密切相关,环境的保护和恢复也需要化学工作者的不懈努力。当新时代来临的时候,我们会发现化学变得越来越重要,化学已



经成为人类迎接未来各种挑战的有力武器。

尽管化学已经取得了巨大的成就,但是一般大众对于化学的印象可能仍然是相当模糊的,人们仍会习惯地把喷着浓烟的烟囱、有害的气体、发出呛人气味的废水、食品添加剂等等与化学联系起来。但是人们也许没有想到,所有“天然的”物质也都是由化合物组成的,天然与化学并无必然界限。在正常的操作规程下,某些有害化学品的危害是完全可以避免的。我们学习化学知识,就是为了将来可以利用化学制品为人类造福,为社会的进步作出贡献。

## 1.2 化学变化的特征

### (The Nature of Chemical Changes)

世界上物质的变化分为两种:一种是物理变化,另一种是化学变化。化学家主要研究化学变化的规律和机理、化学变化所涉及的质量和能量的变化。化学变化有以下3个特征。

#### 1.2.1 化学变化是质变

化学变化涉及化学键的断裂和形成,即反应过程中各个原子之间的重新组合。以水的电解为例:电解过程中涉及O—H键的断裂和H—H、O=O键的形成。因为 $\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 是完全不同的物质,所以说化学变化是一种质变的过程。化学变化的实质是化学键的变化以及分子结构的相应变化,涉及电子和化学基团的迁移。化学键、原子结构和分子结构是化学的核心概念。

#### 1.2.2 化学变化是定量的变化

化学变化发生在原子水平之上,只涉及原子核外电子在分子中的重新排布,而不涉及原子核内的变化(核化学除外)。因此,在化学变化中,参与反应的元素类型不会变化,即没有原有元素的消失和新元素的产生。在化学变化前后各物质的量维持恒定,服从质量守恒定律,反应前后物质的量有确定的计量关系。例如,加热1 t(吨) $\text{CaCO}_3$ 并使它完全分解,应该得到0.56 t  $\text{CaO}$ 和0.44 t  $\text{CO}_2$ ;0.261 g的 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 恰好中和40.0  $\text{cm}^3$ 、浓度为 $0.123 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{HCl}$ 溶液。反应物之间、反应物与生成物之间的质量关系是可以定量计算的。某些化学反应同时存在多种副反应,这时各物种之间的计量关系就比较复杂些。

#### 1.2.3 化学变化伴随着能量变化

由于化学键的能量各不相同,所以当化学键发生变化时,必然伴随着能量的变化,伴随着体系和环境的能量交换。破坏原有化学键需要吸收能量,形成新的化学键会放出能量。若一个化学变化的过程中,放出的能量多于吸收的能量,则将有净能量向环境释放;反之,若放出的能量少于吸收的能量,则需从环境吸收能量,才能维持化学变化的顺利进行。化学热力学就是研究化学反应中能量变化的化学分支。化学热力学通过分析化学变化中的能量变化,可以预测化学反应的方向和限度,从而指导具体的生产实践。此外,化学动力学是研究化学反应快慢以及反应机理的化学分支学科。通过揭示化学反应的机理,可以改进重要化合物的合成路线,降低生产成本,提高生产效率。化学热力学和化学动力学是化学的两大重要领域,它们之间相辅相成,是化学的重要理论支柱。

在普通化学课程里,我们将遇到大量的不同类型的化学变化,但这些化学变化大都符合上



述3个基本特征。因此,了解并掌握化学变化的这些特征,将有助于加深对于各种化学变化实质的理解。从化学变化的特征来看,化学原理最基本的内容一般包括:物质的物态(气、液、固),化学热力学,化学动力学,化学平衡,电化学,原子结构,分子结构和晶体结构等。本书将分章介绍这些方面的知识。

## 1.3 化学的疆域

### (Territory of Chemistry)

人们经常说:化学无所不在,所以化学的对象也几乎无所不包。传统上,根据研究对象和方法的不同一般把化学分为5个分支领域,即无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学。下面逐一介绍。

#### 1.3.1 无机化学

无机化学是研究无机化合物的性质及反应的化学分支。无机化合物包括除碳链和碳环化合物之外的所有化合物,因此,无机化合物种类繁多,内容丰富。人类自古以来就开始了制陶、炼铜、冶铁等与无机化学相关的活动,到18世纪末,由于冶金工业的发展,人们逐步掌握了无机矿物的冶炼、提取和合成技术,同时也发现了很多新元素。到19世纪中叶,已经有了统一的原子量数据,从而结束了原子量的混乱局面。虽然当时人们已经积累了63种元素及其化合物的化学及物理性质的丰富资料,但是这些资料仍然零散而缺乏系统。为此,德国学者Döbereiner、Meyer、法国学者de Chancourrois以及英国学者Newlands、Odling等先后做了许多元素分类的研究工作。至1871年,俄国学者Mendeleev发表了“化学元素的周期性依赖关系”一文并公布了与现行周期表形式相似的Mendeleev周期表。元素周期律的发现奠定了现代无机化学的基础。元素的周期性质是人们在长期科学实践活动中通过大量的感性材料积累总结出来的自然规律,它把自然界的化学元素看做一个有内在联系的整体。正确的理论用于实践会显示出其科学预见性。按周期律预言过的15种未知元素,后来均陆续被发现;按周期律修改的某些当时公认的原子量,后来也都得到证实,如In、La、Y、Er、Ce、Th等。至1961年,原子序数由1~103的元素全部被发现,它们填满了周期表的第一至第六周期的全部以及第七周期的前面16个位置。尔后,又依次发现了元素104(1969年)、105(1970年)、106(1974年)、107(1981年)、108(1986年)、109(1982年)、110(1994年)、111(1995年)、112(1996年)和114(1998年)等。人类究竟还能发现多少新元素?据核物理理论的预测,175号元素可以稳定存在,当然这种预测是否正确还需要实验的验证。至今耕耘周期系来发现和合成新化合物仍是化学科学的传统工作。

20世纪以来,由于化学工业及其他相关产业的兴起,无机化学又有了更广阔的舞台。如航空航天、能源石化、信息科学以及生命科学等领域的出现和发展,推动了无机化学的革新步伐。在过去30年里,新兴的无机化学领域有无机材料化学、生物无机化学、有机金属化学、理论无机化学等等。这些新兴领域的出现,使传统的无机化学再次焕发出勃勃生机。

#### 1.3.2 有机化学

有机化学是一门研究碳氢化合物及其衍生物的化学分支,也可以说有机化学就是有关碳



的化学。在 19 世纪初期,碳元素的化学远比金属以及其他常见元素(如硫、磷和氮)的化学落后。1828 年,德国化学家 Feiderich Wöhler 发现用无机化合物  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{AgOCN}$ (氰酸银)作用生成  $\text{NH}_4\text{OCN}$ (氰酸铵),蒸发该溶液所得白色结晶是它的异构体  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (尿素),后者是动物体内的有机物。人工合成尿素是有史以来的第一个人工合成的有机物,也是人类第一次认识到有机物可以从无机物制得。这个发现打通了无机化学与有机化学之间的壁垒。1835 年,Wöhler 在给 Berzelius(瑞典化学家)的信中写到:“对我说来,有机化学好像是充满着最神奇的东西的热带原始森林”。

在 19 世纪后半叶,有机合成化学已经成为化学中最引人瞩目的领域之一。一批杰出的有机化学家相继涌现出来,如 Adolf von Baeyer、Emil Fisher 和 Victor Meyer 等,他们的工作奠定了有机合成的基础。今天的有机化学,从实验方法到基础理论都有了巨大的发展。每年世界上有近百万个新化合物被合成出来,其中 90% 以上是有机化合物。随着有机化学研究的深化,还衍生出若干分支学科,如天然有机化学、物理有机化学、金属有机化学和合成有机化学等等。随着人们对于生命现象以及环境问题的日益关注,有机化学愈来愈显示出强大的生命力,成为改善人类生活质量的有力助推力量。

### 1.3.3 分析化学

除了合成新的化合物之外,化学家的另一个主要工作是分析物质的组成、结构、性质,以及分离和提纯物质。这就是分析化学的任务。从化学诞生以来,分析化学一直扮演着非常重要的角色。经典的分析技术被广泛用于分析化学实验的产物组成、矿物的组分以及鉴定未知元素中。20 世纪以来,分析化学的发展经历了三次重大的变革。第一次是在 20 世纪初,物理化学基本概念和理论的发展为分析化学方法提供了理论基础,使分析化学从一种技术上升为一门科学。第二次是二次世界大战之后,由于物理学和电子学的发展,产生了大量的分析仪器,改变了经典的化学分析手段,使分析化学有了一个大的飞跃。目前,分析化学正处于第三次变革之中,生命科学、信息科学的发展,使分析化学进入了一个崭新的阶段,使分析化学向更微量、更快速、更灵敏、更自动化和实时在线的方向发展。

分析化学不仅在实验室中发挥着举足轻重的作用,在日常生活中也有大量的应用实例,如食品质量的检验、环境质量的监测以及危险物品的检测都与分析化学密切相关。在化学史上,每一次分析技术的革新,不仅会带来科学的进步,也会直接使社会受益。例如,分子光谱技术的产生和发展带动了结构化学领域的飞速发展,同时,这些新技术也被应用到医学、生产领域。分析化学也衍生出多个重要分支,如光谱分析、电化学分析、色谱分析和质谱分析等。

### 1.3.4 物理化学

物理化学是化学中的一个理论分支,它应用物理方法来研究化学问题。在化学探索中,化学家不仅要合成新的化合物,还要理解和掌握化学反应的内在规律。物理化学就是这样一个领域,它从物理学的发展中获得灵感,并将其应用到更为复杂的化学领域中去,研究化学体系的原理、规律和方法。从 19 世纪后半叶以来,物理化学逐渐形成了若干分支:化学热力学、化学动力学、量子化学、表面化学、催化和电化学等。20 世纪,物理化学发展迅速,取得了众多里程碑式的成就,如价键理论、分子轨道理论、耗散结构理论以及微观反应动力学等。

在物理化学史上,化学热力学是其中发展较早的分支,例如美国物理化学家 J. W. Gibbs



发展出 Gibbs 自由能( $G$ ),用以预言反应的方向。在 19 世纪末、20 世纪初,化学动力学在 Arrhenius、Ostwald 和 van't Hoff 等人的推动下建立起来。20 世纪以来,量子力学的出现大大改变了物理化学的面貌,使原本建立在宏观经验上的化学原理深入到原子和分子的水平,反过来促进了物理化学的革新。目前,物理化学有 3 个主要方向:(i) 介观领域,即纳米技术的研究;(ii) 微观领域的研究从静态、稳态向动态、瞬态方向发展;(iii) 复杂体系研究,化学的研究对象越来越复杂,越来越接近生命、材料等复杂体系,因此发展面向复杂体系的理论和方法是目前物理化学的主要课题之一。在新的世纪里,仍然有许多问题等待物理化学家去解决。

### 1.3.5 高分子化学

高分子化学是研究高聚物的合成、反应、化学和物理性质以及应用的化学分支。与化学的其他分支学科相比,高分子化学是一个年轻的学科。合成高分子的历史不超过 80 年,但是它的发展非常迅速。在 20 世纪 20 年代,德国化学家 Staudinger 首先提出高分子的重复链节结构,并在随后的实践中得到验证。到 20 世纪 40 年代,高分子合成已经发展成为一支新兴化学学科,获得迅猛发展。

一般化合物的分子量是几十到几百,而高分子化合物的分子量通常是几万甚至几十万。由成千上万小分子单体聚合成链并交织在一起,就组成了橡胶、纤维或塑料等高分子材料。高分子材料具有易于加工和成本低廉的优点,与天然材料相比,高分子材料不受气候、季节和种植面积的影响,因此非常适合作为天然材料(如棉、麻、天然橡胶)等的替代品。高分子材料还具有弹性好、强度高、耐腐蚀等特点,因此在日常生活和工业生产中已经得到广泛应用。据报道,2003 年全世界塑料制品的年产量约为  $2 \times 10^8$  t,其中,我国塑料制品的年产量已达  $0.16 \times 10^8$  t,成为世界上第三大塑料生产国。我国台湾省的塑料工业在国际上也占有重要地位。

随着塑料工业技术的迅速发展,塑料已经与钢铁、木材、水泥并列成为国民经济四大支柱材料。但随着塑料产量的不断增长和用途的不断扩大,废弃物中塑料的质量比已达 10% 以上,体积比则达 30% 左右。它们对环境的污染、对生态平衡的破坏已引起了社会极大的关注,为此,高效的塑料回收利用技术和降解塑料的研究开发已受到高分子科学领域以及工业界的高度关注,成为全球瞩目的研究热点。

## 1.4 化学：一门以实验为基础的科学

(Chemistry: An Experimental Discipline)

关于实验和理论在化学中的地位,在历史上曾经引起过很多争论。例如,法国实证主义哲学家 A. Comte 说:“任何企图将数学应用于化学研究的做法都会被视为极为无理的行为,这违反了化学的精神”。而美国化学家 Walter Eyring 则持截然相反的观点:“迄今为止量子力学都(被证明)是正确的,因此化学问题就是应用数学问题”。如果抛开争议,有一点毋庸置疑,即化学仍然是一门以实验为基础的科学。化学实验仍然是人类认识物质化学性质,解释化学变化规律和检验化学理论的基本手段。化学家在实验室中模拟各种条件,细致地对实验现象进行观察比较,并从中得出有用的结论。例如,很多新元素和新的化合物都是在实验室中被发现的,Mendeleev 的周期律也是建立在大量实验事实的基础之上的,而且 Mendeleev 周期律的正确性也是由实验来验证和确立的。可见,实验对于化学家的重要性不言而喻。



在辽阔的化学领域中,绝大多数化学家都从事着实验发现的工作。这不仅仅因为实验是化学学科的传统,也由于化学研究对象<sup>3</sup>的复杂性。当我们面对复杂体系的时候,在很多时候,通过实验来认识或深入理解几乎是一选择。在化学史上,有无数这样的实例来印证化学实验对于化学发展的重要性,例如 Cur 夫人发现镭的故事就是其中一个精彩的范例。

当我们强调化学实验的重要性时,也决不当忽视理论对于化学探索的指导意义。的确,在化学发展的某些阶段,理论的突破会给化学带来突飞猛进的发展。一个突出的例子就是 Linus Pauling 关于化学键的理论: Pauling 的价键理论不仅为人们认识化学键奠定了坚实的理论基础,它的影响也扩大到化学学科之外,对于相关领域的发展也起到了非常重要的作用。

总之,在我们开始化学学习的时候,我们要重视实验技能的训练,掌握熟练的实验技巧,为以后的实验探索打好基础。同时,我们也要不断加强自身的理论素养,学会从实验数据中总结和发现规律的能力。

## 1.5 化学：面向未来

(Chemistry: Towards to the Future)

在作为一门科学诞生之后的 300 多年里,化学经历了深刻的变革。从燃烧的本质到把人类送入太空,从简陋的气体研究装置到高度精密的材料合成,从简单有机物到复杂的生命现象,化学的发展和应用为人类插上了梦想的翅膀。今天,当我们开始学习化学知识的时候,不应当忘记那些在漫漫长夜中为人类点燃智慧烛火的化学先行者。前人在探索中的切身体会对于后来者有着重要的借鉴价值。中国化学家傅鹰说:“化学给人以知识,化学史给人以智慧”。所以,当我们走进化学领域的时候,我们不仅要熟练掌握化学的基本原理,也要用心体会前人曾经遇到的问题和挑战,以及他们在发现过程中的思想历程,从前人的智慧中汲取灵感。

在刚刚过去的 20 世纪,化学在许多重要领域都取得了重大进展,例如化学键理论、化学反应动力学理论和耗散结构理论等重大理论进展都是在过去一百年里完成的。此外,化学的应用领域也大大拓宽,如高分子化学、石油化工、合成氨工业以及合成药物等都是 20 世纪的标志性进展。同时,化学与众多科学分支也已经建立起紧密的联系,化学已经深入到能源、环境、生命、信息等与人民生活密切相关的领域之中。能源化学、绿色化学、生物化学、材料化学等成为推动国民经济发展、改善人民生活质量的重要支柱学科。

在 21 世纪的曙光中,化学开始迈向一个新时代。在新世纪里,化学仍然要面对艰巨的任务和挑战。展望未来,世界的人口、环境、资源和能源问题将更趋严重,解决这些问题需要化学家与其他领域的科学家共同做出努力。根据预测,在 21 世纪,化学将具有如下 3 个主要趋势: (i) 重视解决重大实际问题——化学是一门与社会生活关系紧密的科学,从社会发展的需要出发,化学家会有更广阔的发挥空间,反过来也会深化和丰富化学自身。(ii) 与相关学科进一步融合,吸取相关的理论和实验成果,开拓化学新领域——在化学愈来愈深入其他相关学科的今天,化学也需要积极从外部吸收新的概念和方法。化学所具有的惊人的创造力将随着新兴领域的开辟得以获得持久的生命力。(iii) 复杂体系的研究——化学科学建立在分子水平之上,在分子的结构和性质方面化学家过去已经积累了很多经验,而在超分子、介观领域、多尺度问题的化学研究才刚刚开始。复杂体系对于我们认识生命现象、材料性能至关重要,抓住这些领域中的关键化学问题并加以解决是当前化学的重要课题。



当新世纪来临的时候,化学也将面临诸多重大挑战,这些挑战也反映了社会的需要和化学在现实生活中的重要地位。

**合成化学** 掌握高效、专一、高产率、节能和环保的合成路线;理解和控制不同规模尺度化学反应的进程;实现合成过程的计算机设计。

**生命化学** 理解生命过程中的重要化学现象;针对威胁人类健康和生命的重大疾病发展出有效的药物和疗法。

**材料科学** 发展和应用自组装方法合成新材料;发展纳米技术和纳米机械;引入分子设计和材料设计,改变化学实验的传统试误方式,提高研发效率。

**环境科学** 大力发展绿色化学,设计无公害的化学工艺流程;深入了解地球(包括陆地、海洋、大气和生物圈)的生态化学系统,防止人类过度发展可能导致的生态灾难。

**能源化学** 发展更稳定和更低成本的太阳能利用和存储方案;研制超导材料用于远距离电力传送;发展更实用和低成本的燃料电池;设计氢能和电力装置代替汽油燃料。

**化学教育** 向公众传达化学的成就和目标;吸引有志青年投身化学,为人类所面临的各种挑战寻找有效的解决方案。

要预言化学将在 21 世纪取得哪些成就无疑是非常困难的,因为没有人能够洞悉未来。但是,目前至少有几点是清楚的:具有神奇功能的新材料将会不断涌现,并有可能带动计算机和激光器的突破性进展;新的超级药物研制和医学疗法将会取得重大进展,功能多样的微型机械将被用于临床;化学家将有可能找到消除工业污染的有效方法,环境问题也将不再是社会发展的制约因素;太阳能的利用将进入新的阶段,成为世界的主要能源选择之一。最后,有一点可以肯定,那就是化学将不断地创造奇迹,21 世纪必将是化学又一个辉煌的舞台。

### 课 外 读 物

- [1] 戴安邦.“全面的化学教育和实验室教学”,大学化学,1989(1)1
- [2] 唐有祺.“化学之继往开来”,大学化学,1990(5)1
- [3] 赵匡华.化学通史,北京:高等教育出版社,1990
- [4] [美] G. C. Pimentel, J. A. Coonrod, 华彤文等译.化学中的机会,北京大学出版社,1990
- [5] [美] R. Breslow, 华彤文等译.化学的今天和明天——一门中心的、实用的和创造性的科学,北京:科学出版社,1998
- [6] 王佛松,王夔等主编.展望 21 世纪的化学,北京:化学工业出版社,2000
- [7] 白春礼.“中国化学的发展与展望”,大学化学,2000(2)1
- [8] 徐光宪.“21 世纪化学的前瞻”,大学化学,2001(1)1
- [9] [美] 21 世纪化学科学的挑战委员会,陈尔强等译.超越分子前沿——化学与化学工程面临的挑战,北京:科学出版社,2004
- [10] R. H. Petrucci, W. S. Harwood, F. G. Herring. General Chemistry——Principles and Modern Applications, 8<sup>th</sup> ed., Prentice Hall, 北京:高等教育出版社影印版,2004



## 第 2 章 气 体

- 2.1 理想气体定律
- 2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说
- 2.3 气体分压定律
- 2.4 气体扩散定律
- 2.5 气体分子运动论
- 2.6 分子的速率分布和能量分布
- 2.7 实际气体和 van der Waals 方程

气体(gas)、液体(liquid)和固体(solid)是物质的三种常见状态。其中气体的结构和性质都比较简单,人们对较高温度及较低压力下气体的性质及其微观模型研究得最早,也最透彻。

在化学学科发展过程中,气体的研究占有重要地位。气态物质相对分子质量的测定对确定和统一相对原子质量极其重要,而准确的相对原子质量是发现周期律的重要依据。化学也从此由定性发展到定量,由经典过渡到近代。低压气体的激发光谱(首先是氢光谱)的发现和 研究,深化了对原子结构的认识。理想气体方程式和各种气体定律在生产和科研上都有广泛应用,如气体计量、真空测量、气体物质的分离和提纯等。

气体分子运动论是科学家建立的气体微观模型,是人类认识微观世界的早年的成功尝试。气体分子运动论的压力方程式、温度的统计解释、还有气体分子速率和能量分布都是很重要的概念。掌握这些基本概念,对学习和应用化学原理,对解释某些化学方程式有很大的帮助。

### 2.1 理想气体定律 (Ideal Gas Law)

#### 2.1.1 理想气体定律

温度(temperature)、压力(pressure)和体积(volume)是描述一定量气体状态的 3 个参量,它们之间的联系可用下面的方程式表示

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

式中:  $n$  为气态物质的量(其单位为 mol),  $R$  为摩尔气体常数(也叫普适气体恒量)。这个方程式普遍适用于一切气体,但限于稀薄的气体,即温度不太低、压力不太高的“理想”气体,所以称之为理想气体定律,或理想气体的状态方程,也叫 Clapeyron 方程。在这个简单的方程中,除  $R$  之外其他 4 个物理量都是变量。这个方程以形式简单、变量多、适用范围广而著称。但在人类认识自然



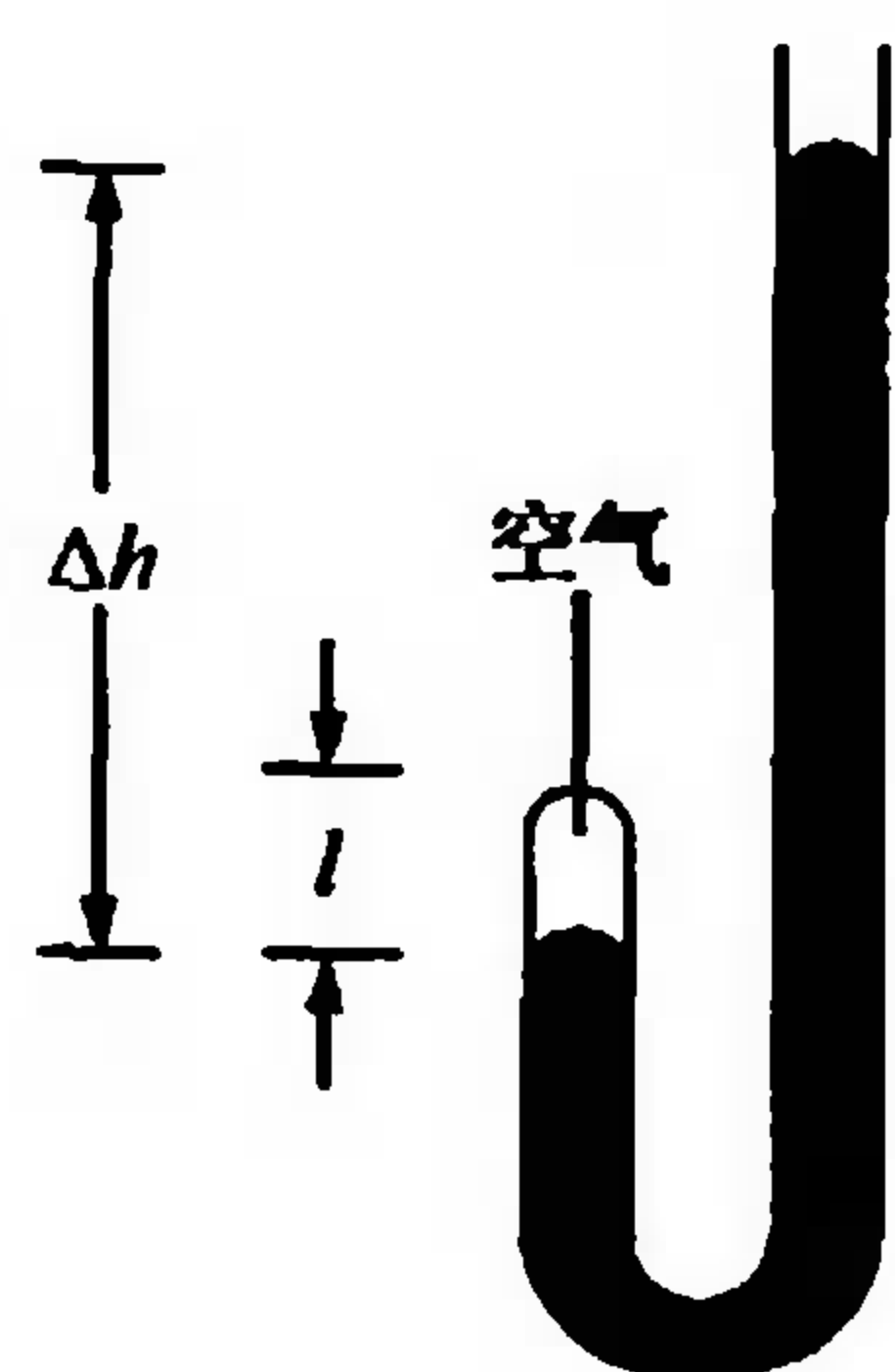


图 2.1 用 J 型管测定  
恒温下的  $p$ - $V$  关系

规律的长河中,这是经历了两个多世纪许多科学家的认真观察归纳总结才取得的成果。这个涉及 4 个变量的方程式是汇总了若干只涉及 2 个变量的实验定律而构成的。

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

表 2.1 列举 Boyle 的一些原始实验数据,读者可进行验算。

表 2.1 Boyle 的实验数据  
(一定量空气在室温,大气压为 29.1 in Hg\*)

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

\* 1 in(英寸)=25.4 mm(毫米)

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

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

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

表 2.2 氢气的  $pV$  乘积

100 °C			10 °C		
$\frac{V}{\text{dm}^3}$	$\frac{p}{\text{atm}^*}$	$\frac{pV}{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}$	$\frac{V}{\text{dm}^3}$	$\frac{p}{\text{atm}}$	$\frac{pV}{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}$
2.000	15.28	30.56	2.000	11.10	22.20
1.000	30.52	30.52	1.000	22.03	22.03
0.667	45.75	30.52	0.667	32.79	21.87
0.500	60.99	30.50	0.500	43.34	21.67
0.400	76.26	30.50	0.333	63.88	21.27

\* 1 atm=101.3 kPa

研究另外一对变量( $T$  和  $V$ )关系的是法国科学家 Charles 和 Gay-Lussac<sup>①</sup>。在 18 世纪末,他们研究在恒压条件下气体体积随温度升高而膨胀的规律。他们发现在压力不太大时,任何气体随温度的膨胀率全是一样的,而且全是摄氏温度的线性函数。若某一定量气体在沸水(100 °C)中的体积为  $V_{100}$ ,而在冰水(0 °C)中的体积为  $V_0$ ,实验证明,任意气体由 0 °C 升温到 100 °C,其体积增加约为 37%,即

① Charles 和 Gay-Lussac 都是轻气球研究者,他们用热空气、氢气来充气球。1783 年 Charles 曾坐过第二个载人离开地面的气球。1804 年 Gay-Lussac 单独乘坐氢气球飞到 7 km 高空,他保持这个世界飞行高度记录达 50 年之久。



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

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

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

或

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

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

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

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

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

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

那么  $273.15$  是怎样确定的呢? 可根据实验数据用外延法求出。任选几种不同起始状态的理想气体(如图 2.2 的 A、B、C), 在恒压下测定不同温度  $t$  的体积  $V$ , 以  $V$  对  $t$  作图得直线, 外延到与横坐标相交处, 交点的  $V=0$ ,  $t=-273.15^{\circ}\text{C}$ , 各种气体各种起始状态的  $V-t$  延长线都交于此。在这个温度, 理想气体的体积似应等于零, 所以也叫热力学零度(曾叫绝对零度), 水的冰点  $0^{\circ}\text{C}$  称相对零度。

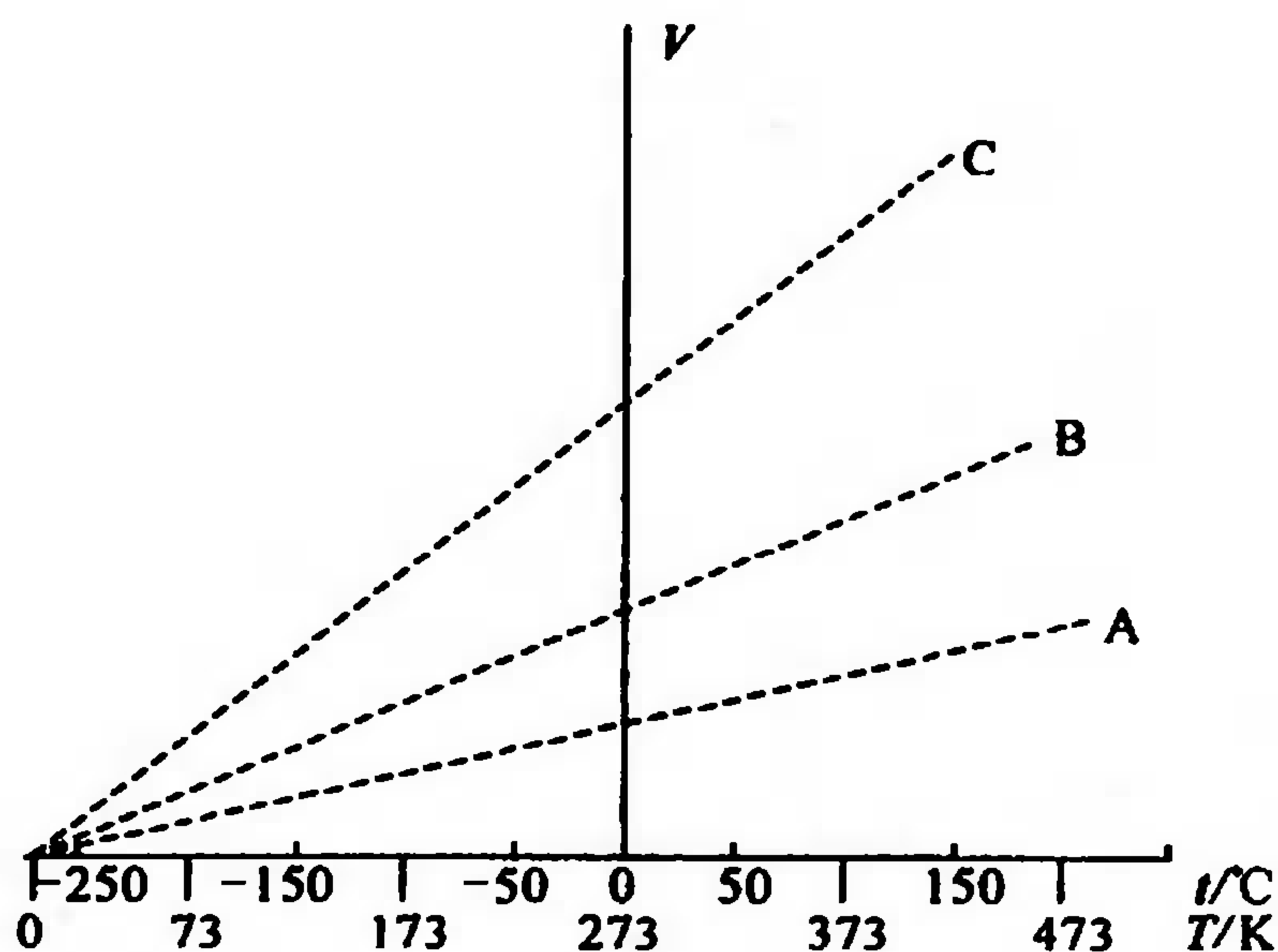


图 2.2 恒压下气体体积与温度的关系

温度越低, 气体体积越小, 当温度降到  $-273.15^{\circ}\text{C}$  时, 难道气体的体积真等于零吗? 实际上这是不可能的, 气体冷却到一定程度就凝聚为液体了, 再冷就凝为固体。沸点最低的气体是氦( $\text{He}$ ), 它的沸点是  $4.2\text{ K}$ , 凝固点是  $1.0\text{ K}$ ( $25\text{ atm}$ )。迄今在实验室用液氮制冷特殊技术可达最低温度  $0.0001\text{ K}$ 。所以热力学零度是—

① 以前曾用  $^{\circ}\text{K}$  代表热力学温标单位, 1969 年国际计量委员会决定改用  $\text{K}$ , 左上角不再加“ $^{\circ}$ ”。



个理想的极限概念,但热力学温标却极其重要而实用,许多科学定律都用热力学温标表示温度。

到19世纪中,法国科学家 Clapeyron 综合 Boyle 定律和 Charles 定律,把描述气体状态的3个参量( $p$ 、 $V$ 、 $T$ )归并于一个方程式,即一定量气体,体积和压力的乘积与热力学温度成正比。设某一定量气体的原始状态是  $p_1$ 、 $V_1$  和  $T_1$ ,其最终状态是  $p_2$ 、 $V_2$  和  $T_2$ ,这个变化过程可分解为2个步骤:先发生等温变化,即由  $p_1 V_1 T_1$  变为  $p_2 V' T_1$ ;然后发生等压变化,即由  $p_2 V' T_1$  变为  $p_2 V_2 T_2$ 。

首先,温度  $T_1$  不变

$$p_1 V_1 = p_2 V'$$

其次,压力  $p_2$  不变

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

将  $V'$  代入第一步,得

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

对于1 mol 气体,恒量等于  $R$ ;对于物质的量为  $n$  (mol) 的气体,恒量等于  $nR$ ,  $R$  称为摩尔气体常数。后经 Horstmann, Mendeleev 等人的支持和提倡,到19世纪末,人们才普遍使用现行形式的理想气体状态方程式

$$pV = nRT$$

### 2.1.2 有关理想气体状态方程的应用

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

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

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

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

完全理想的气体虽然不存在,但是许多实际气体,特别是那些不易液化的气体,如 He、 $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  等,在常温常压下的性质颇近似于理想气体。此外只需粗略估算时,用这个方程也很方便。现举例说明该方程的应用。关于实际气体对理想状态的偏离和方程式的修正将在2.7节再介绍。

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

①  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ,  $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$

$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \approx 101 \text{ kPa} \approx 0.1 \text{ MPa}$

②  $1 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 = 1 \text{ J} = 0.239 \text{ cal}$ ,  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$



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

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

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

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

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

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

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

真空系统氮的压力

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

实验室用米尺测量水银柱高度表示压力,按现行国际单位制应换算为 Pa

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

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

解 求出摩尔质量,即可确定分子式。

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

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

所以 
$$M = \frac{m}{V} \frac{RT}{p} = \rho \frac{RT}{p}$$

$$= \frac{0.899 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273+80) \text{ K}}{15.6 \text{ kPa}}$$

$$= 169 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

已知相对原子质量:  $\text{Xe}—131$ ,  $\text{F}—19$ , 所以

$$131 + 19x = 169, \quad x = 2$$

这种氟化氙的分子式为  $\text{XeF}_2$ 。

## 2.2 气体化合体积定律和 Avogadro 假说

(Gas Law of Combining Volume and Avogadro's Hypothesis)

### 2.2.1 气体化合体积定律

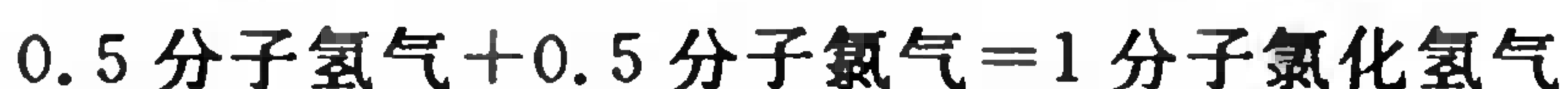
Gay-Lussac 不只是研究气体体积随温度变化的规律,他还大量研究化学反应中各气体体积的相互关系,从而发现了气体化合体积定律:在恒温恒压下,气体反应中各气体的体积互成



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



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



### 2.2.2 Avogadro 定律

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

$$p_A V_A = n_A R T_A$$

$$p_B V_B = n_B R T_B$$

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

**【例 2.4】** 在 100 kPa、24.0 °C, 100 g 乙醇完全燃烧,需消耗纯氧多少立方分米? 产生多少立方分米的二氧化碳?

**解** 首先写出配平的化学方程式



它表明 1 mol  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  燃烧需 3 mol  $\text{O}_2$ , 所以 100 g 乙醇燃烧时需  $\text{O}_2$  量

$$n(\text{O}_2) = 3 \times \frac{100 \text{ g}}{46.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.51 \text{ mol}$$

代入气态方程,可求  $\text{O}_2$  的体积

$$V(\text{O}_2) = \frac{nRT}{p} = \frac{6.51 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273+24) \text{ K}}{100 \text{ kPa}} = 161 \text{ dm}^3$$

按化学方程式可知,消耗 3 mol  $\text{O}_2$  产生 2 mol  $\text{CO}_2$ ,即消耗 3 体积  $\text{O}_2$ ,产生 2 体积  $\text{CO}_2$ ,

则 
$$V(\text{CO}_2) = 161 \text{ dm}^3 \times \frac{2}{3} = 107 \text{ dm}^3$$

【例 2.5】氨气和过量的氧气在  $120^\circ\text{C}$ , 101 kPa 下通过电火花可以发生以下反应:



今有一份氨和氧混合气试样  $60 \text{ cm}^3$ , 反应后体积增加了  $5 \text{ cm}^3$ , 试求最初混合气中  $\text{NH}_3$  的体积分数。

解 由化学方程式可知,每有 4 mol  $\text{NH}_3$  和 3 mol  $\text{O}_2$  起反应,共有 2 mol  $\text{N}_2$  和 6 mol  $\text{H}_2\text{O}$  产生,气体的  $n_{\text{B}}$  增加了 1 mol。在  $120^\circ\text{C}$  这 4 种物质都是气态,同温同压下,等体积气体的  $n$  相同,所以这可看做每有 4 体积的  $\text{NH}_3$  起反应,气体总体积便增加 1 体积。现知反应后增加了  $5 \text{ cm}^3$ ,可判定原有  $\text{NH}_3$   $20 \text{ cm}^3$ ,即混合气中  $\text{NH}_3$  的体积分数:

$$\varphi(\text{NH}_3) = \frac{20 \text{ cm}^3}{60 \text{ cm}^3} \times 100\% = 33.3\%$$

这种简易的处理原则在实际工作中是常见的。

## 2.3 气体分压定律

(Law of Partial Pressure)

前面两节所讨论的几个气体定律都是处理一种纯气体时用的。假若体系是混合气体,不必分别计量时仍可使用以上定律;若要分别计量,那么就必须应用气体“分压”的概念。如空气就是  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$  等多种气体的混合物。当空气处于标准大气压(101 kPa)时,其中各组分气体的分压力各是多少?又如,用排水集气法收集的氢气中自然含有水汽,干燥之后,氢气的体积或压力有没有变化?这也要用分压概念来处理。

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

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

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

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

代入(2.4)式,得

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

(2.5)和(2.6)式相除,得

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



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

(2.4)至(2.7)式都是在温度( $T$ )、体积( $V$ )恒定时适用。在恒温( $T$ )与恒压( $p = p_{\text{总}}$ )条件下,如果  $n_A$  (mol)的 A 气体单独存在所占的体积是  $V_A$ ,  $n_B$  (mol)的 B 气体单独存在所占体积是  $V_B$ ,当这两份气体混合后,总体积  $V_{\text{总}}$  则等于  $V_A$  与  $V_B$  之和,即

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

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

$$V_A = \frac{n_A RT}{p_{\text{总}}}$$

在相同的温度与压力下,气态物质的量与它的体积成正比,所以

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

代入(2.7)式,得

$$p_A = p_{\text{总}} \times \frac{V_A}{V_{\text{总}}} \quad \text{或} \quad V_A = V_{\text{总}} \times \frac{p_A}{p_{\text{总}}}$$

以及

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

综上所述,气体分压定律可表述为:在温度与体积恒定时,混合气体的总压力等于组分气体分压力之和;气体分压等于总压乘气体摩尔分数或体积分数,即

$$p_{\text{总}} = \sum p_i, \quad p_i = p_{\text{总}} \times \frac{n_i}{\sum n_i} = p_{\text{总}} \times \frac{V_i}{\sum V_i} \quad (2.11)$$

这个定律是 1807 年 Dalton 首先提出的,所以也叫 Dalton 分压定律,它是处理混合气体的基本定律。若组分气体都符合理想状态,则组分气体的分压力可按(2.5)、(2.7)及(2.10)等式具体计算。在使用这些方程式时务需注意实验条件,现举例说明之。

**【例 2.6】** 在  $25^\circ\text{C}$  与  $101.0 \text{ kPa}$  压力下,已知丁烷气中含硫化氢的质量分数为  $1.00\%$ ,求  $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  的分压力和分体积。

解 设现有  $1 \text{ kg}$  丁烷气,则其中

$$n(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1000 \text{ g} \times 1.00\%}{34.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.293 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{1000 \text{ g} - 1000 \text{ g} \times 1.00\%}{58.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 17.0 \text{ mol}$$

代入(2.7)式,得

$$p(\text{H}_2\text{S}) = p_{\text{总}} \times \frac{n(\text{H}_2\text{S})}{n_{\text{总}}} = 101.0 \text{ kPa} \times \frac{0.293 \text{ mol}}{0.293 \text{ mol} + 17.0 \text{ mol}} = 1.71 \text{ kPa}$$

$$p(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 101.0 \text{ kPa} \times \frac{17.0 \text{ mol}}{17.0 \text{ mol} + 0.293 \text{ mol}} = 99.3 \text{ kPa}$$

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

$$\begin{aligned} V_{\text{总}} &= \frac{n_{\text{总}} RT}{p_{\text{总}}} \\ &= \frac{(0.293 + 17.0) \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101.0 \text{ kPa}} = 424 \text{ dm}^3 \end{aligned}$$

代入(2.10)式,得

$$V(\text{H}_2\text{S}) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{H}_2\text{S})}{p_{\text{总}}} = 424 \text{ dm}^3 \times \frac{1.71 \text{ kPa}}{101.0 \text{ kPa}} = 7.2 \text{ dm}^3$$

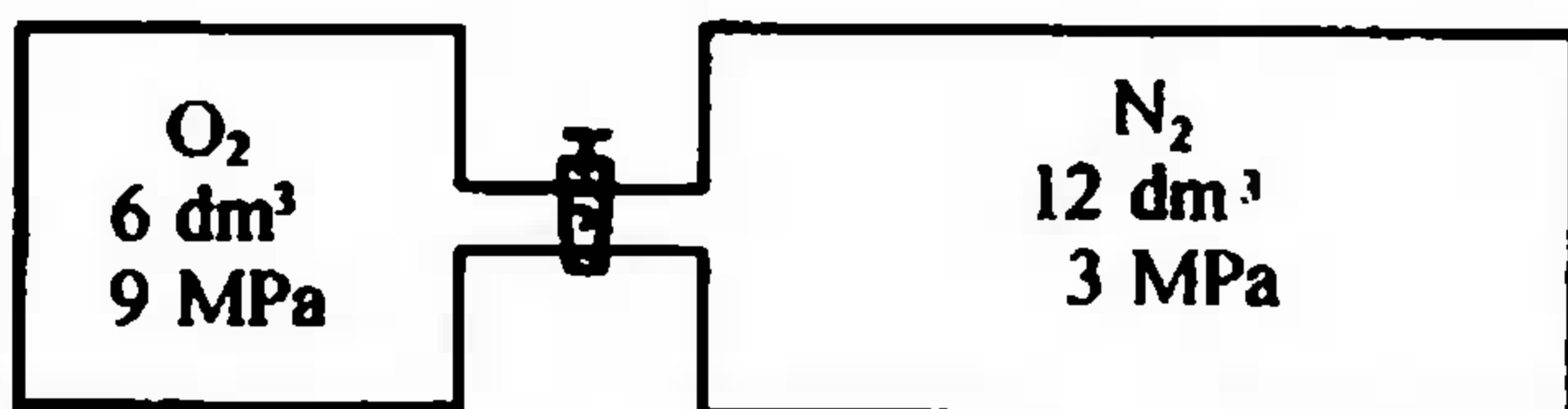
$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = 424 \text{ dm}^3 \times \frac{99.3 \text{ kPa}}{101.0 \text{ kPa}} = 417 \text{ dm}^3$$

也可以直接求出 25 °C 和 101.0 kPa 条件下的分体积,即用  $p_{\text{总}} V_{\text{A}} = n_{\text{A}} RT$  (注意,在此用  $p_{\text{总}}$ ,而不用  $p_{\text{A}}!$ )。

$$V(\text{H}_2\text{S}) = \frac{n(\text{H}_2\text{S})RT}{p_{\text{总}}} = \frac{0.293 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101.0 \text{ kPa}} = 7.2 \text{ dm}^3$$

$$V(\text{C}_4\text{H}_{10}) = \frac{17.0 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{101.0 \text{ kPa}} = 417 \text{ dm}^3$$

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



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

混合之后总体积是 18 dm<sup>3</sup>,分体积并不是 6 dm<sup>3</sup> 和 12 dm<sup>3</sup> (为什么?),应按(2.10)式计算。

$$\text{氧的分体积} \quad V(\text{O}_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{O}_2)}{p_{\text{总}}} = 18 \text{ dm}^3 \times \frac{3 \text{ MPa}}{5 \text{ MPa}} = 11 \text{ dm}^3$$

$$\text{氮的分体积} \quad V(\text{N}_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{N}_2)}{p_{\text{总}}} = 18 \text{ dm}^3 \times \frac{2 \text{ MPa}}{5 \text{ MPa}} = 7 \text{ dm}^3$$

**【例 2.8】** 在 100.0 kPa 和 20 °C 时,从水面上收集 28.4 cm<sup>3</sup> 的氢气,干燥后氢气的体积是多少? 已知在 20 °C 水的饱和蒸气压  $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$ 。

**解** 按题意这 28.4 cm<sup>3</sup> 的湿氢气是 H<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 在 100 kPa 和 20 °C 条件下的总体积,即  $V_{\text{总}} = 28.4 \text{ cm}^3$ ,又知水汽的分压  $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$ ,那么氢气分压  $p(\text{H}_2) = (100.0 - 2.34) \text{ kPa} = 97.7 \text{ kPa}$ ,干氢气的体积就是 H<sub>2</sub> 在 20 °C、100.0 kPa 的分体积  $V(\text{H}_2)$ ,所以用(2.10)式即可求得干燥后氢气的体积

$$V(\text{H}_2) = V_{\text{总}} \times \frac{p(\text{H}_2)}{p_{\text{总}}} = 28.4 \text{ cm}^3 \times \frac{97.7 \text{ kPa}}{100.0 \text{ kPa}} = 27.7 \text{ cm}^3$$

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

在一个化学反应里,往往有几种气体同时存在,所以在处理与气体有关的溶解度、化学平衡、反应速率等问题时都经常要应用分压的概念。进行气体分析更是离不开分压、分体积等概



念,由于气体的体积便于直接测量,所以常由体积分数求气体的摩尔分数和分压力。

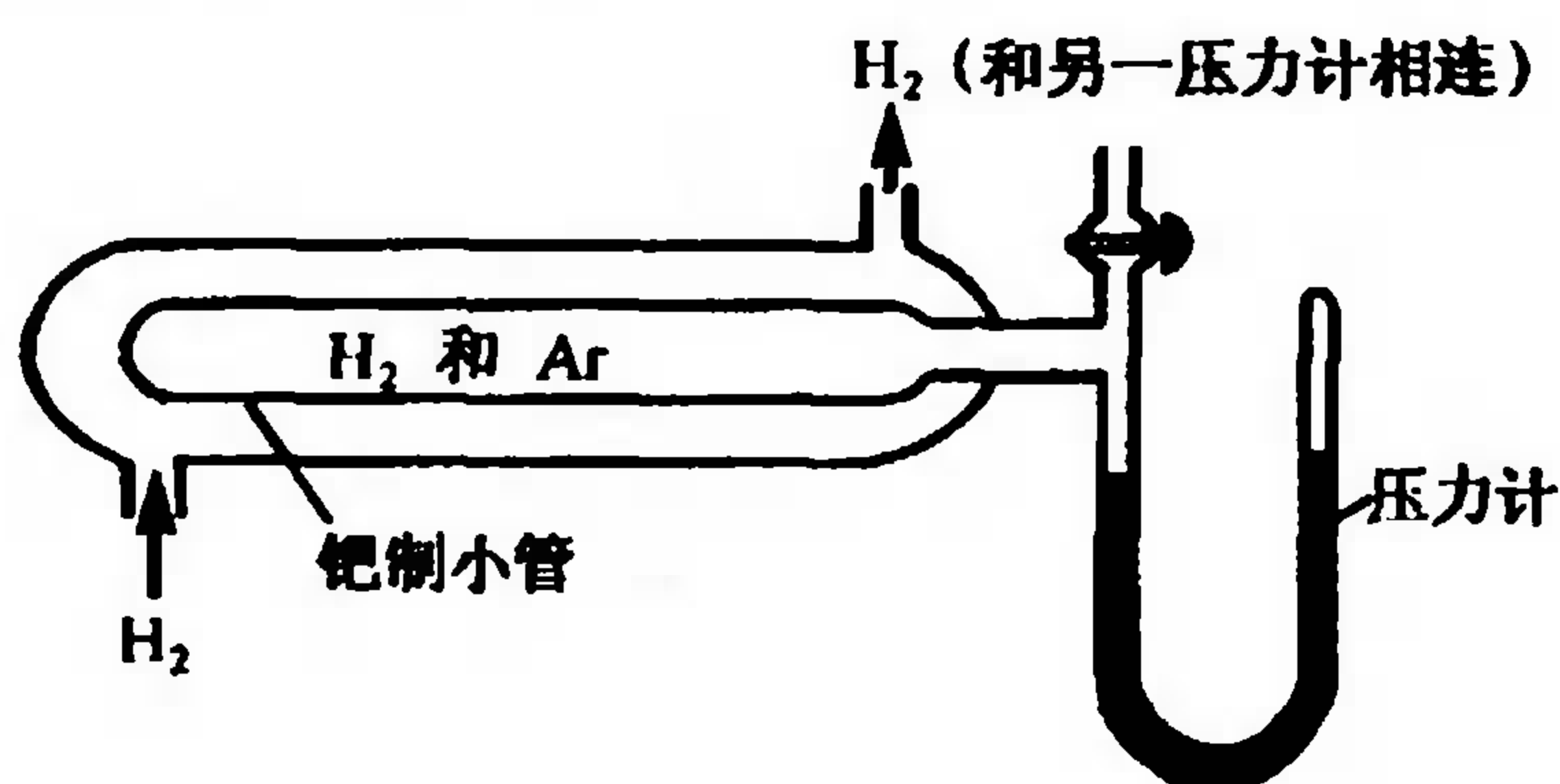


图 2.3 气体分压力的测定

当年 Ramsay 等人曾用如图 2.3 所示的仪器来验证 Dalton 分压定律,仪器由内外两层套管制成,内管是钯(Pd)制小管,它的特性是能让氢分子自由通过而氩分子(Ar)不能透过。将一定量 Ar 通入内管,并用右侧相连的压力计测定它的压力。然后再通入一定量的  $H_2$ ,钯制内管中则含有  $H_2$  和 Ar 混合气体。同时向外管中通入氢气,若外管  $H_2$  的压力大于内管  $H_2$  的分力,将有  $H_2$  渗入内管;反之,若内管  $H_2$  分压大于外管的  $H_2$  压力,则

$H_2$  由内管渗入外管。当内外两管  $H_2$  的压力相等时,右侧压力计稳定不变,并由此测出  $H_2$  和 Ar 混合气的总压力,而与此同时可由与外管相连的压力计测出  $H_2$  的分压。Ramsay 等人证明 Ar 的分压和  $H_2$  的分压之和恰等于混合气体的总压力。

## 2.4 气体扩散定律

(Law of Gas Diffusion)

气体分子间的距离大,作用力小,并不停地作无规则运动,尽量扩散到所能达到的空间,那么气体分子扩散速率有无规律?

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

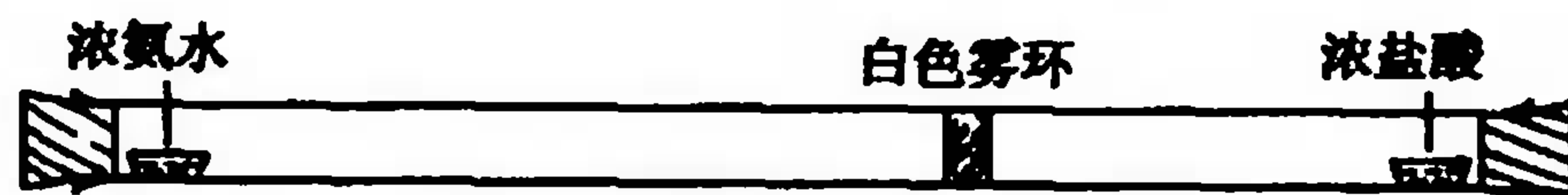


图 2.4  $NH_3$  和  $HCl$  的扩散

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

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

1828 年, Graham 由实验发现:恒温恒压时,气体的隙流速率( $v, \text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ )和它的密度( $\rho$ )的平方根成反比,而气体的密度又与摩尔质量( $M$ )成正比,即

$$pV = \frac{m}{M}RT, \quad M = \rho \frac{RT}{p}$$

所以 
$$\frac{t_A}{t_B} = \frac{v_B}{v_A} = \sqrt{\frac{\rho_A}{\rho_B}} = \sqrt{\frac{M_A}{M_B}} \quad (\text{恒温、恒压}) \quad (2.12)$$

将  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCl}$  的摩尔质量代入(2.12)式,得

$$\frac{v(\text{NH}_3)}{v(\text{HCl})} = \sqrt{\frac{M(\text{HCl})}{M(\text{NH}_3)}} = \sqrt{\frac{36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{17 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \approx 1.5 = \frac{3}{2}$$

由实验测定已知摩尔质量的化合物的  $v_A$ ,再测定未知物的  $v_B$ ,即可用(2.12)式求未知物的摩尔质量  $M_B$ 。Ramsay 等人曾用此法测定了稀有气体 Rn 的原子量。

这个实验定律,现已从分子运动论加以推导证明(见 p. 23)。这个简单的定律曾解决过核化学中的复杂问题。核燃料铀在自然界有两种重要同位素  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ (还有很少量的  $^{234}\text{U}$ )。 $^{235}\text{U}$ 核受热中子轰击可以裂变而释放很大的能量,但它在自然界的同位素丰度只有 0.72%,而  $^{238}\text{U}$  的丰度虽高达 99.28%,却不能由热中子引起裂变反应。因此必须将  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$  进行同位素分离,使  $^{235}\text{U}$  富集之后才能制作核燃料。同一种元素两种同位素的化学性质极其相似,一般化学方法难于将它们分离。20 世纪 40 年代,富集  $^{235}\text{U}$  的成功方法就是利用了铀的挥发性化合物  $^{235}\text{UF}_6$  和  $^{238}\text{UF}_6$  扩散速率的差别。世界上第一个大规模铀分离工厂在美国田纳西州橡树岭,六氟化铀气体通过一种多孔隔板经几千次扩散分离而使  $^{235}\text{UF}_6$  富集。

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

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

$^{235}\text{UF}_6$  的密度为

$$\rho(^{235}\text{UF}_6) = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (235.0 + 6 \times 19.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 11.25 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$^{238}\text{UF}_6$  的密度为

$$\rho(^{238}\text{UF}_6) = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (238.0 + 6 \times 19.00) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 11.34 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$\text{H}_2$  的密度为

$$\rho(\text{H}_2) = \frac{100.0 \text{ kPa} \times (2 \times 1.008) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.315 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273.2 + 100.0) \text{ K}} = 0.06497 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

六氟化铀是最重的气体之一,  $\text{H}_2$  是最轻的气体。 $\text{H}_2$ 、 $^{235}\text{UF}_6$  与  $^{238}\text{UF}_6$  三者密度之比为 1 : 173.2 : 174.5,扩散速率和它的密度平方根成反比,所以

$$v(\text{H}_2) : v(^{235}\text{UF}_6) : v(^{238}\text{UF}_6) = 1 : \sqrt{\frac{1}{173.2}} : \sqrt{\frac{1}{174.5}} = 1 : 0.0760 : 0.0757$$

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

$$\frac{v(^{235}\text{UF}_6)}{v(^{238}\text{UF}_6)} = \sqrt{\frac{174.5}{173.2}} = 1.004$$

两者差别很小,所以必须经过几千次的扩散,才能达到富集的要求。Graham 气体扩散定律(2.12 式)是实验定律,只表明了分子运动速率的比值。理论证明及速率的具体计算将在下一节再介绍。



## 2.5 气体分子运动论

### (The Kinetic Theory of Gases)

人类对自然规律的认识是从宏观深入到微观的,通过对宏观现象、实验事实的观察和归纳分析,提出合理的假设和微观的模型。微观模型不仅要能阐明有关的宏观现象和规律,还要能预测新的实验事实。当解释某些实验事实遇到矛盾时,就要进一步修改和完善模型。模型是人类对事物认识的深化。气体分子运动论就是认识气体的一种微观模型。早在1738年,Daniel Bernoll将Newton定律应用于气体,并对Boyle定律作了理论推导,但当时并未引起人们的关注,经历了一个世纪之后,到1848~1898年间,经Joule、Clausius、Maxwell和Boltzmann等人的研究,逐步形成了气体分子运动论,到20世纪初发展成为统计力学,气体分子运动论也成为其中一个分支。统计力学的研究对象是大量微观粒子集合而成的宏观体系。它用到一些数学和物理概念,将是后继课程的内容,本章仅对气体分子运动论作简要介绍,可以加深对气体定律的认识和理解。现先介绍气体分子运动论的假设,压力方程式和温度的统计解释,下一节再介绍气体分子的速率分布和能量分布,这些都是气体分子运动论的基本内容。

#### 2.5.1 气体分子运动论的基本假设

(1) 气体由大量分子组成,分子是具有一定质量的微粒。与气体所占体积以及分子间的距离相比,分子本身的体积是很小的,分子间距离很大,分子间作用力很小,所以分子运动自由,并且容易被压缩。在常温、常压下的 $1\text{ dm}^3$ 氢气可凝聚成 $1.3\text{ cm}^3$ 液态氢, $1\text{ dm}^3$ 二氧化碳气体可凝聚成 $1.66\text{ cm}^3$ 液态二氧化碳。

(2) 分子不断作无规则热运动,并均匀分布于整个容器空间。无规则的分子运动不作功,就没有能量损失,体系的温度不会自动降低。

(3) 分子运动时不断相互碰撞,同时也撞击器壁而产生压力,这种碰撞是完全弹性的,撞击后能量没有损失。

#### 2.5.2 气体分子运动论的理想气体压力方程式

按物理学公式,压力 $p$ 为单位面积所受的力( $F$ )。若面积为 $S$ ,即 $p=F/S$ 。压力也可以用单位时间、单位表面积动量的变化表示。若分子质量 $m$ ,运动速率为 $c$ ,在与器壁相撞 $\Delta t$ 时间内动量改变为 $\Delta mc$ ,则 $p=\Delta mc/(S \cdot \Delta t)$ 。动量变化等于冲量,即器壁所受冲量 $\Delta mc=F \cdot \Delta t$ 。

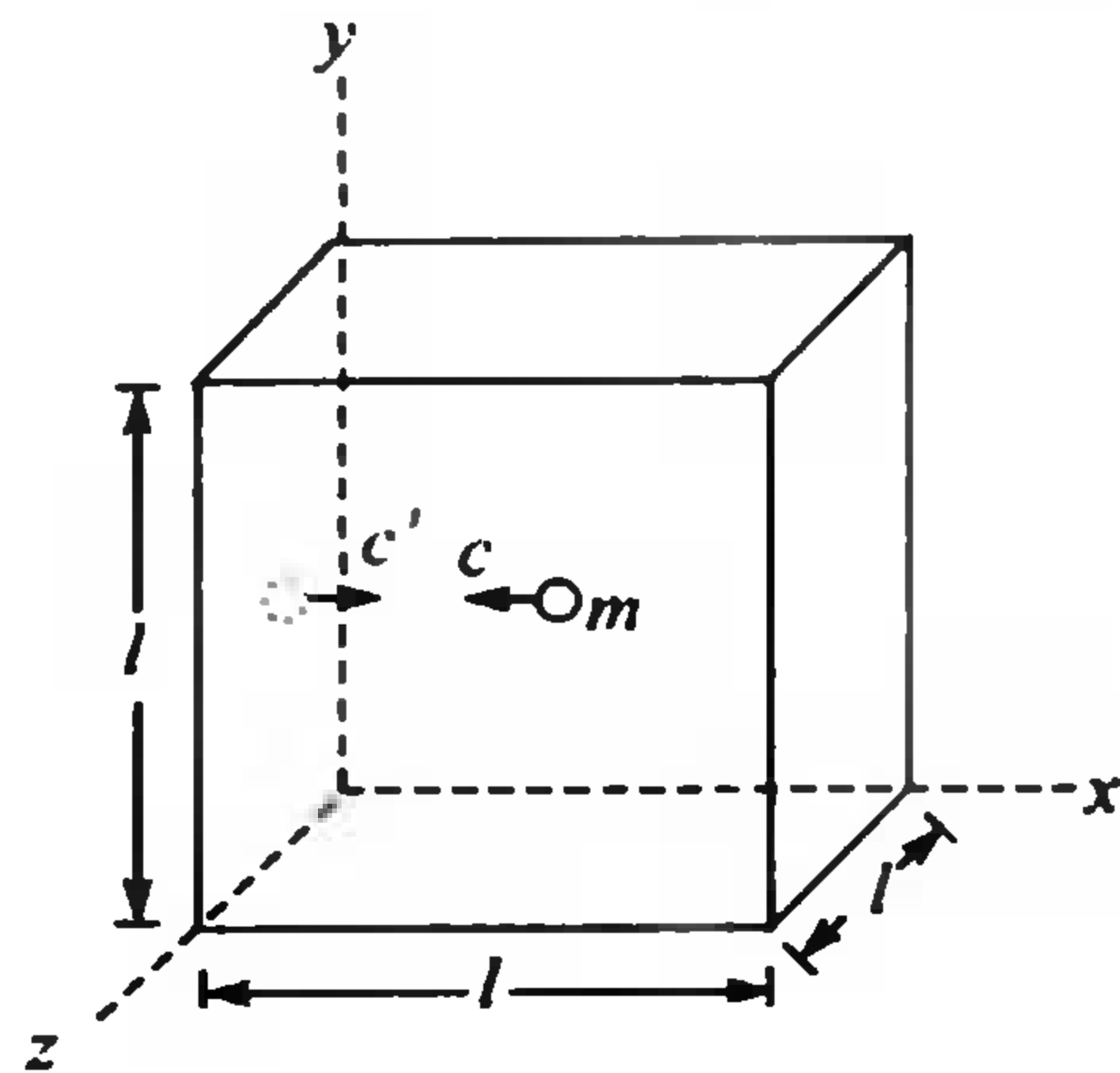


图 2.5 分子在立方箱中的运动

在大量气体中的某一个分子对器壁的碰撞是不连续的,每次给器壁多大冲量(动量的改变量)、碰在什么地方都是偶然的。容器中气体分子数目是巨大的,如 $25^\circ\text{C}$ 、 $101\text{ kPa}$ , $1\text{ cm}^3$ 容器中的气体分子有 $2.5 \times 10^{19}$ 个, $10^{-6}\text{ s}$ 瞬间氧分子碰撞 $1\text{ cm}^2$ 器壁的次数是 $2 \times 10^{17}$ 次。因此,宏观物理量气体压力 $p$ 的微观含义是大量气体分子连续不断碰

撞器壁的平均结果,具有统计平均意义。这和雨点打在雨伞上很相似,大量密集的雨点打在雨伞上,就形成了一个持续、均衡的压力。

按气体分子运动论的概念,对压力定律可作如下简化推导。气体分子体积很小,分子间距离很大,推导时把气体分子体积和分子间相互作用力都可忽略不计,这也就是所谓理想气体的两点假设。如图 2.5 是一个边长为  $l$  的立方体容器,体积  $V=l^3$ 。实际上容器形状是任意的,只是数学处理会变得复杂罢了。容器中有  $q=nN_A$  个气体分子,它们可沿任何方向运动,但任意方向皆可分解为  $x$ 、 $y$ 、 $z$  3 个方向分量,所以简化为气体分子分别沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  3 个坐标方向运动,用  $c$  表示分子运动速率( $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ),那么

(1) 当一个质量为  $m$  的分子在箱子的左壁和右壁间运动,当向左飞行时,速率为  $c$ ,动量则为  $mc$ ,撞击左壁后速率为  $c'$ ,动量则为  $-mc'$ 。若是完全弹性碰撞, $c=c'$ ,所以分子每碰撞器壁一次,动量变化为  $2mc$ ,即给器壁的冲量为  $2mc$ 。

(2) 单位时间一个分子碰撞器壁的次数为  $c/l$ ,某一个分子在运动过程中,很可能与另一个分子相碰改变速率的数值和方向,不能沿直线前进;但在大量分子中会有另一个分子接替它的。这样,单位时间一个分子碰撞器壁的冲量为  $(c/l)2mc = 2mc^2/l$ 。

(3) 若箱中  $q$  个分子中, $q_1$  个分子速率为  $c_1$ , $q_2$  个分子速率为  $c_2$  等等。用  $\overline{c^2}$  表示速率平方的平均值,即

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

那么  $q$  个分子在单位时间内对器壁的作用力为

$$F = 2qm\overline{c^2}/l$$

(4) 分子沿  $x$ 、 $y$ 、 $z$  3 个方向运动, $q$  个分子作用于  $6l^2$  面积上,那么

$$p = \frac{F}{6l^2} = \frac{2qm\overline{c^2}}{6l^3}$$

立方容器体积  $V=l^3$ ,所以

$$pV = \frac{1}{3}qm\overline{c^2}$$

理想气体分子的平均动能  $\overline{E_k} = \frac{1}{2}m\overline{c^2}$ ,又知  $q=nN_A$ ,所以

$$pV = \frac{1}{3}nN_A m\overline{c^2} = \frac{2}{3}nN_A \overline{E_k} \quad (2.13)$$

这就是气体分子运动论导出的理想气体压力方程式。式中左边的  $p$  和  $V$  是可由实验室测定的宏观量,右边  $n$  和  $m$  是可计算的微观量, $\overline{c^2}$  含有统计平均的意义,方程是从微观的角度阐明了宏观物理量压力的统计平均意义。

### 2.5.3 温度的统计平均解释

温度是物体冷热程度的量度。假设两物体相接触,若分子平均动能不一样,能量就从平均动能大的物体传入动能小的一方,直到两物体内分子平均动能相等。同样,两个温度不同的物体相接触时,热自高温物体传向低温物体,直至温度相等。也就可以说具有相同温度的不同物体有相同的分子平均动能,也可以说平均动能是温度的函数,即  $\overline{E_k} = f(T)$ 。当  $T$  恒定时,则理想气体压力方程

$$pV = \frac{2}{3}nN_A \overline{E_k} = \text{恒量}$$



这就是 Boyle 定律。

如果对比理想气体状态方程式  $pV=nRT$  和分子运动论的理想气体压力定律,那么

$$\begin{aligned} nRT &= \frac{2}{3}nN_A\bar{E}_k, \quad N_A\bar{E}_k = \frac{3}{2}RT \\ \bar{E}_k &= \frac{3}{2}\frac{R}{N_A}T = \frac{3}{2}kT \end{aligned} \quad (2.14)$$

其中 Boltzmann 常数  $k=R/N_A$ , 为  $1.38065 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。式(2.14)揭示了理想气体平均动能与温度的关系<sup>①</sup>。温度是分子热运动动能的量度,这就是温度的统计平均解释,温度对个别分子或者少量分子体系是没有意义的。

#### 2.5.4 气体定律的内在联系

根据气体分子运动论的基本概念和(2.13)、(2.14)式,就可以了解前面几节所介绍的实验气体定律的内在联系。例如

##### 1. Boyle 定律

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

##### 2. Charles 定律

参考(2.13)和(2.14)式,当气体的分子数  $q$  和压力  $p$  恒定时,显然  $V$  与  $T$  成正比。

##### 3. Avogadro 定律

若有 A、B 两种气体,按(2.13)式

$$\begin{aligned} p_A V_A &= \frac{1}{3}q_A m_A \bar{c}_A^2 \\ p_B V_B &= \frac{1}{3}q_B m_B \bar{c}_B^2 \end{aligned}$$

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

##### 4. Graham 气体扩散定律

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

$$\begin{aligned} pV &= \frac{1}{3}nN_A m \bar{c}^2 = nRT \\ \sqrt{\bar{c}^2} = c_{\text{rms}} &= \sqrt{\frac{3pV}{nN_A m}} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}} = \sqrt{\frac{3p}{n\rho}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = v \end{aligned} \quad (2.15)$$

式中:  $c_{\text{rms}}$  是速率平方的平均值的根值,叫根均方速率(root mean square velocity)。它和算术

<sup>①</sup> 理想气体分子本身的体积是可以忽略不计的,因此它只有平动能。真实气体分子除有平动能外,还有振动动能、转动动能,因此动能与温度的关系不像(2.14)式那么简单。但气体压力取决于分子碰撞器壁的动量变化,仅与分子平动能有关。

平均速率  $\bar{c}$  略有不同<sup>①</sup>。为了书写方便,也常用  $v$  代表  $c_{\text{rms}}$ 。利用(2.15)式,可以直接计算分子的根均方速率,如在 25 °C 时  $\text{H}_2$

$$\begin{aligned} v(\text{H}_2) &= \sqrt{\frac{3RT}{M}} \\ &= \sqrt{\frac{3 \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{2.016 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}} \\ &= 1.921 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

气体隙流速率正比于分子运动速率。利用(2.15)式也可直接导出 Graham 定律——(2.12)式

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{3RT/M_A}{3RT/M_B}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}}$$

### 5. 气体分压定律

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

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

## 2.6 分子的速率分布和能量分布

(Distribution of Molecular Speed and Energy)

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

19 世纪 60 年代物理学家 Maxwell 和 Boltzmann 用数学的方法从理论上推导了气体分子速率分布与能量分布的规律。到 20 世纪中叶,随着高真空技术的发展,科学家们通过实验直接测定了某些气体分子的速率分布<sup>②</sup>,验证了 Maxwell 分布律。有关细节虽已超出本教程的讨论范围,但对其某些结论作简要介绍,对于理解某些化学概念颇为有益。中学物理已介绍过

① 物理学上,在涉及到与分子动能有关的计算应用根均方速率  $c_{\text{rms}}$ ,在涉及到分子迁移有关的计算应用算术平均速率  $\bar{c} = \frac{c_1 q_1 + c_2 q_2 + \dots}{q}$ 。后继课程中可导出  $\bar{c} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$ 。

② 1934 年中国物理学家葛正权测定了在  $10^{-5}$  mmHg 的真空容器中铋(Bi)蒸气分子的速率分布,并假设蒸气中有部分  $\text{Bi}_2$  和  $\text{Bi}_3$  等聚合分子存在,实验结果与理论推算很好符合。到 1956 年,Miller 和 Kusch 测定了真空度为  $10^{-8}$  mmHg 容器中钍(Th)蒸气的速率分布, Th 原子没有聚合现象,由于实验的真空度更高,实验结果与理论推导相当精确吻合。



一些分子运动速率的分布数据,本节将简要介绍分布曲线和分布方程式<sup>①</sup>。

### 2.6.1 气体分子的速率分布

图 2.6 代表氧分子在 25 °C 和 1000 °C 的两条速率分布曲线。横坐标代表分子运动速率  $c$ , 纵坐标是  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta c}$ 。其中  $\frac{\Delta N}{N}$  代表速率在  $c$  和  $c + \Delta c$  之间的分子数 ( $\Delta N$ ) 占总分子数  $N$  中的份额。那么  $\frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{\Delta c}$  (或  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta c}$ ) 则代表在速率  $c$  处单位速率间隔内的分子份额。由图 2.6 可

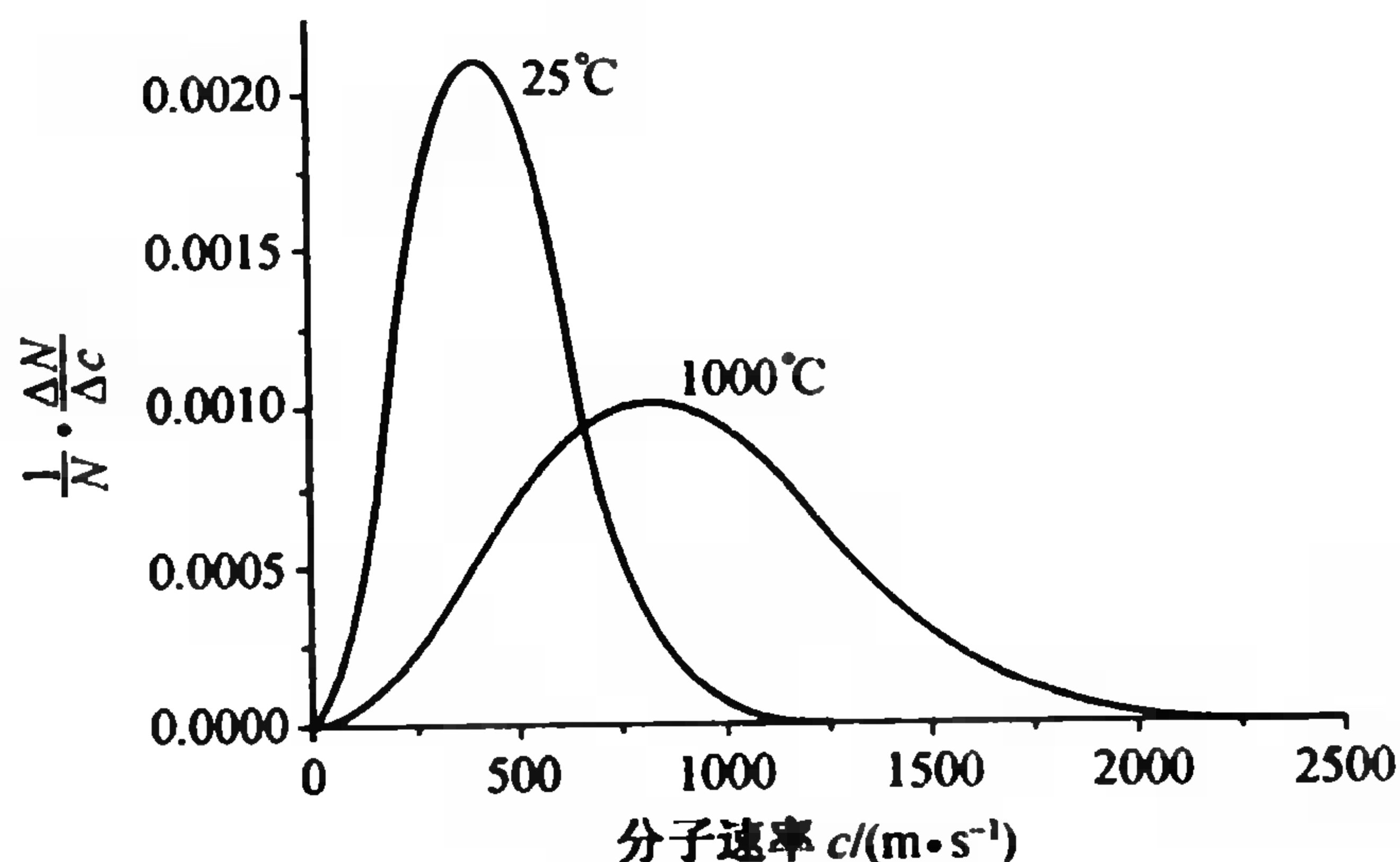


图 2.6 氧分子的速率分布曲线

以看到,氧分子在 25 °C 的速率分布曲线的最高点位于速率为 400 m · s<sup>-1</sup> 处,这就表示速率在 400 ± Δc (m · s<sup>-1</sup>) 区间的分子数占总分子数的份额最大,或者说速率在 400 m · s<sup>-1</sup> 左右的分子最多,这个速率称为最可几速率。而速率小于 100 m · s<sup>-1</sup> 或大于 1200 m · s<sup>-1</sup> 的分子所占份额都很小。从氧分子在 1000 °C 的分布曲线可知:在此温度下氧分子的最可几速率是 800 m · s<sup>-1</sup>,速率在 1200 m · s<sup>-1</sup> 左右的氧分子也占有较大的份额,而速率在 400 m · s<sup>-1</sup> 左右的分子则比 25 °C 时的少得多。比较以上两条曲线可见:温度较高时,速率高的分子所占份额较大,而且温度高时速率分布曲线较为宽阔而平坦,也即分子的速率分布较为宽广;而温度低时,分子速率分布则比较集中。然而不论在高温或低温,速率分布都显示两头少、中间多的不对称峰形分布规律。

### 2.6.2 气体分子的能量分布

气体分子运动的动能与速率有关 [ $E = mc^2/2$ ], 所以气体分子的能量分布也可用类似的曲

① Maxwell 分子速率分布的数学表达式

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

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

线表示。如图 2.7 所示：图中横坐标代表分子的动能  $E$ ，纵坐标是  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta E}$ ，其中  $\frac{\Delta N}{N}$  代表动能在  $E$  和  $E + \Delta E$  区间的分子数 ( $\Delta N$ ) 占总分子数 ( $N$ ) 的份额， $\frac{\Delta N}{N} \cdot \frac{1}{\Delta E}$  (或  $\frac{1}{N} \cdot \frac{\Delta N}{\Delta E}$ ) 则代表在能量  $E$  处单位能量间隔内的分子份额。能量分布曲线也呈现两头小中间大的不对称峰形分布规律，和速率分布曲线之不同在于开始时就很陡。

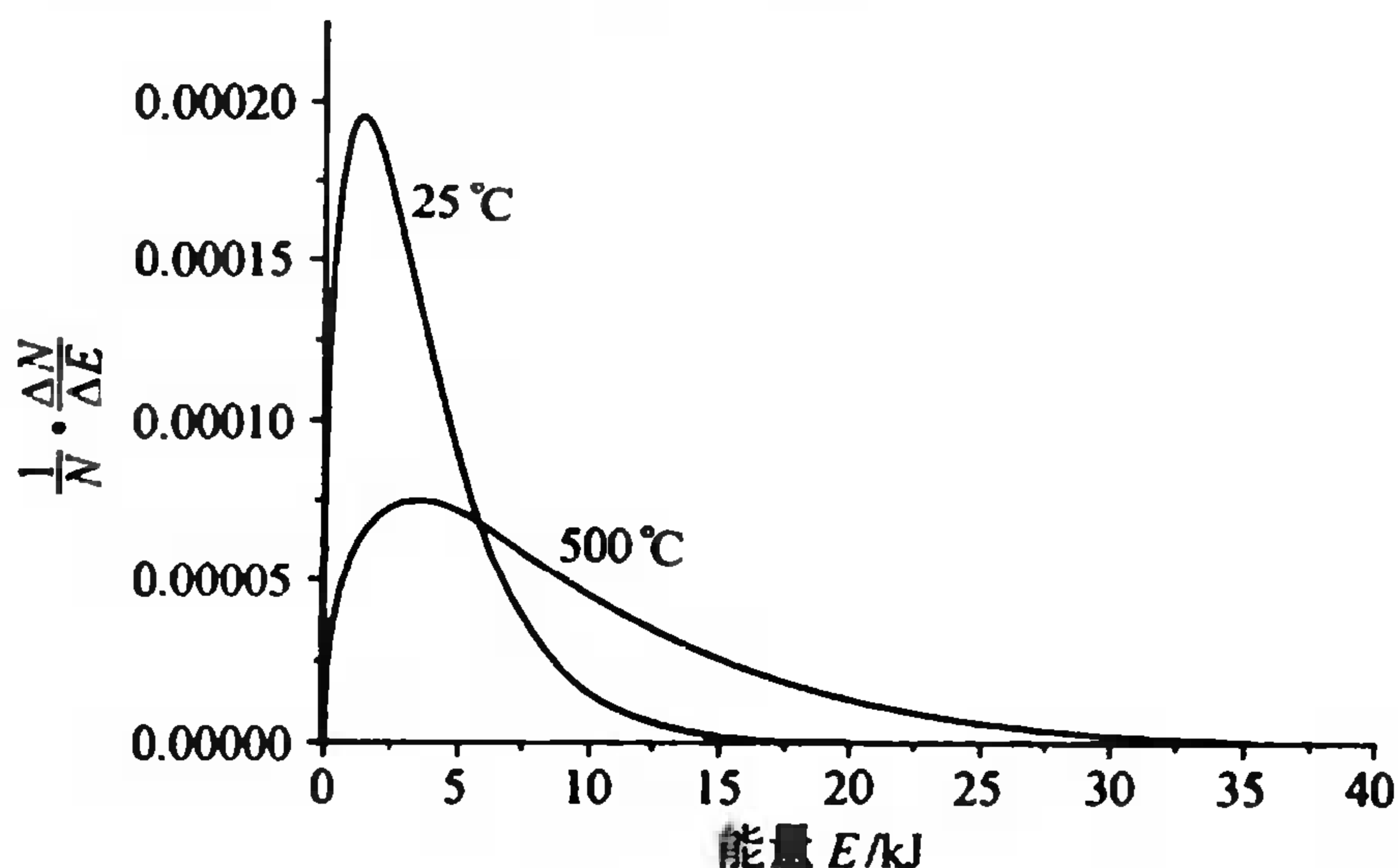


图 2.7 分子能量分布曲线

气体分子的能量分布还可利用(2.16)式表示

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

式中： $n_B$  是气态物质的量(mol)， $n_i$  是指能量等于和大于  $E$  的气态物质的量(mol)， $E$  是指气体分子的摩尔能量， $f_E$  则是指能量等于和大于  $E$  的气体分子的份额。(2.16)式是 Maxwell-Boltzmann 分布律的简化方程<sup>①</sup>。这是一个重要的方程式，在讨论蒸气压、化学反应速率等问题时将用到它。

## 2.7 实际气体和 van der Waals 方程

### (Real Gases and van der Waals Equation)

#### 2.7.1 实际气体和理想气体的偏差

以上所讨论的各气体定律，可以说是既有实验根据，又有理论解释，但应用于实际气体时还是有偏差的。如实验测定 1 mol 乙炔气在 20 °C、0.101 MPa 时，体积为 24.1 dm<sup>3</sup>，乘积  $pV = 24.1 \times 0.101 = 2.42 \text{ MPa} \cdot \text{dm}^3$ ；而在 20 °C、8.42 MPa 时，其体积为 0.114 dm<sup>3</sup>，乘积

① Maxwell-Boltzmann 分子能量分布的数学表达式

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

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



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

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

其中  $p$ 、 $V$ 、 $T$  都是实测值。若气体完全理想,则  $Z=1$ ,如图 2.8 中虚线所示;若有偏差,则  $Z>1$  或  $Z<1$ 。图 2.8 表示几种气体在不同温度、压力的压缩系数。

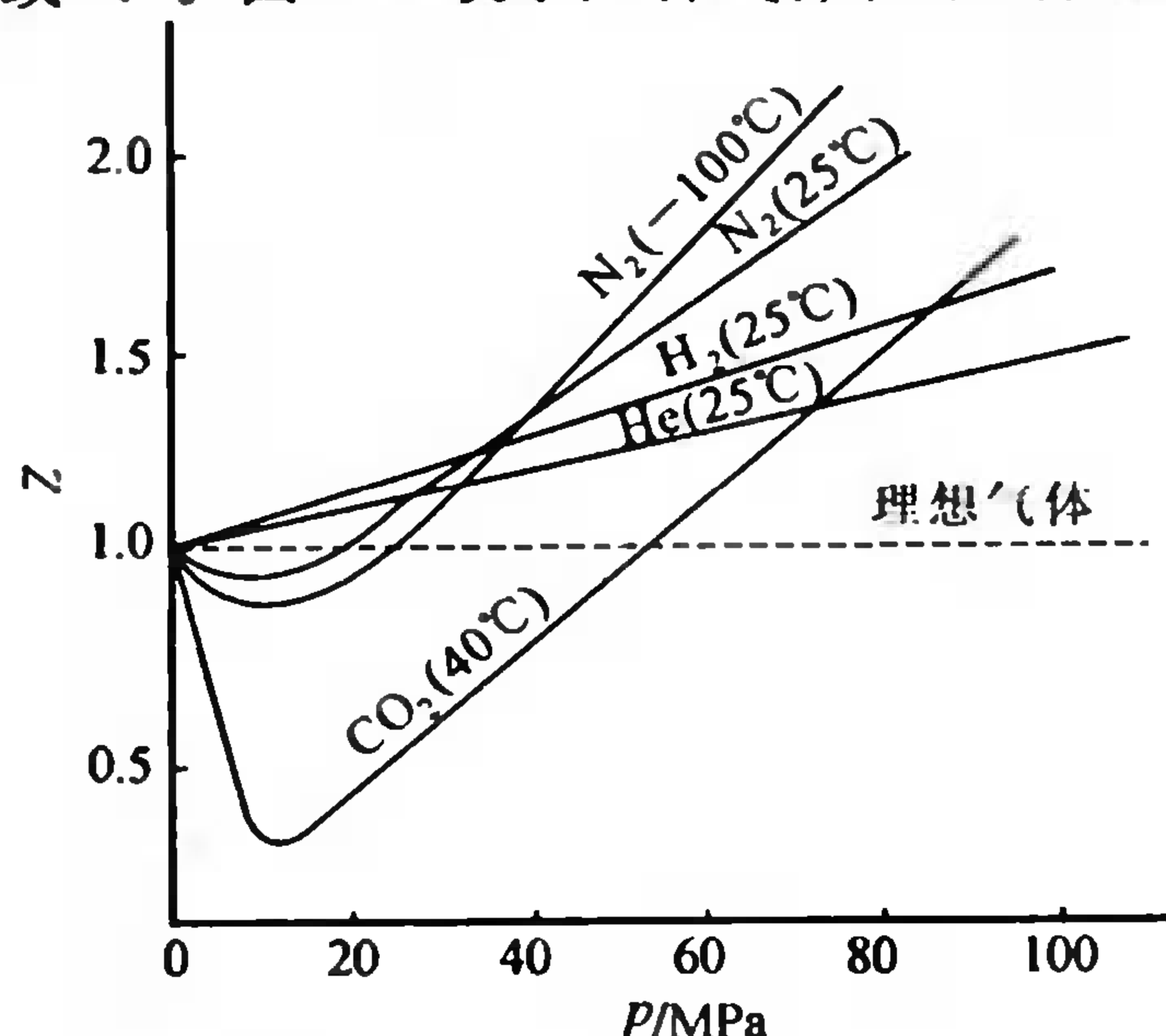


图 2.8 1 mol 气体的压缩系数

由图 2.8 可见,当气压接近于零(即压力很低时),各种气体的性质都接近于理想状态。随压力升高各种气体偏离理想状态情况不同,  $\text{CO}_2$  偏离最多,  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  次之,  $\text{He}$  最少,且  $\text{N}_2$  在  $-100^\circ\text{C}$  的偏离又大于它在  $25^\circ\text{C}$  的偏离。那么压缩系数为什么既可大于 1 又可小于 1 呢?

**理想气体的两点基本假设** (i) 分子间距离很大,分子间的吸引力可略而不计。(ii) 分子自身的体积很小,与气体所占体积相比,分子本身的体积可略而不计。实际上分子间不可能没有吸引力,这种内聚力使气体分子对器壁碰撞产生的压力减小,也就是实测的压力要比理想状态的

压力小些,因此  $Z = pV/nRT (<1)$ ;另一方面,分子虽小但不可能不占有一定的空间体积,那么实测体积总是大于理想状态,因此  $Z>1$ 。实际上以上两个因素同时存在,当分子的吸引力因素起主要作用时,  $Z$  小于 1;而当气体的体积因素比较突出时,  $Z$  将大于 1;也有两个因素恰好相抵消的情况,此时  $Z=1$ (如  $\text{CO}_2$  在  $40^\circ\text{C}$  与  $52 \text{ MPa}$  时  $Z \approx 1$ )。

### 2.7.2 修正的气态方程——van der Waals 方程

参照以上一些观点, van der Waals 研究了许多实际气体之后,提出一个修正的气态方程

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (2.17)$$

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

这是一个半经验性的方程式,式中  $a$  和  $b$  都是常数,叫做 van der Waals 常数:  $a$  用于校正压力,  $b$  用于修正体积。

表 2.3 列出一些常见气体的 van der Waals 常数。

表 2.3 几种常见气体的 van der Waals 常数

气 体	$a$ $\text{dm}^6 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}$	$b$ $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	沸点 $t_b$ $^{\circ}\text{C}$	液态的摩尔体积 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
He	3.46	0.0238	-268.93	0.0320
H <sub>2</sub>	24.52	0.0265	-252.87	0.0285
O <sub>2</sub>	138.2	0.0319	-182.95	0.0280
N <sub>2</sub>	137.0	0.0387	-195.79	0.0347
CO <sub>2</sub>	365.8	0.0429	-78.4(升华)	—
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	451.8	0.0522	-84.7	—
Cl <sub>2</sub>	634.3	0.0542	-34.04	0.0453*

摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 6-45, 4-37~4-96

\* 摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. (1999), 3.2

由表中数据可见, 常数  $b$  大致等于气体在液态时的摩尔体积。如 H<sub>2</sub> 的液态摩尔体积等于  $0.0285 \text{ dm}^3$ , 而它的  $b$  等于  $0.0265 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这表示气体分子体积虽小但不等于零而大致相当于  $b$ , 因此, 物质的量为  $n$  (mol) 的气体, 其可压缩的体积修正为  $V - nb$ 。参考表 2.3, 常数  $a$  随沸点  $t_b$  升高而增大, 液体的沸点高意味着分子间作用力大, 分子间的相互吸引力可以看做是气体的内聚力, 它使气体的实际压力减小, 所以要加一个修正项。如图 2.9 所示, 位于容器中间的分子, 四周所受吸引力是均匀的, 而靠近器壁分子所受引力是不均匀的, 由此产生分子的内聚力。这种内聚力与单位体积中的分子数目  $N(N-1)$  成正比, 当  $N \gg 1$  时,  $N(N-1) = N^2$ , 当  $V(\text{dm}^3)$  气体中有  $n$  (mol) 气体时, 内聚力与  $n^2/V^2$  成正比, 可表示为  $an^2/V^2$ , 压力项便修正为  $p + (an^2/V^2)$ 。实际气体按 van der Waals 方程计算的结果要比按理想气体方程的计算结果好得多。

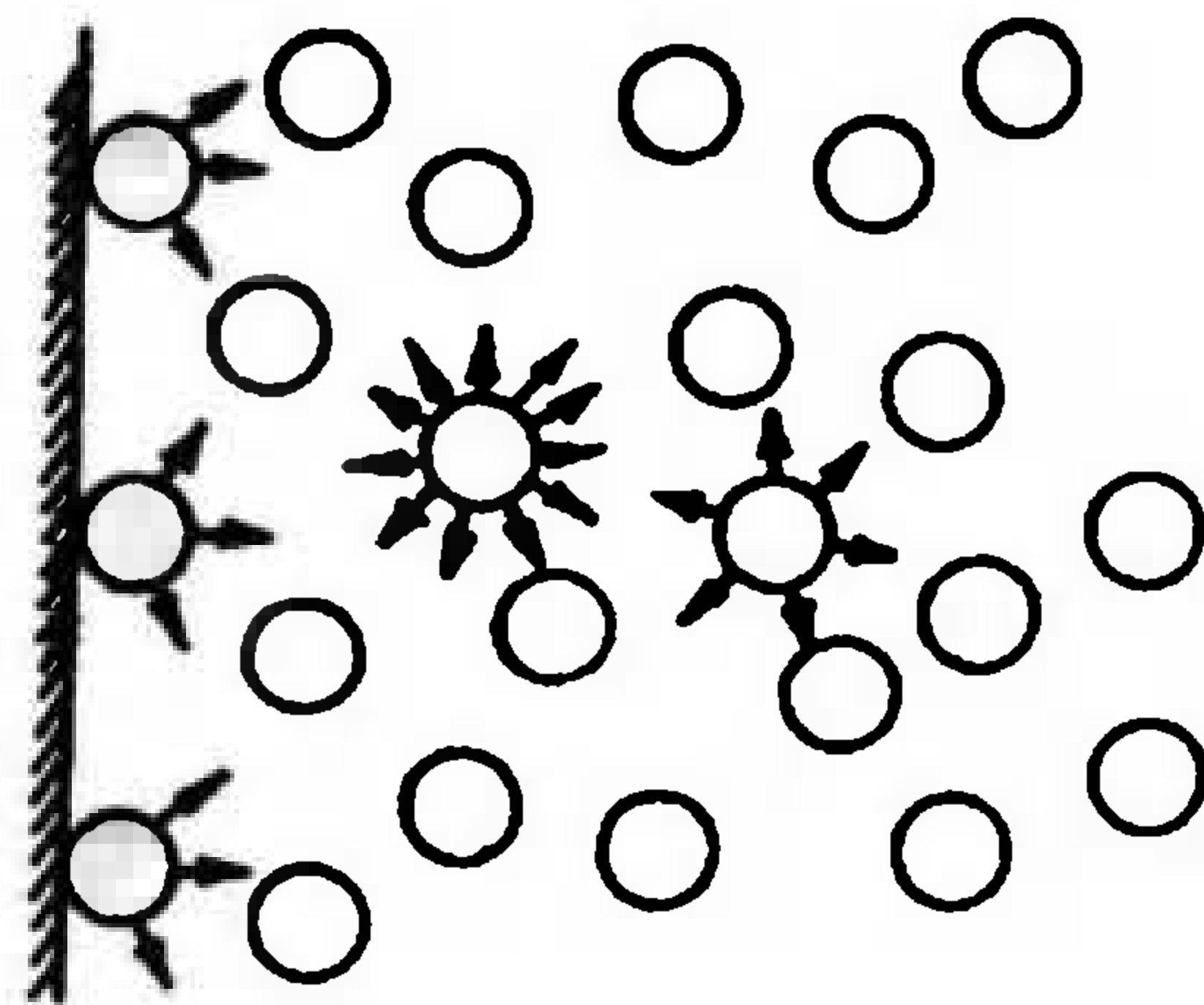


图 2.9 气体分子的内聚力

表 2.4 例举 CO<sub>2</sub>(g) 的一些数据, 以资比较。

表 2.4 理想气体方程和 van der Waals 方程的比较

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



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

### 2.7.3 气体摩尔体积的测定

$22.4 \text{ dm}^3$  是大家很熟悉的数值,它是指“在  $0^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$   $1 \text{ mol}$  任何理想气体所占体积都是  $22.4 \text{ dm}^3$ ”。在 20 世纪 50 年代气体摩尔体积的精确值是  $22.412 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,到 70 年代则修正为  $22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。1986 年国际科学联合会理事会科学技术数据委员会(CODATA)加拿大渥太华会议推荐值为  $22.41410 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。摩尔气体常数  $R$  是由气体摩尔体积确定的,而许多公式、定律中常用到  $R$ ,气体摩尔体积是一个非常重要的数据。但在  $0^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$  下任何气体都不完全理想,压力越低虽越接近理想状态,但测量压力的误差也越大,那么这个精确值究竟是怎样测定的?

一般可用  $pV$ - $p$  图的外延法。由于实际气体不完全理想,所以某一定量气体在恒温条件下,压力  $p$  不同时, $pV$  乘积并不等于恒量(见表 2.4 及表 2.5),但在压力较低时,实验测定  $pV$  与  $p$  呈直线关系。

表 2.5  $\text{O}_2$  在  $0^\circ\text{C}$  的密度和  $pV$

$p/\text{atm}$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{dm}^{-3})$	$V/\text{dm}^3$	$pV/(\text{atm} \cdot \text{dm}^3)$
1.00000	1.42897	22.3929	22.3929
0.75000	1.07149	29.8638	22.3979
0.50000	0.71415	44.8068	22.4034
0.25000	0.35699	89.6350	22.4088

实际上人们测定  $0^\circ\text{C}$  时,不同压力下的气体密度  $\rho$ ,由此计算气体摩尔体积( $\rho=M/V$ ,  $M$  为摩尔质量,  $V$  为气体摩尔体积),再计算  $pV$  乘积,并以它为纵坐标、 $p$  为横坐标作图,可得直线。将直线外延到  $p \approx 0$  时,所得  $pV$  乘积,可看做是完全理想状态的数值。理想气体的  $pV$  乘积不随压力而变(见图 2.10 的水平线),即可求得标准状况时的  $V$ ,这就是气体摩尔体积的精确值  $V_{\text{理}}$ 。

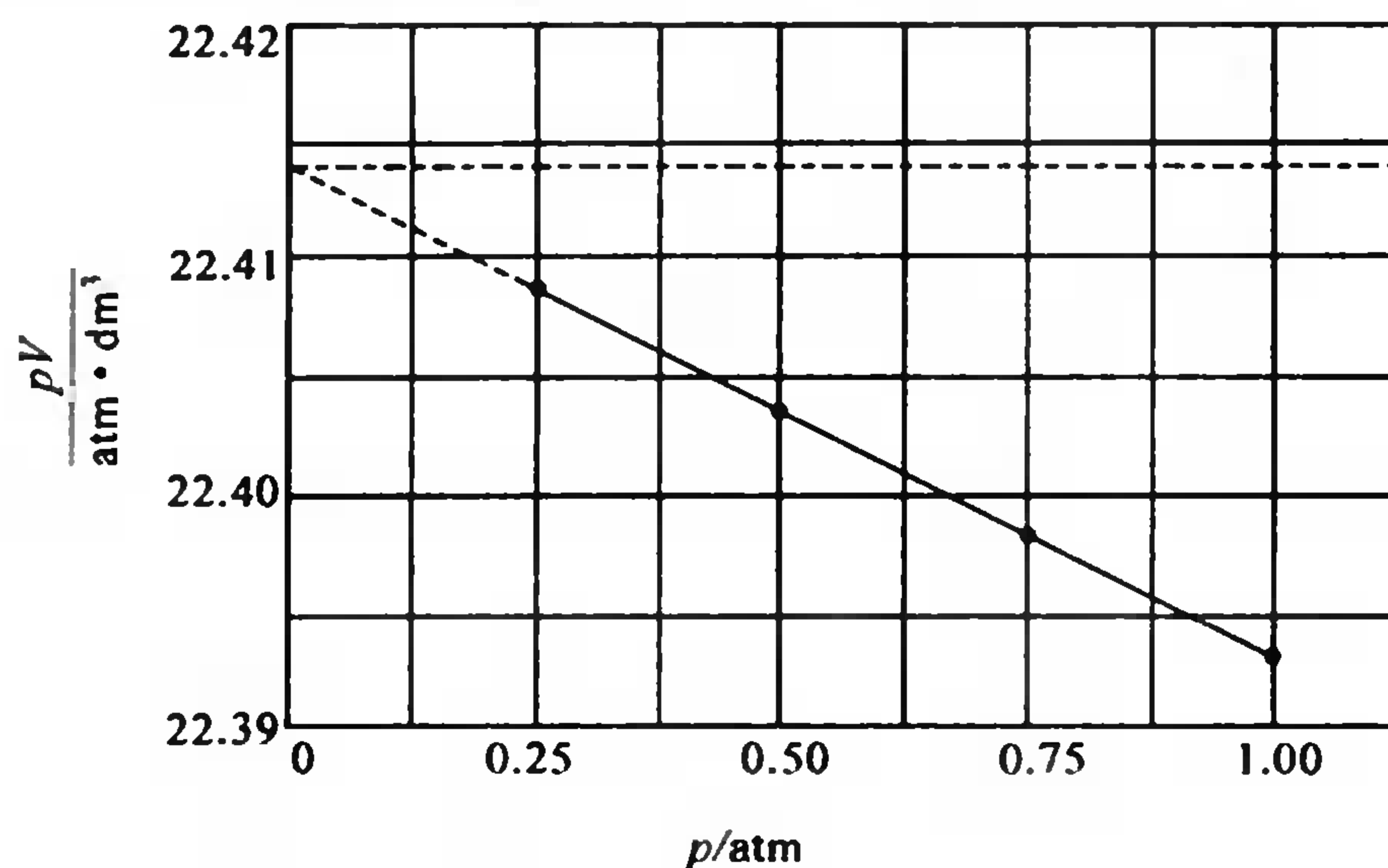


图 2.10  $\text{O}_2$  在  $0^\circ\text{C}$  的  $pV$ - $p$  图

这个数值的精确程度取决于测定气体密度的实验技术以及原子量及分子量的精确程度。表 2.5 列出  $O_2$  在  $0^\circ C$  时、不同压力下所测得的密度( $\rho$ ),这是求得  $22.4141 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  的一组文献数据,压力所用单位为 atm( $1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$ )。当时公认的氧原子量为 15.9994,由此计算  $O_2$  的摩尔体积( $V$ ),再算  $pV$ 。将  $pV$  对  $p$  作图得直线(见图 2.10),直线外延到  $p \approx 0$  时,求得  $pV$  乘积。理想气体  $pV$  不随压力变化,所以在标准状况时  $O_2$  的摩尔体积等于  $22.4141 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

也可以将  $\rho/p$  对  $p$  作图,外延到  $p \approx 0$  时求出理想状态的密度,然后代入理想气体方程,求未知物的分子量(见习题 2.22)。这种方法在 20 世纪初曾被广泛用于确定分子量及原子量。 $p \approx 0$  的状态虽然是一种实际不存在的状态,但把它看做理想状态确实是合理的。借助外延到一个极限状态来处理问题是一种通用的科学方法。

## 小 结

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

本章涉及较多的方程式,现归纳如下,供复习时参考。

理想气体状态方程

$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT, \quad M = \rho \frac{RT}{p}$$

分压定律

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (T, V_{\text{总}} \text{ 恒定}), \quad p_A = \frac{n_A RT}{V_{\text{总}}}$$

$$V_{\text{总}} = V_A + V_B \quad (T, p_{\text{总}} \text{ 恒定}), \quad V_A = \frac{n_A RT}{p_{\text{总}}}$$

$$p_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \times p_{\text{总}} = \frac{n_A}{n_A + n_B} \times p_{\text{总}} \quad (T, V_{\text{总}}, p_{\text{总}} \text{ 恒定})$$

气体扩散定律(恒温)

$$\frac{v_A}{v_B} = \sqrt{\frac{\rho_B}{\rho_A}} = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad \sqrt{c^2} = c_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

气体分子运动论

$$pV = \frac{1}{3} N_A m \overline{c^2} = \frac{2}{3} N_A \overline{E_k} = RT \quad (n = 1 \text{ mol 时})$$

van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Maxwell-Boltzmann 分布律

$$f_{\text{E}} = \frac{n_i}{n_{\text{总}}} = e^{-E/RT}$$

## 课 外 读 物

- [1] 张青莲.“原子量的测定和修订”,化学通报,1986 (10)57
- [2] 胡瑶村.“阿佛加德罗假说与原子量的测定”,化学教育,1980 (1)19
- [3] 吴征铠.“分子——一个发展着的化学基本概念”,化学教育,1982 (6)1
- [4] 钱秋宇.“化学元素的原子量”,大学化学,2001 (6)1



## 思 考 题

1. 现行国际单位制的  $R$  是多少? 过去常用的  $R$  有哪几种表达方式?
2. 联系 2.20 和 2.21 题, 讨论理想气体状态方程适用的范围。
3. 简述 Avogadro 假说的历史作用。
4. 现在公认的 Avogadro 常量等于多少? 查阅参考书, 列举它的测定方法。
5. 在混合气体中, 气体 A 的分压力  $p_A = \frac{n_A RT}{V_A}$ , 对吗? 为什么?  $p_A V_B = p_B V_A$ , 对吗? 为什么?
6. 一个密闭容器中含 1 mol  $H_2$  和 2 mol  $O_2$ , 哪种气体的分压力大?
7. 一个密闭容器中若有 1 mol Ne 和 2 mol  $N_2$ , 哪种分子碰撞器壁次数多?
8.  $N_2$  和  $O_2$  在相同的温度与压力下, 分子平均动能是否相同? 平均速率是否相同?
9. 平均动能相同、密度不同的两种气体, 它们的温度是否相同? 压力是否相同? 为什么?
10. 用外延法求相对分子质量, 为什么比较精确?

## 习 题

- 2.1 在  $25^\circ\text{C}$  时, 若电视机用显像管的真空度为  $4.0 \times 10^{-7} \text{ Pa}$ , 体积为  $2.0 \text{ dm}^3$ , 试求管中气体的分子数。
- 2.2 一个体积为  $40.0 \text{ dm}^3$  的氮气钢瓶(黑色), 在  $22.5^\circ\text{C}$  时, 使用前压力为  $12.6 \text{ MPa}$ , 使用后压力降为  $10.1 \text{ MPa}$ , 估计总共用了多少公斤氮气。
- 2.3 标准参考温度计都是气体体积温度计, 借气体体积膨胀划分刻度, 优质的水银温度计常用气体体积温度计校准。某定压氢气温度计在  $25.0^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$  时体积为  $150 \text{ cm}^3$ , 在沸腾的液氮中体积降为  $121 \text{ cm}^3$ , 求液氮的沸点。
- 2.4 实验测定在  $310^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$  时单质气态磷的密度是  $2.64 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求磷的分子式。
- 2.5 辛烷( $C_8H_{18}$ )是汽油的主要成分, 燃烧  $100 \text{ g}$  辛烷需要多少立方分米的空气( $22.5^\circ\text{C}$ ,  $101 \text{ kPa}$ )?
- 2.6 在标准状况下  $1.00 \text{ m}^3 \text{ CO}_2$  通过炽热的碳层后, 完全转变为  $\text{CO}$ , 这时温度为  $900^\circ\text{C}$ 、压力为  $101 \text{ kPa}$ , 求  $\text{CO}$  的体积。
- 2.7 在  $20^\circ\text{C}$ 、 $99 \text{ kPa}$  时用排水集气法要收集  $1.50 \text{ dm}^3$  氧气, 至少要取多少克  $\text{KClO}_3$  (用  $\text{MnO}_2$  做催化剂) 进行热分解? 已知: 在  $20^\circ\text{C}$ ,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa}$ 。
- 2.8 在恒温条件下, 将下列 3 种气体装入  $250 \text{ cm}^3$  的真空瓶中, 混合气体的分压力、总压力各是多少?  
(1)  $250 \text{ Pa}$  的  $N_2$   $50 \text{ cm}^3$ ; (2)  $350 \text{ Pa}$  的  $O_2$   $75 \text{ cm}^3$ ; (3)  $750 \text{ Pa}$  的  $\text{CO}_2$   $150 \text{ cm}^3$ 。
- 2.9 人在呼吸时, 呼出气体的组成与吸入空气的组成不同, 在  $36.8^\circ\text{C}$  与  $101 \text{ kPa}$  时某典型呼出气体的体积分数是:  $N_2$   $75.1\%$ ;  $O_2$   $15.2\%$ ;  $\text{CO}_2$   $3.8\%$ ;  $\text{H}_2\text{O}$   $5.9\%$ 。试求:  
(1) 呼出气体的平均相对分子质量; (2)  $\text{CO}_2$  的分压力。
- 2.10 在  $27^\circ\text{C}$ , 将纯净干燥、体积比为 1:2 的氮气和氢气贮于  $60.0 \text{ dm}^3$  容器中, 混合气体总质量为  $64.0 \text{ g}$ , 求氮气与氢气的分压。
- 2.11  $200 \text{ cm}^3 \text{ N}_2$  和  $\text{CH}_4$  的混合气与  $400 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$  点燃起反应后, 用干燥剂除去水分, 干气的体积为  $500 \text{ cm}^3$ 。求原来混合气中  $N_2$  和  $\text{CH}_4$  的比率(各气体体积都是在相同的温度、压力下测定的)。
- 2.12  $45 \text{ cm}^3 \text{ CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  的混合气体与  $100 \text{ cm}^3 \text{ O}_2$  完全燃烧并冷却到室温后, 体积变为  $80 \text{ cm}^3$ ; 用  $\text{KOH}$  吸收  $\text{CO}_2$  之后, 体积缩减为  $15 \text{ cm}^3$ 。求原混合气中  $\text{CO}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  的体积分数。

2.13 在 57 °C, 让空气通过水, 用排水集气法在  $1.00 \times 10^5$  Pa 下, 把气体收集在一个带活塞的瓶中。此时, 湿空气体积为  $1.00 \text{ dm}^3$ , 已知: 在 57 °C,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 17 \text{ kPa}$ ; 在 10 °C,  $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ kPa}$ 。问:

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

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

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

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

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

2.17 声速与气体扩散速率的关系可表示为:

$$\text{声速} = \sqrt{rRT/M}$$

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

2.18 扩散法分离同位素时, 分离因子  $f = \frac{n_1'/n_2'}{n_1/n_2}$ , 其中  $n_1/n_2$  为分离前物质的量之比, 而  $n_1'/n_2'$  则为分离后物质的量之比。天然铀中  $^{235}\text{U}$  的摩尔分数仅为 0.70%,  $^{238}\text{U}$  则为 99.30%, 实用核燃料要求  $^{235}\text{U}$  富集到 5.0% (摩尔分数)。试求  $^{235}\text{U}$  的分离因子。

2.19 一次扩散操作分离因子  $f'$  是由扩散速率比决定的, 那么  $\text{UF}_6$  的一次扩散分离因子  $f'$  是多少? 由天然铀得到丰度为 5.0% (摩尔分数) 的  $^{235}\text{U}$ , 理论上应经过几次扩散操作?

2.20 40.0 °C 时 1.00 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  在  $1.20 \text{ dm}^3$  容器中, 实验测定其压力为 1.97 MPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算  $\text{CO}_2$  的压力, 并和实验值比较。

2.21 0 °C 时, 11.3 mg He 盛于  $1.25 \text{ dm}^3$  容器中, 实验测定其压力为 5.10 kPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算其压力, 并比较计算结果。

2.22 某有机卤化物, 在 0 °C、实验测定不同压力下 ( $p$ ), 其密度 ( $\rho$ ) 数据如下表。试用外延法求该化合物的精确相对分子质量 ( $M$ )。

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



## 第 3 章 相变·液态

- 3.1 气体的液化·临界现象
- 3.2 液体的蒸发·蒸气压
- 3.3 液体的凝固·固体的熔化
- 3.4 水的相图
- 3.5 液体和液晶

在一定的温度压力条件下物质存在的三种状态<sup>①</sup>(气态、液态、固态)可以互相转化。例如,固体受热会熔化而变成液体,液体受热会气化而变成气体。反之,对气体加压并降温会使气体凝聚成液体,将液体冷却会使液体凝固而得到固体。固体熔化、液体气化、气体液化以及液体凝固等物态变化,在化学上统称为相变(phase change)。相变时两相之间的动态平衡叫相平衡(phase equilibrium)。温度与压力对于相变影响的关系图叫做相图(phase diagram)<sup>②</sup>。本章拟先介绍液-气相平衡和液-固相平衡及固气平衡,然后介绍水的相图,并进一步讨论气-液-固之间的三相平衡。

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

### 3.1 气体的液化·临界现象

(Liquefaction of Gases, Critical Phenomenon)

气体分子的热运动使气体有扩散膨胀的倾向,同时分子间的相互吸引又使气体有凝聚的倾向。物质是气态还是液态就由这两种因素决定。温度越高,压力越低,第一种因素占优势,液体就气化;反之,降温加压则有利于第二种因素,气体就液化。各种物质分子间作用力

---

① 气体、固体、液体是人们在地球上常见的物质三态。物质的第四态叫等离子体,它是由电荷数目相等的正离子和自由电子组成的(也有中性粒子存在),宏观上处于电中性;在自然界中,等离子体存在于电离层及其上层空间,宇宙中大量物质以等离子体形式存在。在放电管中可以制得等离子体,等离子技术已在材料加工、表面改性、薄膜制备、化工、冶金等领域得到开发和应用。1995 年科学家创造了玻色-爱因斯坦凝聚体,大部分原子变成了同样的低温量子状态,实质上其特性如同一颗巨大超原子,被称为第五种物质状态。2003 年科学家又创造了第六种物质状态——费米凝聚体。

② 体系中的均匀部分叫物相,简称相。密闭容器中冰、水和水汽为固、液、气三相。不同固态物质属不同相,如  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  分解生成  $\text{CaO}(\text{s})$  和  $\text{CO}_2(\text{g})$ ,体系中有两个不同的固相和一个气相。 $\text{NaCl}$  和  $\text{KCl}$  的混合水溶液虽然其中含有三种物质,但它是一个均匀的体系,所以是一相。描述温度、压力、组分等因素与相变化关系的图像叫“相图”,对于由一种物质组成的体系为单组分体系,它的相变化仅与温度压力有关。本章仅讨论单组分相图,多组分体系相图将在后继课程中讨论。

不同,液化的难易也不同。如水汽在 101 kPa 下,低于 100 °C 就可能液化;氯气在室温必须加压才能液化;而氧气在室温下加多大压力都不能液化,必须使其温度降到 -119 °C 以下,至少再外加 5 MPa 压力才能使氧气变成液态氧;而氮气、氢气的液化必须降到更低的温度;氮气最难液化,必须把温度降低到 -268.0 °C (5.2 K)。每种气体各有一个特定温度,叫做临界温度(critical temperature),记为  $T_c$ 。在临界温度以上,不论怎样加大压力都不能使气体液化,气体的液化必须在临界温度之下才能发生。加压虽可使分子间距离缩小,吸引力增大,但吸引力的增加并不是无限制的,当加压使分子间距离缩小到一定程度仍不能克服热运动的扩散膨胀因素时,只靠加压的办法气体是不能液化的,只有同时降温(减少热运动)和加压(增加吸引力),气体才能液化。在临界温度使气体液化所需的最低压力叫临界压力(critical pressure),记为  $p_c$ 。在  $T_c$  和  $p_c$  条件下,1 mol 气体所占的体积叫临界体积(critical volume),记为  $V_c$ 。表 3.1 列举几种常见物质的临界数据。

表 3.1 几种物质的临界数据\*

物 质		$T_b/\text{K}$	$T_c/\text{K}$	$p_c/100\text{ kPa}$	$V_c/(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
永久气体	He	4.22	5.19	2.27	57
	H <sub>2</sub>	20.28	32.97	12.93	65
	N <sub>2</sub>	77.36	126.21	33.9	90
	O <sub>2</sub>	90.20	154.59	50.83	73
	CH <sub>4</sub>	111.67	190.56	45.99	98.60
可凝聚气体	CO <sub>2</sub>	194.65	304.13	73.75	94
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	231.1	369.83	42.48	200
	Cl <sub>2</sub>	239.11	416.9	79.91	123
	NH <sub>3</sub>	239.82	405.5	113.5	72
	n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	272.7	425.12	37.96	255
液体	n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	309.21	469.7	33.70	311
	n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	341.88	507.6	30.25	368
	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	353.24	562.05	48.95	256
	n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	371.6	540.2	27.4	428
	H <sub>2</sub> O	373.2	647.14	220.6	56

\* 摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 6-48

由表 3.1 的数据可见,气体的沸点越低,临界温度也越低,就越难液化。凡沸点和临界温度都低于室温的气体,如 CH<sub>4</sub>、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等,就不能在室温加压液化,这种气体叫做永久气体。凡沸点低于室温而临界温度高于室温的气体,如 CO<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、Cl<sub>2</sub> 等在室温加压可以液化,减压即可气化,这种气体叫做可凝聚气体。凡沸点和临界温度都高于室温的物质,在常温常压下就是液体了,如 C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>、H<sub>2</sub>O 等。家用石油液化气的主要成分是丙烷和丁烷,由表 3.1 数据可见,它们是可凝聚的气体,在工厂加压时即成液体储于高压瓶里,使用时打开减压阀,它们即气化,经管道输送到炉灶点燃。但有时会有“钢瓶还很重,却不能点燃”的现象,这是因为液化时带进一定量的 C<sub>5</sub>H<sub>12</sub> 或 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 等杂质,这些化合物的沸点略高于室温,当炼油厂炉气温度很高时,它们的气体同 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 混在一起被液化,但在室温减压时却不能



气化,仍以液态残留于瓶中。

**超临界流体** 19世纪末科学家们对临界点附近物质的性质进行详细研究之后发现,气体在临界温度和临界压力以上,如图 3.10 和 3.11 所示( $\text{H}_2\text{O}$   $374^\circ\text{C}$ 、 $2.2\times 10^7\text{ Pa}$ ,  $\text{CO}_2$   $31^\circ\text{C}$ 、 $7.38\times 10^6\text{ Pa}$ ),既能像气体那样自由扩散充满容器,又能像液体那样做很好的溶剂,溶解能力还随温度压力而变。这种物质叫**超临界流体**(super critical fluid),简称为 SCF。最成功的应用实例是处理咖啡豆:咖啡豆具有诱人的香味,但其中含的咖啡因却对人体有害。过去曾用二氯甲烷  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (沸点  $40^\circ\text{C}$ ) 溶剂萃取进行分离,但残留量的  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  却是很难除尽的一种致癌物。现在改用  $\text{CO}_2$  超临界流体分离咖啡因的效果很好,恢复到常温常压,  $\text{CO}_2$  气化逸出后,即得到优质的咖啡产品。烟草工业用  $\text{CO}_2$ -SCF 技术,降低有害的尼古丁含量。食品工业还利用  $\text{CO}_2$ -SCF 法去除食品中的油腥味。中医药工业利用  $\text{CO}_2$ -SCF 提取有效成分,提高效率,有很重要的价值。电子工业利用  $\text{H}_2\text{O}$ -SCF 制备  $\text{SiO}_2$  大晶体。利用  $\text{H}_2\text{O}$ -SCF 技术,在超临界水中可溶入较多的氧,并具有较高的温度,使有机污染物和  $\text{O}_2$  的均相氧化作用进行得很完全,不仅 C、H、N 被氧化成  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}_x$  等气态物质而分离, S、Cl、P 等元素则被氧化成含氧酸,适当加碱成盐而除去。这种技术已受到环保界重视。

## 3.2 液体的蒸发·蒸气压

(Evaporation of Liquid, Vapor Pressure)

液体的气化有两种方式:蒸发和沸腾。这两种现象有区别也有联系。

### 3.2.1 蒸发

现在先讨论蒸发现象。液体中的分子和气体分子一样,都在不停地运动,速率有快有慢,动能有大有小。但液面分子受力不均匀,如图 3.1 所示。位于液体内部的 a 分子受四周同类分子的吸引力是均匀的,而位于液体表层的 b 分子所受四周吸引力则是不均匀的。这些表层分子的运动速率和能量也呈现 Maxwell-Boltzmann 不对称的峰形分布规律。那些能量足够大,速率足够快的表层分子就可以克服分子间的引力,逸出液面而气化。这种液体表面的气化现象叫**蒸发**(evaporation),在液面上的气态分子群叫**蒸气**(vapor)。装在敞口容器里的液体,蒸发出来的气体分子能很快扩散到周围空间去。蒸发是吸热过程,液体从周围吸收热量保持温度不变,那么表层分子的能量分布、速率分布也不变。只有那些高能量分子才具有足够的动能克服液体分子间的束缚力而变成蒸气,它们蒸发之后,液体从外界吸收热量又有一些分子能量升高,它们继续蒸发,直到液体全部蒸发为止。液体若装在密闭容器中,情况就

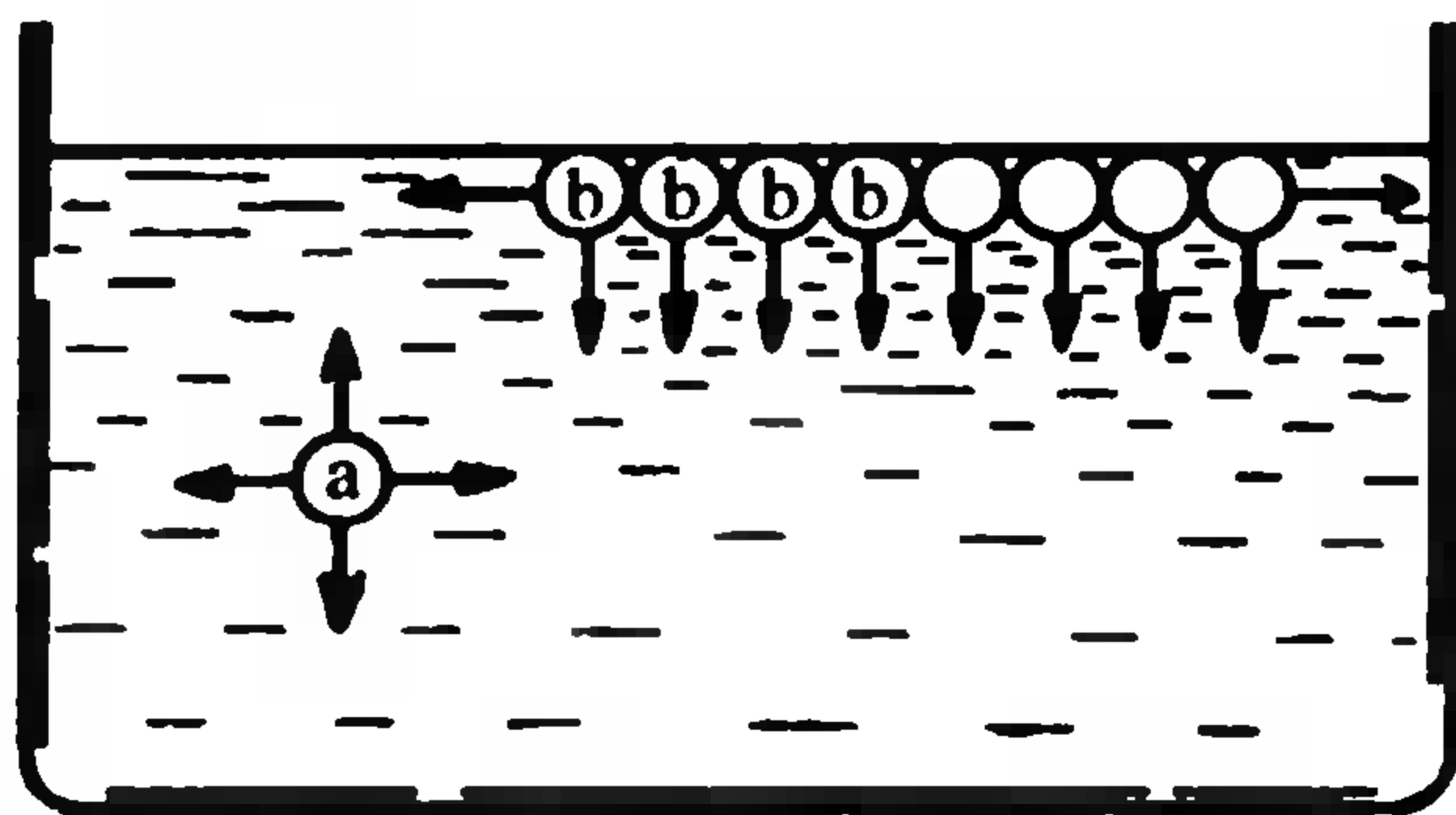


图 3.1 液体内部分子和液体表面分子受力情况

不同了,在恒温条件下液体蒸发到一定程度似乎就停止了。因为由液面逸出的蒸气分子在相互碰撞过程中还会返回液相,这个逆过程叫做**冷凝**(condensation)。蒸发与冷凝两个过程同时进行,但开始时前者居优势,所以气相中分子逐渐增多,随后分子返回液相的机会也逐渐增多;到一定程度,分子的“出入数目相等”,此时气相和液相就达到动态平衡,两种物相处于

平衡状态,简称相平衡。从宏观看,此时液态的蒸发似乎停止了;从微观看,蒸发和冷凝都在继续不断进行,不过两者的速率是相等的。与液相处于动态平衡的这种气体叫饱和蒸气(saturated vapor),它的压力叫饱和蒸气压,简称蒸气压(vapor pressure)。

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

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

(1) 当这些苯全部气化,并保持容器压力等于蒸气压时,应占多少体积(设气体处于理想状态)?

(2) 若苯蒸气体积为  $10.2 \text{ dm}^3$  时,苯的蒸气压力是多少?

(3) 若苯蒸气体积为  $15.1 \text{ dm}^3$  时,苯的蒸气压力是多少?

(4) 当苯蒸气体积变为  $30.0 \text{ dm}^3$  时,其蒸气压又是多少?

