

# 无机化学

WUJI HUAXUE

主编 司学芝

郑州大学出版社





## 总序

普通高等教育药学专业

“ 十 一 五 ” 规 划 教 材

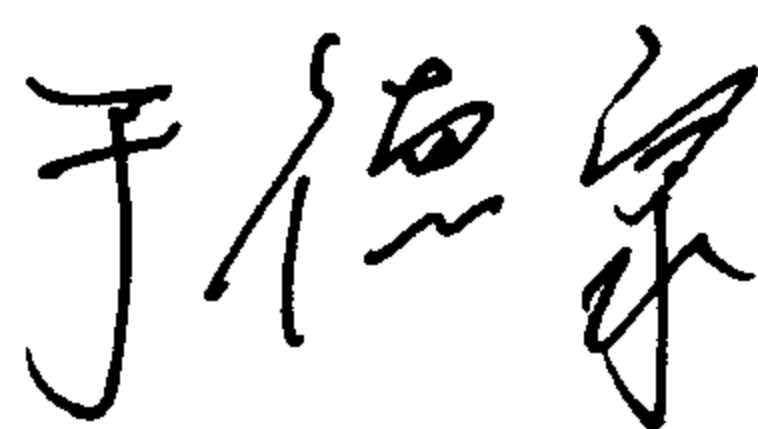
近年来,我国高等教育事业快速发展,取得了举世瞩目的成就。教育部实施了高等学校教学质量与教学改革工程,下发了《关于进一步加强高等学校本科教学工作的若干意见》和《教育部关于以就业为导向深化高等职业教育改革的若干意见》,提倡和鼓励学术水平高、教学经验丰富的教师,根据教学需要编写适应不同层次、不同类型院校,具有不同风格和特点的高质量教材。

当前,各类高校都相继开办了药学专业,高等院校的药学教育发展迅速,办学规模和办学层次逐年增加,市场对药学专业的学生需求逐年递增,学生就业率高,形成了高等院校一个新的亮点。然而,传统的高等院校药学专业,其课程体系、教学内容与新的教学模式之间的矛盾也日益突出。为了解决这个问题,配合高等院校药学专业建设的需要,更好地顺应社会发展对新一代药学人才的需求,进一步提高教学质量,加强药学专业的学科建设和课程建设,加快教材改革,适应教学改革的需要,更好地发展药学专业的本科教育,当是恭逢其时的事。2005年,在郑州大学出版社、郑州大学药学院的牵头组织下,部分参编院校对国内药学专业的培养目标、培养模式、课程体系、教学内容和教学大纲等进行了广泛而深入的调研,分析了国内药学专业相关教材的现状,此举得到了湖北、山东、安徽、陕西、江西、黑龙江、吉林、浙江、江苏、福建、河南、重庆、广西等省市、自治区三十多所院校的积极响应,也得到了国内一大批药学教育专家的支持。为了集思广益,保证高规格、高质量地出炉这套教材,紧扣当前药学专业本科教学的实际,组织召开了高等院校药学专业教学研讨会暨教材编写会,无论是大的环节,还是小的细节,无不经过与会专家和教授的科学规划、认真研讨和商榷,最终确定了这套普通高等教育药学专

业“十一五”规划教材编写的指导思想、体例和规范。每本教材的主编,都是学术水平高、教学经验丰富的一线教师,这就保证了这套新教材的编写质量。

可以说,这套教材的出版,为促进我国药学专业本、专科教育质量的不断提高,贡献了一份绵薄之力,很好地顺应了当前高等院校药学教育迅速发展的新趋势,也必将会对我国高等院校药学专业教育产生深远而积极的影响。同时也希望使用教材的师生多提意见和建议,以便及时修订、不断完善。

中国工程院院士  
中国协和医科大学教授



2006年9月



## 前言

普通高等教育药学专业

“十一·五”规划教材

本书是普通高等教育药学专业“十一·五”规划系列教材之一。该书编写大纲,是在充分考虑了教学改革和培养面向 21 世纪高素质人才的需要并根据多年的教学经验和体会拟订而成的。在本书的编写过程中,主要考虑了以下几点。

1. 在内容的选材和组合方面,以高等学校药学专业无机化学教学大纲为依据,注意与中学化学内容的衔接,尽可能做到内容的基础性、科学性和先进性。在编写时力求保持该课程内容的系统性和完整性,并尽可能做到循序渐进,深入浅出,语言流畅,通俗易懂,便于自学。

2. 加强理论与实际的联系。在保证无机化学基本知识、基本原理的基础上,紧密结合和体现无机化学与药学的联系,增强应用意识。

3. 本书在量和单位方面,采用了有关国家标准。

4. 每章内容附有学习要点、思考题和习题,以利于学生系统掌握和巩固所学的知识。同时书末附有部分习题的参考答案。

全书共分 14 章,前 10 章主要介绍溶液、化学热力学基础、化学反应的一般原理和溶液中的化学反应规律以及近代物质结构理论等;后 4 章是在结构理论的基础上,分区介绍各族元素的基本知识和主要化合物的性质及变化规律。

参加本书编写的有河南工业大学、河南大学、济宁医学院、咸宁医学院等院校的教师。姚素梅编写第 1、4 章,刘捷编写第 2、14 章,周长智编写第 3 章及第 9 章部分内容,孙勤枢编写第 5 章及第 12 章部分内容,司学芝编写第 6 章及第 7 章部分内容,胡乐乾编写第 7 章部分内容、第 9 章部分内容及书后习题参考答案,展海军

编写第 8、11 章,刘君编写第 10 章,孔凡栋编写第 12 章部分内容,胡春弟编写第 13 章。书后附录由刘捷负责,全书最后由司学芝统稿。

在本书的编写过程中,参考了大量的高等学校教材和有关著作,得到了许多老师和同行的大力帮助和支持,在此向有关作者、老师和同行表示感谢!在对书稿的修改过程中,郑州大学出版社的编辑为本书的出版作了大量工作,提出了许多宝贵意见,对书稿质量起了很大作用。在此一并致以衷心的感谢!

限于编者水平,本书虽经多次修改,仍难免有错误和不当之处,敬请专家、同行和使用该教材的同学们不吝赐教和提出宝贵意见。

编 者

2006 年 7 月



## 目录

普通高等教育药学专业

“十一·五”规划教材

<b>第一章 溶液</b> .....	1
第一节 溶液的一般概念 .....	1
一、分散系 .....	1
二、溶解过程 .....	2
第二节 溶解度和溶液的常用组成标度 .....	3
一、溶解度 .....	3
二、溶液浓度的表示方法 .....	3
第三节 非电解质稀溶液的依数性 .....	5
一、溶液的蒸气压下降 .....	5
二、溶液的沸点升高 .....	8
三、溶液的凝固点降低 .....	9
四、溶液的渗透压 .....	10
第四节 电解质溶液 .....	15
一、强电解质溶液理论 .....	16
二、活度和活度系数 .....	16
三、电解质稀溶液的依数性 .....	17
<b>第二章 化学热力学基础</b> .....	21
第一节 热力学的基本概念及术语 .....	22
一、体系、环境和相 .....	22
二、状态和状态函数 .....	23
三、过程和途径 .....	23
第二节 热力学第一定律 .....	23
一、热和功 .....	23
二、热力学能 .....	24
三、热力学第一定律 .....	24

## 2 无机化学

四、焓和焓变 .....	25
第三节 化学反应热效应 .....	26
一、恒容反应热和恒压反应热 .....	26
二、化学计量数和反应进度 .....	27
三、热力学标准状态和热化学方程式 .....	29
四、赫斯定律 .....	30
五、化学反应标准摩尔焓变的计算 .....	31
第四节 化学反应的方向 .....	33
一、化学反应的自发性 .....	33
二、焓变与化学反应的方向 .....	33
三、熵变与化学反应的方向 .....	34
四、吉布斯自由能变与化学反应的方向 .....	35
第五节 摩尔吉布斯自由能变的计算 .....	37
一、标准摩尔吉布斯自由能变的计算 .....	37
二、其他温度时标准摩尔吉布斯自由能变的计算 .....	38
三、非标准态下摩尔吉布斯自由能变的计算 .....	39
第三章 化学反应的速率和限度 .....	46
第一节 化学反应速率 .....	47
一、化学反应速率的定义及表示方法 .....	47
二、化学反应速率理论 .....	48
三、影响化学反应速率的因素 .....	51
第二节 化学平衡 .....	55
一、可逆反应与化学平衡 .....	55
二、化学平衡常数 .....	56
三、化学平衡的有关计算 .....	58
第三节 化学平衡的移动 .....	61
一、浓度对化学平衡的影响 .....	61
二、压力对化学平衡的影响 .....	62
三、温度对化学平衡的影响 .....	64
四、催化剂和化学平衡 .....	66
第四节 化学反应速率和化学平衡原理的综合应用 .....	66
第四章 酸碱电离平衡 .....	73
第一节 酸碱理论概述 .....	74
一、酸碱电离理论 .....	74
二、酸碱质子理论 .....	74
三、酸碱电子理论 .....	76
第二节 水的解离反应和溶液的酸碱性 .....	77
一、水的离子积 .....	77

二、溶液的酸碱性和 pH .....	78
第三节 弱酸、弱碱的解离平衡 .....	79
一、一元弱酸(弱碱)的解离平衡和解离常数 .....	79
二、一元弱酸(弱碱)溶液中相关离子浓度的计算 .....	80
三、解离度和稀释定律 .....	81
四、弱酸(弱碱)解离平衡的移动 .....	82
五、多元弱酸(弱碱)的解离平衡及相关计算 .....	83
第四节 缓冲溶液 .....	84
一、缓冲溶液的组成及作用机理 .....	84
二、缓冲溶液的 pH 计算 .....	86
三、缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围 .....	87
四、缓冲溶液的选择和配制 .....	89
五、缓冲溶液在医学上的意义 .....	92
第五节 盐类的水解反应 .....	93
一、水解反应和水解常数 .....	93
二、分步水解 .....	95
三、盐溶液 pH 的近似计算 .....	95
四、影响盐类水解的因素 .....	96
第五章 难溶电解质的沉淀 - 溶解平衡 .....	101
第一节 难溶电解质的溶解度和溶度积 .....	102
一、溶度积常数 .....	102
二、溶度积和溶解度的相互换算 .....	104
第二节 沉淀的生成和溶解 .....	105
一、溶度积规则 .....	105
二、沉淀的生成 .....	105
三、沉淀的溶解 .....	106
四、沉淀 - 溶解平衡的移动 .....	107
第三节 分步沉淀和沉淀的转化 .....	110
一、分步沉淀 .....	110
二、沉淀的转化 .....	111
第四节 沉淀 - 溶解平衡在医药学中的应用 .....	112
一、在药物生产上的应用 .....	112
二、在药品质量控制上的应用 .....	113
第六章 氧化还原反应 .....	115
第一节 氧化还原反应的基本概念 .....	116
一、氧化值 .....	116
二、常用氧化剂和还原剂 .....	117
三、氧化还原电对 .....	117

## 4 无机化学

四、氧化还原反应方程式的配平 .....	118
第二节 电极电势 .....	121
一、原电池 .....	121
二、电极电势的产生 .....	123
三、电极电势的测定 .....	123
四、影响电极电势的因素 .....	125
第三节 电极电势的应用 .....	128
一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱 .....	128
二、判断原电池的正、负极及计算原电池的电动势 .....	129
三、判断氧化还原反应进行的方向和次序 .....	130
四、判断氧化还原反应进行的限度 .....	131
第四节 元素电极电势图及其应用 .....	133
第七章 原子结构和元素周期系 .....	140
第一节 玻尔的原子模型 .....	141
一、氢原子光谱 .....	141
二、玻尔理论 .....	142
第二节 量子力学的原子模型 .....	143
一、微观粒子的特性 .....	143
二、核外电子运动状态的描述 .....	146
第三节 多电子原子结构和元素周期系 .....	153
一、鲍林的原子轨道能级图 .....	153
二、屏蔽效应和钻穿效应 .....	154
三、基态原子核外电子排布的一般原则 .....	156
四、基态原子中核外电子的分布 .....	157
五、原子的电子层结构和元素周期系 .....	161
第四节 元素性质的周期性 .....	163
一、原子半径 .....	163
二、元素的电离能 .....	165
三、电子亲和能 .....	167
四、电负性 .....	168
五、元素的氧化值 .....	169
第八章 化学键和分子结构 .....	174
第一节 离子键 .....	175
一、离子键的形成和特征 .....	175
二、离子的特征 .....	176
第二节 现代价键理论 .....	178
一、共价键的形成与本质 .....	178
二、价键理论的基本要点 .....	179

三、共价键的特征 .....	179
四、共价键的类型 .....	180
五、配位共价键 .....	181
六、键的极性 .....	182
七、共价键参数 .....	182
第三节 杂化轨道理论 .....	183
一、轨道杂化理论的基本要点 .....	183
二、杂化类型与分子几何构型 .....	184
第四节 价层电子对互斥理论 .....	187
一、价层电子对互斥理论的基本要点 .....	187
二、共价分子结构的判断 .....	188
三、价层电子对互斥理论的应用实例 .....	190
第五节 分子轨道理论 .....	191
一、分子轨道理论的基本要点 .....	192
二、分子轨道的形成 .....	192
三、分子轨道的能级 .....	193
四、分子轨道理论的应用 .....	195
第六节 分子间作用力和氢键 .....	196
一、分子的极性和变形性 .....	196
二、分子间作用力 .....	199
三、氢键 .....	200
第九章 晶体结构 .....	205
第一节 晶体与非晶体 .....	206
一、晶体的特征 .....	206
二、晶体的内部结构 .....	207
三、液晶 .....	207
第二节 离子晶体 .....	208
一、离子晶体的特征和性质 .....	208
二、离子晶体中最简单的结构类型 .....	209
三、离子晶体的离子半径比 .....	209
四、离子晶体的晶格能 .....	211
第三节 原子晶体、分子晶体和金属晶体 .....	212
一、原子晶体 .....	212
二、分子晶体 .....	212
三、金属晶体 .....	213
第四节 离子极化 .....	214
一、离子极化的概念 .....	214
二、离子极化作用对物质结构和性质的影响 .....	216

第十章 配位化合物 .....	220
第一节 配合物的基本概念 .....	222
一、配合物的定义及组成 .....	222
二、配合物化学式的书写原则及命名 .....	225
三、配合物的分类 .....	227
第二节 配合物的空间结构和异构现象 .....	228
一、配合物的空间结构 .....	228
二、配合物的异构现象 .....	229
第三节 配合物的化学键理论 .....	230
一、价键理论 .....	230
二、晶体场理论 .....	233
第四节 配合物在水溶液中的稳定性 .....	241
一、配离子的解离平衡及标准解离平衡常数 .....	241
二、配离子的标准稳定常数及其应用 .....	241
第五节 配合物在医药学中的应用和发展前景 .....	245
一、生命必需金属元素的补充 .....	245
二、有毒金属元素的促排剂 .....	245
三、药物的研制与开发 .....	246
第十一章 碱金属和碱土金属 .....	251
第一节 碱金属和碱土金属元素概述 .....	251
第二节 碱金属和碱土金属元素单质的性质 .....	254
一、物理性质 .....	254
二、化学性质 .....	254
第三节 碱金属和碱土金属元素的化合物 .....	255
一、氧化物和氢氧化物 .....	255
二、盐类 .....	259
第十二章 p 区元素及其重要化合物 .....	264
第一节 卤族元素 .....	266
一、卤族元素的通性 .....	267
二、卤素单质 .....	268
三、卤化氢和氢卤酸 .....	271
四、卤化物 .....	273
五、卤素的含氧酸及其盐 .....	275
六、含卤素的常用药物 .....	279
第二节 氧族元素 .....	280
一、氧族元素概述 .....	280
二、氧和硫的单质 .....	281
三、过氧化氢 .....	284

四、硫化氢和硫化物 .....	285
五、硫的重要含氧化合物 .....	287
六、微量元素硒 .....	292
第三节 氮族元素 .....	292
一、氮族元素概述 .....	292
二、氮及其重要化合物 .....	293
三、磷的重要化合物 .....	300
四、砷、铋的重要化合物 .....	304
五、常见化合物的药物作用 .....	305
第四节 碳族元素 .....	306
一、碳族元素概述 .....	306
二、碳及其重要化合物 .....	307
三、硅及其重要化合物 .....	311
四、锡和铅的重要化合物 .....	313
第五节 硼和铝 .....	315
一、硼的重要化合物 .....	315
二、铝的重要化合物 .....	317
三、常见化合物的药物作用 .....	319
第十三章 d 区、ds 区元素及其重要化合物 .....	325
第一节 过渡元素概述 .....	327
一、过渡元素原子的结构特征 .....	328
二、过渡元素单质的性质 .....	329
三、过渡元素原子的氧化值 .....	330
四、非整比化合物 .....	331
五、过渡元素离子的颜色 .....	331
六、过渡元素的催化作用 .....	332
七、过渡元素离子的生物学效应 .....	332
第二节 钛和钒 .....	333
一、钛的单质和重要化合物 .....	333
二、钒的单质和重要化合物 .....	335
第三节 铬族元素 .....	336
一、铬族元素单质 .....	336
二、铬的重要化合物 .....	337
三、钼和钨的重要化合物 .....	340
第四节 锰 .....	342
一、锰的单质 .....	342
二、锰的重要化合物 .....	342
第五节 铁系和铂系元素 .....	344

## 8 无机化学

一、铁系和铂系元素概述 .....	344
二、铁、钴、镍的重要化合物 .....	347
第六节 铜族元素 .....	351
一、铜族元素的物理性质和化学性质 .....	351
二、铜的重要化合物 .....	352
三、银的重要化合物 .....	355
第七节 锌族元素 .....	355
一、锌族元素概述 .....	355
二、锌的重要化合物 .....	357
三、汞的重要化合物 .....	357
第八节 元素的生物功能和在医药学中的作用 .....	359
一、生物必需元素及生物学效应 .....	359
二、元素及其化合物在医药学中的应用 .....	366
第十四章 f 区元素和核化学 .....	374
第一节 镧系和锕系元素概述 .....	374
一、价层电子结构和氧化值 .....	376
二、原子半径和镧系收缩 .....	377
三、离子的颜色 .....	378
四、金属的活泼性 .....	379
第二节 稀土元素 .....	380
一、稀土元素的资源 .....	380
二、稀土元素的提取和应用 .....	380
第三节 核化学 .....	383
一、原子核的结构 .....	383
二、放射性衰变 .....	383
三、放射性同位素在医药中的应用 .....	384
附录 .....	386
习题参考答案 .....	400
参考文献 .....	408

# 第一章 溶 液

## ◎学习要点

1. 溶液的一般概念:分散系的定义及分类、溶解度的概念和溶液浓度常用的几种表示方法(质量浓度、物质的量浓度、质量分数和体积分数)。

2. 非电解质稀溶液的依数性。

(1)溶液的蒸气压下降和拉乌尔定律。溶液的浓度愈大,溶液的蒸气压下降愈多,溶液的蒸气压下降与溶质的本性无关。

(2)溶液沸点升高和凝固点降低的根本原因是溶液的蒸气压下降,其同样与溶质的质量摩尔浓度成正比,与溶质的本性无关。

公式表示为: $\Delta T_b = K_b b_B$ ;  $\Delta T_f = K_f b_B$ 。

(3)溶液的渗透压( $\Pi$ )以及与浓度、温度的关系。

范特霍夫定律: $\Pi V = n_B RT$  或  $\Pi = c_B RT$ ; 溶液很稀时,  $c_B \approx b_B$ ,  $\Pi = b_B RT$ 。

3. 强电解质溶液的概念、活度和活度系数。

在工农业生产和人们的日常生活中离不开溶液,许多化学反应也都是在溶液中进行的,例如许多无机物的制备、金属的电化学腐蚀等。生命体内进行生物氧化所需的氧气和营养物质的输送、氧化反应的进行及二氧化碳和其他一些氧化产物的排出都是在溶液中进行的。人体的血液、细胞内液、细胞外液、淋巴液以及各种腺体的分泌液等都属于溶液,临床上的许多药物常常需要配制成溶液才能使用。因此,溶液对人类的生产和生命活动具有极其重要的意义。

## 第一节 溶液的一般概念

### 一、分散系

由一种物质或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系称为分散体系,简称分散系。其中被分散的物质称为分散相或分散质;而容纳分散相的连续介质称为分散介质或分散剂。例如,碘酒、蛋白质水溶液、泥浆都是分散系,其中,碘、蛋白质、泥土是分散相,而酒精、水是分散介质。

由两种或两种以上不同物质所组成的均匀、稳定的分散系称为溶液。能溶解其他物

## 2 无机化学

质的分散剂称为溶剂,能被溶剂溶解的分散相称为溶质。溶质和溶剂可以是固体、液体或气体。按溶剂的状态不同,可分为固态溶液(又称固溶体,如合金)、液态溶液(如 NaCl 水溶液)和气态溶液(如空气)。通常所说的溶液是指液态溶液,最常用的溶剂是水,不指明溶剂的溶液一般都是指水溶液。

分散系的分类有许多方法,最基本的是以分散相粒子大小来划分。按分散相粒子的直径大小可将分散系分为 3 类。

1. 分散相粒子直径小于 1 nm 的分散系称为分子和离子分散系,又叫做真溶液,属于均相体系。如葡萄糖水溶液、NaCl 溶液、CuSO<sub>4</sub> 溶液等。

2. 分散相粒子直径在 1 ~ 100 nm 之间的分散系称为胶体分散系,简称胶体。它包括溶胶和高分子溶液。固态分散相分散于液态分散介质中所形成的胶体称为胶体溶液,简称溶胶。溶胶的分散相粒子是由许多低分子、离子或原子聚集而成的胶粒,它与分散介质之间有界面存在,属于非均相体系。如 Fe(OH)<sub>3</sub> 溶胶、As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 溶胶及金、银、硫等单质溶胶等。高分子溶液的分散相粒子是单个的高分子,属于均相体系。如蛋白质溶液、核酸溶液等。

3. 分散相粒子直径大于 100 nm 的分散系称为粗分散系,属于非均相体系,它包括悬浊液和乳浊液。如泥浆、豆浆等。

分散系的分类及特征见表 1-1。以上 3 种分散系之间虽有明显的区别,但没有严格的界限,尤其是胶体分散系和粗分散系之间。例如,乳浊液常具有胶体分散系的性质,但其分散相粒子的直径常超出 100 nm。

表 1-1 分散系的分类及特征

分散系类型	分散相组成	分散相 粒子直径/nm	特 征
分子和离子 (真溶液)分散系	低分子或离子	< 1	均相,均匀,透明,稳定,扩散快,不沉降,分散相粒子能透过半透膜
胶体分散系	分子、离子或原子的聚集体	1 ~ 100	多相,不均匀,较稳定,扩散慢,不易沉降,分散相粒子不能透过半透膜
	单个高分子	1 ~ 100	均相,均匀,透明,稳定,扩散慢,不沉降,分散相粒子不能透过半透膜
粗分散系	固体颗粒、液体小滴	> 100	多相,不均匀,不透明,不稳定,扩散很慢,自动沉降,分散相粒子不能透过半透膜

## 二、溶解过程

在一定温度下,一种或多种物质分散到另一种物质中的过程称为溶解,它是一个物理

化学过程。

在一定温度下,将固体溶质放入水中,固体表面上的分子或离子由于本身的运动及受到水分子的吸引,脱离固体表面而逐渐分散到水中,这是固体的溶解过程。在溶解的同时,已溶解的溶质微粒在不停地运动,当它们与未溶解的固体表面碰撞时,又可重新被吸引到固体表面,这一过程称为结晶。在一定条件下,当这两个相反过程的速率相等时,即达到一个动态平衡,此时溶液的浓度不再增加,称为饱和溶液;还能继续溶解溶质的溶液称为不饱和溶液。

物质在溶解过程中,常伴随着热量的变化。如氢氧化钾固体溶于水时放热,而硝酸铵固体溶于水时则吸热。固体物质溶解过程的热效应来自两方面:①溶质微粒离开固体表面必须克服内部微粒的吸引,这需要消耗一定的能量,溶质微粒进一步扩散也需要消耗一定的能量,这是一个吸热过程;②在溶解过程中还存在着溶质微粒和溶剂分子之间的吸引而形成的溶剂合物(如果溶剂是水,则称为水合物或水合离子,用aq表示),这一过程称为溶剂化过程。溶剂化作用使体系势能降低而放出能量,这是一个放热过程。由此可见,溶解的热效应取决于这两个过程热效应的相对大小,若放出的热量多于所吸收的热量,则溶解时表现为放热;若放出的热量少于所吸收的热量,则溶解时表现为吸热。

在溶解的过程中,也伴随有体积的变化。溶剂化作用越强,放热就越多,溶液体积减小;反之,溶液体积增大。例如,水和酒精混合所得溶液体积小于二者单独体积之和,放出较多的热量。苯和醋酸混合所得溶液体积大于二者单独体积之和,吸收热量。

## 第二节 溶解度和溶液的常用组成标度

### 一、溶解度

在一定温度、压力下,一定量溶剂溶解B物质达到饱和时,所含B物质的量称为B物质的溶解度。它是指饱和溶液中溶剂和溶质的相对含量,用符号S表示。

物质在水中的溶解度,常用一定温度下,某种物质在100g水中达到饱和时所溶解的质量(g)来表示。例如,293K时100g水中最多能溶解31.7gKNO<sub>3</sub>,因此KNO<sub>3</sub>的溶解度可用31.7g/100g水表示。溶解度也可用物质的量浓度来表示。

在相同温度下,不同物质在同一溶剂中的溶解度不同,同一物质在不同溶剂中的溶解度也不同。由此可见,影响物质溶解度的内因是溶质和溶剂的性质,而影响溶解度的外因却很多,其中温度的影响比较显著,大多数固体物质的溶解度随温度升高而增大。

### 二、溶液浓度的表示方法

浓度是溶液中溶剂和溶质的相对含量。常用的溶液浓度的表示方法有以下几种。

#### (一) 质量浓度

溶质B的质量浓度 $\rho_B$ 定义为:溶质B的质量 $m_B$ 除以溶液的体积V,即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \quad (1-1)$$

## 4 无机化学

质量浓度的 SI 单位为  $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , 医学常用单位为  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  等。如生理盐水的质量浓度为  $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### (二) 物质的量浓度

物质的量浓度  $c_B$  定义为: 物质 B 的物质的量除以混合物的体积。对于溶液而言, 物质的量浓度定义为: 溶质的物质的量  $n_B$  除以溶液的体积  $V$ , 即

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

物质的量浓度的 SI 单位为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ , 由于立方米单位太大, 物质的量浓度的单位常以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  来表示, 也可用  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

使用物质的量浓度时, 必须指明物质的基本单元。如  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 基本单元是  $(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ;  $c\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 基本单元是  $\left(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4\right)$ 。

世界卫生组织提议, 凡是已知相对分子质量的物质在体液内的含量均应用物质的量浓度表示。物质的量浓度在医学上已逐渐推广使用。例如人体血液中葡萄糖含量的正常值, 按法定计量单位应表示为  $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.9 \sim 5.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。对于未知摩尔质量的物质可用质量浓度表示。对于注射液, 世界卫生组织认为, 在绝大多数情况下, 应同时标明质量浓度和物质的量浓度。例如, 临床上输液用的等渗葡萄糖溶液, 过去常标为 5%, 现应标为  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  和  $0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。

### (三) 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度  $b_B$  定义为: 溶质 B 的物质的量  $n_B$  除以溶剂 A 的质量  $m_A$ , 即

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-3)$$

质量摩尔浓度的 SI 单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。例如, 将  $4.0 \text{ g NaOH}$  溶于  $1000.0 \text{ g}$  水中, 所得  $\text{NaOH}$  溶液的质量摩尔浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

### (四) 摩尔分数

摩尔分数也可称为物质的量分数。摩尔分数  $x_B$  定义为: 物质 B 的物质的量  $n_B$  与混合物的物质的量  $n$  之比, 即

$$x_B = \frac{n_B}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad (1-4)$$

若溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成, 则溶质 B 和溶剂 A 的摩尔分数分别为

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (1-5)$$

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} \quad (1-6)$$

$$\text{显然} \quad x_A + x_B = 1 \quad (1-7)$$

### (五) 质量分数

质量分数  $w_B$  定义为: 溶质 B 的质量  $m_B$  除以溶液质量  $m$ , 即

$$w_B = \frac{m_B}{m} \quad (1-8)$$

以往使用的质量百分比浓度, 现已改为质量分数。例如, 98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  可表示为  $w(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.98$ 。

### (六) 体积分数

体积分数  $\varphi_B$  定义为: 在某温度和压力下, 纯物质 B 的体积  $V_B$  除以混合物中各组分纯物质的体积之和  $V$ , 即

$$\varphi_B = \frac{V_B}{V} \quad (1-9)$$

对于溶质为液体的溶液, 忽略混溶时的体积变化, 计算时用溶质的体积除以溶液的体积。例如, 消毒酒精  $\varphi(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.75$ , 表示用 75 mL 纯乙醇加水至 100 mL 配制而成。

**例 1-1** 浓盐酸( $\text{HCl}$ )的相对密度为 1.19, 质量分数为 0.38, 计算它的物质的量浓度。

**解**  $\text{HCl}$  的摩尔质量为  $36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以浓盐酸的物质的量浓度为

$$c = \frac{1.19 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 1000 \times 0.38}{36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 12.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**例 1-2** 质量浓度为  $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  溶液和  $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaHCO}_3$  溶液, 它们的物质的量浓度分别是多少?

**解**  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  的摩尔质量为  $180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  的摩尔质量为  $84.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NaHCO}_3) = \frac{12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{84.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

## 第三节 非电解质稀溶液的依数性

溶液的一类性质与溶质的本性有关, 如颜色、密度、酸碱性、导电性等。但溶液的另一类性质, 如蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等, 只与溶液中溶质粒子数目的多少有关, 而与溶质的本性无关。这类仅与溶液中溶质的质点数有关, 而与溶质本性无关的性质称溶液的依数性。由于这类性质只适用于稀溶液, 故称为稀溶液的依数性。稀溶液的依数性, 在化学和医学上都很重要。例如测定难挥发性溶质的摩尔质量, 临床输液和讨论水盐代谢等问题时, 都要涉及稀溶液的依数性。

### 一、溶液的蒸气压下降

#### (一) 液体的蒸气压

在一定温度下, 将纯水注入一密闭容器中, 由于分子的热运动, 一部分动能较高的分子自水面逸出, 扩散到水面上部的空间, 形成气相, 这一过程称为蒸发。同时, 气相的水分子也会接触到水面并被吸引到液相中, 这一过程称为凝结。开始, 蒸发过程占优势, 但随

着水蒸气密度的增加,凝结的速率增大,当蒸发速率与凝结速率相等时,气相和液相达到平衡,此时,气相蒸气的密度不再改变,它所具有的压力称为该温度下的饱和蒸气压,简称蒸气压,用符号  $p$  表示,单位是 Pa 或 kPa。

蒸气压与物质的本性和温度有关。不同的物质蒸气压不同,如在 293 K 时,水的蒸气压为 2.34 kPa,而乙醚的蒸气压为 57.6 kPa;同一种物质,温度不同,蒸气压也不同,一般随温度升高而增大。水的蒸气压与温度的关系见表 1-2。

表 1-2 不同温度下水的蒸气压

$T/K$	$p/\text{kPa}$	$T/K$	$p/\text{kPa}$
273	0.610 6	333	19.918 3
278	0.871 9	343	35.157 4
283	1.227 9	353	47.342 6
293	2.338 5	363	70.100 1
303	4.242 3	373	101.324 7
313	7.375 4	423	476.026 2
323	12.333 6		

固体也具有蒸气压,一般固体的蒸气压都很小,但冰、碘、樟脑、萘等的蒸气压较大。固体直接蒸发为气体的过程称为升华。固体的蒸气压也随温度升高而增大。冰的蒸气压与温度的关系见表 1-3。

表 1-3 不同温度下冰的蒸气压

$T/K$	$p/\text{kPa}$	$T/K$	$p/\text{kPa}$
248	0.063 5	268	0.401 3
253	0.103 5	272	0.562 6
258	0.165 3	273	0.610 6
263	0.260 0		

无论是固体或液体,蒸气压大的称为易挥发性物质,蒸气压小的称为难挥发性物质。讨论稀溶液依数性时,忽略难挥发性物质自身的蒸气压,只考虑溶剂的蒸气压。

## (二) 溶液的蒸气压下降

实验证明,含有难挥发性溶质的溶液其蒸气压总是低于相同温度下纯溶剂的蒸气压。由于溶质是难挥发性的,因此溶液的蒸气压是指溶液中溶剂的蒸气压。由于溶剂中溶有难挥发性溶质,单位时间逸出液面的溶剂分子数相应地要比纯溶剂少,达到平衡时,溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压,这种现象称为溶液的蒸气压下降,用  $\Delta p$  表示。

$$\Delta p = p^0 - p$$

式中:  $p$  为溶液的蒸气压;  $p^0$  为纯溶剂的蒸气压。溶液的浓度愈大, 溶液的蒸气压下降愈多。如图 1-1 所示。

19 世纪 80 年代, 法国化学家拉乌尔 (F. M. Raoult) 根据大量实验结果, 总结出难挥发非电解质稀溶液蒸气压的经验公式为

$$p = p^0 x_A \quad (1-10)$$

式中:  $x_A$  为溶液中溶剂的摩尔分数。

式(1-10)表明, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压与溶剂的摩尔分数的乘积。

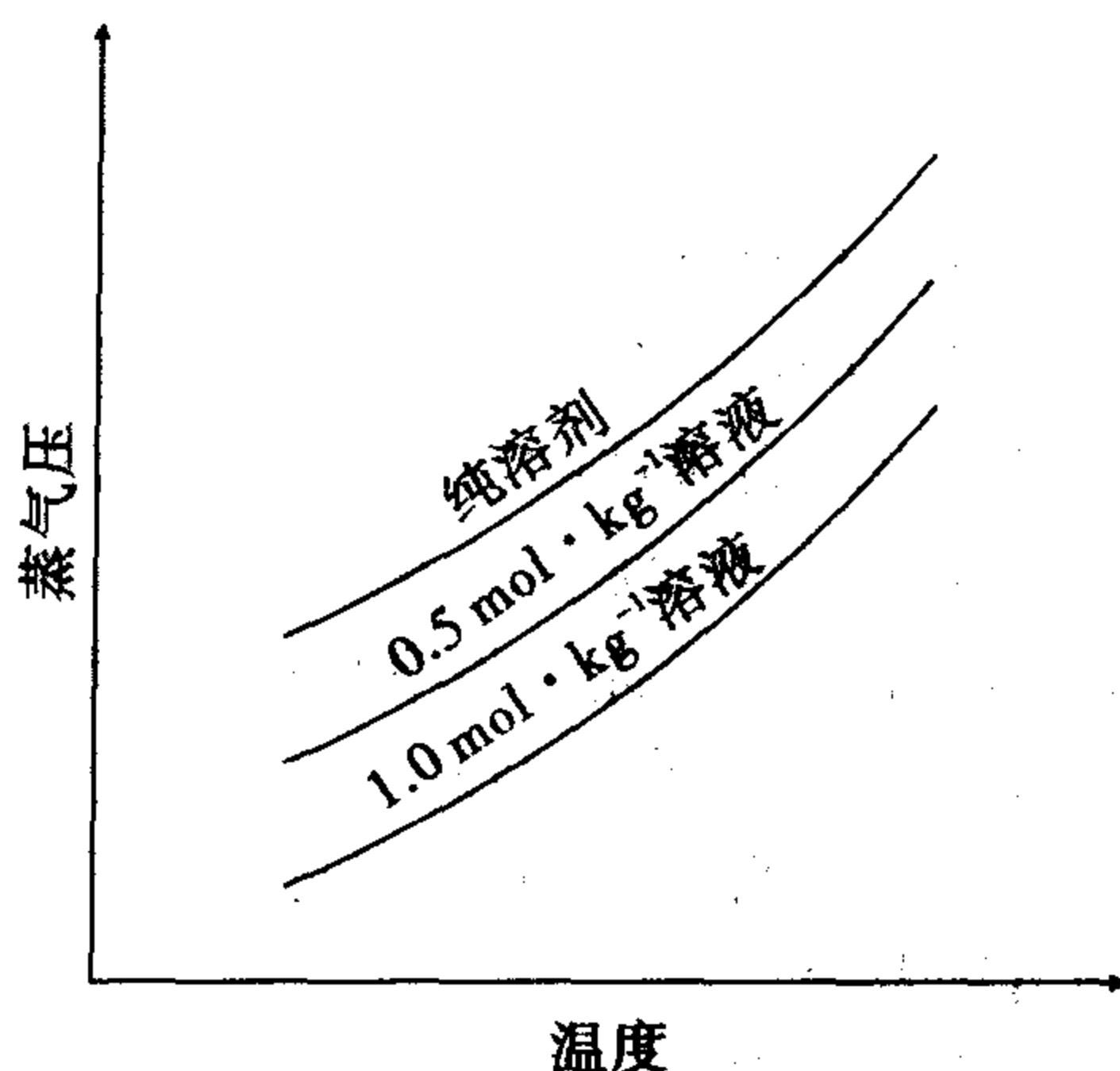


图 1-1 纯溶剂与溶液的蒸气压曲线

设  $x_B$  为溶质的摩尔分数, 由于  $x_A + x_B = 1$ , 式(1-10)可以写成

$$p = p^0 (1 - x_B)$$

$$p^0 - p = p^0 x_B$$

$$\Delta p = p^0 x_B$$

(1-11)

式(1-11)表明, 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降  $\Delta p$  与溶质的摩尔分数成正比, 而与溶质的本性无关, 这一结论称为拉乌尔定律。式(1-10)也是拉乌尔定律的一种表达形式。

拉乌尔定律适用于难挥发非电解质的稀溶液, 如果溶质为电解质, 上述公式需要修正。如果溶液浓度较大, 溶质分子对溶剂分子之间的引力影响较大, 溶液的蒸气压下降就不符合拉乌尔定律。

设溶质和溶剂的物质的量分别为  $n_B$  和  $n_A$ , 溶剂的质量和摩尔质量分别为  $m_A$  (g) 和  $M_A$  (g · mol<sup>-1</sup>), 溶液的质量摩尔浓度为  $b_B$  (mol · kg<sup>-1</sup>)。

在稀溶液中,  $n_A \gg n_B$ , 因此  $n_A + n_B \approx n_A$ , 则

$$x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{n_B}{n_A} = \frac{n_B}{m_A / M_A}$$

将  $b_B = \frac{n_B}{m_A / 1000}$  代入上式, 得

$$x_B \approx \frac{M_A b_B}{1000}$$

所以

$$\Delta p = p^0 x_B \approx p^0 \frac{M_A}{1000} b_B$$

$$\Delta p = K b_B$$

(1-12)

式中:  $K$  为比例系数, 取决于  $p^0$  和  $M_A$ , 在一定温度下是一个常数。

拉乌尔定律也可表述为: 在一定温度下, 难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降  $\Delta p$  与溶质的质量摩尔浓度成正比, 而与溶质的本性无关。

## 二、溶液的沸点升高

液体的沸点是液体的蒸气压与外界压力相等时的温度。液体的沸点与外界压力有关,外界压力为 101.3 kPa 时的沸点称为液体的正常沸点,简称沸点。通常情况下,没有专门指出压力条件的沸点均指正常沸点。

利用液体的沸点随着外界压力改变而改变的性质,在实际工作中,常采用减压蒸馏或减压浓缩的装置提取和精制对热不稳定的物质。医学上对某些医疗器械的灭菌,为了缩短灭菌时间,提高灭菌效果,常采用高压灭菌。

实验表明,溶液的沸点总是高于相应纯溶剂的沸点,这一现象称为溶液的沸点升高,用  $\Delta T_b$  表示。

溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。图 1-2 中,横坐标表示温度,纵坐标表示蒸气压。 $AB$  表示纯溶剂水的蒸气压曲线, $A'B'$  表示稀溶液的蒸气压曲线。可以看出,溶液的蒸气压都低于相同温度时纯溶剂水的蒸气压。纯溶剂水的蒸气压等于外界压力  $p^0$  (101.3 kPa) 时,对应的温度  $T_b^0$  (373.0 K) 是纯水的沸点。在此温度下,溶液的蒸气压小于 101.3 kPa,当升高温度达到  $T_b$  时,溶液的蒸气压等于外界压力,溶液才会沸腾。可见,溶液沸点升高的根本原因是溶液的蒸气压下降。

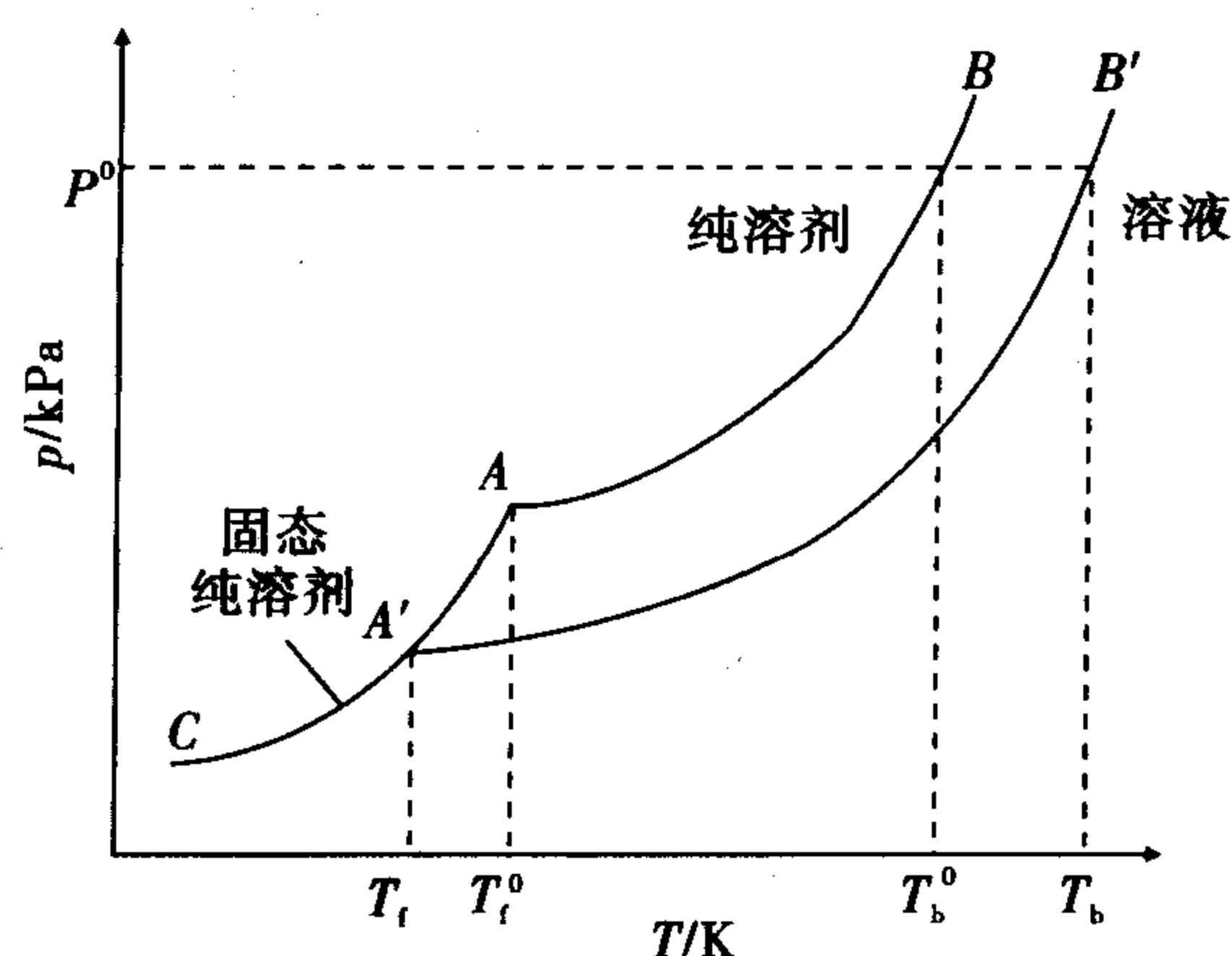


图 1-2 溶液的沸点升高和凝固点降低

根据拉乌尔定律,溶液沸点升高  $\Delta T_b$  与溶质的质量摩尔浓度的关系为

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b b_B \quad (1-13)$$

式中: $K_b$  为溶剂的摩尔沸点升高常数,它只与溶剂的本性有关。表 1-4 列出了一些常见溶剂的  $T_b^0$  和  $K_b$ 。

表 1-4 常见溶剂的  $T_b^0$ 、 $K_b$  和  $T_f^0$ 、 $K_f$  值

溶剂	$T_b^0/\text{K}$	$K_b/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	$T_f^0/\text{K}$	$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	373.0	0.512	273.0	1.86
苯	353.0	2.53	278.5	5.10
萘	491.0	5.80	353.0	6.90
乙酸	391.0	2.93	290.0	3.90
乙醇	351.4	1.22	155.7	1.99
乙醚	307.7	2.02	156.8	1.80
四氯化碳	349.7	5.03	250.1	32.0

由式(1-13)可知,难挥发非电解质稀溶液的沸点升高  $\Delta T_b$  与溶质的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关。

需要指出的是,纯溶剂的沸点是恒定的,但溶液的沸点却在不断变化。因为随着溶液的沸腾,溶剂不断蒸发,溶液浓度不断增大,沸点也不断升高,直到溶液达到饱和。此时,溶剂在蒸发,溶质也在析出,溶液浓度不再变化,蒸气压也不再改变,沸点恒定。因此,溶液的沸点是指溶液刚开始沸腾时的温度。

### 三、溶液的凝固点降低

溶液的凝固点(又称冰点)是指固态纯溶剂和液态溶液平衡时的温度。这时固体纯溶剂的蒸气压与溶液中溶剂的蒸气压相等。如图 1-2 中,AC 是冰的蒸气压曲线,A 点(对应温度为  $T_f^0$ )是水的凝固点,此时水、冰的蒸气压相等,而在该温度时溶液的蒸气压低于冰的蒸气压,冰和溶液不能平衡共存;降低温度到  $T_f$  时,溶液的蒸气压和冰的蒸气压相等,冰和溶液可以共存, $T_f$  就是溶液的凝固点。难挥发非电解质稀溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点,这一现象称为溶液的凝固点降低,用  $\Delta T_f$  表示。

溶液凝固点降低的根本原因也是溶液的蒸气压下降。和沸点升高一样,难挥发非电解质稀溶液的凝固点降低与溶液的质量摩尔浓度成正比,而与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f b_B \quad (1-14)$$

式中: $K_f$  为溶剂的摩尔凝固点降低常数,它只与溶剂的本性有关。表 1-4 列出了一些常见溶剂的  $T_f^0$  和  $K_f$ 。

需要指出的是,溶液的凝固点是指刚有溶剂固体析出时的温度。但是在实验条件下观察溶液的凝固点时,由于是较快速强制冷却,就会出现过冷现象。因此,适当的过冷使溶液凝固点的观察变得容易,但严重过冷会造成较大实验误差,应注意调节冷却剂温度和搅拌速度,以防严重过冷。

利用溶液沸点升高和凝固点降低都可以测定溶质的摩尔质量。由于大多数溶剂的  $K_f$  值比  $K_b$  值大,因此同一溶液的凝固点降低值比沸点升高值大,故凝固点降低法灵敏度

高,实验误差较小,且易于观察。此外,溶液凝固点降低法是在低温下进行的,不会引起样品的变性或破坏,因此,在医学和生物科学实验中,凝固点降低法的应用更为广泛。

溶液凝固点降低的性质还有许多实际应用。例如盐和水的混合物可用作冷却剂。冰的表面总附有少量水,当撒上盐后,盐溶解在水中成为溶液,此时溶液的蒸气压下降,当它低于冰的蒸气压时,冰就会融化,随着冰的融化,要吸收大量的热,于是冰盐混合物的温度就会降低。如采用 NaCl 和冰,温度可降到 251 K;采用  $\text{CaCl}_2$  和冰,温度可降到 218 K。盐和冰混合而成的冷却剂广泛应用于水产品和食品的储藏和运输。

**例 1-3** 尼古丁的实验式为  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ ,将 0.608 g 尼古丁溶于 12.0 g 水中,测得溶液在 101.3 kPa 时的沸点是 373.16 K,求尼古丁的分子式。

**解** 设尼古丁的摩尔质量为  $M_B$ ,查表 1-4 知,水的  $K_b = 0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T_b^0 = 373.0 \text{ K}$

已知  $m_B = 0.608 \text{ g}$ ,  $m_A = 12.0 \text{ g} = 0.012 \text{ kg}$ ,  $T_b = 373.16 \text{ K}$

根据  $\Delta T_b = K_b b_B = K_b \frac{m_B}{M_B m_A}$

所以

$$M_B = \frac{K_b m_B}{\Delta T_b m_A} = \frac{0.512 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.608 \text{ g}}{(373.16 \text{ K} - 373.0 \text{ K}) \times 0.012 \text{ kg}} = 162 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

尼古丁的实验式为  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ ,故尼古丁的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$ 。

**例 1-4** 将 0.813 g 葡萄糖溶于 20.0 g 水中,测得此溶液的凝固点降低值为 0.420 K,求葡萄糖的摩尔质量。

**解** 设葡萄糖的摩尔质量为  $M_B$ ,查表 1-4 知,水的  $K_f = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$

已知  $m_B = 0.813 \text{ g}$ ,  $m_A = 20.0 \text{ g} = 0.020 \text{ kg}$ ,  $\Delta T_f = 0.420 \text{ K}$

根据  $\Delta T_f = K_f b_B = K_f \frac{m_B}{M_B m_A}$

所以

$$M_B = \frac{K_f m_B}{\Delta T_f m_A} = \frac{1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.813 \text{ g}}{0.420 \text{ K} \times 0.020 \text{ kg}} = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

## 四、溶液的渗透压

### (一) 渗透现象和渗透压

在烧杯中加入一定量的蔗糖溶液,再在蔗糖溶液的液面上慢慢加入一层水,避免任何机械振动,放置一段时间,由于分子的热运动,蔗糖分子向水层运动,与此同时,水分子也向蔗糖溶液中运动,直至成为均匀的蔗糖溶液,这一过程称为扩散。

半透膜是一种只允许某些物质透过,而不允许另一些物质透过的薄膜,如动物的膀胱膜、细胞膜、毛细血管壁、人工制备的火棉胶膜等,不同的半透膜通透性不同。

若用一种只允许溶剂水分子透过而蔗糖分子不能透过的半透膜把蔗糖溶液与纯溶剂水隔开,如图 1-3(a)所示,静置一段时间,由于膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等,单位时间内由纯溶剂进入溶液中的溶剂分子要比由溶液进入纯溶剂的多,其结果是蔗糖溶

液一侧的液面升高,如图 1-3(b)所示,这一过程称为渗透。溶液液面升高后,静水压力增大,使溶剂分子从溶液进入溶剂的速度增加,当静水压增大到一定值后,单位时间膜两侧进出的溶剂分子数相等,达到渗透平衡,溶液液面不再升高。因此,为了使渗透现象不发生,必须在溶液液面上施加一额外压力,如图 1-3(c)所示。渗透压的定义是:将纯溶剂与溶液用半透膜隔开,为了维持渗透平衡所需要施加于溶液的额外压力。符号为  $\Pi$ ,单位为 Pa 或 kPa。

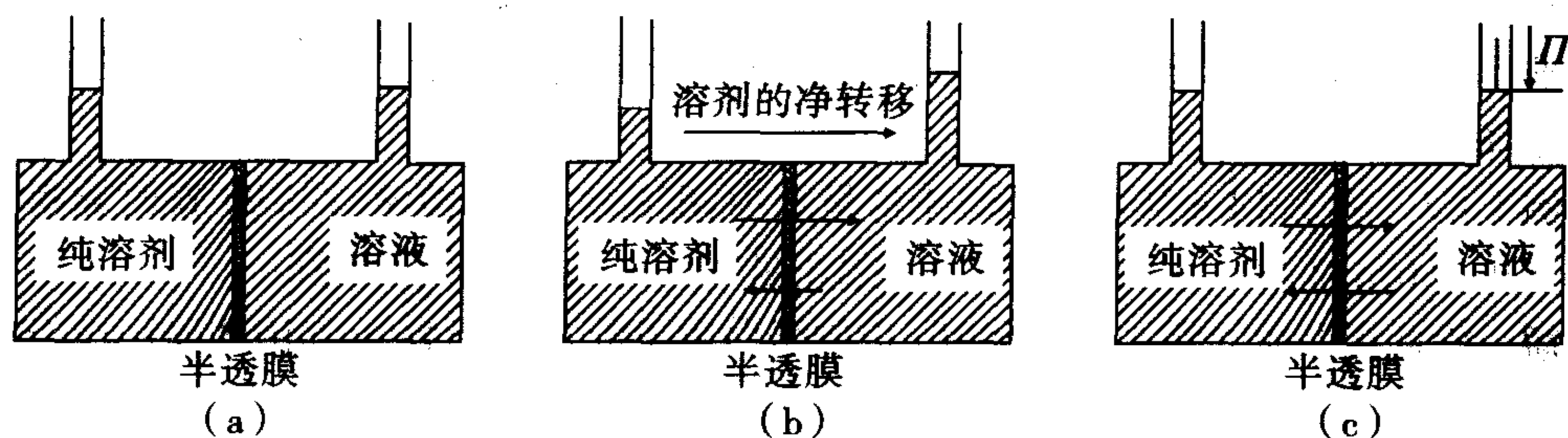


图 1-3 渗透现象和渗透压

不同浓度的两溶液用半透膜隔开时,也会发生渗透现象。半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等是产生渗透现象的两个必要条件。渗透的方向总是溶剂分子从纯溶剂向溶液,或是从稀溶液向浓溶液一方迁移。

## (二) 溶液的渗透压与浓度、温度的关系

1886 年,荷兰化学家范特霍夫(Van't Hoff)根据大量实验结果得出非电解质稀溶液的渗透压与溶液浓度、温度的关系式为

$$\Pi V = n_B RT \quad (1-15)$$

$$\Pi = c_B RT \quad (1-16)$$

式中: $\Pi$  为溶液渗透压; $V$  为溶液体积; $n_B$  为溶质 B 的物质的量; $c_B$  为溶液的物质的量浓度; $T$  为绝对温度; $R$  为摩尔气体常数。

式(1-16)表明,在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的渗透压与单位体积溶液中溶质的物质的量成正比,而与溶质的本性无关。这一规律称为范特霍夫定律。

对于稀溶液,其物质的量浓度( $c_B$ )近似地等于质量摩尔浓度( $b_B$ ),式(1-16)又可写成

$$\Pi = b_B RT \quad (1-17)$$

**例 1-5** 计算临床输液用的  $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )溶液在  $310.0 \text{ K}$  时的渗透压。

**解** 葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )的摩尔质量为  $180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = \frac{50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = cRT = 0.278 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 310.0 \text{ K} = 716.5 \text{ kPa}$$

**例 1-6** 测得人体血液的凝固点降低值( $\Delta T_f$ )为  $0.553 \text{ K}$ , 求在体温  $37^\circ\text{C}$  时血液的

渗透压。

$$\text{解 } \Delta T_f = K_f b_B$$

$$b_B = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.553 \text{ K}}{1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.297 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$c_B \approx b_B = 0.297 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = cRT = 0.297 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 37) \text{ K} = 766 \text{ kPa}$$

利用渗透压法也可以测定溶质的摩尔质量,但用此法测定小分子溶质的摩尔质量相当困难,多用凝固点降低法。测定蛋白质等高分子化合物的摩尔质量时,用渗透压法要比凝固点降低法灵敏得多。

**例 1-7** 将 5.18 g 某蛋白质溶于适量水中,配成 1.00 L 溶液,在 298 K 时测得溶液的渗透压为 0.413 kPa,求此蛋白质的摩尔质量和溶液的凝固点降低值。

**解** 设此蛋白质的摩尔质量为  $M_B$ ,已知蛋白质质量  $m_B = 5.18 \text{ g}$ ,溶液体积  $V = 1.00 \text{ L}$

$$\Pi V = \frac{m_B}{M_B} RT$$

$$M_B = \frac{m_B RT}{\Pi V} = \frac{5.18 \text{ g} \times 8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{0.413 \text{ kPa} \times 1.00 \text{ L}} = 3.11 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$c_B = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{5.18 \text{ g}}{3.11 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.00 \text{ L}} = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$b_B \approx c_B = 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$\Delta T_f = K_f b_B = 1.86 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 3.11 \times 10^{-4} \text{ K}$$

由以上计算可以看出,蛋白质溶液的浓度为  $1.67 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,凝固点降低值仅为  $3.11 \times 10^{-4} \text{ K}$ ,故很难测定,而此溶液的渗透压可以准确测定。

### (三) 渗透压在医学上的意义

1. 渗透浓度 溶液的渗透压仅与溶液中溶质粒子的数目有关,而与粒子的本性无关。我们把溶液中产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)统称为渗透活性物质。根据 Van't Hoff 定律,在一定温度下,稀溶液的渗透压应与渗透活性物质的物质的量浓度成正比。因此,也可以用渗透活性物质的物质的量浓度来衡量溶液渗透压的大小。

医学上常用渗透浓度来比较溶液渗透压的大小,定义为:渗透活性物质的物质的量除以溶液的体积,符号为  $c_{os}$ ,单位为  $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**例 1-8** 计算下列溶液的渗透浓度。

(1)  $50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )溶液;

(2)  $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液。

**解** (1) 葡萄糖的摩尔质量为  $180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c_{os} = \frac{50.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{180.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1000 = 278 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)  $\text{NaHCO}_3$  摩尔质量为  $84.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{NaHCO}_3$  溶液中渗透活性物质为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  (忽略  $\text{HCO}_3^-$  的电离)

$$c_{os} = \frac{12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{84.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2 \times 1000 = 298 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 等渗、低渗和高渗溶液 溶液渗透压的高低是相对的,渗透压相等的两种溶液称为等渗溶液,渗透压不等的两种溶液,渗透压相对低的溶液称为低渗溶液,渗透压相对高的溶液称为高渗溶液。

表 1-5 列出了正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度。从表中可知,正常人血浆的渗透浓度为  $303.7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。实验测得血浆的凝固点降低值为  $0.553 \text{ K}$ ,据此求得血浆的渗透浓度为  $297.3 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。医学上的等渗、低渗和高渗溶液均是以血浆的渗透浓度为标准确定的。临床上规定:渗透浓度在  $280 \sim 320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液为生理等渗溶液;渗透浓度小于  $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液称为低渗溶液;渗透浓度大于  $320 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液称为高渗溶液。

表 1-5 正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

渗透活性物质	血浆	组织间液	细胞内液
$\text{Na}^+$	144	137	10
$\text{K}^+$	5	4.7	141
$\text{Ca}^{2+}$	2.5	2.4	
$\text{Mg}^{2+}$	1.5	1.4	31
$\text{Cl}^-$	107	112.7	4
$\text{HCO}_3^-$	27	28.3	10
$\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$	2	2	11
$\text{SO}_4^{2-}$	0.5	0.5	1
磷酸肌酸			45
肌肽			14
氨基酸	2	2	8
肌酸	0.2	0.2	9
乳酸盐	1.2	1.2	1.5
三磷酸腺苷			5
一磷酸己糖			3.7
葡萄糖	5.6	5.6	
蛋白质	1.2	0.2	4
尿素	4	4	4
总 $c_{os}$	303.7	302.2	302.2

图 1-4 是红细胞在不同质量浓度  $\text{NaCl}$  溶液中的形态。红细胞膜具有半透膜的性质,若将红细胞置于生理盐水( $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ )中,膜内的细胞液和膜外的血浆等渗,细胞内外液处于渗透平衡状态,在显微镜下观察,红细胞形态基本不变,见图 1-4(c);若将

红细胞置于稀 NaCl 溶液(如  $\ll 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )中,在显微镜下观察,红细胞逐渐胀大,最后破裂,释放出红细胞内的血红蛋白使溶液染成红色,医学上称为溶血。产生这种现象的原因是细胞内液的渗透压高于细胞外液的渗透压,细胞外的水向细胞内渗透所致,见图 1-4(a);若将红细胞置于浓 NaCl 溶液(如  $\gg 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )中,在显微镜下观察,红细胞逐渐皱缩,见图 1-4(b),皱缩的红细胞相互聚结成团。若此现象发生于血管内,将产生“栓塞”。产生这种现象的原因是细胞内液的渗透压低于细胞外液的渗透压,细胞内的水向细胞外渗透所致。

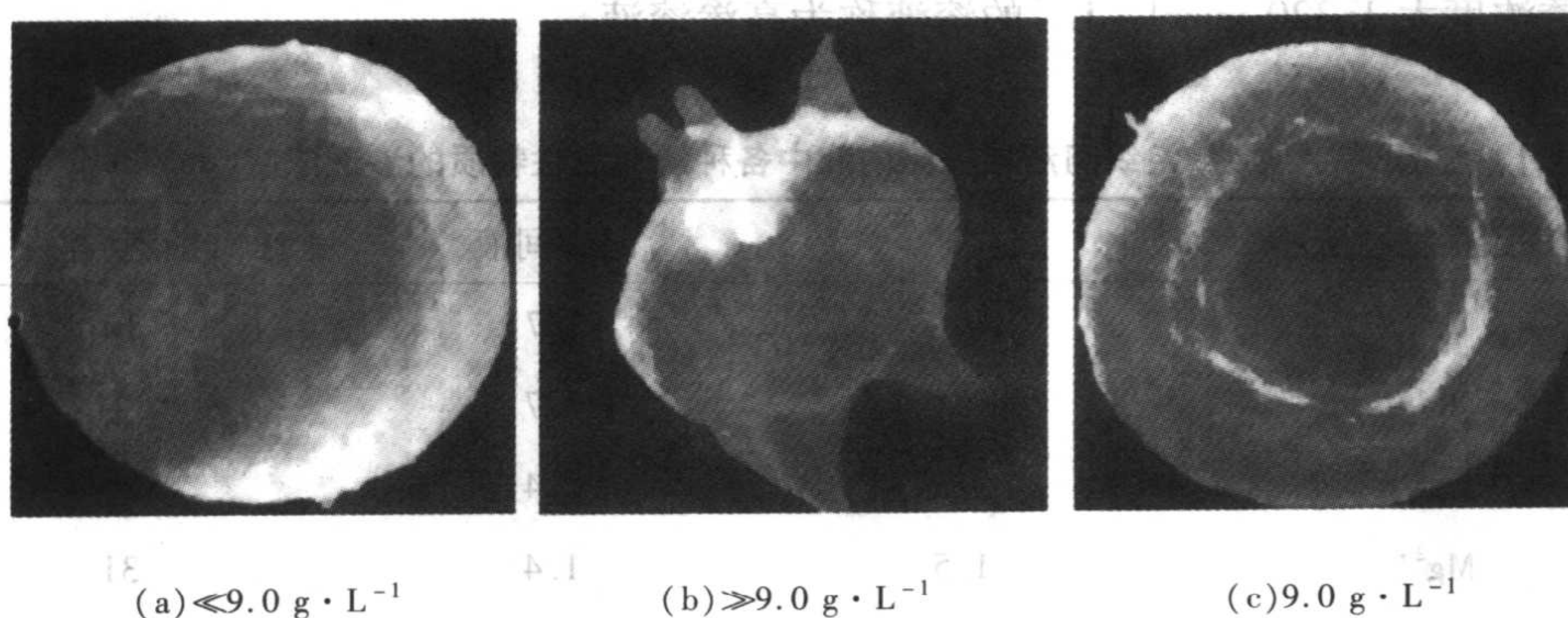


图 1-4b 红细胞在不同质量浓度 NaCl 溶液中的形态变化

3. 晶体渗透压和胶体渗透压 血浆中含有低分子的晶体物质(如 NaCl、 $\text{NaHCO}_3$  和葡萄糖等)和高分子的胶体物质(如蛋白质)。血浆的渗透压是这两类物质产生的渗透压总和。低分子晶体物质产生的渗透压称为晶体渗透压,高分子胶体物质产生的渗透压称为胶体渗透压。

血浆中低分子晶体物质的质量浓度约为  $7.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ,高分子胶体物质的质量浓度约为  $70 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。高分子胶体物质的浓度大,但它产生的渗透压很小(约为  $3.85 \text{ kPa}$ ),这是因为高分子胶体物质的相对分子质量大,单位体积血浆中的质点数目少。而低分子晶体物质含量虽小,但由于它的相对分子质量小,有的又可以电离成离子,单位体积血浆中的质点数目多,所以血浆渗透压绝大部分是由低分子晶体物质产生的(约占 99.5%),胶体渗透压只占极小一部分。

人体内的半透膜(如毛细血管壁和细胞膜)的通透性不同,晶体渗透压和胶体渗透压在维持体内水盐平衡功能上也不相同。

细胞膜将细胞内液和细胞间液隔开,水分子可以自由透过,除了蛋白质高分子物质不易透过外,小分子物质和  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$  等离子也不易自由透过。由于晶体渗透压远大于胶体渗透压,因此,晶体渗透压是决定细胞间液和细胞内液水分转移的主要因素。如果人体由于某种原因而缺水,细胞外液中电解质的浓度将相对升高,晶体渗透压增大,这时细胞内液中的水分子通过细胞膜向细胞外液渗透,造成细胞失水。如果大量饮水或输入过多的葡萄糖溶液,细胞外液的电解质浓度将降低,晶体渗透压减小,细胞外液中的水分子向细

胞内液渗透,严重时会产生水中毒。高温作业的工人常饮用盐汽水,就是为了保持细胞外液晶体渗透压的恒定。可见,晶体渗透压对调节细胞内外的水盐平衡起着重要作用。

毛细血管壁与细胞膜不同,它间隔着血浆和组织间液,允许水分子、离子和低分子物质自由透过,而不允许蛋白质等高分子物质透过。因此,晶体渗透压对维持血浆与组织间液之间的水盐平衡不起作用。在正常情况下,血浆中的蛋白质浓度比组织间液高,可以使毛细血管从组织间液“吸取”水分(水从组织间液向毛细血管渗透),同时,又可以阻止血管内水分过分渗透到组织间液中,从而维持着血管内外水的相对平衡,保持血容量。如果某种原因造成血浆蛋白质减少,血浆胶体渗透压降低,血浆中的水就会过多地通过毛细血管壁进入组织间液,造成血容量降低而组织间液增多,这是形成水肿的原因之一。临床上对大面积烧伤或失血过多造成血容量降低的患者进行补液时,除补以生理盐水外,还需要输入血浆或右旋糖酐等代血浆,以恢复血浆的胶体渗透压和增加血容量。可见,胶体渗透压对维持毛细血管内外水的相对平衡起着重要作用。

#### 第四节 电解质溶液

在水溶液中或在熔融状态下能导电的化合物称为电解质。电解质的水溶液称为电解质溶液。

人的体液如血浆、泪液、胃液等都含有电解质离子,如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等,它们在体液中的存在状态及含量,影响到体液的渗透平衡及酸碱度,并对神经、肌肉等组织的生理、生化功能起着重要作用。

电解质可分为强电解质和弱电解质两类。强电解质在水溶液中完全解离成离子,如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{HCl}$  等。弱电解质在水溶液中只有部分分子解离成离子,如  $\text{HAc}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等。

电解质的解离程度可以定量地用解离度来表示,解离度  $\alpha$  是指电解质达到解离平衡时,已解离的分子数和原有分子总数之比。

$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}} \times 100\% \quad (1-18)$$

解离度  $\alpha$  可通过测定电解质溶液的电导或依数性(如  $\Delta T_f$ 、 $\Delta T_b$  或  $\Pi$  等)求得。

强电解质在溶液中完全解离,从理论上讲,解离度应该是 100%,但实验测得的结果是强电解质在溶液中的解离度都小于 100%(见表 1-6)。对强电解质溶液而言,实验测得的解离度称为表观解离度。

表 1-6 几种强电解质溶液的表观解离度( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298 K)

强电解质	KCl	ZnSO <sub>4</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Ba(OH) <sub>2</sub>
表观解离度/%	86	40	92	92	61	91	81

如何解释强电解质溶液的这种反常现象呢? 1923 年,德拜(P. Debye)和休克尔(E. Hückel)提出了强电解质溶液理论。

## 一、强电解质溶液理论

强电解质溶液理论认为:①强电解质在水中是完全解离的;②离子间通过静电力相互作用,每一个离子都被周围带相反电荷的离子包围着,形成所谓的离子氛,见图 1-5。由于离子氛的存在,离子间因相互作用而互相牵制,强电解质溶液中的离子并不是独立的自由离子,离子的运动受到牵制,因而不能百分之百地发挥离子应有的效能。

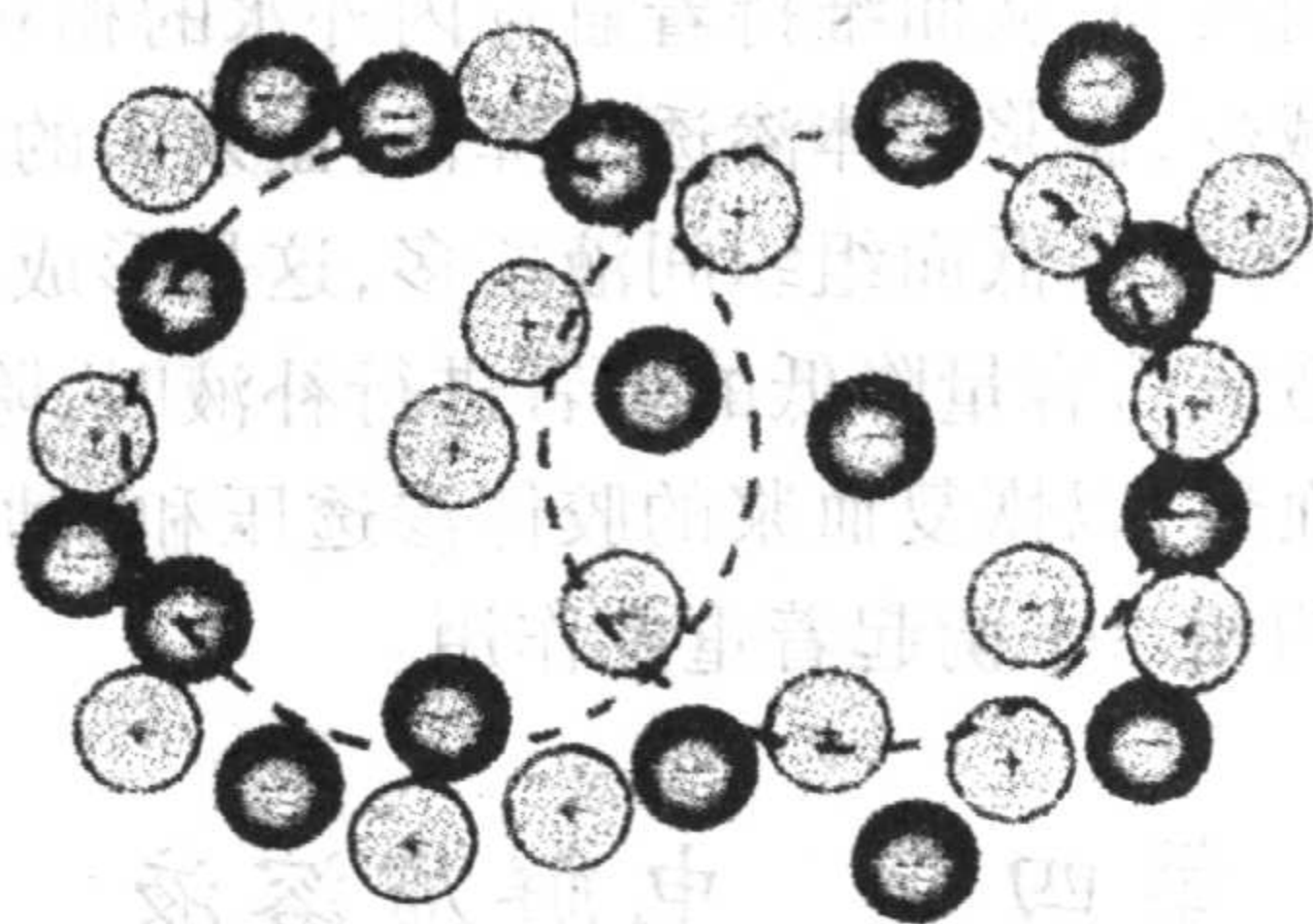


图 1-5 离子氛示意图

此外,在强电解质溶液中,由于静电引力作用,带有相反电荷的离子会部分缔合成“离子对”,这种离子对作为一个整体运动,使溶液中自由离子的浓度降低。

因此,从溶液的表现性质看,单位体积强电解质溶液中所含的离子数目,比按它们完全解离时计算所得的数目要少,所以,强电解质溶液的表观解离度小于 100%。由此可见,强电解质的解离度仅仅反映了溶液中离子之间相互牵制作用的强弱程度。

## 二、活度和活度系数

由于强电解质溶液中离子的相互牵制作用,每个离子不能完全发挥它应有的效能,相当于溶液中离子浓度减小。在强电解质溶液中,实际上可起作用的离子浓度称为有效浓度,又称为活度,用  $a$  表示,它的量纲为 1<sup>①</sup>。活度  $a$  与实际浓度  $c$  的关系为

$$a_i = f_i \cdot c_i \quad (1-19)$$

式中:  $f_i$  表示溶液中第  $i$  种离子的活度系数,一般情况下  $f_i < 1$ 。

$f_i$  是溶液中离子之间相互作用力的反映。溶液浓度越大,离子电荷越高,  $f_i$  越小;当溶液极稀时,  $f_i \rightarrow 1$ , 活度接近浓度。对于弱电解质溶液,因为离子浓度很小,其活度系数可视为 1。

离子的活度系数,不仅决定于该离子的浓度和电荷,还受溶液中其他离子的浓度和电荷的影响,为了进一步说明这些影响,引入了离子强度的概念,其定义为

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i Z_i^2 \quad (1-20)$$

① 式(1-19)中,  $c_i$  应为  $\frac{c_i}{c_0}$ ,  $c_0$  为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

式中:  $I$  为离子强度;  $b_i$  和  $Z_i$  分别为溶液中第  $i$  种离子的质量摩尔浓度和该离子的电荷数。近似计算时, 可用  $c_i$  代替  $b_i$ 。  $I$  的单位为  $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

由式(1-20)可知, 离子的浓度越大, 电荷数越高, 溶液的离子强度越大。

例 1-9 计算下列溶液的离子强度。

(1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液;

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液;

(3)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ AlCl}_3$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$  溶液等体积混合后形成的溶液。

$$\begin{aligned} \text{解 (1)} \quad I &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [b_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + b_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2] \\ &= \frac{1}{2} [0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1^2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (-1)^2] \\ &= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (2) \quad I &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [b_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + b_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2] \\ &= \frac{1}{2} [0.20 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1^2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (-2)^2] \\ &= 0.30 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (3) \quad I &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n b_i Z_i^2 = \frac{1}{2} [b_{\text{Al}^{3+}} Z_{\text{Al}^{3+}}^2 + b_{\text{Cl}^-} Z_{\text{Cl}^-}^2 + b_{\text{Na}^+} Z_{\text{Na}^+}^2 + b_{\text{SO}_4^{2-}} Z_{\text{SO}_4^{2-}}^2] \\ &= \frac{1}{2} [0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 3^2 + 0.15 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (-1)^2 + 0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times 1^2 + 0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (-2)^2] \\ &= 0.45 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

离子强度  $I$  反映了离子间作用力的强弱,  $I$  值愈大, 离子间的作用力愈强, 活度系数就愈小; 反之,  $I$  值愈小, 离子间的作用力愈弱, 活度系数愈大。

计算出离子强度, 可以通过 Debye - Hückel 方程求出活度系数, 进而求出溶液的活度。

在电解质溶液中, 由于正、负离子同时存在, 目前还不能由实验测定单种离子的活度系数, 但可以用实验求得电解质离子的平均活度系数  $f_{\pm}$ 。

除特别要求外, 对于弱电解质溶液、稀溶液、难溶强电解质溶液一般不考虑活度系数的校正, 可以用实际浓度进行计算。但在生物体中, 电解质离子以一定的浓度和比例存在于体液中, 离子强度对酶、激素和维生素的功能影响不能忽视。

### 三、电解质稀溶液的依数性

前面讨论的是非电解质稀溶液的依数性, 对于电解质溶液, 实验测得依数性的数值均比理论值大, 见表 1-7。

由表中数据可以看出,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$  溶液, 按  $\Delta T_f = K_f b_B$  计算, 应等于  $0.186 \text{ K}$ , 实验值却是  $0.348 \text{ K}$ , 实验值是理论值的 1.87 倍。即使是弱电解质  $\text{HAc}$ , 其实实验值也比理论值大。

表 1-7 一些电解质溶液的凝固点降低值

$b_B / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\Delta T_f$ (实验值)/K				$\Delta T_f$ (理论值)/K
	NaCl	$\text{K}_2\text{SO}_4$	HCl	HAc	
0.005	0.018 0	0.026 6	0.018 5	0.009 86	0.009 30
0.01	0.035 9	0.051 5	0.036 6	0.019 5	0.018 6
0.05	0.176	0.239	0.179	0.094 9	0.093 0
0.10	0.348	0.458	0.355	0.188	0.186

为了使稀溶液的依数性公式适用于电解质溶液, Van't Hoff 首先建议在公式中引入校正系数  $i$ , 即

$$\Delta T_b = iK_b b_B \quad (1-21)$$

$$\Delta T_f = iK_f b_B \quad (1-22)$$

$$\Pi = ic_B RT \approx ib_B RT \quad (1-23)$$

式中:  $i$  又称为 Van't Hoff 系数。溶液越稀,  $i$  值越大。对于强电解质, 在近似处理情况下, 可以使用它们的极限值, 如 AB 型强电解质 (NaCl、 $\text{MgSO}_4$  等)  $i$  为 2,  $\text{AB}_2$  型或  $\text{A}_2\text{B}$  型强电解质 ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{MgCl}_2$  等)  $i$  为 3。

### ◎思考题

1. 解释下列化学名词。

分散系 溶解度 溶液 拉乌尔定律 渗透压 范特霍夫定律 渗透浓度 晶体渗透压 胶体渗透压 解离度 活度 离子强度

2. 一杯纯水和一杯等量的糖水同时放置时, 为什么纯水蒸发得快?

3. 质量摩尔浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  的 NaCl 溶液、乙醇溶液、葡萄糖溶液, 它们的沸点相同吗? 为什么?

4. 为什么在下雪的路面上撒盐会比较容易清除积雪?

5. 稀溶液刚凝固时, 析出的物质是纯溶剂还是溶质? 还是溶剂、溶质同时析出?

6. 给病人大量输入低渗或高渗溶液, 会出现什么现象?

7. 今有一氯化钠溶液, 测得凝固点为 272.74 K, 下列说法哪个正确?

- (1) 此溶液的渗透浓度为  $70 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- (2) 此溶液的渗透浓度为  $140 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- (3) 此溶液的渗透浓度为  $280 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;
- (4) 此溶液的渗透浓度为  $560 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

8. 用质量相同的下列化合物作为防冻剂,哪一种防冻效果好?为什么?
- (1) 乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) (2) 甘油( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) (3) 葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ )
9. 现有4组溶液,分别比较它们渗透压的高低,并说明原因。
- (1)  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖溶液和  $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  蔗糖溶液;
- (2)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖溶液和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  蔗糖溶液;
- (3)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  葡萄糖溶液和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液;
- (4)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CaCl}_2$  溶液。
10.  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  葡萄糖水溶液和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  NaCl 水溶液,在  $101.3 \text{ kPa}$  下,下列有关沸点的说法哪种正确?说明理由。
- (1) NaCl 溶液沸点高于  $373 \text{ K}$ , 葡萄糖溶液沸点低于  $373 \text{ K}$ 。
- (2) NaCl 溶液沸点低于  $373 \text{ K}$ , 葡萄糖溶液沸点高于  $373 \text{ K}$ 。
- (3) 沸点都高于  $373 \text{ K}$ , 但葡萄糖溶液沸点比 NaCl 溶液要低。
- (4) 沸点都高于  $373 \text{ K}$ , 但葡萄糖溶液沸点比 NaCl 溶液要高。
11. 由稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低、渗透压四种性质,可以得出稀溶液具有什么通性?稀水溶液四种性质之间有什么联系?
12. 下列说法是否正确,为什么?
- (1) 由于强电解质在溶液中完全解离,则其解离度是  $100\%$ ;而弱电解质在溶液中部分解离,故其解离度小于  $100\%$ 。
- (2) 血浆中小分子物质的含量低于大分子物质的含量,所以晶体渗透压一定小于胶体渗透压。
- (3) 离子强度越大,说明离子间的相互牵制越大,活度系数越大,活度就越大。
- (4) 液体和溶液的沸点都随着蒸发的进行而发生变化。

### ◎习 题

1. 计算下列常用试剂的物质的量浓度。
- (1) 质量分数为  $0.98$ , 相对密度为  $1.84$  的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;
- (2) 质量分数为  $0.28$ , 相对密度为  $0.90$  的浓氨水。
2. 欲配制  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液  $500 \text{ mL}$ , 问需要质量分数为  $0.98$ 、相对密度为  $1.84$  的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  多少毫升?
3. 水在  $293.0 \text{ K}$  时的饱和蒸气压为  $2.34 \text{ kPa}$ 。将  $10.0 \text{ g}$  蔗糖(相对分子质量为  $342.0$ )溶于  $100.0 \text{ g}$  水中,求此溶液的蒸气压。
4. 甲溶液由  $1.68 \text{ g}$  蔗糖和  $20.00 \text{ g}$  水组成,乙溶液由  $2.45 \text{ g}$  某非电解质(相对分子质量为  $690.0$ )和  $20.00 \text{ g}$  水组成。

(1) 在相同温度下, 哪份溶液的蒸气压高?

(2) 将两份溶液放入同一个恒温密闭的钟罩里, 时间足够长, 两份溶液的浓度会不会发生变化? 为什么?

(3) 当达到系统蒸气压平衡时, 转移的水的质量是多少?

5. 已知苯的沸点是 353.0 K, 将 2.67 g 某难挥发性物质溶于 100.0 g 苯中, 测得该溶液的沸点为 353.53 K, 求该物质的摩尔质量。

6. 将 0.637 g 尿素溶于 250.0 g 水中, 测得该溶液凝固点降低值为 0.079 K, 求尿素的摩尔质量。

7. 溶解 3.233 g 硫于 40.0 g 苯中, 其凝固点降低 1.61 K。求此溶液中硫分子是由几个硫原子组成的?

8. 某蛋白质的饱和水溶液的质量浓度为  $5.18 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 293.0 K 时其渗透压为 0.413 kPa, 求此蛋白质的摩尔质量。

9. 试排出相同温度下下列溶液渗透压由大到小的顺序。

$$(1) c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (2) c\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$(3) c\left(\frac{1}{3}\text{Na}_3\text{PO}_4\right) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad (4) c(\text{NaCl}) = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

10. 计算下列溶液的渗透浓度 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

(1)  $19.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  乳酸钠 ( $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3\text{Na}$ ) 溶液;

(2)  $12.5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaHCO}_3$  溶液。

11. 测得泪水的凝固点为 272.48 K, 求泪水的渗透浓度 ( $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和 310 K 时的渗透压 (kPa)。

12. 计算下列溶液的离子强度。

(1)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  溶液;

(2)  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  和  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{BaCl}_2$  溶液等体积混合后形成的溶液。

## 第二章 化学热力学基础

### ◎学习要点

1. 体系、环境、相、状态、状态函数、热和功的含义。
2. 热力学第一定律的物理意义、数学表达式及功  $W$ 、热  $Q$  的正负号规定。  
封闭体系热力学能的变化:  $\Delta U = W + Q$ 。
3. 热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $G$  的物理意义。

$$H = U + pV, \Delta H = \Delta U + p \Delta V; \Delta H = Q_p; \Delta U = Q_v; G = H - TS, \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

4. 热力学能、焓、标准摩尔生成焓、熵、标准熵、吉布斯自由能、标准摩尔吉布斯生成焓的概念。

5. 赫斯定律的内容及应用。

6. 化学反应的标准摩尔反应焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、标准摩尔反应熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$ 、标准摩尔吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  的计算方法。

$\Delta_r H_m^\ominus$ : ①利用赫斯定律; ②利用标准摩尔生成焓  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

$\Delta_r S_m^\ominus$ : 利用标准熵  $S_m^\ominus$ 。

$\Delta_r G_m^\ominus$ : ①利用标准摩尔吉布斯生成焓  $\Delta_f G_m^\ominus$ ; ②利用吉布斯公式  $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus$ 。

7. 化学过程自发性的判据——最小自由能原理。

在等温、等压的封闭体系中, 不做非体积功的条件下,  $\Delta_r G_m$  可以作为热化学反应自发性的判据: ①  $\Delta_r G_m < 0$  自发过程, 化学反应正向进行; ②  $\Delta_r G_m = 0$  平衡状态; ③  $\Delta_r G_m > 0$  非自发过程, 化学反应逆向进行。

化学反应过程不仅有质量的变化, 而且总伴随着有能量的吸收或释放。例如, 煤燃烧时放热, 氮的氧化要吸热; 原电池反应能产生电能, 电解饱和食盐水则消耗电能。热力学是专门研究能量相互转换规律的一门科学。利用热力学的原理、定律和方法去研究化学反应, 讨论化学变化过程中所伴随的能量变化的学科称为化学热力学。热力学所讨论的是大量质点的平均行为, 即物质的宏观性质, 而不涉及个别或少数分子、原子的微观性质。这样, 应用热力学研究化学反应时, 只需要知道过程进行的条件及过程的始态和终态, 而

无需知道化学反应具体的历程是什么。因此,化学热力学只研究反应的可能性。

化学热力学研究的问题主要有:①化学反应或与化学反应密切相关的物理过程中的能量变化;②判断化学反应进行的方向和限度。

由于在后续课程中,将会系统地学习化学热力学,因此本章的主要目的是介绍一些热力学原理在无机化学中的基本应用,从而利用化学热力学的基本原理分析、研究无机物的基本性质及反应性。本章首先介绍化学反应中的能量关系,然后在此基础上,讨论化学反应进行的方向性问题。

## 第一节 热力学的基本概念及术语

### 一、体系、环境和相

在进行热力学研究时,往往把要研究的那部分物质或空间与其他部分人为地分开,作为研究的对象。通常把被划分出来的那部分物质或空间称为体系(亦称系统、物系)。在体系之外并与体系相联系的其他部分称为环境。例如,在研究烧杯中的酸碱反应时,烧杯里的溶液部分就是体系,烧杯以及烧杯以外的其他部分则为环境。

体系和环境之间既可以进行物质的交换,也可以进行能量的交换。按照体系和环境之间物质和能量的交换情况,可将体系分为以下3种类型:

**敞开体系** 体系和环境之间,既有物质交换,又有能量交换。

**封闭体系** 体系和环境之间,只有能量交换,没有物质交换。

**孤立体系** 体系和环境之间,既没有物质交换,也没有能量交换。

例如,一瓶热水,若以瓶内的热水作为体系,在室温下打开瓶塞,瓶中水分子会不断蒸发进入大气(环境),空气中的气体也可以溶解到水(体系)中,同时热可以传出散失,则形成敞开体系。如果盖上瓶塞,水蒸气不可能散失到大气中,而大气中的各种分子也不可能进入体系中,但能量交换仍可进行,则形成封闭体系。如果把瓶子放在密闭的真空保温瓶中,使体系和环境之间即无物质交换又无能量交换,则可以近似地被认为是孤立体系。显然,绝对的孤立体系是不存在的,孤立体系的概念只能在有限的时间和有限的空间中近似地使用。

体系中物理性质和化学性质完全相同的均匀部分称为相。相与相之间有明显的界面。气体能够无限地均匀混合,因此体系中无论包含多少种气体,只有一个气相。由于不同液体之间相互溶解的程度不同,体系中可以有一个完全互溶的液相,也可以有两个互不相溶的液相。如果体系中不同种类的固体分子达到分子程度的均匀混合,则形成了“固溶体”,一种固溶体是一个固相;如果固体物质没有形成固溶体,则体系内含有几种固体物质,就有几种固相。

通常把只有一个相的体系称为均相体系,含两个或两个以上相的体系统称为非均相体系。

## 二、状态和状态函数

状态是体系的各种物理性质和化学性质的综合表现。体系的状态可以用物质的量、质量、压力、温度、体积、密度等宏观物理量来描述,这些决定体系状态的宏观物理量称为体系的性质。当体系的所有性质都有确定的量值时,体系就处于一定的状态。如果某种或几种性质发生变化,则体系状态也就发生变化。在热力学中,把这些能够表征体系状态的宏观性质,称为体系的状态函数。

体系各状态函数之间是相互联系相互制约的,只要确定了体系的某几个状态函数,其他的状态函数也随之而定。例如,对于理想气体,当温度( $T$ )、压力( $p$ )、体积( $V$ )、物质的量( $n$ )四个状态函数中的任意三个一旦确定,第四个状态函数就可以通过理想气体状态方程( $pV = nRT$ )来确定。

状态函数的特点就是当体系状态发生变化时,状态函数的改变量只与体系的起始状态和最终状态有关,而与状态变化的具体过程和途径无关。如果体系经历了许多复杂的变化,最后又回到原始状态,则此时体系状态函数的变化值都等于零。例如,某理想气体从始态的 273 K 变化到终态的 373 K,无论采取何种途径,状态函数温度  $T$  的变化值( $\Delta T$ )都是相同的,其值只由体系的始态(273 K)和终态(373 K)所决定,即  $\Delta T = 373\text{ K} - 273\text{ K} = 100\text{ K}$ ,而与采取的具体途径无关。

## 三、过程和途径

体系状态发生变化的经过称为过程,完成这个过程的具体步骤称为途径。根据过程发生时的条件不同,通常将过程分为以下几类:

**等温过程** 体系的始态温度与终态温度相同的过程。人体具有温度调节系统,从而保持一定的体温,因此在体内发生的生物化学反应可以认为是等温过程。

**等压过程** 体系在整个变化过程中压力始终保持恒定的过程。

**等容过程** 体系在整个变化过程中体积始终保持恒定的过程。

**循环过程** 体系由始态经历一系列变化后又恢复到初始状态的过程。

## 第二节 热力学第一定律

### 一、热和功

当两个温度不同的物体相互接触时,高温的物体逐渐变冷,低温的物体逐渐变热,两个物体之间发生能量的交换,直至两个物体的温度相等。在热力学上将体系与环境之间由于温度不同而交换或传递的能量称为热,用符号  $Q$  表示。除了热之外,其他被传递的能量统称为功,以符号  $W$  表示。功有多种形式,如体积功、电功、表面功等。化学反应涉及较多的是体积功,由于体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功,称为体积功。体积功之外的所有功统称为非体积功。热和功的单位都以焦耳(J)或千焦(kJ)来表示。

热力学上规定:当体系从环境吸热时, $Q$  为正值;当体系向环境释放热量时, $Q$  为负

值;当环境对体系做功时, $W$  为正值;反之,当体系对环境做功时, $W$  为负值。

体积功在热力学上具有特殊的意义。体积功的计算可用图 2-1 来说明。一圆柱形筒内装有气体,圆筒上有一无质量、无摩擦力的表面积为  $A$  的理想活塞,假设外界的压力为  $p_{\text{外}}$ 。若气体作等压膨胀,活塞的位置从  $l_1$  运动到  $l_2$ ,位移为  $\Delta l$ ,体系反抗外力做功,则体积功为

$$\begin{aligned} W(\text{膨胀}) &= -F\Delta l = -p_{\text{外}} A\Delta l \\ &= -p_{\text{外}} A(l_2 - l_1) \\ &= -p_{\text{外}}(Al_2 - Al_1) \\ &= -p_{\text{外}}(V_2 - V_1) \\ &= -p_{\text{外}}\Delta V < 0 \end{aligned} \quad (2-1)$$

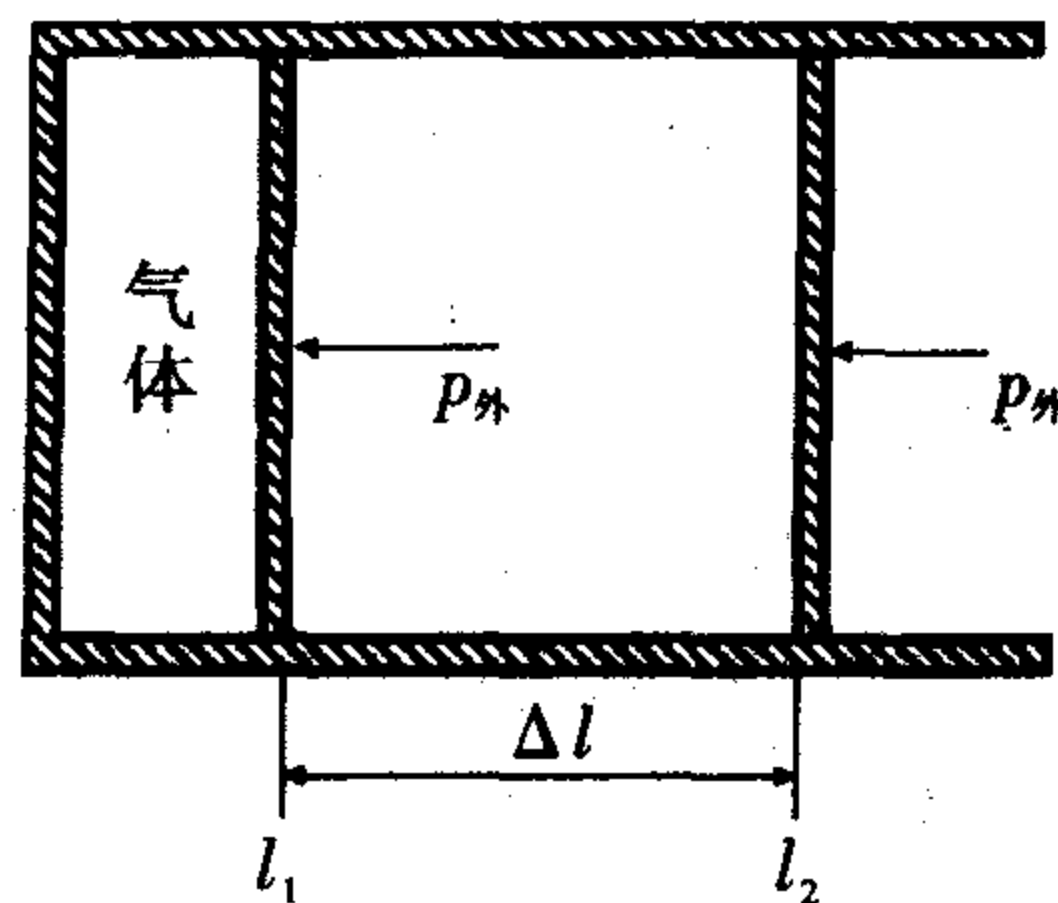


图 2-1 等压气体膨胀示意图

对于微小的体积变化,则式(2-1)可写作

$$dW = -p_{\text{外}} dV \quad (2-2)$$

反之,若圆筒内气体受恒定外压被压缩( $\Delta V < 0$ ),环境对体系做功为

$$W(\text{压缩}) = -p_{\text{外}}\Delta V > 0$$

式(2-1)和式(2-2)都是计算体积功的公式,适用于任何恒定外压的变化过程。

需要强调的是,热和功都是体系发生某过程时与环境之间交换和传递能量的两种形式,受过程的制约,只有在体系发生变化时才表现出来。热和功不是体系自身的性质,它们都不是状态函数,因此,热和功不仅与体系的始态、终态有关,而且与过程的具体途径有关。相同的始态和终态经历的途径不同,热和功的交换也不同。因此,我们不能说体系有多少功,有多少热,而只能说在某个过程中体系做了多少功,吸收了多少热。

## 二、热力学能

体系内部存在着各种形式的能量,例如体系内分子运动的动能,组成体系的各质点相互吸引和排斥的能量,分子内各种粒子(原子、原子核、电子)及其相互作用的能量等等,这些体系内部能量的总和被称为热力学能,用符号  $U$  表示。

热力学能是体系的性质,仅取决于体系的状态,在一定状态下有确定的数值。因此,热力学能是状态函数,它的改变量由体系的始态和终态决定,而与变化所经历的途径无关。若体系在始态的热力学能为  $U_1$ ,在终态的热力学能为  $U_2$ ,则体系由始态变化到终态时,热力学能的改变量可表示为

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (2-3)$$

体系内部各种粒子的运动方式和相互作用极其复杂,体系的热力学能的绝对值无法确定,但对于解决实际问题并无妨碍,我们只需要知道变化过程中的热力学能改变量就够了,这可以通过体系和环境之间的能量交换求得。

## 三、热力学第一定律

“自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化为另

一种形式,在转化过程中,不会自生自灭,能量的总值不变。”这就是能量守恒和转化定律。热力学第一定律就是能量守恒与转化定律在热力学范畴内的特殊形式,它是人类生产活动的经验总结,迄今为止自然界中还没有一种变化与之相违背。

根据热力学第一定律,对于一个封闭体系,从状态1变化到状态2时,其热力学能的改变量为 $\Delta U$ ,若在该过程中,体系从环境吸收的热量为 $Q$ ,环境对体系所做的功为 $W$ ,则对于体系来说,

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (2-4)$$

如果体系发生了微小变化,式(2-4)可改写为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (2-5)$$

式(2-4)和式(2-5)都是热力学第一定律的数学表达式。它的含义是指对于封闭体系,热力学能的改变量等于体系从环境吸收的热与环境对体系所做的功之和。热力学第一定律的实质是能量守恒定律在热传递过程中的具体描述。

例如,一封闭体系在某一过程中从环境吸收了50 kJ的热量,对环境做了35 kJ的功,则体系在该过程中热力学能的改变量

$$\Delta U = Q + W = 50 \text{ kJ} + (-35 \text{ kJ}) = 15 \text{ kJ}$$

表示体系的热力学能净增15 kJ。

#### 四、焓和焓变

通常化学反应是在恒压条件下进行的,如果封闭体系不做非体积功,由热力学第一定律可得

$$\Delta U = Q + W = Q - p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

因为 $p_{\text{外}} = p = p_1 = p_2$ ,则有

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= Q_p - p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \end{aligned} \quad (2-6)$$

式(2-6)表明,在等压过程中,体系吸收的热量 $Q_p$ 等于终态和始态的 $(U + pV)$ 值之差。 $U$ 、 $p$ 、 $V$ 都是状态函数,它们的组合 $(U + pV)$ 也是状态函数。令 $H = U + pV$ ,在热力学中,这个新的状态函数 $H$ 称为焓,即

$$H = U + pV \quad (2-7)$$

式(2-7)是焓的定义式。焓具有能量的单位。 $H$ 只与体系的始态和终态有关,而与变化过程无关。焓和热力学能一样,其绝对值难以测定,能测定并且有实际意义的则是状态改变时焓的变化值 $\Delta H$ ,称为焓变。

在等压及反应始态、终态温度相等的条件下,式(2-6)可改写为

$$\Delta H = Q_p \quad (2-8)$$

式(2-8)表明,对于一封闭体系,在不做非体积功的等压过程中,体系所吸收的热在量值上等于此过程体系的焓变。因此,如果某化学反应过程的焓变为正值,表示体系从环境吸收热量,反应过程是吸热的,称为吸热反应;反之,如果某化学反应的焓变为负值,表示体系向环境释放热量,反应过程是放热的,称为放热反应。由于焓是状态函数,所以在等压、不做非体积功的条件下,热也必然仅仅取决于体系的始态和终态,与变化的途径无关。

但是须注意的是,切勿误认为焓是体系所含的热量,它只是表示在等压条件下,体系与环境之间的热传递  $Q_p$  可以用体系的焓变来量度。

### 第三节 化学反应热效应

化学反应常常伴随有放热或吸热现象,研究化学反应所吸收或释放出热量的科学称为热化学。对于一化学反应,可以将反应物看作体系的始态,生成物看作体系的终态。如果体系只做体积功而不做非体积功,当反应终态的温度恢复到起始的温度时,体系所吸收或放出的热量称为化学反应的热效应,亦称反应热。

#### 一、恒容反应热和恒压反应热

若在化学反应过程中,体积始终保持不变,其反应热称为恒容反应热,用符号  $Q_v$  表示。在恒容过程中,体系不做体积功,即  $W = 0$ 。根据热力学第一定律可得

$$Q_v = \Delta U - W = \Delta U \quad (2-9)$$

式(2-9)表明,对于封闭体系,在恒温、恒容且不做非体积功的条件下,恒容反应热等于体系的热力学能的改变量。如果是吸热反应,那么体系从环境吸收的热量,全部用于体系热力学能的增加。

通常化学反应是在恒温、恒压条件下进行的,如果体系不做非体积功,此过程的热效应称为恒压反应热,用符号  $Q_p$  表示。

将式(2-8)代入式(2-4)得

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (2-10)$$

式(2-10)表明,对于封闭体系,在恒压条件下,如果化学反应只做体积功,反应体系的焓变等于体系热力学能的改变量和体系所做的体积功之和。

对于化学反应,反应体系往往是在恒压条件下进行的,因此常常用  $\Delta H$  来衡量反应的热效应。当反应物和生成物都处于固态或液态时,由于体系反应前后体积变化较小,  $\Delta V \approx 0$ ,  $p\Delta V$  可忽略,因此,  $\Delta H \approx \Delta U$ 。通常在有气体产生的化学反应中,  $\Delta H$  和  $\Delta U$  在数值上差别比较大,应用理想气体状态方程可得

$$p\Delta V = p(V_2 - V_1) = (n_2 - n_1)RT = (\Delta n)RT$$

式中:  $\Delta n$  为反应前后气体物质的量的改变值。将此关系式代入式(2-10),可得

$$\Delta H = \Delta U + (\Delta n)RT \quad (2-11)$$

通常在密闭的容器中进行的反应,反应热用  $\Delta U$  来描述;在敞口容器中进行的反应,反应热用  $\Delta H$  来描述。反应物和生成物中有气体参加的反应中,  $\Delta U \neq \Delta H$ , 反应热用  $\Delta H$  来衡量。

需要说明的是,封闭体系、恒温、恒压、不做非体积功的热力学条件是十分重要的,因此,学习热力学原理时,必须特别注意公式的适用条件。

**例 2-1** 在 100 kPa、373 K 时,反应  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的恒压反应热是  $-241.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求生成 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  反应时的恒压反应热  $Q_p$  及恒容反应热  $Q_v$ 。

解 (1)  $Q_p = -241.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) 设反应物、生成物皆为理想气体, 则

$$p\Delta V = (\Delta n) RT = (-0.5) \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 373 \text{ K} = -1.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + (\Delta n) RT$$

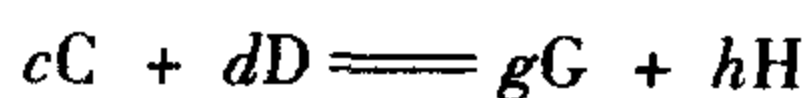
$$\Delta U = \Delta H - (\Delta n) RT = -241.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1.55 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -240.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

可见,  $p\Delta V$  与  $\Delta U$  相比, 相差比较大, 而  $\Delta H$  与  $\Delta U$  仍相当接近。但是在研究化学反应的热效应时, 恒压反应热比恒容反应热有更广泛更实用的意义。

## 二、化学计量数和反应进度

### (一) 化学计量数( $\nu$ )

对于任一化学反应



此式也可表示为

$$0 = gG + hH - cC - dD$$

随着反应的进行, 反应物 C、D 不断减少, 产物 G、H 不断增加, 若

$$-c = \nu_C, -d = \nu_D, g = \nu_G, h = \nu_H$$

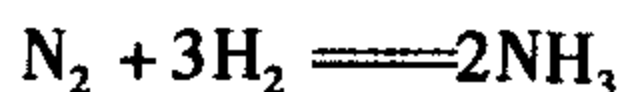
代入上式, 得

$$0 = \nu_G G + \nu_H H + \nu_C C + \nu_D D$$

简化写出化学计量式的通式为

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (2-12)$$

式中: B 表示反应中的分子、原子或离子,  $\nu_B$  称为物质 B 的化学计量数,  $\nu$  量纲为 1。根据规定, 反应物的化学计量数为负值, 产物的化学计量数为正值。例如合成氨反应



$\nu(\text{N}_2) = -1, \nu(\text{H}_2) = -3, \nu(\text{NH}_3) = 2$ , 分别对应于该反应方程式中物质  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$  的化学计量数, 表明反应中每消耗 1 mol  $\text{N}_2$  和 3 mol  $\text{H}_2$  必生成 2 mol  $\text{NH}_3$ 。

### (二) 反应进度( $\xi$ )

为了表示化学反应进行的程度, 规定了一个量——反应进度, 用符号  $\xi$  表示。

对于化学计量方程式  $0 = \sum_B \nu_B B$ , 反应进度  $\xi$  的定义为

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad (2-13)$$

式中:  $n_B$  为物质 B 的物质的量;  $\nu_B$  为物质 B 的化学计量数;  $\xi$  的单位为 mol。

将式(2-13)从反应开始时  $\xi_0 = 0$  的  $n_B$  为( $\xi_0$ ), 积分到  $\xi$  时的  $n_B$  为( $\xi$ ), 得

$$n_B(\xi) - n_B(\xi_0) = \nu_B(\xi - \xi_0) \quad (2-14)$$

则

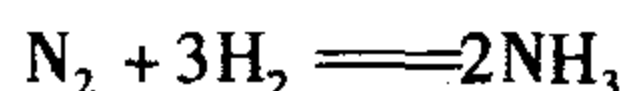
$$\Delta n_B = \nu_B \xi$$

或

$$\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B} \quad (2-15)$$

随着反应的进行, 化学反应中各反应物和产物的改变量( $\Delta n_B$ )均与反应进度( $\xi$ )及各自的化学计量数( $\nu_B$ )有关。

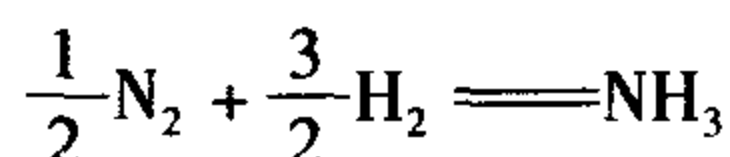
例如, 合成氨反应



当  $\xi_0 = 0$  时, 若有足够量的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$ ,  $n(\text{NH}_3) = 0$ , 根据式(2-14)和式(2-15),  $\Delta n_B$  和  $\xi$  的对应关系如下

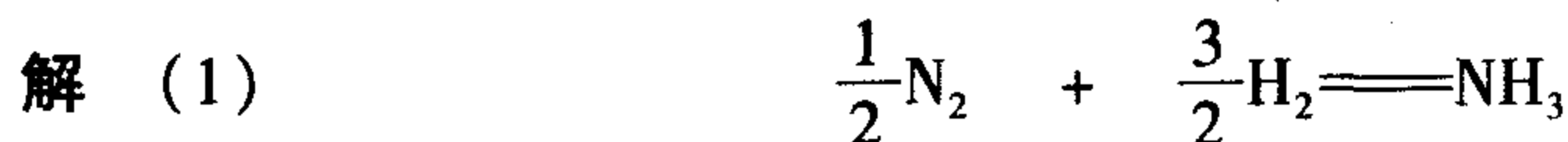
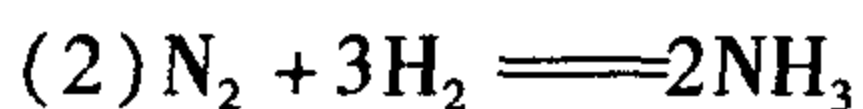
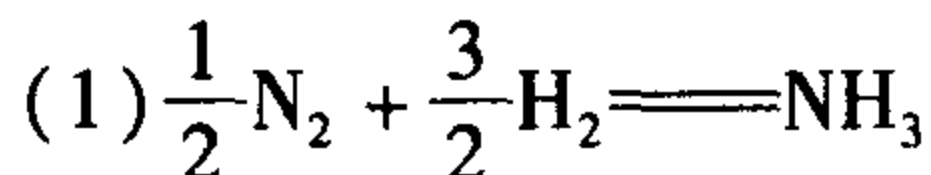
	$\Delta n(\text{N}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{H}_2)/\text{mol}$	$\Delta n(\text{NH}_3)/\text{mol}$	$\xi/\text{mol}$
(1)	-1	-3	2	1
(2)	-2	-6	4	2
(3)	$-\frac{1}{2}$	$-\frac{3}{2}$	1	$-\frac{1}{2}$

可见, 对同一化学反应来说, 反应进度的数值与选择的反应式中何种物质的量的变化进行计算无关。但是, 同一化学反应的化学反应方程式的写法不同(即  $\nu_B$  不同), 相同反应进度时所对应的各物质的量的变化就有区别。例如, 当  $\xi = 1 \text{ mol}$  时, 合成氨反应若写成下列形式



则  $\Delta n(\text{N}_2) = -\frac{1}{2} \text{ mol}$ ,  $\Delta n(\text{H}_2) = -\frac{3}{2} \text{ mol}$ ,  $\Delta n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$ 。因此, 反应进度只与化学反应方程式的写法有关, 而与选择反应体系中何种物质表示无关。在计算反应进度时, 必须指明化学反应方程式。

**例 2-2** 设有  $10 \text{ mol N}_2$  和  $20 \text{ mol H}_2$  在合成氨装置中混合, 反应后有  $5.0 \text{ mol NH}_3$  生成, 试分别按下列反应方程式中各物质的化学计量数( $\nu_B$ )和物质的量的变化( $\Delta n_B$ )计算反应进度并作出结论。



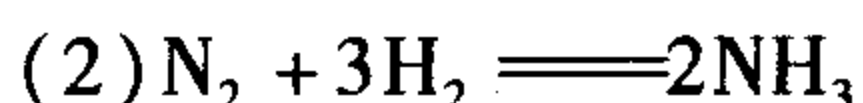
反应前  $n/\text{mol}$                       10              20              0

反应后  $n/\text{mol}$                       10 - 2.5    20 - 7.5    5.0

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{1}{2}\right)} \times (-2.5) \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{\left(-\frac{3}{2}\right)} \times (-7.5) \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{1} \times 5.0 \text{ mol} = 5.0 \text{ mol}$$



$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{N}_2)} \Delta n(\text{N}_2) = \frac{1}{(-1)} \times (-2.5) \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{H}_2)} \Delta n(\text{H}_2) = \frac{1}{(-3)} \times (-7.5) \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

$$\xi = \frac{1}{\nu(\text{NH}_3)} \Delta n(\text{NH}_3) = \frac{1}{2} \times 5.0 \text{ mol} = 2.5 \text{ mol}$$

结论:反应进度( $\xi$ )的值与选用反应式中哪个物质的量变化来进行计算无关,但与反应式的写法有关。

### 三、热力学标准状态和热化学方程式

#### (一) 标准状态

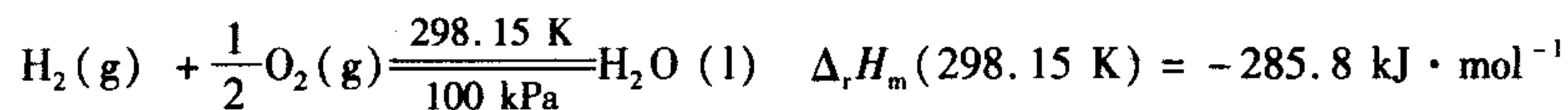
在热力学中,由于某些热力学函数如  $U$ 、 $H$  以及以后要讲到的  $G$ 、 $S$  的绝对值是不能测定的,只能测定出它们的改变值。为了比较它们的相对大小,需要规定一个状态作为比较的标准,即标准态,用符号“ $\ominus$ ”表示。标准态的规定如下。

1. 纯理想气体的标准态,是指该气体处于标准压力  $p^\ominus$  ( $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ ) 下的状态。
2. 纯液体或纯固体物质的标准态,就是标准压力  $p^\ominus$  下的纯液体或纯固体。
3. 溶液中的各组分的标准状态,是指在标准压力  $p^\ominus$  下,各组分浓度均为  $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的理想溶液。

应当注意的是,标准状态只规定了压力为  $p^\ominus$  (100 kPa),而没有指定温度。处于  $p^\ominus$  下的各种物质,若改变温度时,它就有许多个标准状态。但 IUPAC 推荐选择 298.15 K 作为参考温度,所以本书查到的有关热力学数据都是 298.15 K 时的数据。

#### (二) 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的化学方程式称为热化学方程式。例如



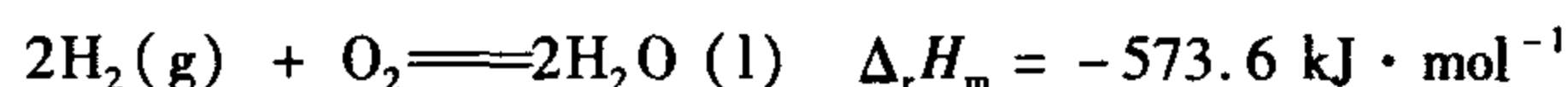
上式表明,在 298.15 K、100 kPa 下,当反应进度为 1 mol 时,即 1 mol  $\text{H}_2$  与  $\frac{1}{2}$  mol  $\text{O}_2$  反应生成 1 mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  时,放出 285.8 kJ 的热量。 $\Delta_r H_m$  称为摩尔反应焓变,下标 r (reaction 的词头) 表示化学反应, m (molar 的词头) 表示摩尔。

反应热或反应焓变与反应进行时的条件、物态等因素有关,因此书写热化学方程式应注意以下几点。

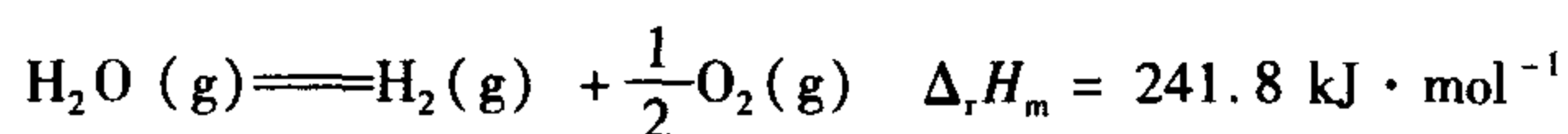
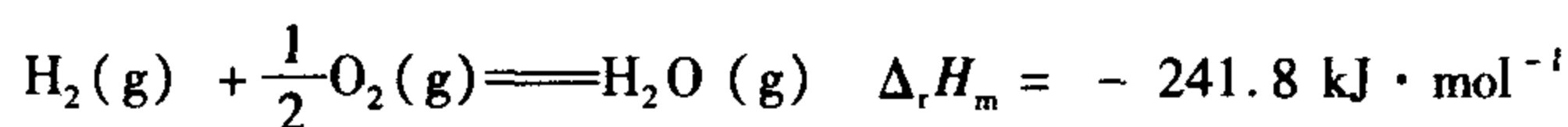
1. 将化学反应方程式写在左边,相应的  $\Delta_r H_m$  写在右边。
2. 注明反应的温度和压力。如果是 298.15 K 和 100 kPa,可略去不写。
3. 注明反应物和产物的聚集状态。通常用 s、l 和 g 表示固态、液态和气态,用 aq 表示水溶液。因为状态不同,反应焓变的数值亦不同。如上例,若生成的  $\text{H}_2\text{O}$  为气态,则

$$\Delta_r H_m = -241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}。$$

4. 同一化学反应, 化学计量数不同, 反应的摩尔焓变也不同。例如



5. 正、逆反应的摩尔焓变绝对值相同, 符号相反。例如



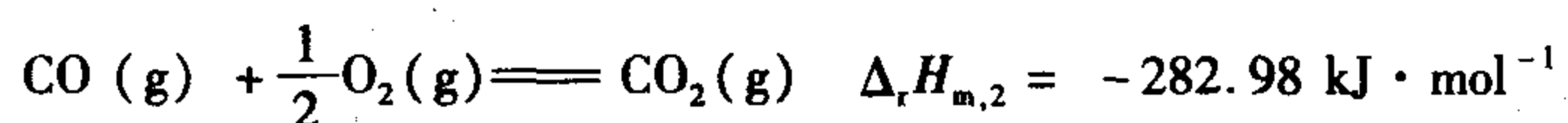
放热反应  $\Delta_r H_m < 0$ , 吸热反应  $\Delta_r H_m > 0$ 。

#### 四、赫斯定律

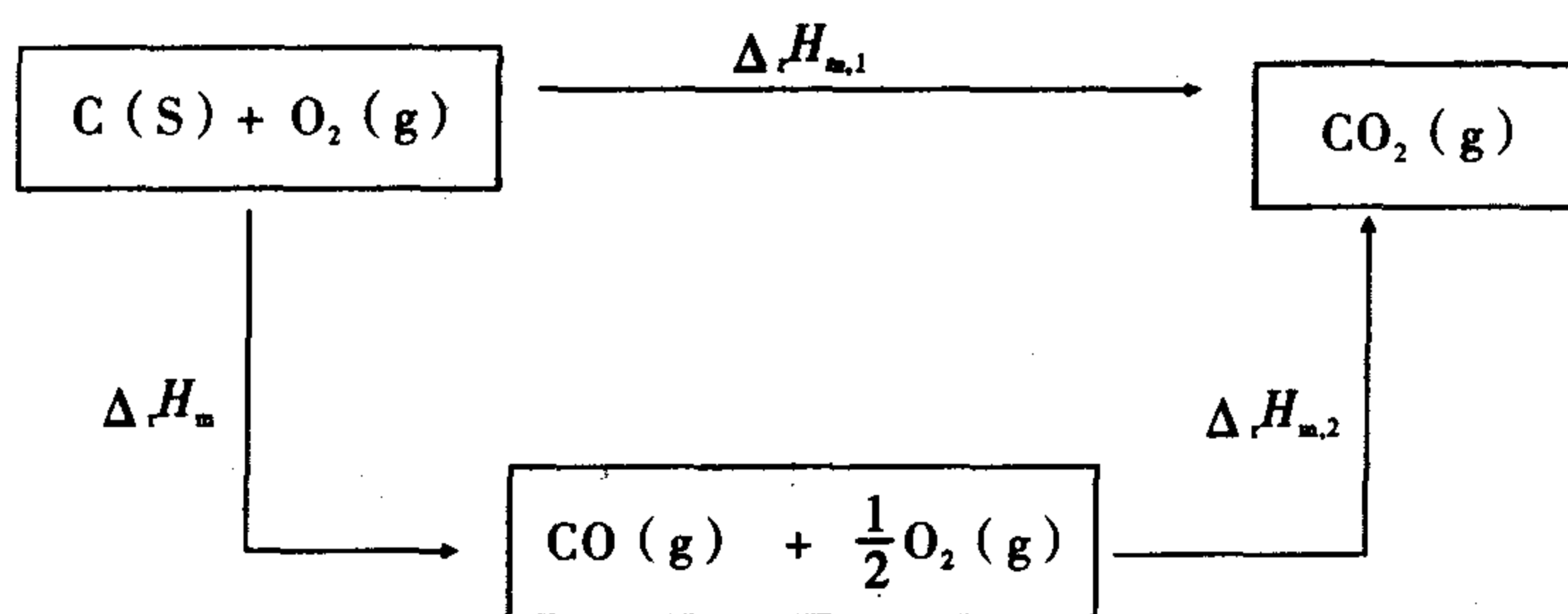
1840 年, 瑞士籍俄国化学家 G. H. Hess 根据大量的实验事实, 总结出一条经验规律: 任何一个化学反应如果分几步完成, 则总反应的反应热等于各步反应的反应热之和。上述规律称为赫斯定律。

赫斯定律是热力学第一定律运用于化学反应过程的必然结果。因为化学反应的焓变只取决于反应的始态和终态, 而与变化过程的具体途径无关, 即  $Q_v = \Delta U$ ,  $\Delta H = Q_p$ , 而反应的  $U$ 、 $H$  都是状态函数, 与反应物到生成物的途径无关。