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

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

(2) 当体积为  $10.2 \text{ dm}^3$  时,苯没有全部气化,气液共存时,饱和蒸气压在 25 °C 仍是 12.3 kPa。

(3) 当苯蒸气的体积为  $15.1 \text{ dm}^3$  时,仍是气液共存状态,蒸气压与液相的量、气相的体积无关,即在此状态苯的蒸气压仍是 12.3 kPa。

(4) 当苯蒸气体积为  $30.0 \text{ dm}^3$  时,它已全部气化,并变成不饱和蒸气了,它的压力可用  $pV=nRT$  公式计算

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

比较以上几种状态可以了解,在一定温度下气液共存时,液体的饱和蒸气压与气相体积无关。而全部气化时,蒸气所占体积( $V$ )与蒸气压( $p$ )的关系可用理想气体方程式估算。

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

<sup>①</sup> 理想气体的  $p$  与  $T$  成正比,  $p$ - $T$  图为直线,而在此水的蒸气压-温度 [ $p(\text{H}_2\text{O})$  -  $T$ ] 图为曲线。



表 3.2 水在不同温度的蒸气压

$t / ^\circ\text{C}$	$p(\text{H}_2\text{O})/\text{kPa}$	$T/\text{K}$	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$	$\lg \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{\text{kPa}}$
0	0.611	273	0.00366	-0.214
20	2.34	293	0.00341	0.369
40	7.38	313	0.00319	0.868
60	19.9	333	0.00300	1.299
80	47.4	353	0.00283	1.676
100	101.3	373	0.00268	2.006

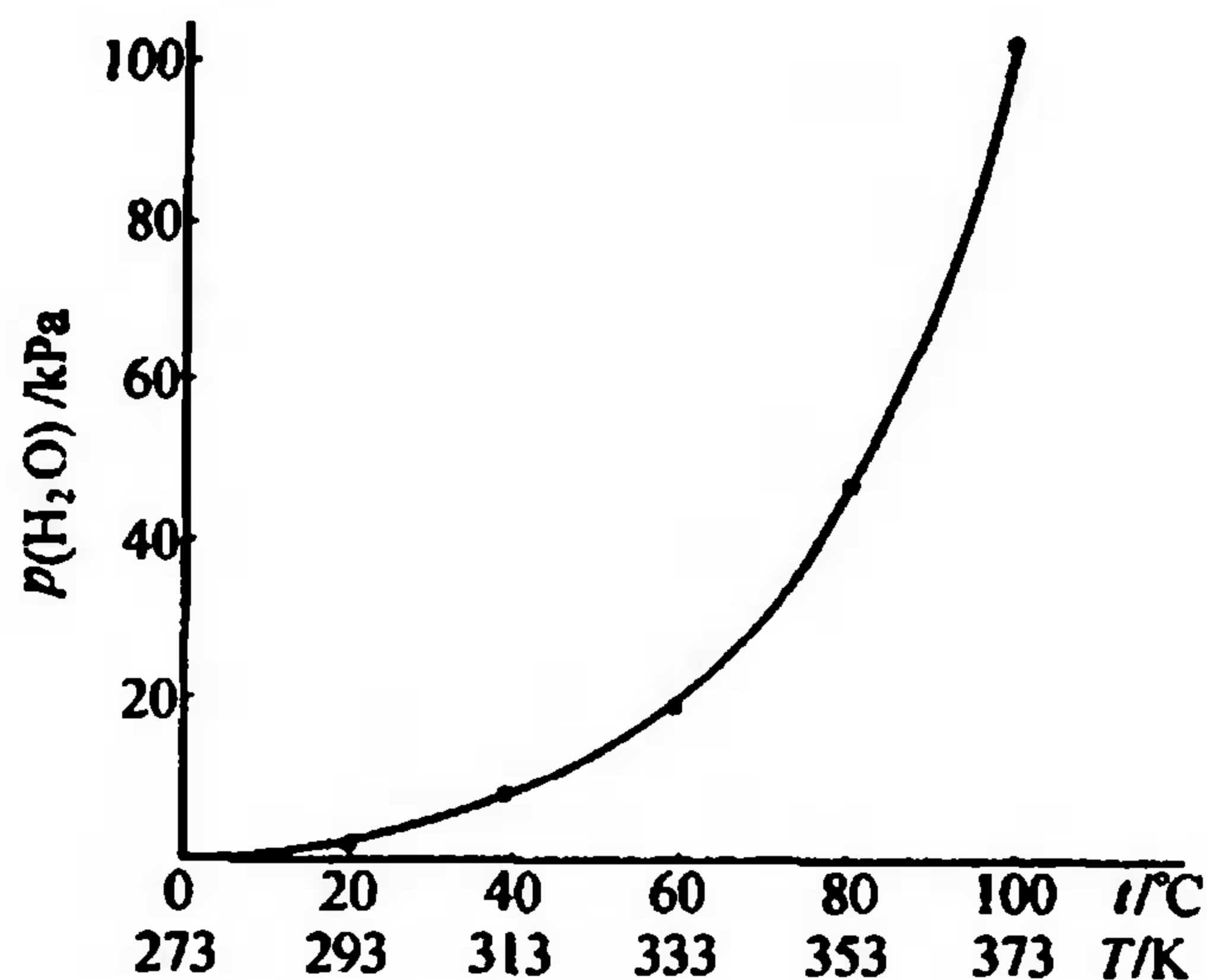


图 3.2 水的蒸气压-温度曲线

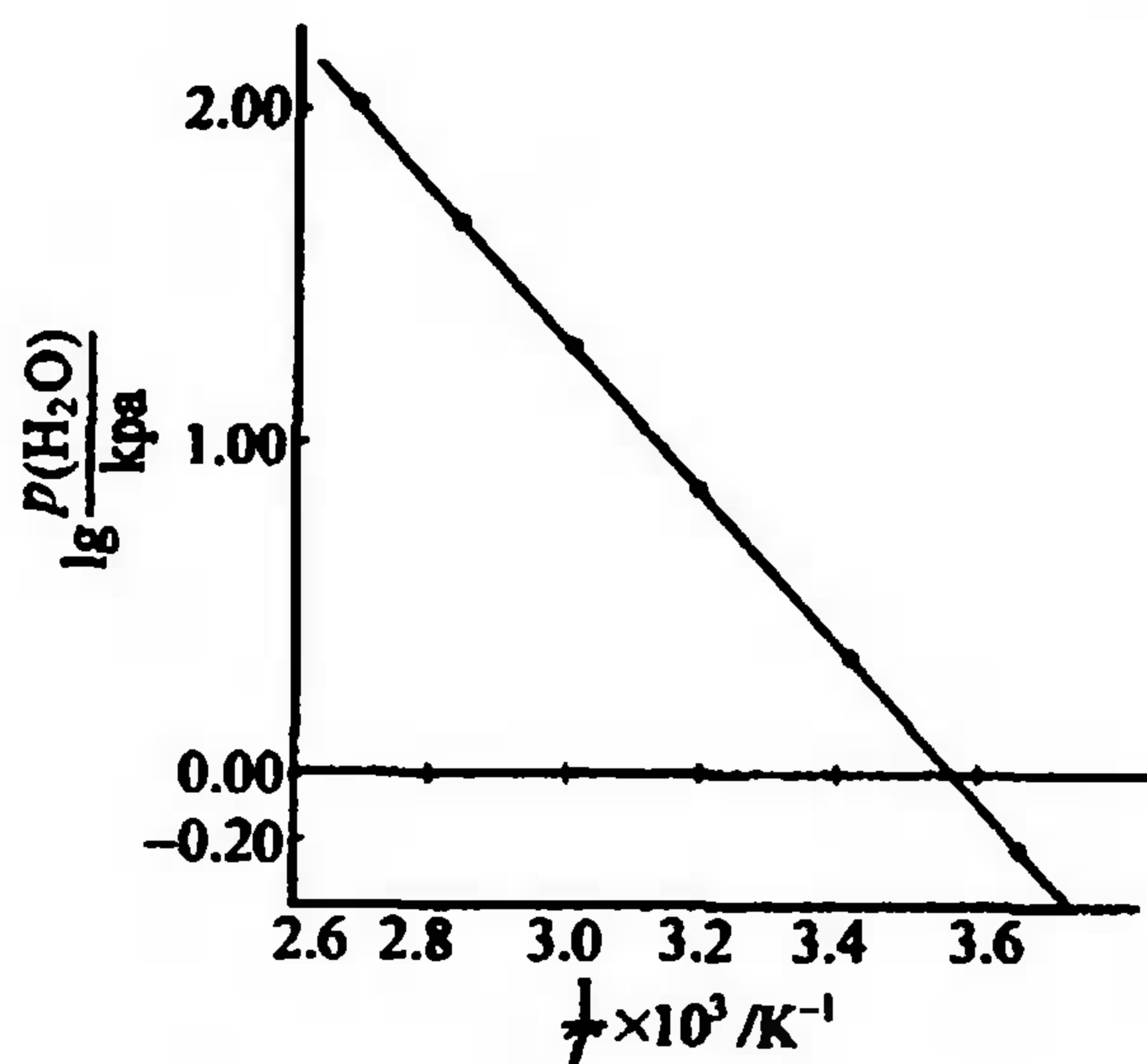
图 3.3  $\lg p(\text{H}_2\text{O})$  对  $\frac{1}{T}$  的直线关系

图 3.3 的直线关系可用一般代数方程表示

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

式中:  $p$  代表液体蒸气压,  $A$  是直线的斜率,  $B$  是截距。实验证明, 常数  $A$  与液体的摩尔蒸发热 (molar heat of vaporization)  $\Delta H_{\text{vap}}$  有关, 在温度区间不太大<sup>①</sup>的情况下

$$A = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R}$$

将其代入 (3.1) 式, 得

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

许多液体 (如乙醇、乙醚、丙酮、苯等) 的蒸气压与温度的关系, 都符合上述方程式。(3.2) 式也可以用 Maxwell-Boltzmann 能量分布律 ( $f_E = \frac{n_i}{n} = e^{-E/RT}$ ) 予以说明: 在此,  $n_i/n$  代表能量较高而能逸出液面的分子数  $n_i$  在液面总分子数  $n$  中所占的份额  $f_E$ , 逸出液面成为蒸气所需能量  $E \approx \Delta H_{\text{vap}}$  (蒸发热); 或者说, 液体蒸气压 ( $p$ ) 的大小与其中高能量分子的份额 ( $f_E$ ) 成正比, 即  $p$  与  $1/T$  呈指数关系

$$p = Ze^{-\Delta H_{\text{vap}}/RT}$$

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

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

其中  $\lg Z$  相当于(3.2)式中的常数项  $B$ 。

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

$$\begin{aligned}\lg p_1 &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_1} + B \\ \lg p_2 &= -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.303R} \times \frac{1}{T_2} + B\end{aligned}$$

两式相减,得

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

或

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

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

### 3.2.2 沸腾

温度升高,蒸气压增大,当温度升高到蒸气压与外界气压相等时,液体就沸腾,这个温度就是沸点(boiling point,  $T_b$ )。液体的沸点随外界压力变化而异,例如水在 101 kPa 时沸点是 100 °C;在珠穆朗玛峰顶,大气压约为 30 kPa,水烧到 70 °C 左右就可沸腾了;水在密闭容器中减压至 2.34 kPa,20 °C 就沸腾了。而高压锅炉内气压达到 1000 kPa 时,水的沸点大约在 180 °C 左右。平时所说“某液体的沸点”都是指外界压力等于 101 kPa(1 atm)时的正常沸点(normal boiling point)。沸腾与蒸发都是液体的气化,不过蒸发只是在液体表层发生,而沸腾是在液体的表面和内部同时发生,所以沸腾时我们可以看到液体内部逸出的气泡。

仔细观察在常压下加热纯水的过程会发现:把水加热到了沸点并不沸腾,必须加热到一百零几摄氏度才开始沸腾,随后温度又降低到正常沸点,这种现象叫过热(superheating),这种温度高于沸点的液体称为过热液体。因为沸腾时液体内部必须有许多小气泡,液体在其周围气化,小气泡起着“气化核”的作用,纯液体内部小气泡不容易形成,就容易产生过热现象。过热现象是化学工作者必须注意防止的事情,因为过热程度越大,沸腾的发生越剧烈,即暴沸,液体往往大量溅出,造成事故。尤其在处理易燃液体时(如乙醚、丙酮、酒精等),随气泡喷溅出的液体与加热火焰相遇有引起火灾的危险。搅拌和加入沸石是减少“过热”的有效办法。沸石是一种多孔性的硅酸盐,平时小孔中总存有一定量空气,加热时,空气逸出,起了气化核的作用,小气泡容易在其边角上产生。搅拌也有利于气化核的形成。

**【例 3.2】** 已知异丙醇在 2.4 °C 时的蒸气压是 1.33 kPa,在 39.5 °C 时蒸气压是 13.3 kPa。试求异丙醇的摩尔蒸发热和正常沸点。



解 代入(3.3)式,得  $\lg \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 \times T_1} \right)$

$$\lg \frac{13.3}{1.33} = \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left( \frac{312.7 - 275.6}{312.7 \times 275.6} \right) \text{K}^{-1}$$

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

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

$$\lg \frac{101}{1.33} = \frac{4.44 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \times \left( \frac{T' - 275.6 \text{ K}}{T' \times 275.6 \text{ K}} \right)$$

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

### 3.3 液体的凝固·固体的熔化

(Solidification of Liquid, Fusion of Solid)

在常压下液体冷却到一定温度就会凝结成固体,如水冷却到  $0^\circ \text{C}$  就会结冰。液体、固体两相平衡的温度叫凝固点。仔细记录冷却过程时间与温度的变化并作图,可得到冷却曲线(cooling curve),见图 3.4。

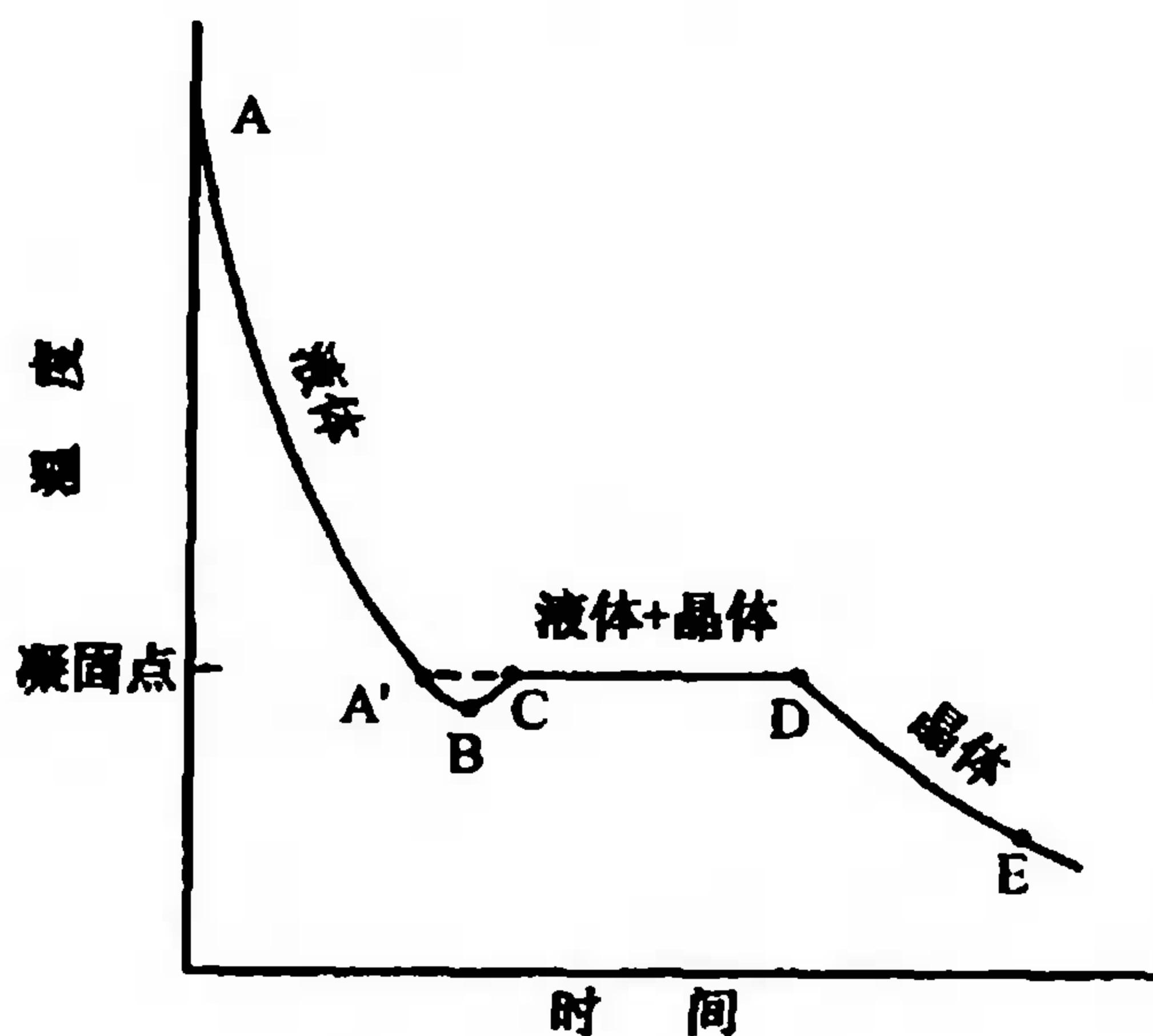


图 3.4 液体的冷却曲线

AA'B 线—液体温度逐渐下降过程

B 点—开始析出晶体

BC 线—析出晶体,温度回升到凝固点温度

CD 线—不断析出晶体,温度不变

DE 线—晶体的温度不断下降

将液体放在冷阱中冷却,温度沿 AB 线逐渐下降,当温度降到凝固点  $A'$  时,并无晶体析出,当温度一直降到凝固点以下的 B 点时,才有晶体析出,  $A'B$  所代表的状态(低于凝固点)叫过冷液体,这种现象称之为过冷现象(super cooling phenomena)。液体越纯过冷现象越严重,如高纯水可以冷到  $-40^\circ \text{C}$  才开始结冰。产生过冷现象是因为晶体里的质点(原子、分子或离子)排列是有规则的(有序的),而液体的质点排列是无规则的(无序的)。当液体温度降低到凝固点,此时液体中如有某种“结晶中心”存在,将会有助于上述过程的完成。液体越纯,结晶中心越难形成,以致液体温度下降至低于凝固点也无结晶中心形成,使液体处于过冷状态。然而温度越低,分子平均动能越低,越容易产生结晶中心,所以过冷到一定程度就会析出晶体。

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

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

固体里的分子也是处于不断热运动的状态,那些能量较高的分子有可能逸出固体表面,

所以固体表面也有蒸气压,并且它的蒸气压也随温度升高而增大。在凝固点,液相的凝固和固相的熔化处于平衡状态,液相的蒸气压等于固相的蒸气压,即  $p_{\text{液}} = p_{\text{固}}$ 。温度低于凝固点的过冷液体,其蒸气压大于在该温度共存固相的蒸气压,因而过冷液体处于不稳定状态。

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

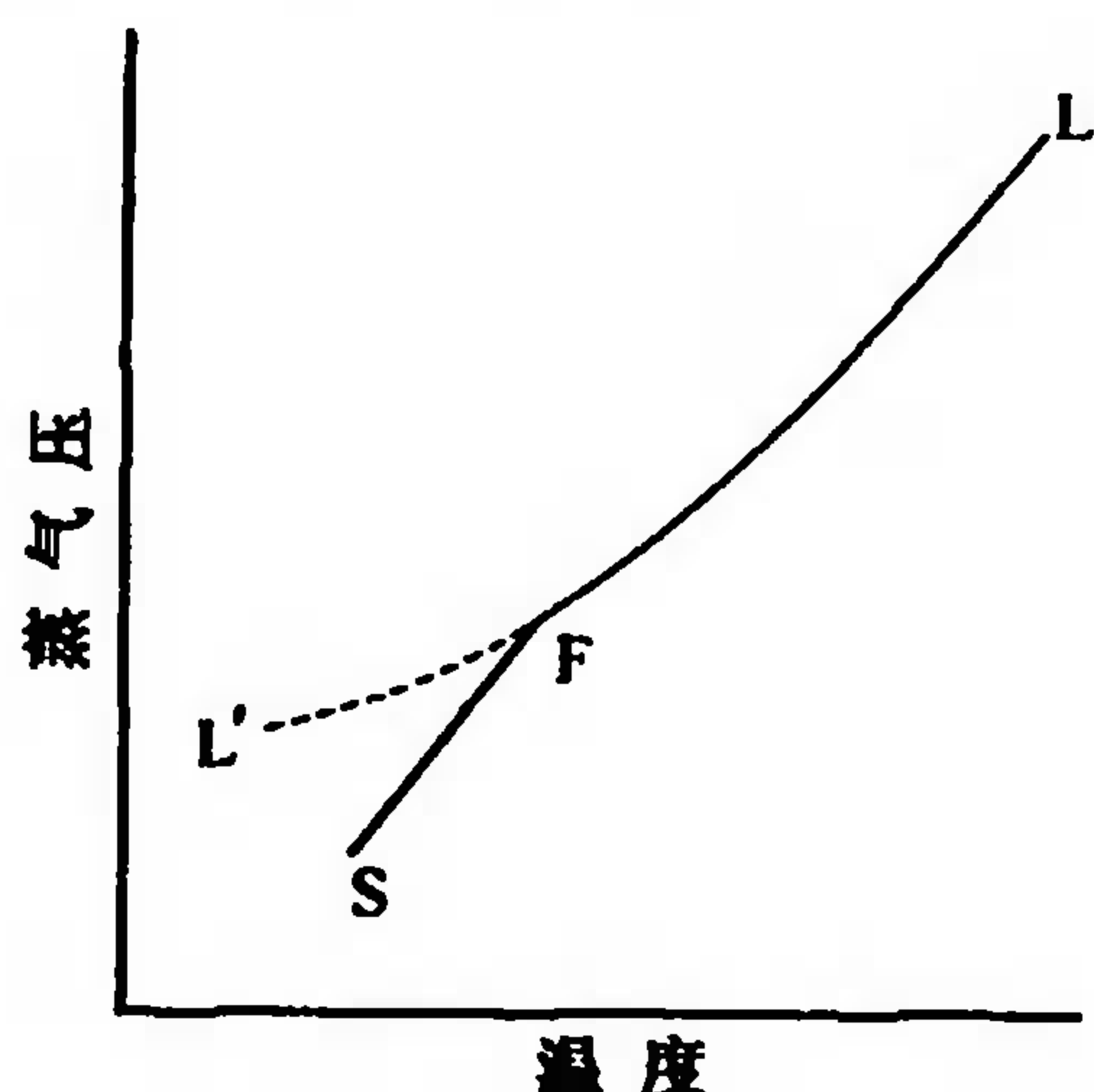


图 3.5 液体及固体的蒸气压与温度的关系

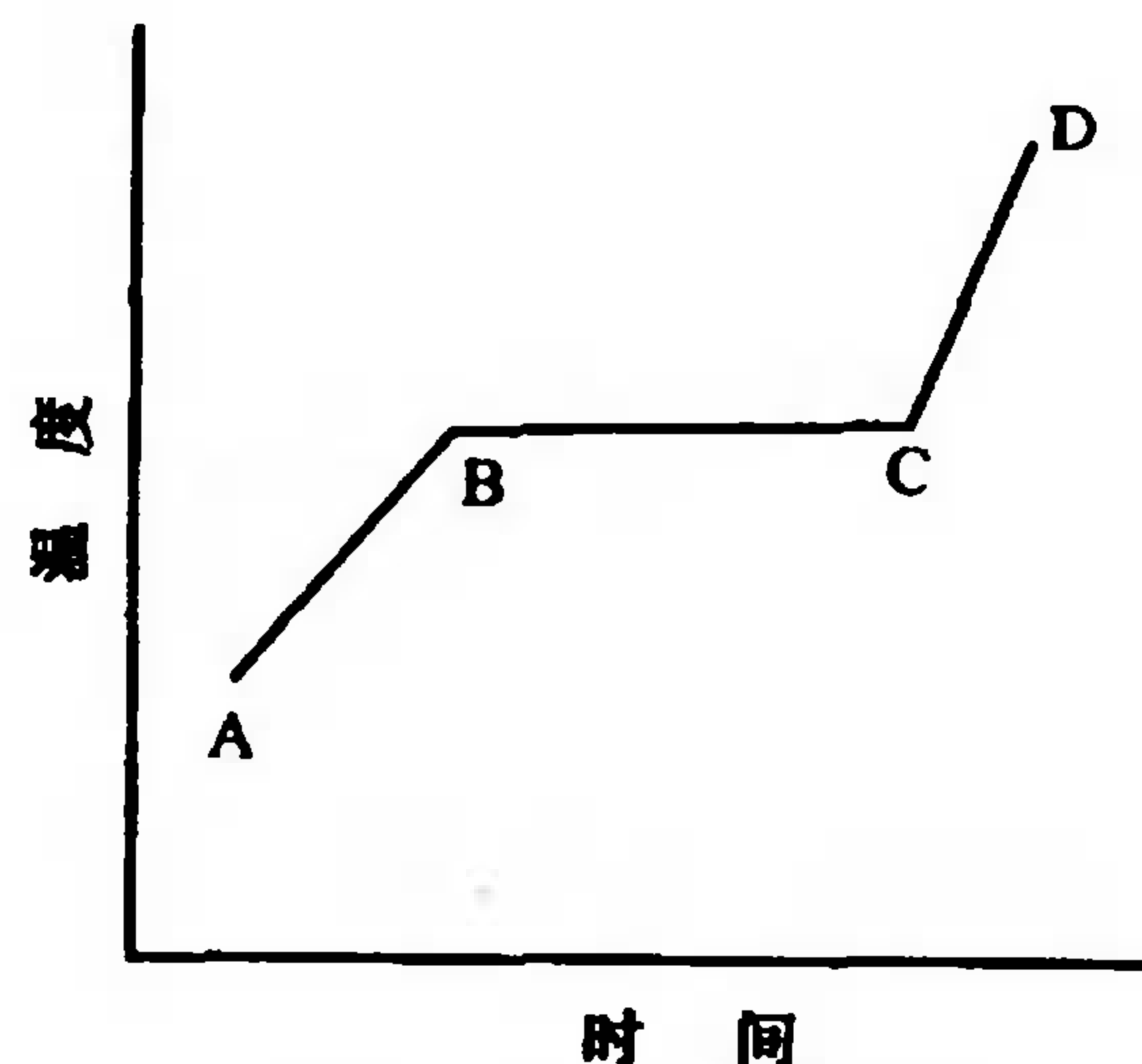


图 3.6 固体受热曲线

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

液体的冷却曲线和固体的加热曲线都有水平段,这是我们测定相图的重要依据。

### 3.4 水的相图

(Phase Diagram for Water)

前面几节讨论了单组分气体、液体、固体三种物相(即物态)之间的相互转化。物质存在的状态一方面由物质的性质决定,另一方面与温度、压力有关。如在常温常压下水、苯都是液体,而氨是气体;在常压冷却到  $5.6^{\circ}\text{C}$  苯开始凝固,冷却到  $-34.4^{\circ}\text{C}$  氨即可液化,而冷却到  $-177.7^{\circ}\text{C}$  液氨可以凝固;或在常温加压到  $1 \times 10^7 \text{ Pa}$ ,氨气也可液化;减压到  $1 \times 10^3 \text{ Pa}$ ,水和苯也全部气化。化学工作者习惯用相图表明温度压力与各种相变的关系,这种表达方法比用数据列表表示更加一目了然。本节以水为例对相图作一些简单的介绍。

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



表 3.3 水的蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	$p/\text{kPa}$
-10	0.29
0	0.61
10	1.23
15	1.71
20	2.34
25	3.17
30	4.25
35	5.62

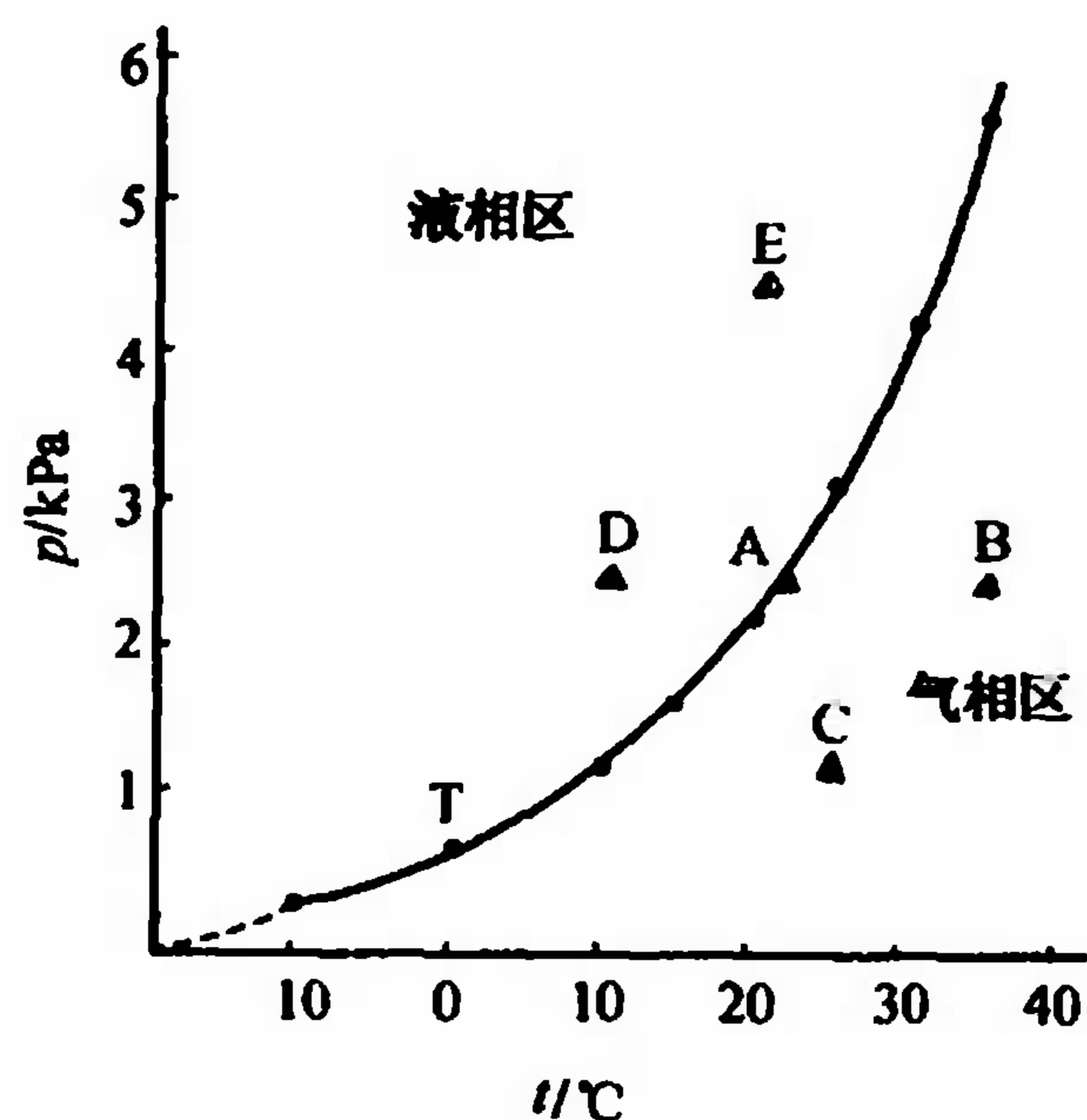


图 3.7 水的蒸气压曲线

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

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

图 3.7 所示曲线最高温度只达到  $35^\circ\text{C}$ ,若水温再高,蒸气压将相应增大,曲线延长。当延长到  $100^\circ\text{C}$ ,水蒸气压等于标准大气压  $101.3\text{ kPa}$  时,即达到了水的正常沸点,在敞口容器中水就沸腾。当温度超过  $100^\circ\text{C}$  时,曲线仍可继续延长,例如在  $110^\circ\text{C}$  水的蒸气压为  $143.2\text{ kPa}$ ,在  $120^\circ\text{C}$  为  $198.5\text{ kPa}$ ,只有保持外压等于水蒸气压,  $\text{H}_2\text{O}$  仍可以液态存在。然而曲线并不能无限延长,实验证明:  $374.0^\circ\text{C}$ ( $647.14\text{ K}$ ),这是水的临界温度( $T_c$ ),其蒸气压为  $2.21 \times 10^4\text{ kPa}$ (临界压力  $p_c$ ),高于  $374.0^\circ\text{C}$ ,水只能以气态的形式存在,再加多大的压力也不能液化。在  $374.0^\circ\text{C}$  以上既然液态已不再存在,当然也没有气-液平衡,所以  $374.0^\circ\text{C}$  及

<sup>①</sup> 图 3.7 曲线上的任意一点的温度亦可代表在各种外压下的沸点,只有当  $p=101.3\text{ kPa}$  时,其相应温度才是正常沸点。

2.  $21 \times 10^4$  kPa就是气-液平衡曲线的顶端,也就是水的临界状态。

现在再看曲线的下端,当温度降低到  $0^\circ\text{C}$  时,水就要结冰变成固体,但也可成过冷的液体而暂时不结冰。冰和过冷水的蒸气压列入表 3.4,以温度对蒸气压作图得图 3.8。在图 3.8 中,TA 是水的蒸气压曲线,即气-液平衡曲线;TB 是冰的蒸气压曲线,也就是气-固平衡曲线,曲线上方为固相区、下方为气相区。TB' 线则是过冷液体的蒸气压曲线,以虚线表示它的不稳定性,它是位于固相区里的气-液曲线,很容易析出固体变为气-固平衡状态。气-液平衡线和气-固平衡线相交于 T 点,在 T 点气-液-固三相处于平衡状态,所以叫三相点(triple point)。中国已故著名化学家黄子卿教授 1938 年在美国实验测定水的三相点精确值为  $(0.00981 \pm 0.00005)^\circ\text{C}$ ,  $4.579 \text{ Torr}^\text{①}$  ( $6.105 \times 10^2 \text{ Pa}$ )。后来又经美国、苏联、法国、加拿大、波兰、日本等各国学者的反复测定和按热力学关系式的必要修正,现在国际公认的水的三相点是  $(0.0099 \pm 0.0001)^\circ\text{C}$ 。粗略值为  $0.01^\circ\text{C}$ 。

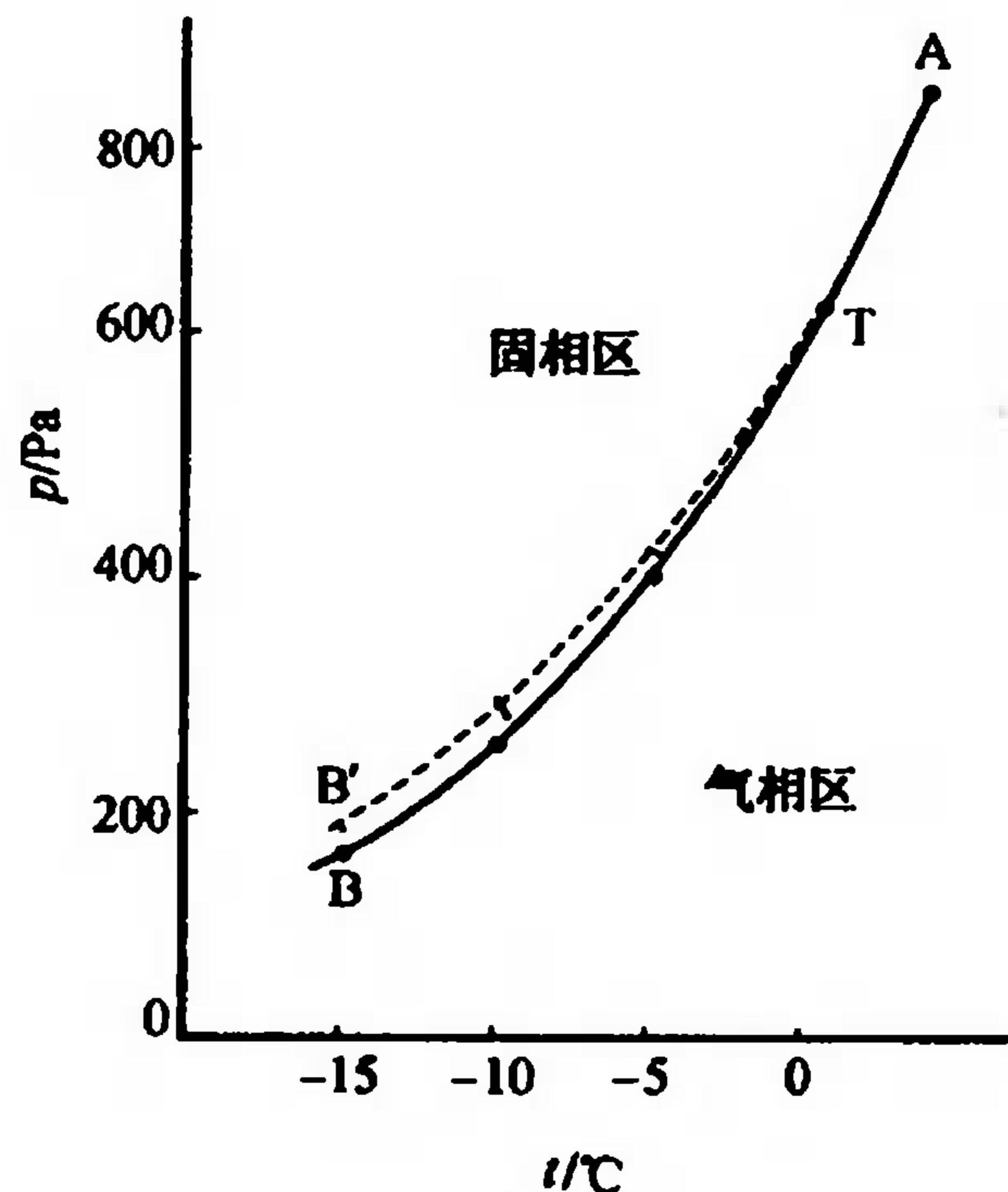


图 3.8 过冷水和冰的蒸气压曲线

表 3.4 过冷水和冰的蒸气压

温度 $t/^\circ\text{C}$	过冷水的蒸气压/Pa	冰的蒸气压/Pa
0	611	611
-5	422	402
-10	287	260
-15	191	165

水的三相点和冰点是否相同? 三相点是纯  $\text{H}_2\text{O}$  气-液-固三相的平衡点,也就是其平衡水蒸气压下的凝固点。而冰点( $0^\circ\text{C}$ )则是指在标准压力下,被空气饱和的水的凝固点,即空气的饱和水溶液和冰的平衡温度,液相是含有少量  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Ar}$  等气体的水溶液,固相是纯  $\text{H}_2\text{O}$ 。水的“冰点”是指一个比较复杂的体系,随外界条件的不同略有差异;而水的三相点是指一个纯净简单的体系,是一个固定不变的状态。最先人们用水的冰点、水的沸点作为温度的标准点,但由于空气组成总是因时因地略有差异,用它们作为标准点就不很理想。现行国际单位制选用水的三相点来定义热力学温标,水的三相点定标为  $273.16 \text{ K}$ ,它的  $1/273.16$  就是热力学温度单位 Kelvin(开尔文),那么水的冰点应为  $273.15 \text{ K}$ (即  $0^\circ\text{C}$ )。

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

①  $1 \text{ Torr(托)} = 133.322 \text{ Pa}$ 。



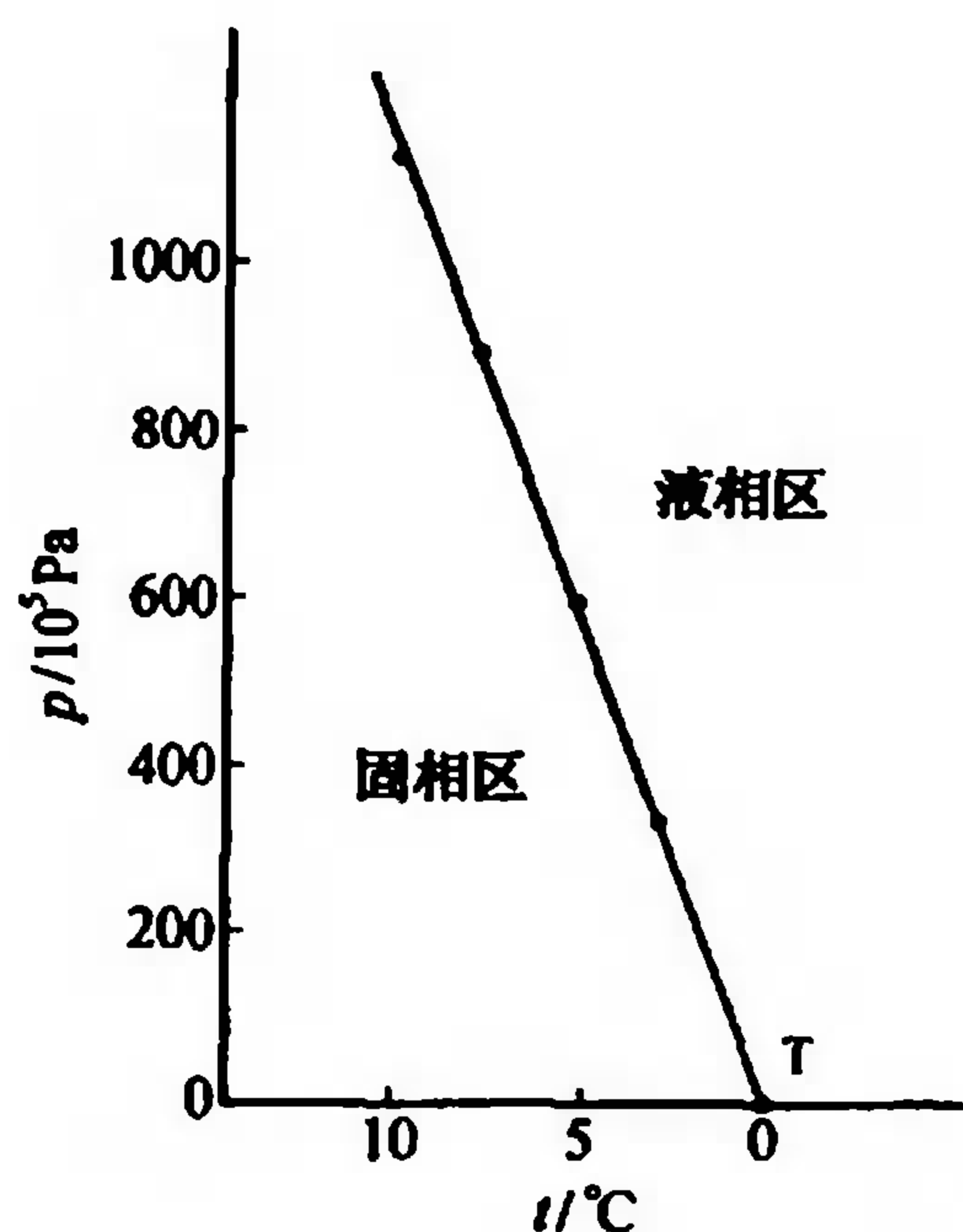


图 3.9 压力与冰的熔点

表 3.5 不同压力下的冰的熔点

$p/10^5 \text{ Pa}$	$t/^\circ\text{C}$
1	0.0
330	-2.5
604	-5.0
902	-7.5
1135	-10.0

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

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

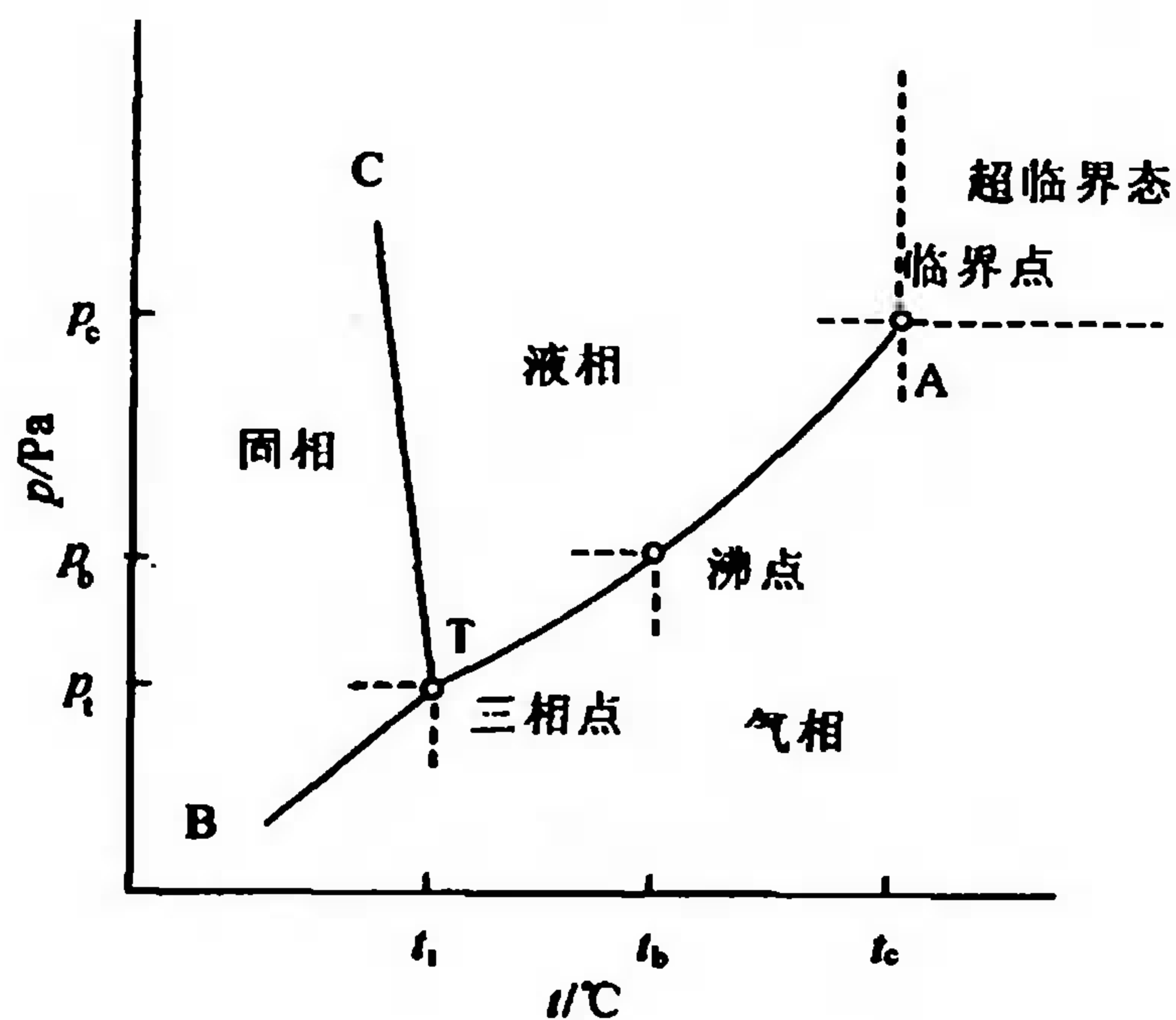


图 3.10 水的相图(坐标未按比例)

三相点  $t_1 = 0.01^\circ\text{C}$ ,  $p_1 = 6.11 \times 10^2 \text{ Pa}$

沸点  $t_b = 100^\circ\text{C}$ ,  $p_b = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

临界点  $t_c = 374^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 2.21 \times 10^7 \text{ Pa}$

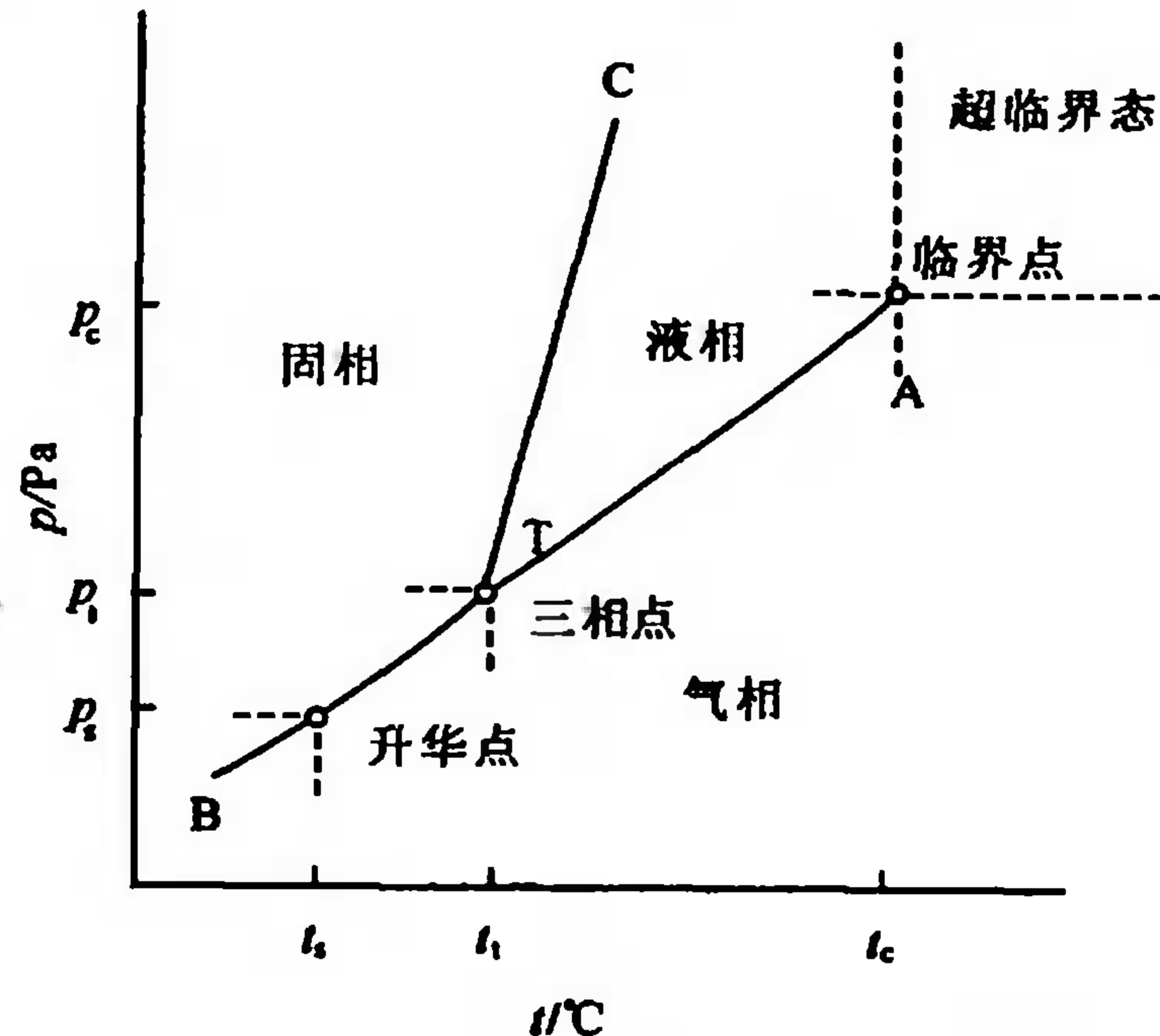


图 3.11 二氧化碳的相图(坐标未按比例)

升华点  $t_s = -78^\circ\text{C}$ ,  $p_s = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$

三相点  $t_i = -56.6^\circ\text{C}$ ,  $p_i = 5.17 \times 10^5 \text{ Pa}$

临界点  $t_c = +31^\circ\text{C}$ ,  $p_c = 7.38 \times 10^6 \text{ Pa}$

<sup>①</sup> 这里引用了部分高压数据,可以明显看到压力与熔点的关系。当压力由  $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$  增加到  $1.13 \times 10^8 \text{ Pa}$  时,冰的熔点由  $0^\circ\text{C}$  降到  $-10^\circ\text{C}$ ,平均每增加  $1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,冰的熔点降低不到  $0.01^\circ\text{C}$ ,所以一般印象中压力对熔点的影响并不显著。该图斜率的数学关系可表示为  $dp/dT = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ 。冰融化吸热,  $\Delta H$  为正;冰融化时体积减小,  $\Delta V$  为负,故  $dp/dT$  (线的斜率) 为负。

曲线上的任意一点表示两相共存的条件,而两线间的平面表示一相独存的条件。

图 3.10 和 3.11 分别为水和二氧化碳的相图。纵坐标为体系的压力(蒸气压或外压),横坐标为温度( $^{\circ}\text{C}$ )。TA 为气液共存的蒸气压曲线,TB 为气固共存的升华曲线,TC 为固液共存的熔化曲线。图上还划分为固相、液相、气相和超临界态四区。图中 T 为三相点,A 为临界点。

图 3.11 和图 3.10 很相似,只是液-固平衡线倾斜方向不同。因为二氧化碳熔化时体积是膨胀的,按平衡移动原理,压力增大,平衡向体积缩小方向移动,即凝固。这就是说, $\text{CO}_2$  的熔点随压力升高而升高,液-固平衡曲线斜率为正值。

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

本节以水为例初步介绍了相图的知识,两种或三种物质混合在一起时的相变关系也可用这类平衡曲线表示存在状态,这些问题将在物理化学课程中详细讨论。总之,相图是化学家描述物质状态变化的简明办法,物质三态千变万化的情况汇总在其相图之中,它含有较高的信息密度。化学工作者应懂得相图的各种含义,以便实际应用。

## 3.5 液体和液晶

(Liquid and Liquid Crystal)

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

### 3.5.1 液体

液体具有能自由流动和各向同性的特点。液体盛放在容器中,与气相接触的液面分子,四周所受吸引力不均匀(见图 3.1),其中有些能量较高的分子便逸出液面而变成蒸气,各种液体在一定温度具有一定的蒸气压。液体表层分子四周受力不均匀,来自内部的净力使表面存在一种缩小的趋势,这种垂直于液体表面单位长度、沿表面切线方向的力叫做表面张力,它是液



体化学中最重要的一种物理量,和液体的摩尔质量、密度、温度等有关。表面张力可用多种实验方法测定,其单位可以是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$  或  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ,表 3.6 列举了几种液体的表面张力。

表 3.6 几种液体的表面张力和粘度(20 °C)

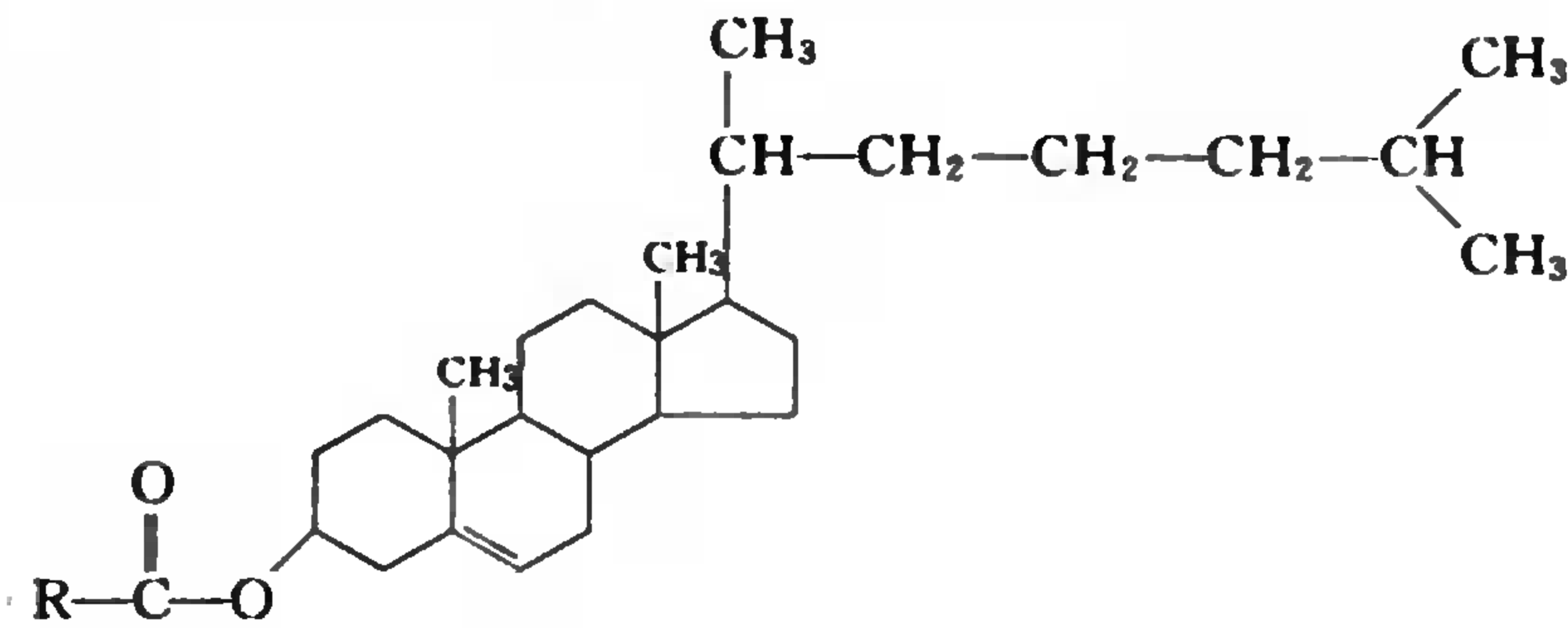
物 质	表面张力 $\gamma/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	粘度 $\eta/(\text{mPa} \cdot \text{s})$
水	72.25	1.002
苯	28.85	0.652
氯仿	27.14	0.580
甲醇	22.61	0.597
甘油	63.40	1490.0
橄榄油	—	84.0

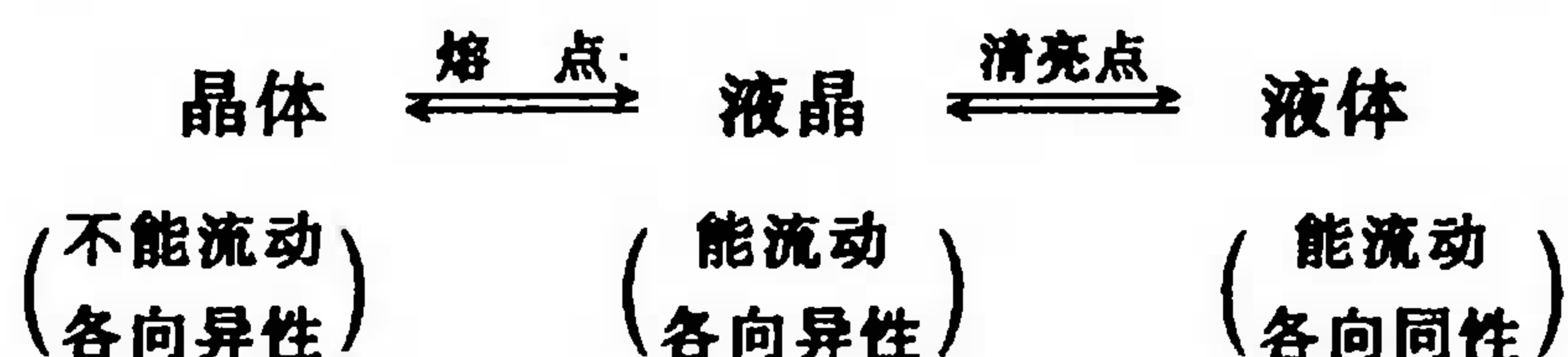
当液体和固体接触时,随液面分子与固体分子间作用力的强弱不同,又有浸润和不浸润之别。将毛细管插入液体中,毛细管中的液面呈弯月形(或凹或凸)并且与管外液面有一定的高度差,测定高度差、毛细管半径和液体密度可以计算表面张力。蒸发现象、表面张力、润湿现象、毛细现象等都 与表层分子运动状况直接有关。从液体内部结构看,液体既不能像气体分子那样无规则地自由运动,也不像固体那样难于移动。显微镜下可以看到花粉微粒在液体中作布朗运动,这是液体分子作无规则运动的实验基础。从总体上看,液体呈无序结构。现代实验方法已证明液体在很小的范围内(如液态金属中为 1.5 nm)却可呈暂时的有序状态,液体的流动性就是这种“长程无序,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

3.5.2 液晶

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

① 胆甾醇是一类比较复杂的有机化合物,人体的大脑、神经组织、细胞膜、血液、胆汁中都含有这类化合物,它和羧酸起酯化反应生成各种胆甾醇羧酸酯,其结构简式如下(其中  $\text{R}=\text{CH}_3-$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5-$  等)。





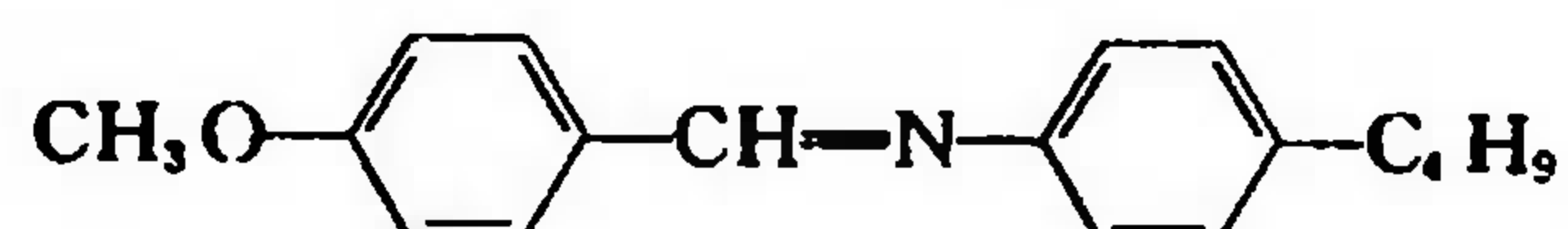
这两个温度也就是液晶的相变温度,表 3.7 列举几种胆甾型液晶的相变温度。

表 3.7 几种胆甾型液晶的相变温度

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

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

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



该分子一端有甲氧基( $\text{CH}_3\text{O}-$ ),另一端则是正丁基( $\text{C}_4\text{H}_9-$ ),中央基团叫苄叉基。它是极性化合物,分子间的互相作用使它们作有序排列,当熔化成液态时也能保持一定的有序性,这些分子接近于平行地交错排列,既容易转动,也容易滑动。两个苯环直接相连的联苯类化合物(苯环也可被环己烷取代),它们也有很好的液晶态,这类化合物统称为向列型液晶,表 3.8 列举它们的相变温度。这些液晶态物质随电压变化透明性不同,是理想的显示材料,具有工作电压低、功耗低并能与集成电路配套等突出优点,现已广泛用于手表、车辆计程表和各种电子仪器。

表 3.8 几种向列型液晶的相变温度

化 合 物	熔点/°C	清亮点/°C
$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_9$	21	48
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	44	47
$\text{C}_6\text{H}_{13}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	14	28
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	22	35
$\text{C}_5\text{H}_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}$	62	83



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

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

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

## 小 结

本章重点讨论了液体的气化和液体的凝固,讨论中涉及气-液-固三种物态之间的相平衡。相图是描述物质相变化的简明表示法。本章以水的相图为例,简要讨论了单一组分相图中点、线、面的各种含义。“线”是两相的分界线,线上任意一点都代表两相共存的平衡条件。两线之间的“面”代表单相区,气相区位于温度高、压力低的位置(右下方),固相区位于压力高、温度低的部位(左方),液相区介乎其中。相图中3条两相线交于一点,这就是三相点,亦即气-液-固三相共存的平衡点。对一种物质来说,三相点是个定值( $T$ 、 $p$  确定不变)。热力学温标选用纯水的三相点作为温度的标准点。

气体、液体和固体是物质常见的三种聚集状态,随着科学技术的不断发展,人们发现有些化合物在一定温度范围内呈现液态的流动性和晶态的各向异性,取名为液晶态。液态、固态和液晶态统称为凝聚态。

## 课 外 读 物

- [1] 李芝芬.“国际实用温标(IPTS-68)和水的三相点测定的渊源”,大学化学,1990(1) 58
- [2] 屈德宇.“水的沸点不再是  $100^{\circ}\text{C}$ ”,大学化学,1992(6) 47
- [3] 王良御,廖松生. 液晶化学,北京:科学出版社,1988
- [4] 赵化桥.“等离子体化学及其应用”,大学化学,1994(4)1

## 思 考 题

1. 在常温常压呈液态的金属与非金属单质各有哪些?
2. 什么是临界温度?它与沸点有什么关系?
3. 在沸点以上,液体能否存在?在临界温度以上,液体能否存在?
4. 饱和蒸气压随温度变化的规律与理想气体压力随温度变化的规律有何不同?为什么?
5. 在一定温度下,饱和蒸气压与体积有什么关系?为什么?
6. 外压小于  $1 \times 10^2 \text{ kPa}$  时,沸腾现象是否存在?举例说明。
7. 在什么条件下,理想气体方程式可用于液体蒸气压的计算?
8. 化工生产上常用水蒸气加热,水蒸气由锅炉进入反应设备夹层。若水蒸气温度为  $120^{\circ}\text{C}$ ,锅炉内的压力是多少?
9. 液体受热沸腾的温度-时间曲线是怎样的,有无过热现象?蒸气降温凝结成液体的温度-时间曲线

又是什么样的,有无过冷现象?

10. 冰和水共存的体系,受热时温度是否变化? 为什么?
11. 水的“三相点”温度、压力各是多少? 它与冰点有何不同?
12. 在常温常压下,能看到干冰( $\text{CO}_2$ )的升华,而不易看到冰( $\text{H}_2\text{O}$ )的升华,为什么?
13. 液晶态具有哪些特征? 你使用过哪种液晶制品?
14. 凝聚态包括哪些状态?

## 习 题

3.1 参考临界点数值,判断  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$  几种物质在高压钢瓶里的存在状态(钢瓶里温度约  $20^\circ\text{C}$ , 压力可达  $10\text{ MPa}$ )。氧气钢瓶在使用过程中,压力逐渐降低,而氯气钢瓶在使用过程中压力几乎不变,为什么?

3.2 丙烯的蒸气压数据如下,试用作图法求:(1) 丙烯的正常沸点,(2) 丙烯的摩尔蒸发热。

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

3.3 已知丙酮的正常沸点是  $56.5^\circ\text{C}$ , 摩尔蒸发热是  $30.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求在  $20.0^\circ\text{C}$  时丙酮的蒸气压。

3.4 参考附录 C.1 的数据,作图求水的摩尔蒸发热,并求  $51.0^\circ\text{C}$  时水的蒸气压。

3.5 在青藏高原某山地,测得水的沸点为  $93^\circ\text{C}$ ,估计该地大气压是多少?

3.6 在一个体积为  $482\text{ cm}^3$  的密闭容器里有  $0.105\text{ g}$  水。在  $50^\circ\text{C}$  时,其中蒸气和液体各是多少?

3.7 实验测定液态溴在  $25.0^\circ\text{C}$  的饱和蒸气密度是  $0.00194\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,计算液溴在  $25.0^\circ\text{C}$  时的蒸气压。

3.8 “ $0^\circ\text{C}$  以下,  $100^\circ\text{C}$  以上,  $\text{H}_2\text{O}$  都不能以液态存在”,这种说法对吗?

3.9 在  $20^\circ\text{C}$  及恒定外压的条件下,若有  $1.00\text{ dm}^3$  含饱和水蒸气的空气通过焦性没食子酸溶液后,其中  $\text{O}_2$  全部被吸收,求剩余气体的总体积是多少?(干燥空气的体积分数:  $\text{O}_2$  为  $21\%$ ,  $\text{N}_2$  为  $79\%$ ;忽略焦性没食子酸对水蒸气压的影响。)

3.10 在  $293\text{ K}$  和  $101.3\text{ kPa}$  条件下,有  $1.00\text{ dm}^3$  干燥空气(设其体积分数为:  $\text{O}_2$   $21.0\%$ ,  $\text{N}_2$   $79.0\%$ )通过盛水气瓶后,饱和湿空气的总体积应是多少?湿空气中各气体的分压又是多少?

3.11  $0.0396\text{ g}$   $\text{Zn-Al}$  合金片与过量的稀盐酸作用放出氢气,且在水面上收集到氢气的体积为  $27.10\text{ cm}^3$  ( $24.3^\circ\text{C}$ ,  $101\text{ kPa}$ )。求该合金的组成。

3.12  $0.100\text{ mol H}_2$  和  $0.050\text{ mol O}_2$  在一个  $20.0\text{ dm}^3$  的密闭容器中,用电火花使它们完全起反应生成水,然后冷却到  $27^\circ\text{C}$ ,试求容器中压力应是多少?

3.13 在  $120^\circ\text{C}$  的  $5.0\text{ dm}^3$  密闭容器中有  $2.5\text{ g H}_2\text{O}$ 。用计算说明:

(1)  $\text{H}_2\text{O}$  完全以气态存在; (2) 冷却到什么温度,水汽开始凝聚为液态?

3.14 参考图 3.7 和表 3.3,判断在下述条件下  $\text{H}_2\text{O}$  的存在状态各是什么?

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



**3.15** 国际单位制里,热力学温标选水的三相点为标准,而不用  $\text{H}_2\text{O}$  的冰点和沸点,为什么?

**3.16** 已知苯的临界点是  $289\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $4.86\text{ MPa}$ , 沸点是  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 三相点是  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $2.84\text{ kPa}$ 。在三相点液态苯的密度是  $0.894\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 固态苯的密度是  $1.005\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。根据上述数据,画出苯在  $0\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$  范围内的相图。(参照图 3.11,坐标可以不按比例。)

## 第 4 章 溶 液

- 4.1 溶液的浓度
- 4.2 溶解度
- 4.3 非电解质稀溶液的依数性
- 4.4 电解质溶液的依数性与导电性
- 4.5 胶体溶液

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

溶液形成的过程总伴随着能量变化、体积变化,有时还有颜色变化。如  $H_2SO_4$  溶于水放热,而  $NH_4NO_3$  溶于水则吸热;  $50\text{ cm}^3$  无水乙醇与  $50\text{ cm}^3$  水相溶的总体积小于  $100\text{ cm}^3$ ,而  $50\text{ cm}^3$  醋酸与  $50\text{ cm}^3$  水相溶的总体积却大于  $100\text{ cm}^3$ ;无水硫酸铜是白色粉末,溶于水却成蓝色溶液。这些现象说明溶解不是机械混合的物理过程,而总伴有一定程度的化学变化。但这种变化又与通常的纯化学过程不同,因为用蒸馏、结晶等物理方法仍能很容易使溶质从溶剂中分离出来。所以说溶解是一种特殊的物理化学过程。溶解实际上包括两个过程:(i) 溶质分子或离子的离散,需吸热以克服原有质点间的吸引力,从而使溶液体积增大;(ii) 溶剂分子与溶质分子间进行新的结合,也就是溶剂化的过程,这是放热的、体积缩小的过程。整个溶解过程是放热还是吸热,体积是缩小还是增大,全受这两个因素制约。颜色变化也与溶剂化有关:二价铜离子本身无色,但溶于水生成的水合铜离子则是蓝色的,  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  固体显蓝色,就是因为其中  $Cu^{2+}$  和  $H_2O$  生成  $Cu(H_2O)_4^{2+}$  离子;而无水硫酸铜则是无色的。

不论化工生产上还是科学实验中都经常使用溶液。在制备与使用溶液时,首要的问题是浓度和溶解度:浓度是指溶液中溶剂和溶质的相对含量,溶解度是指饱和溶液中溶剂、溶质的相对含量。

溶液可分为电解质溶液和非电解质溶液。非电解质稀溶液具有某些共同的特性,称为依



数性。电解质溶液则常偏离依数性定律。这些问题也是本章将要讨论的内容。最后还介绍一些胶体溶液的知识。

## 4.1 溶液的浓度

### (Concentration of Solution)

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

浓度的表示方法很多,可分为两大类:一类是用溶质与溶剂或溶液的相对量表示,它们的量可以用g(克),也可以用mol(摩尔);另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示。

#### 4.1.1 质量分数

质量分数为溶质的质量与溶液质量之比,符号为 $w$ ,无量纲,可用分数或百分数表示(曾称质量百分浓度)。例如将10.0 g NaCl溶于100.0 g水,则其浓度为

$$w(\text{NaCl}) = \frac{10.0 \text{ g}}{(100.0 + 10.0) \text{ g}} \times 100\% = 0.091 = 9.1\%$$

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

$$w(\text{NaCl}) = \frac{0.1 \text{ g}}{(100 + 0.1) \text{ g}} \times 100\% = 0.001 = 0.1\%$$

但如果由此认为100 cm<sup>3</sup>水中所含溶质克数即为质量分数则是不妥的。

#### 4.1.2 摩尔分数或物质的量分数

摩尔分数符号为 $x$ ,无量纲,可用分数或百分数表示。

溶质和溶剂的量都用物质的量表示,如将10.0 g NaCl和90.0 g水配制成的溶液,则

$$n(\text{NaCl}) = \frac{\text{质量}}{\text{摩尔质量}} = \frac{10.0 \text{ g}}{58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.171 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{90.0 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.00 \text{ mol}$$

NaCl及H<sub>2</sub>O的摩尔分数

$$x(\text{NaCl}) = \frac{0.171 \text{ mol}}{5.00 \text{ mol} + 0.171 \text{ mol}} = 0.033$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{5.00 \text{ mol}}{5.00 \text{ mol} + 0.171 \text{ mol}} = 0.967$$

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

无论溶液由多少种物质组成,其摩尔分数之和总是等于1,即溶质和溶剂摩尔分数之和为

1,或摩尔百分数之和为 100%。

#### 4.1.3 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度为溶质的物质的量除以溶剂的质量,符号为  $m$ ,单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

例如 NaCl 的摩尔质量为  $58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,若将  $58.4 \text{ g}$  的 NaCl 溶于  $1000 \text{ g}$  水或  $5.84 \text{ g}$  NaCl 溶于  $100 \text{ g}$  水,所得溶液的浓度都是  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。上例中 10% NaCl 溶液的  $m=?$  这种溶液根据前面的计算得知  $90 \text{ g}$  水中含有  $0.17 \text{ mol}$  的 NaCl,所以很容易求得  $1000 \text{ g}$  水中含有  $1.9 \text{ mol}$  的 NaCl,即该溶液的质量摩尔浓度等于  $1.9 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

以上 3 种浓度的表示方法中,溶剂和溶质都用质量或摩尔表示,其优点是浓度数值不随温度变化,缺点是用天平或台秤来称量液体很不方便。在实验室里经常用量筒或容量瓶等来量度溶液体积,下面就介绍几种与溶液体积有关的浓度的表示方法。

#### 4.1.4 体积分数

体积分数符号为  $\varphi$ 。相同温度、压力下,溶液中某组分混合前的体积与混合前各组分的体积总和之比,称为某组分的体积分数,单位无量纲。例如,在  $20^\circ\text{C}$  时将  $70 \text{ cm}^3$  的乙醇与  $30 \text{ cm}^3$  的水混合,则

$$\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 70 \text{ cm}^3 / 100 \text{ cm}^3 = 0.70 = 70\%$$

#### 4.1.5 物质的量浓度

物质的量浓度简称浓度,符号为  $c$ (曾称摩尔浓度,符号为  $M$ );是溶质的物质的量除以溶液体积,即溶液的单位体积中所含溶质物质的量,单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (或  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )、 $\text{mmol} \cdot \text{mL}^{-1}$ (或  $\text{mmol} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。若将  $58.4 \text{ g}$  NaCl 溶于  $1.00 \text{ dm}^3$  的水中,它的浓度并不是  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。因为溶解过程有体积变化,溶液的体积不等于  $1.00 \text{ dm}^3$ 。要配制  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaCl 溶液,是先将  $58.4 \text{ g}$  NaCl 溶于水,然后再在容量瓶里冲稀到  $1.00 \text{ dm}^3$ 。上述 10% 的 NaCl 溶液换算为物质的量浓度该是多少? 前者溶质和溶剂的量都用克表示,后者则用摩尔表示溶质的量,换算时要知道摩尔质量,并用  $\text{dm}^3$  表示溶液的量,所以换算时还要知道该溶液的密度。密度可以直接测量,也可查阅手册。例如,已知质量分数为 10.0% NaCl 溶液在  $10^\circ\text{C}$  时的密度  $\rho = 1.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , NaCl 的摩尔质量为  $58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,那么

$$\begin{aligned} c(\text{NaCl}) &= \frac{\text{溶质的量}(\text{mol})}{1.00 \text{ dm}^3 \text{ 溶液}} \\ &= \frac{10.0 \text{ g} / (58.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})}{100.0 \text{ g} / (1.07 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})} \times 1000 \text{ cm}^3 \cdot \text{dm}^{-3} \\ &= 1.83 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

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

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

此法的缺点是溶液密度或体积随温度略有变化。如 10% NaCl 溶液在  $20^\circ\text{C}$  时的  $\rho = 1.07074 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $10^\circ\text{C}$  时的  $\rho = 1.07411 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。按 3 位有效数字计算,  $10^\circ\text{C}$  和  $20^\circ\text{C}$  的浓度可以说没有差别;若按 4 位或 5 位有效数字计算,则  $10^\circ\text{C}$  和  $20^\circ\text{C}$  的浓度是略有不同



的。所以在讨论有些理论问题时,浓度单位常用  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  而不用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

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

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

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

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

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

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

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

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

此外,还有 3 种浓度粗略表示法,尽管不规范,但实用而方便,被广泛采用。

#### 4.1.6 比例浓度

实验室常用 1+1 盐酸来溶解矿物样,这种用比例表示的浓度是指用市售浓盐酸(含 HCl 37%,  $12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )和水按体积比 1+1 配制的。取  $100 \text{ cm}^3$  浓盐酸加  $100 \text{ cm}^3$  水,配成的溶液浓度为 1+1 的盐酸。这种表示方法极简单,这样的溶液也最容易配制。但由于商品浓盐酸的浓度是粗略的,比例浓度当然也是粗略的,在溶解样品过程中并不需要知道盐酸的精确浓度。如直接用浓盐酸溶矿,会有大量 HCl 挥发,污染空气;用太稀的盐酸往往速率太慢,使用 1+1 的盐酸较为合适。这种浓度表示方法也常用于硝酸、硫酸、氨水等市售试剂的配制。

#### 4.1.7 波美度(Be')

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

$$\begin{aligned} \text{重表} \quad \text{Be}' &= 145 - \frac{145}{\text{比重}} & (15.6^\circ \text{C 或 } 60^\circ \text{F}) \\ \text{轻表} \quad \text{Be}' &= \frac{140}{\text{比重}} - 130 \end{aligned}$$

式中常数是经验选定的,各国选用略有差别,以上是美国标准局的标度,如德国不用 145,而用 144.3 ( $15^\circ \text{C}$ )。

表 4.1 列举 NaOH 溶液的百分浓度、比重、波美度,以资比较。

表 4.1 NaOH 溶液的浓度与比重、波美度

质量分数/(%)	1	2	3	4	5	10	20	30	40
比 重	1.01	1.02	1.03	1.04	1.05	1.10	1.22	1.33	1.43
波美度	1.44	2.84	4.22	5.58	6.91	13.18	26.15	35.98	43.60

摘自 Lange's Handbook of Chemistry, 15 ed. 1999, 2.64, 2.81-82

#### 4.1.8 ppm 和 ppb

微量成分的浓度过去常用 ppm( $10^{-6}$ , 百万分之一, parts per million)或 ppb( $10^{-9}$ , 10 亿分之一, parts per billion)来表示,可以指质量,也可以指物质的量,有时也指体积。对气态溶液常指物质的量或体积,如空气中  $\text{SO}_2$  的浓度在 0.2 ppm 左右对植物生长会有很大伤害,会使支气管炎患者咳嗽不止。0.2 ppm 就是指  $10^6$  mol 空气中有 0.2 mol  $\text{SO}_2$  (或 100 万体积空气分子中有 0.2 体积  $\text{SO}_2$  分子)。对液态溶液来说,则往往指质量。如某化工厂污水中含汞量为 6 ppm,即指  $10^6$  g 水中含 6 g 汞。环境化学经常研究微量有害元素,就用 ppm 来表示它们的浓度。

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

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

## 4.2 溶解度 (Solubility)

#### 4.2.2 溶解度及其经验规律

在  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 将 5.855 g NaCl 溶于 100 g 水中,得到浓度为 5.53% 或  $1.00\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的溶液。若将 35.7 g NaCl 溶于 100 g 水中,则其浓度为 26.3% 或  $6.11\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在  $20\text{ }^\circ\text{C}$ , 100 g 水中最多只能溶解 35.9 g NaCl, 再多就溶解不了,固体 NaCl 和溶液共存。表观地看,溶液中  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的含量和固相 NaCl 的量都不再变化;微观地看则不然,固体 NaCl 仍不断溶解,而溶液中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  也不断结晶析出,这就形成了溶解过程的动态平衡<sup>①</sup>。这正好说明固-液两相界面的离子处于不停运动的状态。这种与溶质固体共存的溶液叫饱和溶液(saturated solution)。在一定温度与压力下,一定量饱和溶液中溶质的含量叫溶解度,或者说溶解度表明了饱和溶液中溶质和溶剂的相对含量。国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)建议用饱和溶液的浓度  $c_b$  表示溶解度  $s_b$ , 即  $s_b = c_b$ , 单位为  $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$  或  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。习惯上最常用 100 g 溶剂所能溶解溶质的最大克数表示溶解度,如在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  NaCl 在水中的

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



溶解度是 35.9 g/100 g 水。对固体溶质而言,温度对溶解度有明显的影响,而压力的影响极小,所以在常压下,一般只注明温度而不必注明压力。但是气体溶质的溶解度必须同时注明温度与压力,并且因为气体不易称量而便于量体积,所以常用气体体积表示溶解量。如在 20 °C、93.2 kPa 时,  $\text{NH}_3$  气在水中的溶解度为  $653 \text{ cm}^3/\text{cm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ , 即 1 体积水中可溶解 653 体积的  $\text{NH}_3$ ; 此外,还用  $\text{cm}^3/100 \text{ g H}_2\text{O}$  表示。

物质的溶解度数据在实际工作中非常有用。各种化学手册都载有常见的无机物、有机物在常温常压下在各种溶剂中的溶解度数据,也有专门的溶解度手册,详载不同温度和压力下的各种溶解度数据。由表 4.2 和 4.3 列举的一些数据可见:不同溶质在同一溶剂中的溶解度不同;同一溶质在不同溶剂中的溶解度不同;同一溶质在同一溶剂中的溶解度随温度不同而不同;同一溶质(气体)在同一溶剂中的溶解度随压力不同而不同。

表 4.2 几种物质的溶解度

化合物	$\frac{s^*}{\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}}$ (0 °C)	$\frac{s}{\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}}$ (100 °C)	其他溶剂
NaOH	42	347	难溶于乙醚
NaCl	35.7	39.2	微溶于酒精
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	4.7	102	难溶于酒精
$\text{BaSO}_4$	0.00022	0.00041	难溶于苯

表 4.3 几种气体的溶解度

气 体	条 件	$\frac{s^{**}}{\text{cm}^3/100\text{g 溶剂}}$	结 论
$\text{H}_2$	0 °C    101 kPa	2.14    (水中)	相同压力下,温度高,溶解度小
	80 °C    101 kPa	0.88    (水中)	
$\text{NH}_3$	20 °C    93.2 kPa	$65.3 \times 10^3$ (水中)	相同温度下,压力大,溶解度大
	20 °C    266 kPa	$126 \times 10^3$ (水中)	
$\text{C}_2\text{H}_2$	18 °C    101 kPa	100    (水中)	同温同压下,溶剂不同,溶解度不同
	18 °C    101 kPa	769    (乙醇中)	

\* 气体溶解度与气相中气体分压成正比,参考习题 4.9

\*\* 体积已换算到 0 °C、101 kPa 时的状况

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

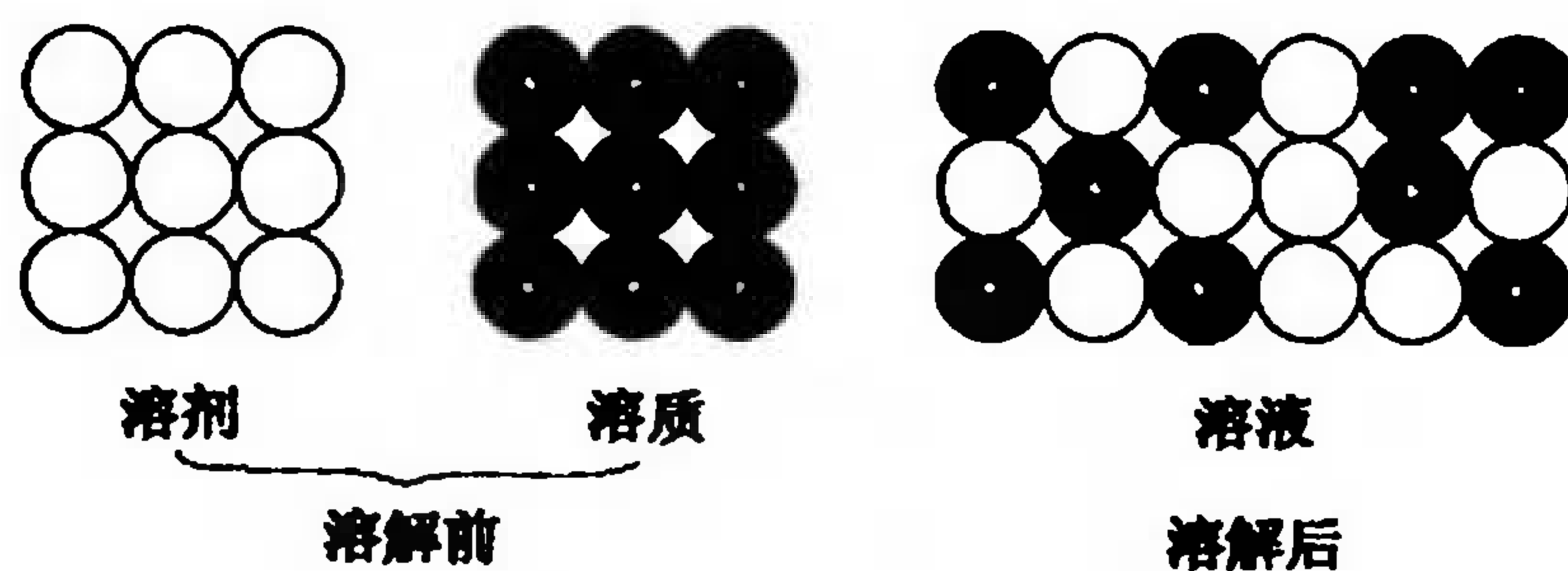


图 4.1 溶解前后分子周围作用力的变化

例如：水(HOH)和乙醇(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)都是由 OH 基和另一个不大的基团连接而成的分子，可以说结构很相似，故它们能无限相溶；而水和戊醇(C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>OH)虽都含有 OH 基，但戊醇的碳氢链相当长，故它们只是有限相溶。煤油的主要成分是 C<sub>8</sub>~C<sub>16</sub> 的烷烃，它与水的结构毫无相似之处，故它们不互溶；而乙醇含有 1 个 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 基，它和煤油的烷烃链略有相似之处，所以它们能部分相溶。又如过去常用的杀虫剂 DDT，其结构与四氯化碳、氯仿(CHCl<sub>3</sub>)相似，分子极性很小，所以 DDT 难溶于极性溶剂水，而易溶于低极性的溶剂之中。DDT 在室温的溶解度约为 10<sup>-7</sup> g/100 g H<sub>2</sub>O，且不易降解，因此这种杀虫剂能持久存在于环境之中，被它污染的土壤也就很难被雨水冲洗干净。鱼类、禽兽吃了被 DDT 污染的食物之后，DDT 就富集到它们的脂肪组织中去。所以这种杀虫剂虽然杀虫效果很好，但现已被禁止使用。

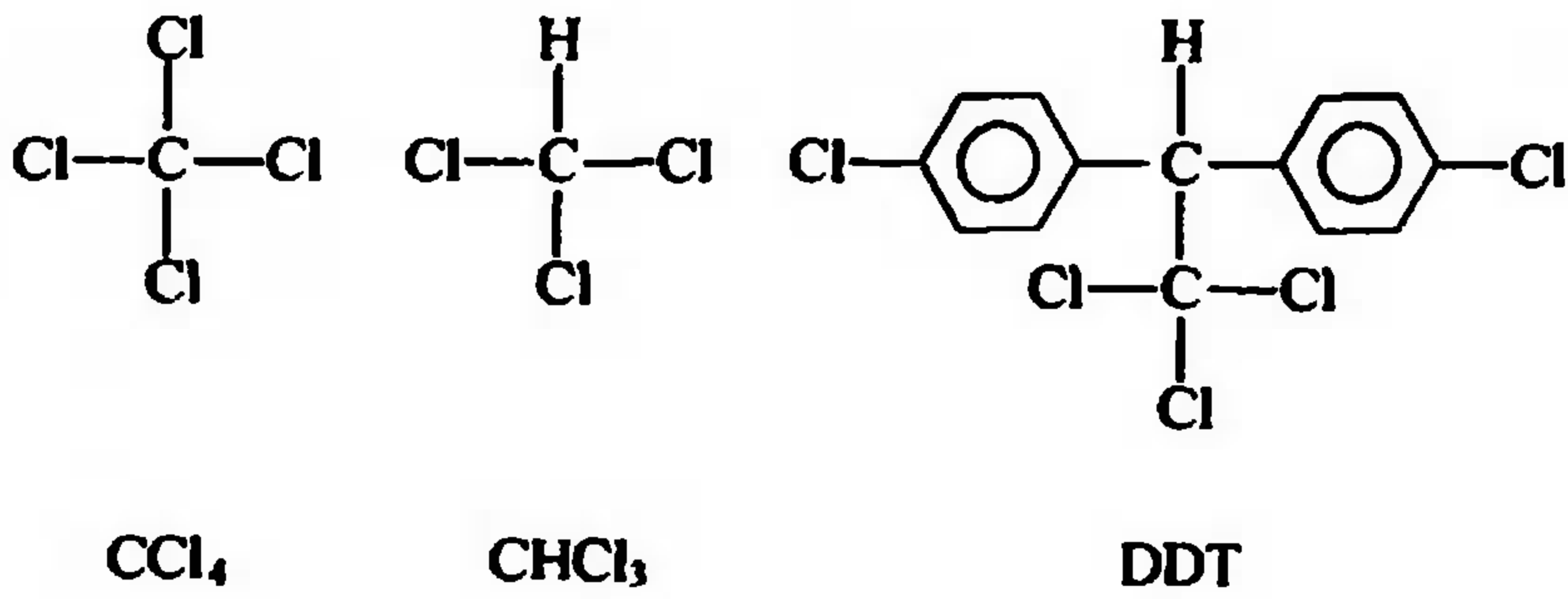


表 4.4 固体烃类的熔点与在苯中的溶解度(25 °C, 溶质摩尔分数)

溶 质	熔点/ °C	溶解度(x <sub>溶质</sub> )
蒽 C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> <chem>c1ccc2cc3ccccc3cc2c1</chem>	215	0.008
菲 C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> <chem>c1ccc2c(c1)ccc3ccccc32</chem>	100	0.21
萘 C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> <chem>c1ccc2ccccc2c1</chem>	80	0.26
联苯 C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> <chem>c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	71	0.39

结构相似的一类固体，熔点越低，其分子间作用力越近似于液体，在液体中的溶解度也越大。如蒽、菲、萘、联苯的熔点依次降低，它们在苯中的溶解度依次增大(见表 4.4)；而结构相似的一类气体，沸点越高，分子间作用力越近似于液体，它们在液体中的溶解度也越大。例如 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 都是双原子分子，沸点依次升高，在水中的溶解度也依次增加(见表 4.5)。

表 4.5 几种气体的沸点和在水中的溶解度

气 体	沸点/K	0 °C, 101 kPa 下在水中溶解度 cm <sup>3</sup> /100 g H <sub>2</sub> O
H <sub>2</sub>	20	2.1
N <sub>2</sub>	77	2.4
O <sub>2</sub>	90	4.9
Cl <sub>2</sub>	239	461.0

相似相溶原理，在讨论分子型物质时，比较成功。对于离子型化合物，如 NaCl、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 易溶于强极性的水中，但难溶于非极性的苯、乙醚等有机溶剂，这也符合相似相溶原理。而



$\text{BaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{LiF}$ 虽然也属离子型合物,但它们在水中的溶解度都很小,这涉及其他若干问题,比较复杂,此处不便简述。

固体物质的溶解度一般是随温度升高而增大;气体的溶解度则随温度升高而降低,随气体压力增大而增大。

图 4.2 是若干固体盐类溶解度随温度变化的曲线,也有少数物质如  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$  的溶解度随温度升高而明显降低。

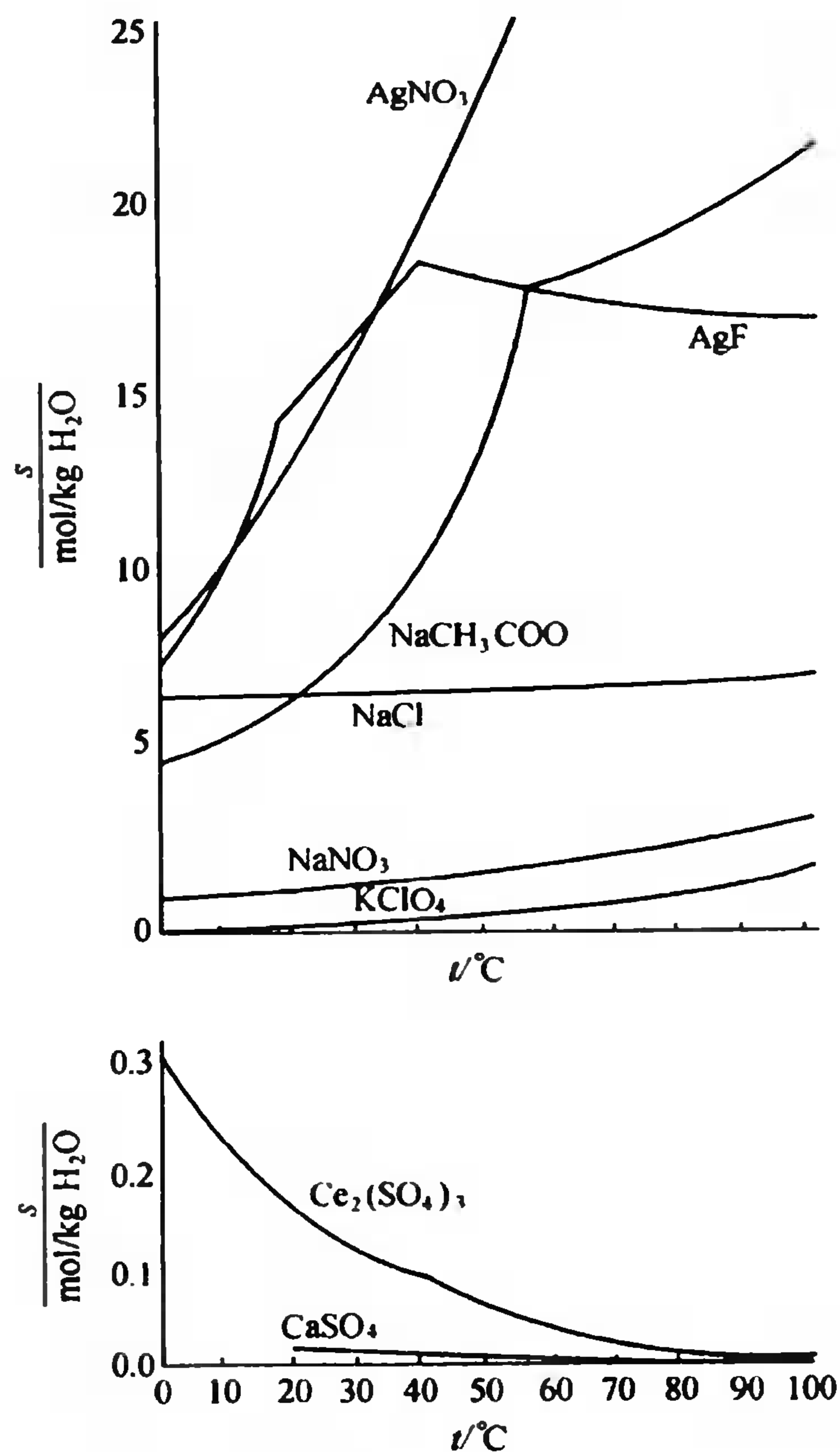


图 4.2 一些盐的溶解度曲线

#### 4.2.2 溶解度经验规律的应用

上述各种经验规律有广泛应用,现举几例说明。

##### 1. 硫酸铜的重结晶

粗制的  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 往往含  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{NO}_3^-$  等杂质, 可用重结晶法提纯: 将粗品溶于热水, 并适当蒸发浓缩以使  $\text{CuSO}_4$  在高温近于饱和, 慢慢冷却,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  即结晶析出; 而杂质  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  或  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  等因含量少, 在冷却时并未达到饱和而仍留在溶液中, 过滤便可得到较纯的硫酸铜。这个过程中就应用了  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等在高温及室温的不同溶解度关系。

## 2. 从草木灰中提取钾盐

稻草、麦秆烧成的草木灰中含有多种钾盐,如  $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  等。它们在水中的溶解度不同,随温度升高,各溶解度曲线上升的陡度也不相同。表 4.6 列出这几种钾盐在不同温度时的溶解度数据。图 4.3 是这些钾盐的溶解度曲线。根据原料组成情况,经过试验,选用适当的溶解、蒸发浓缩条件,掌握好“火候”(指温度、浓度),可以分别得到粗制的  $\text{KCl}$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,它们在提纯之后,都可用为化工原料。表 4.6 中的数据是指一种盐单独在水中的溶解度。若几种盐同时溶于水,其溶解度将互有影响,这些互溶度可由专门手册或有关相图查阅。

表 4.6 几种钾盐的溶解度

$\frac{s}{\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O}}$	$\text{KCl}$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{SO}_4$
0℃	28.0	105	7.4
20℃	34.2	111	11.1
40℃	40.1	117	14.8
60℃	45.8	127	18.2
80℃	51.3	140	21.4
100℃	56.3	156	24.1

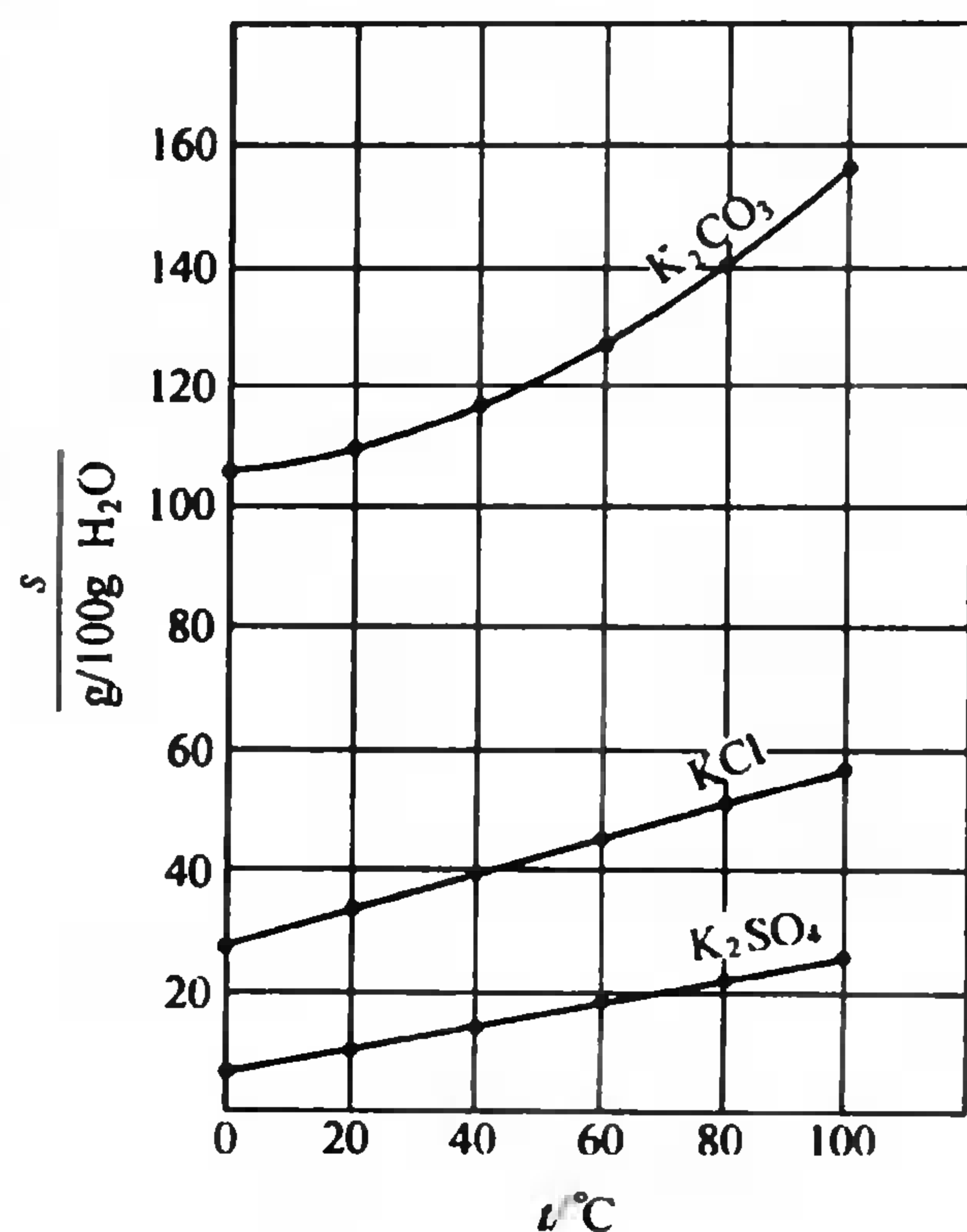


图 4.3 几种钾盐溶解度曲线

## 3. 用 $\text{CCl}_4$ 萃取水中的碘

20℃时,  $\text{I}_2$  在水中的溶解度为 0.0285 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,而在  $\text{CCl}_4$  中的溶解度比在水中的大得多,为 2.4 g/100 g  $\text{CCl}_4$ 。 $\text{CCl}_4$  是非极性分子,  $\text{H}_2\text{O}$  是极性分子,两者互不相溶。所以将  $\text{CCl}_4$  和碘水放在一起充分振荡,静置片刻,  $\text{CCl}_4$  和水分层后,大部分的  $\text{I}_2$  已由水层转移到  $\text{CCl}_4$  层。 $\text{I}_2$  溶于  $\text{CCl}_4$  呈特征的紫红色,用这种办法可定性检验  $\text{I}_2$  的存在。像这种物质由一相转移到另一相的过程称为萃取。利用两种不互溶的溶剂(如  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CCl}_4$ ),使溶质(如  $\text{I}_2$ )由溶解度较小的液层转移到溶解度较大的液层以进行分离的方法叫物理萃取(physical extraction);而多数的萃取过程属于化学萃取(chemical extraction),即被萃取的物质由一个液相转移到另一个液相的过程不只是由于它们在两相溶解度的差别,而是被萃物与萃取溶剂发生了化学变化。萃取是当今分离提纯的一种重要方法。

## 4. 氮空气

这是专供潜水员用的一种含氮的空气。一般空气中氮的体积分数约为 78%。 $\text{N}_2$  在血液中的溶解度随压力增加而增加。潜水员在深海呼吸的空气压力若为  $1 \times 10^3 \text{ kPa}$ ,当他回到地面时,压力即降到  $1 \times 10^2 \text{ kPa}$ ,  $\text{N}_2$  的溶解度突然降低,便有许多  $\text{N}_2$  的气泡从体液内逸出,这些气泡会影响血液循环并妨碍神经活动,这就是会使人致命的“沉潜病”。减轻这种病痛的一种办法是用 He 代替  $\text{N}_2$ 。氦是沸点最低( $-269^\circ\text{C}$ )的气体,也是在水中溶解度最小的气体(在 0℃, 101 kPa, 100 g 水中能溶解 0.94  $\text{cm}^3$  He),因而在减压时逸出的气体就少得多。所以深海潜水员最宜使用 He -  $\text{O}_2$  混合气。

### 4.2.3 过饱和

以上讨论的溶解度问题都是指正常饱和溶液的平衡状态。实际工作中还会遇到一些“过饱和”的非平衡状态。如醋酸钠( $\text{NaAc}$ )在 20℃时的溶解度是 46 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ ,在 50℃时是 83 g/100 g  $\text{H}_2\text{O}$ 。若在 50℃将  $\text{NaAc}$  溶于 100 g 水制得一份饱和溶液,冷却到 20℃,应有



37 g NaAc 结晶析出,但当我们把这份 50 °C 的饱和溶液趁热小心过滤,并使它一尘不染,静止不动,冷却到 20 °C,并没有晶体析出。这种溶液叫过饱和溶液,其中溶质的含量超过了平衡状态所能溶解的最高量。这是一种暂时的、不稳定的非平衡状态,只要投入一小粒 NaAc 结晶(称晶种)或一些尘土,或用搅棒用力摩擦器壁,过剩的 37 g NaAc 便会很快全部析出。

从分子运动的角度看,过饱和现象产生的原因是:液体分子不停地作无规则运动,而固体分子在晶体中的排列则是有规则的。结晶过程是分子或离子从无序运动到有序排列的过程,加入的晶种(或尘埃)或因机械摩擦形成的碎粒,成为结晶中心,都为有规则的排列创造了条件,促使结晶析出。过饱和现象普遍存在,一般说结构越复杂,过饱和现象越严重。如 NaAc 比 NaCl 容易过饱和,糖比盐容易过饱和。化工生产中常为“过饱和”现象烦恼:或结晶姗姗来迟,或突然析出大量结晶而影响产品纯度。但有时却也能巧妙地利用“过饱和”来处理问题。例如硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )过饱和现象很严重,在盐湖工业中利用它的过饱和性,使 KCl 先析出再加晶种,可获得较纯的硼砂。粗糖溶于水,适当蒸发浓缩,趁其过饱和之际,用过滤法除去不溶性杂质,然后再加晶种,能得到结晶状的糖(砂糖、冰糖)。

### 4.3 非电解质稀溶液的依数性

(The Colligative Properties of Dilute Nonelectrolyte Solution)

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

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

表 4.7 溶液的几种性质

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

#### 4.3.1 蒸气压下降

用图 4.4 的装置,左管盛丙酮,右管盛苯甲酸的丙酮溶液,两管由 U 形压力计相连接。装

置放入  $56\text{ }^{\circ}\text{C}$  的恒温水浴里,可定性地观察到压力计的水银面右柱高于左柱,这表明纯丙酮液体的蒸气压大于苯甲酸的丙酮溶液的蒸气压。

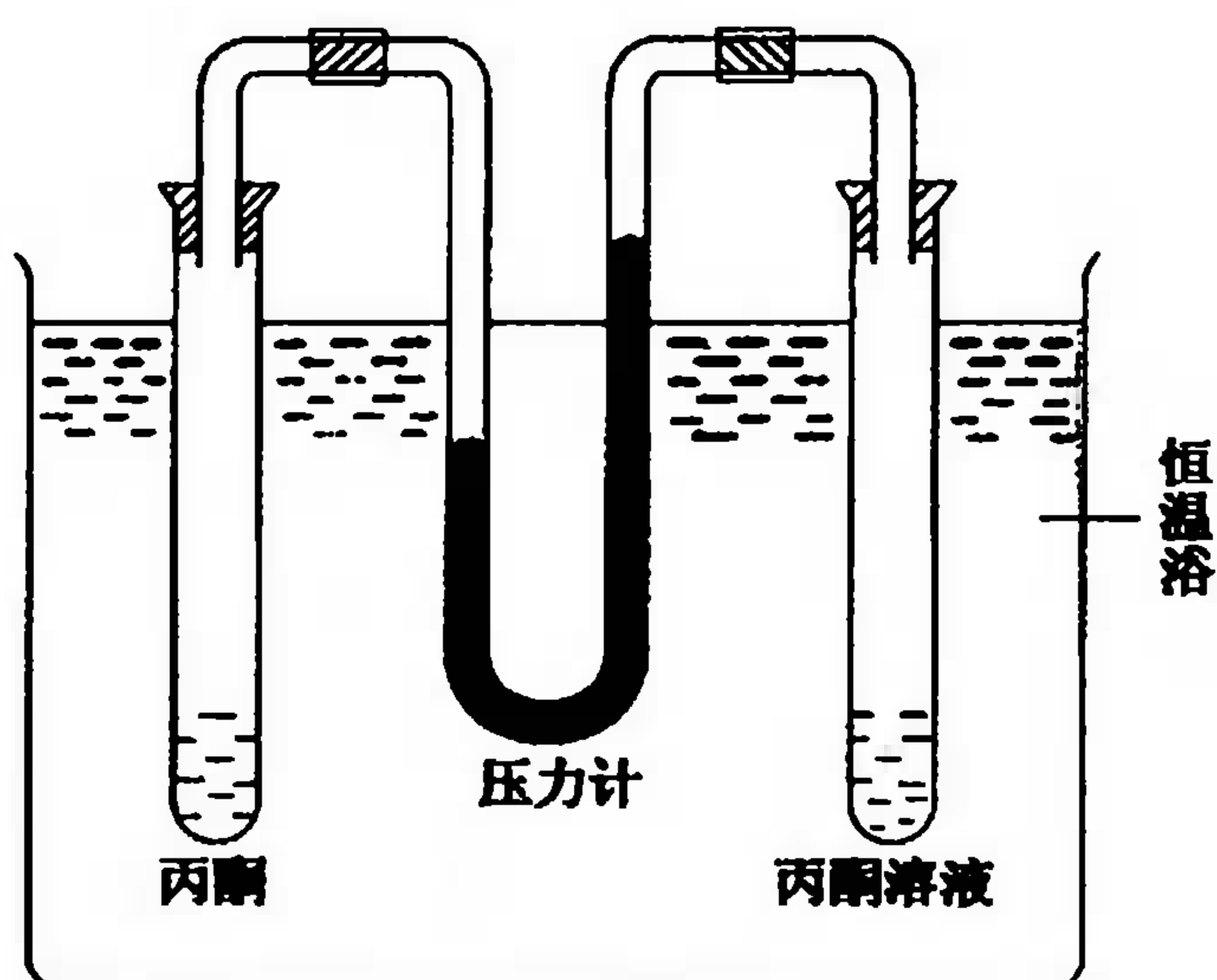


图 4.4 溶液蒸气压的下降

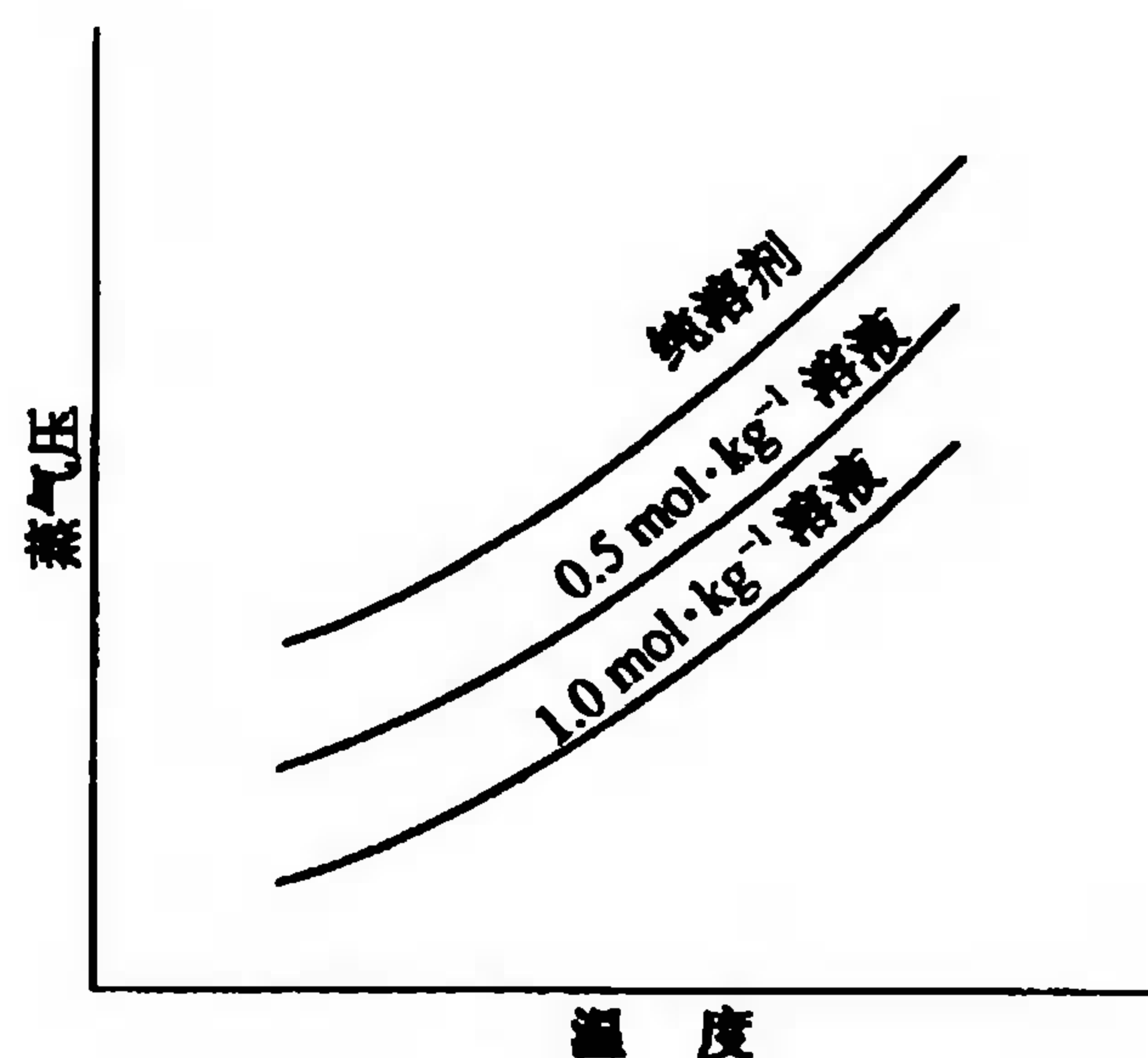


图 4.5 纯溶剂与溶液蒸气压曲线

例如实验测得在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 水的饱和蒸气压  $p(\text{H}_2\text{O}) = 3.17\text{ kPa}$ , 而  $0.5\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  糖水的蒸气压则为  $3.14\text{ kPa}$ ,  $1.0\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  糖水的蒸气压为  $3.11\text{ kPa}$ 。总之, 溶液的蒸气压比纯溶剂低, 并且溶液浓度越大, 蒸气压下降越多。纯溶剂的蒸气压是随温度升高而增加的, 溶液的蒸气压也随温度升高而增加, 但总是低于纯溶剂。图 4.5 用蒸气压曲线表示这种关系。

19 世纪中叶 von Babo 曾研究过溶液蒸气压相对降低值  $(p_0 - p)/p_0$  或  $\Delta p/p_0$  与浓度的关系(此处  $p_0$  为纯溶剂的蒸气压,  $p$  为溶液的蒸气压, 两者之差即  $\Delta p$ )。到 19 世纪 80 年代, Raoult 研究了几十种溶液蒸气压下降与浓度的关系。表 4.8 列举 Raoult 在研究硝基苯的乙醚溶液时所取得的实验结果。

表 4.8 硝基苯的乙醚溶液的蒸气压相对降低

硝基苯的摩尔分数 $x_2$	$\frac{p_0 - p}{p_0}$	$\frac{p_0 - p}{p_0 x_2}$
0.060	0.0554	0.92
0.092	0.086	0.94
0.096	0.091	0.95
0.130	0.132	1.02
0.077	0.081	1.06

表 4.8 中溶液浓度用溶质(硝基苯)的摩尔分数  $x_2$  表示, 这几种乙醚溶液尽管浓度不同, 但  $(p_0 - p)/p_0 x_2$  几乎都等于 1, 也就可以表达为

$$\frac{p_0 - p}{p_0} \approx x_2 \quad \text{或} \quad p_0 - p = \Delta p \approx p_0 x_2 \quad (4.1)$$

这就是 1887 年 Raoult 最初提出的适用非挥发性、非电解质稀溶液的经验公式, 即溶液蒸气压相对降低值与溶质的浓度成正比。最初(4.1)式仅是一个经验公式, 后来 van't Hoff 用热力学方法论证了这个经验公式与其他几个依数性的关系, 才把(4.1)式命名为 Raoult 定律。这



个定律也可用其他方式表示,如

$$p \approx p_0(1 - x_2) = p_0 x_1 \quad (4.2)$$

式中:  $x_1$  为溶剂的摩尔分数。若溶质为  $n_2$  (mol), 溶剂为  $n_1$  (mol), 则  $x_2 = n_2 / (n_1 + n_2)$ , 当溶液很稀时, 因  $n_1 \gg n_2$ , 所以  $x_2 \approx n_2 / n_1$ 。如取 1000 g 溶剂, 并已知溶剂摩尔质量为  $M$ , 则  $n_1 = 1000/M$ , 按质量摩尔浓度定义在数值上  $n_2 = m$ , 所以

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

因此, 对很稀的溶液, (4.1) 式可以改写为

$$\Delta p = p_0 x_2 = p_0 \frac{M}{1000} m = km \quad (4.3)$$

式中: 比例常数  $k = p_0 M / 1000$ 。(4.3) 式表明: 溶液蒸气压的下降  $\Delta p$  与质量摩尔浓度 ( $m$ ) 成正比, 比例常数  $k$  取决于纯溶剂的蒸气压  $p_0$  和摩尔质量  $M$ 。(4.1)~(4.3) 式都表明溶液蒸气压的下降与溶液浓度有关, 而与溶质的种类无关。

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

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

即 
$$\frac{p}{p_0} = \frac{x_1}{1} \quad \text{或} \quad p = p_0 x_1$$

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

表 4.9 在 20 °C 时, 糖水溶液的蒸气压降低

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

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

**【例 4.2】** 已知 20 °C 时水的饱和蒸气压为 2.34 kPa, 将 17.1 g 蔗糖 ( $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ) 与 3.00 g 尿素 [ $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ] 分别溶于 100 g 水。计算这两种溶液的蒸气压各是多少?

解 蔗糖的摩尔质量  $M=342 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则其溶液浓度

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

$\text{H}_2\text{O}$  的摩尔分数

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

代入(4.2)式, 蔗糖溶液的蒸气压

$$p = p_0 x(\text{H}_2\text{O}) = 2.34 \text{ kPa} \times 0.991 = 2.32 \text{ kPa}$$

尿素的摩尔质量  $M=60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则其溶液浓度

$$c = \frac{3.00 \text{ g}}{60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times \frac{1000 \text{ g H}_2\text{O}}{100 \text{ g H}_2\text{O}} = 0.500 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

尿素溶液的  $x(\text{H}_2\text{O})=0.991$ , 蒸气压  $p=2.32 \text{ kPa}$

这两种溶液质量分数虽然不同, 但摩尔分数相同, 蒸气压也相等。

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

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

解 设摩尔质量为  $M$ , 利用(4.1)式,  $\Delta p = p_0 x_2$ , 即

$$(9.99 - 9.49) \text{ kPa} = 9.99 \text{ kPa} \times \left[ \frac{\frac{1.07 \text{ g}}{M}}{\frac{1.07 \text{ g}}{M} + \frac{10.0 \text{ g}}{78.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} \right]$$

$$M = 158 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

**盐的潮解** 物质表面具有吸附空气中水分子的能力, 并在表面形成局部饱和溶液。它的水蒸气压若低于大气中的水蒸气压, 水分子则向物质表面移动, 发生潮解现象。饱和溶液的水蒸气压总是低于相同温度下纯水的饱和蒸气压  $p(\text{H}_2\text{O})$ , 而大气中的水分压  $p'(\text{H}_2\text{O})$  则随气候条件而变化, 空气的潮湿程度用相对湿度表示:

$$H = p'(\text{H}_2\text{O}) / p(\text{H}_2\text{O}) \times 100\%$$

如在  $25^\circ\text{C}$   $\text{MgCl}_2$  饱和溶液的蒸气压为  $1.05 \text{ kPa}$ , 当空气中的水分压大于  $1.05 \text{ kPa}$ , 或相对湿度大于  $33.0\%$  时,  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  就会潮解:



潮解现象的产生不仅与物质的性质有关, 也与空气中的相对湿度有关。表 4.10 例举几种



物质,在 20 °C 和 25 °C 发生潮解现象的相对湿度。从表中数据可见,在室温 KCl、NaCl 在很潮湿的天气才会潮解,而 KOH、LiCl · H<sub>2</sub>O 在相对湿度很低的情况下就会潮解。

表 4.10 几种物质潮解的相对湿度

物 质	H/(%)	
	25 °C	20 °C
KCl	85.0	84.3
NaCl	75.7	75.3
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O	44	42.8
MgCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	33	33.0
LiCl · H <sub>2</sub> O	12	10.2
KOH	9	8

反之,有些水合物的水蒸气压若大于空气中水蒸气压就会失去水分;水合物在大气中失去 H<sub>2</sub>O 称风化。如 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · 10H<sub>2</sub>O 在 25 °C,蒸气压为 2.5 kPa,当相对湿度低于 79% 即发生风化,变成无水硫酸钠。



### 4.3.2 沸点升高

液体的蒸气压随温度升高而增加,当蒸气压等于外界压力时,液体就沸腾,这个温度就是液体的沸点。某纯溶剂的沸点为  $T_b^0$ 。因非挥发性溶质溶液的蒸气压低于纯溶剂,所以在  $T_b^0$  时,溶液的蒸气压就小于外压。当温度继续升高到  $T_b$  时,溶液的蒸气压等于外压,溶液才沸腾, $T_b$  和  $T_b^0$  之差即为溶液沸点升高  $\Delta T_b$ <sup>①</sup>。溶液越浓,其蒸气压下降越多,则沸点升高越多。图 4.6 表示这种关系。溶液沸点的高低视其蒸气压的大小而定,而在 Raoult 定律适用的范围内,溶液蒸气压的降低与质量摩尔浓度成正比( $\Delta p = km$ )。溶液沸点的升高  $\Delta T_b$  (即  $T_b - T_b^0$ ) 也与质量摩尔浓度成正比,即

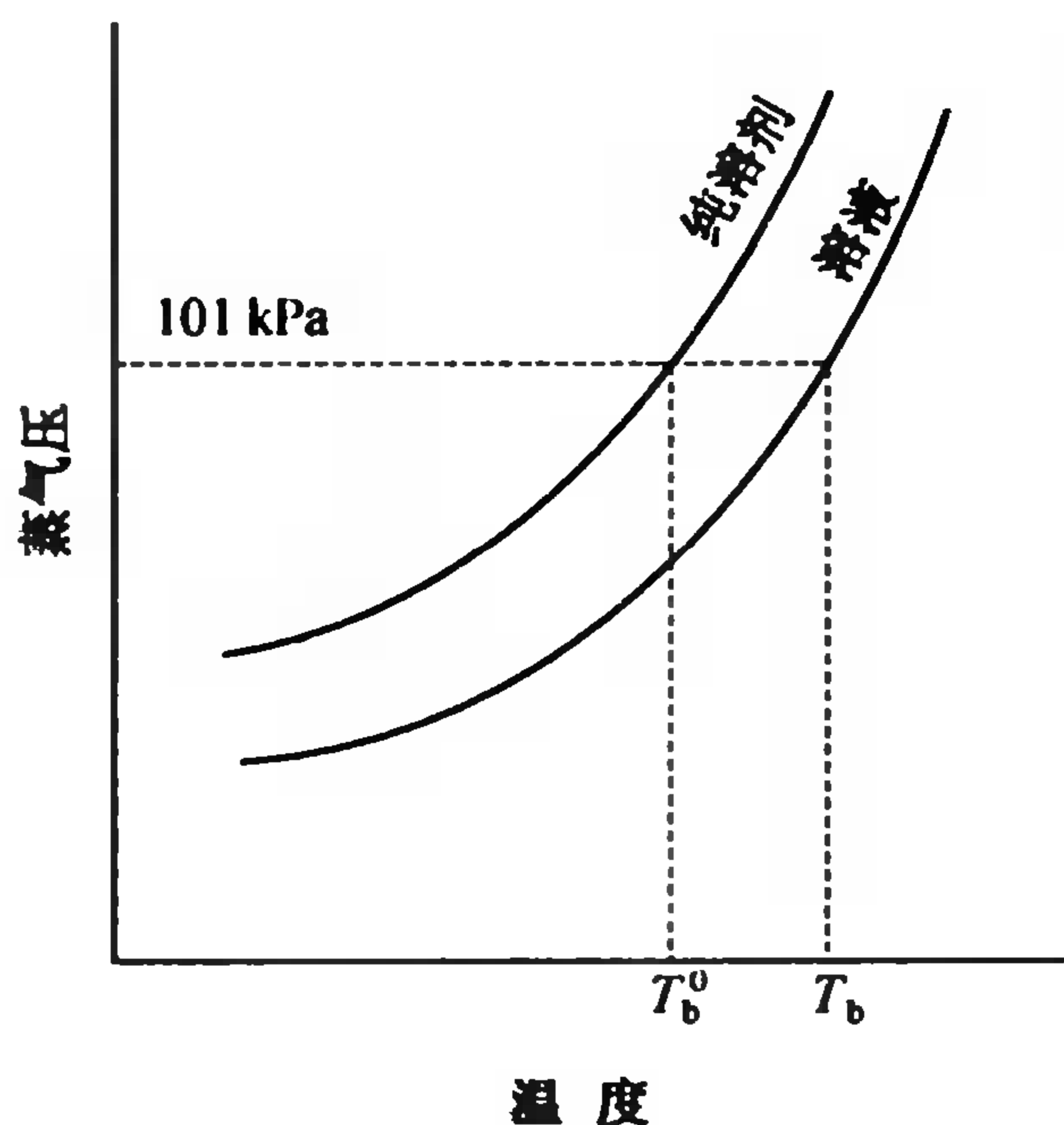


图 4.6 溶液的沸点升高

即

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

$$\Delta T_b = k \Delta p = k p_0 x_2 \approx k p_0 \frac{n_2}{n_1}$$

$$= k p_0 \frac{m}{1000/M_{\text{溶剂}}} = K_b m$$

式(4.4)中: $K_b$  是沸点升高常数 (boiling point constant),  $K_b$  与溶剂的摩尔质量、沸点、气化热有关<sup>②</sup>。

$K_b$  可由理论推算,也可由实验测定,直接测定几种浓度不同的稀溶液的  $\Delta T_b$ ,然后将  $\Delta T_b/m$  对  $m$  作图。外推  $(\Delta T_b/m)_{m \rightarrow 0}$  可得  $K_b$ ,  $K_b$  的物理意义可以看做是浓度  $m = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时的溶液沸点升高值,所以  $K_b$  也叫摩尔沸点升高常数,其单位为  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (或  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),不过它不是由直接测定  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  溶液的沸点求得的,而是由测定更稀溶液的沸点,再用外延法求得的。因为  $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液过浓,线性关系不太好,而且有些物质溶解度很小,也不能用其配制成

① 若溶质和溶剂都是挥发性物质,当它们的蒸气压之和等于外压,溶液就沸腾,沸点不一定升高。

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

$1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液。这和理想气体摩尔体积 ( $22.414 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 的测定相似,都是用外延法求得的。几种常见溶剂的  $K_b$  列于表 4.11。

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

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

$$\Delta T_b = K_b m$$

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

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

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

### 4.3.3 凝固点降低

在  $101 \text{ kPa}$  下纯液体和它的固相成平衡的温度就是该液体的正常凝固点, 在此温度, 液相的蒸气压与固相的蒸气压相等。纯溶剂的凝固点为  $T_f^0$ , 但在  $T_f^0$  溶液的蒸气压则低于纯溶剂的, 所以溶液在  $T_f^0$  不凝固。若温度继续下降, 纯溶剂固体的蒸气压下降率比溶液大, 当冷却到  $T_f$  时, 纯溶剂固体和溶液的蒸气压相等, 平衡温度 ( $T_f$ ) 就是溶液的凝固点, 如图 4.7 所示,  $T_f^0 - T_f = \Delta T_f$  就是溶液凝固点的降低, 它和溶液的质量摩尔浓度成正比, 即

$$\Delta T_f = K_f m \quad (4.5)$$

比例常数  $K_f$  叫做摩尔凝固点降低常数,  $K_f$  与溶剂的凝固点、摩尔质量以及熔化热有关<sup>①</sup>。一些常见溶剂的  $K_f$  数据见表 4.11。应用 (4.5) 式也可以测定溶质的摩尔质量, 并且准确度优于蒸气压法和沸点法。因为  $\Delta p$  和  $\Delta T_b$  都不易测准, 而且一种溶剂的  $K_f$  通常总大于  $K_b$  (见表 4.11), 所以用凝固点下降法测摩尔质量, 精确度高些。此外, 对挥发性溶质不能用沸点法或蒸气压法测定摩尔质量而可用凝固点法。用现代实验技术,  $\Delta T_f$  可以测准到  $0.0001^\circ\text{C}$ 。

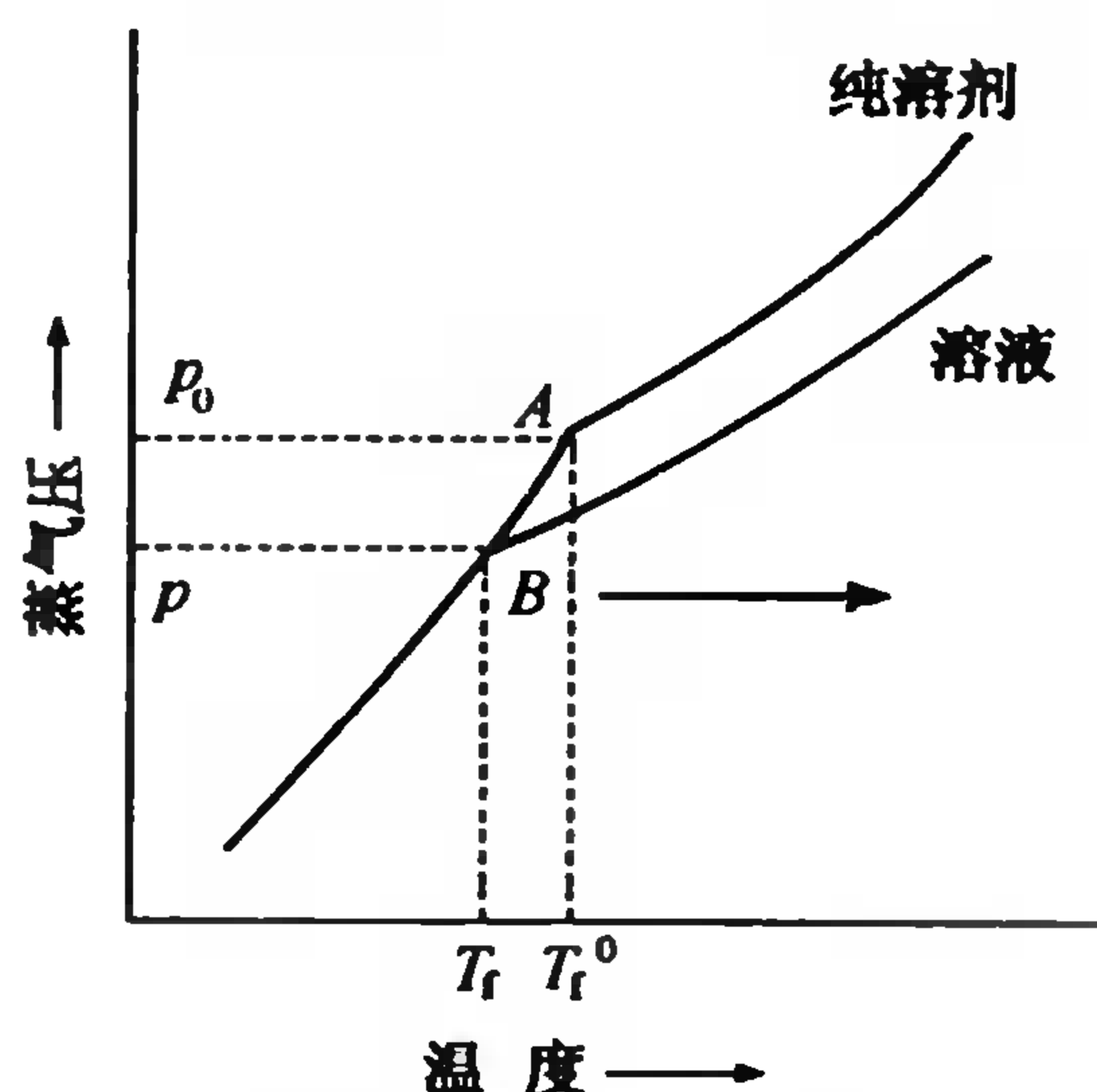


图 4.7 溶液的凝固点降低

<sup>①</sup>  $K_f = \frac{RT_f^2 M}{\Delta H_m \cdot 1000}$ 。其中  $T$  为纯溶剂的凝固点,  $M$  为溶剂的摩尔质量,  $\Delta H_m$  为固态溶剂的摩尔熔化热,  $R$  是摩尔气体常数。



表 4.11 常见溶剂的  $K_b$  和  $K_f$ \*

溶 剂	$t_b / ^\circ\text{C}$	$K_b / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$t_f / ^\circ\text{C}$	$K_f / (\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	100.0	0.513	0.0	1.86
乙醇	78.2	1.23	-114	—
丙酮	56	1.80	-95	—
苯	80	2.64	6	5.07
乙酸	118	3.22	17	3.63
氯仿	61	3.80	-64	—
萘	218.9	—	80.5	7.45
硝基苯	211	5.2	6	6.87
苯酚	181.7	3.54	43	6.84

\* 摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82 ed. (2001~2002), 15-14, 15-20, 15-21

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

解 利用(4.5)式,  $\Delta T_f = K_f m$

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

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

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

汽车散热器的冷却水在冬季常需加入适量的乙二醇或甲醇以防水的冻结,冰盐浴的冷冻温度远比冰浴的低,这些应用都基于凝固点降低原理。在白雪皑皑的寒冬,松树叶子却能常青而不冻,这是因为入冬之前树叶内已储存了大量的糖分,使叶液冰点大为降低。有机化学实验中常用测定沸点或熔点的方法来检验化合物的纯度,这是因为含杂质的化合物可看做是一种溶液,化合物本身是溶剂,杂质是溶质,所以含杂质的物质的熔点比纯化合物低,沸点比纯化合物高。

#### 4.3.4 渗透压

用图 4.8 的装置(半透膜球内盛糖水,烧杯里盛纯水)可以观察到管内液面逐渐升高的现象,

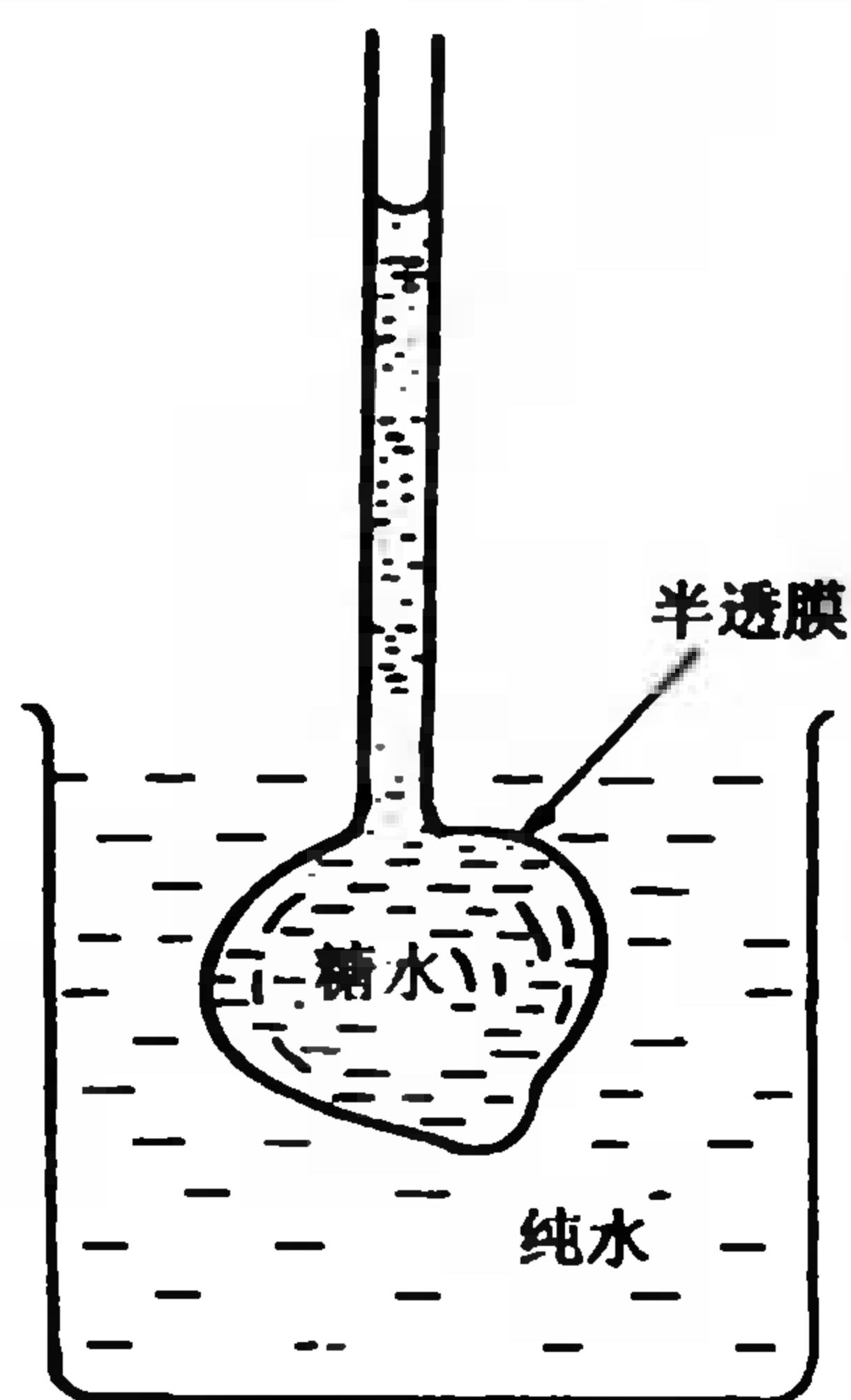


图 4.8 渗透现象

这是因为水分子可通过半透膜,而糖分子则不能。动植物的膜组织(如肠衣或萝卜皮)或人造的火棉胶膜都是半透膜,其特性是溶剂分子可自由通过,而溶质分子则不能,这种现象叫做渗透。溶剂分子也是由蒸气压较高的部位(纯水)向较低的部位(糖水)移动使管内液面逐渐升高。水柱越高,水压也越大,当管内液面升到一定高度,渗透过程即告终止。也可以看做水分子渗过半透膜的趋势与水柱压力恰好抵消。刚刚足以阻止发生渗透过程所外加的压力叫做溶液的渗透压(osmotic pressure)。

图 4.9 是测定渗透压的装置示意图。该装置的内管是镀有亚铁氰化铜 $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的无釉瓷管,它的半透性很好。管的右端与带活塞的漏斗相连,用以加水,左端连接一毛细玻璃管,管上有一水平刻度(l)。外管是一般玻璃制的,上方带口,可以

调节压力。若外管充满糖水溶液,内管由漏斗加水至毛细管液面到达  $l$  处。因内管蒸气压大于外管,水由内向外渗透,液面  $l$  就有变化。若在外管上方口处加适当压力  $p$ ,则可阻止水的渗透而维持液面  $l$  不变,按定义,所加压力  $p$  就是渗透压。

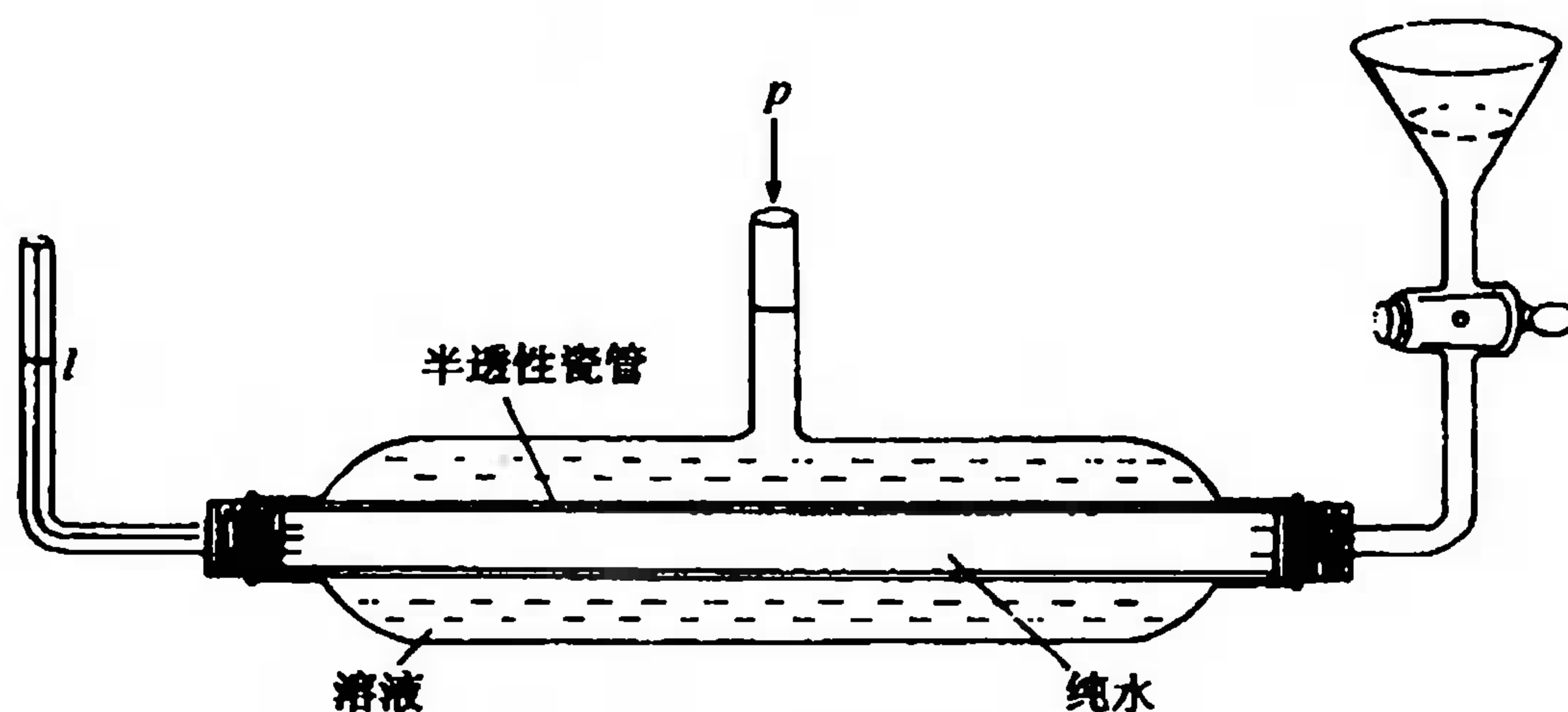


图 4.9 渗透压的测定

把渗透压与溶液的蒸气压联系起来,可以理解渗透现象的本质。若把纯溶剂与溶液分装在不同烧杯中,放在同一密闭容器中,由于纯溶剂蒸气压大于溶液蒸气压,溶剂分子则向溶液转移。当用半透膜把溶剂和溶液隔开,溶剂分子则可通过半透膜向溶液移动(溶质分子不能通过)。当溶液方面液柱提升到一定高度,或向溶液施加一定外压,使两边溶剂分子转移达到动态平衡,渗透现象停止。此时水柱的压力或施加的外压就是渗透压。

上述各种薄膜具有半透性的原因不一,薄膜具多孔结构,小的溶剂分子可以通过,大的溶质分子则不能通过;凡能溶于膜的分子就可以透过,否则不能;又膜的电性使溶剂能透过,溶质则不能。尽管至今尚未完全了解渗透现象的本质,但早在 100 年前生物学家就对渗透压作了系统的研究,生物细胞膜都具有奥妙的半透性,生命现象与渗透平衡密切相关。将红血球放入纯水,红细胞渐渐肿胀,直到胀裂,这就是因为水分子透过细胞膜而渗入红血球所致。若将红血球放入浓的糖溶液,水分子运动方向相反,红血球渐渐干瘪。所以医院给病人作静脉点滴用的各种输液浓度必须仔细调节,以使它与血液的渗透压相同(780 kPa),称等渗溶液,如 0.9% 的生理食盐水、5% 的葡萄糖注射液。人体内的肾是一个特殊的渗透器,它让代谢过程产生的废物经渗透随尿排出体外,而将有用的蛋白质保留在肾小球内,所以尿中出现蛋白质是肾功能受损的表征。海鱼和淡水鱼靠鱼鳃渗透功能之不同,维持其体液与水质之间的渗透平衡,所以海鱼不能在淡水中养殖。树根靠渗透作用把水分一直输运到树叶的末端,其渗透压可以高于  $1 \times 10^6$  Pa。

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

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

这一表达式和理想气体的 Boyle 定律的形式很相似。Pfeffer 还研究了不同温度下的渗透压,他发现:一定浓度溶液的渗透压与温度成正比,即  $\pi/T = \text{常数}$ ,这和理想气体的 Charles 定律的形式相似。

Pfeffer 的实验数据见表 4.12 和 4.13 (其中  $1 \text{ atm} = 101.3 \text{ kPa}$ )。



表 4.12 在 0 °C 蔗糖溶液的渗透压

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

表 4.13 1%蔗糖溶液在不同温度的渗透压

温度 $T/\text{K}$	渗透压 $\pi/\text{atm}$	$\frac{\pi}{T} \times 10^3/(\text{atm} \cdot \text{K}^{-1})$
273	0.648	2.37
287	0.691	2.41
295	0.721	2.44
309	0.746	2.41

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

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

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

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

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

$$\pi V = nRT \quad \text{或} \quad \pi = \frac{n}{V} RT \quad (4.6)$$

式中物理量的单位:  $\pi$  为 kPa,  $T$  为热力学温标(K),  $V$  为摩尔体积( $\text{dm}^3$ ),  $n/V$  为物质的量浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ),  $R$  则为  $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。(4.6)式最初是经验公式,后来也由热力学推证了它与 Raoult 定律的联系。这个方程式,不仅生物学家广为应用,化学家也常用来测定摩尔质量。尽管有关实验技术比沸点法和凝固点法复杂,然而对摩尔质量很大的化合物,渗透压法有独到的优点。

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

**解** 设取 1.00 g 样品溶于 100 g 水,现分别计算该溶液在 20.0 °C 时的  $\Delta p$ 、 $\Delta T_b$ 、 $\Delta T_f$  和  $\pi$ 。查表知,20.0 °C 水的饱和蒸气压为 2.34 kPa。

按(4.1)式,  $\Delta p = p_0 x_2$

$$\Delta p = 2.34 \text{ kPa} \times \frac{\frac{1.00 \text{ g}}{12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{1.00 \text{ g}}{12000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{100 \text{ g}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 2.34 \text{ kPa} \times \frac{8.33 \times 10^{-5} \text{ mol}}{(8.33 \times 10^{-5} + 5.55) \text{ mol}}$$

$$= 3.51 \times 10^{-5} \text{ kPa}$$

按(4.4)式,  $\Delta T_b = K_b m$

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

按(4.5)式,  $\Delta T_f = K_f m$

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

按(4.6)式,  $\pi = \frac{n}{V} RT$ , 因为溶液很稀, 可设它的密度和水的  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  相同, 故浓度

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

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

$$= 2.02 \text{ kPa}$$

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

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

**反渗透** 若把溶液和纯溶剂用半透膜隔开, 向溶液一侧施加大于渗透压的压力, 溶剂分子则向纯溶剂方向移动; 这种现象称为反渗透(reverse osmosis)。反渗透的一个重要应用是进行海水淡化。蒸馏法、冻结法都可使海水淡化, 但都涉及相变, 耗能很大。从节能方面考虑, 人们对反渗透法进行海水淡化极有兴趣。问题的关键在于研制稳定、长期受压无损、价格便宜的半透膜。

## 4.4 电解质溶液的依数性与导电性

(The Colligative Properties and Conductivity of Electrolyte Solution)

### 4.4.1 电解质溶液的依数性

非电解质(如蔗糖、蛋白质、尿素等)稀溶液的  $\Delta p$ 、 $\Delta T_b$ 、 $\Delta T_f$  以及  $\pi$  的实验值与计算值基本相符。但电解质(如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{MgSO}_4$  等)溶液的实验值与计算值差别相当大, 这类溶液都是非理想溶液。

表 4.14 例举一些电解质水溶液凝固点降低值, 可作一比较。

<sup>①</sup> 注意, 各种方法所用浓度表示法略有不同。



表 4.14 一些电解质水溶液的凝固点降低值

$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}}$	$\Delta T_f(\text{实验值})/\text{K}$			$\Delta T_f(\text{计算值})/\text{K}$
	$\text{KNO}_3$	$\text{NaCl}$	$\text{MgSO}_4$	
0.01	0.03587	0.03606	0.0300	0.01858
0.05	0.1718	0.1758	0.1294	0.09290
0.10	0.3331	0.3470	0.2420	0.1858
0.50	1.414	1.692	1.018	0.9290

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

#### 4.4.2 电离学说和电离度

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

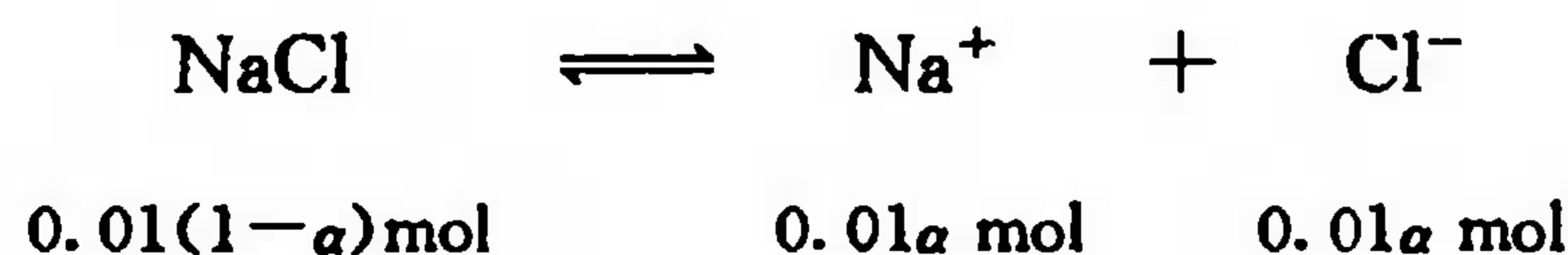
(1) 由于溶剂的作用,电解质在溶液中自动解离成带电质点(离子)的现象叫电离。

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

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

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

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



凝固点既与溶质的量(mol)成正比,则可有以下关系

$$\frac{0.01\text{ mol}}{0.01(1+\alpha)\text{mol}} = \frac{0.0186^\circ\text{C}}{0.0361^\circ\text{C}}$$

$$\alpha = 0.94$$

这就是说,溶液中有 94% 的 NaCl 解离成  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 即电离度为 0.94。用其他依数性也可求算电离度。此外 Arrhenius 还主张溶液越稀电离度越大, 导电能力也越强。所以他也用导电性测电离度, 用“当量电导( $\lambda$ )”<sup>①</sup>表示溶液导电性的大小。溶液稀释到一定程度, 溶质完全电离, 此时电离度为 1(100%), 其当量电导为  $\lambda_\infty$  ( $\infty$  表示溶液无限稀释)。当电离度为  $\alpha$  时, 当量电导为  $\lambda$ , 所以直接测定  $\lambda$  和  $\lambda_\infty$  之后, 即求出  $\alpha$ 。

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

表 4.15 例举 Arrhenius 用不同方法测定电离度的一些数据。按当时实验水平看, 表 4.15 的结果可以算是很精确的了。渗透压法和凝固点法的数据相符, 不足为奇, 因为它们都属依数性法, 而导电性则是与溶液蒸气压等依数性毫不相干的性质。电导法求出的  $\alpha$  也与依数性法相符, 这是 Arrhenius 建立电离学说的可靠依据。凡能发现两种不相干现象之间的基本关系都是科学史上的大事, 电离学说的出现促进了当时化学的飞速发展。到 20 世纪初原子结构理论与化学键理论的建立, 从微观结构上直接支持了电离学说。在固态离子化合物中正负离子本来按一定几何规则排列, 当被放入水中时, 它们受水分子作用成为能自由移动的水合离子。极性化合物在固态虽以分子状态存在, 但在溶解过程也受水分子作用而解离成水合离子, 但电离度比离子化合物的小。

表 4.15 不同方法测定的电离度  $\alpha$

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

① 由 Arrhenius(1859~1927)1887 年提出的“当量电导”的确切含义, 本教程不做详细介绍, 仅作为化学史实而涉及到(包括表 4.16 中出现的“当量浓度”的概念)。当量电导( $\lambda$ )与电阻率( $\rho$ )、电导率( $\kappa$ )、溶液当量浓度( $N$ )的关系是  $R = \rho \frac{l}{S}$  (其中  $R$  为电阻,  $l$  为溶液厚度,  $S$  为溶液截面积):

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

当量浓度的常用符号为  $N$ , 表示 1 dm<sup>3</sup> 溶液中所含溶质的克当量数( $n_{\text{eq}}$ ),  $n_{\text{eq}} = \text{溶质质量} / \text{克当量}$ , 表 4.16 中电解质的克当量 = 摩尔质量 / 电价数。



人们在实践中对自然规律的认识总是逐渐深化的,随着实验技术的进步,按 Arrhenius 方法仔细研究各种电解质溶液的电离度时,发现依数性法和导电性法的差别已超出实验允许误差范围。参考表 4.16 数据,对 NaCl 稀溶液两种方法所得结果的差别确实很小,但浓度越大差别也越大;而对  $\text{MgSO}_4$ ,不论是浓溶液还是稀溶液差别都相当大。

其实 Arrhenius 用这两种实验方法求电离度都有缺陷,电导固然与溶液里离子的多少有关,但离子的电荷、离子间的相互作用、离子迁移的速率也是有影响的,而各种离子迁移速率都是不相同的,所以用  $\lambda/\lambda_\infty$  表示电离度就有局限性。至于用依数性法求  $\alpha$  时,是把带电的离子和不带电的中性分子等同看待的。所以用  $\Delta T_f$  法求电离度也有欠妥之处。Arrhenius 电离学说的核心虽然是正确的,但确实也有不足之处<sup>①</sup>。

表 4.16 几种电解质水溶液的电离度  $\alpha$ 

电 解 质      实 验 方 法		溶液浓度 $c/(n_{eq} \cdot \text{dm}^{-3})$			
		0.005	0.01	0.05	0.10
NaCl	凝固点法	95.3	93.8	89.2	87.5
	电导法	95.3	93.6	88.2	85.2
$\text{NaNO}_3$	凝固点法	—	90.3	85.5	83.0
	电导法	—	93.2	87.1	83.2
$\text{BaCl}_2$	凝固点法	—	87.8	81.9	78.8
	电导法	—	88.3	79.8	75.9
$\text{MgSO}_4$	凝固点法	64.9	61.8	42.0	32.4
	电导法	74.0	66.9	50.6	44.9

#### 4.4.3 活度和活度系数

19 世纪末化学界对电离理论曾有过激烈的争论,拥护这个理论的学派,测定了大量实验数据,进一步发展了溶液理论。1907 年 Lewis 提出有效浓度概念。他认为非理想溶液之所以不符合 Raoult 定律是因为溶剂与溶质之间有相当复杂的作用,在没有弄清楚这些相互作用之前,可根据实验数据对实际浓度( $x, m, c$  等)加以校正,即为有效浓度。Lewis 命名它为活度(activity),常用符号“ $a$ ”代表;校正因子叫活度系数(activity coefficient),常用符号  $\gamma$  代表,即

$$a = \gamma c \quad (4.7)$$

<sup>①</sup> 与此同时,Ostwald 将热力学的质量作用定律用于电解质溶液的电离,也发现电离学说的不足之处。他将当量电导求得的  $\alpha$ ,代入电离常数式  $K = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$  (见 p. 165),在一定温度下,不同浓度( $c$ )的电离度  $\alpha$  不同,但  $K$  应该相同。这叫“稀释定律”。由下列数据可见:对弱电解质(如  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), $K$  确实为常数,但对强电解质(如 NaCl、KCl)则不为常数,原因何在?

浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	$K(\text{CH}_3\text{COOH})$	$K(\text{NaCl})$	$K(\text{KCl})$
0.0001	$1.78 \times 10^{-5}$	0.0129	0.0126
0.001	$1.80 \times 10^{-5}$	0.0419	0.0480
0.01	$1.83 \times 10^{-5}$	0.1358	0.1516
0.1	$1.85 \times 10^{-5}$	0.4584	0.5349

活度或活度系数的测定方法很多,如凝固点法、蒸气压法、溶解度法、电动势法等。这些具体方法是化学热力学专门问题,在此不作详述。由凝固点法测定的活度系数,不仅可用于沸点或渗透压的修正,也适用于那些与依数性无关的溶液电动势、溶液电离平衡常数等问题。由电动势测定所确定的  $\gamma$  数据也同样可用于依数性的校正。看来活度系数虽然只是表观地修正实际浓度与理想状态的差别,却也反映了非理想溶液的内在规律,虽未从理论上彻底解释内在原因,但实际工作中却有广泛应用,吸引许多科学家用多种方法精确测定了大量数据,并促使理论工作者去寻求活度系数的理论依据。其中 Debye、Hückel 和 Pitzer 等科学家在这一领域内作出重要贡献。表 4.17 列举了一些实验测定的活度系数。

表 4.17 实验测定的活度系数(25 °C)

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

从表 4.17 数据可见,多数活度系数在 0.9~0.5 之间,有少数浓溶液的活度系数大于 1,如 4.0 mol · kg<sup>-1</sup> 的 HCl 活度系数为 1.76。按离子水合概念看来,溶液中离子周围有相当量的结合水和次级结合水。在高浓度电解质水溶液中,由于水合作用消耗了相当量的水,减少了作为溶剂的自由水分子,实际离子浓度增大,致使活度系数大于 1。向未饱和的溶液中加入适量的强电解质,利用其水合作用使溶液趋于饱和,溶质析出,这种方法叫盐析;在工业生产和化学剂备工作中经常使用。

从表 4.17 还可看出有些盐类活度系数特别小,如 1.00 mol · kg<sup>-1</sup> 的 CdSO<sub>4</sub> 溶液活度系数仅为 0.041。现在认为较浓的高价阴、阳离子,在溶液中可能发生缔合作用,如



离子浓度实际上减小,致使活度系数减小。

经大量实验事实的积累,特别是 1912 年 X 射线结构分析确认强电解质 NaCl 晶体由 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 组成,不存在 NaCl 分子;同年 Debye 和 Hückel 提出强电解质理论。Debye 和 Hückel 认为,电解质在水溶液中虽已完全电离,但因异性离子之间的相互吸引,离子的行动不能完全自由。在正离子周围聚集了较多的负离子,而在负离子周围,则聚集了较多的正离子,如图 4.10 所示。Debye 和 Hückel 将中心离子周围的那些异性离子群叫做离子氛(ionic atmosphere)。

1923 年,他们引用静电学的 Poisson 公式和分子运动论的 Boltzmann 公式来处理电解质水溶液问题以求活度系数,

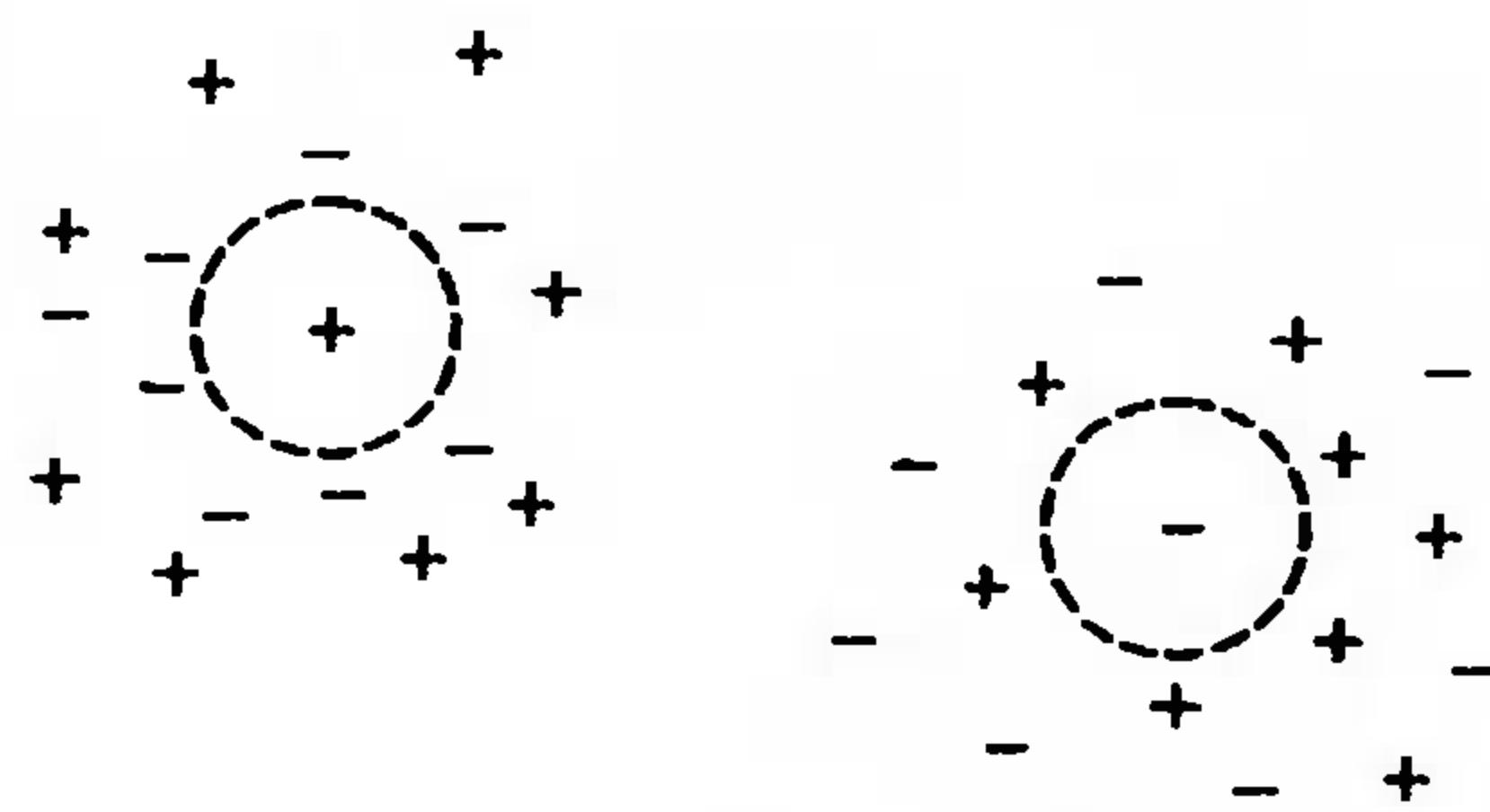


图 4.10 离子氛示意图



用  $\gamma_{\pm}$  代表正、负离子的平均活度系数,有关的最简化公式是

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 z_1 z_2 \sqrt{I/m^{\ominus}} \quad (25^{\circ}\text{C}) \quad (4.8)$$

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

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

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

$$I(\text{KCl}) = \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.01 \times 1^2) \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

代入(4.8)式,得

$$\begin{aligned} \lg \gamma_{\pm} &= -0.509 z_1 z_2 \sqrt{I/m^{\ominus}} = -0.509 \times 1 \times 1 \times \sqrt{0.01} \\ \gamma_{\pm} &= 0.89 \end{aligned}$$

表 4.17 中  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  KCl 活度系数的实验值是 0.901。由于 Debye 和 Hückel 在推导过程中的简化,这个最简公式只适用  $I < 0.001 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的极稀溶液。下面的(4.9)式是一个有实用意义的半经验公式,它适用于离子半径约为  $3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 、 $I < 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的水溶液。

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-0.509 z_1 z_2 \sqrt{I/m^{\ominus}}}{1 + \sqrt{I/m^{\ominus}}} \quad (4.9)$$

利用计算机拟合等方法,得到的一些经验参数,可用于较浓的电解质溶液,如 20 世纪 70 年代 Pitzer 提出的半经验方程式可用于  $\approx 6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的溶液。电解质溶液理论至今还不断有所进展,但尚不完整、不成熟。

## 4.5 胶体溶液 (Colloidal Solution)

溶液是一种分散体系,溶质为分散相,溶剂是分散介质。糖水溶液中的糖分子,盐水溶液中的  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$ , 都是分散相,其粒子尺寸都小于  $1 \text{ nm}$  ( $10^{-9} \text{ m}$ )。分散相的粒子尺寸若大于  $1000 \text{ nm}$ , 则为粗分散体系,称为悬浊液(如泥浆)和乳浊液(如牛奶、豆浆),泥浆中的砂粒用肉眼或放大镜就可看到。分散相粒子介于两者之间( $1 \sim 1000 \text{ nm}$ )的则为胶体溶液,如血液、淋巴液、墨水等。本节主要介绍液态的胶体溶液,有溶胶、大分子溶液和缔合胶体三种类型。

### 4.5.1 溶胶

固态胶体粒子分散于液态介质中形成溶胶。制备溶胶方法不外乎是将大颗粒分散,或将小颗粒凝聚。常用的分散法有胶体磨研磨,超声波撕碎,分散剂胶溶等方法。胶体磨的磨盘由特种硬合金制成,并能高速运转进行研磨,使大颗粒碎到胶粒尺寸。超声波具有很强的撕碎力,能获得几十至几百纳米大小的胶粒。胶溶法是向沉淀物中加入分散剂,使沉淀颗粒分散为

①  $m^{\ominus} = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

胶粒,如往新制得的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀中,加入适量的  $\text{FeCl}_3$  溶液作为分散剂,充分搅拌,可制得稳定的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶。凝聚法是将溶液中的分子或离子凝聚成胶体粒子的方法。许多能生成不溶物的化学反应,在适当的温度、浓度和 pH 条件下可生成溶胶。如把  $\text{FeCl}_3$  溶液滴入沸水中,  $\text{Fe}^{3+}$  水解生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶;饱和亚砷酸 ( $\text{H}_3\text{AsO}_3$ ) 溶液和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 溶液等体积混合,即可生成淡黄色  $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶。

溶胶中,分散的粒子有很大的表面积,表面有剩余分子间作用力,相碰撞有自动聚集趋势,所以溶胶是不稳定的(热力学不稳定性)。但也是由于胶体粒子具有很大的表面积,容易吸附离子而带电荷;胶体粒子间的电排斥,保持了溶胶的相对稳定性(动力学稳定性)。溶胶的分散粒子具有胶束结构,如由  $\text{FeCl}_3$  水解而制得的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  溶胶的胶束结构,如图 4.11 所示:

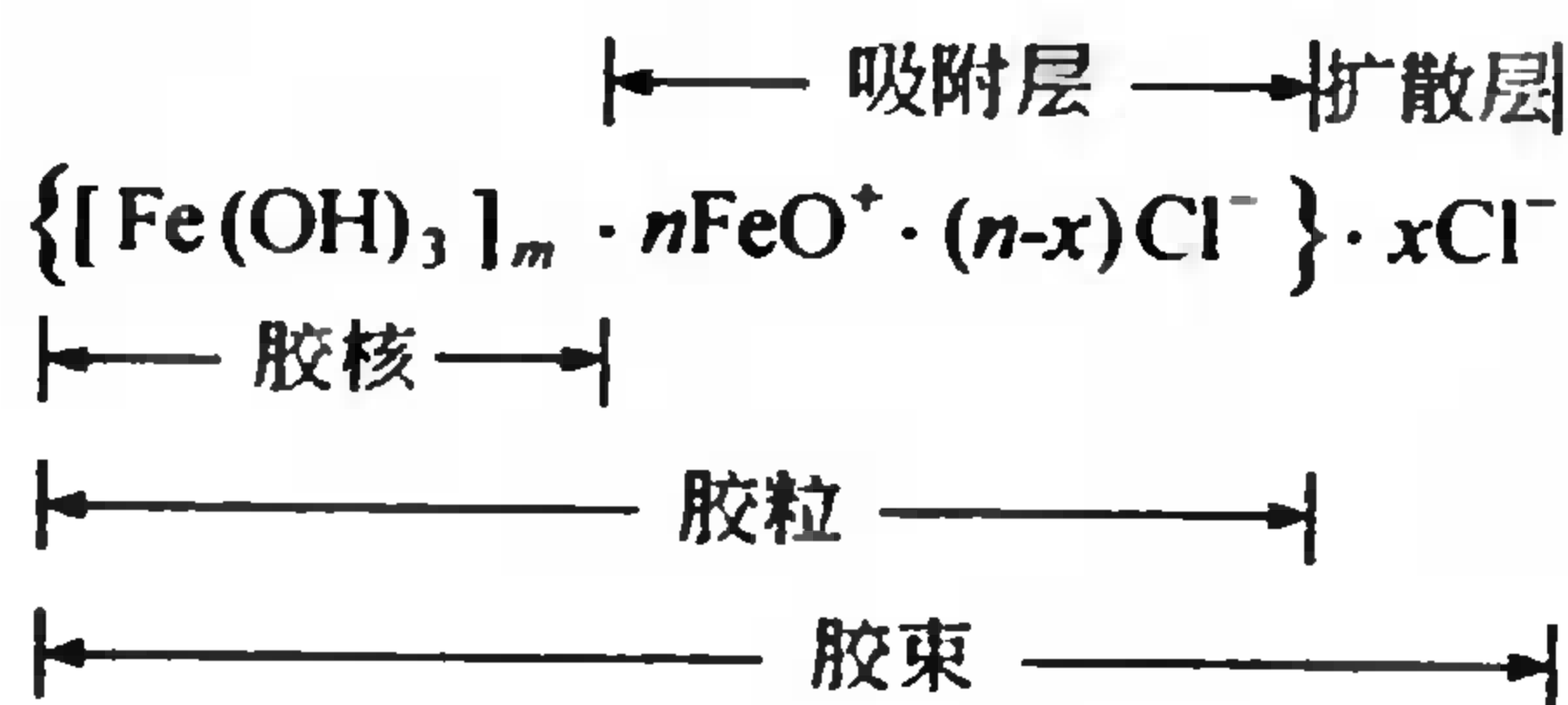


图 4.11  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶束结构

胶束的核心是  $m$  个  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  粒子,  $m$  约为  $10^3$  左右,胶核外依次吸附着水中的  $\text{FeO}^+$ ,以及相反电荷的  $\text{Cl}^-$ ,形成一个随胶核运动的吸附层;胶核和吸附层称为胶粒,胶粒带正电称正电胶体;胶粒外带有相反电荷的  $\text{Cl}^-$  形成扩散层,胶粒与扩散层形成胶束(micelle),也称胶团。胶束保持电中性。 $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶,胶粒带负电称负电胶体。 $\text{AgNO}_3$  溶液和  $\text{KI}$  溶液在适当条件下可制备  $\text{AgI}$  溶胶,  $\text{KI}$  过量时形成负电胶体,  $\text{AgNO}_3$  过量时形成正电胶体。

#### 4.5.2 大分子溶液

橡胶、动物胶、植物胶、蛋白质、淀粉溶于水或其他溶剂,叫大分子溶液;大分子溶液也是一种胶体溶液。把湿润的淀粉放在研钵中研磨 40 min 左右,得到的糊状物放在盛水的烧杯里搅拌,用滤纸过滤,滤液就是淀粉的胶体溶液。松香(植物胶)的酒精溶液,滴入水中,可形成松香的胶体溶液。当大分子尺寸处于溶胶范围时,与溶胶有许多相似的性质,但也存在着不同的地方,一般大分子溶液不带电荷,其稳定性是高度溶剂化造成的,因此也叫亲液胶体(lyophilic colloid)。实际上它是一个均匀体系,溶解和沉淀是可逆的,也叫可逆胶体。一般的溶胶也称憎液胶体(lyophobic colloid)。向不稳定的溶胶加入足量的大分子溶液可以保护溶胶的稳定性。

#### 4.5.3 表面活性剂与缔合胶体

表面活性剂是能够显著降低水的表面张力的一类物质。从结构上看,表面活性剂都是由亲水的极性基和亲油的非极性基(一般是含碳原子数多于 8 个碳氢链)组成的。有负离子型、正离子型、两性和非离子型等类型。肥皂(如  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COO}^- \text{Na}^+$ )、洗涤剂(如  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ ) 为负离子型表面活性剂。表面活性剂有改变表面润湿性能,如乳化、破乳化、起泡、消泡、分散和絮凝等多方面作用,在日常生活和工业生产上都得到广泛应用。

表面活性剂溶于溶剂(如水)中,当浓度在一定范围(约  $0.01 \sim 0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )内,许多



表面活性剂分子结合形成胶体大小的团粒,如 4.12 所示形成球形、棒形或层形的胶束。在水中形成的胶束中非极性基团相互吸引,向内包藏在胶束内部;亲水的极性基朝外与水分子接触,形成一个稳定的亲水结构,称缔合胶体溶液。

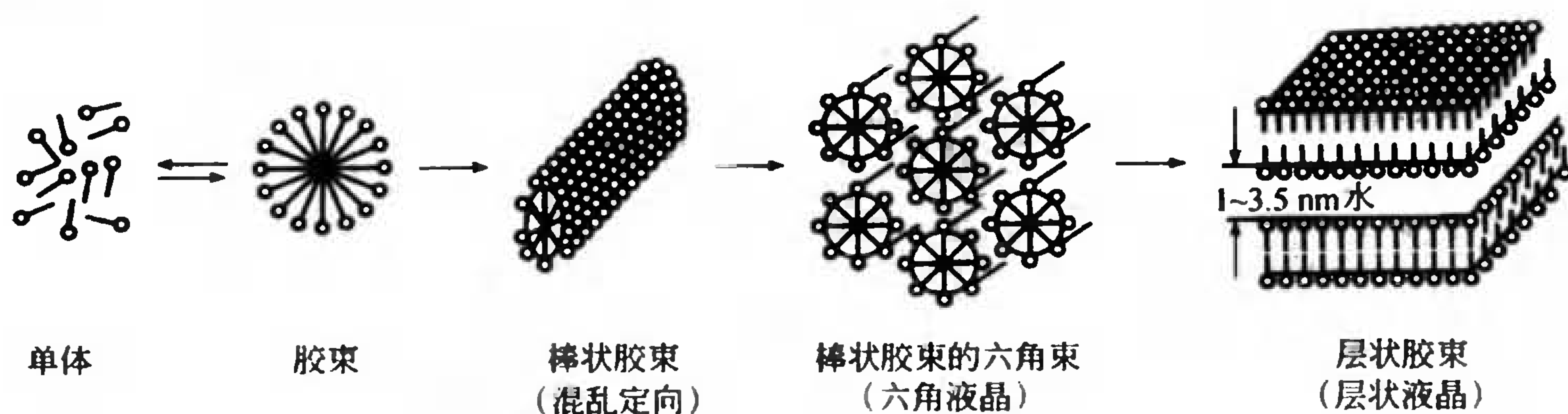


图 4.12 表面活性剂溶液中胶束的结构

非极性的碳氢化合物如苯、乙烷、异辛烷在水中溶解度是很小的,但在较大浓度的表面活性剂作用下,却能使溶解量大增,形成透明、外观与真溶液相近的胶体溶液。如室温下 100g 水只能溶解 0.07g 苯,但在 100g 10% 油酸钠  $C_{17}H_{33}COO^-Na^+$  的水溶液可溶解 7g 苯,这是由于表面活性物质油酸钠的增溶作用。这是由于苯溶于表面活性剂胶束内碳氢链“液相”中,形成了微乳状液,这也是一种胶体溶液。这种把油溶入水形成的微乳状液称为水包油型 o/w;当然也可形成油包水型 w/o 微乳状液。增溶作用应用很广,如用肥皂或合成洗涤剂洗净油污就是一例,脂肪食物靠胆汁的增溶作用才能被人体有效吸收。

#### 4.5.4 胶体溶液的光学、电泳、渗析、聚沉特性

胶体溶液和溶液用肉眼看来,都是透明均匀的体系,但胶体溶液具有光学、电泳、渗析、聚沉等特性。

##### 1. 光学特性——Tyndal 效应

当一束强光源通过胶体溶液,在光线行进侧面黑暗背景上,可以看到微弱闪光集合而成的光柱,这现象就是 Tyndal 效应。胶体溶液中,分散胶粒小于光波波长,光波可以绕过粒子前进,并从粒子向各方向传播,这就是散射现象;散射的光环组成了光柱。若用超显微镜观察,光线从侧面照射,在黑暗背景上就可以看到一个个颗粒闪光。而分子或离子溶液中粒子很小散射很弱,看不到闪光和光柱。粗分散体系中,粒子大于光波的波长在光照射下,则产生反射作用可看到颗粒的形状。

##### 2. 电泳

电泳(electrophoresis)是指溶胶在电场作用下,带电胶粒向异性电极的运动。正电胶体向负极[如  $Fe(OH)_3$  胶体]移动,负电胶体向正极(如  $As_2S_3$  胶体)移动。大分子溶液如蛋白质溶液中的分子会电离而带电也有电泳现象。电泳在橡胶制品工业和原油乳液脱水及蛋白质研究中都有应用。

##### 3. 渗析

有一类具有细孔的薄膜叫半透膜,它能让分子、离子自由通过,而不让体积较大的胶粒通过,这种方法叫渗析(dialysis);若再外加电场帮助,则叫电渗析。用半透膜可使胶粒和溶液中的分子、离子分离,这是纯化胶体溶液的有效办法,广泛用于生物制品的纯化。

#### 4. 聚沉

往溶胶中加入适量电解质使带电胶粒吸附相反电荷,破坏了胶粒间的排斥作用,溶胶则有块状或絮状沉淀形成,这种现象叫聚沉(coagulation)。对负电胶体的聚沉作用随电解质正电荷的增大而加强, $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ ;对正电胶体,则随电解质负电荷的增大而加强, $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ 。不同电性胶粒亦可相互促进聚沉,电解质亦可促使一些大分子胶体和缔合胶体聚沉,不同电性的表面活性剂可以促使缔合胶体聚沉。适当控制条件(如电解质质量较小),溶胶可转变成凝胶(gel),这种现象称为胶凝,胶凝是聚沉的特殊阶段。凝胶无两相分离,是含有溶剂的冻状物或其干燥状态。

胶体聚沉在日常生活和科学研究中经常遇到。硫酸铝广泛用于水的澄清,硫酸铝水解生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$  正电胶体,可使水中负电胶体聚沉。媒染剂,如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ ,水解产生相应氢氧化物正电胶体,与染料的负胶体结合聚沉附着在织物上,染料进一步扩散并使染色牢固。豆腐制备是利用盐卤或石膏的聚沉作用。大江入海口泥沙沉积也与胶体聚沉有关。

胶体化学的研究始于 19 世纪后期,到 20 世纪中已发展成为物理化学的一个分支。20 世纪后期兴起了纳米材料研究的热潮,许多物质粒子尺寸小至纳米级时,会产生一些奇特的物理、化学特性并会有更新的用途。纳米材料颗粒尺寸与胶体粒子尺寸在同一范围。所以对胶体的制备和测试,对胶体的宏观、微观认识都受到纳米科技界的关注和重视。

## 小 结

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

本章第 4.3 和 4.4 节参照历史发展过程介绍溶液理论有关的基本概念。人们首先认识非电解质稀溶液的依数性规律,然后用依数性定律去研究电解质溶液并发展了电解质溶液理论。依数性定律至今在有机化学、高分子化学、生物化学的研究工作中仍有广泛应用。本教程有关电解质溶液的活度与活度系数概念的介绍是很粗浅的,只要求有初步了解。

本章第 4.5 节扼要介绍胶体溶液的形成、结构和特性。

#### 课 外 读 物

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

#### 思 考 题

1. 最常用的浓度表示方法有哪几种? 各有何特点?



2. 饱和溶液是否一定都是浓溶液?
3. 归纳比较气-液、液-液和固-液的溶解规律。
4. 真空冶炼的金属“砂眼”、“蜂窝”情况要比常压冶炼好得多,为什么?
5. Raoult 定律有几种不同的表示式?
6.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的糖水、盐水以及酒精的沸点是否相同? 说明理由。
7.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  萘的苯溶液,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  尿素的水溶液,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  氯化钙的水溶液凝固点是否相同? 说明理由。
8. 纯水可以在  $0^\circ\text{C}$  完全变成冰,但糖水溶液中水却不可能在  $0^\circ\text{C}$  完全转变为冰,为什么?
9. 甲醇、乙二醇都是挥发性的液体,加入水中也能使其凝固点降低,为什么?
10. 洗净晾干的白菜和雪里红经加盐腌制后,总会产生一定量的卤水,这是什么原因?
11. 冬天,撒一些盐,为什么会使覆盖在马路上的积雪较快地融化? 此时路温是上升还是下降?
12. 人的体温是  $37^\circ\text{C}$ ,血液的渗透压约为  $780 \text{ kPa}$ ,设血液内的溶质全是非电解质,估计血液的总浓度。
13. 施加过量肥料,为什么会使农作物枯萎?
14.  $\Delta T_f$ 、 $\pi$  等值决定于溶液浓度而与溶质性质无关,那么为什么能用这些方法测定溶质的特征性质“摩尔质量”?

## 习 题

4.1 现需  $1500 \text{ g}$   $86.0\%$  (质量分数) 的酒精作溶剂。实验室存有浓度为  $70.0\%$  (质量分数) 的回收酒精和  $95.0\%$  (质量分数) 的酒精,应各取多少进行配制?

4.2 腐蚀印刷线路版常用质量分数为  $35\%$  的  $\text{FeCl}_3$  溶液,怎样用  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  配制  $1.50 \text{ kg}$  这种溶液,这种溶液的摩尔分数是多少?

4.3 下表所列几种商品溶液都是常用试剂,分别计算它们的物质的量浓度和摩尔分数:

		$w(\text{溶质})$	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$
(1) 浓盐酸	$\text{HCl}$	$37\%$	1.19
(2) 浓硫酸	$\text{H}_2\text{SO}_4$	$98\%$	1.84
(3) 浓硝酸	$\text{HNO}_3$	$70\%$	1.42
(4) 浓氨水	$\text{NH}_3$	$28\%$	0.90

4.4 现需  $2.2 \text{ dm}^3$ 、浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸。问:

(1) 应该取多少  $\text{cm}^3$   $20\%$ 、密度为  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的浓盐酸来配制?

(2) 若已有  $550 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的稀盐酸,那么应该加多少  $\text{cm}^3$  的  $20\%$  的浓盐酸来配制?

4.5 某污染空气中  $\text{CO}$  浓度为  $10 \text{ ppm}(\text{mol})$ ,试用下列各种单位表示它的浓度(设总压力为  $101 \text{ kPa}$ ,温度为  $25^\circ\text{C}$ )。

(1) 摩尔分数; (2) 每升空气中的  $n(\text{CO})$ ; (3)  $\text{CO}$  的分压。

4.6  $100 \text{ cm}^3$   $30.0\%$  的过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液(密度  $1.11 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )在  $\text{MnO}_2$  催化剂的作用下,完全分解变成  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。问:

(1) 在  $18.0^\circ\text{C}$ ,  $102 \text{ kPa}$  下用排水集气法收集氧气(未经干燥时)的体积是多少?

(2) 干燥后,体积又是多少?

4.7 在  $20^\circ\text{C}$ ,  $\text{I}_2$  在水中的溶解度为  $0.0285 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ ,求这种饱和溶液的摩尔分数。

4.8 分别比较下列各组中的物质,指出其中最易溶于苯的一种。

(1)  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ; (2)  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ,  $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$ ; (3)  $\text{NaCl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ,  $\text{CCl}_4$ 。

## 4.9 气体的溶解度与气相中气体分压力成正比。

$$c_A = k p_A$$

式中： $p_A$  为 A 气体的分压力， $c_A$  为 A 气体的溶解度， $k$  是比例常数。若已知在 101 kPa 及 20 °C 时，纯  $O_2$  在水中的溶解度为  $1.38 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，那么 20 °C 空气的饱和水溶液中， $O_2$  的浓度应是多少？

4.10 气体的溶解度若用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示，则与分压力成正比，若用单位体积溶剂内所溶解气体的体积表示，则溶解度不随压力变化，而是常数，试说明之。

4.11 在 100 kPa, 37 °C 时，空气在血液中的溶解度为  $6.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若潜水员在深海呼吸了 1000 kPa 的压缩空气，当他返回地面时，参照溶解度估算每毫升血液将放出多少毫升的空气？

4.12 生化实验将小白鼠放在一个密闭的盒子里，以便研究它的生理变化。盒子的体积是  $295 \text{ dm}^3$ ，每分钟都要通过相同体积的净化干燥空气来更换盒中气体，并要求控制进入盒中空气的相对湿度为 40% (22 °C)。向每分钟需加入多少克水到干燥空气流中？

4.13 将 101 mg 胰岛素溶于  $10.0 \text{ cm}^3$  水，该溶液在 25.0 °C 时的渗透压是 4.34 kPa，求：

(1) 胰岛素的摩尔质量；

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

4.14 烟草中有害成分尼古丁的最简化学式是  $C_5H_7N$ ，今将 496 mg 尼古丁溶于 10.0 g 水，所得溶液在 101 kPa 下的沸点是 100.17 °C。求尼古丁的分子式。

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

$$\text{溶液蒸气压 } p = p_{\text{甲}} + p_{\text{乙}} = p_{0,\text{甲}} x_{\text{甲}} + p_{0,\text{乙}} x_{\text{乙}}$$

已知在 20.0 °C 纯甲醇的蒸气压  $p_{0,\text{甲}} = 11.83 \text{ kPa}$ ，纯乙醇的  $p_{0,\text{乙}} = 5.93 \text{ kPa}$ 。将等质量甲醇和乙醇配制成的溶液在 20.0 °C 的蒸气压是多少？其中甲醇的分压是多少？蒸气中甲醇的摩尔分数是多少？

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

4.17 将磷溶于苯配制成饱和溶液，取此饱和溶液 3.747 g 加于 15.401 g 苯，混合溶液的凝固点是 5.155 °C，而纯苯的凝固点是 5.400 °C。已知磷在苯中以  $P_4$  分子存在，求磷在苯中的溶解度 (g/100 g 苯)。

4.18 取 0.324 g  $Hg(NO_3)_2$  溶于 100 g 水，其凝固点是 -0.0588 °C；0.542 g  $HgCl_2$ ，溶于 50 g 水，其凝固点是 -0.0744 °C。用计算结果判断这两种盐在水中的电离状况。

4.19 密闭钟罩内有两杯溶液，甲杯中含 1.68 g 蔗糖 ( $C_{12}H_{22}O_{11}$ ) 和 20.00 g 水，乙杯中含 2.45 g 某非电解质和 20.00 g 水。在恒温下放置足够长的时间达到动态平衡，甲杯水溶液总质量变为 24.90 g，求该非电解质的摩尔质量。

4.20 若海水的浓度与  $0.70 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaCl 相近，粗略计算其渗透压是多少？若使海水淡化并得到 50% 收率，要向海水一边施以多大压力？

4.21 按下列 3 种要求，分别计算  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 溶液在 25 °C 时的渗透压各是多少？将计算结果和实验值 ( $\approx 85 \text{ kPa}$ ) 进行比较。

(1) 若 NaCl 完全电离，离子浓度按  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  计算。

(2) 利用 (4.8) 式，求活度，计算渗透压。

(3) 利用 (4.9) 式，求活度，计算渗透压。

4.22 人体眼液的渗透压 37 °C 时约为 770 kPa，市售的某种眼药水是用下列 4 种物质配制而成的：5.00 g  $ZnSO_4$ ，17.00 g  $H_3BO_3$  (硼酸)，0.20 g 盐酸黄连素和 0.008 g 盐酸普鲁卡因，溶于水并稀释到 1000 mL。若设  $ZnSO_4$  完全电离，硼酸是一元弱酸、不电离，黄连素和普鲁卡因含量少忽略不计时，计算该眼药水的渗透压是多少？比较用 (4.9) 式求活度因子和不考虑活度因子时的计算结果。



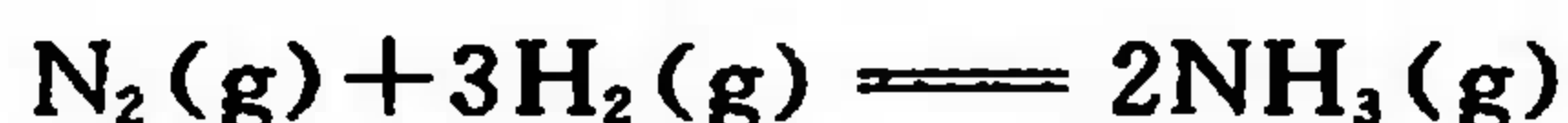
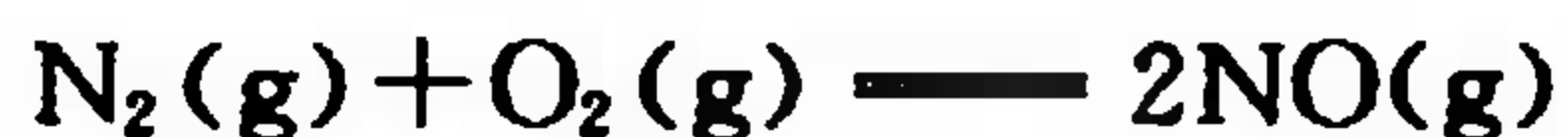
## 第 5 章 化学热力学

- 5.1 反应热的测量
- 5.2 焓与焓变
- 5.3 热化学方程式
- 5.4 热化学定律
- 5.5 生成焓
- 5.6 键焓
- 5.7 熵
- 5.8 Gibbs 自由能
- 5.9 Gibbs-Helmholtz 方程的应用

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



然而我们是否有可能利用类似的反应进行高炉炼铝?又如,氢氟酸能刻蚀玻璃,而其同类盐酸却为什么不能?再如,NO和CO都是汽车尾气中的有毒成分,它们能否相互起反应生成无毒的N<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>?天然金刚石非常珍贵,但其同素异形体石墨却极其普通和价廉,能否找到一种实验条件使石墨转化为金刚石?已知用O<sub>2</sub>或用H<sub>2</sub>都可以固定大气中的N<sub>2</sub>,反应为



那么工业上进行人工固氮应该选用哪一种反应更为经济合理?……要回答诸如此类有趣而重要的问题,可求助于化学热力学,而我们首先需要懂得内能、焓、熵、自由能等热力学函数的基本含义。

作为化学学科的一个重要分支,化学热力学内容极其丰富,但本章仅就化学反应的热效应、反应的方向及限度等方面的基本部分做一些简单介绍,作为学习化学平衡、热化学、电化学等内容的基础,同时也可初步懂得如何应用热力学数据说明一些化学现象。化学反应总是伴随着吸热或放热,所以化学反应的热效应是最基本的、最直接的热力学数据之一。

本章首先从化学反应的热效应开始讨论。

## 5.1 反应热的测量

(Measurement of Heat for the Reaction)

## 5.1.1 保温杯式量热计

不少化学反应的热效应是可以直接测量的。测量反应热的仪器统称为量热计(calorimeter)<sup>①</sup>,其中最简单的一种就是“保温杯式”量热计,如图 5.1 所示。这种仪器装置由保温和测温两部分组成。保温的目的是保证反应过程中不与外界发生热的交换。镀银的玻璃瓶胆或聚苯乙烯泡沫杯都具有这种绝热保温的性能。为了准确测量温度变化,需要使用比较精确的温度计,至少是具有  $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  刻度的温度计,这种温度计借助放大镜可以读出  $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度变化。利用这种简单的仪器装置便可以测量中和热、溶解热以及其他溶液反应的热效应。如取一定量已知浓度的稀 HCl 溶液置于保温瓶中,另取一份已知浓度的稀 NaOH 溶液于烧杯中。待酸、碱两份溶液温度恒定并相等时,将碱溶液迅速倒入保温瓶中,盖紧瓶帽并适度搅拌,由于 HCl 和 NaOH 的中和反应放热而使溶液温度升高,记录此刻的温度的变化。由温度升高数据可以计算反应过程的热效应。反应所放热量  $Q$  应该等于量热计和反应后溶液升温所需的热量,即

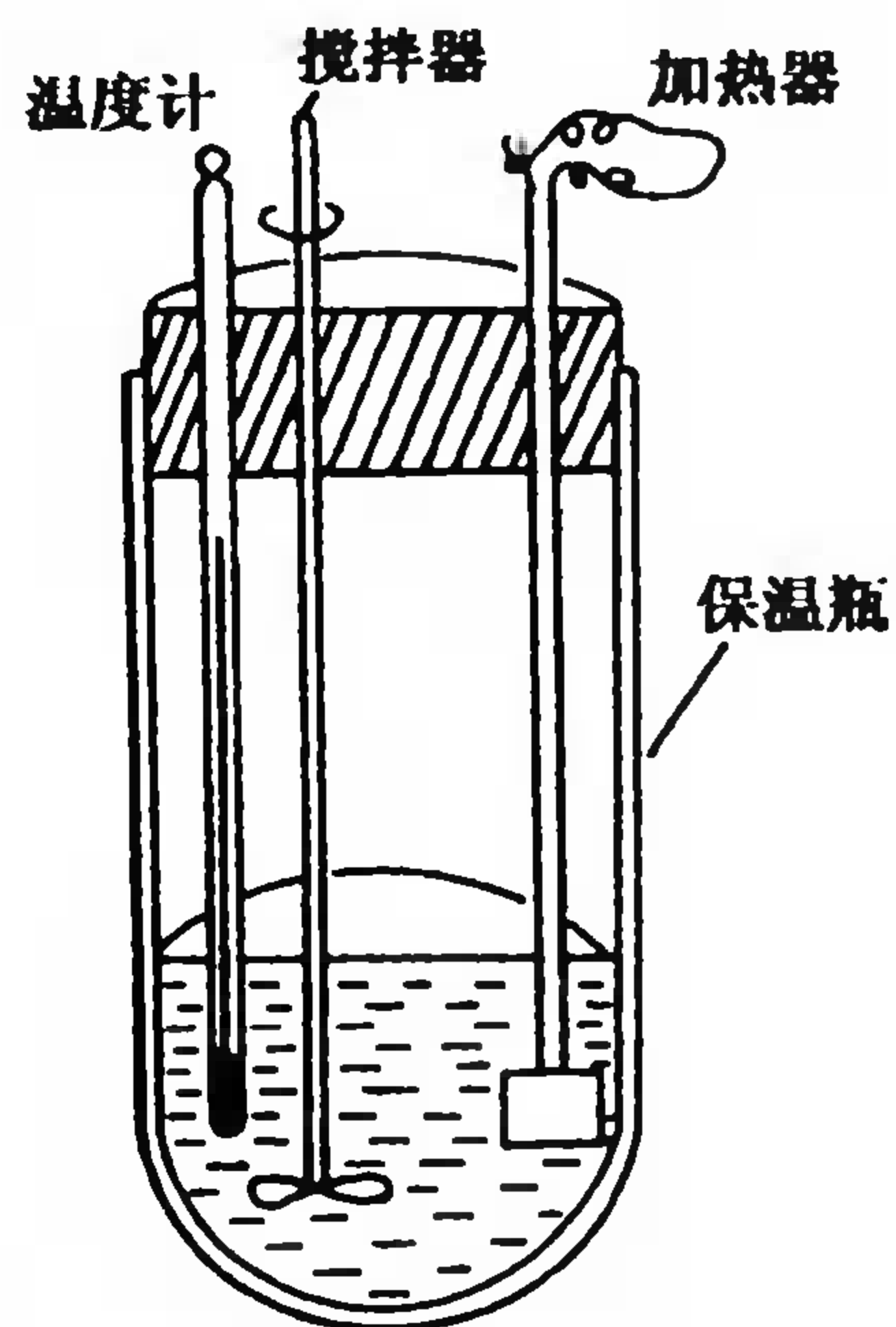


图 5.1 保温杯式量热计

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

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

$$(t_2 - t) c_2 V_2 \rho_2 = (t - t_1) [c_1 V_1 \rho_1 + C]$$

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

【例 5.1】某次学生实验数据如下,试求摩尔中和热。

	浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	体积 $\text{cm}^3$	比热容 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	温 度
HCl	1.01	100			$t_{\text{始}} = 22.30\text{ }^{\circ}\text{C}$
NaOH	1.13	100			$t_{\text{终}} = 29.00\text{ }^{\circ}\text{C}$

① 过去用卡(calorie)做热量单位, calorimeter 即由 calorie 一词演化而来。



续表

	浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	体积 $\text{cm}^3$	比热容 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$	密度 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	温 度
NaCl	0.50	200	4.03	1.02	$t_{\text{冷}} = 22.10\text{ }^\circ\text{C}$
冷水		100			$t_{\text{热}} = 34.55\text{ }^\circ\text{C}$
热水		100			$t_{\text{混}} = 28.00\text{ }^\circ\text{C}$

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

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

求得量热计常数

$$C = 46.1\text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$$

代入(5.1)式,则有

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

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

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

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

### 5.1.2 弹式量热计

“弹式量热计”是另一种常见的量热计,如图 5.2 所示。化学反应在一个可以完全密闭的

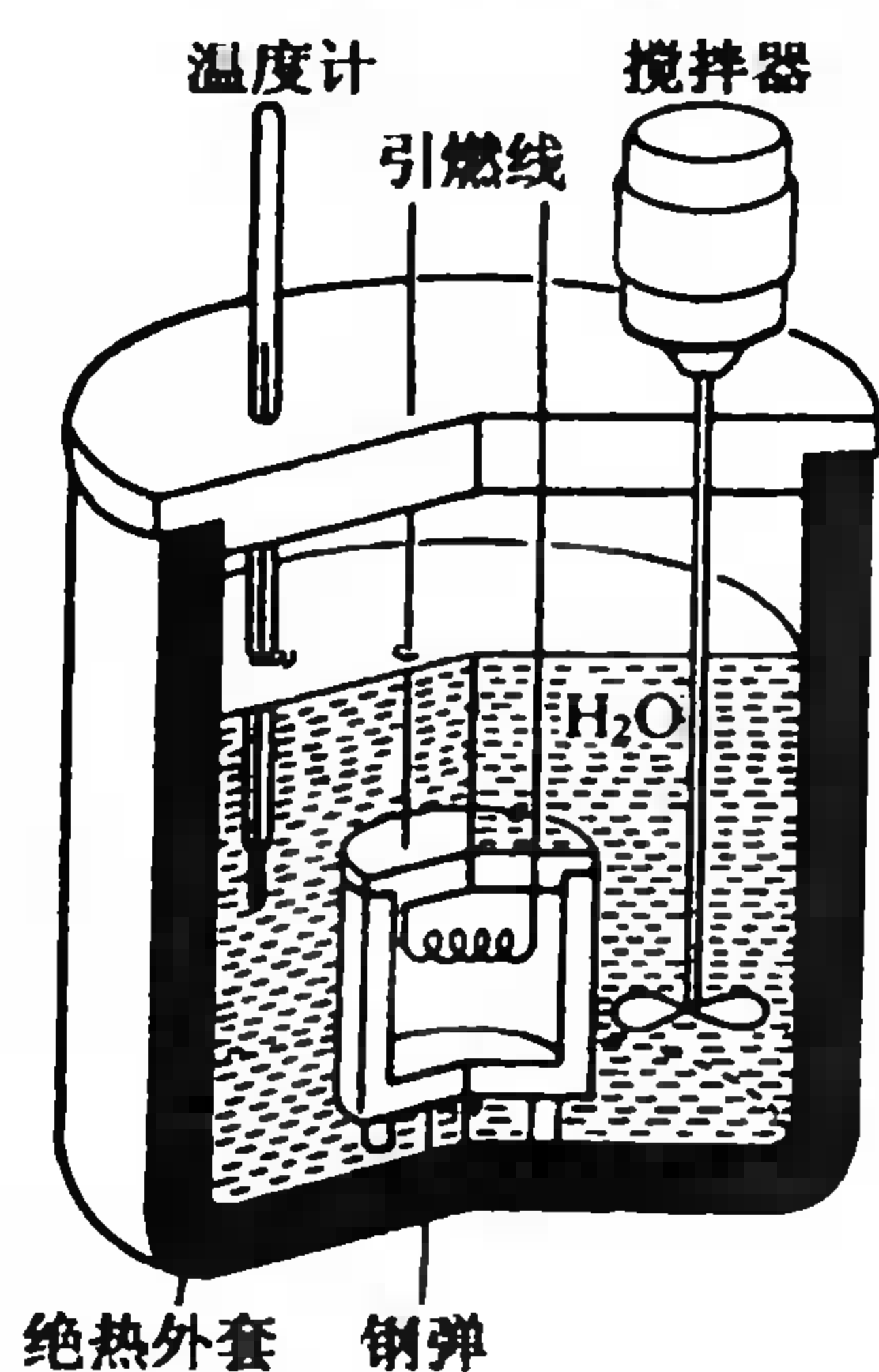


图 5.2 弹式量热计

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

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

设水浴中水量为  $m(\text{g})$ ,水的比热容是  $4.18\text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ,温升为  $\Delta t(^\circ\text{C})$ ,则  $Q_{\text{水}} = 4.18 \times m \times \Delta t$ ,而  $Q_{\text{弹}} = C \times \Delta t$ ,  $C$  是量热计常数,各个量热计的  $C$  都是不同的,所以先要用标准物质进行标定。常用的

标准物是苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ),它的摩尔燃烧热为  $3.23 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

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

解 利用(5.2)式求  $C$ 。

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

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

2.80 kg 水所吸收的热量

$$\begin{aligned} Q_w &= 4.18 m \Delta t \\ &= 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 2.80 \times 10^3 \text{ g} \times (25.42 - 23.44)^\circ\text{C} \\ &= 23.2 \text{ kJ} \end{aligned}$$

量热计部件所吸收的热量

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

代入(5.2)式,得

$$\begin{aligned} Q_v &= Q_w + Q_{\text{器}}, \quad 26.7 \text{ kJ} = 23.2 \text{ kJ} + 1.98 C^\circ\text{C} \\ C &= 1.8 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \end{aligned}$$

即该量热计每升高  $1^\circ\text{C}$  需吸热 1.8 kJ。

**【例 5.3】** 0.865 g 火箭燃料偏二甲基肼( $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2\text{H}_2$ ) 在盛有 2.80 kg 水的上述弹式量热计中燃烧时,温度由  $23.35^\circ\text{C}$  升高到  $25.37^\circ\text{C}$ 。求偏二甲基肼的摩尔燃烧热。

解 0.865 g 样品燃烧时所放热量可用(5.2)式求算

$$\begin{aligned} Q_v &= Q_w + Q_{\text{器}} = (4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times m + C) \times \Delta t \\ Q_v &= (4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1} \times 2.80 \times 10^3 \text{ g} + 1.8 \text{ kJ} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}) \times (25.37 - 23.35)^\circ\text{C} \\ &= 27.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

已知偏二甲基肼的摩尔质量是  $60.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,所以其摩尔燃烧热为

$$27.3 \text{ kJ} \times \frac{60.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.865 \text{ g}} = 1.90 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

量热计的种类还有很多,但基本原理差不多,随研究工作性质的不同对精确度要求也有很大差别。以上两例表明实验测得的热效应可以有恒压反应热( $Q_p$ )和恒容反应热( $Q_v$ )之别。19 世纪以来科学家们积累了大量反应热的数据,一般理化手册都有专门章节记载,此外还有多种国际性的专门手册<sup>①</sup>汇集各种热力学数据。但这些数据并不是  $Q_p$  或  $Q_v$ ,而是  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、

① 查阅热力学数据常用的手册,如:

- [1] David R. Lide 主编. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 第 82 版(2001~2002)(这是大型手册,其中 5-5~5-60, 5-85~5-88 页为常见物质的热力学数据)
- [2] D. D. Wagman 主编. The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, in J. Phys. Chem. RefData, 11:2(1982 美国国家标准局公布的热力学数据)
- [3] John A. Dean 主编. Lange's Handbook of Chemistry, 第 15 版(1999). 中译本 6.1~6.166
- [4] [澳] G. H. Aylward, T. J. V. Findlay 编, 周宁怀译. SI 化学数据表, 北京: 高等教育出版社(1987)(这是一本与大学化学教学配套的国际单位制化学数据手册)



$\Delta_r G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$ , 这些物理量的含义是什么? 为什么汇集这些数据? 它们和  $Q_p$ 、 $Q_v$  有何关系? 如何利用这些数据判定化学反应的方向和限度?

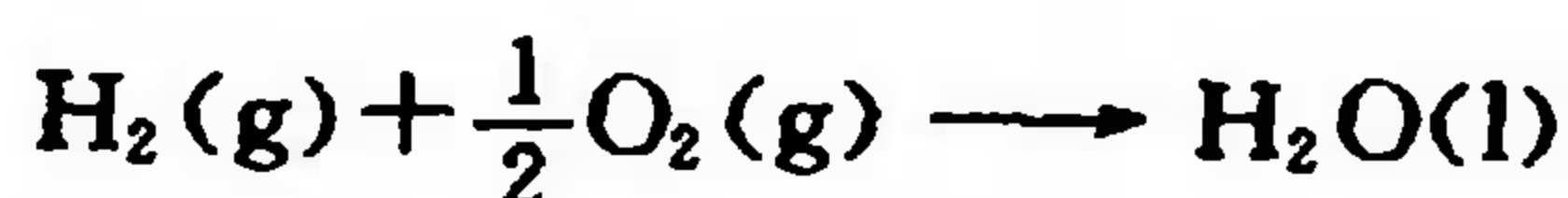
## 5.2 焓与焓变

### (Enthalpy and Enthalpy Change)

物质的内能( $U$ )是物质的一种属性, 物质所含分子及原子的动能、势能、核能、电子能等的能量总和叫做内能。物质的内能由其所处的状态决定: 物质处于一定状态, 就具有一定的内能, 状态发生改变, 内能也随之改变。物质在经过一系列变化之后, 如果又回到原来状态, 则其内能也恢复为原值。决定物质状态的物理量称为状态函数(state function)。焓( $H$ )是一种与内能(internal energy)相联系的物理量, 它也是一种状态函数。一个化学反应是吸热还是放热, 在特定条件下是由生成物和反应物焓值之差所决定, 即

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

$\Delta H$  叫做焓变, 在特定条件下, 它等于恒压反应热<sup>①</sup>( $Q_p$ )。例如, 实验测定在 25 °C、101 kPa 下, 1 mol  $H_2(g)$  与 0.5 mol 的  $O_2(g)$  化合生成 1 mol  $H_2O(l)$  时放热 286 kJ (反应时温度较高, 但放热量是按生成物冷却到反应物原始的压力和温度计算的, 即为恒温恒压反应热)。这个反应过程放热意味着生成物的总焓值  $\sum H(\text{生成物})$  小于反应物的总焓值  $\sum H(\text{反应物})$ , 如图 5.3 所示。



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

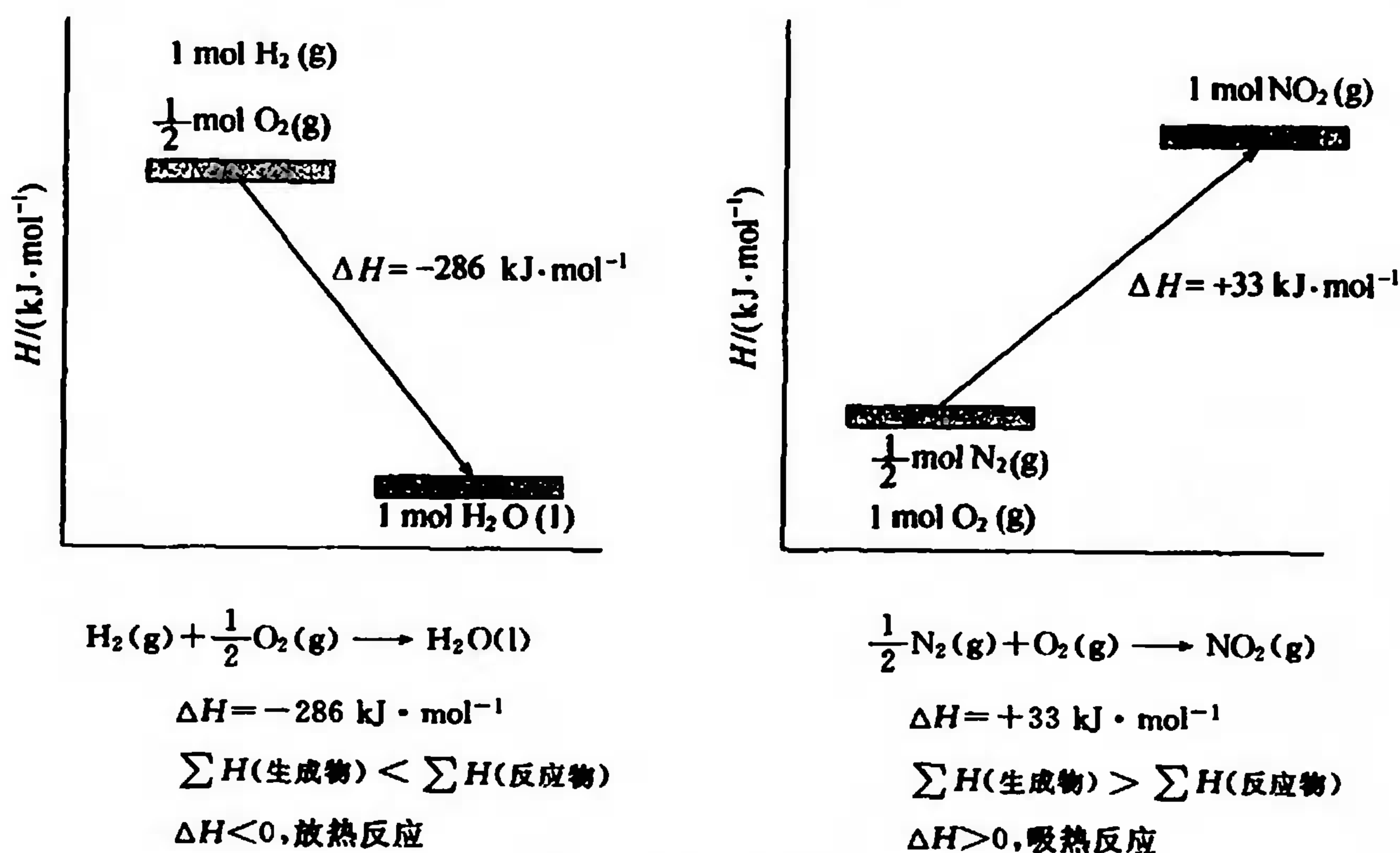


图 5.3 焓变示意图

① 特定条件是指: 等压下只作体积功, 参见(5.6)式的有关推导。

又如,在 25 °C、101 kPa 下,0.5 mol  $\text{N}_2(\text{g})$  和 1 mol  $\text{O}_2(\text{g})$  化合生成 1 mol  $\text{NO}_2(\text{g})$  要吸收 33 kJ 的热,这意味着生成物的总焓值  $\sum H(\text{生成物})$  大于反应物的总焓值  $\sum H(\text{反应物})$ 。总之,反应热与焓变有关。那么焓的定义是什么? 焓与内能是什么关系? 怎样理解焓与内能都是状态函数? 焓变就是反应热吗? 这些问题可由热力学第一定律说明。

以下的讨论常用到体系(system)和环境(surrounding)两个概念,这是热力学常用的术语。“体系”是指我们集中注意力要研究的范围;在体系之外又与体系密切相关的部分,则称为环境。例如讨论镁条燃烧生成氧化镁的反应,镁条、氧气和氧化镁就是我们研究的体系。又如考虑水的蒸发,则水和水蒸气是我们研究的体系。体系也就是我们研究的对象,它包含一定种类和一定数量的物质。体系的外界则是环境。

热力学第一定律可以简述为:体系<sup>①</sup>内能的变化( $\Delta U$ )等于体系从环境所吸收的热量( $Q$ )加上环境对体系所作的功( $W$ )。例如,一定量气体吸收 60 kJ 的热<sup>②</sup>,环境对体系又作了 20 kJ 的功,则该气体的内能必定增加  $(60+20) \text{ kJ}=80 \text{ kJ}$ 。热力学第一定律的数学表达式

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

其中: $\Delta U$  是体系内能的变化,即最终状态内能( $U_2$ )和起始状态内能( $U_1$ )的差值( $U_2 - U_1 = \Delta U$ )。 $Q$  是体系吸收的热量, $W$  是环境对体系所作的功。应用(5.4)式时,要特别注意各物理量的正、负号(见下表):

	>0	<0
$\Delta U$	体系内能增加	体系内能减少
$Q$	体系吸收热量	体系放出热量
$W$	环境对体系做功	体系对环境做功

此外,还需注意,以上三项的单位必须一致。如果三项的单位不同,就必须进行换算,然后再计算。

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

**解** 本题所给单位既不规范也不一致,计算时要进行换算。

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

体系吸收热量  $Q=204 \text{ cal} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} = +853 \text{ J}$

体系所作的功是指液态乙醇气化时所做的恒压体积膨胀功(忽略液态乙醇所占体积)

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

此处为体系对环境作体积膨胀功, $W$  取负值。

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

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



$$\Delta U = Q + W = 853 \text{ J} + (-63.2 \text{ J}) = +790 \text{ J}$$

以上结果表示 1.00 g 乙醇在 78.3 °C 气化时, 吸收 853 J 热量, 作 63.2 J 的功, 其内能增加 790 J。

(5.4) 式中  $W$  可以是机械功、电功、体积功等各种形式的功, 许多常见的化学变化或物理变化往往只作等压体积功 ( $W_e$ ) 而不作其他类型的功<sup>①</sup> ( $W'$ )。当压力为  $p$ 、体积变化为  $\Delta V$  ( $=V_{\text{终}} - V_{\text{始}}$ ) 时,  $W_e = -p\Delta V$ <sup>②</sup>, 而  $W' = 0$ 。

当变化过程在等压下进行, 则  $Q$  即为  $Q_p$ , 所以在等压条件只作体积功时, (5.4) 式可改写为

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

或

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

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

在热力学中把  $U + pV$  定义为焓 ( $H$ ), 即

$$H = U + pV$$

可知

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

代入 (5.5) 式, 则得

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

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

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

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

综上所述, 可知

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

(2) 在等压只作体积功的条件下, 体系的焓变等于体系内能变化和等压体积功之和, 即  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$ 。

(3) 等压变化过程热效应  $Q_p$  可以直接测定; 在等压条件下只作体积功的体系, 其焓变等于  $Q_p$ , 即  $\Delta H = Q_p$ 。

(4) 恒容变化过程中的热效应  $Q_v$ , 也可以直接测定。不作其他功的体系, 其内能变化等

① 即体系和环境所交换的功分为体积功 ( $W_e$ ) 和其他功 ( $W'$ ) 两部分, 即

$$W = W_e + W'$$

② 体系对环境作功,  $W < 0$ 。若体系对环境只作体积膨胀功,  $p$  为外压时,  $\Delta V > 0$ , 所以  $W_e = -p\Delta V$ ; 而当环境对体系作体积压缩功时,  $W_e > 0$  而  $\Delta V < 0$ , 所以也是  $W_e = -p\Delta V$ 。

于  $Q_v$ , 即  $\Delta U = Q_v$ 。

(5) 对理想气体参与的化学反应而言,  $p\Delta V = \Delta nRT$ , 所以  $\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$  或  $Q_p = Q_v + \Delta nRT$ 。

一般的化学反应, 往往不涉及其他功问题。

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

**解** 联氨燃烧反应方程式



1 mol  $N_2H_4$  在等容下燃烧时放热

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

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

$$p\Delta V = \Delta nRT$$

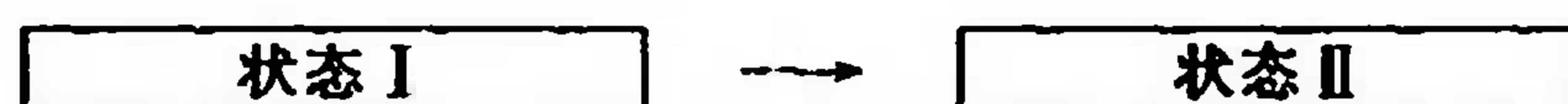
$N_2H_4$  燃烧反应中, 2 mol 气态反应物, 生成 1 mol 气态产物, 所以  $\Delta n = 1 - 2 = -1$ ,  $\Delta U$  和  $Q_v$  是按 25 °C 计算的, 所以

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

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

以上提到的各种物理量中,  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $U$ 、 $H$  等都是状态函数, 而  $Q$  和  $W$  则不是, 凡只与体系所处状态有关, 而与变化路径无关的物理量都是状态函数。各种状态函数之间相互联系相互制约。一定量物质在一定的温度压力条件下, 其体积、内能、焓都是确定的。如在 25 °C 和 101 kPa 时, 1000 g 水的体积  $V = 1003 \text{ cm}^3$ , 不论这些水是由蒸气冷凝, 还是由冰融化或是由  $H_2$  和  $O_2$  化合生成, 其体积都是 1003 cm<sup>3</sup>, 也就是说 1000 g 水的体积由它所处的状态(25 °C, 101 kPa)所决定, 而与形成的路径无关。这 1000 g 水的内能  $U$  在 25 °C 和 101 kPa, 也是定值, 因为温度、压力确定之后, 体系的动能、势能等就是定值, 这些能量的总和“内能”当然也是定值。由定义  $H = U + pV$  可知, 在 25 °C 和 101 kPa 时  $U$  和  $pV$  既然都已确定,  $H$  当然也是定值; 一旦改变压力或温度,  $V$ 、 $U$ 、 $H$  也随之发生变化。如升温到 90 °C, 压力仍为 101 kPa 时, 1000 g 水的体积则变为 1036 cm<sup>3</sup>。内能则由  $U_{25}$  变为  $U_{90}$ , 焓则由  $H_{25}$  变为  $H_{90}$ , 图示如下:





1000 g 水, 25 °C, 101 kPa

$V_1 = 1003 \text{ cm}^3$

$U_1 = U_{25}$

$H_1 = H_{25}$

1000 g 水, 90 °C, 101 kPa

$V_{II} = 1036 \text{ cm}^3$

$U_{II} = U_{90}$

$H_{II} = H_{90}$

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

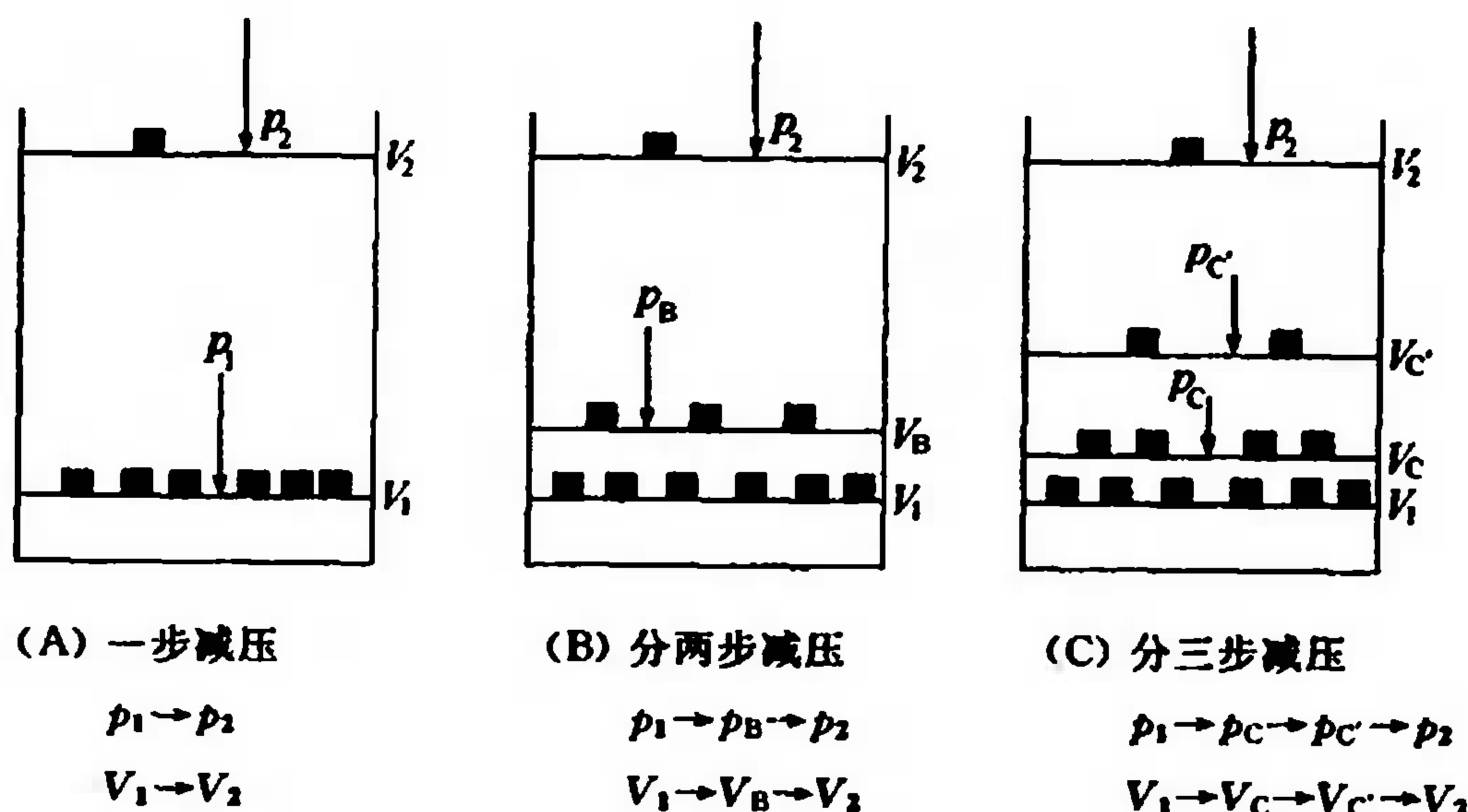
$\Delta U = U_{90} - U_{25}$

$\Delta H = H_{90} - H_{25}$

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

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

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



这三种变化过程, 始态和终态都相同, 内能( $U$ )是状态函数, 所以

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

但功( $W$ )不是状态函数, 它与路径有关。当中间状态 B、C、C' 也都在 25 °C 时, 在这三种过程中, 体系和环境所交换的体积膨胀功  $p\Delta V$  是不同的, 热效应  $Q$  也是不同的, 体系做功越多, 吸热也越多。

过程(A)的  $p\Delta V = p_2(V_2 - V_1) = [1 \times (12 - 2)] \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 = 10 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$

过程(B)的  $p\Delta V = p_B(V_B - V_1) + p_2(V_2 - V_B) = [3 \times (4 - 2) + 1 \times (12 - 4)] \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$   
 $= 14 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$

过程(C)的  $p\Delta V = p_C(V_C - V_1) + p_{C'}(V_{C'} - V_C) + p_2(V_2 - V_{C'})$   
 $= [4(3 - 2) + 2(6 - 3) + 1 \times (12 - 6)] \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$   
 $= 16 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3$

体系和环境所交换的体积膨胀功分三步减压的过程(C)多于分两步减压的过程(B), 过程(B)又多于一步减压的过程(A)。

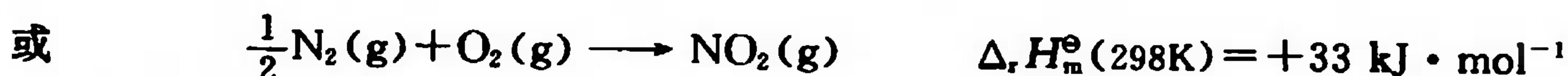
由上述比较不仅可以看到体系做功和吸收热量随路径不同而异,还可以看到在等温下体系分步减压比一步减压作的功多,吸收的热也多。由此可以类推,若过程分 4 步或分 10 步减压,则体系所作的功一定多于分 3 步减压的过程;当分成无数步减压,则体系将作最多的功,也需吸收最多的热。“无数步”是一种极限情况,这样的过程在热力学中叫做可逆过程(reversible process)。等温可逆膨胀过程体系做功最多,吸热也最多(用 $Q_r$ 代表)。可逆过程是一种“理想”的极限变化过程,由此求得理想的最大功(或热),以便与实际功进行比较。

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

功的形式	强度量	广度量
体积功( $p\Delta V$ )	压力( $p$ )	体积( $\Delta V$ )
电功( $VQ$ )	电势( $V$ )	电量( $Q$ )
机械功( $Fs$ )	力( $F$ )	距离( $s$ )

### 5.3 热化学方程式 (Thermochemical Equation)

凡注明反应热的化学方程式就叫热化学方程式,例如



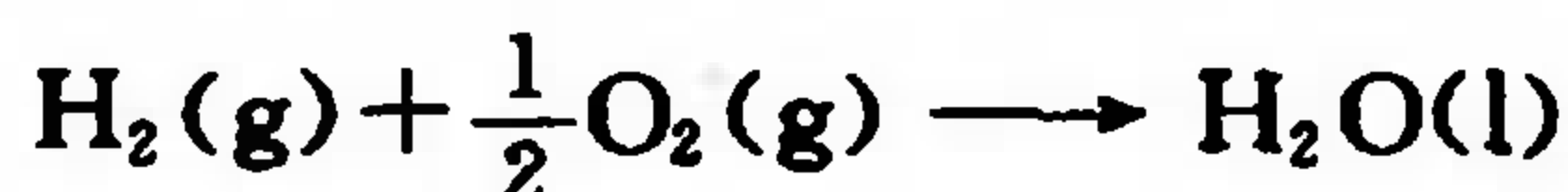
在  $\Delta_r H_m^\ominus(298\text{ K})$  中,焓( $H$ )左下角的  $r$  代表化学反应(reaction);右下角  $m$  代表摩尔(mol);右上角的 $^\ominus$ 代表热力学标准状态(简称标态);括号内的数字代表热力学温度,单位为  $\text{K}$ ;  $\Delta H$  则为焓变。气态物质的标态用压力表示,过去用  $1\text{ atm}$ ,推行国际单位制(SI 制)之后,似应该改用  $101.3\text{ kPa}$ ,但这数字有诸多不便,国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)的专家们建议选用  $1 \times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

<sup>①</sup> 旧的标准态压力为  $1\text{ atm}$ ,新的标准态压力改为  $1\text{ bar}(100\text{ kPa})$  之后,涉及气态物质的热力学数据将有微小变动,请参考本章课外读物[1]。本书各热力学数据摘自最常用的手册“Handbook of Chemistry and Physics”,手册中是按新标准的数据。



焓变等于负值,即生成物总焓值小于反应物总焓值,即反应过程放热。焓变等于正值,即生成物总焓值大于反应物总焓值,即反应过程吸热。 $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的化合反应是放热的,故  $\Delta H < 0$ ; 而  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  的化合反应是吸热的,  $\Delta H > 0$ 。

$\Delta H$  的单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ①。焓是广度量,  $\Delta H$  的大小与物质的量成正比。在书写化学反应方程式时,需注意焓变应该与一定的反应式相联系,如在 298 K



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

而

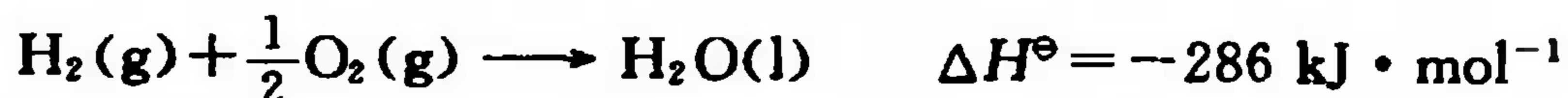


$$\Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{或简写成 } \Delta H^\ominus = -572 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

在此  $\text{mol}^{-1}$ ②已不是指 1 mol  $\text{H}_2$  或 1 mol  $\text{O}_2$ , 而是指“1 mol 反应”。所谓 1 mol 反应,是把该化学反应看成是一个整体单元,或者说“有 Avogadro”数单元的反应,叫“1 mol 反应”。所以 1 mol  $\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$  反应,放热 286 kJ; 而 1 mol  $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  反应,则放热 572 kJ。

热化学反应方程式的  $\Delta H$  必须与某一定的反应方程式相联系,使  $\text{mol}^{-1}$  有明确的含义,不会混淆。

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

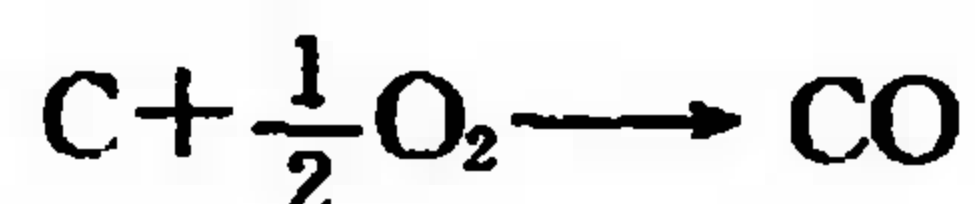


两个  $\Delta H^\ominus$  的不同在于:在标态及 298 K 下  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的焓值不同,液态  $\text{H}_2\text{O}$  变为气态的  $\text{H}_2\text{O}$  要吸热,所以  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  化合生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的放热量要比生成  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$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

## 5.4 热化学定律

(Laws of Thermochemistry)

化学方程式成千上万,热化学方程式也成千上万。虽然有些化学反应的  $\Delta H$  可以直接测定,但也有些是无法直接测定的,例如反应

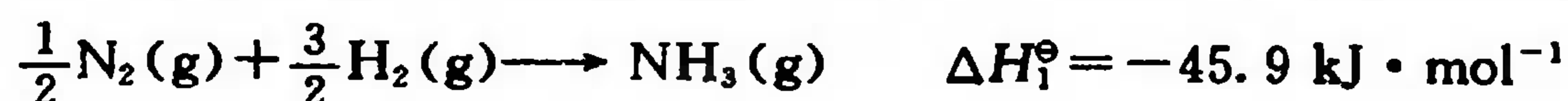


① 1960 年以前,  $\Delta H$  的单位都用卡(cal)。按 1960 年第十一届国际计量大会通过的 SI 制,  $\Delta H$  的单位应改用 J(焦耳),  $1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$ 。1977 年 IUPAC 物理化学分会建议:  $\Delta H$  的单位应改为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 以使一些热力学公式的单位更加合理。事物总是发展变化的,  $\Delta H$  的单位也在不断改进中渐趋完善。

②  $\text{mol}^{-1}$  也可以用“反应进度”定义。反应进度(extent of reaction)的符号为  $\xi$ , 与物质的量具有相同的量纲。反应  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$  中,  $\xi = \frac{\Delta n_{\text{A}}}{a} = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{b} = \frac{\Delta n_{\text{C}}}{c} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{d}$ ,  $\Delta n$  为反应中物质的量变化。当  $\xi = 1 \text{ mol}$  时,可以理解为反应按照所给定的反应方程式进行了 1 mol 反应。

因为碳燃烧时不可能完全变成 CO,总有一部分变成 CO<sub>2</sub>,这个反应的  $\Delta H$  是冶金工业很有用的数据,但是不能直接测定,只能间接求算。此外我们也不可能直接测定所有化学反应的反应热。化学家们在研究了相当多的化学现象之后,总结提出了热化学定律。用现代术语可表述为以下两个定律:

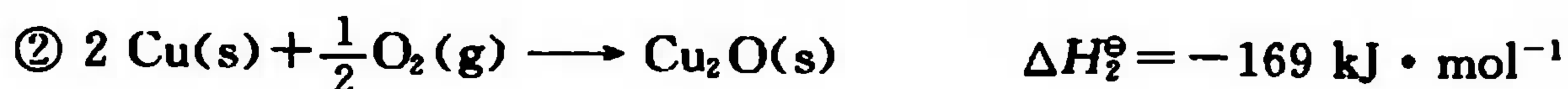
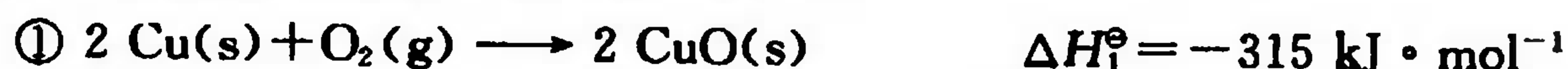
(1) 在相同条件下正向反应和逆向反应的  $\Delta H$  数值相等,符号相反。例如在 298 K



则  $\text{NH}_3(\text{g}) \longrightarrow \frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \quad \Delta H_2^\ominus = +45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

氮和氢化合生成 1 mol 氨时,放热 45.9 kJ,那么 1 mol 氨分解生成氮和氢时就需要吸收 45.9 kJ 的热。在 18 世纪末 Lavoisier 和 Laplace 就发现了这个规律,当我们有了“状态函数”概念之后就很容易理解它。焓是状态函数,  $\Delta H$  与路径无关。设  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g})$  和  $\frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g})$  是状态 I,则  $\text{NH}_3(\text{g})$  就是状态 II,状态 I 和 II 的焓都是定值,由状态 I  $\rightarrow$  II 放热 45.9 kJ,则由状态 II  $\rightarrow$  I 当然需吸热 45.9 kJ。

(2) 一个反应若能分解成两步或几步实现,则总反应的  $\Delta H$  等于各分步反应  $\Delta H$  之和。这个定律是 19 世纪中叶俄国化学家 Hess 综合分析大量实验数据提出来的,所以叫 Hess 定律或叫反应热加和定律。例如在 298 K 时



Cu 和 O<sub>2</sub> 可以按①式化合生成氧化铜 CuO,也可以分为两步进行,先按反应式②生成氧化亚铜 Cu<sub>2</sub>O,再按反应式③生成氧化铜 CuO。反应②+反应③=反应①。2Cu(s)+O<sub>2</sub>(g)是状态 I, 2CuO(s)是状态 II, Cu<sub>2</sub>O(s)是中间状态 III。由状态 I 直接变为状态 II 的焓变是  $\Delta H_1^\ominus$ 。由状态 I  $\rightarrow$  III  $\rightarrow$  II 两步的焓变分别是  $\Delta H_2^\ominus$  和  $\Delta H_3^\ominus$ 。因为焓变与路径无关,不论是一步反应,还是分两步进行,始态都是 2Cu(s)+O<sub>2</sub>(g),终态都是 2CuO(s),两种路径的焓变应该相等,即  $\Delta H_1^\ominus = \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus$ 。这种关系可用下图表示:

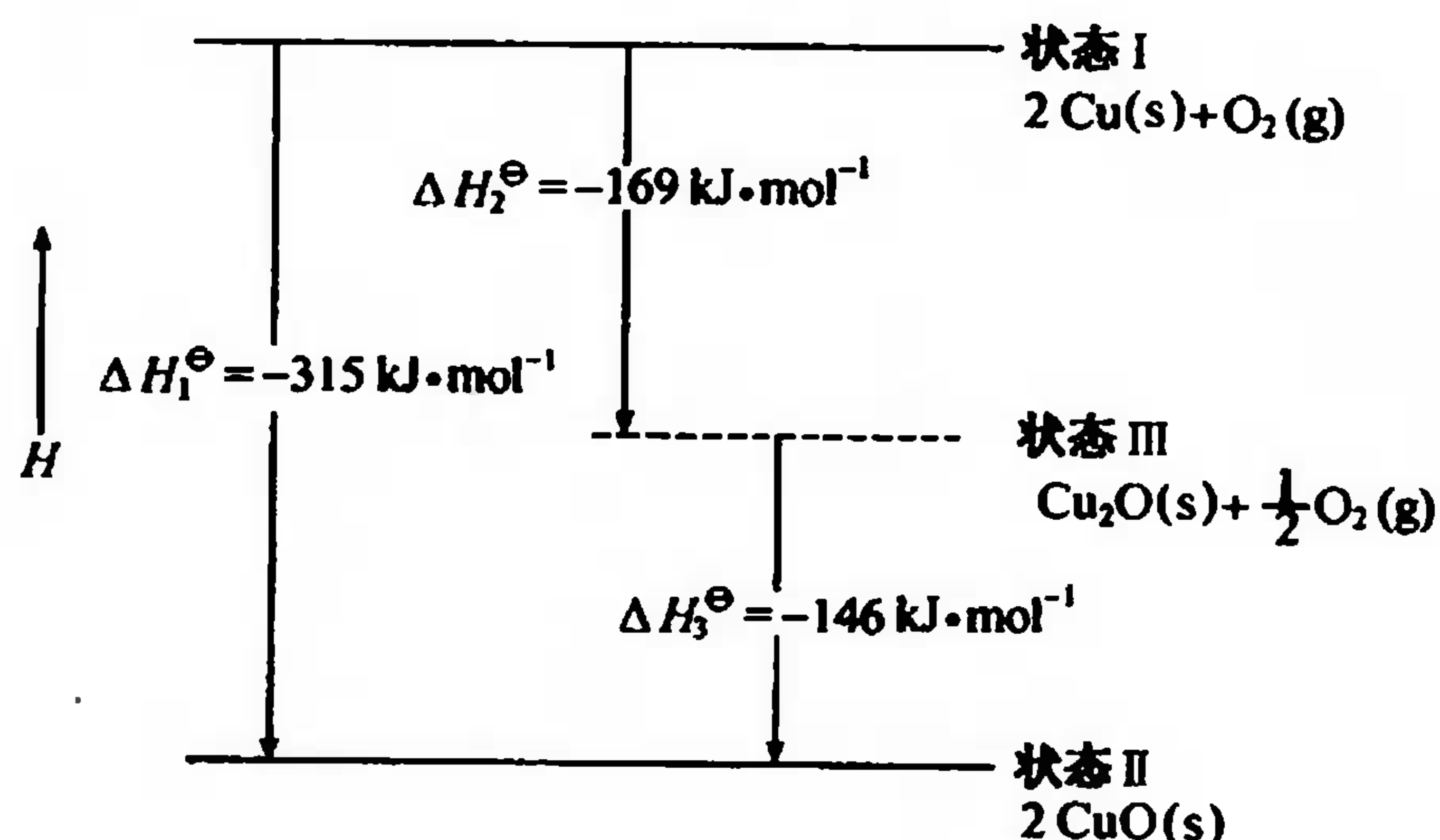


图 5.4 总反应的  $\Delta H$  等于分步反应  $\Delta H$  之和



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

**【例 5.6】** 已知下列两个反应热的实验值(298 K), 试求  $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO(g)}$  的  $\Delta H_3^\ominus = ?$



**解** 式① - 式② = 待求的反应式③。按热化学定律, 可知

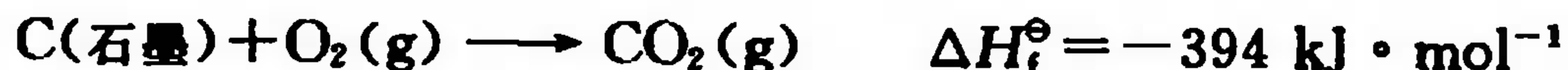
$$\Delta H_3^\ominus = \Delta H_1^\ominus - \Delta H_2^\ominus = [-394 - (-283)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

## 5.5 生成焓

(Enthalpy of Formation)

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



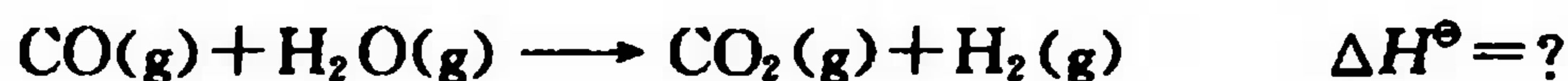
C(石墨) 和  $\text{O}_2(\text{g})$  都是稳定的单质, 它们化合生成 1 mol  $\text{CO}_2(\text{g})$  时的标准焓变是  $-394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 也可以说化合物  $\text{CO}_2(\text{g})$  的标准生成焓  $\Delta H_f^\ominus = -394 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

按生成焓定义可知, 稳定态单质本身的  $\Delta H_f^\ominus$  都等于零。一种元素若有几种结构性质不同的单质, 如石墨和金刚石是碳的两种单质



石墨是稳定的单质, 而金刚石则不是。磷有红磷、白磷之分, 白磷的  $\Delta H_f^\ominus = 0$ ; 而红磷的  $\Delta H_f^\ominus = -17.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同理,  $\text{O}_2(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = 0$ , 而  $\text{O}_3(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = +143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。总之, 生成焓并非另一个新概念, 而只是一种特定的  $\Delta H$ 。一种物质焓的绝对值  $H$  无法测定, 而生成焓是一种相对值, 有些是实验测定的, 有些则是间接计算的, 当知道了各种物质的生成焓, 我们就可以很容易地计算许多化学反应的焓变。例如 CO 和  $\text{H}_2\text{O}$  转化成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  是工业制  $\text{H}_2$  的重要反应, 在 298 K 的  $\Delta H^\ominus$  可由生成焓作如下计算。

<sup>①</sup> 也叫生成热 (heat of formation)。



这个总反应可分解为以下 4 个反应



这 4 步反应与总反应里的 4 种物质相关,  $\Delta H_1$ 、 $\Delta H_2$  和  $\Delta H_3$  分别是  $\text{CO(g)}$ 、 $\text{H}_2\text{O(g)}$  和  $\text{CO}_2\text{(g)}$  的生成焓, 第④步表示  $\text{H}_2\text{(g)}$  是稳定态单质, 按定义其生成焓等于零。反应式  $(\textcircled{3} + \textcircled{4}) - (\textcircled{1} + \textcircled{2}) = \text{总反应}$ , 所以上述反应在 298 K 的焓变:

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

由此可见, 任何一个反应的焓变等于生成物生成焓之和减去反应物生成焓之和

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

这是一个非常有用的关系式, 式中  $\nu_i$  表示化学反应中的计量系数。表 5.1 列举一些常见化合物在 298 K 的标准生成焓。本书附录 C.2 汇列了更多的标准生成焓数据, 它们的现行单位是  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 过去曾用  $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**【例 5.7】** 辛烷( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ )是汽油的主要成分, 它的燃烧反应如下, 试计算 100 g 辛烷燃烧时放出的热量(298 K)。



解 先由 298 K 的标准生成焓计算摩尔反应热

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ &= 8\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2\text{,g}) + 9\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O,l}) - \Delta H_f^\circ(\text{C}_8\text{H}_{18}\text{,l}) - 12.5\Delta H_f^\circ(\text{O}_2\text{,g}) \\ &= [8 \times (-394) + 9 \times (-286) - (-250) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{C}_8\text{H}_{18}$  的摩尔质量是  $114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以 100 g  $\text{C}_8\text{H}_{18}$  燃烧时所放热量:

$$Q = -5476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -4.80 \times 10^3 \text{ kJ}$$

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

由表 5.1 的数据可见, 绝大多数化合物的  $\Delta_f H_m^\circ$  是负值, 即单质形成化合物时是放热的。大多数化合物的  $\Delta_f H_m^\circ$  负值都在几百  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的量级, 有些化合物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  等的  $\Delta_f H_m^\circ$  在  $-1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  以上, 它们都是很稳定的化合物。只有少数化合物的  $\Delta_f H_m^\circ$  为正值, 如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{HI}$  等, 相对而言这类化合物都不稳定。不同化合物的  $\Delta_f H_m^\circ$  数据为什么有这



样大的差别呢? 学习“键焓”的概念,将有助于回答这个问题。

表 5.1 常见物质的标准生成焓(298 K)

化合物 <sup>*</sup>	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物 <sup>*</sup>	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物 <sup>*</sup>	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
AgCl(cr)	-127.0	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g)	-208.4	MgO(cr)(方镁石)	-601.6
AgBr(cr)	-100.4	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-277.6	Mg(OH) <sub>2</sub> (cr)	-924.5
AgI(cr)	-61.84	CH <sub>3</sub> COOH(l)	-484.3	MgSO <sub>4</sub> (cr)	-1284.9
AgNO <sub>3</sub> (cr)	-124.4	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-1139.7	MnO <sub>2</sub> (cr)	-520.0
Ag <sub>2</sub> O(cr)	-31.1	CuO(cr)	-157.3	NaCl(cr)	-411.2
AlCl <sub>3</sub> (cr)	-704.2	Cu <sub>2</sub> O(cr)	-168.6	NaOH(cr)	-425.6
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-1675.7	Cu <sub>2</sub> S(cr)( $\alpha$ )	-79.5	NH <sub>3</sub> (g)	-45.9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-1272.8	CuS(cr)	-53.1	NH <sub>4</sub> Cl(cr)	-314.4
BaCl <sub>2</sub> (cr)	-855.0	CuSO <sub>4</sub> (cr)	-771.4	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (cr)	-365.6
BaCO <sub>3</sub> (cr)	-1213.0	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O(cr)	-2279.65	NO(g)	+91.3
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (cr)	-768.2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)(赤铁矿)	-824.2	NO <sub>2</sub> (g)	+33.2
Ba(OH) <sub>2</sub> (cr)	-944.7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr)(磁铁矿)	-1118.4	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (g)	+11.1
BaSO <sub>4</sub> (cr)	-1473.7	HF(g)	-273.3	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+95.4
CaF <sub>2</sub> (cr)	-1228.0	HCl(g)	-92.3	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+50.6
CaCl <sub>2</sub> (cr)	-795.4	HBr(g)	-36.3	NiO(cr)	-240.6
CaCO <sub>3</sub> (cr)	-1207.6	HI(g)	+26.5	PbCl <sub>2</sub> (cr)	-359.4
CaO(cr)	-634.9	HNO <sub>3</sub> (l)	-174.1	PbO(cr)(黄)	-217.3
Ca(OH) <sub>2</sub> (cr)	-985.2	H <sub>2</sub> O(g)	-241.8	PbO <sub>2</sub> (cr)	-277.4
CaSO <sub>4</sub> (cr)	-1434.5	H <sub>2</sub> O(l)	-285.83	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr)	-718.4
CCl <sub>4</sub> (l)	-128.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.8	PCl <sub>3</sub> (g)	-287.0
CH <sub>4</sub> (g)	-74.6	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (aq)	-191.17	PCl <sub>5</sub> (g)	-374.9
CH <sub>3</sub> OH(l)	-239.2	H <sub>2</sub> S(g)	-20.6	SiCl <sub>4</sub> (l)	-687.0
CO(g)	-110.5	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (l)	-814.0	SiF <sub>4</sub> (g)	-1615.6
CO <sub>2</sub> (g)	-393.5	HgO(cr)(红)	-90.8	SiO <sub>2</sub> (cr)(石英)	-910.7
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+227.4	HgS(cr)(红)	-58.2	SnCl <sub>2</sub> (cr)	-325.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+52.4	KCl(cr)	-436.5	SnO(cr)	-280.7
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	-84.0	KBr(cr)	-393.80	SnO <sub>2</sub> (cr)	-577.6
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	-103.8	KI(cr)	-327.9	SO <sub>2</sub> (g)	-296.8
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)	-124.73	KClO <sub>3</sub> (cr)	-397.7	SO <sub>3</sub> (g)	-395.7
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (l)	+49.1	KOH(cr)	-424.6	ZnO(cr)	-350.5
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> (g)	+82.9	KMnO <sub>4</sub> (cr)	-837.2	ZnS(cr)(纤锌矿)	-192.6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> (g)(环己烷)	-123.1	MgCO <sub>3</sub> (cr)(菱镁石)	-1095.8	ZnS(cr)(闪锌矿)	-206.0

\* 化学式后括号中 g 为气态, l 为液态, cr 为晶态, 也常用 s 表示固态

## 5.6 键 焓

(Bond Enthalpy)

化学变化过程中参与反应的各原子的原子核及内层电子都没有变化, 惟它们的部分外层

电子之间的结合方式发生改变,或者说发生了化学键的改组。化学变化的热效应就来源于化学键改组时键焓的变化,键焓<sup>①</sup>是指:在温度  $T$  与标准压力时,气态分子断开 1 mol 化学键的焓变。我们通常用缩写符号 BE 代表键焓,也可用符号  $EH_m^\ominus$  表示。

对双原子分子而言,键焓和键的分解能是相等的。如



而在 1 个  $H_2O(g)$  分子含有 2 个 O—H 键,断开第一个 O—H 键和断开第二个 O—H 键的焓变是不一样的,在 298K 时,



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

键焓越大,表示要断开这种键时需吸收的热量越多,即原子间结合力越强;反之,键焓越小,即原子间结合力越弱。相比之下,上述三种双原子分子的化学键之中 H—F 键最强, F—F 键最弱。 $F_2$  在 1000 °C 左右就有明显分解,而 HF 在 5000 °C 仍无明显分解。

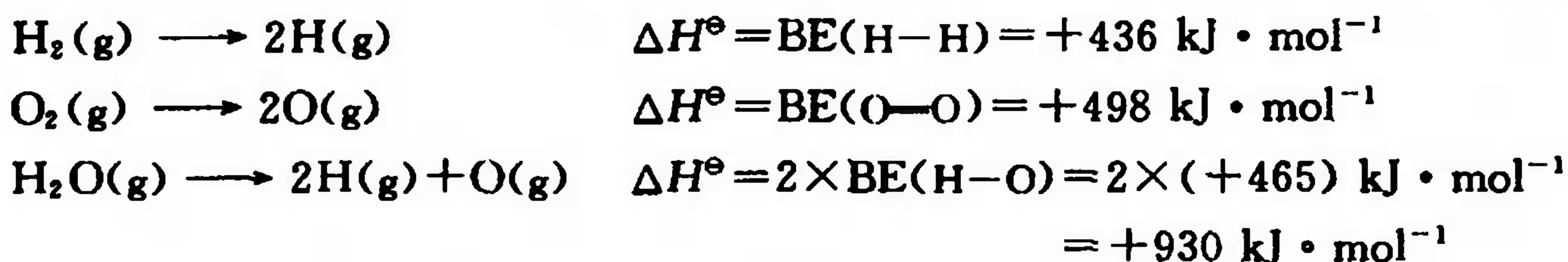
表 5.2 常见化学键的键焓(298 K,  $p^\ominus$ )

$\frac{BE(X-Y)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	H	F	Cl	Br	I	O	S	N	P	C	Si
单键	H	436									
	F	570	159								
	Cl	432	256	243							
	Br	366	280	218	193						
	I	298	271	211	179	151					
	O	465	184	205	—	201	138				
	S	364	340	272	214	—	—	264			
	N	389	272	201	243	201	201	247	159		
	P	318	490	318	272	214	352	230	300	214	
	C	415	486	327	276	239	343	289	293	264	344
	Si	320	540	360	289	214	368	226	—	214	281
双键	C=C	615		C=N	620	C=O	708	C=S		578	
	O=O	498		N=N	419	S=O	518	S=S		425	
叁键	C≡C	812		N≡N	945	C≡N	879	C≡O		1076	

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

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





问:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H^\circ = ?$

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

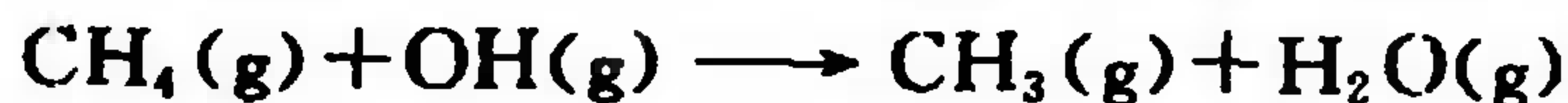
$$\begin{aligned}
\Delta H &= - \sum \text{BE}(\text{生成物}) + \sum \text{BE}(\text{反应物}) \\
&= - \left[ \sum \text{BE}(\text{生成物}) - \sum \text{BE}(\text{反应物}) \right] = - \Delta(\sum \text{BE}) \quad (5.10)
\end{aligned}$$

把已知的键焓数据代入(5.10)式, 得

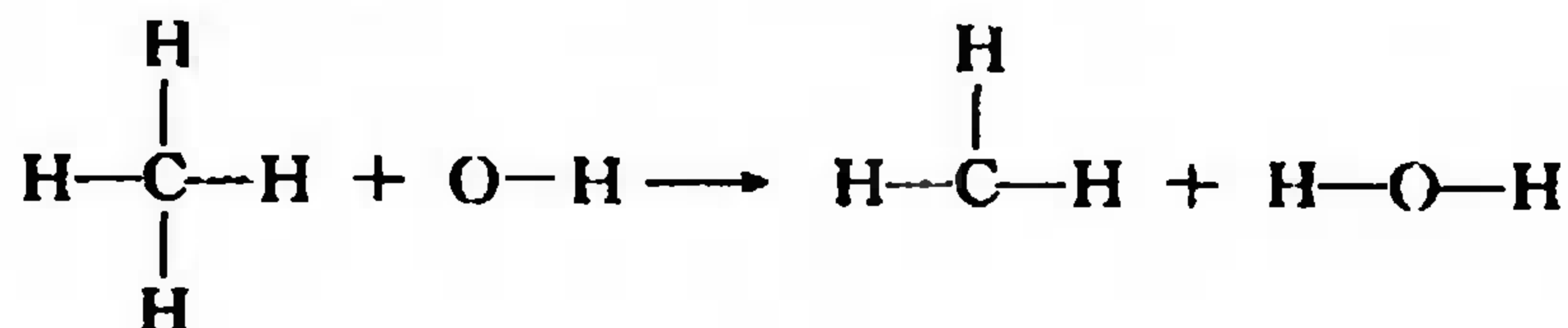
$$\begin{aligned}
\Delta H^\circ &= - \left[ 2 \times \text{BE}(\text{H}-\text{O}) - \text{BE}(\text{H}-\text{H}) - \frac{1}{2} \times \text{BE}(\text{O}=\text{O}) \right] \\
&= (-930 + 436 + \frac{1}{2} \times 498) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

这个反应的  $\Delta H^\circ$  其实也就是  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\circ$ 。查表 5.1,  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的标准生成焓为  $-242 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这与由键焓计算结果相当吻合。由此, 我们又可以从微观化学键键焓的角度去理解宏观反应热的实质。

氢和氧化合生成水的反应热可以直接测定, 当然没有必要从键焓去求算, 仅以此为例说明键焓的意义。实际上倒是由  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的生成焓来推算 H—O 键焓的。有了这些键焓数据, 我们可以对某些无法从  $\Delta H_f^\circ$  求反应热的情况进行估算。例如, 反应



是  $\text{CH}_4$  燃烧机理的一个中间步骤, 其中涉及 2 个自由基(free radicals), 自由基的  $\Delta H_f^\circ$  不易得到, 但我们可用键焓估算反应热。上述过程中化学键改组的情况为:



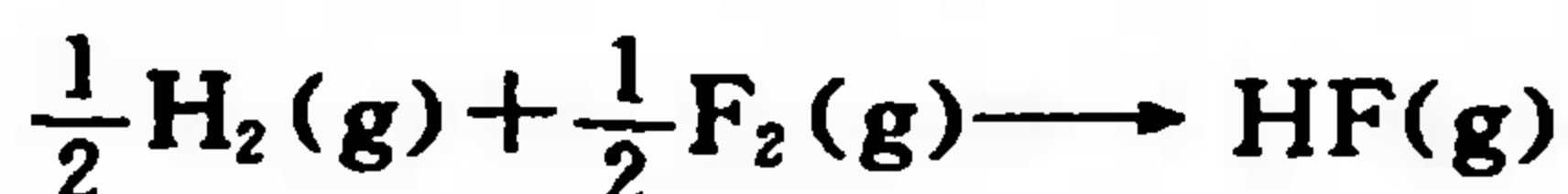
该反应实际上是断开 1 mol C—H 键, 生成 1 mol H—O 键, 由键焓估算其焓变:

$$\Delta H^\circ(298 \text{ K}) = -[\text{BE}(\text{H}-\text{O}) - \text{BE}(\text{C}-\text{H})] = (-465 + 415) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

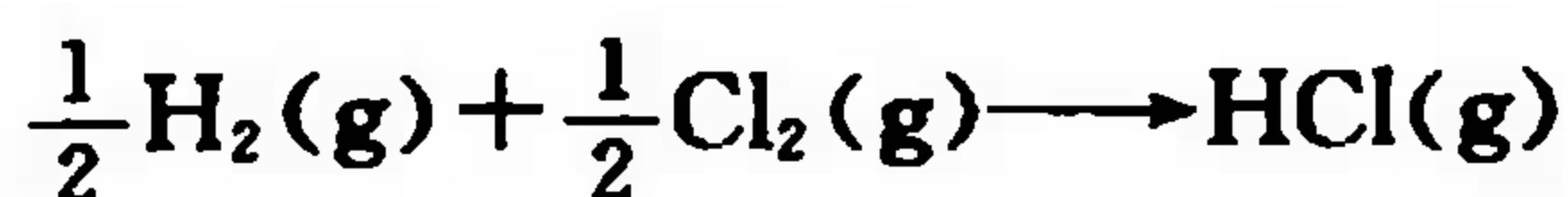
**【例 5.8】** 能否由键焓直接求  $\text{HF}(\text{g})$ ,  $\text{HCl}(\text{g})$ ,  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  以及  $\text{CH}_4(\text{g})$  的标准生成焓? 如可能, 将计算结果与表 5.1 所列数值比较。

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



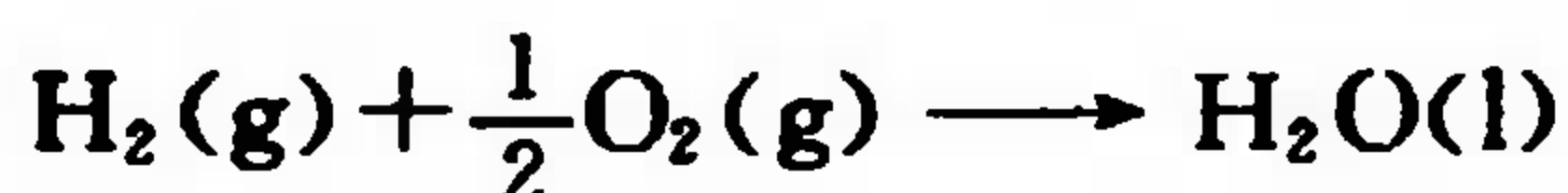
$$\Delta H^\circ = -\Delta(\sum \text{BE}) = -\left[\text{BE}(\text{H}-\text{F}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{F}-\text{F}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{H}-\text{H})\right]$$

$$= -\left(570 - \frac{1}{2} \times 159 - \frac{1}{2} \times 436\right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H^\ominus = -\Delta(\sum \text{BE}) = -\left[\text{BE}(\text{H}-\text{Cl}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{Cl}-\text{Cl}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{H}-\text{H})\right]$$

$$= -\left(432 - \frac{1}{2} \times 243 - \frac{1}{2} \times 436\right) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



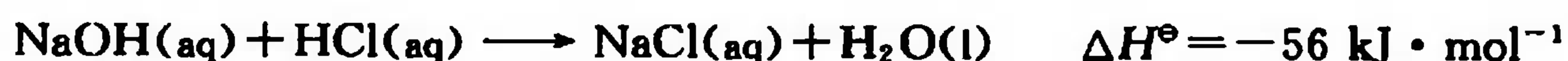
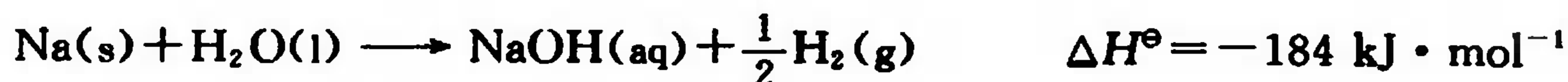
不能从 BE 直接计算反应热, 因为  $\text{H}_2\text{O}$  是液态。



不能由 BE 直接计算反应热, 因为 C 是固态。

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

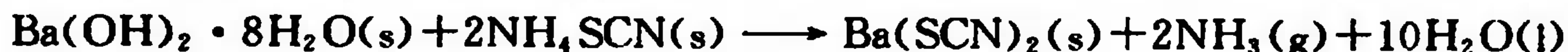
以上几节讨论了焓的意义, 焓变的直接测量、间接求算以及由键焓的估算。焓变确实是研究化学反应的重要数据。在 19 世纪中叶 Berthelot 和 Thomson 等人曾主张用焓变来判断反应发生的方向。放热反应, 体系能量降低, 应该能自发进行。例如在 298 K 时



这些放热反应确实均可自发进行。又如,  $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  不能自发化合生成 NO, CO 也不可能自发分解成 C 和  $\text{O}_2$ , 它们都是吸热反应。



这类实例还可以列举许多, 说明用  $\Delta H$  作为判别反应进行方向的因素是有它正确合理的方面。但是我们也可列举一些能自发进行的吸热过程, 例如当我们将  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  放在锥形瓶里一起剧烈振荡时, 会感到锥形瓶变凉, 打开瓶盖时能闻到氨味, 并可使湿的红石蕊试纸变蓝, 这一切说明下述反应



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



## 5.7 熵

(Entropy)

熵是另一种热力学状态函数,可以定性地初浅地把熵看做体系混乱度(或有序度)的量度。什么是混乱度呢?图 5.5 状态 I 的黑球代表糖分子(溶质),白球代表水分了(溶剂),糖块刚放进水里时,糖分子、水分子的排列都比较有秩序。慢慢地糖溶于水变成了状态 II,即形成糖的水溶液,这两种分子如因相对位置不同而产生的不同微观状态的数目,比状态 I 要多得多,相比之下状态 II 比状态 I 混乱度大(或有序度小)。混乱度与体系中可能存在的微观状态数目有关。微观状态数目可用符号  $\Omega$  表示。一个体系的混乱度越大,熵值就越大。熵用符号  $S$  表示,可将  $S$  表达为  $\Omega$  的函数

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

也可以说熵是微观状态数目的量度。

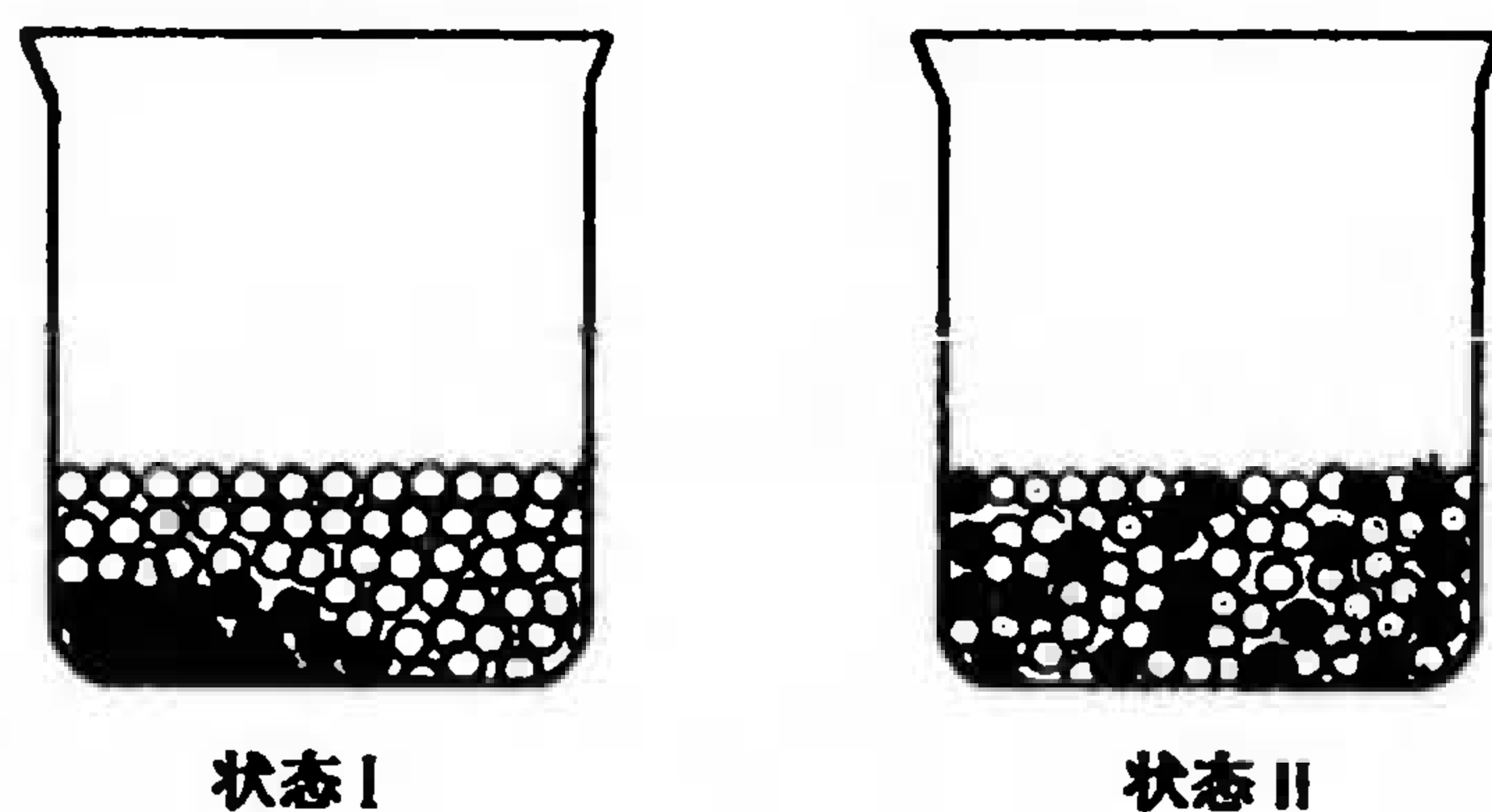


图 5.5 由状态 I 变成状态 II,混乱度增加

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

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

同一种状态的  $\text{H}_2\text{O}$  分子,温度越低,微粒的运动速率越慢,自由活动的范围也越小,混乱度就减小(或有序度增大),熵也减小。温度降低到热力学零度,所有微粒都位于理想的晶格点上,这是理想的有序状态,任何理想晶体在热力学零度时,熵都等于零 $^{\textcircled{2}}$ 。随温度升高熵逐渐增大,熵的增加与该物质的比热、摩尔质量、温度、熔化热、气化热等性质有关,各种物质在热力学标准状态的熵是可以根据实验数据、按一定规律计算的,也可以按统计力学方法计算。对 1 mol 物质在标准态所计算出的熵叫标准熵,符号是  $S_{\text{m}}^{\ominus}$ ,单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,过去曾用  $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,有时也曾用 e. u. (entropy unit) 作为单位。具体计算将在物理化学课程中再介绍。表 5.3 列举一些常见物质的标准熵  $S_{\text{m}}^{\ominus}$ 。

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

$$S=k \ln \Omega$$

式中:  $k$  是 Boltzmann 常数,且  $k=R/N_{\text{A}}$ ,  $R$  是摩尔气体常数,  $N_{\text{A}}$  是 Avogadro 常数。

$^{\textcircled{2}}$  这是热力学第三定律的一种表述。

表 5.3 常见物质的标准熵(298 K)

固 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	液 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	气 体	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
C(金刚石)	2.34	Hg	175.0	He	126.04
C(石墨)	5.7	Br <sub>2</sub>	152.2	Ar	154.73
Si	18.8	H <sub>2</sub> O	69.91	H <sub>2</sub>	130.7
Fe	27.3	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	109.6	N <sub>2</sub>	191.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (赤铁矿)	87.4	CH <sub>3</sub> OH	126.8	O <sub>2</sub>	205.2
Na	51.3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	161	F <sub>2</sub>	202.8
NaCl	72.1	HCOOH	129.0	Cl <sub>2</sub>	223.1
KCl	82.6	CH <sub>3</sub> COOH	159.8	NO	210.8
CaO	38.1	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	173.4	NO <sub>2</sub>	240.1
CaSO <sub>4</sub>	106.5	<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	357.7	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	304.2
CuSO <sub>4</sub>	109.2	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	178	CO	197.7
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O	300.4	CCl <sub>4</sub>	216.4	CO <sub>2</sub>	213.8

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

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

物 质	H <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub>	Na	I <sub>2</sub>
$\frac{S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	188.8(g) 69.91(l)	245.5(g) 152.2(l)	57.9(l) 51.3(s)	260.7(g) 116.1(s)

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

物 质	F <sub>2</sub> (g)	Cl <sub>2</sub> (g)	Br <sub>2</sub> (g)	I <sub>2</sub> (g)
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	38.0	70.9	159.8	253.8
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	202.8	223.1	245.5	260.7
物 质	CH <sub>4</sub> (g)	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> (g)	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> (g)	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> (g)
$M/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	16.0	30.1	44.1	58.1
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	186.3	229.2	270.3	310

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

物 质	O	O <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	161	205.2	238.9
物 质	N	NO	NO <sub>2</sub>
$S_m^\ominus/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	153	210.8	240.1



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

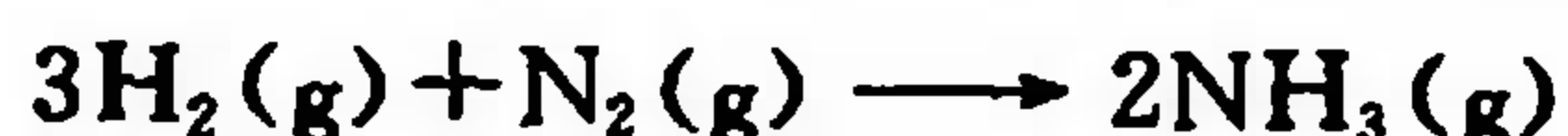
(5) 同一种物质, 其熵随着温度升高而增大。因为温度升高, 动能增加, 微粒运动的自由度增加, 熵相应增大。如  $\text{CS}_2(\text{l})$  在 161 K 和 298 K 时  $S_m^\ominus$  分别是 103 和 150  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

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

知道了各种物质的标准熵( $S_m^\ominus$ , 或简写  $S^\ominus$ ), 我们就很容易计算化学变化的标准熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$  或简写成  $\Delta S^\ominus$ )。熵是状态函数, 为广度量, 所以热化学定律的计算方法同样适用于熵变计算。

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

例如



$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus(298 \text{ K}) &= 2 \times S^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - [3 \times S^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) + 1 \times S^\ominus(\text{N}_2, \text{g})] \\ &= [2 \times 192.8 - (3 \times 130.7 + 1 \times 191.6)] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -198.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

又如



$$\begin{aligned} \Delta S^\ominus(298 \text{ K}) &= S^\ominus(\text{NH}_4^+, \text{aq}) + S^\ominus(\text{Cl}^-, \text{aq}) - S^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) \\ &= (113.4 + 56.5 - 94.6) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= +75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

表 5.4 列举若干反应的  $\Delta S^\ominus$ 。比较这些数据可见: 凡气体计量系数增加的反应( $\Delta n > 0$ ),  $\Delta S^\ominus$  都是正的(熵增); 而气体计量系数减少的反应,  $\Delta S^\ominus$  都是负的(熵减)(这是因为气体的  $S^\ominus$  都比液体或固体的大得多的缘故); 气体计量系数不变的反应( $\Delta n = 0$ ),  $\Delta S^\ominus$  总是很小的。对于没有气体参加的反应, 一般规律是反应中物质计量系数增加, 混乱度增加,  $\Delta S^\ominus$  即为正的。

表 5.4 若干反应的标准熵变

化 学 反 应	$\frac{\Delta_r S_m^\ominus}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	$\Delta n_g$	$\Delta n_s$
$2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+558.7	+3	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	+15.5	0	—
$\text{CaO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g}) \longrightarrow \text{CaSO}_4(\text{s})$	-188.4	-1	—
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$	-198.1	-2	—
$\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}(\text{g})$	+24.8	0	—
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$	+176.0	+1	—
$\text{PbI}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{I}_2(\text{s})$	+5	—	+1
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \longrightarrow \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$	+75.3	—	+1
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	+158.4	—	+5

凡涉及气体计量系数变化的反应, 压力对熵变有明显影响, 所以压力条件必须强调, 标准熵  $S_m^\ominus$  和标准熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$  分别代表体系处于标准状态下的有关数据。而温度对化学反应熵变的

影响不大,因为物质的熵虽随温度升高而增大,但当温度升高时,生成物和反应物的熵都随之增大,故反应的熵变随温度的变化就很小。在实际应用时,在一定温度范围内可忽略温度对反应熵变的影响<sup>①</sup>。

熵变也可以从宏观热力学的角度来定义。19 世纪人们在广泛使用热机的基础上,总结提出关系式

$$dS = \frac{Q_r}{T} \quad \text{或} \quad Q_r = T dS \quad (5.12)$$

其中  $Q_r$  是可逆过程中所吸收的热量(见 p. 87),体系的熵变( $dS$ )等于该可逆过程所吸收的热( $Q_r$ )除以温度( $T$ ),“熵”即由其定义“热温商”而得名。 $T$  和  $dS$  的乘积等于可逆过程所吸收的热。 $T dS$  也可看做功的一种形式,因为  $T$  是强度量,  $dS$  是广度量。有关热温商的详细内容将由后继课程介绍。

“体系”<sup>②</sup>有自发倾向于混乱度增加(即熵增)的趋势,这是自然界的普遍规律。故除焓变外,体系混乱度的变化(熵变)也是讨论反应自发性问题时必须考虑的因素。例如,固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于水而成溶液是熵增的过程,  $\text{BaCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{SCN}$  两种固体起反应放出氨气也是熵增过程,这些变化虽都吸热,从  $\Delta H$  的角度看似不能自发进行,但从  $\Delta S$  角度看却是混乱度增加的熵增过程。事实上,上述两个变化都是自发过程。可见,  $\Delta S$  也是判别反应自发性的一种因素。但是我们也可列举体系熵减而变化仍能自发进行的例证,例如在  $-10^\circ\text{C}$  的液态水会自动结冰变成固态,由液态变固态是熵减的过程,但它是放热过程,  $\Delta H$  为负。又例如,在一定温度与压力下过饱和水溶液中  $\text{K}^+(\text{aq})$  和  $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  能自发结晶生成  $\text{KNO}_3$  晶体,它是熵减而放热的过程;乙烯单体自发聚合为聚乙烯也是体系熵减而放热的过程。由此可以看到,只是根据体系的熵变不能对反应的自发性作出正确判断。化学反应的  $\Delta H$  和  $\Delta S$  都是与反应自发性有关的因素,但都不能独立作为反应自发性的判据,只有把焓变、熵变这两种因素综合考虑,才能得出正确的结论<sup>③</sup>。Gibbs 自由能  $G$  就是包含  $H$  和  $S$  的另一种热力学函数,体系的 Gibbs 自由能变化  $\Delta G$  才是等温、等压条件下,化学反应自发性的正确判据。

## 5.8 Gibbs 自由能

### (Gibbs Free Energy)

$\Delta H$  和  $\Delta S$  是考虑化学反应自发性的两个方面。1876 年, Gibbs 提出一个把焓和熵归并在

① 同理,化学反应的焓变随温度的变化也是很小的,在一定温度范围内,可忽略温度对焓变的影响。

② 严格地说是指“和环境没有物质交换也没有能量交换的体系”,这种体系叫做“孤立体系”(isolated system)。

③ 要正确判断反应的自发性,必须综合考虑体系的  $\Delta H$  和  $\Delta S$ 。在热力学里,也可以把体系的熵变( $\Delta S_{\text{体}}$ )和环境的熵变( $\Delta S_{\text{环}}$ )综合在一起,称之为总熵变

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}}$$

孤立体系总熵变是自发性的判据,凡  $\Delta S_{\text{总}} > 0$  的过程必定自发,或者说:总熵增的过程必定是自发的。正文中举例都是指  $\Delta S_{\text{体}}$ ,而  $\Delta S_{\text{环}}$  未加考虑。 $\Delta S_{\text{环}}$  往往和体系的  $\Delta H$  有关。如水结冰时,体系熵减( $\Delta S_{\text{体}} < 0$ ),结冰过程中体系放热,即环境吸热而熵增( $\Delta S_{\text{环}} > 0$ )。当  $\Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} = \Delta S_{\text{总}} > 0$  时,结冰过程就能自动发生。有关“熵增原理”的确切论述还涉及热力学的一些其他概念,但都已超出本教程的范围。



一起的热力学函数,称之为 Gibbs 自由能,也曾称为自由焓,用符号  $G$  表示,其定义为

$$G = H - TS^{\text{①}}$$

根据以上定义,等温变化过程的 Gibbs 自由能变化

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (5.13)$$

(5.13)式叫 Gibbs-Helmholtz 方程。在化学研究工作中,这是一个非常重要而实用的方程。

由于  $H$ 、 $T$ 、 $S$  都是状态函数,所以  $G$  也是状态函数,它具有状态函数的各种特点。 $G$  为广度量,可用热化学定律的方法计算。各种物质都有各自的标准 Gibbs 生成自由能,这是指在标态与温度  $T$  条件下,由稳定态单质生成 1 mol 化合物(或非稳定态单质或其他形式的物种)时的 Gibbs 自由能变,符号为  $\Delta_f G_m^\ominus(T)$ ,简写符号为  $\Delta G_f^\ominus(T)$ ,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。表 5.5 列举一些常见物质在 298 K 时的  $\Delta_f G_m^\ominus$ 。

由表 5.5 数据,可见绝大多数物质的标准 Gibbs 生成自由能都是负的,只有少数物质是正的,这和标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  的情况是相似的。利用各种物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$ (简写为  $\Delta G_f^\ominus$ ),可以计算化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ (简写  $\Delta G^\ominus$ ):

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (5.14)$$

例如在标态和 298 K 下,1 mol 甲烷燃烧时,  $\Delta G^\ominus = -818.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,可以由表 5.5 的  $\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  及  $\text{H}_2\text{O}$  的  $\Delta G_f^\ominus$  求算。

$$\begin{aligned} \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) &\longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \\ \Delta G^\ominus &= \Delta G_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 \times \Delta G_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - [\Delta G_f^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) + 2 \times \Delta G_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] \\ &= [-394.4 + 2 \times (-237.13) - (-50.5) + 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -818.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1 mol  $\text{CH}_4$  燃烧过程中自由能降低  $818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的意义究竟是什么?

在等温、等压条件下化学反应的 Gibbs 自由能变化是焓变和熵变的综合效应,即

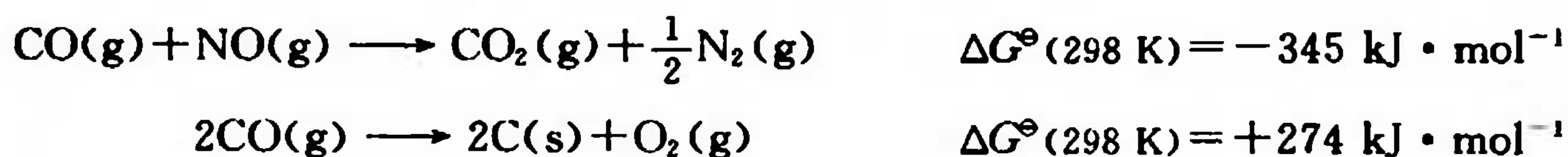
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{在 } T \text{ K})$$

(1) 若  $\Delta H < 0$ ,  $\Delta S > 0$  时,  $\Delta G$  必定是负值,即焓降、熵增的化学反应,  $\Delta G < 0$ ,能自发进行;

(2) 反之,若  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S < 0$  时,  $\Delta G$  必定是正值,即焓增、熵降的化学反应,  $\Delta G > 0$ ,不能自发进行;

(3) 若  $\Delta G = 0$ ,体系处于平衡状态。

所以,我们可以用  $\Delta G$  是正、还是负来判别反应的自发性。如上述  $\text{CH}_4$  燃烧反应  $\Delta G^\ominus < 0$ ,可以判定该反应在标态、298 K 条件下可以自发进行。又如,已知在 298 K 时



前者  $\Delta G^\ominus < 0$ ,即在 298 K 及标态条件下有毒气体 CO 和 NO 能自发起反应变成无害的  $\text{CO}_2$

① 焓  $H$  减去  $TS$  定义为 Gibbs 自由能  $G$ ,内能  $U$  减去  $TS$  定义为 Helmholtz 自由能  $A$ ,即

$$G = H - TS$$

$$A = U - TS$$

但  $H - TS$ 、 $U - TS$  在不同的书刊中曾用过不同的符号和名称,在阅读参考书时务请注意,以免混淆。

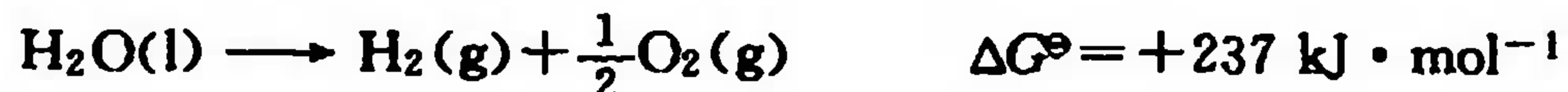
和  $N_2$ ; 而后者  $\Delta G^\ominus > 0$ , 表示在 298 K 及标态下 CO 不可能自发分解为 C 和  $O_2$ 。

表 5.5 常见物质的标准 Gibbs 生成自由能 (298 K)

化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
AgBr(cr)	-96.9	CuO(cr)	-129.7	MnO <sub>2</sub> (cr)	-465.1
AgCl(cr)	-109.8	Cu <sub>2</sub> O(cr)	-146.0	NaCl(cr)	-384.1
Ag <sub>2</sub> O(cr)	-11.2	CuS(cr)( $\alpha$ )	-53.7	NaOH(cr)	-379.5
AgNO <sub>3</sub> (cr)	-33.4	CuSO <sub>4</sub> (cr)	-662.2	NH <sub>3</sub> (g)	-16.4
AlCl <sub>3</sub> (cr)	-628.0	CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O(cr)	-1880.04	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> (cr)	-183.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)( $\alpha$ )	-1582.3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)(赤铁矿)	-742.2	NO(g)	+87.6
BaCl <sub>2</sub> (cr)	-806.7	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (cr)(磁铁矿)	-1015.4	NO <sub>2</sub> (g)	+51.3
BaCO <sub>3</sub> (cr)	-1134.4	HCl(g)	-95.3	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+159.4
BaSO <sub>4</sub> (cr)	-1362.2	HF(g)	-275.4	N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (l)	+149.3
CaCO <sub>3</sub> (cr)	-1129.1	HI(g)	+1.7	NiO(cr)	-211.7
CaO(cr)	-603.3	HNO <sub>3</sub> (l)	-80.7	PbCl <sub>2</sub> (cr)	-317.9
Ca(OH) <sub>2</sub> (cr)	-897.5	H <sub>2</sub> O(g)	-228.6	PbO(cr)(黄)	-187.9
CaSO <sub>4</sub> (cr)	-1322.0	H <sub>2</sub> O(l)	-237.13	PbO <sub>2</sub> (cr)	-217.3
CH <sub>4</sub> (g)	-50.5	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-120.4	PCl <sub>3</sub> (g)	-267.8
CH <sub>3</sub> CHO(l)	-127.6	H <sub>2</sub> S(g)	-33.4	PCl <sub>5</sub> (g)	-305.0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH(l)	-174.8	HgO(cr)(红)	-58.5	SiO <sub>2</sub> (cr)(石英)	-856.3
CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub> (l)	-156	HgS(cr)(红)	-50.6	SiF <sub>4</sub> (g)	-1572.8
CO(g)	-137.2	KCl(cr)	-408.5	SiCl <sub>4</sub> (g)	-619.8
CO <sub>2</sub> (g)	-394.4	KClO <sub>3</sub> (cr)	-296.3	SnO(cr)	-251.9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (g)	+209.9	KMnO <sub>4</sub> (cr)	-737.6	SO <sub>2</sub> (g)	-300.1
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (g)	+68.4	MgCl <sub>2</sub> (cr)	-591.8	SO <sub>3</sub> (g)	-371.1
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (g)	+129.7	MgCO <sub>3</sub> (cr)(菱镁石)	-1012.1	TiO <sub>2</sub> (cr)	-888.8
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (l)	+124.5	MgO(cr)(方镁石)	-569.3	ZnO(cr)(纤锌矿)	-320.5
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (g)	+17.3	Mg(OH) <sub>2</sub> (cr)	-833.5	ZnS(cr)(闪锌矿)	-201.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (cr)	-1058.1	MgSO <sub>4</sub> (cr)	-1170.6		

作为反应自发性判据的  $\Delta G$  适用于任意温度及压力条件, 而由 298 K 温度的标准 Gibbs 生成自由能计算的  $\Delta G^\ominus$ , 则是指反应物、生成物都处于标态和 298 K 的条件下。  $\Delta G$  与  $\Delta G^\ominus$  的关系将在本书第 6.2 节中讨论。本章例题暂用  $\Delta G^\ominus$  作为判据。

$\Delta G$  的物理意义还可从另一方面了解。 $\Delta G_f^\circ$  表示在等温等压条件下体系与环境交换的最大其他功  $W'$ , 即  $\Delta G = W'$ 。如  $\text{CH}_4$  燃烧反应的  $\Delta G^\circ = -818 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 表示在 298 K 及标态条件下, 1 mol  $\text{CH}_4$  在理想的可逆燃料电池中最多能输出 818 kJ 的功; 在内燃机中 1 mol  $\text{CH}_4$  燃烧所输出的功一般只有 200 kJ; 而 1 mol  $\text{CH}_4$  在高效率的燃料电池中可输出功 700 kJ。任何人不可能找到一种方法, 使 1 mol  $\text{CH}_4$  燃烧时所输出的功大于 818 kJ。又如在 298 K,  $\text{H}_2\text{O}$  分解成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  时



在此,  $\Delta G^\circ > 0$  表示  $\text{H}_2\text{O}$  在室温不能自发地变成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ , 必须通电电解 (即对体系作电功), 水才能分解。 $\Delta G^\circ = +237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  表示至少要输入 237 kJ 的电功才能电解 1 mol 的水, 事实上需要的电功总是大于 237 kJ。

$\Delta G = W'$  关系式可从热力学第一定律和第二定律导出:

第一定律的数学式

$$\Delta U = Q + W$$

若是等温可逆过程, 则作功最大

$$\Delta U = Q_r + W$$

体系所作的功在等压条件下可以分为体积功及其他功

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

将 (5.7) 式  $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$  代入

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

由第二定律知  $Q_r = T\Delta S$  (等温), 代入

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

将 (5.13) 式  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  代入

$$\Delta G = W' \quad (\text{等温、等压})$$

综上所述, Gibbs 自由能的数学表达式是  $G = H - TS$ ,  $\Delta G = W'$ , Gibbs 自由能降低的物理意义是等温、等压条件下, 体系在可逆过程中所作最大其他功。若  $W' < 0$ , 即体系能对环境作功, 此时  $\Delta G < 0$ , 反应能自发进行; 反之,  $W' > 0$ , 环境需要对体系作功, 此时  $\Delta G > 0$ , 反应不能自发进行。

在使用  $\Delta G$  数据时, 还必须注意“温度与压力的影响”。前一节曾说过化学反应的  $\Delta H$  和  $\Delta S$  随温度的变化一般是很小的, 可以忽略。但  $\Delta G$  随温度压力是有明显变化的<sup>①</sup>。表 5.6 以  $\text{CaCO}_3$  分解为例说明温度、压力对  $\Delta G$  的影响。当外界压力等于标态时, 即  $\text{CaCO}_3$  分解后  $\text{CO}_2(\text{g})$  的平衡压力也处于标态。利用表 5.5 的数据, 可以计算 298 K 的  $\Delta G^\circ$ 。

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ &= \Delta G_f^\circ(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta G_f^\circ(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta G_f^\circ(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= [-603 - 394 - (-1129)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +132 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

表 5.6 反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \longrightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $\Delta G$  随温度与压力的变化

$\frac{\Delta G}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	压力	$p/\text{kPa}$			
		$1 \times 10^2$	1	$1 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-4}$
温度 $T/\text{K}$					
298		+132	+121	+109	+98
473		+104	+86	+67	+50
673		+72	+47	+20	-5
873		+40	+8	-27	-60
1073		+8	-32	-75	-114
1273		-24	-71	-122	-169

① 在化学反应中  $\Delta_r H_m^\circ(T)$  和  $\Delta_r S_m^\circ(T)$  随温度变化很小, 可省略  $(T)$ 。但  $\Delta_r G_m^\circ(T)$  随温度有明显变化, 所以一般仍注明温度为好。



在 298 K 由  $\Delta G^\ominus$  计算得  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta G^\ominus > 0$ , 说明该反应在此条件下不能自动发生。事实确实如此, 石灰石的主要成分是  $\text{CaCO}_3$ , 在常温常压下它是很稳定的物质。由表 5.6 数据可见, 当  $p = 100 \text{ kPa}$  时, 随温度升高,  $\Delta G$  逐渐减小; 到 1100 K, 就接近于零; 而到 1273 K,  $\Delta G$  变为负值, 此时  $\text{CaCO}_3$  分解反应已变为能自发进行了。这就是在敞口石灰窑中所发生

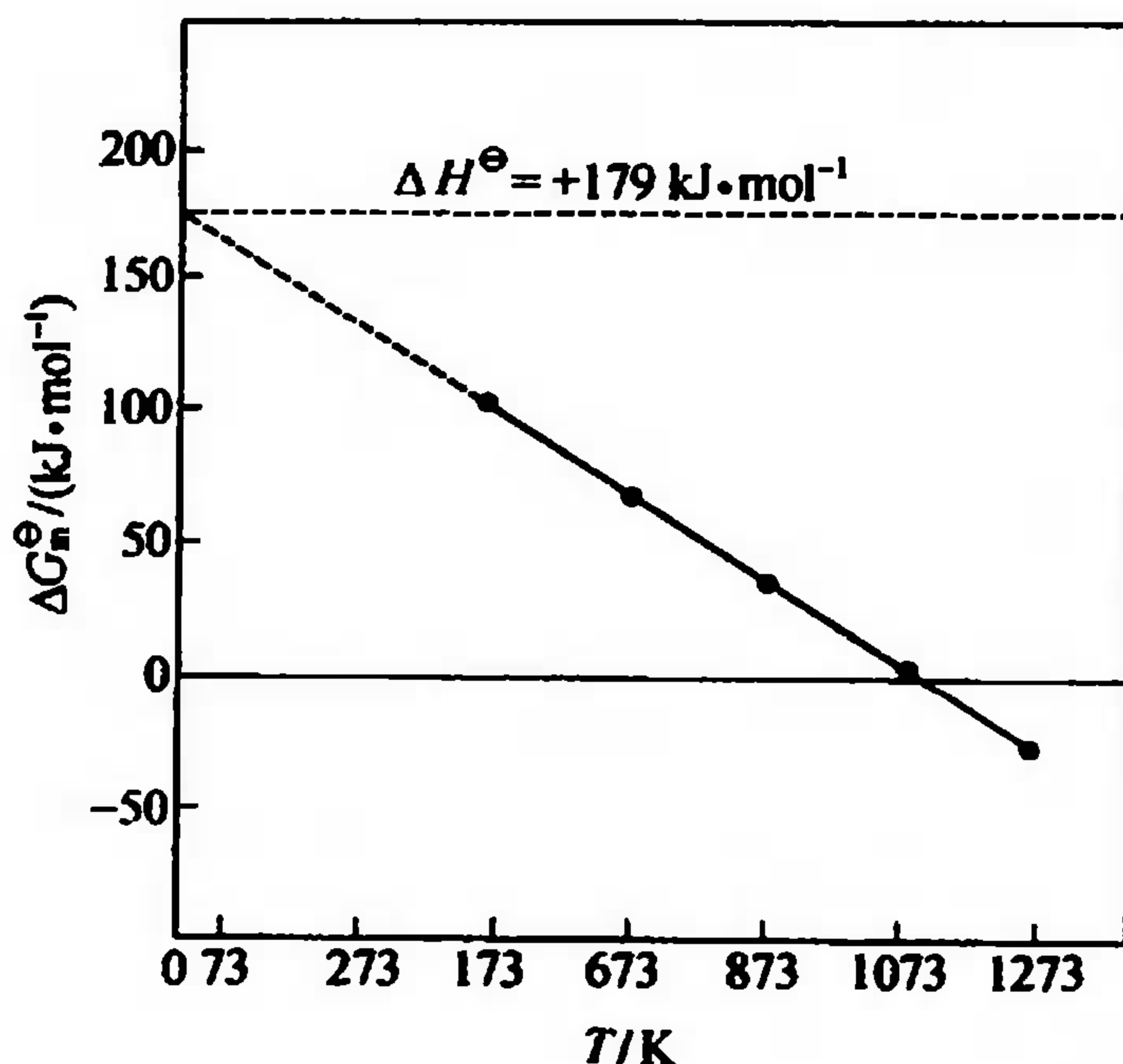


图 5.6  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$  的  $\Delta_r G_m^\ominus - T$  图

的分解反应。假如我们用抽风机把石灰窑的压力降到 1 kPa 时, 只要  $\text{CaCO}_3$  受热超过 900 K 一些就可以自发分解了。将  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  对  $T$  作图, 可以看到  $\Delta_r G_m^\ominus$  与  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  的关系(图 5.6)。图 5.6 表明  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  与温度  $T$  成直线关系, 其延长线截距等于该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus = +179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 直线斜率等于  $-\Delta_r S_m^\ominus = -0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ①。其实这条直线所代表的正是 Gibbs-Helmholtz 方程  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  (即 5.13 式)。

## 5.9 Gibbs-Helmholtz 方程的应用

(The Application of Gibbs-Helmholtz Equation)

前面几节我们已分别介绍了与化学反应有关的  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus$ 。本节将举例讨论如何应用 Gibbs-Helmholtz 方程判断化学反应发生的方向。焓变与化学键的断开和生成有关。 $\Delta H$  为负值, 表示断开了弱键, 生成了强键, 有利于自发。熵变与混乱度有关,  $\Delta S$  为正值表示混乱度增加, 有利于自发,  $\Delta G$  是综合  $\Delta H$  及  $\Delta S$  的总效应。按 Gibbs-Helmholtz 方程, 焓降熵增,  $\Delta G$  必定等于负值, 反应能自发进行; 反之, 焓增熵减,  $\Delta G$  必定等于正值, 反应不能自发进行。至于焓降、熵降, 及焓增、熵增条件下的反应方向, 则与温度密切相关。这种关系可归纳在

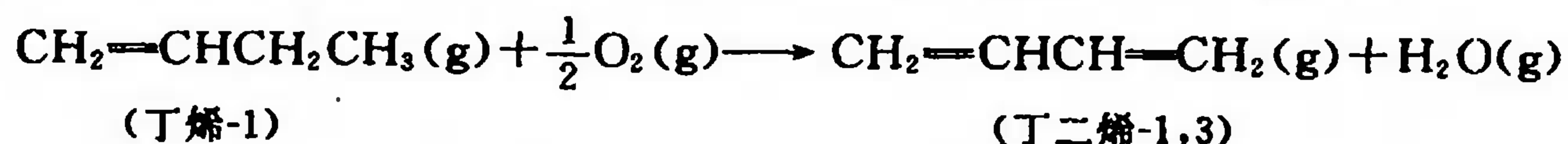
① 由标准生成焓计算  $\Delta H^\ominus = \Delta H_f^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta H_f^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s})$   
 $\Delta H^\ominus = [-635 - 394 - (-1208)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +179 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 由标准熵计算  $\Delta S^\ominus = S^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + S^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - S^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s})$   
 $\Delta S^\ominus = (38.1 + 213.8 - 91.7) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +160.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $= +0.16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

表 5.7 中。

表 5.7 化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  与自发性

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

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

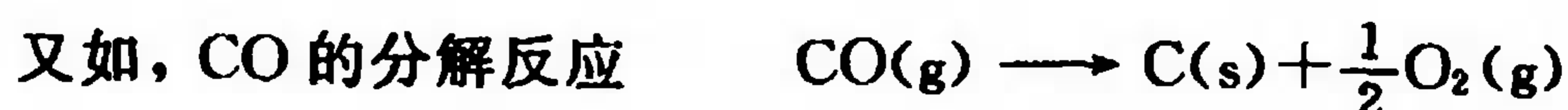


$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus &= \Delta H_f^\ominus(\text{C}_4\text{H}_8, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \left[ \Delta H_f^\ominus(\text{C}_4\text{H}_8, \text{g}) + \frac{1}{2} \times \Delta H_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right] \\ &= [ +166 - 242 - (1.17 + 0)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

$$\begin{aligned}\Delta S^\ominus &= S^\ominus(\text{C}_4\text{H}_8, \text{g}) + S^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) - \left[ S^\ominus(\text{C}_4\text{H}_8, \text{g}) + \frac{1}{2} \times S^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \right] \\ &= (293 + 189 - 307 - \frac{1}{2} \times 205) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = +72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.072 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

所以  $\Delta G^\ominus = \Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus = (-77 - 0.072 \text{ K}^{-1} \cdot T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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



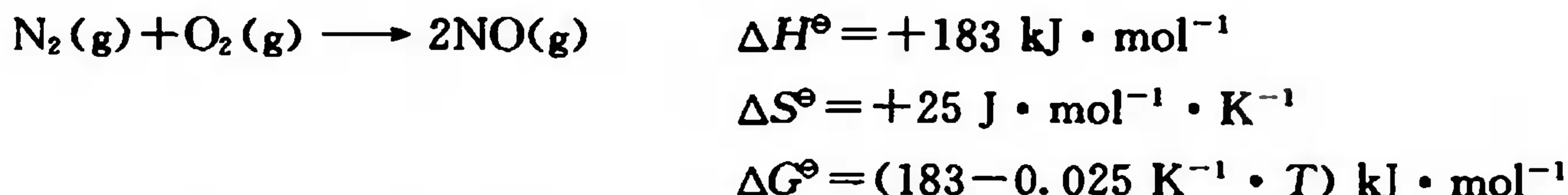
$$\begin{aligned}\Delta H^\ominus &= \Delta H_f^\ominus(\text{C}, \text{s}) + \frac{1}{2} \Delta H_f^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{CO}, \text{g}) \\ &= [0 + 0 - (-111)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S^{\ominus} &= S^{\ominus}(\text{C}, \text{s}) + \frac{1}{2} S^{\ominus}(\text{O}_2, \text{g}) - S^{\ominus}(\text{CO}, \text{g}) \\ &= \left( 5.7 + \frac{1}{2} \times 205 - 198 \right) \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -0.090 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta G^{\ominus} = \Delta H^{\ominus} - T\Delta S^{\ominus} = (111 + 0.090 \text{ K}^{-1} \cdot T) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是一个(+, -)型反应, 在任意温度下的  $\Delta G^\circ$  都将是正值, 即在标准状态, 任意温度下反应都是不能自发进行的。我们可以断言, 用热分解法使 CO 分解的设想或寻找 CO 分解反应的催化剂的努力都将是徒劳无益的。

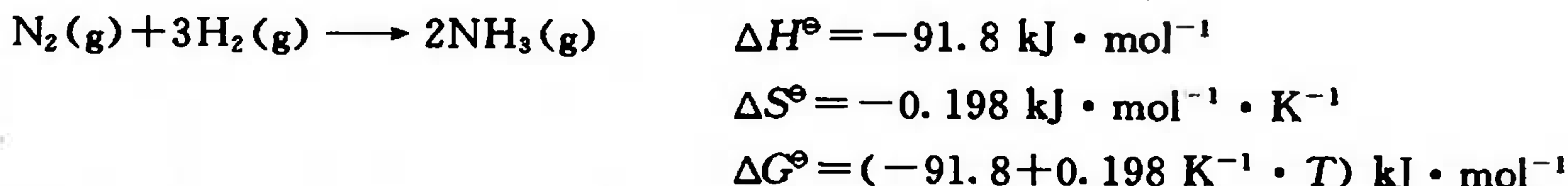
$N_2$  和  $O_2$  化合生成 NO 的反应是(+, +)型反应



这类反应在低温  $\Delta G^\circ$  为(+), 高温  $\Delta G^\circ$  为(-)。  $\Delta G^\circ$  由(+)转变为(-)的温度可以由 Gibbs-Helmholtz 公式求算, 当  $\Delta G^\circ = 0$  时,  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$ , 在这温度以上反应转变为自发,  $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 183 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (0.025 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = 7.3 \times 10^3 \text{ K}$ 。由此可见, 在常温下用空气中的  $O_2$  来固定  $N_2$  是行不通的。但在雷电交加瞬间局部高温空气中的  $N_2$  和  $O_2$  可能化合生成少量的 NO。注意, 以上计算数据是指  $N_2$ 、 $O_2$  和 NO 压力都处于标态时的情况, 而大气中  $N_2$  和  $O_2$  在闪电时所生成 NO 的分压是很小的。

双原子分子的分解都是(+, +)型反应。如  $Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$ , 因为断开化学键时要吸热,  $\Delta H > 0$ ; 1 mol 双原子分子分解为 2 mol 单原子, 气体物质的量增加的反应  $\Delta S > 0$ , 所以这类反应都在高温发生。

$N_2$  和  $H_2$  化合生成  $NH_3$  的反应是(-, -)型反应



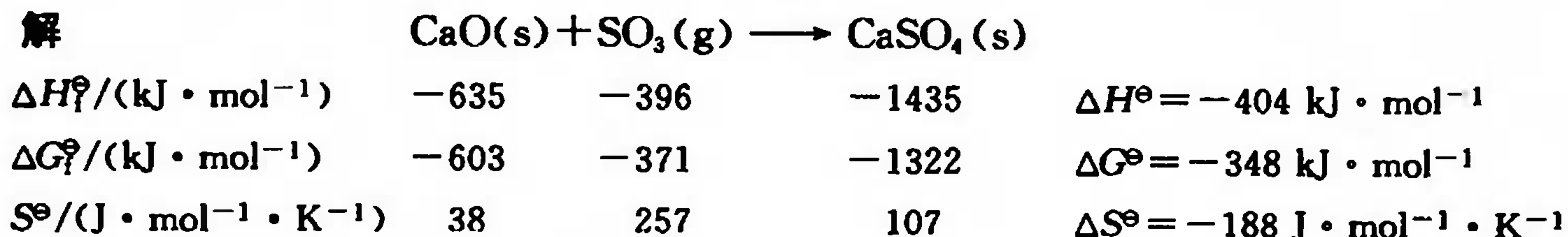
显然, 这类反应在低温  $\Delta G^\circ < 0$ , 而在高温  $\Delta G^\circ > 0$ , 所以从热力学的角度看合成氨反应不宜在高温进行, 但温度低了, 反应速率又太慢,  $\Delta G^\circ$  由负值转变为正值的温度

$$T = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-0.198 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 464 \text{ K} = 191^\circ \text{C}$$

这个温度是指  $NH_3$ 、 $H_2$ 、 $N_2$  的压力都处于标态时的情况。实际上, 合成塔里的压力一般是 30 MPa (至少也要 10 MPa)。反应温度高于 464 K, 反应也还能自发进行, 常用温度为  $500^\circ \text{C}$ 。这是根据大量实验数据选定的, 热力学数据为我们提供了一般原则, 具体条件的确定仍离不开实验。

**【例 5.9】** 煤里总有一些含硫杂质, 当煤燃烧时, 就有  $SO_2$  和  $SO_3$  生成。试问是否可能用 CaO 来吸收  $SO_3$  以减少烟道废气对空气的污染?

解



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

$$T^* = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ} = \frac{-404 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{-0.188 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 2.15 \times 10^3 \text{ K} = 1.88 \times 10^3^\circ \text{C}$$



一般炉温在 1200 °C 左右,所以从热力学的分析看,用价格低廉的生石灰来吸收  $\text{SO}_2$  以减少大气污染的可能性是存在的。现在已有人采用这种方法。

**【例 5.10】** 炼铁高炉用焦炭为原料使三氧化二铁还原为铁。试用热力学数据说明还原剂主要是 CO,而不是焦炭。

解 我们可以列出这两种反应的热力学数据进行比较。

热力学数据	反应① $2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	反应② $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta H^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+468	-25
$\Delta G^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	+301	-29
$\Delta S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	+559	+16

反应②以 CO 作还原剂,  $\Delta G^\ominus < 0$ , 能自发进行, 并且这是一个 (-, +) 型反应, 在任意温度,  $\Delta G^\ominus$  都是负值。而反应①以 C 作为还原剂,  $\Delta G^\ominus$  为相当大的正值, 反应不自发。这一反应是 (+, +) 型的, 温度越高  $\Delta G^\ominus$  正值越小, 约在 1000 K 时,  $\Delta G^\ominus$  变为负值, 所以在高温, 炭也可以使氧化铁还原, 但自发的倾向要比反应②低。所以一般用反应②代表高炉炼铁的主要反应。

综上所述, 在  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  方程中,  $\Delta H$  一般是几十或几百  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而  $\Delta S$  则是几十或几百  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。相比之下,  $\Delta H$  项一般总比  $T\Delta S$  项对  $\Delta G$  的贡献大些(特别是那些  $\Delta S$  很小的化学反应), 所以用  $\Delta H$  判别反应自发进行的方向也有相当的可行性。但当我们有了熵和 Gibbs 自由能的概念之后, 也就知道用  $\Delta H$  判别自发性的局限性。总之,  $\Delta G$  才是等温等压反应自发性的正确判据。

## 小 结

热力学定律是自然界的重要规律, 应用这些规律可以阐明许多物理现象和化学现象, 并且可以分析和预测化学变化的自发性。

本章介绍了 4 种热力学函数: 内能( $U$ )、焓( $H$ )、熵( $S$ )和 Gibbs 自由能( $G$ ), 它们之间的相互关系由两个重要方程式相联系:

$$H = U + pV \quad \text{或} \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

$$G = H - TS \quad \text{或} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

式中:  $H$ 、 $U$ 、 $S$  和  $G$  都是状态函数, 所以  $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$  和  $\Delta G$  都由最终状态和起始状态决定, 而与变化路径无关, 它们都可以用如同热化学定律的方法进行间接计算。这 4 种函数都是广度量, 应用时要注意物质的量。书写热化学方程式时要注意温度和压力, 并注意  $\Delta H$  等的正、负号, 注意反应物、生成物的计量系数及物态。

本章重点讨论焓变  $\Delta H$ 。焓的定义为  $H = U + pV$ , 物质焓的绝对值无法直接测定。但体系变化过程中的焓变  $\Delta H$  是可直接测量的。许多化学反应的  $\Delta H$  是由 Hess 定律间接计算的。更多化学反应的  $\Delta H$  则是由标准生成焓  $\Delta_f H^\ominus$  计算的, 然而  $\Delta_f H^\ominus$  也是由基本实验数据

经过间接计算求得的。还有少数反应的焓变可由键焓进行估算,而键焓也是由一些基本实验数据间接求出的。所以化学反应的  $\Delta H$  是以量热计实验数据为基础、用热化学定律处理而得到的一系列数据。

$\Delta U$  虽然也可由等容反应热直接求得,但由于多数实际的化学反应在等压下进行,所以  $\Delta H$  更为实用,化学手册里载有各种物质的标准生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$  数据,却没有  $\Delta U$  数据。许多化学反应的  $\Delta H$  和  $\Delta U$  差别很小。

熵是物质混乱度的量度,它也可根据实验数据经过一定处理而算出,化学手册里载有各种物质的标准熵值  $S_m^\ominus$ 。

Gibbs 自由能是把  $H$  和  $S$  归并在一起的热力学函数。 $\Delta G$  是我们判别化学反应自发方向的可靠依据。手册提供了各种物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$ ,可用以计算反应的 Gibbs 自由能的变化  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

人的认识总是逐步深化的,在学习普通化学阶段,不可能对热力学函数和热力学公式有完全严格的认识 and 确切的理解。本章要求初步懂得内能、焓、熵、Gibbs 自由能的意义;正确利用  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$  计算化学反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ ,并应用热化学定律方法进行间接计算;学会应用 Gibbs-Helmholtz 方程分析和判断反应的自发性。

表 5.1、表 5.3 和表 5.5 分别列举一些物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  和  $S_m^\ominus$  数据。书后附录 C.2 将一些常见物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$  一并列出,以便应用。

## 课 外 读 物

- [1] R. D. Freeman, 方锡义译. “热力学数据中新的标准态压力”, 大学化学, 1986(2)31
- [2] 屈德宇. “标准压力不再用 101325 Pa”, 大学化学, 1997(3)8
- [3] 高执棣. “关于  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus$  的一些问题”, 大学化学, 1987(2)48
- [4] 王国雄. “熵与混乱度”, 化学通报, 1974(5)48
- [5] 王运刚. “总熵判据和自由焓判据”, 化学通报, 1982(12)45

## 思 考 题

1. 什么类型的化学反应  $Q_p = Q_v$ ? 什么类型的化学反应  $Q_p > Q_v$ ?
2. 含有等物质的量 HCl 的两种溶液分别与过量不等的两种 NaOH 溶液中和时,所放热量是否相等? 含有等物质的量的 NaOH 和  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  的两种溶液分别与过量的 HCl 溶液中和时所放热量是否相等? 为什么?
3. 在恒压条件下,下列 3 种变化过程的  $\Delta U$ 、 $Q$ 、 $W$  是否相等?
  - (1)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}, 25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 100^\circ\text{C})$
  - (2)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}, 100^\circ\text{C})$
  - (3)  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 25^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 100^\circ\text{C})$
4. 石墨和金刚石的摩尔燃烧热是否相等? 为什么?
5. 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus = -240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,此值为什么不等于  $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus$ ?
6. 反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus$  是否等于  $-2 \times \text{BE}(\text{O}-\text{H})$ ? 为什么?