赫斯定律有着广泛的应用, 可以通过一些已知准确测定的反应的摩尔焓变来计算一些通常是很难或不能直接通过实验进行测定的反应的摩尔焓变。例如, C 和  $\text{O}_2$  化合生成 CO 的反应焓变是很难准确测定的, 因为在反应过程中不可避免地会有一些  $\text{CO}_2$  生成。但是下列两个反应的摩尔焓变可以准确测量。



因此可以用赫斯定律计算 C(s) 和  $\text{O}_2(\text{g})$  生成 CO 反应的摩尔焓变。这 3 个反应间的关系可表示如下



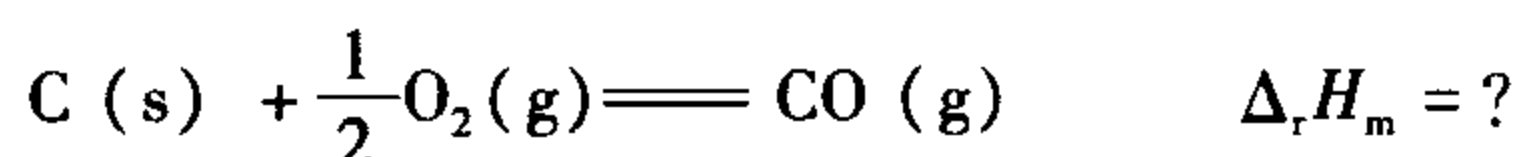
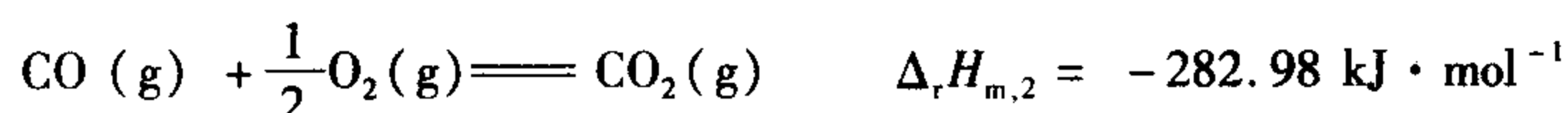
根据赫斯定律

$$\Delta_r H_{m,1} = \Delta_r H_{m,2} + \Delta_r H_m$$

则

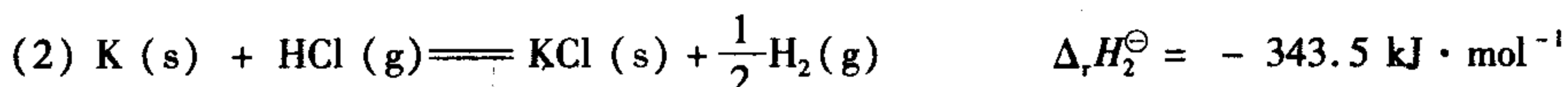
$$\begin{aligned} \Delta_r H_m &= \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,2} = (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-282.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

应用赫斯定律计算反应热时,热化学方程式可以像普通简单的代数方程那样进行加减运算,从而可以利用已知准确测量过程热效应的反应,通过代数组合,计算未知反应的反应热。但需要注意的是,在计算过程中,把相同物质项消去时,不仅物质种类必须相同,而且状态要相同。例如上述 CO 的生成反应的摩尔焓变可以利用两个热力学方程式进行代数运算而求得。



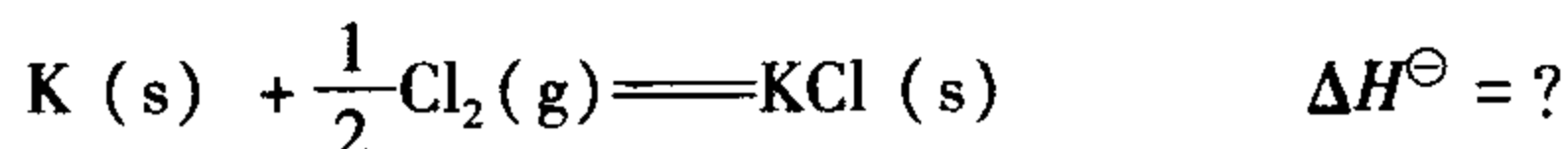
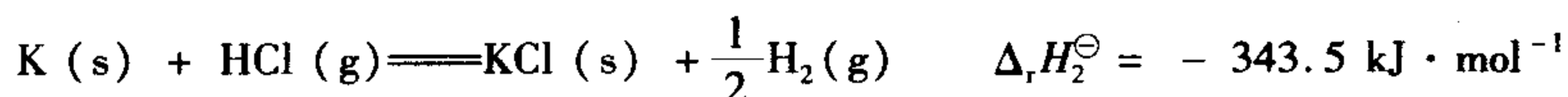
$$\Delta_r H_m = \Delta_r H_{m,1} - \Delta_r H_{m,2} = (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-282.98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

例 2-3 已知在标准态下



计算反应  $\text{K}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{KCl}(\text{s})$  的  $\Delta H^\ominus$ 。

解 根据赫斯定律计算,  $\frac{1}{2} \times (1) \text{式} + (2) \text{式}$ , 即



$$\begin{aligned} \Delta H^\ominus &= \frac{1}{2}\Delta_r H_1^\ominus + \Delta_r H_2^\ominus = \frac{1}{2} \times (-184.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-343.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= -435.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 五、化学反应标准摩尔焓变的计算

### (一) 标准摩尔生成焓

在标准态下,由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质的焓变,称为该物质的标准摩尔生成焓。标准摩尔生成焓用符号  $\Delta_f H_m^\ominus$  表示,其中下标 f (formation 的词头) 表示生成反应。 $\Delta_f H_m^\ominus$  单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据标准摩尔生成焓的定义,最稳定的单质本身的标准摩尔生成焓为零。但一种元素有的有几种同素异形体,如在标准态下,碳的单质就有石墨、金刚石等,其中石墨是最稳定的,因此,石墨的标准摩尔生成焓为零,即  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{石墨}, \text{s}) = 0$ , 而  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{金刚石}, \text{s}) \neq 0$ 。

在一定温度下,各种化合物的  $\Delta_f H_m^\ominus$  是个常数值,可以从手册中查到,本书在附录 4 中列出了在 298.15 K 时一些常见化合物的标准摩尔生成焓数据。从数据中看到,很多化合物的标准摩尔生成焓都是负值,说明由稳定单质生成化合物时是放热的。一般来说,

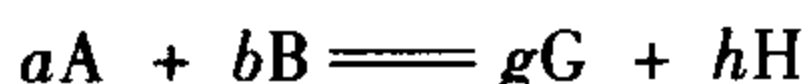
$\Delta_f H_m^\ominus$  值越负, 化合物越稳定, 因此根据  $\Delta_f H_m^\ominus$  值可以判断同类型化合物的相对稳定性。

## (二) 利用标准摩尔生成焓计算化学反应的标准摩尔反应焓变

一般的化学反应的反应热可以通过实验直接测定, 也可以从参与化学反应的各物质的标准摩尔生成焓计算得到。

根据赫斯定律可以推导出: 化学反应的标准摩尔反应焓变等于生成物的标准摩尔生成焓的总和减去反应物的标准摩尔生成焓的总和。

对于任意一个化学反应



若所有物质均处于温度为  $T$  的标准状态下, 该反应的标准摩尔焓变为

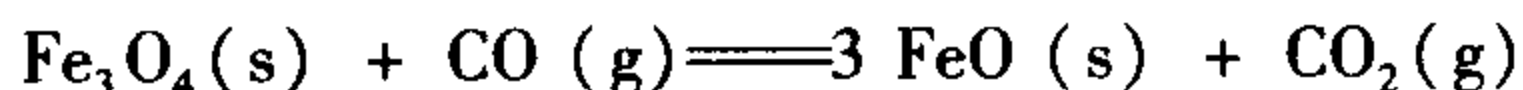
$$\Delta_r H_m^\ominus = [g\Delta_f H_m^\ominus(G) + h\Delta_f H_m^\ominus(H)] - [a\Delta_f H_m^\ominus(A) + b\Delta_f H_m^\ominus(B)] \quad (2-16)$$

或表示为

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (2-17)$$

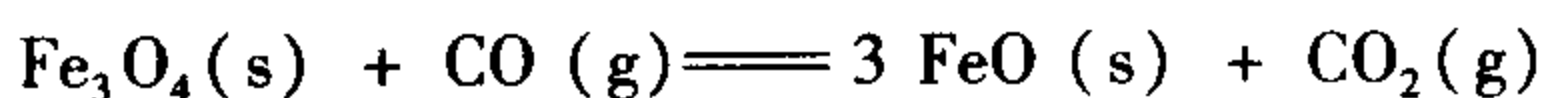
式中:  $\nu_i$  表示化学反应式中物质  $i$  的化学计量数。只要查到化学反应中有关物质的标准摩尔生成焓的数据, 应用式(2-16)或式(2-17)就可计算出任一化学反应的标准摩尔反应焓变。

### 例 2-4 计算恒压反应



的标准摩尔反应焓变, 并判断此反应是吸热还是放热反应。

解 由附录查得

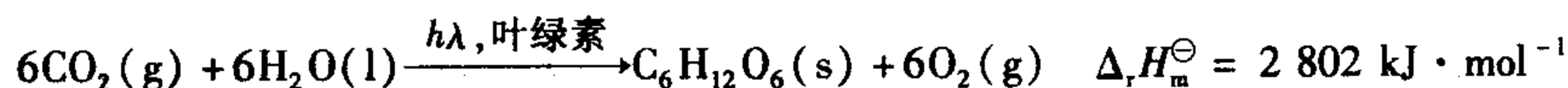


$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -1118.4 \quad -110.53 \quad -2720 \quad -393.51$$

$$\begin{aligned} \Delta_r H_m^\ominus &= [3\Delta_f H_m^\ominus(\text{FeO}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g})] - [\Delta_f H_m^\ominus(\text{Fe}_3\text{O}_4, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g})] \\ &= 3 \times (-2720 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - [(-1118.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \\ &= -7324.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

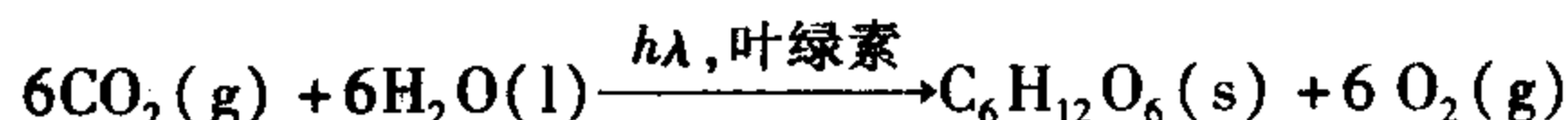
通过计算得知,  $\Delta_r H_m^\ominus = -7324.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , 可判断此反应为放热反应。

### 例 2-5 已知光合作用



计算: (1) 葡萄糖( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 的标准摩尔生成焓; (2) 每合成 1 kg 葡萄糖所需要吸收的太阳能。

解 (1) 由附录查得



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -393.51 \quad -285.83 \quad ? \quad 0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = [\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})] - [6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l})]$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) &= \Delta_r H_m^\ominus + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \\ &= 2802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6 \times [(-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-285.83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] \\ &= -1274 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 表明光合作用为吸热反应, 热量来自太阳能。其逆反应为放热反应, 因此氧化摄入生物体内的葡萄糖能提供机体所需要的能量。

$$(2) M(C_6H_{12}O_6) = [(12.01 \times 6) + (1.01 \times 12) + (16.00 \times 6)] \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ = 180.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_p = \frac{m}{M} \times \Delta_r H_m^\ominus = \frac{1\,000 \text{ g}}{180.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 2\,802 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 15.56 \times 10^3 \text{ kJ}$$

## 第四节 化学反应的方向

### 一、化学反应的自发性

自然界中所发生的过程都具有一定的方向性。例如, 水总是自动地从高处向低处流, 而决不会自动地由低处向高处流。又如铁在潮湿的空气中易生锈, 而铁锈决不会自动还原为铁。这种在一定条件下不需要外界做功就自动进行的过程, 称为自发过程。若为化学过程则称为自发反应, 自发过程的逆过程叫做非自发过程。

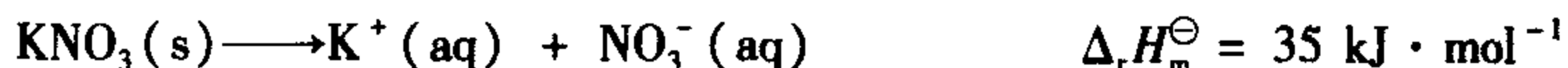
必须指出, 能自发进行的反应, 并不意味着其反应速率就一定很大。例如氢和氧化合生成水的反应, 在室温下反应速率很小, 容易被误认为是一个非自发反应, 事实上这是一个自发反应, 只是在室温条件下反应速率太慢而已, 只要点燃或加入微量铂, 即可发生爆炸性反应, 并放出大量的热。因此, 化学反应的自发性与反应速率是两个不同的概念。另外, 非自发过程也并不是一定不能发生的过程, 只是说在给定条件下或无外力做功时, 反应不能自动进行, 若外界条件改变, 或者外力做功, 反应也会发生。如用抽水机做功可把水从低处引向高处。

化学反应在指定条件下自发进行的方向问题, 是科学研究和生产实践中极为重要的问题之一。那么决定这些自发过程的方向的因素是什么呢? 或者说能否从理论上建立一个化学反应方向的判据呢? 这就是本节所要讨论的主要问题。

### 二、焓变与化学反应的方向

在对自然界的自发过程的研究中发现, 自发过程的发生一般都是朝着能量降低的方向进行。显然, 能量越低, 体系的状态越稳定。因此, 有人提出将反应的焓变( $\Delta_r H_m$ )作为化学反应自发性的判据, 认为在等温、等压条件下, 一切化学反应都朝着放出能量的方向进行, 也就是说, 放热反应能自发进行, 而吸热反应不能自发进行。

大量实例表明, 放热反应确实是自发反应。但是, 后来发现有些吸热反应或过程也能自发进行。例如水的蒸发,  $\text{KNO}_3$  溶于水,  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解等都是吸热过程, 但在 298.5 K、标准态下均能自发进行。



由此可见, 把焓变作为化学反应自发性的判据是不准确、不全面的。除了焓变这一重要因素外, 还有其他影响因素。

### 三、熵变与化学反应的方向

除了反应焓变以外,体系的混乱度也是影响化学反应方向的另一个重要的因素。

$\text{KNO}_3$ 晶体中的  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$ ,在晶体中的排列是整齐有序的。把  $\text{KNO}_3$  晶体溶于  $\text{H}_2\text{O}$  后,晶体表面的  $\text{K}^+$  和  $\text{NO}_3^-$  受到极性水分子的吸引而从晶体表面脱落,形成水合离子(以  $\text{aq}$  表示)并在溶液中扩散。在  $\text{KNO}_3$  溶液中,无论是  $\text{K}^+(\text{aq})$ 、 $\text{NO}_3^-(\text{aq})$  还是水分子,它们的分布情况要比  $\text{KNO}_3$  溶解前混乱得多。

$\text{N}_2\text{O}_4$  分解为  $\text{NO}_2$  的反应是一个气体的物质的量增大的反应,显然,气体分子的个数越多,分子热运动的程度就越大,整个体系的混乱程度就增大了。上述两个在室温下自发进行的吸热反应的共同特点是反应前后体系的混乱程度增大了。

由此可见,自然界中的自发过程一般都朝着混乱程度(简称混乱度)增大的方向进行。

体系内组成物质的粒子的运动混乱程度,在热力学中用一个专门的物理量——“熵”来表示,其符号为  $S$ 。一定条件下的一定状态的物质及整个体系都有各自确定的熵值。体系的混乱程度越大,对应的熵值就越大;反之,体系的混乱度越小,其熵值就越小。熵是描述体系混乱程度大小的物理量。与焓和热力学能一样,熵也是一个状态函数。

在绝对零度时,一切完整无损的纯净晶体,其组分粒子(原子、分子或离子)都处于完全有序的排列状态,因此,把任何纯净的完整晶态物质在  $0\text{ K}$  的熵值规定为零( $S_0 = 0$ )。以此为基础,可以求得物质在其他温度下的熵值( $S_T$ )。例如,将某纯晶态物质从  $0\text{ K}$  升温到某一温度  $T$ ,则此过程的熵变( $\Delta S$ )为

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

$S_T$  即为该纯晶态物质在  $T$  时的熵值。某单位物质的量的纯物质在标准态下的熵值称为标准摩尔熵,用  $S_m^\ominus$  表示,单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

需要注意的是,标准摩尔熵并不是熵的绝对值,而是与  $0\text{ K}$  时熵的绝对值的差值。附录 4 中列出了在  $298.15\text{ K}$  时一些常见物质的标准摩尔熵。

物质的标准摩尔熵具有如下规律。

1. 物质的聚集状态不同,其熵值也不同。同一种物质的气相、液相、固相的标准摩尔熵不同,  $S_m^\ominus(\text{g}) > S_m^\ominus(\text{l}) > S_m^\ominus(\text{s})$ 。例如,  $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 188.7\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 69.9\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
2. 同类物质的摩尔质量越大,  $S_m^\ominus$  越大。例如,  $S_m^\ominus(\text{F}_2, \text{g}) = 203\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{Cl}_2, \text{g}) = 223\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{Br}_2, \text{g}) = 245\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $S_m^\ominus(\text{I}_2, \text{g}) = 261\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。
3. 同一种物质熵值随着温度的升高而增大。
4. 压力对气态物质熵值的影响较大,压力越大,熵值越小。但是压力对液态、固态物质的熵值则影响较小。
5. 摩尔质量相等或相近的不同物质,结构越复杂,熵值越大。如乙醇( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )和二甲醚( $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ )是同分异构体,摩尔质量相等,在  $298.15\text{ K}$  时,  $S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) > S_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OCH}_3)$ ,因为二甲醚各原子排布的对称性强于乙醇。

熵是状态函数,故化学反应的熵变只取决于反应的始态和终态,而与变化的途径无关。因此,利用物质的标准摩尔熵的数值可以计算出化学反应的标准摩尔反应熵变  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

对于任一化学反应

$$aA + bB \rightleftharpoons gG + hH$$

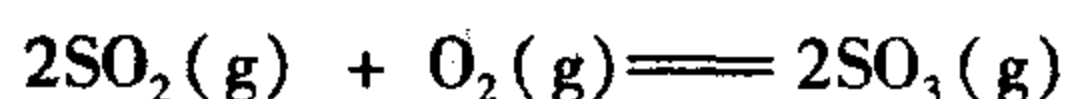
$$\Delta_r S_m^\ominus = [g\Delta S_m^\ominus(G) + h\Delta S_m^\ominus(H)] - [a\Delta S_m^\ominus(A) + b\Delta S_m^\ominus(B)] \quad (2-18)$$

或者表示为

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta S_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (2-19)$$

式中:  $\nu_i$  表示物质  $i$  的化学计量数。上式表明,化学反应的标准摩尔反应熵变等于生成物的标准摩尔熵的总和减去反应物的标准摩尔熵的总和。

例 2-6 计算下列反应在 298.15 K、标准态下的摩尔反应熵变。



解 由附录查得

$$\begin{array}{rcccl}
 & 2\text{SO}_2(\text{g}) & + & \text{O}_2(\text{g}) & \rightleftharpoons & 2\text{SO}_3(\text{g}) \\
 S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) & 248.22 & & 205.138 & & 256.76 \\
 \Delta_r S_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta S_m^\ominus(\text{反应物}) \\
 & = 2 \times 256.76 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (-2) \times 248.22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + (-1) \times 205.138 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
 & = -188.06 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{array}$$

此反应  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ , 故在 298.15 K、标准态下该反应是熵值减小的反应, 这是因为反应后气体的计量系数小于反应前的计量系数(即  $\Delta n < 0$ )。

从上面的讨论可以看到, 虽然熵值增大有利于反应的自发进行, 但是与反应焓变一样, 仅仅用熵变作为化学反应自发性的判据也是不准确、不全面的。如上例中  $\text{SO}_2(\text{g})$  氧化成  $\text{SO}_3(\text{g})$  的反应在 298.15 K、标准态下是一个自发反应, 但其  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ 。又如水转化为冰的过程, 其  $\Delta_r S_m^\ominus < 0$ , 但是当  $T < 273.15 \text{ K}$  时, 该过程为自发过程。事实表明, 化学反应方向不仅与反应焓变和熵变有关, 还与温度有关。

#### 四、吉布斯自由能变与化学反应的方向

1878 年, 美国著名的物理化学家吉布斯(J. W. Gibbs)在全面研究了影响化学反应自发性的因素后, 提出了一个综合体系焓变、熵变和温度关系的新函数, 称为吉布斯自由能(简称自由能), 用  $G$  表示, 其定义为

$$G = H - TS$$

式中:  $H$ 、 $T$ 、 $S$  均为状态函数, 因此吉布斯自由能  $G$  也是状态函数, 单位是  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

在等温、等压条件下, 化学反应的摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m$ )与摩尔反应焓变( $\Delta_r H_m$ )、摩尔反应熵变( $\Delta_r S_m$ )、温度  $T$  之间有如下关系

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T \Delta_r S_m \quad (2-20)$$

式(2-20)称为吉布斯公式。

Gibbs 指出, 在等温、等压的的封闭体系中, 不做非体积功的条件下,  $\Delta_r G_m$  可以作为热化学反应自发性的判据, 即

- $\Delta_r G_m < 0$  自发过程, 化学反应正向进行;  
 $\Delta_r G_m = 0$  平衡状态;  
 $\Delta_r G_m > 0$  非自发过程, 化学反应逆向进行。

表明在等温、等压的封闭体系内, 且不做非体积功的前提下, 化学反应总是朝着吉布斯自由能( $G$ )减小的方向进行。当体系的吉布斯自由能不再改变( $\Delta_r G_m = 0$ )时, 化学反应达到平衡状态, 即体系的吉布斯自由能降低到最小值。此即为最小自由能原理。

从式(2-20)可以看到, 在等温、等压的条件下,  $\Delta_r G_m$  取决于  $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$  和  $T$ 。下面分4种情况分别讨论。

1. 若  $\Delta_r H_m < 0$  (放热),  $\Delta_r S_m > 0$  (熵增), 则  $T$  为任何值时, 均有  $\Delta_r G_m < 0$ , 故反应在任何温度下均能自发进行。

2. 若  $\Delta_r H_m > 0$  (吸热),  $\Delta_r S_m < 0$  (熵减), 则  $T$  为任何值时, 均有  $\Delta_r G_m > 0$ , 故反应在任何温度下均不能自发进行。

3. 若  $\Delta_r H_m > 0$  (吸热),  $\Delta_r S_m > 0$  (熵增), 则只有当  $T > \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应能自发进行; 当  $T < \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$  时,  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应不能自发进行。

4. 若  $\Delta_r H_m < 0$  (放热),  $\Delta_r S_m < 0$  (熵减), 则只有当  $T < \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应能自发进行; 当  $T > \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$  时,  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应则不能自发进行。

将上述4种情况归纳小结于表2-1。

表2-1  $\Delta_r H_m$ 、 $\Delta_r S_m$ 、 $T$  对  $\Delta_r G_m$  及反应方向的影响

4种情况	$\Delta_r H_m$	$\Delta_r S_m$	$\Delta_r G_m$	反应情况
1	$< 0$	$> 0$	$< 0$	在任何温度下均为自发反应
2	$> 0$	$< 0$	$> 0$	在任何温度下均为非自发反应
3	$> 0$	$> 0$	$< 0$	当 $T > \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$ 时, 为自发反应
			$> 0$	当 $T < \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$ 时, 为非自发反应
4	$< 0$	$< 0$	$< 0$	当 $T < \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$ 时, 为自发反应
			$> 0$	当 $T > \frac{\Delta_r H_m}{\Delta_r S_m}$ 时, 为非自发反应

## 第五节 摩尔吉布斯自由能变的计算

### 一、标准摩尔吉布斯自由能变的计算

如果化学反应在等温、标准态下进行,则式(2-20)可改写为

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad (2-21)$$

利用化学反应的标准摩尔反应焓变和标准摩尔反应熵变就可以计算化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变。因此,在标准态下体系的反应方向可由  $\Delta_r G_m^\ominus$  的正、负来确定。若是非标准态则一定要用  $\Delta_r G_m$  来判断。一般认为,若  $\Delta_r G_m^\ominus < -40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  或  $\Delta_r G_m^\ominus > 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时,可用  $\Delta_r G_m^\ominus$  粗略地估计反应的方向;当  $\Delta_r G_m^\ominus$  值介于  $-40 \sim 40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时,则需结合反应条件,计算出  $\Delta_r G_m$  值才能判断反应的方向。

$\Delta_r G_m^\ominus$  除了可根据式(2-21)求算外,还可由标准摩尔生成吉布斯自由能求算。在标准态下,由最稳定的纯态单质生成单位物质的量的某物质时的吉布斯自由能变称为该物质的标准摩尔生成吉布斯自由能,以  $\Delta_f G_m^\ominus$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。类似于标准摩尔生成焓的定义,不难理解,任何最稳定的纯态单质的标准摩尔生成吉布斯自由能均为零。附录4中列出了在 298.15 K 时一些常见物质的标准摩尔生成吉布斯自由能的数据。

化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m^\ominus$ )的计算方法和标准摩尔反应焓变( $\Delta_r H_m^\ominus$ )、标准摩尔反应熵变( $\Delta_r S_m^\ominus$ )的计算原则相同,即与反应的始态和终态有关,而与变化的具体途径无关。在标准态下,化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变( $\Delta_r G_m^\ominus$ )按下式计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (2-22)$$

式中: $\nu_i$ 表示物质*i*的化学计量系数。上式表明,化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变等于生成物的标准摩尔生成吉布斯自由能的总和减去反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能的总和。

通常化学手册中所列出的数据都是 298.15 K 温度下各物质的  $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$  数值,在该温度、标准态下任一化学反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  可直接通过式(2-21)或式(2-22)计算,从而根据  $\Delta_r G_m^\ominus$  的正负来判断反应自发进行的方向。

**例 2-7** 在 298.15 K、标准态下,计算石灰石热分解反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ,并判断该反应的自发性。

**解** 由附录查得

	$\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$		
$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 128.79	-604.03	-394.359
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1 206.92	-635.09	393.51
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	92.9	39.75	213.74

$$\begin{aligned} (1) \quad \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= [(-394.359 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + (-604.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] + (-1) \times (-1 128.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

$$= 130.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) > 0$ , 故在 298.15 K、标准态下石灰石不会自发分解。

$$\begin{aligned} (2) \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= [393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-635.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})] + (-1) \times (-1206.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= [(213.74 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 39.75 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})] + (-1) \times 92.9 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 160.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) &= \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times 160.6 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 130.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以, 石灰石在 298.15 K、标准态下不能自发分解。

## 二、其他温度时标准摩尔吉布斯自由能变的计算

对于其他温度下的标准态, 由于温度对焓变和熵变的影响较小, 通常可认为

$$\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}), \quad \Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

作为近似处理, 在任一温度  $T$  时的标准摩尔吉布斯自由能变可按下式近似计算

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(T) &= \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \Delta_r S_m^\ominus(T) \\ &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \end{aligned} \quad (2-23)$$

利用上式(2-23), 不仅可以近似地计算出温度  $T$  时反应的标准摩尔吉布斯自由能变, 还能估算出  $\Delta_r H_m^\ominus > 0, \Delta_r S_m^\ominus > 0$  的化学反应在等温、标准态下自发进行的最低温度以及  $\Delta_r H_m^\ominus < 0, \Delta_r S_m^\ominus < 0$  的化学反应自发进行的最高温度。

**例 2-8** 上例中, 石灰石在 298.15 K、标准态下不能自发分解, 如果温度升高到 1273 K 时, 该反应是否可自发进行?

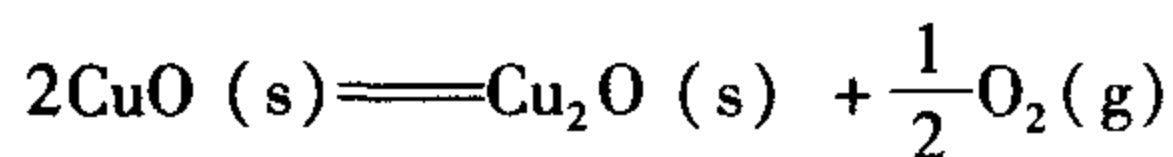
**解** 上例中,  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 160.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

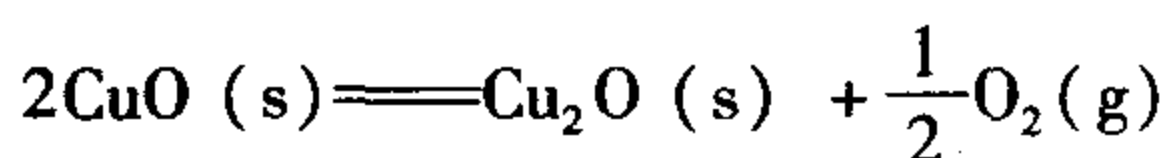
$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus(1273 \text{ K}) &\approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) \\ &= 178.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 1273 \text{ K} \times 160.6 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -25.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

所以, 石灰石热分解反应在 1273 K、标准态下能自发进行。

**例 2-9** 试估算在标准态下下列反应能自发进行的温度。



**解** 查附录数据



$$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad -157.3 \quad -168.6 \quad 0$$

$$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \quad 42.63 \quad 93.14 \quad 205.03$$

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$= \left[ \frac{1}{2} \times 0 + (-168.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \right] + (-2) \times (-157.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum \nu_i S_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$= \left( \frac{1}{2} \times 205.03 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} + 93.14 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \right) + (-2) \times 42.63 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 110.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

若使反应自发进行,必须有

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$$

$$= 146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 110.4 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

所以,反应自发进行的温度

$$T \geq \frac{146.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{110.4 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \approx 1322 \text{ K}$$

### 三、非标准态下摩尔吉布斯自由能变的计算

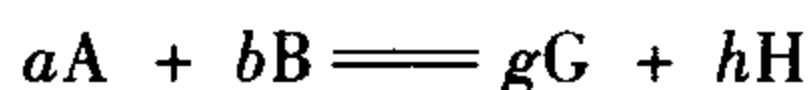
实际上,许多化学反应都是在非标准态下进行的。在等温、等压、非标准态下,必须用  $\Delta_r G_m$  来判断反应的方向。那么,如何计算非标准态下化学反应的摩尔吉布斯自由能变呢?

利用热力学原理,可推导出如下关系式

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \quad (2-24)$$

此式称为化学反应等温方程式,式中  $J$  为反应商。

对于化学反应



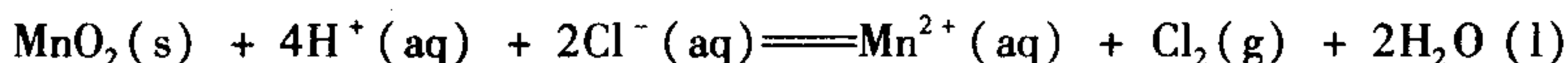
若为气体反应

$$J = \frac{\left\{ \frac{p(G)}{p^\ominus} \right\}^g \left\{ \frac{p(H)}{p^\ominus} \right\}^h}{\left\{ \frac{p(A)}{p^\ominus} \right\}^a \left\{ \frac{p(B)}{p^\ominus} \right\}^b}$$

若为水溶液中的离子反应

$$J = \frac{\left\{ \frac{c(G)}{c^\ominus} \right\}^g \left\{ \frac{c(H)}{c^\ominus} \right\}^h}{\left\{ \frac{c(A)}{c^\ominus} \right\}^a \left\{ \frac{c(B)}{c^\ominus} \right\}^b}$$

化学反应方程式中若有固态或液态物质,在反应商的表达式中不列出。例如反应



$$J = \frac{\left\{ \frac{c(\text{Mn}^{2+})}{c^\ominus} \right\} \left\{ \frac{p(\text{Cl}_2)}{p^\ominus} \right\}}{\left\{ \frac{c(\text{H}^+)}{c^\ominus} \right\}^4 \left\{ \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\ominus} \right\}^2}$$

例 2-10 判断在 298.15 K 时,反应  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$  在空气中能否自发进行。

解 由附录查得

$$\begin{array}{ccccccc} \text{Ag}_2\text{O (s)} & \rightleftharpoons & 2 \text{Ag (s)} & + & \frac{1}{2} \text{O}_2 \text{(g)} \\ \Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) & & -11.2 & & 0 & & 0 \end{array}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{生成物}) + \sum \nu_i \Delta_f G_m^\ominus (\text{反应物}) \\ &= (-1) \times (-11.2) \\ &= 11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

空气中  $\text{O}_2$  的体积分数为 0.21, 则

$$J = \left\{ \frac{p(\text{O}_2)}{p^\ominus} \right\}^{\frac{1}{2}} = \sqrt{\frac{101.325 \text{ kPa} \times 0.21}{100 \text{ kPa}}} = 0.46$$

根据化学反应等温方程式, 298.15 K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  分解反应的摩尔吉布斯自由能变

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J \\ &= 11.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \ln 0.46 \\ &= 9.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于  $\Delta_r G_m > 0$ , 因此, 在 298.15 K 时  $\text{Ag}_2\text{O}$  在空气中不能自动分解为单质 Ag 和  $\text{O}_2$ 。

必须说明的是,  $\Delta_r G_m^\ominus$  或  $\Delta_r G_m$  作为化学反应自发性的判据, 只是指出在给定条件下反应能否自发进行, 并未涉及到反应速率问题。事实表明, 有些  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$  的反应, 由于反应速率太慢, 以至于在通常情况下, 观察不到反应的进行。因此, 利用热力学数据判断化学反应的自发方向时, 只能确定反应进行的可能性, 至于反应什么时候发生、需要多长时间才能反应完全则是无法知道的。

### ◎思考题

1. 什么是状态函数? 它有什么特点?
2. 标准状况与标准态有何不同?
3. 化学反应方程式的系数与化学计量系数有何异同?
4. 为什么功和热只有在过程进行时才有意义? 试用实例说明热和功都不是状态函数。
5. 热力学能、热量、温度三者概念是否相同?
6. 焓的物理意义是什么? 是否只有等压过程才有  $\Delta H$ ?
7. 赫斯定律的具体内容是什么? 应用赫斯定律进行热化学计算时, 必须满足什么条件?
8. 比较下列各过程, 哪一个过程热力学能增加得多, 哪一个热力学能减少得多?
  - (1) 体系吸热 1 000 J, 同时对环境做功 500 J。
  - (2) 体系放热 1 000 J, 环境对体系做功 500 J。
  - (3) 体系放热 500 J, 环境对体系做功 500 J。

(4) 体系吸热 500 J, 同时对环境做功 500 J。

9. 下列说法是否正确?

(1) 热是一种传递中的能量。

(2) 同一体系同一状态可能有多个热力学能值。

(3) 体系的焓等于恒压反应热。

(4) 恒压下  $\Delta H = Q_p$ ,  $\Delta H = H_2 - H_1$ , 因为  $H_2$ 、 $H_1$  均为状态函数, 故  $Q_p$  也是状态函数。

(5) 金刚石和  $O_3$  都是单质, 它们的标准摩尔生成焓都等于零。

(6) 反应  $H_2(g) + S(g) \rightleftharpoons H_2S(g)$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  就是  $H_2S(g)$  的标准摩尔生成焓。

(7) 体系的状态一旦恢复到原来的状态, 状态函数却未必恢复到原来的数值。

(8) 由于  $CaCO_3$  分解是吸热的, 所以它的标准摩尔生成焓小于零。

(9) 同一化学反应的反应方程式的写法不同, 则该反应的  $\Delta_r H$  和  $\Delta_r S$  也不同。

(10) 放热反应均为自发反应。

(11)  $\Delta_r S_m$  小于零的反应均不能自发进行。

(12) 稳定纯单质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$ 、 $S_m^\ominus$  皆为零。

(13) 凡  $\Delta_r G_m^\ominus > 0$  的反应都不能自发进行。

10.  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta H$  的区别何在? 在什么情况下,  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_f H_m^\ominus$  在数值上相等?

11. 指出下列各式成立的条件: (1)  $\Delta H = Q_p$ ; (2)  $\Delta U = Q_v$ 。

12. 同一化学反应,  $\Delta_r G_m^\ominus$  和  $\Delta_r G_m$  的区别何在? 什么情况下可近似用  $\Delta_r G_m^\ominus$  来判断反应的方向? 什么情况下只能用  $\Delta_r G_m$  来判断反应的自发性?

13. 吉布斯自由能降低的过程, 是否一定是自发过程?

14. 已知  $A + B \rightleftharpoons G + H$  ( $\Delta_r H_m^\ominus$ )<sub>1</sub> = 35 kJ · mol<sup>-1</sup>

$2G + 2H \rightleftharpoons 2D$  ( $\Delta_r H_m^\ominus$ )<sub>2</sub> = -80 kJ · mol<sup>-1</sup>

则  $A + B \rightleftharpoons D$  的  $\Delta_r H_m^\ominus$  是( )。

(1) -10 kJ · mol<sup>-1</sup>

(2) -5 kJ · mol<sup>-1</sup>

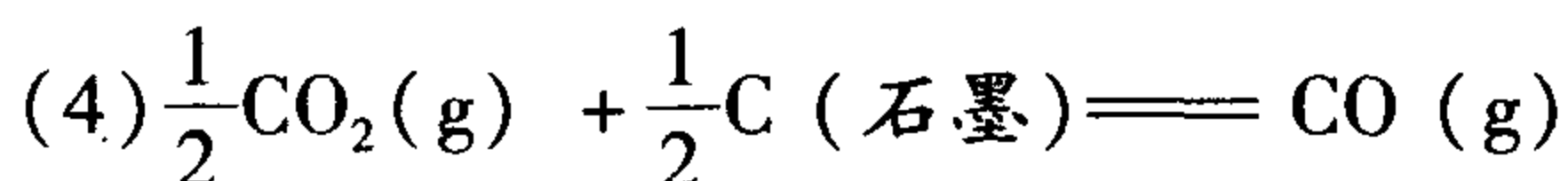
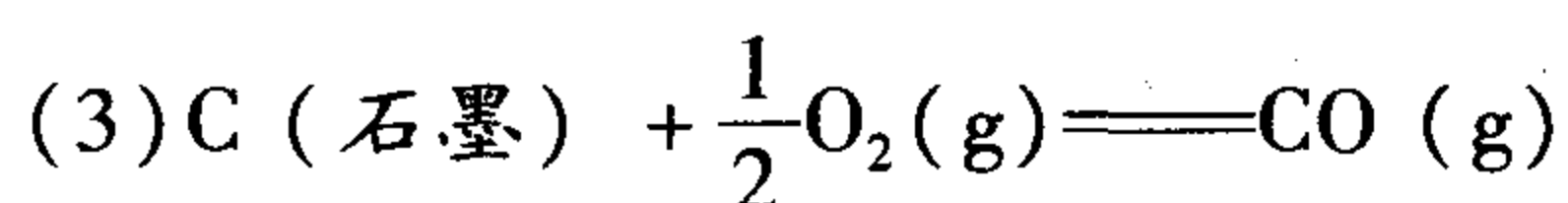
(3) -45 kJ · mol<sup>-1</sup>

(4) -25 kJ · mol<sup>-1</sup>

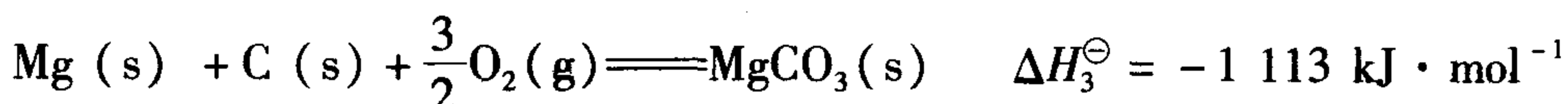
15. 下列反应中哪一个反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  等于  $\Delta_f H_m^\ominus(CO, g)$ ?

(1)  $C(\text{金刚石}) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO(g)$

(2)  $2C(\text{石墨}) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$



16. 已知下列反应



则反应  $\text{MgO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{MgCO}_3(\text{s})$  的  $\Delta H_4^\ominus$  等于( )。

(1)  $-118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $-996 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $118 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4)  $996 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

17. 下列物质中, 哪些物质的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus$  均等于零?



18. 判断下列过程的  $\Delta S^\ominus$  的正负。

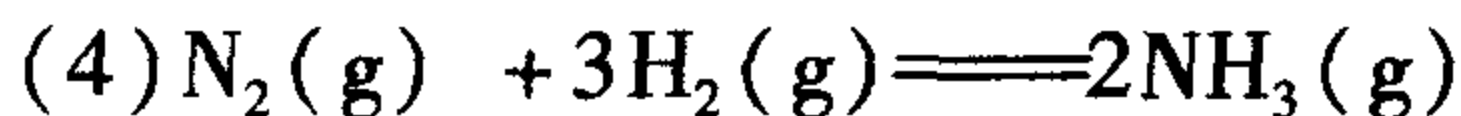
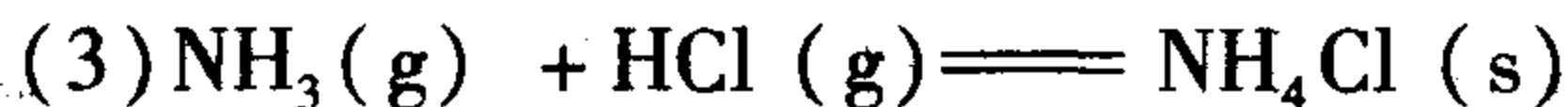
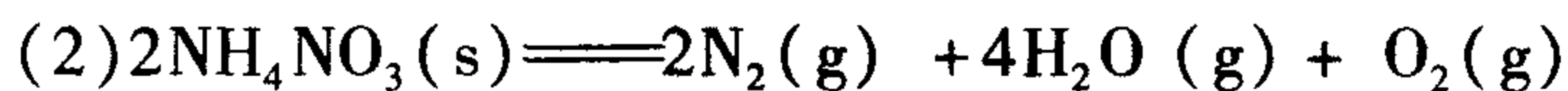
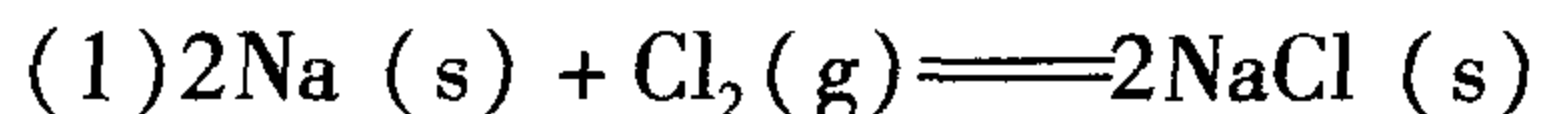
(1) 水煤气转化为  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ ;

(2) 向  $\text{AgNO}_3$  溶液中滴加  $\text{NaCl}$  溶液;

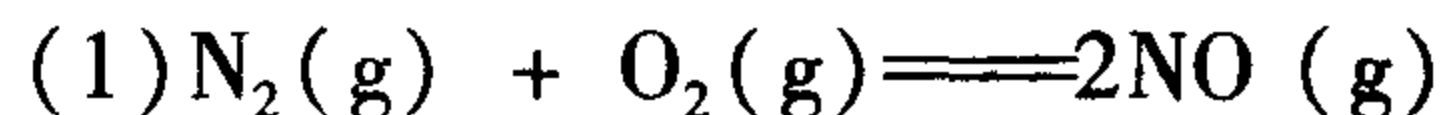
(3) 打开啤酒瓶盖的过程;

(4)  $\text{KNO}_3$  从水溶液中结晶。

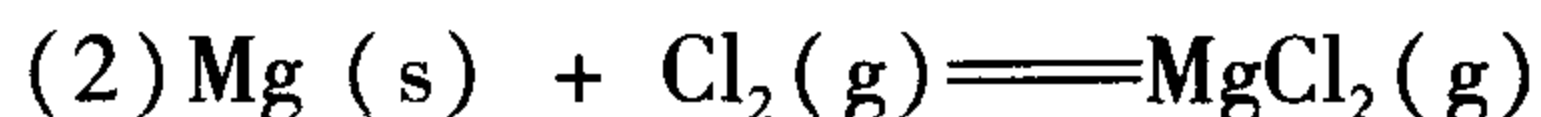
19. 估计下列反应是熵增反应还是熵减反应?



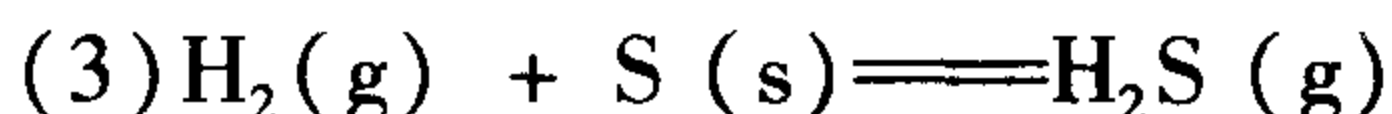
20. 已知下列三个反应



$\Delta H_1^\ominus = 181 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_1^\ominus = 25 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



$\Delta H_2^\ominus = -642 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_2^\ominus = -166 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$



$\Delta H_3^\ominus = -20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta S_3^\ominus = 43 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

在标准态下哪些反应在任何温度下都能自发进行? 哪些反应只在高温或只在低温下才能自发进行?

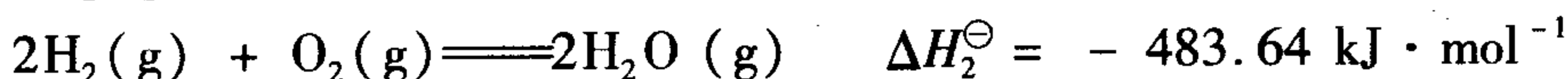
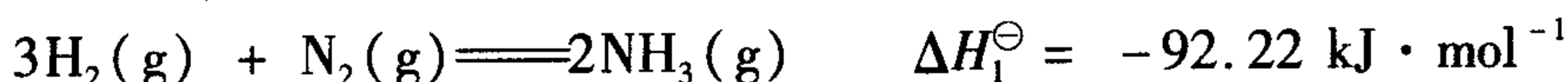
## ◎习 题

1. 一体系从状态 A 到状态 B, 沿途径 I 放热 100 J, 环境对体系做功 50 J。计算: (1) 体系从状态 A 沿途径 II 到状态 B, 对环境做功 80 J, 则  $Q$  为多少? (2) 体系由状态 A 沿途径 III 到状态 B, 吸热 40 J, 则  $W$  为多少?

2. 2.00 mol 理想气体在 350 K 和 152 kPa 下, 经恒压冷却至体积 35.0 L, 此过程放出了 1 260 J 热。计算: (1) 起始体积; (2) 终态温度; (3) 体系做功; (4) 热力学能变化; (5) 焓变。

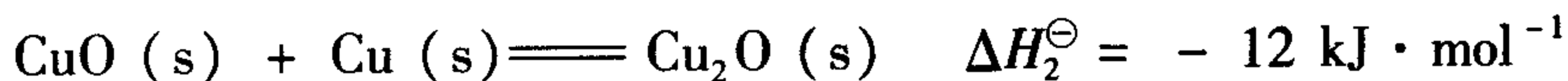
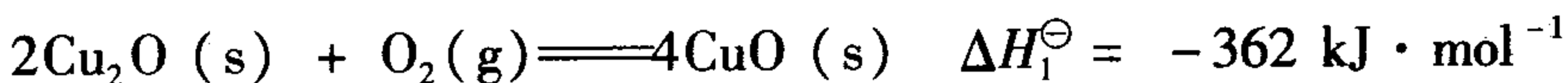
3. 用热化学方程式表示下列现象: 在 25 °C、标准态下, 氧化 1 mol  $\text{NH}_3(\text{g})$  生成  $\text{NO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  并放热 226.2 kJ。

4. 已知在 298.15 K 时下列反应



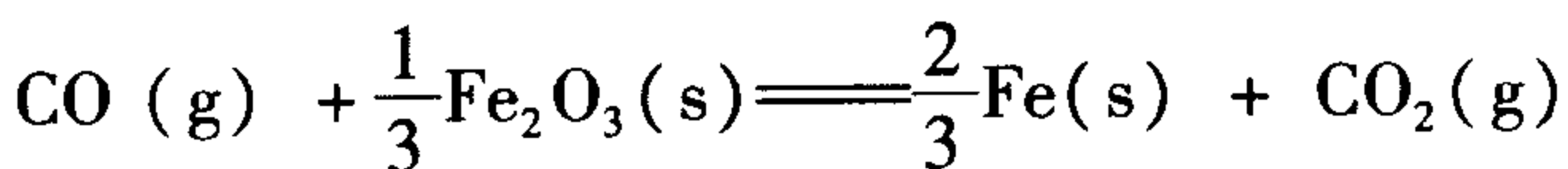
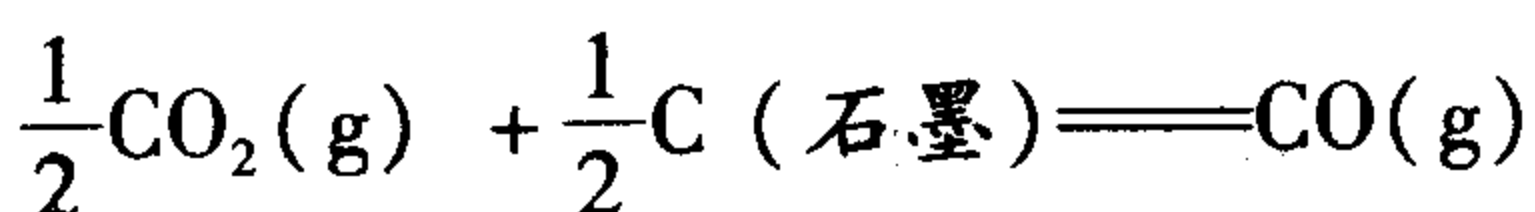
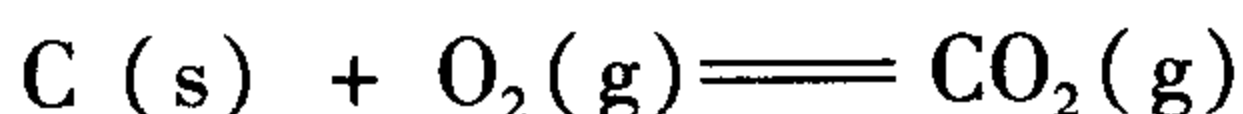
计算在同样条件下, 反应  $4\text{NH}_3(\text{g}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{N}_2(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $\Delta H^\ominus$ 。

5. 已知反应



在不查  $\Delta_f H_m^\ominus$  数据的前提下, 计算  $\text{CuO}(\text{s})$  的  $\Delta_f H_m^\ominus$ 。

6. 在高温炉炼铁, 主要反应有

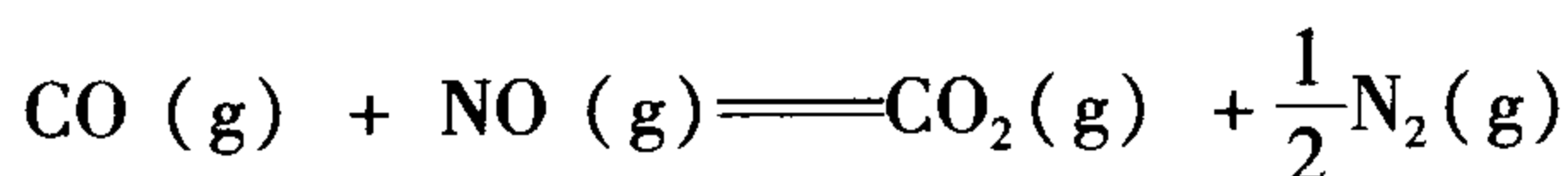


(1) 分别计算各反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  和各反应  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  值之和。

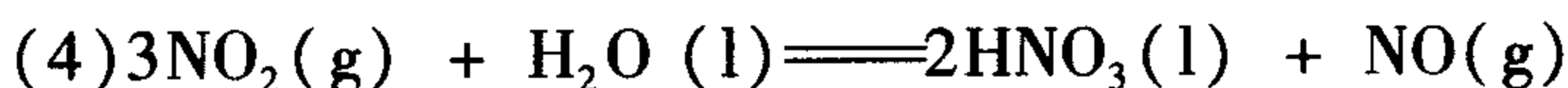
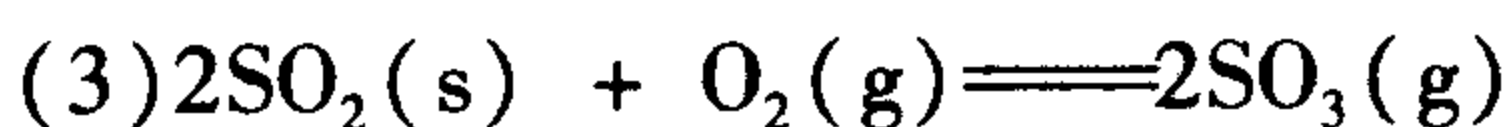
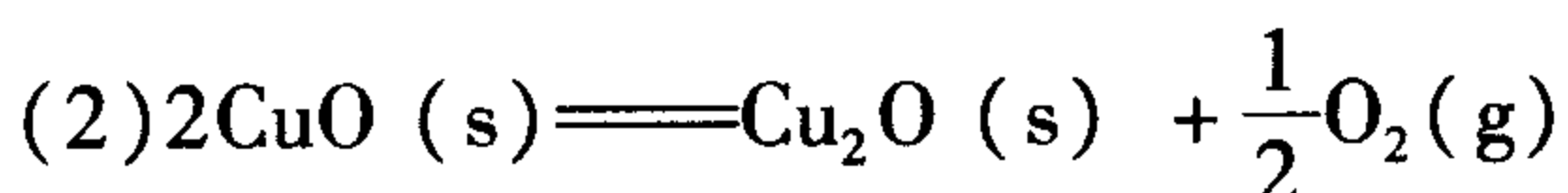
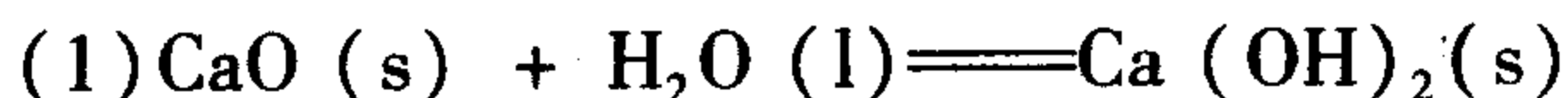
(2) 将上列三个反应式合并成一个总反应方程式, 应用各物质在 298.15 K 时的  $\Delta_f H_m^\ominus$  数据计算总反应的反应热, 并与 (1) 计算结果比较, 作出结论。

7. 葡萄糖 ( $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) 和硬脂酸 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ ) 在体内完全氧化时, 反应标准摩尔焓变分别是  $-2820 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-11381 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试讨论动物淀粉 (以葡萄糖为单体形成的高分子化合物) 和脂肪酸, 哪一种是更有效的体内能量储备形式?

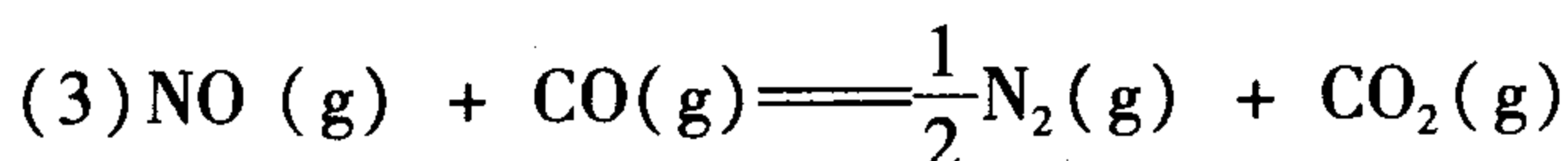
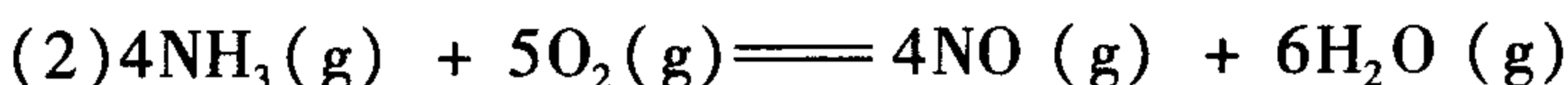
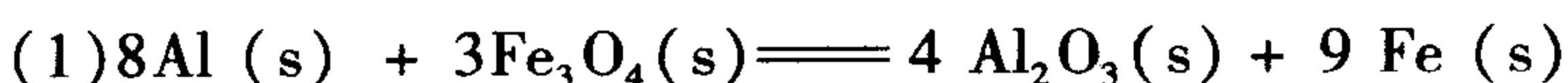
8. 计算下列反应在 298.15 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ , 并用这些数据讨论利用该反应净化汽车尾气中 NO 和 CO 的可能性。



9. 计算下列反应的  $\Delta_r H_m^\ominus$  和  $\Delta_r S_m^\ominus$ 。



10. 计算下列反应在 298.15 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并判断反应能否自发向右进行。



11.  $\text{SO}_3$  分解反应为

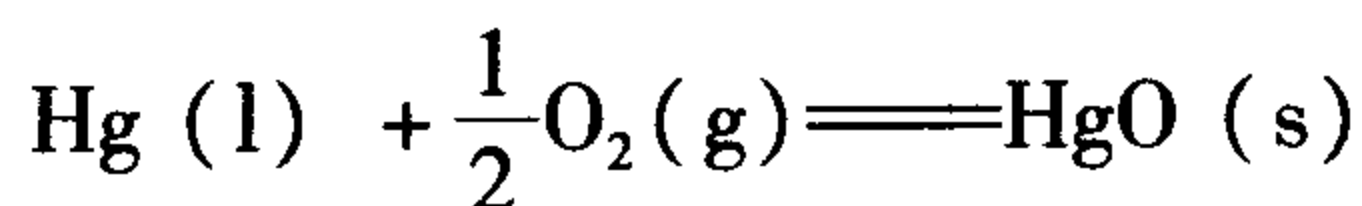


(1) 计算 25 °C 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 说明反应能否自发进行?

(2) 估计该反应  $\Delta_r S_m^\ominus$  的符号。

(3) 计算标准态下反应自发进行的温度。

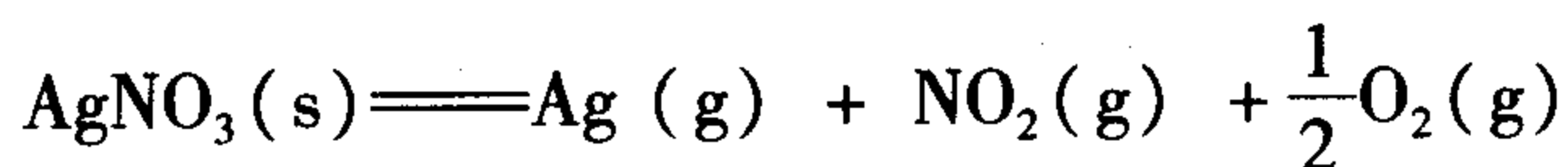
12. 分别计算反应



在 25 °C、600 °C 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并根据计算结果说明  $\text{HgO}(\text{s})$  的热稳定性。

13. 计算反应  $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$  在标准态下自发进行时的最高温度。

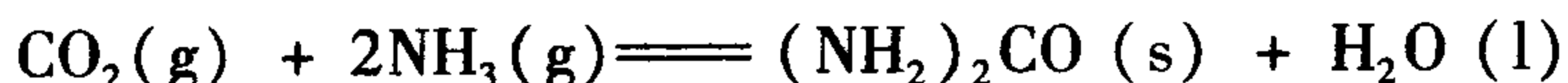
14.  $\text{AgNO}_3$  的分解反应为



(1) 计算标准态下  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  分解的温度。

(2) 防止  $\text{AgNO}_3(\text{s})$  分解应采取什么措施?

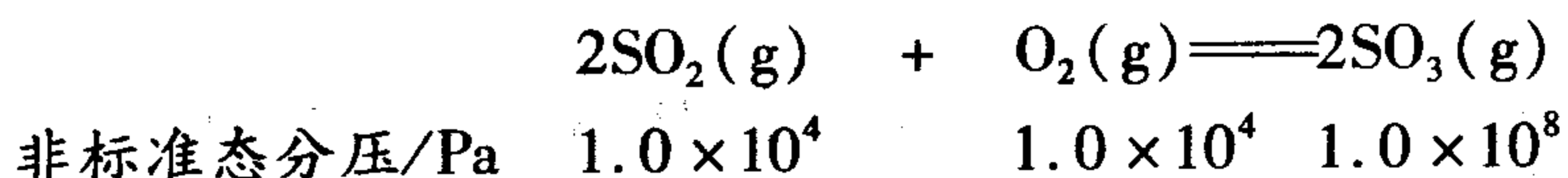
15. 对于生命起源问题, 有人提出最初植物或者动物的复杂分子是由简单分子自动形成的。例如, 尿素( $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ )的生成可用如下反应方程式表示:



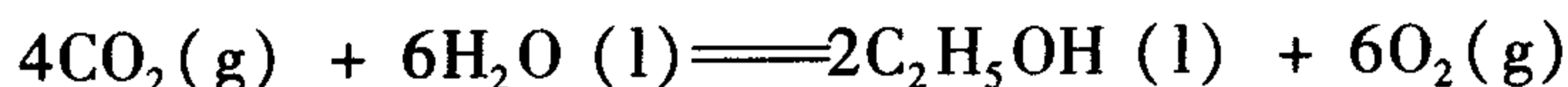
(1) 计算上述反应在 298.15 K 时的  $\Delta_r G_m^\ominus$ , 并说明在 298.15 K、标准态下能否自动进行?

(2) 在标准态下, 最高温度为何值时, 反应就不再自动进行了?

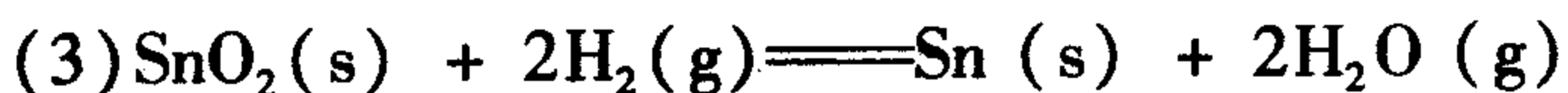
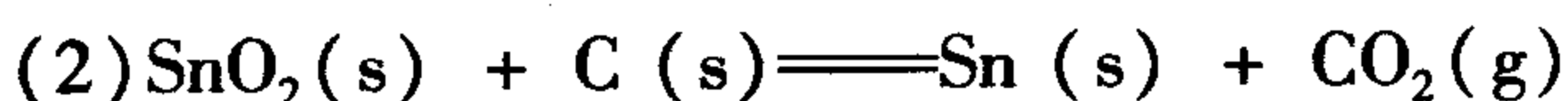
16. 计算下列反应在 723 K 和某非标准态下的  $\Delta_r G_m$ , 并判断该反应自发进行的方向。



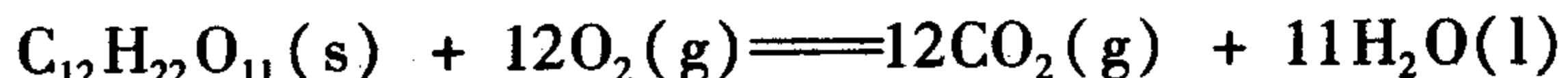
17. 通过计算说明在标准态下用以下反应合成酒精的可能性。



18. 由锡石( $\text{SnO}_2$ )冶炼制金属锡( $\text{Sn}$ )有以下三种方法, 请从热力学原理讨论应推荐哪一种方法。实际上又应用什么方法更好? 为什么?



19. 糖代谢的总反应为



已知  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -5650 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -5790 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 如果只有 30 % 的摩尔吉布斯自由能变转化为非体积功, 试计算 1 mol 糖在体温(310 K)进行代谢时可以得到的非体积功。

(2) 一体重为 70 kg 的人应该吃多少摩尔糖, 才能获得登上高度为 2.0 km 的高山所需的能量?

## 第三章 化学反应的速率和限度

### ◎学习要点

1. 反应速率的定义及表示。
2. 活化分子、活化能、基元反应、复合反应等基本概念。活化能决定化学反应速率。
3. 用碰撞理论定性解释浓度(压力)、温度、催化剂对反应速率的影响。
4. 定量解释浓度、温度对反应速率的影响。
  - (1) 质量作用定律的含义、数学表达式及应用范围。
  - (2) 阿仑尼乌斯公式:  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  或  $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$ 。
5. 化学平衡的特征:  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ , 动态平衡, 有条件的、相对的、暂时的平衡。
6. 实验平衡常数和标准平衡常数。平衡常数是表明化学反应限度的一种特征常数, 与温度有关, 与浓度和压力无关。
  - (1) 浓度平衡常数( $K_c$ )、分压平衡常数( $K_p$ )的表示, 二者之间的关系为:  $K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$ 。
  - (2) 标准平衡常数的表示, 例如
$$\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$$
$$K^\ominus = \frac{[c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus] \cdot [p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2}$$
7. 多重平衡规则及其应用。
8. 平衡转化率( $\alpha$ )以及平衡转化率与平衡常数的比较。
$$\alpha = \frac{\text{某反应物起始浓度} - \text{某反应物平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}} \times 100\%$$
9. 平衡常数的计算: 由平衡浓度和转化率进行计算; 由多重平衡规则进行计算; 由热力学函数进行计算。
10. 利用平衡常数进行化学平衡的有关计算。
11. 平衡移动原理: 当体系达到平衡后, 若改变平衡状态的任一条件(如浓度、压力、温度), 平衡就向着能减弱其改变的方向移动。

任何一个化学反应都涉及两方面的问题:一个是反应进行的方向和限度的问题,它属于化学热力学研究的范畴;另一个是反应进行的速率问题,这是化学动力学研究的课题。它们之间既有区别又有联系。热力学只研究化学反应中的能量转化,预示某一化学反应能否进行,以及进行的限度如何?但它不能告诉我们化学反应进行的速率。有些化学反应进行的趋势很大,但速率太慢,以至于长久也觉察不出有反应的迹象。例如,常温下将氢气、氧气放在同一容器中,长久也觉察不出有水生成。因此,一个化学反应能否实现,或有无实用价值,要从化学热力学和化学动力学两方面来讨论。这两方面问题的讨论,对理论研究和实际生产都有重要意义。

本章主要讨论化学反应的速率、方向和限度三大问题,重点介绍化学平衡及化学平衡移动的有关计算。

## 第一节 化学反应速率

### 一、化学反应速率的定义及表示方法

#### (一) 传统的定义

为比较化学反应进行的快慢,引入化学反应速率的概念。化学反应速率是指在一定条件下,某化学反应的反应物转变为生成物的速率。对于均匀体系的恒容反应来说,通常以单位时间内某一反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示,而且习惯取正值。反应速率用符号  $v$  来表示,单位是  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

例如,在给定条件下,氮气和氢气在密闭容器中合成氨,各物质浓度的变化如下

	$\text{N}_2$	$+ 3\text{H}_2$	$\rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.0	3.0	0
2 s 后浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.8	2.4	0.4

该反应的速率既可用反应物  $\text{N}_2$  或  $\text{H}_2$  的浓度变化来表示,也可以用生成物  $\text{NH}_3$  的浓度变化来表示。

$$\begin{aligned}\bar{v}(\text{N}_2) &= -\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = -\frac{(0.8 - 1.0) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ s}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bar{v}(\text{H}_2) &= -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} = -\frac{(2.4 - 3.0) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ s}} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \\ \bar{v}(\text{NH}_3) &= \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t} = \frac{(0.4 - 0) \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2 \text{ s}} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

式中: $\Delta t$  表示反应的时间; $\Delta c(\text{N}_2)$ 、 $\Delta c(\text{H}_2)$ 、 $\Delta c(\text{NH}_3)$  分别表示  $\Delta t$  时间内反应物  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  和生成物  $\text{NH}_3$  的浓度变化。

显然,在这里  $\bar{v}(\text{N}_2) : \bar{v}(\text{H}_2) : \bar{v}(\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2$ , 即它们之间的比值为反应方程式中相应物质分子式前的系数比。

以上介绍的是在  $\Delta t$  时间内的平均速率,其瞬间(即  $\Delta t \rightarrow 0$ ) 的反应速率,称为瞬时速率,例如

$$v(\text{NH}_3) = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t} = \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt}$$

可见,同一反应的反应速率,按照传统的定义,当以系统中不同物质表示时,其数值可能有所不同。

## (二) 用反应进度定义的反应速率

根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)推荐,反应速率定义为:单位体积内反应进度随时间的变化率,即

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} \quad (3-1)$$

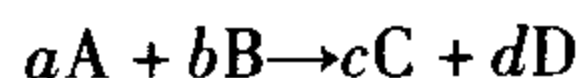
式中: $V$ 为体系的体积。将  $d\xi = \nu_B^{-1} dn_B$  代入式(3-1),得

$$v = \frac{1}{V} \cdot \left( \frac{\nu_B^{-1} dn_B}{dt} \right) = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dn_B}{Vdt}$$

对于恒容反应, $V$ 不变,令  $dn_B/V = dc_B$ ,得

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$

对于反应



$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{a} \cdot \frac{dc(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \cdot \frac{dc(B)}{dt} = \frac{1}{c} \cdot \frac{dc(C)}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dc(D)}{dt}$$

可见,用反应进度定义的反应速率的量值与物质的选择无关,也就是一个反应只有一个反应速率值,但与计量数有关。因此在表示反应速率时,必须写明相应的化学计量方程式。

## 二、化学反应速率理论

自1889年阿仑尼乌斯提出活化分子、活化能之后,在气体分子运动论和分子结构知识的基础上,逐渐形成两种主要的反应速率理论:碰撞理论和过渡状态理论。

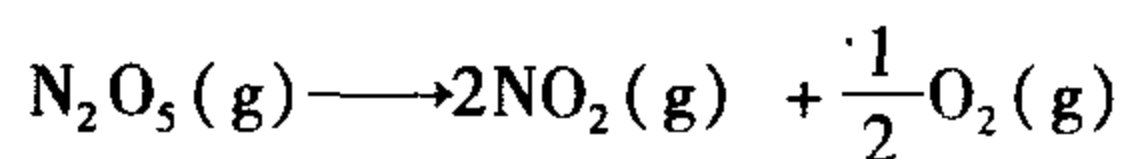
### (一) 分子碰撞理论

1918年,路易斯(G. N. Lewis)运用气体分子运动论的研究成果,提出了反应速率的碰撞理论。

碰撞理论认为,物质之间发生化学反应的必要条件是反应物分子(或原子、离子)之间必须发生碰撞。如果反应物分子之间互不碰撞,那就谈不上发生反应。然而,是不是反应物分子之间的每一次碰撞都能发生反应?根据气体分子运动论的理论计算表明,单位时间内分子间的碰撞次数很大,如标准状况下,每秒每升体积分子间的碰撞可高达  $10^{32}$  次或更多。碰撞次数如此之大,显然不可能每次碰撞都发生化学反应,否则反应瞬间就能完成(如不考虑其他因素,碰撞频率为  $10^{32} \text{ L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ,反应速率为  $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )。实际上,在无数次的碰撞中,只有极少数分子间碰撞才能发生化学反应。能够发生化学反应的碰撞称为有效碰撞。分子发生有效碰撞所必须具备的最低能量,称为临界能或阈能( $E_c$ )。能量大于或等于临界能的分子称为活化分子;能量低于临界能的分子称为非活化分子或普通分子。活化分子具有的平均能量( $\bar{E}^*$ )与反应物分子的平均能量( $\bar{E}$ )之差称为反应

的活化能( $E_a$ ), 即  $E_a = \bar{E}^* - \bar{E}$ 。

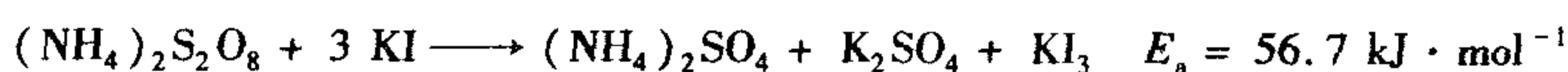
例如,  $\text{N}_2\text{O}_5$  的分解反应



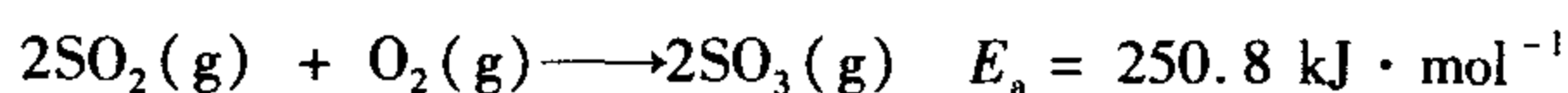
325 K 时,  $\text{N}_2\text{O}_5$  的  $\bar{E}^* = 106.13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\bar{E} = 4.03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$E_a = \bar{E}^* - \bar{E} = (106.13 - 4.03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 102.10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

每一个反应都有其特定的活化能。 $E_a$  可以通过实验测出, 故属经验活化能。大多数化学反应的活化能在  $60 \sim 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。活化能小于  $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应, 活化分子百分数大, 有效碰撞次数多, 反应速率很大, 可瞬间进行, 如酸碱中和反应等; 活化能大于  $420 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的反应, 其反应速率则很小。例如



活化能较小, 反应速率较大。



活化能较大, 反应速率较小。

可见, 反应的活化能是决定化学反应速率大小的重要因素。反应活化能越小, 反应速率越大; 否则, 反之。

## (二) 过渡状态理论

碰撞理论直观地说明了反应速率  $v$  与活化能  $E_a$  的关系, 但没有从分子内部原子重新组合的角度去揭示活化能的物理意义。随着人们对原子分子内部结构认识的深入, 1935 年, 艾林(H. Eyring)在量子力学和统计力学的基础上提出了过渡状态理论。

过渡状态理论认为, 化学反应不只是通过反应物分子之间简单碰撞就能完成的, 而是在碰撞后先要经过一个中间的过渡状态, 即首先形成一个活性基团(活化配合物), 然后再分解为产物。例如  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  的反应中, 当  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  的活化分子碰撞之后, 就形成了一种活化配合物  $[\text{ONOCO}]$ , 如图 3-1 所示。

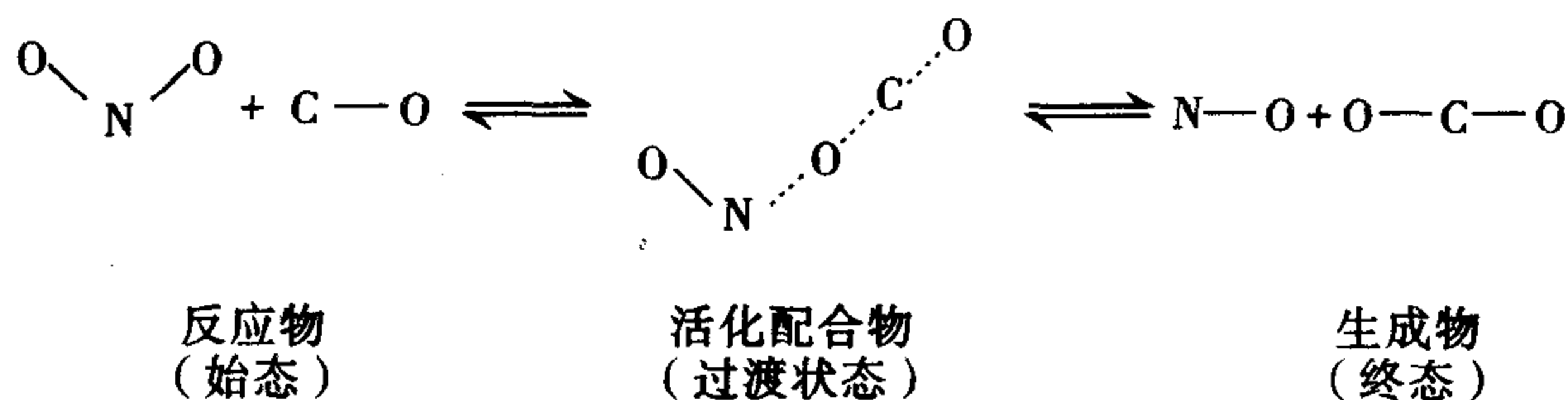


图 3-1  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  的反应过程

活化配合物中的价键结构处于原有化学键被削弱、新化学键正在形成的一种过渡状态, 其势能较高, 极不稳定, 因此活化配合物一经形成就极易分解。它既可立即分解为产物( $\text{NO} + \text{CO}_2$ ), 也可立即分解为原反应物( $\text{NO}_2 + \text{CO}$ )。反应过程中系统能量变化如图 3-2 所示。

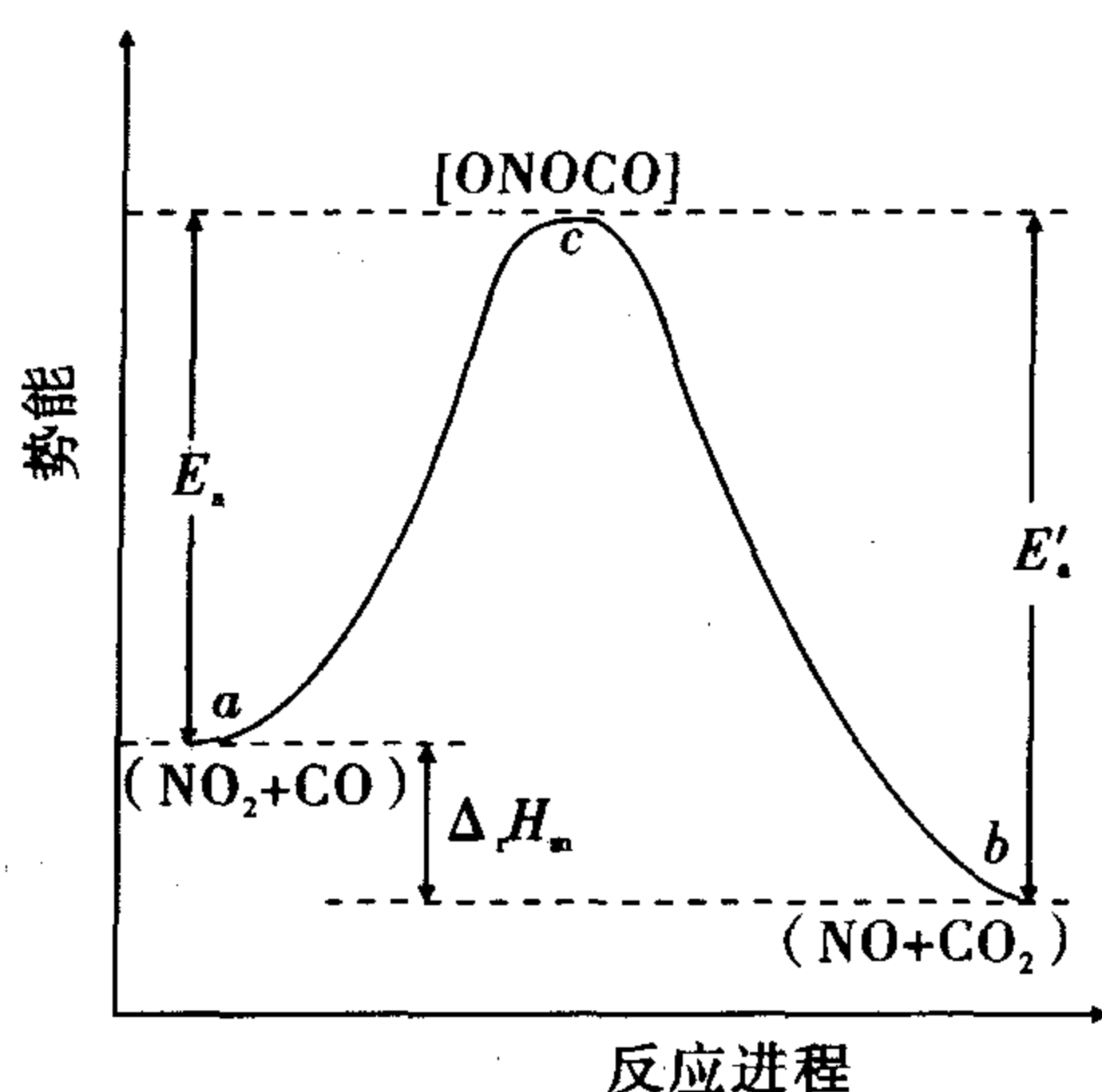


图 3-2 反应过程中势能变化示意图

图 3-2 中,  $c$  点表示基态活化配合物  $[\text{ONOCO}]$  的势能,  $a$  点表示反应物  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  分子的平均势能,  $b$  点表示生成物  $\text{NO}$  和  $\text{CO}_2$  分子的平均势能。在反应历程中  $\text{NO}_2$  和  $\text{CO}$  分子必须越过势能垒才能经由活化配合物  $[\text{ONOCO}]$  生成  $\text{NO}$  和  $\text{CO}_2$  分子。

图 3-2 中, 反应物分子的平均势能与活化配合物的势能之差为正反应的活化能  $E_a$ , 生成物分子的平均势能与活化配合物的势能之差为逆反应的活化能  $E_b'$ , 在过渡状态理论中, 活化能的实质为反应进行所必须克服的势能垒。由此可见, 过渡状态理论中活化能的定义与分子碰撞理论不同, 但其含义实质上是一致的。

过渡状态理论为认识化学反应奠定了理论基础。在过去的几十年里, 化学家们一直在通过各种方法试图直接观察到过渡态, 以求对化学反应有一个全面深入的理解。20 世纪 50 年代, 科学家们用快速动力学方法, 可分辨出千分之一秒 (ms) 的化学中间体。60 年代, 又采用了分子束技术来探讨分子碰撞的动态过程, 实现了单个分子碰撞过程的研究, 但仍只是停留在对成分进行分析的水平上。70 年代末, 将激光技术和分子束技术相结合用于研究化学反应的过程。80 年代中期, 将超短激光脉冲和分子束技术相结合制成了分子“照相机”, 其分辨率可达 6 fs (飞秒)<sup>①</sup>, 大大小于分子的振动周期, 使得跟踪化学反应的过程成为了现实。人们终于可以直接观察到过渡态, 并以此为基础, 形成了一门新的学科——飞秒化学。它是以飞秒为时标来研究化学反应的过程, 对研究化学键的断裂和形成是非常有用的。例如,  $\text{C}_2\text{I}_2\text{F}_4$  分子中有两个相同的  $\text{C—I}$  键, 但在进行化学反应的过程中,  $\text{C—I}$  键的断裂却是分步进行的, 通过飞秒化学对化学反应的探究可以得到证实。研究表明, 第一个  $\text{C—I}$  键在不到 0.5 ps (皮秒)<sup>②</sup> 时间内断裂, 而第二个  $\text{C—I}$  键则需要 50 ps 以上的时间才能断裂。由此可见, 飞秒化学的产生和发展是人们真正从微观层次上研究化学的过程, 更新、深化和丰富了人们对化学反应过程的认识, 从而达到有效地控制化学反应, 并能通过激光对分子进行选键分解 (即分子剪裁)。

① 1 fs =  $10^{-15}$  s

② 1 ps =  $10^{-12}$  s

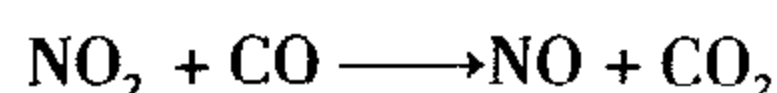
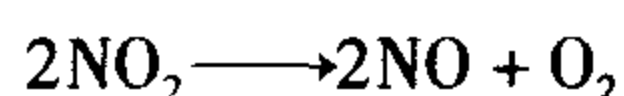
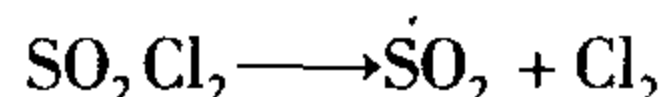
### 三、影响化学反应速率的因素

化学反应速率的快慢,首先取决于反应物的内在因素,即反应活化能的大小。其次还与反应物的浓度(或压力)、温度和催化剂等外界条件有关。

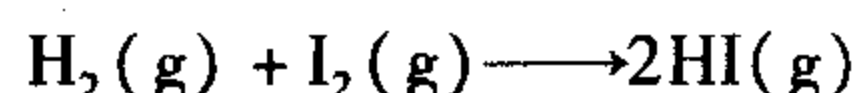
#### (一) 浓度(或压力)对化学反应速率的影响

1. 基元反应与复合反应 化学反应方程式只表明哪些反应物参加反应了,并生成什么产物,以及反应物与产物之间的计量关系,但它并不能说明化学反应进行的具体途径。化学反应进行时所经历的具体途径称为反应机理(历程)。根据反应机理不同,可将化学反应分为基元反应和复合反应。

反应物分子一步直接转化为产物的反应称为基元反应。例如



然而绝大多数的化学反应并不是简单地一步就能完成的,而往往是经过若干步骤(即通过若干个基元反应)才能完成的。这类包含两个或两个以上基元反应的复杂反应,称为复合反应。例如  $\text{HI}(\text{g})$  的合成反应



一般认为是分两步进行的复合反应:



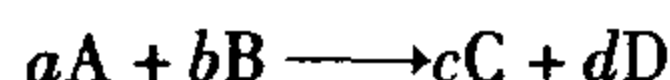
其中,每一步均为一个基元反应。判断一个化学反应是基元反应还是复合反应,并不能根据化学方程式来判断,必须通过实验测定。

在复合反应中,各步反应的反应速率并不相同,其中速率最慢的步骤决定了复合反应的反应速率。在复合反应中,速率最慢的步骤称为复合反应的控制速率步骤。

2. 质量作用定律 当其他条件一定时,反应物浓度越大,化学反应的速率越快。反应物浓度对反应速率的影响可用反应速率理论来定性解释:在一定温度下,活化分子占反应物分子总数的分数是一定的,增加反应物浓度时,单位体积内的活化分子数也相应增大。活化分子总数增大,有效碰撞次数增多,因此化学反应速率加快。

对于有气体参加的化学反应,增大体系的压力,单位体积内反应物分子数增多,活化分子总数也相应增多,因此,化学反应速率也加快。

对于任一基元反应



大量化学实验已总结出基元反应的反应速率与反应物浓度间的定量关系为:在一定温度下,其反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度的幂次在数值上正好等于基元反应中反应物化学式前的系数。这一定律称为质量作用定律。其数学表示式为

$$v = kc^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B}) \quad (3-2)$$

式中: $v$  为反应的瞬时速率;物质的浓度为瞬时浓度; $k$  称为反应速率常数。式(3-2)称

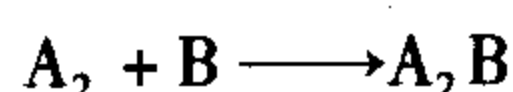
为经验速率方程。

一定温度下,不同反应的  $k$  值往往不同。对同一个反应来说,  $k$  值与反应物浓度、分压无关,只与反应的性质、温度及催化剂等因素有关。 $k$  值越大,表明给定条件下的反应速率越大。

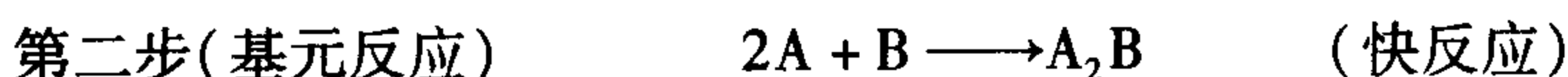
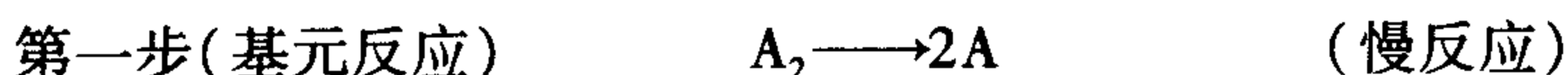
式(3-2)中,各浓度项的幂次的总和( $a+b$ )称为反应的反应级数。 $a$  和  $b$  分别称为反应物 A 和反应物 B 的分级数。

应用质量作用定律时应注意以下几个问题。

(1)质量作用定律只适用于基元反应(包括复合反应中的每一步基元反应)。例如



该反应分两步进行:



在上述两步反应中,第一步反应进行得最慢,是总反应速率的控制步骤,它的速率方程即为总反应的速率方程。因此该复合反应的速率方程为

$$v = k c(A_2)$$

对于复合反应来说,一般不能根据总反应方程式直接书写速率方程,复合反应的速率方程要通过实验才能确定。

(2)稀溶液中溶剂参加的化学反应,溶剂的浓度不必列入速率方程中。在稀溶液中,溶剂的量很大,在整个反应过程中,溶剂量变化甚微,因此溶剂的浓度可近似地看作常数而合并到速率常数项中。例如蔗糖稀溶液中,蔗糖水解为葡萄糖和果糖的反应



根据质量作用定律

$$v = k' c(C_{12}H_{22}O_{11}) \cdot c(H_2O)$$

令  $k = k' c(H_2O)$ , 可得

$$v = k c(C_{12}H_{22}O_{11})$$

(3)固体或纯液体参加的化学反应,如果它们不溶于其他反应介质,则不存在“浓度”的概念。这是因为固体或纯液体的浓度(相当于密度)是固定不变的,所以不必把它们的“浓度”列入速率方程式中,可视为常数而合并到速率常数项中。

## (二)温度对化学反应速率的影响

温度对化学反应速率的影响比较复杂。但一般来说,升高温度可以增大反应速率。例如氢气和氧气化合成水的反应,在常温下氢气和氧气作用极慢,几乎察觉不到有水生成,但当温度升到 873 K 时,反应速率急剧增大,以至发生爆炸。碳在常温下与空气作用非常缓慢,但加热到高温时会剧烈燃烧。

1884 年,荷兰人范特霍夫(J. H. Van't Hoff)根据实验结果归纳出一条近似规则:对一般反应来说,在反应物浓度(或分压)相同的情况下,温度每升高 10 K,反应速率一般增加 2~4 倍。这一规则称为范特霍夫规则,可用温度因子(系数) $\gamma$  表示,即

$$\gamma = \frac{v(T+10\text{ K})}{v(T)} = \frac{k(T+10\text{ K})}{k(T)} = 2 \sim 4$$

升高温度之所以能够增加反应速率,一方面是由于温度升高,反应物分子的运动速率加快,从而增加了反应物分子间的碰撞次数,更重要的是升高温度使一些能量较低的反应物分子吸收能量成为活化分子,增大了活化分子的百分数,使单位时间内有效碰撞次数显著增大,导致反应速率成倍增大。

1889年,瑞典人阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)总结了大量实验事实,归纳出反应速率常数和反应温度之间的定量关系,提出了一个经验公式

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

或

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3-3)$$

式中: $T$ 为热力学温度; $R$ 为摩尔气体常数; $E_a$ 为给定反应的活化能; $A$ 为反应的特征常数,称为“指前因子”或“频率因子”。

式(3-3)称为阿仑尼乌斯公式,它较好地反映了速率常数 $k$ 随温度变化的关系。由于 $k$ 值与 $T$ 之间呈指数关系,所以,即使温度 $T$ 作微小的变化也会使 $k$ 值发生较大的变化,从而体现了温度对反应速率的显著影响。

### (三) 催化剂对化学反应速率的影响

对于一般的化学反应,可以通过增大反应物浓度或升高温度的办法来提高反应速率。但是对某些化学反应,即使在高温下,反应速率仍较慢。另外,有些反应升高温度常常会引起某些副反应的发生或加速副反应的进行(尤其是对有机反应),也可能使放热的主反应进行的程度降低,因此,在这些情况下采用升高温度的方法以加大反应速率,就受到了限制。如果采用催化剂,则可以有效地增大反应速率。

催化剂是那些能显著改变反应速率,而其本身的组成、质量和化学性质在反应前后都保持不变的物质。催化剂又可分为两类:一类是能加速反应速率的称为正催化剂,例如合成氨生产中使用的铁、硫酸生产中使用的 $V_2O_5$ 以及促进生物体化学反应的各种酶(如淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶)等均为正催化剂;一类是能减慢反应速率的称为负催化剂,例如减慢金属腐蚀的缓蚀剂,防止橡胶、塑料老化的防老剂等均为负催化剂。但是通常所说的催化剂一般是指正催化剂。

催化剂之所以能显著增大化学反应速率,是由于催化剂参加了化学反应,生成了中间化合物,改变了反应途径,降低了反应的活化能,从而使更多的反应物分子成为活化分子,导致反应速率显著增大。

图3-3形象地表示了有催化剂存在时,由于改变了反应途径,使反应沿着活化能低的途径进行,因而加快了反应速率。

催化剂在反应前后质量和化学性质虽然没有改变,但由于它参与了反应,所以它的物理性质往往发生改变。例如,有些球形催化剂经使用后变成粉状;氯酸钾分解过程中使用的 $MnO_2$ 晶体会丧失自己的晶体结构而变成粉末状。

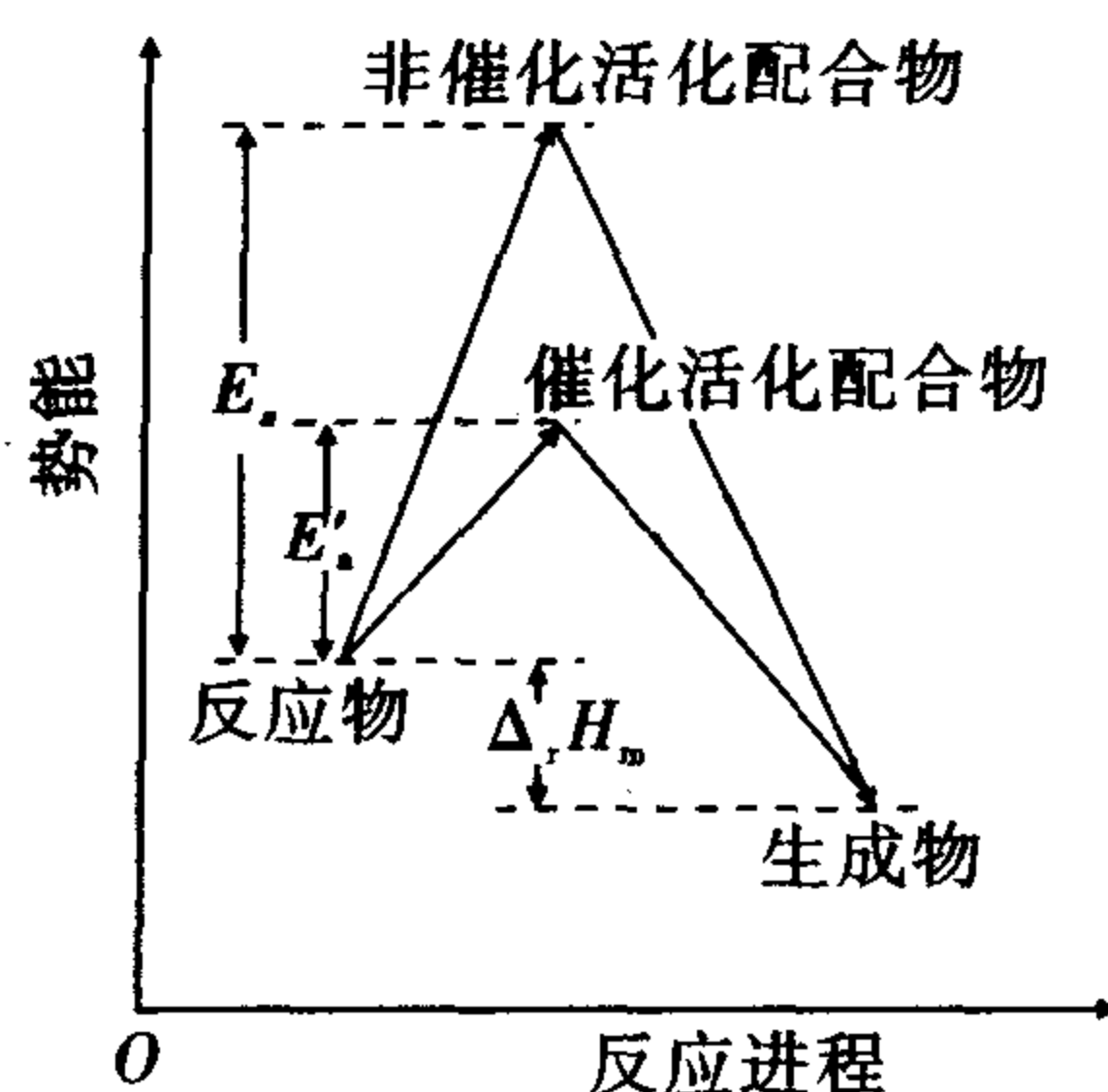


图 3-3 催化剂改变放热反应活化能示意图

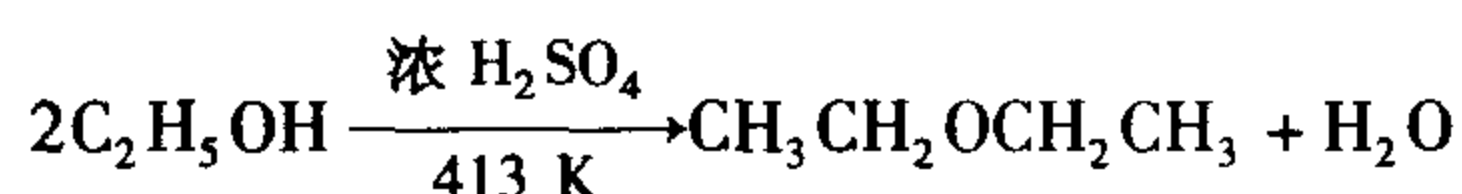
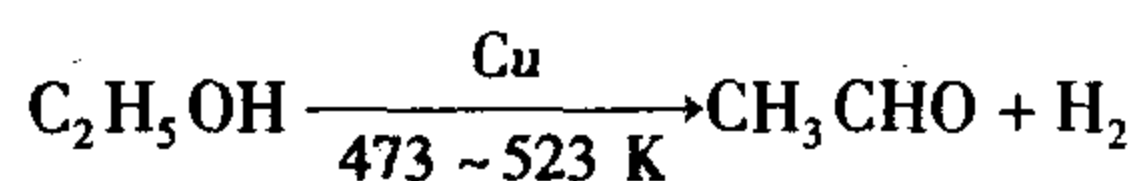
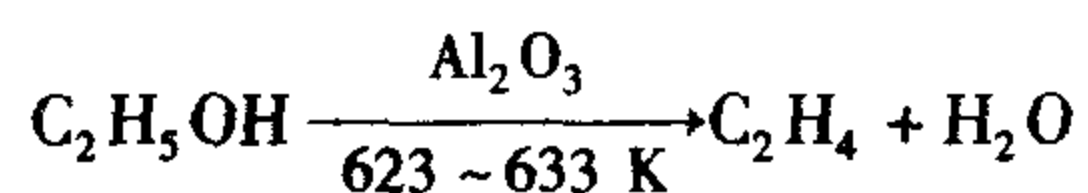
需要注意以下几点。

1. 催化剂只能通过改变反应途径来改变反应的速率,但不能改变反应的焓变( $\Delta_r H_m$ )、方向和限度( $\Delta_r G_m$ )。也就是说,它不改变反应物与生成物的相对能量,不管有无催化剂,反应过程中体系的始终态是相同的。对于热力学预言不能发生的反应,使用任何催化剂都是徒劳的。

2. 在反应速率方程式中,催化剂对反应速率的影响体现在反应速率常数( $k$ )内。对于确定的反应而言,在一定温度下,使用不同的催化剂有不同的 $k$ 值,故 $v$ 随之改变。

3. 对同一可逆反应,催化剂同等程度地降低正、逆反应的活化能。

4. 催化剂具有选择性。这表现在不同的反应要用不同的催化剂,例如, $\text{SO}_2$ 的氧化需用 Pt 或  $\text{V}_2\text{O}_5$  作催化剂,而乙烯的氧化则要用 Ag 作催化剂。催化剂的选择性还表现在同样的反应物可能有许多平行反应时,如果选用不同的催化剂,可增大工业上所需要的某个反应的速率,同时对其他不需要的反应加以抑制。例如乙醇的热分解反应,使用不同的催化剂可以得到不同的产物。



催化剂在现代化学、化工生产中占有极其重要的地位。据统计,化工生产中约有 85% 的化学反应需要使用催化剂。尤其在当前大型化工、石油化学工业中,许多化学反应在找到了优良的催化剂后才应用于实际生产中。在生命过程中催化剂也起着重要的作用,生物体中进行的各种化学反应如食物的消化、细胞的合成等几乎都是在酶的催化作用下进行的。

酶是一种特殊的生物催化剂,它是具有催化作用的蛋白质,存在于动物、植物和微生物中。与一般非生物催化剂相比,具有以下几个显著特点。

(1) 高度的选择性 酶对所作用的反应物有高度选择性,一种酶通常只能催化一种特定的反应。

(2)高度的催化活性 酶的催化活性非常高,对于同一反应来说,酶的催化能力比一般非生物催化剂可高出  $10^6 \sim 10^{13}$  倍。例如,过氧化氢酶催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解为  $\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的效率是  $\text{Fe}^{3+}$  催化的  $10^{10}$  倍。由于过氧化氢酶的高效催化作用,可保证  $\text{H}_2\text{O}_2$  不在体内积蓄,从而对机体起到保护作用。

(3)温和的催化条件 酶在常温常压下即具有良好的催化作用,人体中各种酶的最适宜温度为  $37^\circ\text{C}$ ,温度过高会引起酶变性,失去催化活性。

(4)特殊的 pH 酶只能在一定的 pH 范围内发挥作用,如果 pH 偏离这个范围,酶的活性就会降低,甚至完全丧失。

对于多相反应,由于反应在相与相间的界面上进行,因此,反应速率除了以上讨论的浓度(或压力)、温度、催化剂外,还与反应物接触面积大小及接触机会的多少有关,因此在化工生产中,常采用适当方法来增加反应物分子之间的相互接触机会。例如,化工生产中往往把固态物质破碎成颗粒或研磨成粉末;将液态物质淋洒成线流、滴流或喷成雾状;使气态物质成为气泡以及在反应过程中采用搅拌、振荡、鼓风等方法,增加反应物的碰撞频率并使生成物及时脱离反应界面。但是,对于一些破坏性的反应,例如面粉厂中易发生的“尘炸”反应(大量飘逸在厂房内的粉尘与空气充分混合,遇火燃烧、爆炸),则务必要严防粉尘扩散,并且在车间安设防尘、防火、防爆装置。

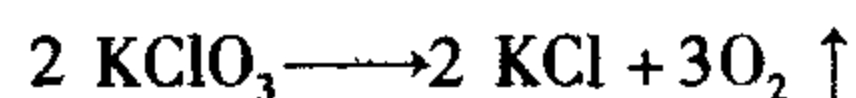
此外,超声波、激光以及高能射线的作用,也可能影响某些化学反应的反应速率。

## 第二节 化学平衡

我们不仅要知道化学反应进行的快慢,还要了解在一定条件下化学反应可能进行的限度,这就涉及到化学平衡的问题。

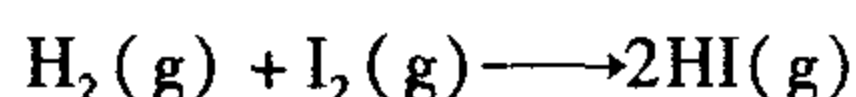
### 一、可逆反应与化学平衡

在众多的化学反应中,仅有少数反应能进行“到底”,反应物几乎全部转变为产物。例如

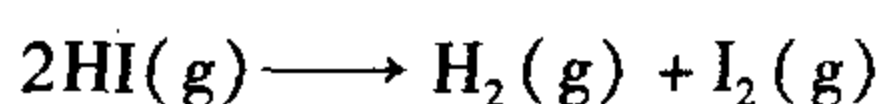


这种几乎能进行到底的反应称为不可逆反应。

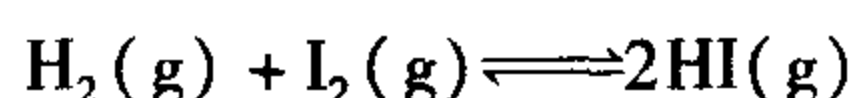
但是,对于绝大多数的化学反应来说,反应都是可逆的,可逆性是化学反应的普遍特征。例如,在密闭容器中充入  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{I}_2(\text{g})$ ,在一定温度下发生反应生成  $\text{HI}(\text{g})$ 。



而在另一密闭容器中充入  $\text{HI}(\text{g})$ ,在相同条件下,它也能分解为  $\text{H}_2(\text{g})$  和  $\text{I}_2(\text{g})$ 。



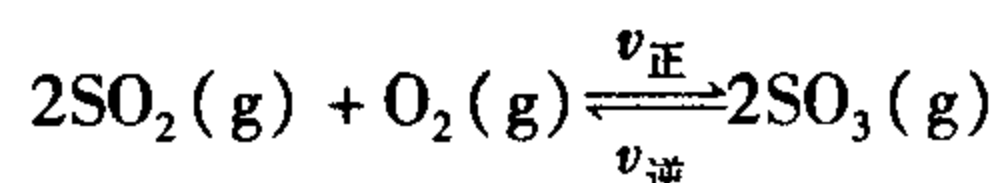
这种在同一条件下能同时向两个相反方向进行的化学反应称为可逆反应。为了表示反应的可逆性,在化学方程式中用符号“ $\rightleftharpoons$ ”表示。上述两反应可写成



在可逆反应中,将从左向右进行的反应称为正反应,从右向左进行的反应称为逆

反应。

对于任何一个可逆反应,例如  $\text{SO}_2$  与  $\text{O}_2$  的反应,在一定条件下于密闭容器内进行。



当反应开始时,  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的浓度较大,而  $\text{SO}_3$  浓度几乎为零,因此正反应速率( $v_{\text{正}}$ )较大,而  $\text{SO}_3$  分解为  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的逆反应速率( $v_{\text{逆}}$ )几乎为零。随着反应的进行,反应物  $\text{SO}_2$  和  $\text{O}_2$  的浓度逐渐减小,  $v_{\text{正}}$  不断降低;生成物  $\text{SO}_3$  的浓度逐渐增大,  $v_{\text{逆}}$  不断升高,如图 3-4 所示。当反应进行到一定程度后,正反应速率和逆反应速率相等,即  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,此时反应物和生成物的浓度不再随时间而改变,反应达到了极限。这时反应体系所处的状态称为化学平衡状态。同样,若反应从  $\text{SO}_3$  开始,最终同样可以达到化学平衡状态。

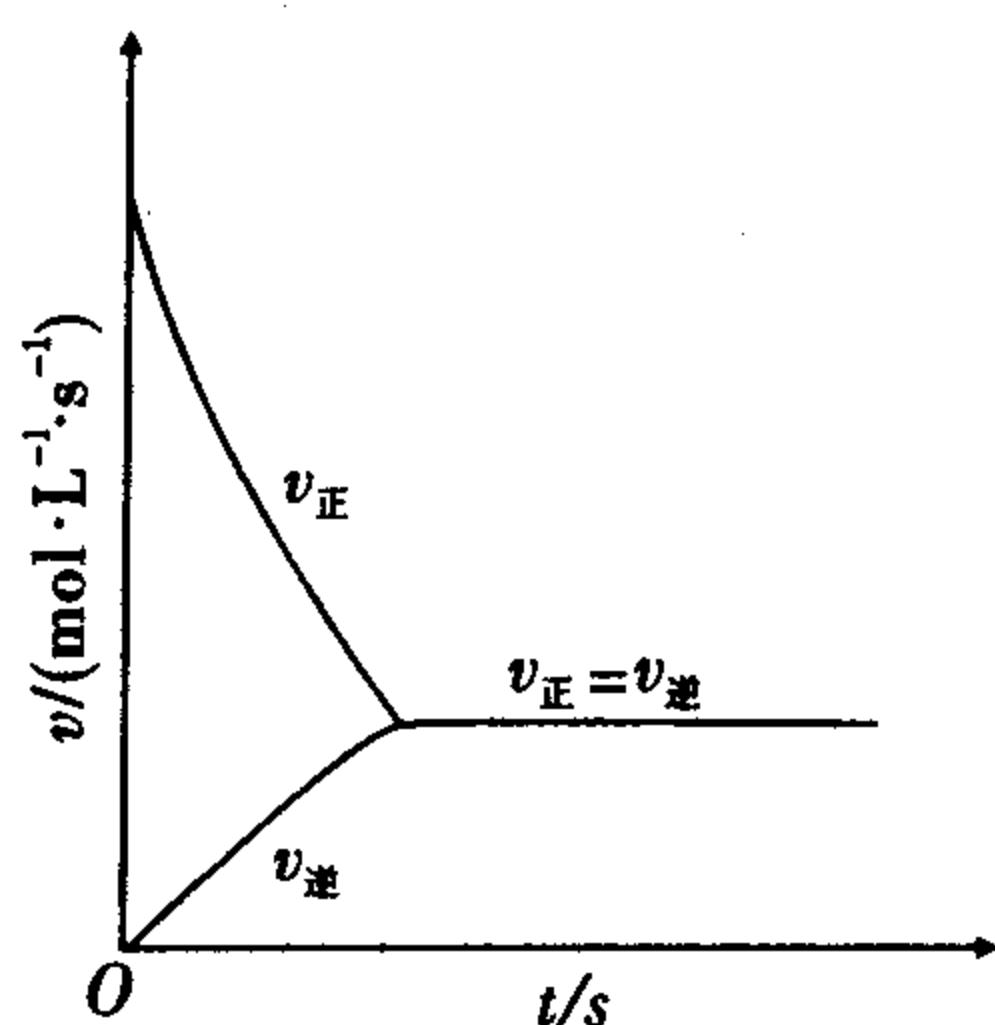


图 3-4 可逆反应的反应速率变化示意图

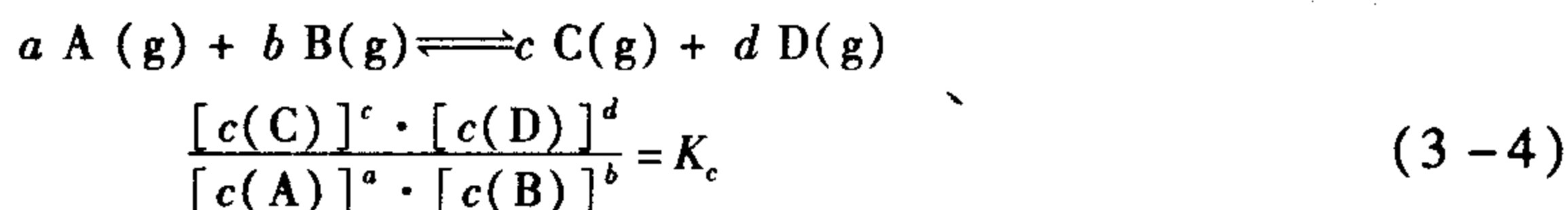
化学平衡状态具有以下几个特征。

1. 化学平衡最主要的特征是可逆反应的正、逆反应速率相等( $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ )。因此可逆反应达平衡后,只要外界条件不变,反应体系中各物质的量将不随时间而变。
2. 化学平衡是一种动态平衡。在反应体系达平衡后,表面上看反应似乎是“停止”了,但实际上正、逆反应仍在进行,只是由于  $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ,单位时间内各物质(生成物或反应物)的生成量和消耗量相等,所以,总的结果是各物质的浓度都保持不变。
3. 化学平衡是有条件的、相对的、暂时的,当外界条件改变时,正、逆反应的速率就会改变,原平衡就会被破坏,在新的条件下建立起新的平衡。

## 二、化学平衡常数

### (一) 浓度平衡常数( $K_c$ )与分压平衡常数( $K_p$ )

大量实验发现,对任何可逆反应,不管反应始态如何,在一定温度下达平衡时,各生成物平衡浓度幂的乘积与反应物平衡浓度幂的乘积之比为一常数,称为化学平衡常数。例如反应



式中: $K_c$ 称为浓度平衡常数。

由于温度一定时,气体的分压与浓度成正比,可用平衡时的分压代替浓度

$$\frac{[p(\text{C})]^c \cdot [p(\text{D})]^d}{[p(\text{A})]^a \cdot [p(\text{B})]^b} = K_p \quad (3-5)$$

式中: $K_p$ 称为分压平衡常数。

由于 $K_c$ 和 $K_p$ 都是通过考察实验数据得到的,因此称为实验平衡常数。实验平衡常数是有单位的,其单位由平衡常数表达式来决定,但在使用时,通常只给出数值不标出单位。

应用理想气体状态方程和分压定律<sup>①</sup>,可以得出

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad \Delta n = (c + d) - (a + b)$$

## (二) 标准平衡常数

由化学反应等温方程式可知

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

当反应在一定温度和压力下达到平衡时, $\Delta_r G_m = 0$ ,并且反应商 $J$ 中各气体物质的分压或各溶质的浓度均指平衡分压或平衡浓度,亦即 $J = K^\ominus$ ,此时

$$\Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus = 0$$

则

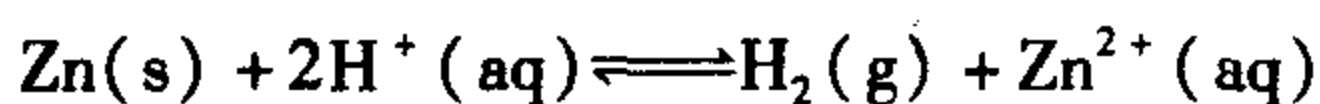
$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} \quad (3-6)$$

或

$$\lg K^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{2.303 RT} \quad (3-7)$$

式中: $K^\ominus$ 称为标准平衡常数(旧称热力学平衡常数)。式(3-7)反映了 $K^\ominus$ 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 、 $T$ 之间的关系: $\Delta_r G_m^\ominus$ 越小, $K^\ominus$ 越大。

对于可逆反应



标准平衡常数表达式为

$$K^\ominus = \frac{[c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus] \cdot [p(\text{H}_2)/p^\ominus]}{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2}$$

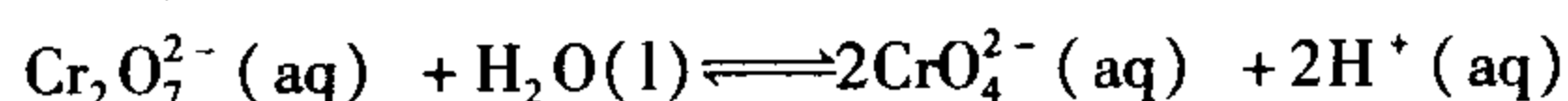
表达式中,每种溶质的平衡浓度均应除以标准浓度( $c^\ominus$ ),每种气体物质的平衡分压均应除以标准压力( $p^\ominus$ )。与实验平衡常数不同, $K^\ominus$ 是无单位的,其量纲为1。

平衡常数是表明化学反应限度(亦即反应可能完成的最大程度)的一种特征常数,在一定温度下,不同的反应有其特征值。对于同一类型的反应,在给定条件下,平衡常数越大,表示反应进行得越彻底。平衡常数值只与温度、催化剂等因素有关,与物质浓度、分压无关。

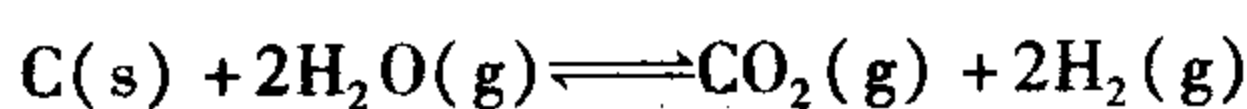
另外,在书写平衡常数表达式时还应注意以下两点。

<sup>①</sup> 在混合气体中,某组分气体B所产生的压力称为气体的分压( $p_B$ ),它等于相同温度下该气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压之和,此经验规则称为道尔顿分压定律。其数学表达式为: $p = \sum p_B$ 。

1. 在平衡常数表达式中,习惯上将生成物的平衡浓度幂的乘积作分子项,反应物的平衡浓度幂的乘积作分母项,且固体、纯液体或溶剂不写进平衡常数表达式中。例如

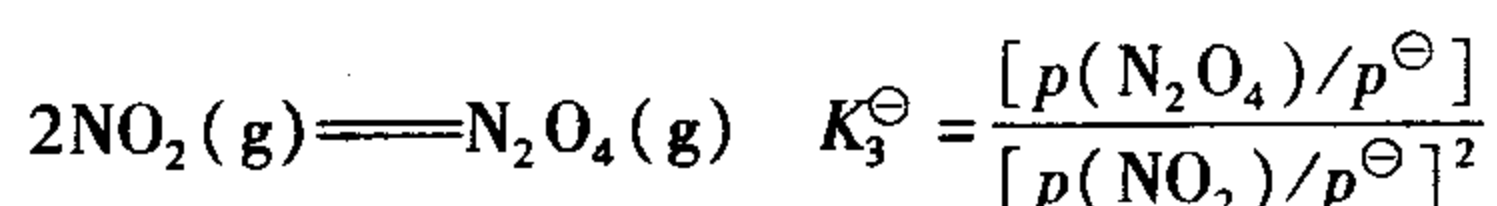
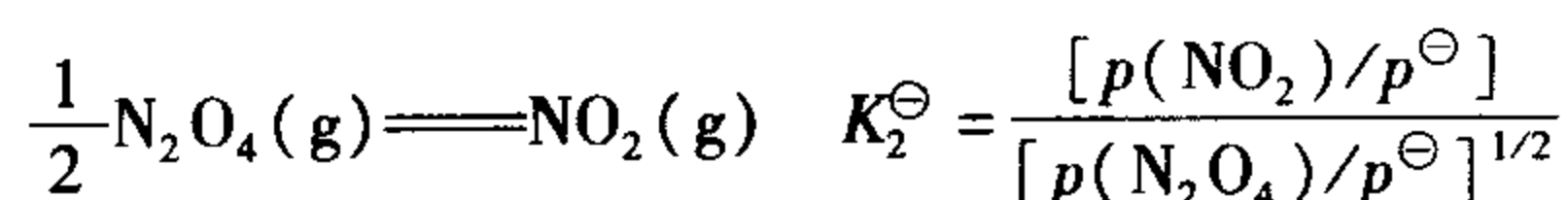
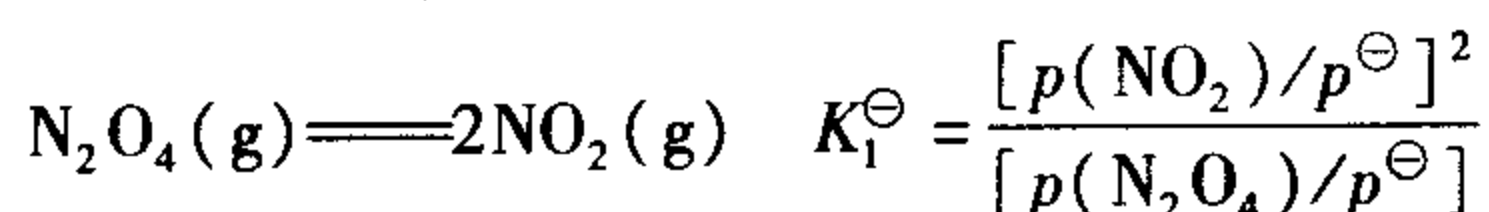


$$K^\ominus = \frac{[c(\text{CrO}_4^{2-})/c^\ominus]^2 \cdot [c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2}{[c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})/c^\ominus]}$$



$$K^\ominus = \frac{[p(\text{CO}_2)/p^\ominus] \cdot [p(\text{H}_2)/p^\ominus]^2}{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]^2}$$

2. 平衡常数表达式的书写形式,要与反应方程式的书写形式一致。



它们之间存在下列关系:

$$K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2 = \frac{1}{K_3^\ominus}$$

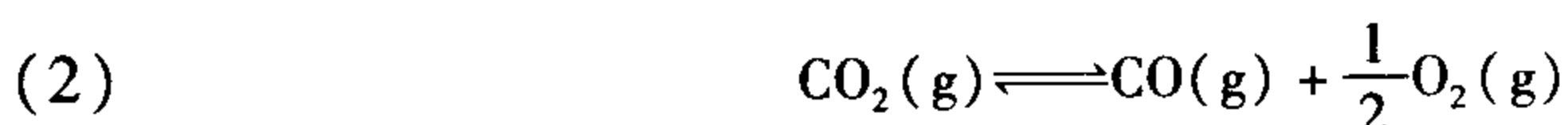
因此在使用和查阅平衡常数时,必须注意它们所对应的反应方程式。

### (三) 多重平衡规则

当几个反应式相加(或相减)得到另一个反应式时,其平衡常数即等于几个反应的平衡常数的乘积(或商),这个规则称为多重平衡规则。例如

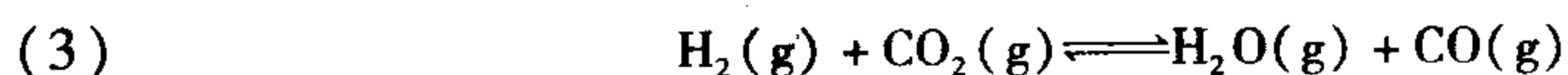


$$K_1^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus] \cdot [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p(\text{CO})/p^\ominus] \cdot [p(\text{O}_2)/p^\ominus]^{1/2}}{[p(\text{CO}_2)/p^\ominus]}$$

由(1)式 + (2)式,可得



$$K_3^\ominus = \frac{[p(\text{H}_2\text{O})/p^\ominus] \cdot [p(\text{CO})/p^\ominus]}{[p(\text{H}_2)/p^\ominus] \cdot [p(\text{CO}_2)/p^\ominus]}$$

则有

$$K_1^\ominus \times K_2^\ominus = K_3^\ominus$$

根据多重平衡规则,可以应用若干已知反应的平衡常数,按上述规则求得某个或某些其他反应的平衡常数,而无需通过实验一一求得。

## 三、化学平衡的有关计算

平衡常数可以用来计算有关物质的浓度和某一反应的平衡转化率(又称理论转化

率), 以及从理论上计算欲达到一定转化率所需的合理原料配比等问题。某一反应的平衡转化率是指化学反应达平衡后, 该反应物转化为生成物的百分数, 是理论上能达到的最大转化率, 以  $\alpha$  表示。

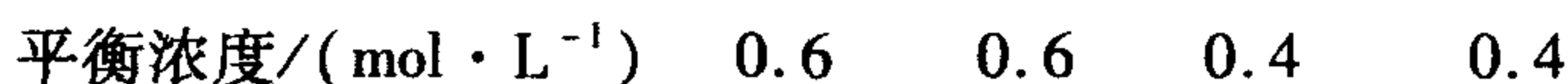
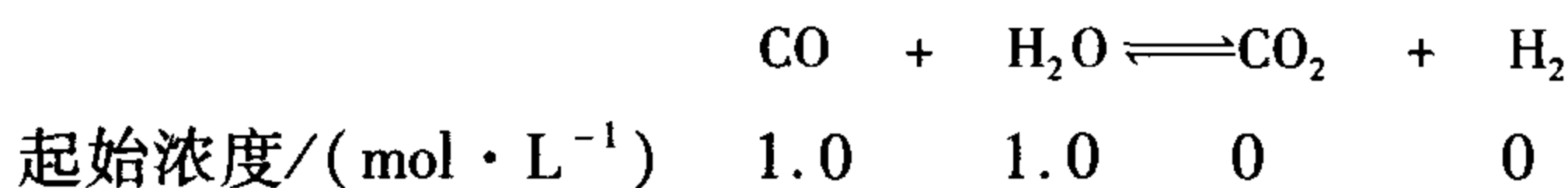
$$\alpha = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{反应开始时该反应物的总量}} \times 100\%$$

若反应前后体积不变, 又可表示为

$$\alpha = \frac{\text{某反应物起始浓度} - \text{某反应物平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}} \times 100\%$$

转化率越大, 表示反应进行的程度越大。转化率与平衡常数有所不同, 转化率与反应体系的起始状态有关, 而且必须明确是指反应物中哪种物质的转化率。

**例 3-1** 在 1 L 密闭容器中将 1.0 mol CO 和 1.0 mol H<sub>2</sub>O 混合, 加热到 473 K, 反应如下



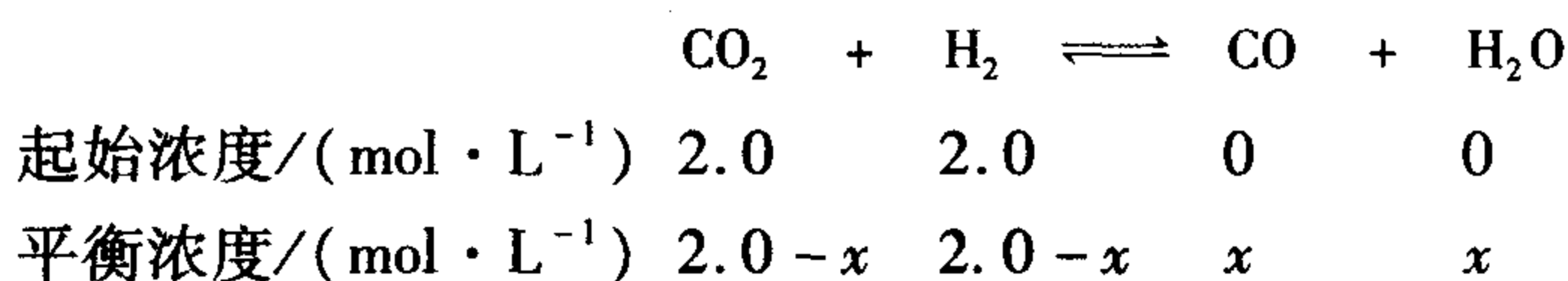
若反应容器中开始加的是 2.0 mol 的 CO<sub>2</sub> 和 2.0 mol 的 H<sub>2</sub>, 求反应后各物质的平衡浓度是多少? CO<sub>2</sub> 的转化率是多少?