7. 乙烯加氢生成乙烷和丙烯加氢生成丙烷两个反应的  $\Delta H$  几乎相等,为什么?

8. 对于反应:  $\text{Mg(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{MgO(s)}$ , 则有  $\Delta_f G_m^\ominus(\text{MgO}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{MgO}) - TS_m^\ominus(\text{MgO})$ , 对吗? 为什么?

9. 用生成焓、键焓或应用热化学定律都能求算  $\Delta_f H_m^\ominus$ , 试比较这三种方法的异同。

10. 煤、汽油、天然气、石油液化气是当今最常用的几种能源,它们所含主要物质分别是碳、辛烷、甲烷、丁烷。试从地球上的储量、运输、对环境的污染及其热效应( $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )等方面进行比较。

11. 有些油井的天然气中含相当量有毒的  $\text{H}_2\text{S}$ , 无法开采。有人想利用下列化学反应变害为利。试从热力学角度分析其可行性。



12. 估计干冰升华过程  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的正负号。

13. 反应  $\text{CaO(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2(\text{s})$  在室温自发, 在高温逆反应自发。判断该反应  $\Delta H$  和  $\Delta S$  的正负号。

14. 已知  $\text{NaCl(s)} \longrightarrow \text{Na(s)} + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) \quad \Delta G^\ominus = +384 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问:

(1)  $\text{NaCl(s)}$  的  $\Delta G^\ominus = ?$

(2) 若供给 160 kJ 的电, 最多可得多少克金属钠?

15. 以下各种说法是否确切?

(1) 放热反应都能自发进行。

(2)  $\Delta G^\ominus < 0$  的反应都能自发进行。

(3) (+, +)型反应在高温进行有利。

(4) 物质的温度越高, 熵值越大。

16. 参考表 5.6 数据, 将  $\lg p$  对  $\Delta G$  作图, 并证明表达式  $\Delta G = \Delta G^\ominus + a \lg p$ 。

## 习 题

5.1 用保温杯式量热计可测定溶解热。若有 1.50 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  溶于 200 g 水, 温度降低了  $0.551^\circ\text{C}$ 。溶解过程是吸热, 还是放热? 设量热计常数  $C = 46.8 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ , 求  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  的摩尔溶解热。(因溶液很稀, 可假定其密度和比热容都近似地和纯水的相等。)

5.2 已知某弹式量热计常数  $C = 826 \text{ J} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ 。505 mg 萘( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ )和过量  $\text{O}_2$  在钢弹中燃烧所放热量使温度由  $25.62^\circ\text{C}$  升高到  $29.06^\circ\text{C}$ , 水浴中盛有 1215 g 水。求萘燃烧反应的  $\Delta U$  及  $\Delta H^\ominus$ 。

5.3 大豆所含脂肪、蛋白质、碳水化合物和水分的组成如下, 它们的发热量也一并列出。计算 100 g 大豆在人体代谢过程中总发热量。

	脂肪	蛋白质	碳水化合物	水分
质量分数 $w$	17.2 %	37.0 %	28.0 %	17.8 %
发热量 $Q/(\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1})$	38	17	17	—

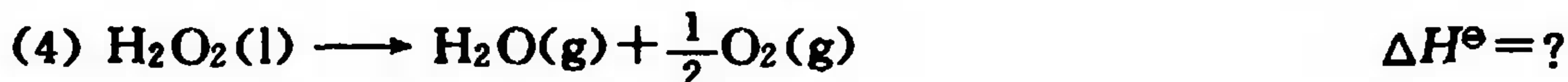
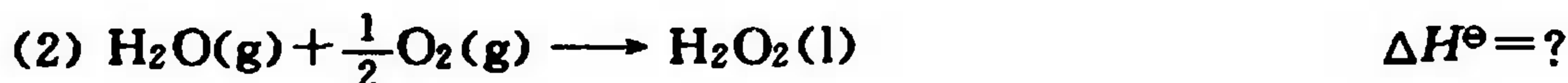
5.4 已知: (a)  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O(l)} + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -98.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(b)  $\text{H}_2\text{O(l)} \longrightarrow \text{H}_2\text{O(g)} \quad \Delta H^\ominus = +44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



问:

(1) 100 g  $\text{H}_2\text{O}_2(\text{l})$  分解时放热多少?

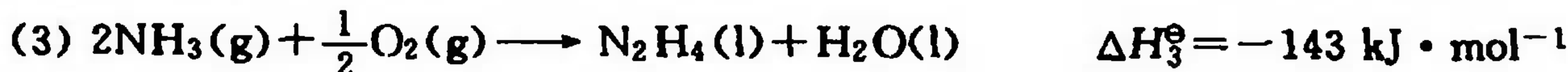


5.5 由以下两个反应热求 NO 的生成焓, 并和表 5.1 数据比较。



5.6 阿波罗登月火箭用  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  作燃料, 用  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$  作氧化剂, 燃烧后产生  $\text{N}_2(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 。写出配平的化学方程式, 利用  $\Delta H_f^\ominus$  计算  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的摩尔燃烧热。

5.7 利用以下各反应热, 计算  $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$  的生成焓和燃烧热。



5.8 已知在 298 K 时,  $\text{CH}_4(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = -74.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus = -84.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 且




根据这些数据, 计算 C—H 和 C—C 的键焓。

5.9 已知 1 mol 甲醚  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  完全燃烧生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时  $\Delta H^\ominus(298 \text{ K}) = -1461 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求甲醚的  $\Delta H_f^\ominus$ ;

(2) 由键焓估算甲醚的  $\Delta H_f^\ominus$ , 并与(1)比较。

5.10 若苯环是由 3 个双键和 3 个单键组成, 根据键焓估算  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$  的  $\Delta H_f^\ominus$ 。如实验测定它的  $\Delta H_f^\ominus = +82.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 比较计算值和实验值, 讨论苯的结构式  是否确切。

5.11 比较下列各对物质的熵值, 哪个大些?

(1) 1 mol  $\text{O}_2(298 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ , 1 mol  $\text{O}_2(373 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$

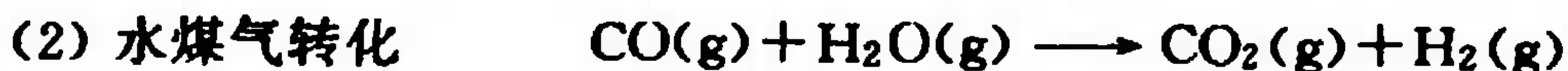
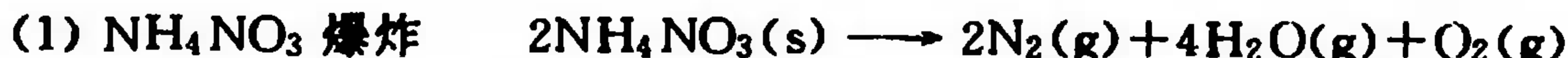
(2) 0.1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{s}, 273 \text{ K}, 10 \times 10^5 \text{ Pa})$ , 0.1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 273 \text{ K}, 10 \times 10^5 \text{ Pa})$

(3) 1 g  $\text{He}(298 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ , 1 mol  $\text{He}(298 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$

(4)  $n$  mol  $\text{C}_2\text{H}_4(293 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$ , 2 mol  $-(\text{CH}_2)-_n(293 \text{ K}, 1 \times 10^5 \text{ Pa})$

(5) 1 mol  $\text{Li}(323 \text{ K}, 2 \times 10^5 \text{ Pa})$ , 1 mol  $\text{K}(323 \text{ K}, 2 \times 10^5 \text{ Pa})$

5.12 估计下列各变化过程是熵增, 还是熵减?



5.13 已知  $\text{F}_2(\text{g})$  的  $S_m^\ominus = 202.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $\text{F}(\text{g})$  的  $S_m^\ominus = 158.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



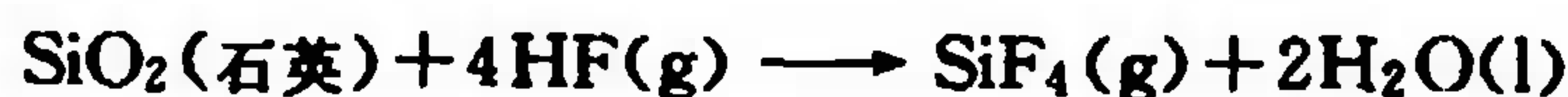
试计算 F—F 的键焓。

5.14 已知  $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CuO}(\text{s})$   $\Delta G^\ominus(400\text{ K}) = -102\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G^\ominus(300\text{ K}) = -113\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求该反应的  $\Delta H^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$ 。

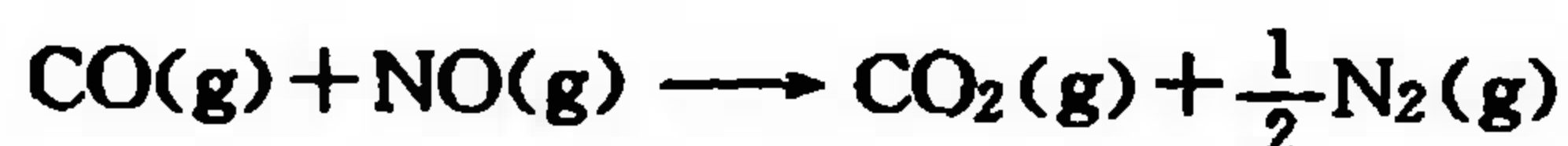
5.15 白云石的化学式可写做  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ , 其热分解性质也可看做是  $\text{CaCO}_3$  与  $\text{MgCO}_3$  的混合物, 遇热分解放出  $\text{CO}_2$ , 试用热力学数据推论在 600 K 和 1200 K 的分解产物各是什么?

5.16 碘钨灯泡外壳是用石英( $\text{SiO}_2$ )制作的。试用热力学数据论证“用玻璃取代石英的设想是不能实现的”。灯泡内局部高温可达 623 K, 玻璃主要成分之一是  $\text{Na}_2\text{O}$ , 它能和碘蒸气起反应生成  $\text{NaI}$ 。

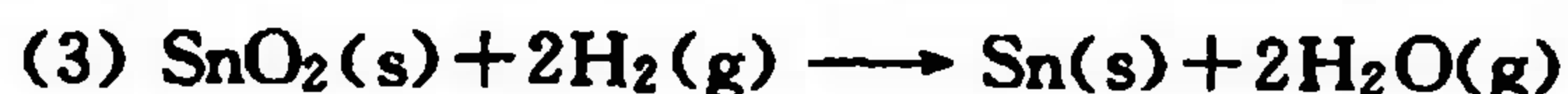
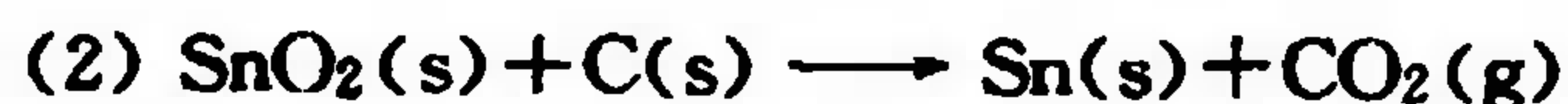
5.17 求下列两个反应的  $\Delta G^\ominus(298\text{ K})$ , 并说明: “ $\text{SiO}_2(\text{s})$  和  $\text{HF}(\text{g})$  能起反应, 而  $\text{SiO}_2(\text{石英})$  和  $\text{HCl}(\text{g})$  不能起反应”。



5.18 求下列反应的  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$ , 并用这些数据讨论利用此反应净化汽车尾气中  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$  的可能性。



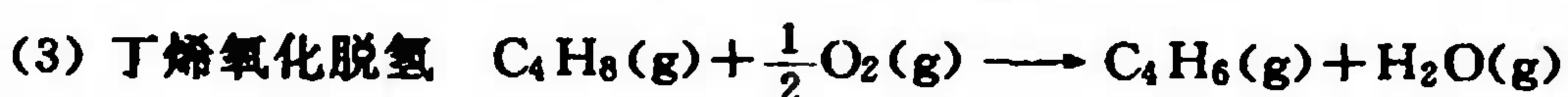
5.19 由锡石( $\text{SnO}_2$ )炼制金属锡(白锡)可以有以下 3 种方法, 按热力学原理应推荐哪一种方法?



5.20 计算下列两个反应的  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ , 并讨论用焦炭还原  $\text{Al}_2\text{O}_3$  炼制金属铝的可能性。



5.21 计算下列 3 个反应的  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta G^\ominus$  和  $\Delta S^\ominus$ , 从中选择制造丁二烯的反应。



5.22 四氯化钛是制备金属钛的原料, 在 900~1000 °C, 由  $\text{Cl}_2$  通入  $\text{TiO}_2$  和石油焦炭混合物制得, 再经蒸馏提纯。试用热力学计算说明添加焦炭的必要性。

## 第 6 章 化学平衡

- 6.1 平衡常数
- 6.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变
- 6.3 多重平衡
- 6.4 化学平衡的移动

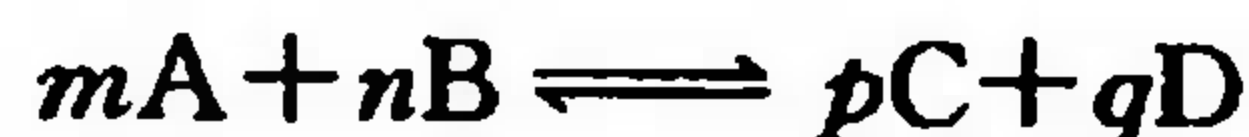
前一章着重介绍了几个重要的热力学状态函数. 有了这个基础, 我们将进一步讨论化学反应的一个重要问题, 即化学平衡问题。如炭还原法炼铁的主要反应



按此方程式计算炼制 1 t 生铁需要多少焦炭, 计算结果与实际情况有较大差别。因为在高炉中 C 和  $\text{O}_2$  不能全部转化为 CO, 而  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和 CO 也不能全部转化为 Fe 和  $\text{CO}_2$ 。也就是说, 这些反应尽管可以自发发生, 但反应进行的程度是有限的。一般化学反应都是可逆地进行的, 当反应进行到一定程度, 正向反应速率和逆向反应速率逐渐相等, 反应物和生成物的浓度就不再变化, 这种表面静止的状态就叫做平衡状态。处在平衡状态的物质浓度称为平衡浓度。反应物和生成物平衡浓度之间的定量关系可用平衡常数来表示。平衡常数是表明化学反应限度的一种特征值。化学反应进行的限度决定于反应的化学性质和温度, 平衡的移动还受压力、浓度等因素的影响。大量化学课题或多或少都涉及到化学平衡。本章首先介绍平衡常数的实验测定方法以及它和  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  的关系, 然后应用平衡常数讨论平衡的移动问题。

### 6.1 平衡常数 (Equilibrium Constant)

对于一个普通的可逆反应, 若用 A 和 B 代表反应物, C 和 D 代表生成物,  $m$ 、 $n$ 、 $p$  和  $q$  分别代表化学方程式中 A、B、C 和 D 的计量系数, 则反应方程式可表达为



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

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

其中  $K$  是常数, 叫做该反应在  $T$  时的平衡常数<sup>①</sup>。这个常数可以由实验直接测定, 叫经验平衡常数或实验平衡常数  $K$ ; 也可以由  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  间接求算, 这叫标准平衡常数  $K^\ominus$ 。本节先介绍实验平衡常数。

---

① 对非理想溶液而言, 应以活度  $a$  代浓度项, 即  $\frac{a_C^p a_D^q}{a_A^m a_B^n} = K$ 。



例如四氧化二氮( $\text{N}_2\text{O}_4$ )是无色气体,它易分解成棕红色的二氧化氮( $\text{NO}_2$ )气体,它们之间存在平衡关系:



若将  $0.100 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$  置于  $1 \text{ dm}^3$  的密闭烧瓶里,又将该烧瓶置于  $373 \text{ K}$  的恒温槽里。瓶内气体的颜色逐渐变为棕色,表示  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解生成了  $\text{NO}_2$ 。到一定时间之后气体颜色不再加深,也就是  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的浓度不再变化,达到了平衡状态。取样分析  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度变为  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。 $\text{N}_2\text{O}_4$  的起始浓度<sup>①</sup>( $\text{N}_2\text{O}_4$ ) =  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,平衡浓度  $[\text{N}_2\text{O}_4] = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,也就是有  $0.060 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$  分解生成了  $0.120 \text{ mol}$  的  $\text{NO}_2$ ,所以可知  $\text{NO}_2$  的平衡浓度  $[\text{NO}_2] = 0.120 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。这些数据都一一列入表 6.1 中的实验 I。若将  $0.100 \text{ mol}$  的  $\text{NO}_2$  置于另一个  $1 \text{ dm}^3$  的烧瓶中,在同样条件下会看到气体颜色变浅,即  $\text{NO}_2$  聚合生成了  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。待平衡后,测定其中  $\text{N}_2\text{O}_4$  的浓度,并求出  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡浓度,列入表 6.1 中的实验 II。若将  $0.100 \text{ mol } \text{N}_2\text{O}_4$  和  $0.100 \text{ mol } \text{NO}_2$  同时置于烧瓶中进行同样的实验,也可分别求得  $\text{N}_2\text{O}_4$  和  $\text{NO}_2$  的平衡浓度,列入表 6.1 中的实验 III。

表 6.1  $\text{N}_2\text{O}_4$ - $\text{NO}_2$  体系的平衡浓度 ( $373 \text{ K}$ )

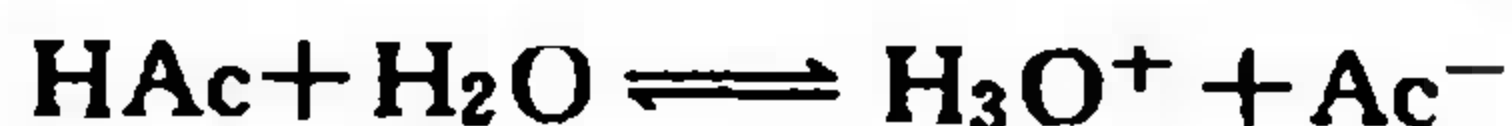
实验次序		起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	浓度变化 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]}$
I	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.100	-0.060	0.040	0.36
	$\text{NO}_2$	0.000	+0.120	0.120	
II	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.000	+0.014	0.014	0.37
	$\text{NO}_2$	0.100	-0.028	0.072	
III	$\text{N}_2\text{O}_4$	0.100	-0.030	0.070	0.37
	$\text{NO}_2$	0.100	+0.060	0.160	

比较表 6.1 数据可见:在恒温条件下,起始状态不同,浓度的变化(即转化率)不同,平衡浓度也不同。但生成物  $\text{NO}_2$  的平衡浓度的平方值  $[\text{NO}_2]^2$  和反应物  $\text{N}_2\text{O}_4$  的平衡浓度  $[\text{N}_2\text{O}_4]$  之商却是相同的。这个商值 0.36 就是在  $373 \text{ K}$  时反应  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  的平衡常数

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

从  $[\text{NO}_2]^2/[\text{N}_2\text{O}_4]$  看,常数  $K$  应有量纲为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,实际使用时又往往不写量纲,其原因请参考本章 6.2 节中相关内容。

又如,弱电解质醋酸( $\text{CH}_3\text{COOH}$  或简写为  $\text{HAc}$ )在水中部分电离,有



电离平衡。我们可以用酸度计直接测定  $\text{H}_3\text{O}^+$  的平衡浓度  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ,由电离方程式可知  $[\text{Ac}^-] = [\text{H}_3\text{O}^+]$ ,设  $\text{HAc}$  的起始浓度为  $c$ ,则平衡浓度

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

$\text{HAc}$  的电离度  $\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \times 100\%$ , 其电离平衡常数

<sup>①</sup> 我们用( )代表起始浓度, [ ]代表平衡浓度,浓度一般用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为单位。对气相反应,也可以用分压或摩尔分数表示。

$$K(\text{HAc}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

表 6.2 列举一些实验数据。比较表 6.2 数据可见：在 293 K，4 种浓度不同的醋酸溶液电离度不同，平衡浓度也不同，但所求得的  $[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]/[\text{HAc}]$  却是相同的，这就是醋酸的电离常数  $K(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ 。

表 6.2 醋酸电离常数的测定 (293 K)

序号	HAc 起始浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		电离度 $\alpha$	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K(\text{HAc})$
		$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-]$	$[\text{HAc}]$		
I	0.2129	$2.0 \times 10^{-3}$	0.2109	0.0094	$1.9 \times 10^{-5}$
II	0.1065	$1.4 \times 10^{-3}$	0.1051	0.013	$1.9 \times 10^{-5}$
III	0.02129	$6.0 \times 10^{-4}$	0.02069	0.028	$1.7 \times 10^{-5}$
IV	0.01065	$4.2 \times 10^{-4}$	0.01023	0.039	$1.7 \times 10^{-5}$

平衡常数  $K$  的大小表明反应进行的限度。 $K$  越大，表明反应进行越完全。由实验测定了物质的转化率，就可求出平衡常数；知道了平衡常数，又可以计算其他起始状态的物质的转化率。一个反应在某一定温度下只有一个特征的平衡常数，但反应中物质的转化率可以不同。表 6.3 列举不同起始浓度的乙醇和醋酸在 373 K 时发生酯化反应的转化率及平衡常数数据。

表 6.3 乙醇和醋酸酯化反应的转化率及平衡常数 (373 K)

起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$		转化率/(%)		平衡常数 $K$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	
3.0	3.0	67	67	4.0
3.0	6.0	83	42	4.0
6.0	3.0	42	83	4.0

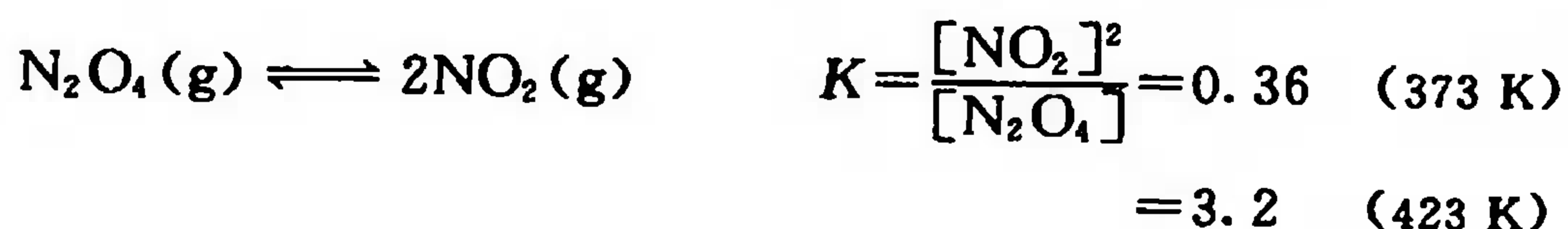
由表 6.3 数据可见：反应物的起始浓度不同，平衡常数都等于 4.0，但转化率不同。当  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  过量时， $\text{CH}_3\text{COOH}$  的转化率提高，而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  本身的转化率却降低， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$  的转化率也是可以不同的。由此看来，转化率概念虽然比较简单，比较直观，但它只能表示在一定温度和一定起始浓度下，反应进行的限度；而平衡常数则可表示在一定温度下该反应的进行限度，它不受起始浓度的影响。平衡常数是化学工作中不可缺少的重要数据。在书写和应用平衡常数时，应注意以下几点。

(1) 平衡常数表示式要与化学方程式相对应，并注明温度，如



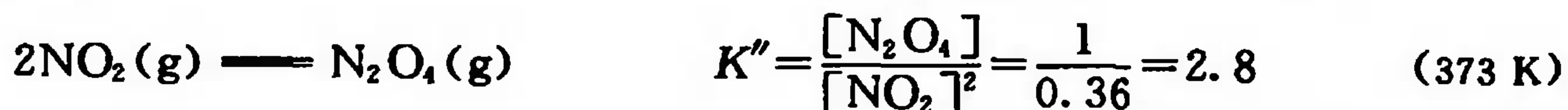
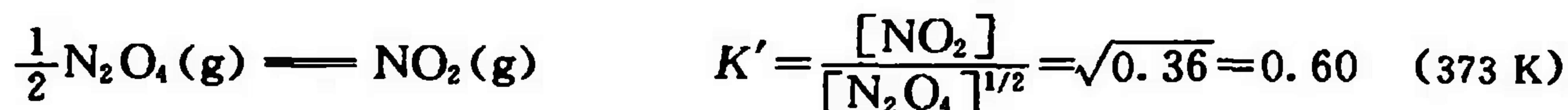
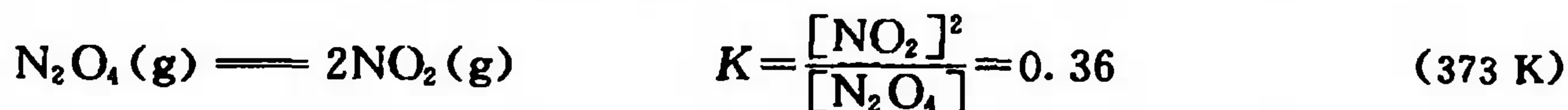
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.8 \times 10^{-5} \quad (298 \text{ K})$$

$$= 1.7 \times 10^{-5} \quad (273 \text{ K})$$



有些反应平衡常数受温度影响较大,但醋酸电离、AgCl 沉淀等水溶液反应,在室温范围内  $K$  随温度的变化很小,所以这类平衡常数在室温条件下应用时,可以不注明温度。

平衡体系的化学方程式可以有不同的写法,  $K$  值的表示也随之不同。这样做时,尽管具体数值有所差别,但其实际含义却是相同的,如



(2) 以上各例都用浓度表示平衡状态各物质的定量关系,这类  $K$  一般用  $K_c$  代表。气相反应的各物的平衡量常用分压或摩尔分数表示,那么其平衡常数则可分别用  $K_p$  或  $K_x$  代表。如合成氨反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ :

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}, \quad K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)}, \quad K_x = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2)x^3(\text{H}_2)}$$

若各种气体都符合理想气体定律,那么这 3 种平衡常数的关系如下

$$pV = nRT, \quad p = \frac{n}{V}RT = cRT$$

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)} = \frac{[\text{NH}_3]^2(RT)^2}{[\text{N}_2]RT[\text{H}_2]^3(RT)^3} = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}(RT)^{2-(1+3)} = K_c(RT)^{-2}$$

写成普遍公式

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n} \quad (6.1)$$

式中:  $\Delta n$  是指生成物和反应物气体计量系数之差,  $R$  所用单位由气体分压单位而定。

按分压定律,  $\text{N}_2$  的分压  $p(\text{N}_2) = px(\text{N}_2)$ , 此处  $p$  代表总压力, 代入  $K_p$  式

$$K_p = \frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2)p^3(\text{H}_2)} = \frac{p^2x^2(\text{NH}_3)}{px(\text{N}_2)p^3x^3(\text{H}_2)} = \frac{x^2(\text{NH}_3)}{x(\text{N}_2)x^3(\text{H}_2)} p^{2-(1+3)} = K_x p^{-2}$$

也可写成

$$K_p = K_x p^{\Delta n} \quad (6.2)$$

**【例 6.1】** 已知  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ ,  $K_p^{\text{bar}}(1000 \text{ K}) = 3.46^{\text{①}}$ 。试求在 1000 K 及 1.22 bar ( $1.22 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 下的  $K_c$  和  $K_x$ 。

解 按(6.1)式,  $K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 3.46 \times (0.0831 \times 1000)^{-1} = 288$

按(6.2)式,  $K_x = K_p(p)^{-\Delta n} = 3.46 \times (1.22)^{-1} = 4.22$

(3) 由起始状态到平衡状态过程中, 凡浓度或压力几乎保持恒定不变的物质项可不必写入平衡常数式。这样处理其实也就是把该项浓度(或压力)归并入常数项, 如

① 气相反应常用  $K_p$ , 但随气体分压所用单位不同,  $K_p$  值不同; 换算成  $K_c$  时,  $R$  的取值也不同。例如  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ , 在 1000 K 时的  $K_p^{\text{kPa}} = 3.46 \times 10^{-2}$ , 而  $K_p^{\text{atm}} = 3.50$ , 两者差别相当大。若用 bar ( $=1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 作为压力单位,  $K_p^{\text{bar}} = 3.46$ , 它与  $K_p^{\text{atm}}$  相差甚微, 各化学反应平衡常数的差别主要在指数方次上, 所以可以认为  $K_p^{\text{atm}} \approx K_p^{\text{bar}}$ , 这样, 过去书刊里记载着大量的  $K_p^{\text{atm}}$  数据仍可参考使用。将  $K_p^{\text{atm}}$  换算为  $K_c$  时,  $R$  值应取 0.0821; 而将  $K_p^{\text{bar}}$  换算为  $K_c$  时,  $R$  值应取 0.0831。





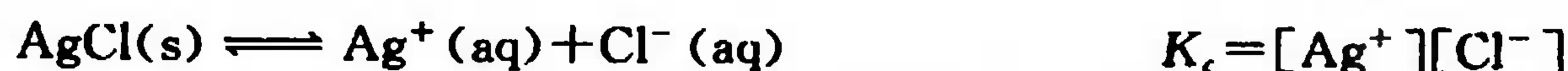
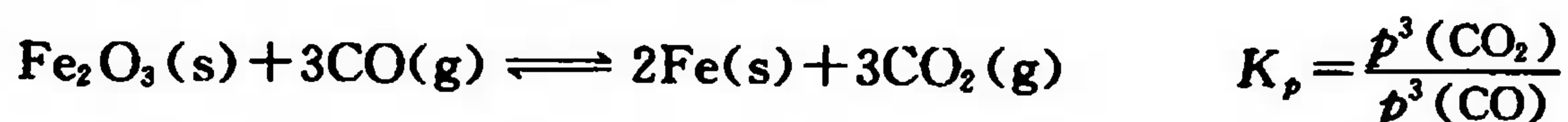
平衡常数应等于  $\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{H}_2\text{O}]}$ , 但  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液在电离过程中所消耗的  $\text{H}_2\text{O}$  分子数所占  $\text{H}_2\text{O}$  总分子数的比例非常小, 所以我们将  $[\text{H}_2\text{O}]$  当做常数归并在平衡常数之中, 而写成

$$K_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

又如, 对反应



在某温度的  $K_p$  似乎应等于  $p(\text{CaO}, \text{s})p(\text{CO}_2, \text{g})/p(\text{CaCO}_3, \text{s})$ 。其实当温度恒定时, 固态物质的压力是定值, 与该固体存在的量是无关的, 即  $p(\text{CaO}, \text{s})$  和  $p(\text{CaCO}_3, \text{s})$  都是常量, 故  $\text{CaCO}_3$  分解反应的  $K_p = p(\text{CO}_2)$ 。这类有气体和固体共存于一个体系之中的反应叫多相反应, 它们的平衡叫多相平衡, 其中固相不必写入平衡常数式。又如



在给定温度下, 平衡常数表征反应的限度。当反应温度发生变化时,  $K$  当然也随之改变。这些不同温度的  $K$  如何确定? 还有某些反应中物质的平衡浓度是无法由实验直接测定的, 对于这类反应的平衡常数又如何确定? 下面就讨论这些问题。

## 6.2 平衡常数与 Gibbs 自由能变

(Equilibrium Constant and Gibbs Free Energy Change)

如前所述:  $\Delta G$  代表任意状态的自由焓变,  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  则代表在温度  $T$  时, 标准状态的 Gibbs 自由能变化, 即反应物和生成物都处于标态。但实际体系中各物质不可能都处于标准状态, 所以用  $\Delta G^\ominus(T)$  作为反应自发性的判据是有局限的。在标态不能自发, 不一定在非标态不能自发, 大多数反应在非标态下进行, 因此具有普遍实用意义的判据是  $\Delta G(T)$ 。那么某一反应在温度  $T$  时, 任意状态的  $\Delta G(T)$  和标准状态的  $\Delta G^\ominus(T)$  之间有什么关系? 它们和平衡常数又是什么关系? 表述这些关系的方程叫做 van't Hoff 等温式。如对反应



van't Hoff 等温式可写做

$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg \frac{(p_C/p_C^\ominus)^q}{(p_A/p_A^\ominus)^m (p_B/p_B^\ominus)^n}$$

其中  $p/p^\ominus$  叫做相对压力, 它是无量纲的。过去是将标态压力定为  $1 \text{ atm}$ , 现在将标态压力定为  $1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$ , 即  $p^\ominus = p_A^\ominus = p_B^\ominus = p_C^\ominus = 1 \text{ bar}$  (或  $1 \text{ atm}$ ), 如  $p$  也以  $\text{bar}$  (或  $\text{atm}$ ) 计, 那么  $p/p^\ominus$  在数值上等于  $p$ , 而其物理意义就是相对于标准状态的相对压力, 如把上式简写为

$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg \frac{(p_C)^q}{(p_A)^m (p_B)^n} \quad (6.3)$$

其中分压项  $p$  的物理意义已是隐含着除以  $p^\ominus$  的相对压力了。若给出压力的单位为  $\text{Pa}$  或  $\text{kPa}$ , 则应先除以  $10^5 \text{ Pa}$  或  $10^2 \text{ kPa}$ , 得相对压力  $p/p^\ominus$ , 然后再进行运算。 $p_A$ 、 $p_B$  和  $p_C$  分别代表反应物和生成物起始状态的相对分压, 并有

$$\frac{(p_C)^q}{(p_A)^m(p_B)^n} = Q$$

$Q$ 叫做起始分压商,简称反应商。它的形式、写法和平衡常数完全相同,只是分压项不是平衡状态而是起始状态的相对分压。由(6.3)式可知,一个反应在任意状态的自发方向判据  $\Delta G$  不仅与反应处于标态时的  $\Delta G^\ominus$  有关,还要考虑与起始状态有关的反应商  $Q$  项。

在(6.3)式中,若  $p_A, p_B, p_C$  都等于标准压力时,那么

$$\lg \frac{(p_C)^q}{(p_A)^m(p_B)^n} = 0$$

此时  $\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T)$ 。也就是说,  $\Delta G^\ominus(T)$  代表温度为  $T$ 、反应物和生成物的起始分压都处于标态时的 Gibbs 自由能变化。以下各平衡常数及反应的表达式中分压项都为相对压力。

若体系处于平衡状态,则  $\Delta G(T) = 0$ , 并且反应商  $Q$  项中各物质的分压都是指平衡分压,用  $[p_A], [p_B], [p_C]$  分别代表 A、B、C 的平衡分压力。代入(6.3)式,则得

$$\Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg \frac{[p_C]^q}{[p_A]^m[p_B]^n} = 0$$

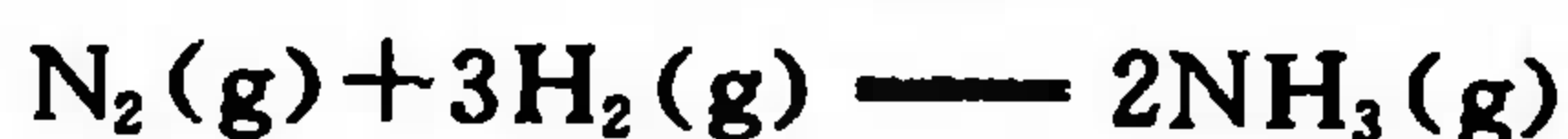
式中

$$\frac{[p_C]^q}{[p_A]^m[p_B]^n} = K_p^\ominus$$

$$\text{所以} \quad -\Delta G^\ominus(T) = 2.30 RT \lg K_p^\ominus \quad \text{或} \quad \lg K_p^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus(T)}{2.30 RT} \quad (6.4)$$

(6.3)和(6.4)式都是非常有用的方程式。一个化学反应的  $\Delta G^\ominus(298 \text{ K})$  可以查表计算,而在任意温度  $T$  的  $\Delta G^\ominus(T)$  也可由 Gibbs-Helmholtz 方程计算。当  $\Delta G^\ominus(T)$  已知时,利用(6.4)式即可计算平衡常数,由于它是根据标准 Gibbs 自由能变间接计算得到的,所以叫标准平衡常数,符号用  $K_p^\ominus$  表示。式中各平衡分压力的含义是相对平衡分压,所以  $K_p^\ominus$  是无量纲的。实验测定的平衡常数,只要把实测分压除以  $p^\ominus$  用相对压力表示,那么实验平衡常数作为无量纲处理也是合理的。实验平衡常数和标准平衡常数从来源和量纲看似有区别,但又可以用相对压力予以统一<sup>①</sup>。所以在实际工作中往往并不严格区分  $K$  和  $K^\ominus$ 。

用(6.4)式和附录 C.2 的  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 可以求合成氨反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K})$ , 再进而计算 298 K 时的  $K_p^\ominus$ 。



$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus(298 \text{ K}) &= 2 \times \Delta_f G_f^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta_f G_f^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) - 3 \times \Delta_f G_f^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= [2 \times (-16.4) - 0 - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

代入(6.4)式,得

$$32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.30 \times 0.00831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \lg K_p^\ominus$$

$$\lg K_p^\ominus = 5.76, \quad K_p^\ominus(298 \text{ K}) = \frac{[p(\text{NH}_3)]^2}{[p(\text{N}_2)][p(\text{H}_2)]^3} = 5.8 \times 10^5$$

计算结果表明,在 298 K 时  $\Delta_r G^\ominus < 0$ , 合成氨反应能自发进行。 $K_p^\ominus$  很大,表明平衡时  $\text{NH}_3$  的分压力要比  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  分压力大得多,也就是转化率高,反应进行得比较彻底。由此可见,  $\Delta_r G^\ominus$  和  $K_p^\ominus$  都表明反应自发性和反应进行的限度,它们之间的关系可用(6.4)式表述。

附录 C.2 都是 298 K 的  $\Delta_f G_m^\ominus$ , 直接利用这些数据只能计算 298 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $K_p^\ominus$ 。那么其他温度的  $\Delta_r G^\ominus(T)$  和  $K_p^\ominus$  如何求算? 现以求合成氨反应在 673 K 为例说明。首先利用  $\Delta_r G$

<sup>①</sup> 详见本章课外读物之[4]。

$=\Delta H-T\Delta S$ (5.13 式)算出在 673 K 时的  $\Delta G^\circ(673\text{ K})$ ,然后再求  $K_p^\circ$ 。由附录 C.2 数据可知,合成氨反应在 298 K 时

$$\Delta G^\circ(298\text{ K})=-32.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H^\circ(298\text{ K})=-91.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ(298\text{ K})=-0.198\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

设在 298~673 K 范围内  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  不随温度而变,那么

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ(673\text{ K}) &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -91.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 673\text{ K}\times(-0.198\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \\ &= 41.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由此可求 673 K 的  $K_p^\circ$   $-\Delta G^\circ(673\text{ K})=2.30 RT \lg K_p^\circ$

$$-41.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=2.30\times 0.00831\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\times 673\text{ K}\times \lg K_p^\circ$$

$$\lg K_p^\circ=-3.23, K_p^\circ=5.9\times 10^{-4}$$

$\Delta G^\circ(673\text{ K})>0$ ,  $K_p$  很小,这都表明在 673 K 时反应  $\text{N}_2+3\text{H}_2\longrightarrow 2\text{NH}_3$  达平衡时  $p(\text{NH}_3)$  要比  $p(\text{N}_2)$  和  $p(\text{H}_2)$  小得多,不过在实际生产中不断地移去混合气中的  $\text{NH}_3$ ,反应就不断向生成  $\text{NH}_3$  的方向进行。 $K_p(298\text{ K})$  虽然比  $K_p(673\text{ K})$  大得多,即从化学平衡的角度看,低温有利于  $\text{NH}_3$  的生成,但从反应速率考虑,温度越低速率越慢。经过仔细研究,兼顾了平衡和速率两个方面,选用了适当的催化剂,合成氨反应塔的最佳温度范围在 300~500 °C(573~773 K)之间。

通过计算合成氨反应的  $\Delta G^\circ(298\text{ K})$  和  $K_p^\circ(298\text{ K})$  以及  $\Delta G^\circ(673\text{ K})$  和  $K_p^\circ(673\text{ K})$ ,不仅知道如何由  $\Delta G^\circ$  计算  $K_p^\circ$ ,并且还可以了解如何利用  $\Delta H_f^\circ$  和  $S^\circ$  计算任意温度的  $\Delta G^\circ(T)$  和  $K_p^\circ(T)$ 。在此可进一步了解各种反应在不同温度的标准平衡常数  $K^\circ$  并不需要一一测定,而可利用  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$ 、 $S^\circ$  等基本热力学数据进行推算。

一个化学反应的起始状态用  $Q$  表示,而平衡状态则用  $K_p^\circ$  表示,利用两者的比值,也可以判断反应进行的方向。将(6.4)式代入(6.3)式,则得

$$\Delta G(T)=-2.30 RT \lg K_p^\circ+2.30 RT \lg Q_p$$

$$\Delta G(T)=2.30 RT \lg \frac{Q_p}{K_p^\circ} \quad (6.5)$$

$Q_p$  是起始分压商,  $K_p^\circ$  则是标准平衡常数,由(6.5)式可见:

$Q_p/K_p^\circ<1$ ,  $Q_p<K_p^\circ$ , 则  $\Delta G(T)<0$ , 正向反应自发进行;

$Q_p/K_p^\circ=1$ ,  $Q_p=K_p^\circ$ , 则  $\Delta G(T)=0$ , 反应处于平衡状态;

$Q_p/K_p^\circ>1$ ,  $Q_p>K_p^\circ$ , 则  $\Delta G(T)>0$ , 逆向反应自发进行。

$\Delta G$  的正负号,既然由  $Q$  与  $K$  的比值决定,那么  $Q/K$  和  $\Delta G$  同样是任意条件下反应自发方向的判据。由于  $Q$  表明起始状态,  $K$  表明平衡状态,所以用  $Q/K$  来判断反应自发方向更简明、更方便。

综合(6.3)~(6.5)式,我们可以看到:  $\Delta G(T)$  是化学反应方向的判据,而  $\Delta G^\circ(T)$  则与平衡常数一样是化学反应限度的标志,当反应物和生成物都处于标准状态时,  $Q=1$ ,  $\Delta G(T)=\Delta G^\circ(T)$ , 在这样特定条件下用  $\Delta G^\circ(T)$  可以作为反应方向的判据。但实际反应往往不在这种特定条件下进行,那么是否能用  $\Delta G^\circ(T)$  粗估不同条件下反应的自发方向? 根据等温式

$$\Delta G(T)=\Delta G^\circ(T)+2.30 RT \lg Q$$

(其中  $Q$  项与反应物、生成物的起始浓度或压力有关,在经过对数转换后它的变化幅度不可能很大),当  $\Delta G^\circ(T)$  的绝对值相当大时,  $\Delta G(T)$  的正负号主要由  $\Delta G^\circ(T)$  项所决定,而  $Q$  的变化、温度  $T$  的变化都难于影响  $\Delta G(T)$  的正负号,此时用  $\Delta G^\circ(T)$  估计反应自发进行的方向是可行的。至于  $\Delta G^\circ(T)$  的绝对值要大到什么程度,并无严格标准。一般说来,当  $\Delta G^\circ(T)>40\text{ kJ}$



• mol<sup>-1</sup>时,反应限度就相当小,可认为反应不能正向进行;而当  $\Delta G^\circ(T) < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时,反应限度就相当大,可认为反应能正向自发进行;  $\Delta G^\circ(T)$  介于以上两者之间的反应,其方向则需结合反应条件进行具体分析。  $\Delta G^\circ(298 \text{ K})$  数据齐全,选用方便,常可用于对反应方向进行粗略估计。

【例 6.2】 某反应  $A(s) \longrightarrow B(s) + C(g)$ , 已知  $\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = +40.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . 试问:

(1) 该反应在 298 K 时的  $K_p^\circ = ?$

(2) 当  $p_c = 1.0 \text{ Pa} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ bar}$  时,该反应是否能正方向自发进行?

解 (1) 用(6.4)式求  $K_p$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^\circ(298 \text{ K})}{2.30 RT} = -\frac{40.0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -7.02$$

$$K_p^\circ(298 \text{ K}) = 9.5 \times 10^{-8}$$

(2) 用(6.5)式求  $\Delta G$

$$\Delta G = 2.30 RT \lg \frac{Q_p}{K_p} = 2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \lg \frac{1.0 \times 10^{-5}}{9.5 \times 10^{-8}}$$

$$= +11.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

以上计算结果说明:当  $\Delta G^\circ = +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时,  $K_p = 9.5 \times 10^{-8}$ , 反应进行的限度相当小,可以认为该反应不能自发进行。即使当产物 C 的分压力由标态降低为 1.0 Pa 时,  $\Delta G$  仍为正值,未能改变反应的方向,也就是说即使 Q 值降低 5 个量级也未影响  $\Delta G$  的正负号。

van't Hoff 等温式在导出过程中,曾用到理想气体方程式,所以对数项中反应物和生成物都用气体的相对分压表示含量。但由热力学已经证明这关系式也适用于水溶液体系,不过  $\Delta G^\circ$  项须注意用溶液态(aq)的  $\Delta G^\circ$  计算。

【例 6.3】 用附录 C.2 的  $\Delta G_f^\circ$  求下列反应的  $K_c^\circ$ 。



$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta G^\circ(298 \text{ K}) &= \Delta G_f^\circ(\text{NH}_4^+, \text{aq}) + \Delta G_f^\circ(\text{OH}^-, \text{aq}) - \Delta G_f^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta G_f^\circ(\text{NH}_3, \text{aq}) \\ &= (-79.31 - 157.24 + 237.13 + 26.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

代入

$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = -2.30 RT \lg K_c^\circ$$

$$\lg K_c^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2.30 RT} = -\frac{27.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -4.75$$

$$K_c^\circ(298 \text{ K}) = 1.8 \times 10^{-5}$$

在溶液体系的平衡常数式中物质的浓度项应是相对浓度  $c/c^\circ$ , 现已选定  $c^\circ$  为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所以  $c/c^\circ$  在数值上与  $c$  相等, 而  $K$  也是无量纲的。  $K_c$  与  $K_p^\circ$  的物理意义可用相对浓度加以统一。在气相反应的  $K_c$  式中, 物质的浓度项也用相对浓度表示, 所以  $K_c$  无量纲。但它不是由  $\Delta G^\circ$  直接计算的, 而可由  $K_p$  换算而得, 所以它不是标准平衡常数。

## 6.3 多重平衡

(Multiple Equilibrium)

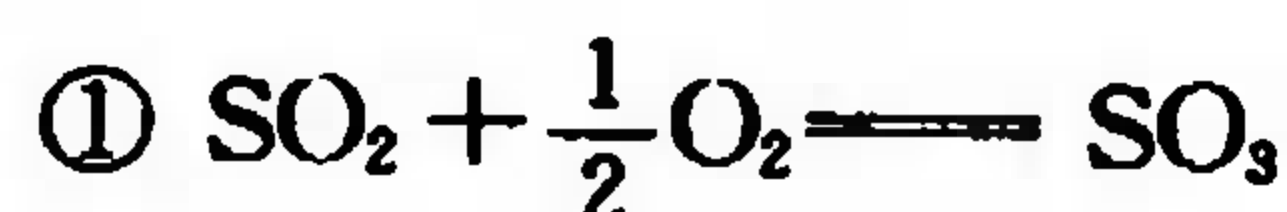
前面我们所讨论的都是单一体系的化学平衡问题, 但实际的化学过程往往有若干种平衡

状态同时存在,一种物质同时参与几种平衡,这种现象就叫做多重平衡。例如当气态的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$  及  $\text{O}_2$  在一个反应器里共存时,至少会有下述 3 种平衡关系共存:



其中  $\text{SO}_2$  既参与平衡(1),又参与平衡(3),因为处于同一个体系中,  $\text{SO}_2$  的分压只可能有一个数值,即  $K_{p_1}$  中的  $p(\text{SO}_2)$  和  $K_{p_3}$  中的  $p(\text{SO}_2)$  必定是相等的;同理,  $K_{p_2}$  中的  $p(\text{NO})$  也必定等于  $K_{p_3}$  中的  $p(\text{NO})$ 。因此  $K_{p_1}$ 、 $K_{p_2}$  和  $K_{p_3}$  之间必定有某种联系,这可以从  $\Delta G^\ominus$  与  $K_p$  的关系得到论证。先查出有关物质的  $\Delta G_f^\ominus$ ,再分别计算这 3 个反应的  $\Delta G^\ominus$  和  $K_p$ 。

物质	$\text{SO}_3(\text{g})$	$\text{SO}_2(\text{g})$	$\text{NO}(\text{g})$	$\text{NO}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta G_f^\ominus(298\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	-371.1	-300.1	+87.6	+51.3	0



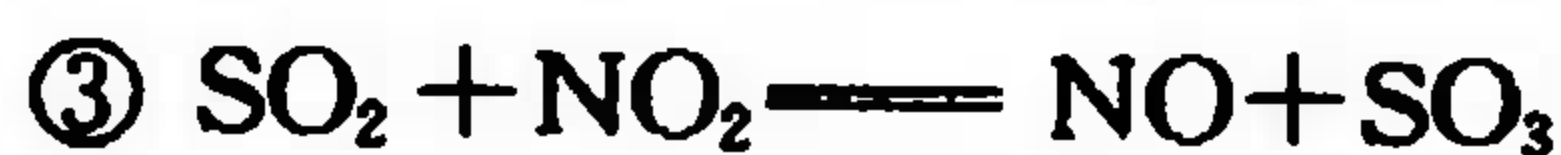
$$\Delta G^\ominus = [-371.1 - (-300.1)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -71.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_1} = -\frac{\Delta G^\ominus}{2.30 RT} = \frac{71.0 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 12.5, \quad K_{p_1}(298 \text{ K}) = 3 \times 10^{12}$$



$$\Delta G^\ominus = (87.6 - 51.3) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 36.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{36.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -6.37, \quad K_{p_2}(298 \text{ K}) = 4.3 \times 10^{-7}$$



$$\Delta G^\ominus = [-371.1 + 87.6 - (-300.1) - 51.3] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -34.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K_{p_3} = \frac{34.7 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 6.09, \quad K_{p_3}(298 \text{ K}) = 1.2 \times 10^6$$

$\Delta G^\ominus$  是广度量状态函数,可按热化学定律进行计算,因为反应①+反应②=反应③,所以  $\Delta G_1^\ominus$  与  $\Delta G_2^\ominus$  之和必定等于  $\Delta G_3^\ominus$ ,即

$$\Delta G_1^\ominus + \Delta G_2^\ominus = \Delta G_3^\ominus \quad (6.6)$$

$$-2.30 RT \lg K_{p_1} - 2.30 RT \lg K_{p_2} = -2.30 RT \lg K_{p_3}$$

$$\lg K_{p_1} + \lg K_{p_2} = \lg K_{p_3}$$

$$K_{p_1} \times K_{p_2} = K_{p_3} \quad (6.7)$$

即

$$3 \times 10^{12} \times 4.3 \times 10^{-7} = 1.3 \times 10^6$$

用热化学定律可由  $\Delta G_1^\ominus$  和  $\Delta G_2^\ominus$  求  $\Delta G_3^\ominus$ ,又因

$$\Delta G^\ominus = 2.30 RT \lg K$$

所以也可由  $K_1$  和  $K_2$  求  $K_3$ 。同理,也可由  $K_3$ 、 $K_2$  求  $K_1$ ,或由  $K_3$ 、 $K_1$  求  $K_2$ 。

$K_1$ 、 $K_2$ 、 $K_3$  之间的关系,也可从它们的平衡常数表达式直接推导。用多重平衡概念间接求平衡常数在化学中有重要应用。

【例 6.4】 已知: (1)  $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $K_{p_1}(823\text{ K}) = 0.14$

(2)  $\text{CoO}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$   $K_{p_2}(823\text{ K}) = 67$

试求在 823 K, 反应(3):  $\text{CoO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Co}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的平衡常数  $K_{p_3}$ 。

解 分析题意知  $\text{CoO}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}$  等 6 种物质共处于一个反应体系, 参加上述 3 个反应的化学平衡, 其中  $\text{CoO}$  和  $\text{Co}$  是固相。由于反应(2)减去反应(1)即可求得反应(3)的  $K_{p_3}$ , 由多重平衡规则

$$K_{p_3}(823\text{ K}) = \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \times \frac{p(\text{CO}_2)p(\text{H}_2)}{p(\text{CO})p(\text{H}_2\text{O})} = \frac{p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO})} = \frac{67}{0.14} = 4.8 \times 10^2$$

由  $K_{p_2}$  和  $K_{p_3}$  可知:  $\text{H}_2$  和  $\text{CO}$  都可用做还原剂, 使  $\text{CoO}$  变成  $\text{Co}$ , 且  $\text{CO}$  还原的程度大于  $\text{H}_2$ 。

## 6.4 化学平衡的移动

(Shift of Chemical Equilibrium)

任何化学平衡都是在一定温度、压力、浓度条件下的暂时的动态平衡。一旦反应条件发生变化、原有的平衡状态就被破坏, 而向另一新的平衡状态转化。学习化学平衡的目的不是等待一个平衡状态的出现, 或者维持一个平衡状态的不变, 而是要学会利用条件的改变, 破坏旧平衡建立新平衡。或者说我们的兴趣是随着反应条件的变化, 化学平衡向什么方向移动? 移动的程度如何? 本节将应用  $\Delta G$ 、 $K$ 、 $Q$  等参量分别讨论浓度、压力、温度对化学平衡的影响。

### 6.4.1 浓度对化学平衡的影响

化学平衡移动的方向, 也就是反应自发进行的方向, 由体系的  $\Delta G$  所决定, 而  $\Delta G$  又与  $K$  (或  $\Delta G^\ominus$ ) 和  $Q$  有关。在一定温度与压力下, 反应的  $K$  是一个不随浓度变化的恒量, 而  $Q$  则随浓度不同而有变化, 由  $Q/K$  即可判断化学平衡移动的方向。现以  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的化合反应为例, 将几种不同起始状态的  $Q/K$  列于表 6.4 中, 以资比较。



状态 I  $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{HI}$  的起始浓度都等于  $1\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $Q < K$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  化合反应能正向自发进行, 即平衡向右移动, 进行的程度可作如下的计算:

设有  $x\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 则平衡浓度

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

$$K = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.00 + 2x)^2}{(1.00 - x)(1.00 - x)} = 50.3$$

$$x = 0.67$$

即有 67% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$  时, 体系到达平衡状态。平衡常数式中, 浓度项都按相对浓度 (无量纲) 进行运算。



表 6.4  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  化合的反应商  $Q$  和反应自发的方向 ( $K=50.3$ , 713 K)

序号	起始浓度/(mol · dm <sup>-3</sup> )			$Q = \frac{(\text{HI})^2}{(\text{H}_2)(\text{I}_2)}$	$Q$ 与 $K$	反应自发的方向
	( $\text{H}_2$ )	( $\text{I}_2$ )	( $\text{HI}$ )			
I	1.00	1.00	1.00	$\frac{(1.00)^2}{(1.00)(1.00)} = 1.00$	$Q < K$	正向自发
II	1.00	1.00	0.001	$\frac{(0.001)^2}{(1.00)(1.00)} = 1 \times 10^{-6}$	$Q < K$	正向自发
III	0.22	0.22	1.56	$\frac{(1.56)^2}{(0.22)(0.22)} = 50$	$Q = K$	处于平衡状态
IV	0.22	0.22	2.56	$\frac{(2.56)^2}{(0.22)(0.22)} = 1.4 \times 10^2$	$Q > K$	逆向自发
V	1.22	0.22	1.56	$\frac{(1.56)^2}{(1.22)(0.22)} = 9.1$	$Q < K$	正向自发

**状态 I** 起始浓度 ( $\text{H}_2$ ) = ( $\text{I}_2$ ) = 1.00 mol · dm<sup>-3</sup>, ( $\text{HI}$ ) = 0.001 mol · dm<sup>-3</sup>。此时,  $Q < K$ , 正向反应自发, 用平衡常数式计算, 可知有 78% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$  时, 体系达到平衡状态。

**状态 III**  $Q = K$ , 体系处于平衡状态。

**状态 IV** 向状态 III 平衡体系中加入一定量  $\text{HI}$ , 使  $\text{HI}$  的总浓度由 1.56 mol · dm<sup>-3</sup> 变为 2.56 mol · dm<sup>-3</sup>, 此时  $Q > K$ , 逆向反应自发进行。即增大生成物浓度, 平衡向逆反应方向移动。

**状态 V** 若向状态 III 平衡体系中加入一定量  $\text{H}_2$ , 使  $\text{H}_2$  的浓度由 0.22 mol · dm<sup>-3</sup> 增为 1.22 mol · dm<sup>-3</sup>, 此时  $Q < K$ , 正向反应自发进行。即增大反应物浓度, 平衡向正反应方向移动。移动多少?

可设有  $y$  mol · dm<sup>-3</sup> 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 代入平衡常数式可求  $y$

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

$$y = 0.16$$

由状态 V 转化为平衡态时, 有 0.16 mol · dm<sup>-3</sup> 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 即平衡浓度  $[\text{H}_2] = 1.06$  mol · dm<sup>-3</sup>,  $[\text{I}_2] = 0.06$  mol · dm<sup>-3</sup>,  $[\text{HI}] = 1.88$  mol · dm<sup>-3</sup>。

综上所述,  $Q/K$  之值不仅决定反应进行的方向, 而且也表明了起始状态和平衡状态之间的差距, 也就预示了平衡移动的相对多少。

#### 6.4.2 压力对化学平衡的影响

压力的变化对固相或液相反应的平衡位置几乎没有影响。对那些反应前后计量系数不变的气相反应如  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  或  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ , 压力对它们的平衡也没有影响, 因为增大或减小压力对生成物和反应物的分压产生的影响是等效的, 所以对平衡的位置没有影响。对那些反应前后计量系数有变化的气相反应, 压力的改变, 会影响它们的平衡状态, 影响的程度可以通过平衡常数进行计算。

**【例 6.5】** 已知在 325 K 与 100 kPa 时,  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应中  $\text{N}_2\text{O}_4$  的摩尔分

解率为 50.2%。若保持温度不变,压力增加为 1000 kPa  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率是多少?

解 设有 1 mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ , 它的分解率为  $\alpha$ , 则

		$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	
起始	$n/\text{mol}$	1.0	0
平衡	$n/\text{mol}$	$1.0-\alpha$	$2\alpha$

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

设平衡状态总压力为  $p$ , 那么  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分压力  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)$ , 而  $\text{NO}_2$  的分压力  $p(\text{NO}_2) = p\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)$ 。代入  $K_p$  式, 则

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{p^2\left(\frac{2\alpha}{1+\alpha}\right)^2}{p\left(\frac{1-\alpha}{1+\alpha}\right)} = p \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = p\left(\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\right)$$

已知在 325 K, 当  $p=100 \text{ kPa}=1.00 \text{ bar}$  时,  $\alpha=0.502$ , 代入上式求  $K_p$

$$K_p = 1.00 \times \frac{4 \times (0.502)^2}{1 - (0.502)^2} = 1.35$$

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

$$10.00 \times \left(\frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}\right) = 1.35, \quad \alpha = 0.181$$

即在 1000 kPa 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率等于 18.1%, 这比 100 kPa 时的分解率小得多。注意, 上述算式中压力单位都应换算为 bar ( $=1 \times 10^5 \text{ kPa}$ ), 之后, 按无量纲运算。

按 Le Chatelier 平衡移动原理, 增大压力平衡向气体计量系数减小(或气体体积缩小)的方向移动。当压力由 100 kPa 增加到 1000 kPa 时, 反应向  $\text{NO}_2$  聚合成  $\text{N}_2\text{O}_4$  的方向移动, 即  $\text{N}_2\text{O}_4$  分解率减小。平衡移动原理只是定性地指明化学平衡移动的方向, 利用平衡常数则可以具体计算移动的程度。

### 6.4.3 温度对化学平衡的影响

前面的一些问题都是在温度不变的条件(即在平衡常数不变的条件)下进行讨论的。若要了解温度对化学平衡的影响, 那么首先要知道平衡常数随温度的变化关系。由(6.4)式

$$-\Delta G^\circ(T) = 2.30 RT \lg K_p$$

$$\lg K_p = -\frac{\Delta G^\circ}{2.30 RT}$$

将  $\Delta G^\circ(T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$  代入上式, 得

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ - T\Delta S^\circ}{2.30 RT} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.30 RT} + \frac{\Delta S^\circ}{2.30 R} \quad (6.8)$$

设在  $T_1$  的平衡常数为  $K_{p_1}$ , 在  $T_2$  为  $K_{p_2}$ , 并设在  $T_1$  至  $T_2$  范围内  $\Delta H^\circ$  和  $\Delta S^\circ$  不变, 则有

$$\lg K_{p_1} = -\frac{\Delta H^\circ}{2.30 RT_1} + \frac{\Delta S^\circ}{2.30 R}$$

$$\lg K_{p_2} = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 RT_2} + \frac{\Delta S^\ominus}{2.30 R}$$

上两式相减,得

$$\lg K_{p_2} - \lg K_{p_1} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

或

$$\lg \frac{K_{p_2}}{K_{p_1}} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (6.9)^\text{①}$$

此式也可以用直线方程式表示为

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \times \frac{1}{T} + C \quad (6.10)$$

式中  $C$  是常数。(6.9)式是表述平衡常数与温度关系的重要方程式,称为 van't Hoff 方程式。当已知化学反应  $\Delta H^\ominus$  时,只要测定某一温度  $T_1$  的平衡常数  $K_{p_1}$ ,即可利用(6.9)式求另一温度  $T_2$  的  $K_{p_2}$ 。当已知在不同温度的  $K_p$  时,则可用(6.8)或(6.9)式,求反应的  $\Delta H^\ominus$ 。

**【例 6.6】** 已知  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g}) \quad \Delta H^\ominus = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 298 K 时  $K_{p_1}(298 \text{ K}) = 5.8 \times 10^5$ 。求合成氨反应在 473 K、673 K 的平衡常数各是多少。

解 利用(6.9)式

$$\lg \frac{K_{p_2}}{5.8 \times 10^5} = \frac{-91.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{473 - 298}{473 \times 298} \right) \text{K}^{-1} = -5.96$$

$$K_{p_2}(473 \text{ K}) = 5.8 \times 10^5 \times 1.1 \times 10^{-6} = 6.4 \times 10^{-1}$$

$$\lg \frac{K_{p_3}}{5.8 \times 10^5} = \frac{-91.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{673 - 298}{673 \times 298} \right) \text{K}^{-1} = -8.98$$

$$K_{p_3}(673 \text{ K}) = 5.8 \times 10^5 \times 1.05 \times 10^{-9} = 6.1 \times 10^{-4}$$

计算结果说明当温度由 298 K 升高到 473 K 或 673 K 时,合成氨反应的  $K_p$  由  $5.8 \times 10^5$  降低为  $6.4 \times 10^{-1}$  或  $6.1 \times 10^{-4}$ 。合成氨反应  $K_p$  随温度的变化数据列入表 6.5 中。若将  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图(图 6.1),所得直线的斜率为正值。按(6.8)式,斜率  $= -\Delta H^\ominus / 2.30 R$ ,所以  $\Delta H^\ominus < 0$ ,即合成氨反应放热,温度越高  $K_p$  越小。

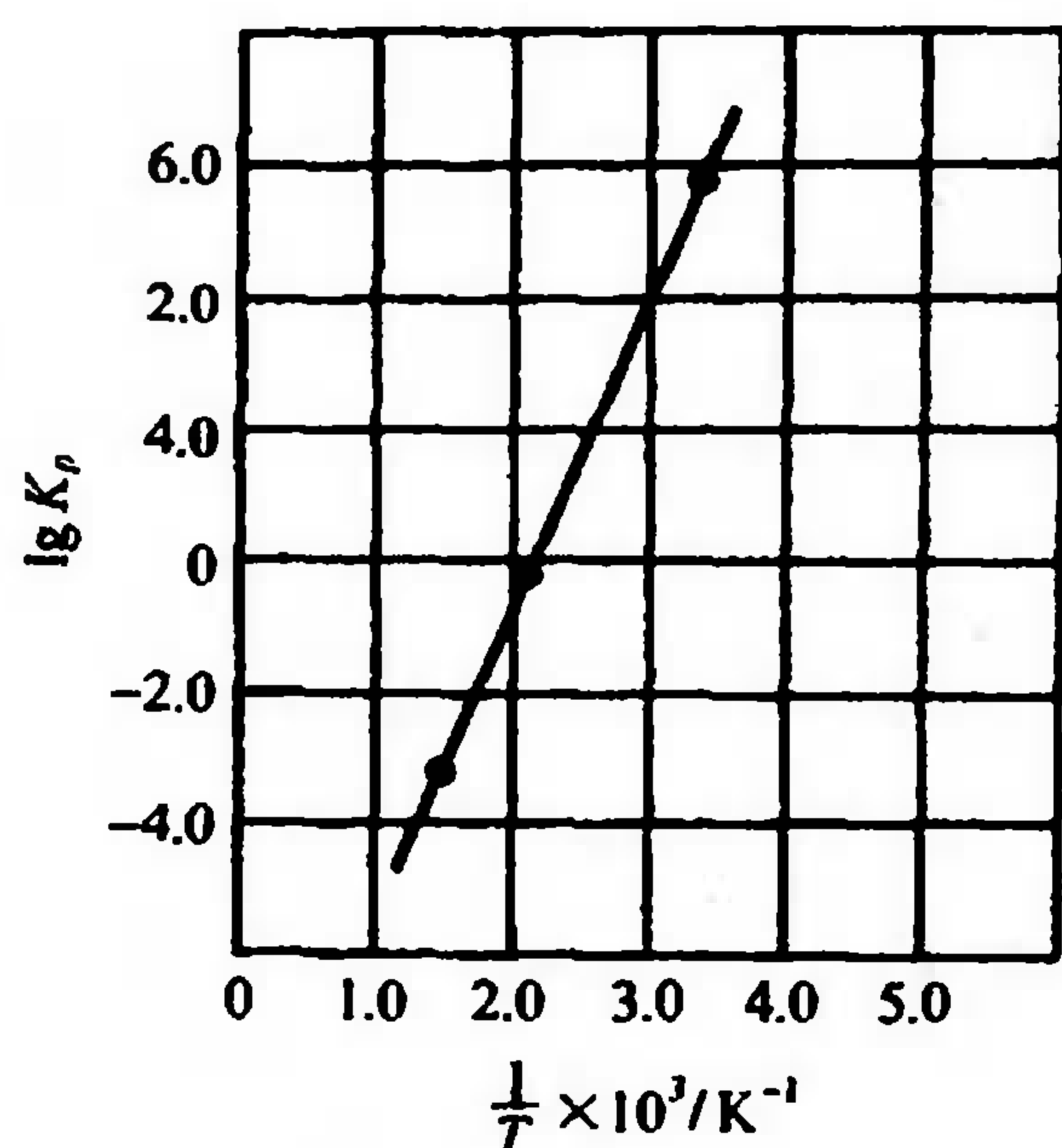
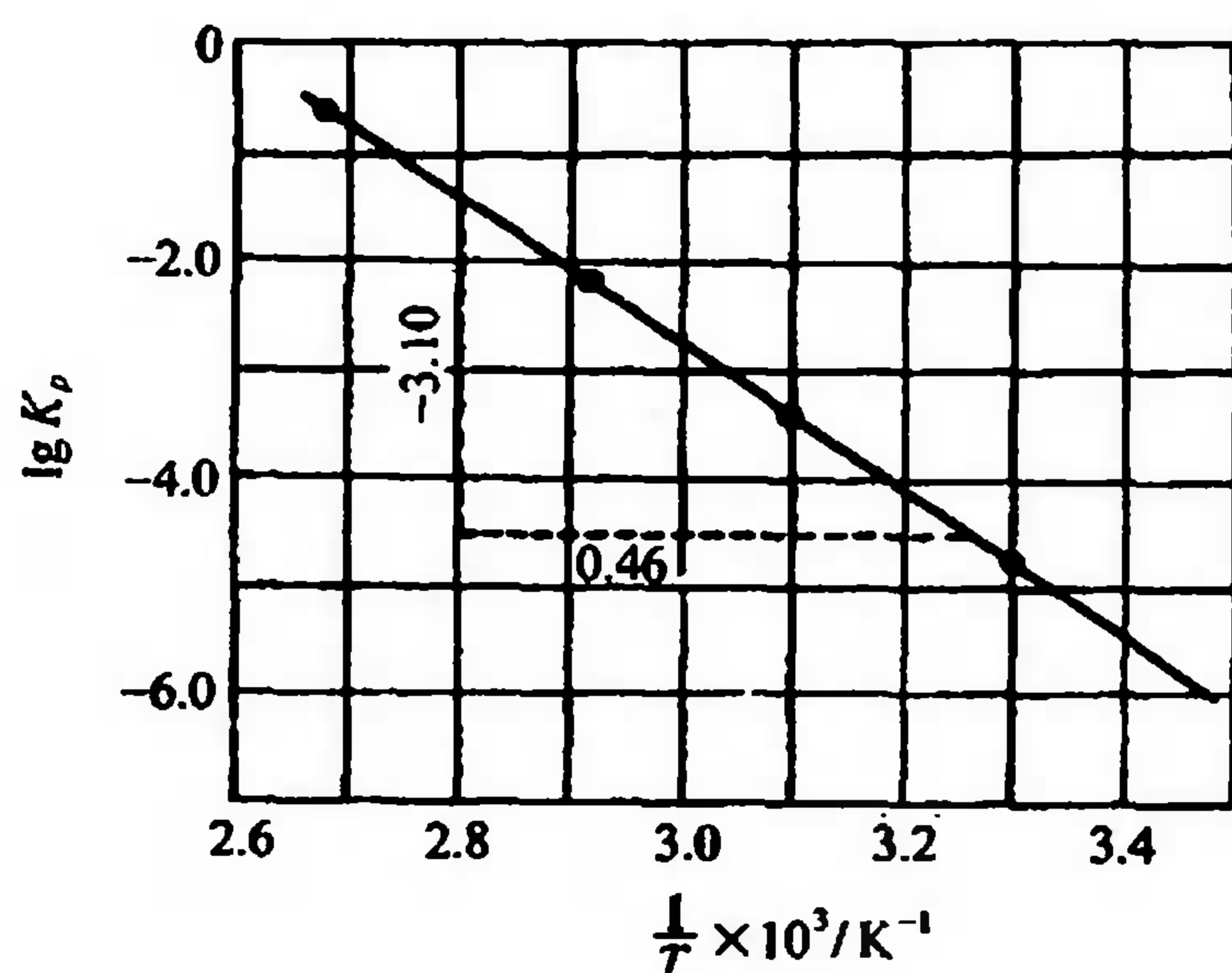
表 6.5 合成氨反应  $K_p$  随温度的变化

$T/\text{K}$	298	473	673
$\frac{1}{T} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	3.36	2.11	1.49
$K_p$	$5.8 \times 10^5$	$6.4 \times 10^{-1}$	$6.1 \times 10^{-4}$
$\lg K_p$	5.76	-0.19	-3.21

① 表述蒸气压与温度关系的 Clapeyron-Clausius 方程式(p. 37, 3.3 式)与(6.9)式相似。Clapeyron 于 1832 年首先导出了相平衡与温度的关系式,又经 Clausius 简化,用于气液(或气固)平衡体系即为(3.3)式。而(6.9)式则是 van't Hoff 于 1884 年由热力学基本公式推导出的。两式间的联系可简述为:  $\text{H}_2\text{O}$  的气-液相平衡式是  $\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ , 相变的热效应就是摩尔蒸发热  $\Delta H_{\text{vap}}$ , 在一定温度  $\text{H}_2\text{O}$  的蒸气压为  $p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ , 那么气液两相平衡体系的  $K_p$  只与  $p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$  有关,即  $K_p = p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 。将此关系代入(6.9)式,得(3.3)式:

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



图 6.1 合成氨反应的  $\lg K_p-T^{-1}$  图图 6.2  $\text{NaHCO}_3$  分解反应的  $\lg K_p-T^{-1}$  图

【例 6.7】碳酸氢钠分解反应在不同温度下的  $K_p$  列于下表。将  $\lg K_p$  对  $1/T$  作图,求反应热  $\Delta H^\ominus$ 。



$T/\text{K}$	303	323	353	373
$K_p$	$1.66 \times 10^{-5}$	$3.90 \times 10^{-4}$	$6.27 \times 10^{-3}$	$2.31 \times 10^{-1}$

解 先将给出数据换算成  $1/T$  和  $\lg K_p$ , 然后作图(图 6.2), 再由直线斜率求出  $\Delta H^\ominus$ 。

$\frac{1}{T} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	3.30	3.10	2.83	2.68
$\lg K_p$	-4.78	-3.41	-2.20	-0.64

$$\begin{aligned} \text{斜率} &= -\frac{-4.50 - (-1.40)}{(3.26 - 2.80) \times 10^{-3}} = -6.74 \times 10^3 \\ &= \frac{-\Delta H^\ominus}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ K}^{-1}} = -6.74 \times 10^3 \\ \Delta H^\ominus &= 1.29 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.29 \times 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在  $\text{NaHCO}_3$  分解反应的  $\lg K_p-T^{-1}$  图(图 6.2)中, 直线斜率为负的, 可知  $\Delta H^\ominus$  为正的; 所以  $\text{NaHCO}_3$  的分解是吸热反应, 温度越高,  $K_p$  越大, 即分解率随温度的升高而增大。

## 小 结

平衡常数是本章的中心内容, 可逆反应处于平衡状态时, 生成物和反应物的平衡浓度或平衡分压力之间有关系式:



$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n} \quad \text{或} \quad K_p = \frac{[p_C]^p [p_D]^q}{[p_A]^m [p_B]^n}$$

式中：浓度项或压力项为相对浓度或相对压力。有些化学反应的平衡常数可由实验直接测定，若已知平衡常数，则可计算各种起始状态的转化率。平衡常数确切地表征化学反应进行的限度，它比转化率更为深刻地揭示出化学反应的本质。

由化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus(T)$  求得  $K^\ominus$ ，叫标准平衡常数。

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = -2.30 RT \lg K^\ominus$$

$\Delta_r G_m^\ominus(T)$  是指在温度  $T$ 、反应物和生成物都处于标准状态时的 Gibbs 自由能变化，用它可以粗略估计反应的方向。而  $\Delta G$  或  $Q/K$  则是给定条件下，反应自发进行方向的判据。

$$\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg Q$$

$$\Delta G(T) = -2.30 RT \lg K + 2.30 RT \lg Q = 2.30 RT \lg \frac{Q}{K}$$

平衡常数  $K$  的大小主要取决于反应体系的性质。体系确定之后， $K$  的大小与反应温度有关，其关系式

$$\lg \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^\ominus}{2.30 R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

而浓度和压力对化学平衡的影响，仅涉及不同起始态的  $Q/K$  与反应自发进行方向的相互关系。

平衡常数的表达形式是多种多样的：气相平衡有  $K_p$ 、 $K_c$ 、 $K_x$  之别，多重平衡的  $K_1$ 、 $K_2$  和  $K_3$  相互联系相互制约，多相平衡的固态项及稀溶液中的溶剂不再写入平衡常数式中。

总之，平衡常数是本课程很重要的内容，它的物理意义、确切表示式、正确应用等都要求掌握，并在以后各章节逐步熟练运用。

## 课 外 读 物

- [1] 任仁. “在基础课化学中如何讲述转化率的定义”，大学化学，1986 (3)22
- [2] 朱志昂. “关于化学平衡教学的几个问题”，化学通报，1987(7)38
- [3] 吴琴媛. “化学反应平衡常数”，大学化学，1990 (6)46
- [4] 陈景祖，华彤文. “实验平衡常数  $K$  与标准平衡常数  $K^\ominus$ ”，大学化学，1994(4)23

## 思 考 题

1. 平衡浓度是否随时间变化？是否随起始浓度变化？是否随温度变化？
2. 平衡常数是否随起始浓度变化？转化率是否随起始浓度变化？
3. 在温度  $T(K)$  时  $A+B \longrightarrow C$  的平衡常数为  $K$ ，而  $C \longrightarrow A+B$  的平衡常数为  $K'$ 。那么  $K$  与  $K'$  的乘积是否一定等于 1？
4. 气固两相平衡体系的平衡常数与固相存在量是否有关？
5.  $\Delta G^\ominus(T)$  和  $\Delta G(T)$  有何区别？有何联系？
6. 经验平衡常数与标准平衡常数有何区别？有何联系？
7. 当化学反应的  $\Delta G^\ominus(T)$  为正时，是不是任何状态的正向反应都不自发进行(结合习题 6.13 讨论)？
8.  $K$  变了，平衡位置是否移动？平衡位置移动了， $K$  是否改变？催化剂是否能改变平衡位置？

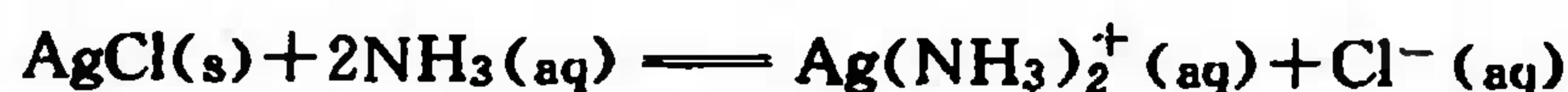
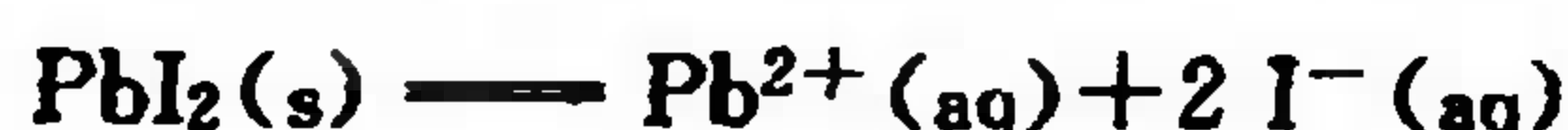
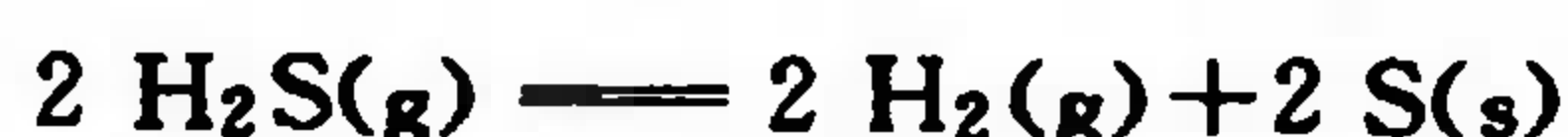
9. 向下列各平衡体系加入一定量不参与反应的气体(保持总体积不变或总压不变时),平衡如何移动?



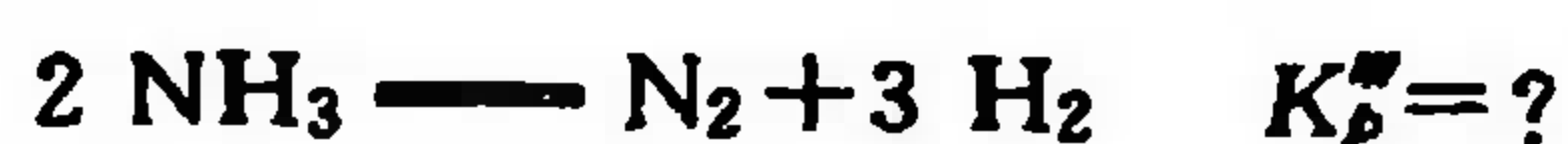
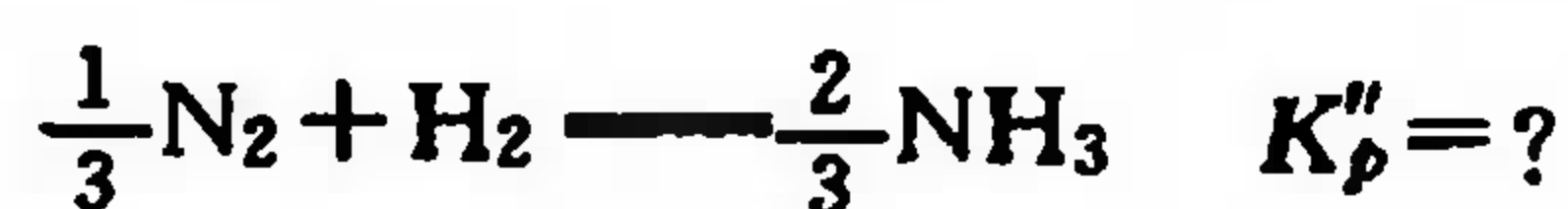
10. 石油炼制工业现用分子筛做裂化催化剂,但使用一段时间后,分子筛表面因积炭而失活,可以用燃烧法使催化剂再生.但烟道气中总是含有一定量的CO和NO<sub>x</sub>,它们严重污染空气.试从热力学和化学平衡的角度分析寻找助燃催化剂的可能性。(即使C和CO完全燃烧成为CO<sub>2</sub>,使NO<sub>x</sub>变为N<sub>2</sub>.)

## 习 题

6.1 写出下列反应的平衡常数表达式( $K_p$ ,  $K_c$  和  $K_x$  都可以)。



6.2 已知  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  的  $K_p(673\text{ K}) = 6.1 \times 10^{-4}$ 。问:



这4个  $K$  的意义是否相同? 在进行合成氨反应的平衡计算时,是否可用任意一种  $K_p$ ?

6.3 在 698 K, 往 10 dm<sup>3</sup> 真空容器中注入 0.10 mol H<sub>2</sub>(g) 和 0.10 mol I<sub>2</sub>(g), 反应平衡后 I<sub>2</sub>(g) 的浓度为 0.0021 mol · dm<sup>-3</sup>。试求

(1) 在 698 K 时,  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$  的平衡常数。

(2) 平衡时各物质的分压力。

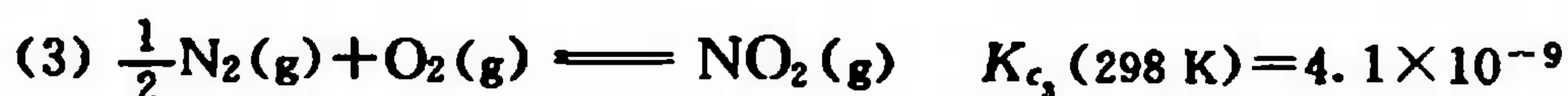
6.4 已知  $\text{FeO(s)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons \text{Fe(s)} + \text{CO}_2\text{(g)}$  的  $K_c(1273\text{ K}) = 0.5$ 。若起始浓度(CO) = 0.05 mol · dm<sup>-3</sup>, (CO<sub>2</sub>) = 0.01 mol · dm<sup>-3</sup>, 问:

(1) 反应物、生成物的平衡浓度各是多少?

(2) CO 的转化率是多少?

(3) 增加 FeO 的量, 对平衡有何影响?

6.5 已知下列反应的平衡常数, 试求 298 K 时  $2\text{N}_2\text{O(g)} + 3\text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{N}_2\text{O}_4\text{(g)}$   $K_c = ?$ ,  $K_p^{\text{bar}} = ?$



6.6 根据以下数据计算甲醇和一氧化碳化合生成醋酸反应的  $K^\ominus(298\text{ K})$ 。

	CH <sub>3</sub> OH(g)	CO(g)	CH <sub>3</sub> COOH(g)
$\Delta H_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-200.8	-110.5	-435
$S^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	+238	+198	+293



6.7 氧化银遇热分解:  $2 \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Ag}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g})$ 。已知 (298 K)  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  的  $\Delta H_f^\circ = -31.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\circ = -11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求:

- (1) 在 298 K 时  $\text{Ag}_2\text{O}-\text{Ag}$  体系的  $p(\text{O}_2) = ?$
- (2)  $\text{Ag}_2\text{O}$  的热分解温度是多少? [在分解温度,  $p(\text{O}_2) = 100 \text{ kPa}$ 。]

6.8 已知反应  $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{CO}(\text{g})$   $K^\circ = 4.6$  (1040 K),  $K^\circ = 0.50$  (940 K)。问:

- (1) 上述反应是吸热还是放热反应?  $\Delta H^\circ = ?$
- (2) 在 940 K 的  $\Delta G^\circ = ?$
- (3) 该反应的  $\Delta S^\circ = ?$

6.9 将空气中的单质氮变成各种含氮的化合物的反应叫作固氮反应。根据  $\Delta G_f^\circ$ , 计算下列 3 种固氮反应 25°C 的  $\Delta G^\circ$  及  $K^\circ$ 。从热力学的角度看, 选择哪个反应为最好?



6.10 根据 298 K 的  $\Delta H_f^\circ$ 、 $\Delta G_f^\circ$  和  $S^\circ$ , 计算下列相平衡的转变温度是多少?



再分别计算上述相平衡的  $\Delta G^\circ$  (300 K) 和  $\Delta G^\circ$  (400 K), 判定在 300 K 和 400 K 相变发生的方向, 并和水的相图对照。

6.11 根据热力学数据计算  $\text{BCl}_3$  在 298 K 时的饱和蒸气压及正常沸点。在 298 K 和 100 kPa 条件下,  $\text{BCl}_3$  呈液态还是气态?

6.12  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的风化若用式  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CuSO}_4(\text{s}) + 5\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  表示, 求 25°C 时:

- (1)  $\Delta G^\circ$  及  $K^\circ$ 。
- (2) 若空气中水蒸气相对湿度为 60%, 在敞口容器中上述反应的  $\Delta G$  是多少? 此时  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是否会风化成  $\text{CuSO}_4$ ?

6.13 已知反应  $\text{N}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}$  的  $\Delta G^\circ(2273 \text{ K}) = +43.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。判断在 2273 K 时, 下列各种起始状态反应自发进行的方向。

状态	起始浓度 / ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )		
	$c(\text{N}_2)$	$c(\text{O}_2)$	$c(\text{NO})$
I	0.81	0.81	0
II	0.98	0.68	0.26
III	1.0	1.0	1.0

6.14 已知  $2 \text{NO}(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NOBr}(\text{g})$  是放热反应,  $K_p^\circ(298 \text{ K}) = 1.16 \times 10^2$ 。判断下列各种起始状态反应自发进行的方向。

状态	温度 T/K	起始分压/100 kPa		
		$p(\text{NO})$	$p(\text{Br}_2)$	$p(\text{NOBr})$
I	298	0.0100	0.0100	0.0450
II	298	0.100	0.0100	0.0450
III	273	0.100	0.0100	0.108

6.15 按下列数据, 将反应  $2 \text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$  的  $\lg K^\circ$  对  $1/T$  作图, 求反应热。

T/K	800	900	1000	1100	1170
$K^\circ$	910	42	3.2	0.39	0.12

6.16 参考例题 6.7 中  $\text{NaHCO}_3$  热分解反应的  $K^\ominus$ , 求当体系平衡气体总压力达 200 kPa 时, 温度是多少?

6.17  $\text{PCl}_5$  遇热按式  $\text{PCl}_5(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  分解。2.695 g  $\text{PCl}_5$  装在 1.00 dm<sup>3</sup> 的密闭容器中, 在 523 K 达平衡时总压力为 100 kPa。求  $\text{PCl}_5$  的分解率及平衡常数  $K_p$ 、 $K_c$  及  $K_x$ 。

6.18 用 6.17 题的平衡常数, 求 523 K 时:

(1) 当总压力 1000 kPa 时,  $\text{PCl}_5$  的分解率是多少?

(2) 要分解率低于 10%, 总压力是多少?

6.19 光气( $\text{COCl}_2$ )是一种有毒气体, 它遇热按式  $\text{COCl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  分解,  $K_p(668 \text{ K}) = 4.44 \times 10^{-2}$ 。在某密闭容器中, 当混合气体总压力为 300 kPa 时, 计算该混合气体的平均相对分子质量。

6.20  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  遇热容易分解



在 110 °C 烘干时, 空气中掺入一定量的  $\text{CO}_2$  就可避免分解。参考给出的数据, 估算气相中  $\text{CO}_2$  的摩尔分数应该是多少?

6.21 已知血红蛋白(Hb)的氧化反应  $\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  的  $K_1^\ominus(292 \text{ K}) = 85.5$ 。若在 292 K 时, 空气中  $p(\text{O}_2) = 20.2 \text{ kPa}$ ,  $\text{O}_2$  在水中溶解度为  $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试求:

$\text{Hb}(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HbO}_2(\text{aq})$  的  $K_2^\ominus(292 \text{ K})$  和  $\Delta_r G_m^\ominus(292 \text{ K})$ 。

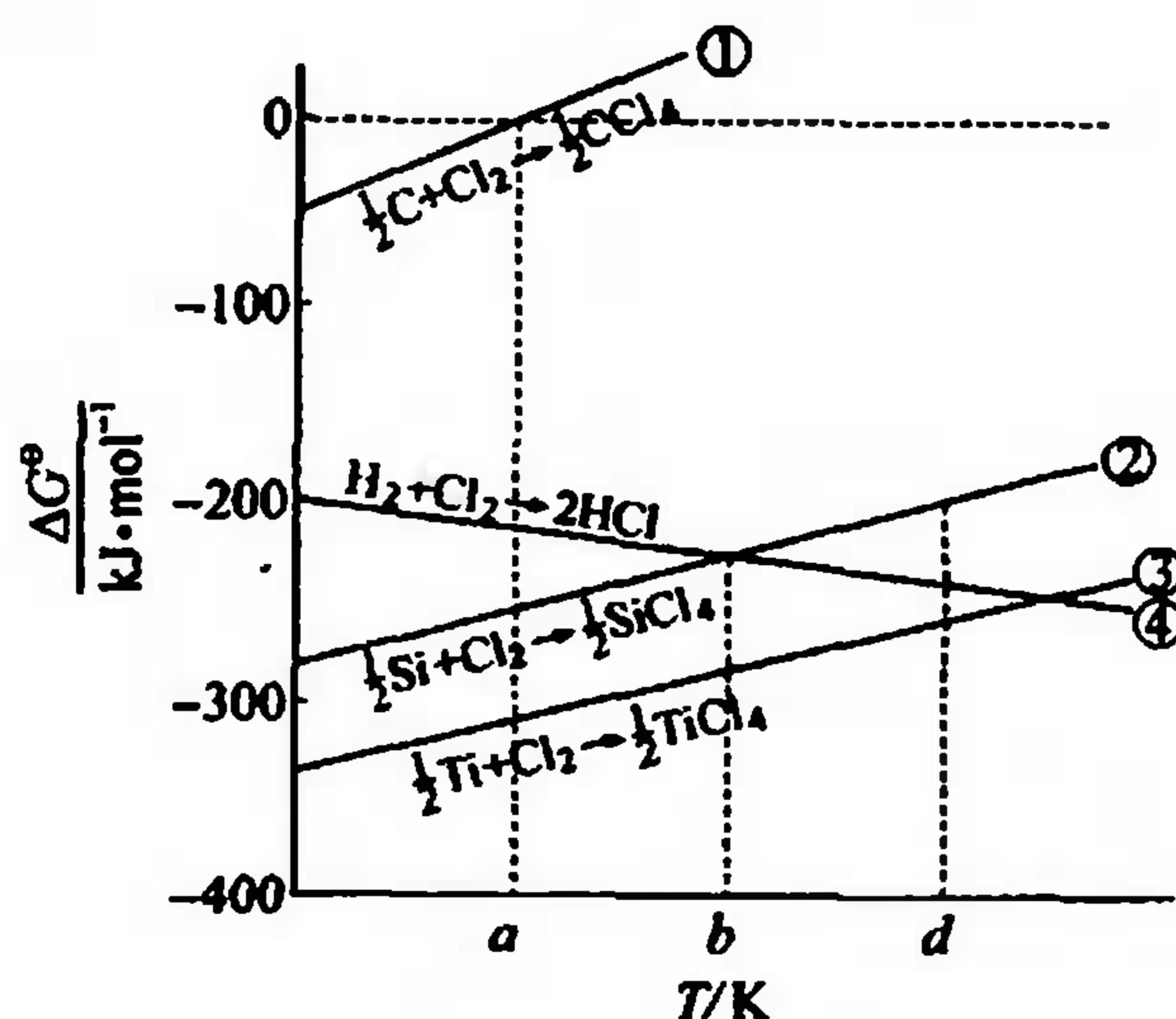
6.22 已知  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  $K_c(1500 \text{ K}) = 0.50$ , 在此温度下  $\text{CO}_2$  又有部分分解成  $\text{CO}$ , 即  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ 。若将 1.00 mol  $\text{CaCO}_3$  装入 1.00 dm<sup>3</sup> 真空容器中, 加热到 1500 K, 达平衡时, 气体混合物中  $\text{O}_2$  的摩尔分数为 0.15。计算容器中  $\text{CaO}$  的物质的量  $n(\text{CaO})$ 。

6.23 在 1073 K 时,  $\text{HCl}$  气体通过铁管时, 发生腐蚀反应  $\text{Fe}(\text{s}) + 2\text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_2(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ 。为防止腐蚀, 可往  $\text{HCl}$  气体中加入一定量的  $\text{H}_2$ 。当总压为 100 kPa 的  $\text{HCl}$  和  $\text{H}_2$  混合气体通过铁管时,  $\text{H}_2$  和  $\text{HCl}$  的体积比不得小于多少? 已知 1073 K 时:

(1)  $\text{Fe}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{FeCl}_2(\text{s}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -196 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2 \text{HCl}(\text{g}) \quad \Delta_r G_m^\ominus = -206 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

6.24 下图表示生成几种氯化物反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  随温度变化情况, 试回答:



(1) 反应①在温度  $a$  时  $K^\ominus$  等于多少?

(2) 反应②是吸热反应还是放热反应? 为什么?

(3) 反应④是熵增反应还是熵减反应? 为什么?

(4) 在温度  $a$  时,  $\text{Ti}$  能否从  $\text{SiCl}_4$  中置换  $\text{Si}$ ? 为什么?

(5) 在温度  $d$  时能否用  $\text{H}_2$  还原  $\text{SiCl}_4$  制备  $\text{Si}$ ? 温度低于  $b$  时又怎么样?

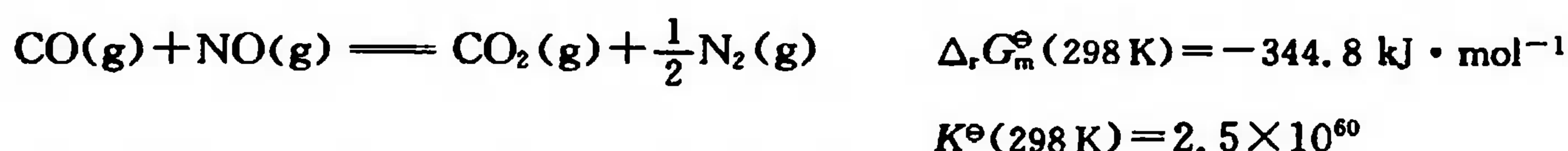
## 第 7 章 化学反应速率

- 7.1 反应速率的意义
- 7.2 浓度与反应速率
- 7.3 反应级数
- 7.4 温度与反应速率·活化能
- 7.5 反应机理
- 7.6 催化

在讨论化学平衡时曾经指出,一个可逆的化学反应,只要反应时间足够长,它总能达到平衡状态。但是一个化学反应究竟需要多长的时间才能达到平衡状态,也是令人十分关心的问题,这就涉及反应速率的问题。化学反应速率和化学平衡是化学反应研究工作中十分重要的两个方面,例如,对于合成氨反应



从化学平衡角度看,在常温常压下这个反应的转化率是很高的,无奈其反应速率太慢,以致毫无工业价值。至今尚未找到一种合适的催化剂,使合成氨反应能在常温常压条件下顺利进行。又例如,CO 和 NO 是汽车尾气中的两种有毒气体,若使它们通过下述反应转化成 CO<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>,则将大大改善汽车尾气对环境的污染。



该化学反应的限度是很大的,可惜它的反应速率极慢,不能付诸实用。研制这个反应的催化剂是当务之急,当前之投入使用的三元催化剂,其中含铂(Pt)钯(Pd)和铑(Rh)等贵金属,确实可提高反应速率,并有很高的转化率,但其价格昂贵,对燃油、发动机要求较高,因此研制高效、便宜的催化剂仍是关心环境保护的科学家感兴趣的课题。

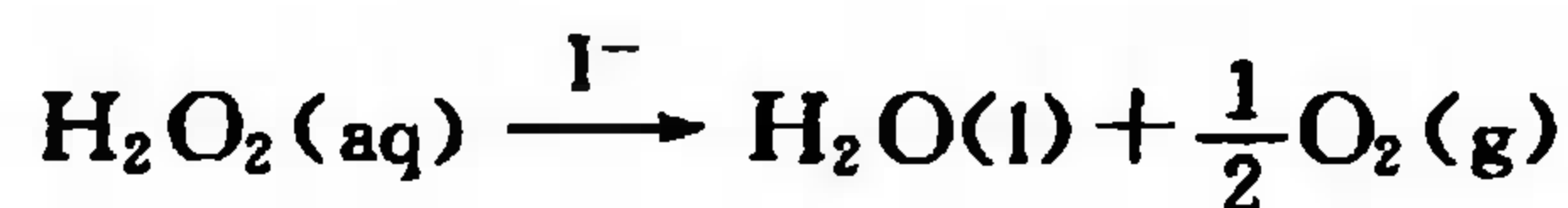
反应速率的大小,主要决定于反应物的化学性质,但也受浓度、温度、压力及催化剂等因素的影响。在化工生产和化学实验过程中,化学平衡和反应速率的变化,以及外界条件对它们的影响是错综复杂的。前一章已介绍过化学平衡,本章将集中讨论反应速率问题。许多实际问题需要从两方面综合考虑。

### 7.1 反应速率的意义 (Meaning of Reaction Rate)

不同化学反应的速率千差万别,如火药的爆炸可在瞬间完成,水溶液中简单离子的反应在分秒之内实现,反应釜中乙烯的聚合过程按小时计算,室温条件下普通塑料、橡胶的老化速率



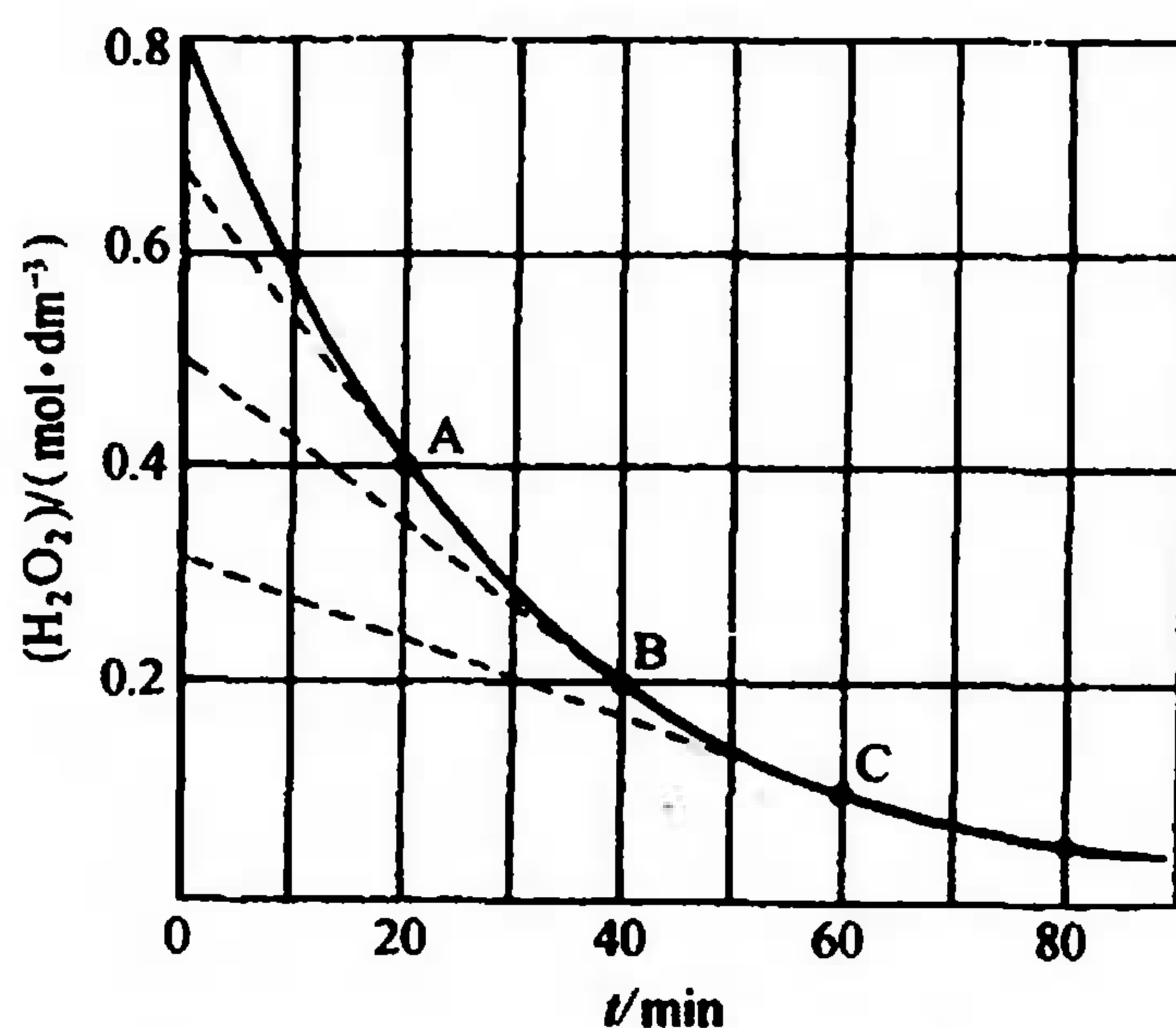
按年计,而自然界岩石的风化速率则按百年以至千年计算。化学反应的速率定义为单位时间内反应物或生成物浓度改变量的正值。例如在过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )水溶液中若含有少量  $\text{I}^-$ , 它将很快分解而放出氧气



由实验测定氧气的放出量,便可计算  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度的变化。若有一份浓度为  $0.80 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液(含少量  $\text{I}^-$ ),它在分解过程中浓度变化如表 7.1 所示。将  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度对时间作图,得到图 7.1。

表 7.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液在室温的分解

$\frac{t}{\text{min}}$	$\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	反应速率, $-\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$ $\frac{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{\text{min}}$
0	0.80	
20	0.40	$\frac{0.40}{20} = 0.020$
40	0.20	$\frac{0.20}{20} = 0.010$
60	0.10	$\frac{0.10}{20} = 0.0050$
80	0.050	$\frac{0.050}{20} = 0.0025$

图 7.1  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应的浓度-时间曲线

在表示与测定反应速率时要注意以下几点。

(1) 化学反应速率随时间而改变。在  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解的第一个 20 min,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度减少  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 第二个 20 min 减少  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 第三个 20 min 减少  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。由此可以类推,在每一个 20 min 时间内前 10 min 和后 10 min 的反应速率也是不同的,同理,即使在 2 s 之内,前 1 s 和后 1 s 的反应速率也是有差别的。所以表 7.1 中  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \div 20 \text{ min}$ (即  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ )<sup>①</sup>是在这 20 min 之内的平均速率(average rate)。表 7.1 所列举的都是平均速率  $\bar{v}$ 。

$$\bar{v} = -\frac{\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{(\text{H}_2\text{O}_2)_2 - (\text{H}_2\text{O}_2)_1}{t_2 - t_1}$$

式中:  $(\text{H}_2\text{O}_2)$  代表  $\text{H}_2\text{O}_2$  的浓度,  $t$  代表时间,单位时间内反应物的浓度改变量  $\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)/\Delta t$  为负值。而化学反应速率用单位时间内反应物或生成物浓度变化的正值表示,所以平均反应速率

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

若将观察的时间间隔无限缩小,平均速率的极限值即为化学反应在  $t$  时的瞬时速率(instantaneous rate)。

① SI 制中时间的常用单位: a 代表“年”(annual), h 代表“小时”(hour), min 代表“分”(minute), s 代表“秒”(second)。

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

图 7.1 中 A, B, C 各点的速率可分别从各点切线的斜率取正值求得。如 A 点切线的斜率为

$$\frac{(0.40 - 0.68) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{20 \text{ min}} = -0.014 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

这就表示在第 20 min, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率为  $0.014 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。B 点的斜率为

$$\frac{(0.20 - 0.50) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{40 \text{ min}} = -0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

代表在第 40 min, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率为  $0.0075 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。同理, C 点斜率等于  $-0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ , 表示在第 60 min, 当  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率等于  $0.0038 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 。平均速率和瞬时速率是略有差异的速率表示法, 可视工作需要选用。

(2) 反应  $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow c\text{C} + d\text{D}$  的反应速率可以表示为  $-\frac{d(\text{A})}{dt}$ 、 $-\frac{d(\text{B})}{dt}$ 、 $\frac{d(\text{C})}{dt}$  或  $\frac{d(\text{D})}{dt}$ 。

显然, 用单位时间内不同物质浓度变化量的正值来表示的反应速率其数值是不同的, 这既不方便, 也容易混淆。现行国际单位制建议将  $dc/dt$  值除以反应方程式中的计量系数, 那么一个反应就只有一个反应速率值<sup>①</sup>。例如, 对反应通式



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

(3) 化学反应有可逆性, 当正向反应开始进行之后, 随之即有逆反应发生, 所以实验测定的反应速率实际上是正向速率和逆向速率之差, 即净反应速率。但有些化学反应逆速率非常之小, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解放出  $\text{O}_2$ , 可看做单向反应, 这时我们把反应刚开始一刹那的瞬时速率称为初速率(initial rate), 记做  $v_0$ 。

可逆反应到达平衡状态时, 正向反应速率与逆向反应速率相等, 即此时净反应速率等于零, 平衡浓度不再随时间变化, 我们可以从容不迫地进行分析测定。但在到达平衡之前反应体系中各种物质的浓度时刻都在发生变化, 这就给反应速率的测定带来一定困难。若用一般化学分析法, 取样时必须设法使化学反应立即停止(如用降温、稀释等办法), 才能进行测定, 这样做不仅操作麻烦, 而且误差也大。所以常利用与体系浓度有关的物理性质进行快速测定或连续测定。如对  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解反应, 实际上用量气管测定  $\text{O}_2$  体积随时间的变化, 然后计算  $\text{O}_2$  的生成量及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解量。此外, 也可以测定物质的压力、电导率、折射率、颜色等各种物理化

① 以上所讲的反应速率, 也常定义为  $v = \frac{d\xi}{Vdt}$ ,  $\xi$  为反应进度,  $V$  为体积。当  $\xi = \frac{\Delta n_{\text{A}}}{a} = \frac{\Delta n_{\text{B}}}{b} = \frac{\Delta n_{\text{C}}}{c} = \frac{\Delta n_{\text{D}}}{d}$  时,  $\frac{d\xi}{V} = -\frac{d(\text{A})}{a} = -\frac{d(\text{B})}{b} = \frac{d(\text{C})}{c} = \frac{d(\text{D})}{d}$ , 即  $v = \frac{d\xi}{Vdt} = -\frac{1}{a} \frac{d(\text{A})}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(\text{B})}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(\text{C})}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d(\text{D})}{dt}$ 。该反应速率也称“基于浓度”的反应速率, 适用于溶液反应和恒容反应。用分压变化表示的反应速率  $v_p = dp/dt$ ,  $p$  为分压。对非恒容或复相反应, 则用更普遍的转化速率(rate conversion)  $d\xi/dt$  表示。

学性质随时间的变化,或用色谱分析求得有关反应物或生成物浓度随时间的变化关系。

## 7.2 浓度与反应速率

### (Concentration and Reaction Rate)

在讨论过氧化氢分解反应时已经看到,随着反应的进行,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度逐渐减小,反应速率也逐渐变小。由图 7.1 中 A, B, C 各点分别画切线,求得  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度在  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的瞬时速率列入下表。

$(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.40	0.20	0.10
$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)/dt}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}}$	0.014	0.0075	0.0038

这些数据表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$  浓度减小一半时速率减慢一半,也就是反应速率与反应物的浓度成正比,即

$$v = -\frac{d(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = k(\text{H}_2\text{O}_2) \quad (7.1)$$

其中  $k$  叫做反应速率常数,即反应物浓度为单位值时的反应速率。

$\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  起反应生成  $\text{NO}$  和  $\text{CO}_2$  的反应速率表达式与上述表达式有所不同,选择一系列不同起始浓度的  $\text{NO}_2$ - $\text{CO}$  体系进行试验,测定反应速率。现将一些实验数据列入表 7.2 中。

表 7.2 反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$   
反应物的浓度与初速率 (673K)

甲 组			乙 组			丙 组		
(CO)	(NO <sub>2</sub> )	$v_0$	(CO)	(NO <sub>2</sub> )	$v_0$	(CO)	(NO <sub>2</sub> )	$v_0$
$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$
0.10	0.10	0.005	0.10	0.20	0.010	0.10	0.30	0.015
0.20	0.10	0.010	0.20	0.20	0.020	0.20	0.30	0.030
0.30	0.10	0.015	0.30	0.20	0.030	0.30	0.30	0.045
0.40	0.10	0.020	0.40	0.20	0.040	0.40	0.30	0.060

分别比较甲乙丙三组试验,当各组  $\text{NO}_2$  的浓度相同时,  $\text{CO}$  的浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与  $\text{CO}$  的浓度成正比。再从表的横向进行比较,  $\text{CO}$  浓度固定时,当  $\text{NO}_2$  浓度加倍,反应速率也加倍,即反应速率与  $\text{NO}_2$  浓度也成正比。由此可见,该反应速率与  $\text{CO}$  浓度及  $\text{NO}_2$  浓度乘积成正比,即

$$v = -\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{NO}_2)(\text{CO}) \quad (7.2)$$

速率方程式(7.1)和(7.2)都是依据实验结果写出的,表示反应速率与反应物浓度的关系,称之为微分速率方程。

化学反应速率与路径有关:有些化学反应的历程很简单,反应物分子相互碰撞,一步就起反应而变为生成物;但多数化学反应的历程较为复杂,反应物分子要经过几步,才能转化为生



成物。前者叫“基元反应”，后者叫“非基元反应”。基元反应的速率方程比较简单，在恒温条件下，反应速率与反应物浓度乘幂的乘积成正比，各浓度的方次也与反应物的系数相一致。若下述反应为基元反应



那么表示反应速率和浓度关系的速率方程式为

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = k(A)^a(B)^b \quad (7.3)$$

其中速率常数  $k$  是化学反应在一定温度的特征常数，即  $k$  由反应的性质和温度决定，而与浓度无关。(7.3)式表明基元反应速率与浓度的相互关系，这个规律称为质量作用定律。

非基元反应的速率方程式比较复杂，浓度的方次和反应物的系数不一定相符。例如，过二硫酸铵  $[(NH_4)_2S_2O_8]$  和碘化钾 (KI) 在水溶液中发生的氧化还原反应为



参考表 7.3 实验数据可以看到，反应速率既与  $S_2O_8^{2-}$  浓度成正比，也与  $I^-$  浓度成正比，即

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k(S_2O_8^{2-})(I^-)$$

而不是

$$-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt} = k(S_2O_8^{2-})(I^-)^3$$

表 7.3 反应  $S_2O_8^{2-} + 3I^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$  的反应速率(室温)

$\frac{(S_2O_8^{2-})_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{(I^-)_0}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{-\frac{d(S_2O_8^{2-})}{dt}}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}}$
0.038	0.060	$1.4 \times 10^{-5}$
0.076	0.060	$2.8 \times 10^{-5}$
0.076	0.030	$1.4 \times 10^{-5}$

化学平衡常数式中平衡浓度的方次和化学方程式里的计量系数总是一致的，按化学方程式即可写出平衡常数式，因为化学平衡只取决于反应的始态和终态而与路径无关。但化学反应速率与路径密切相关，速率式中浓度的方次要由实验确定，不能直接按化学方程式的计量系数写出。在 7.5 节讨论反应机理时还将讨论这个问题。

速率方程式里浓度的“方次”叫做反应的“级数”，例如对于反应



$$v = k(A)^m(B)^n \quad (7.4)$$

若实验测得  $m=1, n=2$ ，则对反应物 A 来说是一级的；对反应物 B 来说是二级的，反应的总级数等于  $m+n=1+2=3$ ；若  $m+n=2$ ，那么反应为二级反应。总之，要正确写出速率方程表示浓度与反应速率的关系，必须由实验测定速率常数和反应级数。

(7.3)、(7.4)式表明反应速率与浓度的关系。 $k$  的单位取决于速率、浓度单位及反应级数。

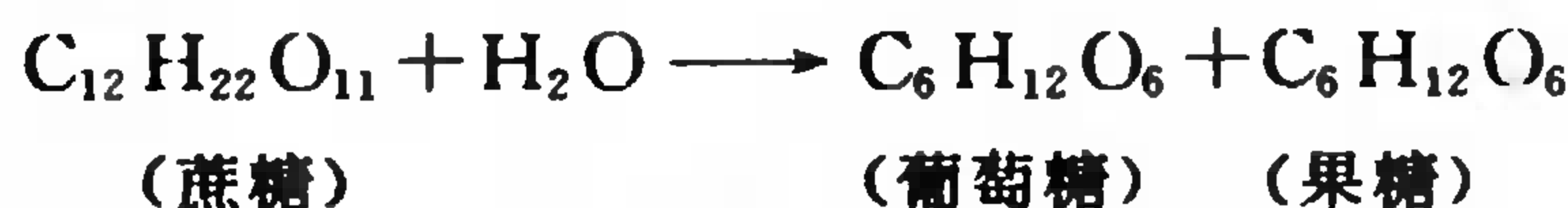
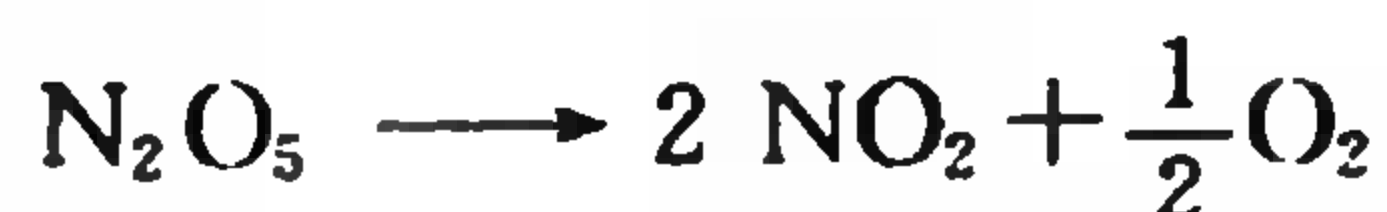
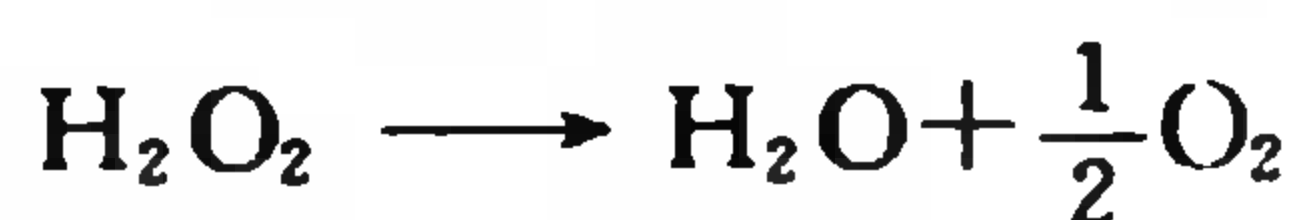
## 7.3 反应级数

### (Order of Reaction)

化学反应按反应级数可以分为一级、二级、三级以及零级反应等。各级反应都有特定的浓度-时间关系。确定反应级数是研究反应速率的首要问题。现分别讨论各级反应的特点。

#### 7.3.1 一级反应

凡是反应速率与反应物浓度的一次方成正比的都是一级反应。如下述反应都是一级反应：



设反应物 A 转变为生成物 P 的反应代表一级反应,那么反应  $\text{A} \rightarrow \text{P}$  的速率方程式

$$v = -\frac{d(\text{A})}{dt} = k(\text{A})^1, \quad \frac{d(\text{A})}{(\text{A})} = -k dt$$

设起始态  $t=0$  时, A 的浓度为  $(\text{A})_0$ , 终态时间为  $t$  时, A 的浓度为  $(\text{A})$ , 对上式进行积分

$$\int_{(\text{A})_0}^{(\text{A})} \frac{d\text{A}}{\text{A}} = -\int_0^t k dt$$

$$\ln(\text{A}) - \ln(\text{A})_0 = -kt$$

或

$$\lg(\text{A}) = \lg(\text{A})_0 - \frac{k}{2.30} t \quad (7.5)$$

...                      ...                      ...                      ...

$$y = c + m x$$

按(7.5)式将  $\lg(\text{A})$  对  $t$  作图可得一直线,其斜率为  $-k/2.30$ ,截距为  $\lg(\text{A})_0$ 。如将  $\text{N}_2\text{O}_5$  固体溶于  $\text{CCl}_4$ ,它分解时放出的  $\text{NO}_2$  也可溶于  $\text{CCl}_4$ ,而  $\text{O}_2$  则逸出溶液,测量放出的氧气体积,便可计算溶液中  $\text{N}_2\text{O}_5$  的剩余浓度。该反应在 318 K 时的一些实验数据列入表 7.4。

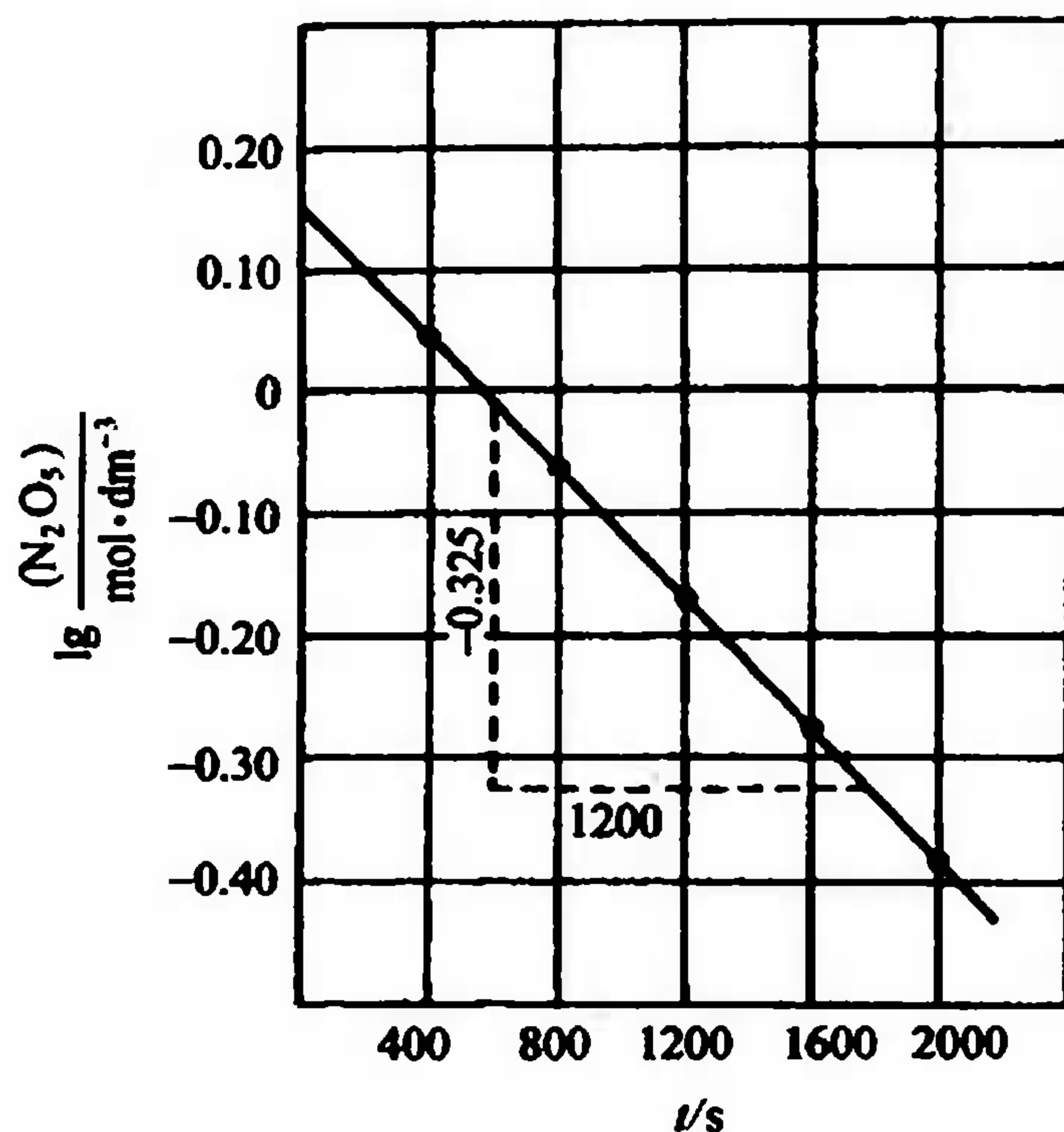
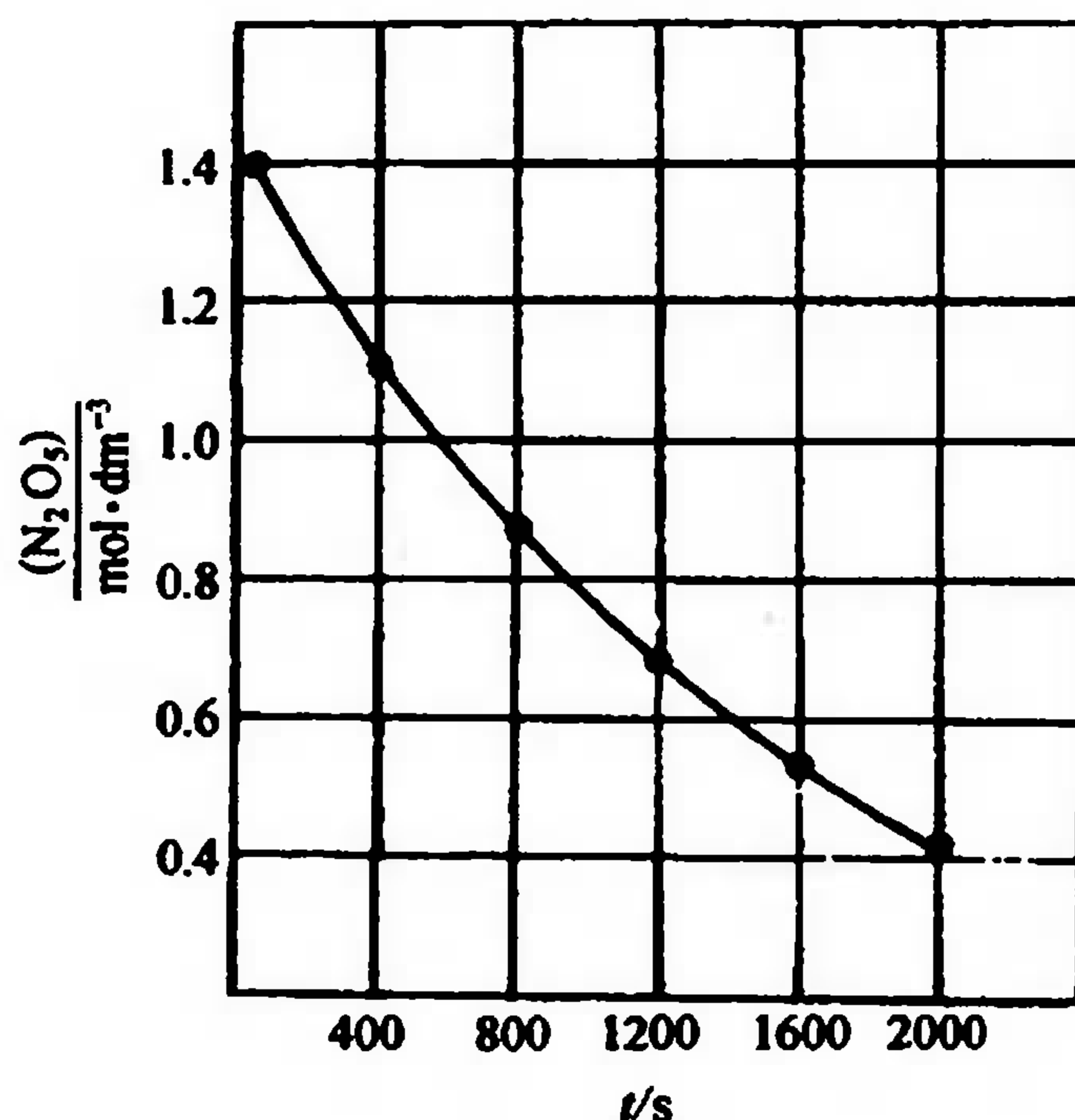
表 7.4  $\text{N}_2\text{O}_5$  在  $\text{CCl}_4$  溶剂中的分解反应速率(318 K)

$t/\text{s}$	0	400	800	1200	1600	2000
$(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.40	1.10	0.87	0.68	0.53	0.42
$\lg(\text{N}_2\text{O}_5)$	0.146	0.041	-0.060	-0.17	-0.28	-0.38

将  $\lg[(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$  对  $t/\text{s}$  作图得直线(图 7.2),将  $[(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})]$  对  $t/\text{s}$  作图得曲线(图 7.3)。由图 7.2 求得

$$\text{斜率} = \frac{-0.325}{1200}, \quad \frac{-0.325}{1200 \text{ s}} = -2.71 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} = -\frac{k}{2.303}$$

$$k(318 \text{ K}) = 6.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$$

图 7.2  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $\lg(\text{N}_2\text{O}_5)-t$  图图 7.3  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $(\text{N}_2\text{O}_5)-t$  图

$\lg(A)$  与  $t$  呈直线关系是一级反应的特征,并由直线斜率可计算速率常数  $k$ 。改写(7.5)式,得

$$\lg \frac{(A)}{(A)_0} = -\frac{kt}{2.30}$$

当  $(A) = (A)_0/2$  时,此刻的反应时间  $t = t_{1/2}$ ,也就是反应进行一半所需的时间,这一时间称为半衰期( $t_{1/2}$ )。一级反应的半衰期是由速率常数决定的,而与反应物的浓度无关。由上式,有

$$\begin{aligned} \lg \frac{(A)}{(A)_0} &= \lg \frac{(A)_0/2}{(A)_0} = \lg \frac{1}{2} = -\frac{k}{2.303} t_{1/2} \\ t_{1/2} &= \frac{2.303 \times \lg 2}{k} = \frac{0.693}{k} \end{aligned} \quad (7.6)$$

(7.6)式是一级反应的另一种表达式。将  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $k$  代入(7.6)式,则

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{6.23 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}} = 1.11 \times 10^3 \text{ s}$$

也就是说,每隔 1110 s,  $\text{N}_2\text{O}_5$  就分解一半。这一结论可从表 7.4 所列数据得到印证(每隔 1200 s,  $\text{N}_2\text{O}_5$  总是分解一半略为多一点儿)。

**【例 7.1】** 在 300 K, 氯乙烷的一级分解反应速率常数是  $2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。如果起始浓度为  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问:

- (1) 反应进行 8 h 之后, 氯乙烷浓度剩多少?
- (2) 氯乙烷浓度由  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  降为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  需要多少时间?
- (3) 氯乙烷分解一半需多少时间?