**解** 由题可知, 反应 CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>  $\rightleftharpoons$  CO + H<sub>2</sub>O 的平衡常数  $K'_c$  与反应 CO + H<sub>2</sub>O  $\rightleftharpoons$  CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 的平衡常数  $K_c$  互为倒数, 即

$$K'_c = \frac{1}{K_c}$$

$$K_c = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.4 \times 0.4}{0.6 \times 0.6} = 0.44, \text{ 则 } K'_c = \frac{1}{0.44} = 2.25$$

设达平衡时,  $c(\text{CO})$  为  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



因为温度不变, 故  $K_c$  值仍为 2.25, 有

$$\frac{x^2}{(2.0 - x)^2} = 2.25$$

$$x = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

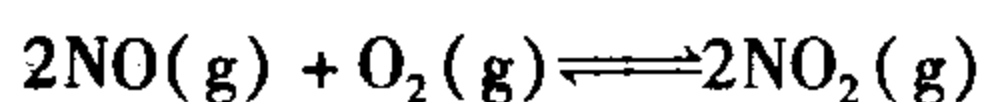
所以, 各物质的平衡浓度为

$$c(\text{CO}) = c(\text{H}_2\text{O}) = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

$$c(\text{CO}_2) = c(\text{H}_2) = (2.0 - 1.2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{CO}_2 \text{ 的转化率 } \alpha = \frac{2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 60\%$$

**例 3-2** 在 1 000 K 下, 恒容容器中发生下列反应



反应发生前,  $p(\text{NO}) = 1 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(\text{NO}_2) = 0$ 。反应达平衡时,  $p(\text{NO}_2) = 1.2 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。计算  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$  的平衡分压及  $K^\ominus$ 。

解 该反应在恒温恒容条件下进行, 各物质的分压变化同浓度变化一样, 与物质的量变化成正比, 因此, 可以根据反应方程式来确定分压的变化。

	$2\text{NO}(\text{g})$	$+$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
始态分压/ $10^5 \text{ Pa}$	1		3		0
平衡分压/ $10^5 \text{ Pa}$	$1 - 0.12$		$3 - \frac{0.12}{2}$		0.12

$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{[p(\text{NO})/p^\ominus]^2 \cdot [p(\text{O}_2)/p^\ominus]}$$

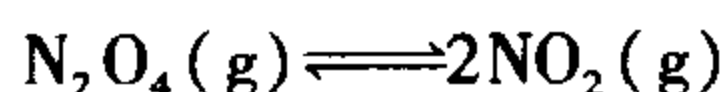
$$= \frac{(0.12 \times 10^5 \text{ Pa}/10^5 \text{ Pa})^2}{[(1 - 0.12) \times 10^5 \text{ Pa}/10^5 \text{ Pa}]^2 \times [(3 - 0.06) \times 10^5 \text{ Pa}/10^5 \text{ Pa}]}$$

$$= 6.3 \times 10^{-3}$$

平衡分压为

$$p(\text{NO}) = 8.8 \times 10^4 \text{ Pa}, \quad p(\text{O}_2) = 2.94 \times 10^5 \text{ Pa}$$

例 3-3 在 298 K 总压力为  $2.0 p^\ominus$  时,  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解度为 13.3%, 求该温度下反应



的平衡常数  $K^\ominus$ 。

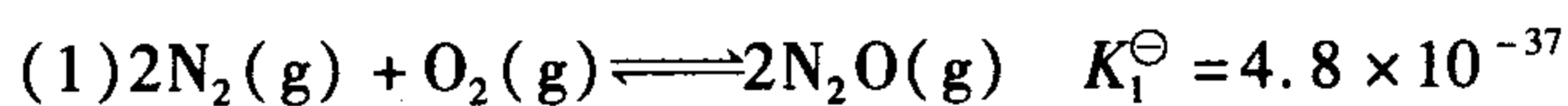
解 假设  $\text{N}_2\text{O}_4$  起始的物质的量为 1.00 mol。

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
起始时物质的量/mol	1.00		0
平衡时物质的量/mol	$1.00(1 - 0.133)$		$2 \times 0.133$
平衡时总物质的量/mol	1.133		
平衡时分压	$2.0 p^\ominus \times \frac{0.867}{1.133}$		$2.0 p^\ominus \times \frac{0.266}{1.133}$

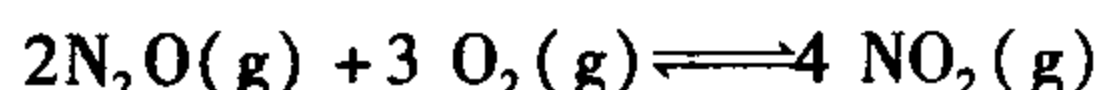
$$K^\ominus = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^\ominus]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\ominus}$$

$$= \frac{\left\{ \left[ (2.0 p^\ominus) \times \frac{0.266}{1.133} \right] / p^\ominus \right\}^2}{\left[ (2.0 p^\ominus) \times \frac{0.867}{1.133} \right] / p^\ominus} = \frac{0.47^2}{1.53} = 0.144$$

例 3-4 298.15 K 时, 已知下列可逆反应

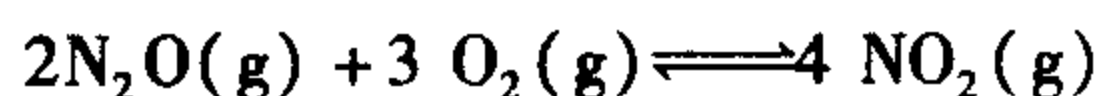


计算 298.15 K 时可逆反应



的标准平衡常数  $K_3^\ominus$ 。

解 可逆反应(2) + 可逆反应(2) - 可逆反应(1), 得



所以,上述可逆反应在 298.15 K 时的标准平衡常数为

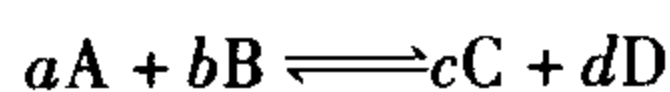
$$K_3^\ominus = \frac{(K_2^\ominus)^2}{K_1^\ominus} = \frac{(8.8 \times 10^{-19})^2}{4.8 \times 10^{-37}} = 1.6$$

### 第三节 化学平衡的移动

在一定条件下,可逆反应的正逆反应速率相等时,化学反应处于平衡状态。如果外界条件发生改变,化学平衡就会被破坏,系统内各物质的浓度(或分压)就会发生变化,直到建立与新条件相适应的新平衡为止。这种因外界条件改变使可逆反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程叫做化学平衡的移动。下面分别讨论浓度、压力、温度等对化学平衡移动的影响。

#### 一、浓度对化学平衡的影响

对于某一可逆反应



$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln J$$

将  $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$  代入上式,可得

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln J = RT \ln \frac{J}{K^\ominus} \quad (3-8)$$

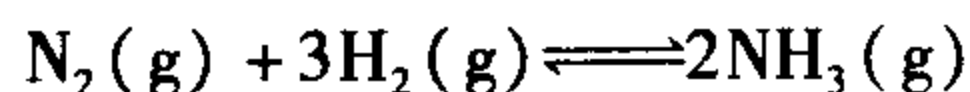
式(3-8)称为化学反应的等温方程式。它表明了恒温恒压条件下,化学反应的自由能变化与反应的  $K^\ominus$ 、参加反应各物质浓度(或分压)之间的关系。根据化学反应自发性的判据及等温方程式可得

$$\Delta_r G_m = 0 \text{ 时, } J = K^\ominus, \text{ 平衡状态}$$

$$\Delta_r G_m < 0 \text{ 时, } J < K^\ominus, \text{ 正向移动}$$

$$\Delta_r G_m > 0 \text{ 时, } J > K^\ominus, \text{ 逆向移动}$$

例如合成氨反应



在一定温度下反应达平衡时

$$J = K^\ominus, \quad \Delta_r G_m = 0$$

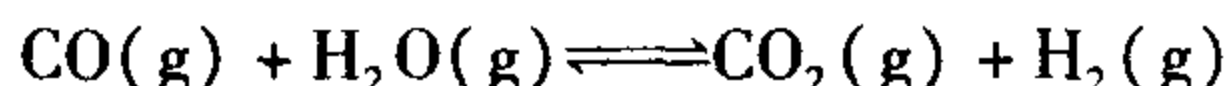
当增大  $N_2$  或  $H_2$  的浓度或减小  $NH_3$  的浓度时

$$J < K^\ominus, \quad \Delta_r G_m < 0$$

体系不再处于平衡状态而是朝着正反应方向进行。随着正反应的进行,  $c(H_2)$  和  $c(N_2)$  逐渐减小,  $c(NH_3)$  逐渐增大, 因而  $J$  逐渐增大, 当  $J$  增大到重新等于  $K^\ominus$  时,  $\Delta_r G_m$  又等于零, 这时体系在新的条件下建立起新的平衡, 也就是说化学平衡向着正反应方向移动。同理, 减小反应物的浓度或增加生成物的浓度, 化学平衡向着逆反应的方向移动。

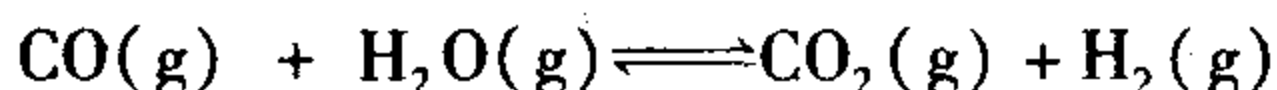
由此可见, 对已达平衡的体系, 如果增加反应物的浓度或减小生成物的浓度, 化学平衡将向正反应方向移动; 反之, 如果减小反应物的浓度或增加生成物的浓度, 化学平衡将向逆反应方向移动。

例 3-5 已知下列反应



在某温度时  $K^\ominus = 1.0$ , (1) 若起始浓度  $c(\text{CO}) = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) = 3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求反应达平衡时 CO 转化为  $\text{CO}_2$  的转化率; (2) 在(1)平衡状态的基础上增加水蒸气的浓度, 使之达到  $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求 CO 转化成  $\text{CO}_2$  的转化率。

解 (1) 设反应达平衡时  $c(\text{CO}_2) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  2.0 3.0

平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$   $2.0 - x$   $3.0 - x$   $x$   $x$

$$K^\ominus = \frac{[c(\text{CO}_2)/c^\ominus] \cdot [c(\text{H}_2)/c^\ominus]}{[c(\text{CO})/c^\ominus] \cdot [c(\text{H}_2\text{O})/c^\ominus]}$$

$$\frac{x^2}{(2.0 - x)(3.0 - x)} = 1.0$$

$$x = 1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

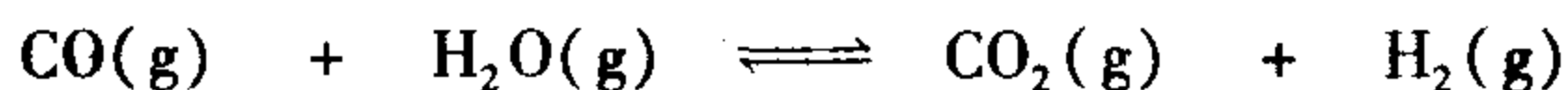
达平衡时 CO 的浓度为

$$c(\text{CO}) = (2.0 - 1.2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

CO 转变为  $\text{CO}_2$  的转化率为

$$\alpha = \frac{2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 60\%$$

(2) 设再平衡时生成  $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CO}_2$ , 则



起始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$  0.8 6.0 1.2 1.2

平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$   $0.8 - y$   $6.0 - y$   $1.2 + y$   $1.2 + y$

温度不变, 平衡常数保持不变, 故

$$\frac{(1.2 + y)^2}{(0.8 - y)(6.0 - y)} = 1.0$$

$$y = 0.37 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

再平衡时

$$c(\text{CO}) = (0.8 - 0.37) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.43 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以在原平衡状态的基础上增加水蒸气的浓度, 则 CO 的转化率为

$$\alpha' = \frac{(2.0 - 0.43) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 78.5\%$$

增加水蒸气的浓度, 可使 CO 的转化率由 60% 增加到 78.5%, 即平衡向生成产物的方向移动。

由此可得, 增加某一反应物浓度, 可提高另一反应物的转化率。

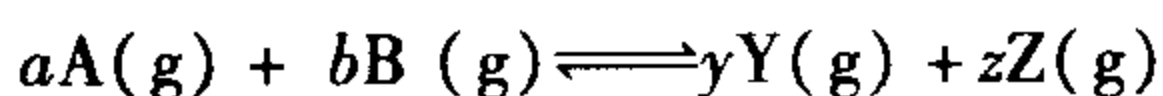
## 二、压力对化学平衡的影响

对于有气体参加的化学反应, 反应系统压力的改变对平衡的影响要视具体情况而定。

1. 对反应方程式两边气体分子数不等的反应[亦即  $\Delta n = (y + z) - (a + b) \neq 0$ ], 压力

对化学平衡的影响。

对于化学反应



平衡时

$$K^{\ominus} = \frac{[p(Y)/p^{\ominus}]^y \cdot [p(Z)/p^{\ominus}]^z}{[p(A)/p^{\ominus}]^a \cdot [p(B)/p^{\ominus}]^b}$$

当将反应系统压缩到  $\frac{1}{x}$  ( $x > 1$ ) 时, 系统的总压力增大到  $x$  倍, 相应的各组分的分压也都增大到  $x$  倍, 此时

$$J = \frac{[xp(Y)/p^{\ominus}]^y \cdot [xp(Z)/p^{\ominus}]^z}{[xp(A)/p^{\ominus}]^a \cdot [xp(B)/p^{\ominus}]^b} = x^{\Delta n} K^{\ominus}, \quad \Delta n = (y + z) - (a + b)$$

$\Delta n > 0$  的反应, 为气体分子数增加的反应, 若体积缩小到原来的  $\frac{1}{x}$ , 总压增加,  $x^{\Delta n} > 1$ , 此时,  $J > K^{\ominus}$ , 平衡向逆方向移动, 即平衡向气体分子数减少的方向移动。

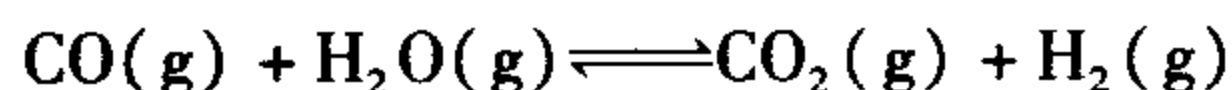
$\Delta n < 0$  的反应, 为气体分子数减少的反应, 体积缩小时, 总压增加,  $x^{\Delta n} < 1$ , 此时,  $J < K^{\ominus}$ , 平衡向正方向移动, 即平衡向气体分子数减少的方向移动。

总之, 压力增大, 各组分的分压也增大, 平衡向气体分子数减少的方向移动, 即向减小压力的方向移动。

同理, 压力减小, 体积增大, 各组分的分压也减小, 平衡向气体分子数增加的方向移动, 即向增加压力的方向移动。

2. 对反应方程式两边气体分子数相等的反应 ( $\Delta n = 0$ ), 由于反应前后气体分子数相等, 总压改变时,  $x^{\Delta n} = 1$ ,  $J = x^{\Delta n} K^{\ominus} = K^{\ominus}$ , 故对平衡没有影响。

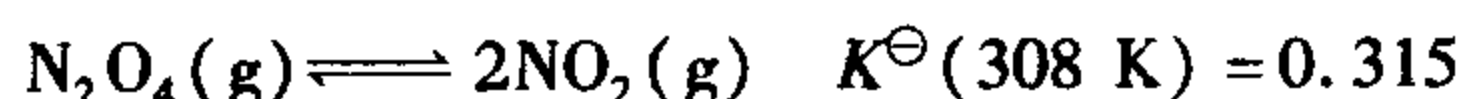
例如反应



由于反应方程式两边气体分子数相等 ( $\Delta n = 0$ ), 压力改变时对平衡没有影响。

3. 与反应体系无关的气体 (指不参加反应的气体) 的引入对化学平衡是否有影响, 要视反应的具体条件而定。恒温条件下, 若反应体系的体积不变, 由于参加反应的气体的分压不变, 故对化学平衡无影响; 若反应体系的体积变化, 对化学平衡有影响。体积增大, 造成各组分气体分压的减小, 化学平衡将向着气体分子总数增加的方向移动。否则, 反之。

例 3-6 某容器中充有  $N_2O_4(g)$  和  $NO_2(g)$  的混合物,  $n(N_2O_4):n(NO_2) = 10.0:1.0$ 。在 308 K、100 kPa 条件下, 发生反应



(1) 计算平衡时各物质的分压;

(2) 使该反应系统体积减小到原来的一半, 反应在 308 K、200 kPa 条件下进行, 平衡向何方向移动? 在新的平衡条件下, 系统内各组分的分压是多少?

解 (1) 反应在恒温恒压条件下进行。设平衡时分解的  $N_2O_4$  为  $x$  mol。

以 1 mol  $N_2O_4$  为计算基准,  $n_{\text{总}} = (1.10 + x)$  mol,  $p_{\text{总}} = 100$  kPa。

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	
开始时 $n_{\text{B}}/\text{mol}$	1.00	0.10
平衡时 $n_{\text{B}}/\text{mol}$	$1.00 - x$	$0.10 + 2x$
平衡时 $p_{\text{B}}/\text{kPa}$	$\frac{1.00 - x}{1.10 + x} \times 100$	$\frac{0.10 + 2x}{1.10 + x} \times 100$

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}} = \frac{\left(\frac{0.10 + 2x}{1.10 + x}\right)^2}{\left(\frac{1.00 - x}{1.10 + x}\right)} = 0.315$$

$$x = 0.234$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100 \text{ kPa} = 57.4 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{0.10 + 2 \times 0.234}{1.10 + 0.234} \times 100 \text{ kPa} = 42.6 \text{ kPa}$$

(2) 在已达上述平衡状态, 对系统施加压力至 200 kPa 时,

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = 2 \times 57.4 = 114.8 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = 2 \times 42.6 = 85.2 \text{ kPa}$$

$$J = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}} = \frac{(85.2 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^2}{114.8 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}} = 0.632$$

$J > K^{\ominus}$ , 平衡逆向移动, 即向分子数减少的方向移动。

计算在新的平衡条件下各物质的分压, 由于研究平衡状态可不管反应的途径, 故可从本例的最初状态(1)开始。设平衡时分解的  $\text{N}_2\text{O}_4$  为  $y$  mol。

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$	
开始时 $n_{\text{B}}/\text{mol}$	1.00	0.10
新的平衡时 $n_{\text{B}}/\text{mol}$	$1.00 - y$	$0.10 + 2y$
新的平衡时 $p_{\text{B}}/\text{kPa}$	$\frac{1.00 - y}{1.10 + y} \times 200$	$\frac{0.10 + 2y}{1.10 + y} \times 200$

$$K^{\ominus} = \frac{[p(\text{NO}_2)/p^{\ominus}]^2}{p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\ominus}} = \frac{\left(\frac{0.10 + 2y}{1.10 + y} \times 2\right)^2}{\left(\frac{1.00 - y}{1.10 + y} \times 2\right)} = 0.315$$

$$y = 0.154$$

$$p(\text{N}_2\text{O}_4) = \frac{1.00 - 0.154}{1.10 + 0.154} \times 200 \text{ kPa} = 135 \text{ kPa}$$

$$p(\text{NO}_2) = \frac{0.10 + 2 \times 0.154}{1.10 + 0.154} \times 200 \text{ kPa} = 65 \text{ kPa}$$

### 三、温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与前两种情况有着本质的区别。改变浓度或压力只能使平衡点改变, 而温度的改变却导致平衡常数数值的改变。可以从热力学知识推导出这个结论。

对于一定的平衡体系来说

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

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

将二式合并,得

$$\ln K^\ominus(T) = \frac{\Delta_r S_m^\ominus(T)}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(T)}{RT}$$

由于  $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$  一般随温度变化较小,可认为  $\Delta_r H_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ , 即

$$\ln K^\ominus(T) \approx \frac{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{RT}$$

设某一可逆反应在温度为  $T_1$ 、 $T_2$  时,平衡常数分别为  $K_1^\ominus$  和  $K_2^\ominus$ , 则

$$(1) \quad \ln K_1^\ominus \approx \frac{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{RT_1}$$

$$(2) \quad \ln K_2^\ominus \approx \frac{\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} - \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{RT_2}$$

(2)式 - (1)式,得

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} &= \frac{-\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \end{aligned} \quad (3-9)$$

式(3-9)不仅清楚地表示出  $K^\ominus$  与  $T$  的变化关系,而且还可以看出其变化关系和反应焓变有关。

如果是放热反应,  $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ , 当  $T_2 > T_1$  时, 则  $K_2^\ominus < K_1^\ominus$ , 即升高温度, 平衡常数减小, 平衡向逆反应方向移动。如果是吸热反应,  $\Delta_r H_m^\ominus > 0$ , 当  $T_2 > T_1$  时, 则  $K_2^\ominus > K_1^\ominus$ , 即升高温度, 平衡常数增大, 平衡向正反应方向移动。

因此可得出结论:升高温度,平衡向吸热反应方向移动;降低温度,平衡向放热反应方向移动。

例 3-7 已知 1 048 K 时,  $\text{CaCO}_3$  的分解压力为 14.59 kPa, 分解反应的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus = 109.32 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 1 128 K 时  $\text{CaCO}_3$  的分解压力。

解  $\text{CaCO}_3$  分解反应为



1 048 K 时,  $\text{CaCO}_3$  分解反应的标准平衡常数为

$$K^\ominus(1\,048 \text{ K}) = \frac{p(\text{CO}_2)}{p^\ominus} = \frac{14.59 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}} = 0.146$$

1 128 K 时  $\text{CaCO}_3$  分解反应的标准平衡常数为

$$\begin{aligned} \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} &= \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K})}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right) \\ \ln \frac{K^\ominus(1\,128 \text{ K})}{0.146} &= \frac{109.32 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left( \frac{1\,128 \text{ K} - 1\,048 \text{ K}}{1\,128 \text{ K} \times 1\,048 \text{ K}} \right) \\ K^\ominus(1\,128 \text{ K}) &= 0.357 \end{aligned}$$

1 128 K 时  $\text{CaCO}_3$  的分解压力为

$$p(\text{CO}_2) = p^\ominus K^\ominus(1\,128\text{ K}) = 100\text{ kPa} \times 0.357 = 35.7\text{ kPa}$$

#### 四、催化剂和化学平衡

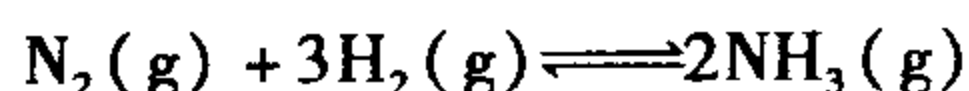
对于可逆反应,催化剂同倍数地增加了正、逆反应的速率,因此,在平衡体系中加入催化剂后,正、逆反应速率仍然相等,不会引起平衡常数的变化,也不会使化学平衡发生移动。但在未到达平衡的可逆反应体系中,加入催化剂后,由于反应速率的增大,可以缩短到达平衡的时间,这无疑有利于提高生产效率。

综合以上影响化学平衡移动的诸因素,可以得出一个普遍规律:当体系达到平衡后,若改变平衡状态的任一条件(如浓度、压力、温度),平衡就向着能减弱其改变的方向移动。该规律称为吕·查德里(Le Chatelier)原理。它是一条普遍的规律,对于所有的动态平衡(包括物理平衡)都是适用的。但必须注意,它只能应用于已达到平衡的体系,而不适用于尚未达到平衡的体系。

### 第四节 化学反应速率和化学平衡原理的综合应用

学习化学反应原理,目的在于将化学反应的一般原理应用于实际生产过程和科学研究中。化学热力学和化学动力学属两个不同的概念却又互有联系。化学热力学研究化学反应的方向和限度,而化学动力学研究的是反应的快慢。在实际生产或科学研究中必须同时兼顾这两个问题,综合考虑平衡与速率两方面的各种因素,选择最佳、最经济的生产条件。

由氢气和氮气合成氨的反应是一个典型的可逆反应



由热力学数据计算可知,在 298.15 K 下

$$\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -92.22\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -198.8\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{ K}) = -32.9\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$K^\ominus = 5.8 \times 10^5$$

常温下该反应能够自发进行,而且自发进行的趋势很大,标准态下合成氨反应自发进行的温度条件是

$$T < \frac{-92.22 \times 10^3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{198.8\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 464\text{ K}$$

合成氨反应是一个气体分子数减小的放热反应,根据吕·查德里原理,采用高压、低温有利于氨的合成。从动力学角度来说,高温、高压、选择合适的催化剂,能够增大反应速率,加快反应进程。高温反应速率虽大,但平衡常数减小,氨的合成率低;低温反应,平衡常数增大,氨的合成率高,但反应速率小,生产周期长。综合考虑反应速率和化学平衡两方面的因素,合成氨反应应采用高压、适当提高反应温度、使用催化剂、不断取走氨气的反应条件。但由于高压反应必须有耐压的设备及安全措施,投资成本大,技术要求高,因此,

从实际出发反应的压力不宜过高。综合以上各个因素,目前合成氨采用的工艺条件为:反应温度为 673 ~ 793 K,压力为  $3.03 \times 10^7$  Pa,采用铁催化剂。

### ◎思考题

1. 区别下列基本概念。

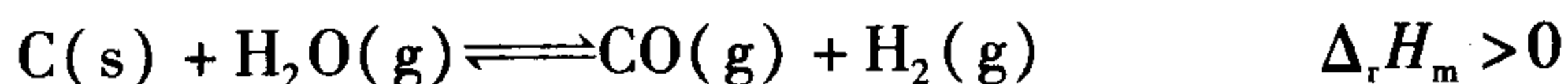
- (1) 平均速率与瞬时速率
- (2) 基元反应与复合反应
- (3) 活化分子与活化能,活化分子与活化配合物
- (4) 反应速率与反应速率常数
- (5) 反应商与平衡常数

2. 下列说法是否正确? 说明理由。

- (1) 质量作用定律是一个普遍的规律,适用于任何化学反应。
- (2) 反应达平衡后各反应物和生成物的浓度等于定值。
- (3) 反应速率常数只取决于温度和催化剂,而与反应物、生成物的浓度无关。
- (4) 在化学反应体系中加入催化剂将增加平衡时产物的浓度。
- (5) 反应的活化能越大,在一定温度下反应速率也越大。
- (6) 催化剂能加快反应速率,是因为它降低了反应的活化能。
- (7) 平衡常数能代表反应的转化率。
- (8) 催化剂能提高化学反应的转化率。
- (9) 在工业上,用  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  合成  $\text{NH}_3$  是在较高温度下进行的,说明该反应是吸热反应。
- (10) 要使木炭燃烧,必须首先加热,故该反应为吸热反应。

3. 用 Zn 与稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  制取  $\text{H}_2$  时,在反应开始后的一段时间内反应速率加快,后来反应速率变慢。试从浓度、温度等因素来解释这个现象(已知该反应为放热反应)。

4. 对于可逆反应

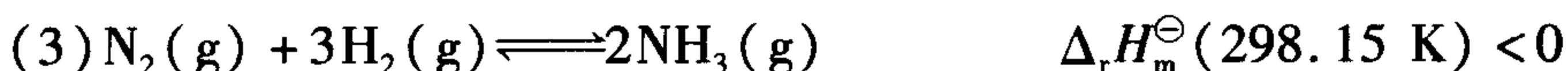
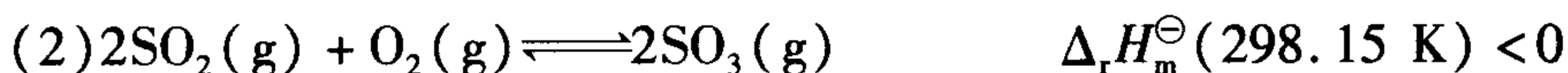
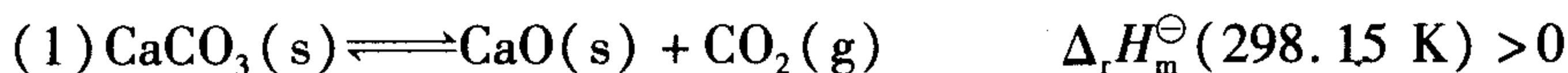


下列说法是否正确? 为什么?

- (1) 达平衡时各反应物和生成物的分压一定相等。
- (2) 改变生成物的分压,使  $J < K^\ominus$ , 平衡将向右移动。
- (3) 升高温度使  $v_{\text{正}}$  增大,  $v_{\text{逆}}$  减小, 故平衡向右移动。
- (4) 由于反应前后分子数目相等, 所以增加压力对平衡无影响。
- (5) 加入催化剂使  $v_{\text{正}}$  增加, 故平衡向右移动。

5. 总压力与浓度的改变对反应速率以及平衡移动的影响有哪些相似之处? 哪些不同之处? 举例说明。

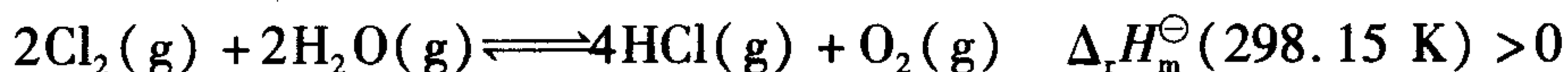
6. 在下列平衡体系中, 要使平衡正向移动, 可采取哪些方法? 并指出所用方法对平衡常数有无影响? 怎样影响(变大还是变小)?



7. 如何利用物质的  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  的数据, 计算反应的  $K^\ominus$  值? 写出有关的计算公式。

8. 催化剂的主要特点是什么? 它为什么能改变化学反应速率? 又为什么不能改变化学平衡?

9. 根据平衡移动原理, 讨论反应



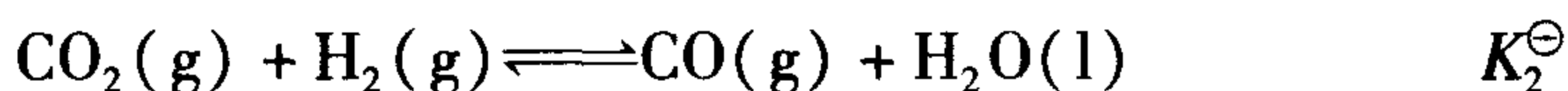
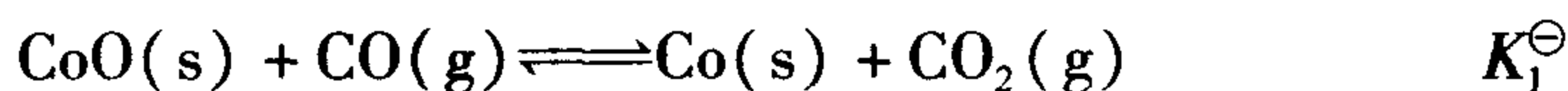
将  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{O}_2$  四种气体混合后, 反应达平衡时, 若进行下列各项操作, 对平衡数值各有何影响(操作项目中没有注明的是指温度不变、体积不变)?

操作项目	平衡数值
(1) 加 $\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量
(2) 加 $\text{O}_2$	$\text{HCl}$ 的物质的量
(3) 加 $\text{O}_2$	$\text{O}_2$ 的物质的量
(4) 增大容器的体积	$\text{H}_2\text{O}$ 的物质的量
(5) 减小容器的体积	$\text{Cl}_2$ 的物质的量
(6) 减小容器的体积	$\text{Cl}_2$ 的分压
(7) 减小容器的体积	$K^\ominus$
(8) 升高温度	$K^\ominus$
(9) 升高温度	$\text{HCl}$ 的分压
(10) 加催化剂	$\text{HCl}$ 的物质的量

10. 达平衡时,  $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$  ( $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) < 0$ ), 如果改变下述各项条件, 试将其他各项发生的变化填入表中。

操作条件	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	$k_{\text{正}}$	$k_{\text{逆}}$	平衡常数	平衡移动方向
增加 $\text{A}(\text{g})$ 分压						
压缩体积						
降低温度						
使用正催化剂						

11. 已知下列反应的平衡常数



那么,  $\text{CoO(s)} + \text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons \text{Co(s)} + \text{H}_2\text{O(g)}$  的平衡常数是下列哪一个?

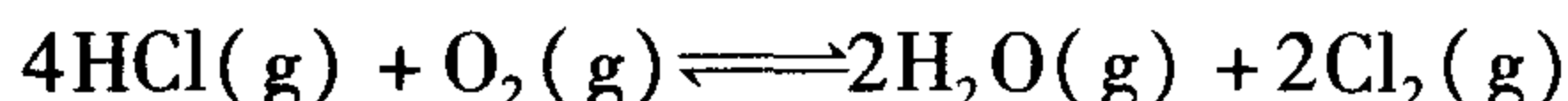
(1)  $K_1^\ominus + K_2^\ominus + K_3^\ominus$

(2)  $K_1^\ominus - K_2^\ominus - K_3^\ominus$

(3)  $K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus$

(4)  $(K_1^\ominus \cdot K_3^\ominus) / K_2^\ominus$

12. 向 5 L 密闭容器中加入 3 mol  $\text{HCl(g)}$  和 2 mol  $\text{O}_2\text{(g)}$ , 反应

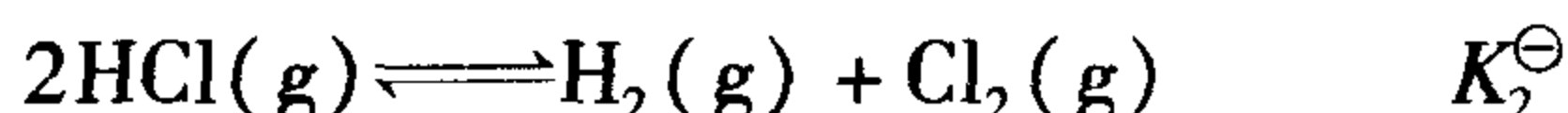
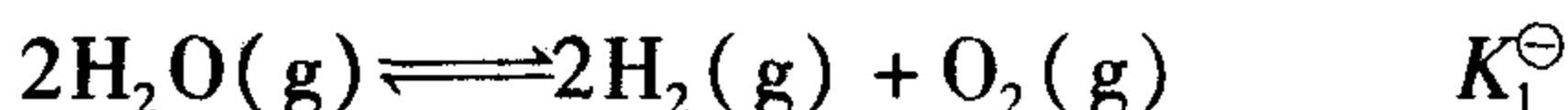


的  $\Delta_r H_m^\ominus = -114.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 在 723 K 达到平衡, 其平衡常数为  $K^\ominus$ , 试问:

(1) 从这些数据能计算出平衡常数吗? 若不能, 还需要什么数据?

(2) 标准态下, 试比较 723 K 和 823 K 时  $K^\ominus$  的大小。

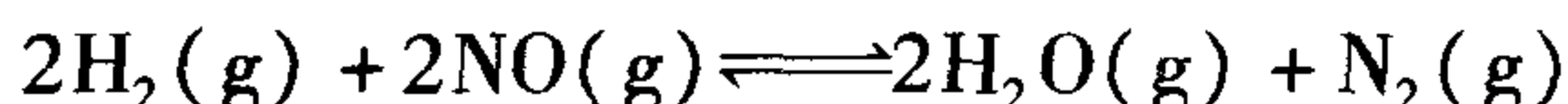
(3) 若下列两反应的平衡常数分别为  $K_1^\ominus$  和  $K_2^\ominus$



那么,  $K^\ominus$  与  $K_1^\ominus$ 、 $K_2^\ominus$  之间有什么关系(以式子表示)?

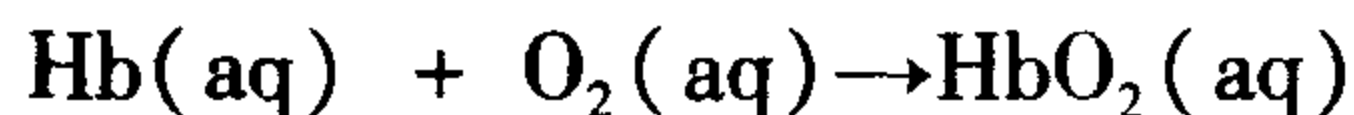
## ◎习 题

1. 已知反应



的速率方程  $v = k \cdot c(\text{H}_2) \cdot c^2(\text{NO})$ 。在一定温度下, 若使容器体积缩小到原来的 1/2 时, 问反应速率如何变化?

2. 肺进行呼吸时, 吸入的  $\text{O}_2$  与肺脏血液中的血红蛋白(Hb)反应, 生成氧合血红蛋白( $\text{HbO}_2$ ), 反应方程式为

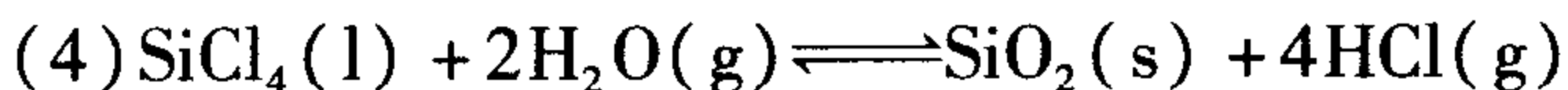
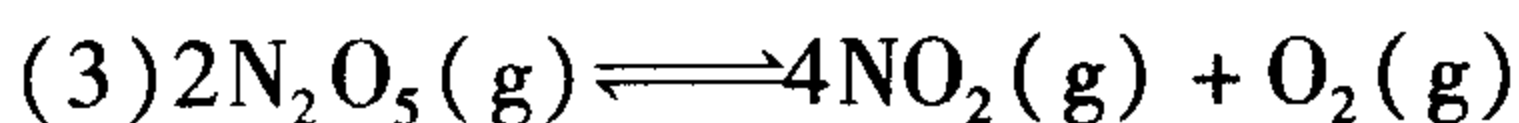
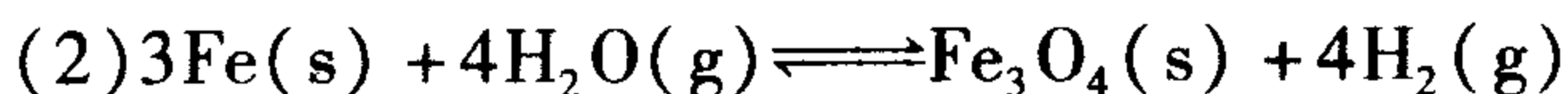
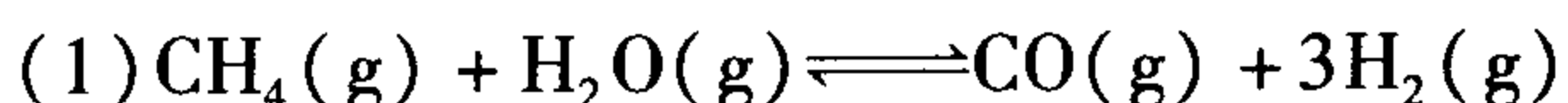


该反应对 Hb 和  $\text{O}_2$  均为一级, 为保持肺脏血液中血红蛋白的正常浓度( $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 则肺脏血液中  $\text{O}_2$  的浓度必须保持为  $1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知上述反应在体温(310 K)下的速率常数  $k = 2.1 \times 10^6 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

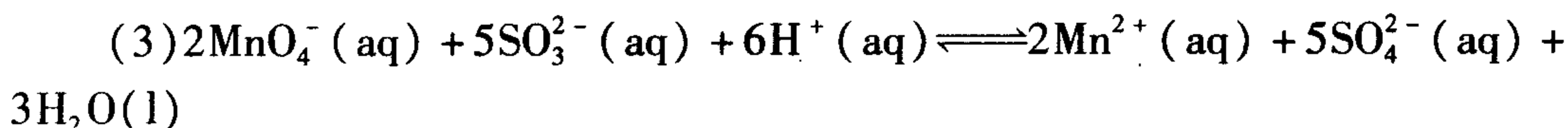
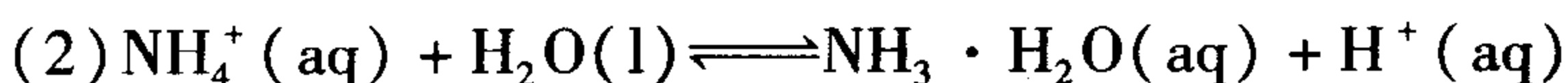
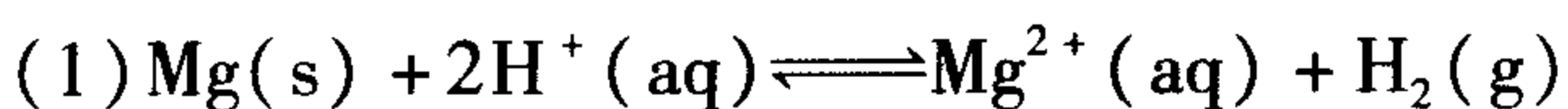
(1) 计算正常情况下氧合血红蛋白在肺脏血液中的生成速率。

(2) 患某种疾病时,  $\text{HbO}_2$  的生成速率已达  $1.1 \times 10^{-4} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 为保持 Hb 的正常浓度需要给患者进行输氧。问肺脏血液中  $\text{O}_2$  的浓度为多少时才能保持 Hb 的正常浓度?

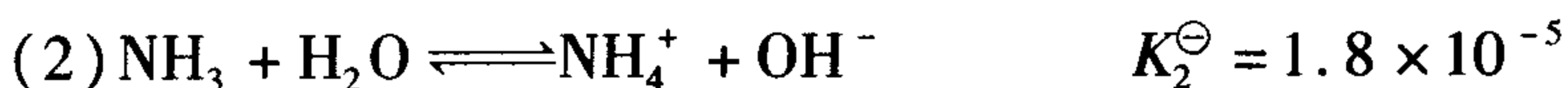
3. 写出下列反应的  $K_c$ 、 $K_p$ 、 $K^\ominus$  的表达式。



4. 写出下列各化学平衡的  $K^\ominus$  表达式。



5. 已知下列反应的平衡常数



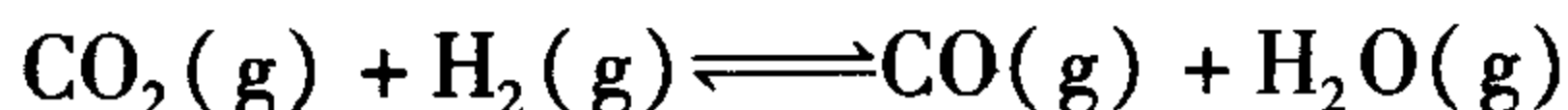
求反应  $\text{NH}_3 + \text{HCN} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{CN}^-$  的  $K_4^\ominus$ 。

6. 密闭容器中反应



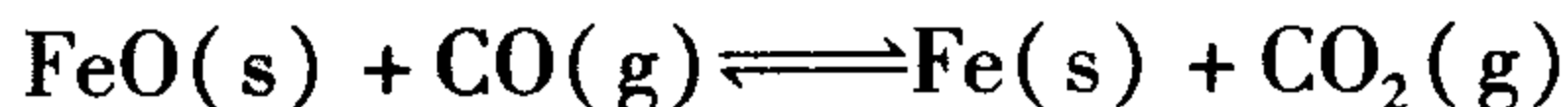
在 1 000 K 条件下达平衡。若始态  $p(\text{NO}) = 101.3 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 303.9 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{NO}_2) = 0$ ; 平衡时  $p(\text{NO}_2) = 12.16 \text{ kPa}$ 。试计算平衡时  $\text{NO}$ 、 $\text{O}_2$  的分压及平衡常数  $K^\ominus$ 。

7. 已知反应



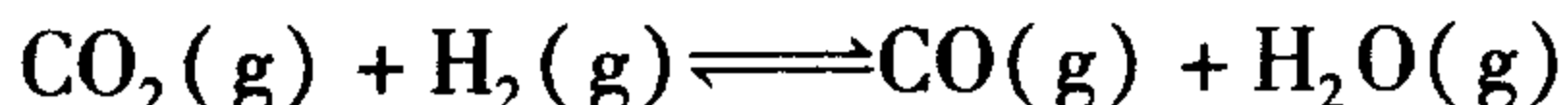
在 1 259 K 达平衡时,  $c(\text{H}_2) = c(\text{CO}_2) = 0.44 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{CO}) = 0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求此温度下的平衡常数  $K_c$  及  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  的起始浓度。

8. 在 1 273 K 时, 反应



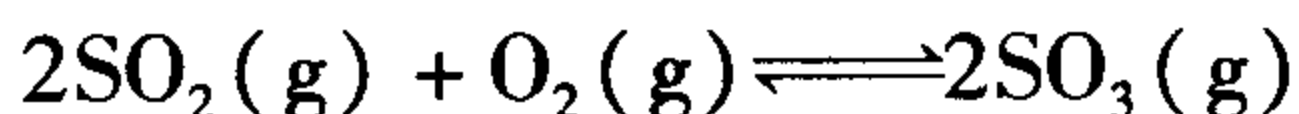
的平衡常数  $K_c = 0.5$ , 如果  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的起始浓度为:  $c(\text{CO}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求它们的平衡浓度。

9.  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  混合气体加热到 1 123 K 时可建立下列平衡



此温度下  $K_c = 1$ , 假若平衡时有 90% 的  $\text{H}_2$  变成了  $\text{H}_2\text{O}$ , 问  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$  原来是按什么样的分子数比互相混合的?

10. 在一密闭容器中进行着如下反应



$\text{SO}_2$  的起始浓度是  $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而  $\text{O}_2$  的起始浓度为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 达到平衡时有 80% 的  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ , 求平衡时三种气体的浓度和平衡常数。

11. 在 749 K 条件下, 在密闭容器中进行下列反应



(1) 计算当  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CO}$  的物质的量之比为 1 时,  $\text{CO}$  的转化率为多少?

(2) 计算当  $\text{H}_2\text{O}$  与  $\text{CO}$  的物质的量之比为 3 时,  $\text{CO}$  的转化率为多少?

(3) 根据计算结果, 你能得出什么结论?

12. 在 1.0 L 容器中含有  $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  的平衡混合物, 其中含 0.30 mol  $\text{N}_2$ 、0.40 mol  $\text{H}_2$  和 0.10 mol  $\text{NH}_3$ 。如果温度保持不变, 需向容器中加入多少摩尔的  $\text{H}_2$  才能使  $\text{NH}_3$  的平衡浓度增加一倍?

13. 在 308 K 和总压为 100 kPa 时,  $\text{N}_2\text{O}_4$  有 27.2% 分解为  $\text{NO}_2$ 。

(1) 计算  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ ;

(2) 计算 308 K、总压为 200 kPa 时  $\text{N}_2\text{O}_4$  的离解率;

(3) 根据计算结果说明压力对平衡的影响。

14.  $\text{HI}$  分解反应为



若反应开始时有 1 mol 的  $\text{HI}(\text{g})$ , 达到平衡时有 24.4% 的  $\text{HI}$  发生了分解, 今欲将分解百分数降低到 10%, 试计算应往此平衡体系中加入多少摩尔  $\text{I}_2$ ?

15. 已知反应



在 523 K 时, 将 0.70 mol 的  $\text{PCl}_5$  注入容积为 2.0 L 的密闭容器内, 平衡时有 0.5 mol  $\text{PCl}_5$  被分解了。

(1) 计算该温度下的平衡常数  $K_c$  和  $\text{PCl}_5$  的分解百分数。

(2) 若在上述容器中已达平衡后, 再加入 0.10 mol  $\text{Cl}_2$ , 则  $\text{PCl}_5$  的分解百分数与未加  $\text{Cl}_2$  时相比有何不同?

(3) 如开始时注入 0.70 mol  $\text{PCl}_5$  的同时, 注入了 0.10 mol  $\text{Cl}_2$ , 则平衡时  $\text{PCl}_5$  的分解百分数又是多少? 比较(2)、(3)所得结果, 可以得出什么结论?

16. 已知  $\text{NH}_4\text{Cl}$  按下式分解

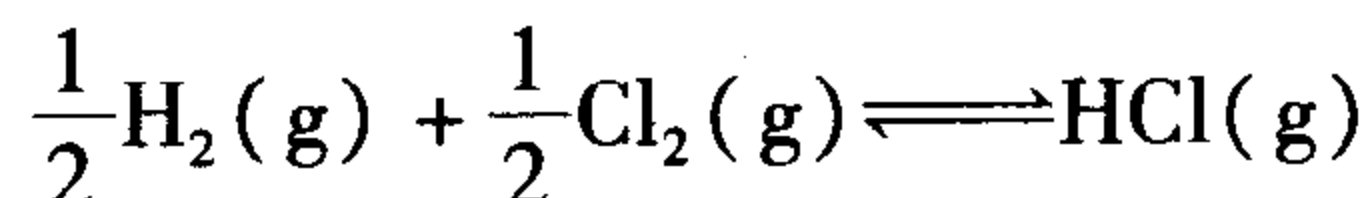


在 298 K 时反应的  $\Delta_r G_m^\ominus = +92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 求上述平衡体系中的总压力。

17. 将  $\text{NO}$  和  $\text{O}_2$  注入一保持在 673 K 的固定容器中, 在反应发生以前, 它们的分压分别为  $p(\text{NO}) = 101 \text{ kPa}$ ,  $p(\text{O}_2) = 286 \text{ kPa}$ ; 当  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  达到平衡时,  $p(\text{NO}_2) = 79.2 \text{ kPa}$ 。计算该反应的平衡常数  $K^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

18. 计算反应  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  在 298.15 K 时和 500 K 时的  $K^\ominus$  值。

19. 已知反应



在 298 K 时的  $K^\ominus = 4.9 \times 10^{16}$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -92.31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求在 500 K 时的  $K^\ominus$  (近似计算, 不查  $S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15 \text{ K})$  的数据)。

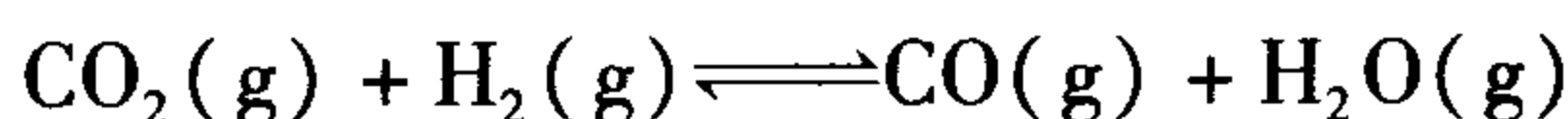
20. 从下列数据



(1) 计算反应  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{NiSO}_4(\text{s}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的  $K^\ominus$ 。

(2)  $\text{H}_2\text{O}$  在固体  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  上的平衡蒸气压为多少?

21. 已知反应



在 973 K 时平衡常数  $K^\ominus = 0.64$ , 计算在此温度时上述反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。若系统中各组分气体的分压为  $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 1.27 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = 0.76 \times 10^5 \text{ Pa}$  (注意: 此时系统不一定处于平衡状态), 计算此条件下反应的  $\Delta_r G_m$ , 并判断反应进行的方向。

## 第四章 酸碱电离平衡

### ◎学习要点

1. 酸碱电离理论、质子理论、电子理论的基本概念。
2. 共轭酸碱对及共轭酸碱相对强弱的定量标度, 质子理论中的酸碱反应等。
3. 水的解离反应和溶液的酸碱性。
  - (1) 水的离子积  $K_w^\ominus$ , 纯水中  $c(H^+) = c(OH^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7.0$ 。
  - (2) 溶液的酸碱性取决于溶液中  $c(H^+)$  和  $c(OH^-)$  的相对大小;  $\text{pH} = -\lg c(H^+)$ 。
4. 一元弱酸(弱碱)解离常数及溶液中  $c(H^+)$  浓度的计算。
  - (1) 一元弱酸(弱碱)的解离常数  $K_a^\ominus(K_b^\ominus)$ , 是表征弱电解质解离程度大小的特征常数, 与温度有关, 与浓度无关。  
共轭酸和共轭碱常数的关系为:  $K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus = K_w^\ominus$ 。
  - (2) 一元弱酸(弱碱)的最简计算公式:  $c(H^+) = \sqrt{cK_a^\ominus}$ ,  $c(OH^-) = \sqrt{cK_b^\ominus}$ 。
5. 解离度和稀释定律:  $\alpha = \sqrt{\frac{K_i^\ominus}{c}}$ ;  $\alpha$  大其离子浓度不一定大。
6. 同离子效应和盐效应的定义与应用。
7. 多元弱酸分步解离的特征及溶液中相关离子浓度的计算。
  - (1) 第一级解离  $\gg$  第二级解离;
  - (2)  $c(H^+)$  的计算按第一级解离计算;  $c(S^{2-}) \approx K_{a_2}^\ominus$ ; 在不同 pH 时, 应根据多重平衡规则计算  $c(S^{2-})$ 。
8. 缓冲溶液: 能抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而 pH 不发生明显变化的溶液。

缓冲溶液的 pH 计算公式:  $c(H^+) = K_a^\ominus \times \frac{c_{\text{共轭酸}}}{c_{\text{共轭碱}}}$  或  $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{共轭酸}}}$ 。

缓冲容量:单体体积改变一个 pH 单位所需一元强酸(强碱)的物质的量。

缓冲范围: $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus \pm 1$ ;  $\text{pH} = \text{pK}_a^\ominus$ , 缓冲能力最大。

9. 盐的水解反应以及影响盐类水解的因素。

(1) 一元强酸(碱)弱碱(酸)盐和一元弱酸弱碱盐的水解常数及 pH 的计算。

(2) 分步水解的概念及 pH 的计算。

(3) 影响盐类水解的因素:浓度、温度和酸度。酸度影响是主要的,对不同类型的盐其影响不同。

(4) 盐类水解的抑制和利用。

大多数化学反应都是在水溶液中进行的,其反应物主要是酸、碱、盐。酸、碱、盐之间的反应,实质上是离子间的反应。掌握酸碱反应的本质和规律,是化学研究领域的重要内容。在活的有机体中,酸碱性起着重要作用。很多药物本身就是酸或碱,它们的制备、分析测定条件及药理作用等都与酸碱性、酸碱电离平衡有着重要关系。

## 第一节 酸碱理论概述

酸和碱是两类重要的电解质,大量的化学反应都属于酸碱反应的范畴。随着化学科学的发展,人们对酸和碱的研究不断深入,酸碱范围也越来越广泛,更多的物质被列入酸碱的范围之内。在研究酸、碱物质的性质、组成及结构的关系方面,人们提出了各种不同的观点,从而形成了不同的酸碱理论。比较重要的酸碱理论是酸碱电离理论、质子理论、电子理论以及软硬酸碱规则等。

### 一、酸碱电离理论

1887 年,瑞典化学家阿仑尼乌斯(S. A. Arrhenius)提出了酸碱电离理论。该理论立论于水溶液中电解质的解离,把在水溶液中解离出的阳离子全部是  $\text{H}^+$  的物质称为酸;解离出的阴离子全部是  $\text{OH}^-$  的物质称为碱; $\text{H}^+$  是酸的特征, $\text{OH}^-$  是碱的特征;酸碱反应的实质是  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  相互作用结合成  $\text{H}_2\text{O}$  的反应。酸碱的相对强弱可以根据它们在水溶液中解离出  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  程度的大小来衡量。

电离理论在一定程度上提高了人们对酸碱本质的认识,对化学科学的发展起了很大作用。但它把酸和碱限制在以水为溶剂的体系中,对于非水体系和无溶剂体系都不适用,具有明显的局限性。

### 二、酸碱质子理论

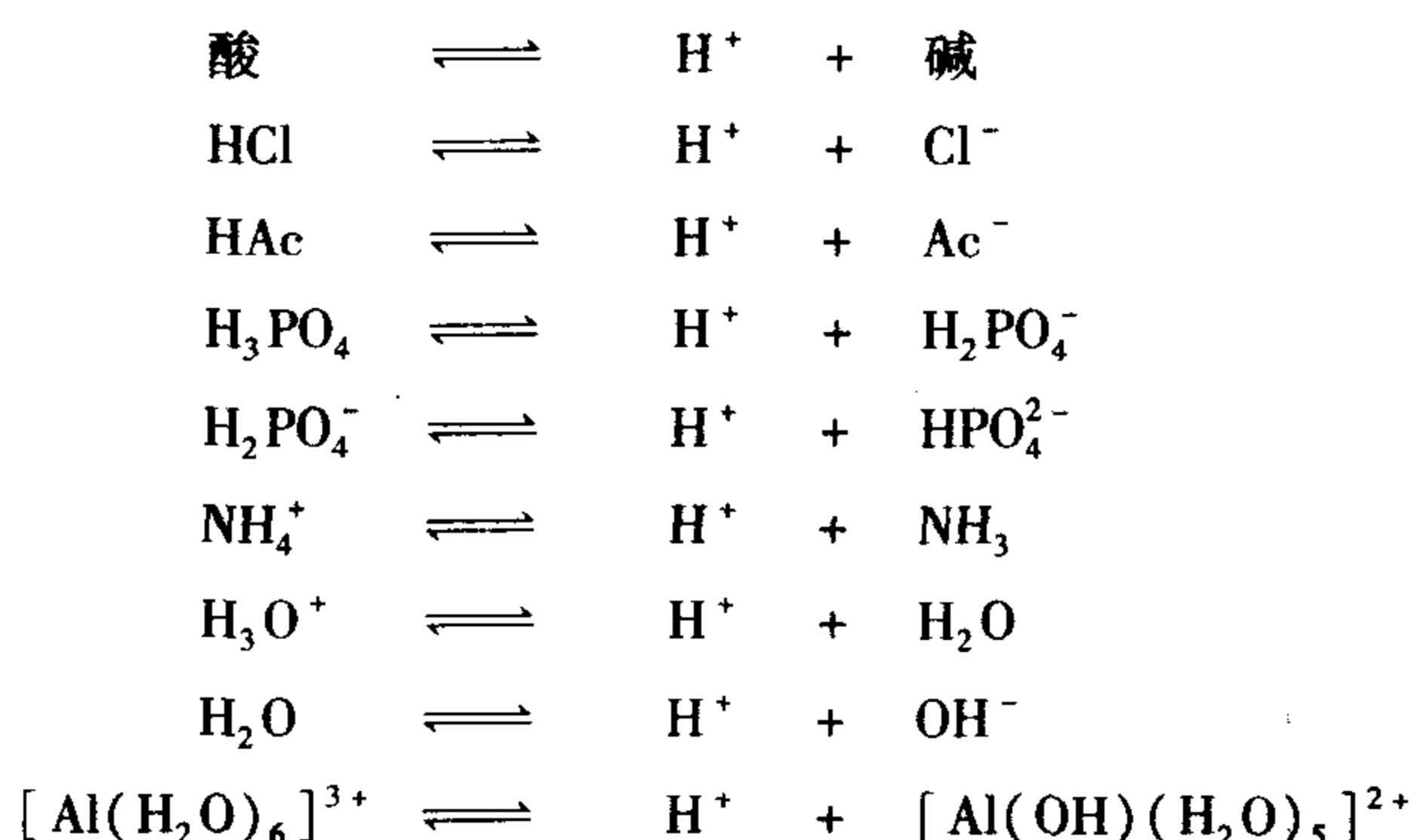
1923 年,丹麦化学家布朗斯台德(J. N. Brönsted)和英国化学家洛里(T. M. Lowry)提

出了酸碱质子理论,它不仅适用于水溶液,而且适用于非水体系和无溶剂体系,扩展了酸碱范围,从而克服了电离理论的局限性。

### (一) 酸碱定义

酸碱质子理论认为:凡能给出质子( $\text{H}^+$ )的物质(分子或离子)都是酸,凡能接受质子的物质(分子或离子)都是碱。酸是质子给体,碱是质子受体。

按照酸碱质子理论,酸和碱不是孤立存在的,酸给出质子后余下的部分就是碱,碱接受质子后就成为酸。酸和碱的这种相互依存关系称为共轭关系,以反应式表示,可以写成



上述关系式称为酸碱半反应式,可以看出,酸和碱可以是分子,也可以是离子。一种酸给出一个质子后就成为其共轭碱,一种碱接受一个质子后就成为其共轭酸,我们把仅相差一个质子的一对酸碱称为共轭酸碱对。例如 HAc 的共轭碱是  $\text{Ac}^-$ ,  $\text{Ac}^-$  的共轭酸是 HAc, HAc 和  $\text{Ac}^-$  为共轭酸碱对。

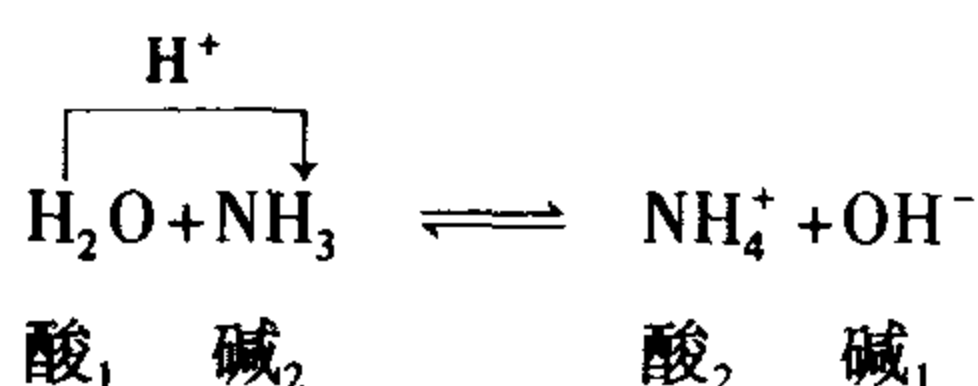
在酸碱质子理论中,没有盐的概念,如  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 质子理论认为:  $\text{CO}_3^{2-}$  是碱,而  $\text{Na}^+$  既不给出质子,又不接受质子,是非酸非碱物质。对于既可以给出质子又可接受质子的物质称为两性物质,例如  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等。

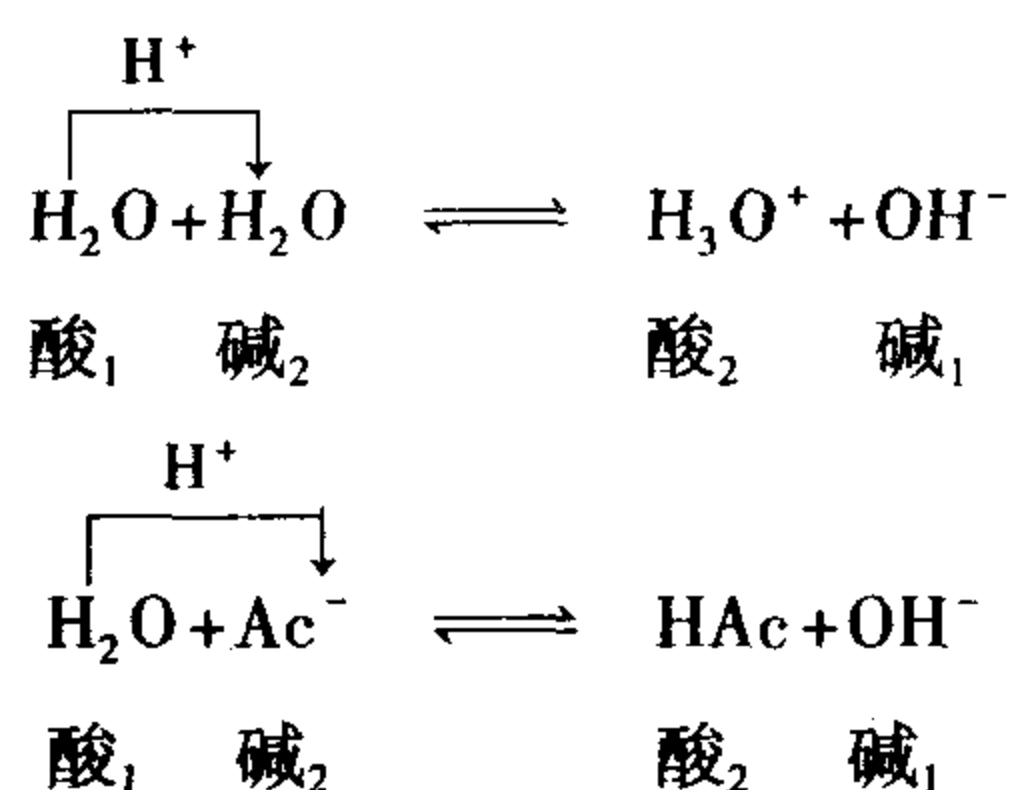
### (二) 酸碱反应

酸碱半反应式仅仅是酸碱共轭关系的表达形式,并不能单独存在。因为酸不能自动给出质子,质子也不能独立存在,碱也不能自动接受质子,酸和碱必须同时存在。例如, HAc 在水溶液中的解离为



式(4-1)中, HAc 作为酸给出  $\text{H}^+$ , 转变成其共轭碱  $\text{Ac}^-$ , 溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  作为碱接受  $\text{H}^+$ , 转变成其共轭酸  $\text{H}_3\text{O}^+$ 。又如





从以上反应可以看出,一种酸和一种碱反应,总是导致一种新酸和一种新碱的生成,并且酸<sub>1</sub>和碱<sub>1</sub>,碱<sub>2</sub>和酸<sub>2</sub>分别组成共轭酸碱对,这说明酸碱反应的实质是两对共轭酸碱对之间的质子传递,一切酸碱反应都是质子传递反应。阿仑尼乌斯电离理论中的弱酸及弱碱的电离反应、中和反应和水解反应,实质上就是质子理论中的酸碱质子传递反应。

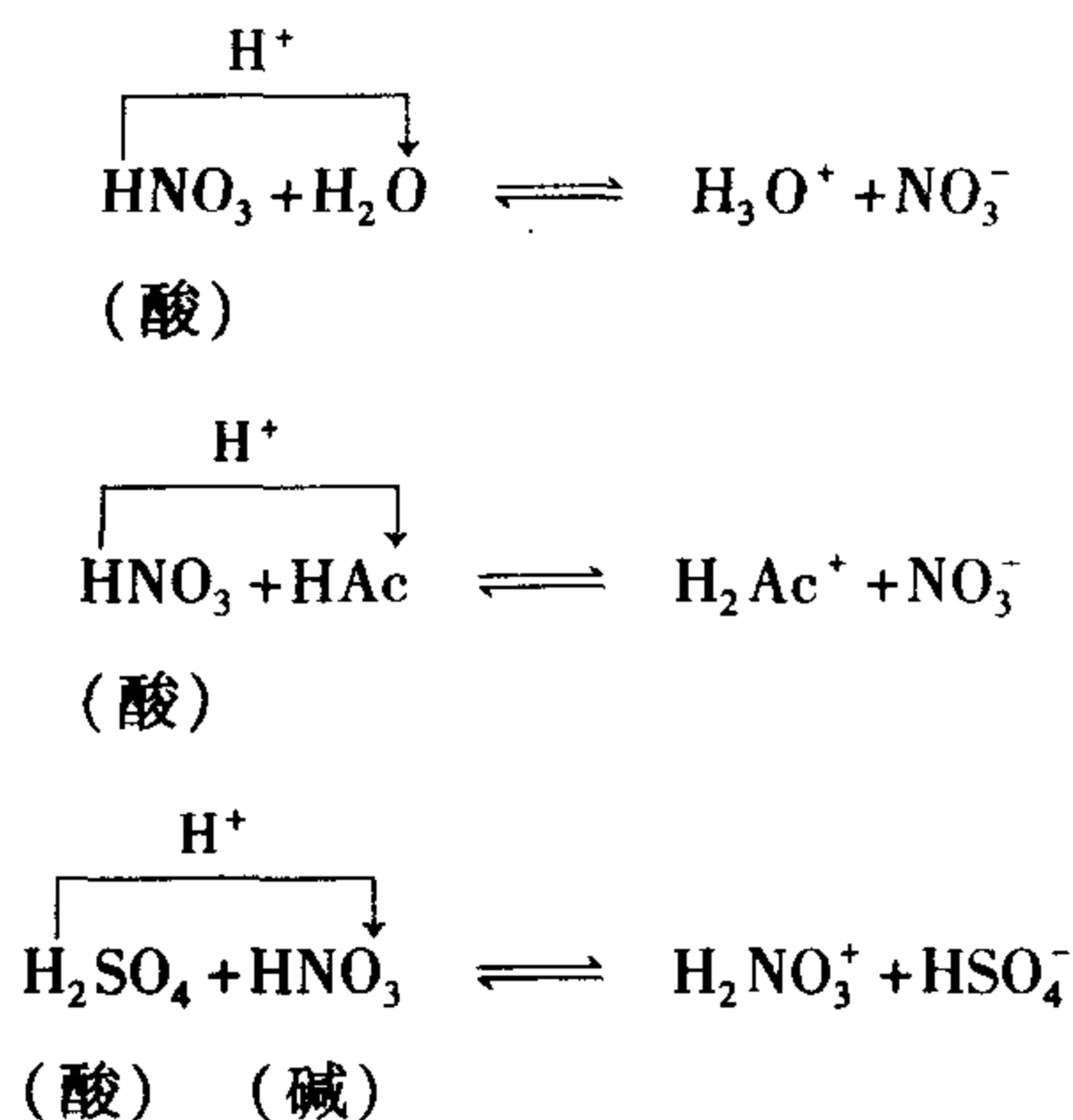
在酸碱反应中,存在着争夺质子的过程。其结果必然是强碱夺取强酸的质子,转变成它的共轭酸——弱酸;强酸给出质子转变成它的共轭碱——弱碱。也就是说,酸碱反应总是由较强的酸与较强的碱作用,向着生成较弱的酸和较弱的碱的方向进行,相互作用的酸、碱越强,反应进行得越完全。

### (三) 酸碱强度

酸碱强度不仅取决于自身给出质子和接受质子的能力,同时与反应对象(溶剂)接受和给出质子的能力有关。

若酸给出质子的能力愈强,则其共轭碱接受质子的能力愈弱;反之,碱接受质子的能力愈强,则其酸给出质子的能力愈弱。例如, HCl 在水中是强酸,其共轭碱  $\text{Cl}^-$  就是弱碱; HAc 在水中是弱酸,其共轭碱  $\text{Ac}^-$  就是较强的碱。

同一种酸在不同溶剂中,酸碱强弱也不同,如 HAc 在水中是弱酸,在液氨中表现是强酸。又如  $\text{HNO}_3$  在水中为强酸,在冰醋酸中其酸的强度大大降低,而在纯  $\text{H}_2\text{SO}_4$  中却表现为碱。

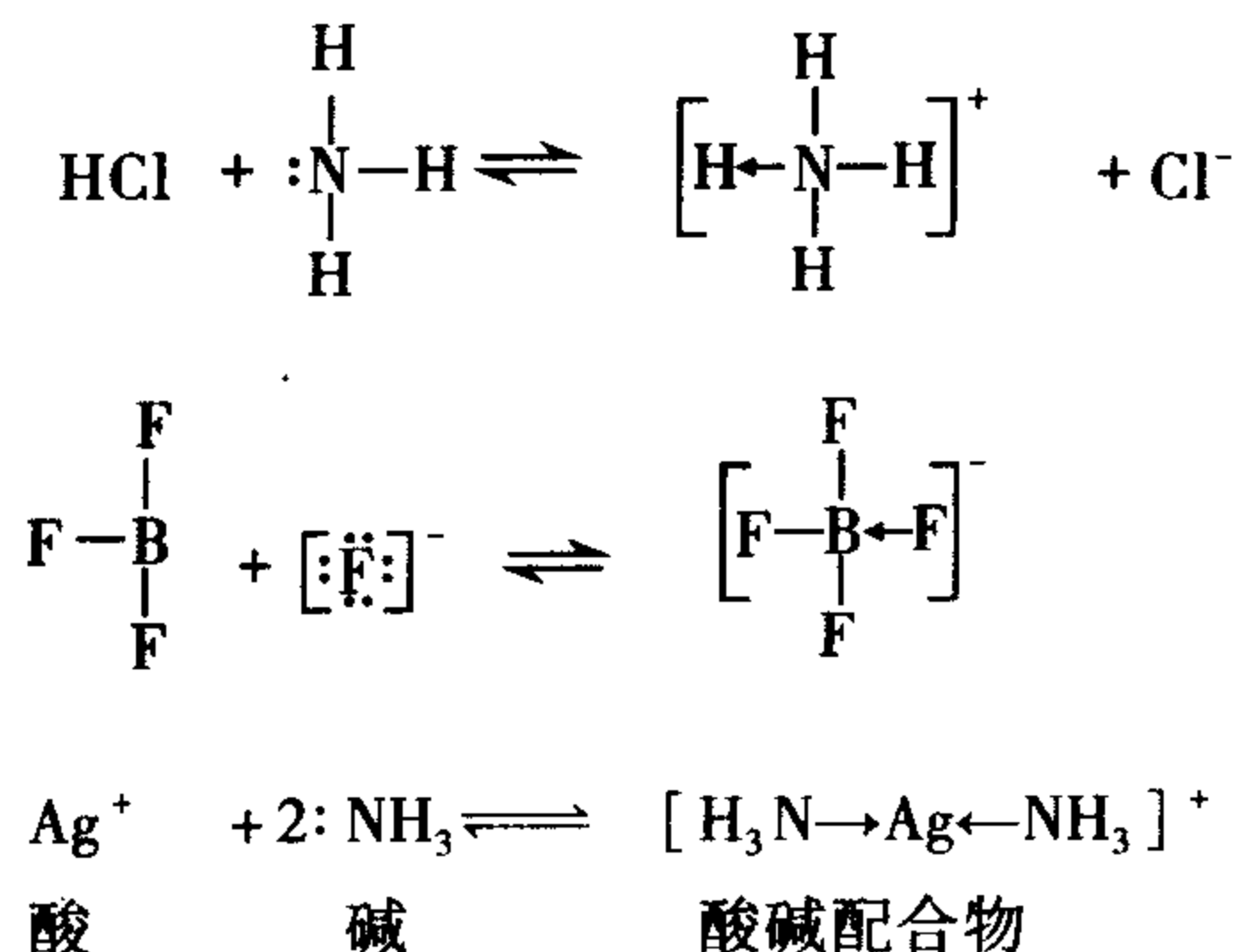


## 三、酸碱电子理论

酸碱质子理论大大扩展了酸碱范围,并得到广泛应用,但它把酸仍然限制在含氢的物质上。在酸碱质子理论提出的同年,美国物理化学家路易斯(G. N. Lewis)提出了酸碱电

子理论。

酸碱电子理论认为:凡能接受电子对的物质(分子、离子或原子团)都称为酸,凡能给出电子对的物质(分子、离子或原子团)都称为碱。酸是电子对的受体,碱是电子对的给体,它们也称为路易斯酸和路易斯碱。酸碱反应的实质是碱提供电子对与酸形成配位键,反应产物称为酸碱配合物。例如



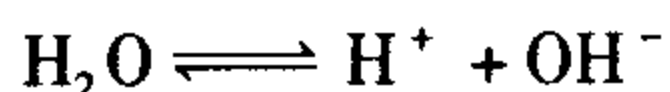
Lewis 酸碱概念范围相当广泛,酸碱配合物几乎无所不包,许多有机化合物也可看作酸碱配合物。例如乙醇,可以看作是  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  (酸)和  $\text{OH}^-$  (碱)以配位键结合形成的酸碱配合物。

酸碱电子理论广泛应用于许多有机反应和配位反应,但酸碱概念显得过于笼统,并且不能定量地比较酸碱的强弱。

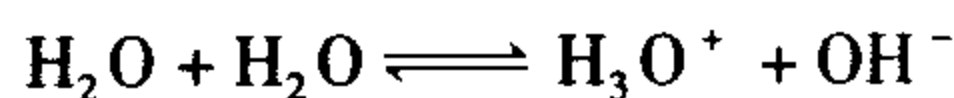
## 第二节 水的解离反应和溶液的酸碱性

### 一、水的离子积

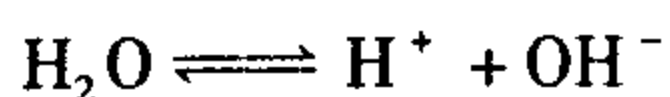
实验证明,水是一种很弱的电解质,有微弱解离。在纯水或稀的水溶液中存在着下列平衡:



按照酸碱质子理论,水是两性物质,既可给出质子,又可接受质子,因此水分子之间可发生质子自递反应,其质子自递平衡为



可简写成



实验测得,298 K 时纯水中

$$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据化学平衡原理

$$K_w^\ominus = [c(\text{OH}^-)/c^\ominus] [c(\text{H}^+)/c^\ominus] = 1.0 \times 10^{-14} \quad (4-2)$$

$K_w^\ominus$  称为水的质子自递平衡常数,又称为水的离子积,其数值与温度有关,随温度升高而增大(见表 4-1)。为了方便,在室温下,可采用  $K_w^\ominus = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

表 4-1 不同温度时水的离子积

$T/K$	$K_w^\ominus$	$T/K$	$K_w^\ominus$
273	$1.139 \times 10^{-15}$	298	$1.007 \times 10^{-14}$
283	$2.920 \times 10^{-15}$	323	$5.474 \times 10^{-14}$
293	$6.809 \times 10^{-15}$	373	$5.510 \times 10^{-13}$
297	$1.000 \times 10^{-14}$		

## 二、溶液的酸碱性和 pH

水的离子积不仅适用于纯水,也适用于稀水溶液。不论是在酸性还是碱性溶液中, $H^+$ 和 $OH^-$ 都是同时存在的,它们的浓度的乘积是一个常数,知道了一种离子浓度,就可以计算出另一种离子浓度。根据它们的浓度不同,可以判断溶液的酸碱性。

中性溶液:  $c(H^+) = c(OH^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1}$

酸性溶液:  $c(H^+) > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1} > c(OH^-)$

碱性溶液:  $c(H^+) < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot L^{-1} < c(OH^-)$

为了使用方便,通常用 $[H^+]$ 的负对数(pH)来表示溶液的酸碱性

$$pH = -\lg [c(H^+)/c^\ominus] \quad (4-3)$$

同样

$$pOH = -\lg [c(OH^-)/c^\ominus]$$

$$pK_w = -\lg K_w$$

式(4-2)两边各取负对数,则

$$pH + pOH = pK_w \quad (4-4)$$

室温下

$$pH + pOH = 14 \quad (4-5)$$

pH 的应用范围一般在 1~14, pH 越小,溶液的酸性越强,中性溶液中 pH 等于 7,酸性溶液中 pH 小于 7,碱性溶液中 pH 大于 7。当溶液中  $H^+$  浓度或  $OH^-$  浓度大于  $1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时,可以直接用  $H^+$  或  $OH^-$  浓度表示溶液的酸碱性。

通常可用 pH 试纸或酸碱指示剂以及酸度计来确定溶液的 pH。将滤纸经多种指示剂混合液浸透、晾干可制得 pH 试纸。在不同 pH 溶液中, pH 试纸会显示出不同的颜色。

人体的各种体液都有各自的 pH 范围,各种生物催化剂——酶也只有在一定的 pH 时才有活性。表 4-2 列出了正常人各种体液的 pH 范围。

表 4-2 人体各种体液的 pH

体液	pH	体液	pH
血清	7.35~7.45	大肠液	8.3~8.4
成人胃液	0.9~1.5	乳汁	6.0~6.9

续表 4-2

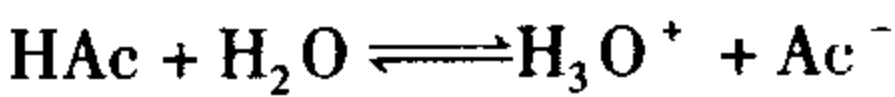
体液	pH	体液	pH
婴儿胃液	5.0	泪水	~7.4
唾液	6.35 ~ 6.85	尿液	4.8 ~ 7.5
胰液	7.5 ~ 8.0	脑脊液	7.35 ~ 7.45
小肠液	~7.6		

第三节 弱酸、弱碱的解离平衡

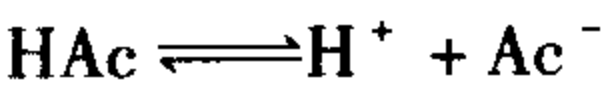
一、一元弱酸(弱碱)的解离平衡和解离常数

(一)解离平衡和解离常数

弱酸、弱碱属于弱电解质,它们在水溶液中部分解离,因此,在溶液中存在着未解离的弱电解质分子和已解离出的离子之间的平衡,称为弱电解质的解离平衡。按照酸碱质子理论,弱酸、弱碱的解离平衡实际上是它们和水分子之间的质子传递平衡。弱酸、弱碱的强度可以用解离平衡常数(简称解离常数)来衡量。例如,弱酸 HAc 在水溶液中存在着如下质子传递平衡



可简写为



根据化学平衡定律,在 HAc 的平衡体系中各组分之间有下列关系式:

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \tag{4-6}$$

或

$$K_a^\ominus = \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus][c(\text{Ac}^-)/c^\ominus]}{c(\text{HAc})/c^\ominus} \tag{4-7}$$

式中: $K_a$ 为弱酸的实验解离常数; $K_a^\ominus$ 为弱酸的标准解离常数; $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{Ac}^-)$ 、 $c(\text{HAc})$ 均为平衡浓度, $c^\ominus$ 为标准浓度( $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。考虑到 $c^\ominus = 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,为演算简便起见,本书后面书写的解离平衡常数表达式中,有时不再出现 $c^\ominus$ 项。而且,无论是实验的还是标准的解离平衡常数,一律以 $K_a^\ominus$ 表示。

一般以 $K_a^\ominus$ 表示弱酸的解离常数, $K_b^\ominus$ 表示弱碱的解离常数。 $K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$ 是表征弱酸、弱碱解离程度大小的特性常数。其值越小,表示其解离程度越小,酸性、碱性越弱。 $K_a^\ominus$ 、 $K_b^\ominus$ 与浓度无关,而与温度有关,但温度对它们的影响不显著,在温度变化不大时,通常用常温下的数值。

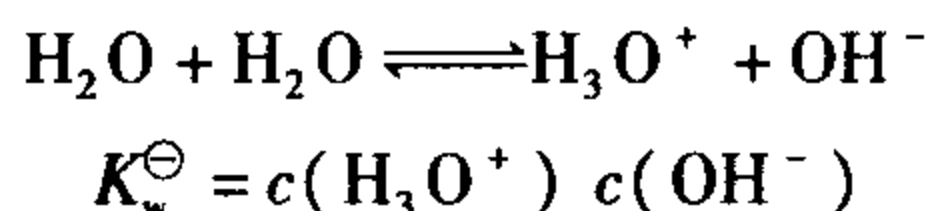
(二)共轭酸、碱解离常数的关系

酸的解离常数 $K_a^\ominus$ 与其共轭碱的解离常数 $K_b^\ominus$ 之间有确定的对应关系。现以

HB - B<sup>-</sup> 为例



溶液中同时存在着水的质子自递平衡



按多重平衡规则可得

$$K_a^\ominus K_b^\ominus = K_w^\ominus \quad (4-10)$$

两边取负对数

$$\text{p}K_a^\ominus + \text{p}K_b^\ominus = \text{p}K_w^\ominus \quad (4-11)$$

式(4-10)表明,  $K_a^\ominus$  与  $K_b^\ominus$  成反比, 说明酸越强, 其共轭碱越弱; 碱越强, 其共轭酸越弱。若已知酸的解离常数  $K_a^\ominus$  (或  $\text{p}K_a^\ominus$ ), 就可以求出其共轭碱的  $K_b^\ominus$  (或  $\text{p}K_b^\ominus$ ), 反之亦然。

例 4-1 已知 HAc 的  $K_a^\ominus$  为  $1.8 \times 10^{-5}$ ,  $\text{p}K_a^\ominus$  为 4.75, 求  $\text{Ac}^-$  的  $K_b^\ominus$  和  $\text{p}K_b^\ominus$ 。

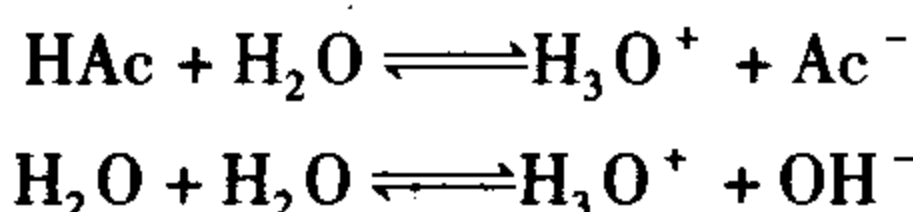
解  $\text{Ac}^-$  是 HAc 的共轭碱, 故

$$K_b^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$\text{p}K_b^\ominus = \text{p}K_w^\ominus - \text{p}K_a^\ominus = 14 - 4.75 = 9.25$$

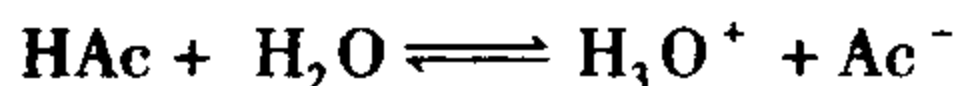
## 二、一元弱酸(弱碱)溶液中相关离子浓度的计算

一元弱酸水溶液中存在两种质子传递平衡, 以 HAc 为例

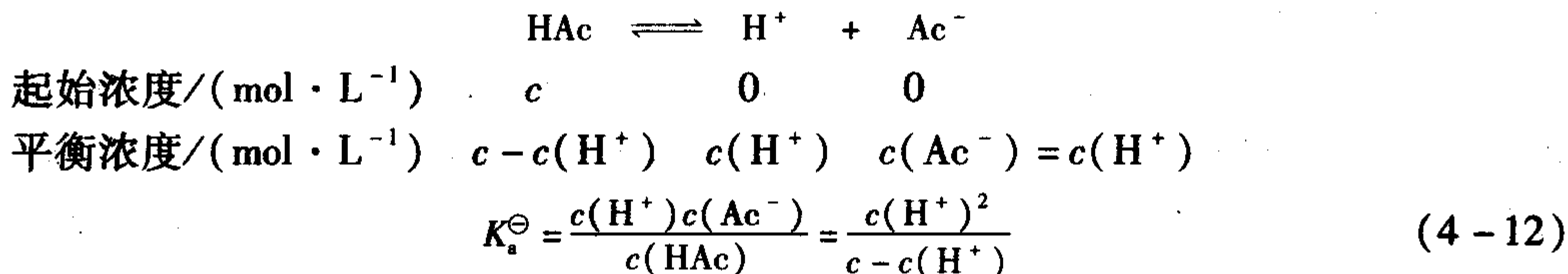


要精确计算一元弱酸溶液中  $\text{H}^+$  的浓度, 相当复杂, 实际工作中也没有必要, 通常在允许的误差范围内可采用近似计算。

1. 当  $c \cdot K_a^\ominus \geq 20K_w^\ominus$  时, 可以忽略水的质子自递平衡, 只考虑一元弱酸的质子传递平衡



可简写为



式中:  $c$  为 HAc 的起始浓度;  $c(\text{H}^+)$  为  $\text{H}^+$  的平衡浓度。

2. 当  $\frac{c}{K_a^\ominus} \geq 500$ , 或  $\alpha < 5\%$  时, 解离的 HAc 极少,  $c - c(\text{H}^+) \approx c$ , 则(4-12)式可改写为

$$K_a^\ominus = \frac{c(H^+)^2}{c}$$

即

$$c(H^+) = \sqrt{cK_a^\ominus} \quad (4-13)$$

式(4-13)为计算一元弱酸溶液中  $c(H^+)$  的最简式。

对一元弱碱溶液,当  $c \cdot K_b^\ominus \geq 20K_w^\ominus$ , 并且  $\frac{c}{K_b^\ominus} \geq 500$  (或  $\alpha < 5\%$ ) 时,同理可以得到最简式为

$$c(OH^-) = \sqrt{cK_b^\ominus} \quad (4-14)$$

例 4-2 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液的 pH 及解离度  $\alpha$ 。

解 已知  $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.8 \times 10^{-5}$ ,  $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

因  $c \cdot K_a^\ominus = 0.10 \times 1.8 \times 10^{-5} > 20K_w^\ominus$ ,  $\frac{c}{K_a^\ominus} = \frac{0.10}{1.8 \times 10^{-5}} > 500$ , 故按最简式计算

$$c(H^+) = \sqrt{cK_a^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg(1.34 \times 10^{-3}) = 2.87$$

$$\alpha = \frac{c(H^+)}{c} \times 100\% = \frac{1.34 \times 10^{-3}}{0.10} \times 100\% = 1.34\%$$

例 4-3 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  一氯乙酸( $\text{CH}_2\text{ClCOOH}$ )溶液的 pH 和解离度  $\alpha$ 。

解 已知  $K_a^\ominus = 1.40 \times 10^{-3}$ ,  $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

因  $c \cdot K_a^\ominus = 0.10 \times 1.40 \times 10^{-3} > 20K_w^\ominus$ ,  $\frac{c}{K_a^\ominus} = \frac{0.10}{1.40 \times 10^{-3}} < 500$ , 故不能用最简式计算,可按式(4-12)计算

$$K_a^\ominus = \frac{c(H^+)^2}{c - c(H^+)}$$

整理得

$$c(H^+)^2 + K_a^\ominus c(H^+) - cK_a^\ominus = 0$$

将数据代入

$$c(H^+)^2 + 1.40 \times 10^{-3} c(H^+) - 0.10 \times 1.40 \times 10^{-3} = 0$$

解一元二次方程,得

$$c(H^+) = 1.12 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = -\lg(1.12 \times 10^{-2}) = 1.95$$

$$\alpha = \frac{c(H^+)}{c} \times 100\% = \frac{1.12 \times 10^{-2}}{0.10} \times 100\% = 11.2\%$$

### 三、解离度和稀释定律

解离常数  $K_i^\ominus$  和解离度  $\alpha$  都能反映弱电解质的解离程度,但它们之间既有联系又有区别。 $K_i^\ominus$  是化学平衡常数的一种形式,它不随弱电解质的浓度改变而变化;而  $\alpha$  则是转化率的一种形式,它表示弱电解质在一定条件下的解离百分率,在一定温度下,它可随浓

度改变而变化。 $K_i^\ominus$  比  $\alpha$  能更好地反映出弱电解质的特征,因此, $K_i^\ominus$  的应用范围更为广泛。

解离度与解离常数之间的定量关系,可通过下述方法导出。

设一元弱酸 HA 的解离常数为  $K_a^\ominus$ ,解离度为  $\alpha$ ,HA 的浓度为  $c$ ,则

$$\begin{array}{l} \text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^- \\ \text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \quad c - c\alpha \quad c\alpha \quad c\alpha \\ K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})} = \frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c - c\alpha} = \frac{c\alpha^2}{1 - \alpha} \end{array} \quad (4-15)$$

当  $\frac{c}{K_a^\ominus} \geq 500$  时,解离的 HAc 很少,  $1 - \alpha \approx 1$ , 则(4-15)式可改写为

$$K_a^\ominus = c\alpha^2 \quad \text{或} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c}}$$

推广到一般,得

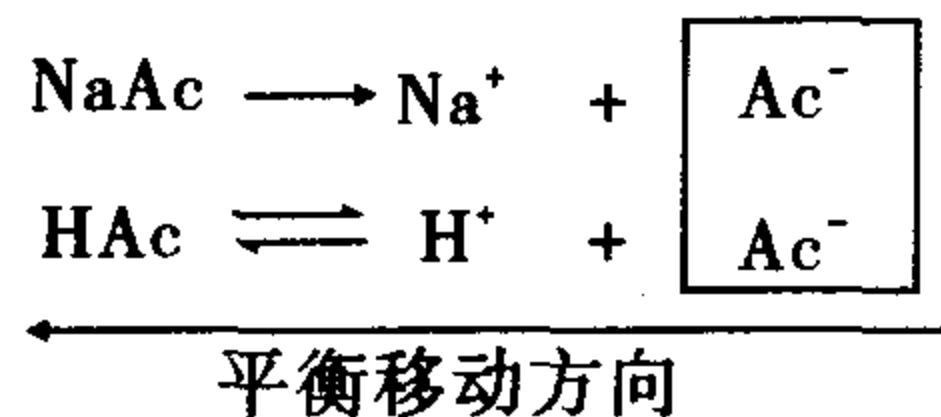
$$K_i^\ominus = c\alpha^2 \quad \text{或} \quad \alpha = \sqrt{\frac{K_i^\ominus}{c}} \quad (4-16)$$

式(4-16)表示解离度、解离常数、溶液浓度三者之间的定量关系,称为稀释定律。它表明在一定温度下,同一弱电解质的解离度与其浓度的平方根成反比,即溶液越稀,解离度越大;相同浓度时,不同弱电解质的解离度与解离常数的平方根成正比,解离常数越大,解离度也越大。

#### 四、弱酸(弱碱)解离平衡的移动

弱电解质的解离平衡和其他化学平衡一样,是一个动态平衡,当外界条件改变时,将发生平衡移动。

在弱电解质溶液中加入一种与弱电解质含有相同离子的易溶强电解质时,弱电解质的解离度将会发生显著变化。例如在 HAc 溶液中加入强电解质 NaAc,由于 NaAc 完全解离,溶液中  $\text{Ac}^-$  浓度增大,使 HAc 的解离平衡向左移动, $c(\text{H}^+)$  减小,故 HAc 的解离度降低。



又如,在  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,使  $\text{NH}_3$  的解离度降低。

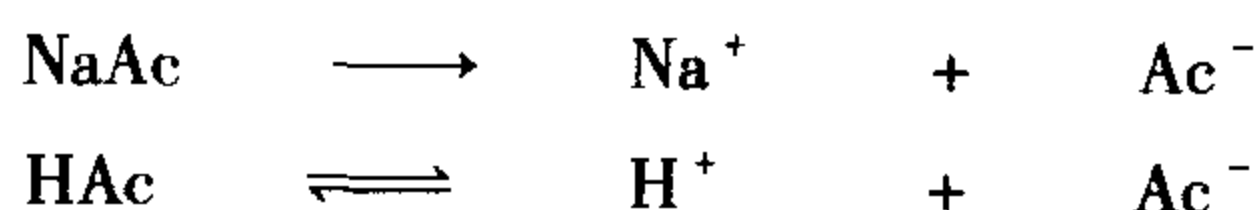


这种在弱电解质溶液中,加入与该弱电解质含有相同离子的易溶强电解质,使弱电解质解离度降低的现象称为同离子效应。

例 4-4 在 1 L  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中加入固体 NaAc(忽略体积变化),使其

浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算此溶液的  $c(\text{H}^+)$  和解离度。

解



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$      $0.10 - c(\text{H}^+)$              $c(\text{H}^+)$              $0.10 + c(\text{H}^+)$

同离子效应抑制了 HAc 的解离, 平衡时,  $c(\text{HAc}) = 0.10 - c(\text{H}^+) \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Ac}^-) = 0.10 + c(\text{H}^+) \approx 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 故

$$K_a^\ominus(\text{HAc}) = \frac{c(\text{H}^+)c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{0.10}{0.10}c(\text{H}^+)$$

$$c(\text{H}^+) = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.10}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\alpha = \frac{c(\text{H}^+)}{c} \times 100\% = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{0.10} \times 100\% = 0.018\%$$

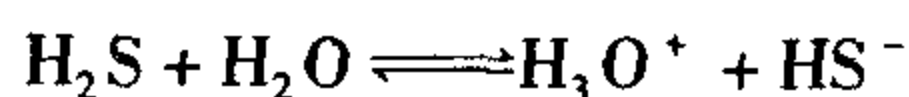
通过例 4-2 计算可知,  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液的  $c(\text{H}^+) = 1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\alpha = 1.34\%$ 。可见, 由于同离子效应, 使 HAc 的电离度由  $1.34\%$  下降为  $0.018\%$ , 下降幅度相当大。因此, 利用同离子效应可控制溶液中某离子浓度和调节溶液的 pH, 对生产实践和科学实验都具有实际意义。

若在 HAc 溶液中加入不含相同离子的易溶强电解质 NaCl 时, 由于溶液中的离子浓度增大, 则离子强度增大, 离子之间相互牵制作用增强, 使 HAc 的解离度略微增大。这种在弱电解质溶液中加入不含相同离子的易溶强电解质, 使弱电解质解离度略微增大的作用称为盐效应。例如, 在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液中加入 NaCl 使其浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则溶液中的  $c(\text{H}^+)$  由  $1.34 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  增大到  $1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , HAc 的解离度由  $1.34\%$  增大到  $1.82\%$ 。

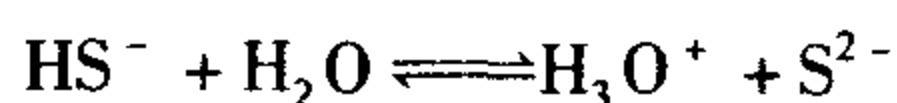
产生同离子效应的同时, 必然有盐效应存在, 但盐效应与同离子效应相比, 要弱得多, 故在有同离子效应时, 盐效应往往不予考虑。

## 五、多元弱酸(弱碱)的解离平衡及相关计算

能释放出两个或两个以上质子的弱酸称为多元弱酸。如  $\text{H}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等, 它们在水中分步解离出多个质子, 称为分步解离或逐级解离。例如  $\text{H}_2\text{S}$  为二元弱酸, 在水溶液中分两步解离。



$$K_{a1}^\ominus = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.1 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2}^\ominus = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

$K_{a1}^\ominus$ 、 $K_{a2}^\ominus$  为  $\text{H}_2\text{S}$  的第一步、第二步解离的平衡常数。对于多元弱酸, 解离常数都是  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus \gg K_{a3}^\ominus$ 。

溶液中的  $c(\text{H}^+)$  来自  $\text{H}_2\text{S}$  的两步解离及水的质子自递平衡, 当  $c \cdot K_{a1}^\ominus \geq 20K_w^\ominus$  时, 可以忽略水的质子自递平衡。当  $K_{a1}^\ominus/K_{a2}^\ominus > 10^4$  时, 溶液中的  $\text{H}^+$  主要来自  $\text{H}_2\text{S}$  的第一步解离, 计算  $c(\text{H}^+)$  时可按一元弱酸处理。

例 4-5 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{S}$  水溶液中  $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{HS}^-)$  及  $c(\text{S}^{2-})$ 。

解 已知  $K_{a1}^\ominus = 1.1 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2}^\ominus = 1.3 \times 10^{-13}$ ,  $c = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

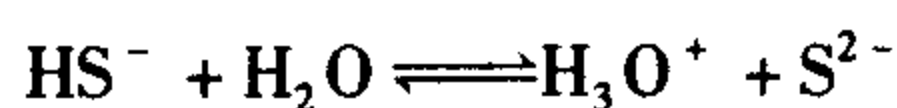
因  $c \cdot K_{a1}^\ominus = 0.10 \times 1.1 \times 10^{-7} > 20K_w^\ominus$ , 可忽略水的解离

因  $\frac{K_{a1}^\ominus}{K_{a2}^\ominus} = \frac{1.1 \times 10^{-7}}{1.3 \times 10^{-13}} > 10^4$ , 可按一元弱酸计算

又因  $\frac{c}{K_{a1}^\ominus} = \frac{0.10}{1.1 \times 10^{-7}} > 500$ , 可用最简式计算

$$\text{故 } c(\text{H}^+) = \sqrt{cK_{a1}^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 1.1 \times 10^{-7}} = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于  $\text{H}_2\text{S}$  的第二步解离程度很小, 所以  $c(\text{HS}^-) \approx c(\text{H}^+) = 1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{S}^{2-})$  按第二步解离平衡计算



$$K_{a2}^\ominus = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)}$$

由于  $c(\text{H}_3\text{O}^+) \approx c(\text{HS}^-)$ , 所以  $c(\text{S}^{2-}) \approx K_{a2}^\ominus = 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

对于多元弱酸溶液, 可得到如下结论。

1. 当多元弱酸的  $K_{a1}^\ominus \gg K_{a2}^\ominus \gg K_{a3}^\ominus$ 、 $K_{a1}^\ominus/K_{a2}^\ominus > 10^4$  时, 可当作一元弱酸处理计算  $c(\text{H}^+)$ 。
2. 多元弱酸第二步解离平衡所得的共轭碱的浓度近似等于  $K_{a2}^\ominus$ , 与酸的浓度关系不大, 如  $\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $c(\text{HPO}_4^{2-}) \approx K_{a2}^\ominus$ 。

和多元弱酸相似, 多元弱碱在水溶液中也是分步解离的。因此, 可根据类似的条件进行有关计算。

## 第四节 缓冲溶液

很多药物的制备和分析测定条件等, 都与控制溶液的酸碱性有重要关系; 生物体内的化学反应, 往往需要在一定的 pH 条件下才能正常进行。例如细菌培养、生物体内的酶催化反应等; 正常人血液的 pH 范围为 7.35 ~ 7.45, 机体在代谢过程中不可避免要产生一些酸性或碱性物质, 同时还要经常摄入一些酸性或碱性物质, 如果超过这个范围, 就会出现不同程度的酸中毒或者碱中毒症状, 严重时可危及生命。那么如何控制溶液的 pH? 怎样使溶液的 pH 保持相对稳定? 缓冲溶液能解决这些问题。

### 一、缓冲溶液的组成及作用机理

#### (一) 缓冲作用

为了了解缓冲溶液的概念, 做这样一个实验: 在  $1.0 \text{ L } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$  溶液中, 加入  $0.01 \text{ mol HCl}$  或  $0.01 \text{ mol NaOH}$ , pH 由 7.0 下降到 2.0 或升高到 12.0, pH 改变 5 个单

位,即 pH 发生了显著变化。如果在 1.0 L 含有 HAc 和 NaAc 且浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合溶液中,加入 0.01 mol HCl 或 0.01 mol NaOH, pH 由 4.75 下降到 4.66 或升高到 4.84, pH 改变了 0.09 个单位,即 pH 改变的幅度很小。加少量水稀释时, HAc 和 NaAc 混合溶液的 pH 改变幅度也很小。

以上实验事实说明,由 HAc 和 NaAc 组成的溶液,具有抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而保持 pH 基本不变的能力。这种能抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而 pH 不发生明显变化的作用称为缓冲作用,具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

## (二) 缓冲溶液的组成

缓冲溶液一般是由具有足够浓度的共轭酸碱对的两种物质组成。例如 HAc - NaAc、 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$  等。

组成缓冲溶液的共轭酸碱对的两种物质合称为缓冲系或缓冲对。一些常见的缓冲系列于表 4-3 中。

表 4-3 常见的缓冲系

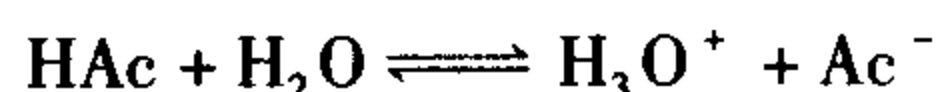
缓冲系	质子转移平衡	$\text{p}K_a^\ominus (25^\circ\text{C})$
HAc - NaAc	$\text{HAc} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Ac}^-$	4.75
$\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NH}_3$	9.25
$\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3$	$\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HCO}_3^-$	6.35
$\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{NaH}_2\text{PO}_4$	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4^-$	2.15
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HPO}_4^{2-}$	7.20
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 - \text{Na}_3\text{PO}_4$	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{PO}_4^{3-}$	12.32
$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 - \text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4^*$	$\text{H}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HC}_8\text{H}_4\text{O}_4^-$	2.89
$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ \text{Cl}^- - \text{CH}_3\text{NH}_2^{**}$	$\text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{NH}_2$	10.63
$\text{Tris} \cdot \text{HCl} - \text{Tris}^{***}$	$\text{Tris} \cdot \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Tris}$	8.08

注: \* 邻苯二甲酸 - 邻苯二甲酸氢钾; \*\* 盐酸甲胺 - 甲胺; \*\*\* 三(羟甲基)甲胺盐酸盐 - 三(羟甲基)甲胺。

## (三) 缓冲机理

缓冲溶液为什么具有缓冲作用呢? 以 HAc - NaAc 缓冲系为例说明缓冲溶液的缓冲机理。

在 HAc - NaAc 混合溶液中, NaAc 是强电解质, 完全解离, HAc 是弱电解质, 在溶液中只部分解离, 由于来自 NaAc 的  $\text{Ac}^-$  的同离子效应, 抑制了 HAc 的解离, 使其解离度更小, 所以在 HAc - NaAc 混合溶液中, 存在着大量的 HAc 和  $\text{Ac}^-$ , 且二者是共轭酸碱对, 在水溶液中存在如下质子转移平衡



当加入少量强酸时, 共轭碱  $\text{Ac}^-$  与  $\text{H}_3\text{O}^+$  作用, 平衡向左移动,  $\text{Ac}^-$  浓度略有减小, HAc 浓度略有增大, 溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度没有明显增大, 溶液的 pH 基本保持不变。共轭

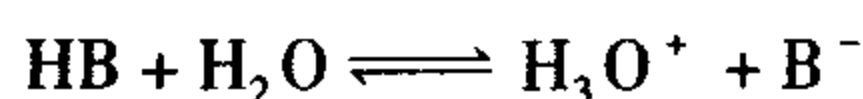
碱  $\text{Ac}^-$  发挥了抵抗外来强酸的作用,故称为缓冲溶液的抗酸成分。

当加入少量强碱时,  $\text{OH}^-$  与  $\text{H}_3\text{O}^+$  作用,平衡向右移动,  $\text{HAc}$  分子进一步解离以补充消耗掉的  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{HAc}$  浓度略有减小,  $\text{Ac}^-$  浓度略有增大,溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度没有明显减小,溶液的 pH 基本保持不变。共轭酸  $\text{HAc}$  发挥了抵抗外来强碱的作用,故称为缓冲溶液的抗碱成分。

可见,由于缓冲溶液中同时含有足够大浓度的抗酸成分和抗碱成分,它们通过共轭酸碱对之间质子传递平衡的移动,消耗抗酸成分和抗碱成分,抵抗外来的少量强酸和强碱,使溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  浓度没有明显的变化,溶液的 pH 基本保持不变。

## 二、缓冲溶液的 pH 计算

弱酸( $\text{HB}$ )及其共轭碱( $\text{NaB}$ )组成的缓冲溶液中,存在以下质子转移平衡



$$K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})}$$

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = K_a^\ominus \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$$

两边取负对数,则

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c(\text{B}^-)}{c(\text{HB})} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (4-17)$$

上式为计算缓冲溶液 pH 的亨德森-哈赛尔巴赫(Henderson-Hasselbalch)方程式。

式中: $\text{p}K_a^\ominus$ 为弱酸解离常数的负对数; $c(\text{B}^-)$ 和  $c(\text{HB})$ 均为平衡浓度。 $c(\text{B}^-)$ 和  $c(\text{HB})$ 的比值称为缓冲比; $c(\text{B}^-)$ 和  $c(\text{HB})$ 之和称为缓冲溶液的总浓度。

设  $\text{HB}$  的初始浓度为  $c_{\text{HB}}$ ,已解离部分的浓度为  $c'_{\text{HB}}$ ,  $\text{B}^-$  的初始浓度为  $c_{\text{B}^-}$ ,则

$$c(\text{HB}) = c_{\text{HB}} - c'_{\text{HB}}$$

$$c(\text{B}^-) = c_{\text{B}^-} + c'_{\text{HB}}$$

由于同离子效应, $\text{HB}$  的解离度很小,则  $c'_{\text{HB}}$  可忽略,故

$$c(\text{HB}) \approx c_{\text{HB}}, \quad c(\text{B}^-) \approx c_{\text{B}^-}$$

式(4-17)可表示为

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}}} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c_{\text{共轭碱}}}{c_{\text{共轭酸}}} \quad (4-18)$$

设体积为  $V$  的缓冲溶液中  $\text{HB}$  和  $\text{B}^-$  的物质的量分别为  $n_{\text{HB}}$  和  $n_{\text{B}^-}$ ,式(4-18)可改写为

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{n_{\text{B}^-}/V}{n_{\text{HB}}/V} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{n_{\text{B}^-}}{n_{\text{HB}}} \quad (4-19)$$

若使用相同浓度的弱酸及其共轭碱来配制缓冲溶液,即  $c_{\text{HB}} = c_{\text{B}^-}$ ,设所取  $\text{HB}$  和  $\text{B}^-$  溶液的体积分别为  $V_{\text{HB}}$  和  $V_{\text{B}^-}$ ,式(4-19)可改写为

$$\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c_{\text{B}^-} \cdot V_{\text{B}^-}}{c_{\text{HB}} \cdot V_{\text{HB}}} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{V_{\text{B}^-}}{V_{\text{HB}}} \quad (4-20)$$

以上缓冲溶液 pH 的计算公式没有考虑离子强度的影响,按这些公式计算出的 pH 只

是近似值,与实测值有一定的差异,若要准确计算,应以活度代替浓度,对以上公式进行校正。

适当稀释缓冲溶液时,由于缓冲比不变,溶液的 pH 基本不变。但是,过分稀释会影响共轭酸的解离度和溶液的离子强度,缓冲溶液的 pH 也会发生变化。

**例 4-6** 用  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液和  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc 溶液等体积混合配制缓冲溶液 1 000 mL。求此缓冲溶液的 pH。当加入 0.01 mol HCl 或 0.01 mol NaOH 时,溶液的 pH 又为多少(忽略体积变化)?

**解** 查表  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 4.75$ , 将数据代入式(4-18), 得

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) + \lg \frac{c_{\text{NaAc}}}{c_{\text{HAc}}} = 4.75 + \lg \frac{0.20/2}{0.10/2} = 5.05$$

加入 0.01 mol HCl, 由于  $\text{H}^{+}$  与溶液中的  $\text{Ac}^{-}$  作用, 使溶液中  $\text{Ac}^{-}$  浓度减小, HAc 浓度增大, 此时缓冲溶液的 pH 为

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{0.20 \times 0.5 - 0.01}{0.10 \times 0.5 + 0.01} = 4.93$$

加入 0.01 mol NaOH, 由于  $\text{OH}^{-}$  与溶液中的 HAc 作用, 使溶液中 HAc 浓度减小,  $\text{Ac}^{-}$  浓度增大, 此时缓冲溶液的 pH 为

$$\text{pH} = 4.75 + \lg \frac{0.20 \times 0.5 + 0.01}{0.10 \times 0.5 - 0.01} = 5.19$$

**例 4-7** 在 100.0 mL  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  中, 溶入 1.07 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体, 溶液的 pH 为多少(忽略体积变化)?

**解** 查表  $\text{p}K_{\text{b}}^{\ominus}(\text{NH}_3) = 4.75$ , 则

$$\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{NH}_4^{+}) = 14 - 4.75 = 9.25$$

$$c_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{1.07}{53.5 \times 0.1} = 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_{\text{NH}_3} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将数据代入式(4-18), 得

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{NH}_4^{+}) + \lg \frac{c_{\text{NH}_3}}{c_{\text{NH}_4\text{Cl}}} = 9.25 + \lg \frac{0.10}{0.20} = 8.95$$

**例 4-8** 100.0 mL  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  溶液与 10.0 mL  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液混合, 混合溶液的 pH 为多少?

**解** 此混合溶液的缓冲对为  $\text{H}_2\text{PO}_4^{-} - \text{HPO}_4^{2-}$ , 查表  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}) = 7.20$ 。将数据代入式(4-19), 得

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{H}_2\text{PO}_4^{-}) + \lg \frac{n_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}}{n_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}} = 7.20 + \lg \frac{0.20 \times 10.0}{0.10 \times 100} = 6.50$$

### 三、缓冲溶液的缓冲容量和缓冲范围

#### (一) 缓冲容量

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有一定限度的。如果加入的强酸和强碱超过某一定量时, 缓冲溶液的 pH 将发生较大的变化, 从而失去缓冲能力。1922 年, 范斯莱克(V. Slyke)

提出用缓冲容量  $\beta$  作为衡量缓冲能力大小的尺度。缓冲容量  $\beta$  是指:单位体积缓冲溶液的 pH 改变 1 个单位时,所需加入一元强酸或一元强碱的物质的量。用微分式定义为

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_{a(b)}}{V|dpH|} \quad (4-21)$$

式中:  $V$  是缓冲溶液的体积;  $dn_{a(b)}$  是缓冲溶液中加入微小量一元强酸 ( $dn_a$ ) 或一元强碱 ( $dn_b$ ) 的物质的量;  $|dpH|$  为缓冲溶液 pH 的微小改变量。

缓冲容量  $\beta$  为正值,在  $V$  和  $dn_{a(b)}$  一定的条件下, pH 改变值  $|dpH|$  愈小,  $\beta$  愈大,缓冲溶液的缓冲能力愈强。

从式(4-21)可导出缓冲容量与缓冲溶液的总浓度  $c_{\text{总}}(c(\text{HB}) + c(\text{B}^-))$  及  $c(\text{HB})$  和  $c(\text{B}^-)$  的关系为

$$\beta = 2.303 \frac{c(\text{HB})c(\text{B}^-)}{c_{\text{总}}} \quad (4-22)$$

上式表明,缓冲容量  $\beta$  与  $c_{\text{总}}$  及  $c(\text{HB})$ 、 $c(\text{B}^-)$  有关,而  $c(\text{HB})$  和  $c(\text{B}^-)$  决定缓冲比,缓冲溶液的总浓度和缓冲比是影响缓冲容量的两个重要因素。

1. 对于同一缓冲系,当缓冲比一定时,总浓度越大,抗酸成分和抗碱成分越多,外加同量酸碱后,缓冲比变化越小,缓冲容量越大,缓冲能力就越强;反之,总浓度越小,缓冲容量越小,缓冲能力就越弱。

2. 对于同一缓冲系,当总浓度一定时,缓冲比越接近 1,外加同量酸碱后,缓冲比变化越小,缓冲容量越大,缓冲能力就越强;反之,缓冲比越偏离 1,缓冲容量越小,缓冲能力就越弱。当缓冲比等于 1 ( $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-)$ ) 时,缓冲容量最大,用  $\beta_{\text{最大}}$  表示。

将  $c(\text{HB}) = c(\text{B}^-) = \frac{c_{\text{总}}}{2}$  代入式(4-22),得

$$\beta_{\text{最大}} = 2.303 \frac{\frac{c_{\text{总}}}{2} \times \frac{c_{\text{总}}}{2}}{c_{\text{总}}} = 0.576 c_{\text{总}}$$

强酸、强碱溶液虽然不属于本章所讨论的由共轭酸碱对组成的缓冲溶液,但它们也有缓冲作用,这是因为在强酸或强碱中有高浓度的  $\text{H}_3\text{O}^+$  或  $\text{OH}^-$ ,当加入少量强酸或强碱时,不会使溶液中的  $\text{H}_3\text{O}^+$  或  $\text{OH}^-$  的浓度明显改变,因而溶液的 pH 不会明显改变。

## (二) 缓冲范围

由前面讨论可知,为了使缓冲溶液具有较强的缓冲能力,除了应考虑有较大的总浓度外,还必须注意缓冲比的调节。当缓冲溶液的总浓度一定,缓冲比等于 1,缓冲能力最大。

当缓冲比在  $1/10 \sim 10$  时,分别代入缓冲溶液公式  $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]}$  中计算,可得到缓冲溶液的 pH 在  $(\text{p}K_a^\ominus - 1) \sim (\text{p}K_a^\ominus + 1)$  之间。一般认为,缓冲溶液在这个 pH 范围内都具有较强的缓冲能力,否则缓冲能力太小,起不到缓冲作用。通常把  $\text{pH} = \text{p}K_a^\ominus \pm 1$  作为缓冲作用的有效区间,称为缓冲溶液的缓冲范围。

例 4-9 现有总浓度为  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 和 NaAc 缓冲溶液,分别计算:(1)缓冲比为 1:1 时的缓冲容量;(2)缓冲比为 1:2 时的缓冲容量。

解 (1) 缓冲比为 1:1,  $c_{\text{总}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,

$$c(\text{HAc}) = c(\text{Ac}^-) = 0.75 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

代入式(4-22),得

$$\beta = 2.303 \times \frac{0.075 \times 0.075}{0.15} = 0.086 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

(2)  $c_{\text{总}} = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 缓冲比为 1:2,

$$\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{1}{2}, c(\text{Ac}^-) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, c(\text{HAc}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1},$$

代入式(4-22),得

$$\beta = 2.303 \times \frac{0.10 \times 0.05}{0.15} = 0.077 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

#### 四、缓冲溶液的选择和配制

##### (一) 缓冲溶液的配制

在实际工作中,需要配制一定 pH 的缓冲溶液,应按下列原则和步骤进行。

1. 选择合适的缓冲系 为使缓冲溶液具有较大的缓冲容量,所选缓冲系共轭酸的  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$  与所配缓冲溶液的 pH 应尽量接近,如配制 pH 为 5.0 的缓冲溶液,可选择  $\text{HAc} - \text{NaAc}$  缓冲系,因为  $\text{HAc}$  的  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus} = 4.75$ 。另外,所选缓冲系物质应稳定,对主反应无干扰。选用药用缓冲系时,需考虑是否与主药发生配伍禁忌,医用缓冲系应无毒。如硼酸 - 硼酸盐缓冲系有一定毒性,不能用作培养细菌,或用作口服和注射用药液的缓冲溶液。碳酸 - 碳酸氢盐缓冲系因碳酸容易分解,通常不采用。

2. 缓冲溶液的总浓度要适当 为使缓冲溶液具有较大的缓冲容量,所配缓冲溶液要有一定的总浓度。但总浓度太大,会使溶液的离子强度太大或渗透浓度太大而不适用,在实际工作中,一般总浓度在  $0.05 \sim 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内为宜。

3. 计算所需缓冲系的量 选择好缓冲系之后,按照所要求的 pH,利用缓冲溶液 pH 的计算公式计算出弱酸及其共轭碱的量或体积。为配制方便,常使用相同浓度的弱酸及其共轭碱。

4. 进行校正 由于所用的缓冲溶液 pH 计算公式是近似的,并且没有考虑离子强度的影响,因此所配缓冲溶液的 pH 与实测值有差别,还需用 pH 计测定。必要时,用加入强酸或强碱的方法,对所配缓冲溶液 pH 进行校正。

例 4-10 如何配制  $\text{pH} = 5.0$ ,具有中等缓冲能力的缓冲溶液 500 mL?

解 (1) 选择缓冲系 根据  $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) = 4.75$ ,选用  $\text{HAc} - \text{NaAc}$  缓冲系。

(2) 确定总浓度 要求具有中等缓冲能力,为使计算方便,选  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$  溶液。

(3) 计算所需  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$  溶液的体积 因为配制时所用  $\text{HAc}$  和  $\text{NaAc}$  浓度相同,所以可根据(4-20)式计算,则

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) + \lg \frac{V_{\text{NaAc}}}{V_{\text{HAc}}}$$

将数据代入上式,则

$$5.0 = 4.75 + \lg \frac{V_{\text{NaAc}}}{500 - V_{\text{NaAc}}}$$

$$\lg \frac{V_{\text{NaAc}}}{500 - V_{\text{NaAc}}} = 0.25$$

$$\frac{V_{\text{NaAc}}}{500 - V_{\text{NaAc}}} = 1.78$$

所以

$$V_{\text{NaAc}} = 320 \text{ mL}$$

$$V_{\text{HAc}} = 180 \text{ mL}$$

将 180 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> HAc 溶液和 320 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> NaAc 溶液混合,即可配成 pH 为 5.0 的缓冲溶液 500 mL(这里忽略溶液混合引起的体积变化)。必要时可用 pH 计校正。

例 4-11 现配制 pH 为 5.10 的缓冲溶液,计算在 50.0 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> HAc 溶液中应加入多少毫升 0.10 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液(设总体积为二者体积之和)?

解 HAc + NaOH = NaAc + H<sub>2</sub>O

设加入 NaOH 溶液的体积为 V mL,生成 NaAc 的物质的量为 0.10V mmol,剩余 HAc 的物质的量为 (0.10 × 50.0 - 0.10V) mmol。

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}(\text{HAc}) + \lg \frac{n_{\text{NaAc}}}{n_{\text{HAc}}}$$

将数据代入上式,则

$$5.10 = 4.75 + \lg \frac{0.10V}{0.10 \times 50.0 - 0.10V}$$

$$\lg \frac{0.10V}{0.10 \times 50.0 - 0.10V} = 0.35$$

$$\frac{V}{50.0 - V} = 2.24$$

所以

$$V = 34.6 \text{ mL}$$

在 50.0 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> HAc 溶液中加入 34.6 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液即可配制成 pH 为 5.10 的缓冲溶液。

实际上,在弱酸中加入适量的强碱或在弱碱中加入适量的强酸均可配制缓冲溶液。

为了能准确和方便地配制缓冲溶液,化学工作者做了大量工作,并制定了许多配方。如医学上广泛使用的磷酸盐缓冲系和三(羟甲基)甲胺及其盐酸盐(Tris 和 Tris · HCl)缓冲系的配方,见表 4-4 和表 4-5。其他配方可查阅有关手册。

表 4-4 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> 和 HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 组成的缓冲溶液(25 °C)

pH	x	β	pH	x	β
5.80	3.6	-	7.00	29.1	0.031
5.90	4.6	0.010	7.10	32.1	0.028

续表 4-4

pH	<i>x</i>	$\beta$	pH	<i>x</i>	$\beta$
6.00	5.6	0.011	7.20	34.7	0.025
6.10	6.8	0.012	7.30	37.0	0.022
6.20	8.1	0.015	7.40	39.1	0.020
6.30	9.7	0.017	7.50	41.1	0.018
6.40	11.6	0.021	7.60	42.8	0.015
6.50	13.9	0.024	7.70	44.2	0.012
6.60	16.4	0.027	7.80	45.3	0.010
6.70	19.3	0.030	7.90	46.1	0.007
6.80	22.4	0.033	8.00	46.7	—
6.90	25.9	0.033			

注:缓冲溶液是由 50 mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> + *x* mL 0.10 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 稀释至 100 mL 配成的。

表 4-5 Tris 和 Tris · HCl 组成的缓冲溶液

缓冲溶液组成/(mol · L <sup>-1</sup> )			pH	
Tris	Tris · HCl	NaCl	25 °C	37 °C
0.02	0.02	0.14	8.220	7.904
0.05	0.05	0.11	8.225	7.908
0.006 667	0.02	0.14	7.745	7.428
0.016 67	0.05	0.11	7.745	7.427
0.05	0.05		8.173	7.851
0.016 67	0.05		7.699	7.382

## (二) 标准缓冲溶液

应用 pH 计测定溶液 pH 时,必须用标准缓冲溶液校正仪器。一些常用标准缓冲溶液的 pH 列于表 4-6。

表 4-6 标准缓冲溶液

溶液	浓度/(mol · L <sup>-1</sup> )	pH(25 °C)	温度系数/(ΔpH · °C <sup>-1</sup> ) *
酒石酸氢钾(KHC <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>6</sub> )	饱和	3.557	-0.001
邻苯二甲酸氢钾(KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )	0.05	4.008	+0.001
磷酸盐(KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	0.025, 0.025	6.865	-0.003
硼砂(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O)	0.01	9.180	-0.008

注: \* 温度系数 > 0, 表示缓冲溶液的 pH 随温度升高而增大; 温度系数 < 0, 表示缓冲溶液的 pH 随温度升高而减小。

在表 4-6 中,酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾和硼砂标准缓冲溶液,都是由一种化合物配制而成的。这些化合物溶液之所以具有缓冲作用,一种情况是由化合物溶于水电离出大量的两性离子所致。如酒石酸氢钾溶于水完全电离成  $K^+$  和  $HC_4H_4O_6^-$ ,  $HC_4H_4O_6^-$  是两性离子,在溶液中同时存在接受质子和给出质子的平衡,  $HC_4H_4O_6^-$  接受质子生成其共轭酸( $H_2C_4H_4O_6$ ),给出质子生成其共轭碱( $C_4H_4O_6^{2-}$ ),形成  $H_2C_4H_4O_6 - HC_4H_4O_6^-$  和  $HC_4H_4O_6^- - C_4H_4O_6^{2-}$  两个缓冲系。在两个缓冲系中,  $H_2C_4H_4O_6$  和  $HC_4H_4O_6^-$  的  $pK_a^\ominus$  分别为 2.98 和 4.30,比较接近,使它们的缓冲范围重叠,增强了缓冲能力。邻苯二甲酸氢钾溶液的情况与酒石酸氢钾溶液类似。另一种情况是化合物溶液的组成成分就相当于一对缓冲对,如硼砂溶液中,1 mol 硼砂相当于 2 mol 的偏硼酸( $HBO_2$ )和 2 mol 偏硼酸钠( $NaBO_2$ )。即在硼砂溶液中存在相同浓度的弱酸( $HBO_2$ )和共轭碱( $BO_2^-$ )。因此,用硼砂一种化合物也可配制标准缓冲溶液。标准缓冲溶液的具体配制方法可查阅有关化学手册。

### 五、缓冲溶液在医学上的意义

人体内各种体液的 pH 具有十分重要的意义。各种体液的 pH 都被控制在一定范围内,这样机体的各种功能活动才能正常进行。例如,血液的 pH 范围在 7.35 ~ 7.45,血液能维持如此狭窄的 pH 范围,主要原因是血液中存在多种缓冲系。

血浆中:  $H_2CO_3 - HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ 、 $H_nP - H_{n-1}P^-$  ( $H_nP$  代表蛋白质)

红细胞中:  $H_2CO_3 - HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ 、 $H_2b - Hb^-$  ( $H_2b$  代表血红蛋白)、 $H_2bO_2 - HbO_2^-$  ( $H_2bO_2$  代表氧合血红蛋白)

在这些缓冲系中,  $H_2CO_3 - HCO_3^-$  缓冲系的浓度最高,缓冲能力最大,在维持血液 pH 的正常范围中发挥的作用最重要。  $H_2CO_3$  在溶液中是以溶解状态的  $CO_2$  形式存在,存在以下平衡



当  $c(H^+)$  增加时,抗酸成分  $HCO_3^-$  与它结合使平衡向左移动,  $c(H^+)$  不发生明显变化。在人体内,  $HCO_3^-$  是血浆中含量最多的抗酸成分,在一定程度上可代表血浆对体内产生酸性物质的缓冲能力,所以将血浆中的  $HCO_3^-$  称为碱储。同样,体内碱性物质增加时,使平衡向右移动,  $c(H^+)$  也不会发生明显的变化。

25 °C 时  $H_2CO_3$  的  $pK_{a1}^\ominus = 6.35$ ,而  $CO_2$  是溶解在离子强度为 0.16 的血浆中,在体温 37 °C 时,校正后的  $pK_{a1}^\ominus = 6.10$ ,所以血浆中碳酸缓冲系 pH 的计算公式为

$$pH = pK_{a1}^\ominus + 1g \frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_2)_{溶解}} = 6.10 + 1g \frac{c(HCO_3^-)}{c(CO_2)_{溶解}}$$

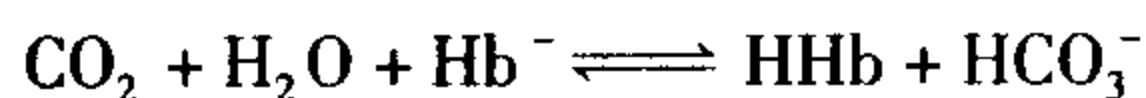
正常人血浆中  $HCO_3^-$  和  $CO_2$  浓度分别为  $0.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $0.0012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,将其代入上式,可得

$$pH = 6.10 + 1g \frac{0.024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.0012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 6.10 + 1g \frac{20}{1} = 7.40$$

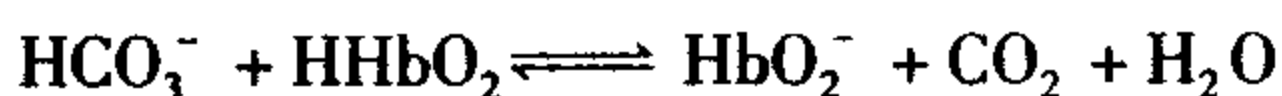
正常血浆中  $HCO_3^- - CO_2$  缓冲系的缓冲比为 20:1,因而血液的 pH 可以稳定在 7.40,若缓冲比减小至使血液的 pH 小于 7.35,则发生酸中毒,若缓冲比增大至使血液的 pH 大于 7.45,则发生碱中毒。

从前面的讨论可知,缓冲溶液的有效缓冲范围为  $\text{pK}_a^\ominus \pm 1$ , 缓冲比应为  $10:1 \sim 1:10$ , 而血浆  $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$  缓冲系的缓冲比为  $20:1$ , 为什么它还能具有缓冲能力呢? 这是因为人体是一个“敞开体系”, 当机体内的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$  的浓度改变时, 可通过肺的呼吸作用和肾的生理功能获得补充和调节, 使血液中的  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$  的浓度保持相对稳定。因此, 血浆中的  $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$  缓冲系总能保持相当强的缓冲能力。

此外,血液中的其他缓冲系也有助于调节血液的 pH。例如,血液对体内代谢产生的大量的  $\text{CO}_2$  的转运,主要是靠红细胞中的血红蛋白和氧合血红蛋白的缓冲系来实现的。代谢过程中产生的大量  $\text{CO}_2$  与血红蛋白离子反应:



反应产生的  $\text{HCO}_3^-$  由血液运输至肺, 并与氧合血红蛋白反应:



释放出的  $\text{CO}_2$  从肺呼出。这说明由于血红蛋白和氧合血红蛋白的缓冲作用,在大量  $\text{CO}_2$  从组织细胞运送至肺的过程中,血液的 pH 不会受到较大的影响。

各种因素都能引起血液的酸度或碱度增加,如肺气肿、肺炎和支气管炎等引起的换气不足,会使血液中的溶解态  $\text{CO}_2$  增加,而引起呼吸酸中毒。摄入过多的酸性食物、低碳水化合物和高脂肪食物,以及糖尿病、腹泻等会引起代谢酸增加,而引起代谢酸中毒。如发高烧、气喘换气过速等,会使呼出  $\text{CO}_2$  过多而引起呼吸碱中毒。摄入过多碱性物质或严重呕吐等会引起血液碱性增加,可导致代谢碱中毒。正常生理情况下,人体具有自身调节能力,当体内的缓冲系统和补偿机制不能阻止血液 pH 的变化而导致酸中毒或碱中毒时,称为人体正常 pH 的失控。

## 第五节 盐类的水解反应

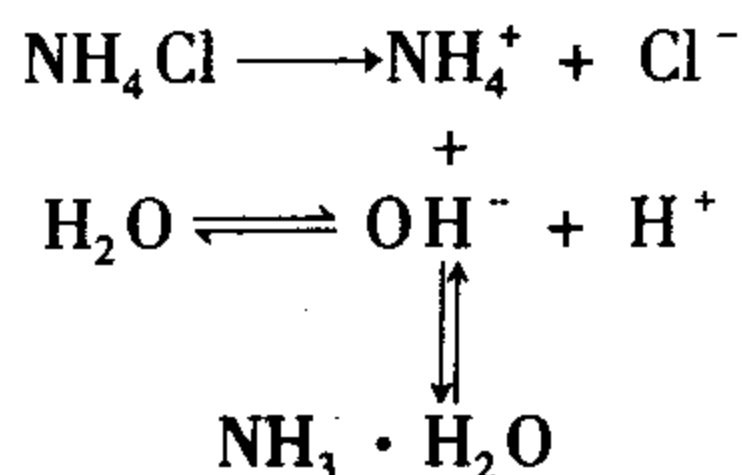
盐是酸碱中和反应的产物,除酸式盐和碱式盐外,大多数盐在水中虽不能解离出  $H^+$  或  $OH^-$ ,但其水溶液却呈现出不同的酸碱性,这是由于这些盐水解的结果。

## 一、水解反应和水解常数

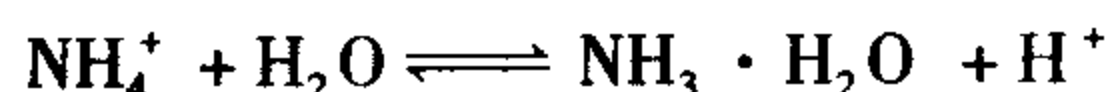
### (一) 水解反应

实验证明,盐溶于水后,组成盐的离子与水解离出的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  相互作用,生成弱酸或弱碱,引起水的解离平衡发生移动,改变了溶液中  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  的相对浓度,使溶液表现出酸性或碱性。

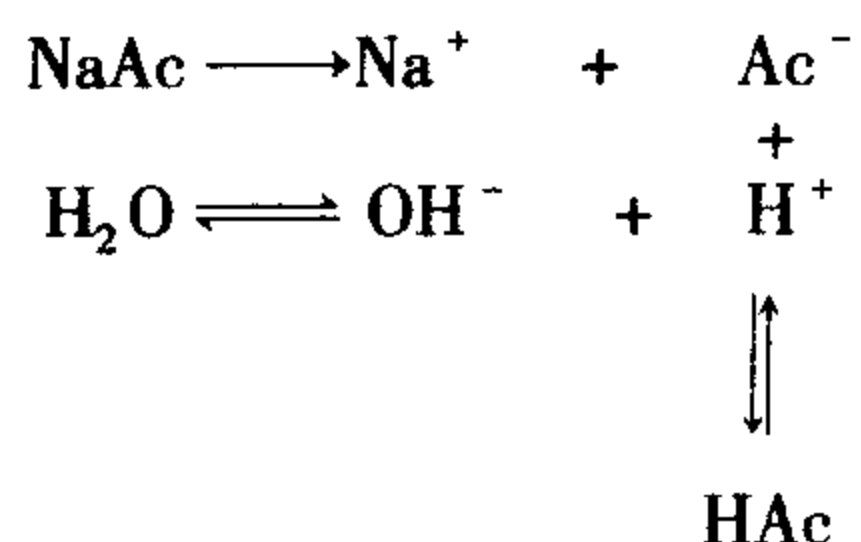
**强酸弱碱盐** 其水解实际上是阳离子与水发生反应,使溶液呈酸性。例如, $\text{NH}_4\text{Cl}$  在水溶液中发生如下反应



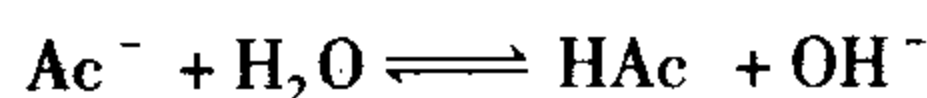
离子方程式为



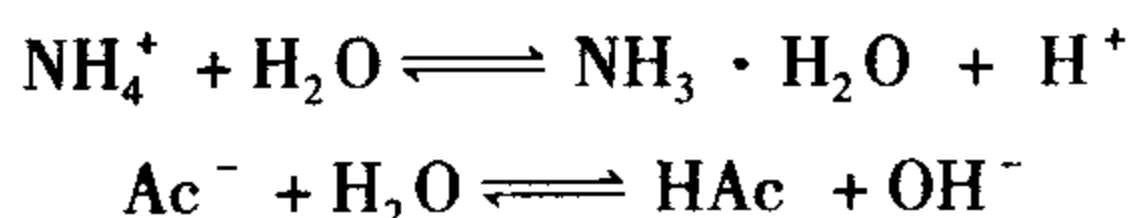
强碱弱酸盐 其水解实际上是阴离子与水发生反应,使溶液呈碱性。例如,NaAc 在水溶液中发生如下反应



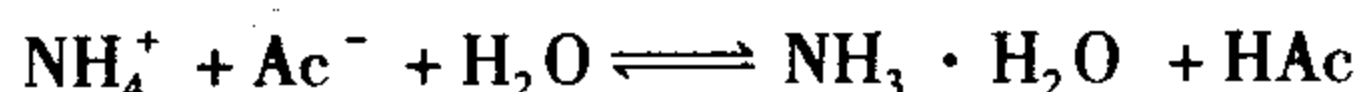
离子方程式为



弱酸弱碱盐 这类盐的阳离子和阴离子都能与水发生反应,生成相应的弱酸和弱碱。例如, $\text{NH}_4\text{Ac}$  与水反应的离子方程式如下



总水解方程式为

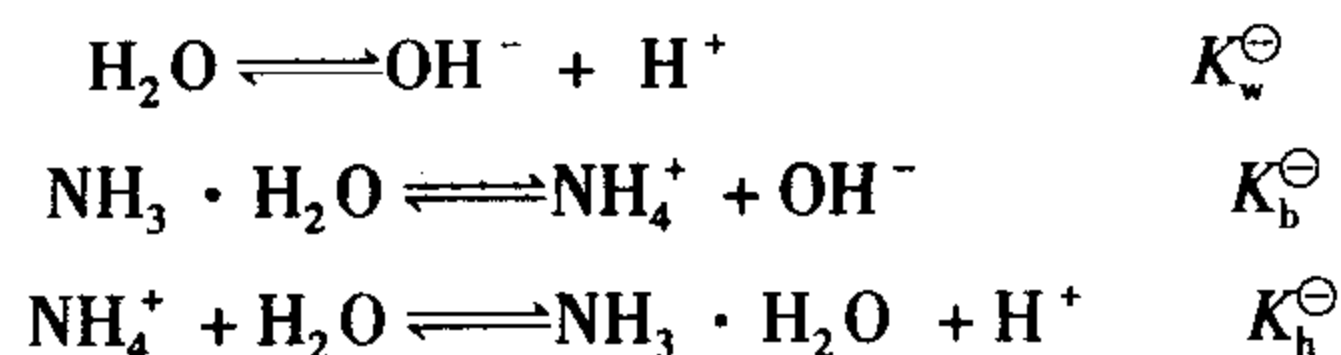


此类盐溶液的酸碱性,取决于产物的  $K_a^\ominus$  和  $K_b^\ominus$  的相对大小。若  $K_a^\ominus > K_b^\ominus$ , 则盐溶液显酸性,若  $K_a^\ominus < K_b^\ominus$ , 则盐溶液显碱性,若  $K_a^\ominus = K_b^\ominus$ , 则盐溶液显中性。

综上所述,组成盐的离子与溶液中水解离出来的  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  作用生成弱电解质的反应,称为盐类的水解反应,它是中和反应的逆反应。按照酸碱质子理论,盐的水解实质上是组成盐的离子与水分子之间的质子传递反应。

## (二) 水解常数

在各类盐的水溶液中存在着多个平衡。例如,在强酸弱碱盐  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液中存在如下平衡



根据化学平衡定律和多重平衡规则,可得如下关系式

$$K_h^\ominus = \frac{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})c(\text{H}^+)}{c(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w^\ominus}{K_b^\ominus} \quad (4-23)$$

式中: $K_h^\ominus$  为水解平衡常数,简称水解常数。

同样,可推出强碱弱酸盐水解常数关系式

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus} \quad (4-24)$$

弱酸弱碱盐水解常数关系式为

$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus K_b^\ominus} \quad (4-25)$$

$K_h^\ominus$  值的大小表示盐水解程度的大小。 $K_h^\ominus$  值越大,盐的水解程度越大;反之,水解程度越小。 $K_h^\ominus$  值不能直接从手册中查到,需要通过计算求得。

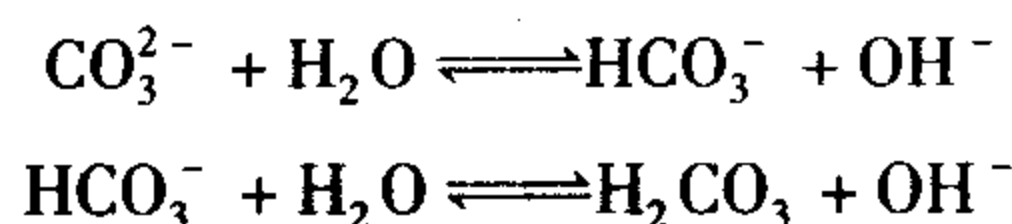
盐的水解程度也可以用水解度来衡量,用符号  $h$  表示。

$$h = \frac{\text{已水解的盐浓度}}{\text{盐的初始浓度}} \times 100\% \quad (4-26)$$

$h$  是水解百分率,它是转化率的一种形式。其大小随温度的变化而改变。

## 二、分步水解

多元弱酸强碱盐(或多元弱碱强酸盐)的水解是分步进行的。例如,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解分两步进行。



按照多重平衡规则可推出

$$\begin{aligned}K_{h1}^\ominus &= \frac{K_w^\ominus}{K_{a2}^\ominus} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}} = 2.13 \times 10^{-4} \\ K_{h2}^\ominus &= \frac{K_w^\ominus}{K_{a1}^\ominus} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.5 \times 10^{-7}} = 2.22 \times 10^{-8}\end{aligned}$$

可以看出,多元弱酸强碱盐(或多元弱碱强酸盐)的水解常数是逐步减小的。由于  $K_{h1}^\ominus \gg K_{h2}^\ominus$ , 所以,计算多元弱酸强碱盐(或多元弱碱强酸盐)的  $c(\text{OH}^-)$  (或  $c(\text{H}^+)$ ) 时,一般只需考虑第一步水解。

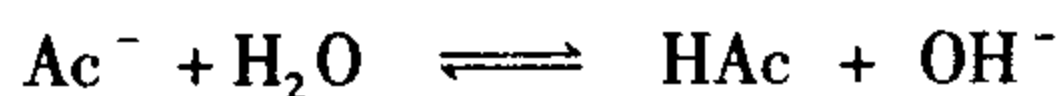
## 三、盐溶液 pH 的近似计算

计算各类盐溶液的 pH 时,先按上面的讨论,由(4-23)、(4-24)、(4-25)式计算出水解常数,再按照解离平衡的计算方法进行相关计算。

例 4-12 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$  溶液的 pH 和水解度。

解 
$$K_h^\ominus = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus(\text{HAc})} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10}$$

因  $c \cdot K_h^\ominus = 0.10 \times 5.6 \times 10^{-10} > 20K_w^\ominus$ , 所以可忽略水的解离



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$   $0.10 - c(\text{OH}^-)$   $c(\text{OH}^-)$   $c(\text{OH}^-)$

$$\frac{c(\text{HAc})c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} = K_h^\ominus$$

$$\frac{c(\text{OH}^-)^2}{0.10 - c(\text{OH}^-)} = 5.6 \times 10^{-10}$$

又因  $\frac{c}{K_h^\ominus} = \frac{0.10}{5.6 \times 10^{-10}} > 500$ , 则  $0.10 - c(\text{OH}^-) \approx 0.10$

故

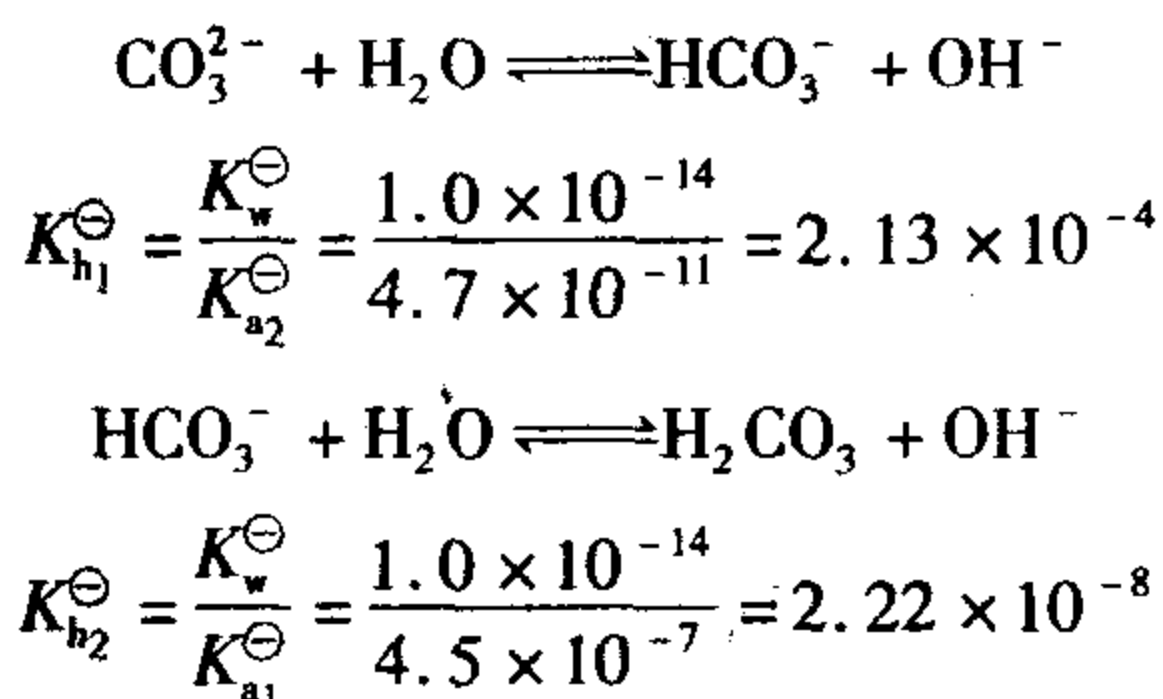
$$\begin{aligned}c(\text{OH}^-) &= \sqrt{cK_h^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 5.6 \times 10^{-10}} = 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pOH} &= -\lg(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12\end{aligned}$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 5.12 = 8.88$$

$$h = \frac{7.5 \times 10^{-6}}{0.10} \times 100\% = (7.5 \times 10^{-3})\%$$

例 4-13 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的 pH。

解



因为  $c \cdot K_{h1}^\ominus > 20K_w^\ominus$ , 所以可忽略水的解离平衡

$$\frac{K_{h1}^\ominus}{K_{h2}^\ominus} = \frac{2.13 \times 10^{-4}}{2.22 \times 10^{-8}} \approx 10^4, \text{ 忽略第二步水解, 按第一步水解计算}$$

又由于  $\frac{c}{K_{h1}^\ominus} = \frac{0.10}{2.13 \times 10^{-4}} \approx 500$ , 故按最简式计算, 则

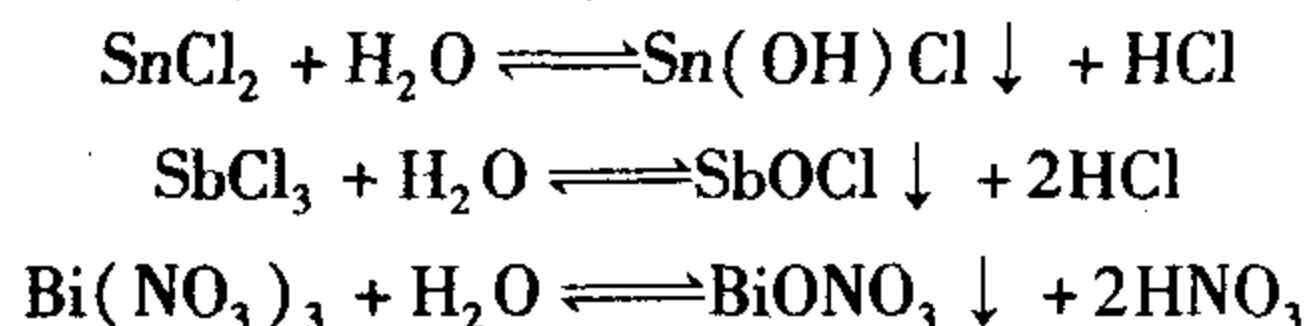
$$c(\text{OH}^-) = \sqrt{cK_{h1}^\ominus} = \sqrt{0.10 \times 2.13 \times 10^{-4}} = 4.62 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.34 \quad \text{pH} = 11.66$$

#### 四、影响盐类水解的因素

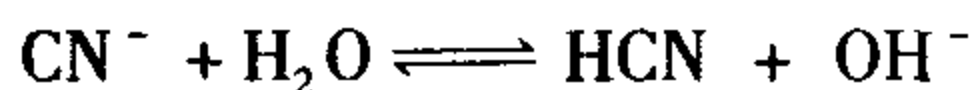
各类盐水解程度的大小, 主要由盐的本性 ( $K_h^\ominus$  的大小) 决定。此外, 还受盐溶液浓度、温度及酸度等因素的影响。水解反应是吸热反应, 所以升高温度可促进水解的进行。另外稀释定律同样适用于盐类的水解, 当温度一定时, 盐浓度越大, 水解度越大。总之, 加热和稀释都有利于水解的进行。

溶液的酸碱度可以抑制或促进盐的水解。例如, 含有  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等离子盐的溶液中, 如果 pH 控制不当, 都易发生水解而产生沉淀。如



所以, 在配制这些盐溶液时, 一般是先把盐溶于少量的相应浓酸中 (抑制水解), 再用水稀释到所需浓度。注意不可先加水后加酸, 因加水后其水解产物有时很难溶解。

又如, KCN 是剧毒物质, 它在水溶液中易发生水解, 生成具有挥发性的剧毒物质氢氰酸。



因此, 在配制 KCN 溶液时, 常常先在水中加入适量的碱来抑制水解, 以避免 HCN 的生成。

因为有些药物易水解而非常不稳定, 通常要通过调节酸度来抑制水解, 在使用上应值得注意。例如, 碱性环境能加速硫酸阿托品注射液的水解, 所以其 pH 应控制在 4.5 左右。又如, 盐酸普鲁卡因注射液, pH 过高会发生水解, 水解产物无麻醉效力并且还有毒性, 可加入  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  调节 pH 至 4.2 ~ 4.5, 水解可受到抑制。

在分析化学中, 常利用盐类水解反应达到物质的分离、鉴定和提纯的目的。生产中利

用水解的例子很多。如用 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合液作为化学除油剂,就是利用了  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水解性。

### ◎思考题

1. 解释下列化学名词。

质子酸和质子碱 同离子效应 盐效应 稀释定律 缓冲作用  
缓冲溶液 缓冲容量 盐类水解 水解度

2. 指出下列各酸的共轭碱。

$\text{H}_2\text{S}$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{CO}_3$   $\text{NH}_4^+$   $\text{HCO}_3^-$   $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

3. 指出下列各碱的共轭酸。

$\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{S}^{2-}$   $\text{CO}_3^{2-}$   $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\text{NH}_2^-$

4. 根据酸碱质子理论,下列物质哪些是酸? 哪些是碱? 哪些是两性物质?

$\text{NH}_3$   $\text{H}_2\text{O}$   $\text{H}_2\text{S}$   $\text{HSO}_4^-$   $\text{HPO}_4^{2-}$   $\text{Ac}^-$   $\text{HS}^-$   $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^+$

5.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  水溶液中存在着哪几种离子? 请按各种离子浓度的大小排出顺序。其中  $\text{H}^+$  浓度是否为  $\text{PO}_4^{3-}$  浓度的 3 倍?

6. 公式  $\alpha \approx \sqrt{\frac{K_a^\ominus}{c}}$  是否说明溶液越稀,解离出的离子浓度越大?

7. 在 HAc 溶液中加入下列物质时, HAc 的解离度和溶液的 pH 将如何变化?

(1) NaAc (2) HCl (3) NaOH (4) 水

8. 根据弱电解质的解离常数,确定下列各溶液在相同浓度下, pH 由大到小的顺序。

NaAc  $\text{NH}_4\text{Ac}$   $\text{Na}_3\text{PO}_4$   $\text{H}_3\text{PO}_4$  NaCN  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   $\text{H}_2\text{SO}_4$   
 $\text{HCOONH}_4$  HCl NaOH

9. 下列说法是否正确,为什么?

(1) 酸性溶液中不含  $\text{OH}^-$ , 碱性溶液中不含  $\text{H}^+$ ; 在一定温度下, 改变溶液的 pH, 水的离子积发生变化。

(2) 氨水的浓度越小, 解离度越大, 溶液中  $\text{OH}^-$  浓度就越大。

(3) 使甲基橙显黄色的溶液一定是碱性的。

(4) 若 HCl 溶液的浓度是 HAc 溶液的 2 倍, 则 HCl 溶液中的  $c(\text{H}^+)$  也是 HAc 溶液中  $c(\text{H}^+)$  的 2 倍。

10. 下列有关缓冲溶液的说法是否正确,为什么?

(1) 因为  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲溶液的 pH 大于 7, 所以不能抵抗少量的强碱。

(2) 在 HAc - NaAc 缓冲溶液中, 若  $c_{\text{HAc}} > c_{\text{NaAc}}$ , 则该缓冲溶液的抗碱能力

大于抗酸能力。

(3) 缓冲溶液被稀释后,溶液的 pH 基本不变,故缓冲容量基本不变。

(4) 缓冲溶液就是能抵抗外来酸碱影响,保持 pH 绝对不变的溶液。

11. 什么是缓冲溶液? 试以血液中的  $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$  缓冲系为例,说明缓冲作用的原理及其在医学上的重要意义。

12. 比较下列溶液的 pH,按 pH 从大到小的顺序排列,并说明理由(设浓度相同,不要求计算)。

(1) NaAc (2) NaCN (3)  $\text{NH}_4\text{Ac}$  (4)  $\text{NH}_4\text{CN}$

13.  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  水溶液呈弱酸性,而  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  水溶液呈弱碱性,为什么?

14. 回答下列问题。

(1) 如何配制  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  溶液?

(2) 将  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液和  $\text{NaHCO}_3$  溶液混合,会出现什么现象,其产物是什么?

### ◎ 习 题

1. 实验测得某氨水的 pH 为 11.26,已知  $K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.76 \times 10^{-5}$ ,求氨水的浓度。

2. 现有  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液,问:

(1) 如改变酸度到  $\text{pH} = 4.0$ ,应该加入 HAc 还是 NaAc?

(2) 如果加入等体积的  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$  溶液,则混合溶液的 pH 是多少?

(3) 如果加入等体积的  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液,则混合溶液的 pH 又是多少?

3. 将  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  丙酸( $\text{HPr}$ )溶液 125 mL 加水稀释至 500 mL,求稀释后溶液的 pH。(已知  $K_a^\ominus(\text{HPr}) = 1.34 \times 10^{-5}$ )

4. 在锥形瓶中放入 20.00 mL  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  的水溶液,逐滴加入  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液。试计算:

(1) 加入 10.00 mL HCl 溶液后混合液的 pH;

(2) 加入 20.00 mL HCl 溶液后混合液的 pH;

(3) 加入 30.00 mL HCl 溶液后混合液的 pH。

5. 在  $\text{CO}_2$  饱和水溶液中, $\text{CO}_2$  的浓度约为  $0.034 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,设所有溶解的  $\text{CO}_2$  与水结合成  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,计算溶液的 pH 和  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度。

6. 计算饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液(浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )中的  $\text{H}^+$  和  $\text{S}^{2-}$  浓度,如用

HCl 调节溶液的 pH 为 2.0, 此时溶液中的  $S^{2-}$  浓度又是多少? 计算结果说明什么?

7. 计算下列溶液的 pH。

(1)  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液等体积混合;

(2)  $100.0 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  和  $25.0 \text{ mL } 0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液混合;

(3)  $28.0 \text{ mL } 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液和  $72.0 \text{ mL } 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液混合。

8. 要配制 pH 为 5.10 的缓冲溶液, 需称取多少克  $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  固体溶解于  $500 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HAc 溶液中?

9. 在  $1000 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液中, 加入多少克 NaAc 才能使溶液的 pH 为 4.60?

10. 配制 pH 为 7.40 的缓冲溶液  $1000 \text{ mL}$ , 应取  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$  溶液各多少毫升?

11.  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$   $200 \text{ mL}$  与  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液  $100 \text{ mL}$  混合, 此溶液的 pH 为多少? 若使此溶液的 pH 改变 0.04 个单位, 需加入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液多少毫升?

12. 欲配制  $37^\circ\text{C}$  时 pH 近似为 7.40 的缓冲溶液, 在  $100 \text{ mL}$  Tris 和 Tris  $\cdot \text{HCl}$  浓度均为  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的溶液中, 需加入  $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液多少毫升? (已知 Tris  $\cdot \text{HCl}$  在  $37^\circ\text{C}$  时的  $\text{p}K_a^\ominus$  为 7.85)

13. 临床检验测得三人血浆中  $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_2$  溶解的浓度如下

甲:  $c(\text{HCO}_3^-) = 24.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2)_{\text{溶解}} = 1.20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

乙:  $c(\text{HCO}_3^-) = 21.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2)_{\text{溶解}} = 1.34 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

丙:  $c(\text{HCO}_3^-) = 56.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{CO}_2)_{\text{溶解}} = 1.40 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

试计算三人血浆的 pH, 并判断何人属正常, 何人属酸中毒 ( $\text{pH} < 7.35$ ), 何人属碱中毒 ( $\text{pH} > 7.45$ )。 (已知  $37^\circ\text{C}$   $\text{p}K_a^\ominus'(\text{H}_2\text{CO}_3) = 6.10$ )

14. 在以下三种情况下, 各形成什么缓冲溶液? 它们的理论缓冲范围各是多少? 它们的最大缓冲容量各是多少?

(1) 等体积的  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液与  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液混合;

(2) 等体积的  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液与  $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液混合;

(3) 等体积的  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$  溶液与  $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液混合。

15. 配制  $\text{pH} = 10.0$  的缓冲溶液 1 000 mL,

(1) 今有缓冲系  $\text{HAc} - \text{NaAc}$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ , 问选用何种缓冲系最好?

(2) 如选用的缓冲系的总浓度为  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问需要固体酸多少克(忽略体积变化)? 需要  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的共轭碱溶液多少毫升?

(3) 该缓冲系的缓冲容量为多少?

16. 50.0 mL  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的一元弱酸 (HB) 溶液与 32.0 mL  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaOH 溶液混合, 并稀释至 100.0 mL, 已知此缓冲溶液的 pH 为 5.12, 求 HB 的  $K_a^\ominus$  值。

17. 分别计算下列盐溶液的 pH 和水解度。

(1)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCN 溶液;

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液。

## 第五章 难溶电解质的沉淀 - 溶解平衡

### ◎学习要点

#### 1. 溶度积及难溶电解质溶解度的计算。

(1) 溶度积: 在一定温度下, 难溶电解质的饱和溶液中, 各组分离子浓度幂的乘积为溶度积常数, 简称溶度积, 符号为  $K_{sp}^{\ominus}$ 。

对于一般难溶电解质( $A_m B_n$ ):  $K_{sp}^{\ominus}(A_m B_n) = [c(A^{n+})]^m \cdot [c(B^{m-})]^n / (c^{\ominus})^{m+n}$ 。

(2) 溶解度  $S$  可通过其溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$  计算:  $S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{m^m n^n}} \cdot c^{\ominus}$ ; 对于同类型的难溶电解质,  $K_{sp}^{\ominus}$  的大小可以说明溶解度的大小。

#### 2. 溶度积规则及其应用。

##### (1) 溶度积规则。

(2) 沉淀的生成和溶解:  $J > K_{sp}^{\ominus}$ , 有沉淀生成;  $J < K_{sp}^{\ominus}$ , 沉淀溶解。沉淀溶解的方法有酸(铵盐)溶解法, 配位溶解法, 氧化还原法等。

#### 3. 影响沉淀溶解平衡的因素主要有同离子效应、盐效应、pH 等。

#### 4. 分步沉淀和沉淀的转化。

如果溶液中有两种以上的离子可与同一试剂反应产生沉淀, 首先析出的是离子积最先达到溶度积的难溶电解质。这种按先后顺序沉淀的现象, 称为分步沉淀。

借助于某一试剂的作用, 把一种难溶电解质转化为另一难溶电解质的过程, 称为沉淀的转化。溶解度大的沉淀可以转化成溶解度小的沉淀; 同类型的难溶强电解质,  $K_{sp}^{\ominus}$  大的沉淀可转化  $K_{sp}^{\ominus}$  小的沉淀。  $K_{sp}^{\ominus}$  相差不大时, 控制离子浓度可使  $K_{sp}^{\ominus}$  小的沉淀转化为  $K_{sp}^{\ominus}$  大的沉淀。

在含有难溶电解质的饱和溶液中, 存在着电解质与由它解离产生的离子之间的平衡, 叫做沉淀 - 溶解平衡, 这是一种多相离子平衡。沉淀的生成和溶解现象在我们的周围经常发生。例如, 肾结石通常是由难溶盐草酸钙和磷酸钙生成所致; 自然界中石笋和钟乳石的形成, 与碳酸钙沉淀的生成和溶解有关; 在化学实验和化工生产中, 常利用沉淀反应进行离子的分离、鉴定、纯化以及制取某些难溶化合物。本章将重点讨论难溶电解质生成、

溶解的原理及应用。

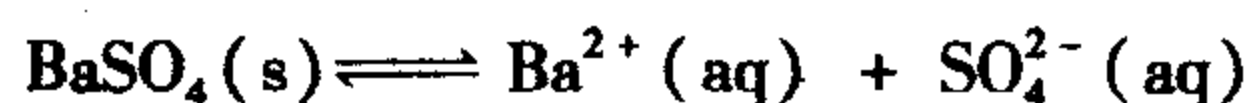
## 第一节 难溶电解质的溶解度和溶度积

### 一、溶度积常数

不同的固体物质在水中的溶解度不同,按照溶解度的大小可把电解质分成易溶电解质和难溶电解质两大类。例如  $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等是易溶电解质,  $\text{AgCl}$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$  和  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  等是难溶电解质。

通常将溶解度大于  $0.1 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  的物质称为易溶物质,溶解度在  $0.01 \sim 0.1 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  之间的物质称为微溶物质,溶解度小于  $0.01 \text{ g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$  的物质称为难溶物质。需要说明:难溶强电解质在水中的溶解度虽然很小,但溶解的部分是完全离解的,溶液中不存在未解离的强电解质分子。

难溶电解质的溶解过程是个可逆过程。例如,在一定温度下,将固态的难溶强电解质  $\text{BaSO}_4$  放入水中,在极性水分子作用下,固体表面上的  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离开固体表面,成为水合  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  和  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  进入溶液,这个过程称为溶解。同时,随着溶液中  $\text{Ba}^{2+}(\text{aq})$  和  $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$  离子浓度增加,这些无规则运动的水合离子可碰撞到固体表面,受固体表面上正、负离子的吸引,又有一部分重新回到固体表面,这个过程称为沉淀。溶解开始时,溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度很小,溶解速率大于沉淀速率,这时溶液处于不饱和状态。随着溶解过程的进行,溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度逐渐增大,  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  回到固体表面的机会增多,当溶解速率等于沉淀速率时,沉淀和溶解达到平衡。这一未溶解的  $\text{BaSO}_4$  固体和溶液中的离子( $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ )之间的平衡,是固-液两相之间的平衡,此过程可表示为



这种多相平衡称为沉淀-溶解平衡。

为简便起见,将水合符号“aq”略去,该沉淀-溶解平衡的平衡常数表达式为

$$K^\ominus = \frac{[c(\text{Ba}^{2+})/c^\ominus] \cdot [c(\text{SO}_4^{2-})/c^\ominus]}{[c(\text{BaSO}_4)/c^\ominus]}$$

按规定将纯固体的浓度取 1,则

$$K^\ominus = [c(\text{Ba}^{2+})/c^\ominus] \cdot [c(\text{SO}_4^{2-})/c^\ominus] = K_{\text{sp}}^\ominus \quad (5-1)$$

对于一般难溶电解质( $\text{A}_m\text{B}_n$ ),其沉淀-溶解平衡通式可表示为



则溶度积常数的通式为

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{A}_m\text{B}_n) = [c(\text{A}^{n+})]^m \cdot [c(\text{B}^{m-})]^n / (c^\ominus)^{m+n} \quad (5-2)$$

上式表示在一定温度下,难溶电解质的饱和溶液中,各组分离子浓度幂的乘积为一常数。这一常数称为溶度积常数,简称溶度积,符号为  $K_{\text{sp}}^\ominus$ 。

溶度积的物理意义: $K_{\text{sp}}^\ominus$  是表示难溶电解质溶解能力的特征常数。

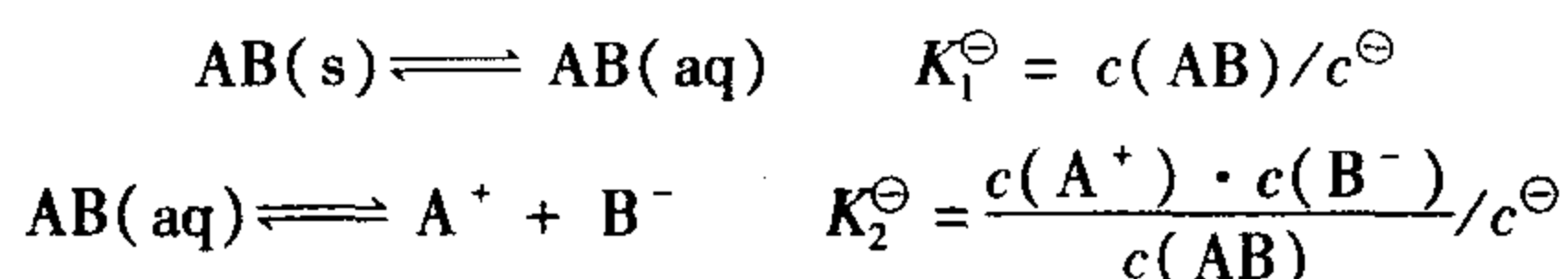
在理解溶度积时应注意以下几点。

1.  $K_{sp}^{\ominus}$  与温度有关, 与浓度无关。通常温度升高,  $K_{sp}^{\ominus}$  增大, 但这种变化不明显。在实际工作中, 常用 25 °C 时的  $K_{sp}^{\ominus}$ 。

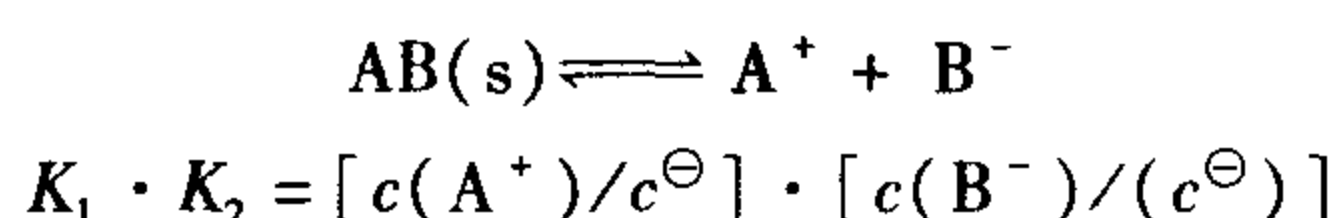
2. 在  $K_{sp}^{\ominus}$  表达式中, 应该用离子活度代替离子浓度。但由于在难溶电解质的溶液中, 离子浓度很小, 离子的活度系数  $\gamma \approx 1$ , 此时可以用离子浓度代替离子活度。

3. 上述溶度积常数表达式(5-2)是根据难溶强电解质的多相离子平衡推导而来, 但其结论同样适用于难溶弱电解质的多相离子平衡。

在 AB 型难溶弱电解质的多相体系存在着下列平衡



根据多重平衡规律



则

$$K_{sp}^{\ominus}(\text{AB}) = [c(\text{A}^+)] \cdot [c(\text{B}^-)]/(c^{\ominus})^2 \quad (5-3)$$

式(5-3)实际上与式(5-2)相同。

表 5-1 列出了一些常见难溶化合物的溶度积常数。

表 5-1 一些常见难溶化合物的溶度积(25 °C)

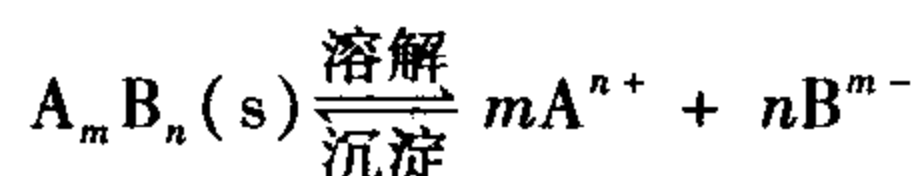
化合物	$K_{sp}^{\ominus}$	化合物	$K_{sp}^{\ominus}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	CdS	$8.00 \times 10^{-27}$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	CuS	$6.30 \times 10^{-36}$
AgI	$8.52 \times 10^{-17}$	Fe(OH) <sub>2</sub>	$4.87 \times 10^{-17}$
Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$1.12 \times 10^{-12}$	Fe(OH) <sub>3</sub>	$2.79 \times 10^{-39}$
Ag <sub>2</sub> S	$6.30 \times 10^{-50}$	HgS	$4.00 \times 10^{-53}$
BaCO <sub>3</sub>	$2.58 \times 10^{-9}$	Mg(OH) <sub>2</sub>	$5.61 \times 10^{-12}$
BaCrO <sub>4</sub>	$1.17 \times 10^{-10}$	Mn(OH) <sub>2</sub>	$1.90 \times 10^{-13}$
BaSO <sub>4</sub>	$1.08 \times 10^{-10}$	MnS	$2.50 \times 10^{-13}$
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$2.32 \times 10^{-9}$	PbCl <sub>2</sub>	$1.70 \times 10^{-5}$
CaCO <sub>3</sub>	$2.80 \times 10^{-9}$	PbCrO <sub>4</sub>	$2.80 \times 10^{-13}$
Ca(OH) <sub>2</sub>	$5.50 \times 10^{-6}$	PbI <sub>2</sub>	$9.80 \times 10^{-9}$
CaSO <sub>4</sub>	$4.93 \times 10^{-5}$	PbSO <sub>4</sub>	$2.53 \times 10^{-8}$
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	$2.07 \times 10^{-29}$	ZnS	$2.50 \times 10^{-22}$

## 二、溶度积和溶解度的相互换算

溶度积和溶解度都可以表征难溶电解质的溶解能力。在一定条件下,它们之间可以进行相互换算。在换算时,必须注意所用的浓度单位。溶解度常表示为单位体积饱和溶液中物质的质量,也可表示为单位体积饱和溶液中的物质的量。而溶度积计算中,离子浓度只能以  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为单位表示。因此,在换算时,浓度单位必须采用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。另外,由于难溶电解质的溶解度很小,溶液浓度很小,难溶电解质饱和溶液的密度可近似认为等于水的密度。

在一定温度下,以难溶强电解质  $A_m B_n$  在水中的沉淀-溶解平衡为例:

设其溶解度为  $S$  (以  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  为单位)



离子浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$mS \quad nS$

$$K_{sp}^{\ominus} = [c(A^{n+})/c^{\ominus}]^m \cdot [c(B^{m-})/c^{\ominus}]^n$$

$$= [mS/c^{\ominus}]^m \cdot [nS/c^{\ominus}]^n$$

$$K_{sp}^{\ominus} = m^m \cdot n^n \cdot (S/c^{\ominus})^{m+n}$$

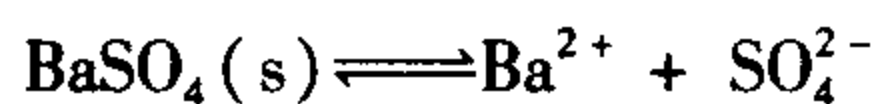
$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{m^m n^n}} \cdot c^{\ominus} \quad (5-4)$$

由式(5-4)可看出,不同类型的难溶电解质,其溶度积和溶解度之间有不同的定量关系。

1. 已知溶度积  $K_{sp}^{\ominus}$ , 计算溶解度  $S(K_{sp}^{\ominus} \rightarrow S)$ 。

例 5-1 已知  $\text{BaSO}_4$  在 298.15 K 时的溶度积为  $1.08 \times 10^{-10}$ , 求  $\text{BaSO}_4$  在 298.15 K 时的溶解度。

解  $\text{BaSO}_4$  为 AB 型难溶强电解质, 且  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  基本上不水解, 所以在  $\text{BaSO}_4$  饱和溶液中



离子浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$S \quad S$

$$K_{sp}^{\ominus} = c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})/(c^{\ominus})^2$$

$$= S^2/(c^{\ominus})^2$$

$$S = \sqrt{K_{sp}^{\ominus}} \cdot c^{\ominus} = \sqrt{1.08 \times 10^{-10}} \cdot c^{\ominus} = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

例 5-2  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在 298.15 K 时的  $K_{sp}^{\ominus}$  值为  $5.61 \times 10^{-12}$ , 求该温度时  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶解度。

解  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  为  $\text{AB}_2$  型难溶强电解质。由式(5-4)计算其溶解度为

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}^{\ominus}}{1 \times 2^2}} \cdot c^{\ominus} = \sqrt[3]{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{4}} \cdot c^{\ominus} = 1.12 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 已知溶解度  $S$ , 计算溶度积  $K_{sp}^{\ominus}(S \rightarrow K_{sp}^{\ominus})$ 。

例 5-3  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在 298.15 K 时的溶解度为  $6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算其溶度积。

解  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  为  $\text{A}_2\text{B}$  型难溶强电解质, 其溶度积为

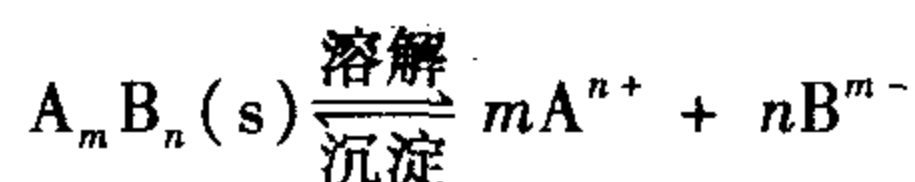
$$K_{sp}^{\ominus} = m^m \cdot n^n \cdot (S/c^{\ominus})^{m+n} = 2^2 \times 1 \times (6.54 \times 10^{-5})^3 = 1.12 \times 10^{-12}$$

由上述讨论可以看出,对于同一类型难溶电解质,可将 $(m+n)$ 值相等的难溶电解质归为同一类。如 $AB_2$ 型和 $A_2B$ 型,可以用 $K_{sp}^{\ominus}$ 的大小来比较它们溶解度的大小。如例5-2与例5-3中, $K_{sp}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2) > K_{sp}^{\ominus}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ ,则 $S(\text{Mg}(\text{OH})_2) > S(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)$ 。但对不同类型的难溶电解质,则不能直接利用 $K_{sp}^{\ominus}$ 比较溶解度的大小,必须通过计算进行比较。如例5-1与例5-2中, $K_{sp}^{\ominus}(\text{BaSO}_4) > K_{sp}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ ,但 $S(\text{Mg}(\text{OH})_2) > S(\text{BaSO}_4)$ ,说明此时只有通过计算才能知道溶解度的相对大小。

## 第二节 沉淀的生成和溶解

### 一、溶度积规则

难溶电解质的沉淀-溶解平衡也是一种动态的化学平衡。同样可以用摩尔自由能焓变 $\Delta_r G_m$ 判断反应进行的方向。



$$J = [c(A^{n+})/c^{\ominus}]^m \cdot [c(B^{m-})/c^{\ominus}]^n$$

式中: $J$ 为难溶电解质的离子积,它表示任一条件下离子浓度幂的乘积。 $J$ 和 $K_{sp}^{\ominus}$ 的表达形式类似,但含义不同。 $K_{sp}^{\ominus}$ 表示难溶电解质的饱和溶液中离子浓度幂的乘积,仅是 $J$ 的一个特例。

上述沉淀-溶解反应的摩尔自由能焓变为

$$\Delta_r G_m = RT(\ln J - \ln K^{\ominus}) \quad (5-5)$$

根据吉布斯自由能变判据,由式(5-5)可以得出如下结论。

1.  $J = K_{sp}^{\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m = 0$ , 沉淀-溶解反应达到动态平衡,溶液为饱和溶液。既无沉淀析出又无沉淀溶解。

2.  $J < K_{sp}^{\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m < 0$ , 沉淀-溶解反应正向进行,溶液为不饱和溶液。无沉淀析出,若溶液中还有难溶电解质晶体存在,则会继续溶解。

3.  $J > K_{sp}^{\ominus}$ ,  $\Delta_r G_m > 0$ , 沉淀-溶解反应逆向进行,溶液会有沉淀析出,直至 $J = K_{sp}^{\ominus}$ ,达到沉淀-溶解平衡。

以上三点是沉淀-溶解反应方向的判据,也称为溶度积规则,它是判断沉淀生成和溶解的依据。

一般认为,在定性分析中,溶液中某离子浓度小到 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可以认为已沉淀完全;在定量分析中,溶液中某离子浓度小到 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,即可认为已沉淀完全。

### 二、沉淀的生成

根据溶度积规则,当溶液中的 $J > K_{sp}^{\ominus}$ 时,就会生成沉淀。

例5-4 判断在下列条件下是否有沉淀生成(均忽略体积的变化)。

(1) 将 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液 10 mL 与等体积同浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液相混合;

(2) 在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体至饱和。已知  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.32 \times 10^{-9}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaCO}_3) = 2.80 \times 10^{-9}$ 。

解 (1) 溶液等体积混合后

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{1}{2} \times 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = \frac{1}{2} \times 0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$J(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [c(\text{Ca}^{2+})/c^{\ominus}] \cdot [c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})/c^{\ominus}] = (1.0 \times 10^{-2}) \times (1.0 \times 10^{-2}) = 1.0 \times 10^{-4}$$

由于  $J(\text{CaC}_2\text{O}_4) > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaC}_2\text{O}_4)$ , 因此两溶液混合后有  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀析出。

(2) 饱和  $\text{CO}_2$  水溶液中

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{\text{a}_2} = 4.68 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$J(\text{CaCO}_3) = [c(\text{Ca}^{2+})/c^{\ominus}] \cdot [c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\ominus}] = 1.0 \times (4.68 \times 10^{-11}) = 4.68 \times 10^{-11}$$

$$J(\text{CaCO}_3) < K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{CaCO}_3) = 2.80 \times 10^{-9}$$

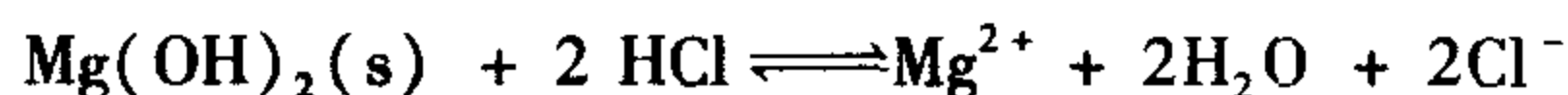
因此  $\text{CaCO}_3$  沉淀不会析出。

### 三、沉淀的溶解

根据溶度积规则, 沉淀溶解的必要条件是  $J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 。因此, 在多相离子平衡体系中, 一切能有效降低难溶电解质的阳离子或阴离子的浓度, 使  $J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$  的方法, 都能促使沉淀-溶解平衡向着沉淀溶解的方向移动。降低难溶电解质离子浓度常用的方法有生成弱电解质、生成配离子和发生氧化还原反应等。

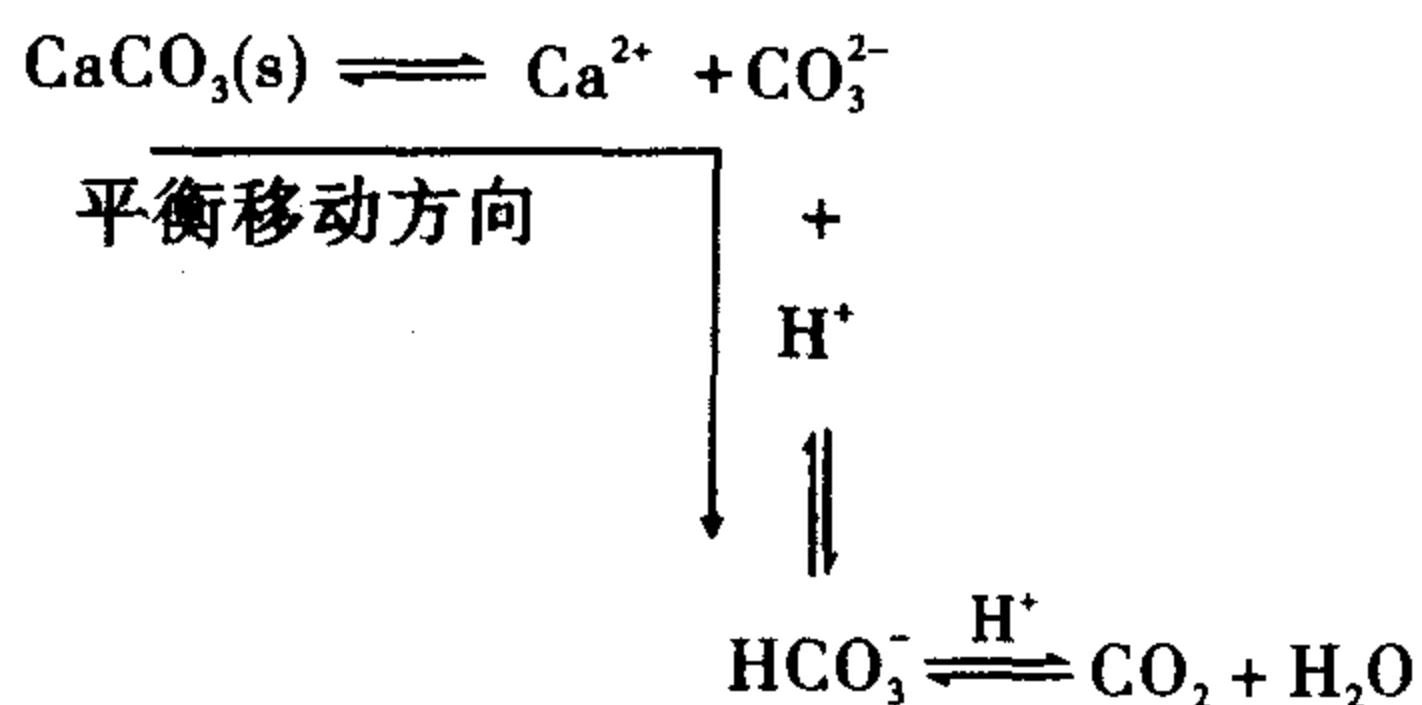
1. 生成弱电解质使沉淀溶解 往难溶电解质沉淀-溶解平衡的体系中, 加入某种物质, 它能与难溶电解质的阳离子或阴离子生成一种弱电解质, 使  $J < K_{\text{sp}}^{\ominus}$ , 导致沉淀溶解。

(1) 生成  $\text{H}_2\text{O}$  难溶氢氧化物如  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  等都可以用强酸溶解, 是由于氢氧化物中的  $\text{OH}^-$  与酸反应生成了难解离的  $\text{H}_2\text{O}$ 。例如,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  可溶于  $\text{HCl}$ :



加入  $\text{HCl}$  后生成  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{OH}^-]$  降低,  $J(\text{Mg}(\text{OH})_2) < K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , 使沉淀溶解。

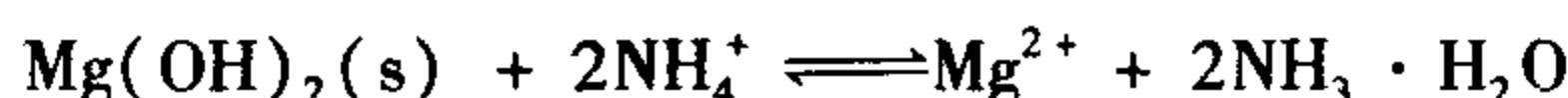
(2) 生成弱酸或弱碱 难溶弱酸盐  $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  和  $\text{FeS}$  等都可溶于强酸, 这是由于这些弱酸盐的酸根能与强酸提供的  $\text{H}^+$  结合生成难解离的弱酸, 甚至生成气体。例如,  $\text{CaCO}_3$  可溶于  $\text{HCl}$ :



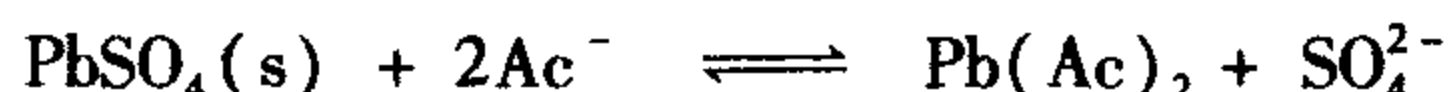
由于加入  $\text{HCl}$  后,  $\text{H}^+$  与溶液中的  $\text{CO}_3^{2-}$  反应生成难解离的  $\text{HCO}_3^-$  或  $\text{CO}_2$  气体和水, 降

低了溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,使 $J(\text{CaCO}_3) < K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CaCO}_3)$ ,致使 $\text{CaCO}_3$ 固体溶解。

有些不太难溶的氢氧化物,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 等,除了可溶于强酸外,还可以溶于铵盐溶液,这是因为 $\text{NH}_4^+$ 可与 $\text{OH}^-$ 反应,生成弱碱 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。降低了 $[\text{OH}^-]$ ,导致 $J < K_{\text{sp}}^\ominus$ 。例如, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 固体溶解在 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液中:



(3)生成弱酸盐  $\text{PbSO}_4$ 沉淀可溶于饱和的 $\text{NaAc}$ 溶液中,其原因是能形成可溶性难解离的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 。



2.生成难解离的配离子使沉淀溶解 某些难溶电解质,如 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{PbI}$ 等,它们的阳离子可以和某些配合剂生成配合物,使溶液中 $\text{Ag}^+$ 或 $\text{Pb}^{2+}$ 离子浓度降低, $J < K_{\text{sp}}^\ominus$ ,沉淀发生溶解。例如, $\text{AgCl}$ 沉淀可溶于氨水:

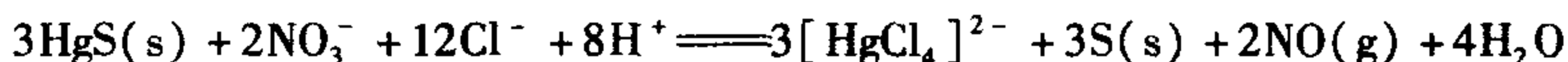


同理, $\text{PbI}_2$ 沉淀可溶于 $\text{KI}$ 溶液中,是由于 $\text{Pb}^{2+}$ 能与 $\text{I}^-$ 生成难解离的配离子 $[\text{PbI}_4]^{2-}$ 所致。

3.发生氧化还原反应使沉淀溶解 利用氧化还原反应降低难溶电解质组分离子的浓度。例如, $\text{CuS}$ ( $K_{\text{sp}}^\ominus = 6.30 \times 10^{-36}$ )溶度积太小,即便加入高浓度的 $\text{HCl}$ 也不能有效地降低 $\text{S}^{2-}$ 浓度。如果使用氧化性的强酸(如 $\text{HNO}_3$ )作为氧化剂,可以把溶液中的 $\text{S}^{2-}$ 完全氧化成 $\text{S}$ , $c(\text{S}^{2-})$ 显著降低, $J < K_{\text{sp}}^\ominus$ ,使沉淀溶解。



对某些溶度积极小的难溶电解质,常采用既使其氧化又使其生成配合物的方法。如 $\text{HgS}$ ( $K_{\text{sp}}^\ominus = 4.00 \times 10^{-53}$ ),实验室常用王水(浓 $\text{HCl}$ 和浓 $\text{HNO}_3$ 按体积比3:1混合)溶解 $\text{HgS}$ 。其中 $\text{HNO}_3$ 起着氧化 $\text{S}^{2-}$ 的作用, $\text{HCl}$ 与 $\text{Hg}^{2+}$ 生成配合物。二者同时发挥作用,降低溶液中阴、阳离子浓度,使 $J < K_{\text{sp}}^\ominus$ , $\text{HgS}$ 沉淀溶解。反应式为

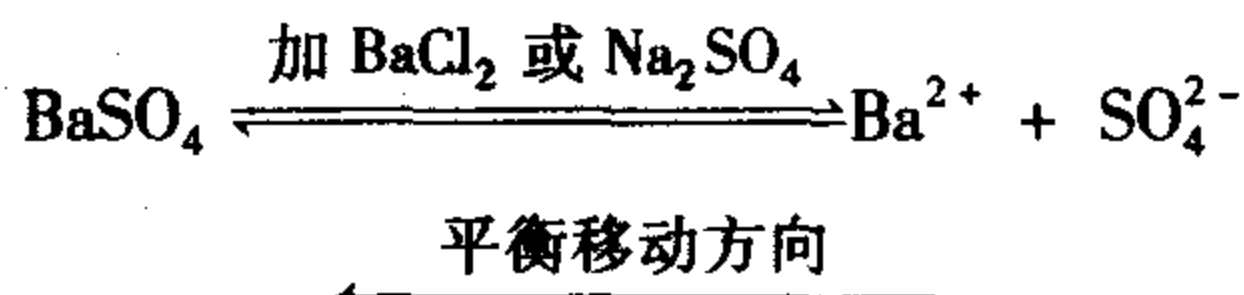


#### 四、沉淀-溶解平衡的移动

##### (一)同离子效应与盐效应

1.同离子效应 同离子效应不仅会使弱电解质的解离度降低,而且会使难溶电解质的溶解度降低。

例如,在 $\text{BaSO}_4$ 的饱和溶液中,加入易溶的强电解质 $\text{BaCl}_2$ 或 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,可以降低 $\text{BaSO}_4$ 的溶解度。

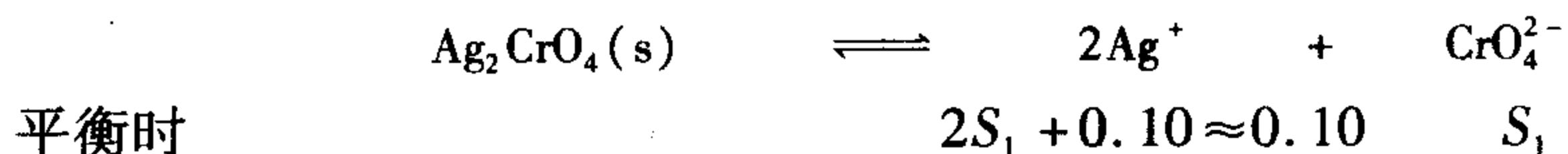


例5-5 已知在298.15 K时, $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$ 。分别计算:(1) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中的溶解度;(2) $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度。并分别与 $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ 在纯水中的溶解度( $6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )相比较,说明其相对

大小。

解 (1) 设  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  溶液中的溶解度为  $S_1$ ,

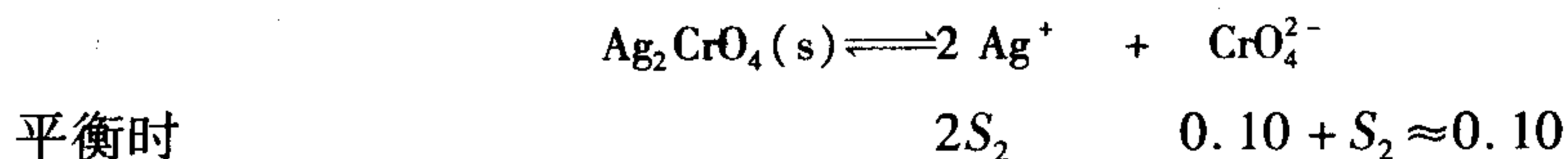
与其在纯水中的沉淀-溶解平衡相比, 溶液中  $c(\text{Ag}^+)$  增大, 产生同离子效应。



$$S_1 = c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{[c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]^2} \cdot c^\ominus = \frac{1.12 \times 10^{-12}}{0.10^2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.12 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

在此情况下,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度比在纯水中 ( $6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 小得多。

(2) 设  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CrO}_4$  溶液中的溶解度为  $S_2$ ,



$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [c(\text{Ag}^+)/c^\ominus]^2 \cdot c(\text{CrO}_4^{2-}/c^\ominus) = (2S_2)^2 \cdot (0.10) = 0.40S_2^2$$

$$S_2 = 1.67 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

计算表明,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度比在纯水中降低了几十倍。

由此可见, 同离子效应的作用非常明显。因此在实际工作中, 可以利用同离子效应来降低难溶电解质的溶解度。所以加入适当过量的沉淀剂, 可使沉淀反应趋于完全, 达到分离或纯化某些物质的目的。

2. 盐效应 利用同离子效应, 可使沉淀反应进行得更加完全。但是, 沉淀剂的用量并不是愈多愈好, 当加入过多时, 反而会使溶解度增大。在此可由  $\text{PbSO}_4$  在不同浓度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度进一步说明。

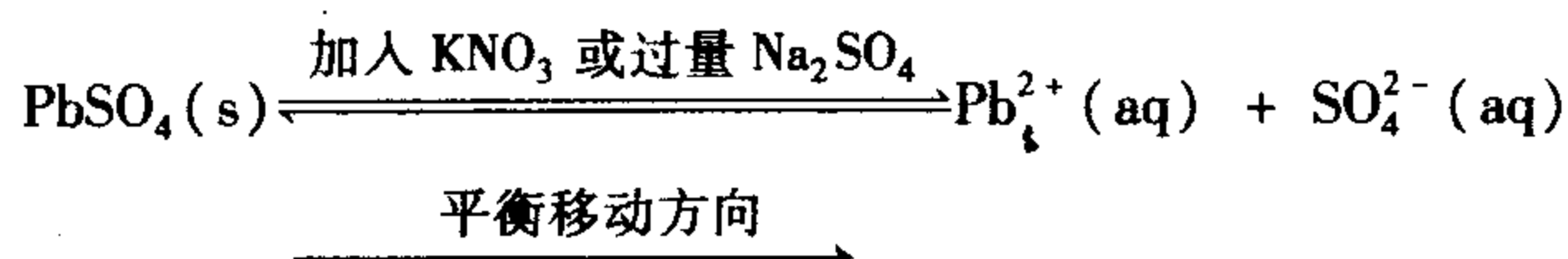
表 5-2  $\text{PbSO}_4$  在不同浓度  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中的溶解度  $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

$c(\text{Na}_2\text{SO}_4)$	0	0.001	0.01	0.02	0.04	0.10	0.20
$S(\text{PbSO}_4)$	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.4 \times 10^{-5}$	$1.3 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$2.3 \times 10^{-5}$

从表中可看出,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度较小时,  $\text{PbSO}_4$  溶解度降低; 但当  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  的浓度超过  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $\text{PbSO}_4$  的溶解度又随着  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  浓度的增加而增大。

同时还应特别指出, 若在  $\text{PbSO}_4$  的饱和溶液中, 加入与其不含相同离子的易溶强电解质 (如  $\text{KNO}_3$ ), 亦可使  $\text{PbSO}_4$  的溶解度增加。

这种在难溶电解质饱和溶液中加入易溶强电解质 (可能与难溶电解质含有相同离子, 也可能与难溶电解质不含相同离子), 导致难溶电解质溶解度增大的现象叫盐效应。这是由于加入易溶强电解质后, 溶液中离子强度增大, 离子的活度减小, 沉淀-溶解平衡向溶解的方向进行, 使难溶电解质的溶解度增大。如下式所示



应当注意,发生同离子效应的同时可能伴随着盐效应的产生。为了使沉淀完全,加入沉淀剂的量一般以过量 20% ~ 50% 为宜。

同离子效应与盐效应的效果相反,但前者比后者显著得多。当两种效应共存时,可忽略盐效应的影响。

## (二) 溶液 pH 对溶解度的影响

许多难溶电解质的溶解性受溶液酸度的影响,其中以氢氧化物和硫化物沉淀最典型。

1. 难溶金属氢氧化物 由于难溶金属氢氧化物的溶度积不同,故沉淀时的  $\text{OH}^-$  浓度或 pH 也不相同。

例如,在  $\text{M}(\text{OH})_n$  型难溶氢氧化物的多相离子平衡中,沉淀时的  $\text{OH}^-$  浓度(或 pH)与难溶金属氢氧化物的溶度积以及溶液中金属离子的浓度之间的关系,有如下的推导结果

$$\begin{aligned}\text{M}(\text{OH})_n(\text{s}) &\rightleftharpoons \text{M}^{n+} + n\text{OH}^- \\ c(\text{M}^{n+}) \cdot c^n(\text{OH}^-) &\rightleftharpoons K_{\text{sp}}^\ominus[\text{M}(\text{OH})_n] \times (c^\ominus)^{n+1} \\ c(\text{OH}^-) &= \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus[\text{M}(\text{OH})_n]}{c(\text{M}^{n+})} \times (c^\ominus)^{n+1}}\end{aligned}$$

若溶液中金属离子的  $c(\text{M}^{n+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则氢氧化物开始沉淀时  $\text{OH}^-$  的最低浓度为

$$c(\text{OH}^-) > \sqrt[n]{K_{\text{sp}}^\ominus[\text{M}(\text{OH})_n]} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{M}^{n+}$  完全沉淀, 溶液中

$$c(\text{OH}^-) > \sqrt[n]{\frac{K_{\text{sp}}^\ominus[\text{M}(\text{OH})_n]}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

2. 难溶金属硫化物 各种难溶性弱酸盐(如硫化物)的溶解性也受溶液酸度的影响。不同溶度积的硫化物开始沉淀和沉淀完全反应时的 pH 是不同的。

几乎所有难溶电解质的溶解度都受溶液酸度的影响,差别仅在于受影响的程度。因此,要使沉淀完全,除了选择并加入适当过量的沉淀剂外,还必须控制溶液的 pH(可加入适当的强酸或强碱),才能确保沉淀完全。

## (三) 配合物的形成对溶解度的影响

如果溶液中存在能与被沉淀的阳离子生成可溶性配合物的配位剂时,则会影响沉淀完全的程度,甚至不产生沉淀。若沉淀剂本身又是配位剂,使用过量时,既能因同离子效应导致沉淀的溶解度减小,又可因配合物的形成导致沉淀的溶解度增大,最终结果往往取决于过量的程度。

例如,当溶液中  $\text{Cl}^-$  过量时,  $\text{AgCl}$  沉淀与  $\text{Cl}^-$  生成可溶性配离子  $[\text{AgCl}_2]^-$ , 使平衡向沉淀溶解的方向移动。

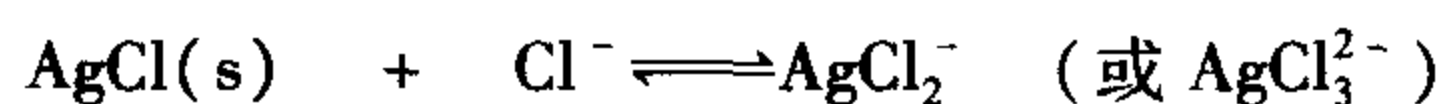


表 5-3 列出了  $\text{AgCl}$  沉淀在不同浓度  $\text{NaCl}$  溶液中溶解的情况。

表 5-3 AgCl(s) 在 NaCl 溶液中的溶解度

$c(\text{NaCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0	$3.9 \times 10^{-3}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-1}$
$S(\text{AgCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1.3 \times 10^{-5}$	$7.2 \times 10^{-7}$	$1.9 \times 10^{-6}$	$1.7 \times 10^{-5}$

### 第三节 分步沉淀和沉淀的转化

#### 一、分步沉淀

在实际工作中,常常会遇到体系中同时含有多种离子,这些离子可能与加入的某种沉淀剂均发生沉淀反应,生成难溶电解质,这种情况下离子积( $J$ )首先超过溶度积的难溶电解质先沉淀。这种按先后顺序沉淀的现象,称为分级沉淀。

对于同一类型的难溶电解质,在离子浓度相同或相近情况下,溶度积较小的难溶电解质首先析出沉淀。例如,溶液中含有相同浓度的  $\text{I}^-$  和  $\text{Cl}^-$ ,逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液,最先看到淡黄色  $\text{AgI}$  沉淀,至加到一定量  $\text{AgNO}_3$  溶液后,才生成白色  $\text{AgCl}$  沉淀,这是因为  $\text{AgI}$  的溶度积比  $\text{AgCl}$  小得多,离子积最先达到溶度积而首先沉淀。

**例 5-6** 在含有  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{I}^-$  和  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  的溶液中,逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液,哪种离子先沉淀? 当第二种离子开始沉淀时,溶液中第一种离子的浓度是多少(忽略溶液体积的变化)?

**解**  $\text{I}^-$  开始沉淀时  $\text{Ag}^+$  的相对浓度为

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus} > \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})}{c(\text{I}^-)/c^\ominus} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.010} = 8.3 \times 10^{-15}$$

$\text{Cl}^-$  开始沉淀时  $\text{Ag}^+$  的相对浓度为

$$\frac{c(\text{Ag}^+)}{c^\ominus} > \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)/c^\ominus} = \frac{8.3 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8}$$

计算结果说明,生成  $\text{AgI}$  沉淀比生成  $\text{AgCl}$  沉淀所需  $\text{Ag}^+$  的浓度小得多。当溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度逐渐增加时,  $\text{AgI}$  沉淀先析出。只有当溶液中  $\text{Ag}^+$  的浓度大于  $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,才有  $\text{AgCl}$  沉淀析出。在  $\text{AgCl}$  开始沉淀前的瞬间,即溶液中  $c(\text{Ag}^+) \geq 1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $c(\text{Ag}^+)$  必然同时满足下列两个关系式

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{I}^-) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) \times (c^\ominus)^2$$

$$c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) \times (c^\ominus)^2$$

所以,在  $\text{AgCl}$  开始沉淀前的一瞬间  $c(\text{I}^-)$  为

$$c(\text{I}^-) = \frac{K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

当  $\text{AgCl}$  开始沉淀时,  $c(\text{I}^-) < 4.8 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (已远远小于  $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。

同一类型的难溶电解质的溶度积差别越大,分步沉淀进行得越完全。影响难溶金属氢氧化物和难溶金属硫化物的溶解度的因素主要有两个方面:第一,取决于溶度积大小;第二,取决于酸度。因此当酸度控制适当的情况下,溶度积差别越大时,难溶电解质的分步沉淀越容易实现。

例 5-7 在含有  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$  的混合溶液中,滴加  $\text{NaOH}$  溶液(忽略溶液体积的变化)分离这两种离子,溶液的  $\text{pH}$  应控制在什么范围?

解 查表知  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 5.48 \times 10^{-16}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 2.79 \times 10^{-39}$

根据溶度积规则,此混合溶液中开始析出  $\text{Ni}^{2+}$  所需  $\text{OH}^-$  的最低浓度为

$$c_1(\text{OH}^-) > \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Ni}(\text{OH})_2)}{c(\text{Ni}^{2+})}} \times (c^{\ominus})^3 = \sqrt{\frac{5.48 \times 10^{-16}}{0.20}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 5.23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

开始析出  $\text{Fe}^{3+}$  所需  $\text{OH}^-$  的最低浓度为

$$c_2(\text{OH}^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} \times (c^{\ominus})^4 = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{0.30}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.10 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因  $c_1(\text{OH}^-) \gg c_2(\text{OH}^-)$ , 则  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  先沉淀。

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀完全时所需  $\text{OH}^-$  的最低浓度为

$$c_3(\text{OH}^-) > \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{Fe}^{3+})}} \times (c^{\ominus})^4 = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{10^{-5}}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.41 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$\text{Ni}(\text{OH})_2$  不析出所容许的  $\text{OH}^-$  的最高浓度则为

$$c(\text{OH}^-) \leq 5.23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即  $c(\text{OH}^-)$  应控制在  $1.41 \times 10^{-11} \sim 5.23 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

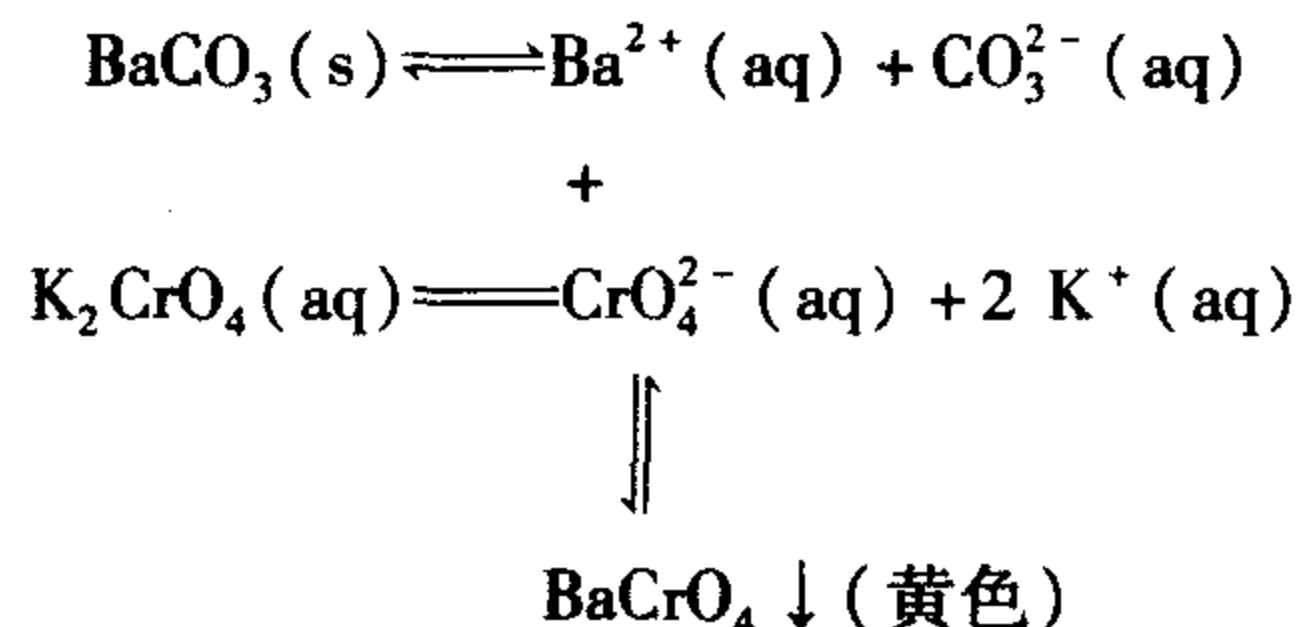
$$\text{pH}_{\min} = 14.00 - [-\lg(1.41 \times 10^{-11})] = 3.15$$

$$\text{pH}_{\max} = 14.00 - [-\lg(5.23 \times 10^{-8})] = 6.72$$

控制溶液  $\text{pH}$  在  $3.15 \sim 6.72$  之间,可将这两种离子分离。 $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀析出,  $\text{Ni}^{2+}$  留在溶液中。

## 二、沉淀的转化

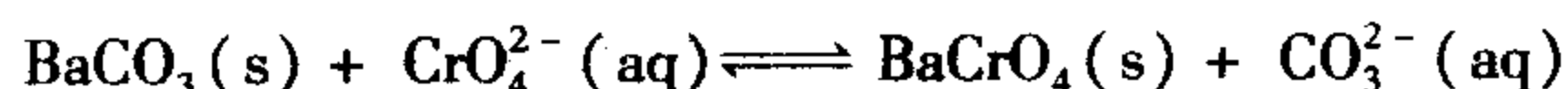
借助于某一试剂的作用,把一种难溶电解质转化为另一难溶电解质的过程,称为沉淀的转化。如往盛有  $\text{BaCO}_3$  白色粉末的试管中,加入黄色的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液,搅拌后溶液呈无色,沉淀变成淡黄色。其过程为



这是由于  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCO}_3) = 2.58 \times 10^{-9} > K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCrO}_4) = 1.17 \times 10^{-10}$ , 生成的  $\text{BaCrO}_4$  沉淀比  $\text{BaCO}_3$  更难溶。 $\text{BaCrO}_4$  沉淀的生成,降低了  $\text{Ba}^{2+}$  的浓度,使  $\text{BaCO}_3$  的沉淀 - 溶解平衡向  $\text{BaCO}_3$  溶解的方向移动,使  $\text{BaCO}_3(\text{s})$  转化为  $\text{BaCrO}_4$  沉淀。

沉淀转化反应进行的程度,可用反应的标准平衡常数来衡量。上述反应的离子方程

式为



则此沉淀转化反应的标准平衡常数为

$$\begin{aligned} K^{\ominus} &= \frac{c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\ominus}}{c(\text{CrO}_4^{2-})/c^{\ominus}} = \frac{[c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\ominus}] \cdot [c(\text{Ba}^{2+})/c^{\ominus}]}{[c(\text{CrO}_4^{2-})/c^{\ominus}] \cdot [c(\text{Ba}^{2+})/c^{\ominus}]} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCO}_3)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{BaCrO}_4)} = \frac{2.6 \times 10^{-9}}{1.2 \times 10^{-10}} = 22 \end{aligned}$$

可见,类型相同的难溶电解质,沉淀转化程度的大小取决于两种难溶电解质溶度积的相对大小。一般来说,溶度积较大的难溶电解质容易转化为溶度积较小的难溶电解质。

总之,沉淀-溶解平衡和其他化学平衡一样,是动态的、暂时的、有条件的,只要改变条件,沉淀和溶解这对矛盾可以相互转化。

## 第四节 沉淀-溶解平衡在医药学中的应用

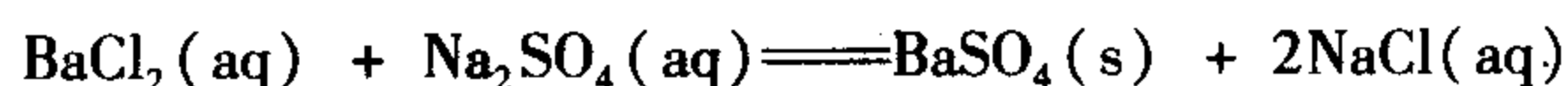
沉淀-溶解平衡在医药学中有着广泛的应用,在药物生产、药品质量控制等方面都有其重要应用。

### 一、在药物生产上的应用

1. 药用氯化钠的制备 制备药用氯化钠是以粗食盐为原料。粗食盐中所含主要杂质有  $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、重金属离子,以及砂粒和有机物。为了制得药用纯氯化钠,必须除去这些杂质。通常是选择适当的沉淀剂,如  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  等,使钙、镁、硫酸根等离子转化成难溶物的沉淀,达到与  $\text{NaCl}$  分离的目的。

2. 钡餐的制备 胃肠道检查所用的造影剂是医用硫酸钡,由于钡的原子序数高,不易被 X 射线穿透,所以医学临床上常用硫酸钡作 X 射线透视胃肠的内服药剂,俗称“钡餐”。硫酸钡在胃肠道内与周围器官形成明显对比,明显地显示出硫酸钡分布情况,根据分布情况可以做出病情判断。但可溶性钡盐不能作“钡餐”。因为  $\text{Ba}^{2+}$  是重金属离子,有毒性,能使蛋白质变性而失去生理功能。

制备硫酸钡一般是以  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为原料,也可以  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等为原料。若以  $\text{BaCl}_2$  和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  为原料,反应式如下



反应所得的  $\text{BaSO}_4$  沉淀经过滤、洗涤、干燥后,检测其杂质,若符合药典的质量标准就可供药用。

3. 氢氧化铝的制备 氢氧化铝为一种历史悠久的抗酸药,有抗酸、局部止血和保护溃疡面等作用。氢氧化铝凝胶覆盖于溃疡面上,具有保护作用,并能吸附游离酸,用于治疗胃酸过多、胃及十二指肠溃疡等疾病。它的优点是本身不被吸收,具有两性,其碱性很弱,用作口服药物时无碱中毒的危险,与胃酸中和后生成的  $\text{AlCl}_3$  具有收敛性和局部止血作用。

药用氢氧化铝常制成干燥氢氧化铝和氢氧化铝片(胃舒平)。

## 二、在药品质量控制上的应用

通过沉淀反应可以检验药品中的杂质含量。例如,注射用水中  $\text{Cl}^-$  的检测。检测原理是:取水样,在  $\text{HNO}_3$  介质中加入一定浓度的  $\text{AgNO}_3$  溶液,根据溶液是否产生浑浊来判断注射用水中  $\text{Cl}^-$  含量是否符合规定的限度。注射用水中  $\text{Cl}^-$  浓度的限度为  $9 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### ◎思考题

1. 阐述下列基本概念。
  - (1) 溶度积和溶度积规则
  - (2) 分步沉淀、沉淀完全和沉淀转化
  - (3) 沉淀-溶解平衡中的同离子效应和盐效应
2. 溶解度和溶度积都能表示难溶电解质在水中的溶解趋势,两者有何异同?
3. 在  $\text{ZnSO}_4$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 为了使  $\text{ZnS}$  沉淀完全, 往往先在溶液中加入  $\text{NaAc}$ , 为什么?
4.  $\text{HgS}$  不溶于浓硝酸, 但可以溶于王水, 为什么?
5. 利用  $\text{BaCl}_2$  与  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  反应制备  $\text{BaSO}_4$  沉淀, 要得到易于过滤的晶型沉淀, 操作过程中应注意什么?
6. 怎样才算达到沉淀完全? 为什么沉淀完全时溶液中被沉淀离子的浓度不等于零?

### ◎习 题

1. 已知  $\text{CaF}_2$  的溶度积为  $5.2 \times 10^{-9}$ , 求  $\text{CaF}_2$  在下列情况时的溶解度(以  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  表示)。
  - (1) 在纯水中;
  - (2) 在  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{NaF}$  溶液中;
  - (3) 在  $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液中。
2. 通过计算说明下列情况有无沉淀生成?
  - (1)  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$  溶液 2 mL 和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{SO}_4$  溶液 3 mL 相混合;
  - (2) 10 mL  $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液与 10 mL  $0.0006 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  相混合。
3. 设溶于水中的  $\text{PbI}_2$  全部解离, 计算:

(1)  $\text{PbI}_2$  在纯水中的溶解度;

(2)  $\text{PbI}_2$  在  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KI}$  溶液中的溶解度。

4. 混合溶液中含有  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Pb}^{2+}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ba}^{2+}$ , 向溶液中逐滴加入  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  溶液, 何者先沉淀? 当第二种沉淀出现时, 第一种离子的浓度是多少? 能否用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  将两者完全分离?

5.  $\text{AgI}$  沉淀用  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液处理使之转化为  $\text{Ag}_2\text{S}$  沉淀, 该转化反应的平衡常数为多少? 如在  $1.0 \text{ L}$   $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液中转化  $0.010 \text{ mol}$   $\text{AgI}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液的最初浓度应该是多少?

6. 在含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Fe}^{2+}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cu}^{2+}$  的混合溶液中, 不断通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 是否会有  $\text{FeS}$  沉淀生成?

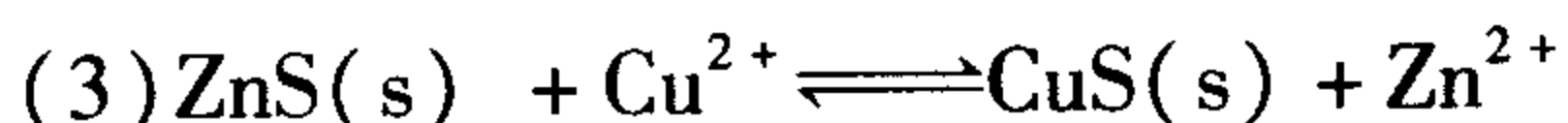
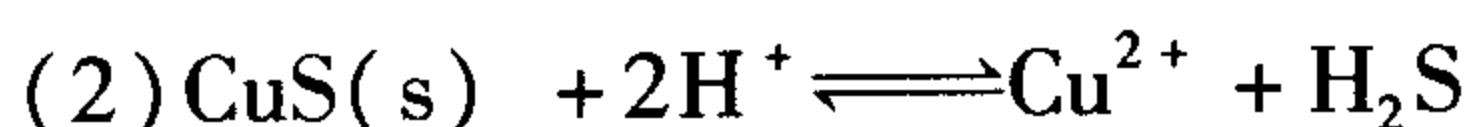
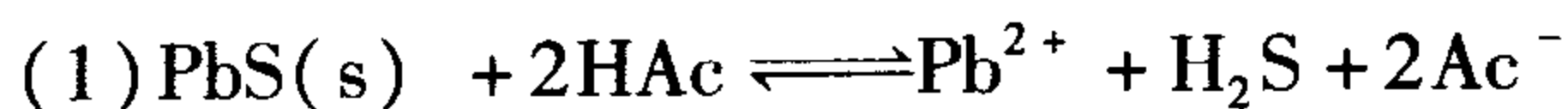
7. 一溶液中含有  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ , 它们的浓度均为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 如果只要  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀, 溶液的  $\text{pH}$  应控制在什么范围内?

8.  $\text{CaCO}_3$  能溶于  $\text{HAc}$  中, 设沉淀溶解平衡时,  $[\text{HAc}]$  为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。已知室温下, 反应物  $\text{H}_2\text{CO}_3$  的饱和浓度为  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。求在  $1 \text{ L}$  溶液中能溶解多少摩尔  $\text{CaCO}_3$ ? 共需多大浓度的  $\text{HAc}$ ?

9.  $298 \text{ K}$  时,  $1 \text{ L}$  水中可溶解  $0.10 \text{ g}$  的  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 求  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的溶度积。

10. 在含  $\text{Mn}^{2+}$  的溶液中加入  $\text{Na}_2\text{S}$ , 直至其浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问首先沉淀的是  $\text{MnS}$  还是  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ?

11. 计算下列各反应的平衡常数, 并估计反应方向。



12. 在含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4$  的混合溶液中, 通入  $\text{H}_2\text{S}$  气体达饱和, 问有无  $\text{CuS}$  沉淀生成?

13. 将  $100 \text{ mL}$   $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{MnSO}_4$  溶液与  $100 \text{ mL}$   $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水混合, 若要使溶液中无  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀生成, 应加入多少克  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ?

14. 血浆中铁离子的总浓度约为  $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 已知  $298.15 \text{ K}$  时,  $K_{\text{sp}}^\ominus[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 2.79 \times 10^{-39}$ , 计算使 99% 的  $\text{Fe}^{3+}$  沉淀的  $\text{pH}$ 。试讨论在  $\text{pH} = 7.4$  时, 血浆中铁离子的存在状态。

## 第六章 氧化还原反应

### ◎学习要点

1. 有关氧化还原反应的基本概念:氧化还原反应的本质,氧化反应、还原反应、氧化剂、还原剂、氧化和还原等。

2. 氧化值是指某元素一个原子的表现电荷数。

3. 氧化还原反应方程式的配平方法和配平原则。

4. 原电池是借助于氧化还原反应将化学能转变为电能的装置。

5. 氧化还原电对、电极反应、电池反应等概念及原电池的符号表示。

6. 标准电极电势  $\varphi^{\ominus}(\text{Ox/Red})$  的测定及  $\varphi^{\ominus}(\text{Ox/Red})$  所表示的意义。

标准电极电势  $\varphi^{\ominus}(\text{Ox/Red})$  的测定是在标准态下,以标准氢电极为比较标准而测得的某电极的电极电势;标准电极电势是指电对在标准态下的电极电势,即离子浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,气体的分压为标准压力  $p^{\ominus}$ 。

7. 能斯特方程式:  $\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^{\ominus}(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$ 。

8. 温度、氧化型和还原型物质的浓度或者分压、介质的酸碱度等对电极电势的影响,即能斯特方程式的应用。

9. 电极电势的应用。

(1) 判断氧化剂和还原剂的相对强弱。某电对的电极电势越小,说明电对中还原型物质的还原能力越强,是越强的还原剂;而电对中对应的氧化型物质的氧化能力越弱,是越弱的氧化剂。否则,反之。

(2) 判断原电池的正、负极,计算原电池的电动势。电极电势代数值大的电极是原电池的正极,电极电势代数值小的电极是原电池的负极。原电池的电动势  $E^{\ominus} = \varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus}$ ,  $E^{\ominus} > 0$ , 反应自发正向进行。

(3) 判断氧化还原反应进行的方向。氧化还原反应进行的方向是电极电势高的电对中的氧化型物质氧化电极电势低的电对中的还原型物质。

(4) 判断氧化还原反应进行的限度。原电池的标准电动势与电池反应的  $\Delta_r G_m^{\ominus}$  (或平衡常数) 之间的关系为

$$\Delta_r G_m^\ominus = -z'FE^\ominus = -z'F(\varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus) \quad \lg K^\ominus = \frac{z'[\varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus]}{0.0592}$$

### 10. 元素标准电极电势图及其应用。

(1) 元素标准电势图的定义及表示。

(2) 应用: ① 计算未知电对的标准电极电势; ② 歧化反应发生的判据为  $\varphi_{(\text{右})}^\ominus > \varphi_{(\text{左})}^\ominus$ ; ③ 了解氧化剂和还原剂的强弱。

化学反应可以分为两大类: 非氧化还原反应和氧化还原反应。前面所讨论的酸碱反应和沉淀反应都是非氧化还原反应。氧化还原反应中电子从一种物质转移到另一种物质, 相应某些元素的氧化值发生了改变, 这是一类非常重要的反应。早在远古时代, “燃烧”这一最早被应用的氧化还原反应促进了人类的进化, 地球上植物的光合作用也是氧化还原过程。此类反应在生物系统中也很重要, 它们为生命体提供能量转换机制。

本章在介绍氧化还原反应基本概念的基础上, 着重讨论标准电极电势的概念、影响电极电势的因素, 以及电极电势在氧化还原反应中的应用。

## 第一节 氧化还原反应的基本概念

### 一、氧化值

人们对氧化还原反应是逐步认识的。在 18 世纪末, 人们把物质与氧结合称为氧化, 而把含氧物质失去氧称为还原。19 世纪中叶, 人们把化合价升高的过程称为氧化, 而把化合价降低的过程称为还原。20 世纪初, 人们把失去电子的过程称为氧化, 而把得到电子的过程称为还原。由于共价化合物在反应中电子的得失不明显, 氧化还原反应与非氧化还原反应的划分不明确。为了统一说明氧化还原反应, 无机化学中引进了氧化值的概念, 这样就可以根据氧化值的变化来表明氧化还原反应。

元素氧化值升高就是被氧化, 氧化值降低就是被还原; 元素氧化值升高的过程称为氧化, 元素氧化值降低的过程称为还原, 氧化过程和还原过程总是同时发生的。在氧化还原反应中, 若一种反应物中组成元素的氧化值升高, 则必有另一种反应物中组成元素的氧化值降低。组成元素的氧化值升高的物质称为还原剂, 它的反应产物为氧化产物; 组成元素的氧化值降低的物质称为氧化剂, 它的反应产物为还原产物。

1970 年, 国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对氧化值的定义是: 氧化值是指某元素一个原子的表观荷电数, 这种表观荷电数是假设把每个化学键中的电子指定给电负性较大的原子而求得的。

根据这个定义, 确定氧化值的规则如下。

1. 单质中, 元素的氧化值皆为零。

2. 正常氧化物中, O 的氧化值为 -2。在过氧化物( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}_2$ )中 O 的氧化值为

-1;在超氧化物(如  $\text{KO}_2$ )中 O 的氧化值为  $-\frac{1}{2}$ ;在氟化物(如  $\text{O}_2\text{F}_2$ 、 $\text{OF}_2$ )中, O 的氧化值分别为 +1、+2。

3. H 的氧化值一般为 +1,只有在活泼金属的氢化物(如  $\text{NaH}$ 、 $\text{CaH}_2$ )中为 -1。

4. 在中性分子中,各元素原子的氧化值的代数和等于零。

5. 在单原子离子中,元素的氧化值等于离子的电荷数;在复杂离子中,各元素原子氧化值的代数和等于离子的电荷数。

根据以上规则可以求出各种化合物中不同元素的氧化值。

例 6-1 求  $\text{NH}_4^+$  中 N 的氧化值。

解 已知 H 的氧化值为 +1。设 N 的氧化值为  $x$ ,则

$$x + (+1) \times 4 = +1 \quad x = -3$$

所以 N 的氧化值为 -3。

例 6-2 求  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中 Fe 的氧化值。

解 已知 O 的氧化值为 -2。设 Fe 的氧化值为  $x$ ,则

$$3x + (-2) \times 4 = 0 \quad x = +\frac{8}{3}$$

所以 Fe 的平均氧化值为  $+\frac{8}{3}$ 。

由此可知,氧化值是按一定规则确定的形式电荷数,它可以是整数,也可以是分数。

必须指出,在共价化合物中,判断元素原子的氧化值时,不要与共价数(某元素原子形成的共价键的数目)相混淆。

注意,当某些元素具体以何种物种存在并不十分明确的情况下,该元素的氧化值以罗马数字表示比较合适。例如,盐酸溶液中的 Fe 除了以物种  $\text{Fe}^{3+}$  存在外,还有其他形式的物种存在,此时用罗马数字表示它的氧化态,写成  $\text{Fe}(\text{III})$  或铁(III),意思是说,Fe 的氧化值是 +3,而不强调它究竟以何种物种存在。

## 二、常用氧化剂和还原剂

常见的氧化剂一般是一些氧化值容易降低的物质,如活泼的非金属单质  $\text{O}_2$ 、卤素等,以及氧化值高的离子或化合物,如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等。

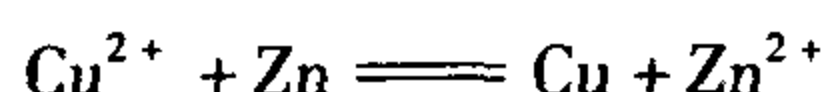
常见的还原剂一般是一些氧化值容易升高的物质,如 Na、Mg、Al 和 Zn 等活泼的金属,以及氧化值低的离子或化合物,如  $\text{S}^{2-}$ 、KI、 $\text{SnCl}_2$  和  $\text{FeSO}_4$  等。

当一种元素有多种不同氧化值的化合态时,具有中间氧化值的化合态既可作为氧化剂,又可作为还原剂。例如  $\text{H}_2\text{O}_2$  中 O 的氧化值为 -1,当它与强氧化剂  $\text{Cl}_2$  或  $\text{KMnO}_4$  作用时作为还原剂,氧元素的氧化值升高,由  $-1 \rightarrow 0$ ;而它在酸性溶液中与  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{I}^-$  作用时,却又可作为氧化剂,其氧化值降低,由  $-1 \rightarrow -2$ 。

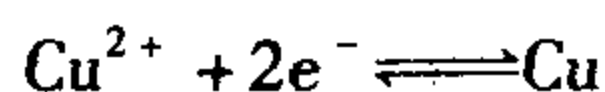
## 三、氧化还原电对

任何一个氧化还原反应都是由两个半反应组成,一个是氧化剂被还原的半反应,一个

是还原剂被氧化的半反应。例如

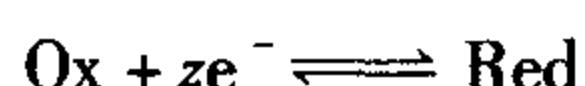


是由以下两个半反应组成的



在半反应中,同一元素的不同氧化值的物种组成一个氧化还原电对,简称电对。电对中氧化值较大的物种为氧化型,用符号 Ox 表示;氧化值较小的物种为还原型,用符号 Red 表示。通常电对表示为 Ox/Red(或氧化型/还原型)。例如,由  $\text{Zn}^{2+}$  和 Zn 组成的电对可表示为  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$ ,由  $\text{Cu}^{2+}$  和 Cu 组成的电对可表示为  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。

在氧化还原电对中,氧化型物质与还原型物质之间存在下列转化关系



这种关系与质子酸碱中共轭酸碱对的关系相似,电对中的氧化型物质得电子,在反应中做氧化剂;电对中的还原型物质失电子,在反应中做还原剂。氧化型物质的氧化能力与还原型物质的还原能力存在着共轭关系,氧化型物质的氧化能力越强,其对应的还原型物质的还原能力就越弱;反之亦然。例如,在  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  电对中, $\text{MnO}_4^-$  氧化能力强,是强的氧化剂,而  $\text{Mn}^{2+}$  还原能力弱,是弱的还原剂;在  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  电对中, $\text{Zn}^{2+}$  是弱的氧化剂,而 Zn 是强的还原剂。

#### 四、氧化还原反应方程式的配平

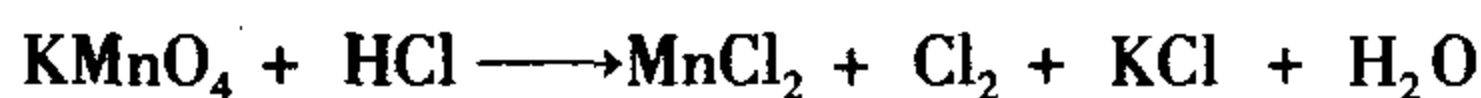
氧化还原反应往往比较复杂,参加反应的物质也比较多,所以有必要介绍一下该类反应方程式的配平方法。最常用的配平方法有氧化值法和离子—电子法。不论采用何种方法配平,首先要知道参与氧化还原反应的反应物和对应的生成物,并遵循一定的配平原则进行配平。

##### (一) 氧化值法

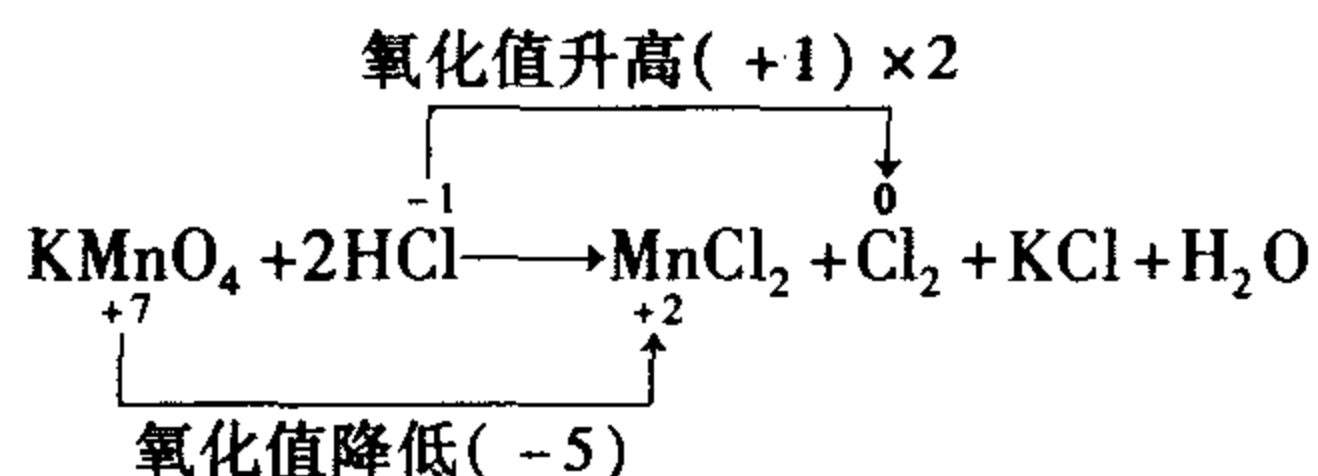
配平原则:首先根据氧化还原反应中氧化剂和还原剂物质的氧化值变化总数必相等的原则,确定氧化剂和还原剂化学式前面的系数,然后再根据质量守恒原则配平非氧化还原部分的原子数目。

现以  $\text{KMnO}_4$  和 HCl 反应为例,说明一般的配平步骤。

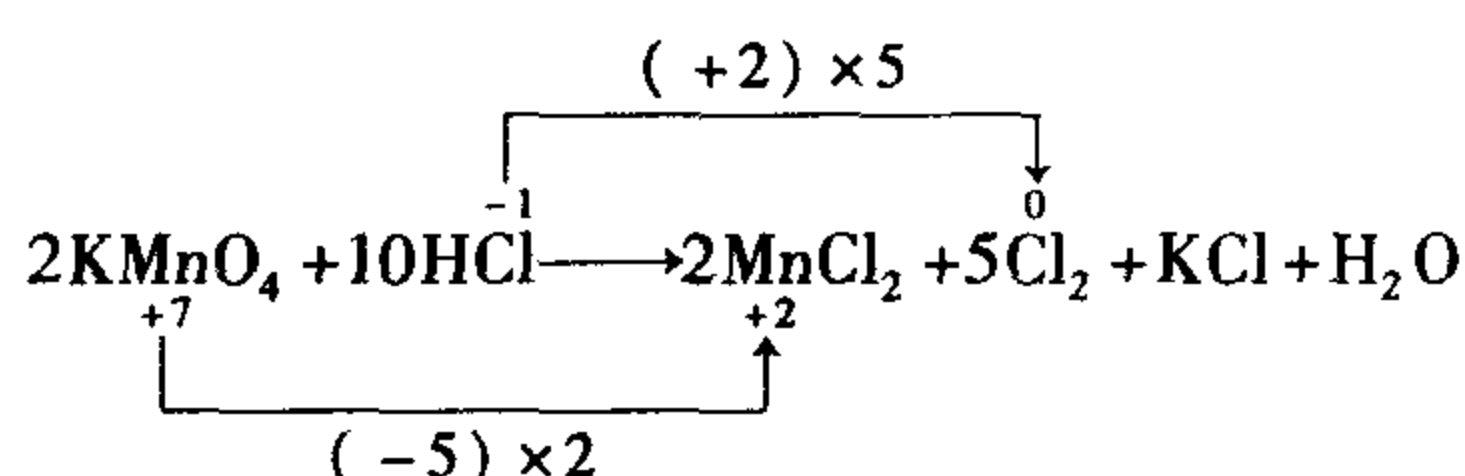
1. 根据实验结果写出未配平的反应方程式。



2. 找出并标明氧化剂和还原剂物质中元素原子氧化值的改变值(由于  $\text{Cl}_2$  以双原子分子形式存在,因此 HCl 的化学计量数应为 2)。



3. 根据氧化剂和还原剂物质氧化值变化总数相等的原则,求出二者变化值的最小公倍数,并在氧化剂和还原剂物质及其对应的生成物的化学式前乘以相应系数。



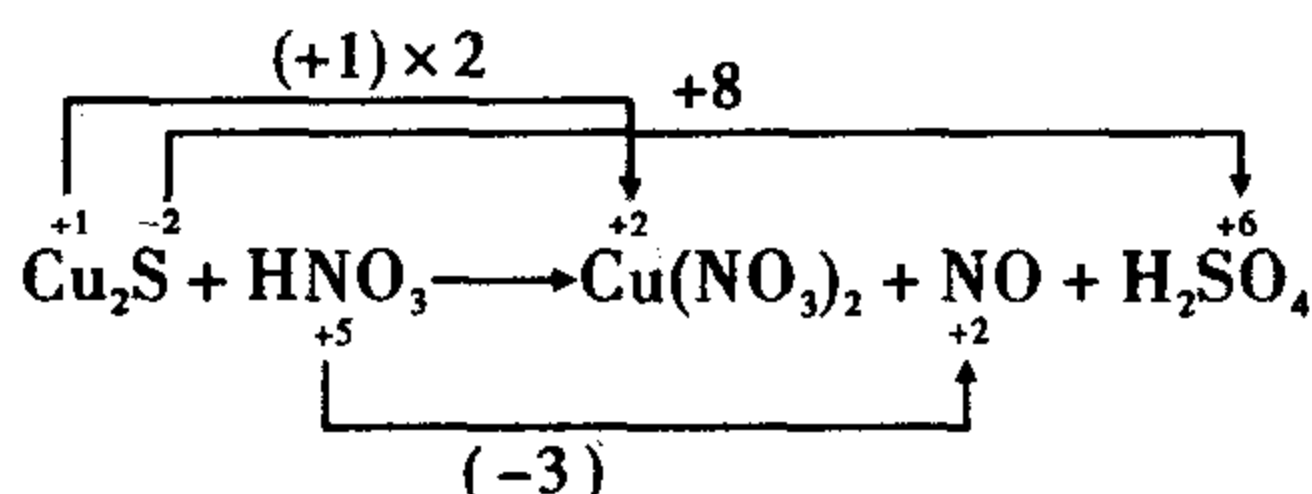
4. 配平反应前后氧化值未发生变化的原子数,并核对反应前后各元素的原子总数是否相等。若相等,则将箭头改为等号,得到配平的氧化还原方程式。