解 (1) 这是一级反应, 用(7.5)式进行计算

$$\lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = \lg(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl})_0 - \frac{k}{2.30} t = \lg 0.40 - \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 8 \times 60 \text{ min}}{2.30} = -0.92$$

$(\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 即 8 h 后  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  剩余浓度为  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

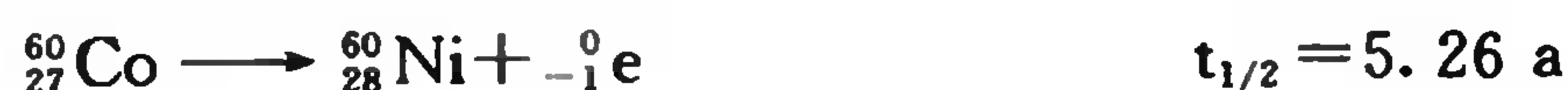
$$(2) \lg \frac{0.010}{0.40} = -\frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times t}{2.30}, \quad t = 1.5 \times 10^3 \text{ min} = 25 \text{ h}$$



(3) 半衰期  $t_{1/2}$  为分解一半所需的时间, 即为

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 277 \text{ min} = 4.62 \text{ h}$$

放射性核衰变反应可看成一级反应, 习惯用半衰期表征核衰变速率的快慢。例如



半衰期越长,  $k$  越小, 即反应速率越慢。 ${}_6^{14}\text{C}$  在测定古文物年代上有广泛应用。

20 世纪 40 年代美国化学家 Libby 发明了用  ${}_6^{14}\text{C}$  测定古文物年代的方法, 适用于几百年到 5 万年的木料、皮肤、毛发、布料、纸张等古文物的测定。

在大气里, 太阳射线的中子  ${}_0^1\text{n}$  与  ${}_7^{14}\text{N}$  作用生成具有放射性的碳同位素  ${}_6^{14}\text{C}^*$



${}_6^{14}\text{C}^*$  与大气中  $\text{O}_2$  生成  $\text{C}^*\text{O}_2$ , 因此大气中的二氧化碳含一定量的  ${}_6^{14}\text{C}^*$ , 即  ${}_6^{14}\text{C}^*/\text{C}$  有一定比值。通过光合作用植物吸收二氧化碳, 动物摄取植物; 经过自然界的碳交换, 生物活体中就有  ${}_6^{14}\text{C}^*$ , 并且  ${}_6^{14}\text{C}^*/\text{C}$  比值和大气中的一样。但生物死亡后不再参与自然界的碳交换, 随古文物存放时间增长, 由于  ${}_6^{14}\text{C}^*$  衰变



古文物中  ${}_6^{14}\text{C}^*$  含量逐渐减少。测定古文物样品与活着的物质放射性活度之比, 可推算出文物的年代。

**【例 7.2】** 从据说是公元一世纪死海 Qurmram 古卷取出的纸片, 烧成灰, 通过对灰分放射性活度的测定, 确认其中  ${}_6^{14}\text{C}^*$  含量为现在的生物活体的 0.795 倍, 计算古卷的年代。

**解** 先由半衰期求速率常数  $k$ , 再由 (7.5) 式求古文物年代

$$k = 0.693/t_{1/2} = 0.693/5730 \text{ a} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

由  $\lg(A)/(A)_0 = -k/2.303t$ ,  $(A)/(A)_0$  代表样品与活物中  ${}_6^{14}\text{C}^*$  含量之比 (即放射性活度之比)

$$\lg 0.795 = \frac{-1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}}{2.303} t$$

$t$  约为 1900 年, 古卷是 1900 年之前的, 与传说相吻合。

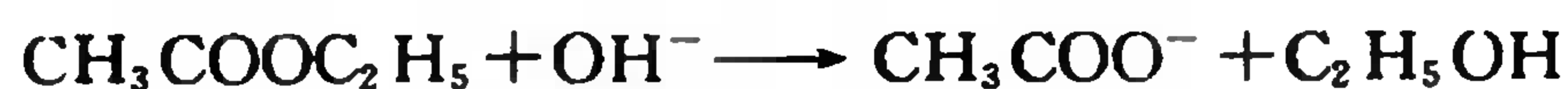
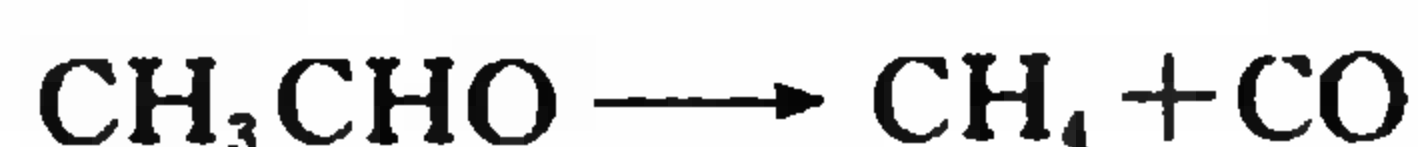
科学家还测定了古埃及国王 Sesostris 三世载尸船舱板的年代为 3800 年。中国科学家也利用  ${}_6^{14}\text{C}^*$  法测定了马王堆文物、河姆渡稻种的年代等。一些新的测定也判定 Turin (土伦) 的裹尸布是公元 1260~1390 年期间制造的, 而否定了传说的这是公元初年在耶稣基督被钉在十字架上之后, 用来裹住耶稣身体的收藏品。

应用该法是设定宇宙射线强度 5 万年内变化不大, 实际证明, 在大气层中  ${}_6^{14}\text{C}^*$  含量经历了变动, 也受太阳活动周期影响; 计算中的修正是必要的。测定年代的上限还决定于样品的量和测量技术的改进。

### 7.3.2 二级反应

凡是反应速率与反应物浓度二次方成正比的都是二级反应, 如





它们都是二级反应。

若以  $\text{B} \longrightarrow \text{P}$  代表二级反应<sup>①</sup>, 那么反应速率

$$v = -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{B})^2$$

$$\frac{d(\text{B})}{(\text{B})^2} = -k dt, \quad \int_{(\text{B})_0}^{(\text{B})} \frac{d\text{B}}{(\text{B})^2} = \int_0^t k dt$$

$$-\frac{1}{(\text{B})} + \frac{1}{(\text{B})_0} = -k t, \quad \frac{1}{(\text{B})} = \frac{1}{(\text{B})_0} + k t$$

$$\dots \quad \dots \quad \dots$$

$$y = c + mx \quad (7.7)$$

按(7.7)式将  $1/(\text{B})$  对  $t$  作图得直线, 其斜率等于速率常数  $k$ , 截距等于起始浓度  $(\text{B})_0$  的倒数。表 7.5 列举一组 HI 分解数据, 将  $(\text{HI})^{-1}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}$  对  $t/\text{h}$  作图, 得直线(图 7.4), 直线斜率为  $2.0/4.0 = 0.50$

$$k = \frac{2.0 (\text{mol}/\text{dm}^{-3})^{-1}}{4.0 \text{ h}} = 0.50 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$$

反应物浓度倒数与时间  $t$  呈直线关系是二级反应的特征。

表 7.5 HI(g) 的分解反应速率

$\frac{t}{\text{h}}$	$\frac{(\text{HI})}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{HI})^{-1}}{(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{-1}}$
0	1.00	1.0
2	0.50	2.0
4	0.33	3.0
6	0.25	4.0

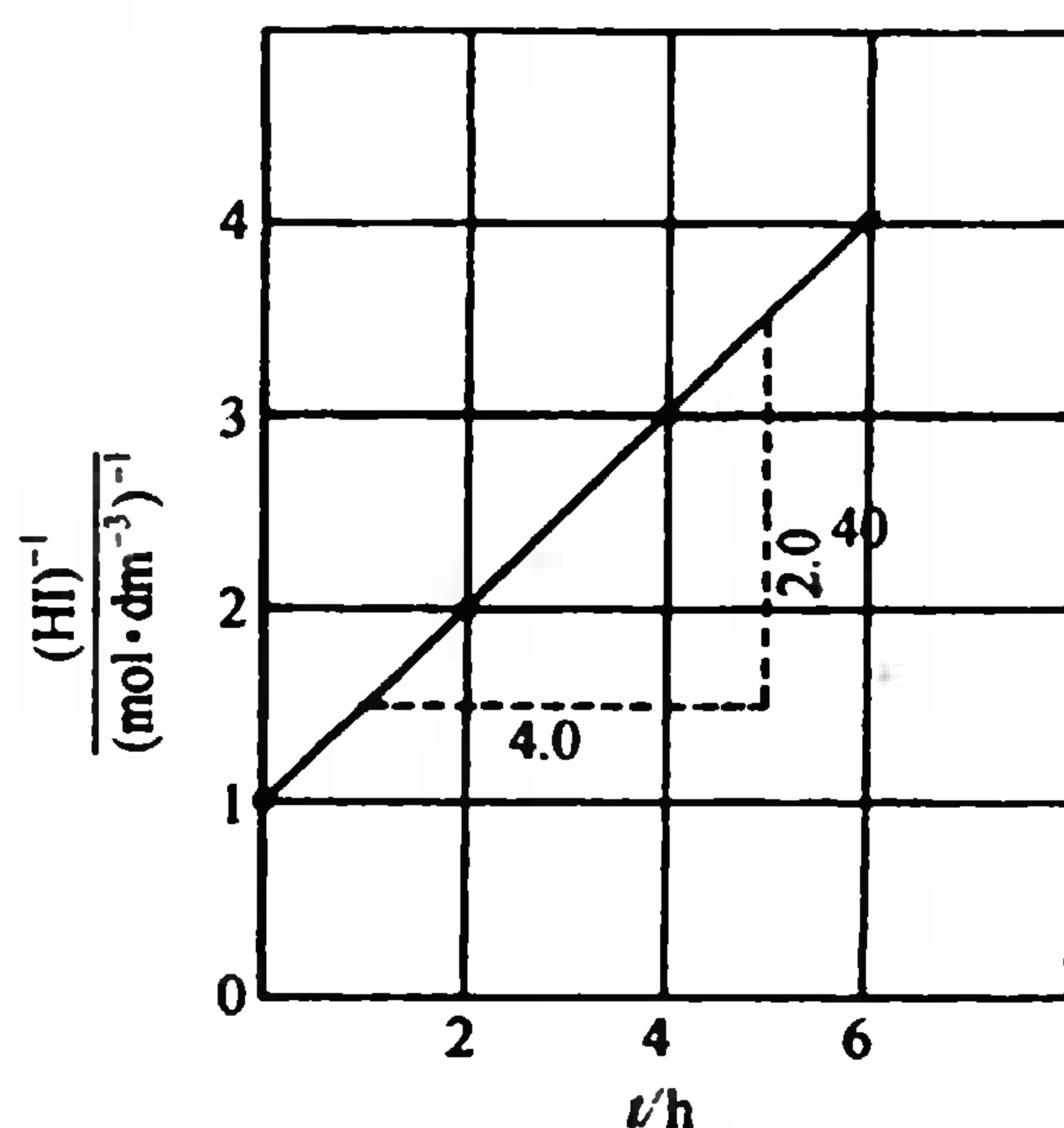
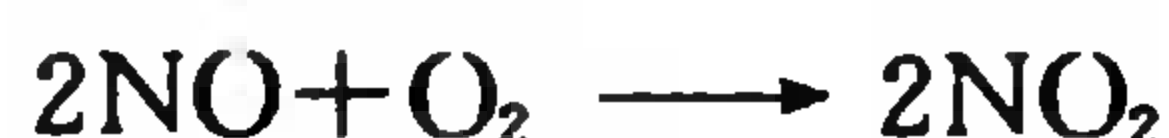
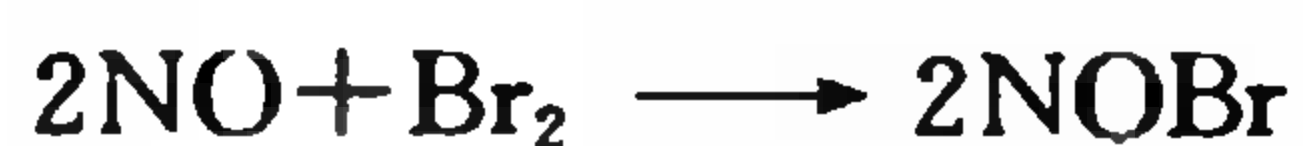


图 7.4 HI 分解反应的  $\frac{1}{(\text{HI})} - t$  图

### 7.3.3 三级反应

凡反应速率与反应物浓度 3 次方成正比的是三级反应。气相反应中三级反应为数较少, 例如

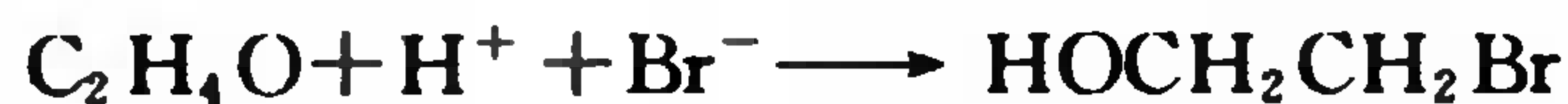


① 若是基元反应  $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{P}$ , 只要  $(\text{A}) = (\text{B})$ , 那么反应速率方程式也是

$$v = -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{B})^2$$

若  $(\text{A}) \neq (\text{B})$ , 则  $v = -\frac{d(\text{B})}{dt} = k(\text{A})(\text{B})$ 。

几个与 NO 有关的反应都已确认为三级反应。溶液中的三级反应并不少见,如环氧乙烷在水溶液中与氢溴酸反应



其微分速率方程为

$$v = -\frac{d(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})}{dt} = k(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})(\text{H}^+)(\text{Br}^-)$$

当基元反应  $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{P}$  的反应物浓度都相等时,可用  $3\text{C} \rightarrow \text{P}$  代表三级反应,其速率方程式

$$v = -\frac{d(\text{C})}{dt} = k(\text{C})^3$$

$$\int_{(\text{C})_0}^{(\text{C})} \frac{d(\text{C})}{(\text{C})^3} = \int_0^t k dt$$

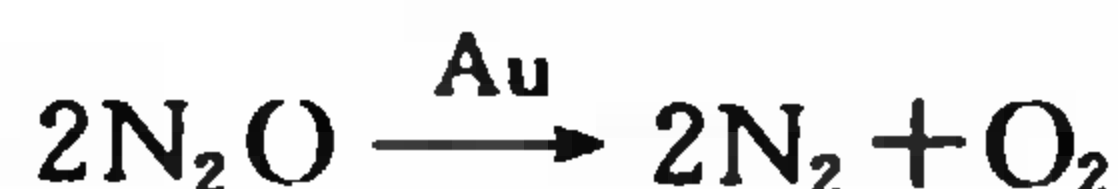
积分,得

$$\frac{1}{(\text{C})^2} = \frac{1}{(\text{C})_0^2} + 2kt \quad (7.8)$$

将  $1/(\text{C})^2$  对  $t$  作图,得直线,它的斜率等于  $2k$ 。

### 7.3.4 零级反应

凡反应速率与浓度无关(即与浓度的零次方成正比)的均属零级反应。已知的零级反应中最多的是在表面上发生的多相反应,如  $\text{N}_2\text{O}$  在金(Au)粉表面热分解



金粉表面能吸附  $\text{N}_2\text{O}$ ,但能促使  $\text{N}_2\text{O}$  分解的表面位置是有限量的,当金表面已为  $\text{N}_2\text{O}$  饱和时,被吸附的  $\text{N}_2\text{O}$  不断分解,气相的  $\text{N}_2\text{O}$  就不断补充到金的表面,因此再增加气相  $\text{N}_2\text{O}$  浓度对反应速率就没有影响,而呈零级反应。酶的催化反应、光敏反应往往也是零级反应。设以  $\text{D} \rightarrow \text{P}$  代表零级反应,则

$$-\frac{d(\text{D})}{dt} = k(\text{D})^0 = k$$

$$d(\text{D}) = -k dt$$

$$\int_{(\text{D})_0}^{(\text{D})} d(\text{D}) = -\int_0^t k dt$$

$$(\text{D}) - (\text{D})_0 = -kt$$

$$(\text{D}) = (\text{D})_0 - kt \quad (7.9)$$

按(7.9)式将  $(\text{D})$  对  $t$  作图,得直线,其斜率的负值等于速率常数  $k$ 。表 7.6 列举一组  $\text{N}_2\text{O}$  分解反应的实验数据,将  $(\text{N}_2\text{O})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  对  $t/\text{min}$  作图,得直线(图 7.5),由直线斜率可计算  $k$

$$\text{斜率} = -\frac{0.040}{40}, \quad k = 0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$$

零级反应实际是匀速反应, $\text{N}_2\text{O}$  以每分钟浓度减小  $0.0010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的速率均匀地分解。



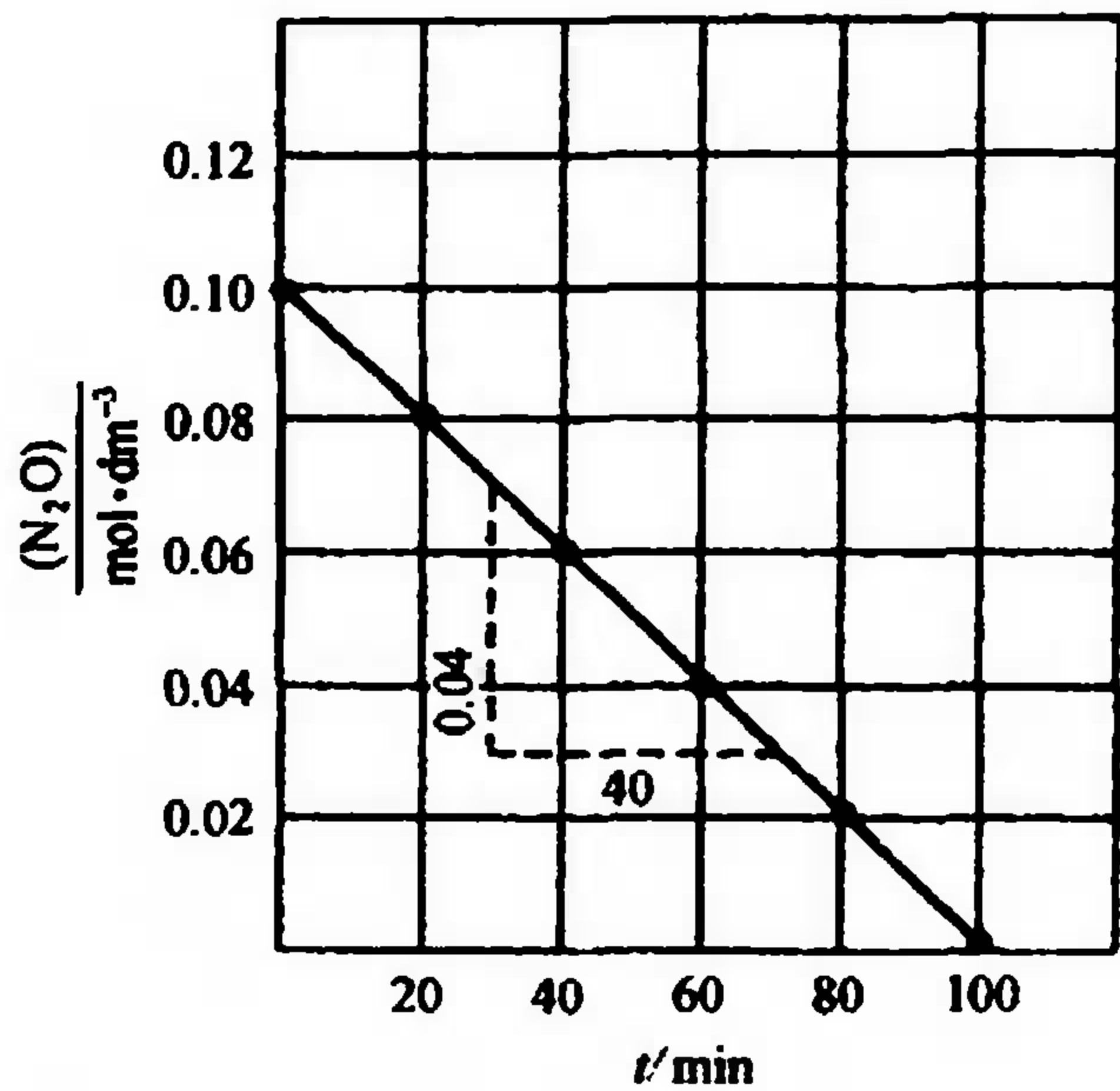


图 7.5 N<sub>2</sub>O 在金表面热分解反应的(N<sub>2</sub>O)-t 图

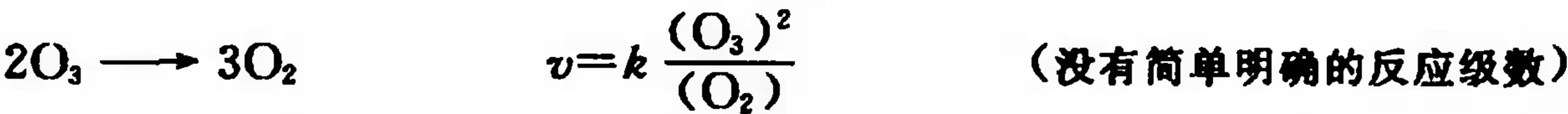
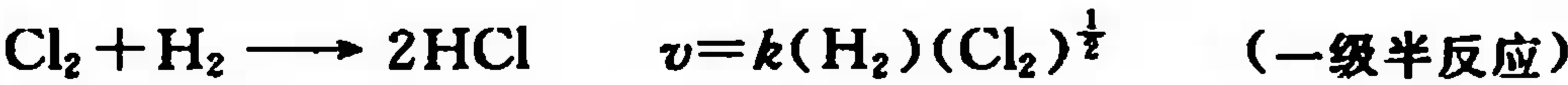
表 7.6 N<sub>2</sub>O 在金表面的热分解速率

$t/\text{min}$	$\frac{(\text{N}_2\text{O})}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$
0	0.100
20	0.080
40	0.060
60	0.040
80	0.020
100	0

综上所述, 化学反应的级数不同, 反应速率变化规律也不同, 现简要归纳如下。

一级反应	$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)^1$ $\lg(A)$ 对 $t$ 作图, 呈直线	$\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30} t$ 斜率 $= -\frac{k}{2.30}$
二级反应	$-\frac{d(B)}{dt} = k(B)^2$ $\frac{1}{(B)}$ 对 $t$ 作图, 呈直线	$\frac{1}{(B)} = \frac{1}{(B)_0} + kt$ 斜率 $= k$
三级反应	$-\frac{d(C)}{dt} = k(C)^3$ $\frac{1}{(C)^2}$ 对 $t$ 作图, 呈直线	$\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$ 斜率 $= 2k$
零级反应	$-\frac{d(D)}{dt} = k(D)^0 = k$ (D) 对 $t$ 作图, 呈直线	$(D) - (D)_0 = -kt$ 斜率 $= -k$

实验测定了时间  $t$  与反应物浓度的关系, 可以参考这些关系式确定反应的级数和速率常数。这里都用典型的简单例子进行介绍, 实际情况往往复杂得多, 需要依据具体情况适当简化进行处理。也有一些复杂的反应, 反应级数不是整数, 甚至无法明确反应级数, 如



确定了反应级数和速率常数, 就能正确写出速率方程式并进行有关的计算。化工生产过程中关心的一类问题是“一定时间之后, 反应物剩余多少?”或“一定量反应物起反应, 需要多少时间?”或“反应物浓度降低到某个程度, 需要多少时间?”这些都可用速率方程进行计算。

7.4 温度与反应速率·活化能

(Temperature and Reaction Rate, Activation Energy)

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

反应速率的快慢可以用速率常数  $k$  代表,化学家们系统地研究了许多化学反应速率与温度( $T$ )的关系之后发现,  $\lg k$  和  $1/T$  呈直线关系,即

$$\lg k = A + \frac{B}{T} \tag{7.10}$$

式中  $A$  和  $B$  都是常数。表 7.7 列举  $\text{N}_2\text{O}_5$  在不同温度的分解反应速率常数  $k$ , 该反应的  $\lg k$  对  $1/T$  的直线关系见图 7.6。

表 7.7 在不同温度下反应  $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$  的速率常数

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

7.4.1 活化能

(7.10)式与(6.10)式( $\lg K_p = -\frac{\Delta H^\circ}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C$ )很相似,(6.10)式是 1884 年 van't Hoff 从热力学函数导出的平衡常数  $K$  与温度  $T$  的关系式。根据实验结果,并参考 van't Hoff 方程,1889 年 Arrhenius 提出反应速率经验公式

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.30R} \times \frac{1}{T} + C \tag{7.11}$$

或

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

式中:  $C$  或  $A$  都是积分常数,  $R$  是摩尔气体常数,  $E_a$  叫做实验活化能。实验测定不同温度的速率常数  $k$ , 将  $\lg k$  对  $1/T$  作图, 由所得直线斜率即可求算  $E_a$ 。它是宏观物理量, 具有平均统计意义, 对基元反应而言,  $E_a$  等于活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差; 对于复杂反应,  $E_a$  的直接物理意义就含糊了, 因此由实验求得的  $E_a$  也叫做表观活化能。

Arrhenius 对活化能曾作以下解释: 反应物的分子  $R$  必须经过一个中间活化状态( $R^*$ )才能转变成产物  $P$

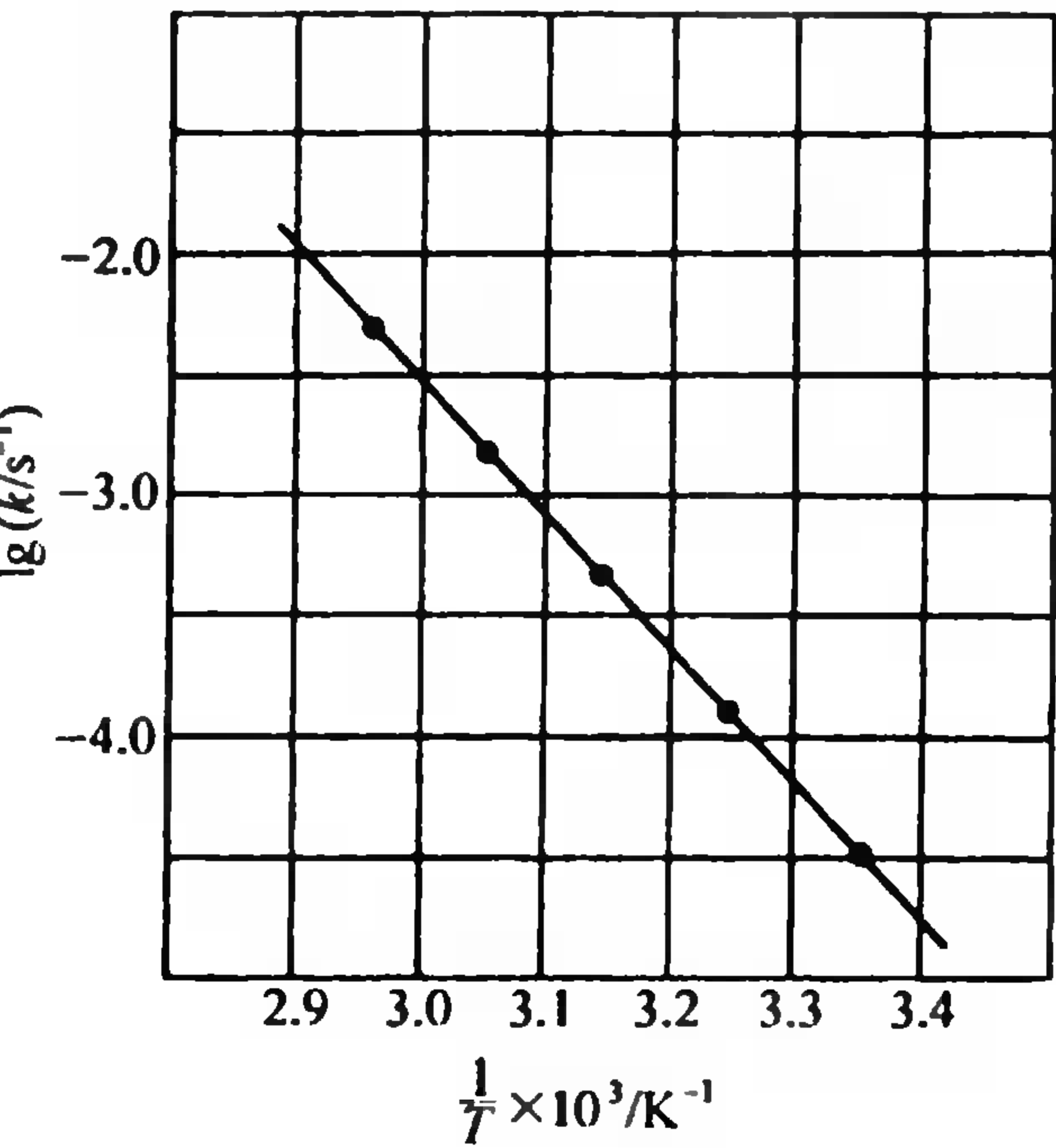


图 7.6  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应的  $\lg k - \frac{1}{T}$  图

R 与 R<sup>\*</sup> 处于动态平衡,由 R→R<sup>\*</sup> 需要吸收的能量即为 E<sub>a</sub>。Arrhenius 提出活化分子 R<sup>\*</sup> 的假想,并将其当做平衡问题:



套用 van't Hoff 方程,而得到 Arrhenius 公式。由于 Arrhenius 公式确实适用于不少化学反应,所以活化分子以及活化能的设想也就为人们所接受。测定不同温度下反应的速率常数,利用 Arrhenius 公式(7.11)可以求算反应的实验活化能。

【例 7.3】实验测定了在不同温度下反应  $S_2O_8^{2-} + 3 I^- \rightleftharpoons 2 SO_4^{2-} + I_3^-$  的反应速率常数如下表。试求:(1) 反应的实验活化能,(2) 在 298 K 的速率常数 k。

T/K	273	283	293	303
k/(mol <sup>-1</sup> ·dm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )	8.2×10 <sup>-4</sup>	2.0×10 <sup>-3</sup>	4.1×10 <sup>-3</sup>	8.3×10 <sup>-3</sup>

本例题可以有两种解法。

解 1 作图法,先计算 lgk 和 1/T,然后作图 7.7,由直线斜率计算活化能。

T <sup>-1</sup> /K <sup>-1</sup>	3.66×10 <sup>-3</sup>	3.53×10 <sup>-3</sup>	3.41×10 <sup>-3</sup>	3.30×10 <sup>-3</sup>
lg $\frac{k}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}$	-3.09	-2.70	-2.39	-2.08

$$\text{直线斜率} = -\frac{0.78}{0.28 \times 10^{-3}} = -2.79 \times 10^3$$

按(7.11)式,知

$$-\frac{E_a}{2.30R} K^{-1} = -2.79 \times 10^3$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } E_a &= 2.79 \times 10^3 \times 2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \\ &\quad \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times \text{K} \\ &= 53.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$25^\circ\text{C 的 } T^{-1}/\text{K}^{-1} = 1/298 = 3.36 \times 10^{-3}$$

$$\text{由图 7.7 知, } \lg \frac{k}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}} = -2.24$$

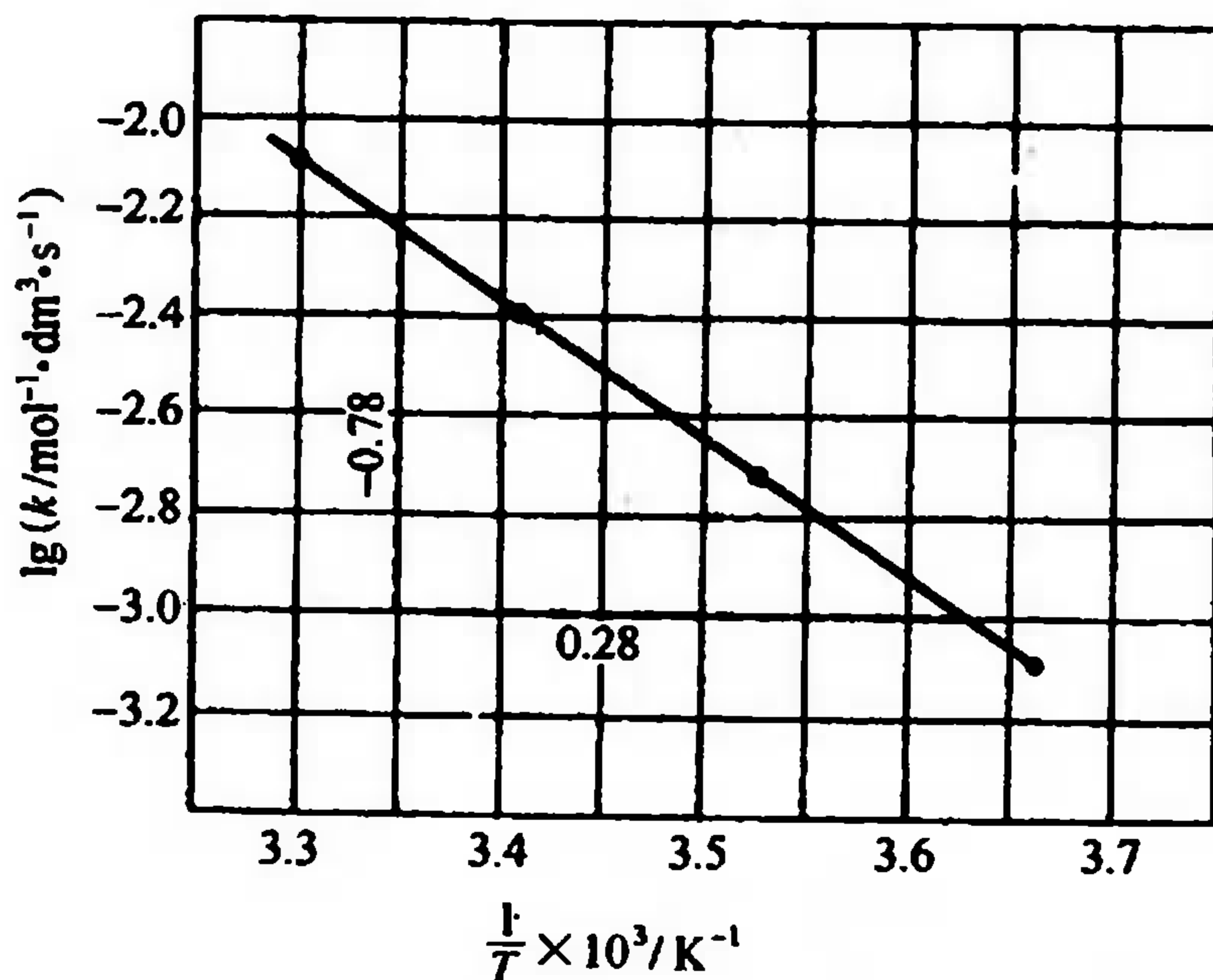
$$\text{所以 } k = 5.8 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

解 2 设在 T<sub>1</sub> 的速率常数为 k<sub>1</sub>, 在 T<sub>2</sub> 的速率常数是 k<sub>2</sub>。由(7.11)式,则可得

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \quad (7.12)$$

若用 273 K 和 293 K 的数据代入(7.12)式,也可求得 E<sub>a</sub>:

$$\begin{aligned} \lg \frac{4.1 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-4}} &= \frac{E_a}{2.30 \times 8.31 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{293 - 273}{293 \times 273} \right) \text{K}^{-1} \\ E_a &= 53.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$





再将 298 K 代入(7.12)式,求 298 K 时的速率常数  $k$ :

$$\lg \frac{k}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{53.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{298-273}{298 \times 273} \right) \text{K}^{-1}$$

$$k = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

两种计算结果相符,但作图法是由 4 组实验数据所作直线的斜率计算的,而(7.12)式是由两组实验数据计算的,所以一般采用作图法的结果更为准确。

实验活化能是个宏观量,活化分子的概念比较含糊。现在流行的基元反应速率理论是碰撞理论和过渡态理论,它们对活化能有各自的微观解释。

## 7.4.2 碰撞理论

碰撞理论(collision theory),是一种最早的反应速率理论,创立于 20 世纪初,主要适用于气体双分子反应。它的主要论点如下。

(1) 把分子看成刚性硬球,反应物分子必须相互碰撞才有可能发生反应,反应速率的快慢与单位时间内碰撞次数  $Z$  (即碰撞频率)成正比。在常温常压的气体分子之间相互碰撞的机会是很大的,其数量级高达  $10^{29} \text{ 次 cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。碰撞频率显然与浓度成正比,此外温度越高碰撞次数也越多,这是因为温度越高分子运动的速率越快。设有 A、B 两种分子相互碰撞起反应生成 C, A 和 B 的浓度分别是(A)和(B),那么 A 和 B 的碰撞频率

$$Z_{AB} = Z_0(A)(B)$$

式中:  $Z_0$  是单位浓度时的碰撞频率<sup>①</sup>,它与 A、B 分子的大小、摩尔质量、浓度的表示方法等有关。各种气体分子的大小和质量差别并不很大,若每次碰撞都能发生反应,那么理论计算结果比实验测定值大得多。如  $2 \text{ HI} \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{ I}$ , 在 556 K, HI 浓度为  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  条件下,按相碰即起反应,计算反应速率应为  $1.2 \times 10^5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而实验测定的只有  $3.5 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此可见,反应速率不仅与碰撞频率有关,此外还要考虑能量因素和方位因素的作用。

(2) 分子之间发生反应碰撞<sup>②</sup>是必要条件,但非充分条件。当 A 和 B 两个分子(一对分子)趋近到一定距离时,只有那些相向平动能足够大达到一个临界值  $E_c$  时<sup>③</sup>,“分子对”相撞才是能发生反应的有效碰撞。有效碰撞在总碰撞次数中所占的份额  $f$  符合 Maxwell-Boltzmann 分布律

$$f = \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总的碰撞频率}} = e^{-E_c/RT}$$

式中:  $E_c$  是指能发生有效碰撞的“分子对”所具有的最低相向平动能。在碰撞理论中  $f = e^{-E_c/RT}$  叫做能量因子。

① 按气体分子运动计算,同种分子相碰,如 HI 分子相碰,  $Z_0 = 4N_A d^2 \sqrt{\frac{\pi RT}{M}}$ , 其中  $d$  为分子直径,  $M$  为摩尔质量。

② A、B 两个分子碰撞的剧烈程度,取决于迎面相撞的能量,在 A、B 分子质量中心连线方向的相对平动能叫相向平动能。

③ 按理论推算活化能  $E_a = E_c + \frac{1}{2}RT$ , 因  $E_c \gg \frac{1}{2}RT$ , 所以  $E_a \approx E_c$ 。

(3) 此外,分子还必须处于有利的方位上才能发生有效的碰撞,如反应



Cl 原子只有撞入氢原子一侧的圆锥内,才能发生有效碰撞,因而碰撞理论提出方位因子的概念(图 7.8),用  $P$  代表反应速率的方位因子: $P$  越大,表示碰撞的方位越有利。因碰撞理论把分子看成刚性硬球, $P$  因子是靠实验数据校正得到的。

总之,只有能量足够、方位适宜的分子对碰撞才是有效的碰撞,所以反应速率  $v$  等于总碰撞次数  $Z$ 、能量因子  $f$  以及方位因子  $P$  的乘积

$$v = ZfP = ZPe^{-E_c/RT} \quad (7.13)$$

取对数,就有

$$\lg v = \lg(ZP) - \frac{E_c}{2.30RT} \quad (7.14)$$

与 Arrhenius 公式比较

$$\lg k = C - \frac{E_a}{2.30RT}$$

可见,按碰撞理论导出的(7.14)式和 Arrhenius 经验公式(7.11)相符,能量因子中的  $E_c$  近似等于活化能  $E_a$ 。(7.13)式也可以改写为

$$v = -\frac{d(A)}{dt} = Z_0(A)(B)fP = Z_0Pe^{-E_c/RT}(A)(B)$$

令  $Z_0Pe^{-E_c/RT} = k$ , 则

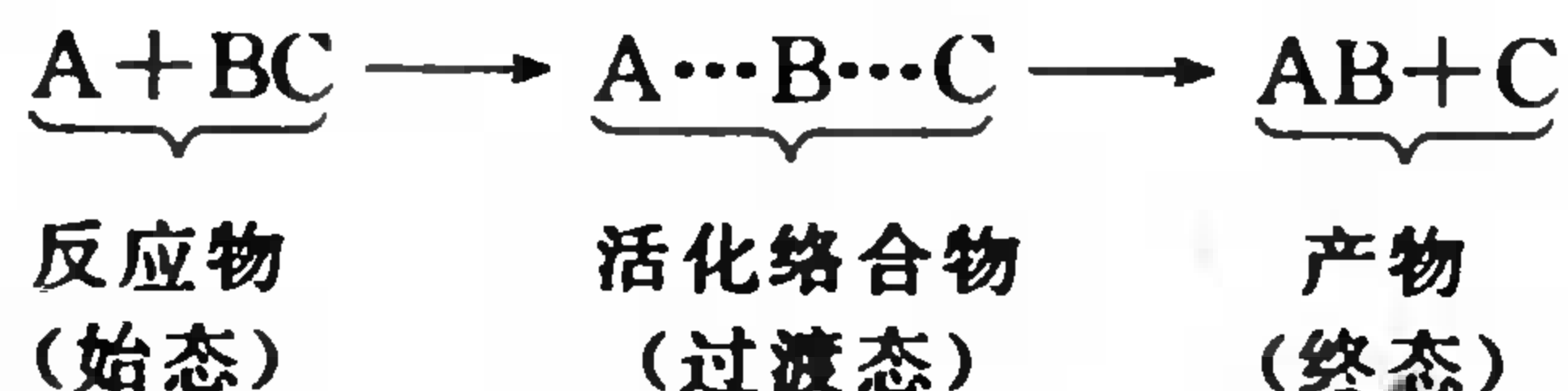
$$v = k(A)(B)$$

这就是速率方程(7.3)式。

由此可见,速率常数  $k$  与  $Z_0$ 、 $P$ 、 $e^{-E_c/RT}$  有关,即  $k$  与反应分子的质量、大小、温度、活化能、碰撞的方位等因素有关。总之,碰撞理论对 Arrhenius 经验公式进行了理论上的论证,并阐明了速率常数的物理含义。碰撞理论比较直观,但限于处理气体双分子反应,把分子当做刚性球体,而忽略了其内部结构。

### 7.4.3 过渡状态理论

随着人们对原子分子内部结构认识的深入,20 世纪 30 年代提出了反应速率的过渡状态理论(transition state theory)。它用量子力学方法对简单反应进行处理,计算反应物分子对相互作用过程中的位能变化,认为反应物在相互接近时要经过一个中间过渡状态,即形成一种活化络合物,然后再转化成产物。这个过渡状态就是活化状态,如



过渡态的位能高于始态也高于终态,由此形成一个能垒,这种关系可用一个简化的图形表示(图 7.9)。

过渡态和 Arrhenius 活化态的设想是一致的。按照过渡状态理论,过渡态和始态的位能

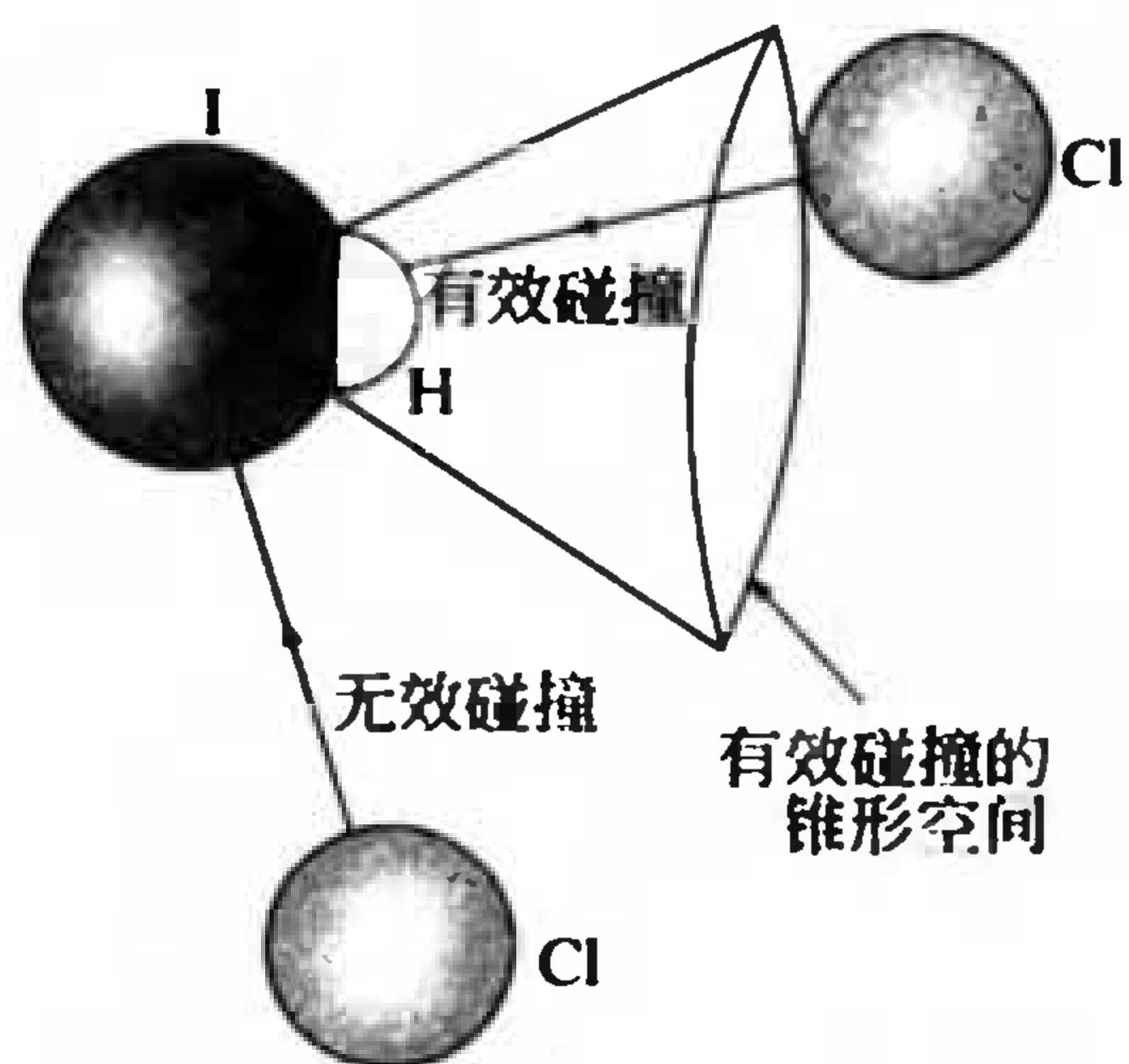


图 7.8 分子碰撞的方位因素

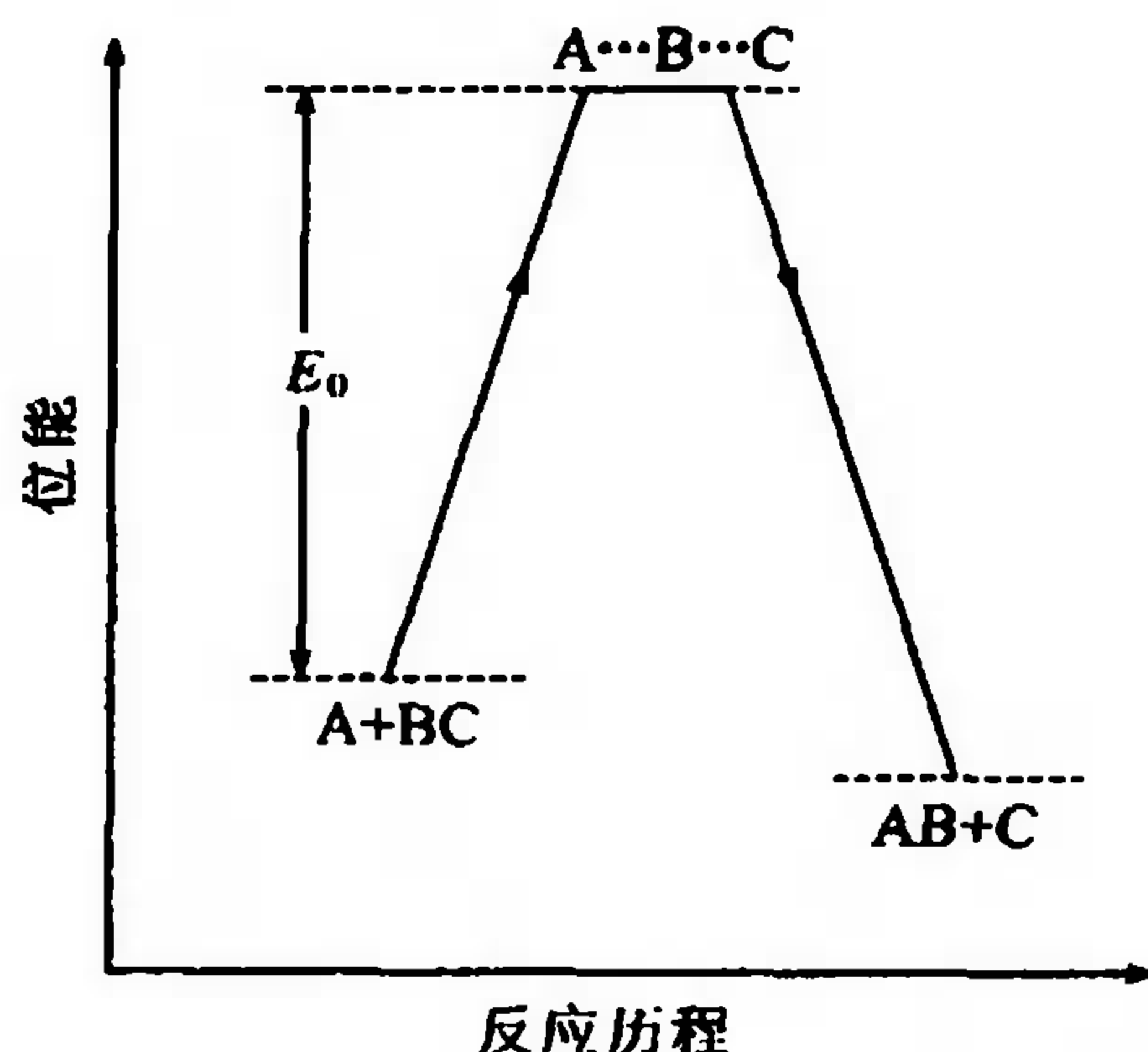


图 7.9 过渡状态位能示意图

差  $E_0$  就是活化能<sup>①</sup>，或者说活化络合物具有的最低能量与反应物分子最低能量之差为活化能。过渡状态理论计算若干典型简单反应的活化能与 Arrhenius 实验活化能数值相符。

以基元反应  $\text{HI} + \text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$  为例，当 2 个 HI 分子相碰时，若连心线的相向平动能足够大，并使两个分子的 H 原子接近，HI 键伸长，能量升高，而生成下述过渡态化合物  $\text{I}\cdots\text{H}\cdots\text{H}\cdots\text{I}$ 。由于不断的振动， $\text{H}\cdots\text{H}$  之间微小的收缩就可以自发形成  $\text{H}_2$  分子，而  $\text{H}\cdots\text{I}$  键继续伸长最终断裂，生成 I 原子。过渡态化合物与 HI 分子间势能垒为  $E_0$ ，如图(7.10)所示。

参照这种过渡态模型进行量子力学计算， $E_0$  值约为  $180\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这比 2 个 HI 分子的键能  $2\times 298=596\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  小得多。若上述反应先经过 HI 分子断键分别生成 2 个 H 原子和 2 个 I 原子，然后 H 原子再结合成  $\text{H}_2$  分子，这样反应的途径所需的能垒就高得多。由反应物到生成物的变化途径可以有多种选择，但总是能垒低的途径优先，犹如人群从一个山谷到另一山谷，有多种路径可走，而跨越高度最低的路径，则是行人最多的途径。

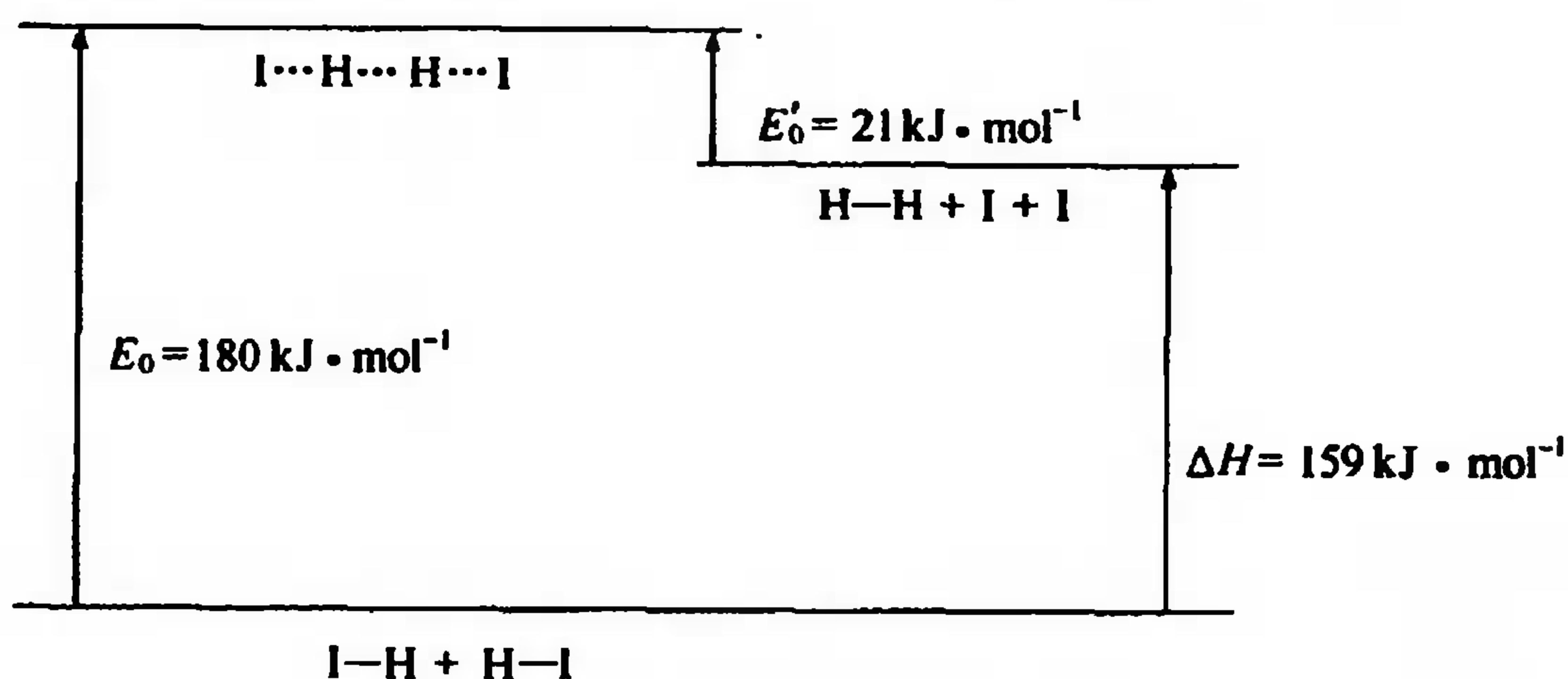


图 7.10 HI 分解过渡态示意图

综上所述，人们在研究温度和反应速率关系时，提出了“活化能”概念，并由实验测定了一些反应的活化能，随后反应速率理论的研究正在对活化能作微观的阐明。碰撞理论着眼于相撞“分子对”的相向平动能，而过渡状态理论着眼于分子相互作用的位能。它们都能说明一些实验现象，但理论计算与实验结果相符的还只限于很少数的简单反应。最近 30 年，随着分子

① 理论推算  $E_a = E_0 + mRT$ ，一般情况下  $E_0 \gg mRT$ ，所以  $E_a \approx E_0$ 。



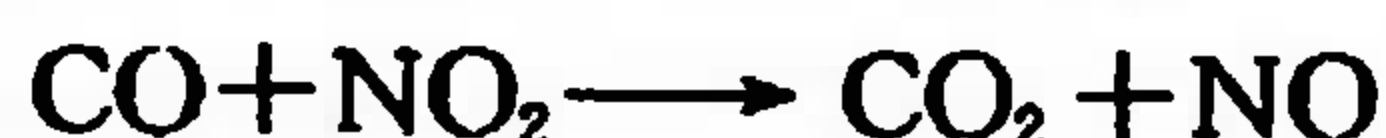
束以及激光等新技术的应用,使化学反应速率的实验工作和理论研究都有迅速的发展,是当今很活跃的研究领域。

本章要求的重点是实验活化能。

## 7.5 反应机理

### (Reaction Mechanism)

化学动力学工作者除了直接研究反应速率、测定反应级数、速率常数和活化能之外,他们还在在此基础上研究反应机理,所谓“反应机理”就是对反应历程的描述。如前所述,从反应机理的角度考虑,化学反应可以分为“基元反应”和“非基元反应”两大类。所谓“基元反应”是指一步完成的反应,它也是构成非基元反应历程的各基本步骤,它们鲜明反映反应速率的规律性。若正向反应是基元反应,其逆向反应也是基元反应,并且中间活化体也是相同的,该基元反应的  $\Delta H = E_a - E'_a$ 。以下先列举几个基元反应的实例来说明速率公式的规律,再介绍非基元反应的机理。例如



是基元反应,CO 和 NO<sub>2</sub> 发生有效碰撞一步就变成 CO<sub>2</sub> 和 NO,反应速率和碰撞次数成正比,也就和 CO、NO<sub>2</sub> 的浓度成正比,即

$$v = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k(\text{CO})(\text{NO}_2)$$

又如  $2\text{HI} \longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}\cdot$  也是基元反应,按碰撞理论可以看做 2 个 HI 分子发生有效碰撞一步就变成 H<sub>2</sub> 和 2 I·,所以反应速率

$$v = -\frac{d(\text{HI})}{dt} = k(\text{HI})(\text{HI}) = k(\text{HI})^2$$

当实验已经判定这两个反应都是基元反应时,反应速率方程很容易按化学方程式的计量系数直接写出。基元反应的速率常数和平衡常数的关系是一目了然的,如对于反应



$$v_{\text{正}} = -\frac{d(\text{CO})}{dt} = k_{\text{正}}(\text{CO})(\text{NO}_2)$$

$$v_{\text{逆}} = -\frac{d(\text{NO})}{dt} = k_{\text{逆}}(\text{NO})(\text{CO}_2)$$

达平衡时  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 浓度项都是平衡浓度,所以

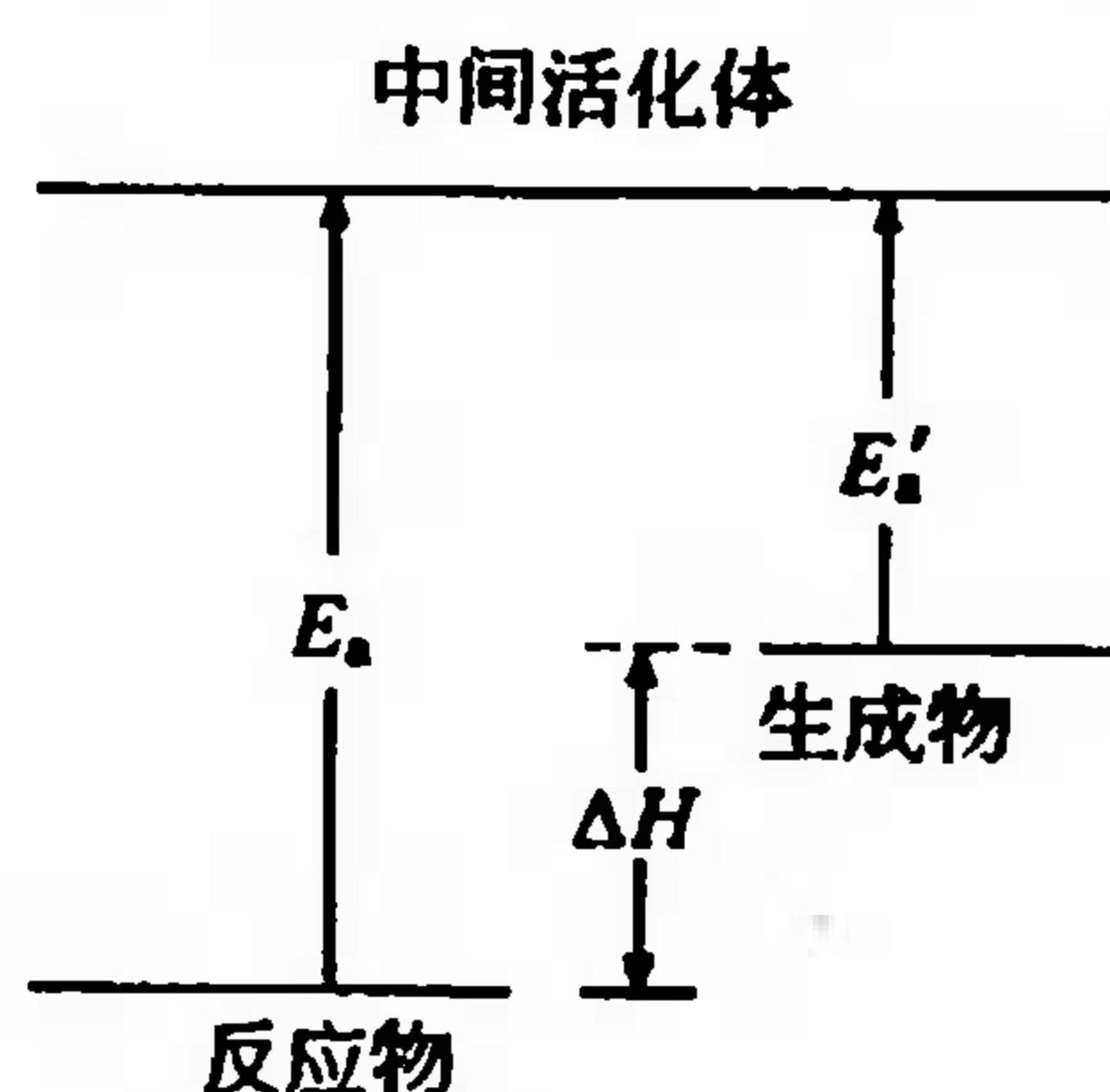
$$k_{\text{正}}[\text{CO}][\text{NO}_2] = k_{\text{逆}}[\text{NO}][\text{CO}_2]$$

因此

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{[\text{NO}][\text{CO}_2]}{[\text{NO}_2][\text{CO}]} = K$$

上式正向速率常数  $k_{\text{正}}$  和逆向速率常数  $k_{\text{逆}}$  之比即为平衡常数  $K$ 。但这一简单关系式只限于基元反应;非基元反应的速率常数与平衡常数之间的关系较为复杂,其速率方程由实验测定反应级数及速率常数之后才能确定,要弄清反应机理还必须要有其他实验方法的配合。

实验测定过二硫酸铵和碘化钾在水溶液中的反应是二级反应(见表 7.3):



现在公认的反应机理是由3个基元反应分步完成的。



其中第①步最慢称为速控步,决定反应速率,所以速率方程为  $v = k(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})(\text{I}^-)$ , 是二级反应。

实验测定反应  $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{HBr}$  的初速率方程

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}$$

这是1.5级反应。现在认为这个反应开始瞬间的反应历程是:



反应过程中  $\text{Br}_2$  分子首先分解生成活化 Br 原子,但反应产率很低;接着 Br 原子和  $\text{H}_2$  分子作用产生 HBr 和活化 H 原子,后者又与  $\text{Br}_2$  分子作用生成 HBr 和活化 Br 原子;如此循环往复,直至  $\text{H}_2$  和  $\text{Br}_2$  生成 HBr 的反应趋于平衡。按这个机理推导,可得与实验结果相符的速率方程。由式①产生的 Br 原子供式②起反应,式②产生的 H 很快按式③起反应,对反应速率起决定性作用的是式②,所以

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)(\text{Br})$$

活化 Br 原子浓度,由式①的平衡关系决定,即

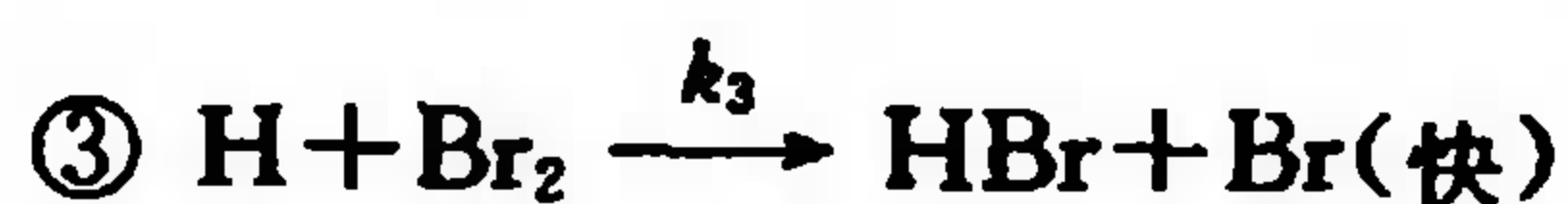
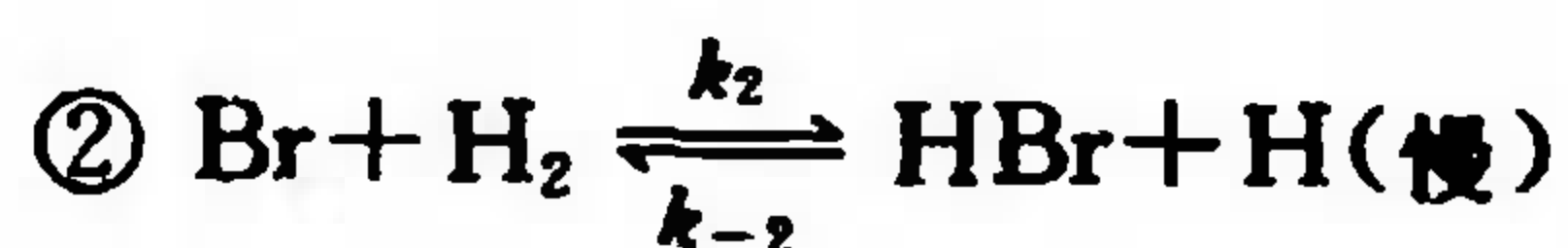
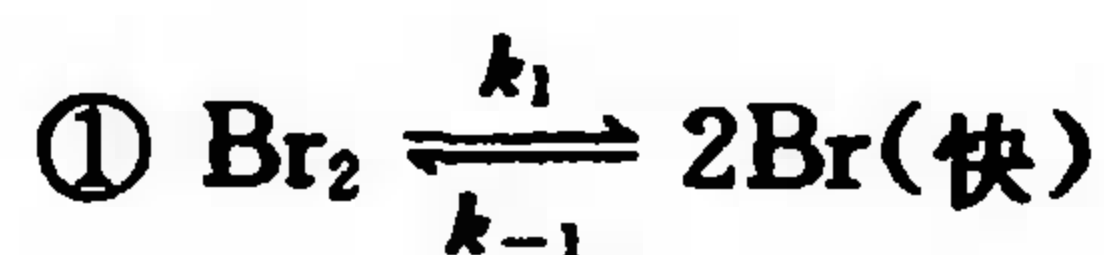
$$\frac{[\text{Br}]^2}{[\text{Br}_2]} = K_1, \quad [\text{Br}] = \sqrt{K_1[\text{Br}_2]}$$

由于  $\text{Br}_2$  分解产率很低,  $[\text{Br}_2]$  等于初始浓度  $(\text{Br}_2)$  或  $(\text{Br}) = \sqrt{K_1(\text{Br}_2)}$

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{H}_2)\sqrt{K_1(\text{Br}_2)} = k_2\sqrt{K_1}(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}} = k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (7.15)$$

式中:  $k = k_2\sqrt{K_1}$ 。这个推导结果与实验相符。

这是当反应开始瞬间, HBr 浓度很小时的简化公式。当 HBr 积累到一定程度后,反应历程变得更为复杂:

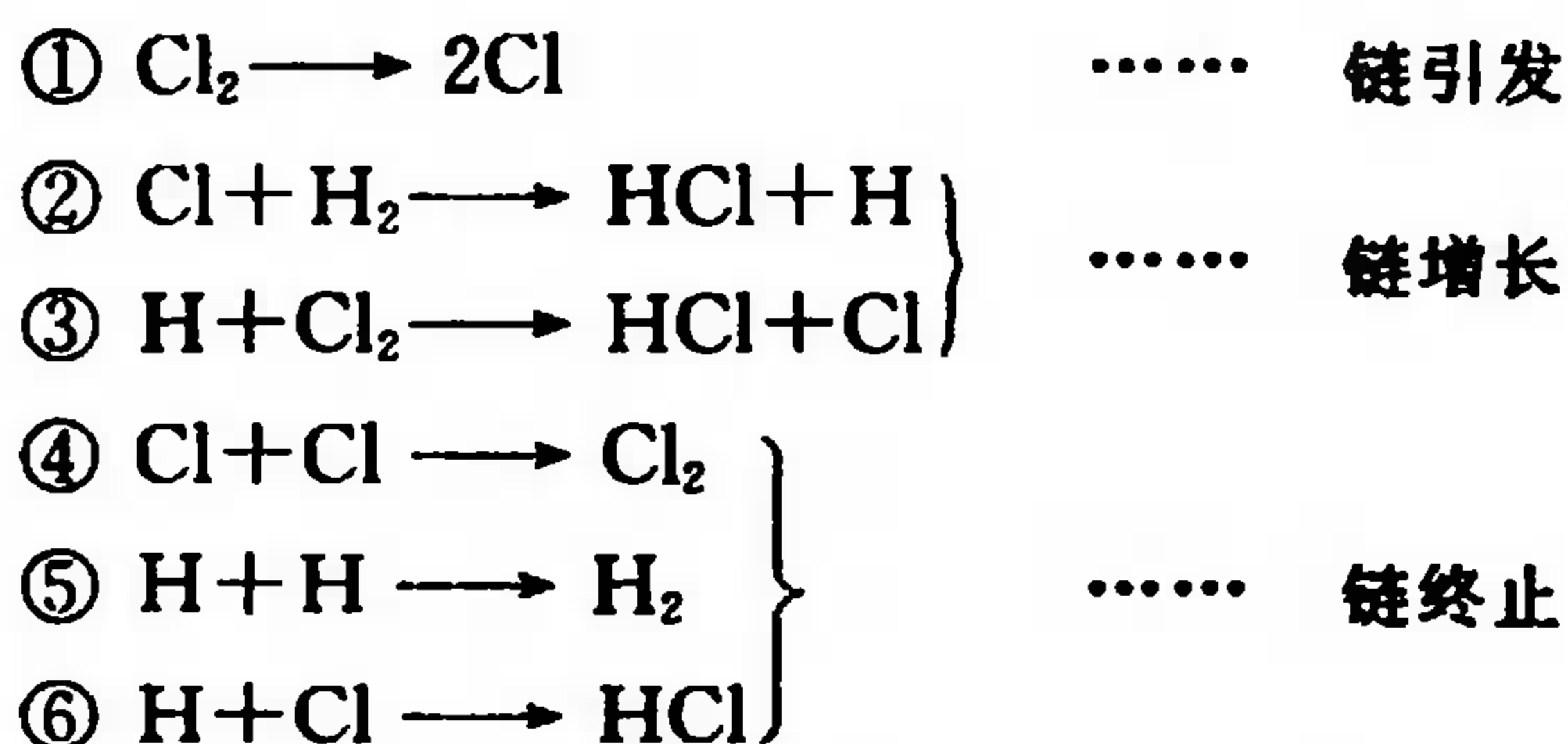


其速率方程为:

$$v = \frac{d(\text{HBr})}{dt} = \frac{k(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)}} \quad (7.16)$$

当时  $(\text{HBr})$  很小时,  $k' \frac{(\text{HBr})}{(\text{Br}_2)} \ll 1$ , 即为(7.15)式。

$\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2$  的反应机理又有所不同。 $\text{H}_2$  和  $\text{Cl}_2$  在室温暗处反应速率极慢,加热并加光照反应剧烈,瞬间即可完成。这是一个链式反应:

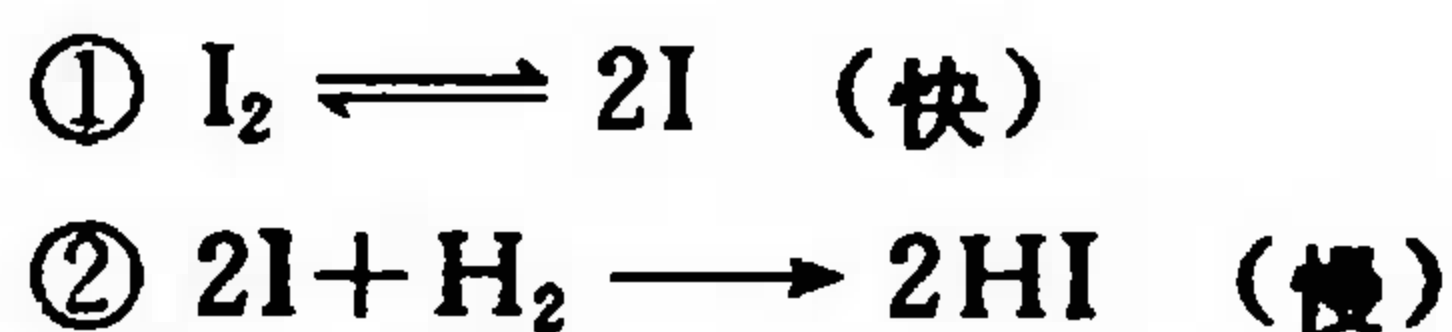


上述各步反应都是快速反应,一旦引发出活化的  $\text{Cl}$  原子之后, $\text{Cl}$  和  $\text{H}_2$  反应又产生活化的  $\text{H}$ ,它又和  $\text{Cl}_2$  产生活化的  $\text{Cl}$ 。活化的  $\text{H}$  和  $\text{Cl}$  又可以在式④、⑤、⑥中消失,使反应链停止。按这种机理,也可推导与实验相符的速率方程

$$\frac{d(\text{HCl})}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{Cl}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (7.17)$$

由基元反应组成反应机理,是多种多样的,有连串的(正如前面提到的几个反应),还有平行、对峙的方式。

通过反应机理的研究可以了解决定反应速率的关键步骤,以便我们能主动控制反应速率,能更多更快地制造产品,要确定一个反应的历程,首先要系统地进行实验,测定速率常数、反应级数、活化能、中间产物等等。综合实验结果,参考理论,利用经验规则推测反应历程,再经多方面推敲,才能初步确立一个反应的机理。最近 30 年来由于分子束、激光、闪光光解等新技术的发展,建立了快速反应动力学的研究,如在水溶液里反应  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$  的反应速率极快( $k=1 \times 10^{11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ),现在已能用实验测定。对反应机理的认识,随着实验技术发展不断深化,有些反应机理还在不断修改与完善。例如反应  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$ ,实验测定它是二级反应,并确定速率方程是  $v = -\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{I}_2)$ ,所以长期以来一直认为这是  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  直接碰撞的基元反应。到 20 世纪 70 年代初才发现它并不是基元反应,并已证明这一反应历程为:



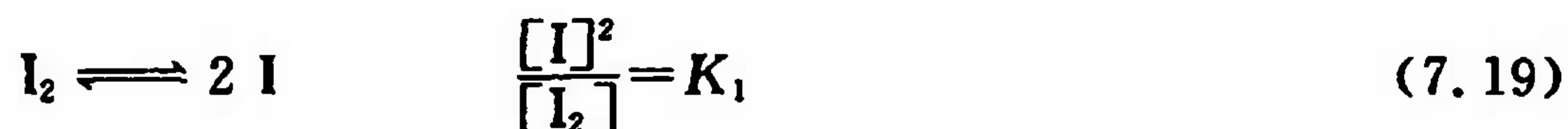
提出这个反应机理的实验根据用波长为 578 nm 的光照可以加速  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的反应速率,光化学研究确定 578 nm 的光只能使  $\text{I}_2$  分子解离,而不能使  $\text{H}_2$  分子解离,所以不可能是  $\text{H}_2$  分子与  $\text{I}_2$  分子分别解离成原子之后; $\text{H}$  和  $\text{I}$  化合成  $\text{HI}$  的过程;另外,从化学键理论分析也判定  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  相碰撞时不可能直接形成  $\text{HI}$  键<sup>①</sup>。上述反应机理和实验测定的反应级数是相符的,按上述历程,式①是快反应,式②是慢反应,反应速率当然是由慢的一步所控制,快的一步会产生足够的  $\text{I}$  原子,供慢的一步所需,所以反应速率

$$v = -\frac{d(\text{H}_2)}{dt} = k(\text{H}_2)(\text{I})^2 \quad (7.18)$$

<sup>①</sup> 按化学键的分子轨道理论看, $\text{H}_2$  分子轨道和  $\text{I}_2$  分子轨道的对称性不匹配,不能产生电子转移而成键。



其中(I)是活化碘原子浓度,它无法由实验直接测定,但活化 I 原子与  $I_2$  分子间必有下述平衡关系:



由于式①反应很快达到平衡,所以式①中碘原子的平衡浓度[I]即为式②中反应物起始浓度(I);又因为  $I_2$  的解离度很小,所以式①中  $I_2$  的平衡浓度 $[I_2]$ 也就相当于总反应中反应物  $I_2$  的起始浓度( $I_2$ )。将(7.19)式改写为 $(I)^2 = K_1(I_2)$ ,并代入(7.18)式

$$-\frac{d(H_2)}{dt} = k_2(H_2)K_1(I_2) = k_2K_1(H_2)(I_2) = k(H_2)(I_2) \quad (7.20)$$

式中  $k = k_2K_1$ 。可见,由反应机理推导的(7.20)式和实验测定的二级反应相符。

$Cl_2$ 、 $Br_2$  及  $I_2$  都是第ⅦA族单质,它们虽然都能和  $H_2$  起反应生成卤化氢  $HX$ ,但从反应机理看却各有特色:反应的第一步相似,都是由卤素分子解离为活化卤素原子,即  $X_2 \rightarrow 2X$ ;而从第二步开始反应历程就各不相同, $Cl_2$  和  $H_2$  形成快速链式反应, $Br_2$  和  $H_2$  的反应由于  $Br$  和  $H_2$  的反应速率较慢而不能完全形成链式, $I_2$  和  $H_2$  的反应则是两步反应。而  $F_2$  和  $H_2$  的反应则以爆炸的方式剧烈进行,其机理还不清楚。

有关化学反应速率的研究以气相反应居多,由此得到的一些概念(如碰撞、活化能、方位因素等)也可用于溶液反应。然而溶质分子不像气体分子那样能自由运动,要经扩散才能相遇,所以碰撞的机会少得多。但溶剂却能发挥特殊的作用,当溶质分子经扩散一旦相碰,就被包围在溶剂分子的“笼中”,而能多次碰撞,这叫做“笼效应”。有时溶剂的性质、溶液的离子强度对反应速率有明显的影响。溶液反应,尤其是电解质溶液的反应速率比较快,如  $H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$  的  $k = 1 \times 10^{11} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ,这是最快的离子反应。氧化还原反应有电子的转移略为慢些。许多液态有机反应是分子间的反应就更慢了。

固相反应发生在接触界面,反应物扩散到界面才能发生反应,产物离开界面也要经扩散输送,所以往往需要采用研磨、烧结、压片等操作,促进反应进行。此外,把固相反应变成气固反应的气相沉积法,利用金属有机络合物水解制备固体材料的溶胶-凝胶法在生产科研中已有广泛应用。固液反应(如酸与金属)、固气反应(如金属与大气)都发生在界面,反应速率大小与固体反应物的颗粒大小以表面生成物的结构、性质有关。

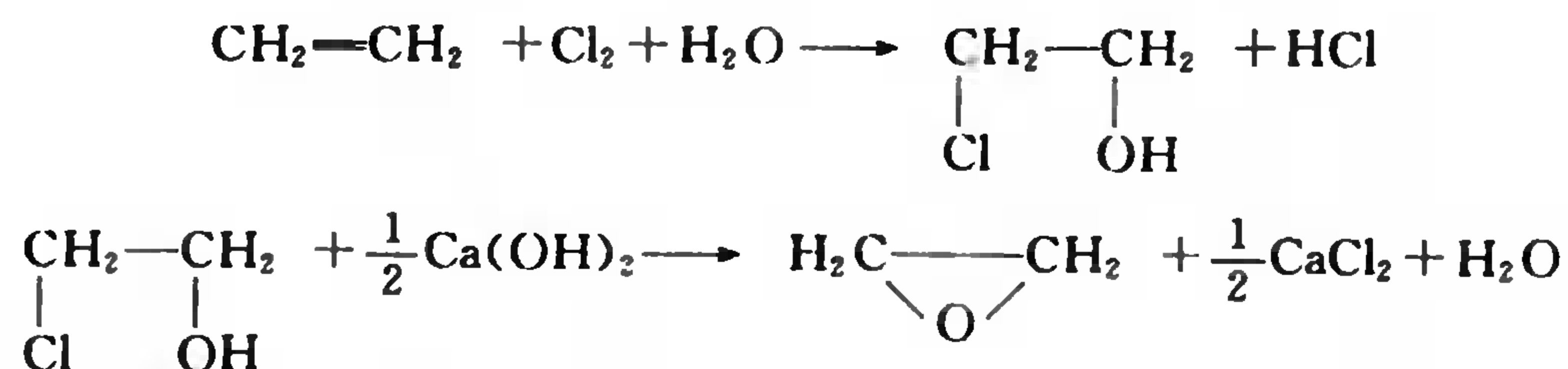
## 7.6 催 化

(Catalysis)

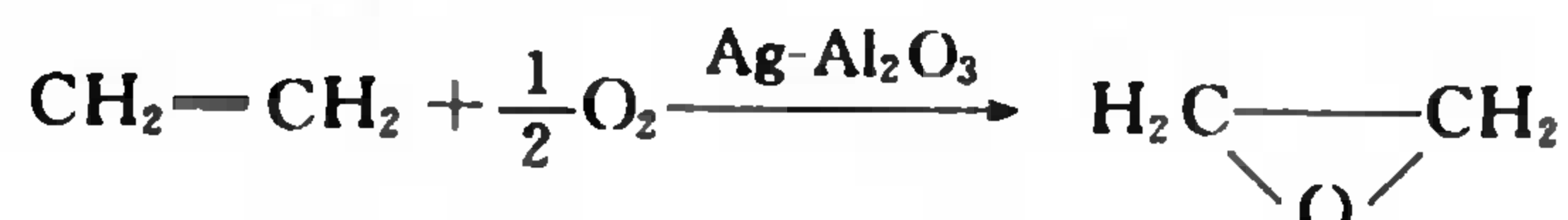
催化是化学科学中一个重要的领域。催化剂能显著地改变反应速率,但不影响化学平衡。凡能加快反应速率的催化剂称正催化剂,而减慢反应速率的催化剂则称负催化剂。在实际工作中并非所有的反应速率都要加快,如防止塑料、橡胶的老化,或保存过氧化氢时,都需要添加某种物质以减慢反应速率,这种添加的物质就是负催化剂。一般所说的催化剂是指正催化剂,常常把负催化剂叫抑制剂。

当代化学工业的巨大成就是与催化剂在工业上的广泛应用分不开的。无机化工原料硝酸、硫酸、合成氨的生产,汽油、煤油、柴油的精制,塑料、橡胶以及化纤单体的合成和聚合等等都是随工业催化剂研制成功才得到推广应用的。传统的有机合成要用多种原料经过多步反应才能合成所需产品,但随着新催化剂的发现,它们可以由简单原料直接合成。如制备环氧乙烷

( $\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2$ ) 的旧法是先利用  $\text{Cl}_2$  氧化  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ , 再用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  脱去 H 和 Cl, 即



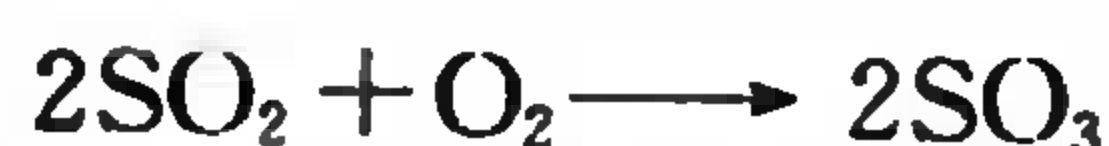
这种迂回氧化法, 借助于  $\text{Cl}_2$  的氧化能力, 又需要使用  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 。当找到银催化剂(以高比表面  $\text{Al}_2\text{O}_3$  为载体的金属银)之后, 乙烯和氧气可在银表面上直接化合成环氧乙烷, “一步直达”, 既降低成本又提高产量和质量。这确实是化工生产的突跃。



旧方法所有的  $\text{Cl}_2$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 最后变成没有用的副产品  $\text{CaCl}_2$ , 原料中各种原子没有得到充分利用。而新的银催化法, 因  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  和  $\text{O}_2$  直接起反应生成  $(\text{CH}_2)_2\text{O}$ , 没有废弃物, 原料中的各个原子都结合在产物中, 被称为原子利用率达 100% 的零排放(旧方法的原子利用率约 25%)<sup>①</sup>。1991 年化学家 B. M. Trost 提出了原子经济化概念——要最大限度地利用原料中的每个原子, 而达到零排放。新的合成路线和催化剂的研制都要考虑原子利用率的高低, 这不仅与成本有关, 更重要的是为了保护环境和资源的充分利用, 这类课题就纳入“绿色化学”的范畴了。环保界关注的臭氧空洞、酸雨形成、汽车尾气净化等问题都涉及催化作用。酶催化为生物催化, 光电催化和电催化则属物理催化。化学催化可分为均相和非均相两大类。

### 7.6.1 均相催化

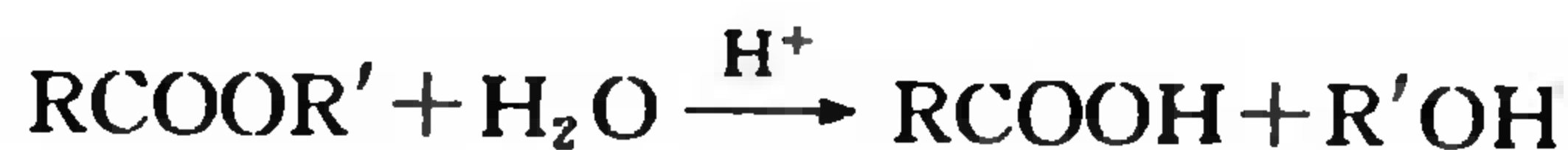
均相催化可以是气相的或液相的。例如 NO 可以催化



的反应, 其中反应物、生成物和催化剂都是气态物质。这是一个气态均相(homogeneous)催化反应, NO 改变了  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$  的反应历程, 使活化能大大降低而速率加快。



酯类的水解必需加些酸做催化剂, 其中反应物、生成物和催化剂都是液态(或溶液), 这是典型的液态均相催化。



催化剂之所以能加快反应速率是因为改变反应历程, 降低了活化能。如  $\text{CH}_3\text{CHO}$  分解反应

① 原子利用率 =  $\frac{\text{所得产物相对分子质量}}{\text{所用反应物相对原子质量之总和}} \times 100\%$ , 如旧方法的总反应是



原子利用率 =  $\frac{44}{173} \times 100\% \approx 25\%$ 。



在 518 °C 左右的活化能为  $190 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 而用  $\text{I}_2$  作催化剂时活化能则降为  $136 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 这是因为  $\text{I}_2$  和  $\text{CH}_3\text{CHO}$  生成了中间产物  $\text{CH}_3\text{I}$ , 改变了反应历程。



后者的反应过程



这两步反应都比较容易发生, 两步反应之总和即为前一反应,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  的分解,  $\text{I}_2$  作为催化剂参与了反应, 但并没有消耗。

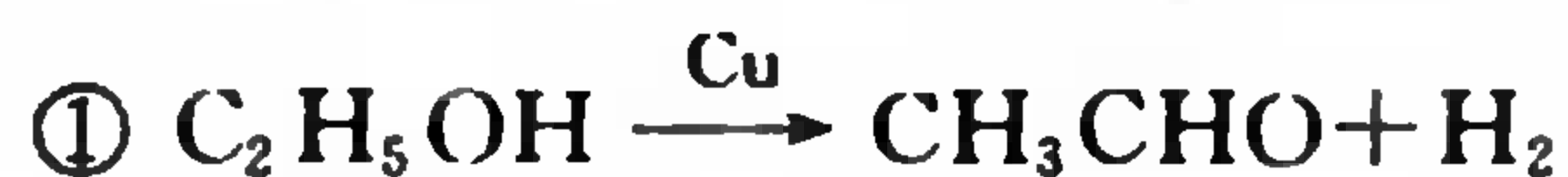
一个反应可以被不同的物质所催化, 活化能的降低也不同, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  的活化能  $E_a = 75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。若用  $\text{I}^-$  作催化剂, 活化能降为  $59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; 若用酶(过氧化氢酶)做催化剂, 可降低为  $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

### 7.6.2 非均相催化

非均相催化在有机化工、无机化工、石油化工、石油炼制等各生产部门都有广泛应用。这类催化剂的主体是固态的过渡金属、金属氧化物或金属含氧酸盐, 反应物则是气体或液体, 催化剂和反应物的物态不同, 所以催化过程是非均相的(heterogeneous), 也可说是多相催化。这类催化剂之所以能降低活化能, 一般是用“吸附作用”来说明的。如  $\text{N}_2\text{O}$  气体分子分解为  $\text{N}_2$  和  $\frac{1}{2}\text{O}_2$  的反应活化能是  $250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 当它被 Au 吸附后, 由于  $\text{N}_2\text{O}$  的氧原子与金表面的 Au 原子成键形成中间产物  $\text{N} \equiv \text{N} - \underset{\text{Au}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}$ , 其结果是削弱了  $\text{N}-\text{O}$  键,  $\text{N}_2\text{O}$  在金粉表面催化分

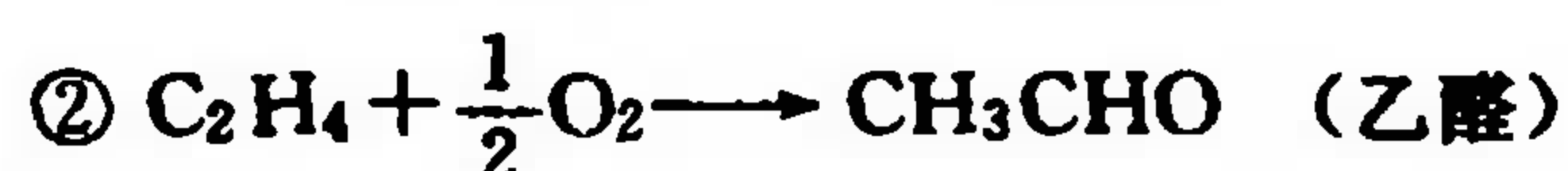
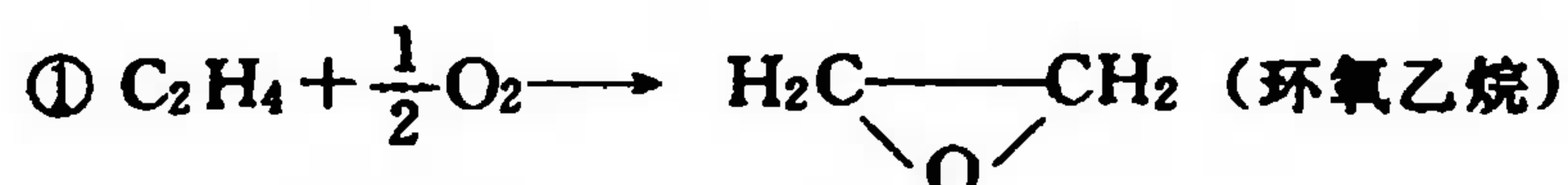
解时, 活化能降为  $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 分解反应就快得多。研究吸附性能是多相催化研究的重要课题之一。Au、Ag、Pt、Pd、Co、Ni 等过渡元素具有优良的催化性能, 但它们都相当稀贵, 而催化反应却只在表面进行, 因此我们就选用硅胶( $\text{SiO}_2$ )、 $\gamma$  型三氧化铝、硅藻土、分子筛等多孔物质作为载体, 将具有催化活性的过渡金属浸渍于上, 1g 载体的表面积可达几百平方米( $\text{m}^2$ )。这就大大提高了催化效率。

催化作用另一个重要特性是选择性。许多化学反应往往可以生成多种产物, 筛选适当催化剂可以使反应定向进行。例如乙醇可以脱氢变成乙醛, 也有可能脱水变成乙烯。



按热力学分析, 这两种反应都可以自发进行。若我们要用反应①制备乙醛  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , 而不希望反应②同时发生, 选择适当的催化剂就能使反应定向进行。如 Cu 粉在 200 至 250 °C 可以加速反应①, 主要生成  $\text{CH}_3\text{CHO}$ ; 而氧化铝在 250~350 °C 则可加速反应②, 主要生成  $\text{C}_2\text{H}_4$ 。催化剂的选择性和催化作用的专一性, 使石油化学工业受益匪浅。烯烃直接氧化的催化剂研制成功, 是 20 世纪 60 年代的重大成就, 如乙烯和氧气可同时发生下列 3 种反应:





$\text{C}_2\text{H}_4$  和  $\text{O}_2$  都是很廉价而丰富的原料,环氧乙烷和乙醛都是重要的化工产品,工业上需要的是反应①或②其中一种纯产物,而不是两者的混合物,而且希望反应③尽量少发生,它是  $\text{C}_2\text{H}_4$  完全燃烧的反应,变成了无用的  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ 。现在已经研究成功用银作催化剂能定向加速反应①生产环氧乙烷。而用  $\text{CuCl}_2\text{-PdCl}_2$  的盐酸溶液为催化剂时,则可定向加速反应②而生产乙醛。

催化剂为什么能有如此专一的选择性,是化学家们正在探索的课题。在研究了一些比较简单的化学反应之后,曾提出一种比较形象的理论模型称为锁钥模型(一把钥匙开一把锁)来解释多相催化剂的专一性。反应物分子被固体吸附时,固体表面各位置并不都是等效的,固体表面的活性和结构也有它本身的分布规律,只有一部分叫做活性中心(或活性部位)的吸附位置才能促使反应发生。这种活性中心是一些具有特定几何构型和尺度的活性空穴,只有那些形状和大小适宜的反应物粒子方可被空穴所吸附而形成中间产物。晶体晶间的台阶、折叠、缺陷等处容易形成活性部位。有些特定角度的晶面具有高效的催化能力。当2个原子被1个活性中心吸附,这2个原子就容易成键;反之,2个成键的原子若被2个中心吸附,则化学键很容易断开。如  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在铜粉表面由于2个H被同一个中心吸附而发生脱氢反应,如图7.11(a)所示;而  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面则H和OH被同一个活化中心吸附,发生脱水反应,如图7.11(b)所示。

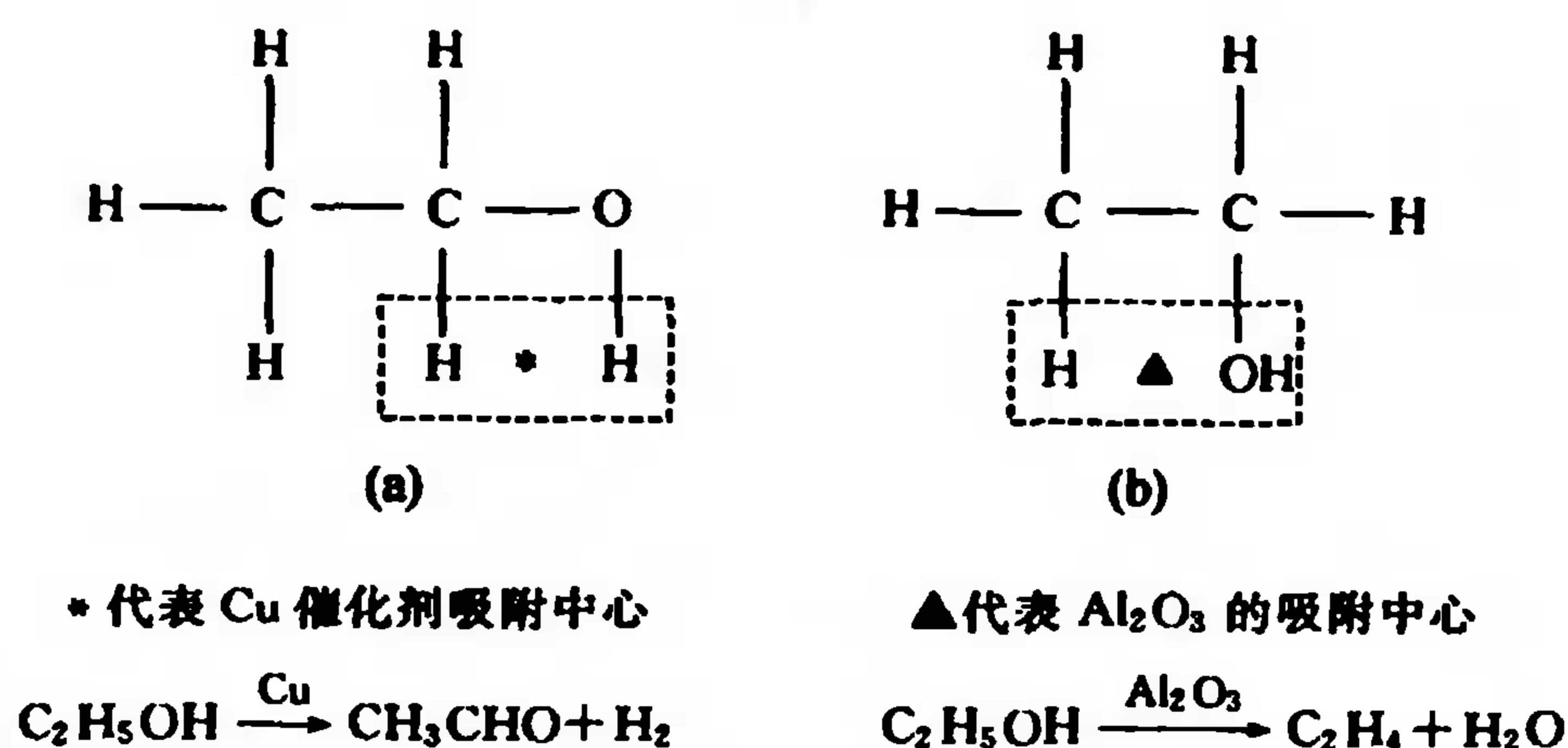


图 7.11 催化剂的吸附中心与选择性

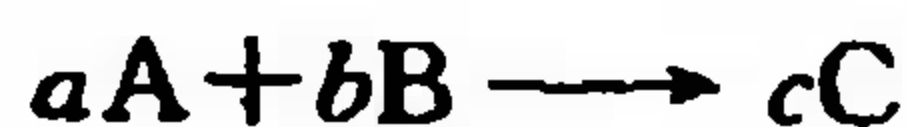
极少量杂质有害气体一旦占据了活性部位,催化剂会明显失效,这称为催化剂的中毒。如合成氨所用的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  混合气中,若含 0.002% 的  $\text{CO}$  就会使铁催化剂(主要成分是  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )失效,所以混合气在进入合成塔之前必须经过一系列的净化处理。现行研究成果认为合成氨用的催化剂活性部位表面积只占全部表面积的约 0.1%。所以很少量的杂质就会使催化剂中毒而失效。但任何催化剂使用一定时间之后,活性总是逐渐降低以至失效。只要整体结构未发生变化时,用烧炭、清洗、还原等方法及时处理,催化活性得以恢复,这称为催化剂的再生。中毒和再生是工业生产过程中必须考虑的重要问题。

酶是一类在生物体内有催化活性的蛋白质,它们是由链状多肽组成的,多肽则是由氨基酸脱水缩合而成。也可以说蛋白质是由许多氨基酸按一定的顺序扭结和缠绕而成,它们各有特

定的复杂结构,相对分子质量都在1万以上。酶蛋白除了C、H、O和N等非金属元素之外,在特定的位置上有的还含有Ca、Mg、Zn、Mn、Fe、Cu或Mo等金属离子,扭曲折叠的长链中有共价键,有配位键,有氢键,催化活性部位则位于形状特殊的缝隙之中。酶催化属多相催化,但它比化学多相催化复杂得多,研究简单化学催化反应提出的锁钥模型,描述了反应物和催化剂活性部位空间位置的匹配关系,在研究酶催化和仿生催化的过程中,又有新的认识。现在认为酶(E)和被催化的反应物(在生化领域叫底物 substrate,符号为S)先要结合成中间活化物ES,它们的结合部位要有特定的匹配形状,好像钥匙插入锁孔中,但酶不像金属锁那样刚性,而像一个柔软性的口袋,当底物进入口袋时,酶口袋环绕底物收口合拢,使酶和底物处于完全匹配状态,并起反应,待反应完成后产物离去,另一个底物再进入酶口袋。酶的氨基酸长链随扭结折叠,使有些基团处于邻近位置,而促使几步反应可以同时合并进行。这些看法能说明酶催化专一性和高效性。一把钥匙开一把锁,一种酶能催化一种反应。例如尿酶专门催化尿素水解成 $\text{NH}_3$ 和 $\text{CO}_2$ ,但不能催化甲基尿素的水解;转氨酶只能催化 $\alpha$ -氨基酸和 $\alpha$ -酮酸之间氨基的转移作用。酶催化的高效率也源于它能有效地降低活化能,例如蔗糖水解可以生成葡萄糖和果糖,在试管里用酸催化,测定其活化能等于 $107 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,酶催化时,活化能降低为 $36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,反应速率当然快得多。又如纺织工业用碱退浆分解淀粉需要 $10 \sim 12 \text{ h}$ ,若用 $\alpha$ -淀粉酶进行退浆分解只需 $20 \sim 30 \text{ min}$ ,快多了。酶催化不仅具有专一性和高性效,还具有条件温和的特色。例如化学工业要在高温高压下才能使空气中的 $\text{N}_2$ 固定成氮的化合物,如 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 等。而植物根瘤菌的固氮酶在常温常压下便能使空气中的 $\text{N}_2$ 被固定成氮的化合物。研究酶催作用不仅能更深入地了解生命现象,还能把它应用到工业中去,以简化工艺流程、降低能耗、减少污染。酶及催化作用是当前生物学家和化学家共同感兴趣的研究领域。各种新型催化剂的研制以及催化理论的探索是当今化学家、生物化学家、化学工程师的共同任务。催化剂的研制涉及无机、有机、分析、物化、生化等多方面的综合性课题。

## 小 结

化学反应速率可以用单位时间内反应物或生成物浓度改变量的正值表示。对于



反应速率 $v$ 可表述为

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(\text{A})}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(\text{B})}{dt} = +\frac{1}{c} \frac{d(\text{C})}{dt}$$

反应速率方程表明浓度与反应速率的关系。

上述反应的速率方程是

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(\text{A})}{dt} = k(\text{A})^m(\text{B})^n$$

速率常数 $k$ 和反应级数 $m$ 和 $n$ 皆可由实验直接测定。对上式进行积分,可得浓度与时间的关系式。反应级数不同,速率变化规律也不同。

Arrhenius 速率公式 $k = A e^{-E_a/RT}$ 表明反应速率与温度的关系。它虽是经验公式,但提出了一个非常重要的概念“活化能”,近代反应速率理论正在对活化能以及经验公式本身作出解释。还有许多反应的速率不符合 Arrhenius 公式,其规律性尚待深入研究。

反应机理是以实验为基础的理论研究,也是化学家们感兴趣的难题。从事反应机理的研究有助于对化学反应过程实质的深入理解,这是化学动力学研究的一个重要方面。

催化作用是与生产环保非常密切的领域,国内外都有许多化学工作者从事催化剂的研究与制造,而且已积累了相当丰富的经验,但有待于提高到理论上进行认识。

总之,反应动力学是一个年轻的正在迅速发展的新领域。而本章的重点要求结合实验掌握反应速率方程、速率常数、反应级数及实验活化能等基本概念。

### 课 外 读 物

- [1] 华彤文. “化学反应速度——大一化学教学问题讨论”, 化学教育, 1983(1)16
- [2] 袁天佑. “催化剂不影响化学平衡的简单推证”, 化学教育, 1984(3)33
- [3] 汤定华. “氢-碘反应不是双分子反应,是三分子反应”, 化学通报, 1974(4)63
- [4] 李远哲. “化学反应动力学的现状与将来”, 化学通报, 1987(1)1
- [5] 美国催化科学技术新方向专家组著,熊国兴等译. 催化展望,北京大学出版社, 1993

### 思 考 题

1. 对基元反应  $A + 2B \longrightarrow 3C$ , 若  $-\frac{d(A)}{dt} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 那么  $+\frac{d(C)}{dt} = ?$  反应速率  $v = ?$
2. 一个反应在相同温度及不同起始浓度的反应速率是否相同? 速率常数是否相同? 转化率是否相同? 平衡常数是否相同?
3. 一个反应在不同温度及相同的起始浓度时, 速率是否相同? 速率常数是否相同? 反应级数是否相同? 活化能是否相同?
4. 是不是任何一种反应的速率都随时间而变?
5. 哪一级反应速率与浓度无关? 哪一级反应的半衰期与浓度无关?
6. 零级、一级、二级、三级反应的速率常数  $k$  的量纲是不同的, 它们各是什么?
7. 若正向反应活化能等于  $15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 逆向反应活化能是否等于  $-15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ? 为什么?
8. 催化剂对速率常数、平衡常数是否都有影响?
9. 对反应  $A + 2B \longrightarrow C$ , 速率方程式为什么不一定是

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)(B)^2$$

什么条件下速率方程才是上式?

10. 判断以下说法是否正确, 简单说明理由。
  - (1) 只要找到一个合适的催化剂就能在常温、常压下用氢气将固态  $\text{SnO}_2$  还原成金属锡。
  - (2) 按碰撞理论分析, 温度每升高  $10^\circ\text{C}$ , 反应速率加快  $2 \sim 4$  倍, 这主要是由于随着温度升高, 分子碰撞频率随之增加。
  - (3) 一个化学反应的具体产率仅仅取决于其反应物初始浓度和平衡常数。
  - (4) 吸热反应, 随着温度升高正向反应速率增加, 逆向反应速率减小。



## 习 题

7.1 现有化学反应  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 3\text{I}^- \longrightarrow 2\text{SO}_4^{4-} + \text{I}_3^-$ , 当反应速率  $-\frac{d(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$  时, 那么

$$-\frac{d(\text{I}^-)}{dt} = ? \quad +\frac{d(\text{SO}_4^{2-})}{dt} = ?$$

7.2  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应是  $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ , 由实验测得在  $67^\circ\text{C}$  时  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度随时间的变化如下:

$t/\text{min}$	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
$(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17

试计算:

(1) 在  $0 \sim 2.0 \text{ min}$  内的平均反应速率:  $\Delta(\text{O}_2)/\Delta t = ?$

(2) 在第  $2.0 \text{ min}$  的瞬时速率:  $-d(\text{N}_2\text{O}_5)/dt = ?$

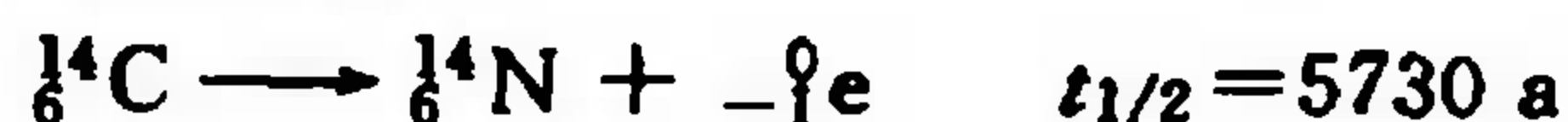
(3)  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度为  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的初速率,  $-d(\text{N}_2\text{O}_5)/dt = ?$

7.3 已知在  $320^\circ\text{C}$  反应  $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$  是一级反应, 速率常数为  $2.2 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问:

(1)  $10.0 \text{ g SO}_2\text{Cl}_2$  分解一半需多少时间?

(2)  $2.00 \text{ g SO}_2\text{Cl}_2$  经  $2 \text{ h}$  之后还剩多少?

7.4 活着的动植物体内  $^{14}\text{C}$  和  $^{12}\text{C}$  两种同位素的比值和大气中  $\text{CO}_2$  所含这两种碳同位素的比值是相等的, 但动植物死亡后, 由于  $^{14}\text{C}$  不断衰变



$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  便不断下降。考古工作者根据  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  的变化推算生物化石的年龄。如周口店山顶洞遗址出土的斑鹿骨化石的  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  是当今活着的动植物的  $0.109$  倍, 估算该化石的年龄。

7.5 测定化合物 S 的某一种酶催化反应速率时获得的实验数据如下表。试判定在下述浓度范围内的反应级数。

$t/\text{min}$	0	20	60	100	160
$(\text{S})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	1.00	0.90	0.70	0.50	0.20

7.6 一个密闭容器中, 在  $504^\circ\text{C}$  二甲醚按  $(\text{CH}_3)_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  式分解, 测定二甲醚分压力随时间的变化如下表所示:

$t/\text{s}$	0	390	777	1195	3155
$p((\text{CH}_3)_2\text{O})/\text{kPa}$	41.6	35.2	29.9	24.9	10.5

试求:

(1) 反应级数;

(2) 速率常数;

(3) 在  $1000 \text{ s}$  时气体总压力。

7.7  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  在室温发生沉淀反应  $2\text{HgCl}_2 + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow 2\text{Cl}^- + 2\text{CO}_2 + \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})$ 。由  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀量可以计算反应速率,4 次实验数据如下。

$(\text{HgCl}_2)/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.105	0.105	0.052	0.052
$(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	0.15	0.30	0.30	0.15
$-\frac{d(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})}{dt}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$	$1.8 \times 10^{-5}$	$7.1 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$	$8.9 \times 10^{-6}$

试求:

- (1)  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  及总反应的级数各是多少?
- (2) 速率常数是多少?
- (3) 当  $\text{HgCl}_2$  浓度为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  浓度为  $0.22 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时反应速率等于多少?

7.8 乙醛在密闭容器中按  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}) \longrightarrow \text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}(\text{g})$  分解。在  $518^\circ\text{C}$ , 乙醛起始压力为  $48.4 \text{ kPa}$ , 不断测定容器内总压力, 其变化情况如下表所示:

$t/\text{s}$	0	105	190	310	480	665
$p_{\text{总}}/\text{kPa}$	48.4	58.3	63.6	68.9	74.3	78.3

试证明它是二级反应, 并计算速率常数。

7.9 某抗菌素在人体血液中呈现一级反应, 如果给病人在上午 8 点注射一针抗菌素, 然后在不同时刻测定抗菌素在血液中的浓度  $c$  (以  $\text{mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$  表示), 得到如下数据:

$t/\text{h}$	4	12	16
$c/(\text{mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3})$	0.48	0.22	0.15

- (1) 求反应的速率常数  $k$  和半衰期  $t_{1/2}$ 。
- (2) 抗菌素在血液中的浓度不低于  $0.37 \text{ mg} \cdot 100 \text{ cm}^{-3}$  才有效, 那么何时注射第二针?
- (3) 为了避免因注射量过大而产生意外, 要求第二针注射完时, 血液中抗菌素的浓度尽量接近上午 8 点第一针注射完时的浓度, 则第二针的注射量约为第一针注射量的几分之几?

7.10 血红蛋白  $\text{Hb}$  和  $\text{O}_2$  结合生成  $\text{HbO}_2$ ,  $\text{CO}$  能和  $\text{Hb}$  结合生成  $\text{HbCO}$ ,  $\text{CO}$  和血红蛋白结合力比  $\text{O}_2$  大约 200 倍。所以若空气中含有浓度的  $\text{CO}$ , 会使人中毒。

(1) 生成  $\text{HbO}_2$  反应 ( $\text{Hb} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HbO}_2$ ) 的速率与  $\text{Hb}$  和  $\text{O}_2$  的浓度都有关, 速率常数  $k = 1.8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。人肺血液中  $\text{O}_2$  的溶解度可达  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 相应的  $\text{HbO}_2$  的生成速率为  $3.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。求血液中  $\text{Hb}$  的浓度。

(2) 对于  $\text{CO}$  中毒的病人, 为解毒需要将  $\text{HbO}_2$  的生成速率提高到  $1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ , 试计算这时血液所需  $\text{O}_2$  的浓度 (设血液中  $\text{Hb}$  的浓度是恒定的)。

(3) 在  $37^\circ\text{C}$  时, 一般空气中  $p(\text{O}_2) = 21.3 \text{ kPa}$ , 此时  $\text{O}_2$  在血液的溶解度为  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求为解毒时, 供病人呼吸的  $\text{O}_2$  的压力必须提高到多少  $\text{kPa}$ ?

7.11 蔗糖催化水解  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  是一级反应, 在  $25^\circ\text{C}$  速率常数为  $5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ 。问:

- (1) 浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  蔗糖溶液分解 10% 需要多少时间?
- (2) 若反应活化能为  $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 那么在什么温度时反应速率是  $25^\circ\text{C}$  时的  $1/10$ 。

7.12 在不同温度测定  $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2 \text{HI}$  的反应速率常数如下表所示:

$T/\text{K}$	556	629	666	700	781
$\frac{k}{\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}}$	$4.45 \times 10^{-5}$	$2.52 \times 10^{-3}$	$1.41 \times 10^{-2}$	$6.43 \times 10^{-2}$	1.24

试用作图法求反应活化能,并求在  $300^\circ\text{C}$  和  $400^\circ\text{C}$  的速率常数各是多少?

7.13 某酶催化反应的活化能是  $51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,正常人的体温为  $37^\circ\text{C}$ ,问病人发烧至  $39.5^\circ\text{C}$  时,酶催化反应速率增加的百分数?

7.14 电机在运转中的发热,导致所用漆包线表面发生热降解作用而失重。当漆膜失重  $40.0\%$  时,漆包线就失去绝缘性而报废。如漆膜热降解服从一级反应规律,实验测定在  $450.0 \text{ K}$  时的使用寿命为  $362.0 \text{ h}$ 。问:

(1) 又测定了  $350.0 \text{ K}$  时速率常数为  $5.00 \times 10^{-7} \text{ h}^{-1}$ ,则在  $350.0 \text{ K}$  下使用寿命为多少小时?

(2) 求漆包线热降解反应的活化能。

7.15 高层大气中微量臭氧  $\text{O}_3$  吸收紫外线而分解,使地球上的动物免遭辐射之害,但低层  $\text{O}_3$  却是造成光化学烟雾的主要成分之一,低层  $\text{O}_3$  可由以下过程形成:

(1)  $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}$  (一级反应),  $k_1 = 6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

(2)  $\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3$  (二级反应),  $k_2 = 1.0 \times 10^6 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

假设由反应(1)产生原子氧的速率等于反应(2)消耗原子氧的速率。当空气中  $\text{NO}_2$  浓度为  $3.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,空气中  $\text{O}_3$  生成的速率是多少?

7.16 若基元反应  $\text{A} \longrightarrow 2 \text{B}$  的活化能为  $E_a$ ,而  $2 \text{B} \longrightarrow \text{A}$  的活化能为  $E'_a$ 。问:

(1) 加催化剂后, $E_a$  和  $E'_a$  各有何变化?  $\Delta H$  有何变化?

(2) 加不同的催化剂对  $E_a$  的影响是否相同?

(3) 提高反应温度, $E_a$  和  $E'_a$  各有何变化?

(4) 改变起始浓度后, $E_a$  有何变化?

7.17 已知基元反应  $\text{A} \longrightarrow \text{B}$  的  $\Delta H = 67 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $E_a = 90 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。问:

(1)  $\text{A} \longrightarrow \text{B}$  的  $E'_a = ?$

(2) 若在  $0^\circ\text{C}$ ,  $k_1 = 1.1 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ ;那么在  $45^\circ\text{C}$  时,  $k_2 = ?$

7.18  $2 \text{ICl} + \text{H}_2 \longrightarrow 2 \text{HCl} + \text{I}_2$  的反应历程若是:

(1)  $\text{H}_2 + \text{ICl} \longrightarrow \text{HI} + \text{HCl}$  (慢)

(2)  $\text{ICl} + \text{HI} \longrightarrow \text{HCl} + \text{I}_2$  (快)

试推导速率方程式。



## 第 8 章 酸碱平衡

- 8.1 酸碱质子理论
- 8.2 水的自耦电离平衡
- 8.3 弱酸弱碱电离平衡
- 8.4 酸碱电离平衡的移动
- 8.5 缓冲溶液
- 8.6 酸碱中和反应

第 6 章已介绍化学平衡的一般规律,从本章开始,将依次讨论发生在水溶液中的弱酸弱碱电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和络合平衡。以上各种平衡在化学研究和化工生产上都有重要的应用。与气相反应比较,溶液中离子反应的活化能一般都较小( $<40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),反应速率较快,因此它们的平衡问题显得重要。此外,这类反应是在液相中进行的,所以压力对反应的影响可忽略;又由于反应热效应小,平衡常数随温度的变化也可以不考虑。因此一般只讨论弱酸弱碱在水溶液中的平衡和浓度对平衡的影响。

### 8.1 酸碱质子理论 (Proton Theory of Acid and Base)

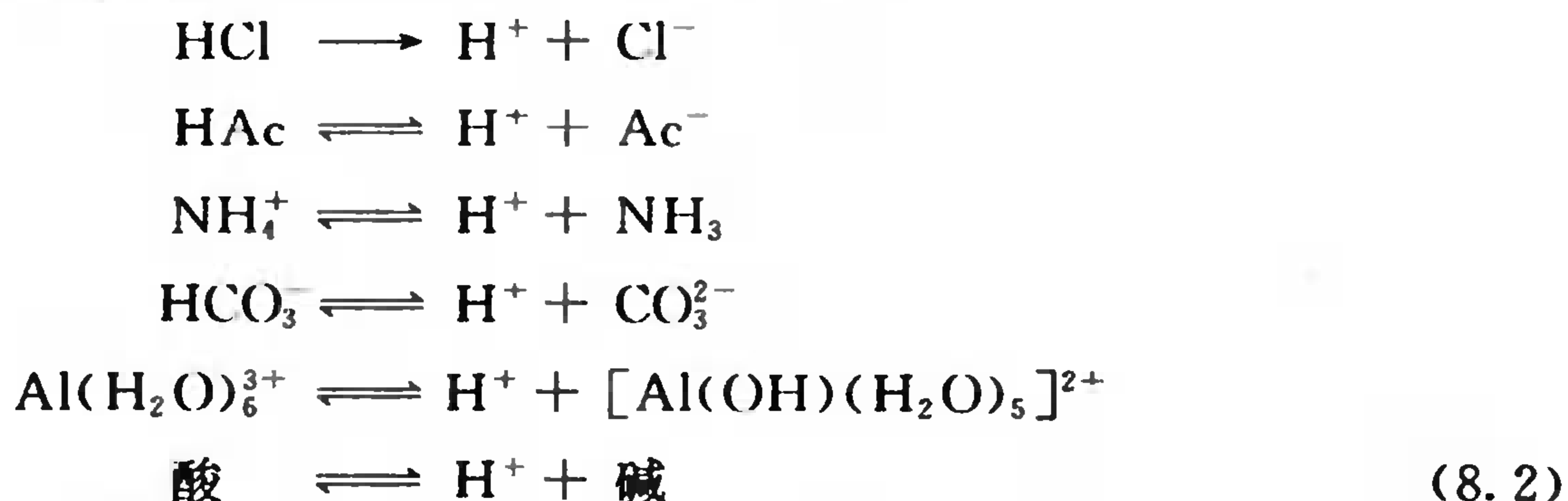
人们对酸和碱的认识经历了很长一段历史。最初把有酸味,能使蓝色石蕊变红的物质叫酸;有涩味,使红色石蕊变蓝的叫碱。1887 年 Arrhenius 根据酸碱的电离理论提出:凡是在水溶液中电离出的阳离子皆为  $\text{H}^+$  的物质叫做酸(acid),电离出的阴离子皆为  $\text{OH}^-$  的物质叫做碱(base)。酸碱电离理论提高了人们对酸碱本质的认识,对化学的发展起了很大作用,而且至今仍然普遍应用,但这个理论也是有缺陷的。实际上并不是只有含  $\text{OH}^-$  的物质才具有碱性,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等的水溶液也显碱性,可作为碱来中和酸。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{FeCl}_3$  等盐的水溶液呈酸性,本身并不含有可电离的  $\text{H}^+$ 。酸碱电离理论另一个缺陷是将酸碱概念局限于水溶液体系,由于科学的进步和生产的发展,越来越多的反应在非水溶液中进行,对于非水体系的酸碱性,酸碱电离理论就无能为力了。例如,在液氨中  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NaNH}_2$  所发生的反应实际上与水溶液中  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  的中和反应十分类似



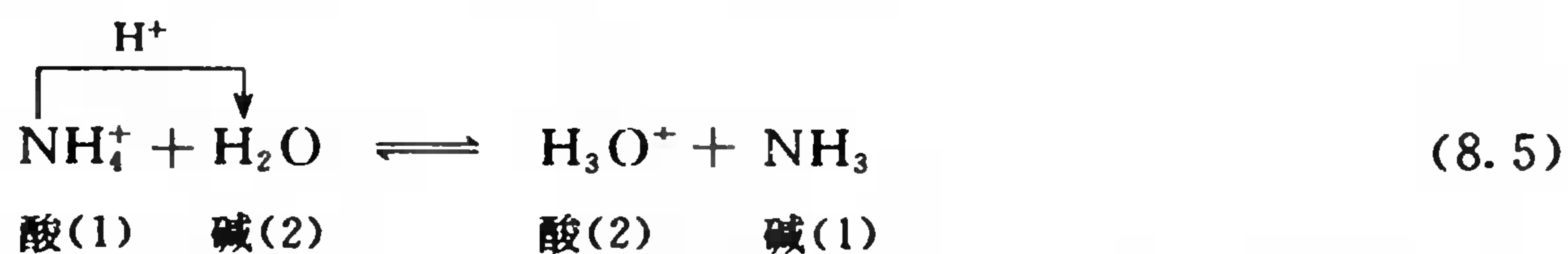
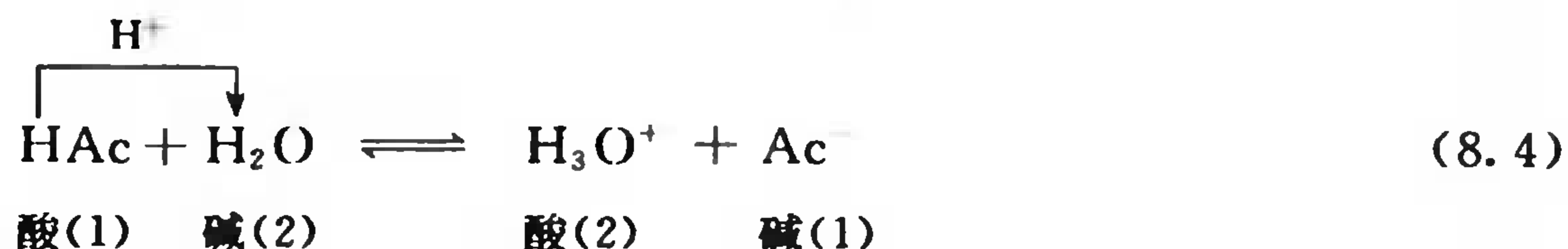
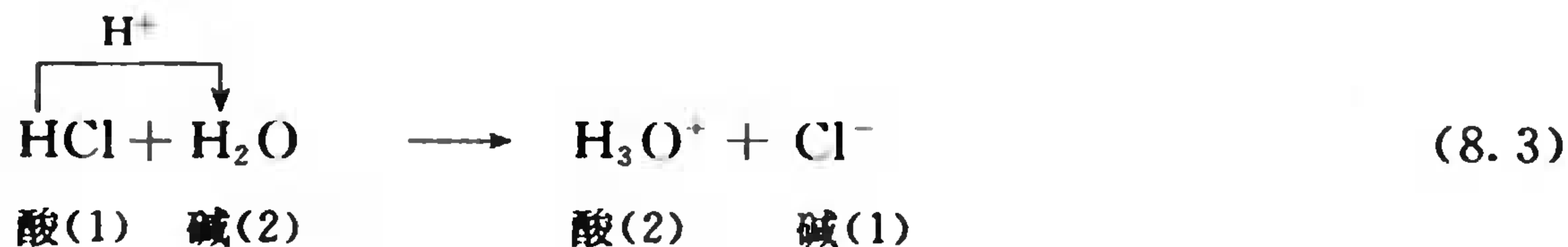
但这种反应中并不存在  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$ ; (8.1) 式中的  $\text{NH}_4^+$  相当于  $\text{H}_3\text{O}^+$  (或  $\text{H}^+$ ), 而  $\text{NH}_2^-$  则相当于  $\text{OH}^-$ 。针对这些情况,丹麦化学家 Bronsted 和英国化学家 Lowry 于 1923 年分别提出了酸碱质子理论,也叫 Bronsted-Lowry 质子理论。现先介绍质子理论酸碱定义和酸碱强弱。

## 8.1.1 酸碱定义

Bronsted-Lowry 认为,凡是能给出质子<sup>①</sup>的分子或离子都是质子的给体(proton donor),称为酸;凡是能与质子结合的分子或离子都是质子的受体(proton acceptor),称为碱。例如,  $\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$ <sup>②</sup>、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  等,都能给出质子,都是酸;而  $\text{OH}^-$ 、 $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等都能接受质子,所以它们都是碱。如以反应式来表示,可以写成:



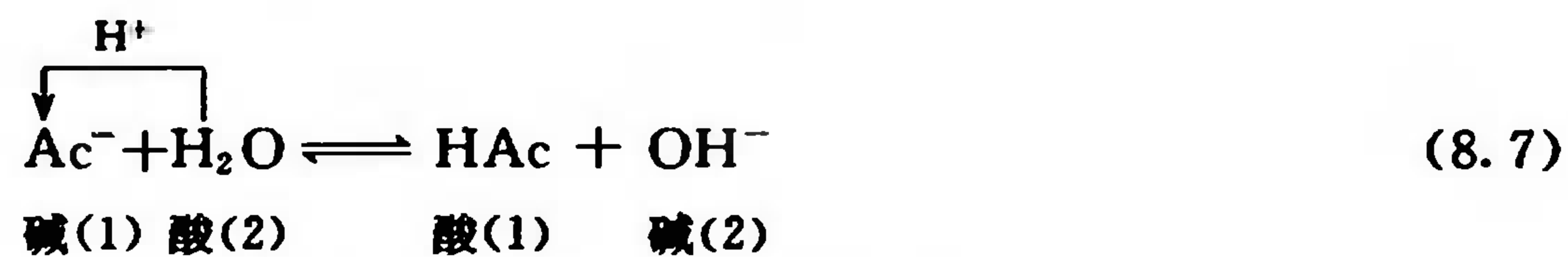
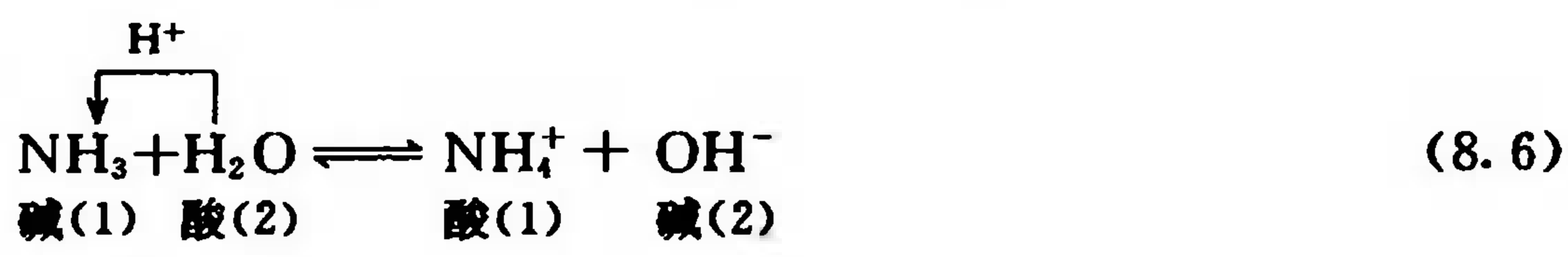
酸给出质子后余下的那部分就是碱,碱接受质子后就成为酸。以上这种酸与碱的相互依存关系,叫做共轭关系。上面这些方程式中左边的酸是右边碱的共轭酸(conjugate acid),而右边的碱则是左边酸的共轭碱(conjugate base),彼此联系在一起叫做共轭酸碱对。但这种共轭酸碱对的半反应是不能单独存在的。因为酸并不能自动放出质子,而必须同时存在作为碱的另一物质接受质子后,酸才能变成共轭碱;反之,碱也必须从另外一种酸接受质子后,才能变成共轭酸。例如,酸在水中的电离:



这3个电离式中分别包含2个共轭酸碱对的半反应,即  $\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$  和  $\text{NH}_4^+$  作为酸放出  $\text{H}^+$ , 分别变成共轭碱  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Ac}^-$  和  $\text{NH}_3$ 。  $\text{H}_2\text{O}$  接受质子成为共轭酸  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。  $\text{HCl}$  是强酸,几乎全部电离,逆反应几乎不能进行;而  $\text{HAc}$  和  $\text{NH}_4^+$  是弱酸,部分电离,生成的  $\text{Ac}^-$  和  $\text{NH}_3$  则作为碱接受质子发生逆反应。碱在水中的电离亦相似,如:

① 化学热力学和晶体结构测定已证明,在水溶液中半径小( $10^{-13}\text{cm}$ )、电荷密度高的质子( $\text{H}^+$ )是不能单独存在的,它总是与溶剂水分子紧密结合成稳定的水合离子  $\text{H}_3\text{O}^+$  (hydronium ion)。在稀酸溶液中,  $\text{H}_3\text{O}^+$  还能进一步水化:通过氢键与3个水分子相连形成水合离子  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,或  $\text{H}_9\text{O}_4^+$ ,但一般写  $\text{H}_3\text{O}^+$  即可。常用的物理化学手册在有关氧化还原强弱的数据表中仍用  $\text{H}^+$ ,实际上在书刊中写  $\text{H}_3\text{O}^+$  或  $\text{H}^+$  都可以。

② 醋酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (acetic acid) 常简写成  $\text{HAc}$ ,醋酸根离子则为  $\text{Ac}^-$ 。



NH<sub>3</sub> 和 Ac<sup>-</sup> 作为碱接受了 H<sub>2</sub>O 给出的质子而成为共轭酸 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、HAc, 而 H<sub>2</sub>O 失去质子成为共轭碱 OH<sup>-</sup>。因 NH<sub>3</sub> 和 Ac<sup>-</sup> 是较弱的碱, 溶液中存在着电离平衡。

总之, Bronsted 质子理论认为酸和碱是通过给出和接受质子的共轭关系相互依存和相互转化, 每一个酸(碱)要表现出它的酸(碱)性必须有另一个碱(酸)同时存在才行。如用“有酸才有碱, 有碱才有酸, 酸中有碱, 碱可变酸”来描写酸碱关系是比较形象的。这是 Bronsted 质子理论与 Arrhenius 酸碱理论的第一点区别。

Bronsted 质子理论把(8.4)、(8.5)式和(8.6)、(8.7)式这类平衡称为弱酸和弱碱的电离平衡(ionization equilibrium of weak acid and weak base)。它们都是弱酸、弱碱与溶剂水分子间质子传递反应的平衡式。按 Arrhenius 酸碱理论, (8.5)和(8.7)式都是水解反应(hydrolysis), 其实它们也是 H<sup>+</sup> 转移的反应。从质子理论看, 它们也是酸碱反应。

质子理论大大扩大了酸碱的范围。盐的概念似乎需要重新认识, 许多盐类例如 NH<sub>4</sub>Cl 中的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 是酸, NaAc 中的 Ac<sup>-</sup> 是碱, “纯碱”和“小苏打”中分别含有碱 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 和 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>。盐的“水解”其实就是组成它的酸或碱与溶剂 H<sub>2</sub>O 分子间质子传递的过程。上述盐中的 Cl<sup>-</sup> 和 Na<sup>+</sup> 并不参与电离平衡。

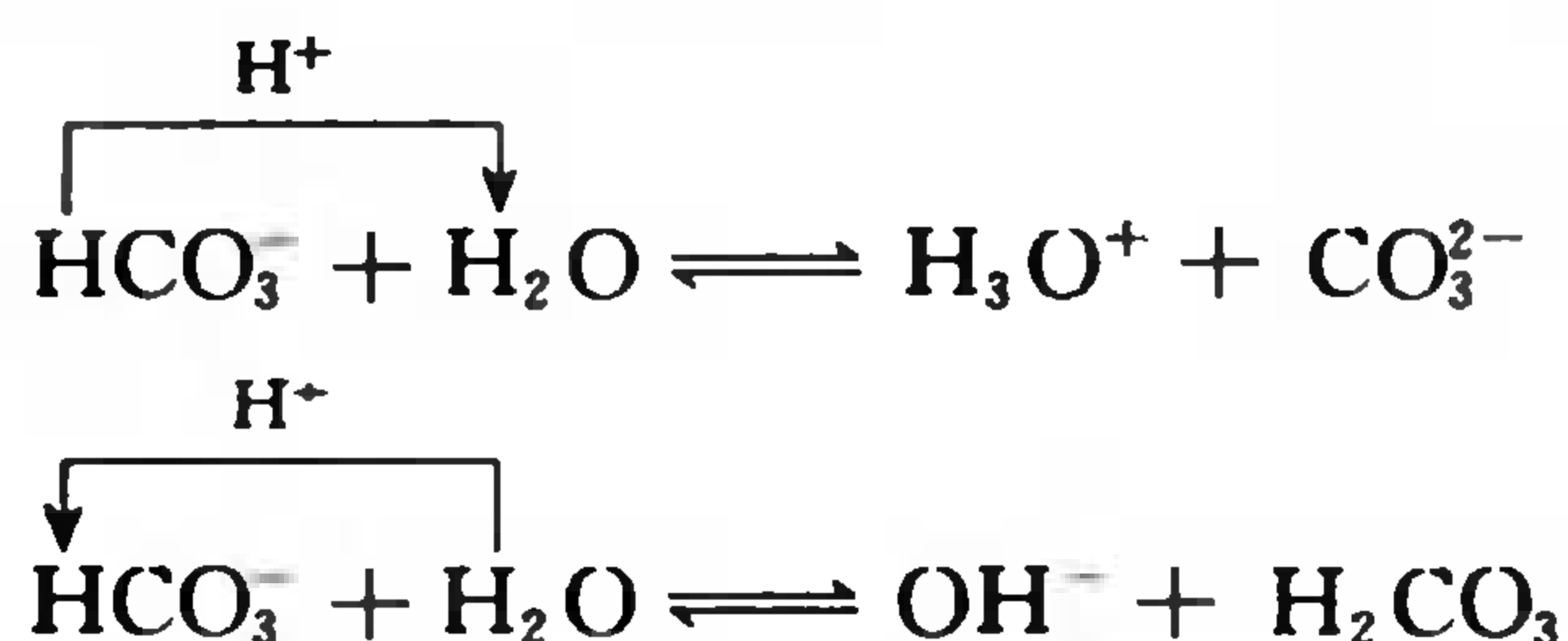
此外, 按 Bronsted 质子理论, 表 8.1 所列举的某些常见的弱酸和弱碱, 既可以是分子型的, 也可以是离子型的。另外表中最后一行所列举的一些弱酸或弱碱既能给出质子作为酸, 也

表 8.1 水溶液中常见的无机弱酸和弱碱

	一元弱酸或弱碱		多元弱酸或弱碱	
	弱酸	弱碱	弱酸	弱碱
分子型	HF HNO <sub>2</sub> HAc HClO HCN	NH <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> S H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> NCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> (乙二胺) H <sub>2</sub> NNH <sub>2</sub> (胍)
阳离子型	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	[Al(OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>2+</sup>	[Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> ] <sup>3+</sup> 及 一些过渡金属阳离子	[Al(OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> ] <sup>+</sup> 等
阴离子型	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Ac <sup>-</sup> ClO <sup>-</sup> CN <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> H <sub>2</sub> A <sub>5</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> SiO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> S <sup>2-</sup> 等
两性物	H <sub>2</sub> O、HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 、HS <sup>-</sup> 、H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup> 、HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、HSiO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 等			



能接受质子作为碱,故称其为两性电解质(ampholyte),简称两性物。例如



至于  $\text{HCO}_3^-$  水溶液到底显酸性还是显碱性,则取决于以上两个反应向右进行倾向性的大小。

### 8.1.2 酸碱的强弱

酸碱强弱不仅决定于酸碱本身释放质子和接受质子的能力,同时也取决于溶剂接受和释放质子的能力,因此要比较各种酸、碱的强度必须指定溶剂,最常用的溶剂是水。弱酸弱碱的电离平衡常数(ionization equilibrium constants)表示酸碱传递质子能力的强弱。电离平衡常数可由热力学数据求算,如 HAc 的标准电离平衡常数  $K_a^\ominus$  可有如下计算:

$$\begin{array}{ccccccc} \text{HAc(aq)} + \text{H}_2\text{O(l)} & \rightleftharpoons & \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) & + & \text{Ac}^-(\text{aq}) & & \\ \frac{\Delta G_f^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} & -396.46 & -237.13 & -237.13 & -369.31 & \Delta G^\ominus(298\text{K}) = 27.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \end{array}$$

$$\lg K_a^\ominus = \frac{-\Delta G^\ominus(298\text{K})}{2.303RT} = \frac{-27.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 0.008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -4.756$$

$$K_a^\ominus = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

平衡常数表达式中各物质平衡浓度为相对于标准态的浓度(因  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c/c^\ominus$  在数值上等于  $c$ ),  $K_a^\ominus$  无量纲,常简写为  $K_a$ , 简称为酸常数。在手册中可以查到酸常数,如 HAc 的  $K_a$ ; 而没有共轭碱(如  $\text{Ac}^-$ )的碱常数  $K_b$ 。但是  $K_b$  可从  $K_a$  求算,如

$$\begin{array}{c} \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HAc} \\ K_b = \frac{[\text{OH}^-][\text{HAc}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Ac}^-][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]} [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = \frac{K_w}{K_a} \end{array}$$

$$\text{即} \quad K_a \times K_b = K_w \quad (8.8)^\text{①}$$

如果已知弱酸的  $K_a$  (如 HAc 的  $K_a$  为  $1.75 \times 10^{-5}$ ), 就可用上式计算共轭碱( $\text{Ac}^-$ )的  $K_b$

$$K_b(\text{Ac}^-) = \frac{K_w}{K_a(\text{HAc})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.7 \times 10^{-10}$$

表 8.2 和附录 C.3 列举了常见共轭酸碱对及它们在水溶液中的酸常数  $K_a$  数据。列于表 8.2 左侧最上面的  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  等是强酸<sup>②</sup>, 在水中几乎 100% 电离, 所以它们几乎不能以分子形式存在于水溶液中; 虚线下面的  $\text{H}_3\text{O}^+$  是能存在于水溶液中的最强的质子给予体, 在它以下各共轭弱酸按照  $K_a$  递减的次序排列, 排在最下面的水是最弱的一种酸; 列于表右侧最下面的  $\text{O}^{2-}$  (如  $\text{Na}_2\text{O}$ )、 $\text{H}^-$  (如  $\text{NaH}$ ) 等是强碱, 在水中 100% 质子化, 所以也不能存在于水溶液中; 第二条虚线上面的  $\text{OH}^-$  是能存在于水溶液中最强的质子接受体, 在它以上, 各共轭弱碱按照  $K_b$  递减

①  $K_w$  为水的离子积, 参见 8.2 节。

② 强酸的电离常数一般是通过理论推算求得(参见 p. 384 及表 15.7), 表 8.2 中所列强酸电离常数约在  $10^3 \sim 10^9$  数量级。

的次序排列,排在最上面的  $\text{H}_2\text{O}$  又成为最弱的一个碱了。共轭酸的酸性越强,其共轭碱就越弱;反之亦然。因此左侧的共轭酸在水溶液中由上至下酸性依次减弱,相对应的右侧共轭碱在水溶液中的碱性由上至下依次增强。根据表中的排列次序,可以定性地比较在相同浓度下各弱酸(碱)的相对强度。

表 8.2 水溶液中的共轭酸碱对和  $K_a$ 

共轭酸(HA)	共轭碱(B)	$K_a$
$\text{HClO}_4$	$\text{ClO}_4^-$	
$\text{HI}$	$\text{I}^-$	
$\text{HBr}$	$\text{Br}^-$	
$\text{HCl}$	$\text{Cl}^-$	
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{HSO}_4^-$	
$\text{HNO}_3$	$\text{NO}_3^-$	
<hr/>		
最强酸 $\text{H}_3\text{O}^+$	$\text{H}_2\text{O}$ 最弱碱	1
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$5.6 \times 10^{-2} (K_{a1})$
$\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{HSO}_3^-$	$1.4 \times 10^{-2} (K_{a1})$
$\text{HSO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$1.0 \times 10^{-2} (K_{a2})$
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$6.9 \times 10^{-3} (K_{a1})$
$\text{HF}$	$\text{F}^-$	$6.3 \times 10^{-4}$
$\text{HNO}_2$	$\text{NO}_2^-$	$5.6 \times 10^{-4}$
$\text{HC}_2\text{O}_4^-$	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	$1.5 \times 10^{-4}$
$\text{HAc}$	$\text{Ac}^-$	$1.75 \times 10^{-5}$
$\text{H}_2\text{CO}_3$	$\text{HCO}_3^-$	$4.5 \times 10^{-7} (K_{a1})$
$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$1.1 \times 10^{-7} (K_{a1})$
$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{HPO}_4^{2-}$	$6.2 \times 10^{-8} (K_{a2})$
$\text{HSO}_3^-$	$\text{SO}_3^{2-}$	$6 \times 10^{-8} (K_{a2})$
$\text{HClO}$	$\text{ClO}^-$	$4.0 \times 10^{-8}$
$\text{HCN}$	$\text{CN}^-$	$6.2 \times 10^{-10}$
$\text{NH}_4^+$	$\text{NH}_3$	$5.6 \times 10^{-10}$
$\text{H}_2\text{SiO}_3$	$\text{HSiO}_3^-$	$1 \times 10^{-10} (K_{a1})$
$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$4.7 \times 10^{-11} (K_{a2})$
$\text{HSiO}_3^-$	$\text{SiO}_3^{2-}$	$2 \times 10^{-12} (K_{a2})$
$\text{HPO}_4^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$4.8 \times 10^{-13} (K_{a3})$
$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$1.3 \times 10^{-13} (K_{a2})$ ①
最弱酸 $\text{H}_2\text{O}$	$\text{OH}^-$ 最强碱	$1.0 \times 10^{-14}$
<hr/>		
$\text{OH}^-$	$\text{O}^{2-}$	
$\text{H}_2 + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}^-$		
$\text{H}_2$	$\text{H}^-$	

① 一个世纪以来,关于  $\text{H}_2\text{S}$  的电离常数,在不同的资料里有所不同:  $K_{a1}$  差别很小,都是在  $1 \times 10^{-7}$  左右;但  $K_{a2}$  差别则相当大,最小的为  $1 \times 10^{-19}$ ,最大的为  $1 \times 10^{-12}$ 。本书数据引自最常见的 Lauge's 化学手册 15 版(1999)的  $K_{a2} = 1.3 \times 10^{-13}$ 。

电解质的相对强弱也常用电离度  $\alpha$  表示。所谓电离度,就是溶液中已经电离的电解质分子数占原来总分子数的份额或百分数:

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有的电解质分子总数}}$$

但电离度的大小与浓度有关,而电离常数则与浓度无关,电离常数  $K$  比电离度  $\alpha$  能更深刻地表明弱酸(碱)电离的本质和能力。两者的简化关系式可推演如下:

若电解质 HA 的浓度为  $c$  ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 电离度为  $\alpha$ , 那么



达电离平衡时  $[\text{HA}] = c(1-\alpha)$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-] = c\alpha$

所以  $K(\text{HA}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c^2\alpha^2}{c(1-\alpha)} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha}$

当  $\alpha \ll 1$  时

$$K(\text{HA}) = c\alpha^2, \quad \alpha = \sqrt{\frac{K(\text{HA})}{c}}$$

在同一溶剂中,酸碱的相对强弱决定于各酸碱的本性,但同一酸碱在不同溶剂中的相对强弱则由溶剂的性质决定。例如, HAc 在水中是一个弱酸,而在液氨中则是一个较强的酸,因为液氨接受质子的能力(碱性)比水强,促进了 HAc 的电离,其电离平衡表达式



然而 HAc 在液态 HF 中却表现为弱碱,因为液态 HF 酸性更强, HAc 获得质子生成  $\text{H}_2\text{Ac}^+$ , 电离平衡表达式



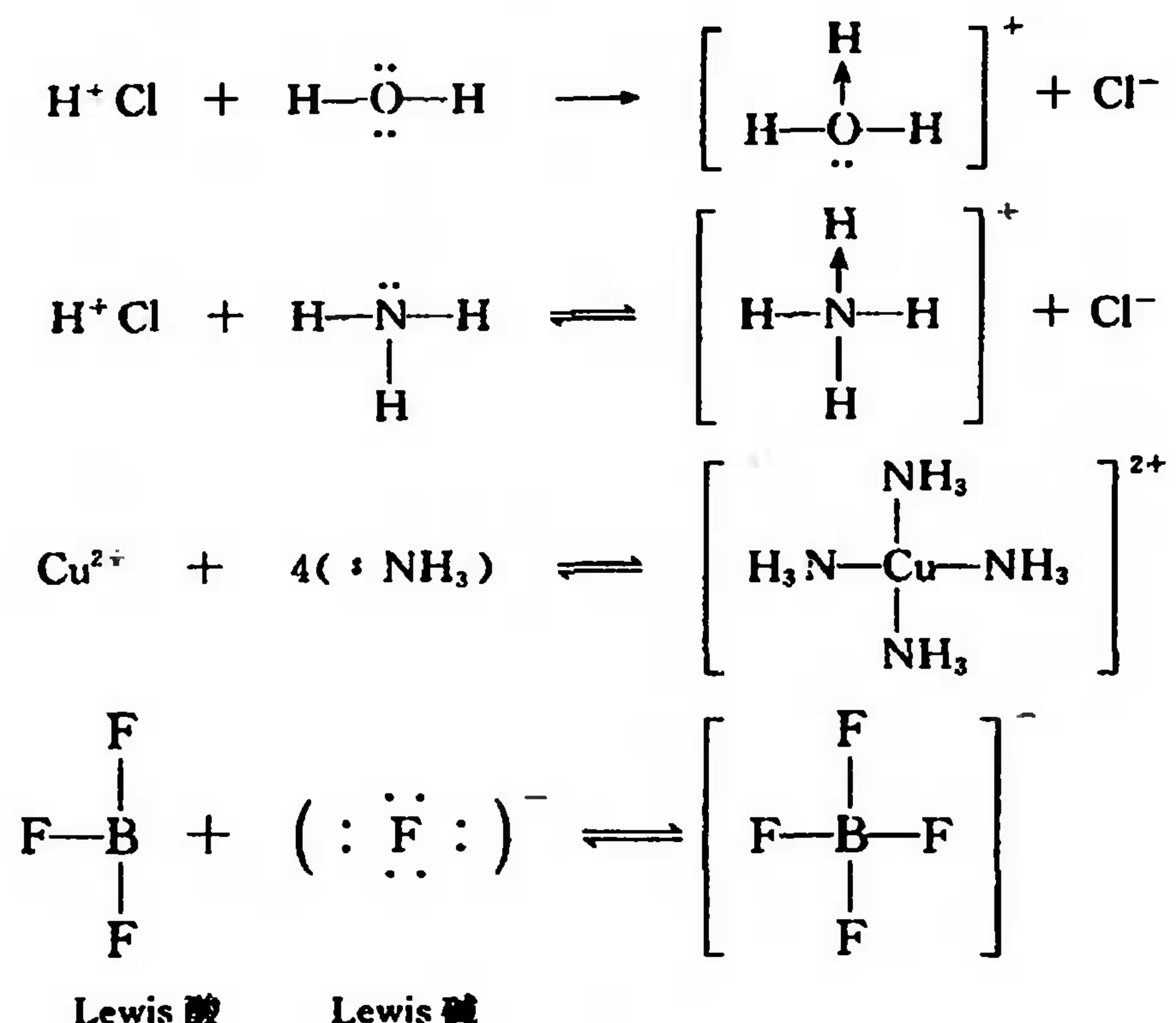
由此可见,酸碱的相对强弱与溶剂本身的酸碱性也有密切关系。物质的酸碱性在不同溶剂作用的影响下,“强可以变弱,弱也可以变强;酸可以变碱,碱也可以变酸”,这是酸碱质子理论与 Arrhenius 酸碱理论的第二点区别。质子理论对研究非水溶液化学也就显得十分重要了。

按质子理论,酸碱反应都是质子传递反应。溶剂间的质子传递反应称自耦反应,溶质和溶剂间的质子传递反应称为电离反应,溶质之间的质子传递反应称中和反应。这三类反应在以下各节中将分别进行讨论。

Bronsted-Lowry 质子理论发展了 Arrhenius 酸碱概念。它包括了所有显示碱性的物质,但是对于酸仍然限制在可以给出质子的物质上,故酸碱反应也就只能局限于包含质子转移的反应。1923 年美国物理化学家 Lewis 又提出了另一种酸碱概念:“凡是能提供电子对的分子、离子或原子团都叫做碱,凡是能接纳电子对的分子、离子或原子团都叫做酸”。酸碱反应不再是质子的转移,而是碱性物质提供电子对与酸性物质生成配位共价键的反应。故 Lewis 酸碱概念又称酸碱电子论。

Lewis 碱的概念与 Bronsted 质子碱的概念有相似之处, Bronsted 碱要接受一个质子,它必定有未共享的电子对。例如在下列反应中  $\text{H}_2\text{O}$  分子、 $\text{NH}_3$  分子,它们都能提供一对电子给予外来质子生成  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  离子,因此它们既是 Bronsted 质子碱,也是 Lewis 碱。Lewis 酸的概念扩大了酸的范围,因为能接纳电子对作为 Lewis 酸的物质不仅是给出质子,也可以是金属离子或缺电子的分子等,例如下述反应中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{BF}_3$ 。





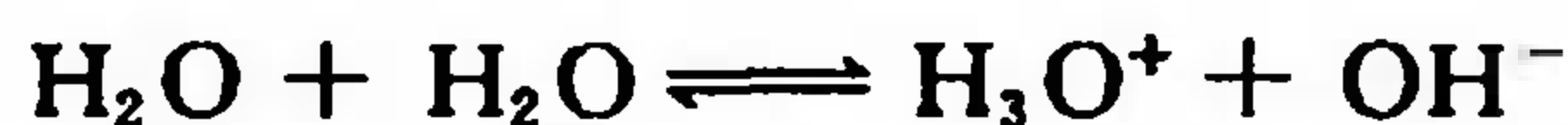
Lewis 酸碱是着眼于物质的结构,但由于很多无机及有机化合物中都存在配位共价键,Lewis 的酸碱概念显得过于广泛,有时不易掌握酸碱特征。在其基础上,20 世纪 60 年代人们又根据 Lewis 酸碱得失电子对的难易程度,将酸分为软酸、硬酸,碱分为软碱、硬碱,以体现各酸碱的特性,并总结一个软硬酸碱的规则称软硬酸碱理论。

总之,几种酸碱理论各有其优缺点。一般在处理水溶液体系中的酸碱问题时,可采用质子理论或 Arrhenius 理论;处理有机化学和配位化学中问题时,则需借助 Lewis 酸碱概念;讨论无机化合物一些性质时,又常借用软硬酸碱规则。作为化学工作者,应该了解一些酸碱概念的演变过程,从而掌握多种主要的酸碱理论及其应用范围。以下几节按质子理论进行讨论。

## 8.2 水的自耦电离平衡

### (Self-Ionization Equilibrium of Water)

按 Bronsted 酸碱质子理论,溶剂分子之间的质子传递反应统称为溶剂自耦电离平衡,又称质子自递平衡。水是我们最常用的重要溶剂,因此首先必须了解水本身的电离问题。实验证明,纯水有微弱的导电性,这是因为水是一个很弱的电解质,有



自耦电离平衡存在<sup>①</sup>,其中一个水分子放出质子作为酸,另一个水分子接受质子作为碱而产生少量的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子。25 °C 时,精确实验测得在纯水中的

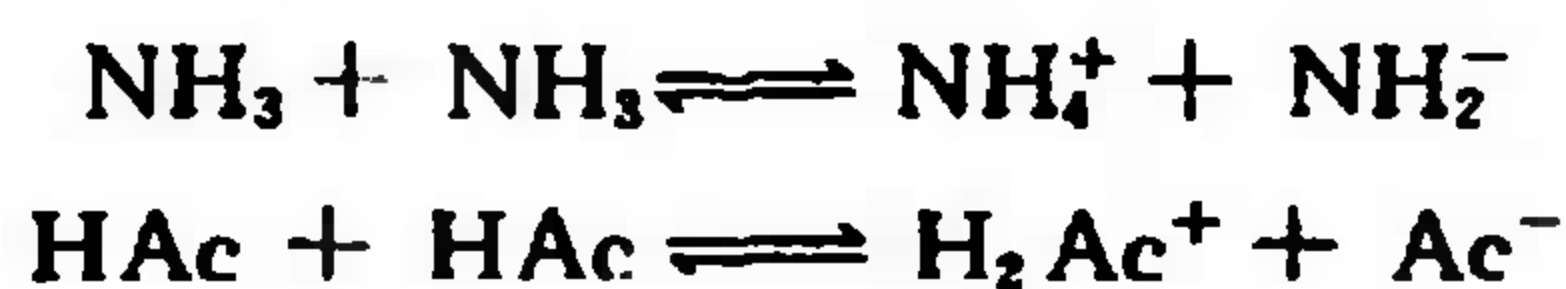
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

根据化学平衡的原理

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (8.9)$$

$K_w$  称为水的离子积常数,简称为水的离子积(ionization product of water),它表示水中  $\text{H}_3\text{O}^+$

① 液氨和冰醋酸作为溶剂时,也都有类似的自耦电离平衡:



离子和  $\text{OH}^-$  离子浓度的乘积。水的电离是吸热反应,温度越高,  $K_w$  越大(见表 8.3)。

表 8.3 不同温度时水的离子积常数

$t/^{\circ}\text{C}$	0	10	20	24	25	50	100
$K_w$	$1.153 \times 10^{-15}$	$2.915 \times 10^{-15}$	$6.871 \times 10^{-15}$	$9.484 \times 10^{-15}$	$1.012 \times 10^{-14}$	$5.309 \times 10^{-14}$	$5.445 \times 10^{-13}$

由上表可见,  $K_w$  随温度变化不明显。一般在室温工作时,就采用  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。由热力学数据也可以计算水自耦电离平衡的  $K^\ominus$



$$\frac{\Delta G_f^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}} \quad -237.13 \quad -237.13 \quad -237.13 \quad -157.24 \quad \Delta G^\ominus(298\text{K}) = 79.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta G^\ominus(298\text{K})}{2.303 RT} = \frac{-79.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 0.00831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -14.00$$

$$K^\ominus = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

由此可见,水的离子积( $K_w$ )实际上是一个标准电离平衡常数。

因  $K_w$  不随浓度变化,用(8.9)式便可计算溶液中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  或  $[\text{OH}^-]$ 。如往纯水中加入酸后,使其  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,根据  $K_w$  关系式

$$[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$$

就可求得这个酸性溶液中  $\text{OH}^-$  离子的浓度

$$[\text{OH}^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.0 \times 10^{-1}} = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

同理,在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  水溶液中<sup>①</sup>若溶液的  $[\text{OH}^-] = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,则  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.0 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。不论是酸性还是碱性溶液中  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子都是同时存在的,它们浓度的乘积为常数,其中任何一个离子浓度随另一个浓度增大,可以减小,但不会等于零。

许多化学反应和几乎全部的生物生理现象都是在  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度较小(例如  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )的溶液中进行,这时如用  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  负对数值(以符号 pH 代表)

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+]$$

来表示溶液的酸碱性就比较方便。pH 改变 1 个单位,相应于  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  改变了 10 倍。 $[\text{OH}^-]$  和  $K_w$  亦可分别用 pOH 和  $\text{p}K_w$  来表示,若对(8.9)式的等号两边各取其负对数,则

$$-\lg[\text{H}_3\text{O}^+] - \lg[\text{OH}^-] = -\lg K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w$$