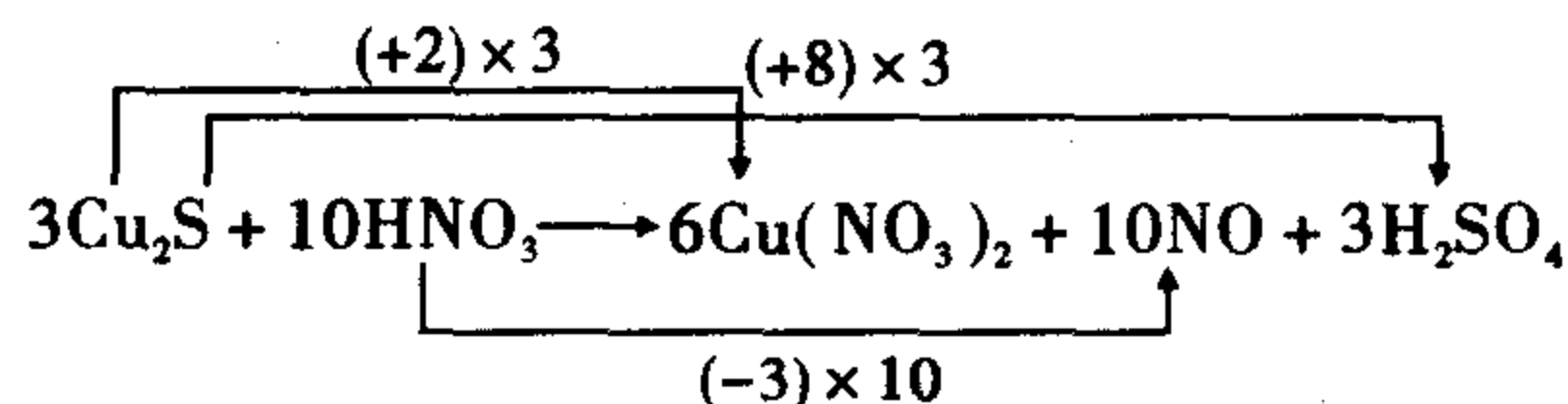
总之,一个配平的氧化还原反应方程式,必须满足以下基本要求:①氧化剂和还原剂的氧化值变化总数相等;②方程式两边的原子数相等;③对离子反应式,方程式两边的离子的电荷相等。

例 6-3 配平反应方程式:  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{HNO}_3 \longrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{SO}_4$

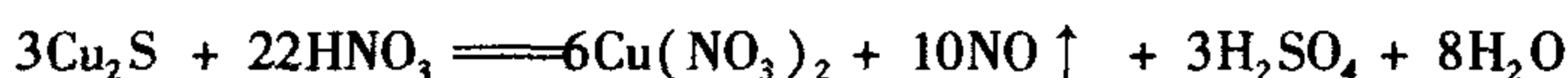
解 (1) 标明氧化值有变动的元素在反应前后的氧化值及其氧化值的变化值。



(2) 求出最小公倍数并乘以相应系数。

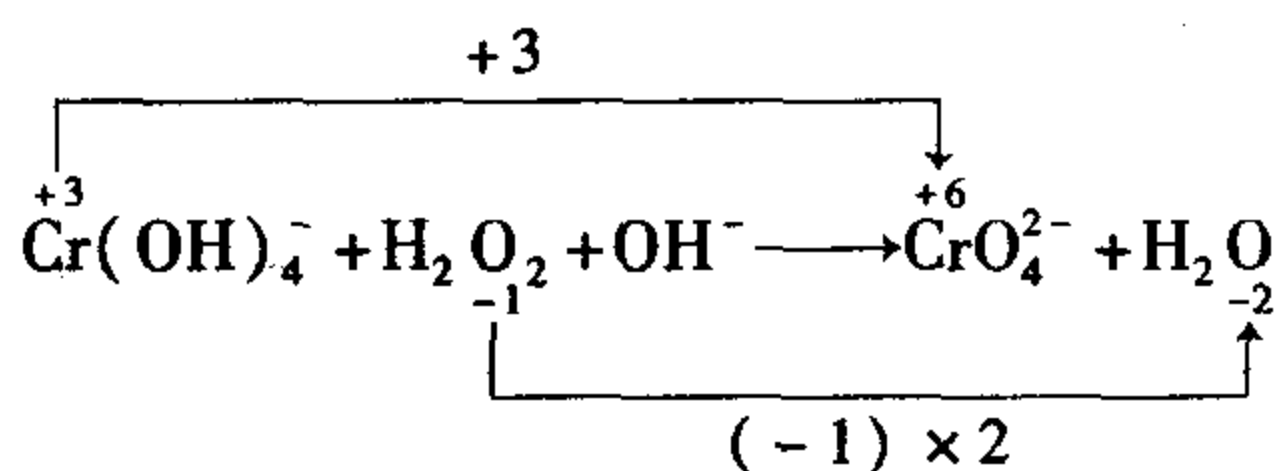


(3) 配平其他原子个数,并核对反应式两边各元素原子的总数。

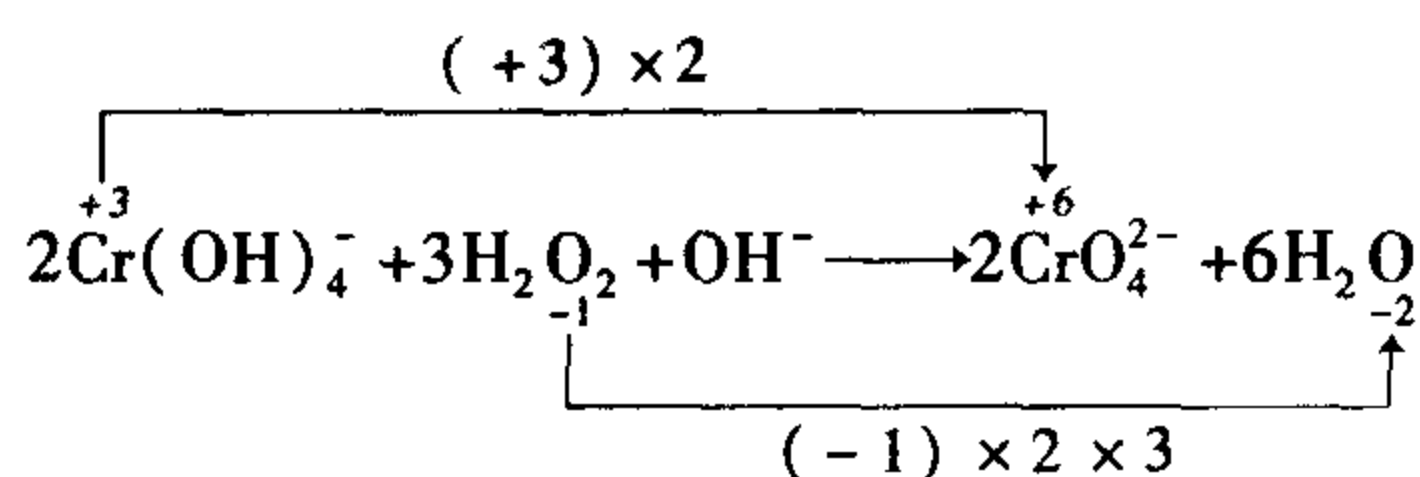


例 6-4 配平反应方程式:  $\text{Cr}(\text{OH})_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

解 (1) 标明氧化值有变动的元素在反应前后的氧化值及其氧化值的变化值。



(2) 求出最小公倍数并乘以相应系数。



(3) 配平其他原子个数,并核对反应两边各元素原子的总数。

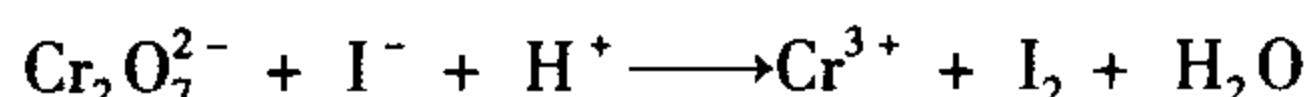


## (二) 离子—电子法

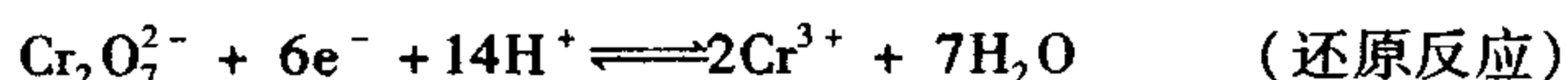
离子—电子法适用于水溶液中发生的氧化还原反应方程式的配平,其配平原则是两个半反应式中氧化剂和还原剂得失电子数应相等及质量守恒定律。

以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KI} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$  为例,说明离子—电子法的配平步骤。

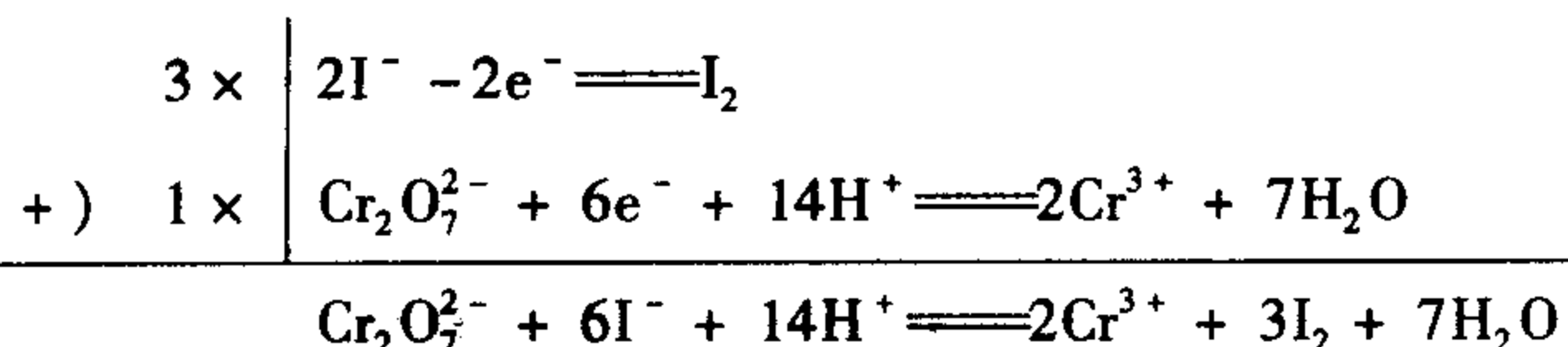
1. 根据实验事实写出一个没有配平的离子反应方程式。



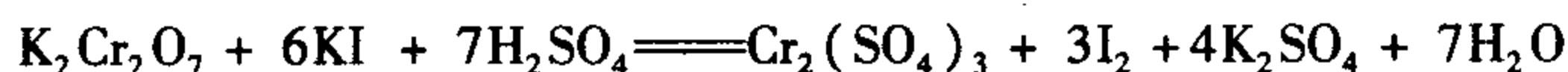
2. 将上述方程式写成两个半反应,一个是表示还原剂的氧化反应,另一个是表示氧化剂的还原反应,并分别加以配平(必要时调整化学计量数)。



3. 根据氧化剂和还原剂得失电子总数必须相等的原则,求出最小公倍数,将两个半反应式分别乘以适当的系数,然后合并两个半反应式,得到一个配平的氧化还原反应离子方程式(注意消除等式两边所有重复的化学式或电子)。



最后,在配平的离子方程式中添加不参与反应的阳离子和阴离子,写出相应的化学式,就可以得到配平的氧化还原反应方程式为



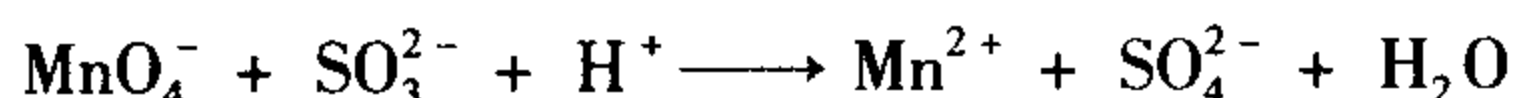
在配平半反应式时,如果反应物和生成物内所含的氧原子数不等,可以根据反应是在酸性、碱性或中性介质中进行,在半反应式中分别加  $\text{H}^+$ 、 $\text{OH}^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$ ,并利用水的解离平衡使反应式两边的氧原子数和电荷数都相等。即在酸性介质中,多  $n$  个 O 加  $2n$  个  $\text{H}^+$ ,另一边加  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$ ;在碱性介质中,多  $n$  个 O 加  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$ ,另一边加  $2n$  个  $\text{OH}^-$ ;在中性介质中,多  $n$  个 O 加  $n$  个  $\text{H}_2\text{O}$ ,生成  $2n$  个  $\text{OH}^-$ 。这里有一个原则应当注意,即在酸性介质中的反应,其产物不应有碱( $\text{OH}^-$ );在碱性介质中的反应,其产物也不应有酸( $\text{H}^+$ );而在中性介质中的反应,其产物可能有酸或有碱。表 6-1 列出了不同介质条件下配平氧原子的经验规则。

表 6-1 不同介质条件下配平氧原子的经验规则

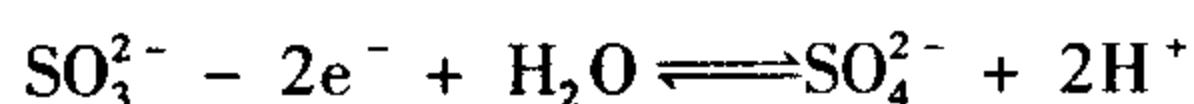
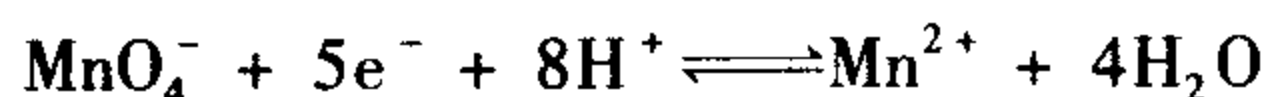
介质条件	反应方程式左边		反应方程式右边
	O 原子数	配平时应加入的物质	生成物
酸性	多 1 个	2 个 $\text{H}^+$	1 个 $\text{H}_2\text{O}$
	少 1 个	1 个 $\text{H}_2\text{O}$	2 个 $\text{H}^+$
碱性	多 1 个	1 个 $\text{H}_2\text{O}$	2 个 $\text{OH}^-$
	少 1 个	2 个 $\text{OH}^-$	1 个 $\text{H}_2\text{O}$
中性	多 1 个	1 个 $\text{H}_2\text{O}$	2 个 $\text{OH}^-$
	少 1 个	1 个 $\text{H}_2\text{O}$	2 个 $\text{H}^+$

例 6-5 配平  $\text{KMnO}_4$  在  $\text{H}_2\text{SO}_4$  介质中与  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  反应的化学方程式。

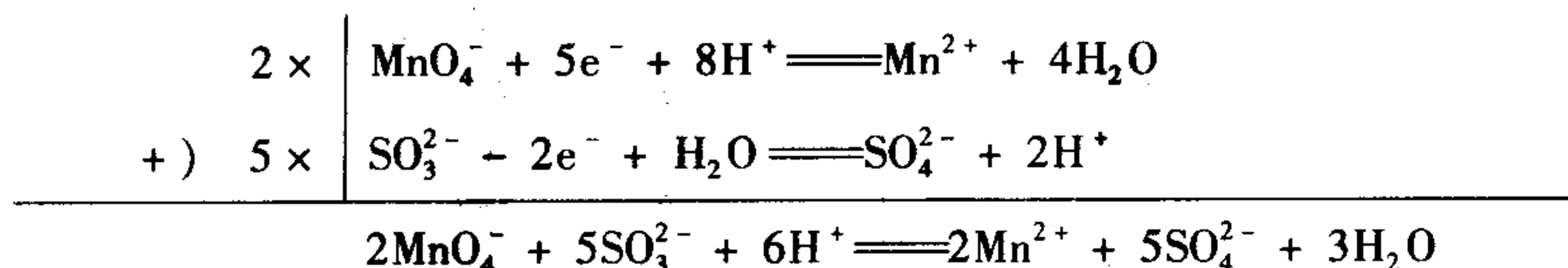
解 (1) 写出未配平的离子反应方程式。



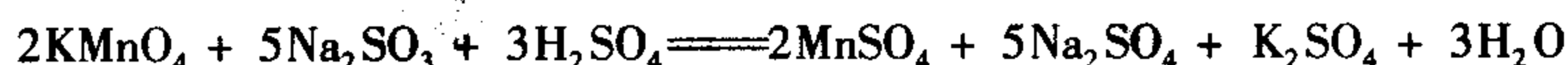
(2) 将上式分成两个半反应式并配平。



(3) 乘以适当系数,使得、失电子总数相等后并相加。



(4) 检查其他原子个数是否相等,并写出配平的分子反应方程式。



用离子—电子法配平氧化还原反应方程式的关键是配平半反应式,尤其是要掌握含氧酸根在不同介质中的配平原则。

上述两种配平方法各有特点,离子—电子法突出了化学计量数的变化是电子得失的结果,它仅适用于在水溶液中进行的反应;而氧化值法不仅可用于在水溶液中进行的反应,在非水溶液和高温下进行的反应亦可应用,对于有有机化合物参与的氧化还原反应的配平也很方便。

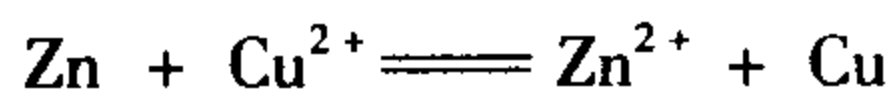
## 第二节 电极电势

事实上并非任意一个氧化剂和一个还原剂在一起都能起反应。究竟哪些氧化剂和还原剂在一起能够反应? 如何判断氧化还原反应进行的方向? 它的判据是什么? 这些问题就是本节和下一节要讨论的主要内容。

### 一、原电池

#### (一) 原电池的组成

把一块锌片放入硫酸铜溶液中时,会观察到锌片慢慢地溶解,红色铜不断析出在锌片上,这是由于发生了氧化还原反应



若把该反应式分开写成两个半反应,即



显然在反应中发生了电子转移。由于 Zn 和  $\text{CuSO}_4$  溶液直接接触,反应在锌片与  $\text{CuSO}_4$  溶液接触的界面上进行,电子从 Zn 原子直接转移给  $\text{Cu}^{2+}$ ,由于电子的转移是无序的,因而不能形成电流。伴随着氧化还原反应的进行,溶液温度将会有所升高,即反应中放出的化学能转变为热能。若能利用一种装置,使  $\text{Cu}^{2+}$  不直接从 Zn 片上获得电子,而是让 Zn 片上的电子经过金属导线再传给  $\text{Cu}^{2+}$ ,使氧化还原反应中的氧化反应和还原反应

分别在两处进行,就可以把化学能转变成电能,这种装置称为原电池。图 6-1 是铜锌原电池的装置示意图。

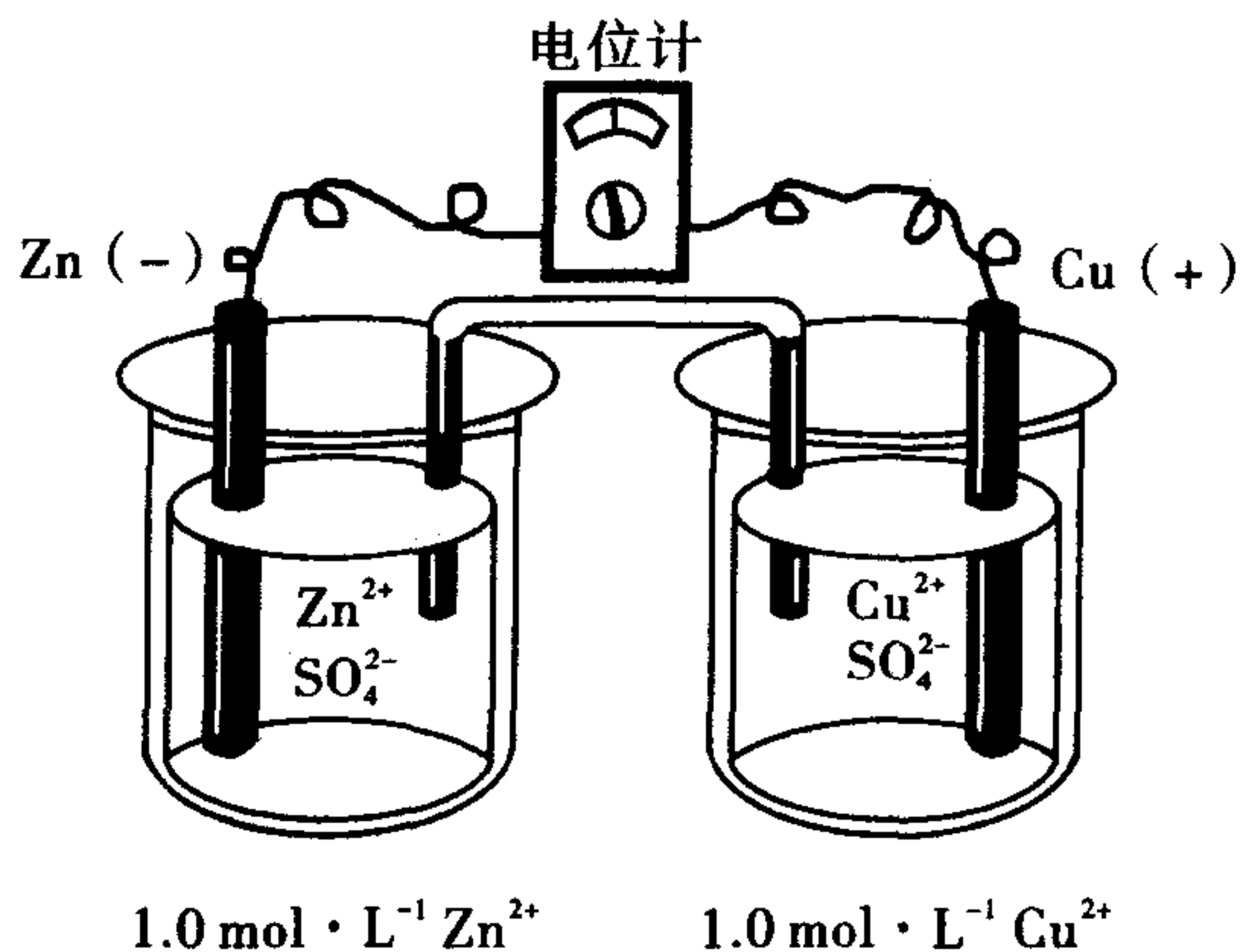
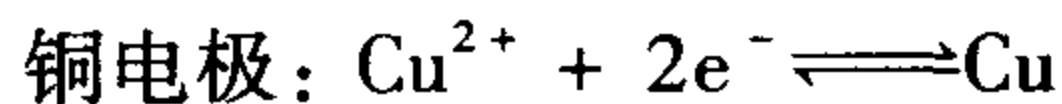
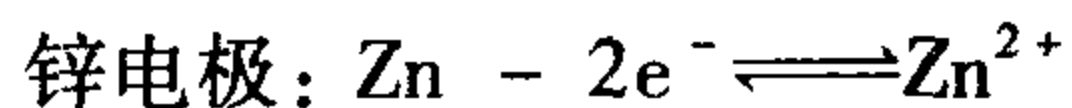


图 6-1 铜锌原电池

在盛有  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{CuSO}_4$  溶液的两个烧杯中,分别插入 Zn 片和 Cu 片,两烧杯中的溶液用盐桥沟通,用金属导线把两个金属片和检流计连接起来,就可以观察到检流计指针发生偏转,说明导线中有电流通过。从检流计指针偏转的方向,可以确定电子从 Zn 极流向 Cu 极。这样反应时所释放的化学能就转变为电能。所以,原电池是借助于氧化还原反应将化学能转变为电能的装置。

原电池是由两个半电池组成的。在 Cu-Zn 原电池中, Zn 和  $\text{ZnSO}_4$  溶液组成一个半电池,称为锌半电池; Cu 和  $\text{CuSO}_4$  溶液组成另一个半电池,称为铜半电池。半电池又称电极,每一个电极都是由电极导体和电解质溶液组成。分别在两个半电池中发生的氧化反应和还原反应,称为半电池反应或电极反应。原电池的两极所发生的总的氧化还原反应称为电池反应。

在原电池中,流出电子的电极称为负极(如锌电极),负极发生氧化反应;流入电子的电极称为正极(如铜电极),正极发生还原反应。即



原电池中的盐桥是一支倒置的 U 型管,管内充满了用饱和  $\text{KCl}$  (或  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) 溶液和琼脂调制成的胶冻。盐桥的作用就是使整个装置形成一个回路,使锌盐和铜盐溶液一直维持电中性,从而使电子不断地从锌极流向铜极,使反应可以继续进行而产生电流。

可见,原电池的装置证明了氧化还原反应的实质是在氧化剂( $\text{Cu}^{2+}$ )和还原剂(Zn)之间发生了电子传递的结果。

## (二) 原电池的表示方法

电化学中常用特定方式(原电池符号)表示原电池。例如, Cu-Zn 原电池可以表示为

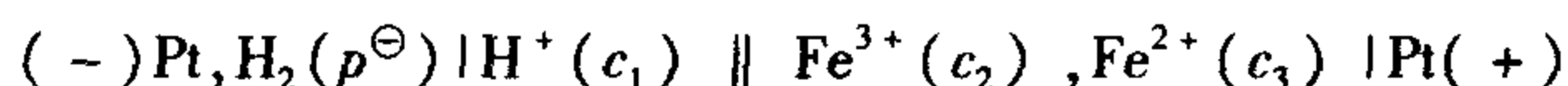


习惯上把负极写在左边,正极写在右边,并用“+”、“-”标明正极、负极,以“|”表示两相之间的界面,以“||”表示盐桥,盐桥两侧是两个电极的电解质溶液。若溶液中存在几种离子时,离子间用逗号隔开。 $c$ 表示溶液的浓度(气体以分压 $p$ 表示)。如果组成电极的物质中没有电极导体,则需外加一惰性电极作导体。惰性电极是一种能够导电而不参与电极反应的导体,如铂、石墨电极等。

如以锌电极与氢电极组成原电池,该电池的符号为



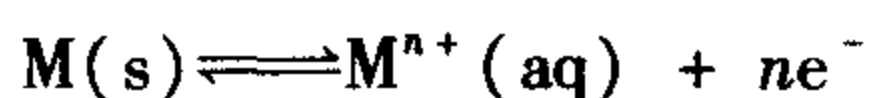
又如以氢电极和 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电极组成原电池,其符号为



## 二、电极电势的产生

在原电池中,两个电极用导线连接后就有电流产生,这说明两个电极之间存在着一定的电势差。既然两个电极之间有电势差,那么也说明了每个电极都具有各自不同的电势。为什么不同的电极具有不同的电势?电极电势又是怎样产生的?这与金属与其盐溶液之间的相互作用有关。

当把金属浸入其金属离子的盐溶液时,在金属与其盐溶液的接触界面上就会发生两个不同的过程:一个是金属表面的阳离子受极性水分子的吸引而进入溶液;另一个是溶液中的水合金属离子由于碰到金属表面,受自由电子的吸引而重新沉积在金属表面。当这两种方向相反的过程进行的速率相等时,即达到动态平衡



如果金属越活泼或溶液中金属离子浓度越小,金属溶解的趋势将大于溶液中金属离子沉积到金属表面的趋势,达平衡时,金属表面带负电荷,靠近金属表面附近的溶液带正电荷,如图6-2(a)所示。反之,如果金属越不活泼或溶液中金属离子浓度越大,金属溶解的趋势将小于金属离子沉积的趋势,达平衡时,金属表面带正电荷,而金属附近的溶液带负电荷,如图6-2(b)所示。这时在金属与其盐溶液之间就产生电势差,这种产生于金属表面与其金属离子的盐溶液之间的电势差,称为金属的平衡电极电势(简称电极电势)。

由于金属的活泼性不同,各种金属的电极电势也不同。金属电极的电极电势主要取决于金属的本性。

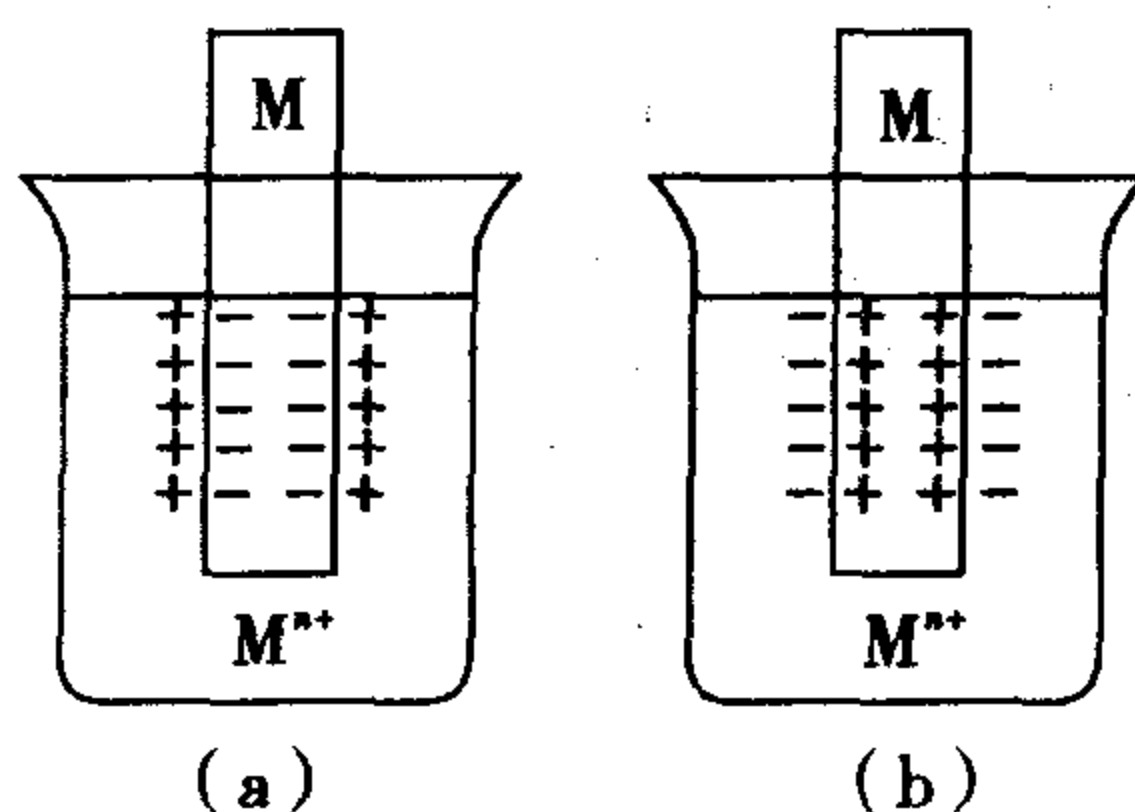


图6-2 金属的电极电势

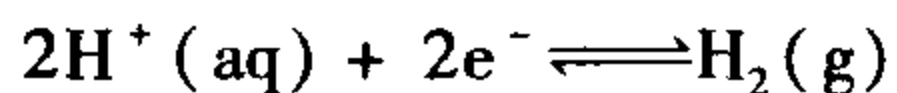
## 三、电极电势的测定

### (一) 标准氢电极

迄今为止,还无法测定电极电势的绝对值,为了对不同电极的电势的大小作出系统的、定量的比较,就必须选择一个电极(参比电极),以其平衡电势作为比较标准,确定其

他电极的相对电极电势,就如同以海平面为基准来测定山丘的高度一样。理论上通常选作参比电极的是标准氢电极。

标准氢电极是将镀有一层海绵状铂黑的铂片浸入  $\text{H}^+$  浓度(严格地说应该是活度)为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的酸溶液中,在  $298.15 \text{ K}$  时不断通入压力为  $100 \text{ kPa}$  的纯氢气,使铂黑吸附  $\text{H}_2$  至饱和,此时铂片就像用氢气制成的电极一样,如图 6-3 所示(铂片在标准氢电极中只是作为电子的导体和  $\text{H}_2$  的载体,它并不参与反应)。于是被铂黑吸附的  $\text{H}_2$  与溶液中的  $\text{H}^+$  建立了动态平衡



在铂片上饱和的  $\text{H}_2$  与酸溶液中的  $\text{H}^+$  组成电对  $\text{H}^+/\text{H}_2$ ,构成标准氢电极。此时,在铂片上饱和的  $\text{H}_2$  与酸溶液中的  $\text{H}^+$  之间产生的平衡电势称为标准氢电极的电极电势,规定其数值为零,即

$$\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$$

欲测定某电极的电极电势,可将待测电极与标准氢电极组成原电池,按 IUPAC 的规定,标准氢电极为负极,待测电极为正极,测出该原电池的电动势( $E$ ),其数值等于正极的电极电势减去负极的电极电势,即

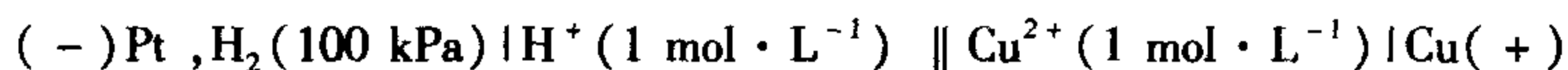
$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

由此即可算出待测电极相对于氢电极的电极电势。

实际上为了便于比较,提出标准电极电势的概念。

如果待测电对处于标准态,所测得电对的电极电势,就称为该电对的标准电极电势,以符号  $\varphi^\ominus(\text{Ox}/\text{Red})$  表示。所谓标准态是指电极中所有物质皆为纯净物,组成电极的有关物质的浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (以  $c^\ominus$  表示),若涉及到气体,气体的分压为  $100 \text{ kPa}$  (以  $p^\ominus$  表示)。通常测定温度为  $298.15 \text{ K}$ 。

例如,欲测定铜电极的标准电极电势,可将标准铜电极  $\text{Cu} | \text{Cu}^{2+} (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  与标准氢电极  $\text{Pt}, \text{H}_2 (100 \text{ kPa}) | \text{H}^+ (1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$  组成下列原电池



在  $298.15 \text{ K}$  时,测得该电池的电动势  $E^\ominus = 0.340 \text{ V}$ ,即

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) - \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.340 \text{ V}$$

因为  $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$ ,所以  $\varphi^\ominus(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = 0.340 \text{ V}$

## (二) 标准电极电势表

用类似上述测定铜电极标准电极电势的方法,可以测得一系列其他电对的标准电极电势。附录 7 列出了  $298.15 \text{ K}$  时一些常用电对的标准电极电势的数据。它们是按电极电势的代数值递增顺序排列的,该表称为标准电极电势表,分酸表和碱表。现摘录部分数据于表 6-2 中。由标准电极电势表可以看出,电极电势代数值越小,电对所对应的还原型物质的还原能力越强,氧化型物质的氧化能力越弱;电极电势代数值越大,电对所对应的还原型物质的还原能力越弱,氧化型物质的氧化能力越强。因此,可以根据  $\varphi^\ominus$  值的大

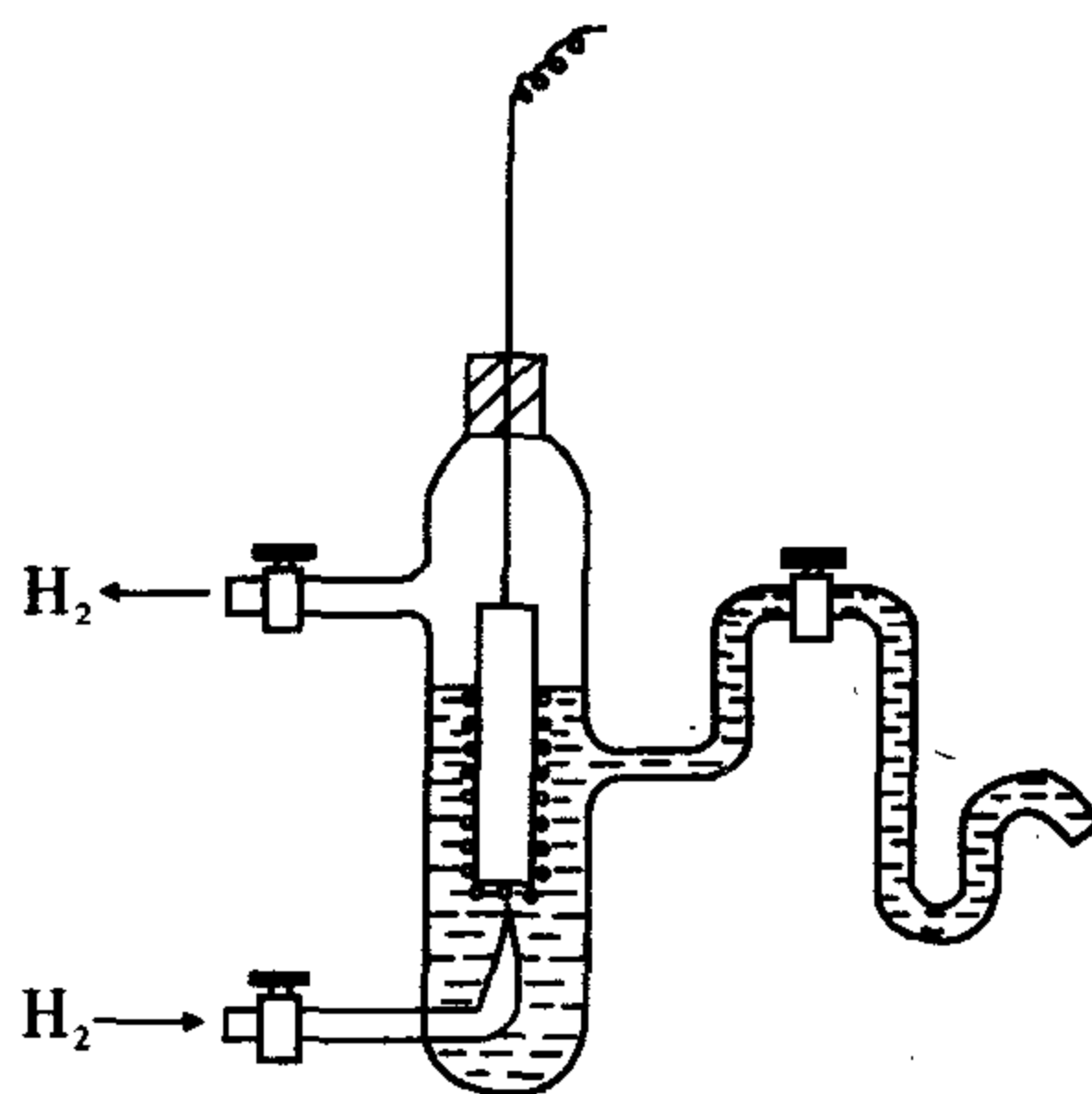


图 6-3 标准氢电极

小,判断电对中氧化型物质氧化能力和还原型物质还原能力的相对强弱。

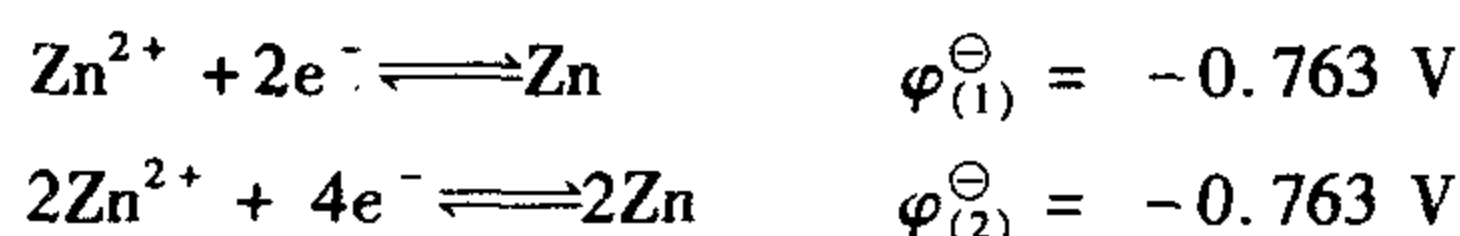
表 6-2 若干电对的标准电极电势(298.15 K)

电对 氧化型/还原型	电极反应 氧化型 + $ne^- \rightleftharpoons$ 还原型	电极电势/V
$K^+/K$	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.924
$Zn^{2+}/Zn$	$Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$	-0.763
$Fe^{2+}/Fe$	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-0.44
$H^+/H_2$	$2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$	0
$Cu^{2+}/Cu$	$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu$	+0.340
$Ag^+/Ag$	$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$	+0.799 1
$F_2/F^-$	$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+2.87

应用标准电极电势表时,要注意以下几点。

1. 本书采用国际上广泛使用的还原电势。因为按照国际惯例规定,所有半电池反应一律都写成还原反应的形式,即氧化型 +  $ne^- \rightleftharpoons$  还原型,所以电极电势是还原电势。

2. 电极电势的数值大小反映物质得失电子的倾向,这种性质与物质的数量无关,没有加和性。例如



3.  $\varphi^\ominus$  是水溶液体系电对的标准电极电势,对于非水溶液体系、非标准态不能用  $\varphi^\ominus$  比较物质的氧化还原能力。

4. 该表为 298.15 K 时的标准电极电势。因为电极电势随温度的变化不大,所以,在室温下一般均可应用表中数据。

5. 根据电对及其反应介质的性质,确定查酸表或碱表。

(1) 在电极反应中,  $H^+$  无论在反应物或产物中出现,皆查酸表;

(2) 在电极反应中,  $OH^-$  无论在反应物或产物中出现,皆查碱表;

(3) 若电极反应中,无  $H^+$  和  $OH^-$  出现,可从存在状态考虑。例如,电对  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , 由于  $Fe^{3+}$  和  $Fe^{2+}$  只能在酸性溶液中存在,故查酸表。又如  $ZnO_2^{2-}/Zn$  只能在强碱性溶液中存在,故查碱表。另外,没有介质参与电极反应的电势也列在酸表中,如  $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$  等,应查酸表。

#### 四、影响电极电势的因素

##### (一) 能斯特方程式

电极电势的大小,不仅取决于电极的性质,还与温度和溶液中离子的浓度、气体的分

压有关。对于任何给定的电极,其电极电势与两物种的浓度及温度的关系遵循能斯特方程。

W. Nernst 从理论上推导出电极电势与浓度之间的关系为

$$\text{Ox} + ze^- \rightleftharpoons \text{Red}$$

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) + \frac{RT}{zF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6-1)$$

此式称为能斯特方程式。式中: $\varphi$  为电对在某一浓度时的电极电势; $\varphi^\ominus$  为电对的标准电极电势; $[\text{Ox}]$ 、 $[\text{Red}]$  分别表示电极反应中在氧化型、还原型一侧各物种相对浓度幂的乘积,其中浓度的幂等于它们各自在电极反应中的化学计量数; $R$  为摩尔气体常数; $T$  为热力学温度; $F$  为法拉第常数; $z$  为电极反应式中转移的电子数。

当电极电势的单位用 V、浓度单位用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、压力单位用 Pa 表示时,则  $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如果将自然对数改为常用对数, $R$  取  $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $F$  取  $96485 \text{ J} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,则在 298.15 K 时:

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]} \quad (6-2)$$

从能斯特方程式可看出,当体系温度一定时,对确定的电对来说,其电极电势主要与  $\varphi^\ominus$  有关,其次与[氧化型]/[还原型]的比值大小有关。

注意:若电极反应中出现固体或纯液体时,则不列入方程式中;若是气体(该气体分压为  $p$ ),则用相对分压( $p/p^\ominus$ )表示;若是溶液,则用相对浓度( $c/c^\ominus$ )表示(可简写为  $c$ )。下面举例说明如何正确表示能斯特方程。

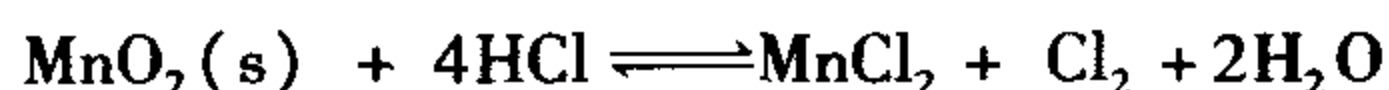
$$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$$

$$\varphi(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus}{1}$$

$$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$$

$$\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{1}{[c(\text{Br}^-)]^2}$$

又如电池反应



此反应可分成两个电极反应,它们的电极反应和相应的能斯特方程式为

$$\text{MnO}_2(\text{s}) + 2e^- + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

$$\varphi(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)]^4}{c(\text{Mn}^{2+})}$$

$$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$$

$$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[p(\text{Cl}_2)/p^\ominus]}{[c(\text{Cl}^-)/c^\ominus]^2}$$

## (二) 能斯特方程式的应用

### 1. 氧化型和还原型物质浓度的改变对电极电势的影响。

例 6-6 在 298.15 K 时,计算

- (1)  $c(\text{Co}^{2+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Co}^{3+}) = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$  值;
- (2)  $c(\text{Co}^{2+}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Co}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$  值。

解 电极反应:  $\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$   $\varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = +1.80 \text{ V}$   
根据能斯特方程式

$$\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{c(\text{Co}^{3+})}{c(\text{Co}^{2+})}$$

$$(1) \quad \varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = +1.74 \text{ V}$$

$$(2) \quad \varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = +1.92 \text{ V}$$

例 6-7 已知  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799 \text{ V}$ , 若在  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入  $\text{NaCl}$ , 使  $\text{AgCl}$  沉淀达平衡时,  $c(\text{Cl}^-) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问此时  $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  为多少?

解  $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$   $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = +0.799 \text{ V}$

$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$   $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$

平衡时  $c(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})/c(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10}/1.0 = 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg c(\text{Ag}^+) \\ &= 0.799 + 0.0592 \lg 1.8 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= +0.233 \text{ V} \end{aligned}$$

该电势是电对  $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$  的标准电极电势, 即  $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ 。计算结果说明,  $\text{Ag}^+$  生成  $\text{AgCl}$  后, 氧化能力比游离的  $\text{Ag}^+$  处于标准态时的氧化能力要弱得多, 或者说  $\text{Ag}$  在  $\text{NaCl}$  溶液中比在  $\text{AgNO}_3$  溶液中容易失去电子, 还原性增强。

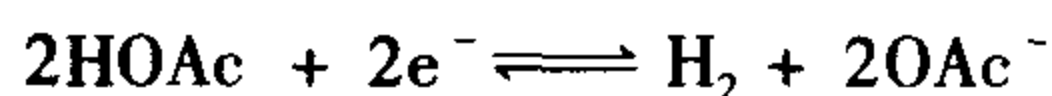
例 6-8 电极反应  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ ,  $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.000 \text{ V}$ , 若在体系中加入  $\text{NaOAc}$  生成  $\text{HOAc}$ , 当平衡时溶液中:  $c(\text{HOAc}) = c(\text{OAc}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $p(\text{H}_2) = 100 \text{ kPa}$ , 求  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$ 。

解 根据弱电解质的解离平衡

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{a}}^\ominus(\text{HOAc}) \cdot c(\text{HOAc})}{c(\text{OAc}^-)} = K_{\text{a}}^\ominus(\text{HOAc}) = 1.8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{[c(\text{H}^+)/c^\ominus]^2}{(p(\text{H}_2)/p^\ominus)} \\ &= \frac{0.0592}{2} \lg [c(\text{H}^+)]^2 = -0.282 \text{ V} \end{aligned}$$

该电势是电对  $(\text{HOAc}/\text{H}_2)$  的标准电极电势 ( $\varphi^\ominus(\text{HOAc}/\text{H}_2)$ )。其电极反应为



同理, 也可以计算出电对中物种形成配离子时的电极电势。例如



$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$  和  $\varphi^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Cu})$  这两个  $\varphi^\ominus$  值说明,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  中  $\text{Cu}^{2+}$  的氧化能力比简单  $\text{Cu}^{2+}$  大大减弱, 稳定性大为增强, 而单质  $\text{Cu}$  在氨水中的还原性明显增强, 稳定性减小。事实也是如此, 单质  $\text{Cu}$  在氨水的环境中很容易被腐蚀。

从以上举例可以看出: ①氧化型或还原型物质浓度 (升高或降低) 的改变对电极电势有影响, 但通常情况下影响不是很大。如果生成难溶化合物、弱电解质或配离子, 可以使电对的电极电势明显改变。②若电对中氧化型物质的浓度降低或还原型物质的浓度增

大,则电对的电极电势变小,其氧化型物质的氧化能力减弱,稳定性增强,其还原型物质的还原能力增强,稳定性减小;若电对中还原型物质的浓度减小或氧化型物质浓度增大,其结果反之。

## 2. 介质的酸碱度对电极电势的影响。

对于有  $H^+$  或  $OH^-$  参加的许多电极反应,  $H^+$  或  $OH^-$  的氧化值虽没有变化,但却参与了电极反应,它们浓度的变化也会影响电极电势,甚至在有些电极反应中会成为控制电极电势的决定性因素。例如,电极反应



其能斯特方程式为

$$\varphi(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) = \varphi^\ominus(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{c(Cr_2O_7^{2-}) \cdot c^{14}(H^+)}{c^2(Cr^{3+})}$$

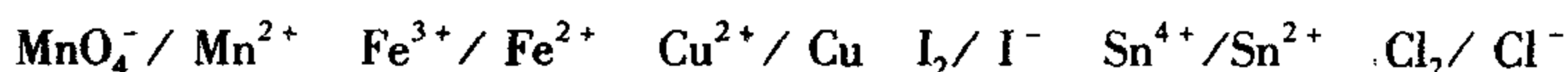
若  $c(Cr_2O_7^{2-}) = c(Cr^{3+}) = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ ,  $c(H^+)$  为  $10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$  时,计算得知电极电势由标准态的 1.36 V 降低为 0.53 V,减小了 0.83 V。这就是说,在酸性溶液中  $K_2Cr_2O_7$  能氧化的某些物质,在中性或弱酸性溶液中就不能氧化,这也是许多含氧酸盐在强酸性介质中具有较强氧化性的原因。

## 第三节 电极电势的应用

### 一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱

电极电势代数值的相对大小反映了电对中氧化型物质得电子和还原型物质失电子能力的强弱。因此,根据电极电势代数值的相对大小,可以比较氧化剂或还原剂的相对强弱。电对的电极电势越大,就意味着电对中氧化型物质越易得电子,是越强的氧化剂;而对应的还原型物质越难失电子,则是越弱的还原剂。反之,电对的电极电势越小,电对中还原型物质越易失电子,是越强的还原剂;而对应的氧化型物质越难得电子,则是越弱的氧化剂。

**例 6-9** 在标准态下,从下列电对中找出最强的氧化剂和最强的还原剂,并列出各种氧化型物质的氧化能力和还原型物质的还原能力的强弱顺序。

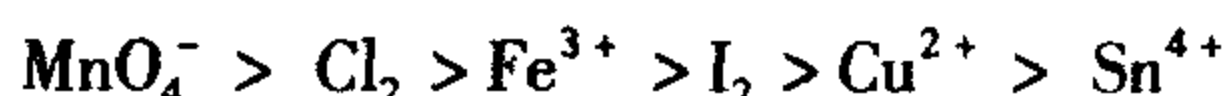


**解** 由附录查得

$$\varphi^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V, \varphi^\ominus(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771 V, \varphi^\ominus(Cu^{2+}/Cu) = 0.340 V, \\ \varphi^\ominus(I_2/I^-) = 0.535 V, \varphi^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.154 V, \varphi^\ominus(Cl_2/Cl^-) = 1.358 V$$

在上述电对中,  $\varphi^\ominus(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 V$  最大,而  $\varphi^\ominus(Sn^{4+}/Sn^{2+}) = 0.154 V$  最小。因此,在标准态下电对  $MnO_4^-/Mn^{2+}$  中的氧化型物质  $MnO_4^-$  是最强的氧化剂;电对  $Sn^{4+}/Sn^{2+}$  中的还原型物质  $Sn^{2+}$  是最强的还原剂。

在标准态下,上述电对中氧化型物质的氧化能力由强到弱的顺序为



还原型物质的还原能力由强到弱的顺序为



用电极电势的大小来比较氧化剂和还原剂的相对强弱时,要考虑浓度及 pH 等因素的影响。当电对处于非标准状态下,且各电对的标准电极电势相差不大时,必须利用能斯特方程计算出各电对的电极电势,然后再进行比较。当各电对的标准电极电势相差较大(一般大于 0.3 V 以上)时,可以直接利用标准电极电势进行比较。

实验室中常用强氧化剂电对的  $\varphi^\ominus$  值一般都大于 1.0 V,如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{HNO}_3$  等;常用的强还原剂电对的  $\varphi^\ominus$  值一般都小于 0 或稍大于 0,如  $\text{Fe}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  等。化工生产中采用的氧化剂和还原剂更要综合考虑其性能、成本、安全性、来源等因素。常用氧化剂、还原剂及其反应产物的电极电势如附录 7 所示。

## 二、判断原电池的正、负极及计算原电池的电动势

在组成原电池的两个电极中,电极电势代数值较大的电极是原电池的正极,电极电势代数值较小的电极是原电池的负极。原电池的电动势等于正极的电极电势减去负极的电极电势,即

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)}$$

如果两电对均为标准态,则

$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus$$

**例 6-10** 在 298.15 K 时,将银丝插入  $\text{AgNO}_3$  溶液中,铂片插入  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  的混合溶液中,组成原电池。试计算下列情况下原电池的电动势,并写出原电池符号、电极反应和电池反应。已知  $c(\text{Ag}^+) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Fe}^{3+}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

**解** 由附录查得

$$\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7991 \text{ V}, \quad \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}。$$

$\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电极和  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电极的电极电势分别为

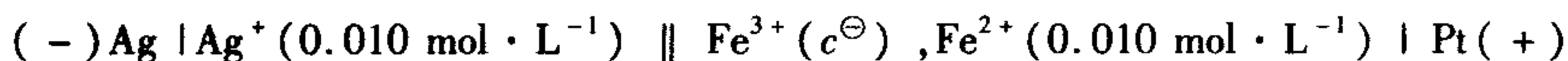
$$\begin{aligned} \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [c(\text{Ag}^+)/c^\ominus] \\ &= 0.7991 + 0.0592 \lg 0.010 \\ &= 0.681 \text{ V} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.0592 \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\ominus}{c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus} \\ &= 0.771 - 0.0592 \lg 0.010 \\ &= 0.888 \text{ V} \end{aligned}$$

由于  $\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ , 所以  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电极为正极,  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  电极为负极。原电池的电动势为

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = \varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.888 \text{ V} - 0.681 \text{ V} = 0.207 \text{ V}$$

原电池符号为



电极反应和电池反应分别为





### 三、判断氧化还原反应进行的方向和次序

根据自由能变判据可知,一个自发进行的氧化还原反应的  $\Delta_r G_m$  应为负值 ( $\Delta_r G_m < 0$ )。又知

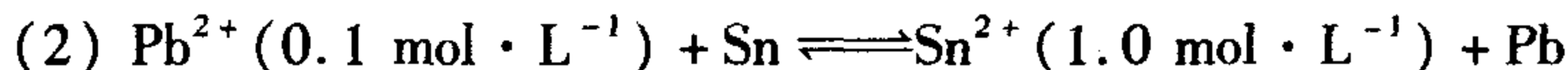
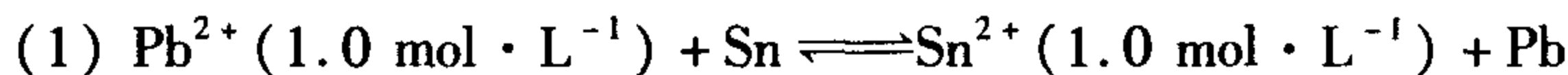
$$\Delta_r G_m = -z'FE = -z'F(\varphi_{(+)} - \varphi_{(-)})$$

式中:  $z'$  为电池反应中转移的电子数;  $F$  为法拉第常数。

当  $\Delta_r G_m < 0$  时,  $E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} > 0$ , 该化学反应可以自发正向进行。

因此,可以根据组成氧化还原反应的两电对的电极电势,直接判断氧化还原反应进行的方向。总之,氧化还原反应总是向着电极电势高的电对的氧化型物质氧化电极电势低的电对的还原型物质的方向进行。

例 6-11 判断下列两种情况下反应进行的方向。



解 反应(1)各离子都处于标准态,查表可知

$$\varphi^\ominus(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V} \quad \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0.126 \text{ V}$$

$$E^\ominus = \varphi_{(+)}^\ominus - \varphi_{(-)}^\ominus = -0.126 \text{ V} - (-0.136 \text{ V}) = +0.01 \text{ V} > 0$$

所以在标准态下,该反应自发向右进行。

反应(2)的  $\text{Pb}^{2+}$  处于非标准态,其  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  电对的电极电势为

$$\varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.0592}{2} \lg c(\text{Pb}^{2+})/c^\ominus$$

$$= -0.126 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1$$

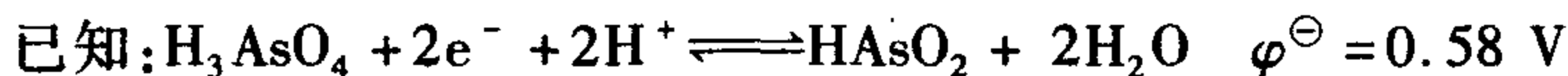
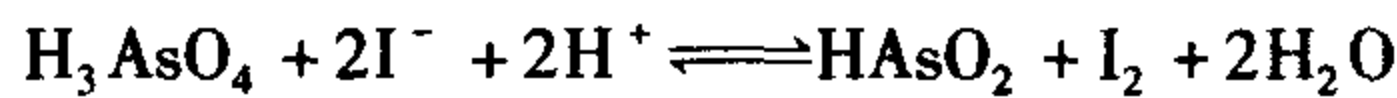
$$\approx -0.156 \text{ V}$$

$$E = \varphi_{(+)} - \varphi_{(-)} = -0.156 \text{ V} - (-0.136 \text{ V}) = -0.020 \text{ V} < 0$$

所以此条件下该反应自发向左进行。

由上例可知,当两个电对的标准电极电势相差不大时,各物质浓度的变化对反应的方向起着决定性的作用。

对于某些有含氧酸或含氧酸盐参加的氧化还原反应,溶液的酸度将影响有关电对的电极电势,从而有可能影响反应的方向。例如反应



从标准电极电势可知,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  可将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ 。由于电对  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$  中有  $\text{H}^+$  参加电极反应,故溶液的酸度对电极电势的影响较大。如果在溶液中加入  $\text{NaHCO}_3$ ,使其  $\text{pH} = 8.0$ ,即  $c(\text{H}^+)$  由标准态时的  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  降至  $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,而其他物质的浓度仍为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,则电对  $\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$  的电极电势为

$$\varphi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_4) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HAsO}_2)}$$

$$= 0.58 + \frac{0.0592}{2} \lg(10^{-8})^2$$

$$= 0.106 \text{ V}$$

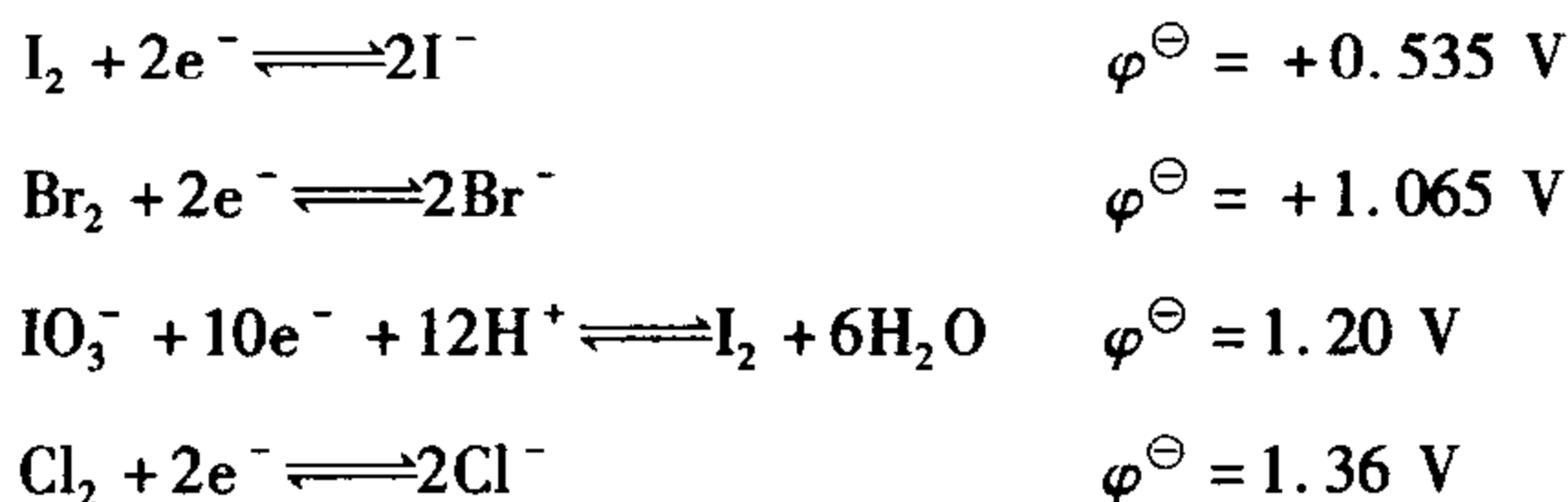
而  $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$  不受  $c(\text{H}^+)$  的影响。这时  $\varphi(\text{I}_2/\text{I}^-) = \varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) > \varphi(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)$ , 所以反应自发逆向进行,  $\text{I}_2$  能氧化  $\text{HAsO}_2$ 。

由上例应注意到, 当两个电极的标准电势相差不大, 又有  $\text{H}^+$  参加反应时, 酸度的改变就能改变反应的方向。

一般情况下, 可以直接用  $\varphi^\ominus$  值来判断反应的方向。因在大多情况下,  $\varphi^\ominus$  值在  $\varphi$  中占主要成分。当  $E > 0.5 \text{ V}$  时, 一般不会因浓度(包括酸度)的变化而使  $E$  值改变符号。而  $E < 0.2 \text{ V}$  时, 氧化还原反应的方向常因氧化型或还原型物质的浓度变化而发生变化。

当一种氧化剂遇到几种还原剂或一种还原剂遇到几种氧化剂时, 在不考虑反应速率的情况下, 反应将按照两个电对的电极电势的差值“ $E$ ”由大到小的顺序进行, 这就是所谓的氧化还原反应的次序或分步氧化还原的概念。

在化工生产和科学实验中, 经常会对一个复杂体系中的某一或某些组分进行选择性的氧化或还原处理, 就是这一原理的具体应用。例如, 工业上通  $\text{Cl}_2$  于盐卤(含  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ )溶液中, 使  $\text{I}^-$  和  $\text{Br}^-$  氧化制取  $\text{I}_2$  和  $\text{Br}_2$ 。有关的电极反应和标准电极电势如下



假定上述电极反应中各物质都处于标准态, 从标准电极电势看,  $\text{Cl}_2$  作为氧化剂不仅可以使  $\text{I}^-$  和  $\text{Br}^-$  分别氧化成  $\text{I}_2$  和  $\text{Br}_2$ , 而且还可以使  $\text{I}_2$  继续氧化为  $\text{IO}_3^-$ 。从  $E^\ominus$  的大小可以判断,  $\text{Cl}_2$  首先氧化  $\text{I}^-$ , 然后氧化  $\text{Br}^-$ , 最后再氧化  $\text{I}_2$  到  $\text{IO}_3^-$ 。因此控制  $\text{Cl}_2$  的用量可以达到分离  $\text{I}_2$  和  $\text{Br}_2$  的目的。

试问: (1) 在上述体系中, 若其他条件不变,  $c(\text{H}^+)$  由  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  变为  $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 上述反应顺序有无变化? (2) 在盐卤中, 如果只提取  $\text{I}_2$  或全部提取, 在常用的氧化剂  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  和  $\text{KMnO}_4$  中该如何选择? 请读者自己分析。

应当指出, 氧化还原反应的次序还与反应速率有关。一般来说, 氧化还原反应的速率比酸碱反应和沉淀反应的速率要慢一些, 特别是结构复杂的含氧酸盐参加的反应更是如此。比如有些氧化剂和还原剂的电极电势相差很大, 从平衡的角度来看反应应该进行得很彻底, 但由于反应速率很慢, 以至于实际上见不到反应的进行。

#### 四、判断氧化还原反应进行的限度

氧化还原反应进行的限度可由其平衡常数的大小来衡量。根据氧化还原反应的特点可用两种方法(标准吉布斯自由能变  $\Delta_r G_m^\ominus$  和化学平衡的角度)确定  $K^\ominus$  与  $E^\ominus$  的关系。

由于  $\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K^\ominus$ , 在标准态下, 原电池的  $\Delta_r G_m^\ominus = -z'FE^\ominus$ , 则

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z'FE^{\ominus}}{2.303RT}$$

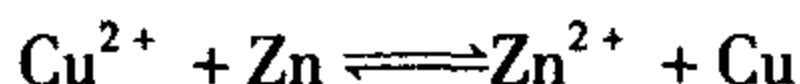
在 298.15 K 下,將  $R$ 、 $T$ 、 $F$  值代入上式,可得

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z'E^{\ominus}}{0.0592} \quad \text{或} \quad \lg K^{\ominus} = \frac{z'[\varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus}]}{0.0592}$$

由此可知,氧化还原反应平衡常数  $K^\ominus$  值的大小,只与组成反应的两个电对的标准电极电势的差值有关,而与物质的浓度无关。两个电对的标准电极电势的差值  $E^\ominus$  值越大,  $K^\ominus$  值越大,反应向右进行的限度越大;否则反之。

注意:同一反应,方程式写法不同, $E^\ominus$ 不变,但因 $z'$ 不同,故 $K^\ominus$ 亦不同。

**例 6-12** 试计算下列反应在 298.15 K 时的平衡常数( $K^\ominus$ )。



**解** 由附录查得

$$\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.340 \text{ V}, \varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z'(\varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus})}{0.0592}$$

将数据代入得

$$\lg K^{\ominus} = \frac{2 \times [0.034 - (-0.763)]}{0.0592} = 37.26$$

$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Zn}^{2+})/c^{\ominus}}{c(\text{Cu}^{2+})/c^{\ominus}} = 1.8 \times 10^{37}$$

该平衡常数  $K^\ominus$  值很大,表明该反应进行得很完全,即达平衡时,  $\text{Cu}^{2+}$  几乎完全被 Zn 置换,沉积为金属铜。

**例 6-13** 计算反应  $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{Sn}^{2+}$

(1) 在 298.15 K 时的平衡常数  $K^\ominus$ ;

(2) 若  $\text{Pb}^{2+}$  的初始浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 反应达平衡时  $c(\text{Pb}^{2+})$  还有多大?

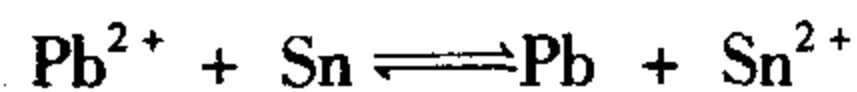
**解** (1) 由附录查得

$$\varphi^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V}, \varphi^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V}$$

$$\lg K^{\ominus} = \frac{z'(\varphi_{(+)}^{\ominus} - \varphi_{(-)}^{\ominus})}{0.0592} = \frac{2 \times [(-0.126) - (-0.136)]}{0.0592} = 0.34$$

$$K^{\ominus} = 2.2$$

(2)



平衡浓度/(mol · L<sup>-1</sup>)    2.0 - x

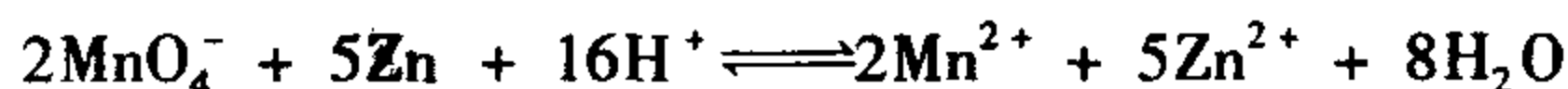
$$K^{\ominus} = \frac{c(\text{Sn}^{2+})/c^{\ominus}}{c(\text{Pb}^{2+})/c^{\ominus}} = \frac{x}{2.0 - x}$$

$$x = 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Pb}^{2+}) = (2.0 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由于  $K^{\ominus}$  较小, 平衡时  $c(\text{Pb}^{2+})$  仍较大, 故该反应进行得很不完全。

通过上面的讨论可以看出,根据电极电势的相对大小,能够判断氧化还原反应自发进行的方向和限度。但是要指明,不能根据电极电势的大小判断反应速率的大小。例如,  $\text{KMnO}_4$  在硫酸介质中与纯锌的反应为

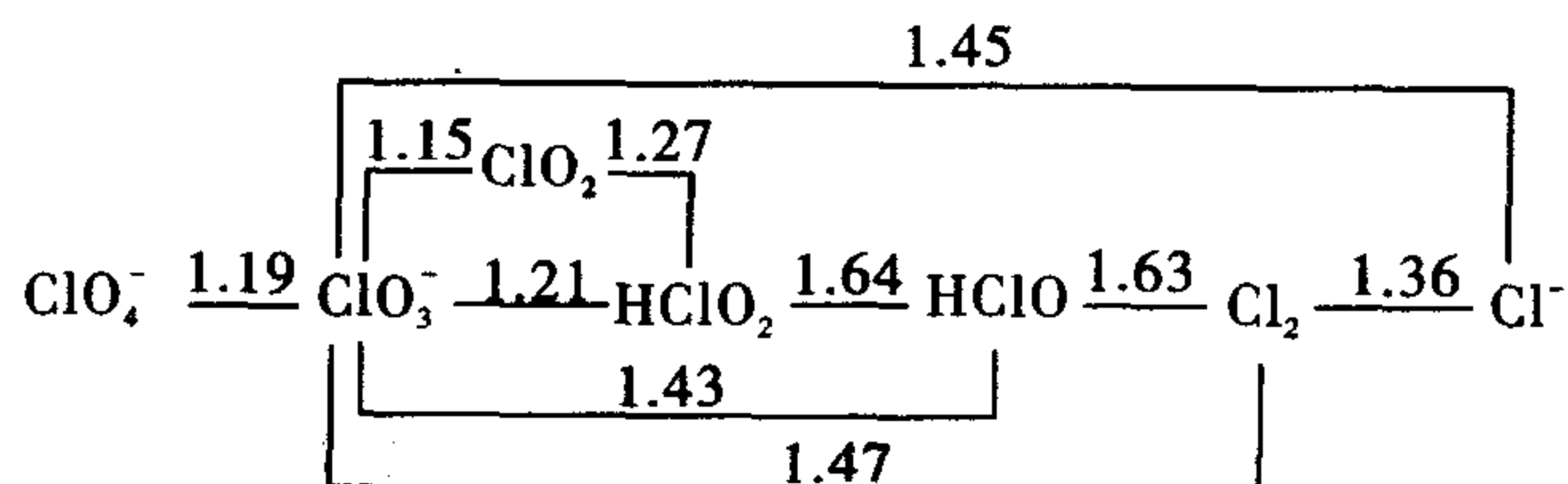


该反应的两电对的标准电极电势分别为  $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.763 \text{ V}$ , 其标准电动势为  $E^\ominus = 2.273 \text{ V}$ ; 计算出反应的平衡常数  $K^\ominus = 1.0 \times 10^{384}$ , 非常之大, 反应理应进行得很完全, 然而实验证明, 在该条件下由于反应速率非常之小以至于难以察觉, 只有在  $\text{Fe}^{3+}$  的催化下, 该反应才能明显进行。

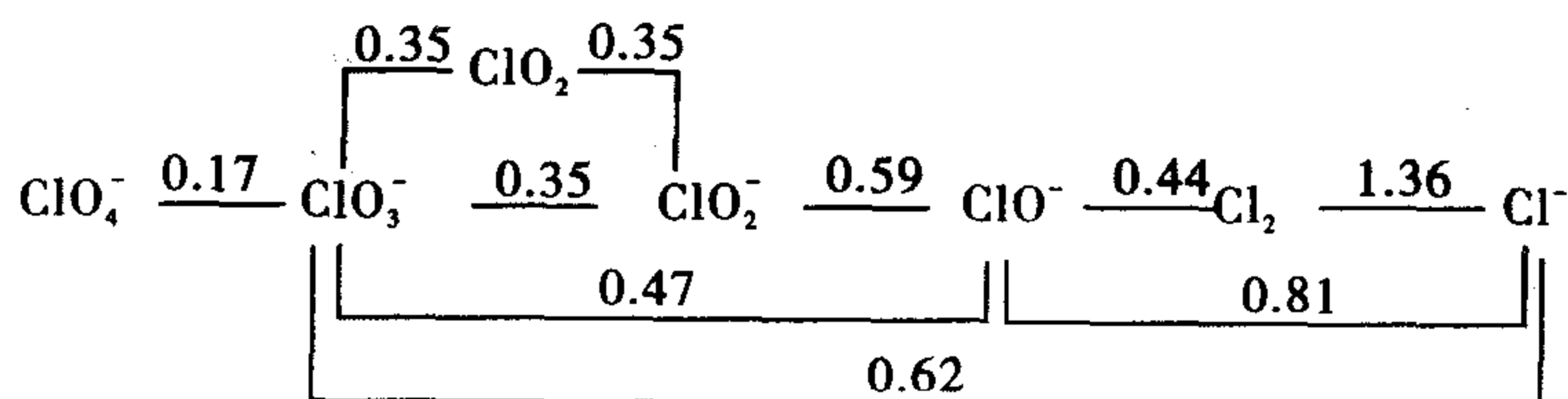
#### 第四节 元素电极电势图及其应用

许多元素具有多种氧化值, 因此可以组成多种氧化还原电对。同一元素的不同氧化值物质的氧化或还原能力是不同的。为了突出表示同一元素不同氧化值物质的氧化还原能力以及它们相互之间的关系, 拉铁莫尔(W. M. Latimer)建议把同一元素的不同氧化态的物质, 按其氧化值由高到低的顺序排列起来, 并在两种氧化值物质之间的连线上方标出对应电对的标准电极电势的数值。例如, 在标准态下, 氯在酸、碱性介质中的标准电极电势图为

$\varphi_A^\ominus/\text{V}$



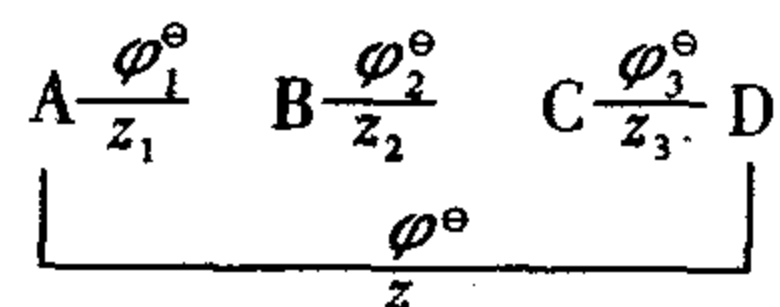
$\varphi_B^\ominus/\text{V}$



这种表示元素各种氧化值物质之间标准电极电势变化的关系图, 称为元素标准电极电势图(简称元素电势图)。它清楚地表明了同种元素的不同氧化值物质的氧化、还原能力的相对大小。元素电势图在基础化学中有重要的应用, 其主要用途如下。

1. 根据相邻电对的  $\varphi^\ominus$ , 求其他未知电对的  $\varphi^\ominus$ 。

例如, 有下列元素电势图



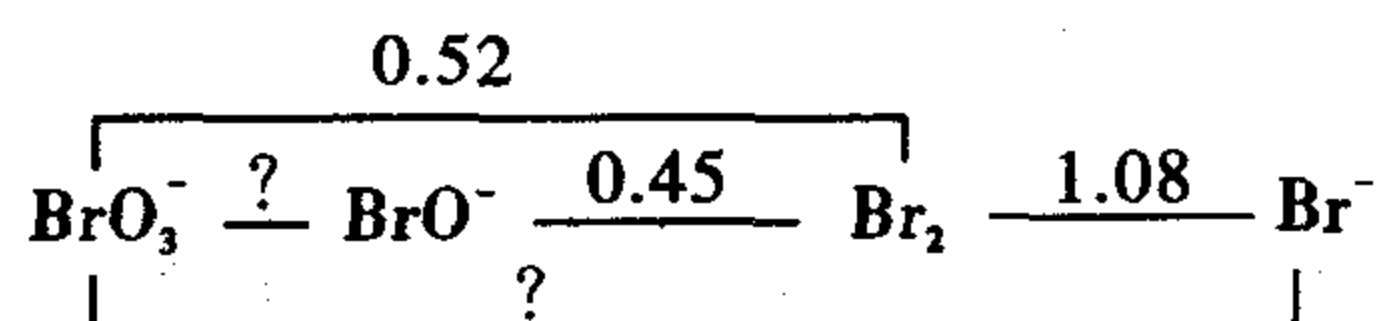
从理论上可以导出下列公式

$$z\varphi^\ominus = z_1\varphi_1^\ominus + z_2\varphi_2^\ominus + z_3\varphi_3^\ominus$$

$$\varphi^{\ominus}(A/D) = \frac{z_1 \varphi_1^{\ominus} + z_2 \varphi_2^{\ominus} + z_3 \varphi_3^{\ominus}}{z}$$

式中:  $z_1, z_2, z_3, z$  分别代表各电对的电极反应中元素的一个原子转移的电子数,  $z = z_1 + z_2 + z_3$ 。

例 6-14 根据溴在碱性介质中的电势图



计算  $\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-)$  和  $\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-)$ 。

解 根据公式:  $z\varphi_z^{\ominus} = z_1\varphi_1^{\ominus} + z_2\varphi_2^{\ominus} + z_3\varphi_3^{\ominus}$

$$(1) \varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-) = \frac{5\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) + \varphi^{\ominus}(\text{Br}_2/\text{Br}^-)}{6}$$

$$= \frac{5 \times 0.52 + 1.08}{6} = 0.612 \text{ V}$$

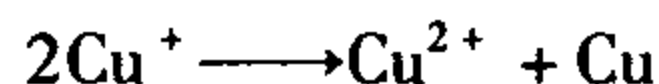
$$(2) 5\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) = 4 \times \varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-) + 1 \times \varphi^{\ominus}(\text{BrO}^-/\text{Br}_2)$$

$$\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-) = \frac{5\varphi^{\ominus}(\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2) - \varphi^{\ominus}(\text{BrO}^-/\text{Br}_2)}{4}$$

$$= \frac{5 \times 0.52 - 1 \times 0.45}{4} = 0.54 \text{ V}$$

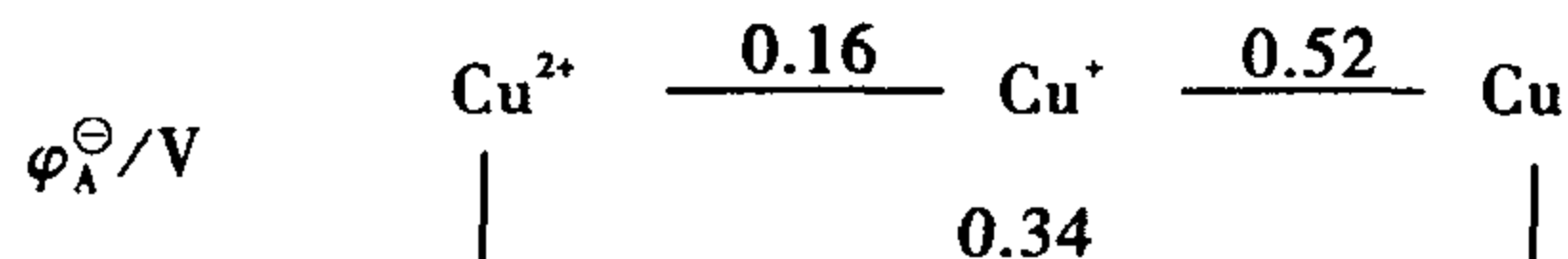
2. 判断能否发生歧化反应。

氧化值的升高和降低发生在同一物质中的同一种元素上的氧化还原反应, 称为歧化反应。歧化反应是一种自身氧化还原反应。例如



在此反应中, 一部分  $\text{Cu}^+$  氧化为  $\text{Cu}^{2+}$ , 氧化值升高; 另一部分  $\text{Cu}^+$  还原为金属  $\text{Cu}$ , 氧化值降低。利用元素标准电极电势图, 可以判断歧化反应能否发生。

铜的元素电势图为



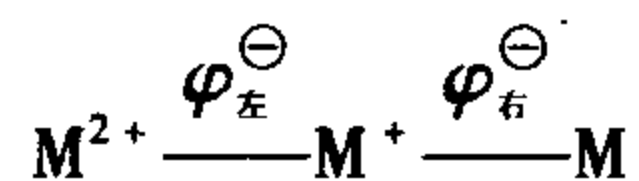
因为  $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.52 \text{ V} > \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$

$$E^{\ominus} = \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - \varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.52 \text{ V} - 0.16 \text{ V} = 0.36 \text{ V}$$

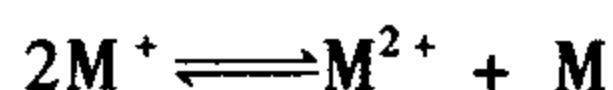
所以  $\text{Cu}^+$  容易发生歧化反应生成  $\text{Cu}^{2+}$  和单质  $\text{Cu}$ 。

由个别到一般, 将上述结论推广, 可得到判断歧化反应能否进行的一般规则。

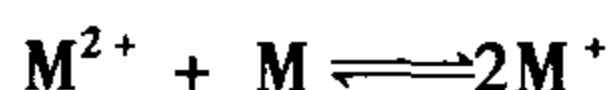
在元素电势图中:



若  $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} > \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ,  $\text{M}^+$  将发生歧化反应

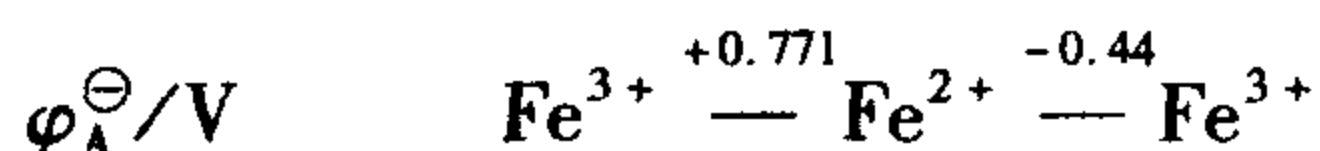


若  $\varphi_{\text{右}}^{\ominus} < \varphi_{\text{左}}^{\ominus}$ ,  $\text{M}^+$  不能发生歧化反应, 而  $\text{M}^{2+}$  和  $\text{M}$  能发生逆歧化反应

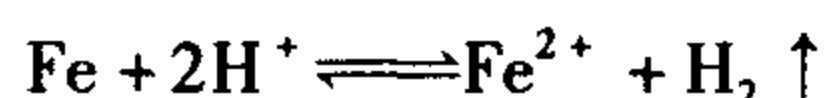


## 3. 了解元素的氧化还原特性。

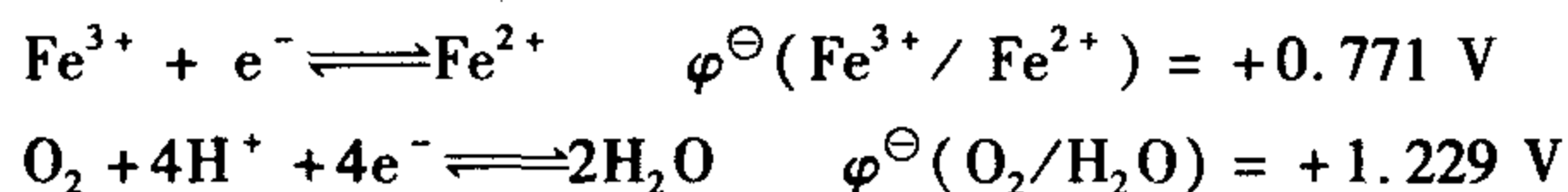
根据元素电势图,不仅可以阐明某元素的中间氧化态物质能否发生歧化反应,还可以较全面地描绘出某一元素的一些氧化还原特性。例如,金属铁在酸性介质中的元素电势图为



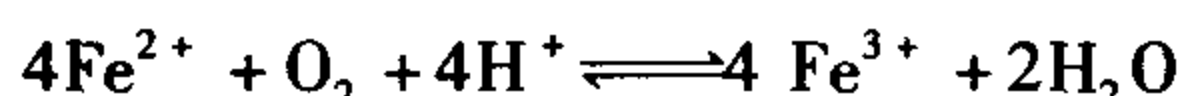
利用此电势图,可以预测金属铁在酸性介质中的一些氧化还原特性。因为  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$  为负值,而  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$  为正值,故在盐酸或稀硫酸等非氧化性酸中 Fe 主要被氧化为  $\text{Fe}^{2+}$ ,而非  $\text{Fe}^{3+}$ 。



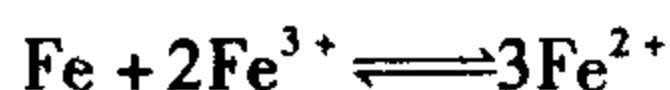
但是在酸性介质中, $\text{Fe}^{2+}$  是不稳定的,易被空气中的氧所氧化。因为



所以



由于  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) < \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ ,故  $\text{Fe}^{2+}$  不会发生歧化反应,却可以发生逆歧化反应



因此,在  $\text{Fe}^{2+}$  盐溶液中,加入少量金属铁,能避免  $\text{Fe}^{2+}$  被空气中的氧氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。由此可见,在酸性介质中铁最稳定的离子是  $\text{Fe}^{3+}$ ,而非  $\text{Fe}^{2+}$ 。

## ◎思考题

1. 分别将 Mn、N 元素在下列两组物质中的氧化值按由低到高的顺序排列。

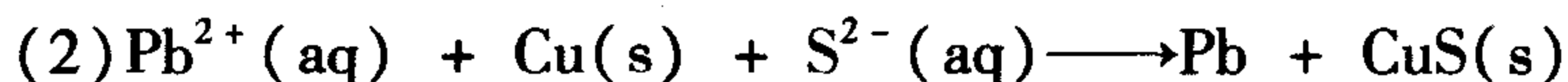
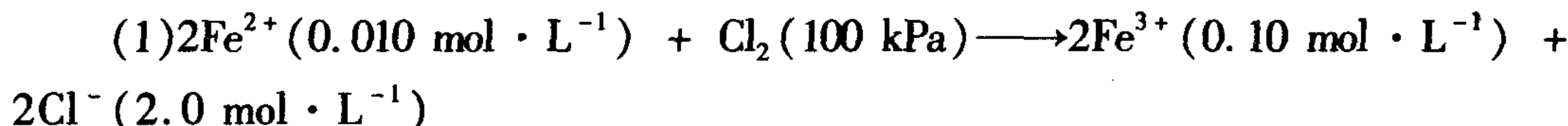
(1)  $\text{KMnO}_4$   $\text{MnO}_2$   $\text{K}_2\text{MnO}_4$   $\text{MnO}(\text{OH})$

(2)  $\text{N}_2$   $\text{N}_2\text{O}_5$   $\text{N}_2\text{O}$   $\text{N}_2\text{O}_3$   $\text{NO}_2$   $\text{NO}$   $\text{NH}_3$

2. 试分别写出碳在下列各物质中的共价键数目和氧化值。



3. 试把下列氧化还原反应设计成原电池,并用原电池符号表示之。



4. 氧化还原电对中氧化型或还原型物质发生下列变化时,电极电势将发生怎样的变化?

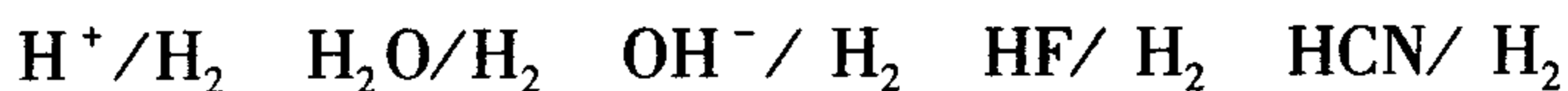
(1) 氧化型物质生成沉淀      (2) 还原型物质生成弱酸

5. 填写下列空白。

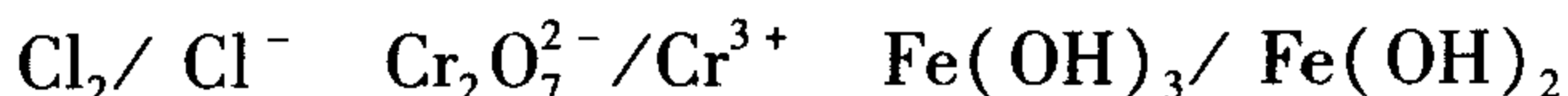
(1) 氧化剂  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ , 当溶液中  $\text{H}^+$  浓度增大时,氧

化能力增强的是\_\_\_\_\_,不变的是\_\_\_\_\_。

(2) 下列电对中  $\varphi^\ominus$  值从大到小的排列顺序是\_\_\_\_\_。



(3) 下列电对中,若  $\text{H}^+$  浓度增大,哪个电对的电极电势增大、不变或减小?



6. 下列说法是否正确?为什么?

(1) 某物质的  $\varphi$  代数值越小,则说明它的氧化性越弱,还原性越强。

(2) 由于  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = +0.52 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.53 \text{ V}$ ,故  $\text{Cu}^+$  和  $\text{I}_2$  不能发生氧化还原反应。由于  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.44 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = +0.771 \text{ V}$ ,故  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  能发生氧化还原反应。

(3) 因为电极反应  $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$  的  $\varphi^\ominus = -2.37 \text{ V}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = 454.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,故  $2\text{Mg}^{2+} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Mg}$  的  $\varphi^\ominus = -4.74 \text{ V}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = 909.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 回答下列问题。

(1) 为何  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液不能长期保存?

(2) 能否用铁制容器盛放  $\text{CuSO}_4$  溶液?为什么?

(3) 为何可用  $\text{FeCl}_3$  浓溶液腐蚀印刷电路板?为何至今未制得  $\text{FeI}_3$ ?

(4) 配制  $\text{SnCl}_2$  溶液时,为防止  $\text{Sn}^{2+}$  被空气中氧所氧化,通常在溶液中加入少许  $\text{Sn}$  粒,为什么?

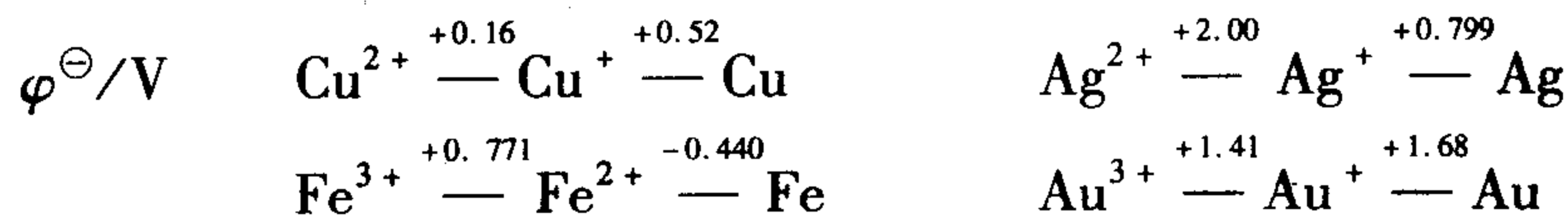
(5) 铁溶于过量盐酸或过量稀硝酸,其氧化产物有何不同?写出离子反应式。

(6)  $\text{H}_2\text{O}_2$  在碱性介质中可把  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$  氧化为  $\text{CrO}_4^{2-}$ ;而在酸性介质中  $\text{H}_2\text{O}_2$  却能把  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  还原为  $\text{Cr}^{3+}$ 。写出相应的方程式,并加以说明。

(7) 为何金属  $\text{Ag}$  不能从稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{HCl}$  中置换出  $\text{H}_2$ ,却能从  $\text{HI}$  溶液中置换出  $\text{H}_2$ 。

(8) 用  $\varphi^\ominus$  说明在  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  的混合液中逐滴加入氯水时所发生的现象,为什么?

8. 已知下列元素电势图:



试问:(1)哪些离子能发生歧化反应?

(2)在空气中,上述四种元素各自最稳定的是哪种离子?

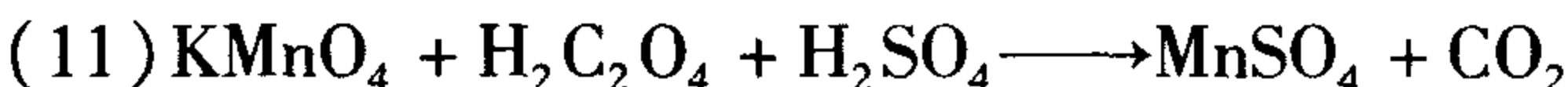
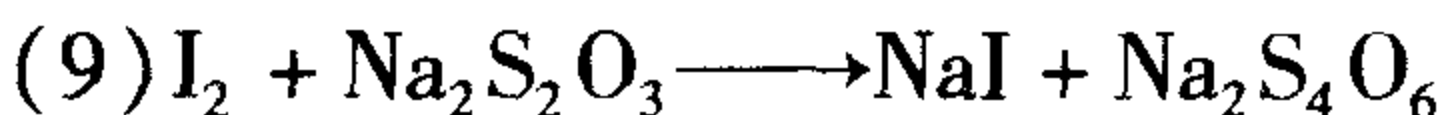
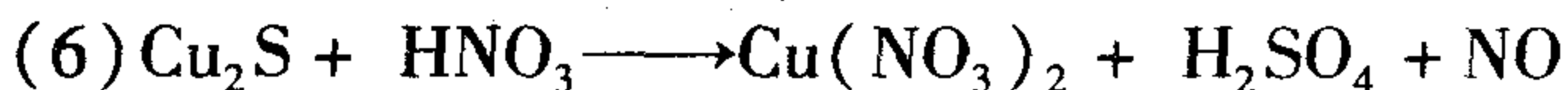
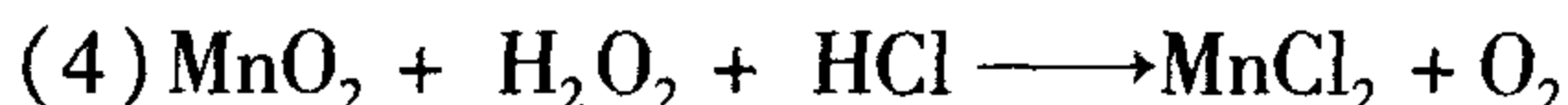
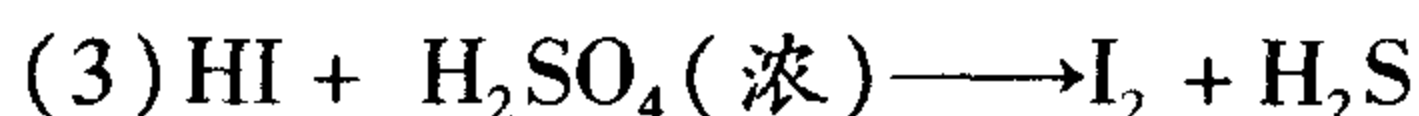
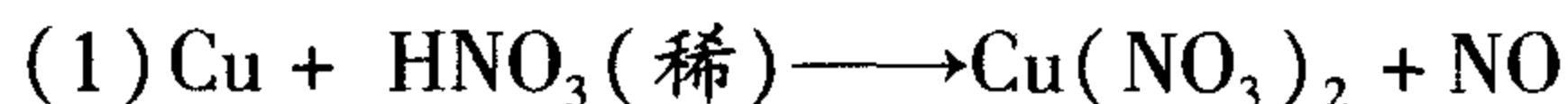
9. 如何判断一个氧化还原反应能否进行完全?是否  $K^\ominus$  大的氧化还原反应反应速率一定就快?  $K^\ominus$  与标准电极电势的关系如何?

10. 制备  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  时,首先用盐酸与铁作用制取  $\text{FeCl}_2$  溶液,然后考虑

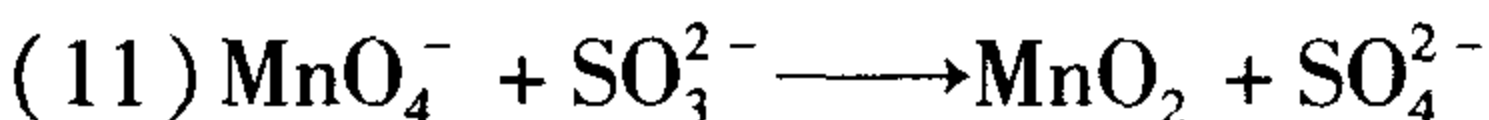
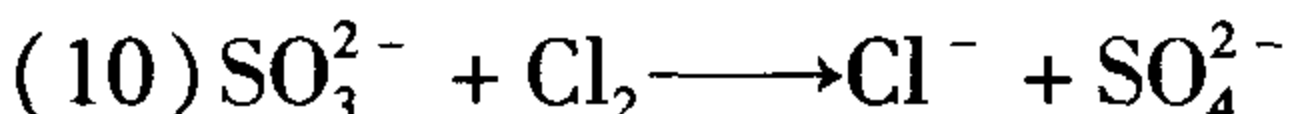
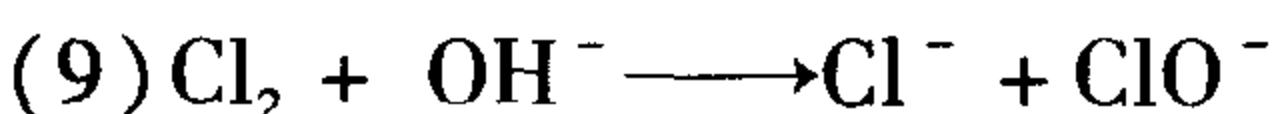
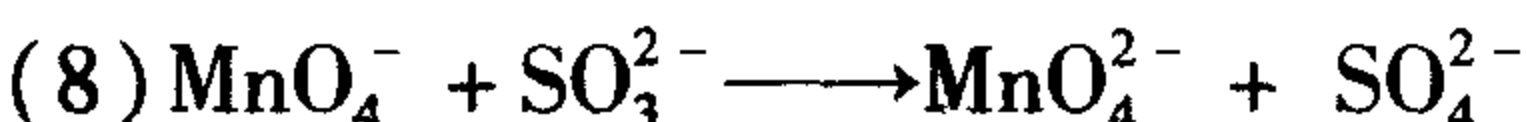
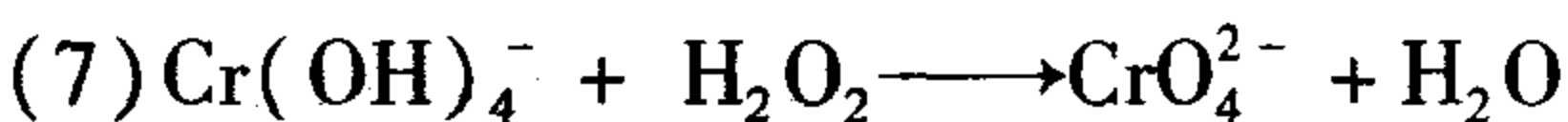
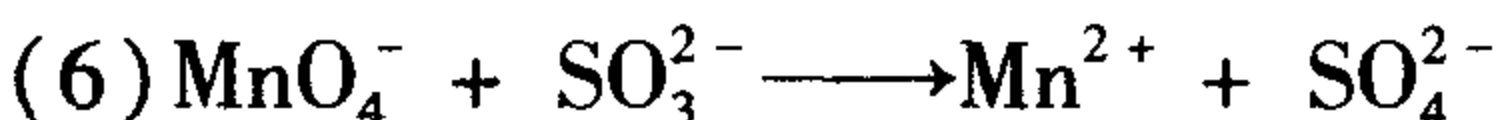
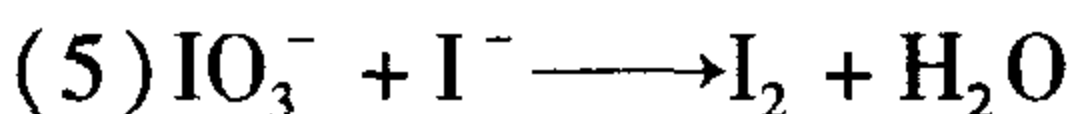
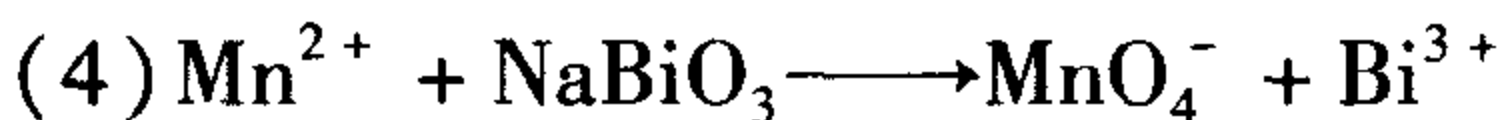
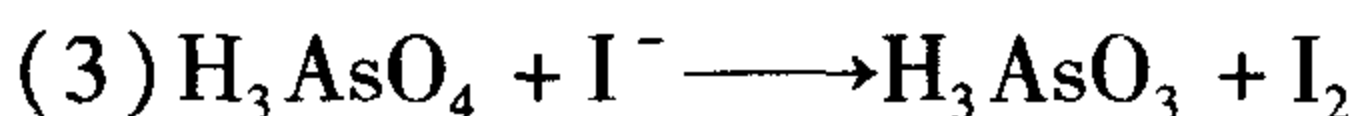
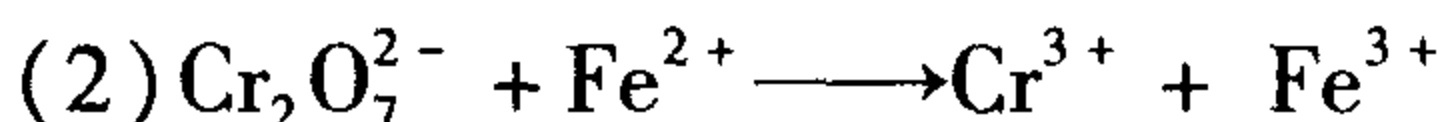
到原料来源、成本、反应速率、产品纯度、设备安全、环境污染等因素,现有双氧水、氯气、硝酸三种氧化剂,要把  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  选择何种为宜? (提示:成本为  $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{HNO}_3 > \text{Cl}_2$ ; 反应速率为  $\text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{O}_2 > \text{Cl}_2$ )

### ◎ 习 题

1. 用氧化值法配平下列各氧化还原反应方程式。

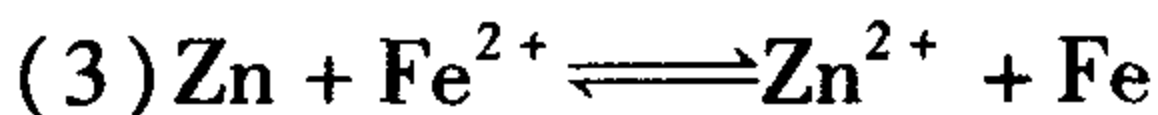
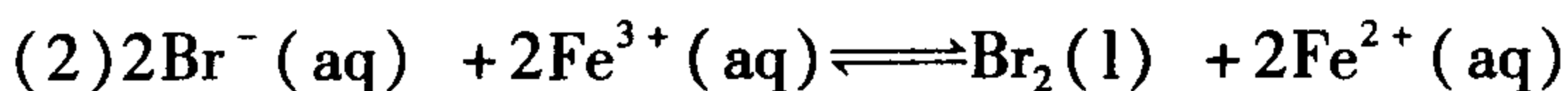
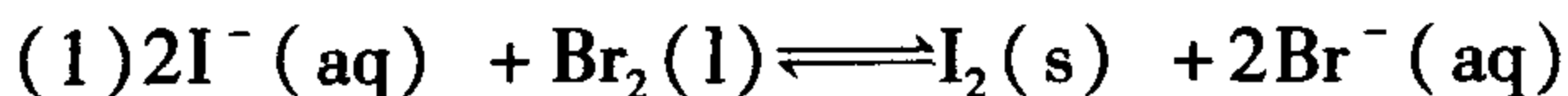


2. 用离子—电子法配平下列反应方程式,其中,(1)~(6)是酸性介质,(7)~(10)是碱性介质,(11)是中性介质。

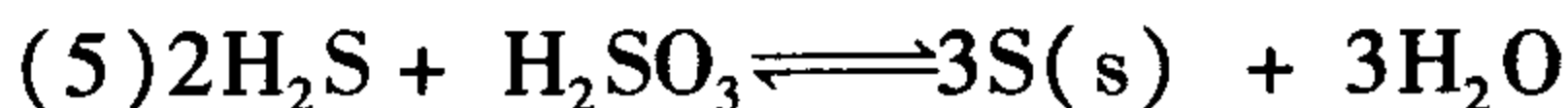


3.  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{F}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ 在一定条件下都可作为氧化剂,试根据它们在酸碱性介质中的  $\varphi^\ominus$  值,把其氧化能力的顺序重新排列,并写出相应的还原产物。

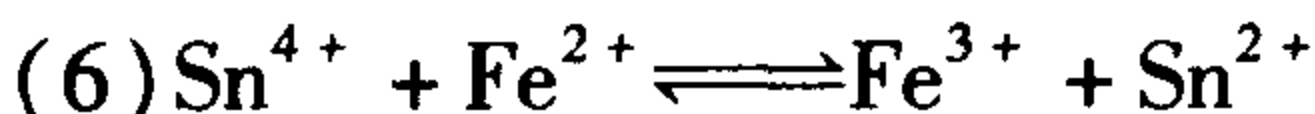
4. 用标准电极电势判断下列反应自发进行的方向。



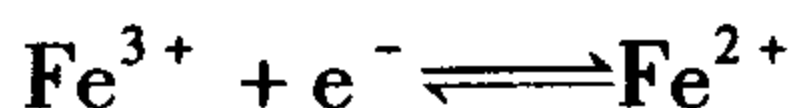
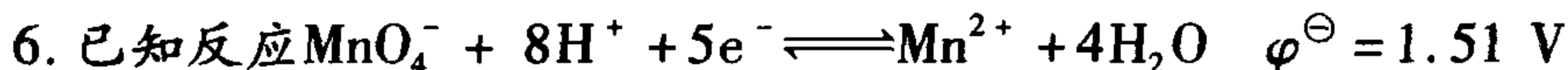
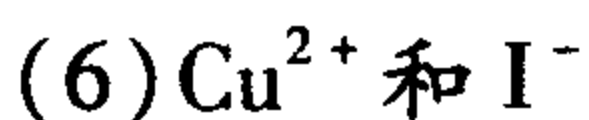
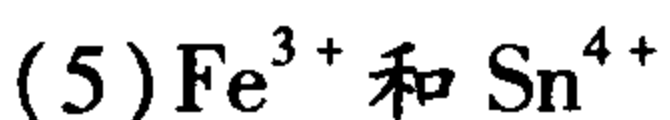
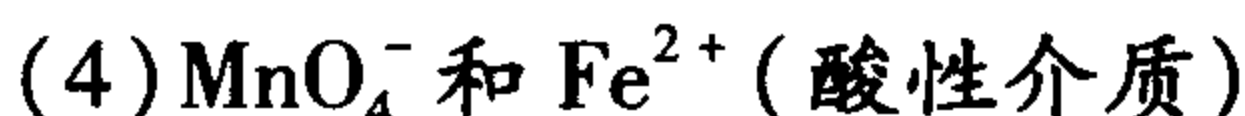
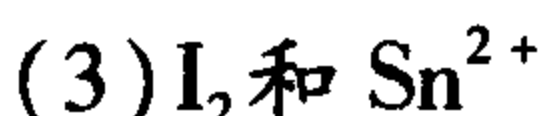
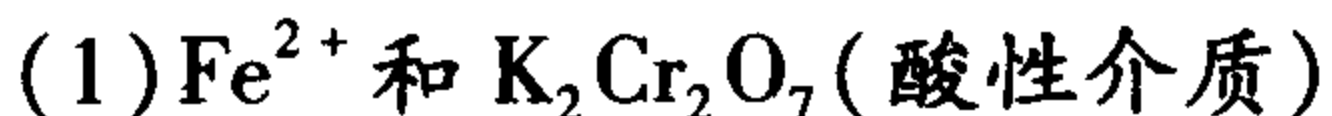
$$\varphi^\ominus(\text{PbO}_2/\text{PbCl}_2) = +1.597 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}) = 0.45 \text{ V}$$

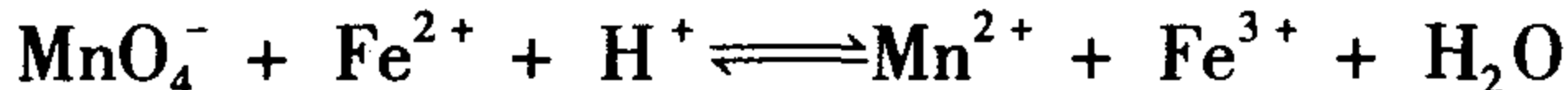


5. 判断下列各组物质能否共存,为什么?



$$\varphi^\ominus = +0.77 \text{ V}$$

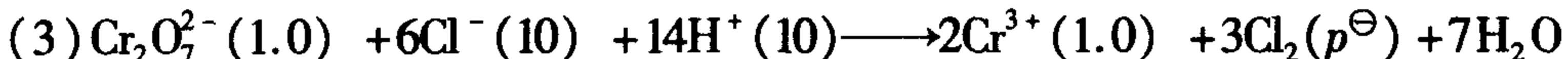
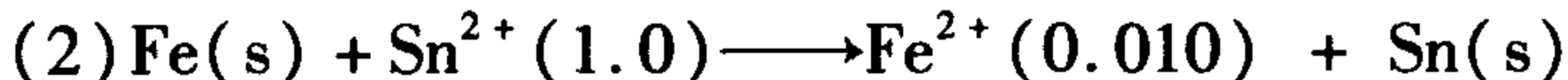
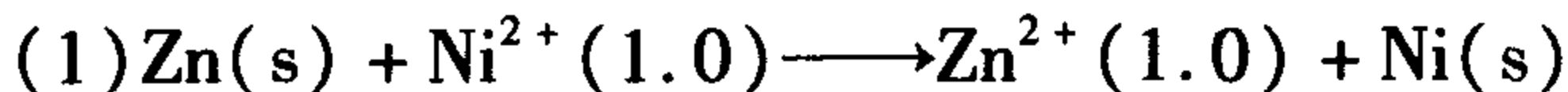
(1) 判断下列反应在标准态下进行的方向。



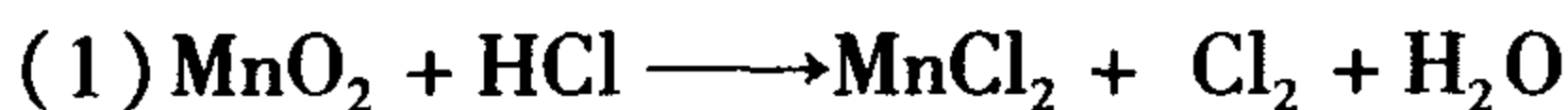
(2) 将这两个半电池组成原电池,用电池符号表示该原电池的组成,标明正、负极,并计算其标准电动势。

(3) 当  $c(\text{H}^+)$  为  $10.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,其他各离子浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时,计算该电池的电动势。

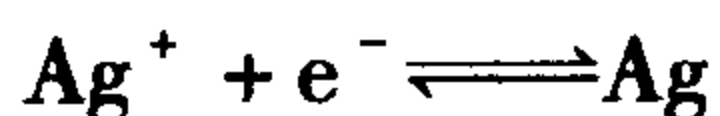
7. 写出按下列各反应设计成的原电池符号,并计算各原电池的  $E$  (浓度单位为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )。



8. 下列两反应中,  $c(\text{H}^+) = c(\text{Cl}^-)$ , 气体  $\text{Cl}_2$  的分压为  $100 \text{ kPa}$ , 假定其他离子浓度均为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 欲使下列反应自发进行,  $\text{HCl}$  的最低浓度应为多少?



9. (1) 已知电极反应



$$\varphi^\ominus = +0.7991 \text{ V}$$



$$\varphi^\ominus = +0.071 \text{ V}$$

试计算  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgBr})$ 。

(2) 反应  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^- \longrightarrow \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  的  $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K}) = 85.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用这一数据和  $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I})$  值, 计算  $\varphi^\ominus(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-})$  值。

10. 求下列情况在 298.15 K 时有关电对的电极电势。

(1) 金属 Cu 放在  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cu}^{2+}$  溶液中,  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = ?$

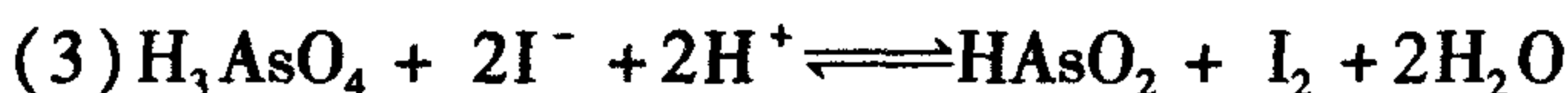
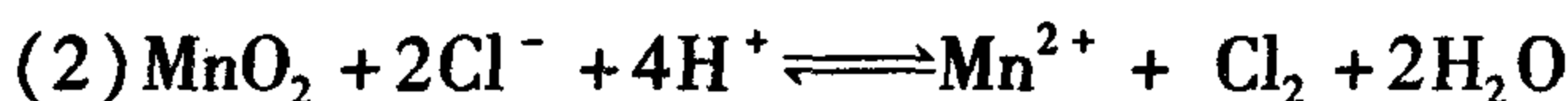
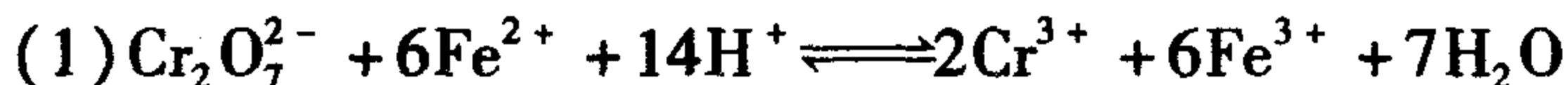
(2) 在上述(1)的溶液中加入固体  $\text{Na}_2\text{S}$ , 平衡时使溶液中的  $c(\text{S}^{2-}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = ?$

(3) 100 kPa 氢气通入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液中,  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = ?$

(4) 在 1.0 L 上述(3)的溶液中加入 0.10 mol 固体 NaOH,  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = ?$

(5) 在 1.0 L 上述(3)的溶液中加入 0.10 mol 固体 NaOAc (忽略体积变化),  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = ?$

11. 计算下列反应在 298.15 K 下的标准平衡常数( $K^\ominus$ )。



12. 已知反应  $2\text{Ag}^+ + \text{Zn} \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{Zn}^{2+}$ , 开始时  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Zn}^{2+}$  的浓度分别为 0.1 和  $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求达到平衡时, 溶液中剩余的  $\text{Ag}^+$  浓度是多少?

13. 对于反应  $3\text{A}(\text{s}) + 2\text{B}^{3+} \rightleftharpoons 3\text{A}^{2+} + 2\text{B}(\text{s})$ , 平衡时,  $c(\text{B}^{3+})$ 、 $c(\text{A}^{2+})$  分别为 0.02 和  $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 计算该反应的  $K^\ominus$ 、 $E^\ominus$  和  $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

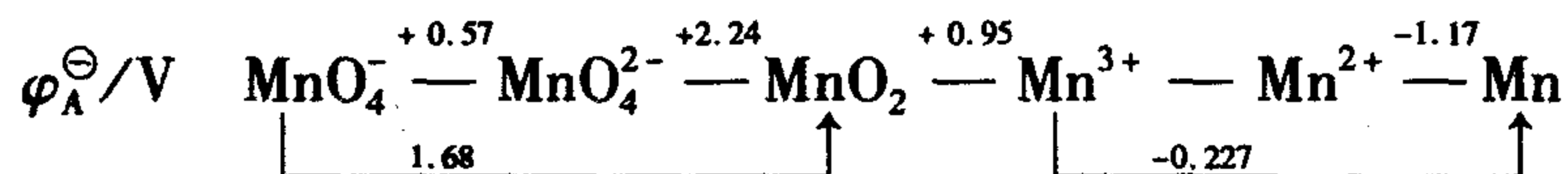
14. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.34 \text{ V}$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$ 。试计算:

(1) 反应  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$  的平衡常数( $K^\ominus$ )。

(2)  $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightleftharpoons 2\text{CuCl} \downarrow$  的平衡常数。

15. 在  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  浓度分别为  $1.0 \times 10^{-2}$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合溶液中加入 Fe 粉, 哪种离子先被还原? 当第二种离子被还原时, 第一种金属离子的浓度为多少?

16. 已知锰的元素电势图为



(1) 求  $\varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ ,  $\varphi^\ominus(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+})$ 。

(2) 指出图中哪些物质能发生歧化反应?

(3) 指出金属 Mn 溶于稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 HCl 中的产物是  $\text{Mn}^{2+}$  还是  $\text{Mn}^{3+}$ , 为什么?