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

pH 和 pOH 使用范围一般在 0~14 之间。在这个范围以外,用浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )表示酸度和碱度<sup>②</sup>反而更方便。室温条件下,溶液  $\text{pH} < 7$  为酸性,  $\text{pH} > 7$  为碱性,  $\text{pH} = 7$  为中性。

① 无论加强酸或强碱到溶液中,水的电离都受到抑制。在粗略计算时,只要外加强酸碱浓度  $> 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,一般就可以不考虑由水电离提供的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$ 。

② 溶液的酸度和碱度分别指水溶液中的净  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{OH}^-]$ ,常用 pH 和 pOH 表示。而酸(碱)的浓度则包括未电离酸(碱)和已电离酸(碱)浓度之总和。

## 8.3 弱酸弱碱电离平衡

(Ionization Equilibrium of Weak Acid and Base)

弱酸、弱碱与溶剂水分子之间的质子传递反应,统称为弱酸弱碱电离平衡。在水溶液中能电离出一个或多个  $\text{H}_3\text{O}^+$  (或  $\text{OH}^-$ ) 的弱酸(碱)分别称为一元弱酸弱碱或多元弱酸弱碱。下面分述之。

## 8.3.1 一元弱酸、弱碱的电离平衡

根据各一元弱酸(碱)电离平衡常数以及它们的起始浓度,就可以计算溶液中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  或  $[\text{OH}^-]$ 。例如计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  时, HAc 水溶液的电离平衡式是:



设  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Ac}^-$  的平衡浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 因 HAc 电离度很小, 所以 HAc 的平衡浓度几乎等于起始浓度, 即  $[\text{HAc}] \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。代入平衡常数式, 则

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{x^2}{0.10}$$

$$x = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Ac}^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度 } \alpha = 1.3 \times 10^{-3} / 0.10 = 0.013 \text{ 或 } 1.3\%$$

由水电离出的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  受到 HAc 电离的抑制, 总是小于  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 与  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  相比, 是完全可以忽略的。

以上计算我们实际上是使用了简化计算公式, 若弱酸初始浓度为  $c$ , 该公式为

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c} \quad (8.10)$$

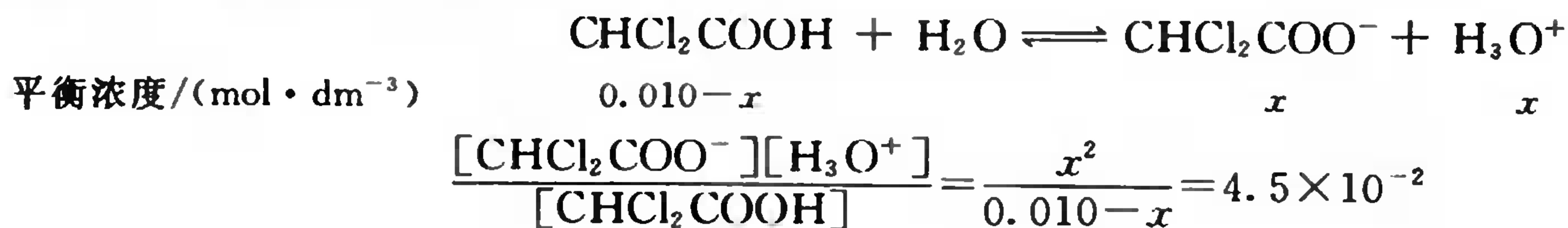
电离度越小这种计算越合理, 一般认为当弱电解质电离度小于 5%, 即  $c/K_a > 400$ <sup>①</sup> 才可应用。

同理一元弱碱的简化计算公式为

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c} \quad (8.11)$$

**【例 8.1】** 计算  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  二氯代乙酸( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ )溶液中的氢离子浓度。已知该酸的  $K_a$  为  $4.5 \times 10^{-2}$ 。

解 根据  $\frac{c}{K_a} = \frac{0.010}{4.5 \times 10^{-2}} \ll 400$  判断, 计算此溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  不能用简化法。设溶液中该酸已电离的部分为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则



① 根据弱酸电离平衡式  $K_a = \frac{c\alpha c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha}$ , 移项, 得  $\frac{c}{K_a} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2}$ 。若  $\alpha = 5\%$ , 则  $\frac{c}{K_a} = \frac{1 - 0.05}{(0.05)^2} = 380 (\approx 400)$

所以说  $\frac{c}{K_a} \geq 400$  (即  $\alpha \leq 5\%$ ), 可采用简便方法计算。



$$x^2 + 4.5 \times 10^{-2}x - 4.5 \times 10^{-4} = 0$$

解此一元二次方程,得

$$x = 8.4 \times 10^{-3}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \times 100\% = \frac{8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times 100\% = 84\%$$

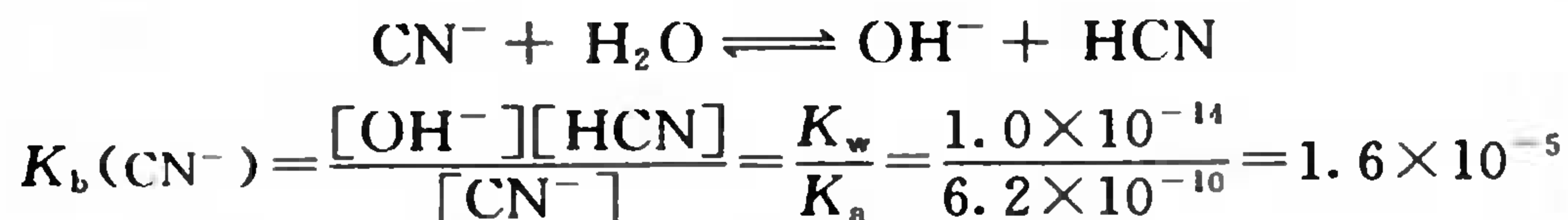
可见  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  二氯代乙酸的电离度相当大。若按(8.10)式近似计算,则得

$$x = \sqrt{K_a c} = \sqrt{4.5 \times 10^{-2} \times 1.0 \times 10^{-2}} = 2.1 \times 10^{-2}$$

$[\text{H}_3\text{O}^+]$  大于  $\text{CHCl}_2\text{COOH}$  初始浓度,这当然是荒谬的结论。

**【例 8.2】** 将 2.45 g 固体 NaCN 配制成  $500 \text{ cm}^3$  水溶液,计算此溶液的酸度是多少。已知 HCN 的  $K_a$  为  $6.2 \times 10^{-10}$ 。

**解** 溶液中  $\text{Na}^+$  离子并不参与酸碱平衡,决定溶液酸度的是  $\text{CN}^-$  离子,其浓度为  $\frac{2.45 \text{ g}}{49 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.50 \text{ dm}^3} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。在水溶液中,  $\text{CN}^-$  离子有下述电离平衡:



因为  $c/K_b = 0.10/1.6 \times 10^{-5} > 400$ , 设  $[\text{OH}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

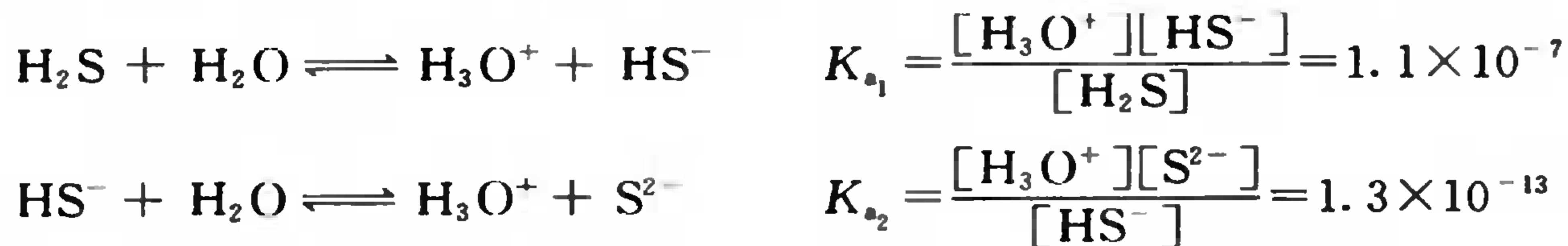
$$x = \sqrt{K_b(\text{CN}^-) \times c} = \sqrt{1.6 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3}, \quad [\text{OH}^-] = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 2.89 = 11.11$$

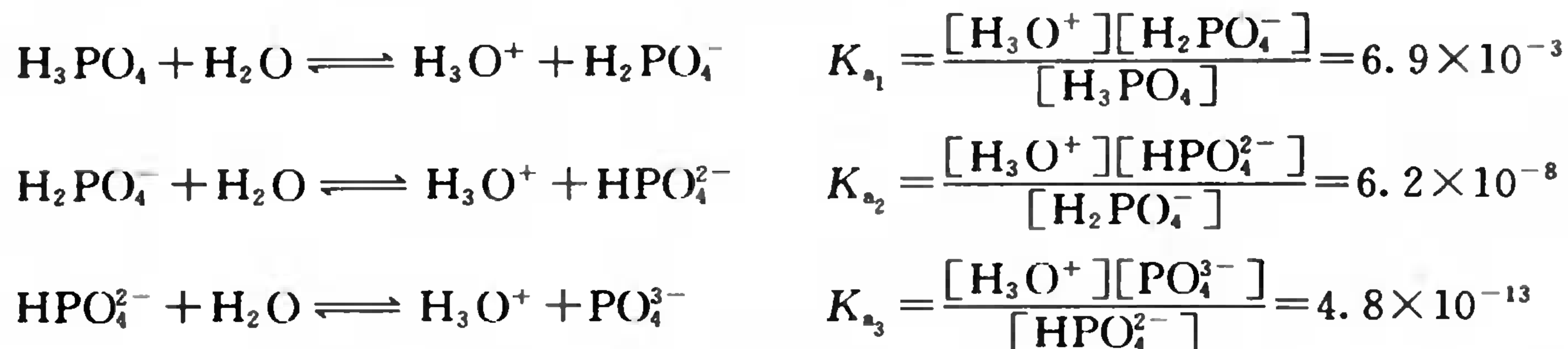
由例题 8.2 可见,离子型酸碱电离平衡计算方法完全与弱酸、弱碱的相同,它们的电离平衡就是所谓的水解平衡(hydrolysis equilibrium),水解平衡常数  $K_b$  相当于这里的共轭酸碱的  $K_a$  或  $K_b$ 。可见质子理论反映了各类酸碱平衡的本质,简化了平衡的类型。

### 8.3.2 多元弱酸、弱碱电离平衡

多元弱酸、弱碱在水溶液中的电离是分步进行的。例如,二元弱酸  $\text{H}_2\text{S}$  第一步电离,生成  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{HS}^-$ ;  $\text{HS}^-$  又发生第二步电离,生成  $\text{H}_3\text{O}^+$  与  $\text{S}^{2-}$ 。这两步电离平衡同时存在于溶液中,  $K_{a_1}$ 、 $K_{a_2}$  分别为  $\text{H}_2\text{S}$  的第一、第二步电离的平衡常数:



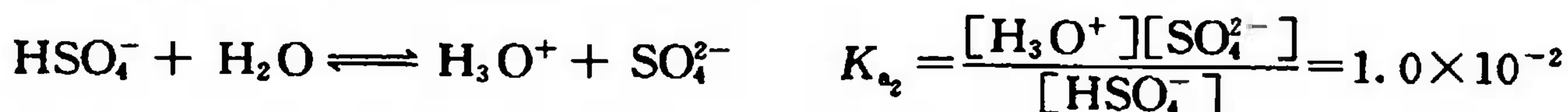
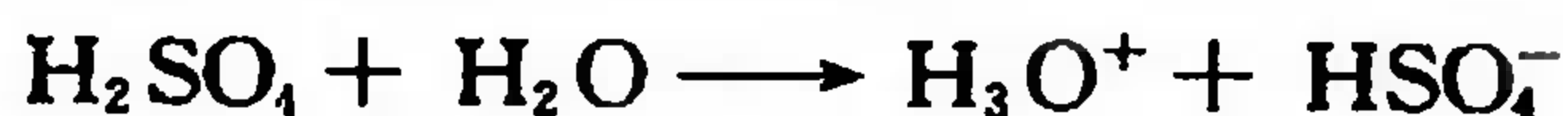
三元弱酸  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的电离则分三步进行,相应的电离平衡为:



多元弱酸电离常数都是  $K_{a_1} \gg K_{a_2} \gg K_{a_3}$ , 一般彼此都相差  $10^4 \sim 10^5$ 。由  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  的电离常数可见,第二步电离远比第一步困难,而第三步又比第二步困难。这是由于第二步电离要从

已经带有 1 个负电荷的离子中再分出 1 个正离子  $\text{H}^+$ , 当然比从中性分子  $\text{H}_2\text{S}$  中电离出 1 个  $\text{H}^+$  要困难得多。同理, 第三步电离就更加困难。如从浓度对于电离平衡的影响来看, 第一步电离出的  $\text{H}_3\text{O}^+$  能抑制第二、第三步的电离, 因此从数量上看由第二、第三步电离出的  $\text{H}_3\text{O}^+$  与第一步电离的相比是微不足道了。

硫酸其实也是分步电离的:



第一步是完全电离, 而第二步却不完全电离。

高价金属水合阳离子也是一种多元离子酸, 例如  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 、 $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  以及  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$  等金属水合阳离子, 它们在水溶液中也能分步电离(按 Arrhenius 理论称为水解)显酸性。现以硫酸铝水溶液中铝的水合离子为例,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  发生



分步电离, 最后以  $[\text{Al}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  的形式沉淀析出<sup>①</sup>。多价阳离子电离产生的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  也主要来自第一步。各种高价金属阳离子在水中的电离程度各不相同, 它们的离子电势(金属离子的电荷数/金属离子半径, 即  $z/r$ )越高, 越易吸引水分子负端, 产生氢氧化物沉淀并释放出氢离子, 溶液酸性就越强。为了防止沉淀析出, 配制这些金属离子的水溶液时, 必须在溶液中先加入适量强酸。

**【例 8.3】** 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{S}^{2-}]$  以及  $\text{H}_2\text{S}$  的电离度。在  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中有两步电离平衡:



解 比较上述  $\text{H}_2\text{S}$  两步电离平衡常数  $K_{a_1} \gg K_{a_2}$ , 而且  $c/K_{a_1} \gg 400$ , 因此溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  只需按第一步电离平衡简化计算。设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = \sqrt{K_{a_1} c} = \sqrt{1.1 \times 10^{-7} \times 0.10} = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 4.00$$

而  $[\text{S}^{2-}]$  则需按第二步电离平衡求算。

按多重平衡原则,  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液两步电离平衡表达式中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  都是代表溶液中总的氢离子浓度, 又因  $\text{HS}^-$  电离的  $\text{H}_3\text{O}^+$  可以忽略, 则

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$$

设  $[\text{S}^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 那么由第二步电离平衡常数式

$$x = K_{a_2} = 1.3 \times 10^{-13}, \quad [\text{S}^{2-}] = 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

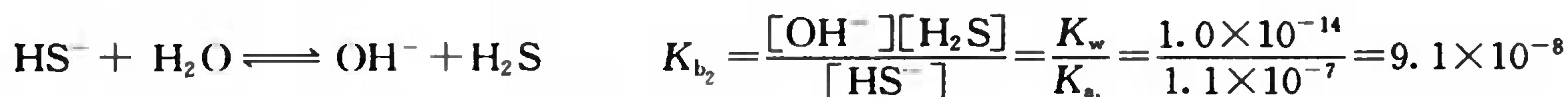
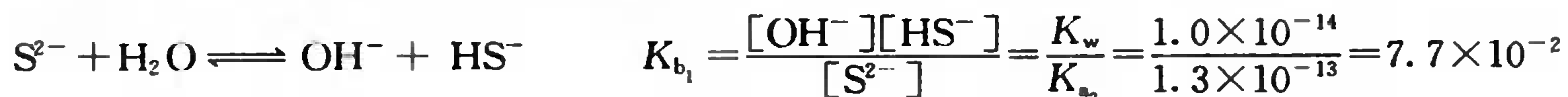
<sup>①</sup> 金属阳离子的水解反应是相当复杂的, 例如  $\text{Al}^{3+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$ , 水解过程中还能发生聚合反应。本节正文中所介绍的  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  分步电离式只能是示意性的。

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{0.10} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ 或 } 0.10\%$$

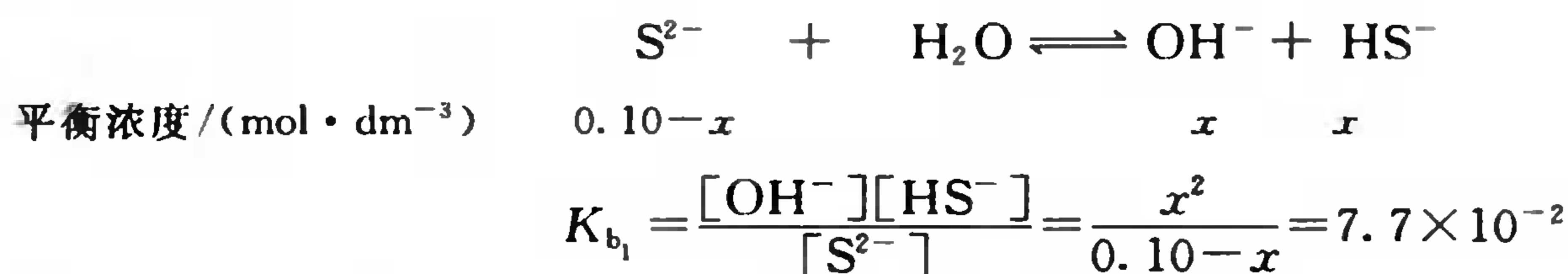
可见:  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  溶液中,  $\text{H}_2\text{S}$  的电离度  $\approx 0.1\%$ , 溶液中绝大部分是未电离的  $\text{H}_2\text{S}$  分子。 $\text{S}^{2-}$  是由第二步电离所产生, 因  $K_{a_2}$  很小, 因此  $[\text{S}^{2-}]$  是非常小的。

【例 8.4】 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中  $[\text{S}^{2-}]$ 、 $[\text{HS}^-]$  和  $[\text{OH}^-]$  及  $\text{S}^{2-}$  的电离度。

解  $\text{S}^{2-}$  在水溶液中的分步电离平衡式及其平衡常数为



因为  $K_{b_1} \gg K_{b_2}$ , 计算时也不必考虑第二步电离, 可按一步电离; 并设  $[\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$



因  $\frac{c}{K_b} < 400$ , 不能简化计算, 解上面的一元二次方程, 得

$$x = 5.7 \times 10^{-2}, \quad [\text{OH}^-] = [\text{HS}^-] = 5.7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{S}^{2-}] = (0.10 - 0.057) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 4.3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{电离度}^\text{①} \alpha = \frac{0.057 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times 100\% = 57\%$$

通过上述两例, 可以得到如下结论:

(1) 在多元弱酸溶液中,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  主要决定于第一步电离, 计算溶液  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  时均可忽略第二、第三步电离而将多元酸当做一元酸处理。由此导致的一个必然结果是: 在二元弱酸  $\text{H}_2\text{A}$  溶液中

$$[\text{A}^{2-}] \approx K_{a_2}$$

酸根的浓度与该酸的起始浓度无关, 二元弱酸  $K_{a_2}$  越小, 则酸根的浓度越低。

(2) 多元弱碱(如  $\text{Na}_2\text{S}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等)在水中分步电离以及溶液中碱度计算原则与多元弱酸相似, 惟计算时须采用碱常数  $K_b$ 。

### 8.3.3 两性物质的酸碱性

$\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{NH}_4\text{Ac}$ 、 $\text{NH}_4\text{CN}$ 、 $\text{CuSO}_4$  等这一类物质, 在水溶液中既可进行酸式电离又可进行碱式电离, 故称之为两性物质。它们的水溶液究竟是酸性还是碱性, 则取决于酸式和碱式电离常数大小, 如  $\text{NaHCO}_3$  虽然是酸式盐, 它在水溶液中显碱性, 可由下述电离平衡说明之。

① 若是称  $\text{S}^{2-}$  的电离平衡为水解平衡, 则此处的电离度就是水解度。





$$K_{b_2} = \frac{K_w}{K_{a_1}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-7}} = 2.2 \times 10^{-8}$$

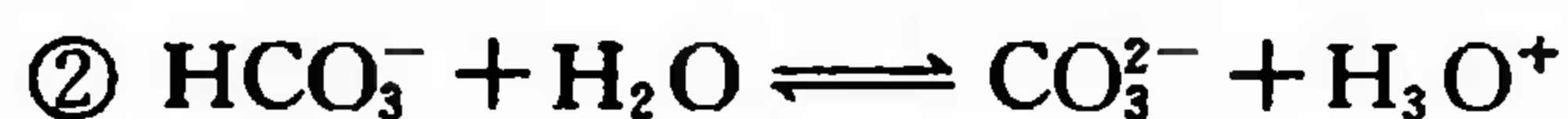


$$K_{a_2} = 4.7 \times 10^{-11}$$

定性地看,因  $K_{b_2} > K_{a_2}$ ,所以溶液显碱性。利用多重平衡原理可定量推算。该溶液实际上同时存在以下 3 个平衡关系:



$$K_1 = K_w / K_{a_1}$$

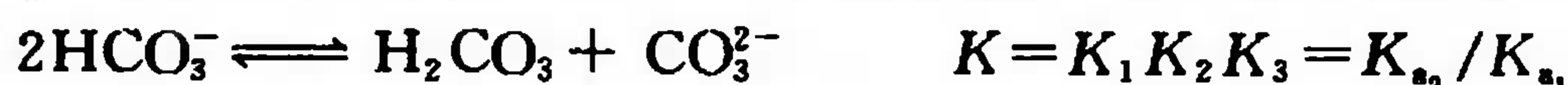


$$K_2 = K_{a_2}$$



$$K_3 = 1/K_w$$

在水溶液中,一种离子可以同时参与多个平衡,浓度皆相同,所以式①+式②+式③,得



$\text{HCO}_3^-$  分别电离产生的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  中和生成水,促进各自的电离平衡的移动,使它们电离度相差不大;由此产生的  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  浓度相近,即  $[\text{H}_2\text{CO}_3] \approx [\text{CO}_3^{2-}]$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]^2}{[\text{HCO}_3^-]^2} \cdot \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} = K_{a_2} / K_{a_1}$$

设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x^2 / K_{a_1}^2 = K_{a_2} / K_{a_1}, \quad x = \sqrt{K_{a_1} K_{a_2}} \quad (8.12)$$

$$x = \sqrt{4.5 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}} = 4.6 \times 10^{-9}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 4.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 8.34$$

计算结果与实验测定接近。其他两性物质亦可用这个公式计算。分析化学课程中,将利用质子平衡方法推导出更精确的公式。但通常情况下简化使用的即(8.12)式。

## 8.4 酸碱电离平衡的移动

(Shift of Acid-Base Ionization Equilibrium)

电离平衡和其他一切化学平衡一样,也是一个暂时的、相对的动态平衡。当外界条件改变时,旧的平衡就被破坏,经过分子或离子间的相互作用,在新的条件下建立新的平衡。如往 HAc 溶液中加入一定量的 NaAc,因溶液中  $\text{Ac}^-$  离子浓度大大增加,使 HAc 的电离平衡



向左移动,从而降低了 HAc 的电离度。若往 HAc 溶液中加入一定量的盐酸,因  $\text{H}_3\text{O}^+$  增大,电离平衡也会左移, HAc 电离度降低。又如往氨水中加入一定量的强碱或  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,情况也类似,也会降低氨水的电离度。



往弱电解质溶液中加入具有同一种离子的强电解质而使电离平衡向左移动,从而降低弱电解质电离度。这种改变体系中参与平衡的某种离子浓度,使平衡向指定方向移动,称为同离子效应(common ion effect)。反之,若减小电离平衡产物离子的浓度,平衡向右移动。

**【例 8.5】** 若向  $1.0 \text{ dm}^3$   $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中加入一定量固体 NaAc,使溶液中  $[\text{Ac}^-]$  变为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算该 HAc 和 NaAc 混合溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和 HAc 的电离度。

**解** 若 HAc 溶液中含有大量  $\text{Ac}^-$ ,由于同离子效应, HAc 电离度是很小的。所以, HAc 电离平衡浓度可以忽略其电离部分,而等于其起始浓度,即

$[\text{HAc}] = c(\text{HAc}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{Ac}^-] = c(\text{Ac}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} \times K_a = \frac{0.10}{1.0} \times 1.75 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 5.74$$

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 或 } 0.0018\%$$

由 8.3.1 节知,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HAc 溶液的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度为  $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 电离度  $\alpha = 1.3\%$ 。而在此 HAc 和 NaAc 混合液中, 因  $\text{Ac}^-$  的同离子效应, 使 HAc 的电离度降低为  $0.0018\%$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度降至  $1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

同样方法可以计算在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液中加入一定量固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 使  $[\text{NH}_4^+]$  为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  后的  $[\text{OH}^-]$ 。计算结果列于表 8.4。

表 8.4 同离子效应对弱酸(碱)电离平衡的影响

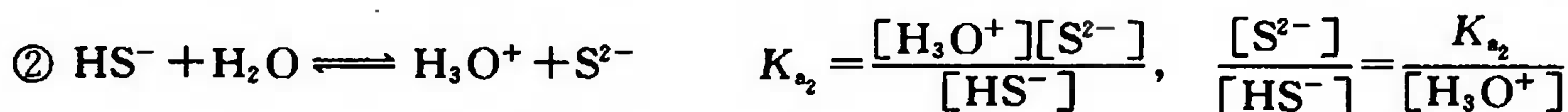
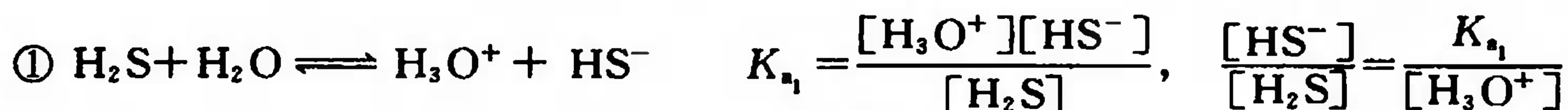
溶 液	$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	电离度 $\alpha$	pH
$0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$	$1.3 \times 10^{-3}$	1.3%	2.89
混合溶液中含: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$ $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaAc}$	$1.8 \times 10^{-6}$	0.0018%	5.74
$0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$7.5 \times 10^{-12}$	1.3%	11.12
混合溶液中含: $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_4\text{Cl}$	$5.6 \times 10^{-9}$	0.0018%	8.25

这类混合溶液的氢离子(或氢氧根离子)浓度、共轭酸碱浓度可归纳成如下关系:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{弱酸})}{c(\text{共轭碱})}, \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(\text{共轭碱})}{c(\text{弱酸})} \quad (8.13)$$

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c(\text{弱碱})}{c(\text{共轭酸})}, \quad \text{pOH} = \text{p}K_b + \lg \frac{c(\text{共轭酸})}{c(\text{弱碱})} \quad (8.14)$$

硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$  是二元弱酸, 它在水溶液中分两步电离, 除  $\text{H}_2\text{S}$  分子外, 还有  $\text{H}_3\text{O}^+$ 、 $\text{HS}^-$  和  $\text{S}^{2-}$  等离子存在, 它们的平衡浓度随  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  不同, 会有很大幅度的变化。



参考上述两比例式得知, 随  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度不同, 硫元素在溶液中的主要存在形式也不同(见下表):

$[\text{H}_3\text{O}^+]$ 或 pH	溶液中主要存在形式	
$[\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a_1}$ 或 $\text{pH} < \text{p}K_{a_1}$	$[\text{H}_2\text{S}] > [\text{HS}^-]$	未电离的 $\text{H}_2\text{S}$ 分子
$[\text{H}_3\text{O}^+] < K_{a_2}$ 或 $\text{pH} > \text{p}K_{a_2}$	$[\text{S}^{2-}] > [\text{HS}^-]$	$\text{S}^{2-}$
$K_{a_1} > [\text{H}_3\text{O}^+] > K_{a_2}$ 或 $\text{p}K_{a_1} < \text{pH} < \text{p}K_{a_2}$	$[\text{H}_2\text{S}] < [\text{HS}^-] > [\text{S}^{2-}]$	$\text{HS}^-$

$\text{H}_2\text{S}$  的两步电离同时存在于溶液中,按多重平衡原理,式①+式②,可得

$$\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_{a_1} K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{S}^{2-}]}{[\text{HS}^-]}$$

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = K_{a_1} K_{a_2} = 1.4 \times 10^{-20} \quad (8.15)$$

按(8.15)式,可以直接调节溶液的酸度来控制 $[\text{S}^{2-}]$ 。必须注意,这个平衡式只是表明了达到平衡时,溶液中 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$ 和 $\text{S}^{2-}$ 三者平衡浓度的相互关系,并不表示 $\text{H}_2\text{S}$ 一步电离出2个 $\text{H}_3\text{O}^+$ 和1个 $\text{S}^{2-}$ 离子<sup>①</sup>,也并不说明这个平衡式中没有包含 $\text{HS}^-$ 离子,溶液中就没有 $\text{HS}^-$ 存在。在饱和 $\text{H}_2\text{S}$ 溶液中,当 $\text{pH} < 5$ 时,由于 $\text{H}_2\text{S}$ 电离部分可以忽略不计,则

$$[\text{H}_2\text{S}] \approx c(\text{H}_2\text{S}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

所以(8.15)式又可写成

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}] = K_{a_1} K_{a_2} c(\text{H}_2\text{S}) = 1.4 \times 10^{-21}$$

即 $[\text{H}_3\text{O}^+]^2$ 与 $[\text{S}^{2-}]$ 存在反比的关系。

**【例 8.6】** 在常温常压下向  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体直至饱和,实验测得 $[\text{H}_2\text{S}]$ 近似为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算溶液中 $\text{S}^{2-}$ 的浓度。

解 将 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 代入(8.15)式,并设 $[\text{S}^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,有

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2[\text{S}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{S}]} = \frac{[0.30]^2 x}{[0.10]} = 1.4 \times 10^{-20}$$

$$\text{所以 } x = \frac{1.4 \times 10^{-20} \times [0.10]}{[0.30]^2} = 1.6 \times 10^{-20}, \quad [\text{S}^{2-}] = 1.6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

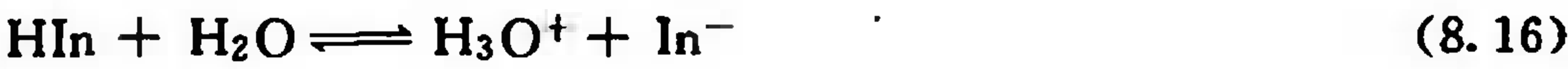
将此结果与例题 8.3 中相比,可以看到:在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 为  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $[\text{S}^{2-}]$ 为  $1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,当加入适量  $\text{HCl}$ ,使 $[\text{H}_3\text{O}^+] = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时, $[\text{S}^{2-}]$ 锐减为  $1.6 \times 10^{-20} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,两者相差  $10^7$  量级。其他常用的多元弱酸,如  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  都有类似情况。

以上是调节弱酸(碱)溶液的酸度来改变溶液中共轭酸碱对浓度。反之,如调节溶液中共轭酸碱对的比值,也可控制溶液的酸(碱)度。

酸碱指示剂(acid-base indicator)是一些结构比较复杂的有机弱酸或弱碱。它们的存在形式随溶液酸度不同而改变,并呈现不同的颜色,在溶液中能电离出  $\text{H}_3\text{O}^+$  的称为酸色型(以  $\text{HIn}$  表示),而能接受  $\text{H}_3\text{O}^+$  的称为碱色型(以  $\text{In}^-$  表示)。例如,酚酞是一种有机弱酸( $\text{HIn}$ ):

<sup>①</sup> 从例题 8.3 的计算已可说明, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 并非 $[\text{S}^{2-}]$ 的 2 倍,而是  $10^9$  倍。





无色                      紫红色  
(酸色型)                  (碱色型)

$$K(\text{HIn}) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}, \quad \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{K(\text{HIn})}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

它在溶液中无色,其共轭碱 (In<sup>-</sup>) 在溶液中显紫红色<sup>①</sup>。若溶液中存在极少量的指示剂,其电离平衡并不影响整个溶液的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 浓度,但溶液中的 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> 浓度却影响指示剂的电离平衡。当溶液中 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 增大,(8.16) 平衡式向左移动, [In<sup>-</sup>] << [HIn], 则溶液无色;反之,若 [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 减小,平衡向右移动, [In<sup>-</sup>] >> [HIn], 则溶液呈现紫红色。也就是说, [H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>] 的大小决定了溶液中 [In<sup>-</sup>] / [HIn] 比值,而 K(HIn) 是确定指示剂变色范围的依据。

人眼辨色能力是有限的,一般能察觉到的颜色变化范围是在 [In<sup>-</sup>] / [HIn] = 1/10 ~ 10/1 之间。pK<sub>a</sub> ± 1 范围就称为指示剂的 pH 变色范围。

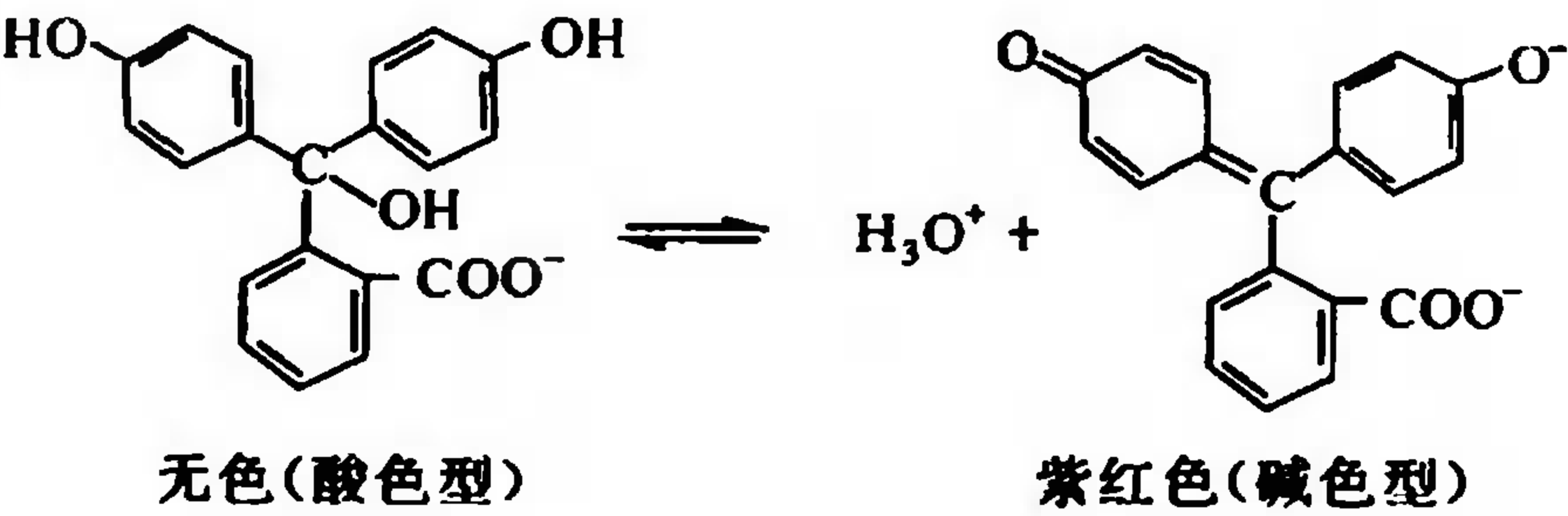
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{1}{10} = \frac{K(\text{HIn})}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10K(\text{HIn})$ $\text{pH} = \text{p}K_a - 1$	溶液以 HIn 为主,显酸色(酚酞显无色)
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = 1 = \frac{K(\text{HIn})}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = K(\text{HIn})$ $\text{pH} = \text{p}K_a$	溶液呈现酸色与碱色的混合色,又称 过渡色(酚酞显粉红色)
$\frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} = \frac{10}{1} = \frac{K(\text{HIn})}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$	$[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{1}{10}K(\text{HIn})$ $\text{pH} = \text{p}K_a + 1$	溶液中以 In <sup>-</sup> 为主,显碱色(酚酞显紫红色)

由于各种酸碱指示剂的 K(HIn) 值不同,它们的变色范围也就不同。当 K(HIn) > 10<sup>-7</sup> [即 pK(HIn) < 7] 时,变色范围在弱酸性范围内;当 K(HIn) < 10<sup>-7</sup> [即 pK(HIn) > 7] 时,则变色范围在弱碱性范围内。指示剂的变色范围一般小于 2 个 pH 单位。现将一些常用酸碱指示剂列于表 8.5。酸碱中和滴定的终点,就是利用各指示剂在不同 pH 变色范围内颜色的突变来确定的。

表 8.5 几种常用酸(碱)指示剂的变色范围

指示剂	颜 色			pK(HIn)	变色 pH 范围(18 °C)
	酸色型	过渡色	碱色型		
甲基橙(弱碱)	红	橙	黄	3.4	3.1~4.4
甲基红(弱酸)	红	橙	黄	5.0	4.4~6.2
溴百里酚蓝(弱酸)	黄	绿	蓝	7.3	6.0~7.6
百里酚蓝(二元弱酸)	红(H <sub>2</sub> In)	橙	黄(HIn <sup>-</sup> )	1.65, pK(H <sub>2</sub> In)	1.2~2.8
	黄(HIn <sup>-</sup> )	绿	蓝(In <sup>2-</sup> )	8.9, pK(HIn <sup>-</sup> )	8.0~9.6
酚酞(弱酸)	无色	粉红	红	9.1	8.0~10.0

① 酚酞的结构式



## 8.5 缓冲溶液

(Buffer Solution)

以上几例是调节  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度控制溶液中共轭酸碱对浓度的比例,反之调节溶液中共轭酸碱对的浓度比值则可以控制溶液的酸碱度,其重要应用实例就是配制缓冲溶液。许多化学反应必须在一定酸度范围内才能进行,例如,人体血液的 pH 要保持在 7.35~7.45 左右才能维护机体的酸碱平衡。怎样才能使各种溶液保持恒定的 pH? 先请看下面的实验结果。

	实 验 步 骤	pH	
		pH 计测定	计算
I	将 $5.0\text{ cm}^3$ $0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 与 $9.0\text{ cm}^3$ $0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaAc 混合均匀	4.84	5.01
II	往上述 pH=5.00 的混合溶液中加入 $0.10\text{ cm}^3$ (2 滴) $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 或 $0.10\text{ cm}^3$ (2 滴) $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH	4.79	4.96
		4.91	5.09
III	往 $10\text{ cm}^3$ pH=5.00 的 HCl 溶液中加入 $0.10\text{ cm}^3$ (2 滴) $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 或 $0.10\text{ cm}^3$ (2 滴) $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH	2.07	2.00
		11.81	12.00

· 由于溶液中存在离子间的相互作用,根据实验测定的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度实际上是  $\text{H}_3\text{O}^+$  的活度,因此 pH 的实验值与计算值略有差别。

实验 I 是配制了 HAc 和 NaAc 的混合溶液。实验 II 是 HAc 和 NaAc 混合溶液中加入少量强酸或强碱之后,该溶液的 pH 基本上无变化。这种含有“共轭酸碱对”(如 HAc 和  $\text{Ac}^-$ )的混合溶液能缓解外加少量酸、碱或水的影响,而保持溶液 pH 不发生显著变化的作用叫做缓冲作用,具有这种缓冲能力的溶液叫缓冲溶液。对比之下,实验 III 是 pH=5.00 的 HCl 溶液,在加入少量酸或碱时,pH 都发生显著的变化。

缓冲溶液为什么具有维持 pH 不变的能力? 这是因为当弱酸与其共轭碱共存时,电离平衡受同离子效应的影响,溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  按(8.13)式由弱酸及其共轭碱的浓度比所决定。对于实验 I 的 HAc 和 NaAc 混合溶液,设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = K_a \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{(5.0 \times 0.20)/14}{(9.0 \times 0.20)/14} = 1.75 \times 10^{-5} \times 0.56 = 9.8 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 9.8 \times 10^{-6}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 5.01$$

若将  $0.10\text{ cm}^3$   $1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl 加入上述 HAc 和 NaAc 混合溶液时,少量 HCl 与大量存在的  $\text{Ac}^-$  发生酸碱中和反应。溶液中 HAc 的量有所增加,而  $\text{Ac}^-$  的量则略有下降,它们的浓度分别为

$$c(\text{HAc}) = \frac{5.0\text{ cm}^3 \times 0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + 0.10\text{ cm}^3 \times 1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{14.1\text{ cm}^3} = 0.078\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{Ac}^-) = \frac{9.0\text{ cm}^3 \times 0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.10\text{ cm}^3 \times 1.0\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{14.1\text{ cm}^3} = 0.12\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = K_a \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = 1.75 \times 10^{-5} \times \frac{0.078}{0.12} = 1.1 \times 10^{-5}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 4.96$$

与原来 HAc-NaAc 混合溶液的 pH 相比较, pH 仅仅改变了 0.05 个单位, 所以可认为原混合溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  不因外加少量强酸而发生显著变化。如用实验 II 的  $0.10 \text{ cm}^3$   $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaOH 溶液加入 pH=5 的 HAc-NaAc 混合溶液, 少量  $\text{OH}^-$  立即与大量存在的 HAc 发生酸碱中和反应, 则 HAc 和  $\text{Ac}^-$  浓度比

$$\frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)} = \frac{(5.0 \text{ cm}^3 \times 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0.10 \text{ cm}^3 \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) / 14.1 \text{ cm}^3}{(9.0 \text{ cm}^3 \times 0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} + 0.10 \text{ cm}^3 \times 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) / 14.1 \text{ cm}^3} = 0.47$$

设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = 1.75 \times 10^{-5} \times 0.47 = 8.2 \times 10^{-6}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 5.09$$

该结果同样与实验相符合, 可认为原混合溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  不因加入少量强碱而发生显著变化。

同理, 一定量的弱碱与其共轭酸的混合溶液(如  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 也具有上述的酸碱缓冲能力。如果加水, 适当稀释共轭酸碱对混合溶液, 其浓度比值也不会发生太大变化, 可维持溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  几乎不变。

在化学工作中, 缓冲溶液有广泛的应用, 例如在用氢氧化物沉淀法分离  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{Mg}^{2+}$  时, 因  $\text{Al}(\text{OH})_3$  具有两性, 用氨水沉淀  $\text{Al}^{3+}$  时, 如  $[\text{OH}^-]$  过高,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀不完全, 而  $\text{Mg}^{2+}$  也将会有少量沉淀为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; 但如溶液中  $[\text{OH}^-]$  太低,  $\text{Al}^{3+}$  的沉淀也不可能完全。然而, 若用氨水和氯化铵的混合溶液作为缓冲溶液, 保持溶液 pH 在 9 左右就能使  $\text{Al}^{3+}$  沉淀完全而与  $\text{Mg}^{2+}$  分离。

另外, 当有些化学反应进行时, 往往伴随着  $\text{H}_3\text{O}^+$  的产生或消耗, 而使反应受到影响。例如用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  作为沉淀剂分离  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$  时, 反应过程中产生  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子



溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的增加将使  $\text{Ba}^{2+}$  沉淀不完全。而用加碱的方法降低溶液酸度, 控制不当时, 将会增高  $\text{CrO}_4^{2-}$  的浓度<sup>①</sup>而引起  $\text{Sr}^{2+}$  沉淀, 在此情况若采用醋酸及醋酸钠混合液作为缓冲溶液, 控制溶液 pH 在 5 左右就能很好地分离  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{Sr}^{2+}$ 。

酸碱缓冲作用在自然界也是很普遍的现象: 土壤由于硅酸、磷酸、腐殖酸等及其共轭碱的缓冲作用, 得以使 pH 保持在 5~8 之间, 适宜农作物的生长。在动植物体内也都有复杂和特殊的缓冲体系在维持体液的 pH, 以保证生命的正常活动, 如人体血液中有有机血红蛋白和血浆蛋白缓冲体系以及  $\text{HCO}_3^- - \text{H}_2\text{CO}_3$  是最重要的缓冲对, 使血液 pH 始终保持在  $7.40 \pm 0.05$  范围内。超出这个 pH 范围, 就会不同程度地导致“酸中毒”或“碱中毒”; 若改变量超过 0.4 pH 单位, 患者就有生命危险。

①  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  存在下列平衡, 调节酸度可以控制溶液中的  $[\text{CrO}_4^{2-}]$ 。





配制一份合适的缓冲溶液要从选择共轭酸碱对,选取共轭酸碱对的配比以及适当提高共轭酸碱对的浓度等方面考虑。

(1) 配制某 pH 缓冲溶液时,要选用  $pK_a$  或  $pK_b$  等于或接近于该 pH 的共轭酸碱对。如要配制  $pH=5$  左右的缓冲溶液,可以选用  $pK_a=4.76$  的  $HAc-NaAc$  缓冲对。配制  $pH=9$  左右的缓冲溶液,则可选用  $pK_a$  为 9.25 的  $NH_3 \cdot H_2O-NH_4Cl$  缓冲对。可见,  $K_a$ 、 $K_b$  是配制缓冲溶液的主要依据,调节酸碱比值,即能得到所需的 pH。表 8.6 列出了几种常用的缓冲溶液以供参考。

表 8.6 常用的缓冲溶液(计算值)

缓冲溶液	共轭酸碱对形式	$pK_a$	缓冲范围
$HCOOH-NaOH$	$HCOOH-HCOO^-$	3.74	2.74~4.74
$CH_3COOH-CH_3COONa$	$HAc-Ac^-$	4.76	3.76~5.76
$KH_2PO_4-Na_2HPO_4$	$H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$	7.21	6.21~8.21
$Na_2B_4O_7-HCl$	$H_3BO_3-H_2BO_3^-$	9.27	8.27~10.27
$NH_3 \cdot H_2O-NH_4Cl$	$NH_4^+-NH_3$	9.26	8.26~10.26
$NaHCO_3-Na_2CO_3$	$HCO_3^- - CO_3^{2-}$	10.33	9.33~11.33
$Na_2HPO_4-NaOH$	$HPO_4^{2-} - PO_4^{3-}$	12.32	11.32~13.32

(2) 适当提高共轭酸碱对的浓度。在实际工作中因往往只需控制 pH 于一定范围内而无须控制在某一固定 pH,因此共轭酸碱对的浓度也不必过高,这样不仅可节省试剂也可减少由于浓度过高对化学反应可能造成的不利影响和操作上的麻烦。一般浓度可以在  $0.1 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为宜。当共轭酸碱的浓度各为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,溶液的 pH 改变

$$pH_{(1)} = pK_a + \lg \frac{0.1-0.01}{0.1+0.01} \approx pK_a - 0.1$$

当共轭酸碱对浓度各为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,溶液的 pH 改变

$$pH_{(2)} = pK_a + \lg \frac{1-0.01}{1+0.01} \approx pK_a - 0.01$$

从以上计算可看到,共轭酸碱对的浓度较大对控制 pH 是有利的。

(3) 保持共轭酸碱对的浓度接近,一般以 1:1 的溶液缓冲能力最大。例如两者总浓度为  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,当  $c(\text{共轭碱})/c(\text{弱酸})=1$  时,每  $\text{dm}^3$  溶液增加  $0.01 \text{ mol } H_3O^+$  时,由以上计算结果,pH 改变仅 0.01 单位;而当  $c(\text{共轭碱})/c(\text{弱酸})=1/99$  时,溶液中 pH 改变

$$pH_{(1)} = pK_a + \lg \frac{0.02}{1.98} \approx pK_a - 2.0$$

$$pH_{(2)} = pK_a + \lg \frac{0.02-0.01}{1.98+0.01} \approx pK_a - 2.3$$

为 0.3 单位,相应  $[H_3O^+]$  改变了约 2 倍<sup>①</sup>。

总之,由上讨论可见,为了配制一个缓冲能力较大的缓冲溶液,缓冲物质对的浓度要大一些,  $c(\text{共轭碱/酸})$  与  $c(\text{弱酸/碱})$  之比近似于 1 是最佳的条件。常用缓冲溶液各组分的浓度比可保持  $c(\text{共轭碱/酸})/c(\text{弱酸/碱})=1/10$  至  $10/1$  之间,其相应的 pH 及 pOH 变化范围为

$$pH = pK_a \pm 1, \quad pOH = pK_b \pm 1$$

称为缓冲溶液最有效的缓冲范围,各体系的相应缓冲范围显然决定于它们的  $K_a$  和  $K_b$ 。常用缓冲溶液的缓冲范围如表 8.6 所示。

①  $pH_{(1)} - pH_{(2)} = \lg[H_3O^+]_{(2)} - \lg[H_3O^+]_{(1)} = \lg \frac{[H_3O^+]_{(2)}}{[H_3O^+]_{(1)}} = 0.3$ , 则  
 $[H_3O^+]_{(2)} / [H_3O^+]_{(1)} = 10^{0.3} \approx 2$

下面列举一些选择和配制缓冲溶液的实例。

【例 8.7】 要配制一定体积  $\text{pH}=3.20$  的缓冲溶液, 选用  $\text{HCOOH-HCOONa}$ 、 $\text{HAc-NaAc}$ 、 $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaH}_2\text{BO}_3$  三对中的哪一对为好?

解  $\text{pH}=3.20$  的缓冲溶液,  $[\text{H}_3\text{O}^+]=6.3\times 10^{-4}$ , 应选用  $K_a$  接近  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  的缓冲体系(即  $[\text{弱酸}]/[\text{共轭碱}]=[\text{H}_3\text{O}^+]/K_a=1$ ) 为好。

查表:  $K_a(\text{HCOOH})=1.8\times 10^{-4}$ ,  $K_a(\text{HAc})=1.75\times 10^{-5}$ ,  $K_{a_1}(\text{H}_3\text{BO}_3)=5.4\times 10^{-10}$

如选用  $\text{HCOOH-HCOONa}$  缓冲体系:

$$\frac{[\text{HCOOH}]}{[\text{HCOO}^-]} = \frac{6.3\times 10^{-4}}{1.8\times 10^{-4}} = 3.5/1 \quad (\text{比值接近于 } 1, \text{ 溶液缓冲能力大})$$

若选用  $\text{HAc-NaAc}$  缓冲体系:

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{6.3\times 10^{-4}}{1.75\times 10^{-5}} = 36/1 \quad (\text{比值远大于 } 1, \text{ 缓冲能力小})$$

若选用  $\text{H}_3\text{BO}_3\text{-NaH}_2\text{BO}_3$  缓冲体系:

$$\frac{[\text{H}_3\text{BO}_3]}{[\text{H}_2\text{BO}_3^-]} = \frac{6.3\times 10^{-4}}{5.4\times 10^{-10}} \approx 10^6/1 \quad (\text{比值太大})$$

共轭酸碱对彼此浓度相差  $10^6$  倍, 溶液的缓冲能力完全丧失。

【例 8.8】 欲配制  $\text{pH}=9.20$ ,  $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})=1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的缓冲溶液  $500\text{ cm}^3$ , 问如何用浓  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液和固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  配制?

解 如  $\text{pH}=9.20$ , 则  $\text{pOH}=4.80$ , 相应

$$[\text{OH}^-]=1.6\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\frac{[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} = \frac{1.6\times 10^{-5}}{1.8\times 10^{-5}} = 0.89$$

若

$$[\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}]=1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

则

$$[\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}}{0.89} = 1.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

配制  $500\text{ cm}^3(0.50\text{ dm}^3)$  溶液, 应称取固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$ (摩尔质量为  $53.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

$$0.50\text{ dm}^3 \times 1.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times 53.5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} = 29\text{ g}$$

浓  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  为  $15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 所需体积

$$V(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}) = \frac{1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times 500\text{ cm}^3}{15\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}} = 33\text{ cm}^3$$

配制方法: 称取  $29\text{ g}$  固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶于少量水中, 加入  $33\text{ cm}^3$  浓  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  溶液, 然后加水至  $500\text{ cm}^3$ 。可直接使用共轭酸碱对(如弱酸和弱酸盐或弱碱和弱碱盐)配制缓冲溶液, 也可利用酸碱反应形成共轭酸碱对, 进行配制缓冲溶液。

【例 8.9】 欲配制  $\text{pH}=4.70$  的缓冲溶液  $500\text{ cm}^3$ , 问应用  $50\text{ cm}^3\ 1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{NaOH}$  和多少  $\text{cm}^3\ 1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\ \text{HAc}$  溶液混合, 并需加多少水?

解  $K_a(\text{HAc})=1.75\times 10^{-5}$ ,  $\text{pH}=4.70$  的溶液中

$$[\text{H}_3\text{O}^+]=2.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a} = \frac{2.0\times 10^{-5}}{1.75\times 10^{-5}} = 1.1$$

溶液中  $\text{HAc}$  被碱部分中和,  $\text{Ac}^-$  的浓度由  $\text{NaOH}$  量决定, 而  $\text{HAc}$  的浓度由  $\text{HAc}$  和  $\text{NaOH}$  用量的差值来决定。

$$[\text{Ac}^-] = \frac{1.0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \times 50\text{ cm}^3}{500\text{ cm}^3}$$

$$[\text{HAc}] = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times V(\text{HAc}) - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 50 \text{ cm}^3}{500 \text{ cm}^3}$$

$$\frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.1 = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times V(\text{HAc}) - 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 50 \text{ cm}^3}{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 50 \text{ cm}^3}$$

即

$$V(\text{HAc}) = 105 \text{ cm}^3 \approx 1.0 \times 10^2 \text{ cm}^3$$

混合溶液中需加水:

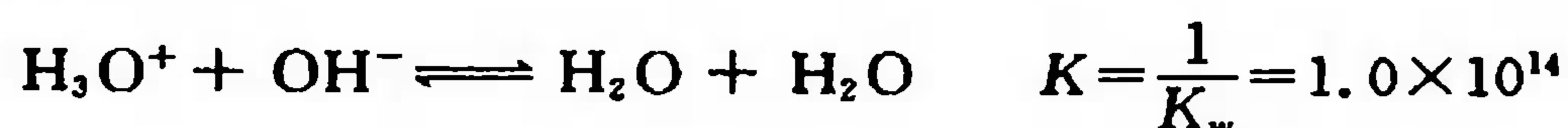
$$(500 - 155) \text{ cm}^3 = 345 \text{ cm}^3 \approx 3.5 \times 10^2 \text{ cm}^3$$

## 8.6 酸碱中和反应

(Acid-Base Neutralization Reaction)

在水溶液中,溶质之间质子传递的反应,即人们熟悉的中和反应。反应进行的程度可由其平衡常数判断。

例如强酸  $\text{HCl}$  和强碱  $\text{NaOH}$  在水溶液中,溶质  $\text{HCl}$  完全电离生成  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NaOH}$  完全电离生成  $\text{OH}^-$  和  $\text{Na}^+$ 。其中  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  并不参与中和反应,所以该中和反应实质是  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$  之间的反应,



这就是水的自耦电离平衡的逆反应,所以反应平衡常数  $K$  是  $K_w$  的倒数,  $K$  值很大,即反应进行得很完全彻底。当它们恰好完全中和时,溶液中除了  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  之外,还有极少量并等量的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{OH}^-$ ,溶液为中性。若  $\text{NaOH}$  过量则为碱性,  $\text{HCl}$  过量则为酸性;此时混合液的酸度主要由剩余的强酸(或强碱)的浓度来决定。

当强酸  $\text{HCl}$  和弱碱  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 在水溶液中起反应时,情况略有不同。强酸  $\text{HCl}$  完全电离生成  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  不参与中和反应,而弱碱不完全电离生成  $\text{NH}_4^+$  和  $\text{OH}^-$ ,但随着  $\text{OH}^-$  和  $\text{H}_3\text{O}^+$  的中和,平衡不断移动,中和反应也是很完全的,可表示为



$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}][\text{H}_3\text{O}^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_b}{K_w} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.8 \times 10^9$$

恰好中和时,溶液中存在一定量的共轭酸  $\text{NH}_4^+$ ,所以溶液不是中性而是酸性;此时溶液  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度由共轭酸  $\text{NH}_4^+$  浓度计算。若尚有剩余弱碱则  $\text{OH}^-$  离子浓度由弱碱共轭酸碱浓度决定,

$$[\text{OH}^-] = K_b \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}{c(\text{NH}_4^+)}$$

当强碱  $\text{NaOH}$  和弱酸  $\text{HAc}$  反应时,反应可以表示为



$$K = \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}][\text{OH}^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_a}{K_w} = \frac{1.75 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.75 \times 10^9$$

恰好中和时,溶液中因  $\text{Ac}^-$  存在而显碱性,  $\text{OH}^-$  离子浓度由剩余  $\text{Ac}^-$  离子浓度计算。当弱酸

过量时,  $\text{H}_3\text{O}^+$  离子浓度由弱酸共轭酸碱浓度决定,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c(\text{HAc})}{c(\text{Ac}^-)}$ 。

弱酸和弱碱之间也能发生中和反应,反应进行的程度取决于酸碱的强弱。例如将  $\text{CO}_2$  通入  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  溶液时,可以制备  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 。  $\text{CO}_2$  溶于水为弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  是弱碱,它们之间



的中和反应为:



这两个反应的平衡常数分别是:

$$K_1 = \frac{[\text{HSiO}_3^-][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{SiO}_3^{2-}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{a_2}(\text{H}_2\text{SiO}_3)} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{2 \times 10^{-12}} = 2 \times 10^5$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{SiO}_3][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3][\text{HSiO}_3^-]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_{a_1}(\text{H}_2\text{CO}_3)}{K_{a_1}(\text{H}_2\text{SiO}_3)} = \frac{4.5 \times 10^{-7}}{1 \times 10^{-10}} = 5 \times 10^3$$

因  $\text{H}_2\text{CO}_3$  酸性大于  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ , 两步反应的  $K$  都较大, 中和反应能进行。

上述各例介绍了强-强、强-弱、弱-强和弱-弱等几类中和反应, 它们的  $K$  都很大, 所以反应可发生。这也加深了对“强酸顶弱酸”或“强碱顶弱碱”原则的理解。人们巧妙地利用这些原理, 进行化学制备和化学分析。

## 小 结

本章着重介绍了酸碱质子理论, 并根据这一理论讨论了溶液中酸碱平衡的 3 种基本类型: 溶剂自耦电离平衡, 弱酸(弱碱)电离平衡以及酸碱中和反应平衡。本章着重讨论了前面两类平衡, 它们的实质是弱酸弱碱(包括水)与溶剂水分子之间的质子传递反应, 它们的逆反应即是酸碱中和反应。根据一元和多元弱酸(碱)电离平衡的特点和相对强弱, 可由电离平衡常数  $K_a$  或  $K_b$  计算溶液的酸碱度。

酸碱电离平衡的移动有很多实际应用。同离子效应能够降低弱电解质的电离度, 改变溶液的 pH。以适当浓度比组成的弱酸(碱)及其共轭碱(酸)的混合溶液具有酸碱缓冲性质, 这种缓冲溶液能够中和由外部加入的少量强酸(碱)而保持溶液 pH 不发生显著变化。反之, 调节弱酸(碱)溶液的 pH 也能在很大程度上改变溶液中共轭酸碱对的浓度比值以适应各种实际需要, 如不同酸度确定了指示剂的变色范围, 在一定条件下调节溶液的酸度, 可控制沉淀剂的离子的浓度。

## 课 外 读 物

- [1] 汪群拥, 尹占兰. “略谈现代酸碱理论的发展”, 大学化学, 1991(1)13
- [2] 戴安邦. “软硬酸碱概念及其规则”, 化学通报, 1978(1)26
- [3] 侯廷武, 徐洁. “质子理论的有力佐证”, 大学化学, 1986(3)33
- [4] 严宣申. “弱电解质电离平衡中的几个问题”, 化学教育, 1983(3)1
- [5] 吕余庆. “为什么用一种物质也能配成缓冲溶液”, 化学通报, 1988(4)10
- [6] 朱文祥. “缓冲溶液的机制——关于征答(17)的应答综述”, 大学化学, 1991(4)47

## 思 考 题

1. Bronsted-Lowry 酸碱质子理论的 3 种类型酸碱反应有何相同和相异之处? 怎样利用表 8.2 来比较各弱酸弱碱强弱和判断酸碱中和反应自发进行的方向和倾向性大小?

2. (1) 写出下列各酸:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  的共轭碱;  
 (2) 写出下列各碱:  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{ClO}^-$ ,  $\text{OH}^-$  的共轭酸。
3. 根据质子理论, 指出  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  中哪些是酸? 哪些是碱? 哪些是两性物?
4. 相同浓度的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  溶液的 pH 是否相同? pH 相同的  $\text{HCl}$  溶液和  $\text{HAc}$  溶液其浓度是否相同? 若用  $\text{NaOH}$  中和 pH 相同的  $\text{HCl}$  和  $\text{HAc}$  溶液, 哪个用量大? 原因何在?
5. 试证明  $\alpha = \sqrt{\frac{K_a}{c}}$  公式, 此式是否说明溶液越稀, 电离出的离子浓度越大?
6. 某多元弱酸按下列三式电离:
- $$\begin{array}{lll} \text{H}_3\text{A} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{A}^- & K_{a_1} = ? \\ \text{H}_2\text{A}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HA}^{2-} & K_{a_2} = ? \\ \text{HA}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^{3-} & K_{a_3} = ? \end{array}$$
- (1) 预计各步电离常数大小;  
 (2) 在什么条件下  $[\text{HA}^{2-}] = K_{a_2}$ ?  
 (3)  $[\text{A}^{3-}] = K_{a_3}$  是否成立? 为什么?  
 (4) 根据 3 步电离式, 导出包含  $[\text{A}^{3-}]$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{H}_3\text{A}]$  的平衡常数表达式,  $[\text{A}^{3-}]$  与  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  有何关系?
7. (1) 用电离平衡式表示  $\text{NaCN}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$  的酸碱性。  
 (2) 应用表 8.2 数据定性说明  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{HC}_2\text{O}_4^-$  各离子在水溶液中显酸性还是显碱性。
8. 描述下列过程中溶液 pH 的变化, 并解释之。  
 (1) 将  $\text{NaNO}_2$  溶液加入到  $\text{HNO}_2$  中;  
 (2) 将  $\text{NaNO}_3$  溶液加入到  $\text{HNO}_3$  中;  
 (3) 将  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液加入到氨水中。
9. 在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  混合溶液中加入少量强酸或强碱, 为什么溶液 pH 基本上不变? 试写出反应方程式说明之。如这个共轭酸碱对浓度比值接近于 1, 溶液能保持的 pH 是多少? 如要配制 pH=3 或 pH=10 左右的缓冲溶液, 应分别选择下面哪一组共轭酸碱对:  
 (1) 甲酸和甲酸钠; (2) 氨水和氯化铵; (3) 醋酸和醋酸钠。
10. 判断下列哪对酸与碱能自发进行反应, 为什么?  
 (1)  $\text{HAc}$  与  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; (2)  $\text{H}_3\text{O}^+$  与  $\text{HS}^-$ ; (3)  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ; (4)  $\text{OH}^-$  与  $\text{HClO}$ ,  
 (5)  $\text{HCN}$  与  $\text{F}^-$ 。

## 习 题

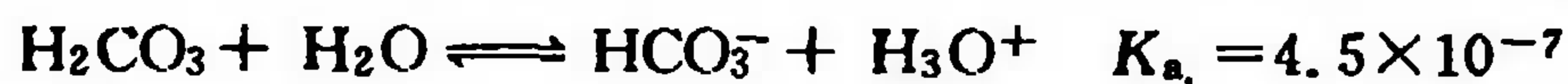
- 8.1 标明下列(1)~(4)反应中各个共轭酸碱对, 并写出它们的电离平衡常数表达式和计算平衡常数数值。
- (1)  $\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CN}^-$
  - (2)  $\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{HNO}_2$
  - (3)  $\text{S}^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$
  - (4)  $\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{OH}^-$
- 8.2 最早测定弱电解质的电离度, 是通过测定溶剂的冰点降低。反过来, 能否通过计算预计  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HAc(aq)}$  的冰点降低值?

## 8.3 计算下列溶液的 pH:

- (1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCN 溶液;
- (2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氯代乙酸  $\text{ClCH}_2\text{COOH}$  溶液;
- (3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液。

8.4 有机酸( $\text{HC}_6\text{H}_{11}\text{O}_2$ )饱和水溶液的质量浓度为  $11 \text{ g}/\text{dm}^3$ , pH 为 2.94, 求此酸的  $K_a$ 。

8.5 在  $25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  气体压力等于 1 个标准气压时, 则  $\text{CO}_2$  饱和水溶液中,  $\text{CO}_2$  的浓度约为  $0.034 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算溶液的 pH 和  $[\text{CO}_3^{2-}]$ 。通常可以把溶入的  $\text{CO}_2$  都当成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , 利用如下平衡式计算



8.6 (1) 在  $101 \text{ kPa}$ ,  $20^\circ\text{C}$  时, 1 体积水可溶解 2.61 体积  $\text{H}_2\text{S}$ , 求饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的物质的量浓度。

(2) 计算(1)中饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $[\text{S}^{2-}]$ 。

(3) 如用  $\text{HCl}$  调节溶液的酸度到  $\text{pH}=2.00$  时, 溶液中的  $\text{S}^{2-}$  浓度又是多少? 计算结果说明什么问题?

8.7 将  $10 \text{ g}$   $\text{P}_2\text{O}_5$  溶于热水, 再冷却至室温并稀释至  $500 \text{ cm}^3$ , 计算溶液中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、 $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ 、 $[\text{HPO}_4^{2-}]$  和  $[\text{PO}_4^{3-}]$  各是多少?



8.8 (1) 每  $100 \text{ cm}^3$  纯碱溶液中含  $5.7 \text{ g}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  时, 溶液的  $[\text{CO}_3^{2-}]$  和 pH 各是多少?

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液中,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  和 pH 各是多少?

8.9 计算  $10 \text{ cm}^3$  浓度为  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$  与  $20 \text{ cm}^3$  浓度为  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCN}$  的混合溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$  和  $[\text{CN}^-]$  各是多少? (忽略混合时的体积变化。)

8.10 浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨水的 pH 是多少? 若向  $100 \text{ cm}^3$  浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的氨水中加入  $7.0 \text{ g}$  固体  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (设体积不变), 溶液的 pH 变为多少?

8.11 在  $250 \text{ cm}^3$  浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨水中, 需要加几克固体  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  才能使其中的  $\text{OH}^-$  浓度降低 100 倍?

8.12 计算下列溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{Ac}^-$  的浓度:

- (1)  $\text{HAc}$  ( $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (2)  $\text{HAc}$  ( $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加等体积的  $\text{NaAc}$  ( $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (3)  $\text{HAc}$  ( $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加等体积的  $\text{HCl}$  ( $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (4)  $\text{HAc}$  ( $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 加等体积的  $\text{NaOH}$  ( $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。

8.13 于 pH 分别维持在 9.0 和 13.0 的两溶液中,  $\text{CO}_2$  各以何种型态为主? 为什么?

8.14 (1) 酚红是一种常用的酸碱指示剂, 其  $K_a = 1 \times 10^{-8}$ 。它的酸型是黄色的, 而它的共轭碱是红色的。问这种指示剂在 pH 6、7、8、9、12 的溶液中各显什么颜色?

(2) 百里酚蓝是二元弱酸 ( $K_{a_1} = 2.24 \times 10^{-2}$ ,  $K_{a_2} = 1.26 \times 10^{-9}$ ) 指示剂:  $\text{H}_2\text{In}$  是红色,  $\text{HIn}^-$  是黄色,  $\text{In}^{2-}$  是蓝色。为什么它有 2 个 pH 变色范围? 各是多少? 该指示剂分别在 pH 为 1、5、11 的溶液中显什么颜色?

8.15 下列各组水溶液等体积相混合时, 哪些可以作为缓冲溶液, 为什么?

- (1)  $\text{NaOH}$  ( $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $\text{HCl}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (2)  $\text{HCl}$  ( $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $\text{NaAc}$  ( $0.200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (3)  $\text{HCl}$  ( $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $\text{NaNO}_2$  ( $0.050 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ );
- (4)  $\text{HNO}_2$  ( $0.300 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和  $\text{NaOH}$  ( $0.150 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。

8.16 分别往  $10 \text{ cm}^3$   $\text{pH}=5.00$  的  $\text{HCl}$  溶液中加入 2 滴 ( $0.10 \text{ cm}^3$ )  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCl}$  溶液或 2 滴  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  溶液后, 计算所得溶液的 pH 各是多少? 并将其与  $\text{HAc}-\text{HAc}$  混合液在加



入少量酸碱时(p. 173)pH 的变化进行对比。

8.17  $10.0\text{ cm}^3$   $0.20\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液与  $10.0\text{ cm}^3$   $0.50\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaAc 溶液混合后, 计算:

(1) 溶液的 pH 是多少?

(2) 在混合溶液中加入  $1.0\text{ cm}^3$   $0.50\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 NaOH, 溶液的 pH 变为多少?

(3) 在混合溶液中加入  $1.0\text{ cm}^3$   $0.50\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl, 溶液的 pH 变为多少?

(4) 将最初的混合溶液用水稀释一倍, 溶液的 pH 又是多少?

以上计算结果说明什么问题?

8.18 根据 HAc、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$  4 种酸碱的电离常数, 选取适当的酸及其共轭碱来配制  $\text{pH}=7.51$  的缓冲溶液, 其共轭酸碱的浓度比应是多少?

8.19 把 HCOOH、HAc、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、HCOONa、NaAc、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  几种溶液中的哪两种溶液相混合, 可以配制成  $\text{pH}=3.50$  的缓冲溶液? 请说明理由, 并表述配制这个缓冲溶液的方法。(提示: 上述各溶液的浓度均为  $0.100\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。)

8.20 某生化实验室有一  $\text{pH}=7.50$  的动脉血液样品  $20.00\text{ cm}^3$ 。

(1) 若在  $298\text{ K}$ 、 $101\text{ kPa}$  气压下酸化此样品后, 能释放出  $12.2\text{ cm}^3$  的  $\text{CO}_2$ , 求血液中  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ) 和  $\text{HCO}_3^-$  的浓度。

(2) 已知在  $101\text{ kPa}$   $\text{CO}_2$  的气压下, 被  $\text{CO}_2$  饱和的  $1.0\text{ dm}^3$  动脉血液中含  $0.031\text{ mol}$   $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ), 则上述动脉血液样品上方  $\text{CO}_2$  的分压是多少? (参看 8.5 题。)

8.21 将  $100.0\text{ cm}^3$ 、 $0.030\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液与  $50.0\text{ cm}^3$ 、 $0.020\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  溶液相混合后, 其中磷酸根的主要形式是哪些? 该混合液有无缓冲作用, pH 是多少?

8.22 将某一元弱酸 HA 溶于未知量水中, 并用一未知浓度的强碱去滴定。已知当用去  $3.05\text{ cm}^3$  强碱时, 溶液  $\text{pH}=4.00$ ; 用去  $12.91\text{ cm}^3$  强碱时,  $\text{pH}=5.00$ 。问该弱酸的电离常数是多少?

# 第 9 章 沉淀溶解平衡

- 9.1 溶度积
- 9.2 沉淀的生成
- 9.3 沉淀的溶解
- 9.4 沉淀的转化
- 9.5 分步沉淀

沉淀的生成与溶解是一类常见并实用的化学反应,例如:  $\text{AgNO}_3$  溶液与  $\text{NaCl}$  溶液相遇即生成  $\text{AgCl}$  沉淀,  $\text{BaCl}_2$  溶液与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液混合后析出  $\text{BaSO}_4$  沉淀,这些反应统称为沉淀反应。而  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  或  $\text{CaCO}_3$  与过量盐酸起反应,原有固相便消失,它们都为溶解反应。这类反应的特征是在反应过程中总是伴随着一种固相物质的生成或消失。如何判断沉淀与溶解反应发生的方向? 如何使得这些反应进行完全? 这些都是沉淀-溶解平衡要解决的问题。

## 9.1 溶 度 积 (Solubility Product)

固态溶质在液态溶剂中溶解后便形成均相溶液。严格地说,绝对不溶解的“不溶物”是不存在的,只是溶解多少不同而已。就水为溶剂而言,习惯上把溶解度小于  $0.01 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  的物质叫做“难溶物”。 $25^\circ\text{C}$  时,  $\text{AgCl}$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{HgS}$  都属难溶物。

化合物	$\text{AgCl}$	$\text{BaSO}_4$	$\text{HgS}$
$\frac{s}{\text{g}/(100 \text{ g H}_2\text{O})}$	$1.35 \times 10^{-4}$	$2.23 \times 10^{-4}$	$1.3 \times 10^{-6}$

如将晶态  $\text{AgCl}$  放入水中,表面上的  $\text{Ag}^+$  及  $\text{Cl}^-$  离子受到水分子(偶极子)的作用,有些  $\text{Ag}^+$  及  $\text{Cl}^-$  离开晶体表面而进入溶液,这一过程就是溶解;与此同时,随着溶液中  $\text{Ag}^+$  及  $\text{Cl}^-$  离子浓度逐渐增加,它们又重新返回晶体表面,这就是沉淀。在一定温度下,当沉淀和溶解速率相等时就达到  $\text{AgCl}$  沉淀溶解平衡,所得溶液即为该温度下  $\text{AgCl}$  的饱和溶液。 $\text{AgCl}$  虽然难溶,但溶解的部分却完全电离。与酸碱平衡不同,难溶电解质与其饱和溶液中的水合离子之间的沉淀溶解平衡属于多相离子平衡,平衡的一方(沉淀)为固相,平衡的另一方(离子)在溶液相中。查得这个平衡式中各物质的  $\Delta G_f^\ominus$ ,便可求得这个平衡的标准平衡常数  $K^\ominus$ ,例如

$$\text{AgCl(s)} \xrightleftharpoons[\text{沉淀}]{\text{溶解}} \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$$

$\Delta G_f^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-109.80	77.12	-131.26	$\Delta G^\ominus (298 \text{ K}) = 55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
--	---------	-------	---------	---

$$\lg K^\ominus = \frac{-\Delta G^\ominus}{2.303 RT} = \frac{-55.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.303 \times 0.008314 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = -9.750$$

$$K^{\ominus} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = 1.78 \times 10^{-10}$$

按同样方法,可求得其他难溶电解质沉淀溶解平衡常数  $K^{\ominus}$ ,例如



以上各  $K^{\ominus}$  表达式中每个浓度项的方次也总是等于电离式中的计量系数,通式可写成

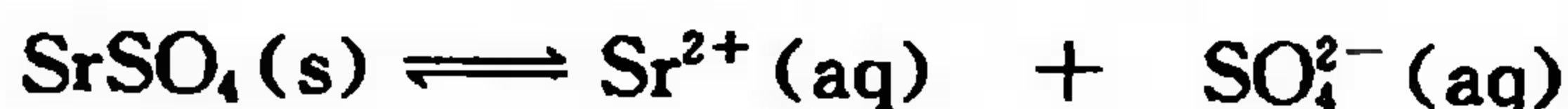


(9.1)式表示:一定温度下,难溶电解质在其饱和溶液中各离子浓度幂的乘积是一个常数,这个常数称为该难溶电解质的溶度积(solubility product),用符号  $K_{\text{sp}}^{\ominus}$  表示,也常简写为  $K_{\text{sp}}$ 。与其他平衡常数一样,  $K_{\text{sp}}$  只与难溶电解质的本性和温度有关,而与沉淀的量和溶液中离子浓度的变化无关,溶液中离子浓度变化只能使平衡移动,但并不改变溶度积。表 9.1 和附录 C.4 列出一些常见难溶电解质的溶度积数据,它们都是根据上述热力学计算求得的。

表 9.1 一些常见难溶电解质的溶度积

难溶电解质	$K_{\text{sp}}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$	难溶电解质	$K_{\text{sp}}(25\text{ }^{\circ}\text{C})$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	CdS	$8.0 \times 10^{-27}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$
AgI	$8.52 \times 10^{-16}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.79 \times 10^{-39}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1.9 \times 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-10}$	MnS	$2.5 \times 10^{-13}$
CaCO <sub>3</sub>	$3.36 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$2.8 \times 10^{-13}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.32 \times 10^{-9}$	PbSO <sub>4</sub>	$2.53 \times 10^{-8}$
CaF <sub>2</sub>	$3.45 \times 10^{-11}$	SrSO <sub>4</sub>	$3.44 \times 10^{-7}$
CaSO <sub>4</sub>	$4.93 \times 10^{-5}$	ZnS	$1.6 \times 10^{-24}$

有些难溶电解质的  $K_{\text{sp}}$ , 还可通过直接测定饱和溶液中相应的离子浓度来求算。例如, 实验测得  $\text{SrSO}_4$  在  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的溶解度为  $7.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ <sup>①</sup>, 根据下列电离平衡式, 纯水中每溶解 1 mol  $\text{SrSO}_4$ , 就生成 1 mol  $\text{Sr}^{2+}$  和 1 mol  $\text{SO}_4^{2-}$ , 则



$$\text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad \quad \quad 7.35 \times 10^{-4} \quad \quad \quad 7.35 \times 10^{-4}$$

$$K_{\text{sp}} = [\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (7.35 \times 10^{-4}) \times (7.35 \times 10^{-4}) = 5.40 \times 10^{-7}$$

由此求得  $\text{SrSO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$  比表 9.1 所列的大一些, 这是因为  $\text{SrSO}_4$  溶解度较大, 溶液中的离子强度( $I$ )不等于零, 即离子活度系数不等于 1, 所以它们的  $K_{\text{sp}}$  应由下式求算:

① 一般手册查得溶解度数据单位为 g/100g H<sub>2</sub>O。例如,  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  时  $\text{SrSO}_4$  溶解度为 0.0135 g/100 g H<sub>2</sub>O, 因溶液较稀, 设其密度  $\rho \approx 1.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 又知  $\text{SrSO}_4$  的摩尔质量为  $183.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则其溶解度  $s$  为

$$s = 0.0135 \text{ g} \times \frac{1000 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}}{100 \text{ g}} \times \frac{1}{183.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.35 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

许多难溶盐的溶度积是用电化学方法测定的, 参阅本书第 10.6 节相关内容。



$$[\text{Sr}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]\gamma_{\pm}^2 = a(\text{Sr}^{2+})a(\text{SO}_4^{2-}) = K_{\text{sp}}(\text{SrSO}_4)$$

根据热力学推导,严格地说,难溶电解质饱和溶液中离子活度( $a$ )幂的乘积才等于常数。只有当难溶电解质(例如  $\text{AgCl}$ 、 $\text{BaSO}_4$  等)溶解度很小,离子的活度系数约等于1时,离子活度才近似等于浓度,离子浓度幂的乘积才近似等于  $K_{\text{sp}}$ 。反之,由已知  $K_{\text{sp}}$  也可以计算某些难溶电解质的溶解度  $s$ 。

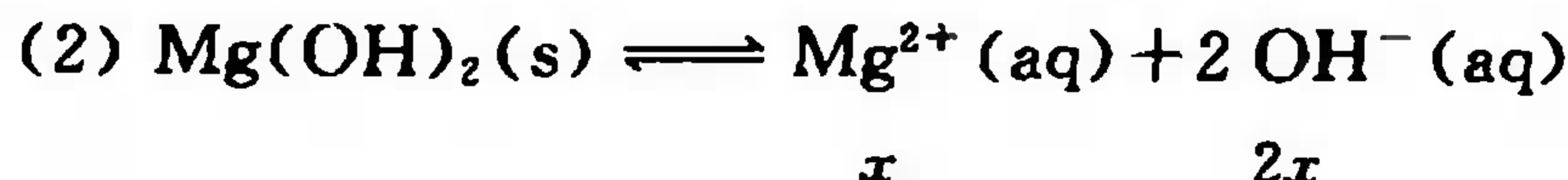
**【例 9.1】** 已知在室温  $\text{AgBr}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积分别为  $5.35 \times 10^{-13}$  和  $5.61 \times 10^{-12}$ , 求它们的溶解度  $s$ 。

解 设溶解度  $s = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则



$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.35 \times 10^{-13}$$

$$x = \sqrt{5.35 \times 10^{-13}} = 7.31 \times 10^{-7}, \quad s = 7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水溶液中一步电离, 则

$$K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{4}} = 1.12 \times 10^{-4}, \quad s = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

将上述  $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{AgBr}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶解度和溶度积进行比较, 列于下表:

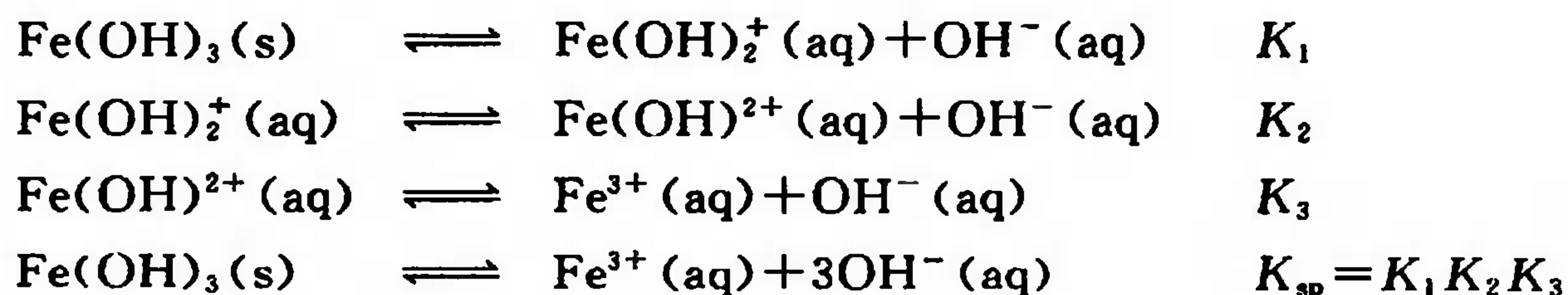
难溶物	溶解度 $s/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$	溶度积 $K_{\text{sp}}$	$s$ 与 $K_{\text{sp}}$ 关系式
$\text{SrSO}_4$	$7.35 \times 10^{-4}$	$5.40 \times 10^{-7}$	$s = \sqrt{K_{\text{sp}}}$
$\text{AgBr}$	$7.31 \times 10^{-7}$	$5.35 \times 10^{-13}$	$s = \sqrt{K_{\text{sp}}}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$1.12 \times 10^{-4}$	$5.61 \times 10^{-12}$	$s = \sqrt[3]{K_{\text{sp}}/4}$

有关溶解度和溶度积关系比较复杂, 可归纳如下:

(1) 溶解度和溶度积都是难溶物的特征性质,  $K_{\text{sp}}$  越小溶解度越小, 这样的说法只适用于同类型的难溶物。如  $\text{SrSO}_4$  和  $\text{AgBr}$  都是 AB 型难溶物,  $s$  与  $K_{\text{sp}}$  的关系式相同,  $\text{AgBr}$  的  $K_{\text{sp}}$  小, 溶解度亦小。而  $\text{SrSO}_4$  与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  分别是 AB 型和  $\text{AB}_2$  型, 它们的  $s$  与  $K_{\text{sp}}$  关系式不同, 尽管两者溶解度差不多, 但  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$  却小得多。

(2) 上述几种难溶物, 凡溶解的部分几乎完全电离的, 由  $K_{\text{sp}}$  换算的溶解度  $s$  和实验测定的溶解度数值比较相近, 经离子强度校正即可相符。也有一些难溶物溶解之后不完全电离, 如  $\text{HgCl}_2$  溶解的部分主要以  $\text{HgCl}_2$  分子形式存在于水中, 只有少量的  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Cl}^-$ , 用溶解度的乘幂的乘积来计算  $K_{\text{sp}}$  当然是不妥的。

(3) 有些难溶电解质发生分步电离, 在水溶液中则有多种离子, 上述溶解与  $K_{\text{sp}}$  的简单相互换算也是不适用的。如  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  在水溶液中分三步电离:



总的平衡常数式  $K_{\text{sp}} = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$  是存在的, 是有实用价值的, 但其中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{OH}^-$  浓度比大大小于 1:3, 随  $\text{OH}^-$  浓度的变化, 阳离子的存在形式和各种阳离子的比例都会随之而变。但在观察  $\text{Fe(OH)}_3$  沉淀的生成和溶解与  $\text{OH}^-$  浓度的关系时, 就是利用上述关系的, 参见本章例题 9.7。

(4) 与  $\text{SrSO}_4$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{Mg(OH)}_2$  等不同, 一些弱酸、弱碱生成的盐类难溶物, 如  $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{PbS}$  中的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ , 在水溶液中会发生酸式或碱式电离(水解)生成  $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HS}^-$ 、 $\text{Pb(OH)}^+$ ... 等离子。因此溶解度  $s$  与  $K_{\text{sp}}$  也会偏离相应关系式。

例举  $s$  与  $K_{\text{sp}}$  的换算并指明其局限性, 便于正确认识  $K_{\text{sp}}$ , 并运用它处理有关的沉淀溶解平衡问题。

## 9.2 沉淀的生成

(Formation of Precipitation)

按照平衡移动的原理以及溶液中离子浓度与溶度积的关系, 可以对溶液中沉淀的生成、沉淀的“完全”程度、沉淀的溶解和转化等问题作进一步的讨论。例如, 对于下列平衡:



溶液中  $[\text{M}^{n+}]$  与  $[\text{A}^{n-}]$  浓度之间的关系, 可能出现下列 3 种情况:

关 系 式	结 论
(1) $[\text{M}^{n+}][\text{A}^{n-}] = K_{\text{sp}}$ (即 $Q = K_{\text{sp}}$ ) <sup>①</sup>	饱和溶液, 沉淀与溶解处于平衡状态。
(2) $(\text{M}^{n+})(\text{A}^{n-}) > K_{\text{sp}}$ (即 $Q > K_{\text{sp}}$ )	体系暂时处于非平衡状态, 将有 $\text{MA}(\text{s})$ 从溶液中沉淀出来, 直至达到新的平衡 <sup>②</sup> 。
(3) $(\text{M}^{n+})(\text{A}^{n-}) < K_{\text{sp}}$ (即 $Q < K_{\text{sp}}$ )	体系暂时处于非平衡状态, 将有 $\text{MA}(\text{s})$ 溶解而进入溶液中, 直至达到新的平衡。

以上结论统称为溶度积规则, 运用这个规则可以判断沉淀溶解平衡移动的方向, 本节先讨论沉淀的生成及其完全度。

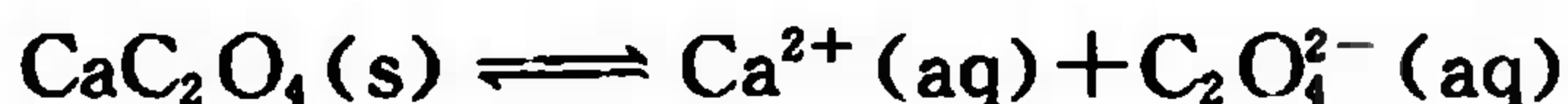
**【例 9.2】** 根据溶度积判断在下列条件下是否有沉淀生成(可忽略体积的变化)。

- (1) 将  $10 \text{ cm}^3$   $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  溶液与等体积等浓度的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液相混合。
- (2) 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体至饱和。

解 (1) 两种溶液等体积混合后, 各物质的浓度比反应前均减小一半, 则

①  $Q$  就是在第 6 章采用的反应商, 在此代表离子积。

② 由于动力学原因, 有时尽管  $Q > K_{\text{sp}}$  也不形成沉淀。称此种溶液为过饱和溶液, 它们处于一种非平衡的亚稳定状态。



起始浓度/(mol · dm<sup>-3</sup>)                      0.010                      0.010

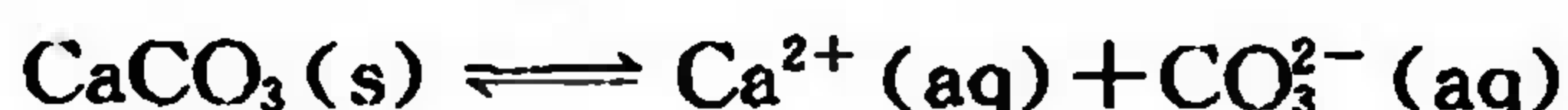
$$Q = (\text{Ca}^{2+})(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = (0.010) \times (0.010) = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$Q > K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) (=2.32 \times 10^{-9})$$

因此溶液中有 CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 沉淀析出。

(2) 饱和 CO<sub>2</sub> 水溶液中

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}_2} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



起始浓度/(mol · dm<sup>-3</sup>)                      1.0                      4.7 × 10<sup>-11</sup>

$$Q = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = (1.0)(4.7 \times 10^{-11}) = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$Q < K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) (=3.36 \times 10^{-9})$$

因此不会析出 CaCO<sub>3</sub> 沉淀。

**【例 9.3】** 计算 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 在纯水中的溶解度。若向 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 饱和水溶液中加入一定量的固体 AgNO<sub>3</sub> 或固体 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 使它们的浓度为 0.10 mol · dm<sup>-3</sup>, 再分别计算两种情况下 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解度 *s*。

解 设溶解度  $s = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

(1) 在 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的饱和水溶液中, 存在下列平衡



$$x = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{4}} = 6.5 \times 10^{-5}$$

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 在纯水中的溶解度即为 6.5 × 10<sup>-5</sup> mol · dm<sup>-3</sup>。

(2) 当加入 AgNO<sub>3</sub> 后, 溶液中 Ag<sup>+</sup> 浓度增大, (Ag<sup>+</sup>)<sup>2</sup>(CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) > K<sub>sp</sub>, 即有 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沉淀析出, 达新平衡后 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶解度可以 [CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>] 表示。



平衡浓度/(mol · dm<sup>-3</sup>)                      2x + 0.10 ≈ 0.10                      x

$$x = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Ag}^+]^2} \approx \frac{1.12 \times 10^{-12}}{[0.10]^2} = 1.12 \times 10^{-10}$$

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 在 0.10 mol · dm<sup>-3</sup> AgNO<sub>3</sub> 中的溶解度为 1.12 × 10<sup>-10</sup> mol · dm<sup>-3</sup>, 比在纯水中降低了约 10<sup>5</sup> 倍。

(3) 若加入 Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, 情况同(2), 但 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解度应该通过 [Ag<sup>+</sup>] 来计算。



平衡浓度/(mol · dm<sup>-3</sup>)                      2x                      x + 0.10 ≈ 0.10

$$x = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{CrO}_4^{2-}]}} \approx \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.10}} = 3.3 \times 10^{-6}, \quad [\text{Ag}^+] = 3.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的溶解度为 1.7 × 10<sup>-6</sup> mol · dm<sup>-3</sup>, 这也比在纯水中降低近 38 倍。

由此可见, 在 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 的平衡体系中, 加入含有共同离子 Ag<sup>+</sup> 或 CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的试剂后, 都会有更多的 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 沉淀生成, 致使 Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 溶解度降低。这种因加入含有共同离子的电解



质而使沉淀溶解度降低的效应叫做沉淀溶解平衡中的同离子效应。

严格地说,没有任何一个沉淀反应是绝对完全的。因为溶液中沉淀溶解平衡总是存在,在一定温度下其  $K_{sp}$  总保持为一个常数。不论所加入的沉淀剂如何过量,总会有极少量的待沉淀的离子残留在溶液中,但通常分析天平只能称准到  $10^{-4}$  g,所以在定量分析中,只要溶液中剩余的离子浓度  $\leq 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,就可认为沉淀已经“完全”了。有些情况下,当溶液中剩余离子浓度  $\leq 1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,也就可认为沉淀完全了。

**【例 9.4】** 若往  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ BaCl}_2$  溶液中加入:(1) 等物质的量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂(即  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液), (2) 过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂( $10.0 \text{ cm}^3 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。试问溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子是否沉淀完全?

**解** (1) 等物质的量的反应物作用后生成等物质的量的产物,反应达到平衡后,溶液中残留的  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度相等,可通过  $K_{sp}$  求得,设  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则



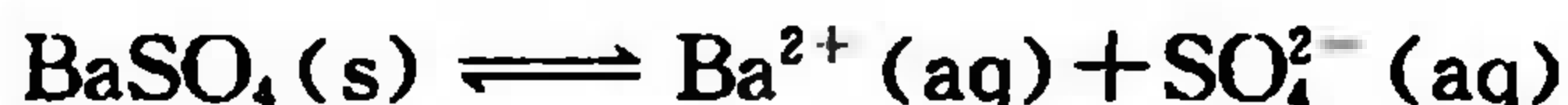
平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$   $x$   $x$

$$x = \sqrt{K_{sp}} = 1.04 \times 10^{-5}, \quad [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

这一浓度已经超出定量分析允许的测试下限,所以不能认为  $\text{Ba}^{2+}$  离子已经沉淀“完全”。

(2) 如加入过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂,因溶液中存在过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子,由于同离子效应而使  $\text{Ba}^{2+}$  离子沉淀“完全”。

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{(10.0 \times 0.020) \text{ mmol}}{20.0 \text{ cm}^3} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$   $x$   $x + 0.010 \approx 0.010$

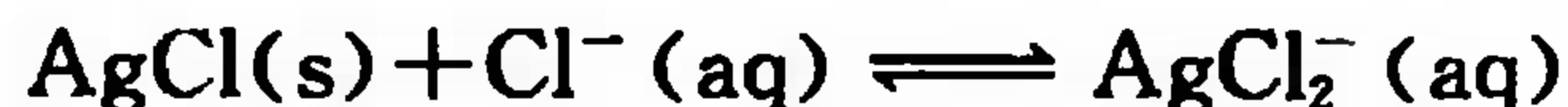
$$x = \frac{K_{sp}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.1 \times 10^{-8}$$

溶液中残留的  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度为  $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 可以认为  $\text{Ba}^{2+}$  已经完全沉淀了。

由以上例题可见,根据溶度积原理能判断有无沉淀生成和沉淀是否“完全”以及同离子效应对沉淀完全度的影响。

对于  $K_{sp}$  很小的物质,例如  $\text{AgI}$ ,只要加入等物质的量的试剂就能使沉淀的完全程度达到定量分析要求;对于中等溶解度的物质,如  $\text{BaSO}_4$ ,若借助同离子效应,稍加过量试剂就可以达到“完全”沉淀的要求;但对溶解度较大的物质,如  $\text{CaSO}_4$ ,即使加入过量试剂也难以使沉淀完全程度达到要求,所以难溶电解质沉淀的完全度主要决定于沉淀物的本质(即  $K_{sp}$  大小)。

对于那些加入过量试剂使沉淀更趋完全的反应,沉淀剂的用量也不是越多越好,因为加入过多试剂,有时反而使溶解度相对增大。例如,  $\text{AgCl}$  沉淀由于与过量  $\text{Cl}^-$  离子生成络离子而使溶解度增大。



此外,过量沉淀剂还因增大溶液中离子强度而使沉淀的溶解度增大。如图 9.1 所示,在  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  的饱和溶液中如含有强电解质  $\text{KNO}_3$  时,这两种沉淀的溶解度( $s$ )都比在纯水中的溶解度( $s_0$ )大。而且所加入的盐( $\text{KNO}_3$ )浓度越大, $s/s_0$  比值也随之升高。难溶电解质的价态越

高(如  $\text{BaSO}_4$ )，此效应也越明显。这种因加入强电解质而使沉淀溶解度增大的效应叫做盐效应(salt effect)。

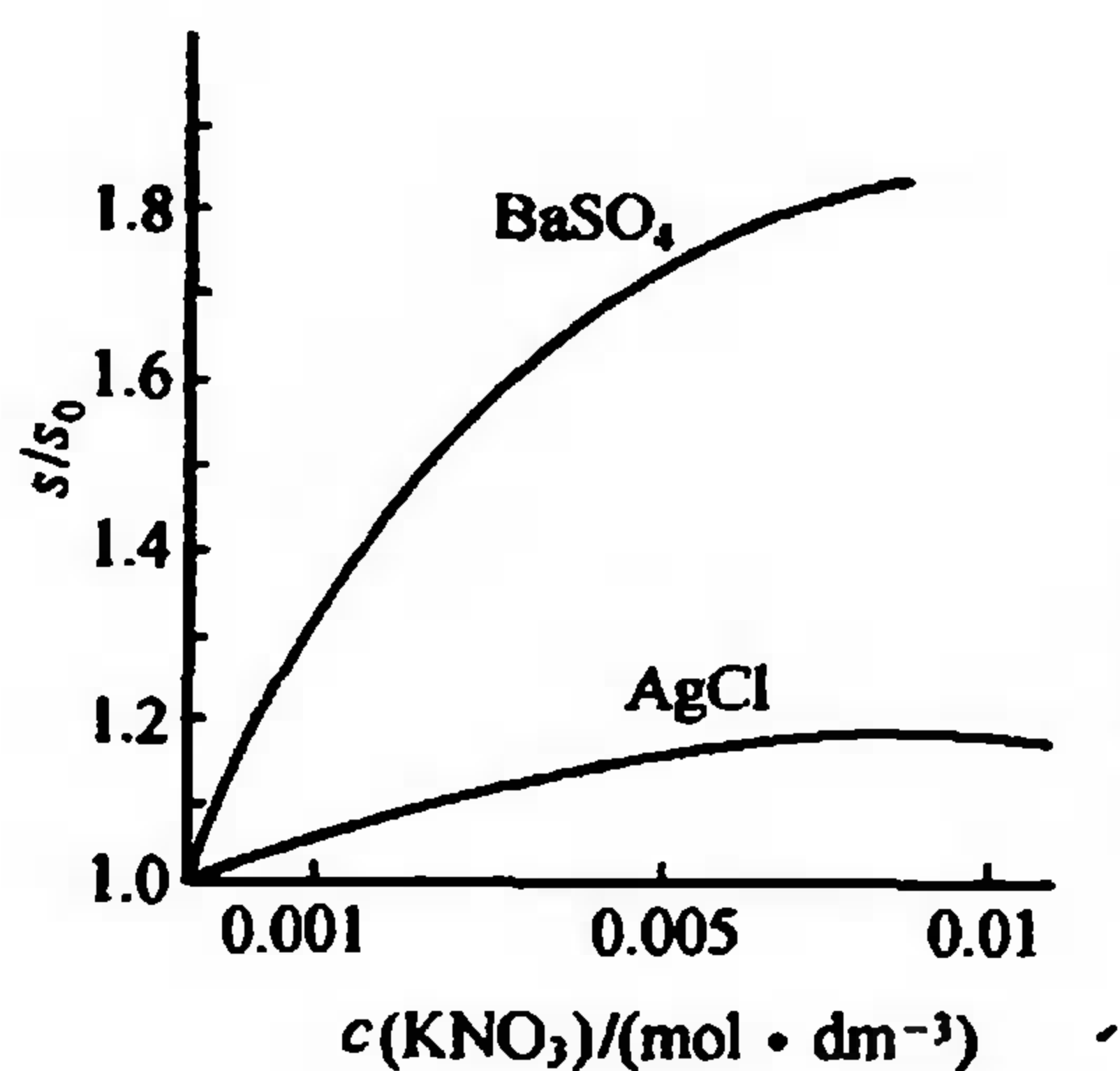


图 9.1 盐效应对  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  溶解度的影响  
( $s_0$  为沉淀在纯水中的溶解度;  $s$  为沉淀在  $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度)

对于盐效应,可作如下定性解释:在加入强电解质后,溶液中离子数目骤增,正负离子的周围都吸引了大量异性电荷离子而形成“离子氛”,束缚了这些离子的自由行动,从而在单位时间里回到晶体的离子数目减小了。所以难溶电解质溶解度就增加了。由于存在这种相互作用力,根据热力学观点,溶度积式中的浓度项在此必须以离子活度( $a$ )来表示,已知离子活度等于离子浓度乘以活度系数( $\gamma$ ),则

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

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]\gamma_{\pm}^2 = K_{sp}$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = \frac{K_{sp}}{\gamma_{\pm}^2}, \quad s = \sqrt{\frac{K_{sp}}{\gamma_{\pm}^2}} \quad (9.2)$$

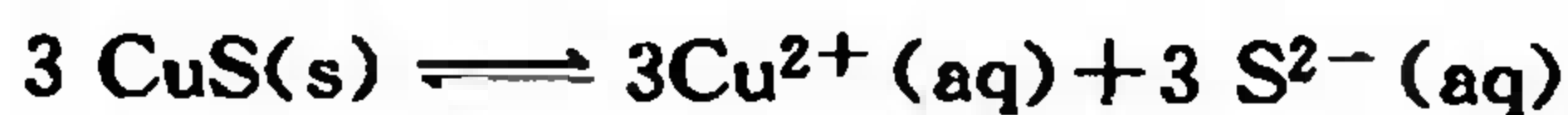
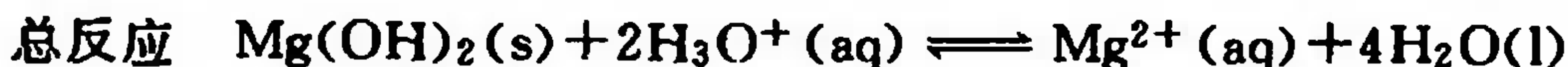
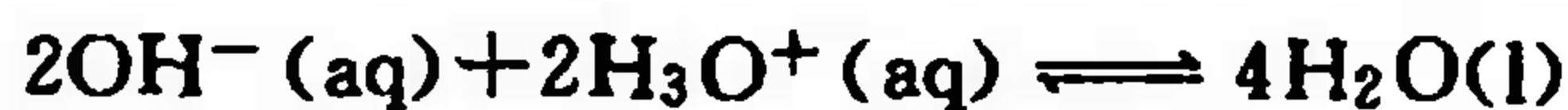
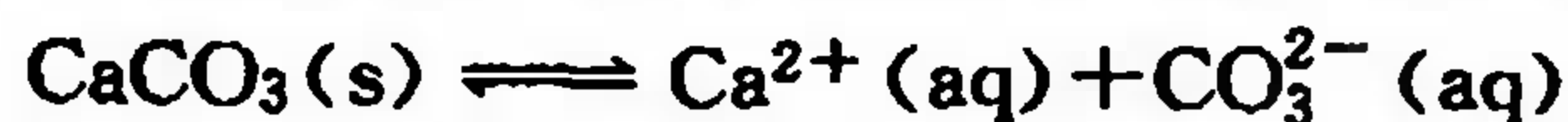
由(9.2)式可见,在一定温度下  $K_{sp}$  是常数,当溶液中加入强电解质后,离子强度( $I$ )增大了,活度系数( $\gamma$ )减小,因此  $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$  的乘积增大,也就是  $\text{AgCl}$  的溶解度增大了。

总之,盐效应和同离子效应是影响沉淀完全度的两个重要因素,但一般盐效应不如同离子效应所起的作用大。这两种效应的机制完全不同,前者是由溶液中离子间物理静电吸引力作用引起的,同离子效应则属于化学作用。在一般计算中,特别在较稀的溶液中不必考虑盐效应。

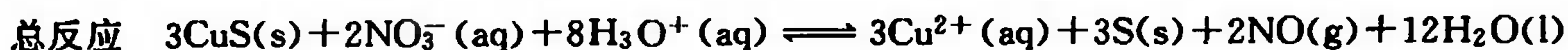
### 9.3 沉淀的溶解

(Dissolution of Precipitation)

向沉淀加入过量溶剂,或加入或更换其他溶剂(溶剂效应),或改变温度(温度效应),都可促使沉淀溶解。此外一些化学反应的发生也可促使沉淀溶解。 $\text{CaCO}_3$  可溶于盐酸,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  既可溶于盐酸又可溶于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中,  $\text{CuS}$  不溶于盐酸而可溶于硝酸,  $\text{AgCl}$  既不溶于稀盐酸也不溶于硝酸却可溶于氨水。这些沉淀的溶解表示为



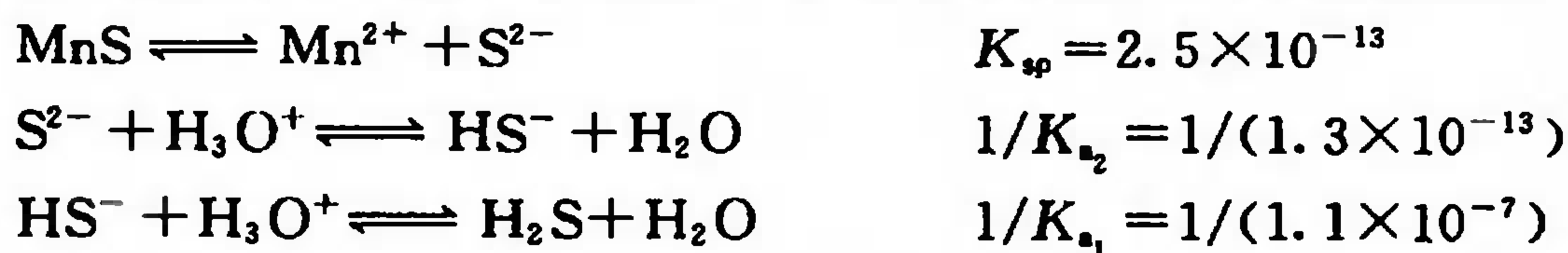
① 本章所指  $K_{sp}$  即标准平衡常数  $K^\ominus$ , 也就是离子强度  $I=0$  时的溶度积。  $I \neq 0$  时, 真实的溶度积要大一些。分析化学手册上有  $K_{sp}(I=0)$ 、 $K_{sp}(I=0.1)$ 、 $K_{sp}(I=0.5)$ 、 $K_{sp}(I=1.0)$  不同的数据。



这些反应的共同特点是:溶液中阳离子或阴离子与加入的试剂发生化学反应而浓度降低,致使平衡向右移动,沉淀溶解。但沉淀溶解的原因各不相同: $\text{CaCO}_3$  的溶解,是由于阴离子  $\text{CO}_3^{2-}$  与强酸结合生成难电离的弱酸  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ;  $\text{CuS}$  的溶解,是借助  $\text{HNO}_3$  的氧化性,将  $\text{S}^{2-}$  氧化成单质硫析出,从而降低了  $[\text{S}^{2-}]$ ;  $\text{AgCl}$  的溶解,则是通过  $\text{Ag}^+$  与  $\text{NH}_3$  生成络合离子  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  而使  $[\text{Ag}^+]$  降低。有关氧化还原和络合反应将在第 10、14 章分别讨论,本节重点讨论用酸溶解沉淀的情况。

例如已知  $\text{MnS}$  和  $\text{CuS}$  的  $K_{sp}$  分别为  $2.5 \times 10^{-13}$  和  $6.3 \times 10^{-36}$ , 前者可溶于盐酸而后者不溶, 如何说明这一实验结果?

MnS 和 CuS 在酸中的溶解,实际上是一个包含了沉淀溶解平衡和酸碱平衡的多重平衡①



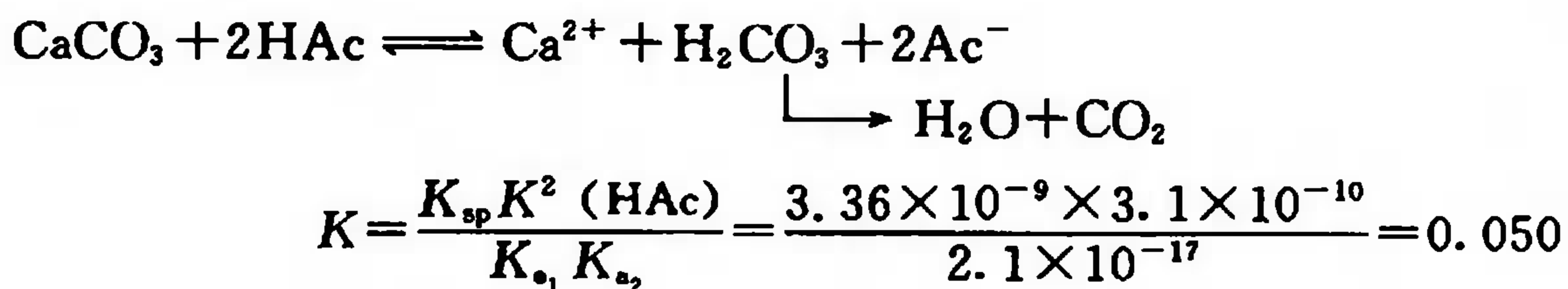
$$K = \frac{K_{sp}}{K_{a_1} K_{a_2}} = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{1.4 \times 10^{-20}} = 1.8 \times 10^7$$

**同理**



这类多重平衡称为酸溶反应,相应的平衡常数称为酸溶平衡常数。 $\text{MnS}$  的酸溶平衡常数相当大,大于  $10^7$  (相当于  $\Delta G^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 所以  $\text{MnS}$  的酸溶反应不仅能自发发生,而且进行得较彻底。同理,  $\text{CuS}$  的酸溶平衡常数很小,小于  $10^{-7}$  (相当于  $\Delta G^\ominus \gg 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 反应几乎不能进行。在这两个酸溶平衡常数表达式中,  $K_{\text{a}_1}$  和  $K_{\text{a}_2}$  是相同的,而两种沉淀的  $K_{\text{sp}}$  不相同,显然,  $K_{\text{sp}}$  越大的沉淀越容易溶于酸。

而对  $\text{CaCO}_3$  和  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  两种沉淀,由实验得知,前者能溶于醋酸而后者不溶。可以用酸溶平衡常数说明:



① 酸溶多重平衡常数可用下列简便方法求得,例如反应  $\text{CuS} + 2\text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$

$$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2} \times \frac{[\text{S}^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{sp}}{K_{a1}K_{a2}}$$





$$K = \frac{K_{\text{sp}} K(\text{HAc})}{K_{\text{a}_2}} = \frac{2.32 \times 10^{-9} \times 1.75 \times 10^{-5}}{1.5 \times 10^{-4}} = 2.7 \times 10^{-10}$$

在这两个酸溶平衡常数表达式中,两种沉淀的  $K_{\text{sp}}$  很相近(分别为  $3.36 \times 10^{-9}$  和  $2.32 \times 10^{-9}$ ),而反应生成的酸的强弱不同,显然,生成的酸  $K_{\text{a}}$  越小,  $K$  越大,沉淀越易溶于酸。 $\text{CaCO}_3$  的酸溶平衡常数虽不大,但因在反应过程中不断放出  $\text{CO}_2$  气体降低了  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的浓度,再加之增加  $\text{HAc}$  浓度,  $\text{CaCO}_3$  是易溶于  $\text{HAc}$  的。 $\text{CaC}_2\text{O}_4$  不溶于  $\text{HAc}$  (酸溶常数  $K \ll 10^{-7}$ ),但却能溶于  $\text{HCl}$  中。

综上所述,酸溶平衡常数  $K$  的大小是由  $K_{\text{sp}}$  和  $K_{\text{a}}$  两个因素决定的,沉淀的  $K_{\text{sp}}$  越大或生成弱酸的  $K_{\text{a}}$  越小,则酸溶反应就进行得越彻底,引用酸溶常数可进行有关沉淀溶解的计算。

**【例 9.5】** 要溶解 0.010 mmol  $\text{MnS}$ ,需用 1.0  $\text{cm}^3$  多大浓度的  $\text{HAc}$ ?



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                        $x$                       0.010                      0.010                      0.020

$$K = \frac{(0.010)^2 (0.020)^2}{x^2} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS}) K^2(\text{HAc})}{K_{\text{a}_1} K_{\text{a}_2}(\text{H}_2\text{S})}$$

$$= \frac{2.5 \times 10^{-13} \times (1.75 \times 10^{-5})^2}{1.4 \times 10^{-20}} = 5.5 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.003, \quad [\text{HAc}] = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

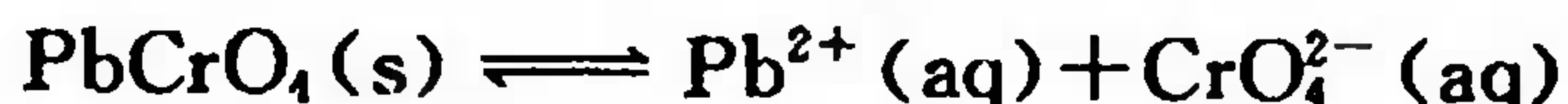
溶解 0.010 mmol  $\text{MnS}$  所需  $\text{HAc}$  的浓度为

$$c(\text{HAc}) = (0.020 + 0.003) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.023 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## 9.4 沉淀的转化

(Transformation of Precipitation)

向盛有黄色  $\text{PbCrO}_4$  沉淀的试管中加入  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液并搅拌之,可以观察到溶液变成淡黄色,沉淀变为黑色。生成的黑色沉淀为  $\text{PbS}$ 。这种由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程称为沉淀的转化。此过程可表示为



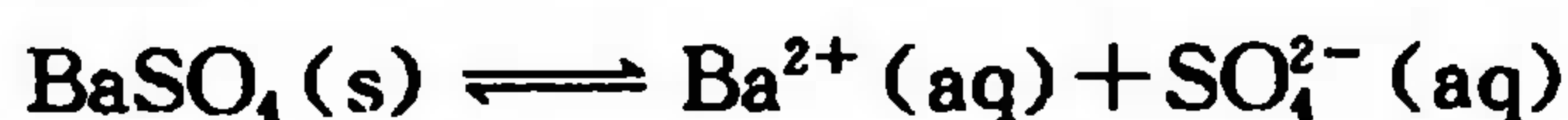
此反应所以能进行,是由于  $\text{PbS}$  的  $K_{\text{sp}}$  ( $8.0 \times 10^{-28}$ ) 比  $\text{PbCrO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$  ( $2.8 \times 10^{-13}$ ) 小得多。这里也可以根据沉淀转化平衡常数的大小来判断转化的可能性,上式的平衡常数

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{S}^{2-}]} = \frac{[\text{Pb}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]}{[\text{Pb}^{2+}][\text{S}^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{PbS})} = \frac{2.8 \times 10^{-13}}{8.0 \times 10^{-28}} = 3.5 \times 10^{14}$$

可见,这个反应不仅能自发进行,而且进行得很彻底。

自然界锶矿石(天青石)的主要成分是  $\text{SrSO}_4$ , 它的  $K_{\text{sp}} = 3.44 \times 10^{-7}$ 。工业生产其他锶盐时,就是先用热的饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液使难溶于酸的  $\text{SrSO}_4$  转化为溶解度更小、但可溶于酸的  $\text{SrCO}_3$  ( $K_{\text{sp}} = 5.60 \times 10^{-10}$ ),然后加盐酸得  $\text{SrCl}_2$ ,加硝酸得  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 。又如,  $\text{BaSO}_4$  沉淀不溶于酸,若用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理却可转化为  $\text{BaCO}_3$  沉淀,它是可溶于  $\text{HCl}$  的,这就使难溶于水的

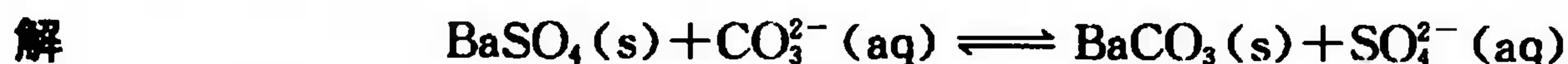
沉淀转入溶液了。



$$K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{BaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{BaCO}_3)} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{2.58 \times 10^{-9}} = \frac{1}{24}$$

这个沉淀转化平衡常数  $K$  并不大,转化不会彻底。但此  $K$  又不是太小,只要设法使  $[\text{CO}_3^{2-}]$  比  $[\text{SO}_4^{2-}]$  大 24 倍以上,这个转化就可能实现。实际操作可用饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理  $\text{BaSO}_4$  沉淀,待搅拌达平衡后,取出上层溶液,然后再加入新鲜饱和的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液,重复处理多次  $\text{BaSO}_4$  可全部转化为  $\text{BaCO}_3$ ; 然后加入  $\text{HCl}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  即转入溶液中。

**【例 9.6】** 有 0.20 mmol 的  $\text{BaSO}_4$  沉淀,每次用 1.0  $\text{cm}^3$  饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液(浓度为  $1.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )处理。若使  $\text{BaSO}_4$  沉淀全部转化到溶液中,需要反复处理几次?



$$\begin{array}{ccc} \text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) & 1.6 - x & x \end{array}$$

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x}{1.6 - x} = \frac{1}{24}, \quad x = 0.064$$

故用新鲜饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液按上法重复处理该量  $\text{BaSO}_4$  沉淀时,每次可转化的  $\text{BaSO}_4$  为 0.064 mmol,那么至少需要 3 次  $[0.20 \text{ mmol}/0.064 \text{ mmol} \cdot \text{次}^{-1} \approx 3 \text{ 次}]$ 。

## 9.5 分步沉淀

(Fractional Precipitation)

上面讨论的沉淀生成和溶解都是针对溶液中只有一种离子或只有一种沉淀的情况。实际上溶液里常常有多种离子在一起,沉淀也可能混有多种化合物。在这种情况下,如何控制一定条件,使一种离子沉淀或溶解,而与其他几种离子分离,这是化工生产和化学实验中经常碰到的又一类问题。在一定条件下,使一种离子先沉淀,而其他离子在另一条件下沉淀的现象叫做分步沉淀或称选择性沉淀(selective precipitation)。相反的过程就应该称为分步溶解或选择性溶解了。

例如,向  $\text{Cl}^-$  和  $\text{I}^-$  浓度均为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中,逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液,哪一种离子先沉淀? 第一种离子沉淀到什么程度,第二种离子才开始沉淀? 为此,需要计算<sup>①</sup>  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgI}$  开始沉淀所需的  $[\text{Ag}^+]$ 。设  $[\text{Ag}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgCl})}{[\text{Cl}^-]}, \quad x = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.77 \times 10^{-8}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{AgI})}{[\text{I}^-]}, \quad x = \frac{8.52 \times 10^{-17}}{0.010} = 8.52 \times 10^{-15}$$

① 假设计算过程都不考虑加入试剂后溶液体积的变化。

因为  $I^-$  开始沉淀所需要的  $Ag^+$  浓度比沉淀  $Cl^-$  所需要的  $Ag^+$  浓度小得多, 显然  $I^-$  先沉淀。当  $Cl^-$  开始沉淀时, 溶液对  $AgCl$  来说已达到饱和, 这时  $[Ag^+]$  同时满足这两个沉淀溶解平衡,

$$\begin{aligned} \text{即} \quad [Ag^+] &= \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]} = \frac{K_{sp}(AgI)}{[I^-]} \\ \frac{[I^-]}{[Cl^-]} &= \frac{K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(AgCl)} = 4.81 \times 10^{-7} \\ [I^-] &= \frac{K_{sp}(AgI)}{K_{sp}(AgCl)} \times [Cl^-] = 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

也就是说, 当  $Cl^-$  开始沉淀时,  $I^-$  早已沉淀“完全” ( $[I^-] \ll 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。

可见对于同类型的沉淀(如 MA 型)来说,  $K_{sp}$  小的先沉淀, 而且溶度积差别越大, 后沉淀离子(上例中的  $Cl^-$ ) 的浓度越小, 分离的效果也就越好。但对于不同类型的沉淀物来说, 因有不同浓度幂次关系, 就不能直接根据  $K_{sp}$  值来判断沉淀的先后次序和分离效果。例如, 用  $AgNO_3$  沉淀  $Cl^-$  和  $CrO_4^{2-}$  (浓度均为  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 开始沉淀时所需  $[Ag^+]$  分别是

$$\begin{aligned} [Ag^+] &= \frac{K_{sp}(AgCl)}{[Cl^-]}, \quad x = \frac{1.77 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8}, \quad [Ag^+] = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ [Ag^+] &= \sqrt{\frac{K_{sp}(Ag_2CrO_4)}{[CrO_4^{2-}]}} \quad y = \sqrt{\frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.010}} = 1.1 \times 10^{-5}, \quad [Ag^+] = 1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

虽然  $Ag_2CrO_4$  的  $K_{sp}$  比  $AgCl$  的小, 但沉淀  $Cl^-$  所需的  $[Ag^+]$  却比沉淀  $CrO_4^{2-}$  所需  $[Ag^+]$  小得多, 在这种情况下, 反而是  $K_{sp}$  大的  $AgCl$  先沉淀。因此更确切的说法应是: 当一种试剂能沉淀溶液中几种离子时, 生成沉淀所需试剂离子浓度越小的越先沉淀; 如果生成各个沉淀所需试剂离子的浓度相差较大, 就能分步沉淀, 从而达到分离目的。当然, 分离效果还与溶液中被沉淀离子的初始浓度有关。

分步沉淀原理用得最多的是硫化物和氢氧化物的分离问题, 下面举例分别讨论之。

### 9.5.1 某些金属硫化物的分步沉淀

在某混合溶液中  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  离子浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 若通入一定量的  $H_2S$  气体, 哪种离子先沉淀? 溶液 pH 应控制在什么范围可以使这两种离子完全分离?

$ZnS$  和  $MnS$  的  $K_{sp}$  分别为  $1.6 \times 10^{-24}$  和  $2.5 \times 10^{-13}$ , 两者相差较大, 所以适当控制  $S^{2-}$  浓度可以使  $Zn^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  分离。在饱和  $H_2S$  水溶液中,  $[H_2S]$  为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 其中  $[S^{2-}]$  随  $[H_3O^+]$  而变, 关系式是

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1} K_{a2} [H_2S]}{[S^{2-}]}} \quad (9.3)$$

式中:  $K_{a1} K_{a2} = 1.4 \times 10^{-20}$ 。设  $MnS$  开始沉淀的  $[S^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Mn^{2+}]}, \quad x = 2.5 \times 10^{-12}$$

此时,  $H_3O^+$  浓度是  $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-20}}{2.5 \times 10^{-12}}} = 2.4 \times 10^{-5}, \quad [H_3O^+] = 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 4.62$$



只要控制溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 略大于 $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (或 pH 略低于 4.62),  $\text{MnS}$  就不会沉淀析出; 但为保证  $\text{ZnS}$  沉淀完全,  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  也不宜太高。若 $[\text{Zn}^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[\text{S}^{2-}]$  和  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  分别是  $x$  和  $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{S}^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[\text{Zn}^{2+}]}, \quad x = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-18}$$

$$y = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-21}}{1.6 \times 10^{-18}}} = 3.0 \times 10^{-2}, \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = 3.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \quad \text{pH} = 1.52$$

由此可见, 只要将溶液中 pH 控制在 1.52~4.62 之间, 就能保证  $\text{ZnS}$  沉淀完全, 而  $\text{MnS}$  又不致析出。实验室分离两者的最佳 pH 是在 3.5 左右。

此外, 在  $\text{ZnS}$  沉淀的同时还不断放出  $\text{H}^+$ , 酸度增高会影响  $\text{ZnS}$  的沉淀完全。



因此在实际工作中必须加入缓冲溶液来控制酸度。

按上述方法, 可计算不同浓度金属离子生成硫化物沉淀的 pH, 结果列于表 9.2 中。以 pH 为横坐标, 各金属浓度的对数为纵坐标<sup>①</sup>, 可以绘制出金属硫化物的溶解度-pH 关系图(图 9.2)。

表 9.2 一些难溶金属硫化物在不同浓度时沉淀的 pH

沉淀的 pH 离子	离子浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$							金属硫化物的 $K_{sp}$
		$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	
$\text{Zn}^{2+}$		-0.98	-0.48	0.02	0.52	1.02	1.52	$1.6 \times 10^{-24}$
$\text{Ni}^{2+}$		1.68	2.18	2.68	3.18	3.68	4.18	$3.2 \times 10^{-19}$
$\text{Fe}^{2+}$		2.33	2.83	3.33	3.83	4.33	4.83	$6.3 \times 10^{-18}$
$\text{Mn}^{2+}$ *		4.62	5.12	5.62	6.12	6.62	7.12	$2.5 \times 10^{-13}$

\*  $\text{MnS}$  沉淀的 pH 范围接近中性溶液 ( $\text{pH} > 5$ ), 按上法计算的 pH 与实验值相差较大

由图 9.2 可知各金属硫化物沉淀完全的 pH 以及分离两种离子所需要控制的 pH 范围, 图中曲线上的任意一点代表该金属硫化物与溶液所处的平衡状态: 表示该 pH 时, 该硫化物溶解度, 或在此离子浓度时, 硫化物开始沉淀的 pH。曲线的右方为该硫化物的沉淀区, 在该区域内溶液中  $\text{M}^{n+}$  和  $\text{S}^{2-}$  离子生成沉淀; 曲线的左方则为沉淀溶解区, 在此区域内金属硫化物溶解为  $\text{S}^{2-}$  离子及相应金属离子。

① 由下列简单推导, 可以导出  $\lg[\text{M}^{n+}]$ -pH 直线关系: 以金属 2 价离子生成硫化物为例, 得斜率为 2 的直线方程

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[\text{S}^{2-}]} \quad \text{和} \quad [\text{S}^{2-}] = \frac{[\text{H}_2\text{S}]K_{a_1}K_{a_2}}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$$

以右式代入左式中, 得

$$[\text{M}^{2+}] = \frac{K_{sp}[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_2\text{S}]}$$

$$\lg[\text{M}^{2+}] = +2 \times \lg[\text{H}_3\text{O}^+] + \lg \frac{K_{sp}}{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_2\text{S}]} = -2\text{pH} + h, \quad h = \lg \frac{K_{sp}}{K_{a_1}K_{a_2}[\text{H}_2\text{S}]}$$

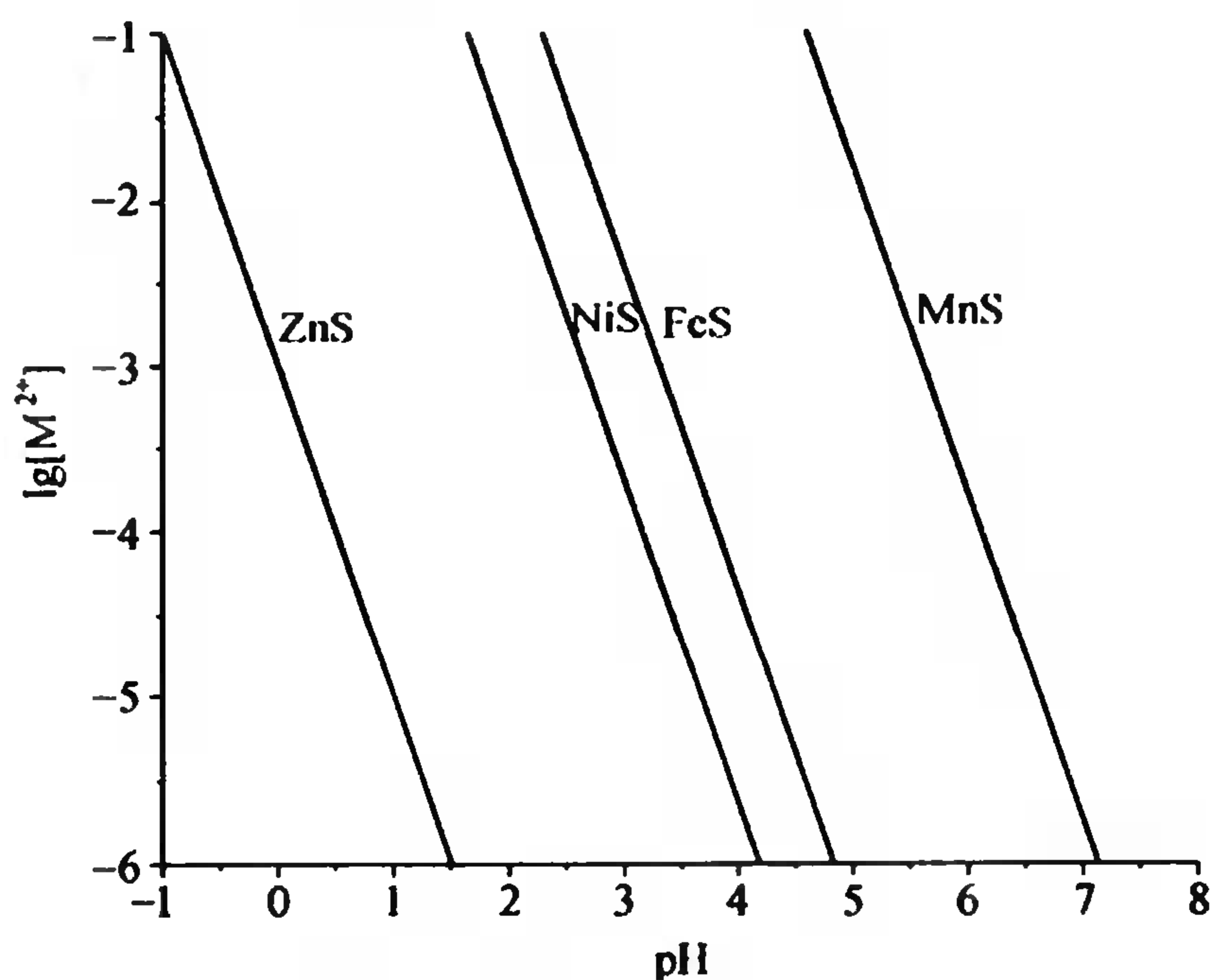


图 9.2 一些金属硫化物的溶解度与 pH 关系图

### 9.5.2 金属氢氧化物的分步沉淀

【例 9.7】 若某酸性溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  离子浓度都是  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 它们都可以生成氢氧化物沉淀, 根据它们的  $K_{\text{sp}}$  也可计算出两者分离的 pH 范围。

解 根据  $K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2.79 \times 10^{-39}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  开始沉淀的  $[\text{OH}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{3+}]}} \quad x = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 6.5 \times 10^{-13}$$

$$\text{pOH} = 12.19, \quad \text{pH} = 1.81$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  完全沉淀的  $[\text{OH}^-] = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 1.4 \times 10^{-11}, \quad \text{pOH} = 10.85, \quad \text{pH} = 3.15$$

根据  $K_{\text{sp}}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.61 \times 10^{-12}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  开始沉淀的  $[\text{OH}^-] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} \quad x = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 2.4 \times 10^{-5}, \quad \text{pOH} = 4.62, \quad \text{pH} = 9.38$$

$\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀完全的  $[\text{OH}^-] = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt{\frac{5.6 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 2.4 \times 10^{-3}, \quad \text{pOH} = 2.62, \quad \text{pH} = 11.38$$

由此可见, 只要控制 pH 在 3.2~9.4 之间就可使  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀完全, 而  $\text{Mg}^{2+}$  不沉淀; 若控制  $\text{pH} < 1.8$ , 两者均不沉淀; 而当  $\text{pH} > 11.4$  时, 它们都完全沉淀。

同样, 可以计算出其他难溶金属氢氧化物在不同浓度时沉淀的 pH。图 9.3 为一些金属氢氧化物溶解度与 pH 关系图。

由图 9.3 可见, 如果铁以  $\text{Fe}^{2+}$  形式存在,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  完全沉淀的 pH 范围与其他一些二价金属

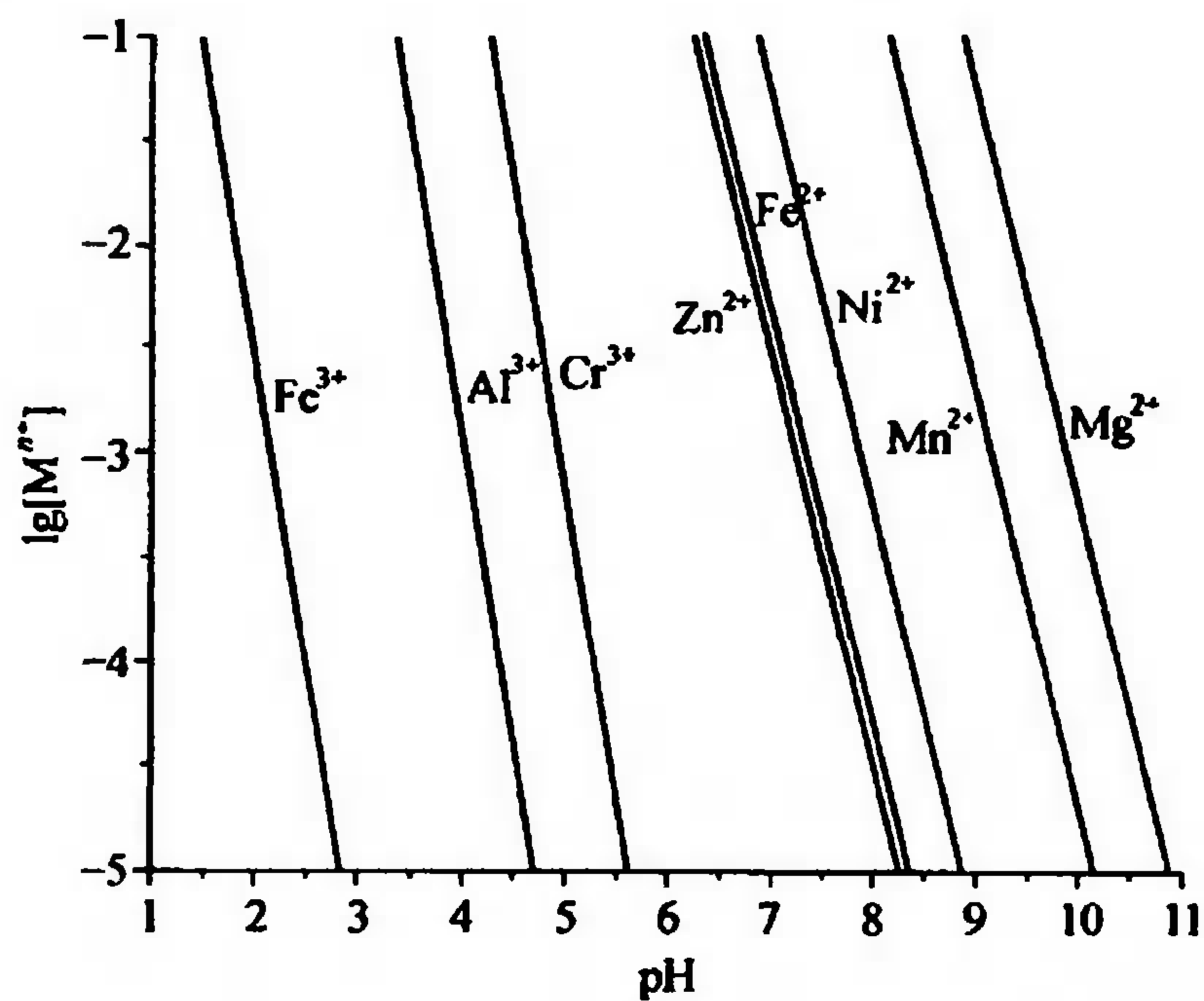


图 9.3 一些金属氢氧化物的溶解度-pH 关系图

离子极相近,难以沉淀分离;而  $\text{Fe}^{3+}$  的沉淀范围,则和其他离子相差较多。因此要从溶液中分离杂质铁,往往在沉淀以前先用  $\text{H}_2\text{O}_2$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$ ,然后调节溶液 pH 至  $\approx 4$ ,铁就以  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  形式完全沉淀,而其他金属离子仍留在溶液之中。但需注意,实际工作中溶液的情况一般比较复杂,碱式盐的生成、氢氧化物的聚合等,都会使实际沉淀的 pH 与理论计算值有一定出入(见表 9.3),这就需要通过实验来确定各金属离子最适合的分离条件。

表 9.3 一些常见金属氢氧化物沉淀的 pH

金属氢氧化物	开始沉淀的 pH ( $[\text{M}^{n+}] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	接近完全沉淀的 pH ( $[\text{M}^{n+}] = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	氢氧化物的 $K_{sp}$
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1.8 (2.2)*	2.8 (4)	$2.79 \times 10^{-39}$
$\text{Al}(\text{OH})_3$	3.7 (3.8)	4.7 (6)	$1.3 \times 10^{-33}$
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	4.6 (5.0)	5.6 (8)	$6.3 \times 10^{-31}$
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	6.7 (6.8)	8.2 (9)	$3 \times 10^{-17}$
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	6.8 (5.8)	8.3 (7)	$4.87 \times 10^{-17}$
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	7.4 (7.2)	8.9 (9)	$5.48 \times 10^{-16}$
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	8.6 (8.3)	10.1 (10)	$1.9 \times 10^{-13}$
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9.4 (10.6)	10.9 (12)	$5.61 \times 10^{-12}$

\* 括号内为实际沉淀的 pH

小 结

沉淀溶解平衡的平衡常数称为溶度积( $K_{sp}$ )。难溶电解质的  $K_{sp}$  数据通常由热力学数据进行求算,也可以通过测定难溶电解质饱和溶液中相应离子浓度而求得。

根据溶液中离子浓度乘积与溶度积的关系,可以判断沉淀的生成和溶解。同离子效应使沉淀更趋完全。盐效应使沉淀的溶解度有所增大。沉淀的溶解往往和酸碱平衡、氧化还原平



衡、络合平衡相联系,故实际的沉淀溶解平衡属于多重平衡。本章重点讨论了酸碱平衡和沉淀平衡的联系。

混合溶液中的金属离子随其  $K_{sp}$  数据的不同,可以分步沉淀。经常利用分步沉淀来分离某些金属离子。例如各难溶金属的硫化物或氢氧化物的  $K_{sp}$  数据一般彼此差别较大,通过调节溶液 pH,以控制  $\text{OH}^-$  及  $\text{S}^{2-}$  浓度,即能有效地分离各种离子。由难溶物的  $\lg[M^{n+}]$ -pH 曲线可以找出进行沉淀分离的 pH 范围。这种图形对理论研究与实际应用均有参考价值。

### 课 外 读 物

- [1] 徐徽.“关于难溶无机盐的溶解度与溶度积”,化学通报,1992(2)43
- [2] 张永安.“由溶度积计算溶解度问题的商榷”,化学教育,1984(3)49
- [3] 严宣申,王长富.“反应平衡常数的某些应用”,化学教育,1983(2)6

### 思 考 题

1. 写出下列平衡的  $K_{sp}$  表达式。

- (1)  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
- (2)  $\text{Hg}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}(\text{aq}) + \text{C}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq})$
- (3)  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s}) \rightleftharpoons 3\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{PO}_4^{3-}(\text{aq})$

2. 下列各种说法是否正确,为什么?

- (1) 两种难溶电解质,其中  $K_{sp}$  较大者,溶解度也较大。
- (2)  $\text{MgCO}_3$  的溶度积  $K_{sp} = 6.82 \times 10^{-6}$ ,这意味着在所有含  $\text{MgCO}_3$  的溶液中,  $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$ , 而且  $[\text{Mg}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6.82 \times 10^{-6}$ 。
- (3) 室温下,在任何  $\text{CaF}_2$  水溶液中,  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  离子浓度的乘积都等于  $\text{CaF}_2$  的  $K_{sp}$  (不考虑有无  $\text{CaF}^+$  离子的存在)。

3. 根据  $[\text{Ag}^+]$  逐渐增加的次序,排列下列饱和溶液(不用计算,粗略估计)。

化合物	$\text{Ag}_2\text{SO}_4$	$\text{Ag}_2\text{CO}_3$	$\text{AgCl}$	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgI}$
$K_{sp}$	$1.20 \times 10^{-5}$	$8.46 \times 10^{-12}$	$1.77 \times 10^{-10}$	—	$8.52 \times 10^{-17}$

4. 对于下列事实,予以解释。

- (1)  $\text{CaSO}_4$  在水中比在  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$  中溶解得更多;
- (2)  $\text{CaSO}_4$  在  $\text{KNO}_3$  溶液中比在纯水中溶解得更多;
- (3)  $\text{CaSO}_4$  在  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液中比在纯水中溶解得少。

5. 向含有大量固体  $\text{AgI}$  的饱和水溶液中:(1) 加入  $\text{AgNO}_3$ , (2) 加入  $\text{NaI}$ , (3) 加入更多的固体  $\text{AgI}$ , (4) 再加入一些水, (5) 升高温度。在上述各种情况下,沉淀溶解平衡向什么方向移动? 溶液中  $[\text{Ag}^+]$  和  $[\text{I}^-]$  是增加还是减少?  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  离子浓度的乘积是否变化?

6. 何谓“沉淀完全”,沉淀完全时溶液中被沉淀离子的浓度是否等于零? 怎样才算达到沉淀完全的标准? 为什么?

7. 试举例说明要使沉淀溶解,可采取哪些措施? 为什么? 有些难溶弱酸盐为什么不能溶于强酸?

8.  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  沉淀很容易转化成  $\text{AgCl}$  沉淀,  $\text{BaSO}_4$  沉淀转化成  $\text{BaCO}_3$  沉淀比较困难,而  $\text{AgI}$  沉淀—

步直接转化成 AgCl 几乎不可能, 这是为什么?

9. 分步沉淀在什么情况下才可以实现? (1) 用通入  $\text{H}_2\text{S}$  生成硫化物沉淀的办法能否将混合溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Pb}^{2+}$  分离? (2) 将氨水加入含有杂质  $\text{Fe}^{3+}$  的  $\text{MgCl}_2$  溶液中, 为什么 pH 需调到  $\approx 4$  并加热溶液方能除去杂质  $\text{Fe}^{3+}$  离子, pH 太高或太低时各有什么影响?

10. 在金属离子沉淀-溶解图(图 9.2)中  $\text{M}^{n+}$  离子浓度和 pH 处于硫化物沉淀区时, 试描述沉淀发生过程中  $[\text{M}^{n+}]$  和 pH 的变化情况, 如  $\text{M}^{n+}$  离子浓度和 pH 处于沉淀溶解区, 试描述沉淀溶解过程中  $[\text{M}^{n+}]$  和 pH 的变化情况。

## 习 题

本章习题的计算过程中一般不考虑离子的副反应及混合时的体积效应, 并且设溶液密度等于水密度。

9.1 根据下列物质在  $25^\circ\text{C}$  时的溶解度求溶度积。

(1)  $\text{PbI}_2$  在纯水中的溶解度为  $7.64 \times 10^{-2} \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ 。

(2)  $\text{BaCrO}_4$  在纯水中的溶解度为  $2.91 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{dm}^3 \text{ H}_2\text{O}$ 。

9.2 根据下列各物质的  $K_{\text{sp}}$  数据, 求溶解度( $s$ )。

(1)  $\text{BaCO}_3$ ,  $K_{\text{sp}} = 2.58 \times 10^{-9}$  ( $s$  分别用  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  与  $\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$  表示)。

(2)  $\text{PbF}_2$ ,  $K_{\text{sp}} = 3.3 \times 10^{-8}$  ( $s$  以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示)。

(3)  $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $K_{\text{sp}} = 9.8 \times 10^{-26}$  ( $s$  以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示, 沉淀物电离生成  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  络离子)。

9.3 当  $\text{SrCO}_3$  固体在 pH 为 8.60 的缓冲液中达平衡后, 溶液中  $[\text{Sr}^{2+}] = 2.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 试计算  $\text{SrCO}_3$  的溶度积。

9.4 室温下  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积是  $5.61 \times 10^{-12}$ 。若  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在饱和溶液中完全电离, 试计算:

(1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水中溶解度及  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{OH}^-$  的浓度。

(2) 在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液中  $\text{Mg}^{2+}$  的浓度。

(3)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{MgCl}_2$  溶液中的溶解度。

9.5  $1.00 \text{ cm}^3$   $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{AgNO}_3$  和  $99.0 \text{ cm}^3$   $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{KCl}$  溶液混合, 能否析出沉淀? 沉淀后溶液中的  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  浓度各是多少?

9.6 在  $100 \text{ cm}^3$   $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{MnCl}_2$  溶液中加入  $100 \text{ cm}^3$  含有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  溶液, 计算在氨水中含有多少  $\text{NH}_4\text{Cl}$  才不致生成  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀?

9.7 现有一浓度为  $c$  的  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  水溶液, 已知 3 价铁水合离子  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  是一个  $\text{p}K_{\text{s}} = 2.20$  的弱酸。试问当浓度  $c$  为何值时, 恰好有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀析出?