## 第七章 原子结构和元素周期系

### ◎学习要点

1. 氢原子光谱和玻尔理论。
2. 微观粒子的特性:波粒二象性、测不准原理和运动的统计性。
3. 波函数和原子轨道:波函数是描述核外电子运动状态的数学表达式,它的空间图像是原子轨道,s、p、d 原子轨道的空间图像。
4. 概率密度和电子云:概率密度是指电子在原子核外空间某处附近单位微体积内出现的概率;以小黑点的疏密表示概率密度分布的图形称为电子云。
5. 波函数的角度分布图和电子云的角度分布图的相似处和区别。
6. 量子数:四个量子数的量子化条件和所表示的意义。
7. 基态原子中电子的分布原理:能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。
8. 屏蔽效应和钻穿效应。
9. 鲍林近似能级图和电子填入轨道的顺序为  $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$ 。
10. 基态原子核外电子分布式的表示。
11. 价层电子构型:主族元素是指最外电子层结构;副族元素(镧系、锕系元素除外)是指最外层的 s 亚层加  $(n-1)d$  亚层的结构。
12. 元素在周期表中的位置(周期、区、族)和元素原子价层电子构型的关系。
13. 原子半径(共价半径、金属半径、范德华半径)、元素电离能和电子亲和能的定义,及其在周期和族(主要是主族)中的递变规律。
14. 电负性( $X$ ):元素的原子在分子中吸引电子能力的相对大小。它综合考虑了电离能和电子亲和能两种因素,比较全面地反映了元素金属性和非金属性的强弱。
15. 元素原子的氧化值以及与价层电子构型的关系。

迄今已经发现了 109 种元素,正是这些不同元素的原子经过各种化学过程形成了千千万万种不同性质的物质。对于化学过程来讲,原子核并不发生变化,它只涉及到核外电子运动状态的改变。因此要了解和掌握物质的性质和化学变化的规律,必须首先了解原子的内部结构和核外电子的运动状态。本章主要讨论原子核外电子层的结构和电子运动

的规律,并利用原子结构理论揭示元素周期律的本质,阐明元素性质周期性的变化规律与元素原子电子层结构的关系。

## 第一节 玻尔的原子模型

19 世纪末,电子、放射性和 X 射线等相继发现后,人们认识到原子有较为复杂的内部结构。1911 年,英国物理学家卢瑟福(Rutherford)在  $\alpha$  粒子散射实验的基础上建立了有核原子模型,指出原子是由原子核和核外电子组成。卢瑟福的有核原子模型为近代原子结构的研究奠定了基础,1913 年,年轻的丹麦物理学家玻尔(Bohr)在卢瑟福原子结构模型的基础上提出了玻尔原子结构模型,推动了原子结构理论的发展。

### 一、氢原子光谱

太阳或白炽灯发出的白光,通过三棱镜折射后,可分出红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等波长的光谱,这种光谱叫连续光谱。夏季阵雨之后出现的彩虹就是连续光谱。

并不是任何光源都辐射所有波长的光。例如,气体原子(离子)受到激发时,就产生不同种类的光线。通过三棱镜折射后,可把它们分成一系列按波长排列的亮线。这种光谱称为原子光谱或线状光谱。

任何原子被激发时,都可以发出原子光谱,原子光谱是原子内电子能量变化的一种反映。若原子内电子能量的变化是连续的,则发出的光谱应是连续光谱。事实上原子发出的光谱都是不连续的线状光谱,说明原子内电子的能量变化是不连续的、跳跃式的,亦即能量的变化是量子化的。不同的原子都有各自不同的特征光谱,氢原子光谱是最简单的一种原子光谱。

氢原子在受到激发时,可发出一定频率的线光谱,谱线按发现者的姓氏命名<sup>①</sup>。

如图 7-1 所示,氢原子光谱在可见光区有五条比较明显的谱线,通常用  $H_\alpha$ 、 $H_\beta$ 、 $H_\gamma$ 、 $H_\delta$ 、 $H_e$  表示。

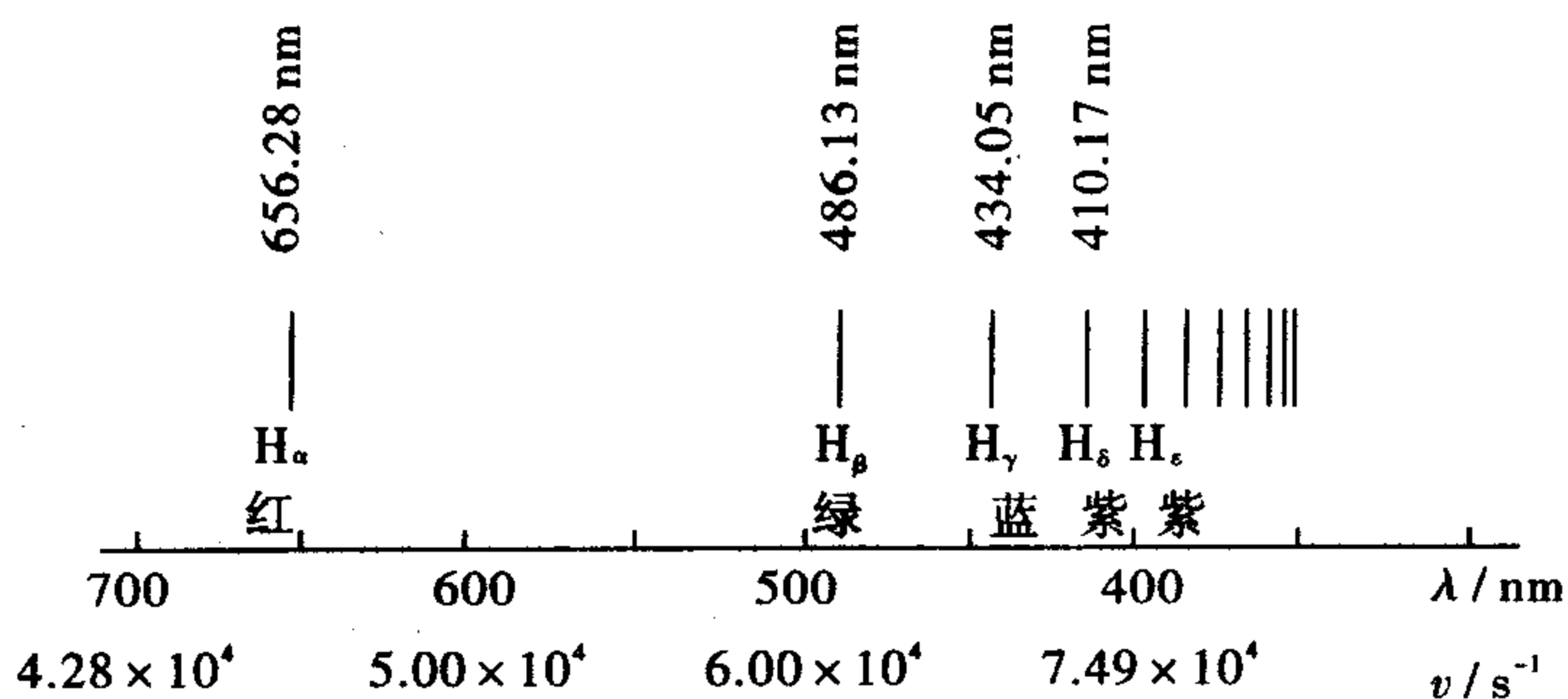


图 7-1 氢原子光谱图

<sup>①</sup> 莱曼(Lyman)(紫外光区),巴尔末(Balmer)(可见光区),帕邢(Paschen)(近红外区),布拉开(Brackett)和普丰德(Pfund)(远红外光区)。

人们发现氢原子光谱中各谱线的频率有一定的规律性。1885年,瑞士一位中学物理教师巴尔末(J. J. Balmer)和瑞典物理(光谱)学家里德伯(J. R. Rydberg)将若干光谱线系的实验数据归纳成一个统一的公式,称为巴尔末-里德伯方程式。

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (7-1)$$

式中: $\nu$ 是光谱的频率; $R_H$ 为里德伯常量,其实验值为 $1.097 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ ;  $n_1$ 和 $n_2$ 都是正整数,且 $n_2 > n_1$ ,对巴尔末系, $n_1 = 2$ 。

如何解释氢原子光谱是线状光谱这一实验事实?卢瑟福的行星原子模型是无能为力的。按照经典的电磁理论,绕核高速旋转的电子应不断地、连续地辐射出电磁波,因此所得到的氢原子光谱应该是含有各种波长的连续光谱;同时,由于电子不断辐射出电磁波,其本身能量应逐渐减少,速度变慢,最终电子会沿着螺旋状的轨迹坠入带正电的原子核中,使原子毁灭。事实上,原子是稳定存在的,而且原子光谱是线状光谱且有一定规律性。可见,卢瑟福的原子结构模型不能解释和描述核外电子的运动状态。

## 二、玻尔理论

玻尔理论的基础是普朗克(M. Planck)的量子论和爱因斯坦的光子学说。1900年,普朗克在研究黑体辐射问题时,提出了著名的量子化理论。该理论指出,物质吸收和发射能量是不连续的。也就是说,物质吸收和发射能量,就像物质微粒一样,只能以单个的、一定分量的能量,一份一份地或按照这一基本分量的倍数吸收或发射能量,即能量是量子化的。这种能量的最小单位叫能量子,简称量子。1905年,爱因斯坦(A. Einstein)引用普朗克的量子论并加以推广,用于解释光电效应,提出了光子学说。当能量以光的形式传播时,其最小单位是光量子(简称光子),实验证明,光子的能量与光的频率成正比。即

$$E = h\nu \quad (7-2)$$

式中: $E$ 是光子的能量; $\nu$ 是光的频率; $h$ 为普朗克常数,其值为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ 。能量及其他物理量的不连续性是微观世界的重要特征。

玻尔在氢原子和类氢原子(即原子核核外只有一个电子的,如 $\text{He}^+$ 、 $\text{Li}^{2+}$ 等)的光谱以及普朗克的量子论、爱因斯坦的光子学说的基础上,提出了原子结构理论的几点假设。

1. 核外电子只能在某些特定的(有确定的半径和能量)圆形轨道上绕核运动,电子在这些符合量子化条件的轨道上运动时,处于稳定状态,这些轨道的能量状态不随时间而改变,因而被称为定态轨道。在定态轨道上运动的电子既不吸收能量,也不放出能量。

2. 电子在不同轨道上运动时,其能量是不同的。轨道离核愈远,能量愈高。当原子中的电子处于离核最近的轨道时,它们处于最低的能量状态,称为基态。当原子从外界获得能量时,电子可以跃迁到离核较远、能量较高的轨道上,这种状态称为激发态。电子的能量是量子化的,它不可能处于两个允许的相邻轨道的能量之间。根据量子化条件,推导出氢原子轨道的能量为

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \text{ J} \quad (7-3)$$

式中: $n$ 为量子数, $n = 1, 2, 3, \dots$ 能量取负值,是因为把电子离核无穷远处的能量规定为0。

当  $n$  由小到大, 氢原子轨道的能量由低到高。对于氢原子,  $Z = 1$ 。

3. 电子在能量不同的轨道之间跃迁时, 原子才会吸收或放出能量。处于激发态的电子不稳定, 可以跃迁到离核较近的轨道上, 同时释放出光能。释放出光能(光的频率)的大小决定于两轨道之间的能量差, 其关系为

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu$$

式中:  $E_2$  为高能级的能量;  $E_1$  为低能级的能量。氢原子的轨道能级见图 7-2。

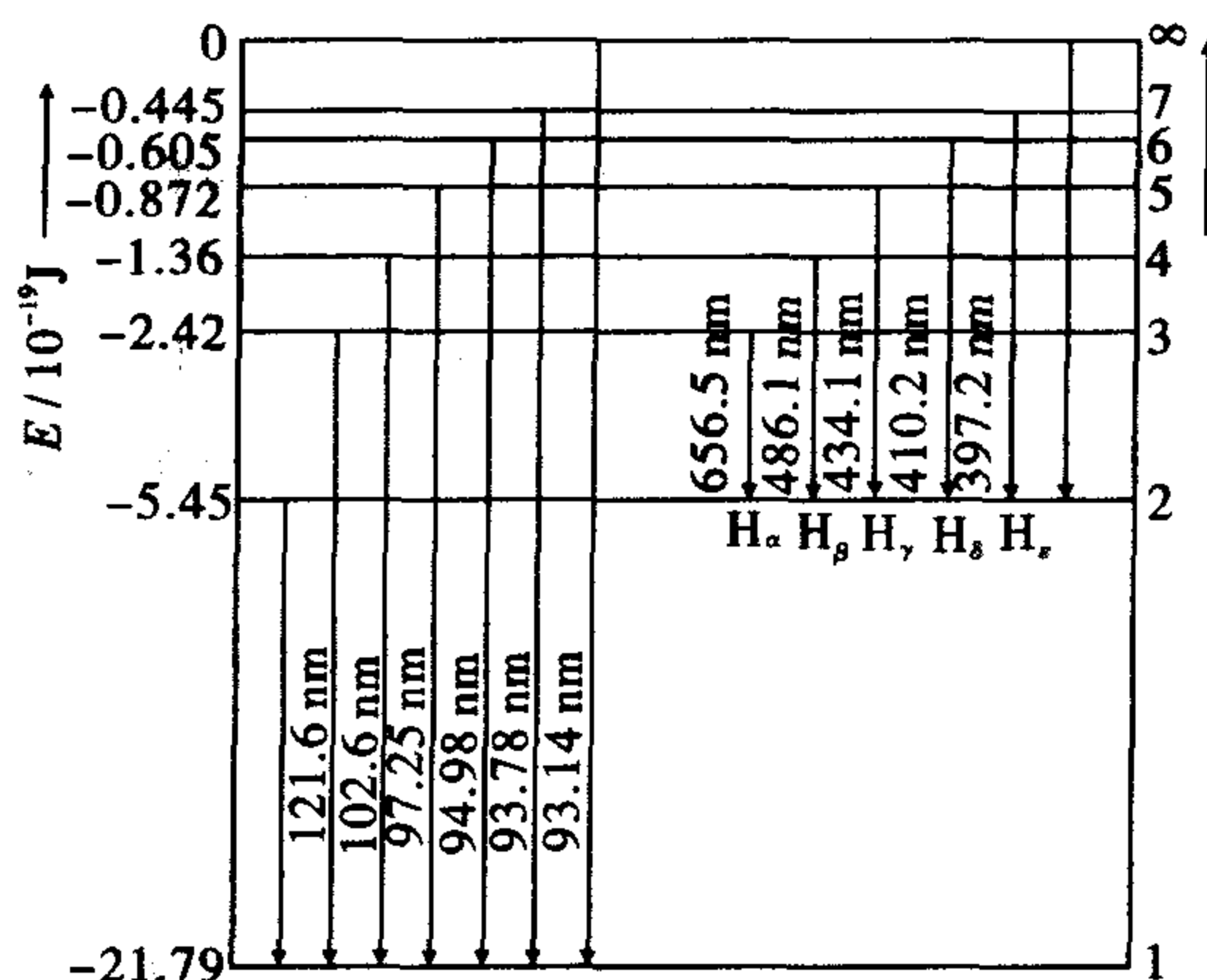


图 7-2 氢原子轨道能级示意图

玻尔理论不但回答了氢原子稳定存在的原因, 而且还成功地解释了氢原子和类氢原子的光谱现象。氢原子在正常状态时, 核外电子处于能量最低的基态, 在该状态下运动的电子既不吸收能量, 也不放出能量, 电子的能量不会减少, 因而不会落到原子核上, 原子不会毁灭。当氢原子从外界获得能量时, 电子就会跃迁到能量较高的激发态, 处于激发态的电子不稳定, 就会自发地跃迁回能量较低的轨道, 同时将能量以光的形式发射出来。由于两个轨道即两个能级间的能量差是确定的, 且轨道的能量是不连续的, 所以发射出光的频率有确定值, 而且是不连续的, 因此得到的氢原子光谱是线状光谱。但是, 玻尔的原子模型却无法说明多电子原子的光谱, 甚至不能说明氢原子光谱的精细结构。也就是说, 玻尔理论虽然引用了普朗克的量子化概念, 却没有跳出经典力学的范围。而电子的运动并不遵循经典物理学的力学定律, 而是具有微观粒子所特有的规律性——波粒二象性, 这种特殊的规律性是玻尔在当时还没有认识到的。

## 第二节 量子力学的原子模型

### 一、微观粒子的特性

#### (一) 微观粒子的波粒二象性

微观粒子有时显示出波动性(这时粒子性不显著), 有时显示出粒子性(这时波动性不显著), 这种在不同条件下分别表现为波动性和粒子性的性质, 称为波粒二象性。

对于电子这样的实物粒子,其粒子性早在发现电子时就已得到人们的公认。但是对电子波动性的认识则是比较晚的。1905年,爱因斯坦成功地提出了光子学说,光的波粒二象性得到确认以后,在光的波粒二象性的启发之下,1924年,法国青年理论物理学家德布罗依(de Broglie)大胆假设微观粒子的波粒二象性是具有普遍意义的一种现象。他认为不仅光具有波粒二象性,所有微观粒子,如电子、中子、原子等也具有波粒二象性,并提出质量为  $m$ , 运动速率为  $v$  的微观粒子,其相应的波长  $\lambda$  为

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} \quad (7-4)$$

式中:左边是微观粒子的波长,表明波动性特征;右边是微观粒子的动量,代表其粒子性。两者通过普朗克常数定量地联系在一起。式(7-4)就是著名的德布罗依关系式。虽然它在形式上同爱因斯坦的光具有波粒二象性的关系式相同,但应该指出,它实际上是一个全新的假定,将二象性的概念从光子运用于微观粒子。这种实物微粒所具有的波称为德布罗依波或物质波。

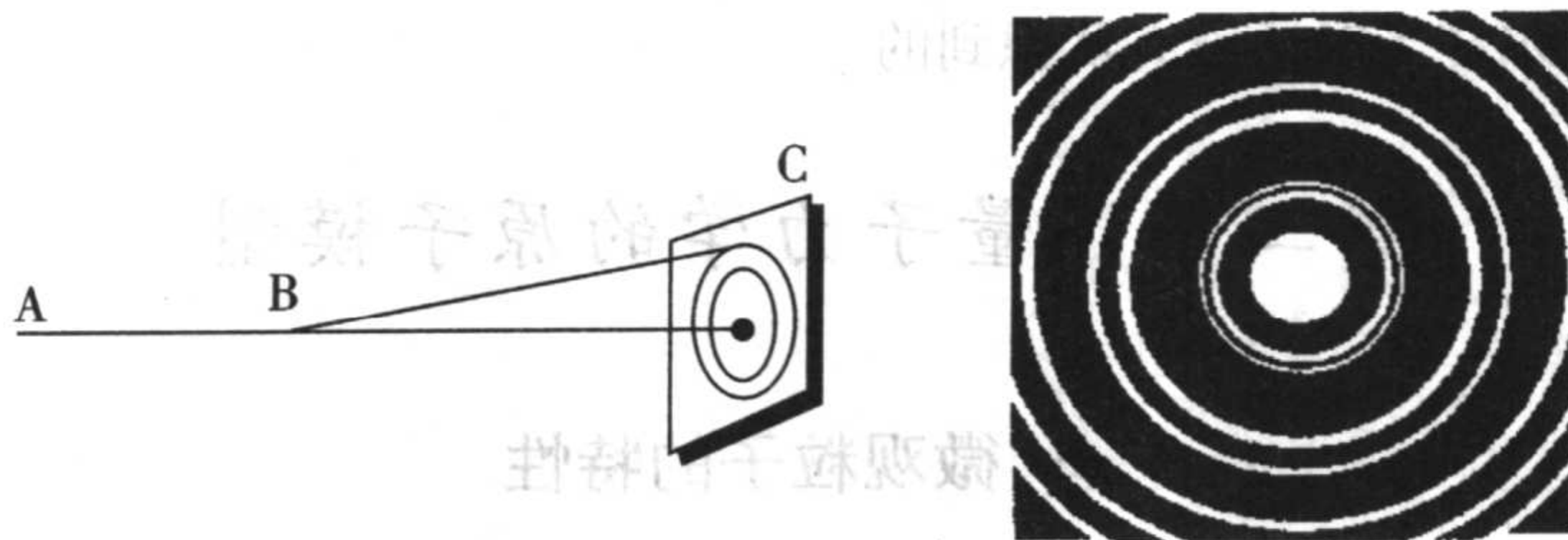
根据式(7-4),可以计算出电子的波长。电子的质量为  $9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$ , 假设其运动速率为  $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 则其波长

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 7.28 \times 10^{-10} \text{ m} = 728 \text{ pm}$$

计算表明,电子的波长在 X 射线的波长范围内。由于晶体可以使 X 射线发生衍射,因此,可以设想采用类似 X 射线衍射实验的方法来得到电子的衍射图,以证明电子的波动性。

单从经典物理学的角度对德布罗依波的假设是很难理解的。为什么实物粒子既具有质量和速率,又具有频率和波长,二者之间又存在式(7-4)的关系。这个关系正确与否,关键的问题是需要有实验证实。

1927年,德布罗依的大胆假设就由戴维逊(C. J. Davisson)和革末(H. Germer)的电子衍射实验证实。所谓电子衍射是一束高速的电子流(代替 X 射线)从 A 处射出,通过衍射光栅(或晶体)B,经光栅的狭缝投射到感光屏 C 上,结果得到了与 X 射线衍射图像相似的明暗相间的环纹图,如图 7-3 所示。这表明电子确实具有波动性。根据电子衍射图计算得到的电子波长,与德布罗依关系式计算得到的一致。结果表明,动量和波长之间的关系的确符合式(7-4),与德布罗依的预测完全一致。电子能发生衍射现象,说明电子运动与光相似,具有波动性。



(a) 电子衍射示意图

(b) X射线衍射图

图 7-3 电子衍射示意图和 X 射线衍射图

实验进一步证明,不但电子,其他如中子、质子、原子等微观粒子都具有波动性,都具有式(7-4)的关系。这就证明德布罗依假设是正确的。

按照德布罗依的观点,二象性是个普遍现象。对于没有静止质量的光子来说是这样,对于具有静止质量的电子、质子乃至宏观物体也是这样。但其波动性显著与否,取决于实物粒子的质量(或直径)与其对应的实物波波长的相对大小。

**例 7-1** 质量为  $1.0 \times 10^{-8} \text{ kg}$  的沙粒以  $1.0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  的速度运动,其波长为多少?

$$\text{解 } \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^{-8} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-24} \text{ m}$$

这个波长太小,现在还不能测量。从式(7-4)也可看出,物体的质量愈大,其波长愈小。宏观物体的波长小到难以测量,以致其波动性难以察觉,而仅表现为粒子性。

从上例也可以看出,普朗克常量  $h$  的重要性。 $h$  是一个很小的数值,当微粒质量  $m$  数值的数量级接近  $h$  时,波动性就不能忽略。而当  $m$  远大于  $h$  时,则它所具有的波动性就因为德布罗依波长太小而失去实际意义。

由此可见,波粒二象性是微观粒子运动的特征。因此不能用经典的牛顿力学,而要采用描述微观世界的量子力学来描述电子等微观粒子的运动规律。

## (二) 不确定原理

在经典力学中,一个宏观物体在任一瞬间的位置和动量是可以同时准确测定的。例如发出一颗炮弹,若知道它的质量、初速度及起始位置,就能准确地知道某一时刻炮弹的位置、速度(或动量)。对于具有波粒二象性的微观粒子,能否也像经典力学中确定宏观物体的运动状态一样,同时用位置和动量来准确地描述它们的运动状态呢? 1927年,德国物理学家海森堡(W. Heisenberg)对此作出了否定回答。他认为微观粒子的位置和动量之间应有以下的测不准关系

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \approx h \quad (7-5)$$

这就是海森堡不确定原理的数学表达式。式中: $\Delta x$  为粒子在  $x$  方向上位置的不确定度; $\Delta p_x$  为粒子在  $x$  方向上动量的不确定度; $h$  为普朗克常量。

式(7-5)表明,具有波粒二象性的微观粒子与服从经典力学的宏观物体具有完全不同的特点,不能同时准确地确定它的位置和动量,而只能达到一定的近似程度。微观粒子的位置确定得愈准确( $\Delta x$  愈小),则相应的动量确定得就愈不准确( $\Delta p_x$  愈大),反之亦然,而两个量的不确定度的乘积约等于普朗克常量。

对于宏观物体的运动,它所可能引起位置和动量的不确定量实在是太小了,以至于对所讨论的问题不起任何实际作用。例如,对于质量  $m = 10^{-15} \text{ kg}$  的微小尘埃的宏观物体,若它所在位置的不确定度  $\Delta x \approx 10^{-8} \text{ m}$  (宏观物体位置的不确定度  $10^{-8} \text{ m}$  已相当准确),由不确定关系式可得

$$\Delta p \approx \frac{h}{\Delta x} = \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{10^{-8} \text{ m}} \approx 10^{-25} \text{ kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$$

则相应速度的不确定度为

$$\Delta v = \frac{\Delta p}{m} \approx 10^{-10} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

与微小尘埃运动的速度相比可完全忽略不计。但对于微观粒子如原子、分子中运动的电子来说,若运动速度约为  $10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,其位置的不确定度小于  $10^{-10} \text{ m}$  才有意义,误差再大将超出原子本身的大小  $10^{-10} \text{ m}$ ,此时电子运动速度的不确定度为

$$\Delta v = \frac{h}{m \cdot \Delta x} \approx \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{-10} \text{ m}} = 10^7 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

在这种情况下,电子运动速度的不确定量甚至超过了电子本身的速度,显然是不能忽略的,这也意味着电子的轨道运动不复存在。

由此可知,玻尔固定轨道的概念是不正确的。但必须指出,这并不是说微观粒子的运动是不可知的,实际上,不确定原理正是反映了微观粒子具有波粒二象性,是对微观物体运动规律认识的深化,它的运动不服从经典力学规律,而是遵循量子力学所描述的运动规律。

### (三) 微观粒子运动的统计性

对宏观物体来说,人们完全可以计算出某一时刻它在空间出现的具体位置,但是不可能知道核外电子某一时刻会出现在哪里。微观粒子的运动规律只能用统计的方法作出几率性的判断。慢射电子衍射可以具体说明,在电子衍射实验中,控制电子流强度极小,小到电子几乎是一个一个发射出去的,如果时间不长,感光屏上只会出现一些无规则分布的衍射斑点(显示出电子的粒子性),这些无规则分布的斑点无法预言每个电子在感光屏上衍射斑点的位置。但随着时间的延长,衍射斑点逐渐增多,屏幕上就出现了规则的衍射条纹,最后的图像与波的衍射强度分布一致,与大量电子短时间产生的环纹完全一样。这说明电子衍射现象不是电子间相互影响的结果,而是电子运动的固有性质——波动性的表现。衍射环纹中亮的地方是电子出现机会多的地方,暗的地方是电子出现机会少的地方。显然,我们虽无法预言个别电子在屏幕上出现的位置,但可以知道电子在哪些地方出现的机会多,哪些地方出现的机会少,这种机会的数学术语称为几率。核外电子的运动具有几率分布规律。

## 二、核外电子运动状态的描述

量子力学基本原理是在揭露实物微粒具有波动性之后,经过许多科学家们大量工作总结出来的。正像牛顿力学基本定律和热力学基本定律一样,量子力学规律也是自然界的基本规律,它的正确性是由它所推导出的结论与实验事实相一致而得到证实的。量子力学是如何描述电子的运动状态的呢?

### (一) 微观粒子的运动方程——薛定谔方程

在经典力学中,一个质点在某一瞬时的运动状态可以用坐标(或位置)和动量(或速度)来表示。而在量子力学中,任何原子(或分子)体系的运动状态都可以用一个与体系粒子的位置有关的函数表达式——波函数  $\psi$  来描述。微观体系的波函数可以通过求解薛定谔方程式来得到。薛定谔方程是在 1926 年由奥地利物理学家薛定谔(E. Schrodinger)提出的描述微观粒子运动状态变化规律的基本方程,它是一个二阶偏微分方程,其形式如下

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0$$

式中： $\psi$  称为波函数，是电子的波动性在方程中的体现； $E$  是总能量； $V$  是势能； $m$  是微观粒子的质量； $E$ 、 $V$ 、 $m$  是电子的粒子性在方程中的体现； $h$  是普朗克常数，表征电子的量子化特征； $x$ 、 $y$ 、 $z$  是空间坐标，表明电子是在核外三维空间运动。显然薛定谔方程能反映出电子运动所具有的特性。

薛定谔方程式的引出和求解，涉及较深的数学基础，在此不讨论如何求解，只讨论求解的结果和量子数的意义。薛定谔方程式的求解并非得到具体数据，得到的是波函数  $\psi$  的一个个函数式。对于氢原子中电子运动的规律，从薛定谔方程求解波函数  $\psi$  可以得到准确的解。对于其他多电子原子中电子运动的规律，仅求得近似解。

薛定谔方程的解是一个包含  $n$ 、 $l$ 、 $m$  三个常数项的三变量  $(x, y, z)$  的函数，通常可表示为

$$\psi_{n,l,m}(x, y, z) \quad \text{简写为} \quad \psi(x, y, z)$$

应当指出，并不是每一个薛定谔方程的解都是合理的，都能表示电子运动的一个稳定状态。为了得到合理的解，就要求  $n$ 、 $l$ 、 $m$  不是任意常数，而要符合一定的取值要求，在量子力学中把这类特定常数称为量子数。

薛定谔方程的意义：对于一个质量为  $m$ 、在势能为  $V$  的势场中运动的微粒（电子）可以用一个波函数  $\psi$  来描述其运动状态，而这个波函数  $\psi$  应服从薛定谔方程。也即是薛定谔方程的每一个合理的解  $\psi$ ，就表示电子的一种运动状态，与  $\psi$  相应的  $E$  就是电子在这一运动状态下的能量。

因  $\psi(x, y, z)$  是个三变量函数，为了便于方程式求解，需要进行变量分离，变为三个只含一个变量的常微分方程。为进行变量分离，需先将直角坐标  $x$ 、 $y$ 、 $z$  变换为球坐标  $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$ 。球坐标与直角坐标的关系如图 7-4 所示。

坐标变换后， $\psi(x, y, z)$  可表示为  $\psi(r, \theta, \phi)$ 。变量分离后可写成

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

式中： $R(r)$  与电子离核的远近或  $r$  的大小有关，称为径向分布函数； $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$  与角度有关，称为角度分布函数，若将两个函数  $\Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$  合并起来，用以讨论角度分布。即令

$$Y(\theta, \phi) = \Theta(\theta) \cdot \Phi(\phi)$$

$Y(\theta, \phi)$  也称为角度波函数。

## (二) 波函数和原子轨道

解氢原子的薛定谔方程，可以得到一系列的波函数  $\psi_{1s}, \psi_{2s}, \psi_{2p}, \dots, \psi_i, \dots$  和与之相对应的一系列能量  $E_{1s}, E_{2s}, E_{2p}, \dots, E_i, \dots$  表 7-1 列出了氢原子的几个波函数及相应能量。

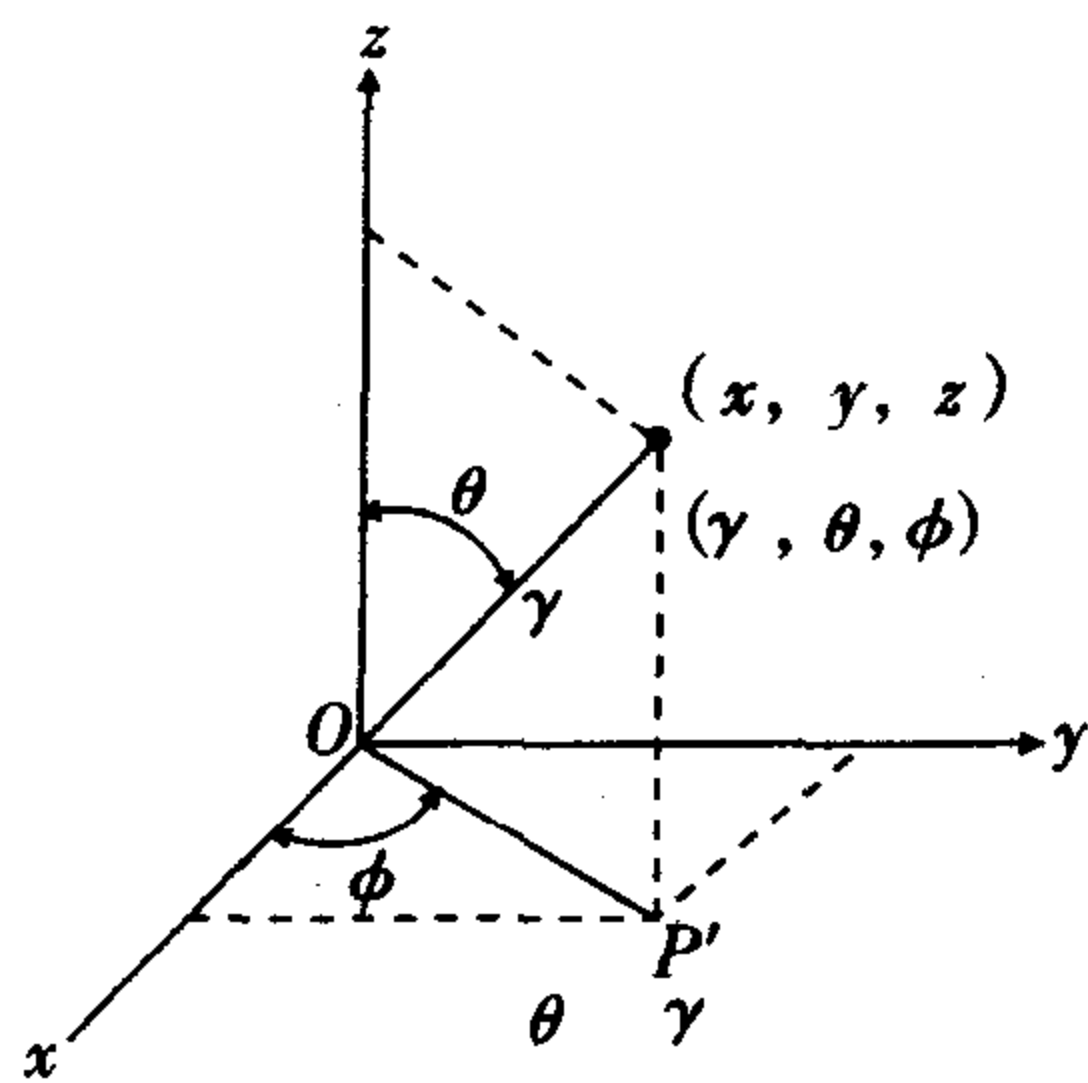


图 7-4 球坐标与直角坐标的关系

表 7-1 氢原子的几个波函数及相应能量

轨道	$\psi(r, \theta, \phi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \phi)$	能量 $E/\text{J}$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$-21.79 \times 10^{-19}$
2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$-5.45 \times 10^{-19}$
2p <sub>z</sub>	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \cos \theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$-5.45 \times 10^{-19}$
2p <sub>x</sub>	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \phi$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \phi$	$-5.45 \times 10^{-19}$
2p <sub>y</sub>	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{2\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \phi$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \phi$	$-5.45 \times 10^{-19}$

可见,在量子力学中是用波函数和与其对应的能量来描述微观粒子运动状态的。

原子中电子的波函数  $\psi$  既是描述电子运动状态的数学表达式,又是空间坐标的函数,其空间图像可以形象地理解为电子运动的空间范围,习惯上称为“原子轨道”。这里需要特别提醒的是,此处提到的原子轨道与玻尔原子模型所指的原子轨道截然不同。这里的“轨道”只是波函数的一个代名词,代表原子中电子的一种运动状态而已。为了避免与经典力学中的玻尔轨道相混淆,又称为原子轨函(原子轨道函数之意),亦即波函数的空间图像就是原子轨道,原子轨道的数学表示式就是波函数。

若将波函数的径向部分  $R(r)$  随距离( $r$ )的变化和角度部分  $Y(\theta, \phi)$  随角度( $\theta, \phi$ )的变化分别作图,可以得到原子轨道的径向分布图和角度分布图。由于波函数的角度部分对整个波函数即原子轨道的图形影响较大,并且原子轨道的角度分布图对原子间的成键作用很重要,因此,这里只讨论原子轨道的角度分布图。

原子轨道角度分布图的具体作法:先按照有关波函数角度部分的数学表达式计算出不同( $\theta, \phi$ )时的  $Y(\theta, \phi)$  值,再借助球坐标,以原子核为原点,引出方向为( $\theta, \phi$ )的直线,使线段的长度与  $Y$  值相同。将所有直线的端点连接起来,在空间形成的曲面就是原子轨道的角度分布图。现以  $p_z$  轨道为例,具体讨论原子轨道角度分布图形的作法。

$p_z$  轨道波函数的角度部分为

$$Y_{p_z} = R \cos \theta$$

式中: $R$  为常数,不同  $\theta$  值时对应的  $Y_{p_z}$  值如表 7-2 所示。

表 7-2 不同  $\theta$  值对应的  $Y_{p_z}$  值

$\theta$	0°	30°	45°	60°	90°	120°	135°	150°	180°
$\cos \theta$	1	0.866	0.707	0.5	0	-0.5	-0.707	-0.866	-1
$Y_{p_z}$	$R$	$0.866R$	$0.707R$	$0.5R$	0	$-0.5R$	$-0.707R$	$-0.866R$	$-R$

由表中的数据可画出  $p_z$  轨道的角度分布图。其作法是从原点引出与  $z$  轴成一定  $\theta$  角的直线, 令直线长度等于相应的  $Y_{p_z}$  值, 连接所有直线的端点, 由于  $Y_{p_z}$  不随  $\phi$  而变化, 再把所得曲线图形绕  $z$  轴转  $360^\circ$ , 即得到一个空间类似哑铃形的曲面图(图 7-5)。此图形分布在  $xy$  平面的上下两侧, 在  $z$  轴上出现极值, 且对称地分布在  $z$  轴周围,  $z$  轴为  $p_z$  原子轨道的对称轴。在  $xy$  平面上的  $Y_{p_z} = 0$ , 即角度分布值等于零, 这样的平面叫节面。必须指出, 图中节面上下的“+”或“-”号, 表示  $Y_{p_z}$  的数值是正值或负值, 并不是电荷的正、负。

$Y_{p_z}$  在  $z$  轴上出现极大值, 所以称为  $p_z$  轨道。 $p_x$ 、 $p_y$  与  $p_z$  原子轨道的角度分布图相似, 只是对称轴不同而已。

其他原子轨道角度分布图也可依类似的方法画出。图 7-6 给出了  $s$ 、 $p$ 、 $d$  原子轨道角度分布剖面图。

需要强调指出, 任何函数的图形只反映函数与自变量的关系, 所以原子轨道角度分布图并不是电子运动的具体轨道, 它只反映波函数在空间不同方位上的变化情况。

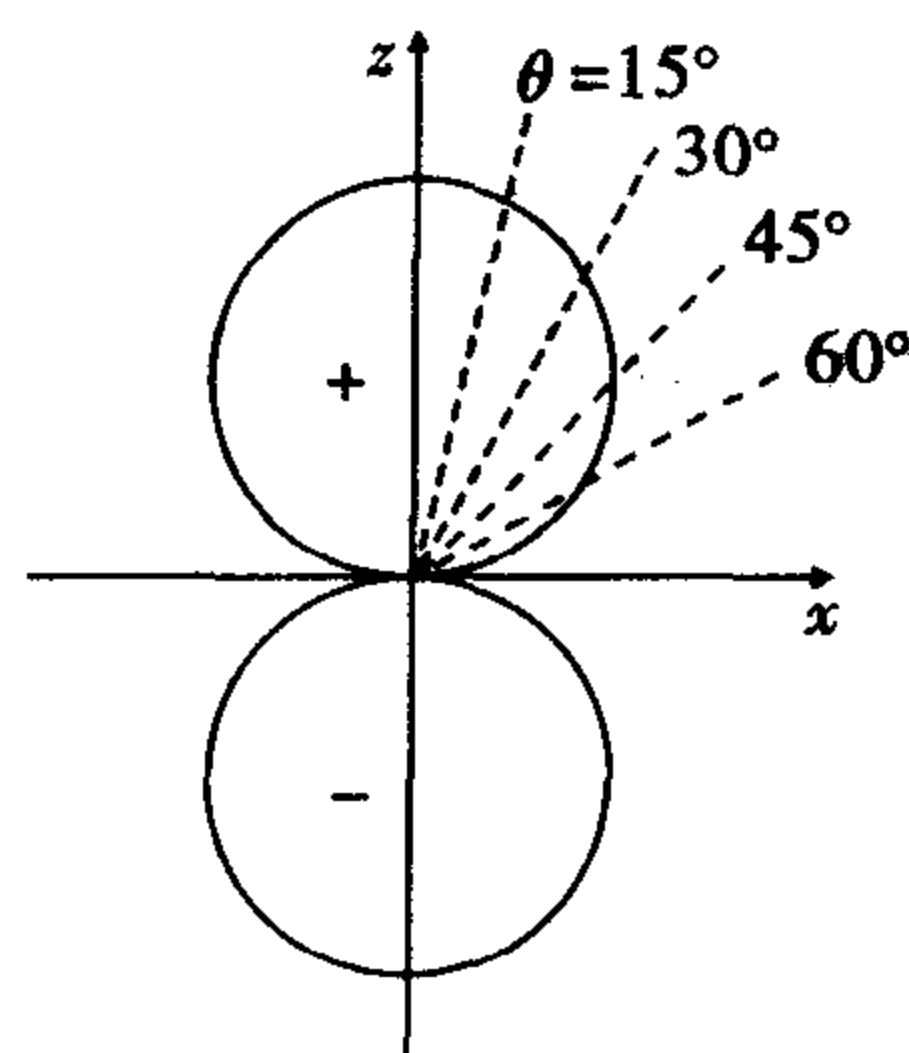


图 7-5  $p_z$  原子轨道的角度分布图

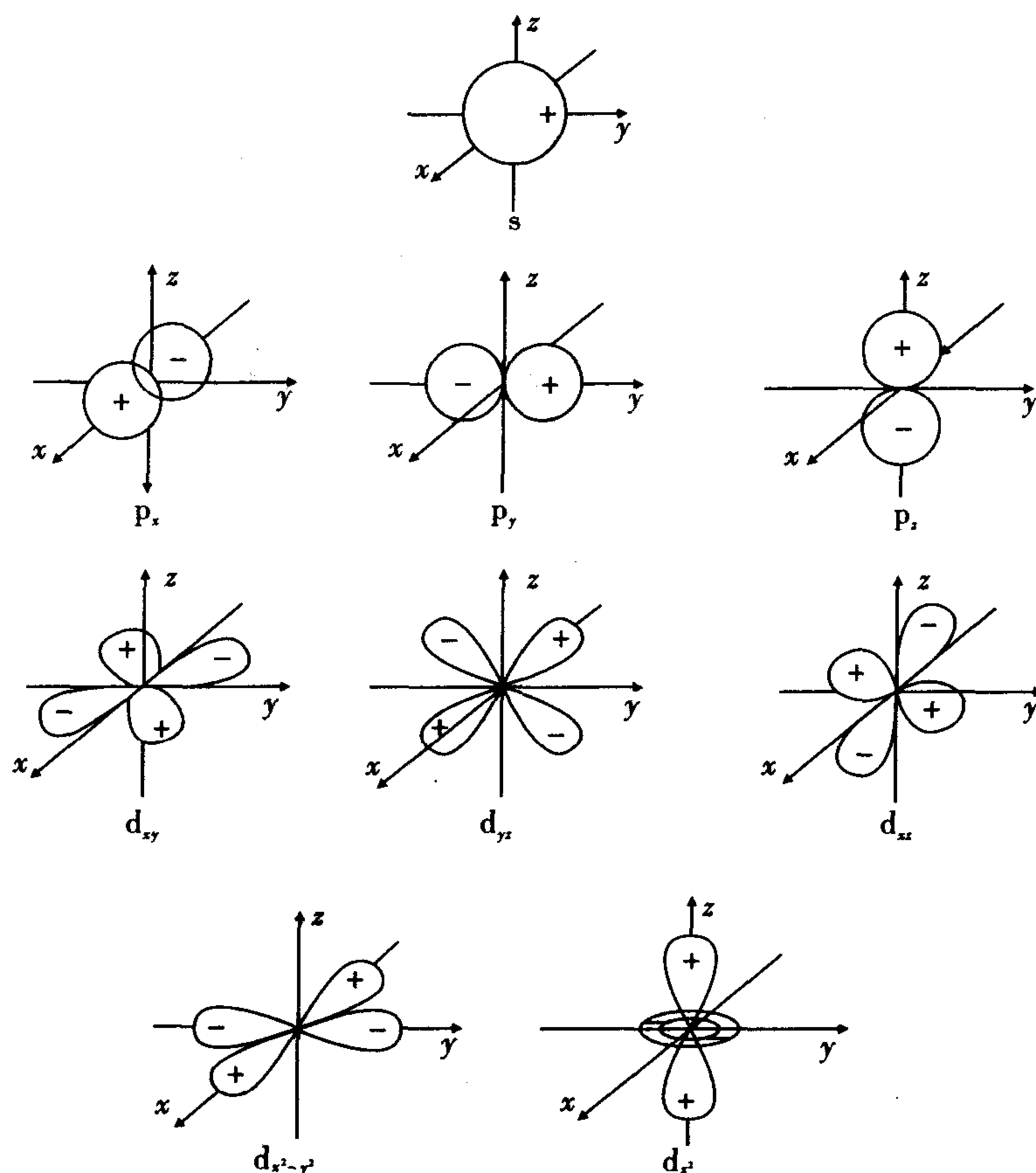


图 7-6 氢原子波函数的角度分布图

## (三) 概率密度和电子云

波函数  $\psi$  是描述核外空间电子运动状态的函数式, 它没有明确的、直观的物理意义。但是波函数绝对值的平方  $|\psi|^2$  有明确的物理意义, 它代表在核外空间某一点电子出现的概率密度。概率密度是指电子在核外空间某处附近单位微体积内出现的概率, 概率和概率密度的关系是

$$\text{概率} = \text{概率密度} \times \text{体积} = |\psi|^2 d\tau$$

式中:  $d\tau$  代表体积元(即微小的体积)。

在空间某点  $|\psi|^2$  值越大, 表明电子在该点出现的概率密度越大;  $|\psi|^2$  值越小, 表明电子在该点出现的概率密度就越小。

将  $|\psi|^2$  的角度分布部分  $|Y|^2$  随  $\theta$ 、 $\phi$  变化作图, 所得图像就称为电子云的角度分布图(图 7-7)。

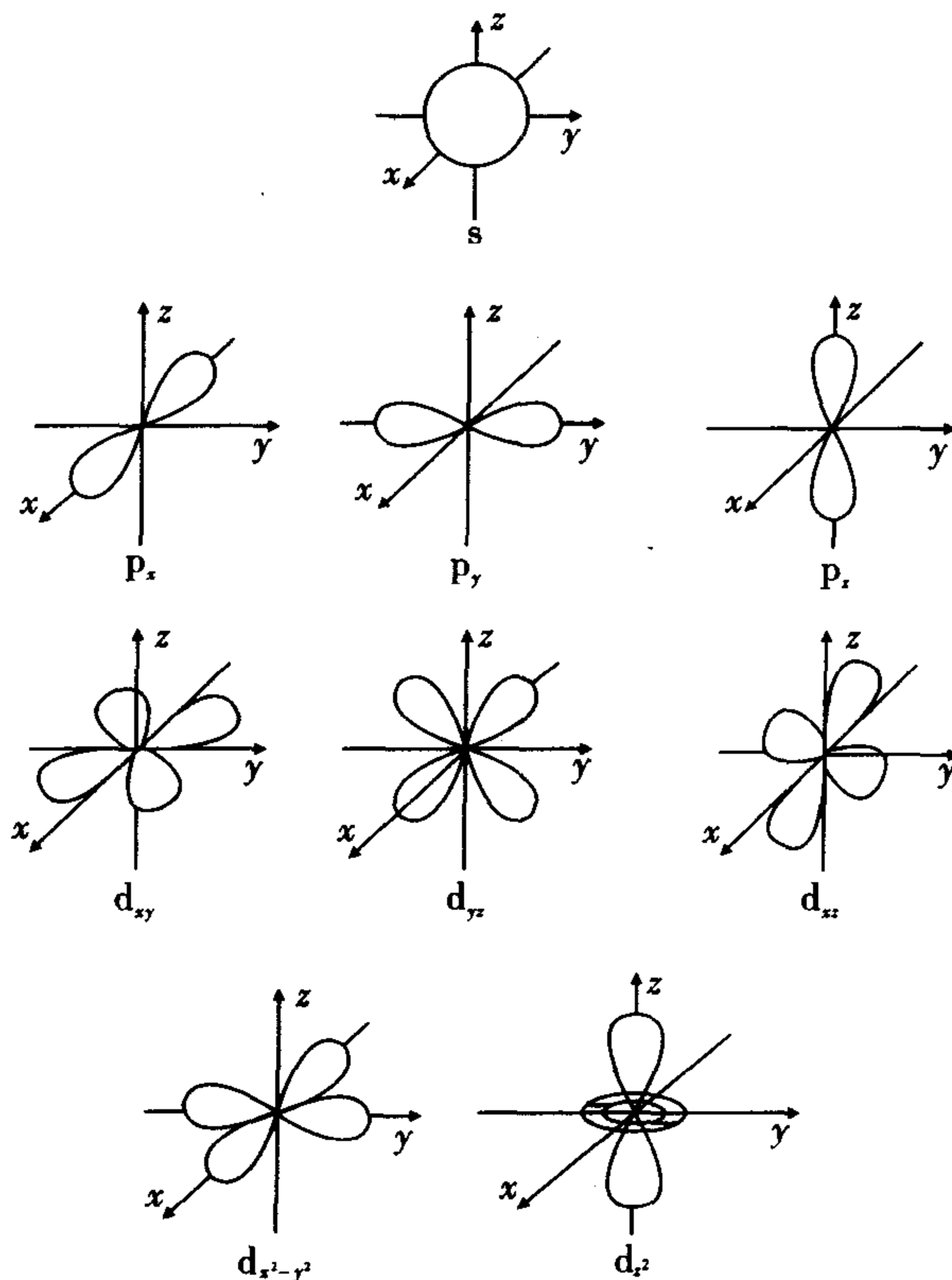


图 7-7 氢原子电子云的角度分布图

电子云角度分布图与原子轨道角度分布图的形状基本相似。但有两点不同: ①原子轨道角度分布有正、负号之分, 而电子云角度分布均为正值(习惯上不标出正号), 这是由于  $Y$  值平方后, 没有正、负号的区别了; ②电子云的角度分布要比原子轨道的角度分布“瘦”一些, 因为  $Y$  值小于 1, 所以  $Y^2$  更小。

从以上的讨论可得到两点重要的结论。

1. 无论是原子轨道的角度分布图还是电子云的角度分布图,都不是电子运动的轨迹,而是两种函数图形,每种图形所代表的意义是不同的。

2. 除 s 轨道外,其他轨道的角度分布是有方向性的。这是共价键具有方向性的根本原因。

注意:原子轨道和电子云的空间图像既不是通过实验、更不是直接观察到的,而是根据量子力学计算得到的数据绘制出来的。

#### (四) 四个量子数

1. 主量子数  $n$  主量子数  $n$  决定核外电子的能量和电子出现最大概率区域离核的平均距离。 $n$  可取任意的非零的正整数,即  $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$ , 相应的能层是第一, 第二, 第三,  $\dots$  能层, 用光谱符号表示就是 K, L, M,  $\dots$  能层。

随着  $n$  值的增加, 电子的能量增加, 电子离核的平均距离也增加。

在氢原子或类氢原子中, 电子的能量仅由主量子数决定。

2. 角量子数  $l$  角量子数  $l$  的取值受主量子数  $n$  值的限制, 它可以取  $n$  个从 0 开始到  $(n-1)$  的正整数, 即  $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$ 。例如, 当  $n = 1$  时,  $l$  只能为 0 (一个数值);  $n = 2$  时,  $l$  可以为 0, 1 (两个数值), 其余类推。

$l$  的每一个数值都表示一个亚层。 $l$  数值与光谱学规定的亚层符号之间的对应关系为

角量子数 $l$	0	1	2	3	4	5	...
亚层符号	s	p	d	f	g	h	...

即  $l = 0$  表示 s 亚层,  $l = 1$  表示 p 亚层等。

另外,  $l$  的每一个数值还表示一种形状的原子轨道或电子云。例如,  $l = 0$  表示圆球形的 s 轨道或电子云;  $l = 1$  表示哑铃形的 p 轨道或电子云;  $l = 2$  表示花瓣形的 d 轨道或电子云等。

在多电子原子中,  $n$  相同时, 角量子数  $l$  不同的电子能量是不同的,  $l$  的数值越大, 能量越高, 即

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf} \dots$$

由于  $l$  的不同, 引起能量的不同, 可以理解为能量的再分级或形成了亚层 (或副层)。所以  $n$  决定能层,  $l$  决定能级。例如,  $n = 2, l = 0$  的能级叫 2s 能级 (或亚层);  $n = 2, l = 1$  的能级叫 2p 能级 (或亚层), 其余类推。

多电子原子中电子的能量是由  $n$  和  $l$  决定, 若  $n$  和  $l$  的数值确定了, 电子的能量也就确定了。

3. 磁量子数  $m$  磁量子数与电子运动的角动量沿磁场方向的分量有关, 所以叫做磁量子数。它表示原子轨道或电子云在空间的不同取向, 与电子的能量高低及原子轨道的形状没有关系。

$m$  的取值受到  $l$  的限制, 在  $l$  给定以后, 它可以取如下的整数值:  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ , 共取  $(2l+1)$  个整数。 $m$  的每一个值表示原子轨道的一个伸展方向, 相应于一个原子轨道。一个亚层中,  $m$  有几个可能的取值, 该亚层就只能有几个不同伸展方向的同类原子

轨道或电子云( $2l+1$ 个)。光谱学上常用  $x, y, z$  来区别  $m$  的不同。例如,  $l=0, m$  为 0, 表示 s 亚层只有一个轨道, 即 s 轨道;  $l=1$  时,  $m$  有  $-1, 0, +1$  三个取值, 表示 p 亚层有三个不同伸展方向的轨道, 即  $p_x, p_y, p_z$ ;  $l=2$  时,  $m$  有  $-2, -1, 0, +1, +2$  五个取值, 表示 d 亚层有五个不同伸展方向的  $d_{xy}, d_{yz}, d_{z^2}, d_{xz}, d_{x^2-y^2}$  轨道。同理, 可推知  $l=3$  的 f 亚层应有七个不同伸展方向的轨道。

同一原子中,  $n$  和  $l$  都相同, 但  $m$  不同的原子轨道, 其能量是相同的。常把这些能量相同的原子轨道称为等价轨道(或简并轨道)。

亚层	p	d	f
等价轨道	3 个 p 轨道	5 个 d 轨道	7 个 f 轨道

在外磁场作用下, 简并轨道之间的能量也会稍有差别, 这就是它们的线状光谱在磁场中发生分裂的原因。

经上述讨论可知,  $n, l, m$  三个量子数可以决定一个特定的原子轨道, 故称  $n, l, m$  为轨道量子数。

4. 自旋量子数  $m_s$ 。以上三个量子数是在解波动方程的过程时所出现的量子化条件, 实验也证明这些条件是与实验的结果相符的。但后来用高分辨率的光谱仪在无外磁场的情况下观察氢原子光谱时, 发现原先的一条谱线又分裂为两条靠得很近的谱线, 这实际上又反映出两个不同的状态。为了解决这一现象, 又提出另一个量子数, 即自旋量子数  $m_s$ , 其值取  $+\frac{1}{2}$  和  $-\frac{1}{2}$ , 用以表示两种不同的自旋状态, 通常用正反两个箭头  $\uparrow$  和  $\downarrow$  来表示。

综上所述,  $n, l, m$  三个量子数可以确定一个原子轨道, 而  $n, l, m, m_s$  四个量子数可以确定一个电子的运动状态。电子层、亚层、原子轨道、运动状态与量子数之间的关系列于表 7-3 中。

表 7-3 核外电子运动的可能状态数

电子层 ( $n$ )	符号	电子 亚层 ( $l$ )	轨道 符号	磁量子数 ( $m$ )	轨道 空间取 向数	电子层 中总轨 道数( $n^2$ )	各轨道 电子数	各层电子最 大容量 ( $2n^2$ )
1	K	0	1s	0	1	1	2	2
2	L	0	2s	0	1	4	2	8
		1	2p	$-1, 0, +1$	3		6	
3	M	0	3s	0	1	9	2	18
		1	3p	$-1, 0, +1$	3		6	
		2	3d	$-2, -1, 0, +1, +2$	5		10	

续表 7-3

电子层 ( $n$ )	符号	电子 亚层 ( $l$ )	轨道 符号	磁量子数 ( $m$ )	轨道 空间取 向数	电子层 中总轨 道数( $n^2$ )	各轨道 电子数	各层电子最 大容量 ( $2n^2$ )
4	N	0	4s	0	1	16	2	32
		1	4p	-1, 0, +1	3		6	
		2	4d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	4f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7		14	
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮

量子力学原子模型,克服了玻尔原子模型的缺陷,能够解释多电子原子光谱,因而较好地反映了核外电子层的结构、电子运动的状态和规律,还能解释化学键的形成,是迄今所公认的成功理论。当然它绝非完善,还有待继续发展。

### 第三节 多电子原子结构和元素周期系

氢原子和类氢原子的核外只有一个电子,该电子仅受到核的作用。它的波动方程可以精确求解,其原子轨道能级的高低只取决于主量子数  $n$ ,  $n$  愈大,能量愈高,同一主量子数的各轨道能量是相等的,亦即  $E_{2s} = E_{2p}$ ,  $E_{3p} = E_{3d}$ 。

但是对于多电子原子来说,电子除受核的作用外,在电子之间还有相互排斥作用,因此原子轨道的能级次序变得比较复杂。多电子原子的波动方程无法精确求解,只能作近似处理或者根据实验数据(即光谱数据)找出其中的一些规律并用近似方法处理。对多电子原子体系需要知道核外原子轨道的能级次序,然后才能进一步讨论核外电子的排布问题。

#### 一、鲍林的原子轨道能级图

美国科学家鲍林(L. C. Pauling)根据大量的光谱数据以及某些近似的理论计算,得到了如图 7-8 所示的多电子原子的原子轨道能级的近似图。图中能级次序是指电子按能级高低在核外排布的顺序。

对图 7-8 作如下说明。

1. 近似能级图是按原子轨道能量高低的顺序排列的,在图中每一个小圆圈代表一个原子轨道。每个小圆圈所在位置的高低,表示轨道能量的相对高低。能量相近的能级划为一组放在一个方框中称为能级组。不同能级组之间的能量差别较大,同一能级组内各能级之间的能量差别较小。图中共列出 7 组,它们依次是

第一能级组:1s

第二能级组:2s, 2p

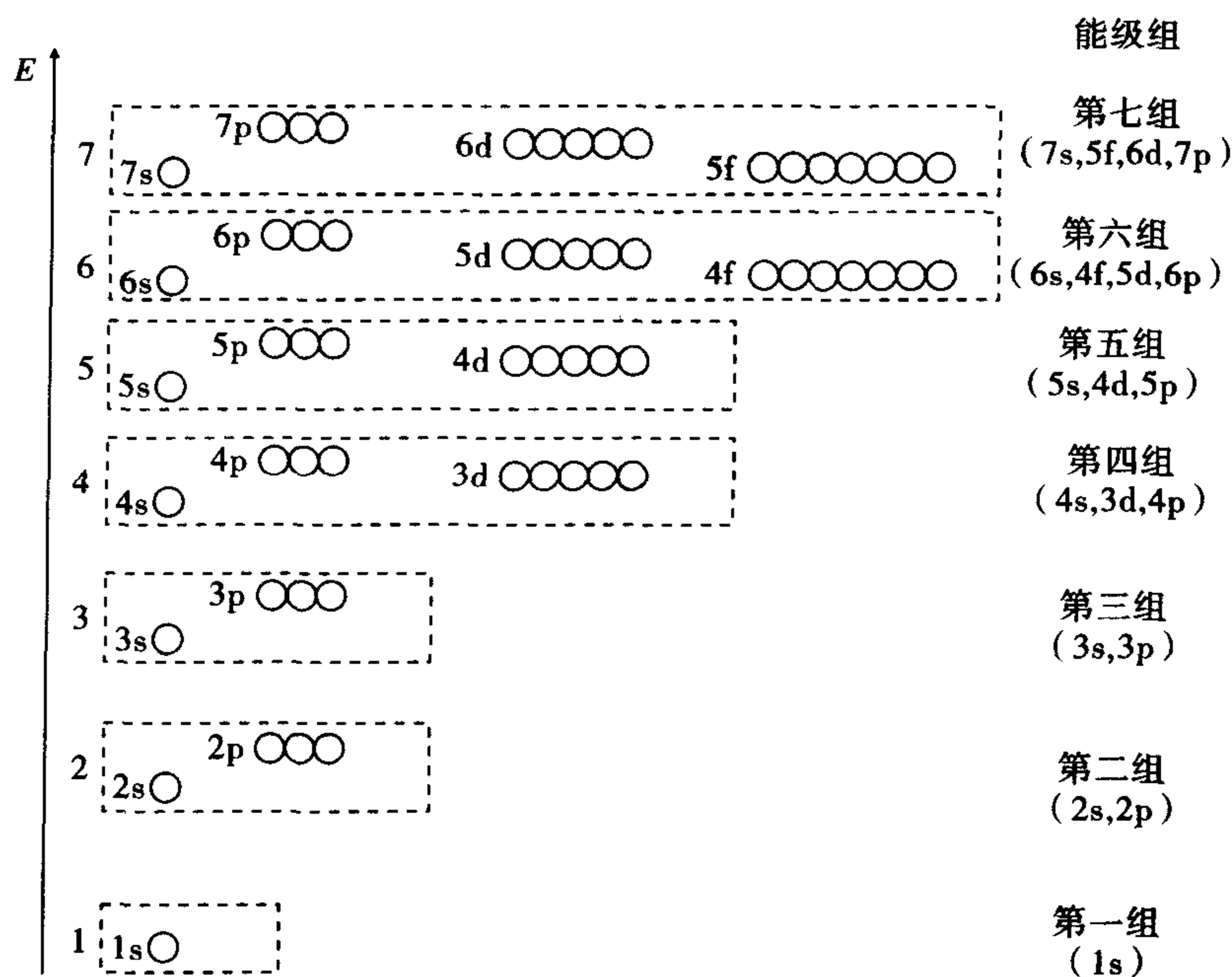


图 7-8 鲍林原子轨道的能级图

第三能级组: 3s, 3p

第四能级组: 4s, 3d, 4p

第五能级组: 5s, 4d, 5p

第六能级组: 6s, 4f, 5d, 6p

第七能级组: 7s, 5f, 6d, 7p

2. 主量子数  $n$  相同, 角量子数  $l$  不同者, 它们的能量有较小的差别,  $l$  值越大, 能量也越大, 即  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。这种在同一能级组中的能量差别称为能级分裂。

3. 角量子数  $l$  相同, 其能级次序则由主量子数  $n$  决定,  $n$  越大, 能量越高, 例如  $E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}$ 。

4. 主量子数  $n$  和角量子数  $l$  同时变动时, 能量次序就比较复杂。这种情况常发生在第三层以上的电子层中, 即

$$E_{ns} < E_{(n-2)f} < E_{(n-1)d} < E_{np}$$

这种现象称为能级交错, 如  $E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$  等。

必须指出, 鲍林的近似能级图是假定所有元素原子的能级高低顺序都是相同的, 忽略了不同元素原子的个性, 显然是不现实的。后来的光谱实验和量子力学的理论证明, 随着元素原子序数的增加, 核对电子的引力增加, 轨道的能量都有所下降, 由于下降的程度不同, 所以能级的相对位置就随之而变。

## 二、屏蔽效应和钻穿效应

### (一) 屏蔽效应

在单电子体系中电子运动的能级仅由主量子数  $n$  决定, 即

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{Z^2}{n^2} \text{ J} \quad (7-6)$$

在多电子原子中,每个电子不仅受到原子核的吸引作用,而且还受到其他电子的排斥作用。由于电子高速不停地运动,要准确地确定这种排斥作用是不可能的。一种近似的处理方法是把多电子原子中其他电子对指定电子的排斥作用,简单地看成是抵消(屏蔽)掉一部分核电荷对指定电子的吸引作用。这种其他电子对指定电子的排斥作用归结为对核电荷的抵消作用称为屏蔽效应。被其他电子屏蔽后的核电荷数称为有效核电荷数,常用符号  $Z^*$  表示。 $Z^*$  与核电荷数  $Z$  有如下关系

$$Z^* = Z - \sigma \quad (7-7)$$

式中: $\sigma$  叫做屏蔽常数,代表了其他电子对指定电子的排斥作用,相当于其他电子将核电荷抵消的部分。

这样就可以把多电子原子体系近似地看作具有适当有效核电荷的单电子体系。于是多电子原子中每个电子允许的能级就应该是

$$E_n = -2.18 \times 10^{-18} \frac{(Z^*)^2}{n^2} = -2.18 \times 10^{-18} \frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} \text{ J}$$

式中: $\sigma$  的数值不仅与  $n$  有关,也与  $l$  有关。它代表其他所有电子对电子  $i$  的屏蔽作用的总和。在一般情况下,屏蔽常数  $\sigma$  的值可粗略地按斯莱特(Slater)规则求得。

1. 将原子中的电子按  $n$  和  $l$  的递增顺序分组如下  
(1s); (2s, 2p); (3s, 3p); (3d); (4s, 4p); (4d); (5s, 5p), ...
2. 右边组内的电子对左边组内的电子没有屏蔽作用,屏蔽常数  $\sigma$  为 0,近似地可以理解为外层电子对内层电子没有屏蔽作用。
3. 同一组内电子间的  $\sigma = 0.35$  (1s 例外,  $\sigma = 0.30$ )。
4. 对于  $ns$  或  $np$  组内的电子,  $(n-1)$  电子层中的电子对它的屏蔽常数  $\sigma = 0.85$ , 小于  $(n-1)$  的各电子层中的电子对它的屏蔽常数  $\sigma = 1.00$ 。
5. 对于  $nd$  或  $nf$  组内的电子,位于它左边各组内的电子对它的屏蔽常数  $\sigma$  均为 1.00。

利用斯莱特(Slater)规则,可以计算原子中其他电子对某一电子的屏蔽常数及原子核作用在该电子上的有效核电荷。

## (二) 钻穿效应

从量子力学的观点看,各种状态的电子在整个原子空间都有可能出现,只是随着  $n$  的增加,电子离核的平均距离增加。对于  $n$  较大的电子,出现概率最大的地方离核较远,但在离核较近的地方也有出现的可能,也就是说外层电子也有可能钻入内层,在原子核附近运动,从而部分地回避了内层电子对它的屏蔽,这种现象称为钻穿效应。

事实上各种电子的钻穿效应是不同的,当  $n$  相同时钻穿效应随着  $l$  的增加而减少。从氢原子的几率径向分布图(图 7-9),可以说明多电子原子中  $n$  相同、 $l$  越大的电子钻穿效应越小。

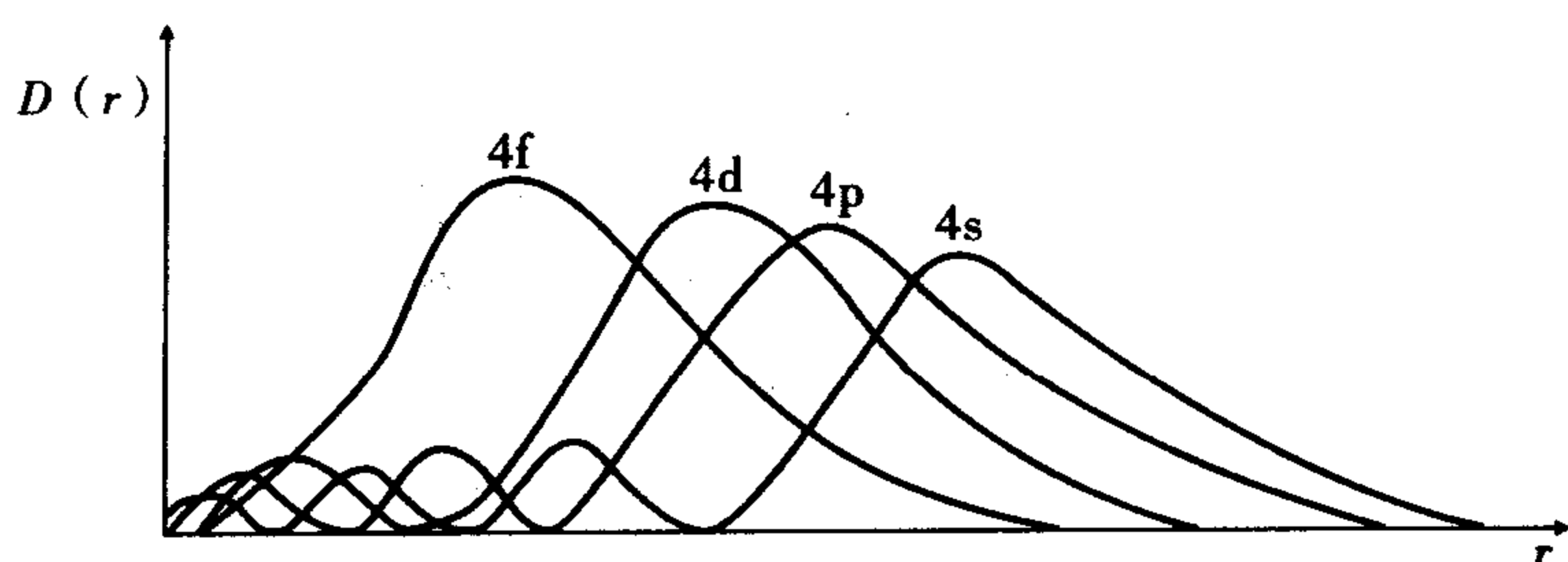


图 7-9 4s、4p、4d、4f 电子的几率径向分布图

由图可见,同属第四电子层的 4s、4p、4d、4f 轨道,其电子云几率径向分布有很大不同。4s 有四个峰,这说明 4s 电子除有较多机会出现在离核较远的区域外,它还可以钻入到内部空间靠近原子核。4p 有三个峰,这说明 4p 电子虽也有钻穿作用,但小于 4s。4d 有两个峰,其钻穿作用更小。4f 只有一个峰,它几乎不存在钻穿作用。钻穿作用的大小对轨道的能量有明显的影响,不难理解,电子钻的越深,它受其他电子的屏蔽作用就越小,受核的吸引力越强,因而本身能量也越低。由此可解释能级分裂的光谱实验结果,即  $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

当  $n$  和  $l$  都不同时,例如 3d 和 4s 能级高低的问题。由于 4s 电子的钻穿效应大于 3d 电子,平均受到核场的引力比 3d 电子大,使得 4s 电子的能量反而比 3d 电子低,从而形成了能级交错现象,即

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$$

同理可解释以下各能级间的交错现象

$$E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$$

$$E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

这样,屏蔽效应和钻穿效应就完全解释了近似能级图中各原子轨道的能级顺序,因而它们都是影响多电子原子中电子能量的重要因素。屏蔽效应和钻穿效应是相互联系的,钻穿效应大的电子,必然对其他电子的屏蔽效应也大,而本身受到的屏蔽作用就小;反之,钻穿效应小的电子,必然对其他电子的屏蔽效应也小,而本身受到的屏蔽作用就大。

### 三、基态原子核外电子排布的一般原则

了解核外电子的排布,有助于从原子结构的观点来阐明元素性质变化的周期性,以及对周期表中周期、族和元素分类有本质的了解。

根据光谱实验数据和量子力学理论总结、归纳出多电子原子中核外电子排布应遵从的三条原则,即能量最低原理、泡利(Pauli)不相容原理和洪特(Hund)规则。

#### (一) 能量最低原理

“系统的能量越低、越稳定”,这是自然界的普遍规律。原子核外电子的排布也遵循这一规律,多电子原子在基态时,核外电子总是尽可能地先占据能量最低的轨道,然后按原子轨道近似能级图中的顺序依次向能量较高的能级上分布,称为能量最低原理。

## (二) 泡利不相容原理

泡利指出:在同一原子中不可能有四个量子数完全相同的 2 个电子同时存在,称为泡利不相容原理。换言之,每一种运动状态的电子只能有 1 个,即在同一轨道上最多只能容纳自旋方向相反的 2 个电子。

## (三) 洪特规则

洪特根据大量的光谱实验指出:电子在能量相同的轨道(即等价轨道)上排布时,总是尽可能分占不同的轨道且自旋方向同向,因为这样的排布方式总能量最低,称为洪特规则(Hund's rule)。例如,碳原子的电子排布为  $1s^2 2s^2 2p^2$ ,如图 7-10 所示。

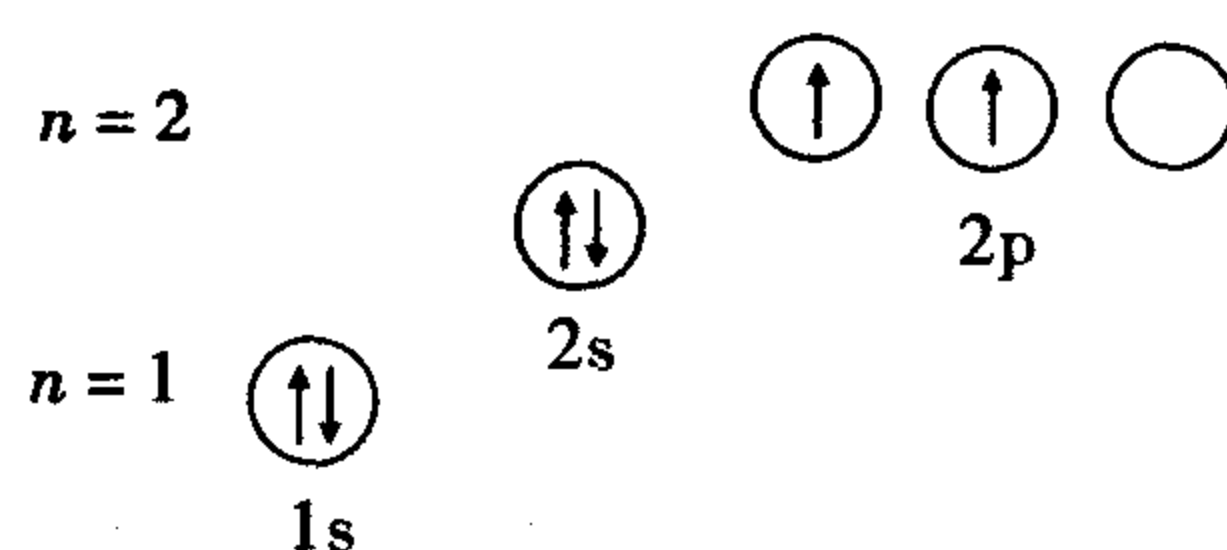


图 7-10 碳原子核外电子排布

$2p$  轨道上的 2 个电子,排布在  $2p$  亚层的 2 个  $2p$  轨道上,且自旋方向相同,其能量最低。这可解释为,倘若同在 1 个轨道上,电子间有排斥能,而分散排列其排斥能小。据此,又演绎出一条规则:当等价轨道的电子在全充满( $p^6$ 、 $d^{10}$ 、 $f^{14}$ )、半充满( $p^3$ 、 $d^5$ 、 $f^7$ )和全空( $p^0$ 、 $d^0$ 、 $f^0$ )时是比较稳定的。

泡利不相容原理和洪特规则最初都是从实验中归纳出来的一种假定,后来证明它们符合量子力学的原理。洪特规则实际上是能量最低原理的具体化。

## 四、基态原子中核外电子的分布

### (一) 周期表中各元素原子的电子排布

核外电子的排布是客观事实,本来就不存在人为地向原子轨道中填充电子及填充电子的先后次序问题。但这作为研究原子核外电子运动状态的一种科学假想,对了解原子的电子层结构,事实证明是很有益的。

根据鲍林的近似能级图和核外电子排布的几项基本原则,列出了原子序数 1~112 种元素基态原子中电子的排布情况(表 7-4)。在这 112 种元素当中,只有 19 种元素( $_{24}\text{Cr}$ 、 $_{29}\text{Cu}$ 、 $_{41}\text{Nb}$ 、 $_{42}\text{Mo}$ 、 $_{44}\text{Ru}$ 、 $_{45}\text{Rh}$ 、 $_{46}\text{Pd}$ 、 $_{47}\text{Ag}$ 、 $_{57}\text{La}$ 、 $_{58}\text{Ce}$ 、 $_{64}\text{Gd}$ 、 $_{78}\text{Pt}$ 、 $_{79}\text{Au}$ 、 $_{89}\text{Ac}$ 、 $_{90}\text{Yh}$ 、 $_{91}\text{Pa}$ 、 $_{92}\text{U}$ 、 $_{93}\text{Np}$ 、 $_{96}\text{Cm}$ )原子外层电子的分布情况稍有例外。例如  $\text{Cr}$  的结构式是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$ ,可写为  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ ,而不是  $[\text{Ar}] 3d^4 4s^2$ ;  $\text{Cu}$  的结构式是  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$ ,而不是  $[\text{Ar}] 3d^9 4s^2$ ,这是因为根据洪特规则,在同一电子亚层,全满的  $d^{10}$  和半满的  $d^5$  比较稳定。同理,第五周期中 42 号和 47 号,第六周期的 79 号元素的电子排布方式也可以用洪特规则来解释。但对于 44、45 号元素,则很难用排布规则来解释。第六、第七周期中也有类似问题。

对于原子的电子层结构有几点需要加以说明。

1. 电子排布式中能级的书写次序与电子填充的先后次序并不完全一致。电子填充时是按鲍林近似能级图的顺序,如 4s 先于 3d,但书写时一般应按主量子数  $n$  和角量子数  $l$  数值由低到高排列,即把 3d 放在 4s 前面,和同层的 3s、3p 放在一起。如 Mn 的电子层结构应书写为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ,而不是  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$ 。

2. 在化学反应中,原子失去电子的顺序不一定是原子中填充电子顺序的逆方向。一般先失去最外层电子,即按

主族元素  $\rightarrow np \rightarrow ns$

副族元素  $\rightarrow ns \rightarrow (n-1)d$  或  $ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$

3. 在书写原子核外电子排布式时,也可用该元素前一周期的稀有气体的元素符号作为原子实(原子实是指原子中除去最高能级组以外的原子实体,由于内层电子比较稳定,在一般化学反应中不起变化,故称原子实),代替相应的电子排布部分。

表 7-4 元素原子的电子层结构

[illegible]

续表 7-4

周期	原子序数	元素名称	元素符号	电 子 层																	
				K	L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
4	19	钾	K	2	2	6	2	6		1											
	20	钙	Ca	2	2	6	2	6		2											
	21	钪	Sc	2	2	6	2	6	1	2											
	22	钛	Ti	2	2	6	2	6	2	2											
	23	钒	V	2	2	6	2	6	3	2											
	24	铬	Cr	2	2	6	2	6	4	1											
	25	锰	Mn	2	2	6	2	6	5	2											
	26	铁	Fe	2	2	6	2	6	6	2											
	27	钴	Co	2	2	6	2	6	7	2											
	28	镍	Ni	2	2	6	2	6	8	2											
	29	铜	Cu	2	2	6	2	6	10	1											
	30	锌	Zn	2	2	6	2	6	10	2											
	31	镓	Ga	2	2	6	2	6	10	2	1										
	32	锗	Ge	2	2	6	2	6	10	2	2										
	33	砷	As	2	2	6	2	6	10	2	3										
	34	硒	Se	2	2	6	2	6	10	2	4										
	35	溴	Br	2	2	6	2	6	10	2	5										
	36	氪	Kr	2	2	6	2	6	10	2	6										
5	37	铷	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6			1							
	38	锶	Sr	2	2	6	2	6	10	2	6			2							
	39	钇	Y	2	2	6	2	6	10	2	6	1		2							
	40	锆	Zr	2	2	6	2	6	10	2	6	2		2							
	41	铌	Nb	2	2	6	2	6	10	2	6	4		1							
	42	钼	Mo	2	2	6	2	6	10	2	6	5		1							
	43	锝	Tc	2	2	6	2	6	10	2	6	7		2							
	44	钌	Ru	2	2	6	2	6	10	2	6	8		1							
	45	铑	Rh	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
	46	钯	Pd	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
	47	银	Ag	2	2	6	2	6	10	2	6	10		1							
	48	镉	Cd	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2							
	49	铟	In	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	1						
	50	锡	Sn	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	2						
	51	锑	Sb	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	3						
	52	碲	Te	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	4						
	53	碘	I	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	5						
	54	氙	Xe	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						

续表 7-4

周期	原子序数	元素名称	元素符号	电 子 层																		
				K		L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s	
6	55	铯	Cs	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			1				
	56	钡	Ba	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6			2				
	57	镧系元素	La	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1	2	6	1		2				
	58		Ce	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6	1		2				
	59		Pr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6			2				
	60		Nd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6			2				
	61		Pm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6			2				
	62		Sm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6			2				
	63		Eu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1		2				
	64		Gd	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6			2				
	65		Tb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6			2				
	66		Dy	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6			2				
	67		Ho	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6			2				
	68		Er	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6			2				
	69		Tm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6			2				
	70		Yb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1		2				
	71	Lu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2		2					
	72	过渡金属	Hf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3		2				
	73		Ta	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4		2				
	74		W	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5		2				
	75		Re	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				
	76		Os	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				
	77		Ir	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		2				
	78		Pt	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
	79		Au	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		1				
	80		Hg	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2				
	81		Tl	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	1			
	82		Pb	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	2			
	83		Bi	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	3			
	84		Po	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	4			
	85		At	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	5			
	86	Rn	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6				

续表 7-4

周期	原子序数	元素名称	元素符号	电 子 层																	
				K	L		M			N				O				P			Q
				1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
7	87	钫	Fr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		1
	88	镭	Ra	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6		2
	89	锕	Ac	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	1	2
	90	钍	Th	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10		2	6	2	2
	91	镤	Pa	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
	92	铀	U	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
	93	镎	Np	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
	94	钚	Pu	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6	2	6		2
	95	镅	Am	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6		2
	96	锔	Cm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
	97	锿	Bk	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	9	2	6		2
	98	镄	Cf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10	2	6		2
	99	钔	Es	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	11	2	6		2
	100	镅	Fm	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	12	2	6		2
	101	锎	Md	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	13	2	6		2
	102	锿	No	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6		2
	103	铹	Lr	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
	104	𬬻	Rf	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
	105	𬬼	Db	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
	106	𬬾	Sg																		
	107	𬬿	Bh																		
	108	𬪀	Hs																		
	109	𬪁	Mt																		
	110		Uun																		
	111		Uuu																		
	112		Uub																		

注：表中单线框中的元素是过渡元素，双线框的元素是镧系或锕系元素。

(二) 基态原子的价层电子构型

价电子所在的亚层统称价层。原子的价层电子构型是指价层的电子排布式，它能反映出该元素原子电子层结构的特征。所谓价层电子构型，对主族元素而言，即最外电子层结构；对副族元素（镧系、锕系元素除外）而言，是最外层的s亚层加(n-1)d亚层的结构。元素的化学性质主要决定于价电子层结构，但价层中的电子并非全是价电子。

五、原子的电子层结构和元素周期系

(一) 原子的电子层结构与周期的关系

元素周期表共有7个横行，每一横行为一个周期，共有7个周期。从各元素原子的电

子层结构可知,当主量子数  $n$  依次增加时, $n$  每增加 1 就增加一个能级组,而每一个能级组就相当于周期表中的一个周期。因此元素在周期表中所属的周期数等于该元素原子的电子层数( $n$ ),也等于该元素原子外层电子所在能级组的序号。能级组的划分是元素划分为周期的本质原因。各周期所包含元素的数目等于相应能级组中原子轨道所能容纳的电子总数。

## (二)元素原子的电子层结构与族的划分

主族元素(用“A”表示):凡最后1个电子填入 $ns$ 或 $np$ 亚层上的,都是主族元素,其族号数等于原子最外层电子数(稀有气体除外)。周期表中共有7个主族,IA~VIIA,稀有气体惯用零族表示。例如元素 $_{16}\text{S}$ ,核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ ,最后填入 $3p$ 亚层,价电子构型为 $3s^2 3p^4$ ,故为VIA族。

副族元素(用“B”表示):凡最后1个电子填入 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 亚层上的元素都属于副族元素,也称为过渡元素(镧系和锕系称为内过渡元素)。ⅢB~ⅦB族元素,价电子总数等于其族号数也等于原子最外层 $ns$ 电子数与次外层 $(n-1)d$ 电子数之和。例如,元素 $_{25}\text{Mn}$ 的电子排布式是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ ,价电子构型是 $3d^5 4s^2$ ,所以是ⅦB族。ⅠB、ⅡB族由于其 $(n-1)d$ 亚层已经填满,所以最外层上的 $s$ 电子数等于其族数。Ⅷ族处在周期表的中间,共有三个纵行,最后1个电子填在 $(n-1)d$ 亚层上,也称为过渡元素。但它们外围电子的构型是 $(n-1)d^{6\sim 10} ns^{0\sim 2}$ ,电子总数是8~10。

### (三)元素原子的电子层结构和元素的分区

根据元素原子最后一个电子填充的能级不同,可将周期表中所有元素划分为 s、p、d、ds、f 5 个区,这实际上是把价电子构型相似的元素集中分在一个区,如表 7-5 所示。

表 7-5 周期表中元素的分区

	I A											0	
1	s区	II A						III A	IV A	V A	VI A	VII A	
2													
3		III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B				
4		d区						ds区		p区			
5													
6													
7													

镧系	f 区
锕系	

**s 区元素:**指最后 1 个电子填充在 s 轨道上的元素,价电子构型是  $ns^{1-2}$ ,位于周期表的左侧,包括 I A 和 II A 族元素,它们容易失去电子形成 +1 或 +2 价离子,它们是活泼金属。

p 区元素:指最后 1 个电子填充在 p 轨道上的元素,价电子构型是  $ns^2np^{1-6}$ ,位于长周期表右侧,包括 IIIA ~ VIIA 族和稀有气体元素。

d 区元素:电子构型是  $(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$ ,最后 1 个电子一般是填充在  $(n-1)$  层 d 轨道上的元素(也有个别例外),位于长周期的中部。这些元素常有多种氧化态,包括 IIIB ~ VII B 和 VIII 族元素。

ds 区元素:价电子层结构是  $(n-1)d^{10}ns^{1-2}$ ,即次外层 d 轨道是充满的,最外层 s 轨道上有 1~2 个电子,包括 IB 和 IIB 族元素。

f 区元素:最后 1 个电子基本填充在  $(n-2)f$  轨道上,价电子结构是  $(n-2)f^{1-14}(n-1)d^{0-2}ns^2$ ,包括镧系和锕系元素(注意镧和锕两元素不属于 f 区,是 d 区)。该区元素的特点是化学性质十分相似,由于本区包括的元素数较多(各有 15 种元素),故常将其列于周期表之下。

元素的分区与原子价层电子结构的关系见表 7-6。

表 7-6 元素分区和原子结构

区	原子的价电子层结构	最后一个电子填入的亚层(轨道)	包括的元素(族)
s	$ns^{1-2}$	最外层的 s 亚层	IA 和 IIA 族
p	$ns^2np^{1-6}$	最外层的 p 亚层	IIIA ~ VIIA 族和零族
d	$(n-1)d^{1-9}ns^{1-2}$	次外层的 d 亚层	IIIB ~ VIIB 族和 VIII 族
ds	$(n-1)d^{10}ns^{1-2}$	次外层的 d 亚层	IB 和 IIB 族
f	$(n-2)f^{0-14}ns^2$	一般为倒数第三 $(n-2)$ 层的 f 亚层(有个别例外)	镧系和锕系

## 第四节 元素性质的周期性

元素的性质取决于原子的电子层结构。由于原子的电子层结构随原子序数的递增呈现周期性的变化,因此元素的性质,如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等也呈现明显的周期性变化。

### 一、原子半径

原子半径代表核外电子到原子核之间的距离,这是一个模糊的术语。按照量子力学的观点,电子在核外运动没有固定轨道,只是概率分布不同。因此,对原子来说并没有一个截然分明的界面,原子核到最外层的距离是难以确定的。通常所说的原子半径,是指分子或晶体中相邻同种原子的平均核间距的一半。根据原子与原子间作用力的不同,原子半径一般可分为三种:共价半径、金属半径和范德华半径。

同种元素的两个原子以共价键连接时,它们核间距离的一半称为该原子的共价半径。同一元素的两个原子以共价单键、双键或叁键连接时,其共价半径是不同的。如果没有特

别注明,通常指的是形成共价单键时的共价半径。

金属晶体中相邻两个金属原子的核间距的一半称为金属半径。

当两个原子只靠范德华力互相吸引时,它们核间距的一半称为范德华半径。

一般来说,共价半径比金属半径小,这是因为形成共价单键的轨道重叠程度较大;而范德华半径总是较大,因为分子间作用力较小,分子间距离较大。表 7-7 列出元素周期表中各元素的原子半径,其中金属原子取金属半径,非金属原子取单键共价半径,稀有气体的原子半径为范德华半径。原子半径的大小主要决定于原子的有效核电荷和电子层数,随着原子序数的递增,原子半径呈周期性的变化。

表 7-7 原子半径

pm

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H																	He
37																	54
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
156	105											91	77	71	60	67	80
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
186	160											143	117	111	104	99	96
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
231	197	161	154	131	125	118	125	125	124	128	133	123	122	116	115	114	99
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
243	215	180	161	147	136	135	132	132	138	144	149	151	140	145	139	138	109
Cs	Ba		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
265	210		154	143	137	138	134	136	139	144	147	189	175	155	167	145	
镧系元素																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
187	183	182	181—181		180	199	179	176	175	174	173—173		194	172			

注:数据引自 MacMillian Chemical and Physical Data(1992)。

同一族,随着原子序数的增加原子半径逐渐增大。主族元素变化明显,过渡元素的变化不明显。同一主族元素的原子半径从上到下逐渐增大,这是因为从上到下,元素原子的电子层数增多起主要作用,所以半径增大。副族元素的原子半径从上到下的变化不很明显。特别是镧系以后的各元素,第六周期元素原子半径比同族第五周期元素的原子半径增加不多,有的甚至减少。如第五、第六周期的一些同族元素锆(Zr)和铪(Hf)、铌(Nb)和钽(Ta)、钼(Mo)和钨(W)等,它们的原子半径十分相近,这是由于镧系收缩的结果。镧系元素从左到右原子半径缩小不明显的现象,称为镧系收缩(镧系收缩现象在以后的

章节中介绍)。

同一周期中原子半径的变化有两个因素在起作用:一方面,从左到右随着核电荷的增加,原子核对外层电子的吸引力也增加,使原子半径逐渐减小;另一方面,随着核外电子数的增加,电子间的相互排斥力也增强,使得原子半径增大,这是两个作用相反的因素。但是,由于增加的电子不足以完全屏蔽增加的核电荷,因而同一周期从左到右有效核电荷数逐渐增加,原子半径逐渐减小。主族元素变化明显,过渡元素由左向右原子半径缩小的程度比主族元素要来得小。I B、II B 元素(ds 区)原子半径略有增大,此后又逐渐减小。这是因为过渡元素随着核电荷的增加,新增加的电子填充到了次外层,镧系和锕系元素新增加的电子填充到了外数第三层,而决定原子大小的是最外层电子,内层电子对它的屏蔽作用要比最外层电子间的屏蔽作用大得多,所以同一周期过渡元素自左向右有效核电荷增加比较少,原子半径缩小的趋势就比较缓慢。对于  $d^{10}$  电子构型,因为有较强的屏蔽作用,故 I B、II B 元素原子半径略有增大, $f^7$  和  $f^{14}$  构型也有类似的情况。

## 二、元素的电离能

电离能,有时也称电离势。一个基态的气态原子失去 1 个电子成为 +1 价气态离子所需要的能量,称为该元素的第一电离能,用符号  $I_1$  表示,单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从 +1 价的气态阳离子再失去 1 个电子,成为 +2 价的气态阳离子所消耗的能量称为第二电离能  $I_2$ ,依此类推。电离能的大小反映原子失去电子的难易,电离能愈大,失电子愈难。各级电离能的大小按  $I_1 < I_2 < I_3 \cdots$  次序递增,因为随着离子电荷的递增,离子半径递减,失去电子需要的能量也递增。元素电离能的数据可从元素的发射光谱推算得到。表 7-8 是周期表中各元素的第一电离能。

如图 7-11 所示,元素原子的第一电离能随原子序数的增加呈现明显的周期性变化。电离能的大小主要取决于原子的核电荷、半径和电子构型。

在同一周期中电子层数相同,自左向右核电荷增加,原子核对外层电子的吸引力也增加,半径减小,故电离能也随之增大。在同一主族中,从上到下电子层数增加,原子核对外层电子的引力减少,半径增大,电离能也随之减小。除了核电荷和半径因素外,电子构型对电离能的影响也很大。各周期中稀有气体元素的电离能最大,部分原因就是它们的原子具有稳定的 8 电子结构。从图 7-11 中可以看出,在同一周期中,元素的第一电离能从左到右总的趋势是依次增大,但在某些地方出现曲折变化。以第二周期为例,这种曲折出现在硼和氧的次序上,B 在 Be 后,但 B 的电离能反而比 Be 小,O 在 N 后,但 O 的电离能反而比 N 小。这是因为 B 的电子构型为  $2s^2 2p^1$ ,B 失去一个电子后具有  $2s^2 2p^0$  的结构;O 的电子构型为  $2s^2 2p^4$ ,O 失去一个电子后具有  $2s^2 2p^3$  的结构,根据洪特规则,等价轨道全满、半满或全空是比较稳定的结构,故硼和氧失去电子后,分别成为全空( $p^0$ )和半满( $p^3$ )构型,所需的能量较小。从图中还可以看出,副族元素的电离能变化缓慢,而且规律性不明显,因为它们新增加的电子是填入  $(n-1)d$  轨道或  $(n-2)f$  轨道,而最外层基本相同。

表 7-8 元素的第一电离能  $I_1$ (kJ · mol<sup>-1</sup>)

I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII			I B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H																	He
1 310																	2 370
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
519	900											799	1 096	1 401	1 310	1 680	2 080
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
494	736											577	786	1 080	1 000	1 260	1 520
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
418	590	632	661	648	653	716	762	757	736	745	908	577	762	966	941	1 140	1 350
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
402	548	636	669	653	694	699	724	745	803	732	866	556	707	833	870	1 010	1 170
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
376	502	540	531	760	779	762	841	887	866	891	1 010	590	716	703	812	920	1 040
镧系元素																	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yd	Lu			
538	528	523	530	536	543	547	592	564	572	581	589	597	603	524			

注:数据引自 Huheey J E, Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity. 2nd Ed. 和 CRC, Handbook of Chemistry and Physics. 73rd Ed. (1992—1993)。

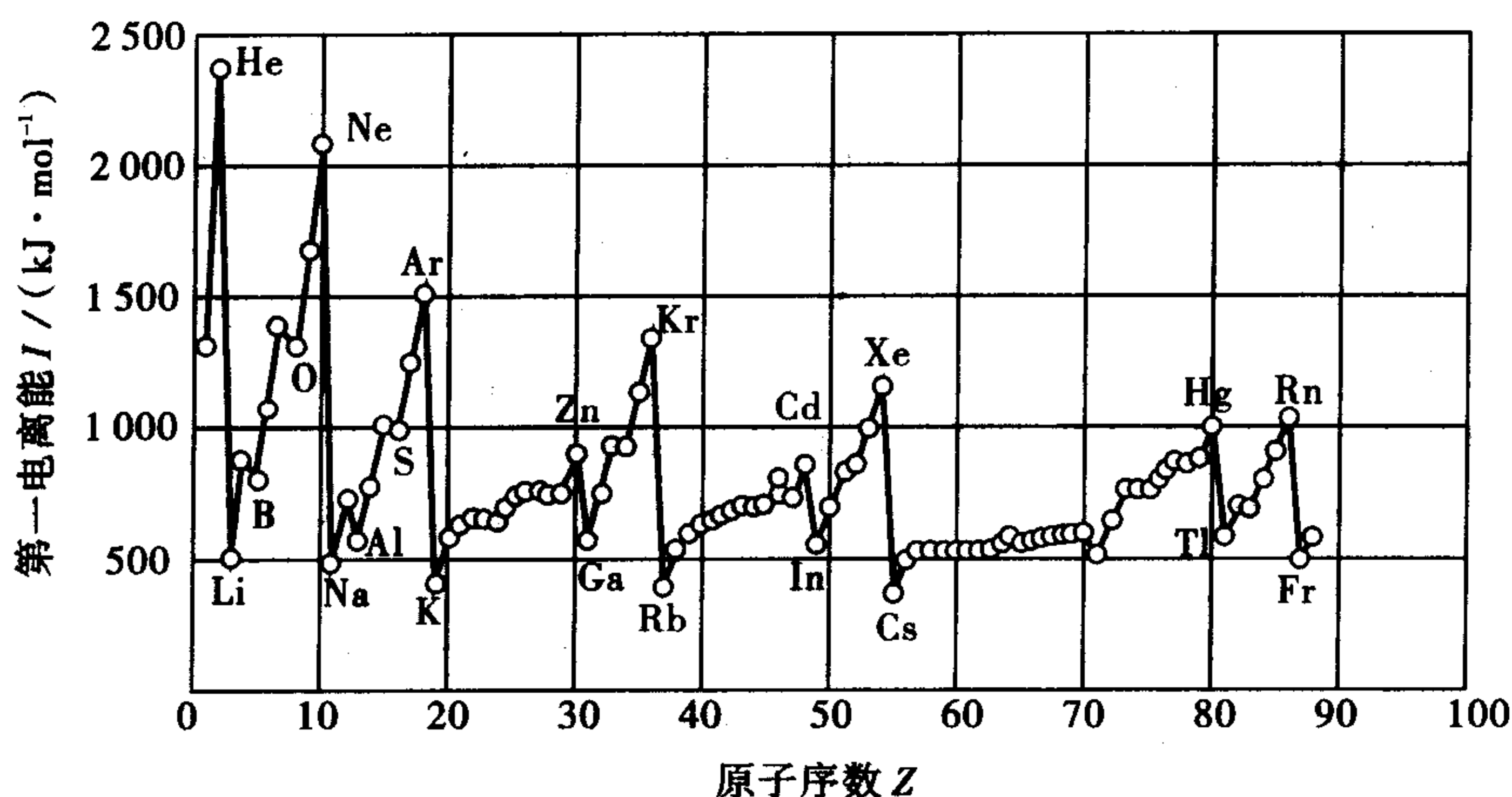


图 7-11 元素第一电离能的周期性变化

元素的第一电离能愈小,表示它愈容易失去电子,该元素的金属性也愈强。因此,元

素第一电离能可用来衡量元素的金属活泼性。此外,电离能还可用于说明元素通常呈现的价态,从表 7-9 可以看出,对于钠、镁和铝,电离能分别在  $I_2$ 、 $I_3$  和  $I_4$  迅速增大,这表明钠、镁和铝分别难以失去第二、第三、第四个电子,故通常呈现的价态分别为 +1、+2 和 +3。由此可见,元素的电离能是元素的重要性质之一。

表 7-9 三种元素的电离能

元素	电离能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )				
	$I_1$	$I_2$	$I_3$	$I_4$	$I_5$
Na	494	45 600	6 940	9 540	13 400
Mg	736	1 450	7 740	10 500	13 600
Al	577	1 820	2 740	11 600	14 800

注:数据引自 MacMillian Chemical and Physical Data(1992)。

### 三、电子亲和能

电子亲和能又称电子亲和势。元素的一个基态的气态原子得到电子形成 -1 价气态负离子时所放出的能量称为该元素的第一电子亲和能,用  $E$  表示。与第一电离能的定义类似,元素也有第一电子亲和能  $E_1$ 、第二电子亲和能  $E_2$ ...因此,上述定义实际上是第一电子亲和能的定义(未标明者均指第一电子亲和能)。元素原子的第一电子亲和能一般都是负值,因为电子落入中性原子的核场里势能降低,体系能量减少。唯稀有气体原子( $ns^2np^6$ )和 II A 族原子( $ns^2$ )最外电子亚层已全充满,要加合一个电子,环境必须对体系做功,亦即体系吸收能量才能实现,所以第一电子亲和能为正值。所有元素原子的第二电子亲和能都为正值,因为阴离子本身是个负电场,对外加电子有排斥作用,要再加合电子时,环境也必须对体系做功。例如



从氧原子变成  $\text{O}^{2-}$  :



目前已知道的元素的电子亲和能数据较少,测定的准确性也较差。

显然,元素的电子亲和能反映了元素的原子得到电子的难易程度。元素原子的第一电子亲和能的代数值愈小,表示元素原子得到电子的倾向愈大,元素的非金属性也愈强。一般来说,电子亲和能的代数值随原子半径的增大而增大,即在同一族中由上向下增大,而在同一周期中由左到右减小。但应该注意的是,VI A 和 VII A 电子亲和能绝对值最大的并不是每族的第一种元素,而是第二种元素。这一反常现象可以解释为:第二周期的氧和氟的原子半径较小,电子密度大,电子间的排斥力强,以致当原子结合 1 个电子形成负离子时,放出的能量较小,而第二种元素硫和氯的半径较大,且同一层中有空的 d 轨道可容纳电子,电子的排斥力小,因此形成负离子时放出的能量最大。

## 四、电负性

有些元素在形成化合物时,既不是完全失去电子,也不是完全得到电子,如  $\text{NH}_3$  中的 N 和 H。因此不能仅仅从电离能来衡量元素的金属性,或从电子亲和能来衡量元素的非金属性,需要把两者结合起来考虑。鲍林在 1932 年引入了电负性的概念。所谓电负性是指元素的原子在分子中吸引电子能力的相对大小,它较全面地反映了元素金属性和非金属性的强弱。

关于电负性标度,鲍林是根据热化学的数据和分子的键能计算出的。电负性  $X$  和键能  $D$  的关系式如下

$$D(A-B) = |D(A-A) \times D(B-B)|^{1/2} + 96.5(X_A - X_B)^2$$

式中:96.5 为换算因子,并指定氟的电负性为 4.0,然后依次求出其他元素的电负性。以溴化氢为例, $\text{H}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HBr}$  的键能分别为

$D(\text{H}-\text{H}) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D(\text{Br}-\text{Br}) = 193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $D(\text{H}-\text{Br}) = 366 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则

$$96.5(X_{\text{Br}} - X_{\text{H}})^2 = 366 - \sqrt{436 \times 193} = 75.92$$

已知  $X_{\text{H}} = 2.1$ , 则  $X_{\text{Br}} = 3.0$ 。

本书主要采用鲍林的电负性数据(表 7-10)。值得注意的是,同一元素处于不同氧化态时,其电负性数值也不同。表中所列的电负性值是指该元素在最稳定的氧化态的电负性值,小数点后取两位,通常可取一位,如 F 取值 4.0, Li 取值 1.0。

表 7-10 鲍林的元素电负性

H 2.18																H 2.18	He —
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne —
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar —
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.8	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr —
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.9	Ru 2.28	Rh 2.2	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.73	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.1	I 2.66	Xe —
Cs 0.79	Ba 0.89	La 1.10	Hf 1.3	Ta 1.5	W 2.36	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.28	Au 2.54	Hg 2.00	Tl 2.04	Pb 2.33	Bi 2.02	Po 2.0	At 2.2	Rn —

注:数据引自 MacMillan Chemical and Physical Data(1992)。

元素的电负性也呈现周期性的变化:同一周期中,从左到右电负性递增;同一主族中,从上到下电负性递减。副族元素电负性没有明显的变化规律。

元素电负性的大小可用以衡量元素的金属性和非金属性的强弱。一般来说,金属元素的电负性在 2.0 以下,非金属元素的电负性在 2.0 以上,但这不是一个严格的界限。电

负性数据和其他键参数结合,可以预计化合物中化学键的类型。

需要说明的是:①电负性是一个相对值,本身没有单位;②自从1932年鲍林提出电负性的概念后,有不少人对这个问题进行探讨,并提出了相应的电负性数据。因此在使用电负性数据时要注意出处,并尽量采用同一套电负性数据。

## 五、元素的氧化值

元素的氧化值与元素原子的价电子数直接相关。

### (一) 主族元素的氧化值

主族元素原子的最外层电子就是它的价电子,能参与成键,因此,主族元素(F、O除外)的最高氧化值等于该原子的价电子总数(亦即族数)。从左到右,随着元素原子核电荷数的递增,主族元素的氧化值呈现周期性的变化。

### (二) 副族元素的氧化值

ⅢB ~ ⅦB族元素原子的价电子就是它的最外层( $ns$ )的 $s$ 亚层和次外层( $n-1$ )的 $d$ 亚层的电子数之和。因此,元素的最高氧化值也等于价电子总数。但是,IB和Ⅷ族元素的氧化值变化不规律;ⅡB族的最高氧化值为+2。

## ◎思考题

1. 氢原子光谱为什么是线状光谱? 谱线的频率有何规律性? 谱线的波长与能级间的能量差有何关系?

2. 如何理解电子的波动性? 电子波和机械波有什么不同?

3. 试区别下列概念。

(1) 连续光谱和线状光谱

(2) 基态原子和激发态原子

(3) 概率和概率密度

(4) 原子轨道和电子云

4. 玻尔的原子轨道和量子力学的轨道概念有何异同?

5. 写出四个量子数的符号、名称、取值条件,并简述它们各表示的意义。

6. 电子层、能级、原子轨道各需要哪些量子数确定? 用合理的量子数表示3d能级、 $3d_{xy}$ 原子轨道、 $3s^1$ 电子。

7. 下列说法是否正确,为什么?

(1) 一个原子中不可能存在两个运动状态完全相同的电子。

(2) 多电子原子轨道的能量和氢原子的原子轨道的能量一样,均由主量子数 $n$ 确定。

(3) H原子的核电荷数与它的有效核电荷数相等。

(4) p轨道的角度分布为“8”形,表明电子沿“8”字形轨道运动。

(5) 元素在周期表中所属的族数就是它的最外层电子数。

(6) 价电子构型为 $ns^1$ 的元素一定是碱金属元素。

- (7) 氟(F)是最活泼的非金属元素,故其电子亲和能最大。
8. 哪些轨道有等价轨道? 它们最多可容纳多少电子?
9. 原子轨道近似能级图中各原子轨道的能量高低顺序是什么?
10. 过渡元素在化学反应中失去电子的顺序和电子填充顺序一致吗?
11. 解释下列事实:根据泡利不相容原理推知每一电子层最多可容纳  $2n^2$  个电子,为什么原子最外层电子数不超过 8 个、次外层不超过 18 个、外数第三层不超过 32 个;各周期所包含的元素数目分别为 2、8、8、18、18、32?
12. 什么是屏蔽效应和钻穿效应? 如何解释能级交错现象?
13. 在周期表中,共有几个周期,几个区,每区各包含哪几个族(说明主族和副族)? 怎么区分主族和副族?
14. 试写出 s、p、d、ds 区元素的价层电子构型。
15. 量子力学中是如何定义原子半径的? 原子半径在周期和族中的递变规律如何?
16. 什么叫电离能、电子亲和能和电负性? 它们在周期中的递变规律以及和元素的金属性、非金属性的关系如何?

### ◎习 题

1. 当氢原子的一个电子从  $n=2$  的能级跃迁到  $n=1$  的能级时,发射光子的波长是 121.6 nm;当电子从  $n=3$  的能级跃迁到  $n=2$  的能级时,发射光子的波长是 656.3 nm。问:

- (1) 哪一个光子的能量大?
- (2) 根据(1)的计算结果,说明原子中电子在各能级上所具有的能量是连续的还是量子化的?

2. 下列各组量子数组合哪些是不合理的? 为什么? (顺序为  $n, l, m$ )

- |       |   |    |       |   |    |
|-------|---|----|-------|---|----|
| (1) 2 | 1 | 0  | (2) 2 | 2 | -1 |
| (3) 3 | 0 | +1 | (4) 2 | 0 | -1 |
| (5) 2 | 3 | +2 | (6) 4 | 3 | +2 |

3. 在下列各组量子数中,填入空缺的量子数。

- (1)  $n = ?$        $l = 2$        $m = 0$        $m_s = -\frac{1}{2}$
- (2)  $n = 2$        $l = ?$        $m = -1$        $m_s = +\frac{1}{2}$
- (3)  $n = 4$        $l = 2$        $m = 0$        $m_s = ?$
- (4)  $n = 2$        $l = 0$        $m = ?$        $m_s = +\frac{1}{2}$

4. 写出下列各轨道的名称。

(1)  $n=2 \quad l=0$                       (2)  $n=3 \quad l=2$

(3)  $n=4 \quad l=1$                       (4)  $n=4 \quad l=3$

5. 氮原子的价电子构型是  $2s^2 2p^3$ , 试用四个量子数分别表示每个电子的状态。

6. 已知某元素原子的电子具有下列四个量子数(顺序为  $n, l, m, m_s$ ), 试排出它们能量高低的顺序。

(1)  $3, 2, +1, +\frac{1}{2}$     (2)  $2, 1, +1, +\frac{1}{2}$     (3)  $2, 1, 0, +\frac{1}{2}$

(4)  $3, 1, -1, +\frac{1}{2}$     (5)  $3, 0, 0, -\frac{1}{2}$     (6)  $2, 0, 0, -\frac{1}{2}$

7. 下列元素基态原子的电子分布各违背了什么原理? 写出改正后的电子分布。

(1)  $1s^2 2s^3$     (2)  $1s^2 2p^3$     (3)  $1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1$

8. 下列电子分布中, 哪种属于基态? 哪种属于激发态? 哪种是错误的?

(1)  $1s^2 2s^1 2p^2$     (2)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3d^1$     (3)  $1s^2 2s^2 2d^1$

(4)  $1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$     (5)  $1s^2 2s^3 2p^1$     (6)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$

9. 试预测:

(1) 114 号元素原子的电子分布? 并指出它将属于哪个周期、哪个族? 可能与哪个已知元素的性质最为相似?

(2) 第七周期最后一种元素的原子序数是多少?

10. 填写下列空白。

原子序数	电子分布式	各层电子数	周期	族	区	金属还是非金属
11						
23						
53						
60						
80						

11. 填写下列空白。

元素	周期	族	最高氧化值	电子分布式	价层电子构型	原子序数
A	3	IIA				
B	6	VII B				
C	4	IVA				
D	5	II B				
E	6	VII A				

12. 已知某副族元素 A 的原子, 电子最后填入 3d 轨道, 最高氧化值为 4; 元素 B 的原子, 电子最后填入 4p 轨道, 最高氧化值为 6。回答下列问题:

- (1) 写出 A、B 元素原子的电子分布式;
- (2) 根据电子分布, 指出它们在周期表中的位置(周期、区、族)。

13. 填充题(填出价层电子分布式及元素名称):

- (1) 第四周期第七个过渡元素是\_\_\_\_\_。
- (2) 第一个出现 5s 亚层的元素是\_\_\_\_\_。
- (3) 4p 亚层填充一半的元素是\_\_\_\_\_。

14. 元素原子的最外层仅有一个电子, 该电子的量子数是  $n=4, l=0, m=0, m_s=+\frac{1}{2}$ , 问:

- (1) 符合上述条件的元素可以有几种? 原子序数各为多少?
- (2) 写出相应元素原子的电子分布式, 并指出它们在周期表中的位置。

15. 第四周期元素, 其原子最外层有 2 个电子, 次外层有 13 个电子, 问:

- (1) 该元素在周期表中属于哪一族?
- (2) 最高氧化值是多少? 是金属还是非金属?
- (3) 其原子失去 4 个电子后, 在副量子数为 2 的轨道内还有多少电子?

16. 第四周期元素原子中, 未成对电子数最多的可达多少个? 分别写出这些电子的量子数。该元素属于哪一区、哪一族、原子序数为多少?

17. 某元素的原子序数小于 36, 当此元素原子失去 3 个电子后, 它的副量子数等于 2 的轨道内电子数恰好半满。

- (1) 写出此元素原子的价层电子分布式;
- (2) 此元素属哪一周、哪一区、哪一族? 元素符号是什么?

18. 设有元素 A、B、C、D、E、G、M, 试按下列所给的条件, 推断它们的元素符号及在周期表中的位置(周期、族), 并写出它们的价层电子构型。

(1) A、B、C 为同一周期的金属元素, 已知 C 有三个电子层, 它们的原子半径在所属周期中为最大, 并且  $A > B > C$ ;

(2) D、E 为非金属元素, 与氢化合生成 HD 和 HE, 在室温时 D 的单质为液体, E 的单质为固体;

(3) G 是所有元素中电负性最大的元素;

(4) M 是金属元素, 它有四个电子层, 它的最高氧化值与氯的最高氧化值相同。

19. 有 A、B、C、D 四种元素, 其价电子数依次为 1、2、6、7, 其电子层数依次减少。已知  $D^-$  的电子层结构与 Ar 原子相同, A 和 B 次外层各有 8 个电子, C 次外层有 18 个电子。试判断这四种元素:

- (1) 原子半径从小到大的顺序;
- (2) 第一电离能由小到大的顺序;
- (3) 电负性由小到大的顺序;
- (4) 金属性由弱到强的顺序。

20. 不参看周期表,试推测下列每一对原子中哪一个原子具有较大的原子半径、哪一个原子具有较高的第一电离能和较大的电负性?

- (1) 19 号和 29 号                      (2) 37 号和 55 号
- (3) 37 号和 38 号                      (4) 15 号和 32 号

21. I A 族和 I B 族最外层电子数虽然都是 1,但它们的金属性强弱却不相同,为什么?

22. 已知  $\text{SF}_6$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{XeF}_4$  和  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  存在,问下列每对物质中哪一个更可能存在? 为什么?