9.8 当  $\text{H}_2\text{S}$  气通入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HAc}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$  混合溶液达饱和时, 是否有硫化物沉淀生成(饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水的  $\text{H}_2\text{S}$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )?

9.9 往  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  生成  $\text{CdS}$  沉淀, 要使溶液中所剩  $\text{Cd}^{2+}$  浓度不超过  $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 计算溶液允许的最大酸度。

9.10 在下列溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和, 计算溶液中残留的  $\text{Cu}^{2+}$  离子浓度。

(1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$ 。

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CuSO}_4$  和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{HCl}$ 。

(提示: 要考虑反应  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuS} + 2\text{H}_3\text{O}^+$  和  $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$ )

9.11 分别计算下列各反应的多重平衡常数, 并讨论反应的方向。



9.12 已知  $\text{CdS}$  的  $K_{\text{sp}} = 8.0 \times 10^{-27}$ , 求:

(1)  $\text{CdS}$  在稀硫酸中酸溶反应的  $K$ ;

(2) 某溶液中  $\text{H}_2\text{S}$  的起始浓度是  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度为  $0.30 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求  $\text{CdS}$  在该溶液中的溶解度;

(3) 若  $\text{Cd}^{2+}$  浓度是  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 在(2)的条件下溶液中  $\text{Cd}^{2+}$  将有多少沉淀?

9.13  $\text{CaCO}_3$  能溶解于  $\text{HAc}$  中, 设沉淀溶解达平衡时  $[\text{HAc}]$  为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。已知在室温下, 反应产物  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的饱和浓度为  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求在  $1.0 \text{ dm}^3$  溶液中能溶解多少  $\text{CaCO}_3$ ?  $\text{HAc}$  起始浓度为多少?

9.14  $\text{AgI}$  分别用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理, 沉淀能不能转化? 为什么?

9.15 向  $0.250 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaCl}$  和  $0.0022 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KBr}$  的混合溶液中慢慢加入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ AgNO}_3$  溶液。

(1) 哪种化合物先沉淀出来?

(2)  $\text{Cl}^-$  和  $\text{Br}^-$  离子能否通过分步沉淀得到有效分离?

9.16 向含有  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液(离子浓度均为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )中通入  $\text{H}_2\text{S}$  至饱和以分离  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{pH}$  应控制在什么范围?

9.17  $100 \text{ cm}^3$  溶液中含有  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaI}$ 、 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaBr}$  及  $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$  的  $\text{NaCl}$ , 若将  $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$   $\text{AgNO}_3$  加入其中(设溶液体积不变), 则最后溶液中残留的  $\text{I}^-$  浓度是多少?

9.18 牙形石是一种微形古生物遗体, 主要成分为  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 一般混杂于灰岩(主要成分为  $\text{CaCO}_3$ ) 之中, 为了去除灰岩显示出牙形石的形态, 进而分析当时的地层环境, 一般是选用过量  $\text{HAc}$  而不选用过量  $\text{HCl}$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液来处理有关的样品, 用有关反应的平衡常数, 说明选用  $\text{HAc}$  处理样品的合理性。



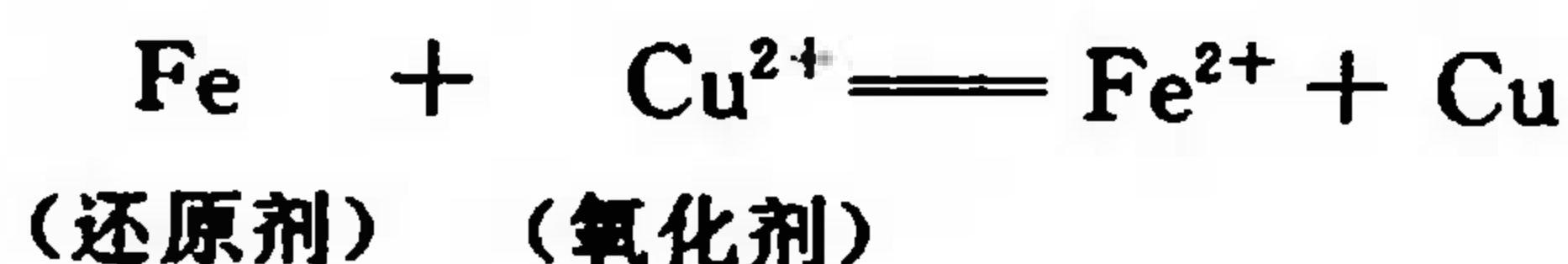
## 第 10 章 氧化还原·电化学

- 10.1 氧化数和氧化还原方程式的配平
- 10.2 电池的电动势和电极电势
- 10.3 标准电极电势和氧化还原平衡
- 10.4 电极电势的间接计算
- 10.5 浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式
- 10.6 由电势测定求  $K_{sp}$  或 pH
- 10.7 分解电势和超电势
- 10.8 化学电源

在 18 世纪末,人们把与氧化合的反应叫氧化反应,而把从氧化物夺取氧的反应叫还原反应。到 19 世纪中,有了化合价的概念,人们把化合价升高的过程叫氧化,把化合价降低的过程叫还原。20 世纪初,由于建立了化合价的电子理论,人们把失电子的过程叫氧化,得电子的过程叫还原。例如



这两个式子代表氧化、还原半反应,两个半反应组成氧化还原反应



它代表铁片和硫酸铜溶液发生置换反应生成硫酸亚铁和金属铜的离子反应方程式。反应过程中电子由 Fe 转移给  $\text{Cu}^{2+}$ , Fe 失去电子是还原剂,  $\text{Cu}^{2+}$  得到电子是氧化剂。有失电子的一方,便有得电子的一方,电子的得失一定同时发生,或者说氧化和还原一定同时发生。物质氧化态和还原态的共轭关系和酸碱共轭关系相似



前者为电子的转移,后者为质子的转移。有失质子的一方,便有得质子的一方,质子的得和失也同时发生。有些氧化还原反应,如  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ , 氯元素失去电子,但并没有完全失去对该电子的控制,称为电子偏移。

凡涉及有电子转移或偏移的反应就是氧化还原反应,这些电子若能顺一定方向运动便成电流。利用自发氧化还原反应产生电流的装置叫原电池;利用电流促使非自发氧化还原反应发生的装置叫电解电池。原电池和电解电池统称为化学电池。研究化学电池中氧化还原反应过程以及化学能和电能相互变换规律的化学分支叫电化学。

本章首先复习氧化还原反应的基本概念及氧化还原反应方程式的配平。然后着重讨论水溶液中衡量物质氧化还原能力强弱的“电极电势”概念及其应用。最后介绍一些与实用化学电源及电解电镀有关的知识。

## 10.1 氧化数和氧化还原方程式的配平

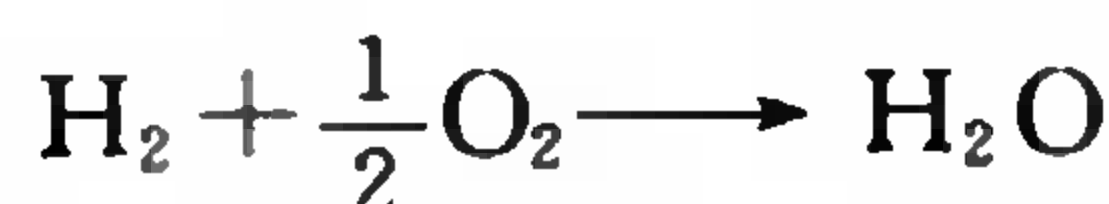
(Oxidation Number and Balancing of Oxidation-Reduction Equation)

### 10.1.1 氧化数

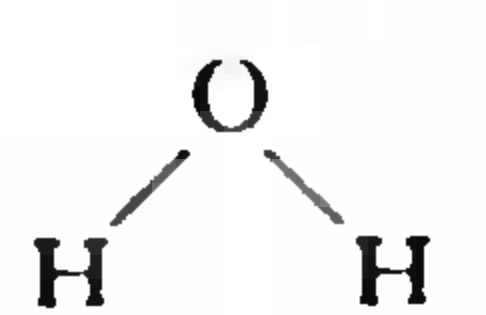
氧化还原是一类有电子转移的反应,要配平氧化还原反应方程式,就需要知道反应过程中电子转移的关系。如下述反应:



1 mol Fe 原子失去 2 mol 电子,同时 1 mol  $\text{Cu}^{2+}$  就得到 2 mol 电子。但在  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  的反应里,电子的得失关系就不那么明显

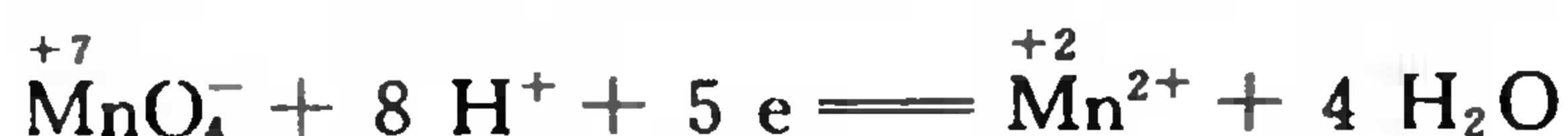


在反应过程中,1个氧原子(半个氧分子)分别和2个氢原子形成2个共价单键(见左下式)。



每个 O—H 键含有 1 对成键电子,由于氧的电负性<sup>①</sup>大于氢,所以这对成键电子偏离 H 而靠近 O,就这对成键电子的归属而言,人为地算它归于氧。由此,可看做 H 原子失去 1 个电子,而 O 原子则得到 2 个电子。人们把反映电子转移和偏移的电子数称为**氧化数**,在  $\text{H}_2\text{O}$  分子中 H 的氧化数为+1, O 的氧化数为-2,并把氧化数升高的过程叫氧化,氧化数降低的过程叫还原。现用氧化数概念观察  $\text{KMnO}_4$  中各元素的情况: $\text{KMnO}_4$  由  $\text{K}^+$  和  $\text{MnO}_4^-$  组成,钾离子中 K 的氧化数为+1;而在  $\text{MnO}_4^-$  中, Mn 原子周围共有 8 个电子(包括 Mn 的 7 个价电子和 K 贡献的 1 个电子),因为氧的电负性比锰大得多,所以这 8 个电子都偏离 Mn 而靠近 O,虽并没有  $\text{Mn}^{7+}$  离子的存在,但是表明 7 个价电子偏离了 Mn。也可以说在  $\text{MnO}_4^-$  中 Mn 的氧化数为+7, O 的氧化数为-2。同理,在  $\text{MnO}_2$  中 Mn 的氧化数为+4,而在  $\text{MnCl}_2$  中 Mn 的氧化数为+2。

必须注意,氧化数概念并非纯属人为的形式规定,而是有实验根据的。电化学实验证明 1 mol  $\text{MnO}_4^-$  还原为  $\text{MnO}_2$  时,需要得到 3 mol 电子;而还原为  $\text{Mn}^{2+}$  时,则需得到 5 mol 电子



1 mol Mn 的氧化数由+7降为+4,需获得 3 mol 电子;而由+7降为+2时,则需获得 5 mol 电子。由此可见,氧化数反映了元素所处的氧化状态,所以氧化数也叫**氧化态**<sup>②</sup>。反应过程中氧化数的变化表明氧化剂还原剂电子转移或偏移关系。总之,氧化数代表化合物里电子转移和成键电子对偏移情况,在应用氧化数概念时,须遵循以下几条原则:

(1) 在单质中元素的氧化数等于零,因为原子间成键电子并不偏离一个原子而靠近另一个原子。

① 电负性是分子中原子对成键电子吸引能力相对大小的量度,详见 11.6.4 节。各元素的电负性数据,参见附录 D.5。

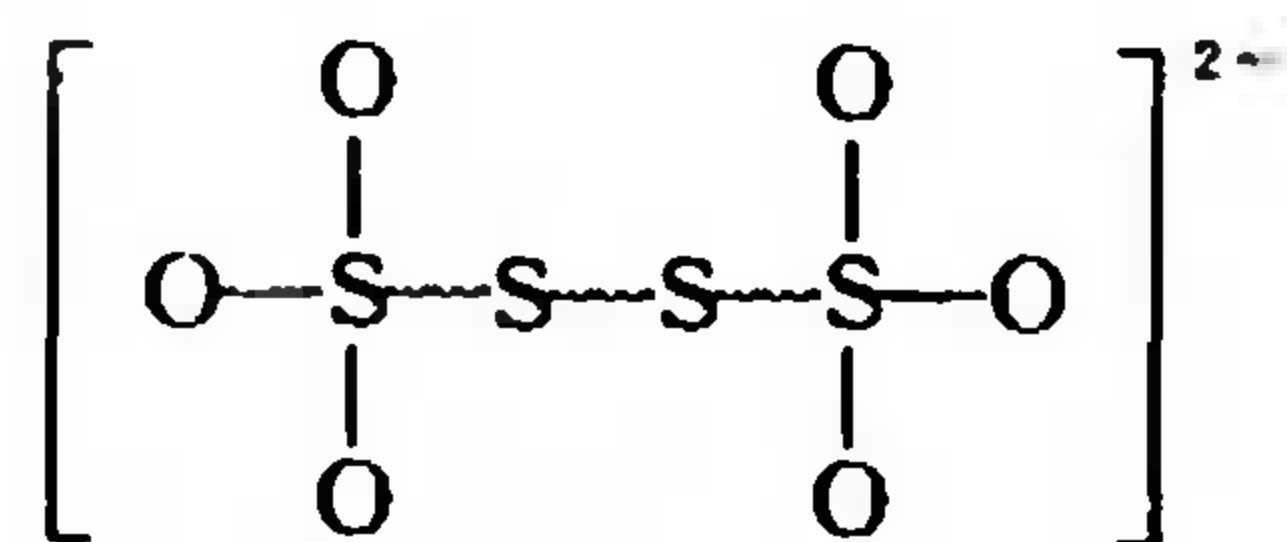
② 人们习惯用  $\text{Mn}(\text{VII})$ 、 $\text{Mn}(\text{II})$  等代表 Mn 元素的氧化态为+7或+2。表明氧化数时,正、负号放在数字之前;表明离子电荷数时,正、负号放在数字之后,如 Mn 的氧化数为+2或  $\text{Mn}^{2+}$  等。

(2) 在二元离子化合物中,各元素的氧化数和离子的电荷数相一致。如  $\text{CaF}_2$  由  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{F}^-$  组成,其中 Ca 的氧化数为+2,而 F 为-1。

(3) 在共价化合物中,成键电子对总是向电负性大的元素靠近,所以电负性最大的 F 元素氧化数总是一1,电负性次大的 O 元素一般为-2,最常见的 H 元素一般为+1;然后按照化合物中各元素氧化数的代数和等于零(即整个分子必定电中性)的原则来确定其他元素的氧化数。如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中, H 氧化数为+1, O 为-2, S 则为+6;而在  $\text{H}_2\text{SO}_3$  中, S 的氧化数则为+4。

氧元素的氧化数一般都是-2,也有少数例外。如在  $\text{OF}_2$  分子中,由于 F 的电负性大于 O,所以当 F 的氧化数为-1时, O 的氧化数为+2。又如在  $\text{Na}_2\text{O}_2$  中 Na 元素电负性小于 O,所以 Na 的氧化数为+1时, O 的氧化数为-1,因为过氧化钠由  $\text{Na}^+$  和  $\text{O}_2^{2-}$  组成,过氧离子既然由两个氧原子结合为-2价离子,那么 O 元素的氧化数应为-1。氢元素的氧化数一般为+1,但化合物  $\text{NaH}$  由  $\text{Na}^+$  和  $\text{H}^-$  组成,此时 H 的氧化数为-1。

此外,氧化数不一定是整数,如在  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (连四硫酸钠)中 Na 的氧化数为+1, O 为-2, S 则为+2.5。 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  的结构式为



式中有4个相连的 S 原子,位于中间的2个 S 原子左右都以 S-S 键相连接,而 S-S 键上的成键电子对不偏不移,所以氧化数为零;而两侧的2个 S 的氧化数为+5<sup>①</sup>,所以4个 S 平均而言氧化数就等于+2.5。把  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  离子中 S 的氧化数看做+2.5的合理性,可用以下典型的定量反应印证。



在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (硫代硫酸钠)中 S 的氧化数为+2,当 2 mol  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  生成 1 mol  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (其中 S 的氧化数为+2.5)时,共失去 2 mol 电子,这 2 mol 电子恰好转移给 1 mol  $\text{I}_2$ ,使它变为  $\text{I}^-$ 。这是经典定量分析方法“碘量法”的基本反应。

中学化学课本用元素化合价的升降表示氧化还原反应中电子的转移情况,那里的化合价其实就是指氧化数。化合价的经典概念是对元素基本性质的描述,表明原子间的结合能力,如一个氢原子只能和一个其他原子结合,化合价为1,而一个氧原子可以和2个其他原子相结合,化合价则为2,在  $\text{Cu}_2\text{O}$  中 Cu 的化合价为1,而在  $\text{CuO}$  中 Cu 的化合价则为2。随化学科学的发展,化合价的概念发生了分化和深化。在有机化学中,把化合价和化学键联系在一起,如碳有4个共价键就是4价,氮有3个共价键, N 是3价, O 是2价, H 是1价,共价概念在有机化学中有广泛应用,使人们认识了千百万种有机化合物的结构。在无机化学的研究中引入了氧化数(也叫氧化态)概念,这也和化学键有联系,在离子化合物中,离子的电荷数就是氧化数,也叫电价数,有正负之分,如  $\text{NaCl}$  中 Na 为+1, Cl 为-1,在  $\text{CaF}_2$  中 Ca 为+2, F 为-1。在无机共价化合物中,则按各元素电负性的大小,成键电子对的偏移及整个分子电中性等原则判定氧化数。一种元素可能存在多种氧化态并与其在周期表中的位置密切相关,最高氧化态、最低氧化态都由其族数所决定,了解各元素的常见氧化态情况,对系统掌握无机化学知识颇为有益,详见第15章。在研究

① 这两个硫原子各有3个 S-O 键,即每个硫原子周围有6个电子偏离 S,但其中有1个电子来自钠原子的贡献,所以可认为这两个硫有5个电子偏离,两个硫原子的氧化数为+5。



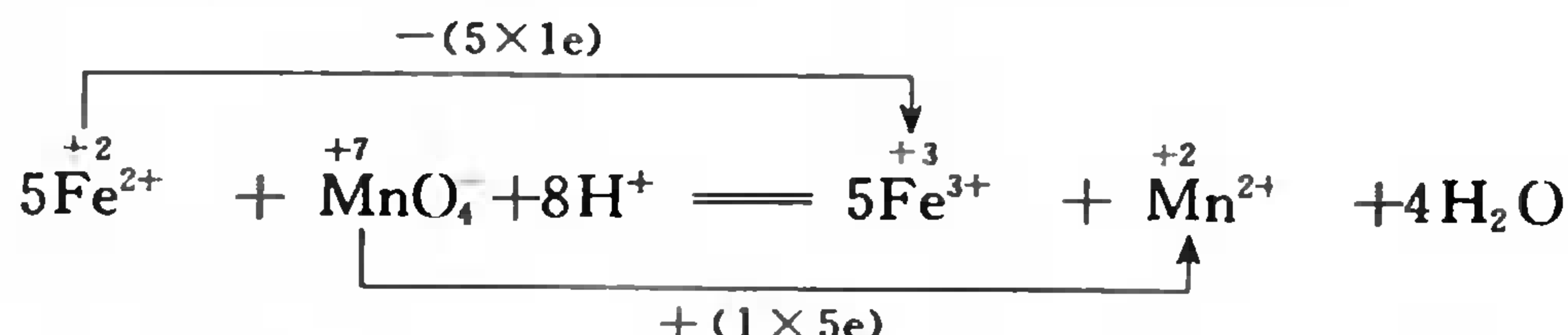
配位化学时还有配位数,也属化合价概念,在研究复杂的金属有机化合物、原子簇化合物时,还有一些新的观念,这些是后续课程的内容了。

### 10.1.2 氧化还原方程式的配平

中学已学过氧化还原反应方程式的配平,这里仅举例说明应注意的几个问题。用氧化数升降的方法来配平氧化还原反应方程式,分3个步骤:(i) 根据实验现象确定生成物并注明反应条件;(ii) 确定有关元素氧化数的变化;(iii) 按氧化和还原同时发生,电子得失数目必须相等的原则进行配平。水溶液反应根据实际情况用  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等配平 H 和 O 元素。若写离子方程式时,还要注意电荷的配平。

#### 1. 根据实验现象确定生成物,并注明反应条件

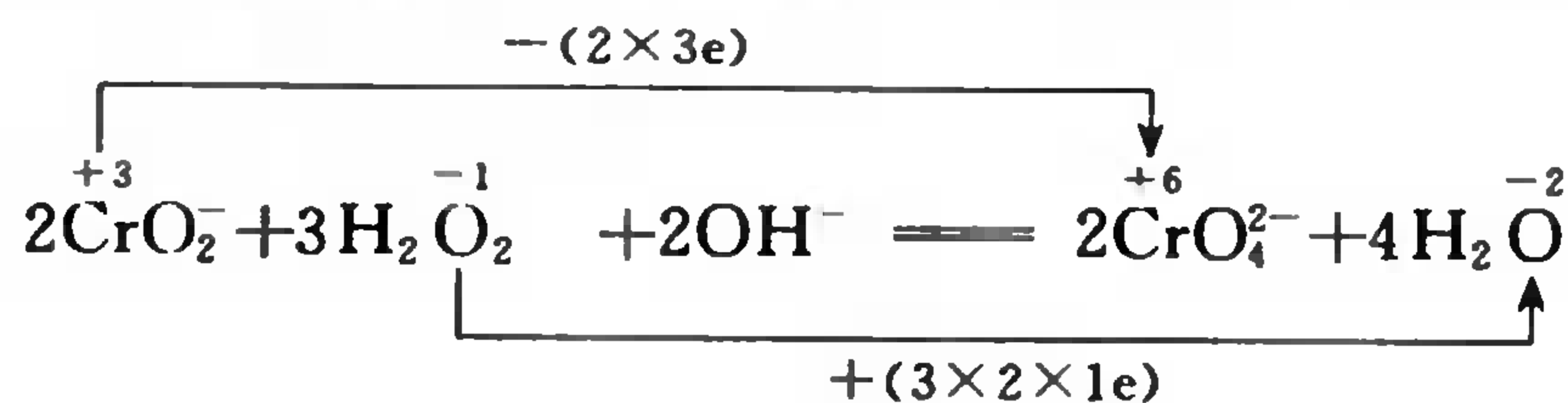
这是写出正确反应方程式的首要问题。例如将  $\text{FeSO}_4$  溶液加入酸化后的  $\text{KMnO}_4$  溶液中,  $\text{MnO}_4^-$  的紫红色褪去,生成了无色的  $\text{Mn}^{2+}$ ,其离子反应式为:



以上反应是在强酸性介质中进行的,若不顾反应条件而写成:



表面上看也是配平的,但都与事实不符,都不能代表上述反应。前一个反应方程式中有  $\text{OH}^-$  生成,若溶液是碱性,  $\text{MnO}_4^-$  不能被还原成  $\text{Mn}^{2+}$ ,并且  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{OH}^-$  将生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀;后一个反应方程式里有  $\text{MnO}_2$  生成,它是棕色沉淀,与无色溶液不符。又如,碱性的亚铬酸钠溶液和过氧化氢作用生成黄色铬酸盐的离子反应方程式:



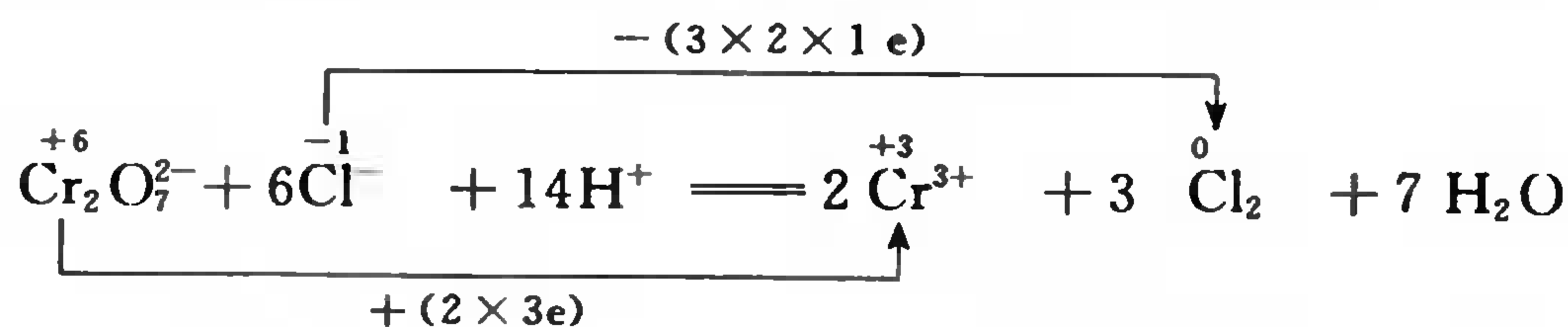
若写成



表面上看是配平的,但也与事实不符:既然是碱性溶液,当然在反应式中不应出现  $\text{H}^+$ ,并且在酸性条件下  $\text{CrO}_2^-$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$  都不能存在。总之,正确写出生成物和反应条件是首要问题。

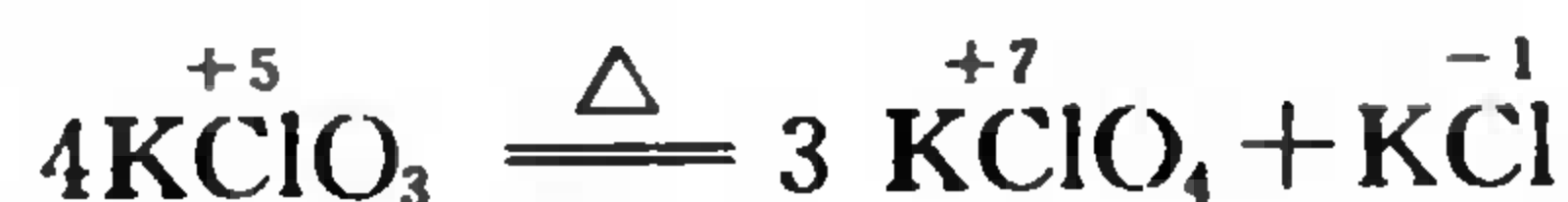
#### 2. 确定有关元素氧化数的变化

这一步是关键,若有错,反应式往往就不能配平。例如,重铬酸钾( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )和浓盐酸起反应放出氯气,溶液颜色变绿(这是  $\text{Cr}^{3+}$  的特征颜色),其离子反应方程式:



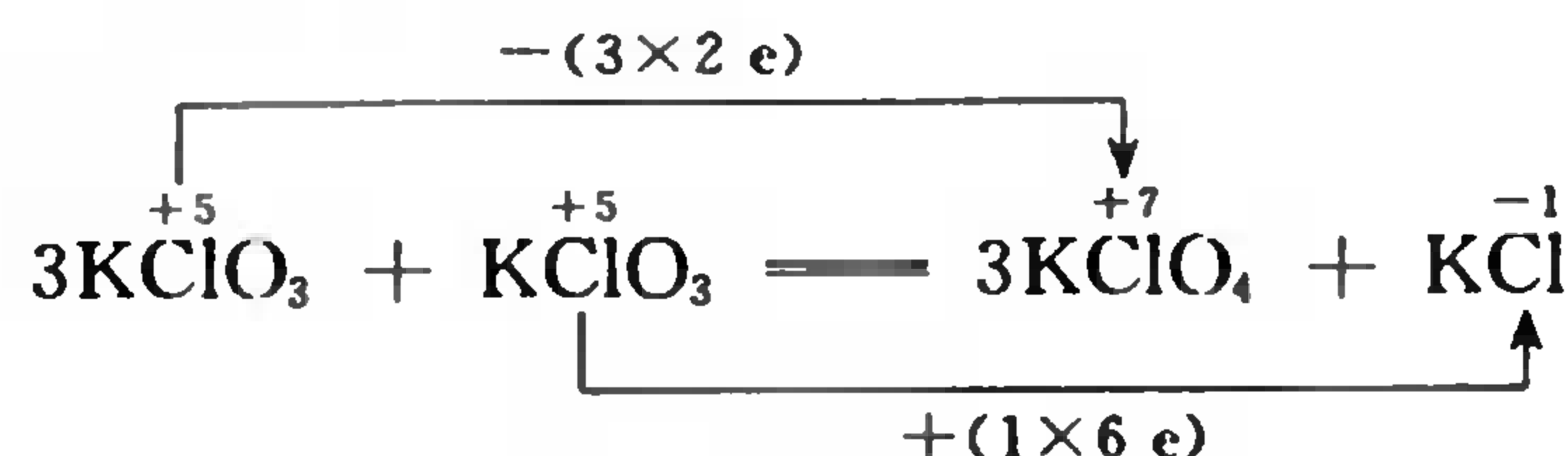
在此, Cr 的氧化数由 +6 降为 +3。但每个  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  中含有 2 个 Cr 原子,故当  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow 2\text{Cr}^{3+}$

时,总共得到  $6e$ ,这种情况容易被疏忽。又如,在高温氯酸钾( $\text{KClO}_3$ )分解生成高氯酸钾( $\text{KClO}_4$ )和氯化钾的反应方程式:



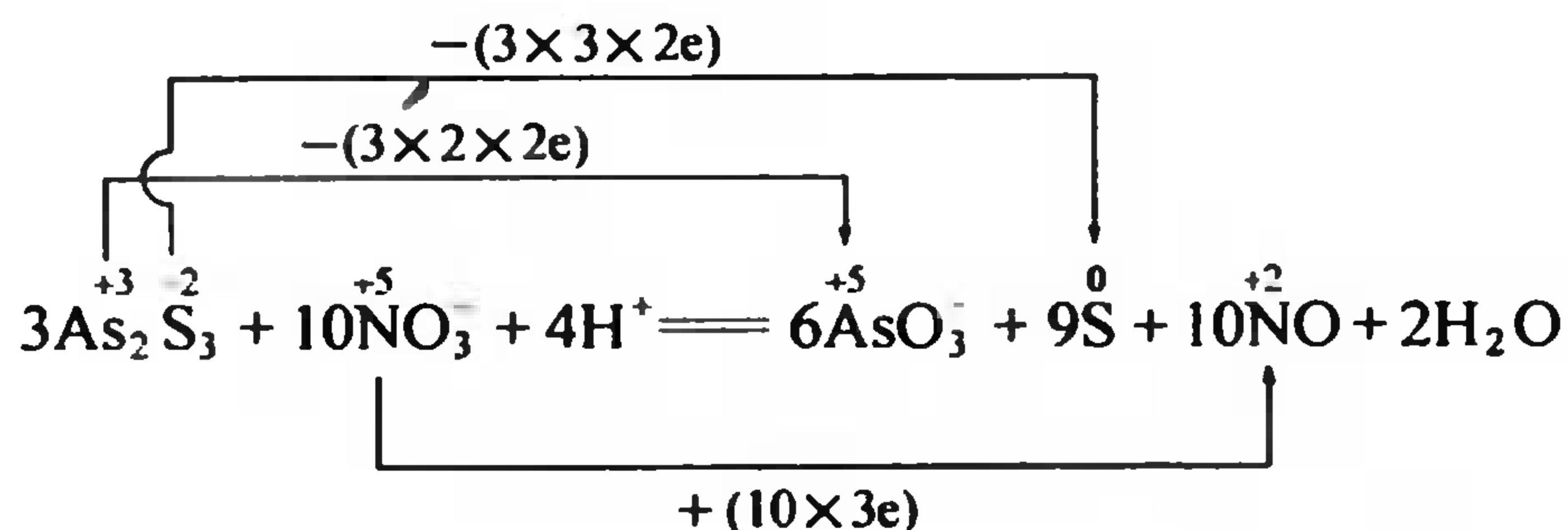
反应物只有  $\text{KClO}_3$ ,它既是氧化剂又是还原剂,在  $\text{KClO}_3$  中 Cl 的氧化数为 +5。反应过程中一部分 Cl 升高为 +7,另一部分 Cl 降低为 -1,这类反应叫歧化反应,在无机化学里还是很常见的。

下式可以明显表示出氧化数的升降关系:



### 3. 氧化剂、还原剂电子得失数目相等的原则

在大多数反应里,这一原则是很清楚的;有少数情况,一种化合物里有两种元素同时参加氧化与还原,那么就必须把氧化数升降关系综合起来一起计算。例如,三硫化二砷( $\text{As}_2\text{S}_3$ )和浓硝酸起反应生成砷酸( $\text{HAsO}_3$ )、析出硫磺(S),并放出一氧化氮气体,其反应方程式为:



在此,  $\text{As}_2\text{S}_3$  里 As 的氧化数由 +3 变为 +5, S 由 -2 变为 0,所以需要同时考虑 As 和 S 的失电子数目,才能配平这个反应方程式。结合无机化学的学习,应熟练掌握氧化还原反应方程式的配平。

## 10.2 电池的电动势和电极电势

(Electromotive Force of Cell and Electrode Potential)

### 10.2.1 电池和电动势

氧化还原反应是电子转移的反应,当我们选择适当电极组装成一个化学电池,便可使这些电子沿一定方向流动而产生电流。

例如,下述反应是自发氧化还原反应:



若按图 10.1 所示,一个烧杯内盛  $\text{CuSO}_4$  溶液,另一个烧杯内盛  $\text{ZnSO}_4$  溶液,锌片插入  $\text{ZnSO}_4$  溶液,铜片插入  $\text{CuSO}_4$  溶液,两个烧杯用“盐桥”连接起来,盐桥(salt bridge)是一个盛 KCl 饱和溶液胶冻的 U 形管,用于构成电子流的通路<sup>①</sup>;将锌片和铜片用导线连接,这就成为一个由

<sup>①</sup> 并消除了两个电极溶液之间的液体接界电势。



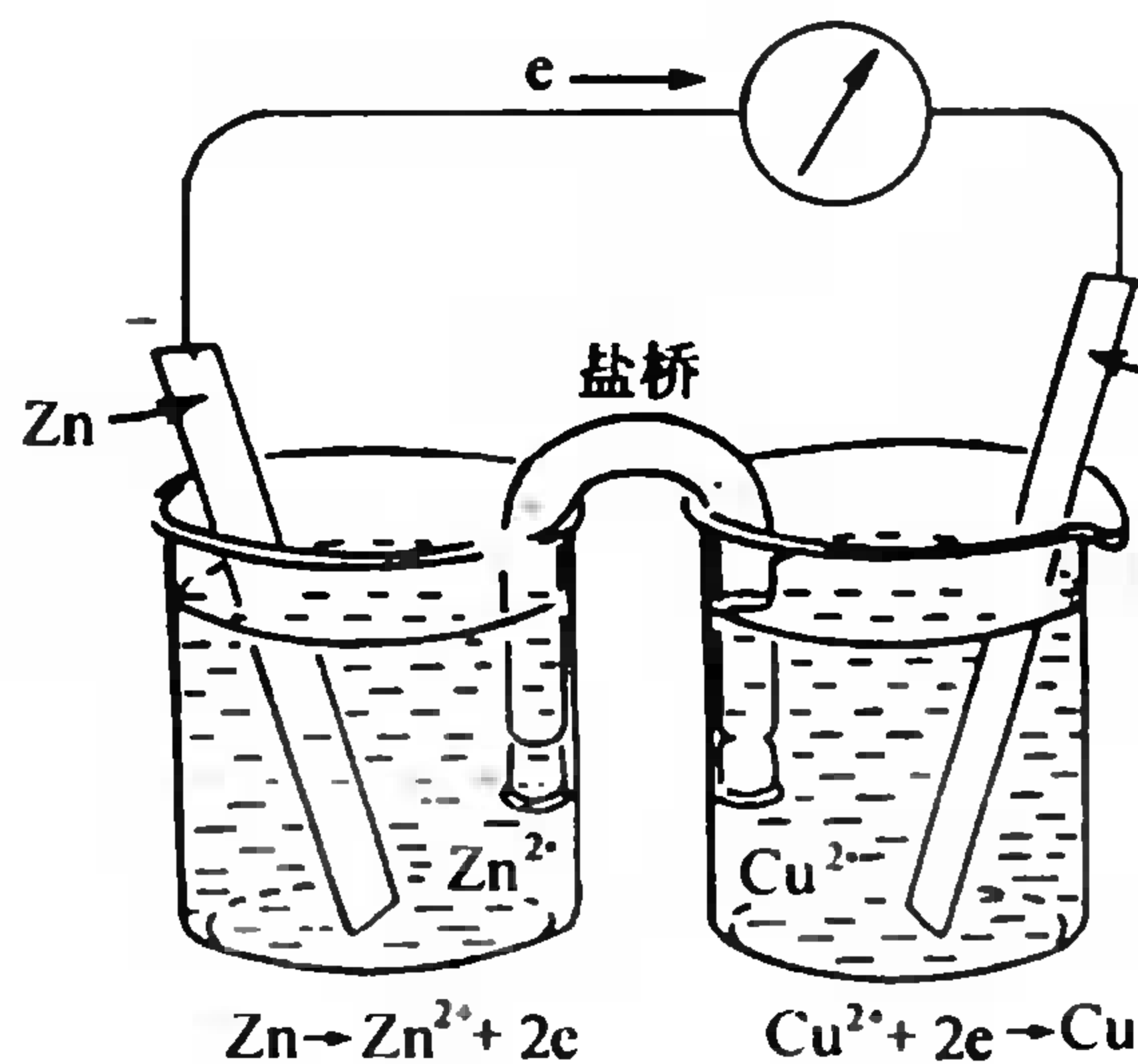
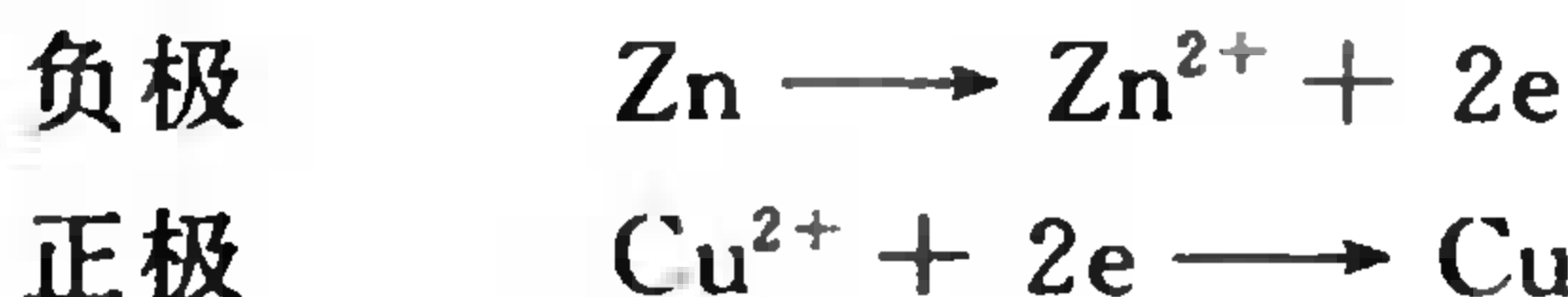


图 10.1 锌-铜电池

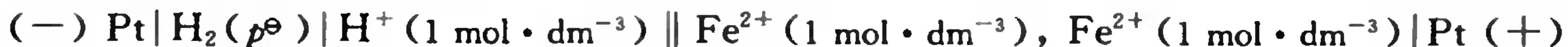
锌电极( $\text{Zn-ZnSO}_4$ )和铜电极( $\text{Cu-CuSO}_4$ )组成的原电池,简称 Zn-Cu 电池<sup>①</sup>。在此装置里, Zn 片并未和  $\text{CuSO}_4$  直接接触,但我们确实可以看到锌极上的 Zn 溶解而成  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  在铜极上沉积为 Cu, 电路连接电压表, 电压表指针偏转告诉我们, 电流由铜极流向锌极(或电子由锌极流向铜极); 即锌电极为负极, 发生氧化反应, 向外电路输出电子; 铜电极为正极, 从外电路接受电子, 发生还原反应。电极反应写做:



我们常用下列电池符号代表上述锌铜电池:



习惯把负极写在左边, 表示由 Zn 片和  $\text{Zn}^{2+}$  溶液组成负极; 正极写在右边, 表示由 Cu 片和  $\text{Cu}^{2+}$  溶液组成了正极。金属 Zn 和  $\text{Zn}^{2+}$  溶液之间用符号“|”分开表示物相界面; 正负两极之间的符号“||”代表盐桥。必要时溶液的浓度也应注明。若溶液中含有两种离子参与电极反应, 可用逗号“,”把它们分开, 并加上惰性电极; 若电极物质含有气体, 则应注明压力及其惰性电极(如 Pt 电极), 并用符号“|”将惰性电极和气体分开。如由氢电极和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电极所组成的电池, 它的电池符号是:



用这种表达式代表电池既简明又方便。

电池的电动势是指电池正负电极之间的平衡电势差。按图 10.1 装置, 若用普通电压表进行测量, 因普通电压表的内阻不够大而有电流通过, 所以电压表读数不等于电池的电动势。若改用高阻抗的晶体管伏特计或电位差计则可直接测出电池的电动势, 如测定下列锌铜电池的电流, 由铜极流向锌极, 电池电动势等于 1.10 V, 这意味着铜电极的电势比锌电极高出 1.10 V。



而下列铜银电池的电动势测得为 0.46 V, 这表示银电极的电势比铜电极高出 0.46 V。



银电极的电势比铜电极高 0.46 V, 而铜电极又比锌电极高 1.10 V, 那么, 我们可以推断银电极的电势应比锌电极高 1.56 V ( $1.10 \text{ V} + 0.46 \text{ V}$ )。以上数值都是指两个电极之间的电势差, 那么单个电极的电势是怎样产生的, 又怎样表示呢?

### 10.2.2 电极电势

现以铜电极为例: 金属铜表面的自由电子有逃逸的趋势而形成表面电势,  $\text{Cu(s)}$  和  $\text{CuSO}_4(\text{aq})$  是两个物相, 在界面处存在相间电势, 金属铜一侧富集了  $\text{Cu}^{2+}$ , 而溶液一侧则富集了  $\text{SO}_4^{2-}$ , 用这个双电层模型可定性说明相间电势的形成。一个电极的电势就是由金属的表面电势和金属与溶液界面处的相间电势所组成。至今我们还无法直接测定单个电极的电势。因为用电

<sup>①</sup> 按这个原理组装的实用锌铜电池也叫丹聂耳(Daniell)电池, 这种电池在 19 世纪曾是普遍使用的化学电源。



位差计测出的不是单个电极的电势,而是电池两极的电势差。所以从实际应用的角度看,我们只要选定一种电极作为标准,并把它的电极电势定义为零,便可确定其他各种电极电势的相对值。按 IUPAC 惯例,已选择“标准氢电极”作为理想的标准电极,并将它的电极电势定义为零。理论上标准氢电极的组成和装置如图 10.2 所示:把镀了铂黑的铂片插入  $\text{H}^+$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的溶液中,并通入标准压力的纯净氢气,这样的电极叫做标准氢电极,并选定其电极电势为零,即  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ 。 $E$  后的( )内注明了参加电极反应物质的氧化态和还原态。一般先写氧化态,再写还原态,并简称“电对”。右上角的“ $\ominus$ ”代表标准态,即溶液浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,或气体压力为标准压力 100 kPa。其他任何电极若与标准氢电极组成电池,当测定电池的电动势之后,即可确定该电极的电势。例如实验可以分别测定下列几个电池的电动势( $E_{\text{池}}^\ominus$ )<sup>①</sup>:

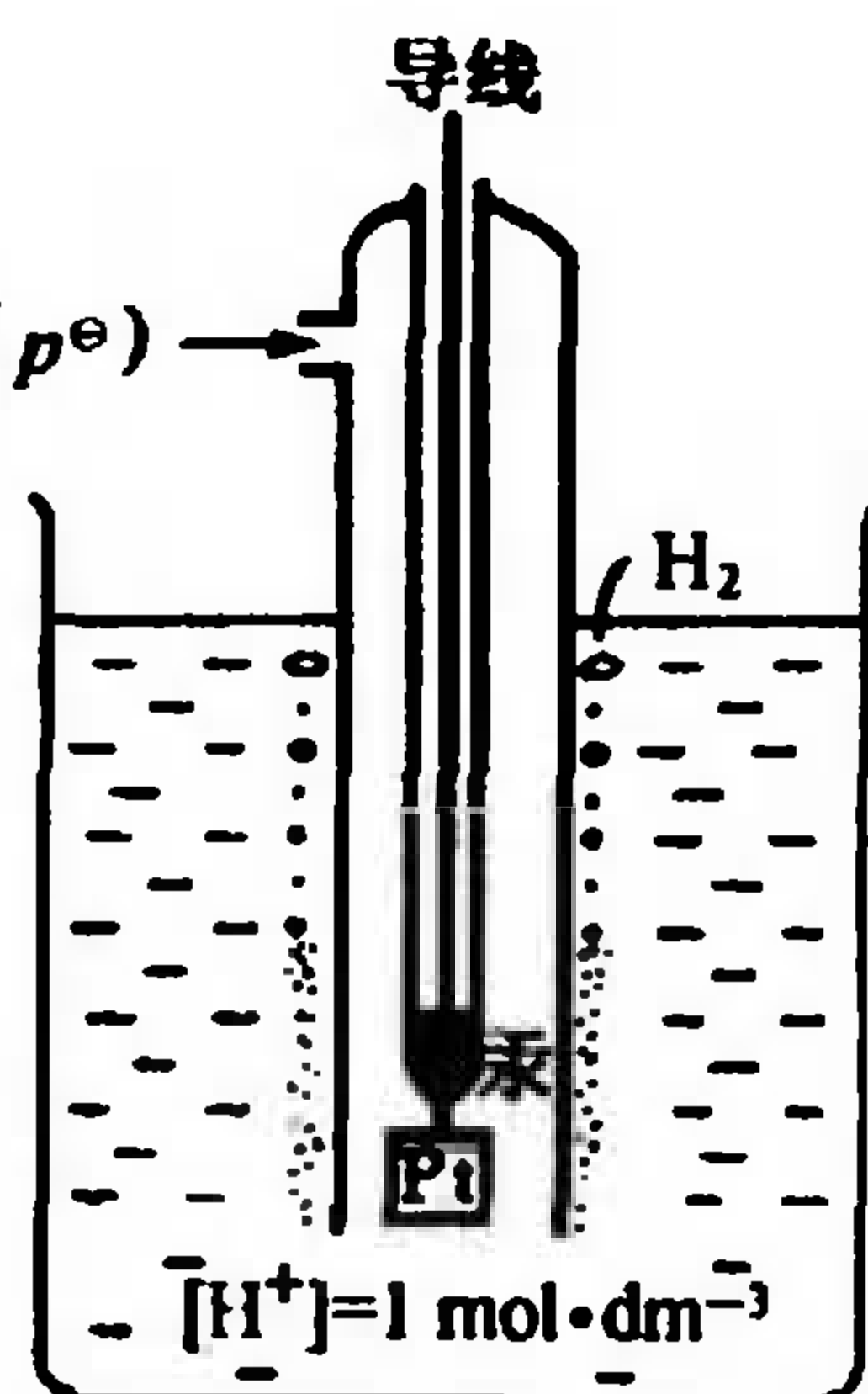
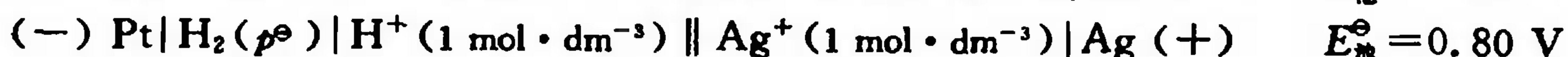
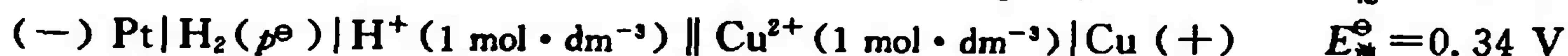


图 10.2 标准氢电极



现已规定一个电池的电动势( $E_{\text{池}}$ )等于正电极电势和负电极电势之差,即

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} \quad (10.1)$$

所以当规定标准氢电极电势为零,即可由锌氢电池的电动势求锌电极的电势。



$$E_{\text{池}}^\ominus = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.76 \text{ V}$$

因锌电极也处于标准状态[即  $\text{Zn}^{2+}$  浓度  $= 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或  $a(\text{Zn}^{2+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ], 已设  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ , 所以  $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.76 \text{ V}$ , 即为锌电极标准电极电势(standard electrode potential)。同理,可以由氢铜电池的电动势求铜电极的电势。



$$E_{\text{池}}^\ominus = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.34 \text{ V}$$

因此  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.34 \text{ V}$ , 这是铜电极的标准电极电势。由氢银电池的电动势,可以求银电极的电势。

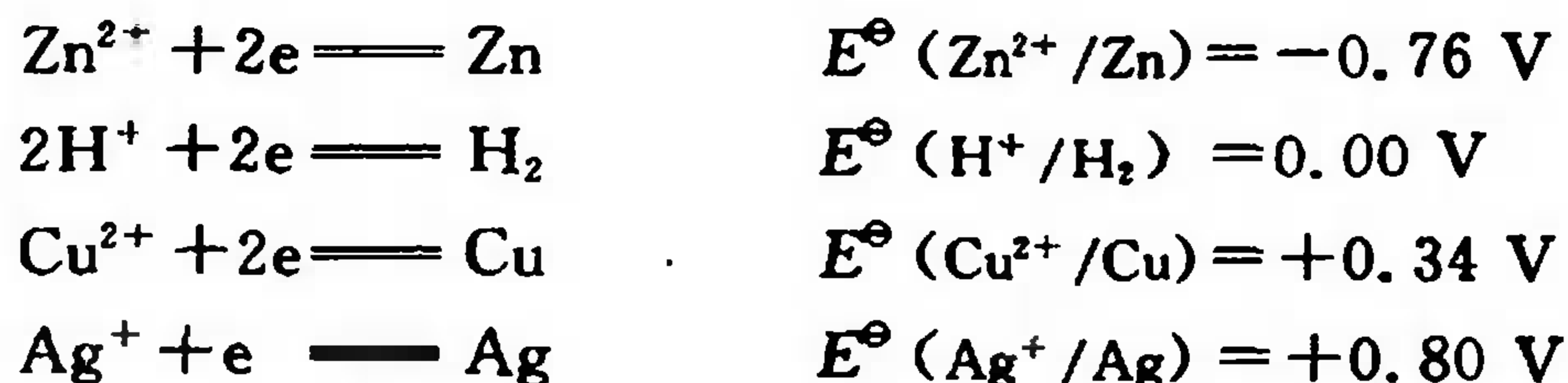


$$E_{\text{池}}^\ominus = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.80 \text{ V}$$

① 电池电动势的符号用  $E_{\text{池}}$  表示,而电极反应的电极电势则用  $E(\text{M}^+/\text{M})$  表示,其实这就是该电极与标准氢电极所组成的电池电动势。也可以用  $\phi$  表示电极电势,用  $E$  表示电池电动势。

因  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$ , 所以  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})=+0.80\text{ V}$ 。

实验观察到的电池电动势当然一定是正的;而电极的电势可以是正的,也可以是负的。正负值是相对于标准氢电极为零而言的:锌电极的  $E^\ominus=-0.76\text{ V}$ ,表示锌电极的电势比标准氢电极低  $0.76\text{ V}$ ;而铜电极的  $E^\ominus=+0.34\text{ V}$ ,表示铜电极的电势比标准氢电极高  $0.34\text{ V}$ 。同理,银电极的电势比标准氢电极高  $0.80\text{ V}$ 。现将锌、氢、铜、银的电极反应随其电势高低依次排列。

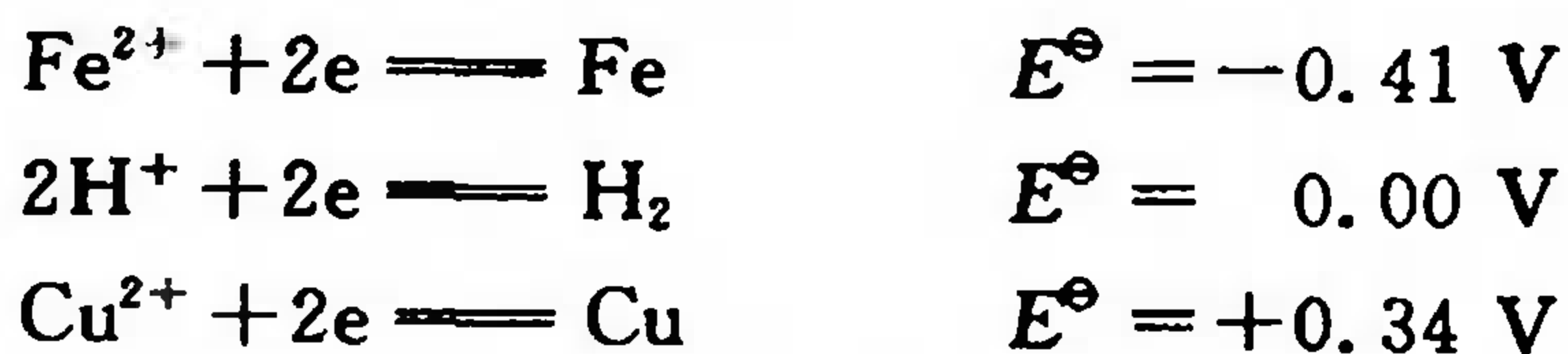


用类似的方法,我们还可以测定各种电极的电势。有些不能直接测定的,则可以间接推算(见第 10.4 节)。

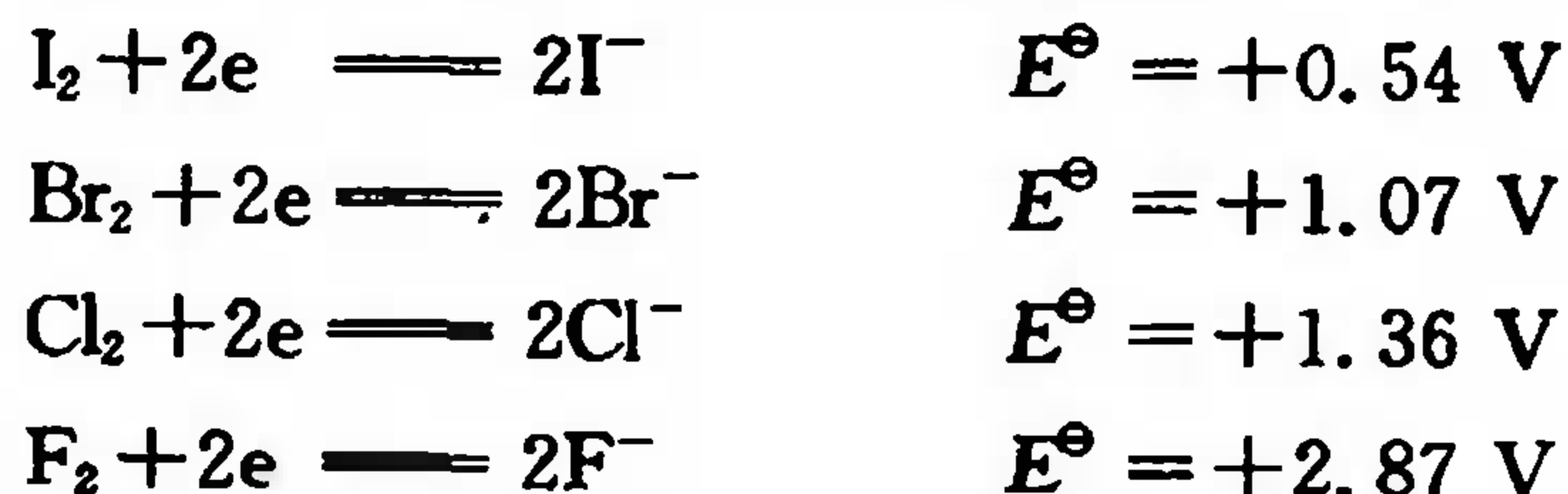
### 10.3 标准电极电势和氧化还原平衡

(Standard Electrode Potential and Redox Equilibrium)

标准电极电势是指各参与电极反应的物质都处于标准状态时的电极电势,它的数值是相对于标准氢电极  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0$  而确定的。手册里记载着一系列标准电极电势数据。表 10.1 及附录 C.5 和 C.6 列举了一些常用的  $E^\ominus$  数据。表 10.1 是按照电极电势由低到高的顺序排列的。在标准氢电极以上各标准电极电势都是负值,当它们和标准氢电极组成电池时是负极;而在氢电极以下各电极电势都是正值,显然它们和氢电极组成电池时为正极。电极电势的高低表明电子得失的难易,也就是表明了氧化还原能力的强弱:电极电势越正,就表明电极反应中氧化性物质越容易夺得电子转变为相应的还原态,如表 10.1 下端的  $\text{F}_2$ 、 $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{ClO}_3^-$  等都是很强的氧化态物质即强氧化剂;电极电势越负,就是说电极反应中还原态物质越容易失去电子转变为相应的氧化态,如表 10.1 上端的  $\text{Li}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$  等都是很强的还原剂。两种物质之间能否发生氧化还原反应,取决于它们电极电势的差别,  $E^\ominus$  较高的氧化态物质和  $E^\ominus$  较低的还原态物质能发生氧化还原反应,即表 10.1 中左下方的氧化态物质能和右上方的还原态物质起反应;反之,左上方的氧化态物质和右下方的还原态物质则不能起反应。例如,几个有关的电极电势:



按上述原则,  $\text{H}^+$  与  $\text{Fe}$  容易发生反应,而  $\text{Fe}^{2+}$  与  $\text{H}_2$  则不能,这就是  $\text{Fe}$  置换酸里氢的反应。依同样的原则可知,  $\text{Cu}$  则不能从酸中置换出  $\text{H}_2$ 。所谓“金属活动性顺序”,就是将这些金属的电极反应按电极电势  $E^\ominus$  顺序排列而成。卤族元素之间的置换反应,也可从其  $E^\ominus$  的顺序看清楚:



由碘至氟,  $E^\ominus$  依次增大, 即夺取电子转变为还原态的倾向依次增大, 即  $I_2$ 、 $Br_2$ 、 $Cl_2$ 、 $F_2$  的氧化性依次增强:  $F_2$  能使  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  氧化,  $Cl_2$  能使  $Br^-$ 、 $I^-$  氧化,  $Br_2$  能使  $I^-$  氧化。总之, 标准电极电势表是各种物质在水溶液中氧化还原规律性的概括, 正确理解和熟练运用都是重要的。

表 10.1 水溶液中的标准电极电势  $E^\ominus$  (298 K)

电 极	电 对 平 衡 式*	$E^\ominus / V$
氧化态/还原态	氧化态 + e = 还原态	
$Li^+ / Li$	$Li^+ + e = Li$	-3.04
$K^+ / K$	$K^+ + e = K$	-2.93
$Ba^{2+} / Ba$	$Ba^{2+} + 2e = Ba$	-2.90
$Sr^{2+} / Sr$	$Sr^{2+} + 2e = Sr$	-2.89
$Ca^{2+} / Ca$	$Ca^{2+} + 2e = Ca$	-2.87
$Na^+ / Na$	$Na^+ + e = Na$	-2.71
$Mg^{2+} / Mg$	$Mg^{2+} + 2e = Mg$	-2.37
$Al^{3+} / Al$	$Al^{3+} + 3e = Al$	-1.66
$Zn^{2+} / Zn$	$Zn^{2+} + 2e = Zn$	-0.76
$Cr^{3+} / Cr$	$Cr^{3+} + 3e = Cr$	-0.74
$Fe^{2+} / Fe$	$Fe^{2+} + 2e = Fe$	-0.45
$Ni^{2+} / Ni$	$Ni^{2+} + 2e = Ni$	-0.26
$Sn^{2+} / Sn$	$Sn^{2+} + 2e = Sn$	-0.15
$Pb^{2+} / Pb$	$Pb^{2+} + 2e = Pb$	-0.13
$H^+ / H_2$	$2H^+ + 2e = H_2$	0.00
$S / S^{2-}$	$S + 2H^+ + 2e = H_2S$	+0.14
$Sn^{4+} / Sn^{2+}$	$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+0.15
$Cu^{2+} / Cu$	$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+0.34
$O_2 / OH^-$	$O_2 + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+0.40
$I_2 / I^-$	$I_2 + 2e = 2I^-$	+0.54
$Mn(VII) / Mn(VI)$	$MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$	+0.56
$As(V) / As(III)$	$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e = H_3AsO_3 + H_2O$	+0.56
$Mn(VII) / Mn(IV)$	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e = MnO_2 + 4OH^-$	+0.60
$O_2 / O_2^{2-}$	$O_2 + 2H^+ + 2e = H_2O_2$	+0.70
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+0.77
$Ag^+ / Ag$	$Ag^+ + e = Ag$	+0.80
$N(V) / N(IV)$	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e = N_2O_4 + H_2O$	+0.80
$Hg^{2+} / Hg$	$Hg^{2+} + 2e = Hg$	+0.85
$Pd^{2+} / Pd$	$Pd^{2+} + 2e = Pd$	+0.95
$Br_2 / Br^-$	$Br_2 + 2e = 2Br^-$	+1.07
$Cr(VI) / Cr^{3+}$	$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1.35
$Cr(VI) / Cr^{3+}$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.23
$Cl_2 / Cl^-$	$Cl_2 + 2e = 2Cl^-$	+1.36
$Cl(VII) / Cl^-$	$ClO_4^- + 8H^+ + 8e = Cl^- + 4H_2O$	+1.39
$Br(V) / Br^-$	$BrO_3^- + 6H^+ + 6e = Br^- + 3H_2O$	+1.42
$Ce^{4+} / Ce^{3+}$	$Ce^{4+} + e = Ce^{3+}$	+1.61
$Cl(V) / Cl^-$	$ClO_3^- + 6H^+ + 6e = Cl^- + 3H_2O$	+1.45
$Cl(V) / Cl_2$	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e = \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	+1.47
$Cl(I) / Cl^-$	$HClO + H^+ + 2e = Cl^- + H_2O$	+1.48
$Mn(VII) / Mn^{++}$	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.51
$O_2^{2-} / O^{2-}$	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+1.78
$S(VI) / S(VI)$	$S_2O_8^{2-} + 2e = 2SO_4^{2-}$	+2.01
$Mn(VI) / Mn(IV)$	$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	+2.24
$F_2 / F^-$	$F_2 + 2e = 2F^-$	+2.87

\* 有的书刊把电极反应写成氧化半反应, 如  $2F^- \rightleftharpoons F_2 + 2e$ ,  $E^\ominus$  的排列也可以由 (+)  $\rightarrow$  0  $\rightarrow$  (-)。还有的书称  $E^\ominus$  为标准氧化还原电势, 并随电极反应写法不同分为氧化电势和还原电势, 如

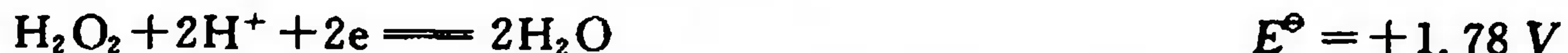


这些表达方法各有利弊, 目前还不很统一, 阅读参考书时, 务请注意。



【例 10.1】 要选择一种氧化剂能使含  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  的混合溶液中的  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ ，而  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$  却不发生变化。试根据  $E^\ominus$  推断  $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  三种氧化剂中哪种合适？

解 先由表 10.1 查出有关物质的  $E^\ominus$ ：



由以上数据可以明显看到：在酸性介质中  $\text{H}_2\text{O}_2$  的氧化能力最强， $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  都能被它氧化；而  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  不能氧化  $\text{Cl}^-$ ，但能使  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  都被氧化；只有  $E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  介于  $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$  和  $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$ 、 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$  之间，所以  $\text{Fe}^{3+}$  能氧化  $\text{I}^-$ ，而不能氧化  $\text{Br}^-$  和  $\text{Cl}^-$ 。

综上所述，根据标准电极电势( $E^\ominus$ )可以判别水溶液里氧化还原反应的自发性。可想而知， $E^\ominus$  必定与  $\Delta G^\ominus(T)$ 、 $K^\ominus$  等有联系。

恒温恒压条件下，体系 Gibbs 自由能的降低等于体系所作的最大其他功  $-W'_{\max}$ ，电池反应发生过程中 Gibbs 自由能的降低就等于电池所做的最大电功，在标准状态时

$$-\Delta G^\ominus(T) = -W'_{\max}, \quad \text{即 } \Delta G^\ominus(T) = W'_{\max}$$

在此，电功等于电池电动势和电量的乘积，那么电池反应的电量怎样计算？已知一个电子的电量等于  $1.602 \times 10^{-19} \text{ C}$  (库仑)，所以 1 mol 电子的电量等于

$$6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 1.602 \times 10^{-19} \text{ C} = 9.648 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

每 mol 电子的电量可用 Faraday 恒量(符号为  $F$ )表示，即在三位有效数字的计算中

$$1 F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$$

电池反应过程中，若电子转移数为  $n$ ，则转移的电量为  $nF$ 。所以电功

$$-W'_{\max} = nFE^\ominus_{\text{池}} \quad \text{或} \quad W'_{\max} = -nFE^\ominus_{\text{池}} = \Delta G^\ominus(T) \quad (10.2)$$

在此  $F$  的单位是  $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $E^\ominus_{\text{池}}$  的单位是  $\text{V}$  (伏特)， $\text{C} \cdot \text{V} = \text{J}$ ，所以电功的单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

又知

$$\Delta G^\ominus(T) = -2.303 RT \lg K^\ominus$$

那么

$$E^\ominus_{\text{池}} = \frac{2.303 RT}{nF} \lg K^\ominus$$

当  $T = 298 \text{ K}$ ， $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  时

$$E^\ominus_{\text{池}} = \frac{2.303 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.2 \text{ K}}{n \times 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}} \lg K^\ominus = \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg K^\ominus \quad (10.3)$$

电池电动势是可以直接测定的。利用(10.2)或(10.3)式，由该反应所组成的电池电动势就可以求氧化还原反应的平衡常数。例如  $\text{Zn}$  置换  $\text{Cu}^{2+}$  的反应



可分解为两个电极反应



电池电动势  $E^\ominus_{\text{池}} = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$

代入(10.3)式,得

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg K^{\ominus} \quad , \quad \lg K^{\ominus} = \frac{2 \times 1.10 \text{ V}}{0.0591 \text{ V}} = 37.2$$

$$K^{\ominus} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 2 \times 10^{37}$$

$K^{\ominus}$  很大,表示置换反应进行得很彻底。

自发氧化还原反应所组成的电池的电动势当然是(+)的,实验测定的电池电动势也都是(+)的。但在讨论氧化还原平衡问题时, $E_{\text{池}}^{\ominus}$ 的计算值可以有(+)或(-)之分,并借此判断反应进行的方向。由

$$\Delta G^{\ominus}(T) = -nFE_{\text{池}}^{\ominus}$$

关系式可以看出:自发氧化还原反应,其  $\Delta G^{\ominus}(T) < 0$ ,  $E_{\text{池}}^{\ominus} > 0$ ;而对于非自发氧化还原反应,其  $\Delta G^{\ominus}(T) > 0$ ,  $E_{\text{池}}^{\ominus} < 0$ 。

一个化学反应的  $K^{\ominus}$  若大于  $10^6$  或  $\Delta_r G_m^{\ominus} < 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,可以认为反应进行得很彻底。据  $\lg K^{\ominus} = nE_{\text{池}}^{\ominus}/0.0591 \text{ V}$ ,有

$$\text{若 } n=1, \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.36 \text{ V}$$

$$\text{若 } n=2, \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.18 \text{ V}$$

$$\text{若 } n=3, \quad E_{\text{池}}^{\ominus} = 0.12 \text{ V}$$

所以我们也常用  $E_{\text{池}}^{\ominus}$  是否大于  $0.2 \sim 0.4 \text{ V}$  来判断氧化还原反应是否能自发进行,这很有实用意义。现举例说明。

**【例 10.2】** 应用  $E^{\ominus}$  数据推测:在酸性溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Co}^{2+}$  是否能被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Co}^{3+}$ ? 假设各物质都处于标准状态。

解 由附录查出有关物质的  $E^{\ominus}$

$$\text{Fe}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} \quad E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.77 \text{ V}$$

$$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +1.23 \text{ V}$$

$$\text{Co}^{3+} + e \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} \quad E^{\ominus}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = +1.92 \text{ V}$$

$\text{O}_2$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  的离子反应方程式



$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.23 \text{ V} - 0.77 \text{ V} = +0.46 \text{ V}$$

同理,计算  $\text{O}_2$  与  $\text{Co}^{2+}$  反应的

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^{\ominus}(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.23 \text{ V} - 1.92 \text{ V} = -0.69 \text{ V}$$

由此可以推断: $\text{O}_2$  能把  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  ( $E_{\text{池}}^{\ominus}$  为  $+0.46 \text{ V}$ );而  $\text{O}_2$  不能使  $\text{Co}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$  ( $E_{\text{池}}^{\ominus} = -0.69 \text{ V}$ )。

**【例 10.3】** 是否能用已知浓度的草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )来标定  $\text{KMnO}_4$  溶液的浓度?

解  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  是具有还原性的酸, $\text{KMnO}_4$  是强氧化剂,它们的电极反应和  $E^{\ominus}$  分别为:

$$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \quad E^{\ominus} = -0.49 \text{ V}$$

$$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^{\ominus} = +1.51 \text{ V}$$

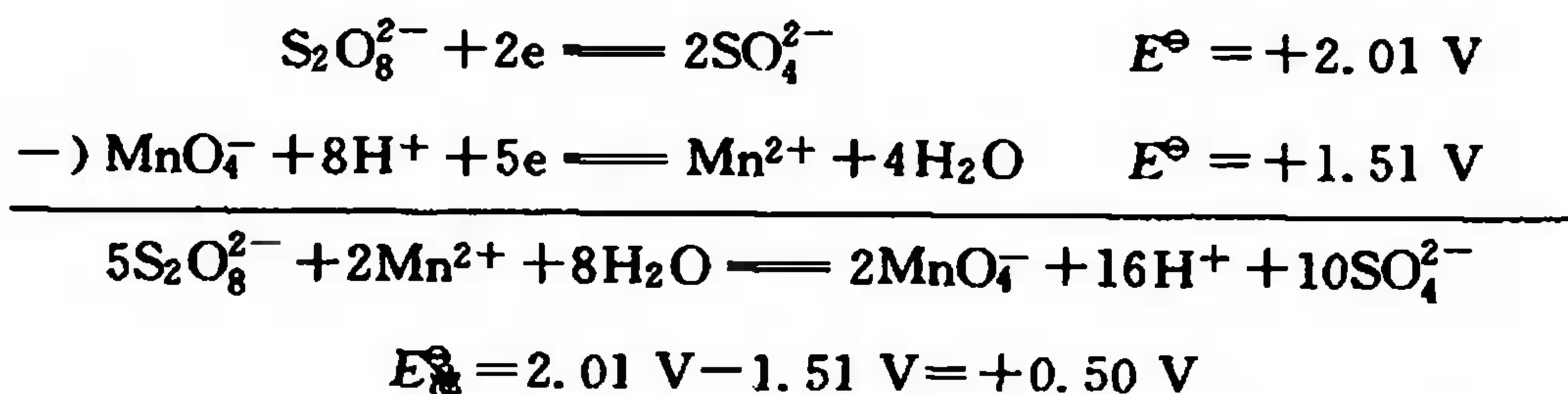
$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  和  $\text{KMnO}_4$  之间的氧化还原反应



$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{CO}_2/\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 1.51 \text{ V} - (-0.49 \text{ V}) = 2.00 \text{ V}$$

计算结果说明,该反应的  $E^\ominus$  是很大的正值,即  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  在酸性介质中的氧化还原反应进行得很彻底。用  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  标定  $\text{KMnO}_4$  溶液浓度是可行的,它是定量分析化学中的经典方法之一。

氧化还原反应和酸碱反应、沉淀反应相比,反应速率较慢。对有些氧化还原反应,需从速率和平衡两方面结合考虑。例如,过二硫酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ 和硫酸锰( $\text{MnSO}_4$ )的氧化还原反应的  $E_{\text{池}}^\ominus > +0.2\text{ V}$ ,从化学平衡的角度看,反应可以自发进行:



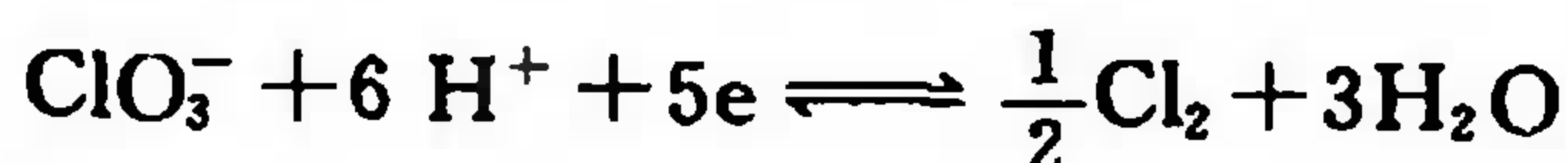
但当把少量 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶体加入  $\text{MnSO}_4$  溶液时,看不到紫红色的  $\text{MnO}_4^-$  的生成,这表明上述反应的速率很慢。只要再加入少量  $\text{AgNO}_3$  溶液,就能见到紫红色  $\text{MnO}_4^-$  的出现,这是因为  $\text{Ag}^+$  作为催化剂加快了反应速率。又如,例题 10.3 提到的  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{MnO}_4^-$  之间的氧化还原反应,开始时反应速率是相当慢的,当反应进行到一定程度,速率加快(一般情况下,随反应的进行,反应物浓度降低,速率减慢)。这是因为生成物  $\text{Mn}^{2+}$  催化了这个比较慢的反应。这种由生成物作催化剂的现象叫“自催化”作用。

## 10.4 电极电势的间接计算

(Indirect Calculation of Electrode Potential)

前面一节介绍过由电池电动势求电极电势,但并不是所有的电极反应都能组成一个真正能被直接测量的电池。那么它们的  $E^\ominus$  可由  $\Delta G^\ominus$  求算,也可以由其他  $E^\ominus$  间接求算。

【例 10.4】 根据有关  $\Delta G_f^\ominus$  求下列电极反应的  $E^\ominus = ?$



解 查表知  $\frac{\Delta G_f^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$     -8.0    0    0    -237.1

上述电极反应  $\Delta G^\ominus = [3 \times (-237.1) - (-8.0)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -703.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

所以  $E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = \frac{-(-703.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{5 \times 96.5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.46\text{ V}$

【例 10.5】 已知:①  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$      $E_1^\ominus = +1.45\text{ V}$

②  $\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$      $E_2^\ominus = +1.36\text{ V}$

试求③  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  的电极电势  $E_3^\ominus = E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2) = ?$

解 电极反应式①-式②=式③,那么  $E_3^\ominus$  是否就等于  $E_1^\ominus - E_2^\ominus$  呢?

$$E_3^\ominus = E_1^\ominus - E_2^\ominus = 1.45\text{ V} - 1.36\text{ V} = 0.09\text{ V}$$

查表 10.1 知,  $E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)$  不是 0.09 V,而等于 1.47V,例 10.4 中由  $\Delta G^\ominus$  的计算结果也等于 1.46 V。以上算法是错误的,因为电极电势是强度量,不具加和性,它必须和电量( $nF$ )相乘之



后,才能进行加和。若要利用式①和式②的  $E^\ominus$  求  $E^\ominus(\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2)$ ,就必须用  $\Delta G^\ominus$  的关系式,即

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_1^\ominus - \Delta G_2^\ominus$$

那么

$$-n_3 F E_3^\ominus = -n_1 F E_1^\ominus - (-n_2 F E_2^\ominus)$$

$$5 \times E_3^\ominus = 6 \times E_1^\ominus - 1 \times E_2^\ominus$$

所以

$$E_3^\ominus = \frac{6 \times 1.45 \text{ V} - 1 \times 1.36 \text{ V}}{5} = 1.47 \text{ V}$$

通过这个例题,可以加深对“强度量”和“广度量”的理解。此外,也可体会为什么下表中几个写法不同的电极反应的  $E^\ominus$  是相同的,而  $\Delta G^\ominus$  (或  $\Delta H^\ominus$ 、 $\Delta S^\ominus$ ) 却不同。

电极反应	$E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$	$\Delta G^\ominus/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\frac{1}{2}\text{Cl}_2 + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^-$	+1.36 V	$-1 \times 96.5 \times 1.36 = -131$
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.36 V	$-2 \times 96.5 \times 1.36 = -262$
$3\text{Cl}_2 + 6\text{e} \rightleftharpoons 6\text{Cl}^-$	+1.36 V	$-6 \times 96.5 \times 1.36 = -787$

那么,在计算电池电动势时用  $E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$  为什么是正确的呢?这是因为两个电极组成一个电池时,正极反应的得电子数等于负极反应的失电子数,因而“电量项”可以相互消去,即

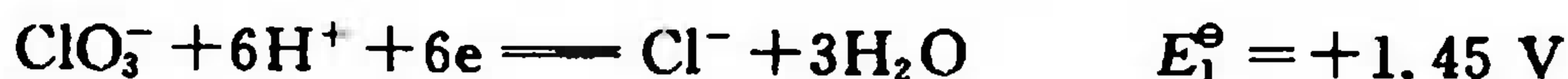
$$\Delta G_{\text{池}}^\ominus = \Delta G_{\text{正}}^\ominus - \Delta G_{\text{负}}^\ominus$$

$$-n F E_{\text{池}}^\ominus = -n F E_{\text{正}}^\ominus + n F E_{\text{负}}^\ominus$$

所以

$$E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$$

若要把例 10.5 中两个电极反应①和②组成电池,则该电池的反应为式①—式② $\times 6$ ,即



$E_2^\ominus - E_1^\ominus = +0.09 \text{ V}$  是  $\text{ClO}_3^-$  和  $\text{Cl}^-$  氧化还原反应的电池电动势,而不是  $\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  的电极电势。

此外,若已知有关的平衡常数  $K$ ,当然也可间接计算电极电势。

## 10.5 浓度对电极电势的影响——Nernst 方程式

(Effect of Concentration Upon Electrode Potential——Nernst Equation)

表 10.1 所列数据是指在 298 K、浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、压力为标准压力  $p^\ominus$  条件下。大多数溶液里的氧化还原反应在室温进行,在 298 K 左右  $E^\ominus$  几乎不变。而溶液的浓度却往往不一定是  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,气体的压力也不一定是  $p^\ominus$ ,并且可以有相当大的变化区间。那么,怎样表述电极电势与浓度(或压力)的关系?

电极电势和 Gibbs 自由能变化的关系已如前述,任意状态的  $\Delta G(T)$  与标准状态的  $\Delta G^\ominus(T)$  的关系可用 van't Hoff 等温式(6.3 式)表示,由此我们可以推导任意状态的  $E$  和标

准状态  $E^\ominus$  的关系式。现用 ox 代表氧化态(oxidizing state),用 red 代表还原态(reducing state),设某电池两极的电极反应分别为



其中  $a, b, c, d$  分别代表反应物及生成物的计量系数,所以电池反应



按(6.3)式  $\Delta G(T) = \Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} = \Delta G^\ominus(T) + 2.30 RT \lg Q$

将  $\Delta G = -nFE$  代入上式,得

$$-nFE_{\text{池}} = -nFE_{\text{池}}^\ominus + 2.30 RT \lg Q$$

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^\ominus - \frac{2.30 RT}{nF} \lg Q$$

当  $T = 298 \text{ K}$ ,  $R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F = 9.65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$  时

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} \quad (10.4)^\text{①}$$

(10.4)式表明上述氧化还原反应在任意浓度时的电池电动势  $E_{\text{池}}$  与标准电池电动势  $E_{\text{池}}^\ominus$  的关系,而对数项各物质的浓度则是指任意的起始浓度。现将

$$E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}, \quad E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$$

代入(10.4)式,并略加整理,得

$$\begin{aligned} E_{\text{正}} - E_{\text{负}} &= E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c (\text{ox}_2)^d}{(\text{ox}_1)^a (\text{red}_2)^b} \\ &= \left[ E_{\text{正}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c}{(\text{ox}_1)^a} \right] - \left[ E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_2)^b}{(\text{ox}_2)^d} \right] \end{aligned}$$

由此可以清楚看到,电池两极的电极电势分别等于

$$E_{\text{正}} = E_{\text{正}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_1)^c}{(\text{ox}_1)^a} = E_{\text{正}}^\ominus + \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{ox}_1)^a}{(\text{red}_1)^c}$$

$$E_{\text{负}} = E_{\text{负}}^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red}_2)^b}{(\text{ox}_2)^d} = E_{\text{负}}^\ominus + \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{ox}_2)^d}{(\text{red}_2)^b}$$

推广到更为普遍的情况,若电极反应是



则浓度与电极电势的关系式可表述为

$$E = E^\ominus - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{red})^q}{(\text{ox})^m} = E^\ominus + \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{ox})^m}{(\text{red})^q} \quad (10.5)$$

(10.5)式代表了电极电势随浓度的变化关系,这个重要的方程式称为 Nernst 方程式。若电极反应的还原态是固体时,如  $\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn(s)}$ ,在此  $(\text{red}) = 1$ , (10.5)式也可写为

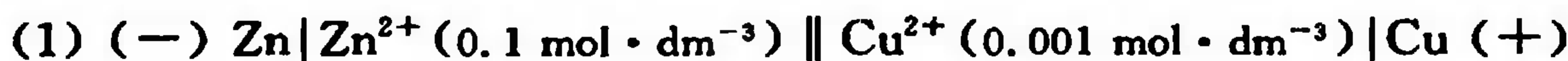
$$E = E^\ominus + \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg (\text{ox})^m$$

在使用(10.5)式时,两项之间用(+)号还是用(-)号相连,必须与对数项中氧化还原态相应,以免有误。氧化态浓度升高会使电极电势升高,还原态浓度升高就会使电极电势

① 式中浓度的物理含义都是相对浓度。

降低。利用(10.4)式可以计算各种浓度下的电池电动势,利用(10.5)式则可计算各种浓度下的电极电势。

【例 10.6】 试求下列电池的电动势  $E_{\text{池}}$ 。



解 (1) 该电池的氧化还原反应方程式



查表 10.1, 可知

$$E_{\text{池}}^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.34 \text{ V} - (-0.76 \text{ V}) = 1.10 \text{ V}$$

代入(10.4)式, 得

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\ominus} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1.10 - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg \frac{0.1}{0.001} = 1.04 \text{ V}$$

$E_{\text{池}} < E_{\text{池}}^{\ominus}$ , 即正向反应倾向减小, 但金属 Zn 与很稀的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中仍有置换反应发生。

(2) 该电池的氧化还原反应方程式



这两个电极都是 Cu 电极, 但溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  浓度有差别而产生电势差, 这种电池叫做浓差电池 (concentration cell)。组成浓差电池是两个浓度不同的同种电极, 所以它的  $E_{\text{池}}^{\ominus} = 0$ , 那么, 两个铜电极之间产生的电势差为

$$E_{\text{池}} = E_{\text{池}}^{\ominus} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \lg \frac{1 \times 10^{-4}}{1} = +0.118 \text{ V}$$

【例 10.7】 已知  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $E^{\ominus} = +1.23 \text{ V}$ 。按 Nernst 方程式计算, 当  $(\text{H}^+) = 10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  及  $(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的  $E$  各是多少? 根据计算结果, 比较酸度对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  氧化性强弱的影响。

解 按(10.5)式,  $E = E^{\ominus} - \frac{0.0591 \text{ V}}{6} \lg \frac{(\text{Cr}^{3+})^2}{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})(\text{H}^+)^{14}}$

$\frac{(\text{H}^+)}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}^{3+})}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})}{\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$	$E$
1	1	1	$E = E^{\ominus} = +1.23 \text{ V}$
10	1	1	$E = 1.23 - \frac{0.0591 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{1 \times 10^{14}} = +1.37 \text{ V}$
$1 \times 10^{-3}$	1	1	$E = 1.23 - \frac{0.0591 \text{ V}}{6} \lg \frac{1}{1 \times (1 \times 10^{-3})^{14}} = +0.82 \text{ V}$

由上述数据可见,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的氧化能力 ( $E$  由  $1.37 \text{ V} \rightarrow 1.23 \text{ V} \rightarrow 0.82 \text{ V}$ ) 随酸度的降低而明显减弱。

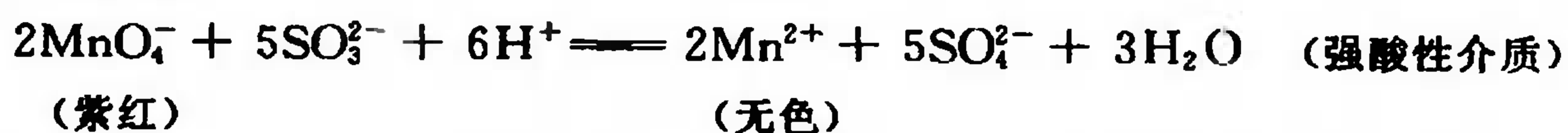
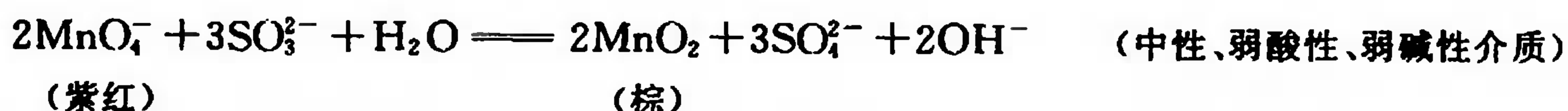
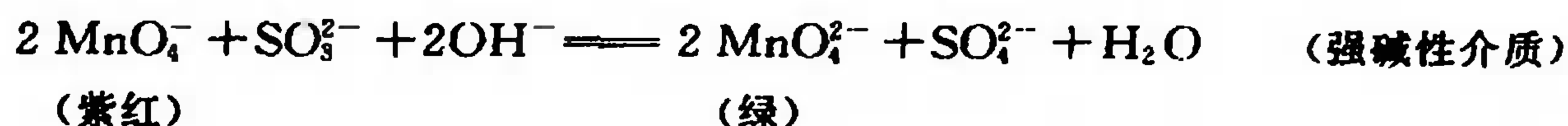
凡有  $\text{H}^+$  参加的电极反应, 酸度对电极电势的影响都是很大的。所以标准电极电势表常常分为酸性表 (即  $\text{H}^+$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 和碱性表 (即  $\text{OH}^-$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )<sup>①</sup>。有

① 见附录 C.5 和 C.6。

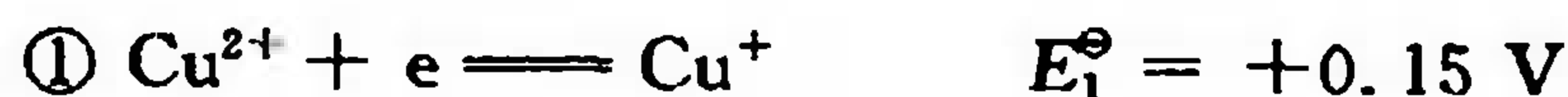


时,还用曲线表示 pH 与  $E$  的关系图(见习题 10.20)。对于一些氧化态变化较多的元素,常常把各种氧化态之间的  $E$ -pH 曲线汇总在一起而构成某元素的  $E$ -pH 图。

酸度不仅对氧化还原的能力有所影响,有时酸度还能影响氧化还原的产物。例如高锰酸钾( $\text{KMnO}_4$ )是强氧化剂:在浓的强碱性介质中(如  $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ ),一般只能被还原到氧化态为+6的锰酸根( $\text{MnO}_4^{2-}$ );在中性或弱酸性或弱碱性的介质中,一般被还原到氧化数为+4的  $\text{MnO}_2$ ;在较强的酸性介质中,则能被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 。例如,亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )和高锰酸钾在不同介质中的反应



与电极反应有关的物质浓度的变化还可能和沉淀反应、络合反应联系在一起,从而使电极电势发生很大的变化。例如



从这些数据看,  $\text{Cu}^{2+}$  似乎不能使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ 。事实上, 因为  $\text{Cu}^+$  和  $\text{I}^-$  能生成难溶性的  $\text{CuI}$ ,  $\text{CuSO}_4$  和  $\text{KI}$  的溶液反应是很完全的。当  $\text{Cu}^+$  浓度降得很低时, 式①的  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$  就会升高, 当升高到大于  $E_2^\ominus$  时,  $\text{Cu}^{2+}$  就能使  $\text{I}^-$  氧化。 $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{I}^-$  的氧化还原反应实际应该写成



当  $(\text{I}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 可以由  $\text{CuI}$  的  $K_{\text{sp}} (= 1.3 \times 10^{-12})$  计算  $\text{Cu}^+$  浓度

$$[\text{Cu}^+] = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CuI})}{(\text{I}^-)} = 1.3 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

将此浓度及  $(\text{Cu}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  代入 Nernst 方程式, 得

$$E(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{(\text{Cu}^+)}{(\text{Cu}^{2+})}$$

$$= 0.15 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \lg \frac{1.3 \times 10^{-12}}{1} = +0.85 \text{ V}$$

这就是电极反应  $2\text{Cu}^{2+} + 2\text{I}^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{CuI}$  的  $E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}) = +0.85 \text{ V}$ 。此数据既然大于  $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ , 所以  $\text{Cu}^{2+}$  能使  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ , 即下述电池反应能自发进行。



**此例说明沉淀的形成对电极电势的影响。**

配合物(即络合物)的形成对电极电势也有明显影响。例如,下列电池



其电动势当然等于零。若往右边的电极溶液中加入适当量的氨水,由于  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{NH}_3$  起反应,形成  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ,从而降低了  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度;两个铜电极由于  $\text{Cu}^{2+}$  浓度不同,电极电势就不等,而有电流产生。关于络合平衡对电极电势影响的具体计算将在第 14 章再讨论。

总之,一个电极反应电势的大小,当然首先是由电极物质的特性所决定的,其次物质的浓

度(也包括气态物质的压力)也有显著影响。而浓度的变化可包括:

- (1) 电极物质本身浓度的变化,如例题 10.6。
- (2) 参与反应  $H^+$  浓度的变化——酸度对氧化还原的影响,如例题 10.7。
- (3) 生成难溶物使电极物质浓度发生变化——沉淀对氧化还原的影响。
- (4) 生成络合物使电极物质浓度变化——络合物对氧化还原的影响。

Nernst 方程式则是计算浓度对电极电势影响的基本公式。

## 10.6 由电势测定求 $K_{sp}$ 或 pH

(Solve  $K_{sp}$  or pH by the Determination of Electrode Potential)

浓度既然对电极电势有影响,反之我们可以设计电池测定电极电势,以确定浓度。测定了难溶物的离子浓度可以计算  $K_{sp}$ ,测定了  $H^+$  浓度可以计算 pH。

AgCl 是难溶盐,用一般的化学分析方法直接测定  $Ag^+$  和  $Cl^-$  的浓度是很困难的。但我们可以设计电池

(一)  $Ag|AgCl(s), Cl^-(0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) || Ag^+(0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})|Ag(+)$

电池的正极由金属银和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $AgNO_3$  溶液组成,负极由金属银、AgCl 固体和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 KCl 溶液组成。这个电极的  $Ag^+$  浓度是和 AgCl(s) 及  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $Cl^-(aq)$  处于平衡态的浓度。测定它的电动势,就能计算 AgCl 的  $K_{sp}$ ;实验直接测定电池电动势后,可用 Nernst 方程式计算待求的  $Ag^+$  浓度,将  $Ag^+$  浓度和已知的  $Cl^-$  浓度相乘,就可求出 AgCl 的  $K_{sp}$ 。如实验测定  $E_{池}=0.34 \text{ V}$ ,那么

$$\text{正极电势} \quad E(Ag^+/Ag) = E^\ominus(Ag^+/Ag) - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{1}{(Ag^+)_{\text{正}}}$$

$$\text{负极电势} \quad E(AgCl/Ag) = E^\ominus(Ag^+/Ag) - \frac{0.0591 \text{ V}}{n} \lg \frac{1}{(Ag^+)_{\text{负}}}$$

$$\text{所以} \quad E_{池} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}} = \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \lg \frac{(Ag^+)_{\text{正}}}{(Ag^+)_{\text{负}}} = \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \lg \frac{0.010}{(Ag^+)_{\text{负}}} = 0.34 \text{ V}$$

$$(Ag^+)_{\text{负}} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

此即和 AgCl(s)、 $Cl^-(0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})$  处于平衡状态的  $Ag^+$  浓度,所以

$$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-8} \times 0.010 = 1.8 \times 10^{-10}$$

$(Ag^+) = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  一般分析方法是无法直接测定的,但是该电池电动势等于  $0.34 \text{ V}$  是很容易测准的。AgCl 的  $K_{sp}$  就是用电化学方法求得的。不少化合物的  $K_{sp}$  是用这类方法测定的。

标准氢电极是一种“理想”的参比电极,但制备和使用都很不方便,随时需要准备好一个纯净的氢气源,并正确控制通入的压力为  $100 \text{ kPa}$ ,溶液纯度要求很高,若含少量杂质 As、S、Hg 等还会使铂黑铂电极中毒失效。所以实际工作中常采用其他稳定而又方便的电极作为间接比较的标准。常用 pH 计的参比电极是饱和甘汞电极(saturated calomel electrode,如图 10.3 所示),由金属汞(Hg)、固体甘汞( $Hg_2Cl_2$ )、氯化钾饱和溶液等组成,其电极反应为:



298 K 时,饱和甘汞电极电势  $E_{SCE} = +0.244 \text{ V}$ 。

常用 pH 计的  $H^+$  浓度指示电极是玻璃电极(glass electrode),如图 10.4 所示。玻璃电极

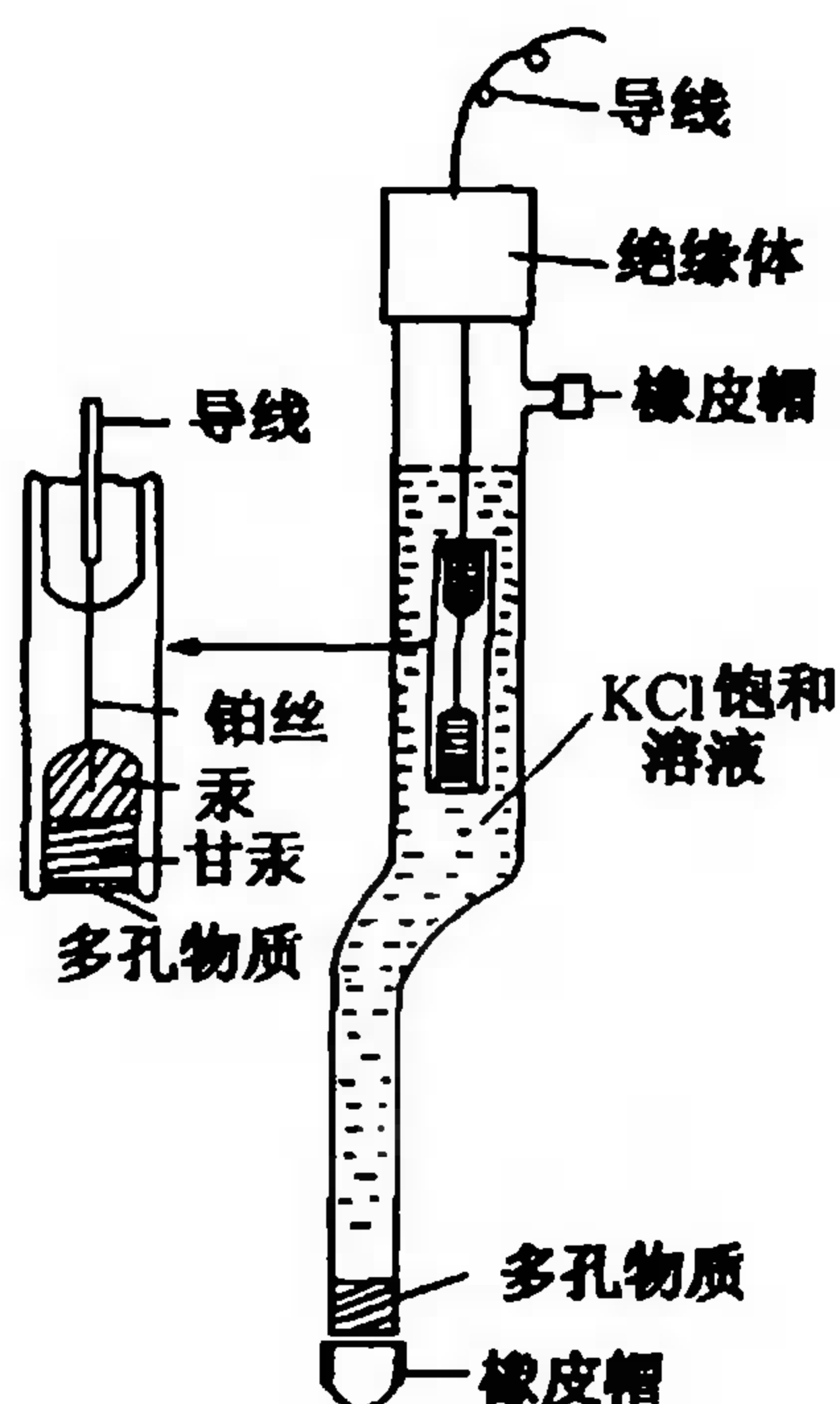


图 10.3 饱和甘汞电极

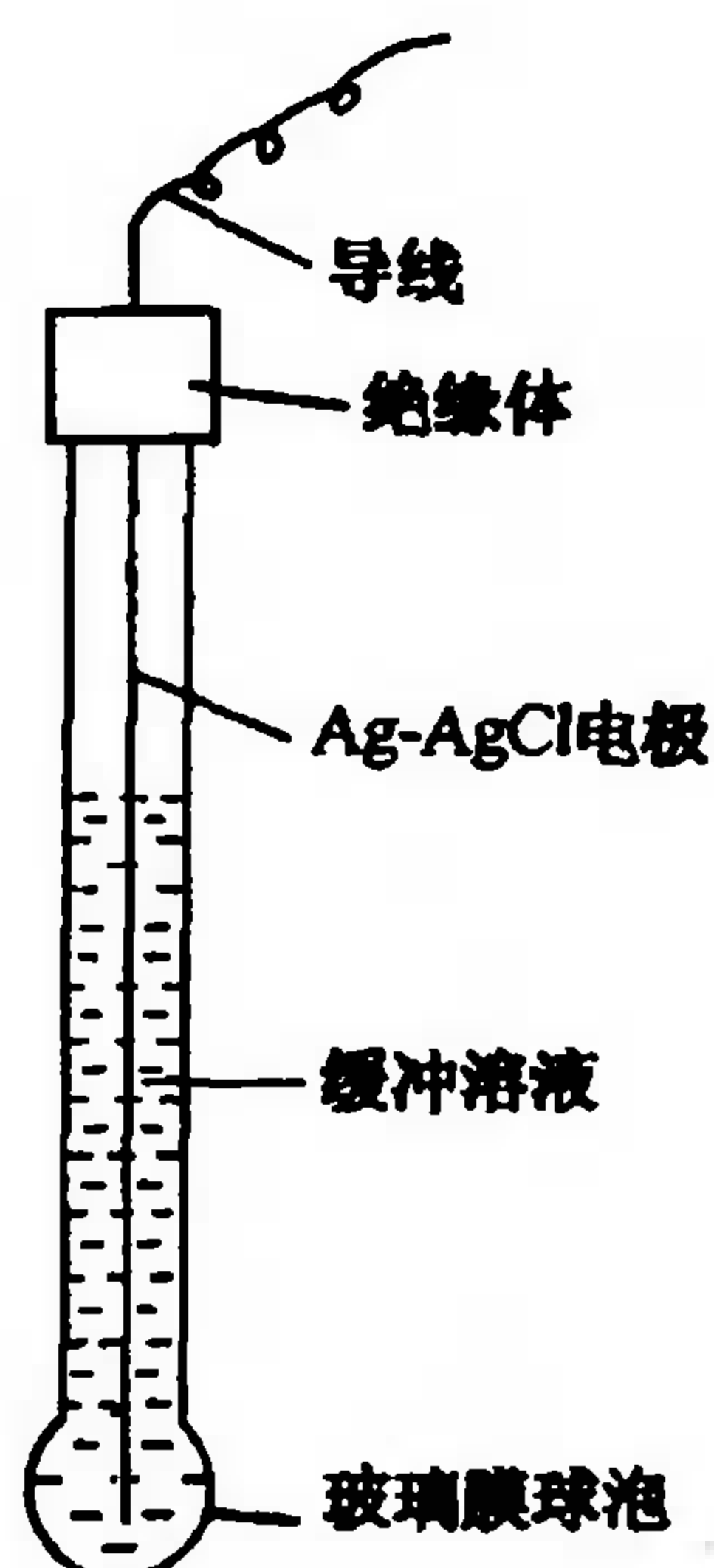
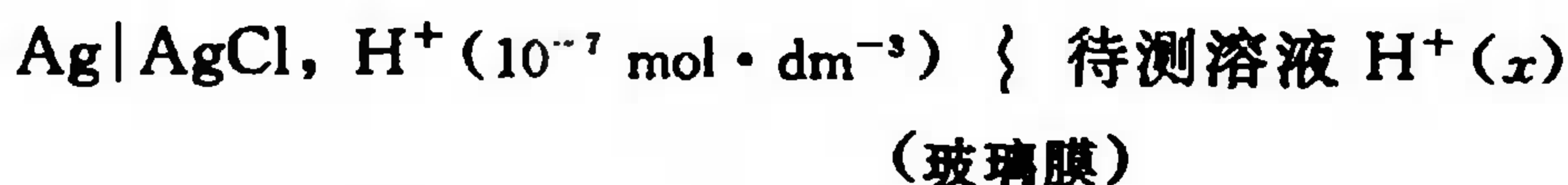


图 10.4 玻璃电极

的主要部分是头部的球泡，由对  $H^+$  特殊敏感玻璃薄膜组成，球泡内部装有 pH 一定的缓冲溶液，其中插入一个 Ag-AgCl 电极，整个构成了玻璃电极。玻璃膜两侧溶液 pH 不同时，就产生一定的膜电势。当球泡内部溶液 pH 固定时，则玻璃膜电势随球泡外溶液的 pH 变化，所以可以用它作为  $H^+$  浓度的指示电极。球泡内充以含 KCl 的缓冲溶液 (pH=7)，玻璃电极和待测溶液组成的电极写做：



它的电势 
$$E_{\text{玻}} = E'_G - \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \lg \frac{1}{[H^+]} = E'_G - 0.0591 \text{ pH}$$

将玻璃电极和饱和甘汞电极一起插入待测溶液，组成的电池写做：



这个电池的电动势

$$E_{\text{池}} = E_{\text{甘汞}} - E_{\text{玻}} = 0.244 \text{ V} - \left( E'_G - \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \text{ pH} \right) = \text{常数} + \frac{0.0591 \text{ V}}{1} \text{ pH}$$

其中  $E'_G$  是各玻璃电极的仪器常数，随玻璃膜和球内  $H^+$  浓度而异。实际上，先用已知 pH 的标准缓冲溶液进行校准上述常数，然后直接测  $E_{\text{池}}$ ，即可知待测溶液的 pH。通用 pH 计的表头读数直接用 pH 表示，或将 pH 直接用数字显示。具体构造及操作详见有关实验教材。

适当调整玻璃薄膜的组成或用其他敏感材料，还可制成  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$ 、 $Ag^+$  等各种离子指示电极，也叫离子选择性电极。只要把这种特殊的电极用已知浓度的溶液校准后，再插入未知溶液，就可直接读出离子浓度。这是非常方便而又快速的测定方法。

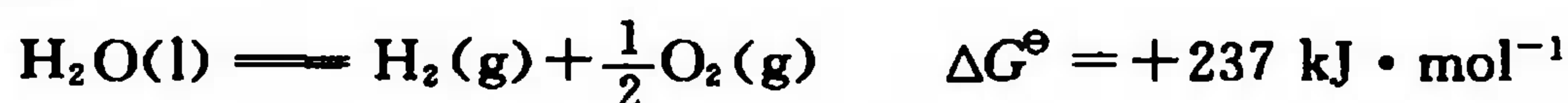
## 10.7 分解电势和超电势

(Decomposition Potential and Overpotential)

懂得了电极电势概念之后，便可以进一步讨论电解氧化还原的若干问题。



自发氧化还原反应所组成的电池的电动势等于两个电极电势差( $E_{\text{池}} = E_{\text{正}} - E_{\text{负}}$ )。若从外部施加相反方向的电压等于或大于自发电动势,就有可能使非自发反应发生电解氧化还原。例如,水的电解反应



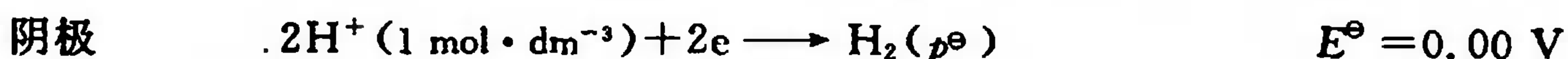
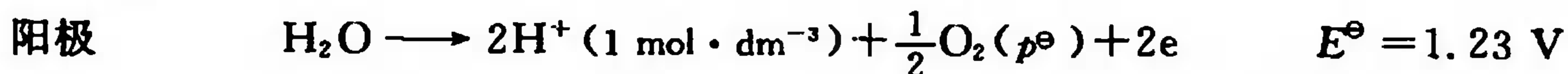
因

$$-\Delta G^\ominus = nFE^\ominus$$

故

$$E_{\text{池}}^\ominus = -\frac{\Delta G^\ominus}{nF} = -\frac{237 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{2 \times 96.5 \text{ kC} \cdot \text{mol}^{-1}} = -1.23 \text{ V}$$

$\Delta G^\ominus > 0$ ,  $E_{\text{池}}^\ominus < 0$ , 即  $\text{H}_2\text{O}$  不能自发分解成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$ 。以上计算还说明,只要外加电压  $\geq 1.23 \text{ V}$  就能使水发生电解。电解  $\text{H}^+$  浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的水溶液时,电解池两极<sup>①</sup>所发生的反应



根据 Gibbs 自由能变化或电极电势计算所求得的非自发反应发生电解所需的最低电压叫理论分解电压。按前面的计算,电解水的理论分解电压即为  $1.23 \text{ V}$ ;但在实际工作时,由于电解电池的内部原因,外加电压必须高于  $1.23 \text{ V}$  才能输入电流使电解反应进行。按图 10.5 的原理装置可以测定实际所需的外加电压。

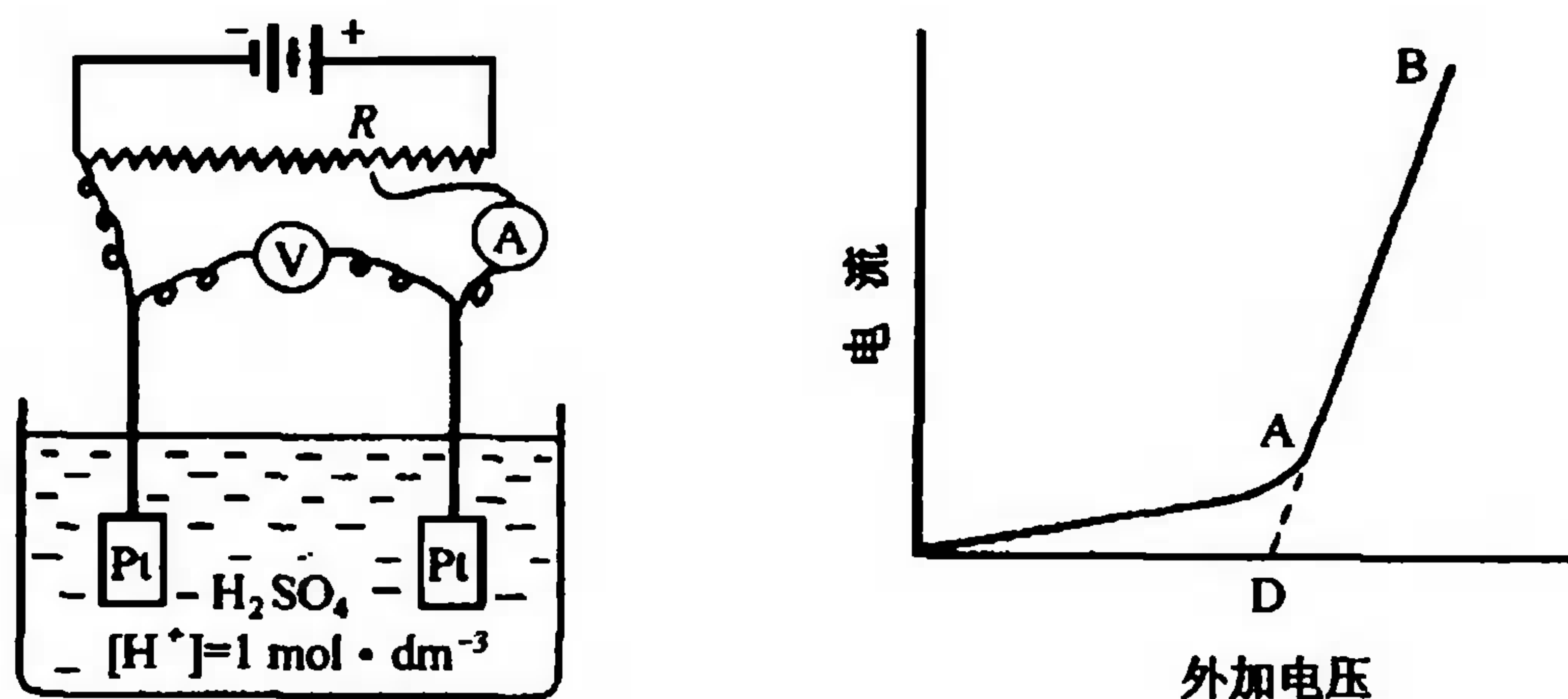


图 10.5 分解电压

控制电阻  $R$ , 以调节输入电压。当电压逐渐升高时,电流在开始时,增加极少;当电压升高到  $1.7 \text{ V}$  时,电流突然增大,同时可以看到电极上有许多气泡产生,在阳极产生氧气,在阴极产生氢气。这表示  $\text{H}_2\text{O}$  的电解反应要在电压为  $1.7 \text{ V}$  时才能发生。使电解反应能顺利进行的最低电压  $D$  叫做分解电压(图 10.5)。若用  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$  或  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$  代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 所观察到的分解电压的数值与此相差不多。

最早研究这个现象的是 LeBlanc, 他的一些实验结果列在表 10.2。表中所列水溶液在电解时,所需实际分解电压都相同,正好说明在电极上发生的反应都是相同的(水的电解)。实际

<sup>①</sup> 在讨论电解池的电极反应时,常用阴极(cathode)和阳极(anode)表示电池的两极。阳极发生氧化反应,阴极发生还原反应。而在讨论原电池的电极反应时,电势高的是正极,电势低的是负极,正极发生还原反应,负极发生氧化反应,在外电路电流由正极流向负极。外电源的负极和电解池的阴极相连,外电源的正极和电解池的阳极相连。

分解电压之所以高于理论分解电压,与电极的“超电势”有关。要使  $\text{H}^+$  在阴极上还原成  $\text{H}_2(\text{g})$  的电势必须低于氢的平衡电极电势,而  $\text{H}_2\text{O}$  在阳极电解为  $\text{O}_2$  所需的电势则高于其平衡电势 1.23 V。为完成电解氧化还原所需电势超过其平衡电势的部分就叫超电势( $\eta$ )。电极反应其实是一个比较复杂的过程,包括一系列电化学反应步骤,每一步都需要相应的活化能。溶液中离子的扩散,还有浓差极化等,这些是电极超电势产生的原因。各种电极的超电势与电极材料的性质、表面状态、电解池温度、电流密度等有关。

表 10.2 水溶液电解时实际分解电压 (Pt 电极)

溶液浓度 = $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	溶液浓度 = $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	实际分解电压 $U/\text{V}$
$\text{H}_2\text{SO}_4$		1.67
$\text{HNO}_3$		1.69
$\text{H}_3\text{PO}_4$		1.70
$\text{ClCH}_2\text{COOH}$		1.66
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$		1.69
$\text{HClO}_4$		1.65
$(\text{CHOH})_2(\text{COOH})_2$		1.62
	$\text{NaOH}$	1.69
	$\text{KOH}$	1.67
	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (注: $[\text{OH}^-] \neq 1$ )	1.74

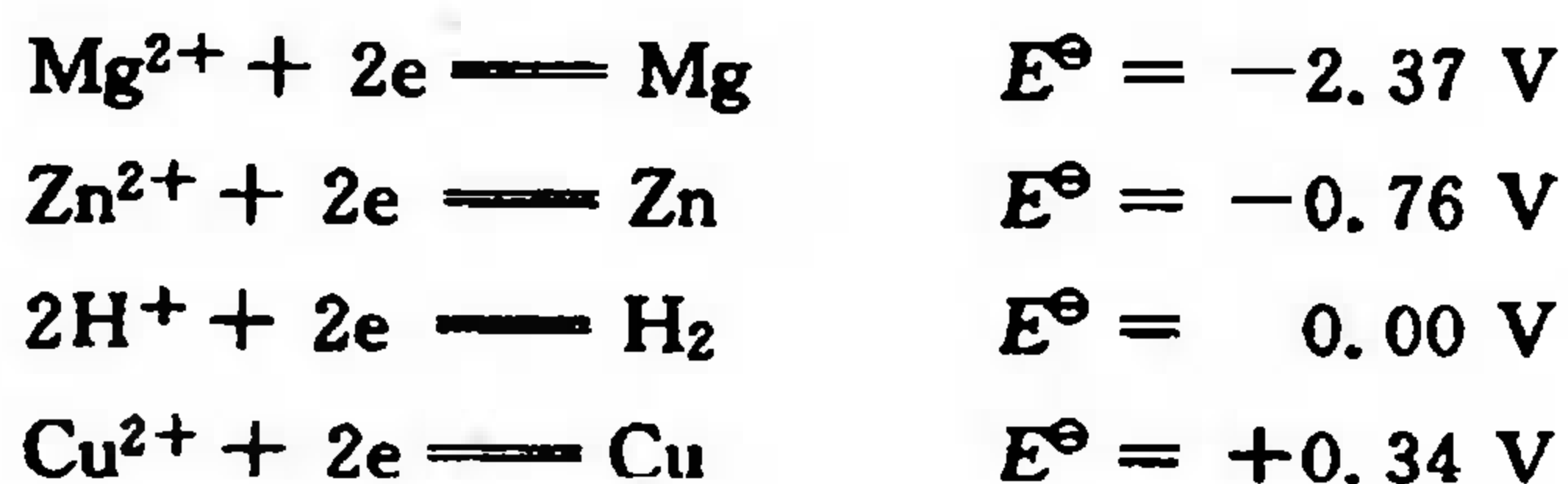
表 10.3 列举  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  在一些电极上的超电势数据。

表 10.3  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$  在不同电极上的超电势  $\eta$  ( $25^\circ\text{C}$ )

超电势 $\eta/\text{V}$ 电 极	$\text{H}_2 (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4)$		$\text{O}_2 (1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KOH})$	
	电流密度 $I/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$		电流密度 $I/(\text{A} \cdot \text{m}^{-2})$	
	10	100	10	100
Pt(铂黑)	0.0000	0.030	0.40	0.52
Pt(光亮)	0.0000	0.16	0.72	0.85
Cu	—	—	0.42	0.58
Ag	0.097	0.13	0.58	0.73
Zn	0.48	0.75	—	—
Ni	0.14	0.3	0.35	0.52
Hg	0.8	0.93	—	—
石墨	0.002	—	0.53	0.90

摘自 J. A. Dean 主编. Lange's Handbook of Chemistry, 15th ed. (1999)

在电解工业中超电势问题是一个很重要的实际问题,有时直接影响电解反应的产物。例如,将直流电通入  $\text{CuSO}_4$  溶液可在阴极析出 Cu,而在电解  $\text{ZnSO}_4$  溶液或  $\text{MgSO}_4$  溶液时,阴极产物各是什么? 现将有关电极的  $E^\ominus$  数据摘录如下:



根据上述  $E^\ominus$  数据,  $\text{Cu}^{2+}$  比  $\text{H}^+$  容易在阴极还原, 所以电解  $\text{CuSO}_4$  溶液时阴极产物是  $\text{Cu}$ ; 而  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  得电子能力都比  $\text{H}^+$  小, 似乎阴极产物都应该是  $\text{H}_2$ 。其实不然, 电解  $\text{ZnSO}_4$  溶液时阴极产物是  $\text{Zn}$  而不是  $\text{H}_2$ : 一方面, 因为  $\text{ZnSO}_4$  溶液接近中性,  $E(\text{H}^+/\text{H}_2)$  降低; 另一方面, 因为  $\text{H}_2$  在  $\text{Zn}$  电极上的超电势较高, 所以电解  $\text{ZnSO}_4$  水溶液时, 在阴极  $\text{Zn}^{2+}$  得电子而析出  $\text{Zn}$ 。而  $\text{Mg}^{2+}$  得电子能力比  $\text{H}^+$  小得多, 所以电解  $\text{MgSO}_4$  溶液的阴极产物是  $\text{H}_2$ 。工业生产时, 电解槽的操作电压是参考理论分解电势、超电势等数据, 经过实际试验而选定的。

## 10.8 化学电源

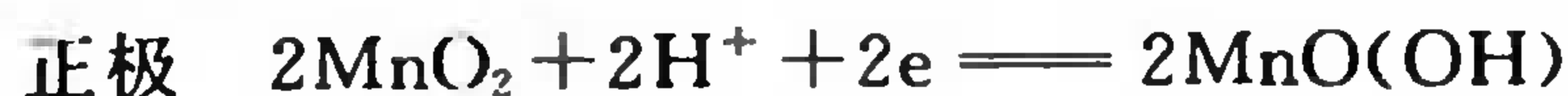
### (Battery)

按理说, 只要选择适当的电极, 任何一个自发的氧化还原反应都能组成一个自发电池。但实际上要利用氧化还原反应作为实用化学电源并非容易。日常生活中手表、手机、照相机、收音机、闪光灯、汽车灯等高新技术中航空、航天、潜艇、信息传送等需用各式各样的化学电源。现已研制成功并可供实际应用的化学电源大致可以归纳为三大类: (i) 一次电池(用完作废); (ii) 二次电池(可反复充电的蓄电池)和(iii)燃料电池。常见的有以下几种。

#### 10.8.1 一次电池

##### 1. 锰锌干电池

这是人们日常生活最广泛使用的一次性电池, 发明于 19 世纪后期。一个多世纪以来, 经许多科技人员不断地研究改进, 至今还是到处可见“干电池”, 它携带方便、价格不贵。其基本原理是用锌筒外壳为负极, 正极是位于中心部位的碳棒裹敷着  $\text{MnO}_2$  和炭粉, 两极之间的电解质是  $\text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 、淀粉浆等胶冻状的混合物, 锌筒上口用沥青密封, 防止电解质的渗出。电池电动势约为 1.5 V, 放电时的电极反应为:



由反应式可见,  $\text{Zn}$  和  $\text{MnO}_2$  都随放电过程而消耗, 这也就是化学能转化为电能的过程, 消耗到一定程度电池不能再供电, 但废电池中的  $\text{Zn}$  筒、碳棒等并未完全耗尽。所以从资源的利用和环境保护等方面考虑, 废电池不应该乱扔, 应予回收, 集中处理, 加以再用。

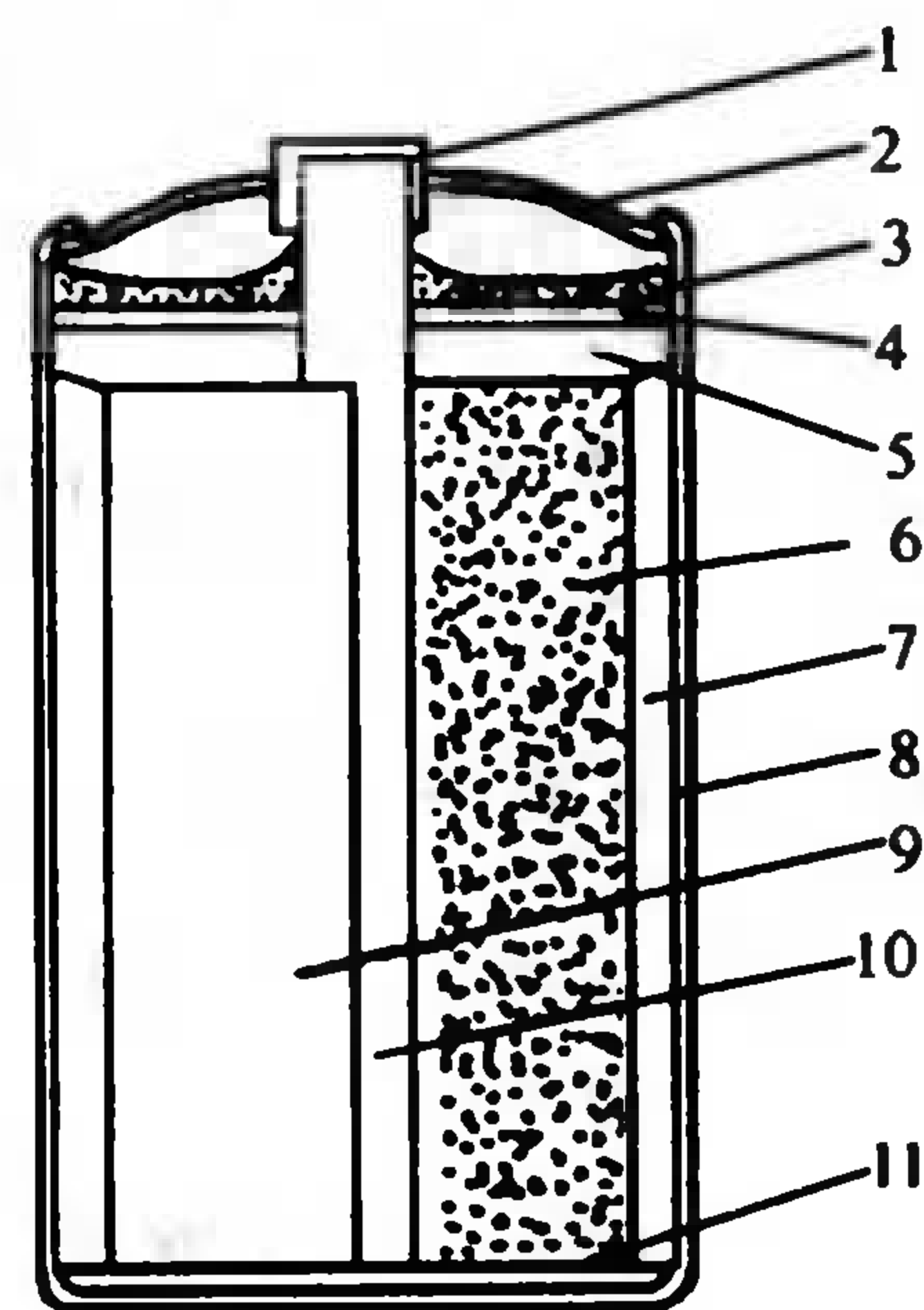


图 10.6 圆筒形锌-锰干电池结构图  
1—铜帽 2—电池盖 3—封口剂  
4—纸圈 5—空气室 6— $\text{MnO}_2$  和炭粉 7—隔离层(糊层或浆层纸) 8—锌筒负极 9—包电池芯的棉纸 10—炭棒 11—底垫

这种电池用途甚广, 对它的研究和改进也是很细致的, 例如锌极表面汞剂化, 使表面均匀, 可提高电容量, 延缓腐蚀, 但汞有害, 所以又有无汞型问世; 正极的碳棒一般是石墨棒, 又可作浸蜡处理, 而包裹的  $\text{MnO}_2$  和炭粉更有讲究; 电解质的基本材料是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{ZnCl}_2$ , 但是粘合剂可以是淀粉浆糊, 可以是浆层纸板, 还可以是有机复合膜等。总之, 材料的选择、工艺技术的水平都对电池质量有很大影响。此外, 近年还研究成功了碱性锰锌电池, 可以制作成小型的纽扣电池。



## 2. 锂碘电池

锂碘电池是1972年制成的一次性高能电池,引人关注的是它可用于心脏起搏器。它的负极为金属锂,正极是聚2-乙烯吡啶(简写  $P_2VP$ )和  $I_2$  的复合物,电解质是固态薄膜状的碘化锂,电极反应为:



该电池电势较高(约为3 V),电量较大。优质的锂碘电池植入体内,可用10年,甚至10年以上,这对心脏病患者延续生命堪称无价之宝。

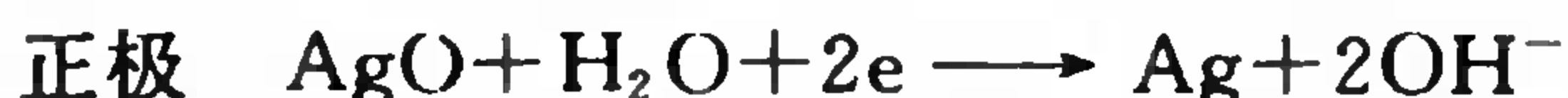
## 3. 锂锰电池

锂锰电池具有容量较大的优点,但价格也较贵,其负极为Li,正极为  $MnO_2$ ,电解质为碳酸丙烯酯(PC)和乙二醇二甲醚(DME),电池符号和电极反应为



## 4. 银锌电池

银锌电池是一种价格昂贵的高能电池,电极反应为



也可以用  $Ag_2O$  作正电极。银锌电池具有重量轻、体积小、能大电流放电等优点,可用于宇航、火箭、潜艇等方面。电子手表、助听器、液晶计算器等只需微安或毫安级的电流,它们所使用的“纽扣”电池也可以是银锌电池。这种电池虽然可以充电,但次数不多就失效,所以一般还是作一次电池使用。

## 10.8.2 二次电池

二次电池更通俗的名字是蓄电池或可充电电池,即放电到一定程度时,可以利用外接直流电源进行充电,使蓄电池的电压恢复原有水平,则可继续供电,充电放电可以循环几百次上千次。人们最熟悉的是酸性的铅蓄电池和碱性的镍镉蓄电池。

### 1. 铅蓄电池

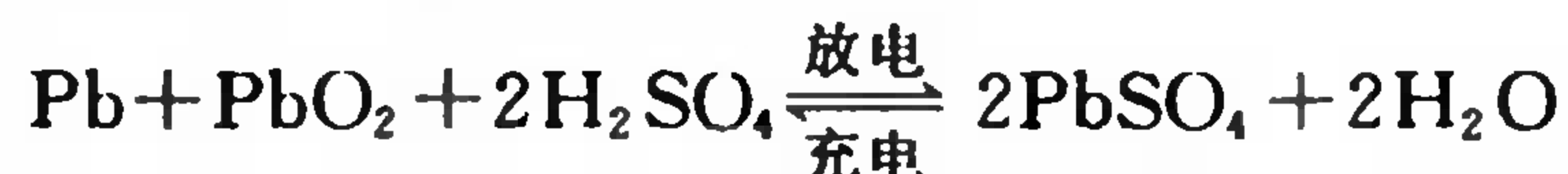
制作电极时把细铅粉泥填充在铅锑合金的栅格板上,然后放在稀硫酸中进行电解处理,阳极被氧化成  $PbO_2$ ,阴极则被还原为海绵状金属铅。经过干燥之后,前者为正极,后者为负极,正负极交替排列,两极之间的电解液是质量分数大约为30%的硫酸溶液。有酸性蓄电池之称。放电时,电极反应



放电之后,正负极板上都沉积上一层  $PbSO_4$ ,所以铅蓄电池在使用到一定程度之后,就必须充电。充电时将一个电压略高于蓄电池电压的直流电源与蓄电池相接,将蓄电池负极上的  $PbSO_4$  还原成  $Pb$ ;而将蓄电池正极上的  $PbSO_4$  氧化成  $PbO_2$ 。于是蓄电池电极又恢复原来状态,可供使用。充电时电极反应



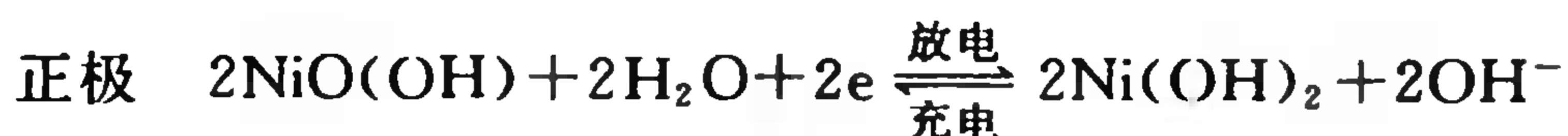
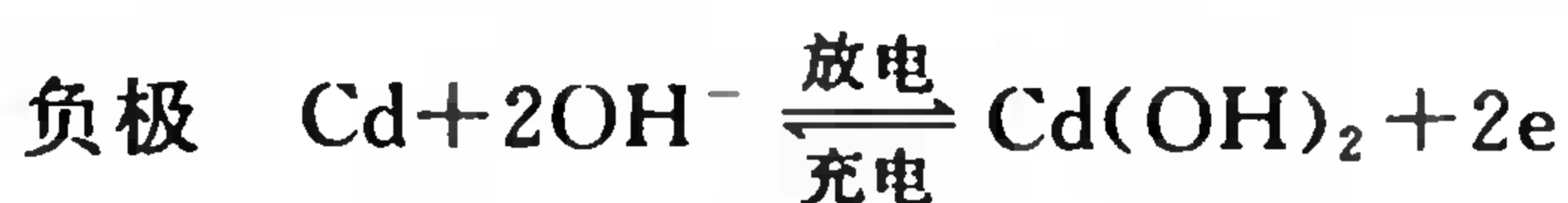
铅蓄电池的充电过程恰好是放电过程的逆反应,即



铅蓄电池具有工作电压稳定、价格便宜等优点,主要缺点是太笨重。它常用做汽车的启动电源,此外,在矿山坑道车或在潜艇不能用内燃机时,也都用蓄电池作牵引动力。

## 2. 镍镉蓄电池

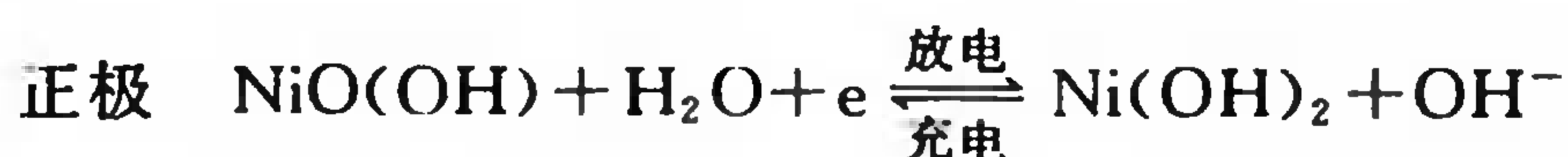
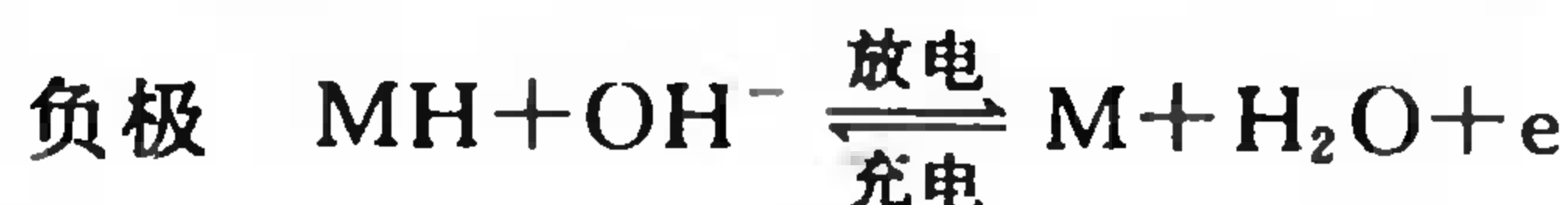
这是常见的商品电池之一,它的可充电次数较多,保养也比较方便,但价格也较高。电池符号和电极反应为:



由于镉元素对环境造成污染,现又成功开发了镍氢电池。

## 3. 镍氢电池

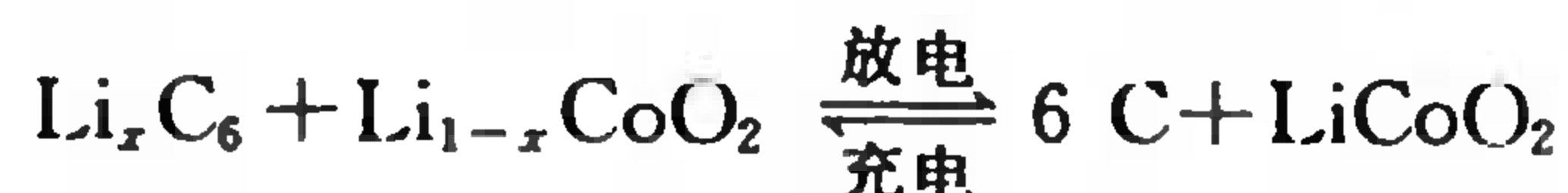
这是利用  $\text{LaNi}_5$  合金或其他吸氢材料代替了镉电极,  $\text{LaNi}_5$  合金有很高的储氢能力,每  $1 \text{ cm}^3$  可吸收约  $6 \times 10^{22}$  个氢原子。用 M 代表吸氢的金属或合金,它的电极反应是:



这种可充电电池是 20 世纪 80 年代研制成功的,现已广泛用于手机和笔记本电脑中。

## 4. 锂离子电池

这是在 20 世纪 90 年代末才商品化的新型电池,它以储电容量高为特点,镍镉电池经过连续多次放电深度不足的充放循环后,表现出明显的容量损失和电压下降,称为记忆效应。锂离子电池没有记忆效应(好的镍氢电池记忆效应也很小),所以很受手机用户的欢迎。它的负极材料是嵌锂离子的层状石墨,正极是嵌锂离子的金属氧化物(如氧化钴),电解质是无机盐  $\text{LiClO}_4$  (或  $\text{LiPF}_6$ ) 和有机溶剂的混合物,如 EC(碳酸乙烯酯)和 DMC(碳酸二甲酯)混合物。电池符号、电池反应为:

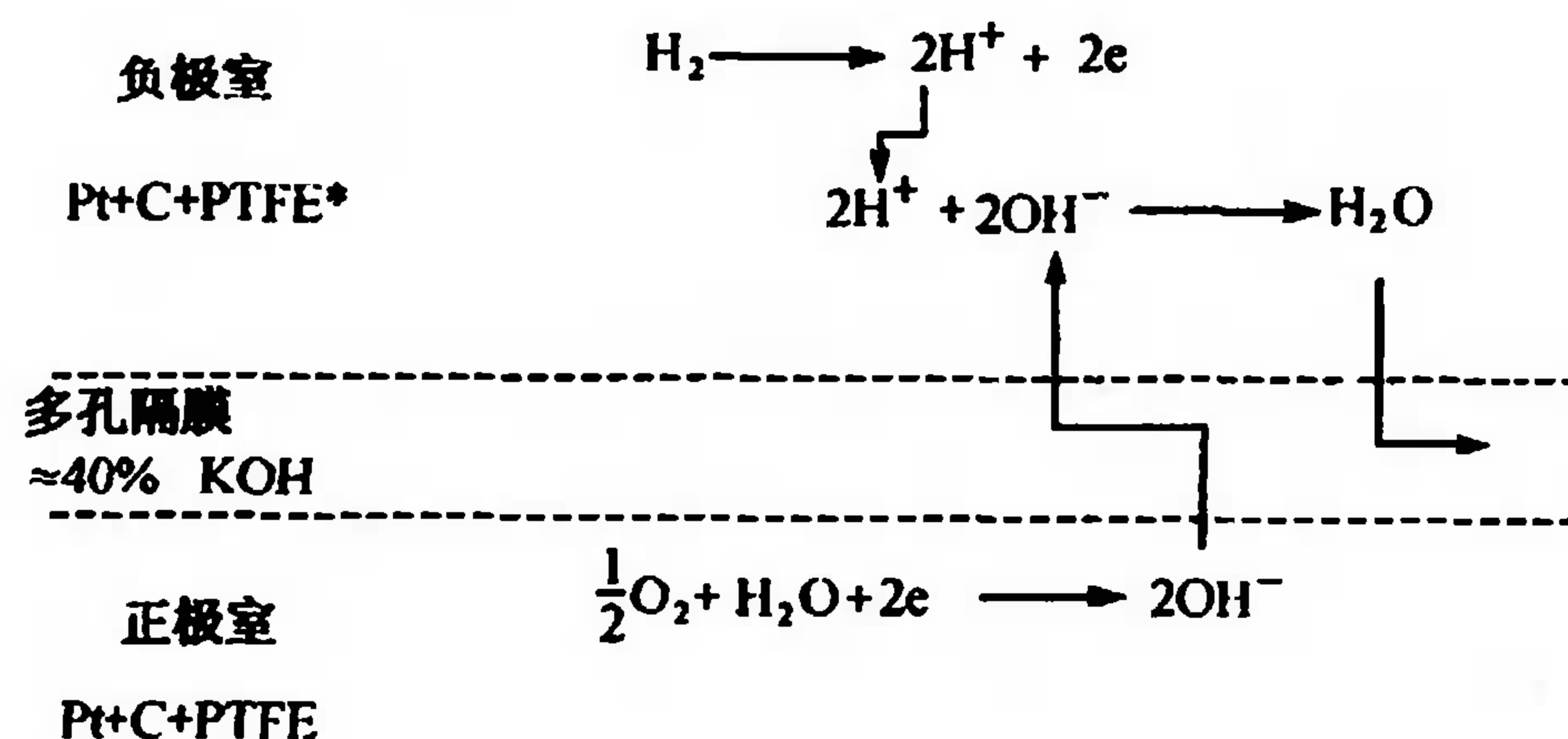


电池反应实质是锂离子从一个化合物转移到另一个化合物。

## 10.8.3 燃料电池

燃料电池中,可燃气体(如  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  等)被送到负极室,用做还原剂,同时把空气或氧气输入正极室作为氧化剂;两室间有多孔惰性隔膜,浸饱了电解液,反应产物  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{CO}_2$  等不断排出。这类电池的最大特点是能量转化率可以高达 80% 以上,而柴油发

电机的能量利用率不到40%。燃料气体在预处理时,已除去有害杂质,所以反应后产物造成的污染不大。以下是碱性氢氧燃料电池结构示意图。



(\* PTFE 为聚四氟乙烯的缩写,工作温度 65℃ 左右)

燃料气体  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  都是共价分子,首先要在一定温度下经催化解离,才能形成电子流,所以催化剂的筛选是很关键的,现在采用的都是 Pt、Ni、Au、Ag 等贵金属。多孔隔膜既是电解液的仓库,也是反应产物  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的通道,电解液除了 KOH 之外,也有用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$  或固态离子导体的。1939 年 Grove G. R. 就发明了用铂黑催化电极的氢氧燃料电池,串联电源曾照亮了一个演讲厅。但因受到对电极过程的理论认识不足及成本太高等因素的制约,它的发展很缓慢。直到 20 世纪 60 年代,美国航天局才把碱性  $\text{H}_2$ - $\text{O}_2$  燃料电池用于载人宇宙飞船上,随后美国、日本、欧洲还在试制小型的燃料电池发电站。除了军用、航天之外,如何把燃料电池转向民用也是当今一个重要课题。

总之,体积小、能量高、重量轻、便于存贮的各式各样的化学电源既是日常生活和生产之需,也与高新技术发展密切相关。

## 小 结

凡有电子转移和偏移的反应叫做氧化还原反应。氧化数表示原子核外成键电子转移或偏移的情况,氧化数的升降代表反应过程中的电子得失。要求熟练掌握用氧化数法配平氧化还原反应方程式。

电极电势是本章重点。选定标准氢电极电势等于零而确定的一套标准电极电势数据(表 10.1)表述各种物质在水溶液里氧化还原能力的强弱,各电极的  $E^\ominus$  就是该电极与标准氢电极组成的电池的电动势。利用这些数据,可以计算其他各种氧化还原反应所组成的电池的电动势

$$E_{\text{池}}^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$$

进而计算该电池反应的平衡常数(10.3 式)或判别反应自发进行的方向。电极电势的间接求算必须运用  $\Delta G^\ominus$  的加和性。

表 10.1 的  $E^\ominus$  是指在 298 K 水溶液浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或气体分压为  $p^\ominus$  的数据。高温熔融盐的电极反应不能用这些数据。使用表 10.1 时要注意条件。

Nernst 方程式表示浓度与电极电势的关系。在考虑浓度的变化时,要注意是否有沉淀或



络合反应所引起浓度的巨大变化。由于电池电动势容易直接测定,所以我们又可根据实验测定的  $E$  求浓度,借此可以测定溶液的 pH 及沉淀物的  $K_{sp}$ 。

在本教程范围内分解电势与超电势概念以及化学电源等只要求作一般了解。

### 课 外 读 物

- [1] 廖代正.“氧化数与价的区别”,化学通报,1979 (6)62
- [2] 吴仲达.“电动势形成机理和电极电势含义”,化学教育,1983 (3)5
- [3] 鲁梅.“金属的电极电位、电离势和活动顺序”,化学通报,1978 (4)46
- [4] 刘伟,童汝亭.“铅蓄电池的发展”,大学化学,1997 (3)25
- [5] 徐丰.“什么是生物电化学”,化学通报,1987 (3)60
- [6] 陆兆镔.“漫谈燃料电池”,大学化学,1993 (1)7

### 思 考 题

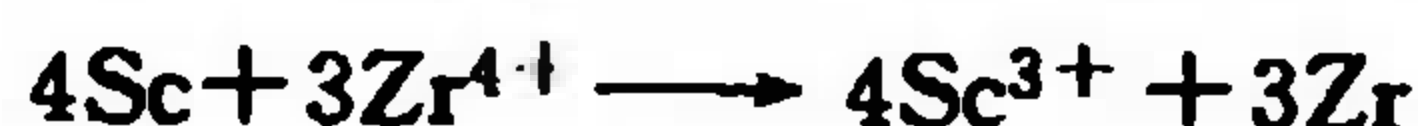
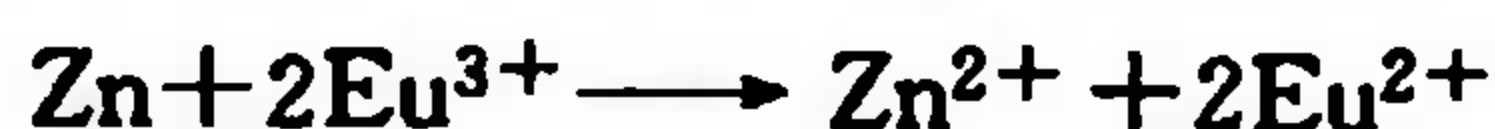
1. 什么是“氧化数”,它的实验依据是什么? 指出下列化合物里各元素的氧化数:  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。
2. 举例说明什么是“歧化反应”。
3. 本章曾提过 4 种电极: 金属电极、气体电极、氧化还原电极和难溶盐电极。分别举例说明。
4. 用电池电动势判别反应自发方向时,什么情况下可以不考虑浓度的影响? 联系习题 10.11 和 10.16 讨论。
5. 举例说明什么是“参比电极”。
6. 下列两个反应的  $E^\ominus$  是否相等?  $\Delta G^\ominus$  和  $K_c$  是否相等?