- (1)  $\text{OF}_6$  和  $\text{TeF}_6$                       (2)  $\text{NCl}_5$  和  $\text{AsCl}_5$
- (3)  $\text{Na}_2\text{SiCl}_6$  和  $\text{Na}_2\text{GeF}_6$                       (4)  $\text{RnF}_4$  和  $\text{NeF}_4$

## 第八章 化学键和分子结构

### ◎学习要点

1. 化学键:分子或晶体中直接相邻的原子或离子间的强烈相互作用称为化学键。

2. 离子键的形成本质和离子的三个特征。

3. 现代价键理论:①基本要点和形成本质;②共价键的特征 具有方向性和饱和性;③共价键的类型 按原子轨道重叠部分的对称性可分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键;④配位共价键的概念与形成条件;⑤共价键的极性 根据成键两原子电负性的相对大小,共价键分为非极性共价键和极性共价键。电负性差值越大,键的极性就越大。

4. 杂化轨道理论:①基本要点和s-p杂化轨道的类型与分子的几何构型;②不等性 $sp^3$ 杂化( $NH_3$ 和 $H_2O$ 的结构)。

5. 价电子对互斥理论要点:多原子分子或离子的空间构型取决于中心原子周围的价层电子对数,价层电子对是指 $\sigma$ 成键电子对和非键的孤电子对。

6. 分子轨道理论:①基本要点;②成键轨道和反键轨道;③分子轨道的能级及其应用。

7. 分子的极性与变形性:①正负电荷中心不重合的分子称为极性分子,分子极性大小以分子的偶极距( $\mu = q \cdot d$ )的大小来量度, $\mu = 0$ 的则为非极性分子;②分子变形性的大小用极化率( $\alpha$ )来衡量。

8. 分子间力的分类及对物质性质的影响。

(1)分子间力的分类。取向力:仅存在于极性分子之间;诱导力:存在于极性分子之间或极性分子与非极性分子之间;色散力:存在于所有分子之间。

一般情况下,色散力 $\gg$ 取向力 $>$ 诱导力

(2)分子间力对物质性质的影响。结构相似的同系列物质的分子间力越大,物质的熔、沸点越高,硬度越大。溶质和溶剂分子间的分子间力愈大,互溶度也愈大。

9. 氢键对物质性质的影响:①分子间形成氢键,物质的熔、沸点升高,分子内形成氢键,物质的熔、沸点降低;②溶质与溶剂分子间形成氢键,互溶度增大;③分子间有氢键的液体,一般黏度较大,分子易缔合。

化学上把分子或晶体中直接相邻的原子或离子间的强烈相互作用称为化学键。分子中的原子是按照一定的规律通过化学键结合成整体的,使分子在空间呈现出一定的几何构型。此外,在分子之间还普遍存在一种较弱的相互作用力,即分子间力(或范德华力),有时分子间或分子内的某些基团间还可能形成氢键。

物质的化学性质不仅与原子结构有关,还与物质的分子结构或晶体结构有关。合成化学、催化化学、配位化学等近代化学的重要分支,以及目前结构化学与计算机技术相结合提出的“分子设计”等问题都涉及到对共价键的研究。因此弄清共价键的本质,探索分子的内部结构,对于了解物质的性质和变化的规律,对指导设计并合成有关化合物具有重要意义。

本章将在原子结构的基础上,着重讨论有关共价键的理论以及分子结构,分子间力和氢键等基本知识。

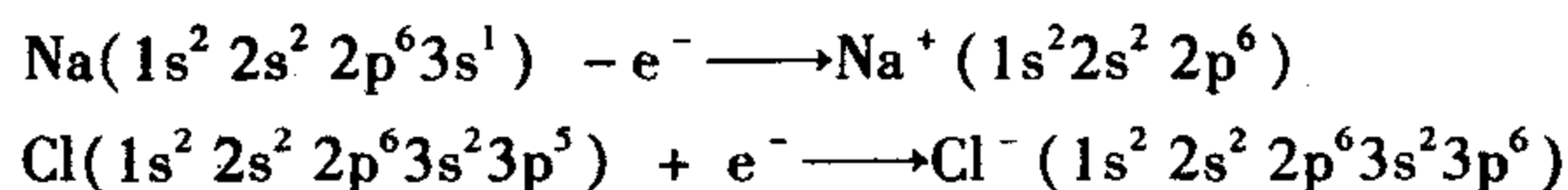
## 第一节 离子键

### 一、离子键的形成和特征

#### (一) 离子键的形成

当电负性较小的活泼金属元素的原子与电负性较大的活泼非金属元素的原子相互接近时,金属原子失去最外层电子形成带正电荷的阳离子,而非金属原子得到电子形成带负电荷的阴离子。阳、阴离子之间除了静电相互吸引外,还存在电子与电子、原子核与原子核之间的相互排斥作用。当阳、阴离子接近到一定距离时,吸引作用和排斥作用达到了平衡,系统的能量降到最低,阳、阴离子之间就形成了稳定的化学键。这种阳、阴离子间通过静电作用所形成的化学键称为离子键。

以 NaCl 为例,离子键的形成过程可简单表示如下



#### (二) 离子键的本质和特征

从离子键形成过程中可以看出,离子键的本质是静电作用力。

在离子键的模型中,可以近似地将正、负电荷的分布看成是球形对称的。根据库仑定律,两种相反电荷  $q^+$  和  $q^-$  的离子间的静电作用力  $F$  与离子电荷的乘积成正比,而与离子间距离  $R$  的平方成反比。

$$F = q^+ \cdot q^- / R^2 \quad (8-1)$$

由此可见,当离子电荷越大,离子间的距离越小(在一定的范围内),则离子间的引力越强。

离子键的特征是没有方向性和没有饱和性。

由于离子的电荷分布是球形对称的,它在空间各个方向与带相反电荷的离子的静电作用都是相同的,因此阴、阳离子可以从各个方向相互接近而形成离子键,所以离子键是

没有方向性的。

没有饱和性是指只要空间条件允许,每一个离子可以吸引尽可能多的带相反电荷的离子。当然,这并不意味着一个离子周围排列的带相反电荷离子的数目可以是任意的。实际上,在离子晶体中,每一个离子周围排列的相反电荷离子的数目都是固定的。例如,在 NaCl 晶体中,每个  $\text{Na}^+$  周围有 6 个  $\text{Cl}^-$ ,每个  $\text{Cl}^-$  周围也有 6 个  $\text{Na}^+$ 。这是由正、负离子半径的大小、电荷的多少等因素决定的,并不意味着  $\text{Na}^+$  周围只吸引了 6 个  $\text{Cl}^-$  后电场就饱和了,因为在距离稍远的地方还有其他  $\text{Cl}^-$ ,只不过静电引力随距离的增大而减弱。

形成离子键的必要条件是相互化合的元素原子间的电负性差足够大。元素的电负性差越大,所形成的离子键越强,化学键中离子键成分就越大。一般来说,当两种元素的电负性差大于 1.7 时,它们之间形成离子键;当两种元素的电负性差小于 1.7 时,它们之间主要形成共价键。

## 二、离子的特征

离子的电荷、电子构型和离子半径是离子的三个重要特征,也是影响离子键强度的重要因素。

### (一) 离子的电荷

离子电荷的多少直接影响着离子键的强弱。一般来说,阴、阳离子所带的电荷越高,离子键的强度越大,化合物越稳定,其晶体的熔点就高,如碱土金属氯化物的熔点高于碱金属氯化物的熔点。离子的电荷不仅影响离子化合物的物理性质如熔点、沸点、颜色、溶解度等,而且影响离子化合物的化学性质,如  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$  的相应化合物的性质就不同。

### (二) 离子半径

与原子半径一样,离子半径也没有明确含义,因为一方面电子云集中在原子核周围,同时又几乎分散在整个核外空间。离子间的距离是用相邻两个离子的核间距来衡量的,也就是指正、负离子间的静电吸引作用,它们核外电子之间以及原子核之间的排斥作用达到平衡时,正、负离子间保持的平衡距离,用  $d$  表示。如果把正、负离子近似看成是两个相互接触的球体,如图 8-1 所示,核间距  $d$  可以看成是两个离子半径  $r_+$  和  $r_-$  之和,即

$$d = r_+ + r_- \quad (8-2)$$

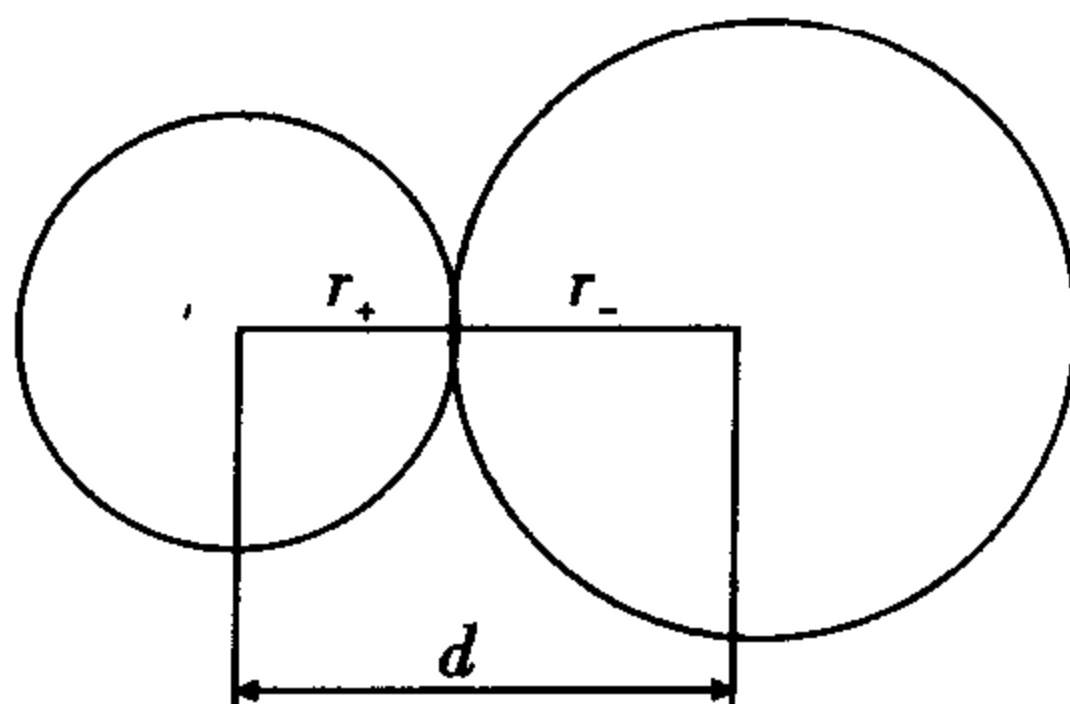


图 8-1 核间距等于正负离子半径之和

核间距  $d$  可以用 X 射线衍射法测定,如果已知一个离子的半径,就可求出另一个离

子的半径。但实际上核外电子没有固定的运动轨道,如何划分离子半径非常复杂。按照把正、负离子近似看成是两个相互接触的球体的假设,离子半径是指离子晶体中正、负离子的接触半径。

推算离子半径的方法很多。1926年,哥西米德(Goldschmidt)用光学法测得 $\text{F}^-$ 半径为133 pm, $\text{O}^{2-}$ 半径为132 pm,以此为标准推出80多种离子的半径。1927年,鲍林(Pauling)从核电荷数和屏蔽常数出发,也推算出一套离子半径。一些常见离子的Pauling半径见表8-1。

表8-1 常见离子的Pauling半径

离子	半径/pm	离子	半径/pm	离子	半径/pm
$\text{Li}^+$	68	$\text{Cr}^{3+}$	64	$\text{Hg}^{2+}$	110
$\text{Na}^+$	95	$\text{Mn}^{2+}$	80	$\text{Al}^{3+}$	50
$\text{K}^+$	133	$\text{Fe}^{2+}$	76	$\text{Sn}^{2+}$	102
$\text{Rb}^+$	148	$\text{Fe}^{3+}$	64	$\text{Sn}^{4+}$	71
$\text{Cs}^+$	169	$\text{Co}^{2+}$	74	$\text{Pb}^{2+}$	120
$\text{Be}^{2+}$	31	$\text{Ni}^{2+}$	72	$\text{O}^{2-}$	140
$\text{Mg}^{2+}$	65	$\text{Cu}^+$	96	$\text{S}^{2-}$	184
$\text{Ca}^{2+}$	99	$\text{Cu}^{2+}$	72	$\text{F}^-$	136
$\text{Sr}^{2+}$	113	$\text{Ag}^+$	126	$\text{Cl}^-$	181
$\text{Ba}^{2+}$	135	$\text{Zn}^{2+}$	74	$\text{Br}^-$	196
$\text{Ti}^{4+}$	68	$\text{Cd}^{2+}$	97	$\text{I}^-$	216

离子半径具有如下规律。

1. 同一元素的阴离子半径大于它的原子半径,而阳离子半径小于它的原子半径,阳离子电荷越高,半径越小。阳离子的半径一般较小,阴离子的半径一般较大。

2. 在周期表中,同一主族自上而下,具有相同电荷数的离子的半径依次增大。而在同一周期,阳离子的电荷数越高,半径越小;阴离子的电荷数越高,半径越大。

离子半径是离子的重要特征之一,也是决定离子间吸引力的重要因素,对离子型化合物的性质有很大影响,离子半径越小,离子间吸引力就越大,离子化合物的熔点、沸点就越高。离子化合物的其他性质如溶解度等都与离子半径的大小密切相关。

### (三) 离子的电子构型

对简单阴离子来说,通常具有稳定的8电子构型。如 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等的最外层都是稳定的稀有气体电子构型( $ns^2np^6$ ),即8电子构型。但阳离子的电子构型比较复杂,除8电子构型外,还有其他多种构型。

1. 2电子构型 离子外层电子构型为 $1s^2$ ,如 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Be}^{2+}$ 等。

2. 8电子构型 离子的最外层电子构型为 $ns^2np^6$ ,如 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等。

3. 18 电子构型 离子的最外层电子构型为  $ns^2np^6nd^{10}$ , 如  $Ag^+$ 、 $Zn^{2+}$  等。

4. 18+2 电子构型 离子的次外电子层有 18 个电子, 最外电子层有 2 个电子, 电子构型为  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^2$ , 如  $Sn^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Bi^{3+}$  等。

5. 9~17 电子构型 离子的最外电子层有 9~17 个电子, 外层电子构型为  $ns^2np^6nd^{1\sim9}$ , 如  $Fe^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$  等。

离子的电子构型与离子键的强度有关, 对离子化合物的性质有影响, 这方面的内容将在离子极化一节中介绍。

## 第二节 现代价键理论

离子键理论能够很好地解释许多离子化合物的形成和性质, 但它不能说明由同种元素的原子组成的单质分子的形成, 也不能说明由电负性相近元素的原子也能形成稳定的分子。

1916 年, 美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 提出了早期的共价键理论, 认为这类原子之间是通过共用电子对结合成键的。该理论初步揭示了共价键与离子键的区别, 但无法阐述共价键的本质。1927 年, 海特勒 (W. Heitler) 和伦敦 (F. London) 用量子力学处理  $H_2$  结构, 才从理论上初步阐明了共价键的本质。后经鲍林 (L. Pauling) 等人发展建立了现代价键理论 (valence bond theory, VB), 也称为电子配对法 (VB 法)。

### 一、共价键的形成与本质

海特勒和伦敦用量子力学处理氢分子的形成过程中, 得到了氢分子的能量  $E$  和两个 H 原子核间距  $R$  之间的关系曲线。如图 8-2 所示。

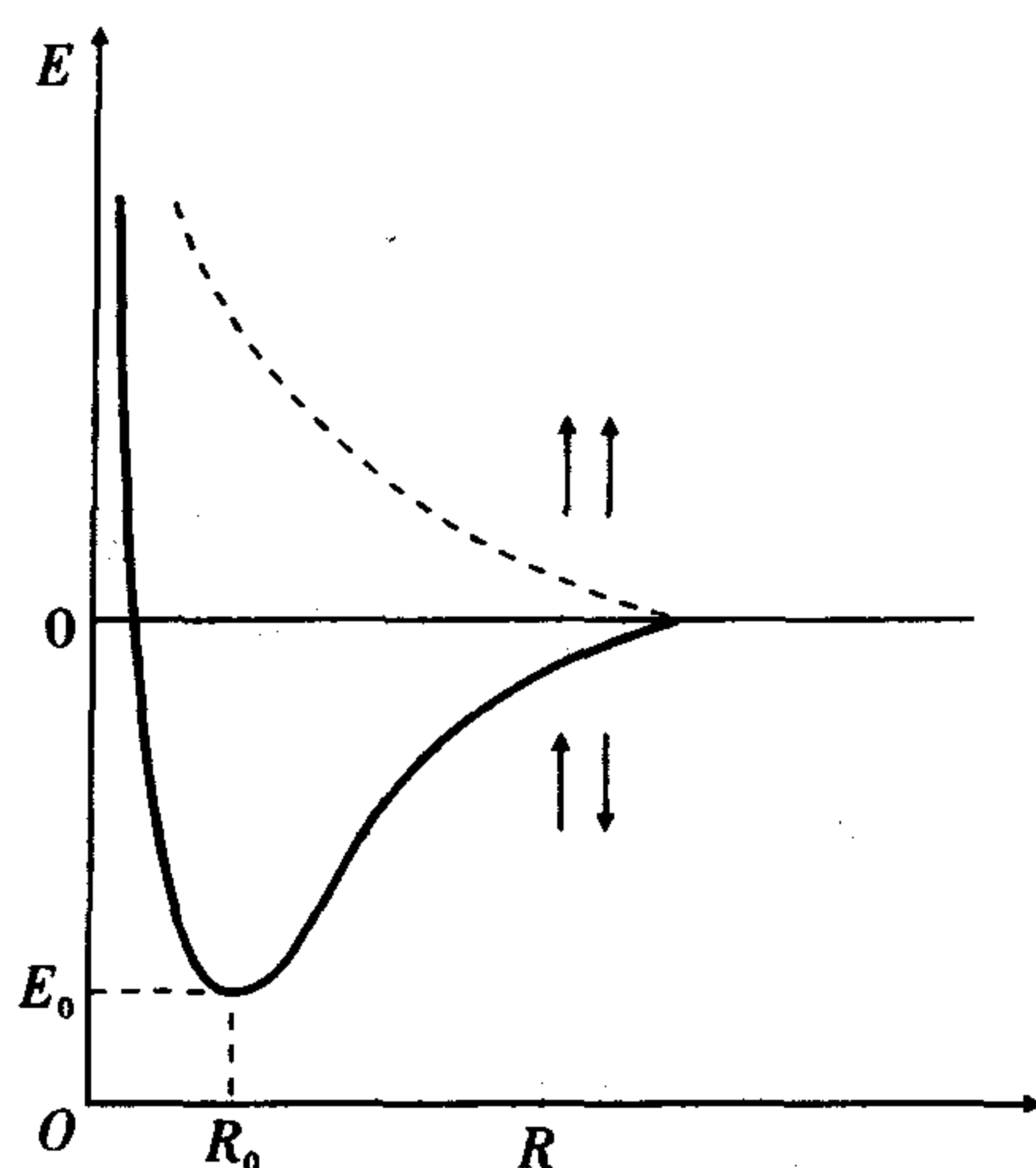


图 8-2  $H_2$  分子的能量与核间距的关系

如果两个氢原子的电子自旋相反, 当它们相互接近时, 随着核间距的减小, 两个氢原

子的  $1s$  轨道发生重叠,核间形成一个电子概率密度较大的区域,见图 8-3(a),既降低了两个原子核间的正电排斥,又增加了两个原子核对核间电子概率密度较大区域的吸引,系统能量逐渐降低;当核间距减小到平衡距离  $R_0$  时,能量降低到最低值( $E_0$ ),两个氢原子在平衡距离  $R_0$  时,形成了稳定的氢分子,称  $H_2$  分子的基态。如果两个  $H$  原子核再靠近,原子核间斥力增大,使体系的能量迅速升高。

如果两个氢原子的电子自旋相同,当它们相互接近时,随着核间距的减小,两个原子轨道异号叠加,见图 8-3(b),两核间电子出现的概率密度降低,增大了两个原子核的排斥力,使系统能量升高,且比两个单独存在的氢原子能量高,不能形成稳定的氢分子,这种状态称为  $H_2$  分子的排斥态。

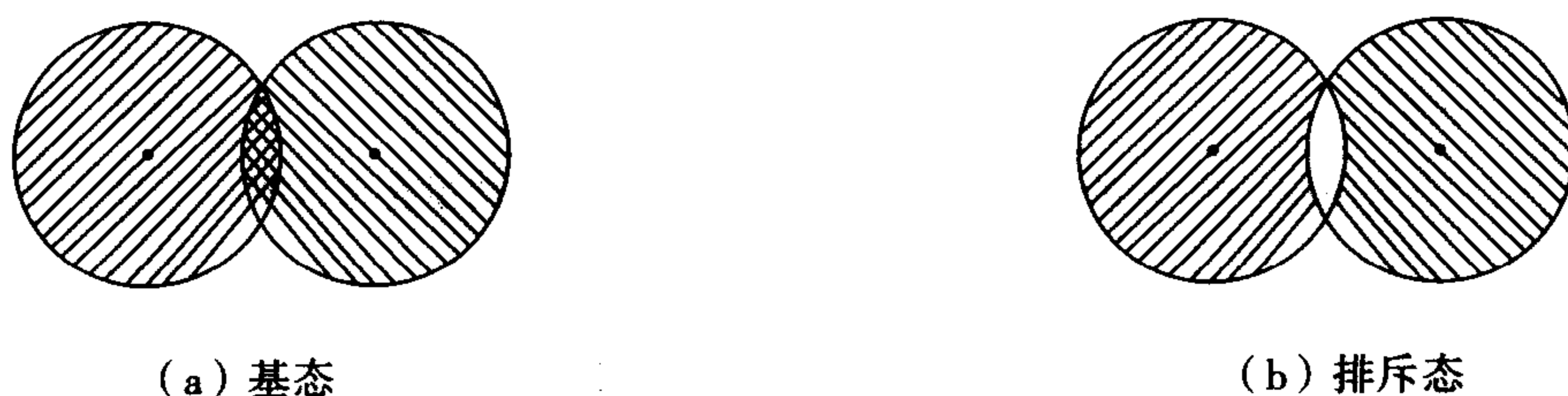


图 8-3 两个氢原子相互接近时原子轨道重叠示意图

## 二、价键理论的基本要点

1. 两原子接近时,各提供自旋方向相反的电子进行配对,形成共价键。如果成键两原子各有一个自旋反向的未成对电子,则可互相配对,形成稳定的共价单键。如果各有 2 个或 3 个自旋反向的未成对电子,则自旋相反者可以两两配对,形成共价双键或叁键。

2. 原子轨道叠加时,成键电子的原子轨道重叠越多,两核间电子概率密度就越大,形成的共价键就越牢固。因此,共价键将尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成,这就是原子轨道最大重叠原理。

## 三、共价键的特征

共价键的两个基本要点,决定了共价键具有两种特性,即饱和性和方向性。

1. 共价键的饱和性 根据价键理论要点(1)可知,在形成共价键时,几个未成对电子只能和几个自旋相反的单电子配对成键。例如,氢原子只有 1 个未成对电子( $1s^1$ ),它只能与另一个氢原子自旋相反的电子配对后形成  $H_2$ ,  $H_2$  则不能再与第三个原子的单电子配对;又如氮原子有三个未成对( $2p^3$ )的电子,它和氢结合时,只能同 3 个氢原子的  $1s$  电子配对形成三个共价单键,结合为  $NH_3$  分子。

2. 共价键的方向性 根据最大重叠原理可推知,成键电子的原子轨道总是尽可能地沿着原子轨道最大重叠的方向成键。除了  $s$  轨道呈球形对称无方向性外, $p$ 、 $d$ 、 $f$  轨道在空间都有一定的伸展方向,在形成共价键时,除  $s$  轨道与  $s$  轨道的重叠没有方向性外, $p$ 、 $d$ 、 $f$  原子轨道只有沿着一定的方向才能发生最大程度的重叠。例如,当  $H$  的  $1s$  轨道与  $Cl$  的

$3p_x$  轨道发生重叠形成 HCl 时, H 的  $1s$  轨道只有沿着  $x$  轴才能与 Cl 的  $3p_x$  轨道发生最大程度的重叠, 形成稳定的共价键, 见图 8-4(a); 而沿其他方向相互接近, 则原子轨道不能重叠, 见图 8-4(b), 或重叠很少, 见图 8-4(c), 不能形成稳定的共价键。

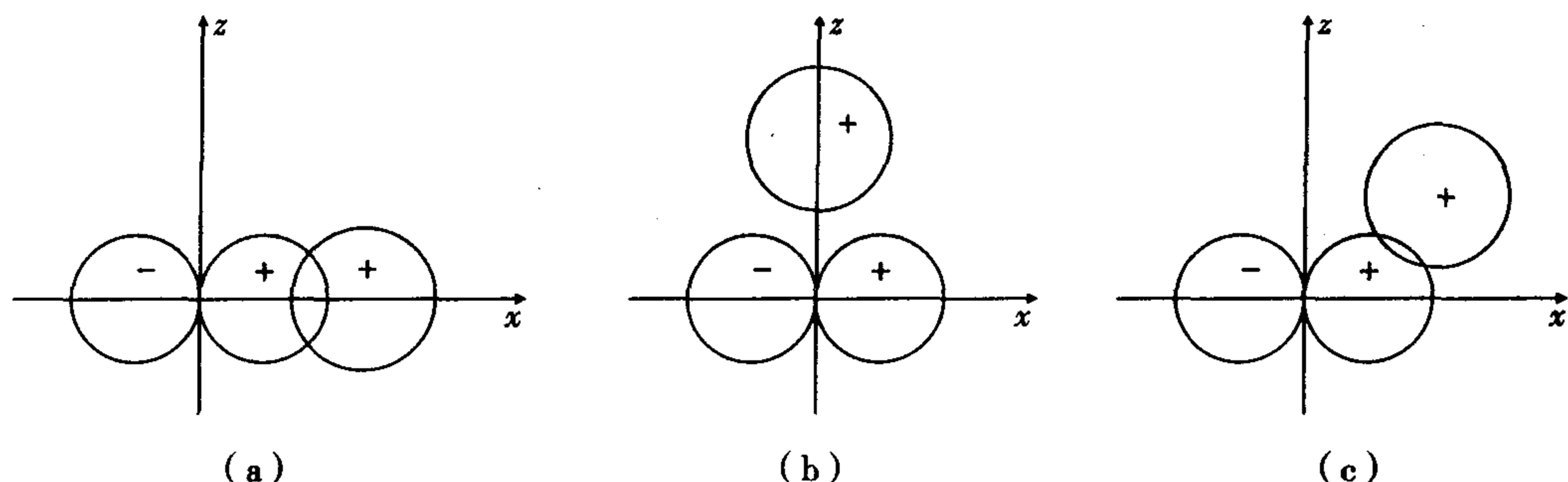


图 8-4 H 的  $1s$  轨道与 Cl 的  $3p_x$  轨道三种方向重叠示意图

#### 四、共价键的类型

按原子轨道重叠方式的不同, 共价键可以分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键两种类型。

##### (一) $\sigma$ 键

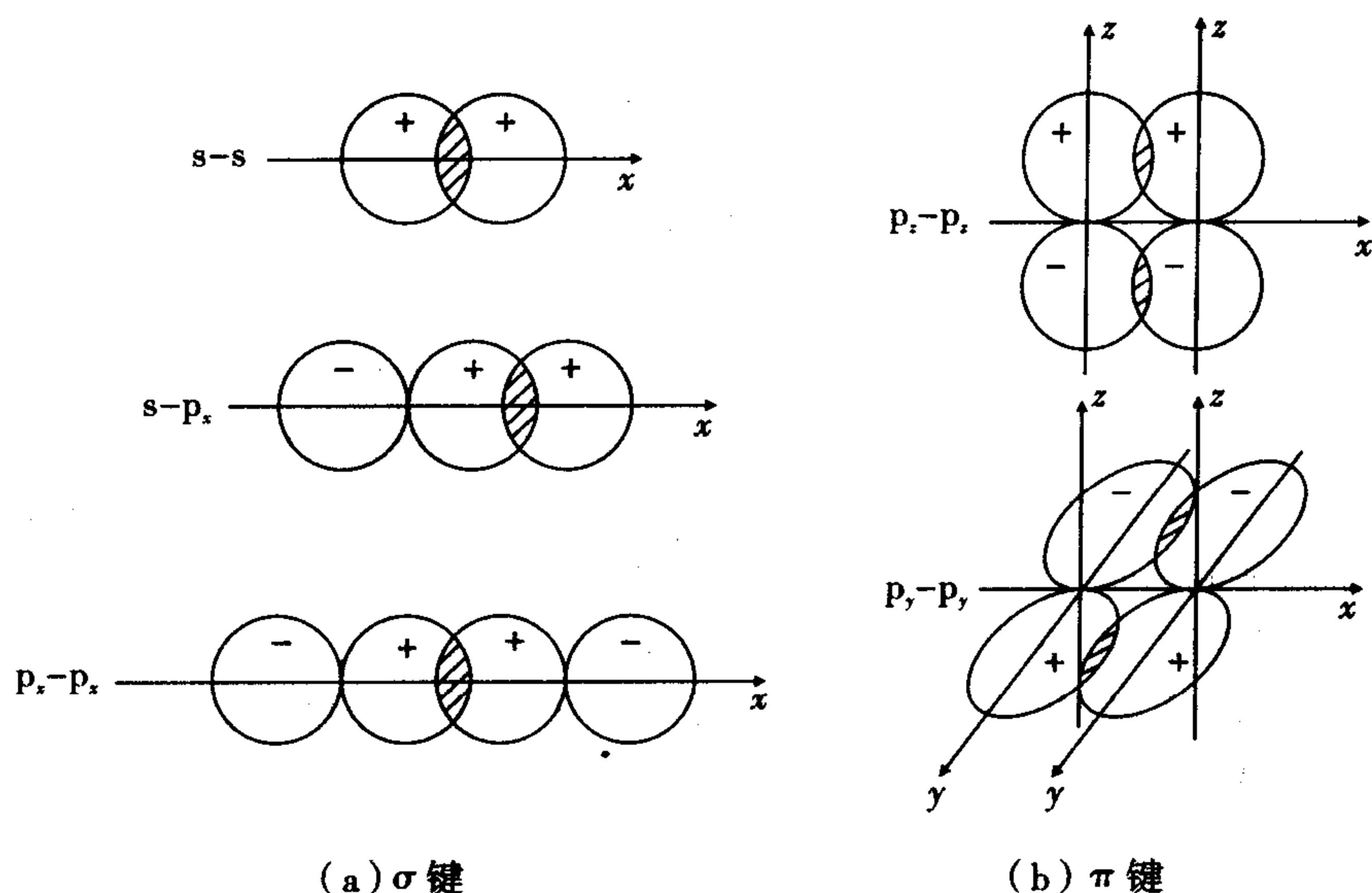
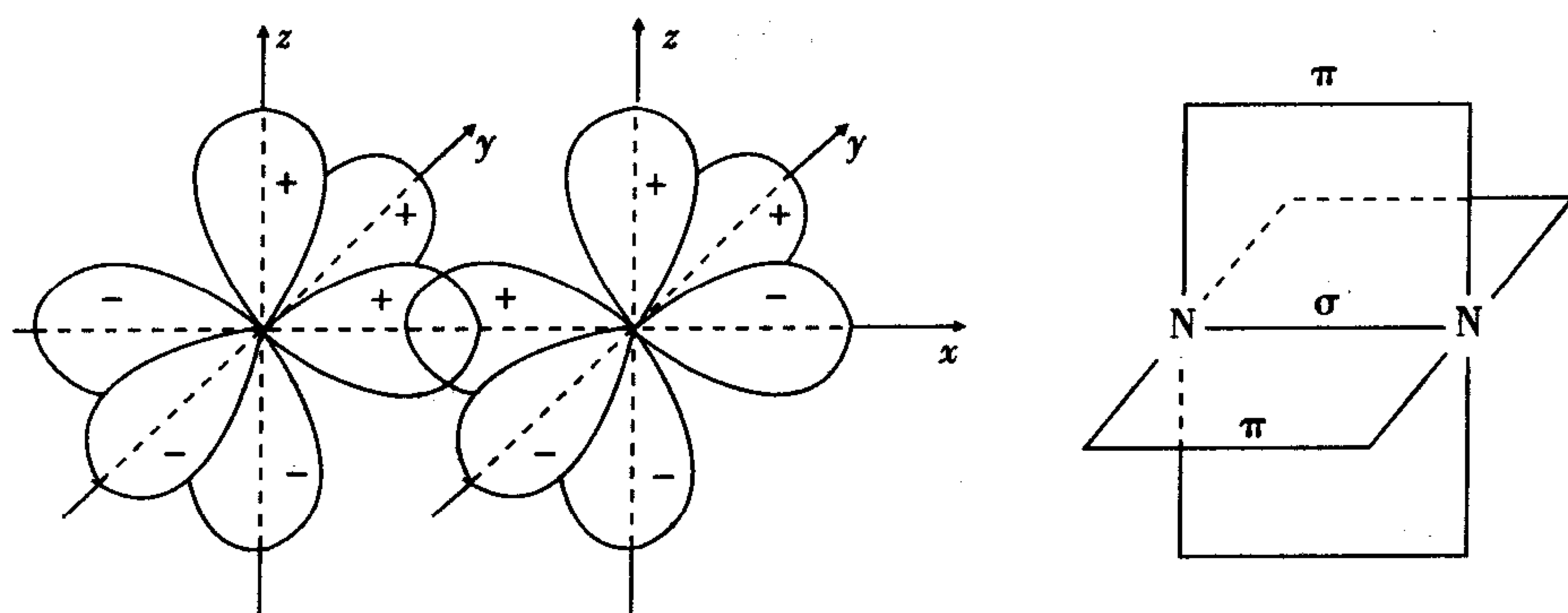
原子轨道沿键轴(两原子核间连线)方向以“头碰头”方式重叠所形成的共价键称为  $\sigma$  键。形成  $\sigma$  键时, 原子轨道的重叠部分对于键轴呈圆柱形对称, 沿键轴方向旋转任意角度, 轨道的形状和符号均不改变。由于形成  $\sigma$  键时成键原子轨道沿键轴方向重叠, 达到了最大程度的重叠, 所以  $\sigma$  键的键能大, 稳定性高。若以  $x$  轴作为键轴,  $s-s$  轨道重叠(如  $H_2$  分子中的键)、 $s-p_x$  轨道重叠(如 HCl 分子中的键)、 $p_x-p_x$  轨道重叠(如  $Cl_2$  分子中的键)等都是  $\sigma$  键, 如图 8-5(a) 所示。

##### (二) $\pi$ 键

原子轨道垂直于键轴以“肩并肩”方式重叠所形成的化学键称为  $\pi$  键。形成  $\pi$  键时, 原子轨道的重叠部分对等地分布在包括键轴在内的平面上、下两侧, 形状相同, 符号相反, 呈镜面反对称, 如图 8-5(b) 所示。

从原子轨道重叠程度来看,  $\pi$  键的重叠程度要比  $\sigma$  键的重叠程度小, 因此  $\pi$  键的键能要小于  $\sigma$  键的键能, 所以,  $\pi$  键的稳定性低于  $\sigma$  键,  $\pi$  键电子比  $\sigma$  键电子活泼, 是化学反应的积极参与者。

当两个原子形成共价单键时, 原子轨道总是沿键轴方向达到最大程度的重叠, 所以单键都是  $\sigma$  键; 形成共价双键时, 有一个  $\sigma$  键和一个  $\pi$  键; 形成共价叁键时, 有一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键。例如, 基态 N 的外层电子构型为  $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ , 有 3 个未成对电子, 当两个 N 沿  $x$  轴接近时, 一个 N 的  $p_x$  轨道与另一个 N 的  $p_x$  轨道头碰头重叠, 形成一个  $\sigma$  键, 而两个 N 垂直于  $p_x$  轨道的  $p_y$  轨道和  $p_z$  轨道只能垂直于键轴( $x$  轴)肩并肩重叠, 形成两个互相垂直的  $p_y-p_y$ ,  $p_z-p_z$   $\pi$  键, 如图 8-6 所示。

图 8-5  $\sigma$  键和  $\pi$  键示意图图 8-6  $N_2$  分子形成示意图

### 五、配位共价键

前面所讨论的共价键的共用电子对都是由成键的两个原子各提供一个电子组成的,称为正常共价键。此外,还有一类共价键,其共用电子对完全是由一个成键原子单独提供的。这种由一个原子单独提供共用电子对而形成的共价键称为配位共价键,简称配位键。配位键用箭号“ $\rightarrow$ ”表示,箭头方向由电子对给予体指向电子对接受体,以区别于正常共价键。例如,在 CO 分子中,碳原子的两个未成对的 2p 电子可与 O 原子的两个未成对的 2p 电子形成两个共价键,除此之外, O 原子的一对已成对电子还可与 C 原子的一个空的 2p 轨道形成一个配位键,其结构式可写为:  $C \equiv O$ 。

由此可见,形成配位键必须具备两个条件:①一个原子的价电子层有孤对电子(即未共用的电子对);②另一个原子的价电子层有可接受孤电子对的空轨道。只要具备条件,分子内、分子间以及分子与离子间都有可能形成配位键。

应该指出的是,正常共价键与配位键的差别仅仅表现在化学键的形成过程中,虽然共用电子对的提供方式不同,但在形成化学键后,两者是没有差别的。

## 六、键的极性

在共价键中,根据成键两原子吸引电子能力的相对大小,即两原子电负性差值的大小,可把共价键分为非极性共价键和极性共价键。同种原子形成的共价键,原子双方吸引电子的本领(即电负性)相同,共用电子对均匀地出现在两个原子之间,这种共价键称为非极性共价键。例如, $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 等双原子分子及金刚石、晶体硅中的共价键都是非极性共价键。在化合物分子中,不同原子间形成的共价键,由于不同原子吸引电子的本领(即电负性)不一样,使共用电子对偏向电负性较大的原子,这种共价键称为极性共价键。例如,在  $\text{HCl}$  中,由于  $\text{Cl}$  吸引共用电子对的能力较强,共用电子对偏向于  $\text{Cl}$ ,因此  $\text{H}-\text{Cl}$  键是极性共价键。

电负性差越大,共价键的极性就越大。离子键和共价键是有本质差别的,然而如果从键的极性考虑,离子键和共价键没有本质的区别。离子键是极性键的一个极端,电负性差值很大,非极性共价键是另一个极端,电负性差值为零,在两者之间存在着一系列不同极性的极性共价键。

## 七、共价键参数

共价键参数是表征共价键性质的物理量,常见的共价键参数有键能、键长、键角和键的极性等。

### (一) 键能( $E_b$ )

键能是衡量化学键强弱的物理量,不同类型的化学键有不同的键能,本节仅讨论共价键的键能。在标准状态下,使单位物质的量(如 1 mol)的气态分子  $\text{A}-\text{B}(\text{g})$  解离成气态原子  $\text{A}$  和原子  $\text{B}$  所需要的能量,称为键解离能,用符号  $E_d$  表示。对于双原子分子来说,键能就是键解离能,用符号  $E_b$  表示。例如



对于多原子分子来说,要断裂其中的键成为单个原子,需要多次离解,因此解离能不等于键能,例如, $\text{NH}_3$  分子中有 3 个等同的  $\text{N}-\text{H}$  键,但每个  $\text{N}-\text{H}$  键的解离能是不相同的。



$\text{NH}_3$  分子中  $\text{N}-\text{H}$  键的键能就是三个等同  $\text{N}-\text{H}$  键的平均解离能,即

$$\begin{aligned} E_b(\text{N}-\text{H}) &= \frac{E_{d,1}(\text{N}-\text{H}) + E_{d,2}(\text{N}-\text{H}) + E_{d,3}(\text{N}-\text{H})}{3} \\ &= \frac{427 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 375 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 356 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{3} \\ &= 386 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

通常共价键的键能指的是平均键能,一般键能越大,表明键愈牢固,由该键构成的分子也就越稳定。

(二) 键长( $L$ )

分子中两个成键原子核间的平衡距离称为键长。用量子力学近似方法可以求算键长,实际上对于复杂分子往往是通过光谱或衍射等实验方法测定键长。表 8-2 列出了一些化学键的键长和键能数据。

表 8-2 一些化学键的键长和键能数据

共价键	键长/pm	键能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	共价键	键长/pm	键能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
H—H	76	436.36	Cl—Cl	198.8	239.7
H—F	91.8	570	Br—Br	228.4	190.16
H—Cl	127.4	431.2	I—I	266.6	148.95
H—Br	140.8	362.3	C—C	154	345
H—I	160.8	294.6	C=C	134	602
F—F	141.8	154.8	C $\equiv$ C	120	835.1

从表 8-2 数据可见, H—F、H—Cl、H—Br、H—I 键长依次递增,表明核间距增大,即键的强度减弱。因而从 H—F 到 H—I,分子的热稳定性逐渐减小,另外,碳原子间形成单键、双键、叁键的键长逐渐缩短,键的强度渐增,愈加稳定。键长和键能虽可判别化学键的强弱,但要反映分子的几何形状尚需键角这个参数。

(三) 键角( $\theta$ )

在多原子分子中,键与键之间的夹角称为键角。键角的数据可通过光谱和衍射实验测得。键角和键长是表征分子的几何构型的重要参数,如果已知分子中共价键的键长和键角,那么分子的几何构型也就确定了。例如,  $\text{NH}_3$  中 N—H 键的键角为  $107^\circ 18'$ , N—H 键的键长为 101.9 pm,因此  $\text{NH}_3$  的几何构型为三角锥形。

## 第三节 杂化轨道理论

价键理论成功地解释了共价键的本质和特性,可以说明一些简单分子的内部结构,但在阐明多原子分子的几何构型时遇到困难。例如,对  $\text{CH}_4$  分子来说,根据价键理论, C 原子只有 2 个未成对的电子,只能形成 2 个共价键,而且键角应该是大约  $90^\circ$ 。如果考虑将 C 原子的一个 2s 电子激发到 2p 轨道上去,则有 4 个成单电子(1 个 s 电子和 3 个 p 电子),它可与 4 个 H 原子的 1s 电子配对形成 4 个 C—H 键。由于 C 原子的 2s 电子与 2p 电子的能量是不同的,那么这 4 个 C—H 键应当不是等同的,这种推论显然与  $\text{CH}_4$  的几何构型是正四面体这一事实不符。为了解释多原子分子的几何构型,鲍林(L. Pauling)和斯莱特(J. C. Slater)在 1931 年提出了杂化轨道理论。

## 一、轨道杂化理论的基本要点

1. 某原子在成键时,在键合原子的作用下,同一原子中不同类型能量相近的原子轨道

可能改变原有的状态,混杂起来并重新组合成一组有利于成键的新轨道(即杂化轨道)。这一过程称为原子轨道的杂化,简称杂化。

2. 同一原子中能量相近的  $n$  个原子轨道,组合后只能得到  $n$  个杂化轨道。例如,同一原子的一个  $ns$  轨道和一个  $np_x$  轨道,只能杂化成两个  $sp$  杂化轨道。这两个杂化轨道的形成过程如图 8-7 所示。

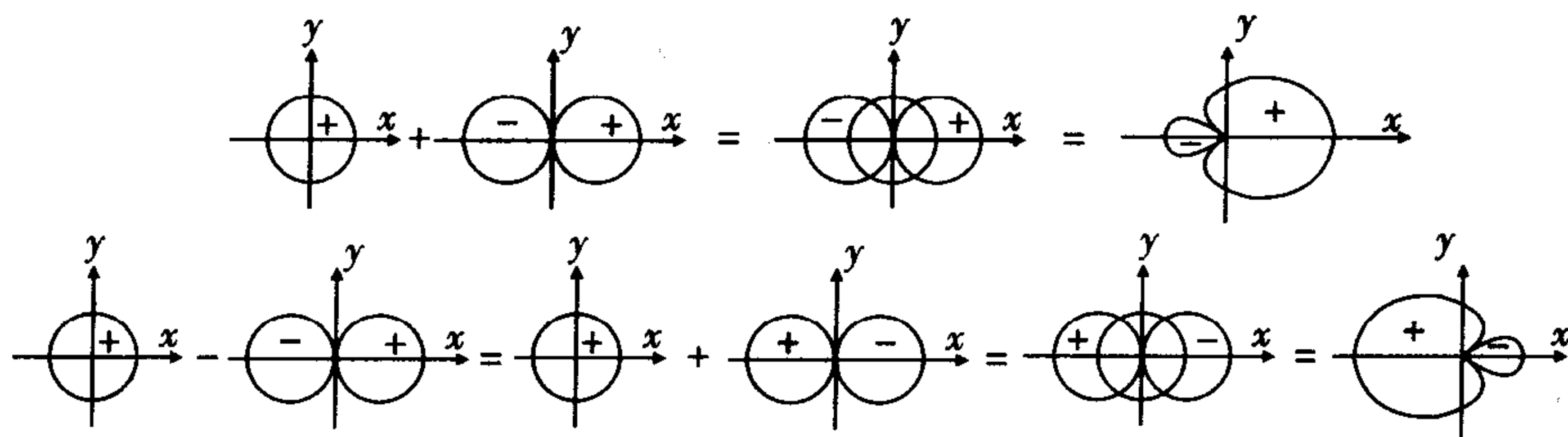


图 8-7  $sp$  杂化轨道的形成示意图

如果把这两个  $sp$  杂化轨道图形合绘到一起,则得图 8-8。两个  $sp$  杂化轨道的形状一样,但其角度分布最大值在  $x$  轴上的取向相反。

3. 杂化轨道比原来未杂化的轨道成键能力强,形成的化学键键能大,使生成的分子更稳定。

由于成键原子轨道杂化后,轨道角度分布图的形状发生了变化,形成的杂化轨道一头大一头小。大的一头与别的原子成键时电子云可以得到更大程度的重叠,所以形成的化学键比较牢固。

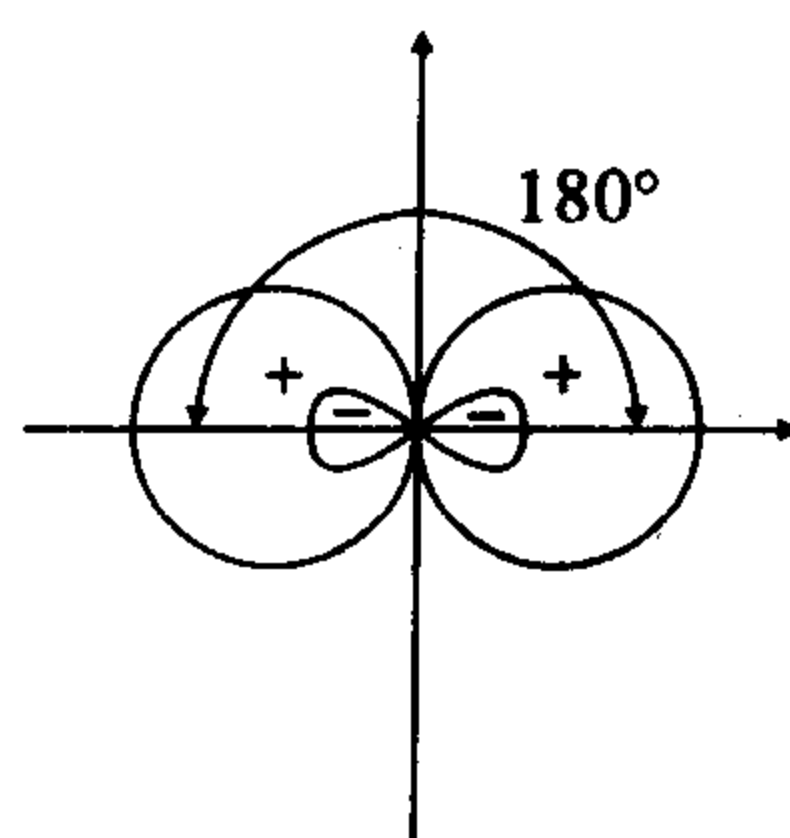


图 8-8 两个  $sp$  杂化轨道

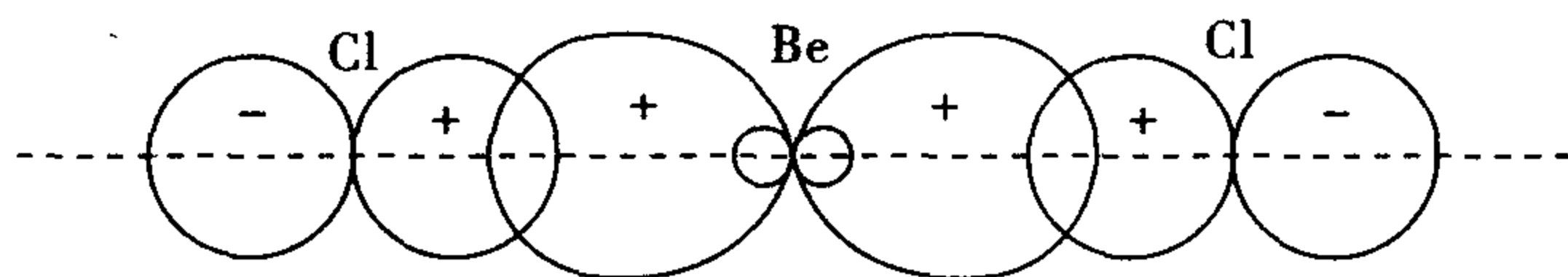
## 二、杂化类型与分子几何构型

### (一) $sp$ 杂化

同一原子内由 1 个  $ns$  轨道和 1 个  $np$  轨道参与的杂化称为  $sp$  杂化,所形成的两个杂化轨道称为  $sp$  杂化轨道。每个  $sp$  杂化轨道含有  $1/2$  的  $s$  成分和  $1/2$  的  $p$  成分,杂化轨道间的夹角为  $180^\circ$ ,如图 8-8 所示。

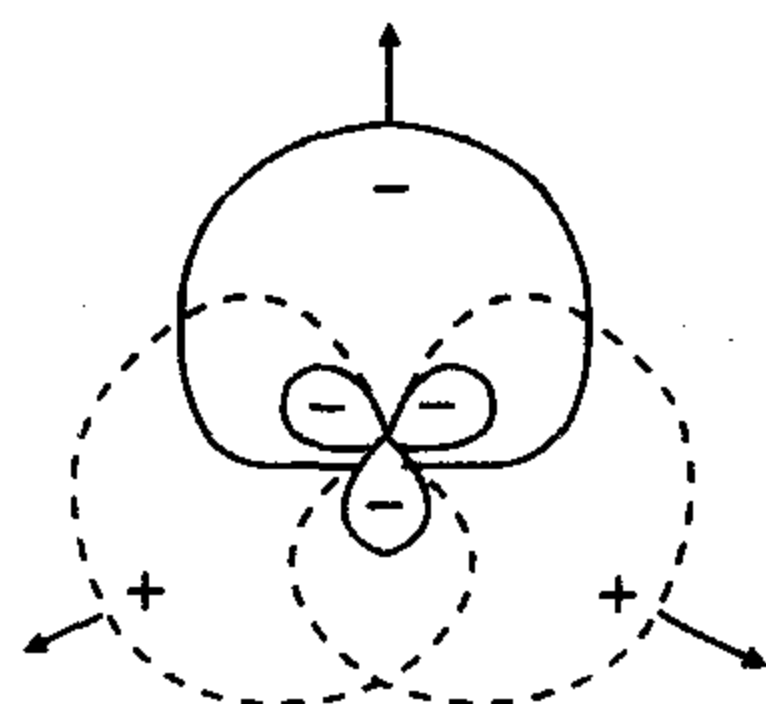
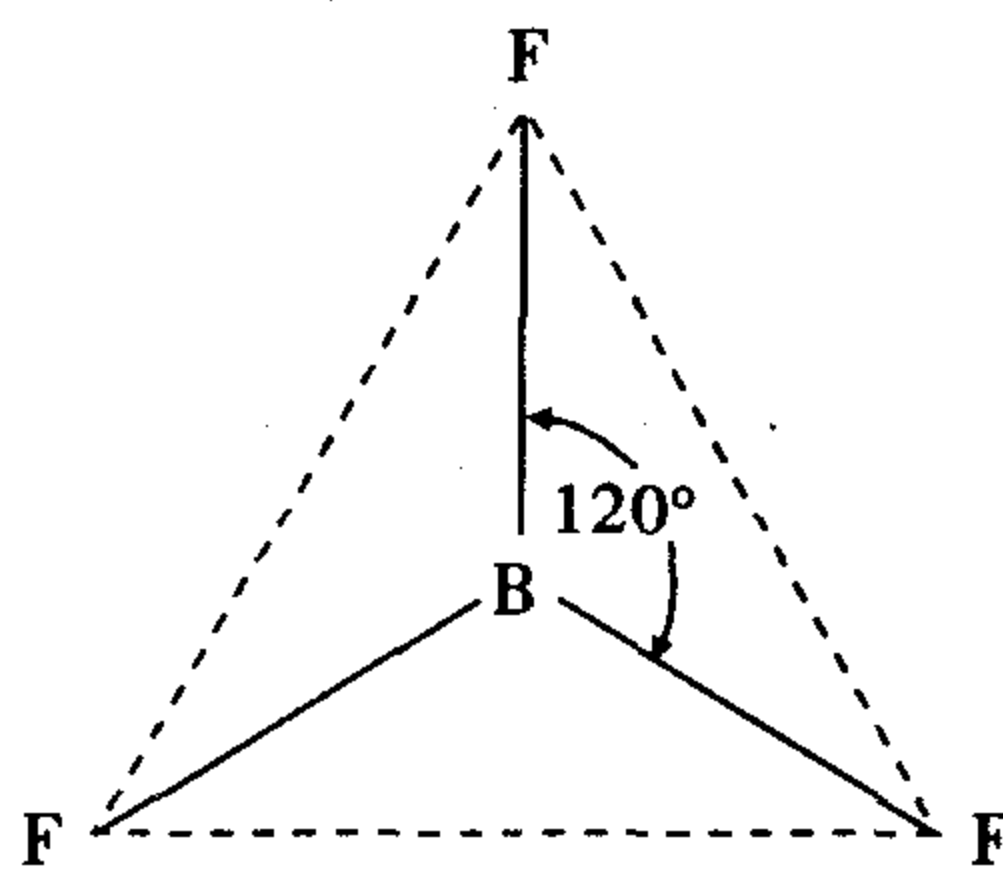
基态 Be 的外层电子构型为  $2s^2$ ,在成键时先发生激发,成为激发态  $2s^1 2p^1$ 。随即发生杂化,即 Be 的 1 个  $2s$  轨道和 1 个  $2p$  轨道进行  $sp$  杂化,形成两个  $sp$  杂化轨道,每个杂化轨道中各有一个未成对电子。两个 Cl 原子的  $3p^1$  轨道以“头顶头”方式与各杂化轨道大的一端重叠,形成两个  $\sigma$  键。由于 Be 的两个  $sp$  杂化轨道间的夹角是  $180^\circ$ ,因此所形成的  $\text{BeCl}_2$  的几何构型为直线形,如图 8-9 所示。

$\text{HgCl}_2$  及 II B 族元素的其他  $\text{AB}_2$  型直线型分子的形成与上述过程相似。

图 8-9  $\text{BeCl}_2$  的几何构型

### (二) $\text{sp}^2$ 杂化

同一原子内由 1 个  $ns$  轨道和 2 个  $np$  轨道参与的杂化称为  $\text{sp}^2$  杂化, 所形成的 3 个杂化轨道称为  $\text{sp}^2$  杂化轨道。各含有  $1/3$  的  $s$  成分和  $2/3$  的  $p$  成分, 杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ , 呈平面正三角形, 见图 8-10(a)。基态 B 原子的外层电子构型为  $2s^2 2p^1$ , 只有 1 个未成对电子。因此, 在成键时先发生激发, 成为激发态  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ 。然后发生杂化, 即 B 的 1 个  $2s$  轨道和 2 个  $2p$  轨道进行  $\text{sp}^2$  杂化, 形成 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道, 每个杂化轨道中各有 1 个未成对电子。B 用 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道分别与 3 个 F 含有未成对电子的  $3p$  轨道重叠形成 3 个  $\sigma$  键。由于 B 的 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道间的夹角为  $120^\circ$ , 所以  $\text{BF}_3$  的几何构型是平面正三角形, 见图 8-10(b)。

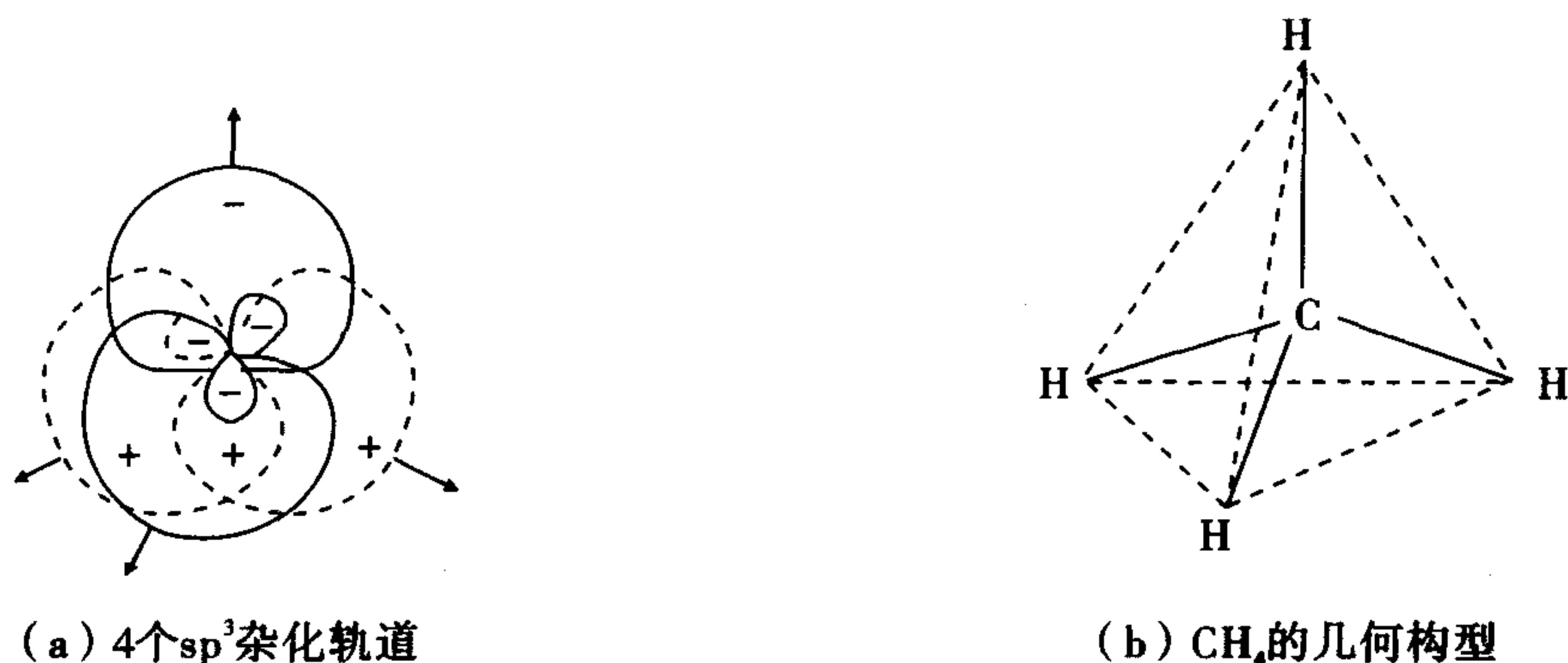
(a) 3个  $\text{sp}^2$  杂化轨道(b)  $\text{BF}_3$  的几何构型图 8-10  $\text{sp}^2$  杂化轨道和  $\text{BF}_3$  的几何构型

### (三) $\text{sp}^3$ 杂化

同一原子内由 1 个  $ns$  轨道和 3 个  $np$  轨道参与的杂化称为  $\text{sp}^3$  杂化, 所形成的 4 个杂化轨道称  $\text{sp}^3$  杂化轨道。各含有  $1/4$  的  $s$  成分和  $3/4$  的  $p$  成分, 杂化轨道间的夹角为  $109^\circ 28'$ , 空间构型为正四面体, 见图 8-11(a)。

例如,  $\text{CH}_4$  的形成, 基态 C 原子的外层电子构型是  $2s^2 2p^2$  ( $2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ ), 只有两个未成对电子, 在形成  $\text{CH}_4$  时, 在 H 的影响下, C 的 1 个  $2s$  轨道和 3 个  $2p$  轨道进行  $\text{sp}^3$  杂化, 形成 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道, 每个  $\text{sp}^3$  杂化轨道中各有一个未成对电子。C 用 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道分别与 4 个 H 的  $1s$  轨道重叠形成 4 个  $\sigma$  键。由于 C 的 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道间的夹角为  $109^\circ 28'$ , 所以生成的  $\text{CH}_4$  的几何构型为正四面体, 见图 8-11(b)。

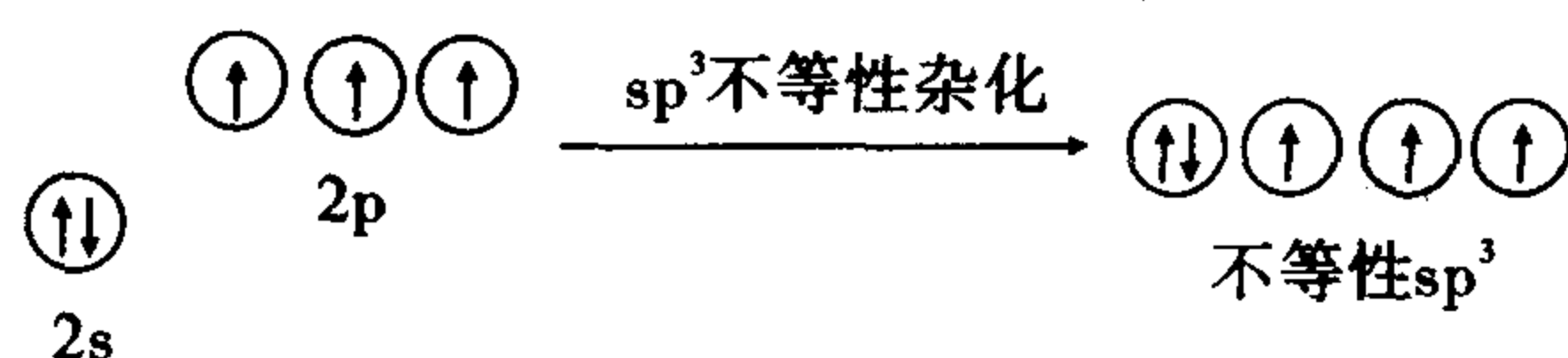
不仅  $s$ 、 $p$  轨道可以杂化,  $d$  轨道也可参与杂化, 得  $s-p-d$  杂化轨道 (或  $d-s-p$  杂化轨道)。该部分内容将在第十章配位化合物中详细描述。

图 8-11  $sp^3$  杂化轨道和  $CH_4$  的几何构型

#### (四) 等性杂化和不等性杂化

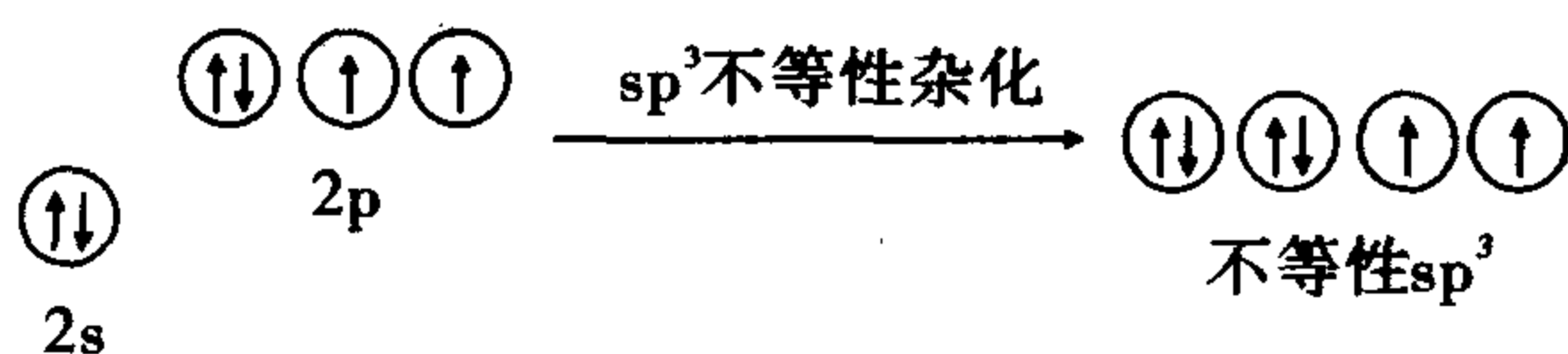
以上讨论的 3 种类型的  $s-p$  杂化, 在杂化过程中, 每一种杂化轨道所含的  $s$  及  $p$  的成分相等, 这样的杂化轨道称为等性杂化轨道, 如  $BF_3$ 、 $CH_4$  等分子为等性杂化。若在  $s-p$  杂化过程中形成的各新杂化轨道所含  $s$  和  $p$  的成分不相等, 这样的杂化轨道称为不等性杂化轨道。 $NH_3$ 、 $PH_3$ 、 $H_2O$ 、 $H_2S$  等分子中的中心原子  $N$ 、 $P$ 、 $O$ 、 $S$  原子在成键时均采用  $sp^3$  不等性杂化。

$NH_3$  分子中的  $N$  原子的外层电子构型为  $2s^2 2p^3$ , 成键时进行  $sp^3$  杂化。但由于原先  $s$  轨道中已含一对孤对电子, 因此杂化后 4 个  $sp^3$  杂化轨道所含  $s$ 、 $p$  的成分不完全相等。杂化过程如下

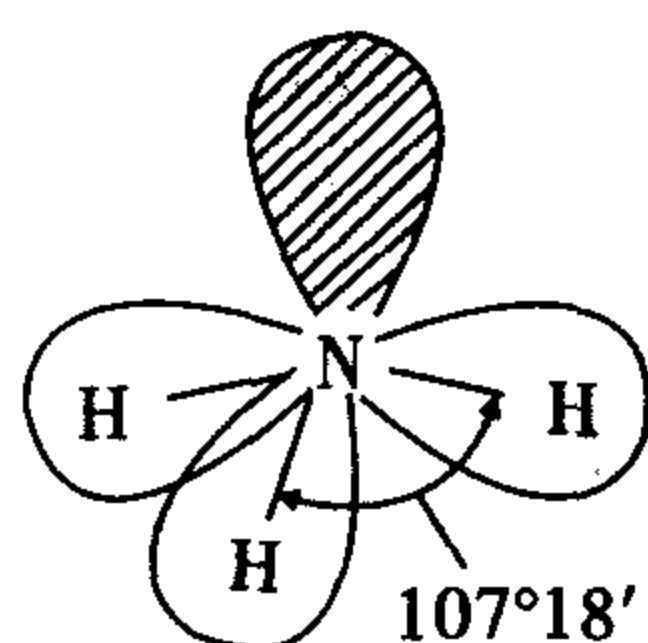
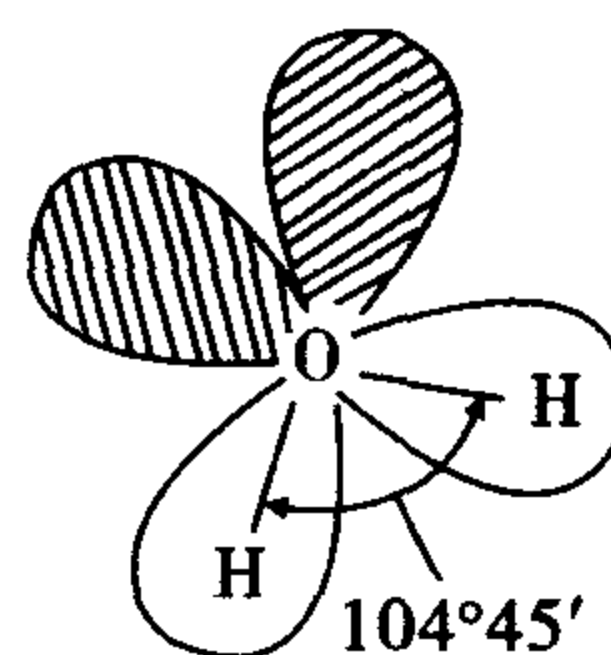


成键时,  $N$  原子用 3 个各含一个未成对电子的  $sp^3$  成键杂化轨道分别与 3 个  $H$  原子的  $1s$  轨道重叠, 形成 3 个  $N-H$  键, 而一个含孤对电子的  $sp^3$  杂化轨道没有参加成键, 由于孤电子对在  $N$  原子核外占据较大空间, 对其他 3 个成键电子云有排斥作用, 使  $N-H$  键之间的键角小于  $109^\circ 28'$ , 而是  $107^\circ 18'$ , 因此,  $NH_3$  分子的几何构型为三角锥形, 见图 8-12(a)。

$H_2O$  分子中的基态  $O$  原子的外层电子构型为  $2s^2 2p^4$ , 已含两对孤对电子, 在形成  $H_2O$  分子时, 在  $H$  原子的影响下,  $O$  原子采取  $sp^3$  不等性杂化, 得到能量不同的两组  $sp^3$  杂化轨道。杂化过程如下



成键时, O 原子用两个各含有 1 个未成对电子的  $sp^3$  成键杂化轨道分别与两个 H 原子的 1s 轨道重叠, 形成两个 O—H 键, 而两个含孤对电子的杂化轨道没有参与成键。由于两对孤对电子对成键电子云的排斥作用更大, 使 O—H 键之间的键角更小, 故  $H_2O$  分子中 O—H 键之间的键角是  $104^\circ 45'$ , 因此,  $H_2O$  分子的几何构型为 V 形, 见图 8-12(b)。

(a)  $NH_3$  的几何构型(b)  $H_2O$  的几何构型图 8-12  $NH_3$  和  $H_2O$  的几何构型

以上介绍了 s 轨道和 p 轨道的 3 种杂化形式, 现简要归纳于表 8-3 中。

表 8-3 杂化轨道与分子几何构型

杂化类型	$sp$	$sp^2$	$sp^3$
杂化轨道几何构型	直线形	三角形	四面体
杂化轨道中孤电子对数	0	0	1
分子几何构型	直线形	正三角形	正四面体
实例	$BeCl_2$ 、 $HgCl_2$	$BF_3$ 、 $SO_3$	$CH_4$ 、 $CCl_4$ 、 $SiH_4$
中心原子	Be、Hg	B、S	C、Si
分子极性	无	无	有

## 第四节 价层电子对互斥理论

轨道杂化理论成功地解释了多原子分子的几何构型。但是, 应用轨道杂化理论预测分子的几何构型, 未必都能得到满意的结果。为了方便地预测多原子分子和离子的几何构型, 1940 年, 英国科学家西奇威克 (Sidgwick) 和美国科学家鲍威尔 (Powell) 提出了分子的几何构型与价层电子对互斥作用有关的假论。1957 年, 加拿大科学家吉莱斯皮 (Gillespie) 和尼霍姆 (Nyholm) 正式提出价层电子对互斥理论 (简称 VSEPR)。利用价层电子对互斥理论来预测多原子分子和离子的几何构型, 既简单又准确。

### 一、价层电子对互斥理论的基本要点

1. 多原子分子或离子 (以  $AB_nL_m$  表示, A 代表中心原子, B 为配位体, n 为配位体的数

目,  $L$  代表  $A$  原子价层内的孤电子对,  $m$  为孤电子对数) 的空间构型取决于中心原子周围的价层电子对数。价层电子对是指  $\sigma$  成键电子对和非键的孤电子对。

2. 中心原子的价层电子对之间尽可能远离, 以使斥力最小。价层电子对之间的斥力与价层电子对的类型有关, 成键电子对因受两个原子核的吸引, 电子云比较紧缩, 而孤对电子只受到中心原子的吸引, 电子云比较“肥大”, 对邻近电子对的斥力较大。所以, 价层电子对间斥力大小的顺序为

孤对电子 - 孤对电子 > 孤对电子 - 成键电子对 > 成键电子对 - 成键电子对

根据斥力最小原则, 价层电子对数与电子对空间构型的关系如表 8-4 所示。

表 8-4 价层电子对数与电子对空间构型的关系

价层电子对数	2	3	4	5	6
电子对空间构型	直线形	平面三角形	四面体	三角双锥形	八面体

3. 中心原子若形成共价双键或共价叁键, 仍按共价单键处理。但由于双键或叁键中成键电子多, 电子云占据的空间大, 相应的斥力也大。所以, 斥力大小的顺序为

叁键 > 双键 > 单键

4. 电负性大的配体吸引成键电子对的能力强, 成键电子对离中心原子较远, 从而减少了成键电子对的斥力, 所以键角将相应减小。

## 二、共价分子结构的判断

利用价层电子对互斥理论预测多原子分子或离子的几何构型的步骤如下。

1. 确定中心原子的价层电子对数

$$\text{价层电子对数} = \frac{\text{中心原子的价电子数} + \text{配位原子提供的电子数}}{2} \quad (8-3)$$

氢原子和卤素原子作为配位原子时, 均各提供 1 个电子; 氧原子和硫原子作为配位原子时, 不提供电子, 但作为中心原子时提供 6 个电子。如果中心原子的价层电子总数为奇数, 应把单电子看成电子对。对于阳离子, 在计算中心原子的价层电子总数时应减去相应的电荷数; 对于阴离子, 则应加上相应的电荷数。例如

$\text{NH}_4^+$  中  $N$  的价层电子对数为  $(5 + 4 - 1)/2 = 4$ ;

$\text{PO}_4^{3-}$  中  $P$  的价层电子对数为  $(5 + 3)/2 = 4$ ;

$\text{NO}_2$  分子中,  $N$  周围的价电子数为 5, 价层电子对数为 3。

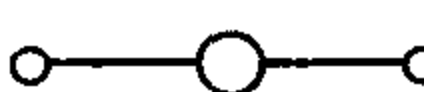
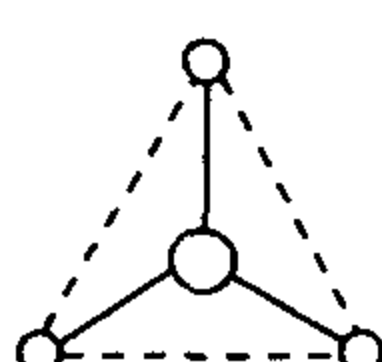
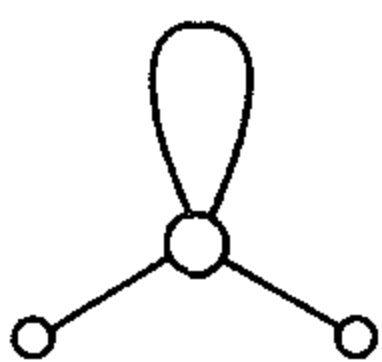
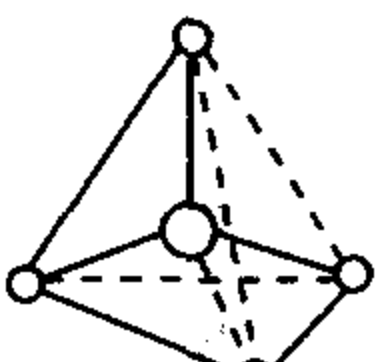
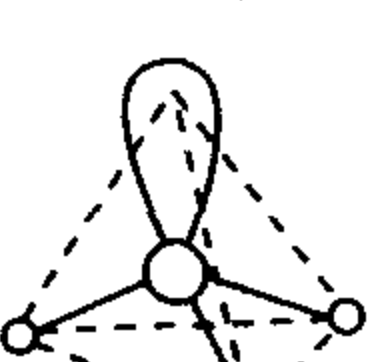
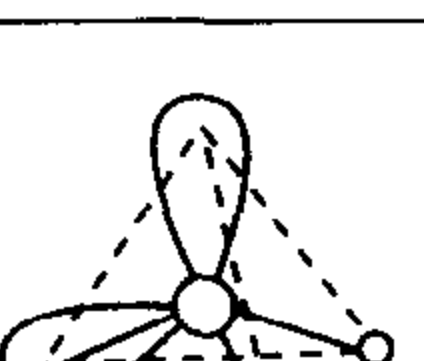
2. 根据中心原子的价层电子对数以及中心原子的孤对电子数, 根据表 8-5 推断分子的空间构型。若中心原子的价层电子对全部是成键电子对, 该电子对的空间构型就是该分子或离子的空间构型。如  $\text{BeCl}_2$ 、 $\text{BF}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{PCl}_5$ 、 $\text{SF}_6$  分别为直线型、平面三角形、正四面体、三角双锥和八面体。

若中心原子价层电子对中有孤对电子, 分子或离子的空间构型将不同于电子对的空间构型。例如,  $\text{NH}_3$  分子中价层电子对数为 4, 电子对空间构型为四面体, 但  $\text{NH}_3$  分子的

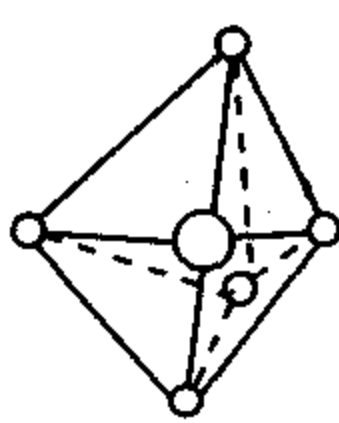
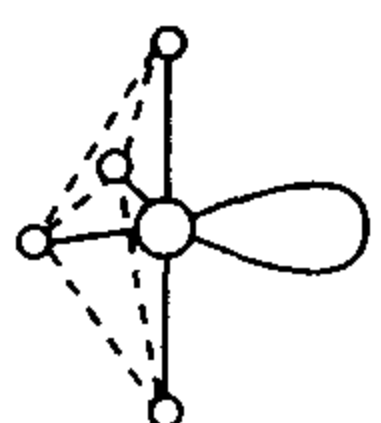
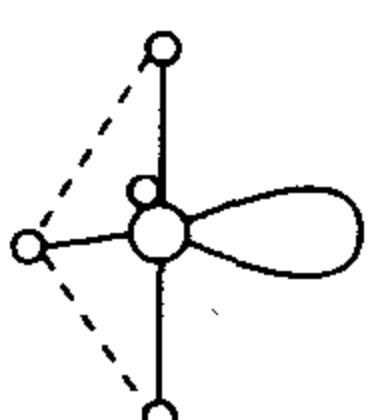
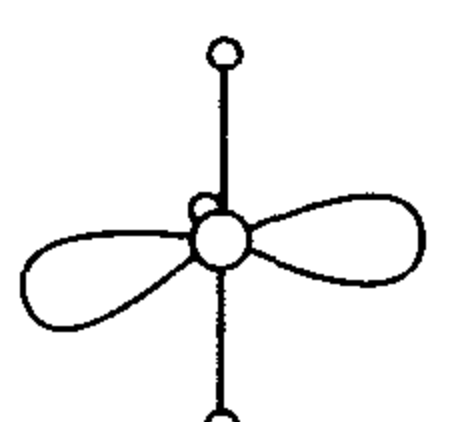
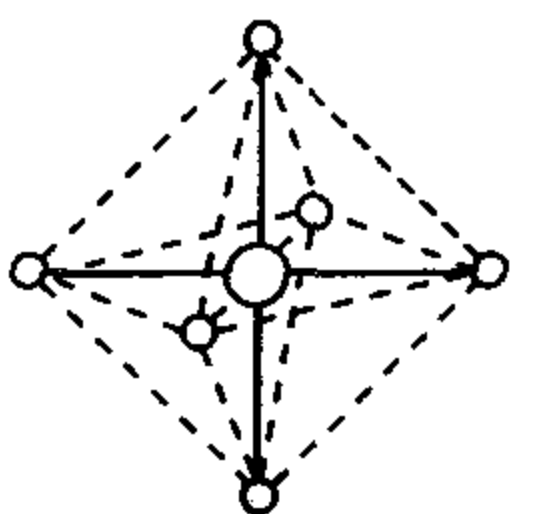
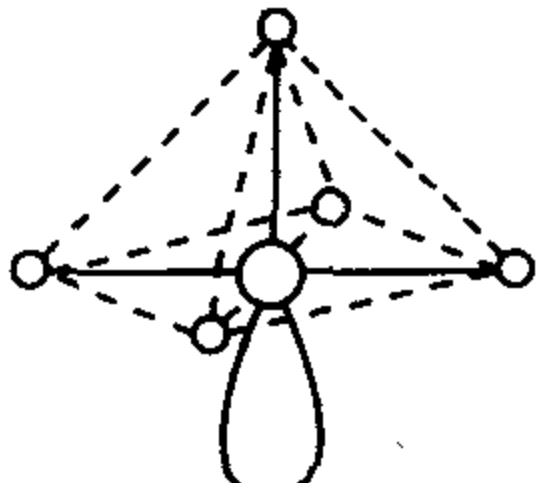
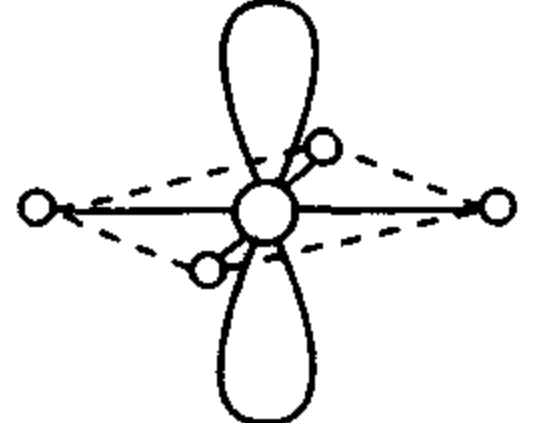
空间构形为三角锥型,因为四面体的一个顶点被孤电子对占据。又如  $\text{H}_2\text{O}$  分子,价层电子对中有 2 对孤对电子,电子对空间构型为四面体,而分子的空间构型为 V 字型。孤对电子的存在,使价层电子对之间斥力不等,造成  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等分子的电子对空间构型偏离正四面体。孤对电子施加于临近电子对的斥力较大,使  $\text{NH}_3$  分子中键角小于正四面体中的  $109^\circ 28'$ ,呈  $107^\circ 18'$ ,而  $\text{H}_2\text{O}$  中的键角则进一步压缩为  $104^\circ 45'$ 。

根据 VSEPR 理论,把各种共价分子  $\text{AB}_n\text{L}_m$  的空间结构与价层电子对总数、成键电子对数及孤电子对数的关系总结成表 8-5。

表 8-5  $\text{AB}_n\text{L}_m$  型分子的中心原子的价层电子对分布和分子的几何构型

价层电子对数	价层电子对分布	成键电子对数 $n$	孤对电子数 $m$	分子类型 $\text{AB}_n\text{L}_m$	电子对的分布方式	分子几何构型	实例
2	直线形	2	0	$\text{AB}_2$		直线形	$\text{BeCl}_2$ 、 $\text{CO}_2$
3	平面三角形	3	0	$\text{AB}_3$		平面三角形	$\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$
		2	1	$\text{AB}_2\text{L}$		V 形	$\text{PbCl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$
4	四面体	4	0	$\text{AB}_4$		四面体	$\text{CH}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_4^{3-}$
		3	1	$\text{AB}_3\text{L}$		三角锥形	$\text{NH}_3$ 、 $\text{PF}_3$ 、 $\text{AsCl}_3$ 、 $\text{H}_3\text{O}^+$
		2	2	$\text{AB}_2\text{L}_2$		V 形	$\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SF}_2$ 、 $\text{SCl}_2$

续表 8-5

价层电子对数	价层电子对分布	成键电子对数 $n$	孤对电子数 $m$	分子类型 $AB_nL_m$	电子对的分布方式	分子几何构型	实例
5	三角双锥形	5	0	$AB_5$		三角双锥形	$PF_5, PCl_5, AsF_5$
		4	1	$AB_4L$		变形四面体	$SF_4, TeCl_4$
		3	2	$AB_3L_2$		T形	$ClF_3, BrF_3$
		2	3	$AB_2L_3$		直线形	$XeF_2, I_3^-, IF_2^-$
6	八面体	6	0	$AB_6$		八面体	$SF_6, SiF_6^{2-}, AlF_6^{3-}$
		5	1	$AB_5L$		四角锥形	$ClF_5, BrF_5, IF_5$
		4	2	$AB_4L_2$		平面正方形	$XeF_4, ICl_4^-$

### 三、价层电子对互斥理论的应用实例

VSEPR 理论可以简单地判断和预测分子的结构,下面通过几个具体例子来说明。

1. 判断  $NO_2$  分子的结构 在  $NO_2$  分子中, N 周围的价电子数为 5, 根据以上规则, 氧原子不提供电子, 因此, 中心 N 原子的价电子总数为 5, 相当于 3 对电子对。其中有 2 对是

成键电子对,一个成单电子当作一对孤对电子。根据表 8-5 可知,氮原子价层电子对排布应为平面三角形。所以  $\text{NO}_2$  的结构为 V 型。

2.  $\text{PCl}_5$  的几何构型 在  $\text{PCl}_5$  中, P 有 5 个价电子, 5 个 Cl 分别提供 1 个电子, P 共有 5 对价层电子对, 价层电子对的分布为三角双锥形, 由于中心原子的价层电子对全部是成键电子对, 因此  $\text{PCl}_5$  的几何构型为三角双锥形。

3.  $\text{IF}_2^-$  的几何构型 在  $\text{IF}_2^-$  中, 中心原子 I 有 7 个价电子, 2 个 F 各提供 1 个电子, 再加上得到的 1 个电子, 中心原子共有 5 个价层电子对, 价层电子对的分布为三角双锥形。在中心原子的 5 对价层电子对中, 有 2 对成键电子对和 3 对孤对电子,  $\text{IF}_2^-$  有 3 种可能结构(图 8-13)。

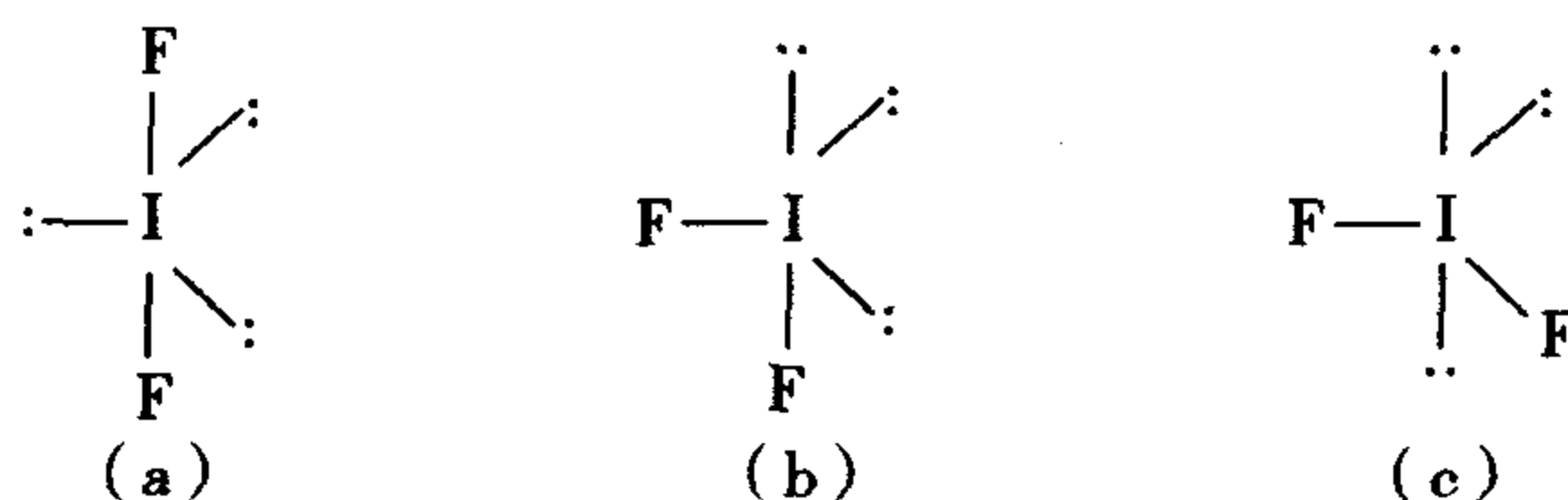


图 8-13  $\text{IF}_2^-$  的三种可能结构

在三角双锥排布中, 电子对之间的夹角有  $90^\circ$ 、 $120^\circ$ 、 $180^\circ$  三种。电子对之间的夹角越小, 静电斥力就越大, 所以只需考虑  $90^\circ$  夹角间的静电斥力。 $90^\circ$  夹角的价层电子对数目如表 8-6 所示。

表 8-6  $90^\circ$  夹角的价层电子对数目

$\text{IF}_2^-$	结构(a)	结构(b)	结构(c)
$90^\circ$ 孤对电子 - 孤对电子的数目	0	2	2
$90^\circ$ 孤对电子 - 成键电子对	6	3	4
$90^\circ$ 成键电子对 - 成键电子对的数目	0	1	0

由上表可以看出, 结构(a)中没有  $90^\circ$  的孤对电子与孤对电子的排斥作用, 它的静电斥力最小, 是最稳定的构型, 因此  $\text{IF}_2^-$  的几何构型为直线形。

综上所述, 用价层电子对互斥理论, 可以预测大多数主族元素的原子所形成的共价化合物分子或离子的空间构型。特别是判断第一、二、三周期元素所形成的分子(或离子)的构型, 简单方便。但用来预测含有 d 电子的过渡元素以及长周期主族元素形成的分子的几何构型与实验结果有出入, 同时, 价层电子对互斥理论也不能说明共价键的形成原理和键的相对稳定性。

## 第五节 分子轨道理论

现代价键理论成功解释了共价键的形成、特性和本质, 但由于将成键电子对定域在两

成键原子之间,其应用受到限制,对许多分子的结构和性质不能解释,例如,它无法解释  $\text{H}_2^+$  的存在和  $\text{O}_2$  中有 2 个未成对电子的事实。为了弥补价键理论的不足,1932 年,美国化学家马利肯 (R. S. Mulliken) 和德国化学家洪特 (F. Hund) 提出了另外一种共价键理论——分子轨道理论,它把分子作为一个整体,较全面地反映了分子内部电子的各种运动状态。分子轨道理论在 20 世纪 50 年代取得重大成就,圆满解释了氧分子的顺磁性、奇电子分子或离子的稳定存在等实验现象,因而分子轨道理论得到广泛应用。

### 一、分子轨道理论的基本要点

分子轨道理论是把原子电子层结构的概念,推广到分子体系而形成的一种分子结构的理论,因此,分子轨道理论在描述电子在分子中的状态时与描述电子在原子中的状态时十分相似。分子轨道理论的基本要点如下。

1. 在分子中,电子不再属于某个原子,也不局限于两个相邻原子之间,而是在整个分子中运动,分子中每个电子的运动状态用波函数  $\psi$  (称为分子轨道) 来描述,每一个波函数  $\psi$  都有相对应的能量和形状。

2. 分子轨道由分子中原子的原子轨道线性组合而成,组合形成的分子轨道与组合前的原子轨道数相等。分子轨道与原子轨道的不同之处主要是:分子轨道是多中心(多原子核)的,而原子轨道是一个中心(单原子核)的。原子轨道常用  $s, p, d, f, \dots$  表示,分子轨道则常用  $\sigma, \pi, \delta, \dots$  表示。

3. 原子轨道线性组合成分子轨道后,分子轨道中能量高于原来原子轨道者称为反键分子轨道,简称反键轨道,能量低于原来原子轨道者称为成键分子轨道,简称成键轨道。

4. 原子轨道组合成分子轨道时要遵循成键三原则,即对称性匹配、能量相近和最大重叠原则。

### 二、分子轨道的形成

根据分子轨道的对称性不同,可以将分子轨道分为  $\sigma$  分子轨道和  $\pi$  分子轨道。下面就原子轨道组合成分子轨道的类型加以描述。

#### (一) $s-s$ 原子轨道组合

一个原子的  $ns$  原子轨道与另一个原子的  $ns$  原子轨道重叠,可得到 2 个  $\sigma$  分子轨道,其中一个能量较低分子轨道为成键  $\sigma$  轨道,用  $\sigma(ns)$  表示;另一个能量较高的分子轨道为反键  $\sigma$  轨道,用  $\sigma^*(ns)$  表示,如图 8-14 所示。

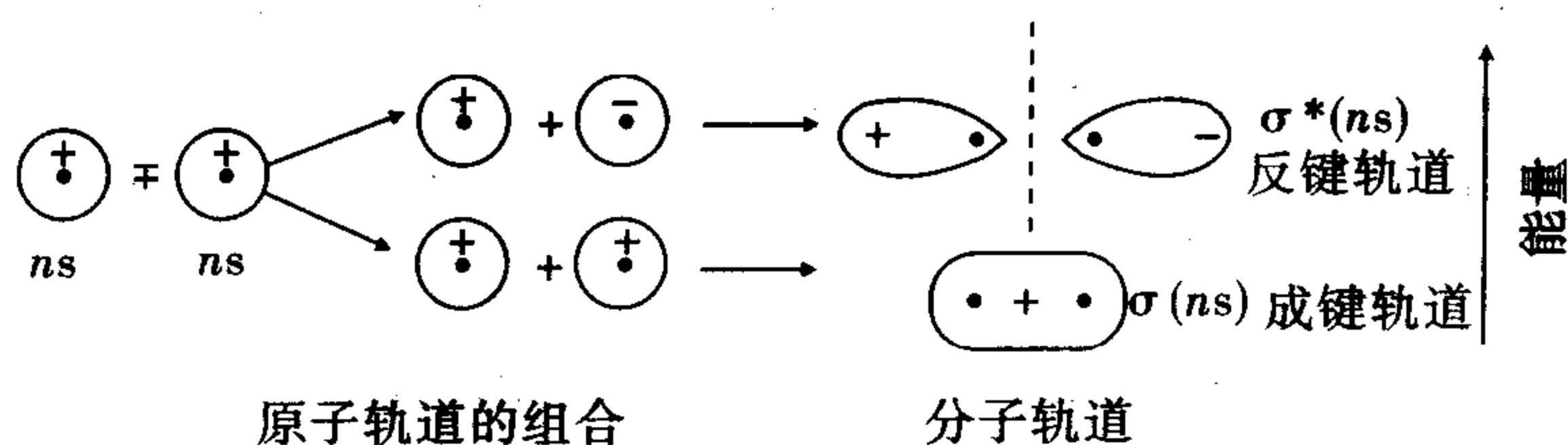


图 8-14  $s-s$  原子轨道组合成  $\sigma$  分子轨道示意图

由图可见,成键  $\sigma$  轨道的电子云在两原子核之间分布密集,原子核对电子的吸引力增强,使形成的化学键更稳定,有利于增强分子的稳定性;而反键  $\sigma$  轨道电子云在两原子核之间分布很少,核对电子的吸引力较弱,不利于形成稳定的化学键。

## (二) p - p 原子轨道组合

p 轨道在空间有  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  三种取向,当两原子沿  $x$  轴(键轴)方向彼此靠拢时, $np_x$  与  $np_x$  原子轨道将以“头碰头”方式重叠,形成沿  $x$  轴对称分布的成键  $\sigma(np_x)$  分子轨道与反键  $\sigma^*(np_x)$  分子轨道,如图 8-15 所示。

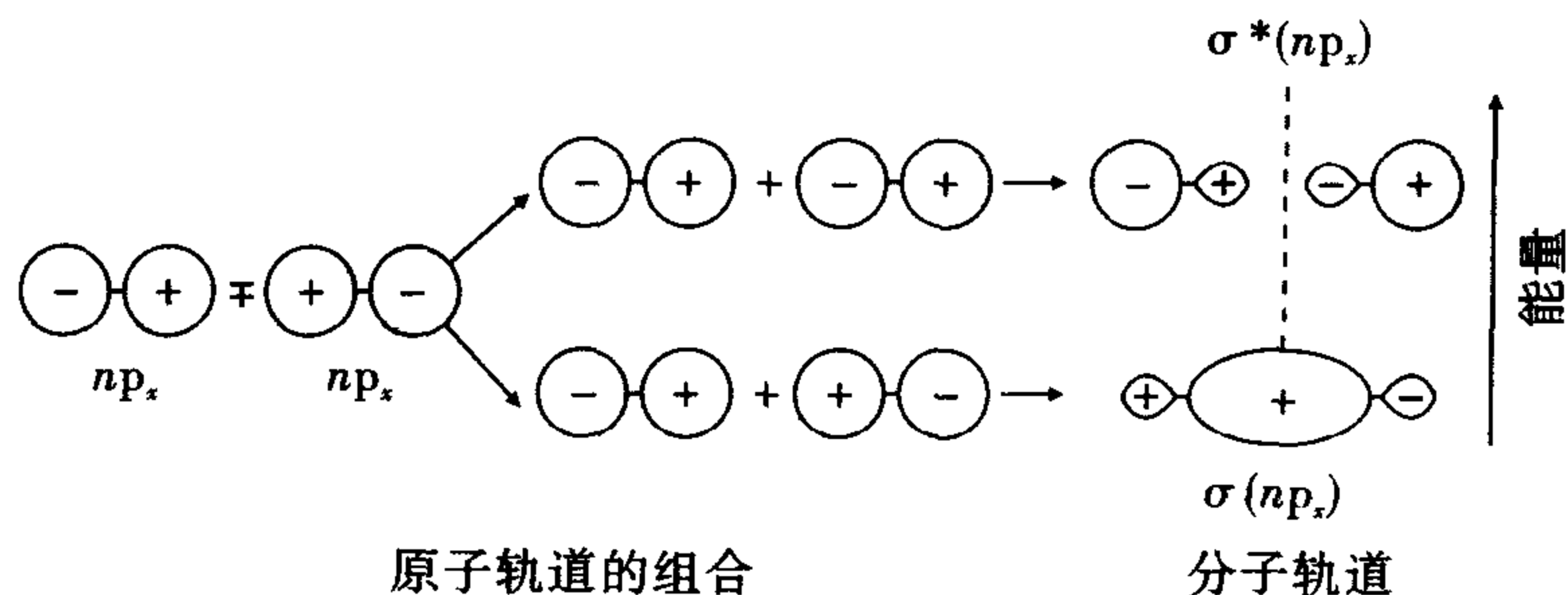


图 8-15  $p_x - p_x$  原子轨道组合成  $\sigma$  分子轨道示意图

除此之外,2 个原子的  $np_z$  轨道和  $np_z$  轨道还以“肩并肩”方式重叠,形成成键  $\pi$  分子轨道  $\pi(np_z)$  和反键  $\pi$  分子轨道  $\pi^*(np_z)$ ,如图 8-16 所示。

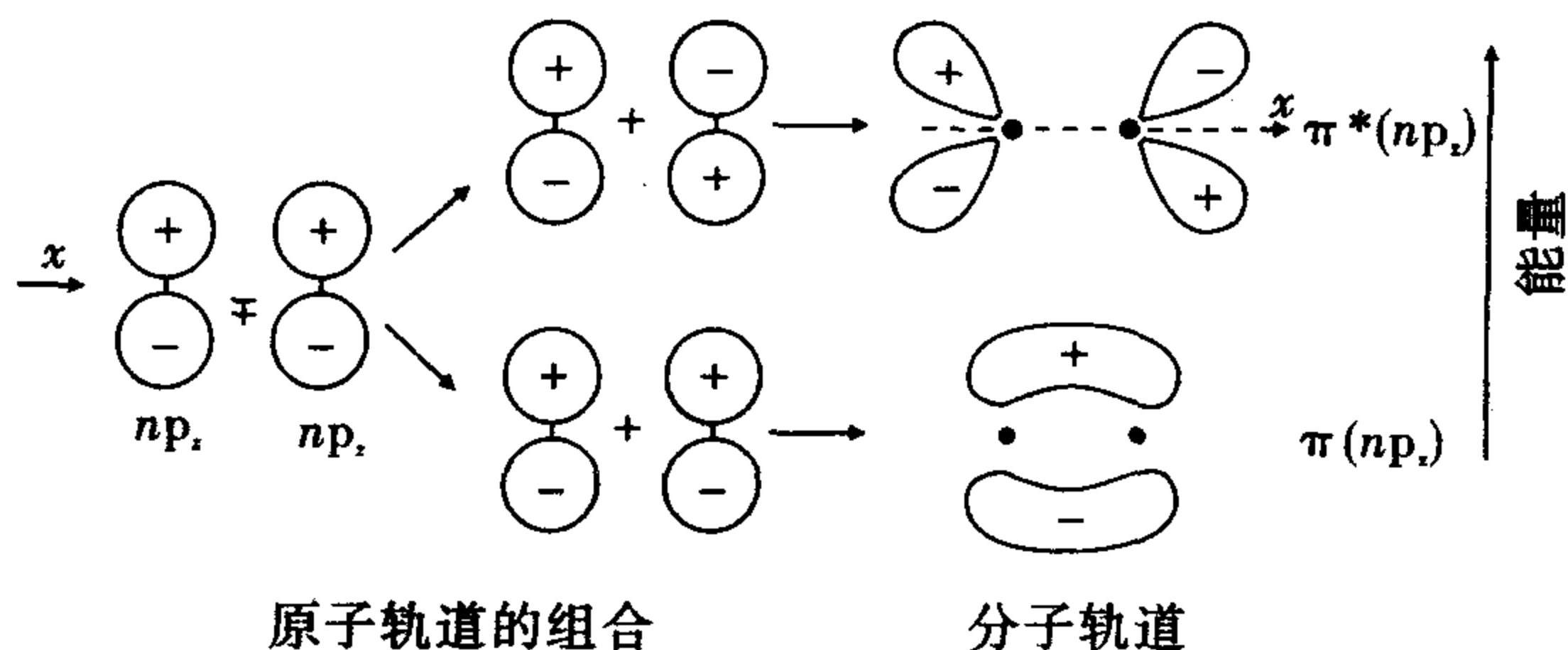


图 8-16  $p_z - p_z$  原子轨道组合成  $\pi$  分子轨道示意图

同样,2 个原子的  $np_y$  轨道和  $np_y$  轨道也以“肩并肩”方式重叠,形成成键  $\pi$  分子轨道  $\pi(np_y)$  和反键  $\pi$  分子轨道  $\pi^*(np_y)$ 。 $\pi(np_y)$  轨道和  $\pi(np_z)$  轨道, $\pi^*(np_y)$  轨道和  $\pi^*(np_z)$  轨道,形状相同,能量相等,是两组兼并轨道。

## 三、分子轨道的能级

每种分子的分子轨道都有确定的能量,不同种分子轨道的能量是不同的。由于分子轨道的能量从理论上计算很复杂,目前主要通过光谱实验来确定。 $n=2$  的同核双原子分

子轨道相对能级示意图如图 8-17 所示。

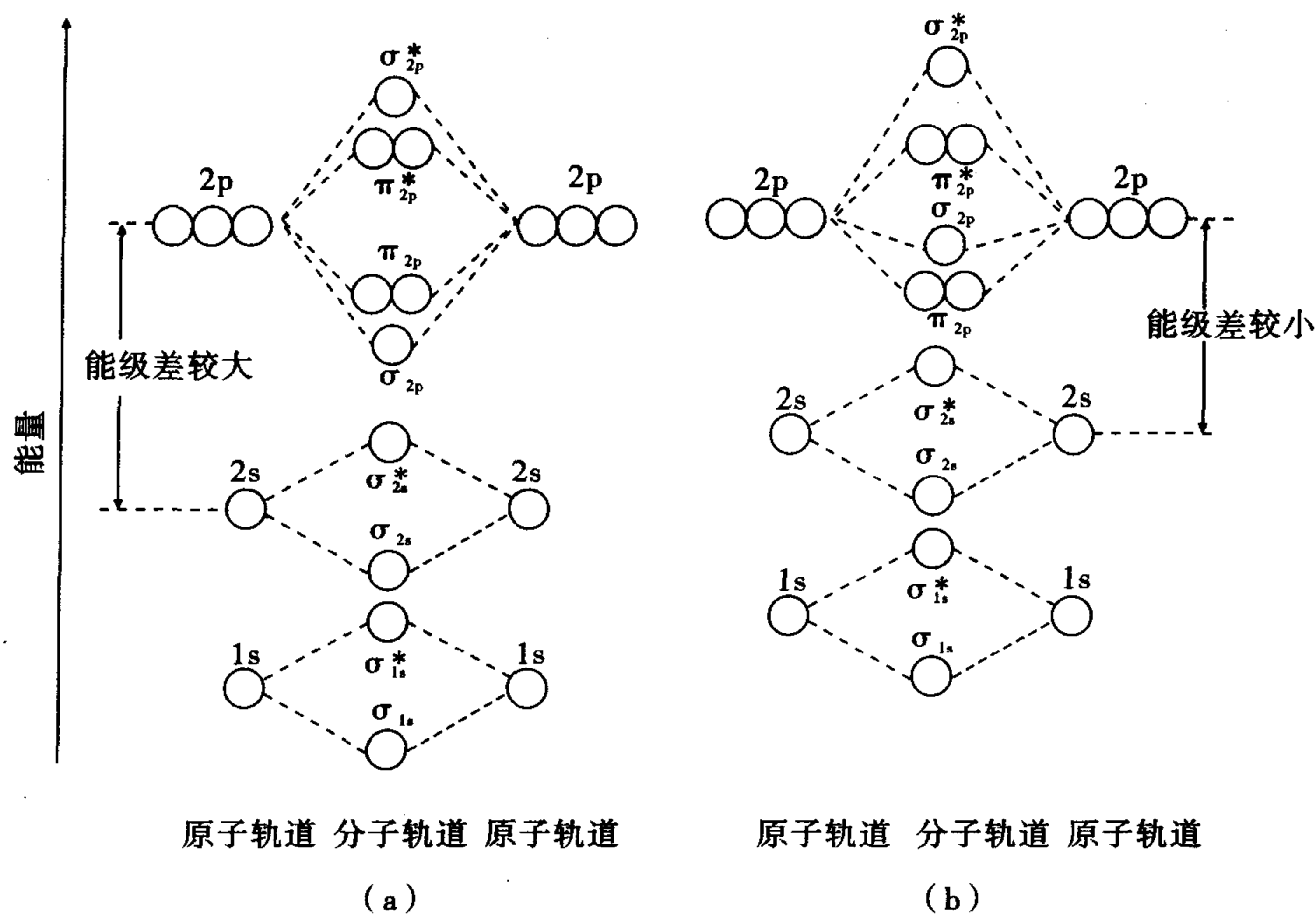


图 8-17  $n=2$  的同核双原子分子轨道相对能级示意图

对于第一、第二周期元素所组成的多数同核双原子分子(除  $O_2$ 、 $F_2$  外),其分子轨道能量高低次序大致可以排列如下

$$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \pi(2p_y) = \pi(2p_z) < \sigma(2p_x) < \pi^*(2p_y) = \pi^*(2p_z) < \sigma^*(2p_x)$$

$O_2$ 、 $F_2$  分子有所不同,分子中  $\pi(2p)$  分子轨道比  $\sigma(2p)$  分子轨道的能量稍高些,如图 8-17(a) 所示,它们与其他第一、第二周期元素的同核双原子分子的分子轨道能级不同的原因在于: $O$ 、 $F$  原子的  $2s$  和  $2p$  轨道的能量差较大,可以不考虑  $2s$  和  $2p$  轨道的组合,而其他双原子分子中  $2s$  和  $2p$  轨道的能量差不大,因此,原子轨道组合成分子轨道时,不仅要考虑  $2s-2s$ 、 $2p-2p$  之间的相互作用,还要考虑  $2s-2p$  之间的作用, $2s$  和  $2p$  轨道组合的结果,使得  $\sigma(2p_x)$  轨道的能量升高,以至于高于  $\pi(2p_y)$  和  $\pi(2p_z)$  轨道的能量。但是总的来说, $\sigma(2p)$  和  $\pi(2p)$  分子轨道的能量是比较接近的。

下面应用分子轨道理论来描述某些同核双原子分子的结构。

1.  $F_2$  分子的结构  $F_2$  分子由两个  $F$  原子组成, $F$  原子的电子层结构式为  $1s^2 2s^2 2p^5$ ,  $F_2$  分子轨道能量的相对高低可参考图 8-17(a)。  $F_2$  分子中的 18 个电子在各分子轨道中的分布为

$$F_2[\sigma(1s)^2 \sigma^*(1s)^2 \sigma(2s)^2 \sigma^*(2s)^2 \sigma(2p_x)^2 \pi(2p_y)^2 \pi(2p_z)^2 \pi^*(2p_y)^2 \pi^*(2p_z)^2]$$

其中, $\sigma(1s)^2$  和  $\sigma^*(1s)^2$  轨道上的电子为内层电子。量子力学认为,内层电子由于离核

近,受到核的束缚,在形成分子时实际上不起作用,可以认为它们基本上仍留在原来的原子轨道中运动。因此, $F_2$ 分子中电子的排布有时不写 $\sigma(1s)$ 和 $\sigma^*(1s)$ 轨道,而用符号KK表示。其中每一个K代表K层原子轨道上的2个电子。这样, $F_2$ 分子的分子轨道式又可表示为

$$F_2[KK\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_x)^2\pi(2p_y)^2\pi(2p_z)^2\pi^*(2p_y)^2\pi^*(2p_z)^2]$$

其中, $\sigma(2s)^2$ 与 $\sigma^*(2s)^2$ , $\pi(2p_y)^2$ 和 $\pi^*(2p_y)^2$ , $\pi(2p_z)^2$ 和 $\pi^*(2p_z)^2$ ,一为成键,一为反键,能量变化一升一降,对成键没有贡献,实际对成键起作用的主要是 $\sigma(2p_x)$ 轨道上的两个 $\sigma$ 电子,成键的 $\sigma(2p_x)^2$ 表示有一个 $\sigma$ 键,所以 $F_2$ 分子中两个F原子之间是以一个 $\sigma$ 键结合的,这一点和价键理论的看法一致。

2.  $N_2$ 分子的结构  $N_2$ 分子由两个N原子组成,N原子的电子层结构式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ , $N_2$ 分子轨道能量的相对高低可参考图8-17(b)。 $N_2$ 分子中的14个电子在各分子轨道中的分布为

$$N_2[KK\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\pi(2p_y)^2\pi(2p_z)^2\sigma(2p_x)^2]$$

其中,有4个内层电子, $\sigma(2s)^2$ 与 $\sigma^*(2s)^2$ ,一为成键,一为反键,对成键起作用的主要是 $\pi(2p_y)$ 和 $\pi(2p_z)$ 轨道上的4个 $\pi$ 电子和 $\sigma(2p_x)$ 轨道上的2个 $\sigma$ 电子,即 $N_2$ 分子中2个N原子间形成了2个 $\pi$ 键和1个 $\sigma$ 键,或者说形成了叁键,这一点和价键理论的看法也是一致的。

## 四、分子轨道理论的应用

### (一) 推测分子的存在和阐明分子的结构

第一、第二周期元素的同核双原子分子中, $H_2$ 、 $N_2$ 、 $O_2$ 、 $F_2$ 分子早已熟悉, $H_2^+$ 、 $He_2^+$ 、 $Li_2$ 、 $B_2$ 、 $C_2$ 虽较少见,但在气相中已被观测到并被研究过,而 $Be_2$ 和 $Ne_2$ 分子至今尚未发现。下面选择几个例子应用分子轨道理论加以说明。

1.  $H_2^+$ 分子离子和 $Li_2$ 分子 H与 $H^+$ 的2个1s原子轨道组合成2个分子轨道——成键分子轨道 $\sigma(1s)$ 和反键分子轨道 $\sigma^*(1s)$ 。 $H_2^+$ 只有1个电子,根据能量最低原理,应排在能量最低的 $\sigma(1s)$ 轨道上,基态 $H_2^+$ 的分子轨道式为 $[\sigma(1s)]^1$ ,形成一个单电子 $\sigma$ 键。由于有1个电子进入 $\sigma(1s)$ 轨道,体系能量降低了,因此从理论上推测 $H_2^+$ 分子离子是可能存在的。 $Li_2$ 分子有6个电子,其分子轨道排布式为 $Li_2[KK\sigma(2s)^2]$ 。由于有2个电子进入 $\sigma(2s)$ 轨道,体系能量也降低了,因此从理论上推测 $Li_2$ 分子也是可能存在的。 $H_2^+$ 分子离子和 $Li_2$ 分子的存在已经被实验所证实。

2.  $He_2$ 分子和 $He_2^+$ 分子离子  $He_2$ 分子有4个电子,假设 $He_2$ 分子能存在,其分子轨道式为 $He_2[\sigma(1s)^2\sigma^*(1s)^2]$ ,由于进入 $\sigma(1s)$ 和 $\sigma^*(1s)$ 轨道的电子都是2个,对体系能量的影响相互抵消,因此从理论上可以推测 $He_2$ 分子是不存在的。事实上 $He_2$ 分子至今未发现,同样 $Ne_2$ 分子也是不存在的,这正是稀有气体为单原子分子的原因。

$He_2^+$ 有3个电子,基态 $He_2^+$ 分子离子的分子轨道式为 $He_2^+[\sigma(1s)]^2[\sigma^*(1s)]^1$ ,由于形成了一个三电子 $\sigma$ 键,体系的能量降低了,因此从理论上推测 $He_2^+$ 分子离子是可能存在的。事实上,它的存在已经被光谱实验所证实。

## (二) 描述分子的结构稳定性

如果成键轨道上的电子总数大于反键轨道上的电子总数,即分子有净的成键,这样的分子是稳定的,反之是不稳定的,分子的这种性质用键级来表示。键级定义为分子中净成键电子数的一半。

$$\text{键级} = \frac{\text{成键轨道的电子数} - \text{反键轨道的电子数}}{2} \quad (8-4)$$

键级的多少与键能的大小有关,一般来说,键级越多,键能越大,分子结构越稳定。键级为零,分子不可能存在。但是键级只能定性地推断键能的大小,粗略地估计分子结构稳定性的大小。事实上,键级相同的分子其稳定性也可能有差别。

## (三) 预言分子的顺磁性与反磁性

物质的磁性实验发现,凡有未成对电子的分子,在外加磁场中必顺着磁场方向排列,分子的这种性质叫做顺磁性,具有这种性质的物质叫做顺磁性物质。反之,电子完全配对的分子则具有反磁性。

基态  $O_2$  分子的分子轨道表示式为

$$O_2 [KK\sigma(2s)^2\sigma^*(2s)^2\sigma(2p_x)^2\pi(2p_y)^2\pi(2p_z)^2\pi^*(2p_y)^1\pi^*(2p_z)^1]$$

其中对成键有贡献的是  $\sigma(2p_x)^2$ 、 $\pi(2p_y)^2$ 、 $\pi^*(2p_y)^1$ 、 $\pi(2p_z)^2$ 、 $\pi^*(2p_z)^1$ 。 $\sigma(2p_x)^2$  形成一个  $\sigma$  键,  $\pi(2p_y)^2$  和  $\pi^*(2p_y)^1$  形成一个三电子  $\pi$  键,  $\pi(2p_z)^2$  和  $\pi^*(2p_z)^1$  也形成一个三电子  $\pi$  键,键级为  $(10 - 6)/2 = 2$ 。 $O_2$  的价键结构为  $\ddot{O}=\ddot{O}$ 。在  $O_2$  分子中,  $\pi^*(2p_y)$  和  $\pi^*(2p_z)$  上各含有一个自旋平行的未成对电子,所以  $O_2$  分子具有顺磁性,和磁性实验的结果相一致。如果在  $O_2$  分子的最高被占轨道  $\pi^*(2p)$  上移去或填入一个电子,就得到氧分子离子  $O_2^+$  和  $O_2^-$ ,它们的键级分别为 2.5 和 1.5,因此,它们的稳定性顺序为:  $O_2^+ > O_2 > O_2^-$ 。

综上所述,分子轨道理论把分子中电子的分布统筹安排,使分子中电子具有整体性,能阐明一些价键理论不能解释的问题。

## 第六节 分子间作用力和氢键

上面我们讨论了化学键,在本节主要讨论分子与分子之间的作用力。气体在一定条件下可以凝聚成液体,甚至可以凝结成固体,这表明分子与分子之间存在着某种相互吸引的作用力,即分子间力。分子间力通常又叫范德华力。为了更好的理解分子间力,先介绍分子的极性和变形性。

### 一、分子的极性和变形性

#### (一) 分子的极性

共价键分非极性键和极性键,由共价键形成的分子也有非极性分子与极性分子之分。分子中都含有带正电荷的原子核和带负电荷的电子,由于原子核所带正电荷与电子所带

负电荷相等,因此分子是电中性的。但在不同分子中,正、负电荷的分布也会有所不同。可以设想分子中有一个“正电荷中心”和一个“负电荷中心”,如果分子的正、负电荷中心重合,则为非极性分子;如果正、负电荷的中心不重合,则为极性分子。

共价分子的极性与共价键的极性有关。对于双原子分子,分子的极性与共价键的极性是一致的,如果共价键为极性键,则分子为极性分子,反之亦然。在多原子分子中,分子的极性不仅与共价键的极性有关,还与分子的几何构型有关。若分子中的共价键为极性键,并且分子的几何构型是完全对称的,则正、负电荷中心重合,为非极性分子;如果分子中的共价键为极性键,但分子的几何构型不对称,则正、负电荷中心不重合,为极性分子。例如,  $\text{BF}_3$  和  $\text{NH}_3$  两种分子,虽然  $\text{B}-\text{F}$  键和  $\text{N}-\text{H}$  键都是极性键,但是具有平面三角形构型的  $\text{BF}_3$  分子,其正、负电荷中心重合,是非极性分子。而具有三角锥形构型的  $\text{NH}_3$  分子,其正、负电荷中心不相重合,是极性分子。

分子的极性大小常用分子的偶极矩来衡量,符号为  $\mu$ 。分子偶极矩  $\mu$  等于正电荷中心(或负电荷中心)的电量  $q$  与正、负电荷中心间的距离  $d$  的乘积,即

$$\mu = q \cdot d \quad (8-5)$$

分子偶极矩越大,分子的极性就越大;偶极矩越小,分子的极性就越小;偶极矩为零的分子是非极性分子。表 8-7 列出了一些分子的偶极矩和分子的几何构型。

表 8-7 一些分子的偶极矩与分子几何构型

分子	$\mu/(10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$	分子几何构型	分子	$\mu/(10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m})$	分子几何构型
$\text{H}_2$	0	直线形	$\text{SO}_2$	5.28	V 形
$\text{N}_2$	0	直线形	$\text{CHCl}_3$	3.63	四面体
$\text{CO}_2$	0	直线形	$\text{CO}$	0.33	直线形
$\text{CS}_2$	0	直线形	$\text{O}_3$	1.67	V 形
$\text{CCl}_4$	0	正四面体	$\text{HF}$	6.47	直线形
$\text{CH}_4$	0	正四面体	$\text{HCl}$	3.60	直线形
$\text{H}_2\text{S}$	3.63	V 形	$\text{HBr}$	2.60	直线形
$\text{H}_2\text{O}$	6.17	V 形	$\text{HI}$	1.27	直线形
$\text{NH}_3$	4.29	三角锥形	$\text{BF}_3$	0	平面正三角形

由表 8-7 可见,结构对称(如直线形、平面正三角形、正四面体)的多原子分子,其分子偶极矩为零;结构不对称(如 V 形、四面体、三角锥形)的多原子分子,其分子偶极矩不为零。因此,根据分子偶极矩可以推出分子的几何构型;反之,若知道了分子的几何构型,也可以判断其分子偶极矩是否为零。例如,通过实验测知  $\text{CO}_2$  分子的偶极矩为零,说明  $\text{CO}_2$  分子中正、负电荷中心是重合的,由此可以推断  $\text{CO}_2$  分子应为直线形分子。

## (二) 分子的变形性

上面所讨论的分子的极性和非极性,是在没有任何外界影响下分子本身的属性。如果分子受到外加电场( $E$ )的作用,分子内部电荷的分布会受到同电相斥、异电相吸的作用而发生相对位移。例如,将非极性分子放在电容器的两个平板之间,如图 8-18 所示。分子中带正电荷的核将被引向负极,而带负电荷的电子云将被引向正极,其结果是核和电子云产生相对位移,分子发生变形,称为分子的变形性。这样,非极性分子在未受电场的作用前重合的正负电荷中心,在电场影响下相互分离,产生了偶极,此过程称为分子的变形极化,所形成的偶极叫诱导偶极。

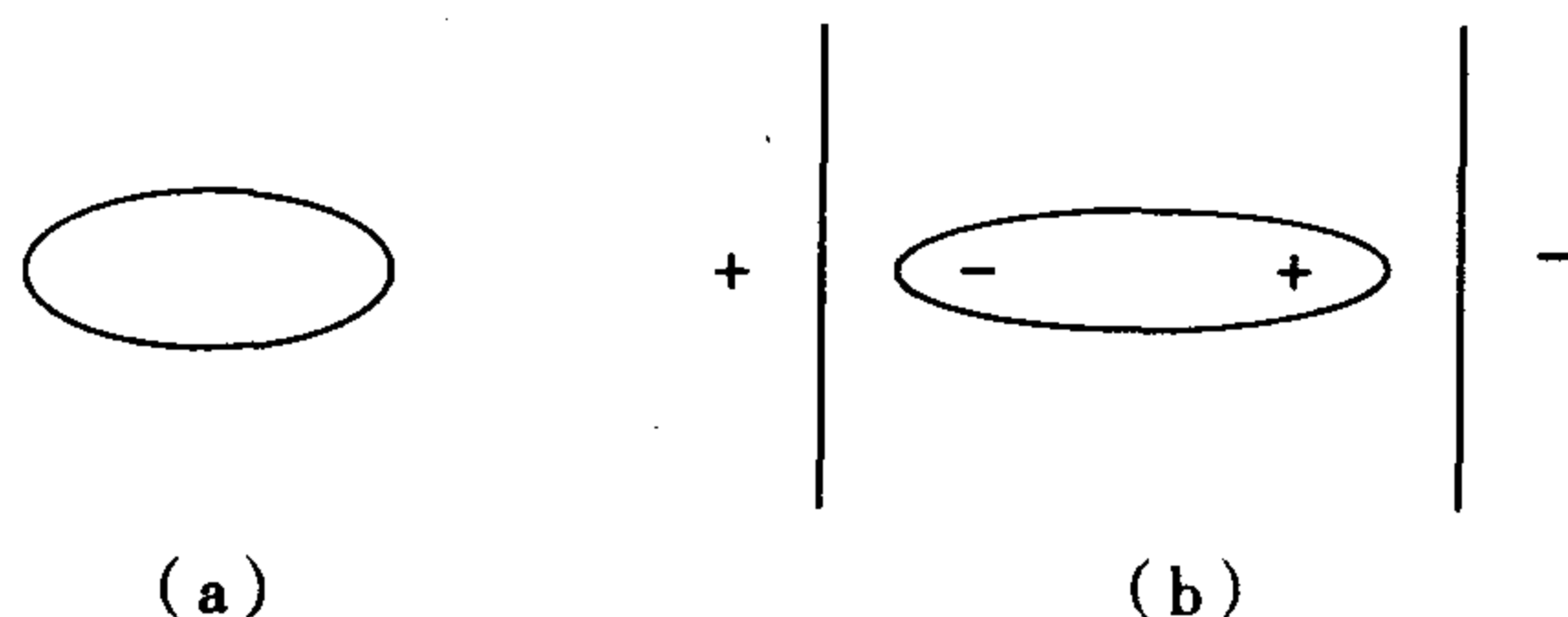


图 8-18 非极性分子在电场中的变形极化

电场越强,分子变形愈大。当取消外电场时,诱导偶极随之消失,分子又恢复为非极性分子,所以诱导偶极与电场强度  $E$  成正比,即

$$\mu_{\text{诱导}} = a \cdot E \quad (8-6)$$

式中: $a$  为比例常数,可作为衡量分子在电场作用下变形性大小的量度,称为分子诱导极化率,简称极化率。分子中电子数越多,电子云愈加弥散, $a$  越大。如外电场强度一定,则  $a$  愈大, $\mu_{\text{诱导}}$  愈大,分子的变形性愈大。

对极性分子来说,本身就存在着偶极,此偶极称固有偶极或永久偶极。极性分子通常都做不规则的热运动,如图 8-19(a) 所示。当在电场的作用下,极性分子的正极一端转向负电极,负极一端转向正电极,按电场的方向排列,如图 8-19(b) 所示,此过程称为取向,亦称分子的定向极化。同时电场也使分子正负电荷中心之间的距离拉大,发生变形,产生诱导偶极,所以此时分子的偶极为固有偶极和诱导偶极之和。分子的极性有所增强,如图 8-19(c) 所示。分子的极化率  $a$  可由实验测定,一些分子的极化率见表 8-8。

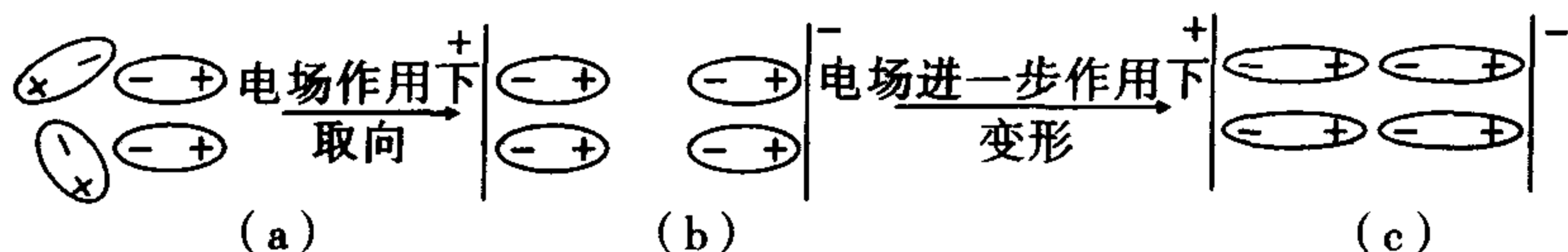


图 8-19 极性分子在电场中的变化

表 8-8 某些分子的极化率

分子	$a/(10^{-30} \text{ m}^3)$	分子	$a/(10^{-30} \text{ m}^3)$
He	0.203	HCl	2.56
Ne	0.392	HBr	3.49
Ar	1.63	HI	5.20
Kr	2.46	H <sub>2</sub> O	1.59
Xe	4.01	H <sub>2</sub> S	3.64
H <sub>2</sub>	0.81	CO	1.93
O <sub>2</sub>	1.55	CO <sub>2</sub>	2.59
N <sub>2</sub>	1.72	NH <sub>3</sub>	2.34
Cl <sub>2</sub>	4.50	CH <sub>4</sub>	2.60
Br <sub>2</sub>	6.43	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.50

由表中数据可知,随着分子中电子数的增多以及电子云弥散,极化率  $a$  相应加大。以周期系同族元素的有关分子为例,从 He 到 Xe 及从 HCl 到 HI,  $a$  值增大,分子的变形性必然增大。

分子的取向、极化和变形,不仅在电场中发生,而且在相邻分子间也可发生。这是因为极性分子固有偶极就相当于无数个微电场,所以当极性分子与极性分子、极性分子与非极性分子相邻时同样也会发生极化作用,这种极化作用对分子间作用力的产生有重要影响。

## 二、分子间作用力

分子间作用力按产生的原因和特点可分为取向力、诱导力和色散力。

### (一) 取向力

极性分子的正、负电荷中心不重合,分子中存在永久偶极。极性分子相互接近时,极性分子的永久偶极间同极相斥、异极相吸(图 8-20),一个分子的带负电的一端和另一个分子带正电的一端接近,使极性分子按一定方向排列。这种由于取向而在极性分子的永久偶极间产生的静电作用力称为取向力。取向力的本质是静电作用,取向力的大小与极性分子的偶极矩及分子间的距离有关。分子的极性越大,取向力就越大;分子间的距离越大,取向力将减弱。此外,当温度升高时,取向力会减少。因为温度升高时,分子的热运动加剧,破坏了分子的有序排列,减少了取向的趋势。