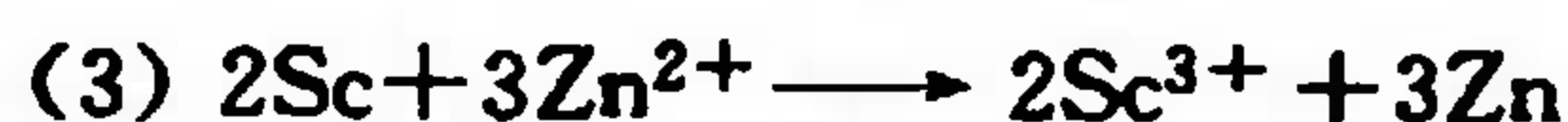
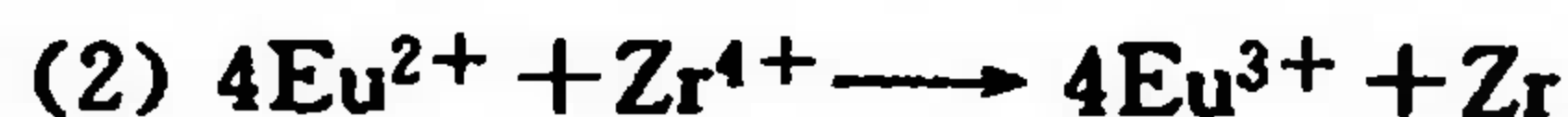
7. 铁和过量 HCl 起反应,得  $\text{Fe}(\text{II})$  的化合物;而 Fe 和过量  $\text{HNO}_3$  起反应则得  $\text{Fe}(\text{III})$  的化合物,为什么?

8. 要使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  而又不引入其他金属元素,  $\text{H}_2\text{O}_2$  是理想的氧化剂。求该反应的  $E^\ominus$ 。

9. 在  $25^\circ\text{C}$  各种离子浓度均为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,下列反应能自发进行:



那么,在相同条件下,下面几个反应能否自发进行?



10. 参考  $K_{sp}$  数据,比较下列各标准电极电势的大小:  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ ,  $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag})$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4/\text{Ag})$ ,  $E^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$ ,  $E^\ominus(\text{Ag}_2\text{S}/\text{Ag})$ 。

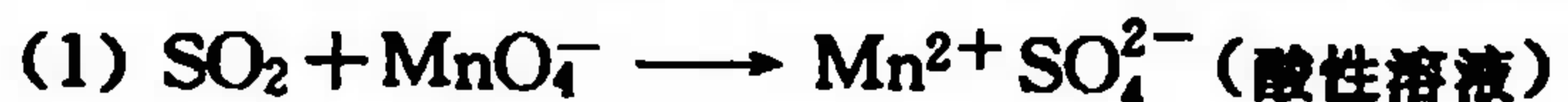
11. 参考  $K_a$  数据,比较下列各标准电极电势的大小:  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$ ,  $E^\ominus(\text{HAc}/\text{H}_2)$ ,  $E^\ominus(\text{HSO}_4^-/\text{H}_2)$ ,  $E^\ominus(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2)$ ,  $E^\ominus(\text{HF}/\text{H}_2)$ ,  $E^\ominus(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{H}_2)$ 。

12. 有一种燃料电池,电解质是晶格掺杂  $\text{Y}_2\text{O}_3$  的  $\text{ZrO}_2$  固体,它在高温下能传导  $\text{O}^{2-}$  离子,一个电极通入空气,另一电极通入汽油蒸气(以丁烷代表),写出此电池的电极反应和电池反应。

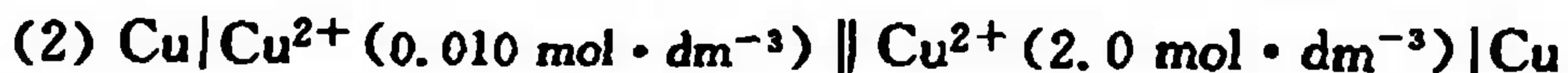
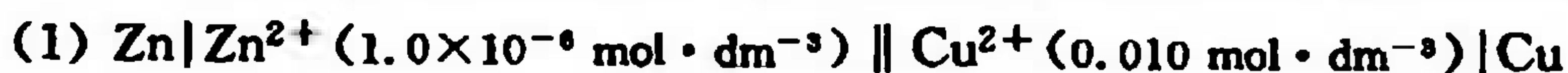
13. 已知,  $\text{Cl}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Cl}^-$   $E^\ominus = 1.36 \text{ V}$ ,  $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$   $E^\ominus = 1.22 \text{ V}$ 。按  $E^\ominus = 1.36 \text{ V}$ , 判断反应  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  的自发性。这和实验室利用此反应制  $\text{Cl}_2$  的方法是否有矛盾? 为什么?

## 习 题

10.1 配平下列各氧化还原反应方程式,并注明有关元素氧化数的变化。



10.2 写出下列电池的电极反应、电池反应,并计算它们的电池电动势(25℃)。



10.3 若设  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e} \longrightarrow 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$  ( $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 的  $E^\ominus$  为零,那么  $E^\ominus (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 、 $E^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$  各是多少?

10.4 在许多生物化学变化过程中常常伴有质子的转移。生物体体液的 pH 接近 7,因此在生物化学界用  $\text{H}^+$  浓度  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或  $\text{pH}=7$  作为标准状态,并用  $\Delta G^\ominus'$ 、 $E^\ominus'$  代替化学热力学中相应的  $\Delta G^\ominus$  和  $E^\ominus$  等。

(1)  $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{NADH}$  (烟酰胺核苷酸) 是重要生物氧化还原半反应,且已知:  $E^\ominus = -0.11 \text{ V}$ , 求  $E^\ominus' = ?$

(2) 已知:  $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  的  $E^\ominus' = -0.163 \text{ V}$ , 求反应  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NADH} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NAD}^+$  的  $K^\ominus' = ?$

10.5 参考  $E^\ominus$  数据,判断下列反应能否进行?

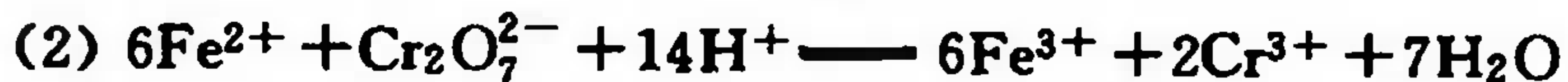
(1) 在酸性溶液中  $\text{I}_2$  能否使  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_2$ ?

(2) 在酸性溶液中  $\text{KMnO}_4$  能否使  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ?

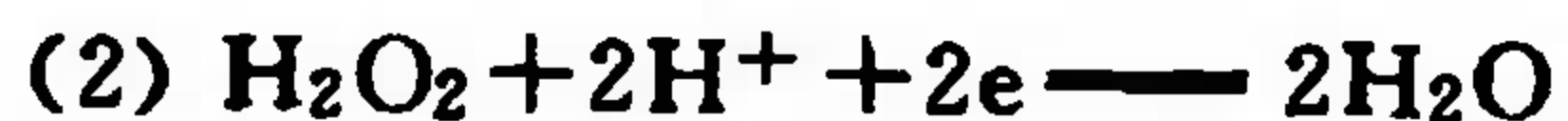
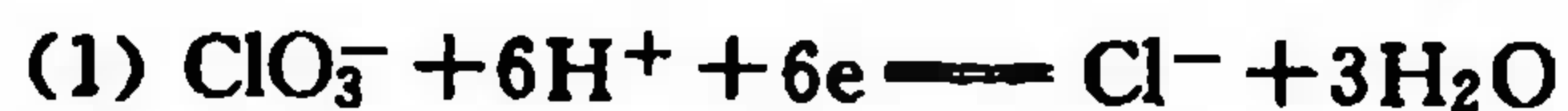
(3)  $\text{Sn}^{2+}$  能否使  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ?

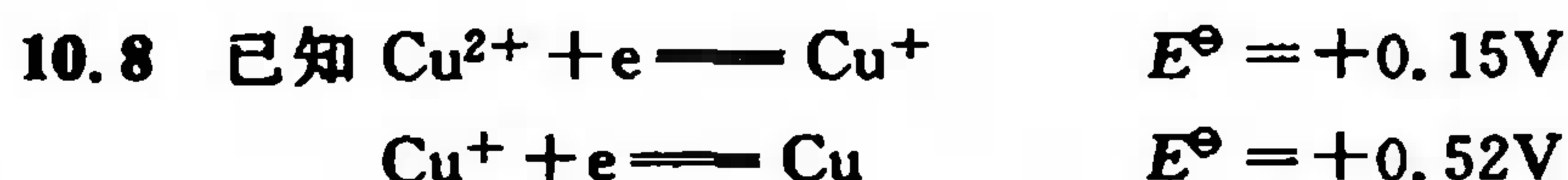
(4)  $\text{Sn}^{2+}$  能否使  $\text{Fe}^{2+}$  还原为  $\text{Fe}$ ?

10.6 根据  $E^\ominus$  数据计算下列反应的平衡常数,并比较反应可能进行的程度。



10.7 利用附录 C.2 中已知的  $\Delta G_f^\ominus$  数据,求下列电极反应的标准电极电势:





求:  $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$  的  $E^\ominus = ?$



求:  $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  的  $E^\ominus = ?$



查必要数据,求:  $\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$  的  $E^\ominus = ?$

10.11 银不能置换  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$  里的氢,但银可以和  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HI}$  起反应产生氢气。试用电极电势解释上述现象。

10.12 实验测定下列电池  $E = 0.780 \text{ V}$ ,求该溶液的  $[\text{H}^+]$ 。



10.13 实验测定  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HX}$  的氢电极和饱和甘汞电极所组成电池的电动势为  $0.48 \text{ V}$ ,求  $\text{HX}$  的电离常数。

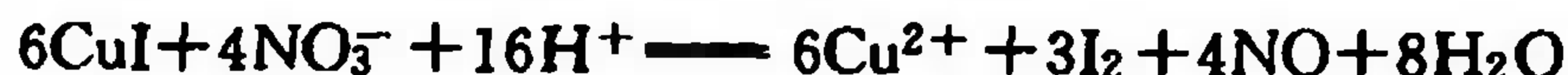
10.14 利用下述电池可测定溶液中  $\text{Cl}^-$  的浓度,当用这种方法测定某地下水含  $\text{Cl}^-$  量时,测得电池的电动势为  $0.280 \text{ V}$ ,求某地下水中  $\text{Cl}^-$  的含量(以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^3$  表示)。



求:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$  之  $K_{\text{sp}} = ?$

10.16 往  $0.200 \text{ mmol AgCl}$  沉淀中加少量  $\text{H}_2\text{O}$  和过量  $\text{Zn}$  粉,使溶液总体积为  $2.00 \text{ cm}^3$ 。试用计算说明  $\text{AgCl}$  能否被  $\text{Zn}$  全部转化为  $\text{Ag}(\text{s})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$ 。

10.17 试用两种方法计算如下氧化还原反应的平衡常数



10.18 按理论计算,将  $1.00 \text{ A} \cdot \text{h}$ (安培小时)的电量通入  $\text{AgNO}_3$  溶液电解槽,在阴极能析出几克金属银?用相同的电量通入  $\text{CuSO}_4$  溶液,能得多少克金属铜?将这些电量通入  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液,阴极是否能得到金属铝?

10.19 在常温常压电解  $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液,阳极放出  $\text{O}_2(p^\ominus)$ ,阴极放出  $\text{H}_2(p^\ominus)$ 。

(1)利用下述反应的相关资料,计算理论分解电势。



(2)若用  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{NaOH}$  代替  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,理论分解电势是否相同?

10.20 根据 Nernst 公式,有些与酸碱度有关的电极电势,其数值与  $\text{pH}$  具有线性关系,如  $\text{IO}_3^- - \text{I}_2$ :



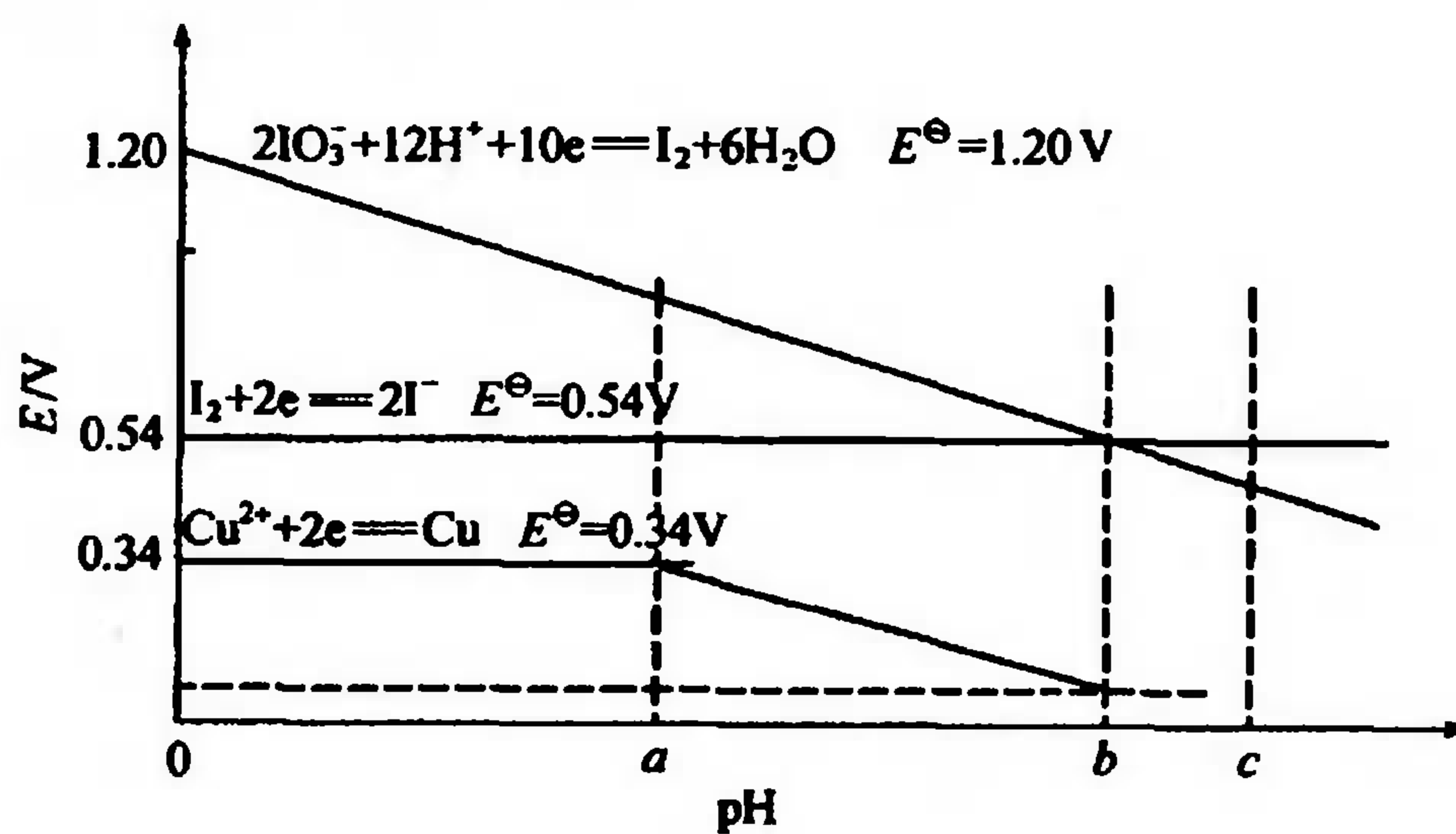
$$E(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = E^\ominus(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) - \frac{0.0591 \text{ V}}{10} \lg \frac{1}{[\text{IO}_3^-]^2 [\text{H}^+]^{12}}$$

当把  $[\text{H}^+]$  换成  $\text{pH}$ ,而其他物质的浓度都为标准态浓度,则有  $E(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) = E^\ominus(\text{IO}_3^- / \text{I}_2) - 0.071 \text{ pH} = 1.20 - 0.071 \text{ pH}$ ;再由  $E$  对  $\text{pH}$  作图,即得  $E$ - $\text{pH}$  图。根据如下  $E$ - $\text{pH}$  图(纵坐标未按比例),回答问题:

(1)写出由  $\text{IO}_3^- - \text{I}_2, \text{I}_2 - \text{I}$  发生的氧化还原反应的方程式;



- (2) 当 pH 为  $a$ 、 $b$ 、 $c$  时, 分别指出(1)中反应所进行的方向;  
 (3) 计算上述反应的  $K^\ominus$  和  $\Delta G^\ominus$  (298 K);  
 (4) 计算 pH= $b$  时的  $b$  值, 此时反应的  $K^\ominus$  为多少?  
 (5)  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  的  $E$ -pH 图从  $a$  开始变为负的斜线, 原因何在?  
 (6) 根据图中的数据, 求  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的  $K_{\text{sp}}$ 。



## 第 11 章 原子结构

- 11.1 经典核原子模型的建立
- 11.2 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论
- 11.3 微观粒子特性及其运动规律
- 11.4 氢原子的量子力学模型
- 11.5 多电子原子结构与周期律
- 11.6 元素基本性质的周期性变化规律

在科学的发展进程中,一个科学理论的形成大多需要经过长时间的经验积累,以及随后更长时间的修正完善。但是,在历史中的某些时刻,上述过程却可以呈现出爆发式的跃进发展方式,即一个新兴的理论在相对较短的时间里疾风骤雨般地席卷各个相关领域,取代原有理论成为新的理论支柱。这种情况通常被称为“科学革命”。在科学史上,20 世纪最初的 20~30 年就被称为是“量子革命”时期。在这段时间内,量子论由诞生到建立,发展迅猛,成为现代自然科学的理论基础。量子力学的建立,与人类对于原子结构的认识有着密切联系。例如,量子力学的出现就与人们不能用原有理论解释氢原子线状光谱等实验事实有关。在量子力学建立之后,这个理论在原子结构领域取得了巨大成功,它不仅能合理地解释实验光谱,也能准确地阐明元素周期性质。因此,我们可以说,谈到原子结构就必然要涉及量子力学,反过来,也只有量子力学才能准确地描述原子的微观结构和核外电子的性质。本章将回顾人类对于原子结构的认识过程,简要介绍微观粒子的特殊性和独特运动规律,讨论量子力学框架下的氢原子模型、多电子原子核外电子排布与周期律,元素某些基本性质的周期性变化规律。

### 11.1 经典核原子模型的建立

(Establishment of Classical Nuclear Atomic Model)

原子作为一个概念早已存在于古希腊哲学家的头脑之中。大约在公元前 400 年前后,希腊哲学家 Democritus 提出,世界由不可再分的原子(atom)组成。18 世纪末,科学家就从化学实验事实总结出了定比定律(也称定组成定律);19 世纪初,英国化学家、气象学家 Dalton 利用原子概念并分析实验事实,提出了倍比定律。为解释化学反应的比例关系,Dalton 提出原子学说,即物质由不可再分的微小粒子——原子组成,单质由相同的原子组成,化合物由不同的原子组成,不同元素的原子质量和性质不同。Dalton 的原子学说是人类首次通过科学实践揭示物质的微观结构,对于后来的物理和化学学科发展产生了深远影响。直到 19 世纪末物理学的三大发现(X 射线,电子,原子放射性)之后,人们摒弃了原子不可再分的观点,而逐步对于原子的内部结构有了全新的认识。

## 11.1.1 电子的发现与电子的荷质比

19 世纪物理学家在研究低气压下气体的放电现象时首先发现了电子。在一个两端各嵌有一个金属电极的玻璃管中(图 11.1)通过几千伏特的高压电。当管中气体压力降到  $10^{-4} \sim 10^{-6}$  mm 汞柱后,气体发光现象减弱<sup>①</sup>,而在管中荧光屏上可看到一条笔直的荧光带。这说明从阴极发出了一种看不见的射线,这种射线能够通过狭缝并撞击荧光物质而产生荧光,这种射线称为阴极射线(cathode rays)。

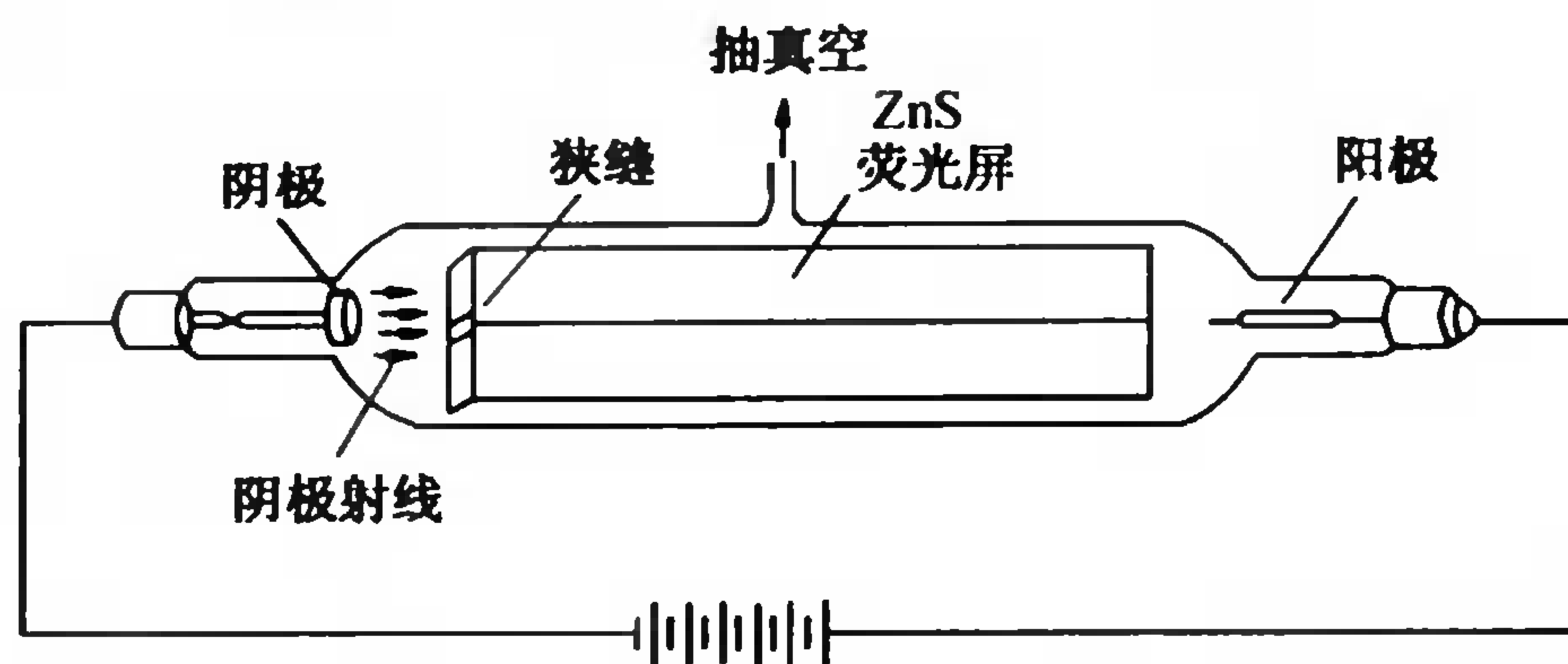


图 11.1 放电管中的阴极射线

Crookes 等人研究了阴极射线的性质,发现这种射线在外加电场或磁场的作用下会发生偏转,在电场中它偏向正极,说明它带有负电荷。阴极射线还可以将放电管中的小转轮推向阳极,这说明它具有动能。因此他们认为阴极射线不是光波,而是一种带负电并具有质量的微粒所组成的粒子流——电子流。但电子带多少电荷?有多大质量?是否普遍存在于原子中呢?Thomson 和 Millikan 的著名实验圆满地回答了这些问题。

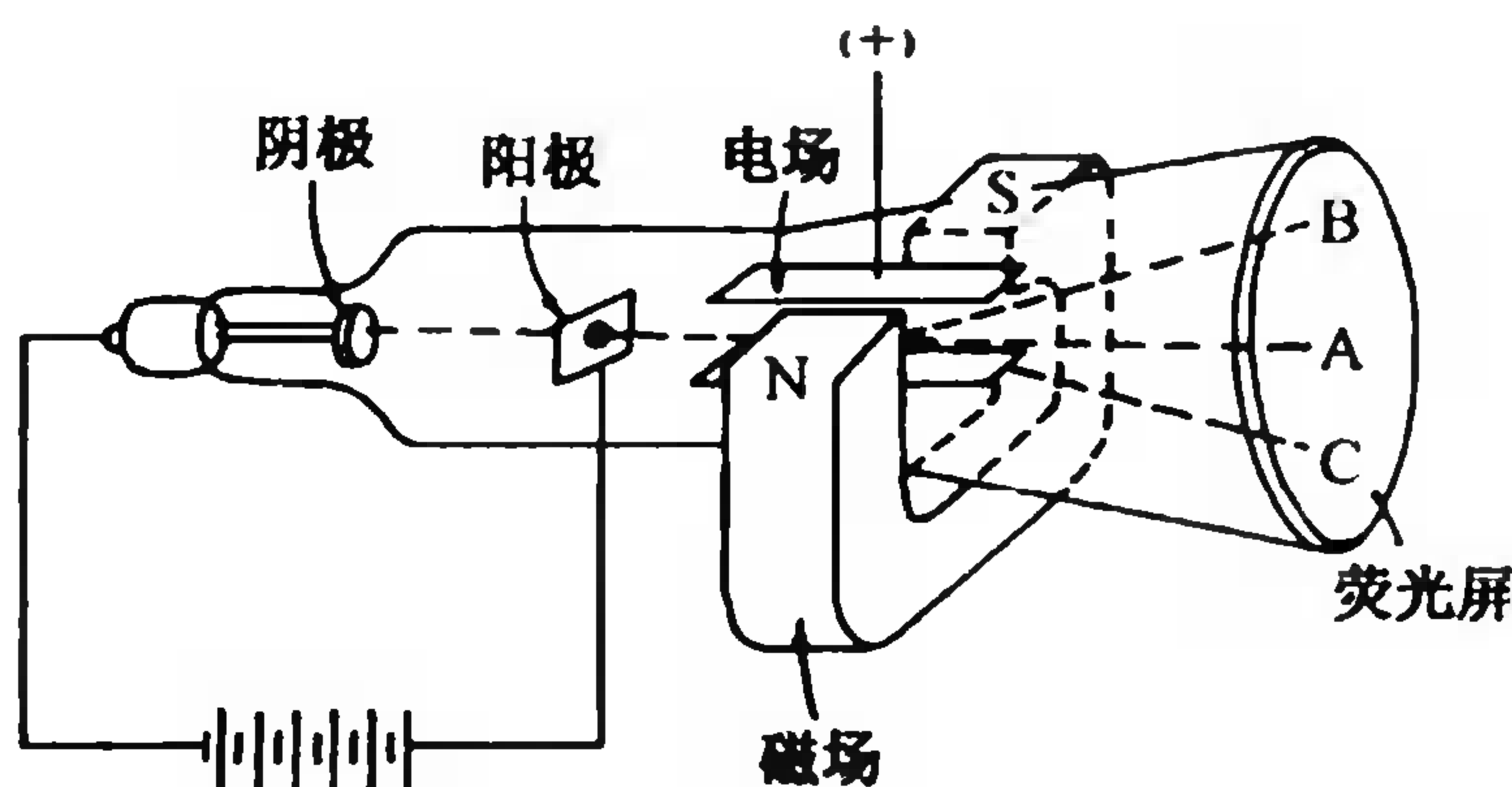


图 11.2 荷质比测定示意图

Thomson 于 1897 年利用电场及磁场对带电质点运动的影响测定了电子的电荷  $e$  与质量  $m$  之比值,  $e/m$  称荷质比。他用图 11.2 的装置,使阴极射线通过一个阳极小孔直射在荧光板上,板上的 A 点即发出荧光。如阴极射线分别受到外加电场和磁场的作用,它便发生偏转,磁偏转方向和由电场引起的偏转方向相反,所以射线束分别落在荧光屏的 B 点和 C 点上。如果同时精确调节电场、磁场的强度可使阴极射线正好回到原来水平方向,射线又会投射到荧光屏的 A 点上,这时电子所受的磁力( $Hev$ )和电力( $Ee$ )应该相等,即

$$Hev = Ee$$

式中  $e$ 、 $v$  分别代表电子的电荷和速度,  $E$ 、 $H$  分别代表电场和磁场的强度。由此得到电子的速度为

<sup>①</sup> 如管中气体压力降到  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mm 汞柱,残留气体由于放电而使管内出现明亮的紫色辉光。辉光的颜色随管中所盛气体不同而异( $H_2$  气产生紫色辉光),人们后来利用这种现象制作各种彩色霓虹灯。



$$v = E/H \quad (11.1)$$

在电场或磁场作用下,电子自 A 点移动的距离及仪器位置可求得运动的曲率半径  $r$ ,由经典力学知道离心力等于  $mv^2/r$ ,则

$$Hev = Ee = mv^2/r, \quad e/m = \frac{v}{Hr} \quad (11.2)$$

将(11.1)式代入(11.2)式,即得

$$e/m = \frac{E}{H^2 r} \quad (11.3)$$

式中  $E$ 、 $H$ 、 $r$  都可由实验测定,求出的  $e/m = 1.76 \times 10^{11} \text{ C} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。Thomson 等人还证明,阴极线的  $e/m$  不因电极材料或放电管中残余气体的性质而改变,而是一个常数。如能测得电子的电荷,就可由  $e/m$  直接求得电子的质量( $m$ )。

1909 年 Millikan 设计了一个精巧的油滴实验(图 11.3)来测定电子的电荷。他先用喷雾器将一些油珠喷入箱中,当有少量油珠经过小孔坠入两电极极板之间时立即将小孔关闭。通过显微镜观察和测定各油滴在不加电场时自由下落的速度,再用 X 射线使两电极板间的气体电离,电离出的电子将以不等的数目附着在小油滴上,使它们分别带有 1 个、2 个或更多的电荷,这时电极接通电源,则带电的油滴就会受到上方正电板的吸引向上运动。只要电场的作用力大于地心引力,则油滴慢慢上升,上升的速度与油滴所带电荷成正比。假设上升速度最小的油滴只带一个电子,计算表明其他油滴所带电量总是一个最小电量( $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ )的整数倍,这个最小电荷量,就应该是一个电子所具有的基本电量。根据  $e/m$  数值,即可以得到电子的质量  $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ 。

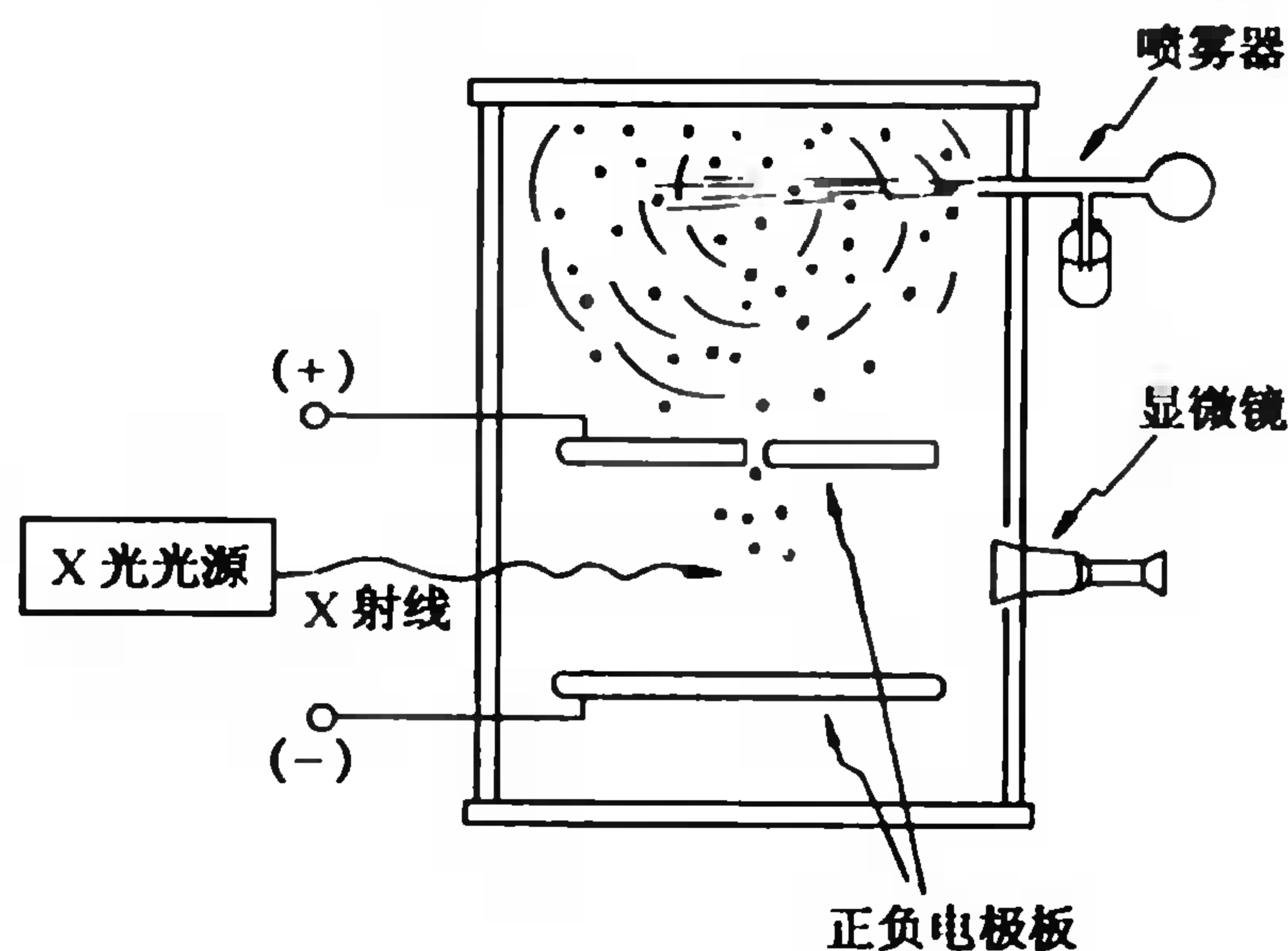


图 11.3 Millikan 油滴实验示意图

Thomson 和 Millikan 都是用了十分简单的实验装置与最基本的物理定律确定了电子的电荷和质量。随后人们还用许多其他方法产生电子,如紫外光照射物质、加热金属丝、放射性元素放出  $\beta$  射线等。各种来源的电子的  $e/m$  值相同,可见电子普遍存在于原子之中。

### 11.1.2 核型原子和核电荷数

既然所有原子中都含有电子,那么中性的原子除了带负电的电子外必然还有带正电的部分。电子和正电部分在小小的原子空间里如何分布?

在 1897 年前后, J. J. Thomson 通过一系列阴极射线管实验,不仅发现了电子的荷质比,也提出了一个原子模型,即“葡萄干布丁(plum pudding)”模型<sup>①</sup>。在这个模型里,电子散布在带有正电荷组成的均匀介质中。其中,带正电的介质就像果冻一样,均匀分布于原子内部。

1911 年英国物理学家 Rutherford 进行了  $\alpha$  粒子散射实验。实验结果否定了 Thomson 模型,从而建立起核型原子模型。

Rutherford 用(如图 11.4)一束带正电荷的高速  $\alpha$  粒子流<sup>②</sup>轰击一块很薄的金箔(厚度  $10^{-6} \sim 10^{-7} \text{ m}$ ),发现绝大多数  $\alpha$  粒子几乎不受阻拦地成直线通过;只有极少数(约万分之一)  $\alpha$  粒子的运动方向发生偏转,个别的  $\alpha$  粒子被反射回来(粒子散射的角度分布可通过作用在 ZnS 屏上产生的闪光测量)。这

① 葡萄干布丁模型有时又被称为枣糕或葡萄干面包模型。

②  $\alpha$  粒子是氦核  $\text{He}^{2+}$ , 它的质量数为 4, 带 2 个正电荷(核电荷数=2)。

表明原子中正电荷占的空间很小,因而 $\alpha$ 粒子通过金箔时,只有极少部分遇到这种质量较大带正电荷的质点的排斥而折回。这个带正电的质点位于原子中心,就是原子核(nucleus);而大部分 $\alpha$ 粒子是直线通过的,说明电子在原子核外“较大”的空间内运动。由于电子很轻,容易被较重的 $\alpha$ 粒子推开,不会妨碍 $\alpha$ 粒子的通行。

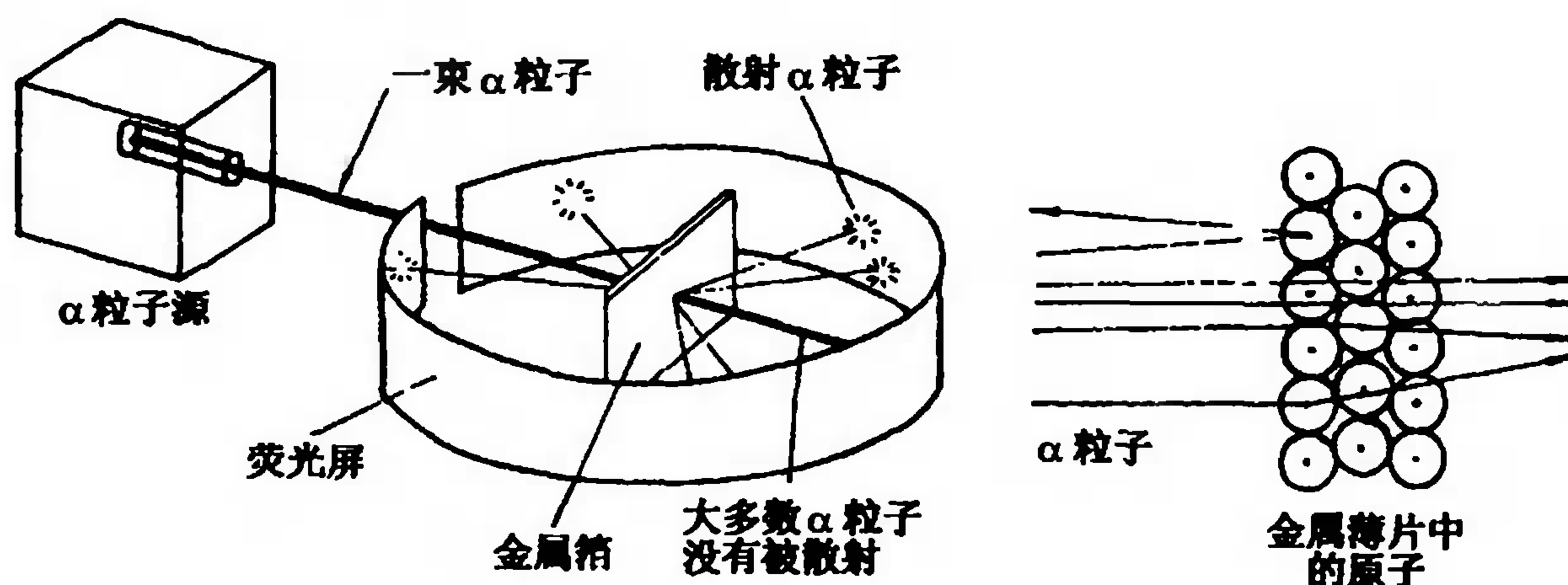


图 11.4  $\alpha$  粒子散射实验装置和散射示意图

Rutherford 通过散射实验认识了原子核的存在,提出了核型原子模型——原子中心有一个原子核,它集中了原子全部正电荷和几乎全部质量,而带负电的电子在核外空间绕核高速运动。通过这个实验装置,还能根据不同散射角( $\theta$ )的 $\alpha$ 粒子的比例,近似得到原子核电荷数( $Z$ )及核的大小。他当时计算出金原子核电荷数  $Z$  为  $100 \pm 20$ ,与现知正确原子核电荷数 79 接近。

关于金原子核的大小,可以通过散射实验估算一下它的数量级。设一个动能为  $mv^2/2$  的 $\alpha$ 粒子与一个原子核在  $180^\circ$  方向碰撞,如 $\alpha$ 粒子接近原子核至最近距离  $r_0$ , $\alpha$ 粒子的动能将全部转化为两者之间的库仑排斥势能,这时

$$\frac{1}{2} mv^2 = K \frac{Z_1 e Z_2 e}{r_0}$$

其中 $\alpha$ 粒子的  $m = 6.68 \times 10^{-27} \text{ kg}$ ,  $e = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ ;镭衰变产生的 $\alpha$ 粒子,其  $v = 1.60 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,核电荷数  $Z_1 = 2$ ;金原子的核电荷数  $Z_2 = 79$ 。此外

$$K \textcircled{D} = 9.00 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$$

$$r_0 = K \frac{Z_1 Z_2 e^2}{\frac{1}{2} mv^2} = \frac{9.00 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2 \times 2 \times 79 \times (1.60 \times 10^{-19} \text{ C})^2}{\left(\frac{1}{2}\right) (6.68 \times 10^{-27} \text{ kg}) (1.60 \times 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})^2} = 4.26 \times 10^{-14} \text{ m}$$

可见,原子核半径( $r_0$ )约为  $10^{-14} \text{ m}$  或更小。实验证明一般原子核半径范围是在  $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{ m}$ ,只有原子半径(约  $10^{-10} \text{ m}$ )的万分之一到 10 万分之一。

进一步测定各元素的原子核正电荷数(称为质子数,也等于核外电子数)是由 Rutherford 的一个弟子 Moseley 于 1912 年通过另一个实验来完成的。Moseley 用高速电子轰击放电管中作为对阴极的金属靶时[见图 11.5(a)],金属原子中内层电子被激发后,外层电子受原子核的吸引,可以从外层跳入到内层[见图 11.5(b)]。这时以所谓的 X 射线 $\textcircled{D}$ 的形式放出能量,这是一种能量很高具有极大穿透力的电磁波,波长一般在  $10 \sim 2000 \text{ pm}$  之间。X 射线包括一系列波长不同的射线,如原子中内

$\textcircled{D}$   $K$  为库仑定律 ( $F = K \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$ ) 中的比例恒量:当采用静电制单位时,  $K = 1$ ; 如采用国际单位制时,

$K = 9.00 \times 10^9 \text{ N} \cdot \text{m}^2/\text{C}^2$ 。  $K$  又称静电力恒量,即  $K = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ,其中介电常数  $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

$\textcircled{D}$  早在 1895 年伦琴(Roentgen)就发现了这种特殊射线,当时人们对此射线性质不了解,所以叫 X 射线。为了纪念伦琴,X 射线又叫伦琴射线。

层(K层)电子被激发, L、M、N等外层电子跳入K层,就分别放出称为  $K_\alpha$ 、 $K_\beta$ 、 $K_\gamma$  的 X 射线,如外层电子跳入到 L 层相应得  $L_\alpha$ 、 $L_\beta$ 、 $L_\gamma$  射线。其中 K 系射线能量最大,波长最短,它们是各元素原子的特征 X 射线。

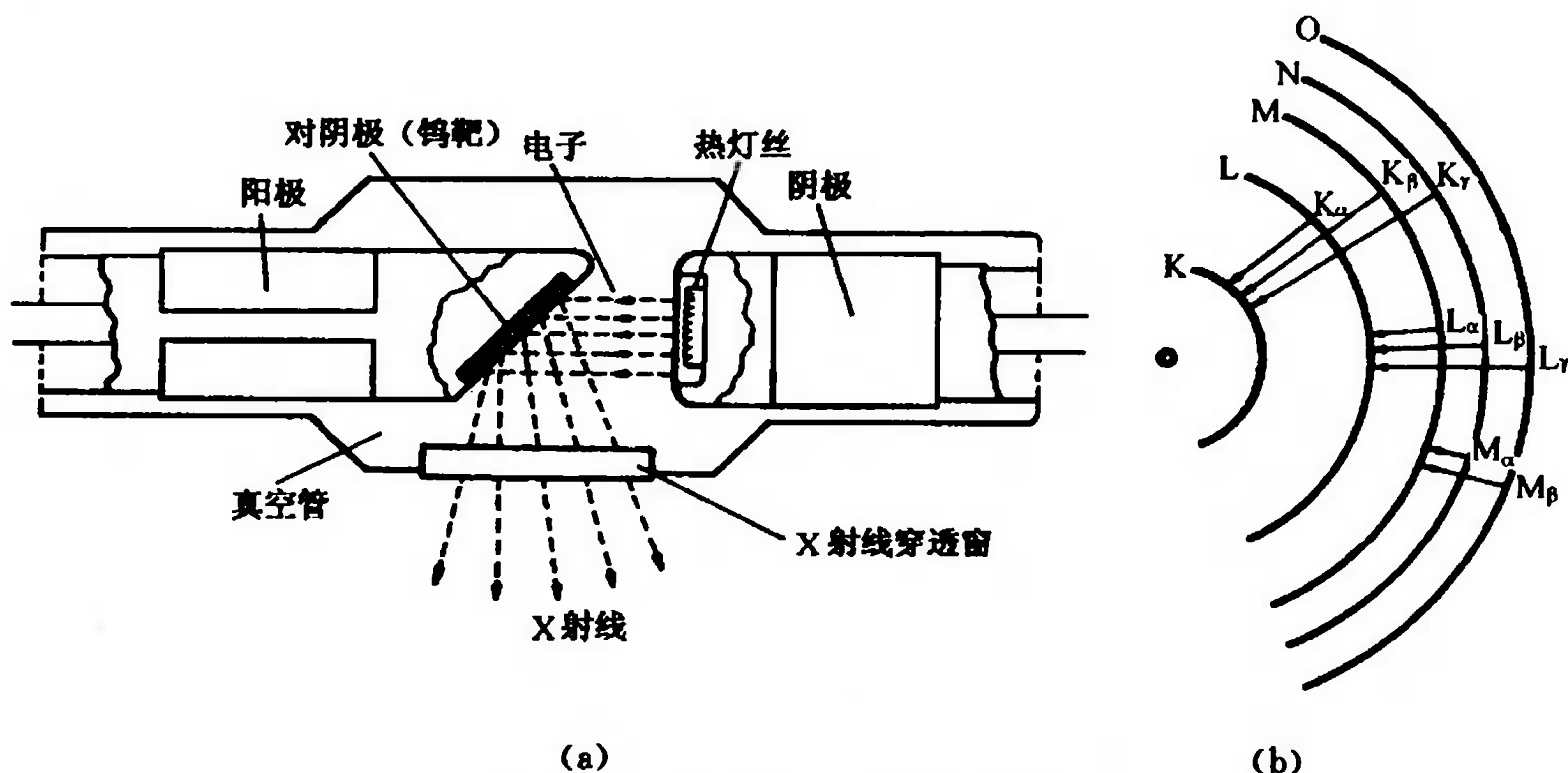


图 11.5 X 射线管及 X 射线的产生示意图

Moseley 将周期表中各种金属依次作为放电管中的对阴极(阳极)材料,比较各种元素的  $K_\alpha$  射线的波长。他发现金属材料的原子序数越大,则释放出的  $K_\alpha$  (或  $K_\beta$ ) 射线波长越短,频率越高。如以各元素  $K_\alpha$  (或  $K_\beta$ ) 射线频率的平方根与元素的原子序数作图,两者有直线关系(图 11.6)并可以经验式表示之:

$$\sqrt{\nu} = a(Z - b) \quad (11.4)$$

式中:  $\nu$  为频率,  $Z$  为原子序数(atomic number),  $a$  和  $b$  是常数。这项关系称为 Moseley 定律。

Moseley 分析这些实验结果指出,从一个元素到下一个元素,原子中有一个基本数量在规则地增加,这个数量只能是原子核内的正电荷数,它也就是周期表中的原子序数,随后人们又根据精确的  $\alpha$  粒子散射实验进一步证实了这个结论。Moseley 的实验既测定了核电荷数又指出了原子序数的物理意义,这些成果都巩固、发展了当时的核型原子模型和周期律。

综上所述,从 19 世纪末到 20 世纪初,经过几十年的时间,人们通过很多有意义的科学实验,发现了原子中普遍存在电子,测定了电子的电荷和质量。Rutherford 的  $\alpha$  粒子散射实验对原子结构理论的发展具有很大影响,他所提出的经典核型原子模型,使人们认识了在原子中原子核的位置、大小和核电荷数。后来人们又发现原子核还可以再分为带正电荷的质子和不带电的中子。

原子中质子、中子、电子这 3 种基本粒子的性质分别以两种单位表示,相应数据列于表 11.1 中。

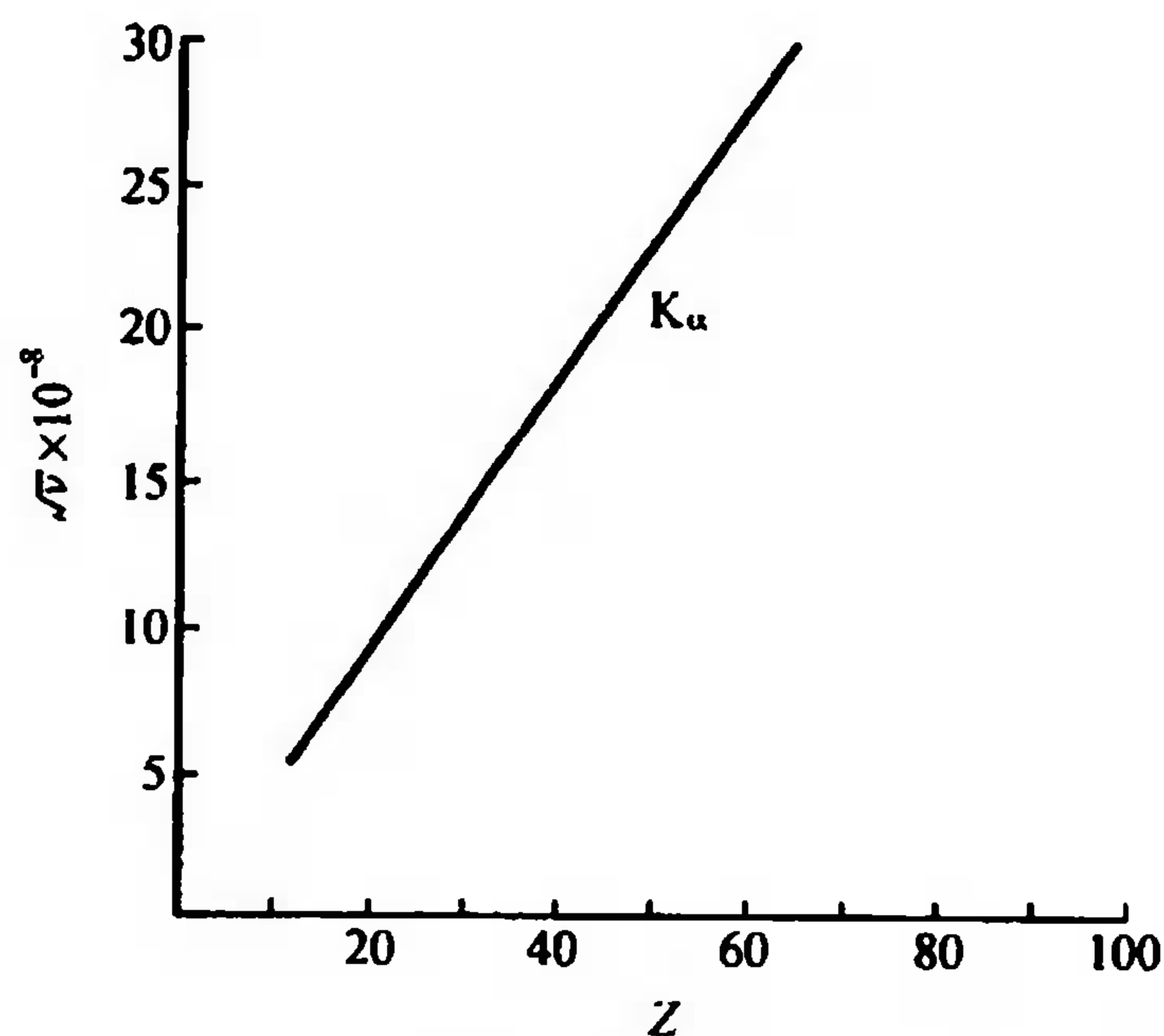


图 11.6 Moseley 定律



表 11.1 氢原子及其三种基本粒子的性质

	电 荷		质 量	
	SI 制(C)	元电荷( $e$ ) <sup>*</sup>	SI 制(kg)	原子质量单位(u) <sup>**</sup>
电子(e)	$-1.6022 \times 10^{-19}$	-1	$9.1094 \times 10^{-31}$	0.00055
质子(p)	$+1.6022 \times 10^{-19}$	+1	$1.6726 \times 10^{-27}$	1.0073
中子(n)	0	0	$1.6749 \times 10^{-27}$	1.0087
氢原子(H)	电中性		$1.673 \times 10^{-27}$	1.008

· 元电荷是以 1 个质子电荷量作为 1 个电荷单位

\*\* 1 个原子质量单位(atomic mass unit, 符号为 u) 等于处于基态的  $^{12}\text{C}$  中性原子静质量的 1/12

从表中数据可见, 质子、中子的质量同氢原子的质量几乎一样, 而电子的质量只是氢原子质量的 1/1837。可见, 原子核虽小, 但它集中了原子 99.9% 以上的质量。

## 11.2 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论

(Hydrogen Atomic Spectrum and Bohr Hydrogen Atom Theory)

### 11.2.1 氢原子光谱

氢原子是最简单的原子, 由于它的原子核只含有 1 个质子, 核外只有 1 个电子, 因此人们研究核外电子运动的规律就从氢原子入手。由实验发现原子光谱中各谱线的波长都有一定的规律性, 其中最简单的是氢原子光谱。如在抽成真空的放电管中充入少量氢气, 并通过高压放电, 则氢气放出玫瑰红色的可见光、紫外光和红外光。利用三棱镜, 这些光线可以被分成一系列按波长次序排列的不连续的线状光谱(图 11.7)。

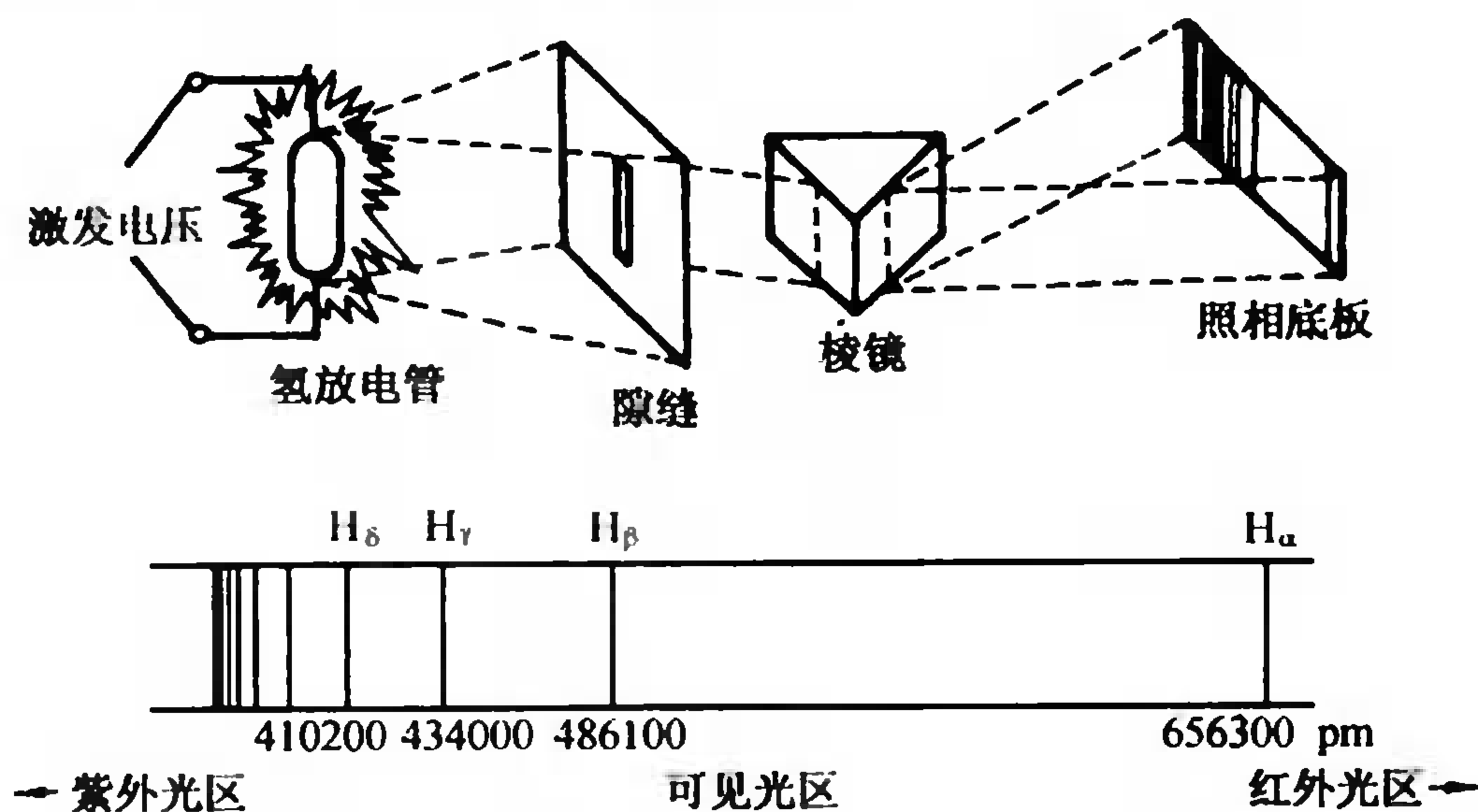


图 11.7 氢光谱仪示意图及氢原子可见光光谱

1885 年瑞士的一位中学教师 Balmer 在观察氢原子的可见光谱数据时发现谱线的波长 (wave length) 符合下述经验公式<sup>①</sup>:

① Balmer 最早得出的经验公式是  $\lambda = \frac{3646.00 \times n^2}{n^2 - 4}$ , 后来 Rydberg 把此式整理成 (11.5) 式, 成为更简单

的经验公式。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (11.5)$$

式中  $\bar{\nu}$  为波数, 即波长( $\lambda$ )的倒数;  $n$  为大于 2 的正整数;  $R_H$  称为 H 原子 Rydberg 常数, 它等于  $1.09677576 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。

继 Balmer 之后, Lyman 及 Paschen、Bracket、Pfund 等人又相继发现分布在图 11.7 氢可见光区左右侧的紫外及红外光谱区的若干谱线系, 它们也可以用下述公式来表示。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (11.6)$$

式中  $n_1$  和  $n_2$  都是正整数, 而且  $n_2 > n_1$ ; 当  $n_1 = 1$  时, 该谱线系称为紫外光谱区 Lyman 线系;  $n_1 = 2$  时, 即为可见光谱区 Balmer 线系; 而当  $n_1 = 3, 4, 5$  时, 依次代表红外光谱区 Paschen 线系、Bracket 线系及 Pfund 线系。

如何解释氢原子线状光谱的实验事实呢? 按照经典电磁学理论: 电子绕核作圆周运动, 原子不断发射连续的电磁波, 原子光谱应是连续的; 而且由此电子的能量逐渐降低, 最后坠入原子核, 使原子不复存在, 实际上原子没有湮灭, 原子光谱不是连续的而是线状的。

1913 年丹麦青年物理学家 Bohr 在 Rutherford 核原子模型基础上, 根据当时刚刚萌芽的 Planck 量子论(1900 年)和 Einstein 的光子学说(1905 年), 发表了自己的原子结构理论, 才从理论上解释了氢原子光谱的规律。

Planck 量子论是在解释黑体辐射实验的过程中提出来的。绝对黑体的定义是能吸收全部辐射电磁波的物体。同时, 绝对黑体也是理想的辐射体, 在受到强热时能发出连续波长的电磁辐射。实验发现, 黑体受热时辐射出光的强度与波长的关系随物体受热温度不同而变化。图 11.8 中给出不同温度下的两条辐射强度变化曲线。由图可以看出, 随着温度的升高, 辐射强度的峰值向短波方向移动, 黑体由红热经历橙色、黄色等若干过渡颜色向白热转化, 最后完全变为白色。经典物理无法解释这个实验事实, 因为按照经典物理理论, 它只是在波长相当长(频率相当小)才与实验相符, 随波长减小, 辐射强度应无限增大(如图 11.8 中虚线所示), 人们肉眼看到的应是蓝、紫辐射。物理学家把这种经典理论与实验事实相违背的情况称为紫外灾难(ultra-violet catastrophe), 即经典理论在紫外区崩溃了。

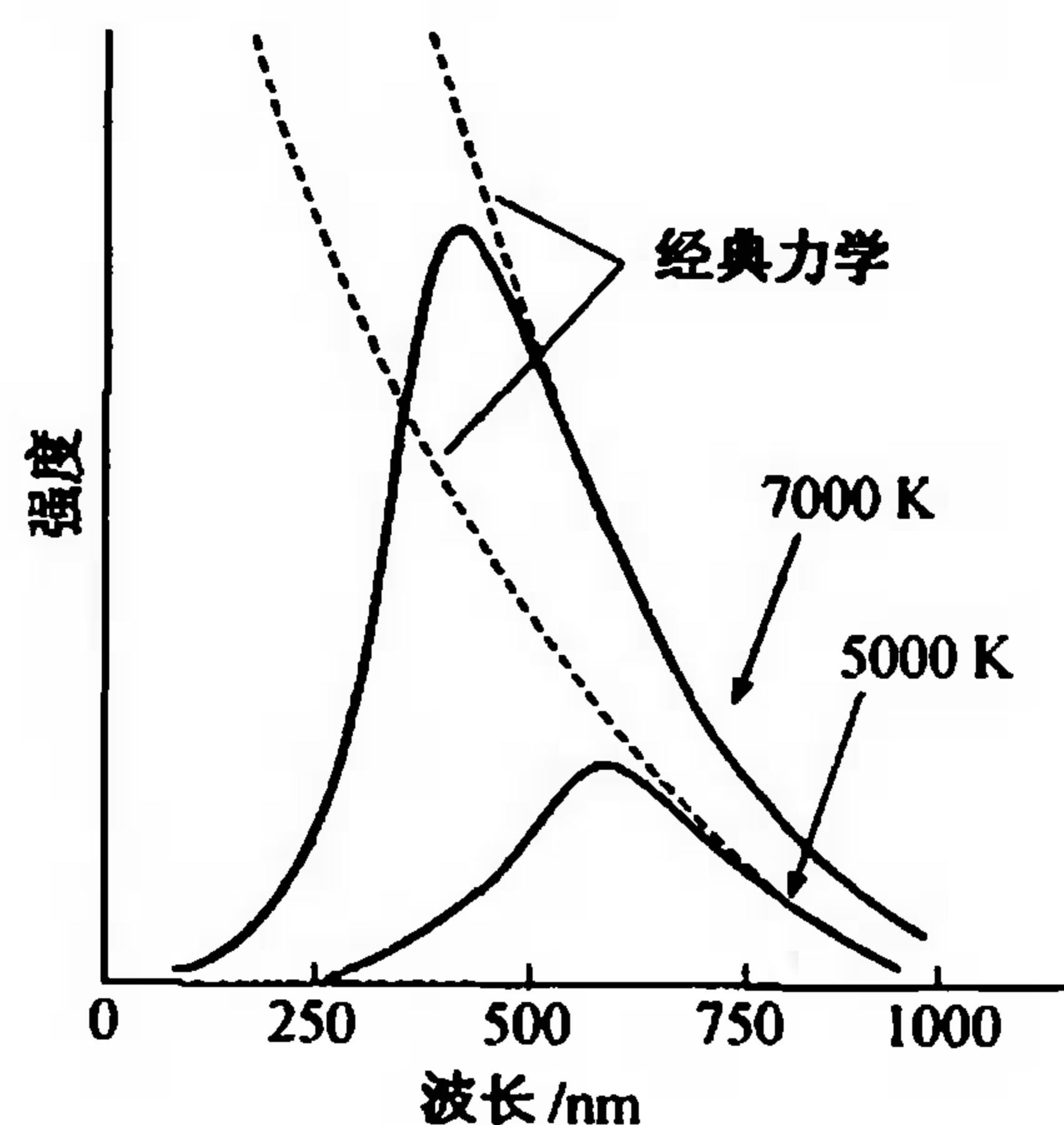


图 11.8 黑体在不同温度下辐射的相对强度

1900 年 Planck 在深入分析实验数据和经典物理方法的基础上, 第一次提出了量子概念, 他认为: 能量像物质微粒一样是不连续的(discontinuous), 能量包含着大量微小分立的能量单位, 称为量子(quantum)。不管物质吸收或发射能量, 总是吸收或发射相当于量子整数倍的能量, 每一个量子的能量与相应电磁波的频率成正比

$$E = nh\nu$$

比例常数为  $h$ , 称 Planck 常数, 其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ ;  $n$  为正整数(1, 2, 3, ...)。黑体辐射频率  $\nu$  是由黑体中某一组原子振动而发出的。在这一组原子中, 振动频率相同, 但振动能量为能量量子的整数倍, 即  $1h\nu_1, 2h\nu_1, 3h\nu_1, \dots$ 。也就是说能量是量子化的, 而不是连续的。不同的黑体辐射频率( $\nu_2, \nu_3, \dots$ )来自于不同组的原子。所有这些振动原子都能发出辐射并处于热平衡状态, 它们的能量是按 Boltzmann 分布定律分布的, 具有  $nh\nu$  的振动的相对概率为  $e^{-nh\nu/kT}$ , 它随着  $\nu$  的增加呈指数下降, 因此高频振动原子和

相应的高频辐射总是非常少。这类似于气体分子能量分布情况(图 2.7),能量高的分子所占份额极少。沿着这个思路,Planck 令人满意地解释了黑体在高温时不仅会辐射高频率的蓝色光和紫色光,而且会发射各种不同颜色的光,混合之后看到的是白色光。

Planck 关于黑体辐射的研究第一次摆脱了经典物理的束缚,能量量子化的概念开启了人类认识微观世界的大门,堪称牛顿发现万有引力之后人类最伟大的发现。经过一个世纪的发展,量子论在众多自然科学领域取得了巨大成功,已经成为自然科学的重要理论基础。后人将 Planck 在德国物理学会宣读论文的那一天(1900 年 12 月 14 日)定为量子论的诞生日。

1905 年 Einstein 对光电效应的成功解释是证明能量量子化的另一个实例。19 世纪末人们发现,光的照射可使电子从金属表面上逸出,导致金属带正电而使验电器的金箔张开。逸出的电子称为光电子(photoelectron)。Einstein 第一次应用 Planck 量子论概念解释了上述现象以及相关实验定律,并提出了光子学说。他认为:一束光是由具有粒子特征的光子(photon)所组成,每一个光子的能量与光的频率成正比,即  $E_{\text{光子}} = h\nu$ 。一定频率光波的能量就集中在光子上。在光电效应中这些光子在与电子碰撞时传递能量,每一次碰撞,一个光子将其能量传给一个电子。下式可以表示电子吸收能量( $h\nu$ )后,一部分用于克服金属对它的束缚所需要的最小能量( $h\nu_0$ , 又称脱出功  $\omega$ ),其余部分则变为光电子的动能( $E_k$ )

$$h\nu = \omega + E_k = h\nu_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

只有当光子能量  $h\nu > \omega$ , 即光的频率超过  $\nu_0$  时才可以产生光电子;光子的能量越大(相应频率越高),则电子得到的能量也越大,发射出来的光电子能量也就越大。如某一定频率光的光子能量不够大,即当  $h\nu < \omega$  时,即使增加光的强度(即增加光子的数目)也不能撞击出某特定金属中的电子。可见,电子能否逸出金属以及逸出的光电子动能大小,是依赖于光的频率大小,与光的强度无关。因此,只有把光看成是由光子组成、光的能量是量子化的,才能理解光电效应。

### 11.2.2 Bohr 氢原子理论

Bohr 理论从以下两个基本假设出发来建立他的原子结构模型。

#### 1. 第一个假设

核外电子只能在有确定半径和能量的特定轨道上运动,电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量,这种状态叫定态;而且每一个稳定轨道的角动量( $L$ )是量子化的,它等于  $h/2\pi$  的整数倍,设  $m$  为电子质量, $v$  为速度, $r$  为电子绕原子核作圆周运动的半径,其动量叫角动量等于  $mvr$ ,即

$$L = mvr = n \frac{h}{2\pi} \quad (n=1,2,3,\dots)$$

$n$  称为量子数, $h$  是 Planck 常数。Bohr 又将这个轨道角动量量子化条件与物体运动的经典力学公式相结合,计算出氢原子中电子运动的速度、轨道半径和能量。

按经典力学理论,作圆周运动的物体的向心力等于  $mv^2/r$ 。当电子绕原子核作圆周运动时,向心力也就是库仑力, $Z$  为原子核电荷数,则有

$$\frac{mv^2}{r} = K \frac{Ze^2}{r^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}, \quad r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (11.7)^{\text{①}}$$

Bohr 将角动量  $mvr$  用下式表示:

① (11.7) 式中  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = K$ , 为静电力恒量。



$$mvr = \frac{nh}{2\pi} \quad (n=1,2,3,\dots), \quad v = \frac{nh}{2\pi mr} \quad (11.8)$$

即角动量等于  $h/2\pi$  的整数倍。由(11.7)、(11.8)式可求得电子的速度和轨道半径(氢原子核电荷数  $Z=1$ ), 即

$$\begin{aligned} v &= \frac{e^2}{2\epsilon_0 nh} = \frac{(1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2}{2 \times (8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})n} \\ &= 2.187 \times 10^6 \times \frac{1}{n} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned} \quad (11.9)$$

$$\begin{aligned} r &= \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m e^2} = \frac{(8.854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})(6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})^2 n^2}{3.1416 \times (9.109 \times 10^{-31} \text{kg})(1.602 \times 10^{-19} \text{C})^2} \\ &= 52.93 n^2 \text{ pm} \approx 53 n^2 \text{ pm} \end{aligned} \quad (11.10)$$

由(11.10)式可知, 只有某些轨道是电子的允许轨道, 当

$$\begin{aligned} n=1, r_1 &= 53 \text{ pm} && \text{最靠近核的轨道} \\ n=2, r_2 &= 212 \text{ pm} && \text{次靠近核的轨道} \\ n=3, r_3 &= 477 \text{ pm} && \text{再次靠近核的轨道} \end{aligned}$$

Bohr 又根据经典力学计算了电子能量。设电子的总能  $E_t$  等于其动能  $E_k$  与位能  $E_p$  之和, 即

$$E_t = E_k + E_p$$

氢原子核电荷  $Z=1$ , (11.7)式可写为

$$mv^2 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

又知

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 r}, \quad E_p = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

则

$$E_t = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{2r} - \frac{e^2}{r} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{2r} \quad (11.11)$$

将(11.10)代入(11.11)式, 得到每个电子能量

$$E_t = -\left( \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \right) \left( \frac{1}{n^2} \right) = -B \frac{1}{n^2} \quad (n=1,2,3,\dots) \quad (11.12)$$

$$B = \frac{me^4}{8\epsilon_0^2 h^2} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{e}^{-1} = 1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(\approx 2.18 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{e}^{-1} \text{ 或 } 13.6 \text{ eV} \cdot \text{e}^{-1})$$

$n$	$E_n$	
1	$E_1 = -B$	氢原子基态能量
2	$E_2 = -B/4$	氢原子处于激发态
3	$E_3 = -B/9$	氢原子处于较高的激发态
4	$E_4 = -B/16$	氢原子处于更高的激发态

如量子数  $n$  继续增加, 原子能量亦随之增加(负得更少); 当  $n$  趋近无穷大( $\infty$ ), 则电子在无穷远处的能量等于零。将各轨道电子电离到无穷远所需之能量就是(11.12)式各相应轨道能量的正值。

$$E_n = B \frac{1}{n^2} \quad (11.13)$$

基态氢原子的电离能即为

$$E = B = +13.6 \text{ eV}$$

## 2. 第二个假设

电子在不同轨道之间跃迁时,原子会吸收或辐射出光子。吸收和辐射出光子能量的多少决定于跃迁前后的两个轨道能量之差,即

$$\Delta E = E_2 - E_1 = E_{\text{光子}} = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11.14)$$

应用上述 Bohr 原子模型,可以定量解释氢原子光谱的不连续性。氢原子如从外界获得能量,电子将由基态跃迁到激发态。因原子中两个能级间的能量差是确定的,当不稳定的激发态的电子自发地回到较低能级时,就以光能形式释放出有确定频率的光能,如可见光、Balmer 系谱线,就是电子从  $n=3, 4, 5, 6, \dots$  等轨道跃迁到  $n=2$  轨道时所放出的辐射;其中最亮的一条红线( $H_\alpha$ )则是由  $n=3$  能级跃迁到  $n=2$  能级时所放出的,第二条( $H_\beta$ )则是由  $n=4$  能级跃迁到  $n=2$  能级时所放出的。正是这种能级的不连续性,使每一个跃迁过程产生一条分立的谱线。(11.14)式中  $\nu$  是对应谱线的频率。

由 Bohr 模型不难直接导出 Balmer 等人的经验规律。将(11.12)式代入(11.14)式,可得

$$\Delta E = B \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

因为  $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$ , 则

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (11.15)$$

比较(11.15)式和(11.6)式,两者几乎完全一致。其中  $B/hc = R_H$ , 由  $B/hc$  中包含的基本常数  $m, e, h, c$  等计算得  $1.097373 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , 并经质量修正后得到  $R_H$  为  $1.09677 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ , 与其实验值极为相近。

(11.15)式所代表的是一个普遍公式,根据这一公式 Lyman、Balmer 等线系的波数  $\tilde{\nu}$  可分别表示为

$$\text{Lyman 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{1^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{紫外区})$$

$$\text{Balmer 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{可见区})$$

$$\text{Paschen 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{3^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{红外区})$$

$$\text{Bracket 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{4^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{红外区})$$

$$\text{Pfund 系} \quad \tilde{\nu} = \frac{B}{hc} \left( \frac{1}{5^2} - \frac{1}{n^2} \right) \quad (\text{红外区})$$

根据 Bohr 模型的以上结论,可将 Lyman、Balmer、Paschen 等线系所代表的氢原子的不同能级之间的跃迁一并表示于图 11.9 中。

Bohr 理论虽然成功地解释了氢原子光谱,但它具有很大的局限性:它只能解释氢原子及一些单电子离子(或称类氢离子,如  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$ 、 $\text{Be}^{3+}$ 、 $\dots$ 等)的光谱,而对于这些光谱的精细结构的解释则无能为力;对于多电子原子,那怕只有两个电子的 He 原子,其光谱的计算值与实验结果也有很大出入。此外,Bohr 理论也没有给出量子化的根源。这些情况说明,从宏观到

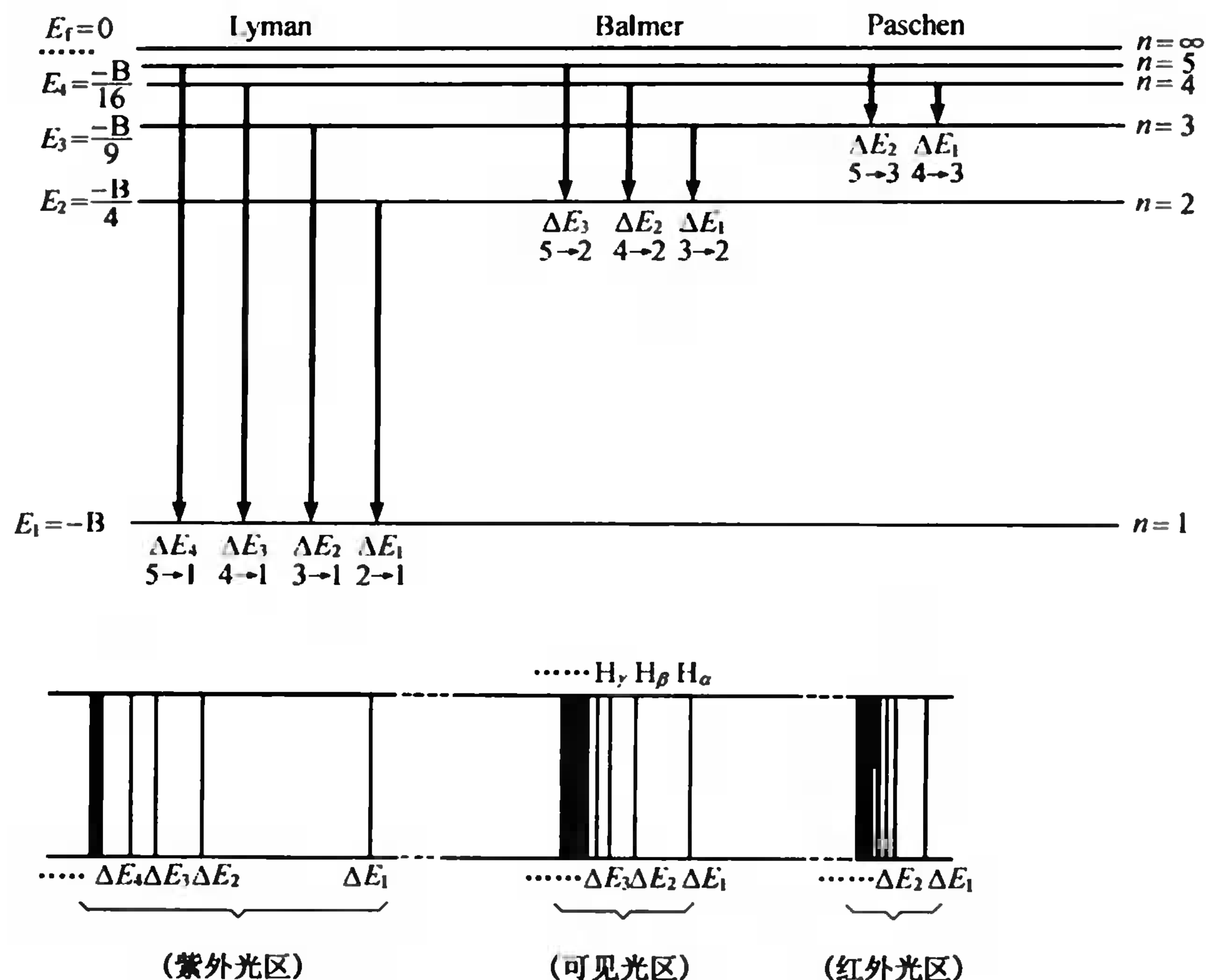


图 11.9 氢原子各系谱线形成示意图

微观物质的运动规律发生了深刻变化,原来适用于宏观物体的运动规律在处理微观粒子的时候已经失效。人们开始认识到,从 Planck 发展到 Bohr 的这种旧量子论都是在经典物理的基础上加进一些与经典物理不相容的量子化的条件,它本身就存在着不能自圆其说的内在矛盾。出路在于彻底抛弃经典理论的体系,建立新的理论。不久发展起来的量子力学在揭示宇宙间物质运动规律时就比经典力学更为深刻更具有普遍意义。用量子力学来处理微观粒子的运动,才得到了符合实验事实的结果。

## 11.3 微观粒子特性及其运动规律

(The Nature and Movement Rule of Microscopic Particles)

微观粒子与宏观物体的性质和运动规律不同,它既有波动性又具微粒性(即波粒二象性),并且不可能同时准确测定微粒的位置和动量(即不确定性关系,又称测不准关系)。

### 11.3.1 微观粒子波粒二象性

光的本质从 17 世纪末开始就是物理学中长期争论的问题,后来分成微粒学说和波动学说两大派。前者主张光是粒子流(光子流),光子能量集中在光子上,光的强度  $I = \rho h\nu$  (式中  $\rho$  代表光子密度)。而波动说认为光是一种波动,而且被实验证明是一种可由波动方程来描绘的电磁波。若以  $\psi$  来代表电磁波的振幅,则光的强度  $I = \psi^2 / 4\pi$ 。光的波动学说长时期内占据统治地位。20 世纪初 Einstein 提出光子学说解释了光电效应之后,物理学家又通过大量实验证



实,迫使人们在承认光是波动的同时,必须承认光是由一定能量和动量( $mc$ )的光子所组成。一般来说与光传播有关的现象,如干涉、衍射,表现出光的波性;而涉及光与实物相互作用有关的现象,如发射、吸收、光电效应等表现出光的粒性。这样的双重性就称为光的波粒二象性。

综合上述两种学说,光的强度既与光子密度又与光波振幅的平方成正比,故在一定频率下,光子密度( $\rho$ )与光波振幅的平方( $\phi^2$ )成正比。按 Einstein 相对论的质能联系定律,光的动量( $P$ )与光波波长( $\lambda$ )成反比,即

$$I = \rho h\nu = \phi^2 / 4\pi, \quad \rho \propto |\phi|^2 \quad (\nu \text{一定}) \quad (11.16)$$

$$E = mc^2 = h\nu, \quad P = mc = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} \quad (11.17)$$

上述两个关系式都能充分表明,光的粒子性与波动性是紧密相连的。

1924年,法国青年物理学家 Louis de Broglie 在光子说的启发下,大胆提出电子等实物微粒也具有波粒二象性。他认为:正像波能伴随光子一样,波也以某种方式伴随具有一定能量和一定动量( $P$ )的电子等微观粒子,他第一次提出著名的 de Broglie 关系式,预言了电子的波长:

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad (11.18)$$

式中: $m$ 代表微粒如电子的质量, $v$ 为微粒的运动速度,Planck 常数  $h$  将微粒的粒子性和波动性定量地联系起来。这个式子虽然在形式上和描述光的粒子性和波动性的关系式(11.17)相似,但它包含着一个全新的观念。

1927年,也就是 de Broglie 假设提出3年之后,电子衍射实验完全证实了电子具有波动性。一束电子流经加速并通过金属单晶体(晶体中质点按一定方式排列,相当一个光栅),可以清楚地观察到电子的衍射图样(图 11.10),根据电子衍射图计算得到的电子射线的波长与 de Broglie 式预期的波长完全一致。用  $\alpha$  粒子、中子、原子或分子等粒子流做类似实验,都同样可以观察到衍射现象,完全证实了实物微粒具有波动性的结论。

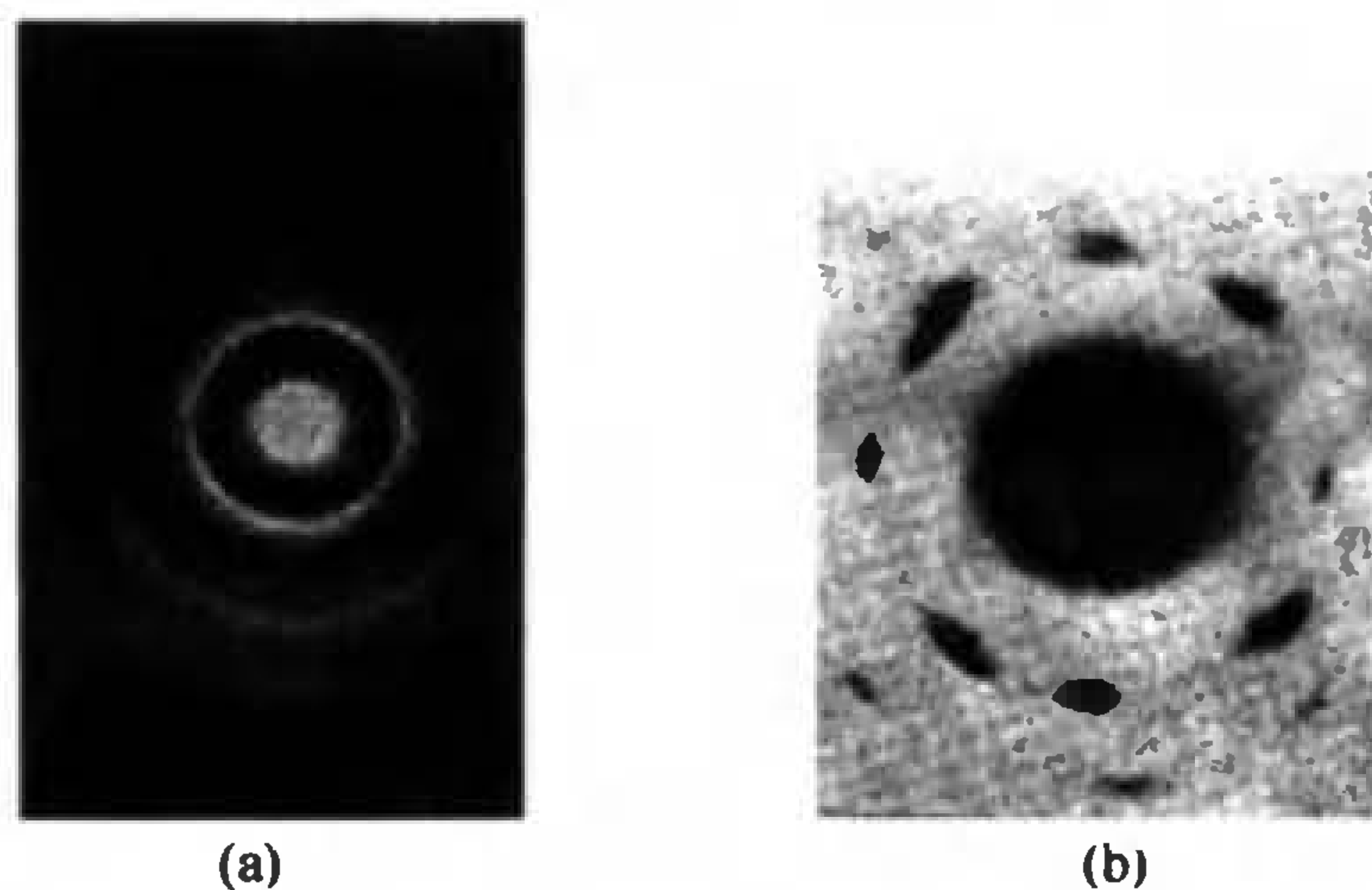


图 11.10 电子通过金箔(a)和金属铝晶体(b)的衍射图

根据 de Broglie 关系式,动量  $P = mv$  的任何粒子的波长为  $\lambda = h/P$ 。例如,电子在 1 V 的电压下的速度<sup>①</sup>为  $5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,电子的质量( $m$ )为  $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,  $h$  为  $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

① 电子的速度可根据  $E = eV = \frac{1}{2}mv^2$  求得,1 V 电压加速电子速度为

$$v = \sqrt{\frac{2E}{m}} = \sqrt{\frac{2 \times 1 \text{ V} \times 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}}} = 5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

( $1 \text{ J} = 1 \text{ N} \cdot \text{m} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$ ), 则电子的波长

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \times 5.9 \times 10^5 \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}} = 12 \times 10^{-10} \text{ m} = 12 \times 10^2 \text{ pm}$$

表 11.2 列出利用 de Broglie 式计算得到的各种粒子的波长, 任何运动质点(包括垒球和枪弹等)都可按 de Broglie 式计算它们的波长。但由表 11.2 可见, 宏观物体的波长极短, 以致根本无法测量(作为比较, 在通常的电磁波中以  $\gamma$  射线波长最短, 其波长也在  $10^{-2} \text{ pm}$  量级), 所以宏观物体的波性难以察觉, 主要表现为粒性, 服从经典力学的运动规律。只有像电子、原子等质量极小的微粒才具有与 X 射线相近的波长, 当它们透过晶体时就有衍射现象, 表现出波动性。

表 11.2 粒子的波长

物体粒子	质量 $m/\text{kg}$	速度 $v/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	波长 $\lambda/\text{pm}$
1V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^5$	1200
100V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^6$	120
1000V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$1.9 \times 10^7$	37
10000V 电子	$9.1 \times 10^{-31}$	$5.9 \times 10^7$	12
He 原子(300 K)	$6.6 \times 10^{-27}$	$1.4 \times 10^3$	72
Xe 原子(300 K)	$2.3 \times 10^{-25}$	$2.4 \times 10^2$	12
垒球	$2.0 \times 10^{-1}$	30	$1.1 \times 10^{-22}$
枪弹	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^3$	$6.6 \times 10^{-23}$

de Broglie 的实物粒子波不同于电磁波, 而是一种物质波。一个常见的关于波粒二象性的误解就是把电磁波和实物粒子的波动性混为一谈。电磁波是有方向的、各向异性的, 而实物粒子波是各向同性的, 不可能由于观察角度的不同而看到不同的东西。另外一个经常被问到的问题是: 电子到底是波还是粒子? 其实, 电子具有这样的性质: 在某些时候它们表现出粒子性, 而其他一些时候它们表现出波动性。波粒二象性原理就是描述这种实物粒子的两重性。

### 11.3.2 不确定性关系和概率分布

经典物理告诉我们, 物体有确定的位置和动量, 物体按照确定的运动轨迹运动。但是在进入微观世界之后, 上述表述不再适用。也就是说, 人们不可能同时确切知道微观粒子的位置和动量, 这就是 Heisenberg 不确定性关系, 又称测不准原理。不确定性关系是适用于所有物质的普遍原理, 而不确定性是物质的内在本质。对于宏观物体, 我们的直觉认为它们的位置和速度是可以准确确定的, 这只是因为宏观物体的不确定性相对微小, 不易觉察而已。

一个经常讲到的例子是: 若用光学显微镜去观察原子中电子的位置, 光遇到大小与其波长相近的物体会产生衍射, 故物体位置测量的准确性受人射光波长的限制。用光去测量物体位置的精确度( $\Delta x$ )不能超过光的波长, 如果被测物体本身就小于光的波长, 由于光会发生衍射, 因此物体不能成像。上述实例说明了测量微观粒子的困难, 但是这个例子不应被引申为: 不确定性原理仅仅是测量问题, 只是我们目前的实验设备能力有限而导致的结果。这里始终要明确一点, 即不确定性是物质的本性, 与测量技术并无必然联系。

1926 年, Heisenberg 提出的测不准关系或不确定性关系数学式如下:

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{4\pi} \quad (11.19)$$



即,位置的不确定性  $\Delta x$  与动量的不确定性  $\Delta P$  成反比。当位置精度较高的时候,动量的不确定性就较大;反之,当动量不确定性小,位置的误差就较大。以电子为例,若要清晰地看到电子的轮廓,电子至少应定位在  $1 \times 10^{-12} \text{ m}$  范围内<sup>①</sup>,亦即位置的不确定程度  $\Delta x \approx 1 \times 10^{-12} \text{ m}$ ,电子的静止质量是  $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ ,则电子动量的不确定程度

$$\Delta P_x = h / (4\pi\Delta x)$$

因  $\Delta P_x = \Delta(mv_x) = m\Delta v_x$ ,将电子质量  $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$  代入,得

$$\Delta v_x = \frac{h}{m \times 4\pi\Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 4 \times 3.14 \times 1 \times 10^{-12} \text{ m}} \approx 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

电子的速度不确定程度既然如此之大,就意味着电子运动轨道不复存在。对于宏观物体的运动,不确定性关系的限制完全可以忽略。设宏观物体位置测量准确度最高可达  $\Delta x \approx 10^{-8} \text{ m}$ ,如将较小的宏观物体质量约  $m \approx 10^{-10} \text{ kg}$  也代入不确定性关系式,由于式中  $h$  (Planck 常数) 是一个非常小的数值,计算求得的  $\Delta v (\approx 10^{-16} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$  完全可以忽略不计。因此宏观物质可以认为同时有确定的位置和动量(或速度),它们服从经典力学规律。

电子衍射实验还表明,运动无轨迹的电子在空间只有一个概率分布。如一束较强的电子流经过晶体衍射,各电子不会落在照相底片的同一点上,电子落在底片中间部分机会多,该区域的衍射图样就较深,那些较浅的区域表明电子到达机会少。如果改用很弱的电子流进行实验,使得电子一个个到达底片上,虽每个电子到达的位置不能预测,但它们不会重叠在一起。用弱电子流经足够长的时间,电子在衍射图中各处出现的机会与用强电子流出现的机会是一样的,我们称电子的概率分布(probability distribution)相同。由此可见,具有波动性的电子在空间的概率分布规律是与电子运动的统计性<sup>②</sup>联系在一起的。

对大量粒子行为而言,粒子出现数目多的区域衍射强度(或波强度)大,粒子出现数目少的区域波强度小。对一个粒子行为而言,粒子到达机会多的区域是衍射强度大的地方。所以这种概率分布规律又与波的强度有关,波的强度反映粒子出现概率的大小。在这个意义上讲实物微粒波是一种概率波。

综上所述,具有波性的微观粒子不再服从经典力学规律,而遵循不确定性关系。它们的运动没有确定的轨道,只有一定的和波的强度大小成正比的空间概率分布规律。

## 11.4 氢原子的量子力学模型

(Quantum Mechanical Model of Hydrogen Atom)

上一节介绍了实物粒子具有波动性及实物粒子的运动具有不确定性质。因此,描述实物粒子的空间位置必须借助于概率密度这个概念,即电子在某一单位空间出现的概率。在 Heisenberg 发现不确定性原理之后不久,1926 年奥地利物理学家 Schrödinger 意识到微观粒子的上述两种性质(波粒二象性和不确定性)之间的联系,提出用波动力学方程来描述电子的波动性质。Schrödinger 方程是量子力学的最基本形式之一,对于近代量子力学的发展起到了重要作用。

<sup>①</sup> 电子活动的范围,即原子和分子空间约为  $10^{-10} \text{ m}$ ,所以电子位置的不确定程度  $\Delta x$  约为  $1 \times 10^{-10} \text{ m}$  才有意义,再缩小到  $10^{-12} \text{ m}$  也是合理的。

<sup>②</sup> 所谓统计性,就是大量数目的物质(或事件)经大量次数的重复试验结果所显示的一种普遍性质。



## 11.4.1 波函数

Schrödinger 方程的形式为

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

式中： $h$  为 Planck 常数， $m$  为电子的质量， $E$  是电子的总能量（动能与势能之和）， $V$  是电子的势能， $x, y, z$  为粒子的空间坐标， $\psi$ （音为 psi）为电子波函数。

与电磁波相似，电子的波函数也有正值（正相）和负值（负相），在波函数从正相过渡到反相的过程中（反之亦然）波函数在某一点会为零值，此处称为波函数的节点（node）。同样与电磁波相似， $|\Psi|$  代表波函数的振幅， $\Psi^2$  为波函数的“强度”，即电子出现在空间某点的概率密度。

Schrödinger 方程是一个二阶偏微分方程，求解这个方程需要较高级的数理技巧，这里不详述，而只介绍求解 Schrödinger 方程之后的一些结论，这对了解原子结构很有用。

在研究原子体系的时候，用球坐标  $(r, \theta, \phi)$ ，比用直角坐标  $(x, y, z)$  更为方便。 $r, \theta, \phi$  与  $x, y, z$  的换算关系如图 11.11 所示。

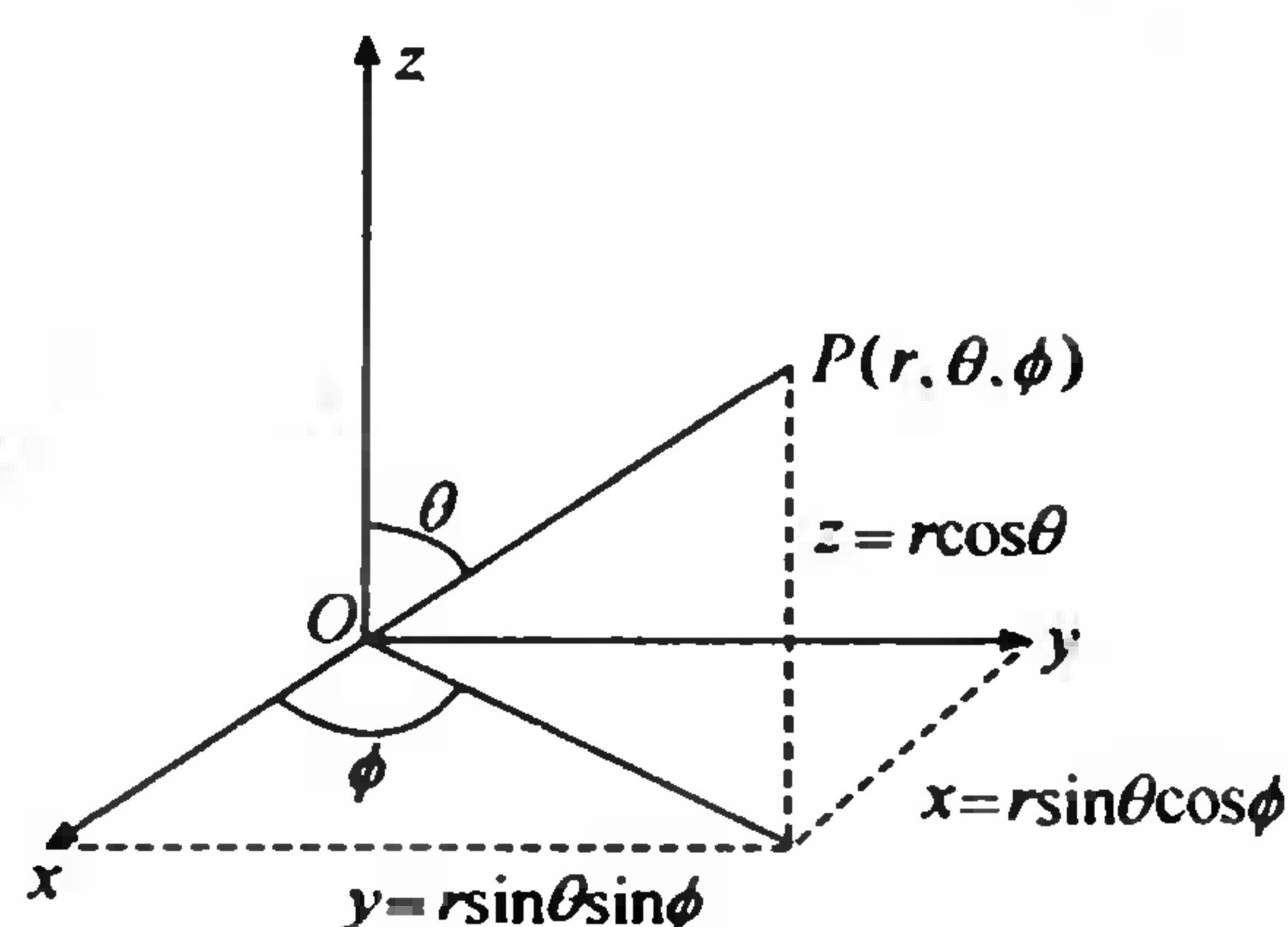


图 11.11 球坐标与直角坐标关系

在解 Schrödinger 方程的时候，为满足一定的驻态条件（边值条件）<sup>①</sup>，方程的解只限于若干分立的能量值。因此，在解 Schrödinger 方程的进程中自然而然地引入量子化条件。

氢原子是所有单电子体系中最简单的一个，其他单电子体系包括  $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$  等。由 Schrödinger 方程可以解得氢原子的能量和波函数，其中，每个能量  $E$  对映一个或几个波函数  $\psi$ ，波函数又被称为原子轨道<sup>②</sup>，能量称为原子轨道能。当若干个原子轨道能量相同时，称它们为简并原子轨道（degenerate atomic orbitals）。类氢原子的原子轨道能量（eV）写为：

$$E_n = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (n=1, 2, 3, \dots)$$

上述能量的解与第(11.12)式完全相同。式中： $Z$  为原子序数，对于氢原子， $Z=1$ ； $n$  称为主量子数（principal quantum number），只能取正整数。主量子数也是不同能量轨道的指标，不同的主量子数对应不同的轨道能。

对于类氢原子，电子的能量只与主量子数  $n$  有关。这是因为类氢原子势能只与径向距离有关，而与角度无关。除主量子数之外，还有两个量子数，一个是角量子数  $l$ （angular quantum number），另一个是磁量子数  $m$ （magnetic quantum number）。这两个量子数与角动量的量子化有关，也来自求解 Schrödinger 方程。 $l$  的取值范围从 0 到  $n-1$  的正整数，

① 原子中电子运动局限在一定范围内，它作为一种波动很像两端被固定的琴弦的振动。琴弦振动是一种驻波，其波长只能采取一系列特定的数值，即其波长一半的整数倍必须等于琴弦两端的距离（ $d$ ）（即  $n \frac{\lambda}{2} = d$ ），原子中电子的波动与驻波类似，故波函数  $\psi$  为一些特定数值，即通过与驻波的类比就可以自然地得到量子化的结论。

② 轨道这个词源自于 Bohr 轨道，但是并不是指电子绕确定轨道运动。当我们说电子位于  $\psi_{n,l,m}$  轨道的时候，本意是指在空间某点发现电子的概率为  $\psi_{n,l,m}^2$ 。

$m$  为从  $-l$  到  $+l$  之间整数。由于  $l$  和  $m$  的取值范围有上述限制, 所以对于每个  $n$ , 都有确定数目的原子轨道。例如  $n=2$  时, 共有 4 个原子轨道;  $n=3$  时, 共有 9 个原子轨道;  $n=4$  时, 共有 16 个原子轨道。

此外, 在求解氢原子 Schrödinger 方程时, 解得波函数为  $\psi_{n,l,m}$ , 能量为  $E_{n,l}$ 。一般, 把与  $l=0, 1, 2, 3, \dots$  对应的波函数称为 s, p, d, f,  $\dots$  态, 或 s, p, d, f,  $\dots$  轨道。

由于波函数的径向变量和角度变量相互独立, 因此波函数可以写成径向波函数  $R_{n,l}(r)$  与角度波函数  $Y_{l,m}(\theta, \phi)$  的乘积, (这个过程称为变量分离), 即如下式所示

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \phi) \quad (11.20)$$

表 11.3 列出氢原子及类氢原子一些波函数及其分解成的径向和角度两个部分。

表 11.3 氢原子和类氢离子几个波函数 ( $a_0 = \text{Bohr 半径}$ )

几组允许的 $n, l, m$ 值			$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \phi)$	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \phi)$
$n$	$l$	$m$			
1	0	0	$\psi_{100}(\text{或 } \psi_{1s}) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} e^{-Zr/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-Zr/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	0	0	$\psi_{200}(\text{或 } \psi_{2s}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} \left( 2 - \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2	1	0	$\psi_{210}(\text{或 } \psi_{2p_z}) = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} \left( \frac{Zr}{a_0} \right) e^{-Zr/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2	1	$\pm 1$	$\left\{ \begin{array}{l} \psi_{2p_x} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \cos\phi \\ \psi_{2p_y} = \frac{1}{4\sqrt{2\pi}} \left( \frac{Z}{a_0} \right)^{3/2} \frac{Zr}{a_0} e^{-Zr/2a_0} \sin\theta \sin\phi \end{array} \right.$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
2	1				$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$

波函数没有物理意义, 也不可能通过测量得到。而  $\psi^2$  具有明确的意义, 即代表电子在空间某点出现的概率密度。因此上式可以重写为

$$\psi_{n,l,m}^2(r, \theta, \phi) = R_{n,l}^2(r) \cdot Y_{l,m}^2(\theta, \phi) \quad (11.21)$$

在三维坐标中粗略表示  $\psi_{n,l,m}^2$  的形状, 这种图形被称为电子云。

#### 11.4.2 氢原子波函数和电子云图像

了解氢原子轨道的大小和形状对化学具有特殊意义, 因为它们是阐述化学键和解释分子形状的基础。

##### 1. 径向部分图像

电子各态  $R_{n,l}(r)$  值只与半径有关, 故分别以  $R(r)$ 、 $R^2(r)$  或  $r^2 R^2(r)$  对  $r$  作图, 都能表示不同  $r$  时, 电子运动状态径向部分的分布情况, 图 11.12 中绘出后两种情况。

以  $R^2(r)$  对  $r$  作图来表示不同  $r$  时波函数平方(概率密度)径向分布的情况称之为电子云径向密度分布图[图 11.12(a)], 现以 1s 状态为例。由图中可见, 在原子核附近电子云密度最大, 随着  $r$  增大, 密度逐渐减小; 2s、3s $\dots$  态与 1s 态相同, 都是在原子核附近电子云密度最大, 但它们在离核较远分别还有一、二 $\dots$ 处电子云密度较大。p 态和 d 态的特点是在原子核附近电子云密度接近于零。

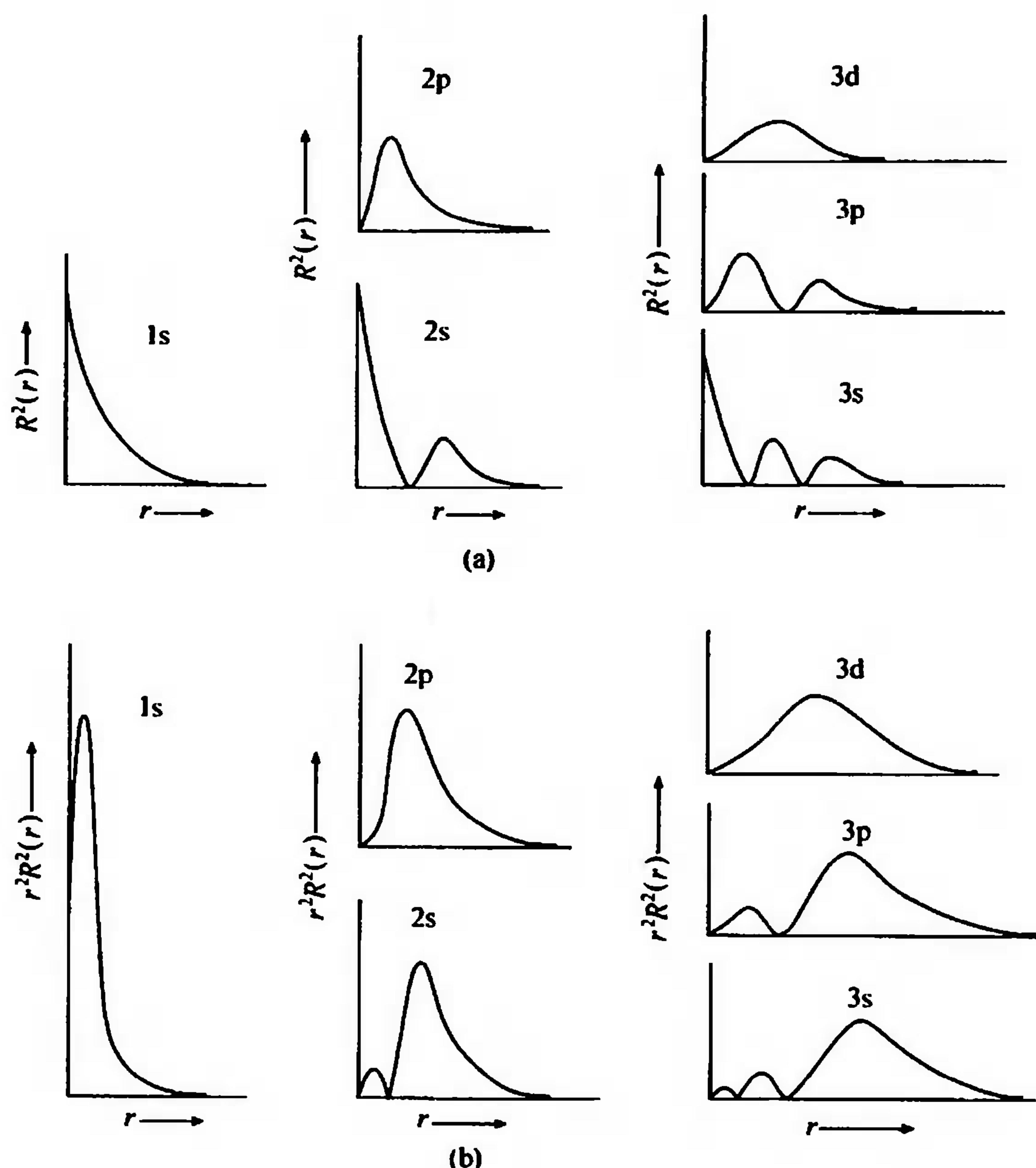
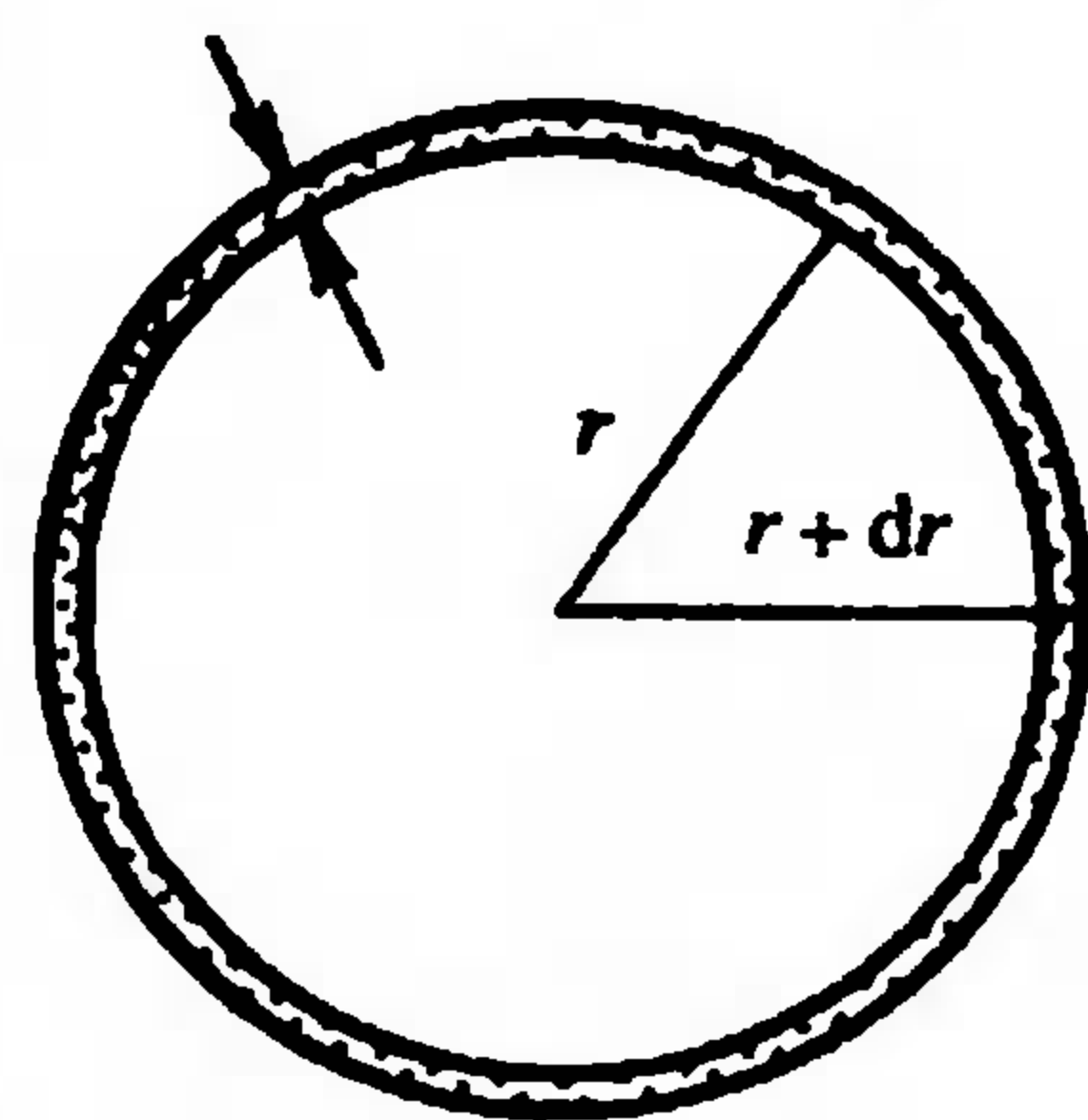


图 11.12 径向分布图像

(a) 氢原子电子云径向密度分布示意图, (b) 氢原子电子云径向分布示意图

以  $r^2 R^2(r)$  对  $r$  作图表示在半径  $r$  与  $r+dr$  之间的球面薄壳层内电子出现概率与半径( $r$ )之间的关系,由此得到电子云径向分布图[图11.12(b)].以  $s$  态的电子为例,薄壳层的球面积是  $4\pi r^2$ ,其厚度为  $dr$ (见右图);薄壳层内电子概率应等于概率密度  $R^2$  乘以薄壳层的体积  $4\pi r^2 dr$ ,即  $R^2 4\pi r^2 dr$ ,故可以  $4\pi r^2 R^2 dr$  来表示电子在薄球壳体积内概率的径向部分。为此,我们定义  $D(r) = r^2 R^2$  为径向分布函数,它的物理意义是:单位厚度球壳内电子的分布概率。 $D$  与  $r$  的关系图为电子云径向分布图<sup>①</sup>。图中出现的极大值不难理解,例如对于  $1s$  电子来说,靠近核时  $R^2$  虽最大,但单位球壳体积  $4\pi r^2 dr$  趋于零,所以  $D$  几乎为零;当  $r$  增大时,  $4\pi r^2$  虽然加大,但由于  $R^2$  减小而影响  $D$  的增长。这两个变化趋势相反的因素相乘就出现极大值。对于氢原子的基态,  $1s$  态  $D$  函数的极大值正好位于 Bohr 半径  $r=53 \text{ pm}$  处。对于  $1s, 2s, 3s$  态,出现  $D$  函数极大值(峰)的个数正好与各自的主量子数  $n$  相等,但主峰位置随主量子数  $n$  增加而依次离核越来越远。但  $2s$  与  $2p$  态相比较,  $2s$  态  $D$



<sup>①</sup>  $n$  相同、 $l$  不同的各径向分布曲线最大峰离核的平均距离大致相同,但峰值的多少不同,各有  $n-l$  个峰,例如  $3s$  有 3 个峰,  $3p$  有 2 个峰,  $3d$  有 1 个峰。



函数的峰有2个(即  $n-l=2-0=2$ ),  $2p$  态只有1个( $n-l=2-1=1$ )。可见,  $l$  越大, 峰的数目越小, 而且主峰离核越近。电子云径向分布图共同特点是原子核附近  $D$  总是接近于零, 这些图很好地描写了电子概率分布与它们离核远近的关系。

## 2. 角度部分图像

以  $Y(\theta, \phi)$  及  $Y^2(\theta, \phi)$  函数分别随角度  $\theta, \phi$  的变化而作图, 都能表示电子运动状态角度部分的分布情况。这两种图像略有不同, 一并绘入图 11.13 中以资比较。

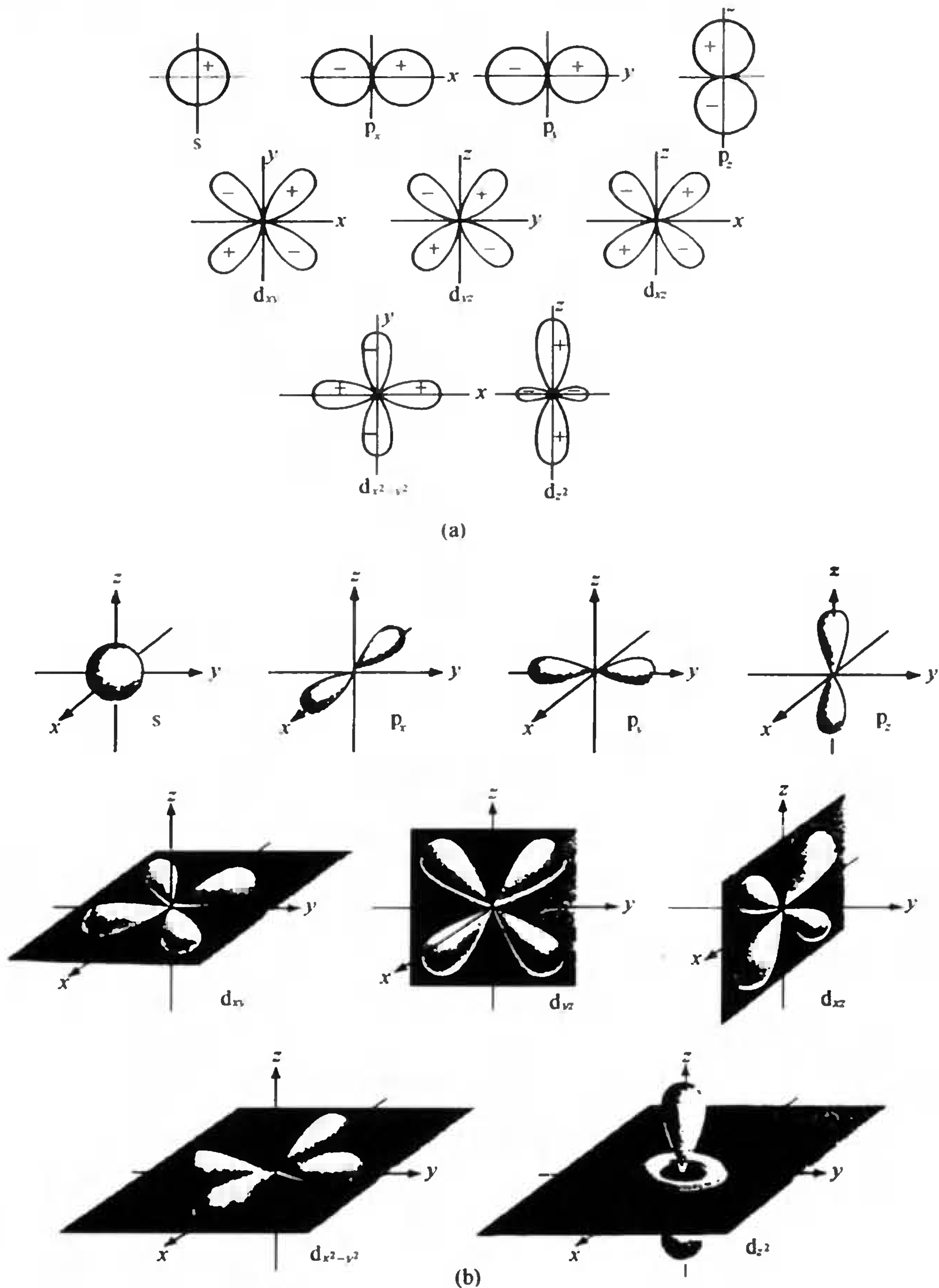


图 11.13 角度部分图像

(a) 波函数角度分布图(所绘为剖面图), (b) 电子云角度分布图

以  $Y(\theta, \phi)$  对角度  $\theta, \phi$  作图时, 借助球坐标, 选原子核为原点, 引出方向为  $\theta, \phi$  的直线, 使其长度等于  $Y$  的绝对值大小, 所有这些直线的端点在空间构成一个立体曲面, 这个曲面就是波函数角度分布图[图 11.13(a)], 每一个点到原点的距离代表在这个角度方向  $(\theta, \phi)$  上  $Y$  的相对大小。波函数角度分布主要决定于量子数  $l$  和  $m$  而与量子数  $n$  无关,  $s, p, d, f$  状态的角度分布图各不相同(为了方便起见, 只画出它们的一个剖面)。由图可见:  $s$  态是一个球面;  $p$  态的  $p_x, p_y, p_z$  都是“8”字形双球面; 5 个  $d$  态中, 有 4 个, 即  $d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}, d_{x^2-y^2}$  是“花瓣”形曲面, 前三者曲面分别位于对应两个主轴之间, 而  $d_{x^2-y^2}$  的曲面落在主轴上。 $d_{z^2}$  态有两个叶瓣是在  $z$  轴方向上, 而另有一个小环在  $xy$  平面。图中标出的“+”、“-”, 代表角度分布函数  $Y$  在不同区域内数值的正号或是负号。由此可见, 波函数角度分布图突出表示“原子轨道”的极大值方向以及“原子轨道”的正负号, 它们在化学键成键方向和能否成键方面有重要作用。

如何绘出波函数角度分布图。例如  $l=0$  的  $n s$  态, 其  $Y(\theta, \phi)$  都是一个常数  $(= \sqrt{1/4\pi})$ , 这表明  $s$  状态的波函数与角度  $(\theta, \phi)$  无关, 其角度部分的  $Y_s$  图像[图 11.14(a)]是一个球面, 其半径等于  $\sqrt{1/4\pi}$ , 一般先画出  $Y_s$  在  $xz$  平面上的曲线(圆), 令这个圆绕  $z$  轴或  $x$  轴旋转, 得一球面, 即为  $Y_s$  立体角度分布图。通常  $Y_s$  的数值取正值, 在圆或球面内以“+”号标记之。又例如  $l=1$  的  $n p_z$  态,  $Y(\theta, \phi)$  都等于  $\sqrt{3/4\pi} \cos \theta$ , 则可得到不同角度  $\theta$  时  $Y$  的相对大小, 并将其列入下表中。

$\theta$	$0^\circ$	$30^\circ$	$45^\circ$	$60^\circ$	$90^\circ$	$120^\circ$	$135^\circ$	$150^\circ$	$180^\circ$
$\cos \theta$	1	$\frac{\sqrt{3}}{2}$	$\frac{\sqrt{2}}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{\sqrt{2}}{2}$	$-\frac{\sqrt{3}}{2}$	-1
$Y_{10}$	0.489	0.423	0.346	0.244	0	-0.244	-0.346	-0.423	-0.489

由表中数据可以画出  $Y_{p_z}$  在  $xz$  平面上如图 11.14(b)所示的“8”字形曲线。由于  $Y_{p_z}$  不随  $\phi$  而变化, 因此将这个“8”字形曲线绕  $z$  轴旋转得到的曲面, 即为  $Y_{p_z}$  立体的角度分布图;  $Y_{p_z}$  的数值可为正的或负的, 在相应的曲线或曲面区域内分别以“+”或“-”号标记之。用类似方法可以画出波函数角度部分  $Y_{p_x}, Y_{p_y}$  的示意图, 它们与  $Y_{p_z}$  形状相同, 差别仅仅在于它们分别沿  $x$  轴和  $y$  轴伸展。

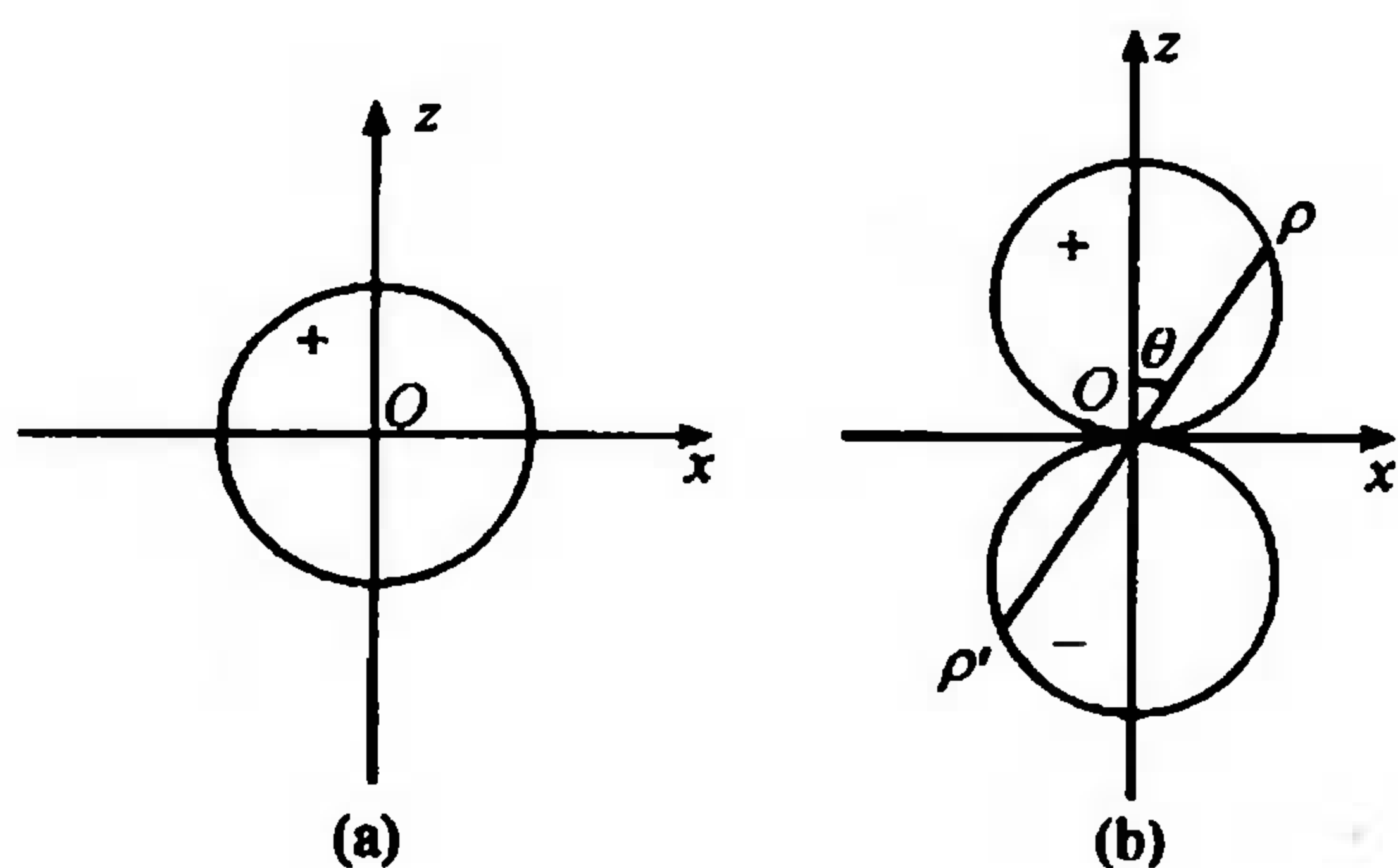


图 11.14 波函数角度分布  $Y_s$  (a) 及  $Y_{p_z}$  (b) 示意图

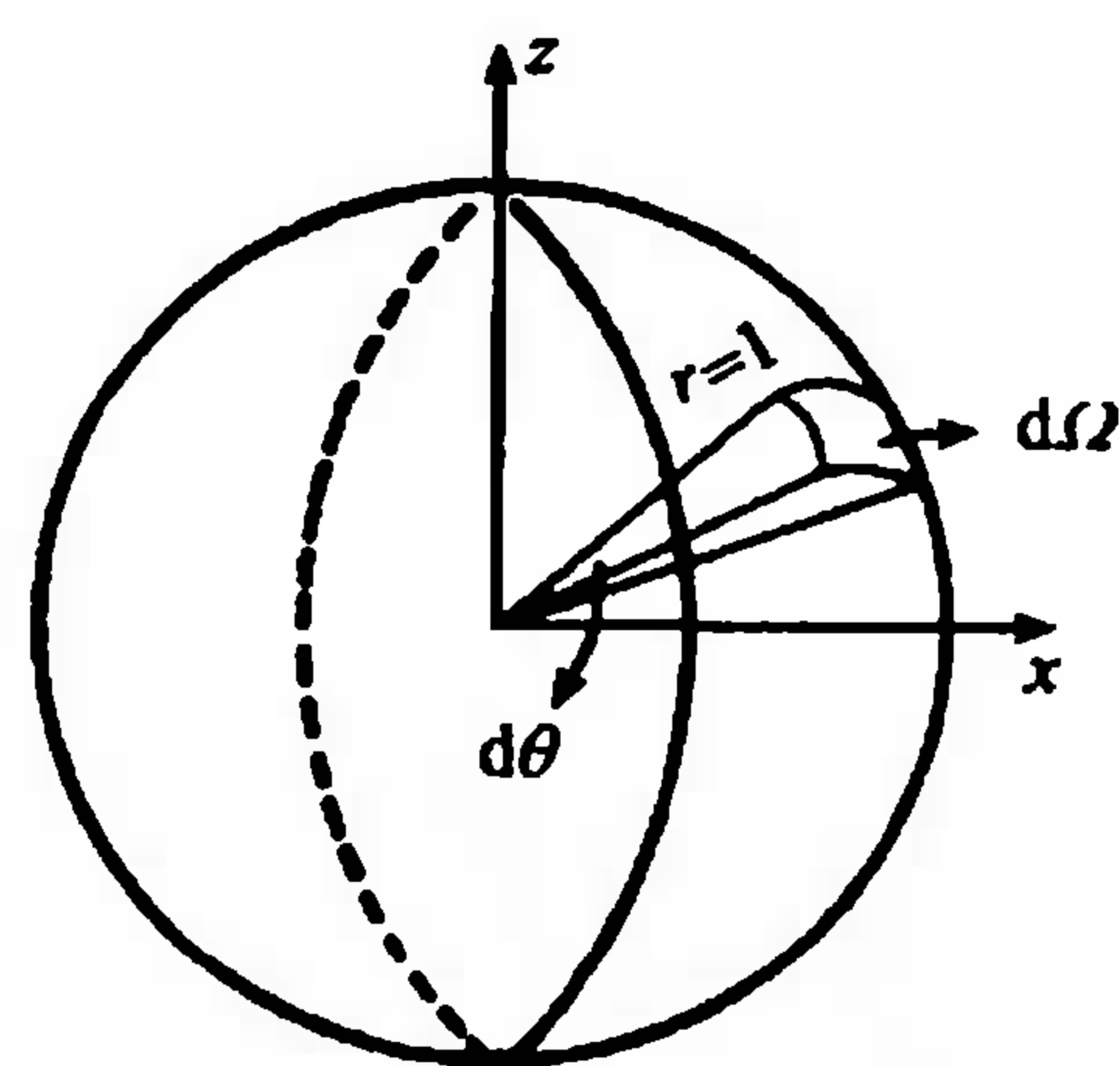


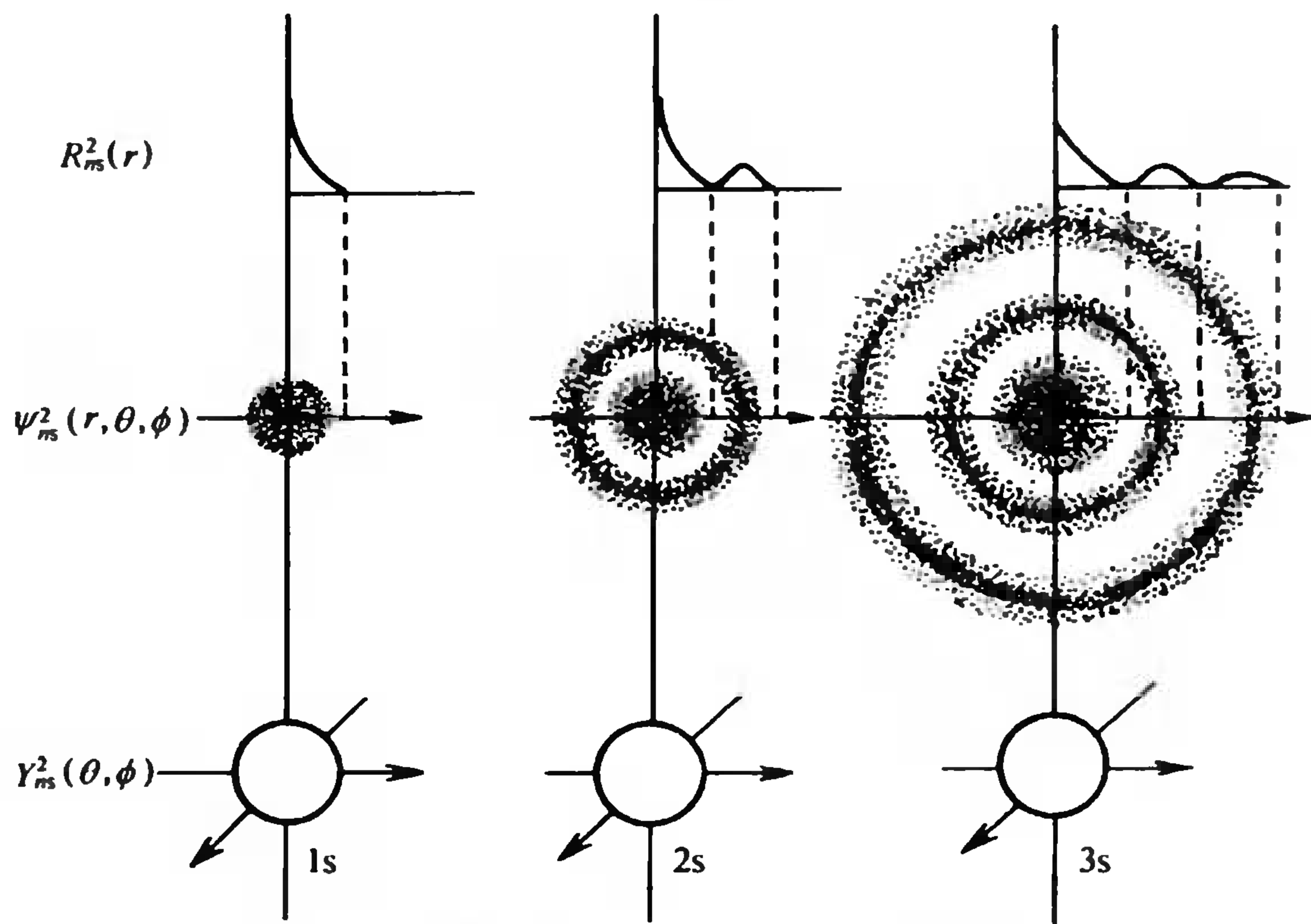
图 11.15 单位立体角示意图

以  $Y^2(\theta, \phi)$  对角度  $\theta, \phi$  作图时, 设在原子核外空间不同方向(一定  $\theta, \phi$ )的单位立体角  $d\Omega$ (图 11.15)中电子出现的概率为  $Y^2(\theta, \phi)$ 。从坐标原点引出方向为  $\theta, \phi$  的直线, 使其长度  $\rho$  等于  $Y^2(\theta, \phi)$  的绝对值大小, 将所有这些直线的端点连接起来在空间构成了一个曲面, 这个曲面就是电子云角度分布图[图 11.13(b)]。 $s$  电子各方向立体角中电子出现概率是一样的, 所以  $\rho$  值相等, 相互连接成一个等径的球面。 $p$  电子在各立体角中概率不同,  $\rho$  不等, 曲面上各点之  $\rho$  越大即表示该方向上单位立体角内电子出现概率密度越大; 反之, 越小。注意图中所示是  $s, p$  和  $d$  电子云角度分布曲面图, 它也很好描写了电子概率分布

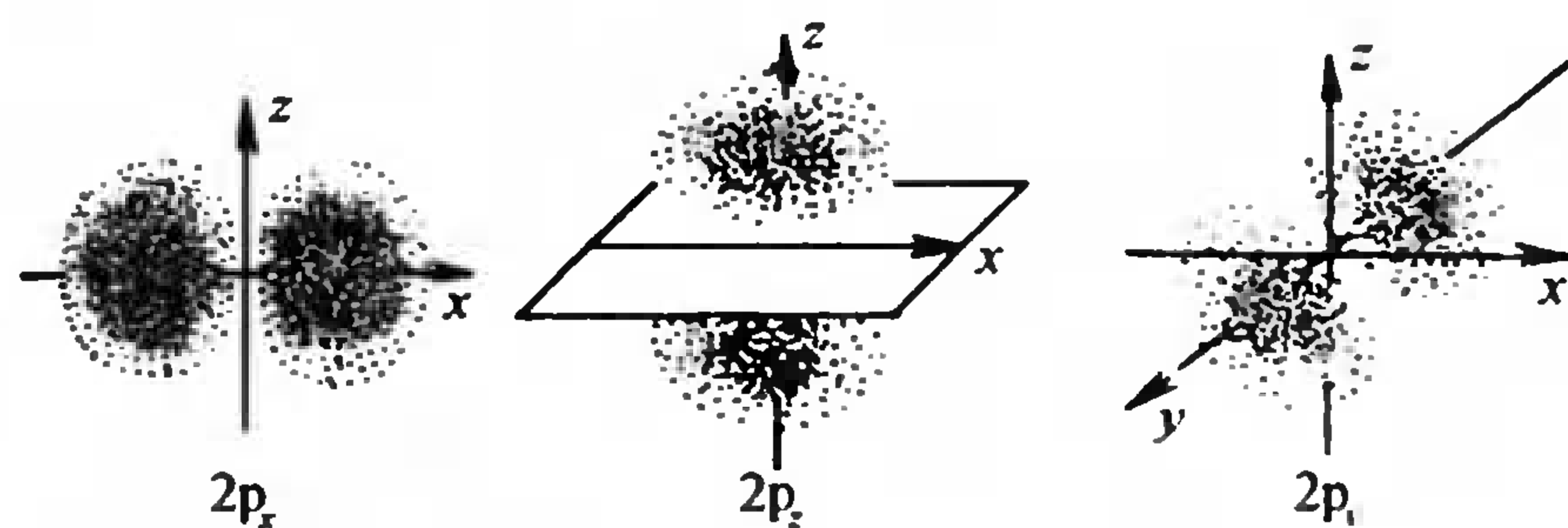
与方向的关系,其图形与波函数角度分布图类似,但却再没有正负号了。

### 3. 电子云空间分布图像

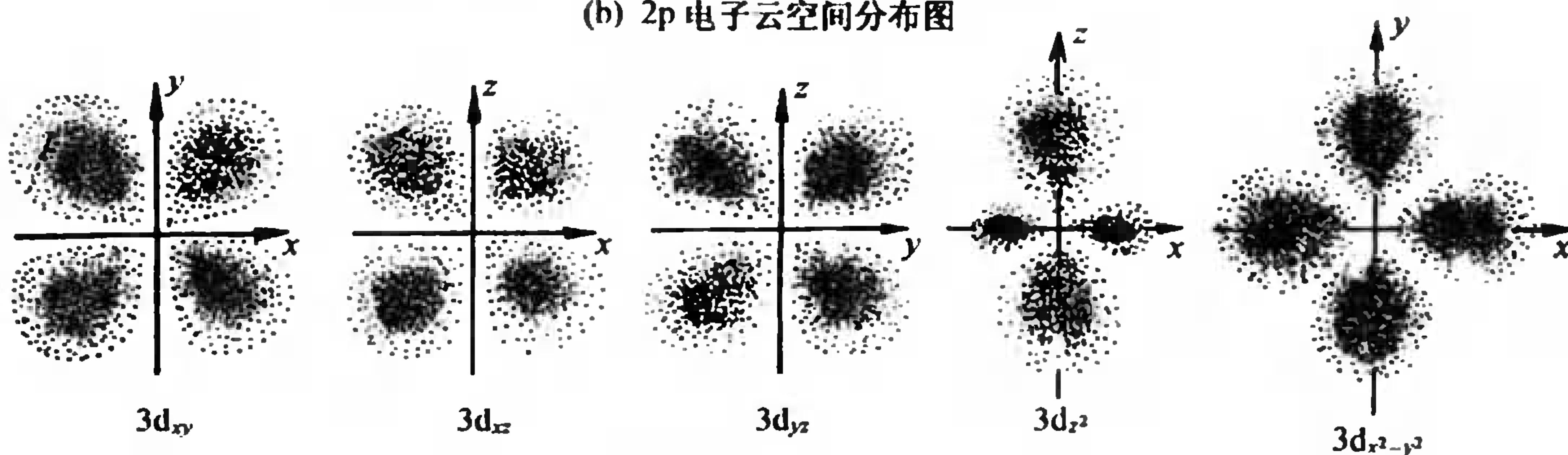
由(11.21)式已知波函数平方( $\psi^2$ )是其径向部分( $R^2$ )和角度部分( $Y^2$ )的乘积。则完整的电子云( $\psi^2$ )空间分布图像也可由图 11.12(a)电子云径向密度( $R^2$ )图像和图 11.13(b)电子云角度( $Y^2$ )分布图像综合而得。 $\psi^2$  的大小可以形象地用很多小黑点在空间分布的稀密程度来表示,这就是所谓的电子云空间分布图;又称小黑点图,简称电子云图(图 11.16),它们只是一种近似的图像。



(a)  $m_s$  电子云空间分布图[可由  $R_m^2(r)$  及  $Y_m^2(\theta, \phi)$  电子云图综合而成]



(b) 2p 电子云空间分布图



(c) 3d 电子云空间分布图

图 11.16 电子云空间分布图(三维图像的剖面图)



**s 态** 因为 s 态波函数  $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{3s}, \dots$  中的角度部分  $Y_{ms}(\theta, \phi)$  等于常数, 即  $\psi_{ms}^2 = R^2(r) \cdot C$ , 所以它们只是  $r$  的函数。综合  $R^2(r)$  和  $Y^2(\theta, \phi)$  电子云图, 可见图 11.16(a) 中示出的 1s, 2s, 3s 等电子云都是球形对称的, 这就意味着在核外空间半径相同的各个方向上概率密度都相等。图中所示 3 种 s 状态, 虽然在靠近核附近电子出现机会最多, 但随  $n$  增加, 电子出现的空间范围也随之增大; 而且 2s 态概率密度较大处有两个区域, 一个离核较近, 另一个离核较远, 两者中间有一个电子概率密度很小的区域。3s 态概率密度较大处有 3 个区域, 4s 与 5s 态分别有 4 个、5 个区域,  $\dots$ , 依此类推。

由于 p 态和 d 态波函数角度部分不等于常数, 它们的电子云图形是综合相应  $R^2(r)$  和  $Y^2(\theta, \phi)$  电子云图得到的, 它们不仅与  $r$  有关, 而且与空间角度  $\theta, \phi$  有关。

**p 态** p 态的概率密度是沿着一个坐标轴 ( $x, y$  或  $z$ ) 圆柱形对称分布的, 概率密度较高的两个“叶瓣”被一个垂直于它且密度等于零的节面分开 [见图 11.16(b)]。3p, 4p,  $\dots$  等能量更高的 p 电子云在轴的两侧出现离核距离不等的更多节面。

**d 态** d 态比 s、p 电子云更复杂。它们在空间的取向和形状与图 11.13(a) 波函数角度分布图类似。图 11.16(c) 给出 3d 电子云。3d 态电子概率密度最大的地方不是在靠近核之处, 而是在各“叶瓣”的中心。此外, 图 11.16 中只是画出了  $\psi^2$  在  $xz$  (或  $yz, xy$ ) 平面上的分布图像, 若将各图像分别绕相应轴旋转一周, 才是电子云空间分布图。

描写波函数和电子云的图像还有很多, 将在后续课中介绍。基于  $\psi$  是一个复杂函数, 任何一种图像也只能表达  $\psi$  的某一方面性质。因此需正确理解每一种图的含义, 还需知道它所起的特殊作用和应用范围。

### 11.4.3 4 个量子数

由波动方程解出的  $\psi$  可以描述在原子中电子的运动状态, 不同的电子运动状态可用下述 4 个量子数来区别。

#### 1. 主量子数 $n$

主量子数  $n$  规定电子出现最大概率区域离核的远近和电子能量的高低, 取值是 1, 2, 3,  $\dots$   $n$  等正整数。从径向分布图 11.12(b) 可见, 主量子数  $n$  不同的 s 态电子, 如 1s, 2s, 3s,  $\dots$  的径向分布主峰随主量子数增加而离核渐远。凡  $n$  相同的电子称为同层电子, 并用符号 K, L, M, N, O, P,  $\dots$  来代表  $n=1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots$  电子层。下式为氢原子和类氢离子的能量 (eV) 公式

$$E_n = -\frac{me^4 Z^2}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2} = -13.6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (11.22)$$

由式中可见,  $n$  越大, 电子能量越高, 同层中的电子能量仍有所差别, 但其电子云的主要部分基本上是重合在一起的, 电子各种活动状态是在大致相同的空间范围内。

#### 2. 角量子数 $l$

从原子光谱和量子力学计算得知,  $l$  决定电子角动量的大小, 它规定了电子在空间角度分布情况, 与电子云形状密切相关。 $l$  受  $n$  的限制, 只能是小于  $n$  的正整数; 对于一定的  $n$ ,  $l$  可取 0, 1, 2, 3,  $\dots$  ( $n-1$ ) 等共  $n$  个数值, 相应的电子称为 s, p, d, f,  $\dots$  电子。

多电子原子中  $l$  与电子能量有关。通常将主量子数  $n$  相同的电子归为一层, 同一层中  $l$  相同的电子归为同一“亚层”。

$n=1$  的第一层中,  $l$  的最高值  $n-1=0$ , 所以只有  $l=0$  的角量子数, 相当于只有一个 1s