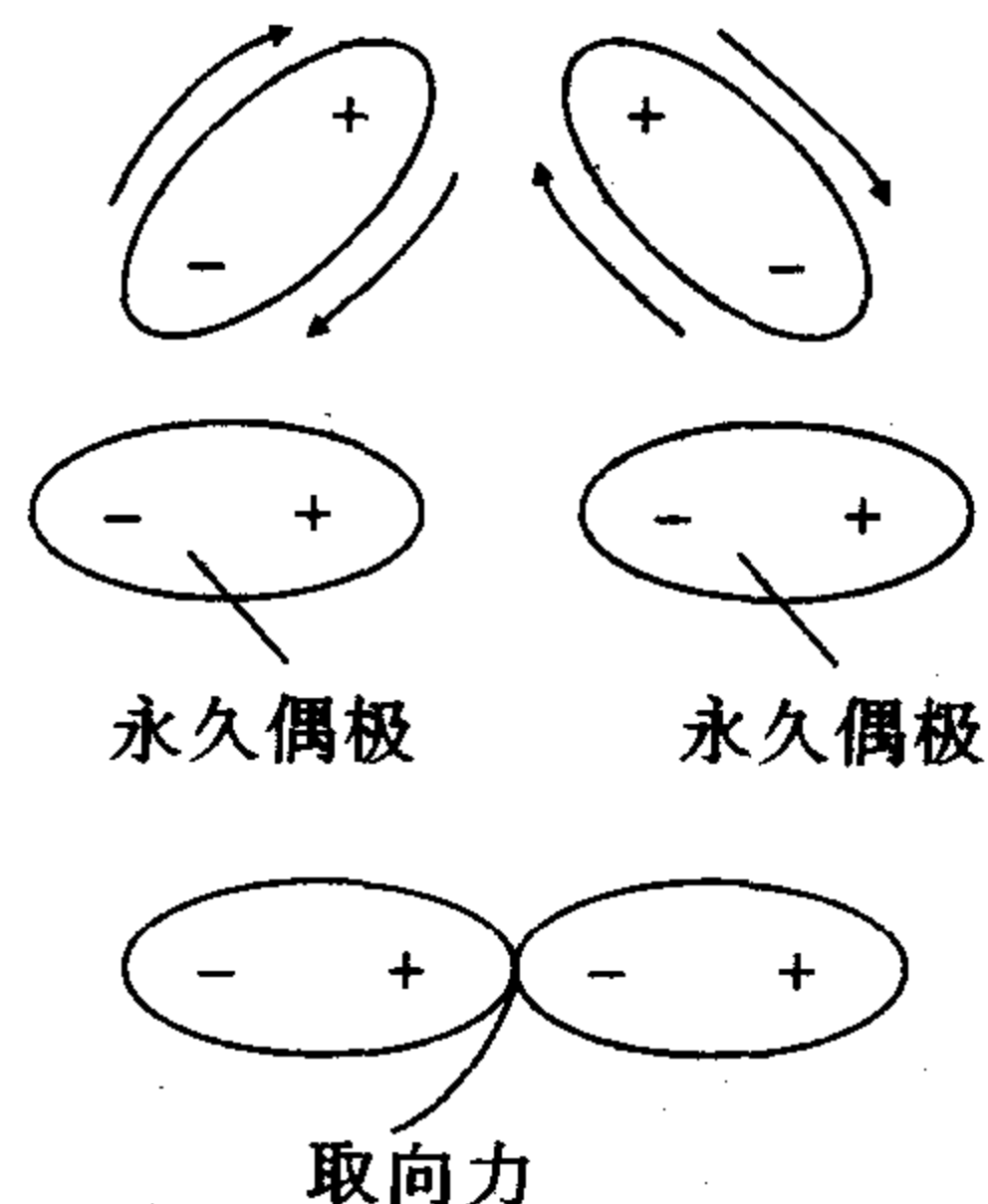


图 8-20 极性分子相互作用示意图

## (二) 诱导力

极性分子与非极性分子相互接近时,在极性分子永久偶极的影响下,非极性分子重合的正、负电荷中心发生相对位移而产生诱导偶极,在极性分子的永久偶极与非极性分子的诱导偶极之间产生静电作用力(图 8-21),这种作用力称为诱导力。极性分子相互接近时,在永久偶极的相互影响下,每个极性分子的正、负电荷中心的距离被拉大,也将产生诱导偶极,因此诱导力也存在于极性分子之间。

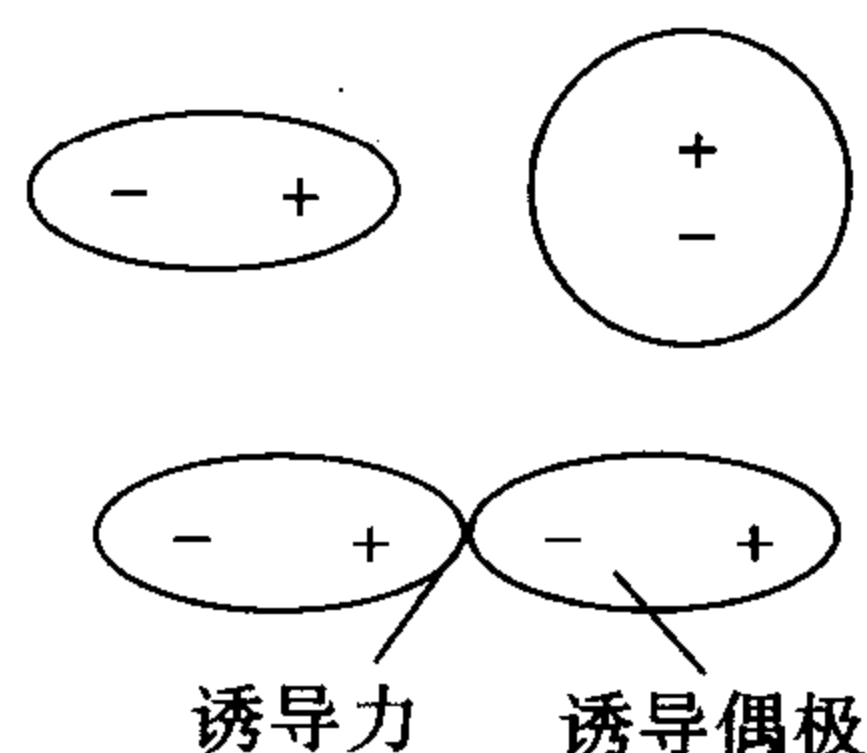


图 8-21 极性分子与非极性分子相互作用示意图

诱导力随分子的极性增大而增大,也随分子的变形性增大而增大。当分子间距离增大时,诱导力会迅速减弱。

## (三) 色散力

任何一个分子,由于电子的不断运动和原子核的不断振动,常发生电子云和原子核之间的瞬时相对位移,从而产生瞬时偶极。分子靠瞬时偶极而相互吸引,这种力称为色散力。色散力主要与分子的变形性有关,分子的变形性越大,色散力越强。它存在于一切分子之间。

综上所述,在极性分子之间存在色散力、诱导力和取向力;在极性分子与非极性分子之间存在色散力和诱导力;在非极性分子之间只存在色散力。对于大多数分子来说,色散力是主要的,只有当分子的极性很大时,取向力才比较显著,而诱导力通常很小。分子间力一般仅在几至几十  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,而共价键键能通常在  $150 \sim 500 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。然而分子间这种微弱的作用力却是决定物质熔点、沸点、表面张力、稳定性等物理性质的主要因素。液态物质分子间力越大,汽化热就越大,沸点就越高;固态物质分子间力越大,熔化热就越大,熔点就越高。一般来说,结构相似的同系列物质相对分子质量越大,分子变形性越大,分子间力越强,物质的熔点、沸点就越高。例如卤素,卤素分子( $\text{X}_2$ )是非极性双原子分子,分子间只存在色散力。由于卤素分子的色散力随相对分子质量的增加而增大,它们的熔点、沸点也随之而升高,在常温下, $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 是气体, $\text{Br}_2$ 是液体,而 $\text{I}_2$ 是固体。

分子间力对液体的互溶性以及固、气态非电解质在液体中的溶解度也有一定影响。溶质和溶剂的分子间力愈大,溶质在溶剂中的溶解度也愈大。另外,分子间力对分子型物质的硬度也有一定影响。极性小的聚乙烯、聚异丁烯等物质,分子间力较小,因而硬度不大;含有极性基团的有机玻璃等物质,分子间力较大,具有一定的硬度。

## 三、氢键

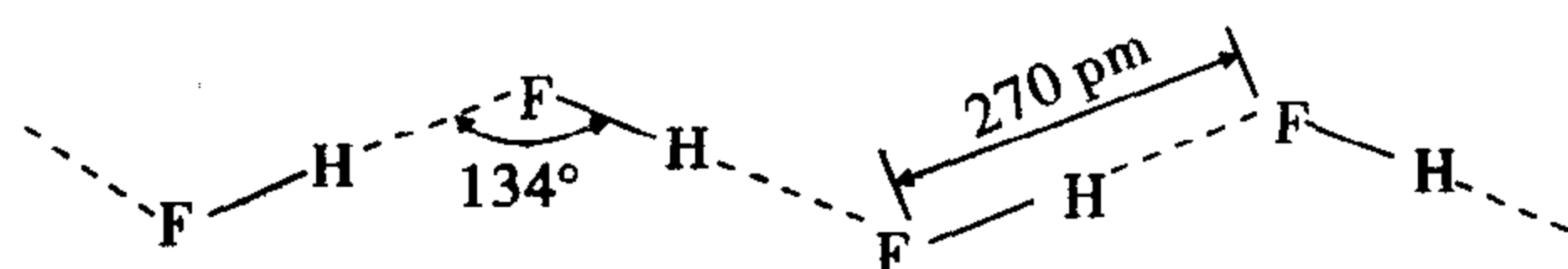
前面已经提及,结构相似的同系列物质的熔、沸点一般随着相对分子质量的增大而升高。表 8-9 列出了 VIIA 族和 VIA 族元素氢化物的沸点,可以看出, $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{HF}$  比相应的同族元素氢化物沸点反常的高,原因是这些分子之间除有分子间力外,还有氢键。

表 8-9 VIIA 族和 VIA 族元素氢化物的沸点

VIA 族元素氢化物	沸点/℃	VIIA 族元素氢化物	沸点/℃
H <sub>2</sub> O	100	HF	20
H <sub>2</sub> S	-60	HCl	-85
H <sub>2</sub> Se	-41	HBr	-67
H <sub>2</sub> Te	-2	HI	-35

### (一) 氢键的形成

氢原子只有一个电子,当它与电负性大、半径小的原子 X(X = F、O、N)以共价键结合时,由于 X 吸引成键电子的能力大,共用电子对偏向于 X,使氢原子几乎成为没有带电子云的赤裸的质子。这个赤裸的质子能与另一个电负性大、半径小的原子 Y(Y = F、O、N)相互吸引。这种产生在氢原子与电负性较大元素的原子之间的静电吸引力称为氢键。如 HF 分子之间形成氢键如下:



氢键通常用 X—H…Y 表示,其中 X 和 Y 可以是同种原子,也可以是不同原子,X 和 Y 一般是 F、O、N 等电负性大、半径小的非金属元素的原子,⋯代表氢键。氢键的键能在分子间作用力的范围内,比化学键的键能小得多。

氢键可分为分子间氢键和分子内氢键两种类型。一个分子的 X—H 键与另一个分子中的 Y 形成的氢键称为分子间氢键;一个分子的 X—H 键与该分子内的 Y 形成的氢键称为分子内氢键。例如,邻硝基苯酚中的羟基可与硝基中的氧原子生成分子内氢键,如图 8-22 所示。

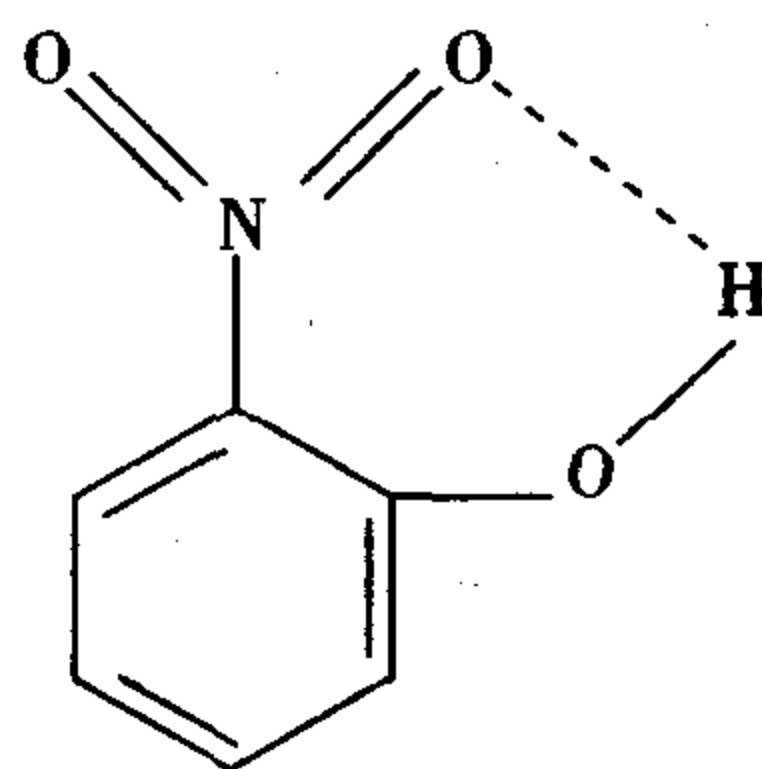


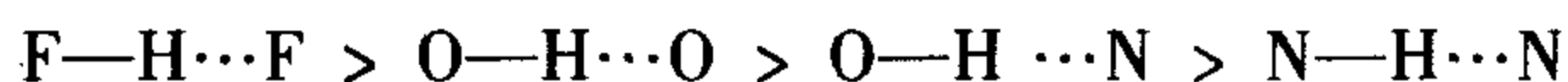
图 8-22 分子内氢键

### (二) 氢键的特点

1. 氢键具有方向性和饱和性。氢键的方向性是指形成氢键 X—H…Y 时,X、H、Y 尽可能在同一直线上,这样可使 X 与 Y 之间距离最远,排斥力最小。氢键的饱和性是指每一个 X—H 分子只能与一个 Y 形成氢键,当 X—H 分子与一个 Y 形成氢键 X—H…Y 后,如果再有一个 Y 接近时,则这个原子受到氢键 X—H…Y 上的 X、Y 的排斥力远大于 H 对它的吸引力,不可能形成第 2 个氢键。

2. 氢键的强度。氢键的强弱与 X 和 Y 的电负性大小有关,X、Y 的电负性越大,则形成的氢键越强。此外,氢键的强弱也与 X 和 Y 的半径大小有关,较小的原子半径有利于形成较强的氢键。例如,F 原子的电负性最大,半径又小,形成的氢键最强。Cl 原子的电

负性虽大,但原子半径较大因而形成的氢键很弱。C 原子的电负性较小,一般不易形成氢键。根据电负性大小,形成氢键的强弱顺序如下



### (三) 氢键对化合物性质的影响

1. 氢键对化合物的沸点和熔点的影响 化合物生成分子间氢键,将使化合物的沸点和熔点升高。因为要使液体汽化,必须破坏分子间氢键,需要消耗较多的能量;要使晶体熔化,也要破坏一部分分子间氢键,需要消耗较多的能量。因此,形成分子间氢键的化合物的沸点和熔点都比没有形成氢键的同类化合物高。化合物生成分子内氢键,必然使形成分子间氢键的机会减少,因此与形成分子间氢键的化合物相比较,其沸点和熔点就会降低。例如,邻硝基苯酚的熔点为  $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,而间硝基苯酚和对硝基苯酚的熔点分别为  $96\text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $114\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这是因为固态的间硝基苯酚和对硝基苯酚中存在分子间氢键,熔融时必须破坏一部分分子间氢键,故熔点较高。而固态的邻硝基苯酚存在分子内氢键,不能再形成分子间氢键,故熔点较低。

2. 氢键对化合物溶解度的影响 如果溶质分子与溶剂分子形成分子间氢键,则溶质在溶剂中的溶解度增大。例如,乙醇与水能任意互溶,  $\text{HF}$  和  $\text{NH}_3$  在水中的溶解度较大,就是这个原因。

3. 氢键对化合物黏度的影响 分子间有氢键的液体,一般黏度较大。例如,甘油、磷酸、浓硫酸等多羟基化合物,由于分子间可形成众多的氢键,这些物质通常为黏稠状液体。

4. 氢键对化合物密度的影响 液体分子间若形成氢键,有可能发生缔合现象,如液态  $\text{HF}$  在通常条件下除正常简单的  $\text{HF}$  分子外,还有通过氢键联系在一起的复杂分子  $(\text{HF})_n$ 。这种有若干个简单分子联成复杂分子而又不会改变原物质化学性质的现象,称为分子缔合,分子缔合的结果会影响液体的密度。水分子之间也有缔合,冰就是温度降到  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下时水分子的巨大缔合物。

氢键在生命过程中具有非常重要的意义,与生命现象密切相关的蛋白质和核酸分子中都含有氢键,蛋白质分子的  $\alpha$ -螺旋结构就是靠羰基( $\text{C}=\text{O}$ )上的氧和氨基( $-\text{NH}$ )上的氢以氢键( $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ )彼此联合而成的。DNA 的双螺旋结构各圈之间也是靠氢键联合而增强其稳定性的,氢键在决定蛋白质和核酸等分子的结构和功能方面起着极为重要的作用。

### ◎ 思考题

1. 区别下列各组概念。

(1)  $\sigma$  键和  $\pi$  键

(2) 离子键和共价键

(3) 共价键和配位键

(4) 原子轨道和分子轨道

(5) 极性分子和非极性分子

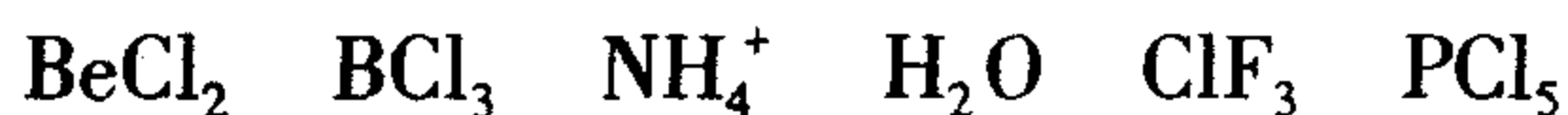
(6) 范德华力和氢键

2. 共价键的本质是什么? 如何理解共价键具有方向性和饱和性,而离子键却不具有方向性和饱和性。

3.  $\text{BF}_3$  的几何构型是平面三角形, 但  $\text{NF}_3$  的几何构型却是三角锥形, 试用杂化轨道理论加以说明。

4. 实测的  $\text{H}_2\text{O}$  的键角是多少? 试用杂化轨道理论加以解释。

5. 简述价层电子对互斥理论的主要内容, 并应用该理论判断下列分子或离子的空间构型。



6.  $\text{O}_2$  具有顺磁性,  $\text{N}_2$  具有反磁性, 用分子轨道理论解释之。

7. 用分子间力说明以下事实。

(1) 在常温下,  $\text{F}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  是气体,  $\text{Br}_2$  是液体, 而  $\text{I}_2$  是固体。

(2)  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$  的熔点、沸点随相对分子质量的增大而升高。

(3) 稀有气体  $\text{He}$ 、 $\text{Ne}$ 、 $\text{Ar}$ 、 $\text{Kr}$ 、 $\text{Xe}$  的沸点随着相对分子质量的增大而升高。

8. 试解释:

(1) 为什么水的沸点比同族元素氢化物的沸点高?

(2) 为什么  $\text{NH}_3$  易溶于水, 而  $\text{CH}_4$  则难溶于水?

(3) 为什么  $\text{HBr}$  的沸点比  $\text{HCl}$  高, 但又比  $\text{HF}$  的低?

(4) 为什么室温下  $\text{CCl}_4$  是液体,  $\text{CH}_4$  和  $\text{CF}_4$  是气体, 而  $\text{Cl}_4$  是固体?

9. 判断下列说法是否正确, 并说明理由。

(1) 多原子分子中, 键的极性愈强, 分子的极性愈强。

(2) 具有极性共价键的分子, 一定是极性分子。

(3) 极性键组成极性分子, 非极性键组成非极性分子。

(4) 偶极矩大的分子, 正负电荷中心离得远。

(5) 在  $\text{N}_2^+$  中存在一个单电子  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键。

(6) 浓硫酸、甘油等液体黏度大, 是由于它们分子间可形成众多的氢键。

(7) 相同原子间的叁键键能是单键键能的三倍。

(8) 色散力只存在于非极性分子之间。

(9) 氢化物分子间均能形成氢键。

(10) 凡是中心原子采用  $\text{sp}^3$  杂化轨道成键的分子, 其空间构型必定是正四面体。

## ◎习 题

1. 写出下列各种离子的电子排布式, 并指出它们的外层电子数分别属于何种电子构型。



2. 根据电负性数据指出下列两组化合物中, 哪个化合物中键的极性最小? 哪个化合物中键的极性最大?

(1)  $\text{LiCl}$   $\text{BeCl}_2$   $\text{BCl}_3$   $\text{CCl}_4$  (2)  $\text{SiF}_4$   $\text{SiCl}_4$   $\text{SiBr}_4$   $\text{SiI}_4$

3.  $\text{PCl}_3$  的几何构型是三角锥形, 键角略小于  $109^\circ 28'$ ;  $\text{SiCl}_4$  的几何构型是正四面体, 键角为  $109^\circ 28'$ 。试用杂化轨道理论加以说明。

4. 写出  $\text{O}_2^+$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_2^-$ 、 $\text{O}_2^{2-}$  的分子轨道表示式, 并指出它们的稳定性顺序。

5. 写出下列同核双原子分子的分子轨道式, 并计算键级, 判断磁性。

$\text{H}_2$   $\text{He}_2$   $\text{Li}_2$   $\text{Be}_2$   $\text{B}_2$   $\text{C}_2$   $\text{N}_2$   $\text{O}_2$   $\text{F}_2$

6. 比较下列各组分子偶极矩的大小。

(1)  $\text{CO}_2$  和  $\text{SO}_2$  (2)  $\text{CCl}_4$  和  $\text{CH}_4$  (3)  $\text{PH}_3$  和  $\text{NH}_3$  (4)  $\text{BF}_3$  和  $\text{NH}_3$

(5)  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{H}_2\text{S}$

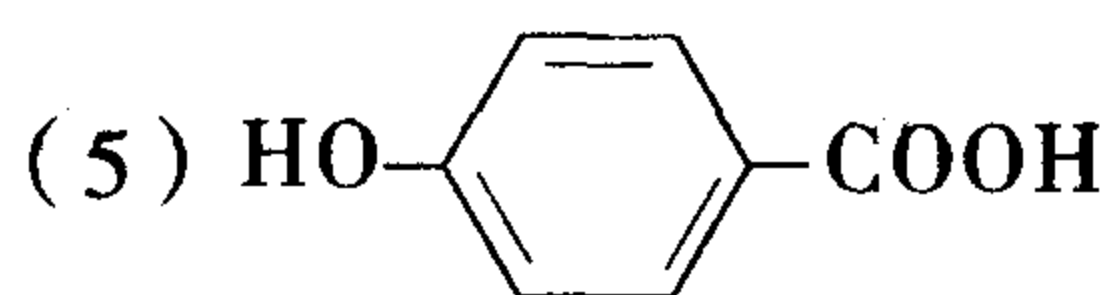
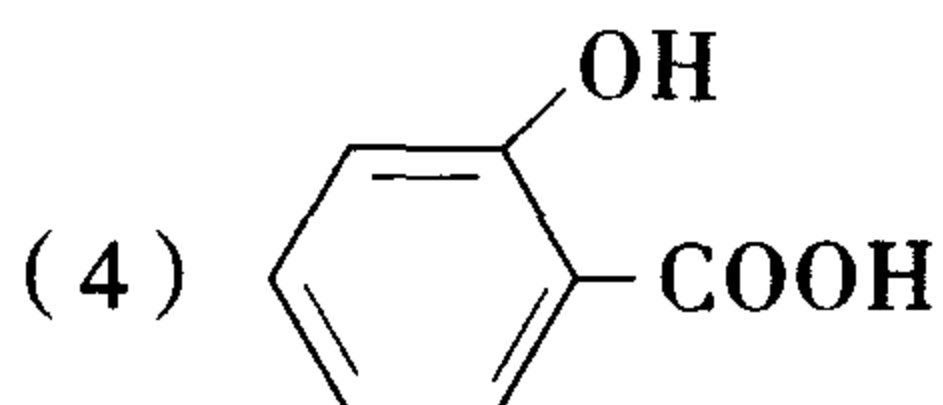
7. 判断下列各组分子之间存在什么形式的作用力?

(1)  $\text{C}_6\text{H}_6$  和  $\text{CCl}_4$  (2)  $\text{He}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  (3)  $\text{CO}_2$  气体 (4)  $\text{HBr}$  气体

(5)  $\text{CH}_3\text{OH}$  和  $\text{H}_2\text{O}$

8. 下列化合物中是否存在氢键? 若存在氢键, 是属于分子间氢键, 还是分子内氢键?

(1)  $\text{NH}_3$  (2)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (3)  $\text{CFH}_3$



## 第九章 晶体结构

### ◎学习要点

1. 晶体的特征: 有一定几何外形; 有固定的熔点; 各向异性。
2. 晶格、晶胞、液晶的概念。
3. 离子晶体、原子晶体、分子晶体、金属晶体的特征及性质。
4. 三种典型的 AB 型离子晶体类型: NaCl 型、CsCl 型、ZnS 型。
5. 离子晶体晶格能的概念及用波恩 - 哈伯 (Born - Haber) 循环计算离子晶体的晶格能。
6. 离子极化力、变形性及相关规律。
  - (1) 离子极化力 阳离子的电荷越多、半径越小, 极化力越强; 不同电子构型离子的极化力  $18e > (18+2)e > 2e > (9 \sim 17e) > 8e$ 。
  - (2) 离子变形性 离子半径越大, 变形性越大。电子构型相同时变形性: 阴离子  $>$  阳离子。离子电荷相同、半径相近时变形性:  $(18+2)e > 18e > (9 \sim 17e) \gg 8e$ 。  
电场强度 ( $E$ ) 一定, 极化率 ( $\alpha$ ) 越大, 变形性越大。
  - (3) 离子极化规律与离子的附加极化作用。
  - (4) 离子极化对物质结构和性质的影响 离子极化作用越强: ①键的极性越弱, 使键型从离子键向共价键过渡; ②晶体向配位数减小的构型转变; ③物质的溶解度降低, 颜色变深。

物质通常有 3 种可能的状态, 即气态、液态和固态。固体物质又分为晶体和非晶体两大类, 多数固体物质都是晶体。

本章将在原子和分子结构的基础上, 主要介绍晶体结构的基本概念及各类晶体的组成、结构与性质的一些基本知识。

## 第一节 晶体与非晶体

### 一、晶体的特征

与非晶体相比,晶体具有以下特征。

1. 有一定的几何外形 从外观上看,晶体一般都具有规则的几何外形。例如,食盐晶体是立方体,石英( $\text{SiO}_2$ )是六角柱体等,如图9-1所示。

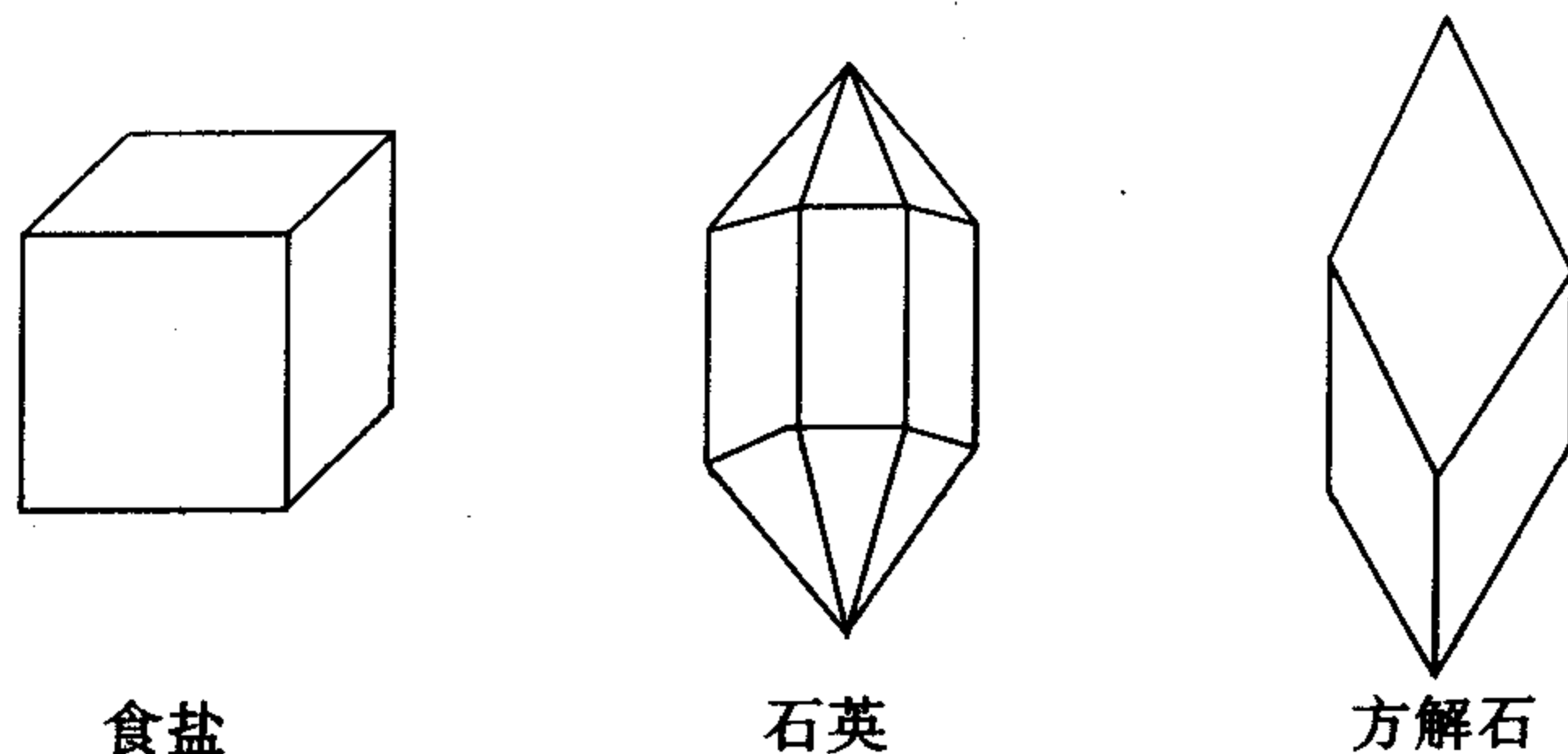


图9-1 几种晶体的外形

与晶体相反,非晶体没有固定的几何外形,又称无定形体。例如,玻璃、橡胶、沥青、动物胶、松香等,它们的外形是随意性的。

2. 有固定的熔点 在一定压力下将晶体加热,当温度升到某一定值(达到晶体的熔点)时,晶体才开始熔化,继续加热,在它没有全部熔化以前,温度保持不变,这时外界供给的热量用于晶体从固体转变为液体,直到晶体全部熔化后,温度才重新上升。而非晶体没有固定的熔点。如玻璃加热,它先变软,然后慢慢地熔化成黏滞性很大的流体。在这一过程中温度是不断上升的,从软化到熔体,有一段温度范围。

3. 各向异性 晶体的某些性质具有方向性。如导电性、导热性、光学性质、力学性质等,在晶体的不同方向表现出明显的差别。例如,云母特别容易按纹理面的方向裂成薄片,石墨晶体内平行于石墨层方向比垂直于石墨层方向的热导率要大4~6倍,导电率要大5000倍。而非晶体是各向同性的。

晶体的特性是由晶体的内部结构所决定的。应用X射线研究表明,晶体内部的微粒(离子、原子或分子)在空间的排列是有次序的、有规律的,它们总是按照某种确定的规则重复排列。非晶体内部微粒的排列是无次序的、无规律的。图9-2为石英晶体和石英玻璃(非晶体)中微粒排列示意图。

晶体与非晶体之间并不存在不可逾越的鸿沟,在一定条件下晶体与非晶体是可以相互转化的。例如把石英晶体加热熔化后,迅速冷却,可以得到非晶态的石英玻璃。而石英玻璃反复熔化,缓慢冷却后,可以得到晶态的石英晶体。

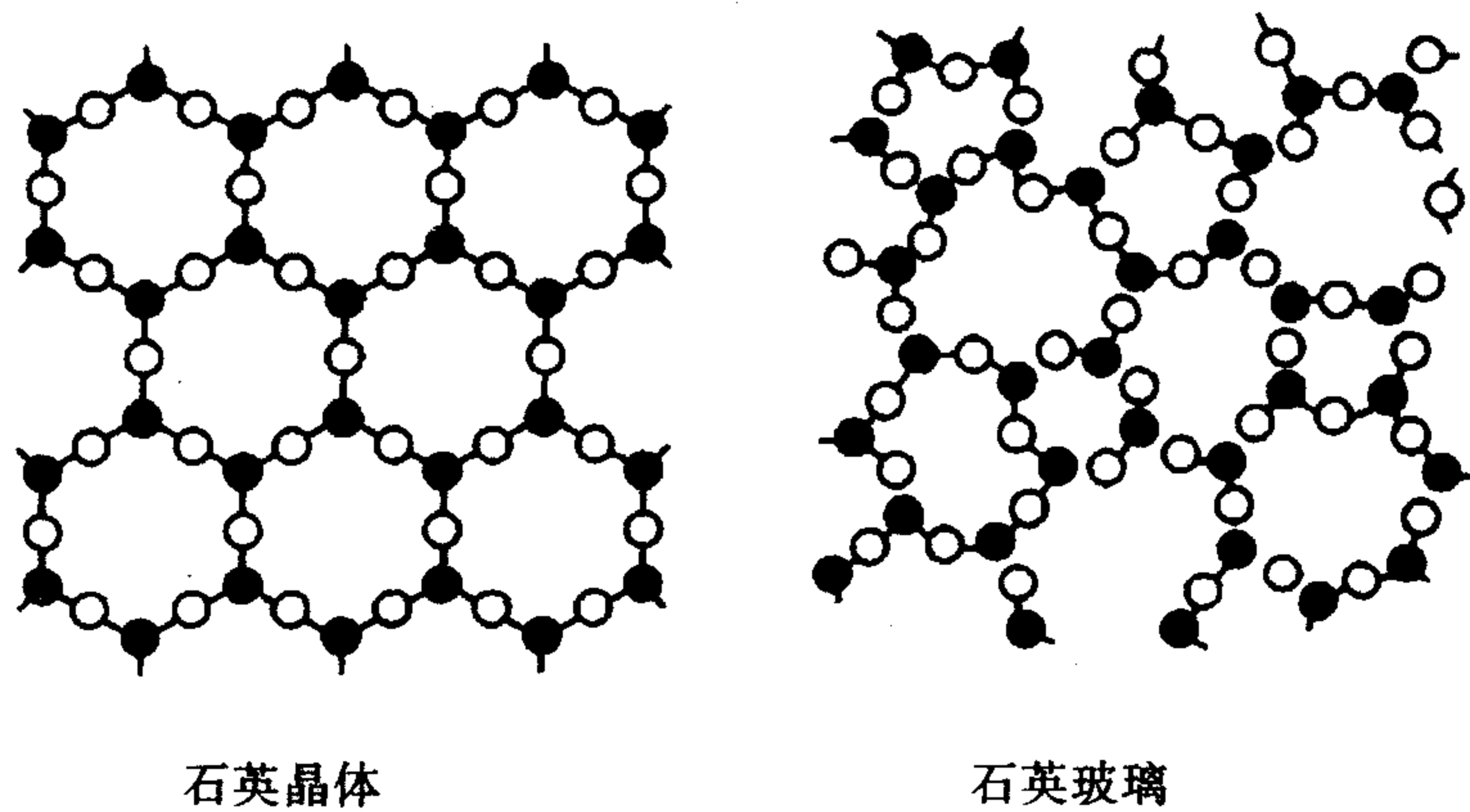


图 9-2 石英晶体与石英玻璃结构特点示意图

二、晶体的内部结构

为了便于研究晶体的几何结构,法国结晶学家布拉维 (A. Bravais) 提出,把晶体中的微粒抽象为几何学中的点,称为结点,这些结点的总和称为空间点阵。沿着一定的方向按某种规则把结点连接起来,可以得到描述各种晶体内部结构的几何图像称为晶体的空间格子(简称晶格)。图 9-3 为最简单的立方晶格的示意图。

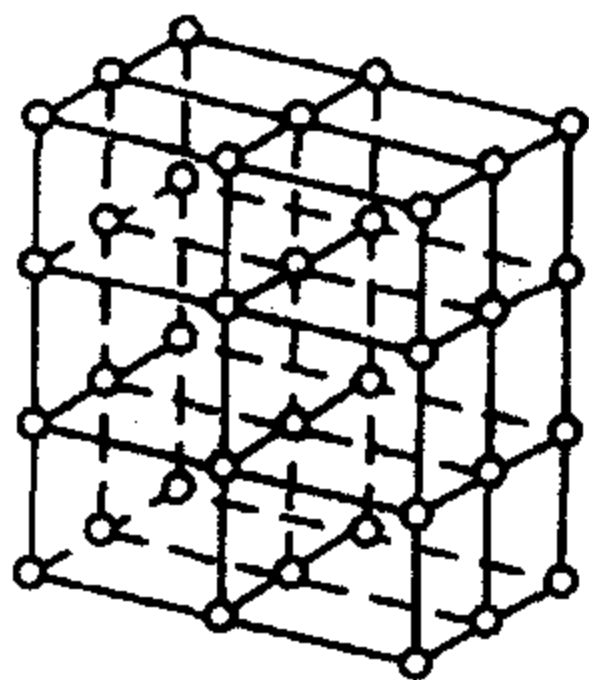


图 9-3 晶格

在晶格中,能表现出其结构的一切特征的最小部分称为晶胞,晶胞在三维空间中的无限重复就形成了晶格。根据晶胞的形状和大小,可以划分成七大晶系,每一个又可分为若干种晶格,七大晶系共有十四种晶格。最简单的是立方晶系,立方晶系有三种晶格,即简单立方晶格、面心立方晶格和体心立方晶格(见图 9-4)。

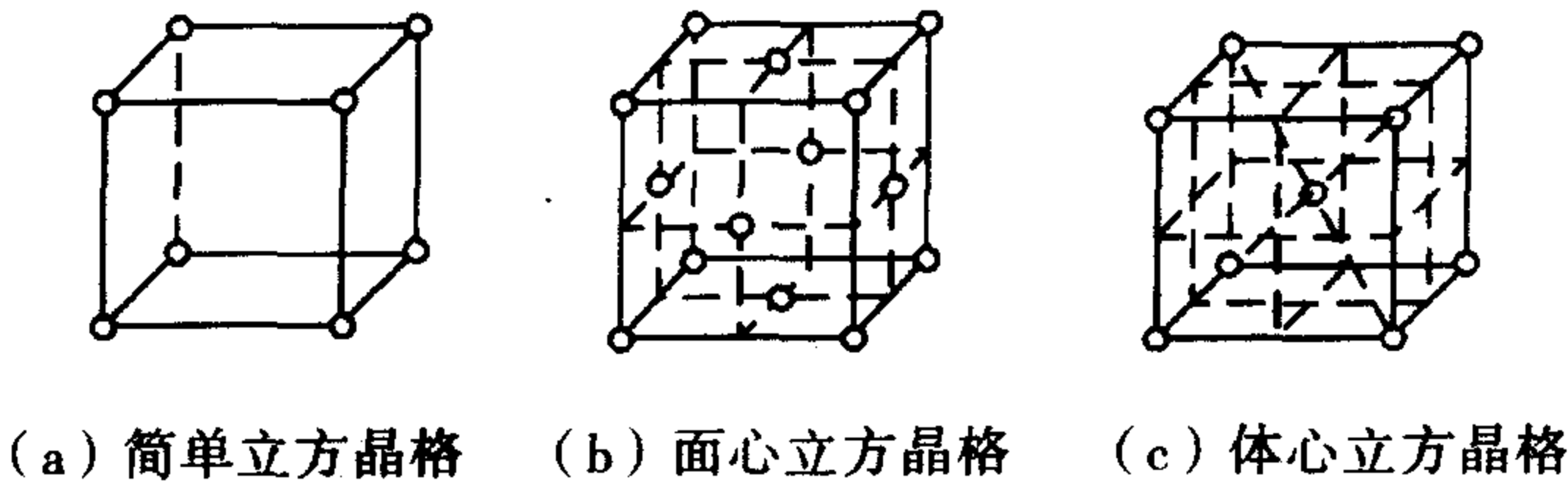
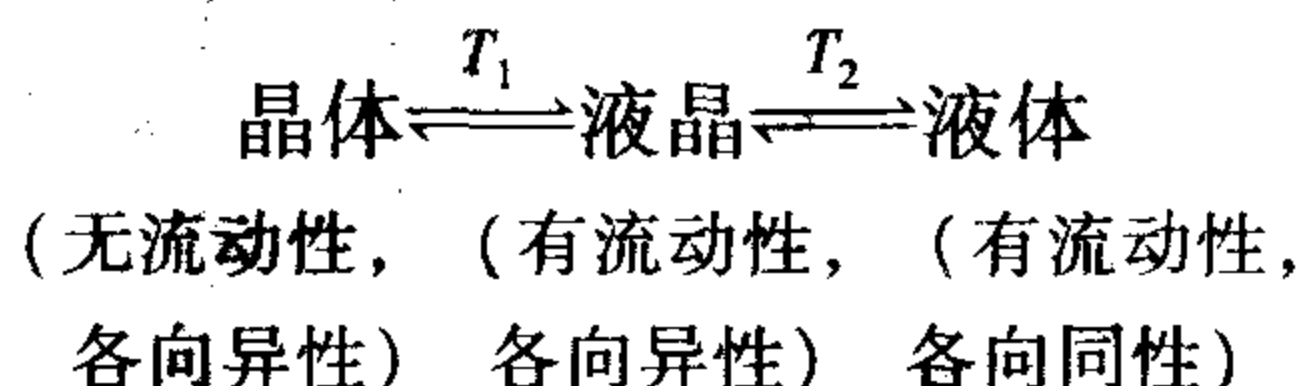


图 9-4 立方晶格

三、液晶

液晶可以认为是介于液体和晶体之间的一种各向异性的流体。液晶化合物分子常具

有细长棒状、平板或盘状的形态,且常含有一、二个极性基团。在晶体中分子的位置和取向都是有序的,当温度升高时分子先失去位置的有序性而产生流动性,但其还保留着分子取向的有序性。温度进一步升高才破坏取向的有序性而形成各向同性的液体,液晶就是这种具有流动性而又保持分子取向有序的液体,所以液晶与晶体一样表现出各向异性的特征。晶体、液晶、液体三者转变关系可用下列图解说明:



目前发现及合成出来的有 6 000 ~ 7 000 种液晶物质,人体中的大脑、肌肉、神经髓鞘、眼睛的视网膜可能存在液晶组织。由于液晶对光、电、磁、热及化学环境变化都非常敏感,因此作为各种信息的显示和记忆材料,被广泛应用于科技领域中。对液晶的研究和应用涉及化学、物理学、生物学和技术科学的各个领域,是许多科学家感兴趣的一个新兴领域。

## 第二节 离子晶体

根据晶格结点上粒子的种类及粒子间结合力的不同,晶体可分为离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体四种基本类型,首先介绍离子晶体。

### 一、离子晶体的特征和性质

由阳离子和阴离子通过离子键结合而成的晶体称为离子晶体。离子化合物在常温下均为离子晶体,如 NaCl、NaF、CaCl<sub>2</sub> 等。

在离子晶体中,晶体结点上交替排列着阴离子和阳离子。如图 9-5 所示,NaCl 晶体中,Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 按一定的规则在空间交替排列,每个 Na<sup>+</sup> 的周围有 6 个 Cl<sup>-</sup>,而每个 Cl<sup>-</sup> 的周围有 6 个 Na<sup>+</sup>。通常把晶体内(或分子内)某一粒子周围最接近的粒子数目称为该粒子的配位数。NaCl 晶体中,Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的配位数都是 6,Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的个数比为 1:1,因此 NaCl 是化学式,不是分子式。

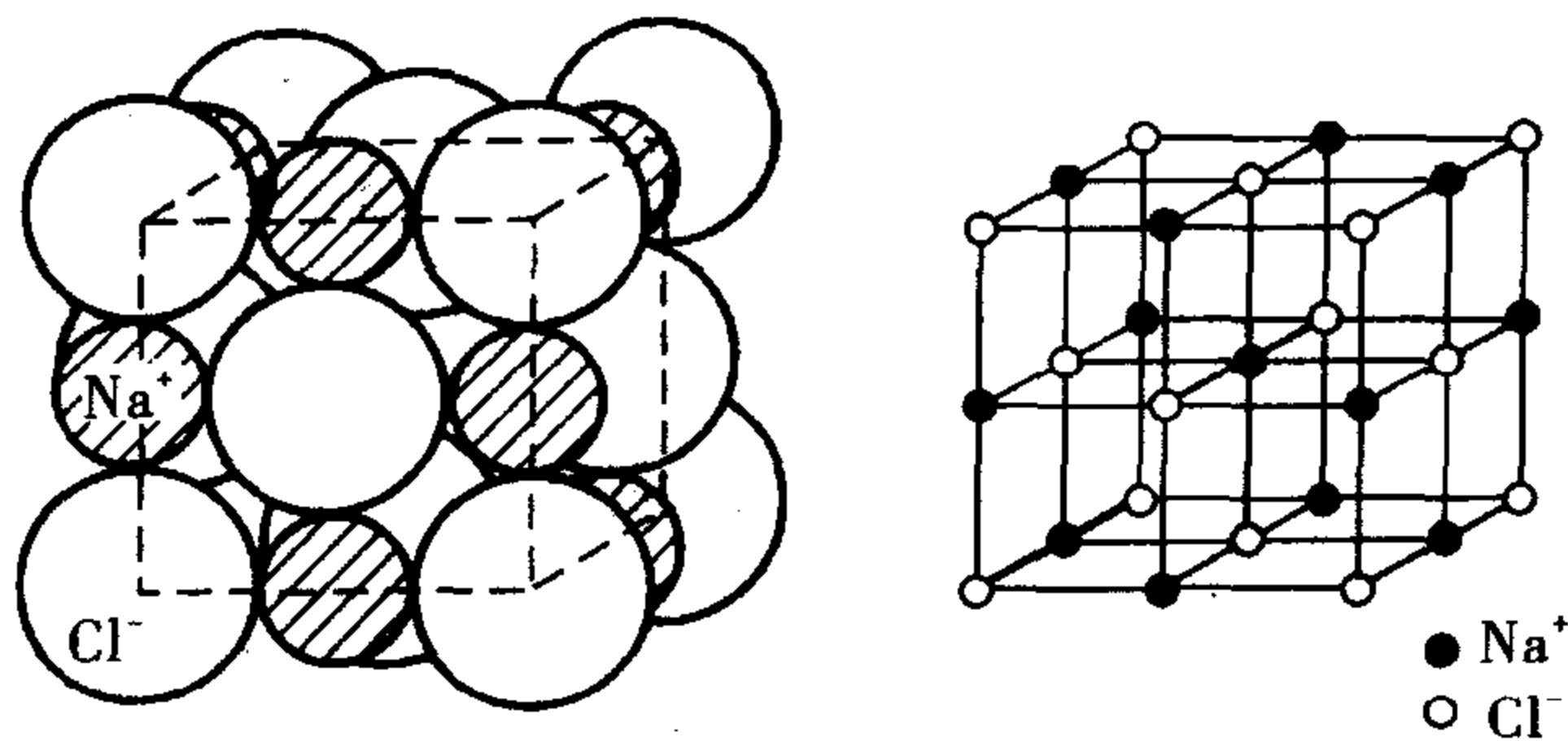


图 9-5 NaCl 的晶体结构

离子晶体中,晶格结点上阴、阳离子之间的静电引力较大,破坏离子晶体就需要更多的能量,因此离子晶体物质一般熔点较高,硬度较大,难于挥发。如 NaF 的熔点为  $993^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{MgF}_2$  的熔点为  $1261^{\circ}\text{C}$ 。

离子晶体的硬度虽大,但比较脆,延展性较差。这是由于离子晶体受到外力作用时,各层晶格结点上的离子发生了位移,使异号离子相间排列的稳定状态转变为同号离子相邻的排斥状态,晶体结构即被破坏。

离子晶体物质一般易溶于水,其水溶液或熔融态都能导电,但在固体状态,由于离子被限制在晶格结点上振动,因此不导电。

## 二、离子晶体中最简单的结构类型

在离子晶体中,由于阳、阴离子在空间的排列方式不同,因此离子晶体的空间结构也就不同。对于最简单的 AB 型(即含有一种阳离子和一种阴离子并按 1:1 组成)离子晶体,常见的有 NaCl 型、CsCl 型和 ZnS 型三种典型的晶体结构类型(图 9-6)。

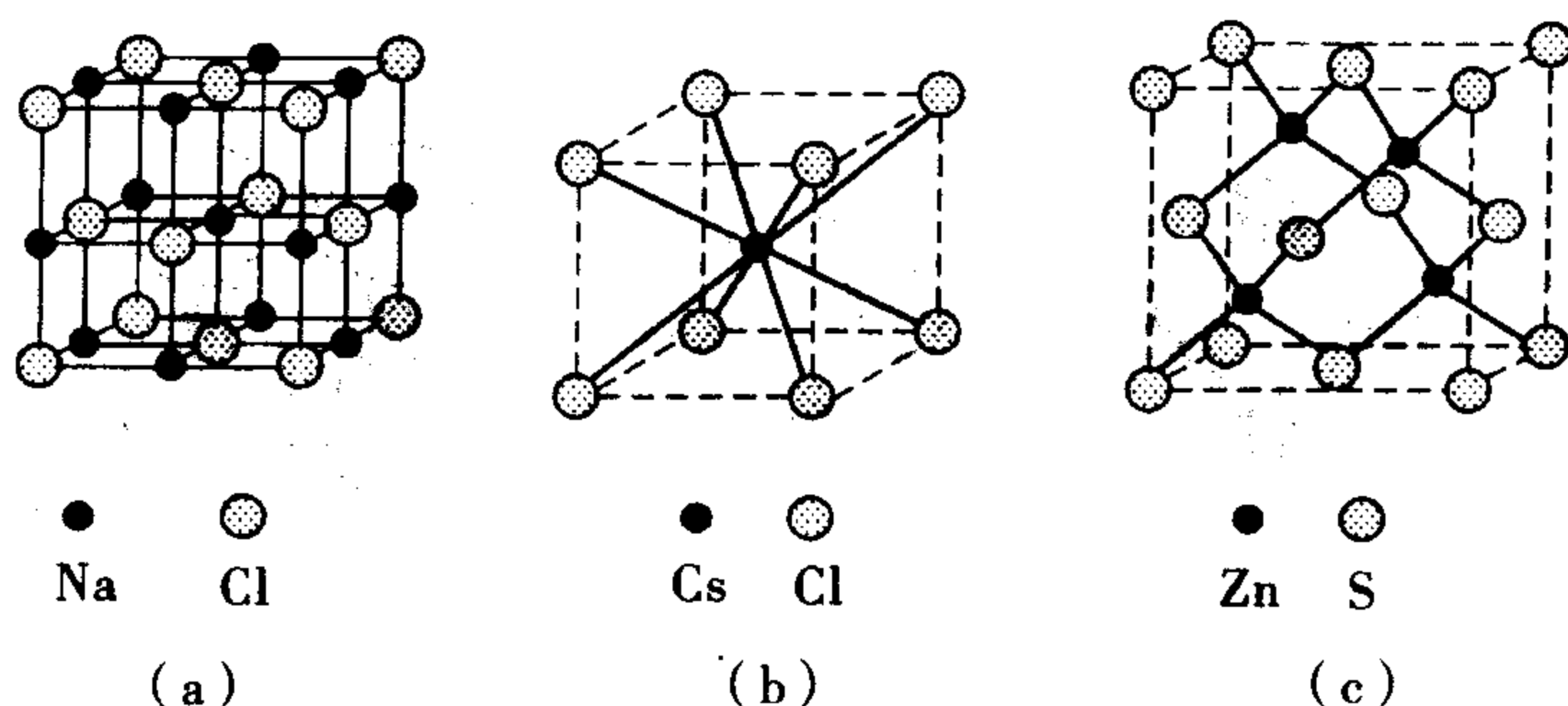


图 9-6 NaCl 型、CsCl 型和 ZnS 型的晶体构型

1. NaCl 型晶体 NaCl 型晶体是 AB 型晶体中最常见的晶体构型,它的晶胞是正立方体,见图 9-6(a)。在 NaCl 晶体中,每个  $\text{Na}^+$  被 6 个  $\text{Cl}^-$  所包围,同时每个  $\text{Cl}^-$  也被 6 个  $\text{Na}^+$  所包围, $\text{Na}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的配位数均为 6。许多晶体如 KI、LiF、NaBr、MgO、CaS 等均属于 NaCl 型。

2. CsCl 型晶体 CsCl 型晶体的晶胞也是正立方体,见图 9-6(b)。1 个  $\text{Cs}^+$  处于立方体的中心,8 个  $\text{Cl}^-$  位于立方体的 8 个顶点。在 CsCl 晶体中,每个  $\text{Cs}^+$  被 8 个  $\text{Cl}^-$  所包围,同时每个  $\text{Cl}^-$  也被 8 个  $\text{Cs}^+$  所包围, $\text{Cs}^+$ 、 $\text{Cl}^-$  的配位数均为 8,许多晶体如  $\text{TlCl}$ 、CsBr、CsI 等均属于 CsCl 型。

3. ZnS 型晶体 ZnS 型晶体的晶胞也是正立方体,见图 9-6(c)。在 ZnS 晶体中,每个  $\text{Zn}^{2+}$  被 4 个  $\text{S}^{2-}$  所包围,同时每个  $\text{S}^{2-}$  也被 4 个  $\text{Zn}^{2+}$  所包围, $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  的配位数均为 4,许多晶体如 BeO、ZnSe 等均属于 ZnS 型。

## 三、离子晶体的离子半径比

离子晶体的结构类型与离子半径、离子的电荷数、离子的电子构型有关,其中与离子

半径的关系更为密切。只有当阳、阴离子紧密接触时,所形成的离子晶体才是最稳定的,阳、阴离子能否紧密接触决定于阳、阴离子的半径比  $r_+/r_-$ 。以阳、阴离子配位数均为 6 的晶体构型的某一层面为例,说明阳、阴离子的半径比与配位数和晶体构型的关系。

由图 9-7(a) 可以求出阳、阴离子的半径比为

$$\frac{r_+}{r_-} = \frac{0.414r_-}{r_-} = 0.414$$

当  $r_+/r_- = 0.414$  时,如图 9-7(a),阳、阴离子间是直接接触的,阴离子也是直接接触的。

当  $r_+/r_- > 0.414$  时,如图 9-7(b),阳、阴离子直接接触,而阴离子不再接触,这种构型比较稳定,这就是配位数为 6 的情况。但当  $r_+/r_- > 0.732$  时,阳离子相对较大,它有可能接触更多的阴离子,从而有可能使配位数提高到 8。

当  $r_+/r_- < 0.414$  时,如图 9-7(c),阴离子之间互相接触,而阳、阴离子间接触不良,显然这种结构是较不稳定的。由于阳离子相对较小,它有可能接触更少的阴离子,从而有可能使配位数减少到 4。

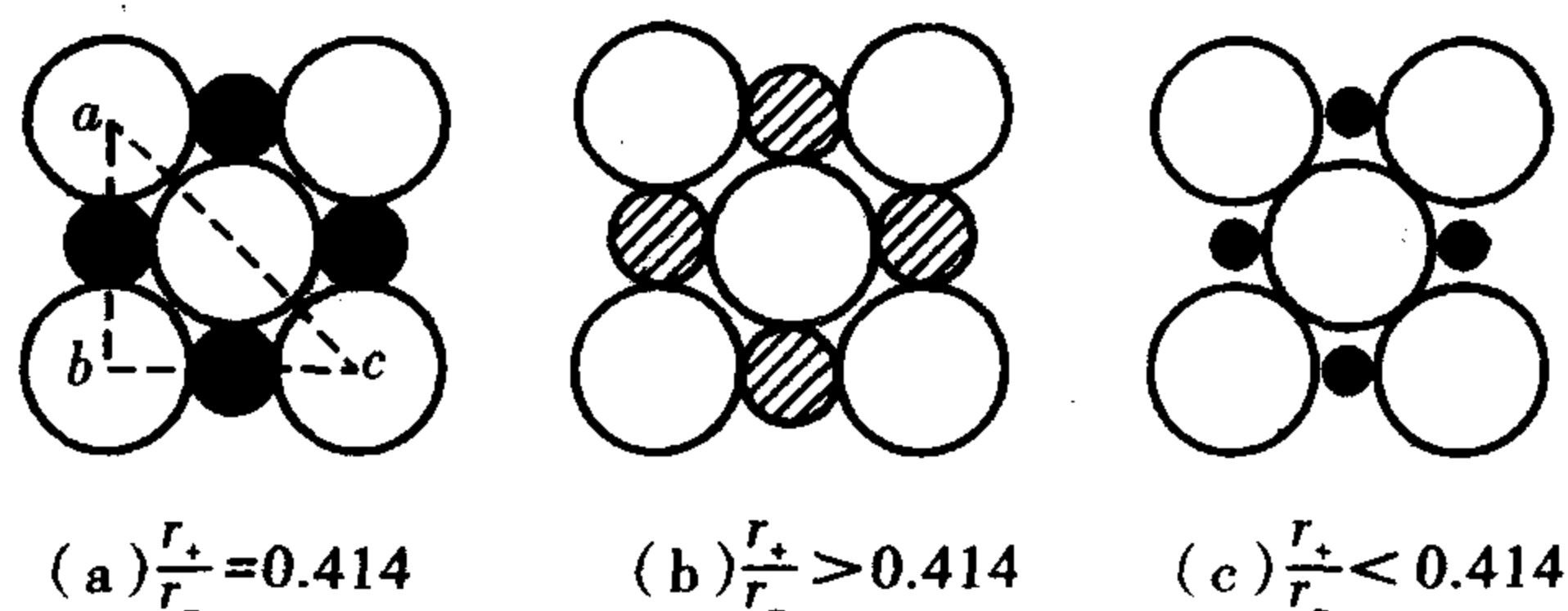


图 9-7 阳、阴离子半径比与配位数的关系的示意图

AB 型离子晶体中,阳、阴离子半径比与配位数、晶体构型的关系如表 9-1 所示。在离子晶体中,阳、阴离子的半径比与配位数、晶体构型的这种关系称为离子半径比规则。

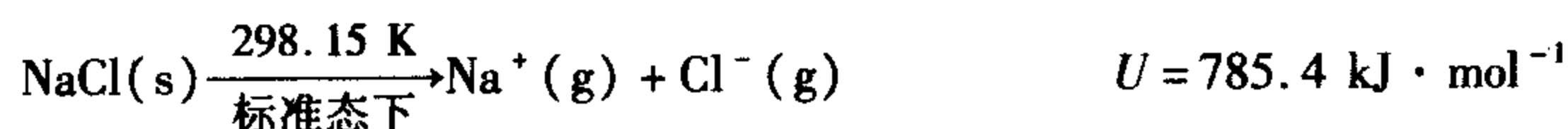
表 9-1 AB 型离子晶体的离子半径比与配位数及晶体构型的关系

$r_+/r_-$	配位数	晶体构型	实 例
0.225 ~ 0.414	4	ZnS 型	ZnS、ZnO、BeO、BeS、CuCl、CuBr 等
0.414 ~ 0.732	6	NaCl 型	NaCl、KCl、NaBr、LiF、CaO、MgO、CaS、BaS 等
0.732 ~ 1	8	CsCl 型	CsCl、CsBr、CsI、TlCl、NH <sub>4</sub> Cl、TlCN 等

此外,晶体构型还受外界的影响,如 CsCl 晶体在常温下为 CsCl 型,但在高温下离子有可能离开其原来晶格的格点而重新排列,因此可能转化为 NaCl 型,这种化学组成相同而晶体构型不同的现象称为同质多晶现象。需要指出的是,离子半径比规则只适用于离子晶体。

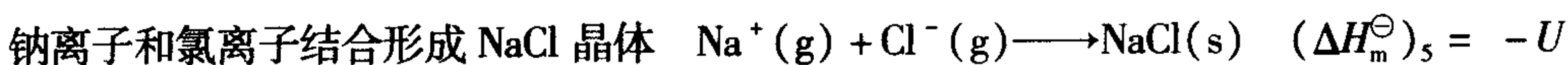
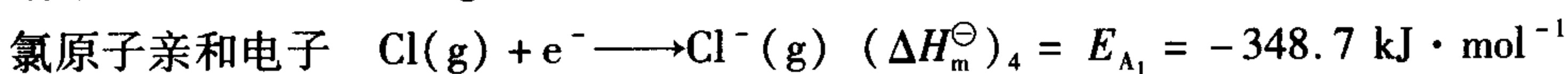
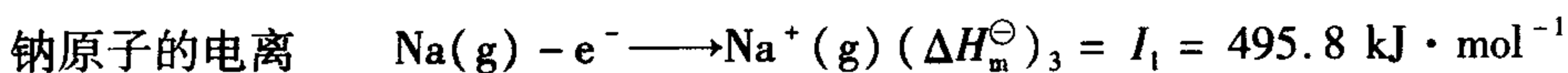
## 四、离子晶体的晶格能

离子键强度通常用离子晶体的晶格能来量度。标准态下,拆开单位物质的量的离子晶体使其变为气态阳离子和阴离子时所吸收的能量称为离子晶体的晶格能( $U$ )。例如 298.15 K、标准态下拆开单位物质的量的 NaCl 晶体变为气体  $\text{Na}^+$  和  $\text{Cl}^-$  时的能量变化为

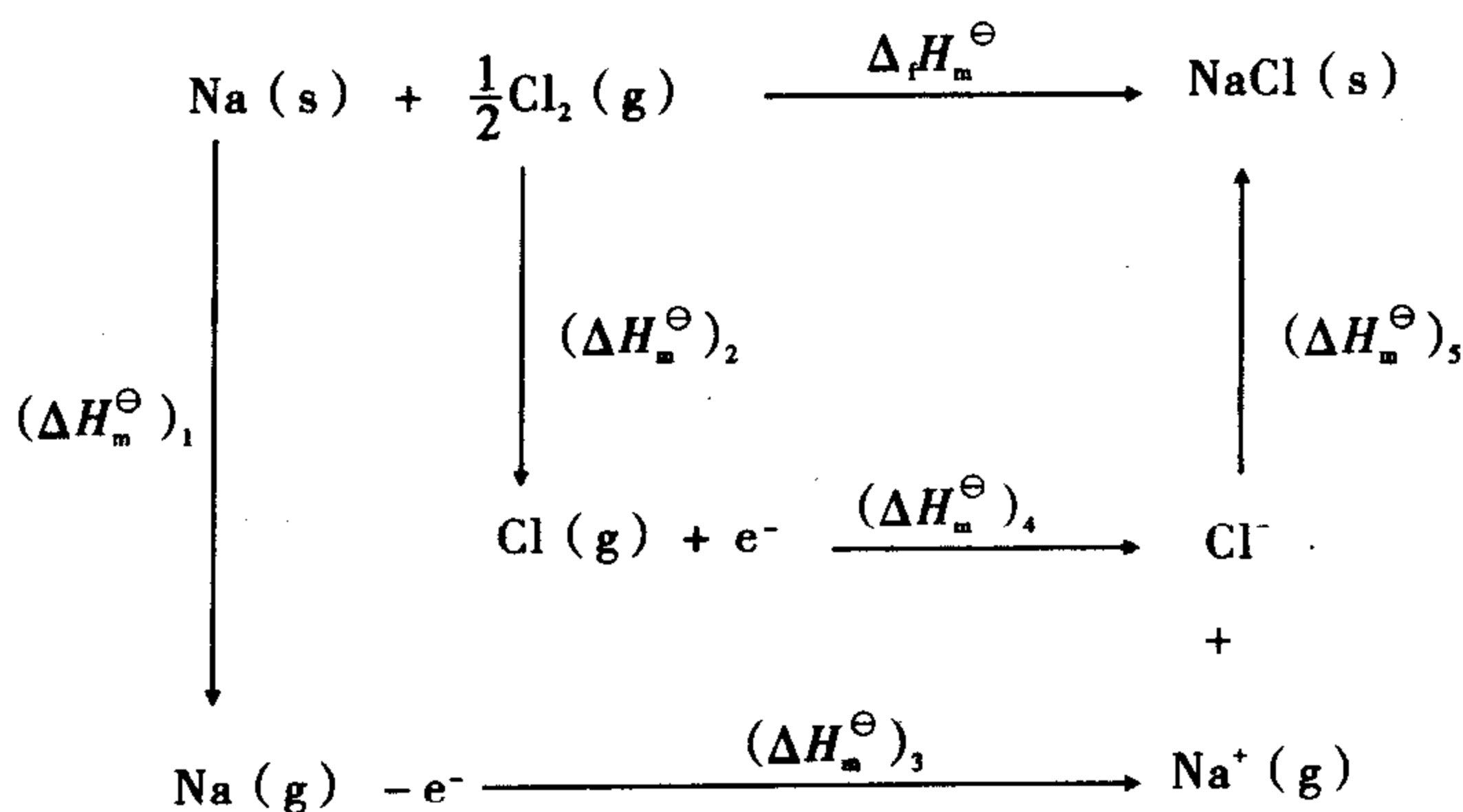


由于实验技术上的困难,目前还不能直接测定离子晶体的晶格能。离子晶体的晶格能可通过玻恩-哈伯(Born-Haber)循环,利用热化学实验数据计算得到。

以 NaCl 为例,可以设想反应分为以下几个步骤进行:



以上步骤可以表示如下:



所以

$$\begin{aligned}
 (\Delta_f H_m^\ominus) &= (\Delta H_m^\ominus)_1 + (\Delta H_m^\ominus)_2 + (\Delta H_m^\ominus)_3 + (\Delta H_m^\ominus)_4 + (\Delta H_m^\ominus)_5 \\
 &= S_{\text{升华}} + \frac{1}{2}D_{(\text{Cl}-\text{Cl})} + E_{A_1} + I_1 + (-U)
 \end{aligned}$$

式中:  $S_{\text{升华}}$ 、 $D_{(\text{Cl}-\text{Cl})}$ 、 $E_{A_1}$ 、 $I_1$ 、 $\Delta_f H_m^\ominus$  都可以从热力学数据中查到,所以应用热力学循环可以计算出离子晶体的晶格能,即

$$\begin{aligned}
 U_{(\text{NaCl})} &= [106 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 121.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 495.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-348.7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-411) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}] \\
 &= 785.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

上述计算离子晶体晶格能的方法称为玻恩-哈伯循环法。由于在玻恩-哈伯循环中使用的化学数据一般为实验值,因此玻恩-哈伯循环法计算出的晶格能也为实验值。

晶格能是衡量离子键强度的标志,晶格能越大,离子键强度就越大,因此可以根据晶

格能的大小预测和解释离子化合物的一些性质,如离子化合物的稳定性、熔点、硬度等。对于相同类型的离子晶体来说,如 AB 型,离子电荷越高,半径越小,则晶格能越大,熔点越高,硬度越大。表 9-2 列出了一些离子晶体物质的晶格能和对应的物理性质。

表 9-2 一些离子晶体的物理性质与晶格能

NaCl 型晶体	NaI	NaBr	NaCl	NaF	BaO	SrO	CaO	MgO
离子电荷	1	1	1	1	2	2	2	2
核间距/pm	318	294	279	231	277	257	240	210
晶格能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	704	747	785	923	3 054	3 223	3 401	3 791
熔点/℃	661	747	801	993	1 918	2 430	2 614	2 852
硬度(金刚石 = 10)	-	-	2.5	2~2.5	3.3	3.5	4.5	5.5

### 第三节 原子晶体、分子晶体和金属晶体

#### 一、原子晶体

原子晶体中,晶格结点上排列的是原子,原子与原子之间通过共价键结合。例如金刚石就是一种典型的原子晶体(图 9-8)。

在金刚石晶体中,每个碳原子通过 4 个  $sp^3$  杂化轨道与其他 4 个碳原子形成 4 个等同 C—C 共价键,组成一个正四面体的结构,把晶体内所有的碳原子连接起来成一个整体。因此在金刚石中不存在独立的小分子,整个晶体可以看成是一个巨型分子。

在原子晶体中,原子与原子之间都是以共价键相结合的。由于键的强度高,因此原子晶体的熔点高、硬度大。金刚石的熔点可高达 3 550 ℃,是自然界中最坚硬的单质,硬度是 10。原子晶体的延展性很小,性脆,固态、熔融态都不导电。除金刚石外,单质硅(Si)、单质硼(B)、碳化硅(SiC)、石英(SiO<sub>2</sub>)、碳化硼(B<sub>4</sub>C)、氮化硼(BN)亦属于原子晶体。

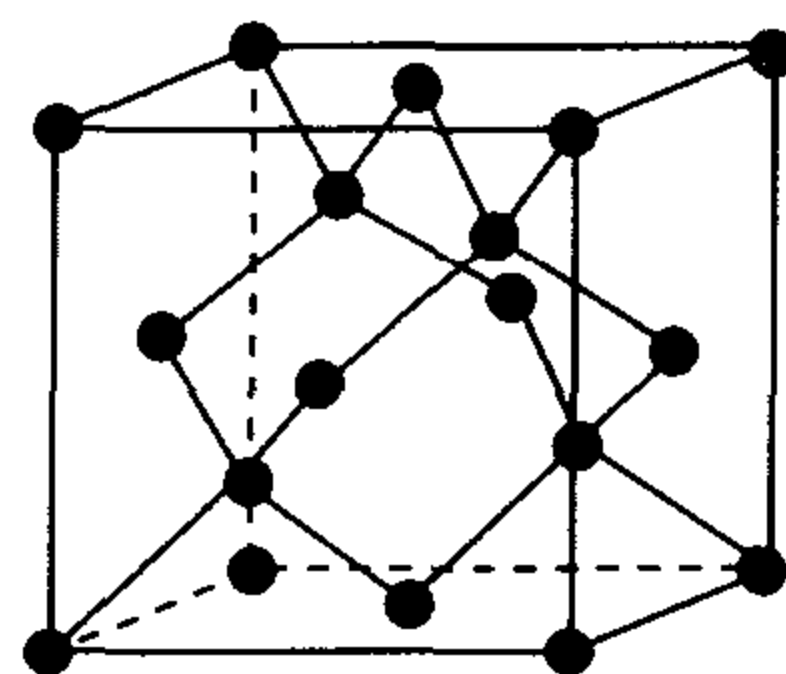


图 9-8 金刚石的晶体结构

#### 二、分子晶体

凡靠分子间力结合而成的晶体称为分子晶体。分子晶体的晶格结点上排列的微粒是分子(也包括像稀有气体那样的单原子分子),在分子的内部是较强的共价键,但分子之间是较弱的范德华力(有时还有氢键)。例如,固体 CO<sub>2</sub>(干冰)是典型的分子晶体,如图 9-9 所示。CO<sub>2</sub>分子之间存在的是极弱的色散力。由于分子间力比离子键、共价键要弱得多,破坏分子晶体只需很小的能量。所以,分子晶体

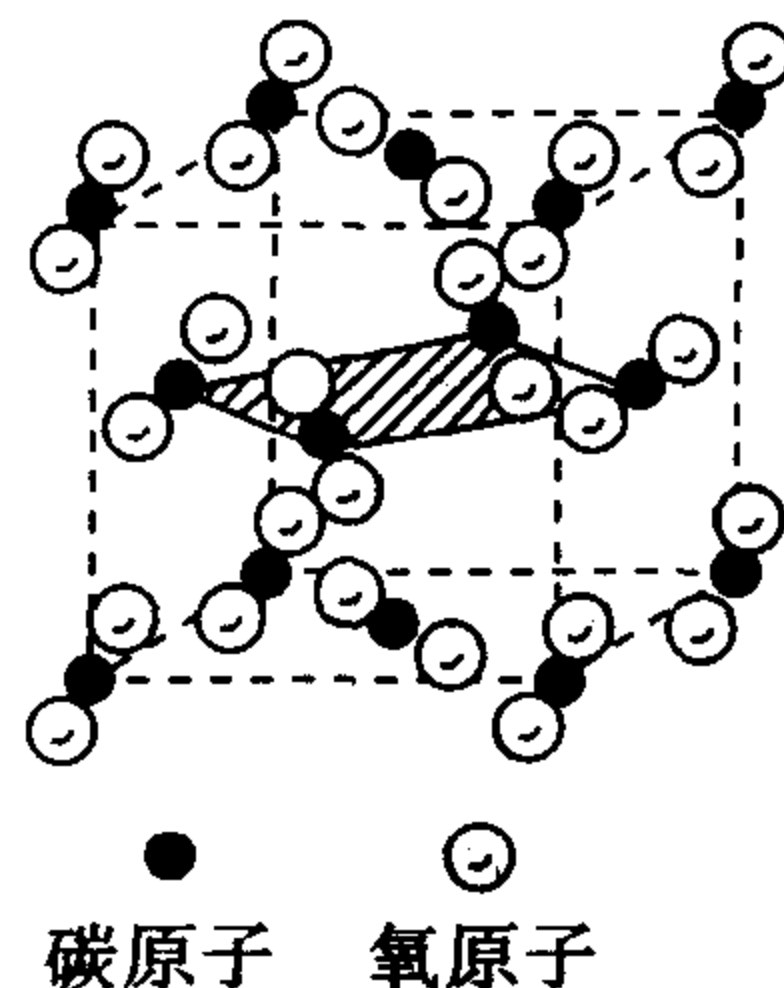


图 9-9 干冰的晶体结构

通常熔点、沸点低,硬度小,不导电,易挥发。如常温常压下, $\text{CO}_2$ 为气体,水是液体。有些分子晶体物质可以不经熔化而直接升华,如碘、萘等。稀有气体、大多数非金属单质及非金属元素之间形成的化合物,以及绝大多数有机化合物,在固态时都是分子晶体。在一些分子晶体中,分子间除了范德华力外还存在氢键,如冰、草酸、硼酸、间苯二酚等。

### 三、金属晶体

金属晶体中,晶格结点上排列的粒子是金属原子、金属阳离子。例如,常见的金属和合金都是典型的金属晶体。由于金属原子电负性、电离能较小,价电子容易脱离原子的束缚成为自由电子,这些自由电子既可以与周围任意金属离子结合成金属原子,又可从另一金属原子上脱落下来,它们在金属原子和金属阳离子间不断交换,并不消耗能量。这种借自由电子将金属原子和金属阳离子联系在一起的一种结合力称为金属键。金属键没有方向性与饱和性。金属晶体中,自由电子在整个金属晶体中运动,可迅速传递电能和热能,因此金属是电和热的良导体。由于金属晶体各部分容易发生相对位移而不会破坏金属键,故金属有良好的延展性和机械加工性能。由于自由电子没有受到具有特征能量的束缚,它们能够吸收并重新发射波长范围很宽的光线,所以金属晶体都具有光泽。金属晶体的硬度和熔点的高低与金属键的强度有关。随着金属离子电荷的增多、离子半径的减小,金属键的强度增大。例如,碱金属的离子电荷少,半径又较大,因此碱金属很软,熔点也低;而过渡金属离子的电荷多、半径小,所以它们的硬度较大,而且熔点也高(只有汞例外)。

以上讨论了晶体的4种基本构型,现小结于表9-3中。

表9-3 离子晶体、原子晶体、分子晶体和金属晶体的结构和特性

晶体类型	晶格结点上的粒子种类	粒子间的作用力	晶体的一般性质	实例
离子晶体	阳、阴离子	静电引力	熔点较高,略硬而脆,除固体电解质外,固态时一般不导电(熔化或溶于水时能导电)	活泼金属的氧化物和盐类等
原子晶体	原子	共价键	熔点高、硬度大、不导电	金刚石、单质硅、单质硼、碳化硅( $\text{SiC}$ )、石英( $\text{SiO}_2$ )、氮化硼( $\text{BN}$ )等
分子晶体	分子	分子间力、氢键	熔点低、易挥发、硬度小、不导电	稀有气体、多数非金属单质、非金属之间化合物、有机化合物等
金属晶体	金属原子、金属阳离子	金属键	导电性、导热性、延展性好,有金属光泽,熔点、硬度差别大	金属或合金

## 第四节 离子极化

### 一、离子极化的概念

分子极化的概念也可以推广到离子体系,因为离子之间也有极化作用。

对孤立的简单离子来说,离子的电荷分布基本上是球形对称的,离子本身正、负电荷中心是重合的,不存在偶极矩,如图 9-10 所示。但当离子置于外加电场中,离子的原子核就会受到正电场的排斥和负电场的吸引;而离子中的电子则会受到正电场的吸引和负电场的排斥,原子核与电子发生相对位移,导致离子变形而产生诱导偶极,如图 9-11 所示。这个过程称为离子的极化。

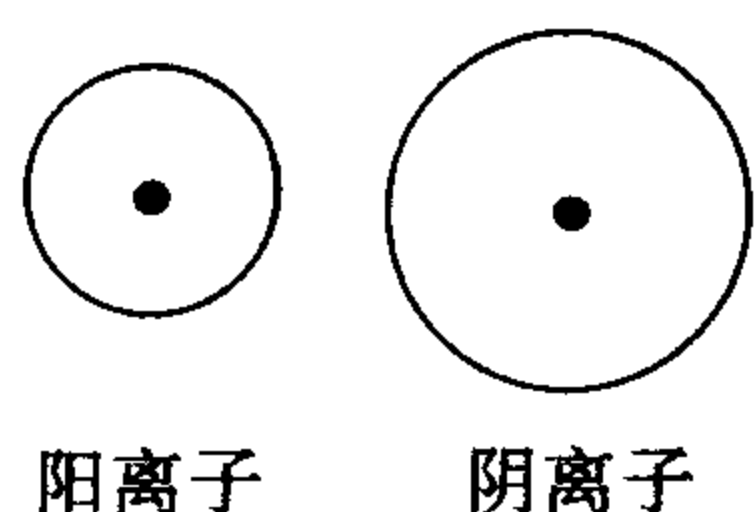


图 9-10 未极化的简单离子示意图

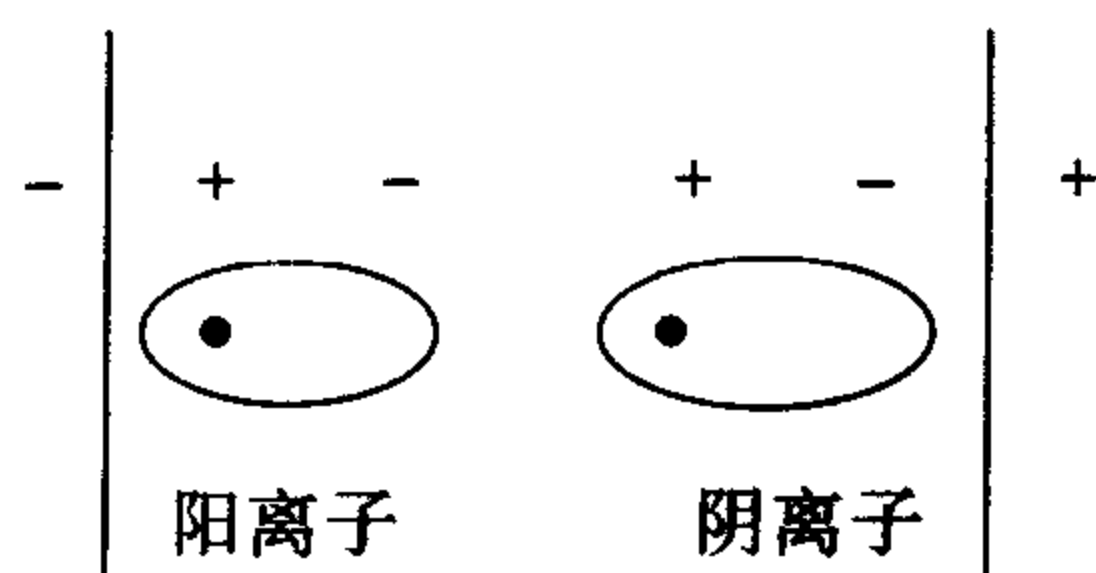


图 9-11 离子在电场中的极化

由于离子的外层电子不如内层电子与原子核的联系紧密,在外电场作用下容易与核发生相对位移,因此离子的变形可以近似理解为离子最外层电子云的变形。

在离子晶体中,每个离子都带有电荷,本身就会在其周围产生相应的电场。当阴、阳离子充分接近时,阳离子使阴离子发生极化(即阳离子吸引阴离子的电子云而引起阴离子变形),同时阴离子使阳离子发生极化(即阴离子排斥阳离子的电子云而引起阳离子变形),产生诱导偶极,如图 9-12 所示。显然,离子极化的强弱取决于两个因素:一是离子的极化力;二是离子的变形性。

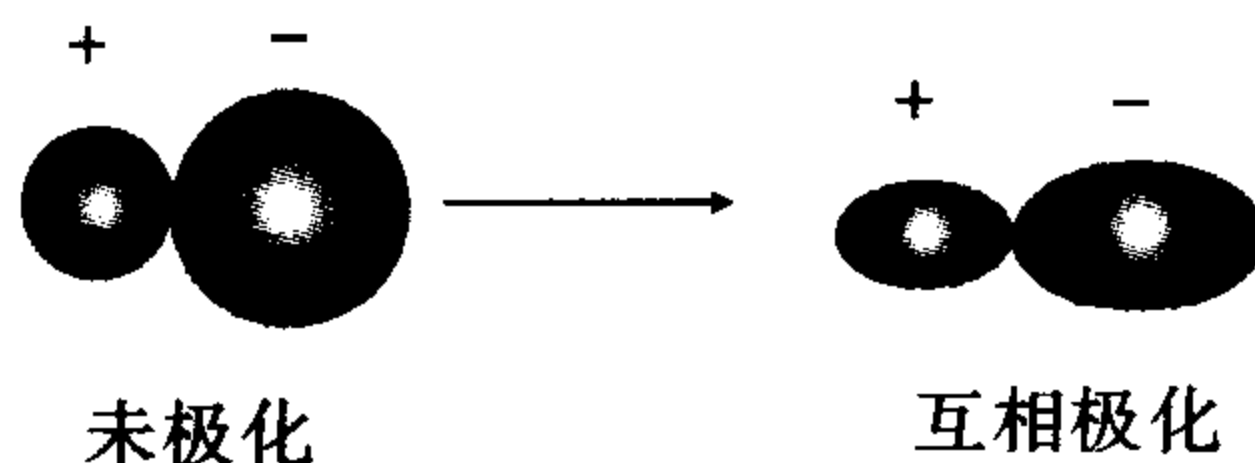


图 9-12 离子相互极化

#### (一) 离子的极化作用和变形性

离子的极化力是指某种离子使异号离子极化(即变形)的能力。

离子极化力与离子的电荷、半径以及离子的电子构型等因素有关。离子的电荷越多,半径越小,离子的极化力越强;当离子的电荷相同,半径相近时,18 电子、(18+2) 电子以及 2 电子构型的离子具有强的极化力;(9~17) 电子构型的离子次之;8 电子构型的离子

极化力最弱。

离子的变形性是指离子被带相反电荷离子极化而发生变形的能力。

离子的变形性主要取决于离子的半径,其次是离子的电荷数和电子构型。离子的半径越大,变形性就越大,对于电子构型相同的离子来说,阴离子的电荷数越高,变形性就越大,阳离子的电荷数越多,变形性就越小,当离子电荷相同,离子半径相近时,(9~17)、18和(18+2)电子构型的离子,其变形性比8电子构型的离子要大。

离子变形性大小可用离子极化率来量度。离子极化率( $\alpha$ )是指离子在单位电场中被极化所产生的诱导偶极矩( $\mu$ ),即

$$\alpha = \frac{\mu}{E}$$

在一定的电场强度下,所产生的偶极矩越大,极化率也就越大,即离子的变形性越大。

综上所述,最容易变形的是半径大的阴离子和18及(18+2)电子构型、电荷少的阳离子;最不容易变形的是半径小、电荷数多的稀有气体构型的阳离子。

## (二) 离子极化的规律

一般来说,阳离子由于带正电荷,半径小外层电子数少,极化力较强,变形性不大;而阴离子半径一般较大,外层电子数多,容易变形,极化力较弱。因此,当阳、阴离子相互作用时,主要考虑阳离子对阴离子的极化作用,而阴离子对阳离子的极化作用可以忽略。离子极化的一般规律如下。

1. 阴离子半径相同时,阳离子的电荷越多,半径越小,阴离子越容易被极化,产生的诱导偶极越大。

2. 阳离子的电荷相同、大小相近时,阴离子半径越大,越容易被极化,产生的诱导偶极越大。

## (三) 离子的附加极化作用

当阴、阳离子相互作用时,若阳离子(如18、(18+2)、(9~17)电子构型半径大的离子)也容易变形时,除了要考虑阳离子对阴离子的极化外,还必须考虑阴离子对阳离子的极化作用。阳离子使阴离子极化变形产生诱导偶极,阴离子变形后所产生的诱导偶极会反过来诱导变形性大的阳离子,使阳离子也发生变形,阳离子所产生的诱导偶极会加强阳离子对阴离子的极化能力,使阴离子诱导偶极增大,这种效应叫做附加极化作用,如图9-13所示。

阳离子 阴离子

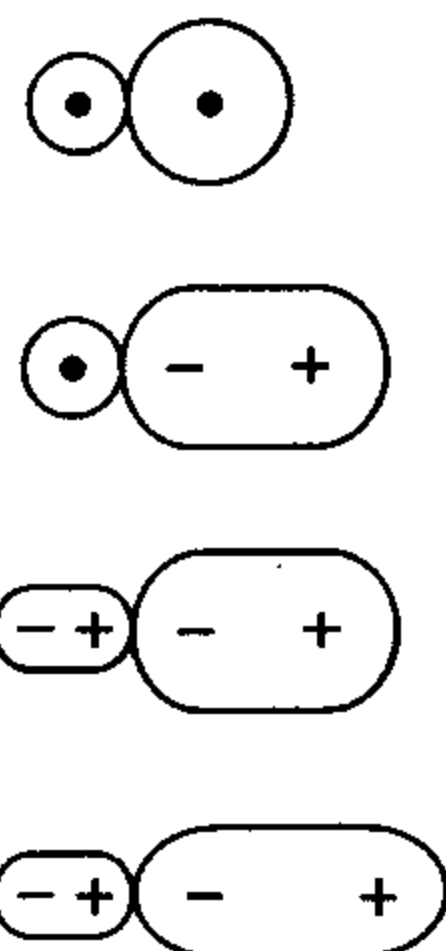


图9-13 离子附加极化作用示意图

在离子晶体中,每个离子的总极化能力等于该离子固有的极化力和附加极化作用之和。

## 二、离子极化作用对物质结构和性质的影响

### (一) 离子极化对键型的影响

如果阴、阳离子之间完全没有极化作用,则所形成的化学键为离子键。但是,实际上阴、阳离子之间存在着不同程度的极化作用。当极化力强、变形性又大的阳离子与变形性大的阴离子相互接触时,由于阳、阴离子相互极化作用显著,阴离子的电子云会向阳离子方面偏移,同时,阳离子的电子云也会发生相应变形,导致阳、阴离子外层轨道发生重叠,阳、阴离子的核间距离缩短(即键长缩短),键的极性减弱,从而使键型由离子键向共价键过渡,如图9-14所示。

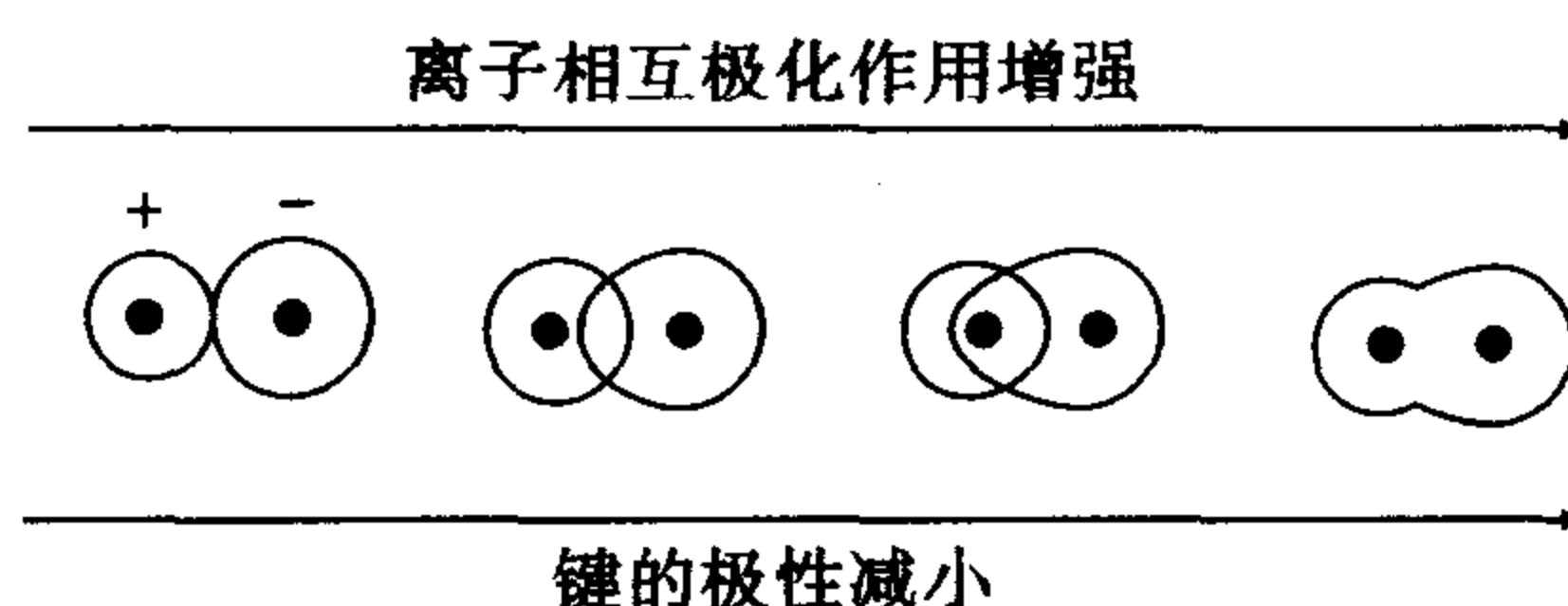


图9-14 离子极化对键型的影响

卤化银的键型过渡如表9-4所示。

表9-4 卤化银的键型

卤化银	AgF	AgCl	AgBr	AgI
卤素离子半径/pm	136	181	195	216
阴、阳离子半径之和/pm	262	307	321	342
实测键长/pm	246	277	288	299
键 型	离子键	过渡键型	过渡键型	共价键

AgF中,由于 $F^-$ 半径很小,变形性小, $Ag^+$ 和 $F^-$ 之间相互作用弱,所形成的化学键属离子键。随着 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ 的半径依次增大,变形性增强, $Ag^+$ 与 $X^-$ 之间相互极化作用不断增强,所形成化学键的极性不断减弱,AgBr、AgCl是过渡键型,而AgI是典型的共价键。

由此看出,离子键和共价键之间没有绝对的界限,无机化合物中,不少化合物是属于过渡键型的。

### (二) 离子极化对晶体构型的影响

如果阳、阴离子间存在强烈的相互极化作用,会使键长缩短,晶体构型也向配位数较小的晶体构型转变。例如,按离子半径比规则判断,AgCl、AgBr、AgI晶体都应该是配位数为6的NaCl型晶体,但由于AgI晶体中存在较强的离子极化作用,转变为配位数为4的ZnS型晶体。许多18电子构型的阳离子所形成的晶体,如CuX、ZnS、CdS、HgS等,都属于配位数为4的ZnS型晶体,其原因是由于阳、阴离子间存在较强的极化作用。

### (三) 离子极化对化合物性质的影响

1. 离子极化对化合物溶解度的影响 离子极化使离子键逐步过渡到共价键。根据相似相溶原理,离子极化的结果必然导致化合物在水中的溶解度降低。例如,在银的卤化物中,由于离子极化作用依次增强,化学键中离子成分依次减小,共价成分依次增大,AgF、AgCl、AgBr、AgI 在水中的溶解度依次减小。应该指出,影响化合物溶解度的因素是多方面的,但离子极化往往起着重要的作用。

2. 离子极化对化合物颜色的影响 物质呈现出不同的颜色,是对不同波长的可见光选择性吸收的结果。物质对可见光的吸收与否,取决于组成物质的粒子的基态与激发态的能量差,只有当光子的能量与物质的粒子的基态与激发态能量之差相等时,可见光才能被吸收。典型的离子型化合物,其基态与激发态的能量差较大,激发时一般不吸收可见光,因此在白光照射下为无色物质。离子极化使晶体中的化学键由离子键向共价键过渡,使基态与激发态之间的能量差减小,当白光照射在物质上,某些波长的可见光被吸收,因而呈现颜色。在可见光能量范围内,离子极化作用越强,基态与激发态的能量差越小,吸收可见光的波长越长,物质呈现的颜色越深。例如,在卤化银中,随着卤离子的半径增大,卤离子与  $\text{Ag}^+$  间的相互极化作用增强,基态与激发态的能量差依次减小,卤化银的颜色依次加深。

3. 离子极化对化合物的熔点和沸点的影响 离子极化作用的结果,使离子键向共价键过渡,导致化合物的熔点和沸点降低。如 AgCl 和 NaCl,由于  $\text{Ag}^+$  的极化能力大于  $\text{Na}^+$ ,导致键型不同,所以 AgCl 的熔点是 728 K,而 NaCl 的熔点是 1 074 K。又如  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  是 18 电子构型,极化能力强,又有较大的变形性,  $\text{Cl}^-$  也具有一定的变形性,离子的相互极化作用使  $\text{HgCl}_2$  的化学键有显著的共价性,因此  $\text{HgCl}_2$  的熔点为 550 K,沸点为 577 K,都较低。

必须指出,离子极化理论在阐明无机化合物的性质方面有一定的作用,是对离子键理论的一种补充。但离子极化作用目前还很不完善,有待进一步的完善与发展。

### ◎ 思考题

1. 晶体与非晶体有何区别? 晶体可分为哪几种基本类型?
2. 离子键的键能与晶格能的区别是什么?
3. 离子的电荷数和离子半径对离子晶体的性质有何影响?
4. 常用的硫粉是硫的微晶,熔点为  $112.8^\circ\text{C}$ ,溶于  $\text{CS}_2$ 、 $\text{CCl}_4$  等溶剂中,试判断它属于哪一类晶体?
5. 解释下列问题。
 

(1) NaF 的熔点高于 NaCl;	(2) BeO 的熔点高于 LiF;
(3) $\text{SiO}_2$ 的熔点高于 $\text{CO}_2$ ;	(4) 冰的熔点高于干冰;
(5) 石墨软而导电,而金刚石坚硬且不导电。	
6. 下列说法是否正确?

- (1) 稀有气体是由原子组成的,属于原子晶体。
- (2) 熔化或压碎离子晶体所需要的能量,在数值上等于晶格能。
- (3) 溶于水能导电的晶体必为离子晶体。
- (4) 共价化合物呈固态时均为分子晶体,因此熔、沸点都低。
- (5) 离子晶体具有脆性,是由于阳、阴离子交替排列、不能错位的缘故。
- (6) 凡有规则外形的固体都是晶体。

7. 在组成分子晶体的分子中,原子间是共价键结合,在组成原子晶体的原子间也是共价键结合,为什么原子晶体与分子晶体有很大区别?

8. 解释下列事实。

- (1)  $\text{MgO}$  可作为耐火材料。
- (2) 在卤化银中, $\text{AgF}$  可溶于水,其余卤化银则难溶于水,且从  $\text{AgCl}$  到  $\text{AgI}$  溶解度减小。

(3)  $\text{Cu}^+$  的半径与  $\text{Na}^+$  相近,但  $\text{NaCl}$  易溶于水,而  $\text{CuCl}$  难溶于水。

(4)  $\text{HgS}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnS}$  颜色存在差异。

(5) 碳与硅为同族元素,但其氧化物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$  在性质上相差极大。

9. 离子的极化力、变形性与离子的电荷数、半径、电子构型有何关系? 离子极化对化合物的性质有何影响?

10. 已知  $\text{AlF}_3$  为离子型, $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$  为过渡型, $\text{AlI}_3$  为共价型。说明它们键型差别的原因。

11. 离子半径  $r(\text{Cu}^+) < r(\text{Ag}^+)$ ,所以  $\text{Cu}^+$  的极化力大于  $\text{Ag}^+$ 。但  $\text{Cu}_2\text{S}$  的溶解度却大于  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,何故?

12. 试用离子极化作用解释 AB 型离子晶体中由于离子间相互极化作用的加强,晶体结构由 CsCl 型  $\rightarrow$  NaCl 型  $\rightarrow$  ZnS 型  $\rightarrow$  分子晶体的转化过程及相应的配位数变化。

### ◎习 题

1. 已知下列晶体: $\text{NaF}$ 、 $\text{ScN}$ 、 $\text{TiC}$ 、 $\text{MgO}$ ,它们的核间距相差不大,试推测并排出这些化合物熔点高低、硬度大小的次序。

2. 下列物质中,试推测何者熔点最低? 何者熔点最高?

(1)  $\text{NaCl}$   $\text{KBr}$   $\text{KCl}$   $\text{MgO}$

(2)  $\text{N}_2$   $\text{Si}$   $\text{NH}_3$   $\text{NaCl}$

(3)  $\text{SiO}_2$   $\text{NaF}$   $\text{CO}_2$   $\text{HCl}$

3. 试推测下列物质分别属于哪一类晶体?

物质	B	LiCl	BCl <sub>3</sub>
熔点/℃	2 300	605	-107.3

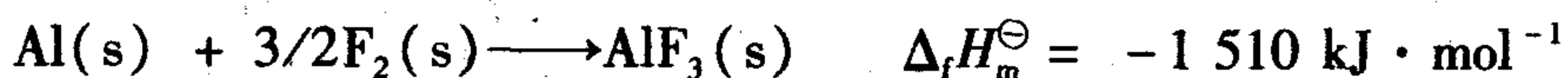
4. 下列物质形成何种类型的晶体? 熔化时需要克服何种作用力?

O<sub>2</sub>    KCl    Si    Al    HF

5. 根据所学晶体结构知识, 完成下表。

物质	晶格结点 上的粒子	晶格结点上粒子 间的作用力	晶体类型	预测熔点(高或低)
N <sub>2</sub>				
SiC				
Cu				
冰				
BaCl <sub>2</sub>				

6. 用下列给出的数据, 计算 AlF<sub>3</sub>(s) 的晶格能( $U$ )。



7. 已知 KI(s) 的晶格能为  $649.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , K(s) 的标准摩尔升华焓变为  $90.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , K 的电离能为  $418.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , I<sub>2</sub>(g) 的解离能为  $152.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , I(g) 的电子亲和能为  $295.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , I<sub>2</sub>(s) 的标准摩尔升华焓变为  $62.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 KI(s) 的标准摩尔生成焓。

8. 将两组离子分别按离子极化力及变形性由小到大的次序重新排列。

(1) Al<sup>3+</sup>    Na<sup>+</sup>    Si<sup>4+</sup>    (2) Sn<sup>2+</sup>    Ge<sup>2+</sup>    I<sup>-</sup>

9. 将下列物质按离子极化作用由强到弱的顺序排列。

MgCl<sub>2</sub>    SiCl<sub>4</sub>    NaCl    AlCl<sub>3</sub>

10. 比较两组中化合物的离子极化作用的强弱, 并预测溶解度的相对大小。

(1) ZnS    CdS    HgS    (2) CaS    FeS    ZnS

## 第十章 配位化合物

### ◎学习要点

#### 1. 配位化合物的定义及组成。

(1) 配位化合物,简称配合物,是由中心原子与配体以配位键结合而成的复杂化合物。

(2) 中心原子:在配合物中,能够接受孤对电子的离子或原子统称为中心原子,又称配合物的形成体。

(3) 配体:在配合物中,与中心原子以配位键结合的阴离子或中性分子。配体又分为单齿配体和多齿配体。

(4) 配位原子:配体中能提供孤对电子直接与中心原子形成配位键的原子。

(5) 配位数:直接与中心原子结合成键的配位原子的总数。

#### 2. 配合物的书写及命名原则。

(1) 配合物的书写:含配离子的配合物,其化学式中阳离子写在前,阴离子写在后;配位个体的化学式,先列出中心原子的元素符号,再按规定依次列出不同的配体,不同配体间用中圆点“·”分开。

(2) 配合物的命名原则:①配合物的内界与外界之间遵循一般无机化合物的命名原则;②内界(配离子及配位分子)的命名(关键)。

#### 3. 配合物的分类。

#### 4. 配合物的空间结构和异构现象。

#### 5. 配合物价键理论。

(1) 基本要点:形成配合物时,中心原子(形成体)价层的某些空轨道在配体作用下进行杂化,其空的杂化轨道接受配体提供的孤电子对,以 $\sigma$ 配键的方式结合。

(2) 配合物的空间构型与中心原子的杂化类型。

(3) 内轨配合物和外轨配合物的概念。

(4) 配合物的稳定性、磁性与键型的关系:内轨配合物一般比外轨配合物稳定。配合物的磁矩与未成对电子数的关系为 $\mu = \sqrt{n(n+2)}$ ;一般是通过测定配合物的磁矩( $\mu$ )来确定外轨配合物和内轨配合物。

### 6. 配合物晶体场理论。

(1) 基本要点: ①中心原子与配体之间的结合力是静电作用力; ②中心原子的 5 个能量相同的 d 轨道在周围配体负电场的作用下, 发生能级分裂; ③由于 d 轨道能级的分裂, 中心原子 d 轨道上的电子将重新排布, 使系统的总能量有所降低, 配合物更稳定。

(2) 在正八面体配位场中 d 轨道能级的分裂。中心原子 d 轨道的能级分裂成两组: 一组为高能量的  $d_y$  能级; 一组为低能量的  $d_e$  能级。 $d_y$  与  $d_e$  两能级之间的能量差称为正八面体场的分裂能, 用符号  $\Delta_o$  表示。

(3) 电子成对能 ( $P$ ) 与配合物高、低自旋的预测:  $\Delta_o > P$ , 电子尽可能排布在  $d_e$  能级的各轨道上, 此时易形成低自旋配合物;  $\Delta_o < P$ , 电子将尽量分占  $d_e$  和  $d_y$  能级的各轨道上, 此时易形成高自旋配合物。

(4) 晶体场稳定化能与配合物稳定性的关系: 晶体场稳定化能的绝对值愈大, 配合物就愈稳定。

7. 配位平衡及其平衡常数: 配合物的稳定性可用  $K_d^\ominus$  (不稳定常数) 或  $K_f^\ominus$  (稳定常数) 表示, 两者的关系为  $K_f^\ominus = \frac{1}{K_d^\ominus}$ 。 $K_f^\ominus$  值越大, 表示该配离子在水溶液中越稳定。

8. 配合物  $K_f^\ominus$  的应用: ①计算配合物溶液中有关离子的浓度; ②判断配离子与沉淀之间转化的可能性; ③判断配离子之间转化的可能性; ④计算配离子的电极电势。

配位化合物简称配合物, 早期也称为络合物, 它是一类组成复杂、用途极为广泛的化合物。历史上最早有记载的配合物是 1704 年由德国涂料工人 Diesbach 合成并作为染料和颜料使用的普鲁士蓝, 其化学式为  $KFe[Fe(CN)_6]$ 。但通常认为配合物的研究始于 1789 年法国化学家塔萨厄尔 (B. M. Tassart) 对分子加合物  $CoCl_3 \cdot NH_3$  的发现。19 世纪后陆续发现了更多的配合物, 1893 年, 维尔纳 (A. Werner) 在前人和他本人研究的基础上, 首先提出了配合物的配位理论, 揭示了配合物的成键本质, 奠定了现代配位化学的基础, 使配位化学的研究得到了迅速的发展, 他本人也因此于 1913 年获诺贝尔化学奖。

20 世纪以来, 由于结构化学的发展和各种物理化学方法的采用, 使配位化学成为化学科学中一个十分活跃的研究领域, 并已逐渐渗透到有机化学、分析化学、物理化学、量子化学、生物化学等许多学科中, 对近代科学的发展起了很大的作用。

元素周期表中绝大多数金属元素都能形成配合物。用于治疗 and 预防疾病的一些药物本身就是配合物, 也有些药物则通过在人体形成配合物而起作用。此外, 配合物广泛应用于分析化学、配位催化、冶金工业、生物医药、临床检验、环境检测等领域。

本章主要介绍配合物的一些基本知识,包括配合物的组成、命名、结构、化学键理论及配合物在水溶液中的稳定性,并简要介绍配合物的类型和配合物在生物医药领域中的有关应用。

## 第一节 配合物的基本概念

### 一、配合物的定义及组成

#### (一)配合物的定义

为了说明什么是配合物,我们先看一下向  $\text{CuSO}_4$  溶液中滴加过量氨水的实验。

在盛有  $\text{CuSO}_4$  溶液的试管中滴加氨水,边加边摇,开始时有大量天蓝色的沉淀生成,继续滴加氨水时,沉淀逐渐消失,得深蓝色透明溶液。

若向这种深蓝色溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液,无天蓝色  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成,但若向该溶液中加入少量  $\text{BaCl}_2$  溶液时,则有白色  $\text{BaSO}_4$  沉淀析出。这说明溶液中存在着  $\text{SO}_4^{2-}$ ,却几乎检查不出  $\text{Cu}^{2+}$ 。

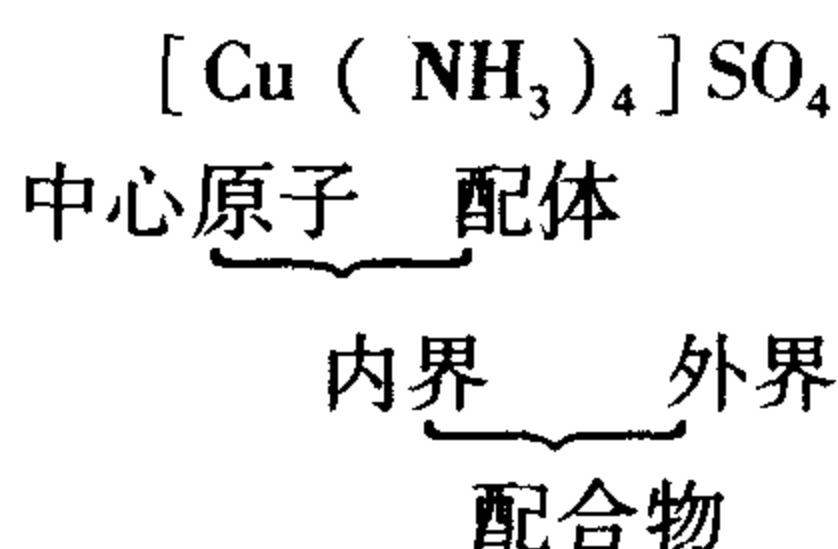
往深蓝色溶液中加入乙醇,立即有深蓝色晶体析出。经 X 射线分析,该深蓝色结晶的化学组成是  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。它在水溶液中能够完全解离为  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ ,而  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  是由 1 个  $\text{Cu}^{2+}$  和 4 个  $\text{NH}_3$  分子相互结合形成的复杂离子。这类复杂的离子称为配位个体。

通常把具有空轨道的中心原子或阳离子与可以提供孤电子对的配位体(可能是阴离子或中性分子)以配位键形成的不易解离的复杂离子(或分子)称为配位个体。配位个体可以是中性分子,也可以是带电荷的离子。不带电荷的中性配位个体也称配位分子,它本身就是配合物。带电荷的配位个体称为配离子,其中带正电荷的配位个体称为配阳离子,如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  等;带负电荷的配离子称为配阴离子,如  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$  等。

由带电荷的配位个体所形成的相应化合物及中性配位个体统称为配合物(习惯上把带电荷的配位个体也称为配合物)。如  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $\text{H}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 、 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  都是配合物。

#### (二)配合物的组成

配合物由内界和外界两部分组成。内界为配合物的特征部分(即配位个体),是一个在溶液中相当稳定的整体,在配合物的化学式中以方括号标明。方括号以外的离子构成配合物的外界,内界与外界之间以离子键结合。内界与外界离子所带电荷的总量相等,符号相反。显然,中性配位个体只有内界,没有外界。以  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  为例,其组成可表示为



1. 中心原子 在内界中,能够接受孤对电子的离子或原子统称为中心原子,或称中心离子,位于配位个体的中心位置,是配位个体的核心部分,又称配合物的形成体。配合物的中心原子一般是带正电荷的阳离子,其中以过渡元素金属离子居多,如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  等;少数高氧化值的非金属元素的原子也可作为中心原子,如  $[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$  中的 B(Ⅲ)、Si(Ⅳ) 等。而  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$  中的中心原子为 Ni、Fe 原子;  $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$  中的中心原子是 Co ( - I )。

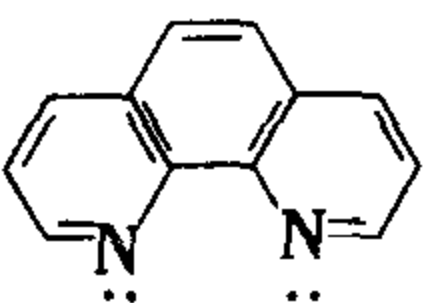
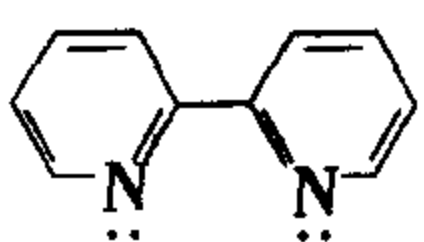
2. 配体及配位原子 在配位个体中,与中心原子以配位键结合的阴离子或中性分子称为配位体,简称配体,如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  中的  $\text{NH}_3$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$  中的  $\text{CN}^-$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$  中的 CO 和  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  中的  $\text{F}^-$  都是配体。配体中能提供孤对电子直接与中心原子形成配位键的原子称为配位原子,如  $\text{NH}_3$  中的 N、CO 中的 C 等。配位原子的最外电子层都有孤对电子,常见的是电负性较大的非金属元素的原子,如 N、O、C、S 及卤素等。

按配体中配位原子的多少,可将配体分为单齿配体和多齿配体。

单齿配体:一个配体中只有一个配位原子的配体。如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等。

多齿配体:一个配体中有两个或两个以上配位原子的配体。如二亚乙基三胺  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (简称为 DEN)、乙二胺  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  (简称为 en) 和乙二胺四乙酸根 (简称为 EDTA),表 10-1 列出了一些常见的配体。

表 10-1 常见的配体

配体类型	配位原子	实例
单齿配体	C	$\text{CN}^-$ 、CO
	N	$\text{NH}_3$ 、NO、 $\text{NCS}^-$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NC}^-$ 、 $\text{NH}_2^-$ 、 $\text{CH}_3\text{NH}_2$ (甲胺)、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ (吡啶)、 $\text{RNH}_2$
	O	$\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ONO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{ROH}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$
	S	$\text{SCN}^-$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 $\text{RSH}$
	X	$\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$
双齿配体	N	$\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{CH}_2\text{CH}_2\ddot{\text{N}}\text{H}_2$ 、  邻菲罗啉 (o-phen)
	O	$^-\text{OOC}-\text{COO}^-$ 草酸根 (ox)
	N、O	 联吡啶 (dipy) $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COO}^-$ 氨基乙酸根 (gly)

续表 10-1

配体类型	配位原子	实例
四齿配体	N、O	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2\text{COO}^- \\  \diagup \\  \text{:N}-\text{CH}_2\text{COO}^- \\  \diagdown \\  \text{CH}_2\text{COO}^-  \end{array}  $ 氨三乙酸根(NTA)
六齿配体	N、O	$  \begin{array}{ccc}  ^-\text{OOCCH}_2\text{C} & & \text{CH}_2\text{COO}^- \\  & \diagdown & \diagup \\  & \text{:NCH}_2\text{CH}_2\text{N:} & \\  & \diagup & \diagdown \\  ^-\text{OOCCH}_2\text{C} & & \text{CH}_2\text{COO}^-  \end{array}  $ 乙二胺四乙酸根( $\text{Y}^{4-}$ )

有些配体虽然含有两对孤对电子,但由于两个配位原子靠得太近,每一配体只能选择其中一个配位原子与一个中心原子形成配位键,这种配体称为两可配体。两可配体仍属单齿配体,例如,在 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 中,S作配位原子;在 $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 中,N作配位原子。

3. 配位数 在配体中,直接与中心原子结合成键的配位原子的总数称为该中心原子的配位数,例如,配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 $\text{Cu}^{2+}$ 的配位数是4; $[\text{CoCl}_3(\text{NH}_3)_3]$ 中 $\text{Co}^{3+}$ 的配位数是6。

从本质上讲,配位数就是中心原子与配体形成配位键的数目。如果配体均为单齿配体,则中心原子的配位数与配体的数目相等。如果配体中有多齿配体,则中心原子的配位数不等于配体的数目。例如,配离子 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 中的配体en是双齿配体,1个en分子中有2个N原子与 $\text{Cu}^{2+}$ 形成配位键,因此 $\text{Cu}^{2+}$ 的配位数是4而不是2。一般中心原子的配位数有2、4、6、8等,其中最常见的配位数为6和4(5和7不常见)。表10-2列出了某些常见的金属离子的特征配位数。

表 10-2 金属离子的配位数

配位数	金属离子	实例
2	$\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Au}^+$	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
4	$\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	$\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{CrCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$

配位数的多少一般取决于中心原子和配体的性质(电荷、半径、核外电子构型等)。中心原子的电荷越多,对配体的吸引能力越强,越有利于形成配位数大的配离子。如 $\text{Pt}^{2+}$

与  $\text{Cl}^-$  形成  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  却可形成  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 。中心原子相同时,配体所带的电荷越多,配体间的斥力就愈大,配位数相应变小。如  $\text{Ni}^{2+}$  与  $\text{NH}_3$  可形成配位数为 6 的  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,而与  $\text{CN}^-$  只能形成配位数为 4 的  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。中心原子的半径较大时,其周围可容纳较多的配体,易形成较大配位数的配合物,如中心原子  $\text{B}(\text{III})$  的半径比  $\text{Al}^{3+}$  小,  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  可形成配位数为 6 的  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,而  $\text{B}(\text{III})$  只能形成配位数为 4 的  $[\text{BF}_4]^-$ 。当配体的半径较大时,使中心原子周围可容纳的配体数减少,故配位数减小,如  $\text{F}^-$  比  $\text{Cl}^-$  小,  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  可形成配位数为 6 的  $[\text{AlF}_6]^{3-}$ ,而与  $\text{Cl}^-$  只能形成配位数为 4 的  $[\text{AlCl}_4]^-$ 。

此外,配位数的大小还与配体的浓度、形成配合物时的温度等因素有关。但对某一中心原子来说,常有一些特征配位数。

4. 配离子的电荷 配离子的电荷数等于中心原子和配体总电荷的代数和。例如,在  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  中,  $\text{NH}_3$  是中性分子,所以配离子的电荷就等于中心原子的电荷数 +2。而在  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  中,配离子的电荷数  $= 1 \times (+2) + 4 \times (-1) = -2$ 。

由于配合物是电中性的,因此,外界离子的电荷总数和配离子的电荷总数相等,而符号相反,所以由外界离子的电荷可以推断出配离子的电荷及中心原子的氧化值。例如,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  中,外界离子的电荷总数  $= 4 \times (+1) = +4$ ,所以配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  的电荷为 -4,可以推出中心原子铁的氧化值为  $\text{Fe}(\text{II})$ 。

## 二、配合物化学式的书写原则及命名

### (一) 配合物化学式的书写原则

配合物化学式的书写应遵循以下两条原则。

1. 内界与外界之间应遵循无机化合物的书写顺序,即化学式中阳离子写在前,阴离子写在后。

2. 将整个内界的化学式括在方括号内,在方括号内的中心原子与配体的书写顺序是:先写出中心原子(形成体)的元素符号,再依次书写阴离子和中性配体<sup>①</sup>。

对于含有多种配体的配合物,无机配体列在前面,有机配体列在后面;若在方括号内含有同类配体,同类配体的先后次序是:以配位原子元素符号的英文字母次序为准。例如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  两种中性配体的配位原子分别为 N 原子和 O 原子,因而  $\text{NH}_3$  写在  $\text{H}_2\text{O}$  之前。

两可配体具有相同的化学式,但由于配位原子不同,要用不同的名称来表示,书写时要把配位原子写在前面。

### (二) 配合物的命名

由于配合物种类繁多,有些配合物的组成相对比较复杂,因此配合物的命名也较为复杂。这里仅简单介绍配合物命名的基本原则。

<sup>①</sup> 但有时对某些配合物因习惯不按此规定顺序书写。例如常把二氯·二氨合铂(II)写成  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ 。

1. 配合物的内界与外界之间的命名基本遵循一般无机化合物的命名原则<sup>①</sup>。若配合物为含有配离子的化合物,命名时阴离子在前,阳离子在后。若为配阳离子化合物,则叫某化某、某酸某或氢氧化某;若为配阴离子化合物,则配离子与外界阳离子之间用“酸”字连接,当外界阳离子为氢离子时,在配阴离子的名称之后缀以“酸”字即可。

2. 内界(配位个体或配位单元)的命名是将配体名称列在中心原子的名称之前,配体的数目用中文数字一、二、三、四等表示,不同配体名称的顺序同书写顺序,且不同配体之间以中圆点“·”分开,在最后一种配体名称之后缀以“合”字,中心原子后用加括号的罗马数字表示其氧化值。即

配体个数 → 配体名称 → “合” → 中心原子名称(氧化值)

例如,配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 名称为四氨合铜(Ⅱ)离子。

3. 复杂的配体名称写在圆括号中,以免混淆。例如, $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 的名称为二(硫代硫酸根)合银(Ⅰ)酸钠; $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$ 的名称为四(异硫氰酸根)·二氨合铬(Ⅲ)酸铵。

4. 虽然两可配体具有相同的化学式,但由于配位原子不同,命名时会有不同的名称。如硝基 $\text{NO}_2^-$ (N是配位原子),亚硝酸根 $\text{ONO}^-$ (O是配位原子),硫氰根 $\text{SCN}^-$ (S是配位原子)、异硫氰根 $\text{NCS}^-$ (N是配位原子)等。另外,有些分子或基团,作配体后读法上有所改变,例如,CO称羰基(C为配位原子)、NO称亚硝酰基、 $\text{OH}^-$ 称羟基等。

5. 没有外界的配合物,中心原子的氧化值可不必标明,如 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 的名称为五羰基合铁。

表 10-3 列出了一些配合物的命名实例。

表 10-3 一些配合物的化学式及系统命名实例

类别	化学式	系统命名
配位酸	$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(Ⅳ)酸
	$\text{H}[\text{AuCl}_4]$	六氯合金(Ⅲ)酸
配位碱	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	氢氧化二氨合银(Ⅰ)
	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$	氢氧化四氨合镍(Ⅱ)
配位盐	$[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	三氯化三(乙二胺)合铁(Ⅲ)
	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$	硫酸五氨·一水合钴(Ⅲ)
	$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(Ⅲ)酸铵
中性分子	$[\text{PtNH}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2]$	一氨基·一硝基·二氨合铂
	$[\text{Cr}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})(\text{en})]$	三羟基·一水·一乙二胺合铬

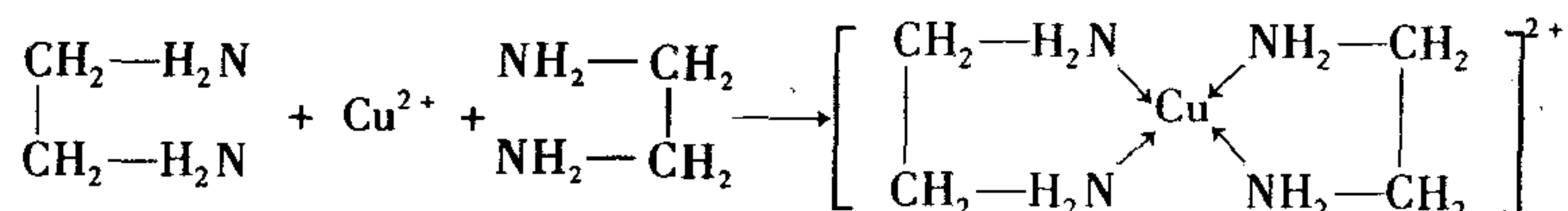
① 可参阅中国化学会. 无机化学命名原则. 北京:科学出版社,1980。

## 三、配合物的分类

配合物的范围极其广泛。根据其结构特征,可将配合物分为以下几种类型。

1. 简单配合物 由单齿配体与中心原子直接配位形成的配合物叫做简单配合物。在简单配合物的分子或离子中,只有一个中心原子,且每个配体只有一个配位原子与中心原子结合,如 $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 等。

2. 螯合物 由多齿配体与同一中心原子形成的具有环状结构的配合物叫做螯合物,又称内配合物。例如, $\text{Cu}^{2+}$ 与两个乙二胺可形成两个五元环结构的二(乙二胺)合铜(II)配离子。

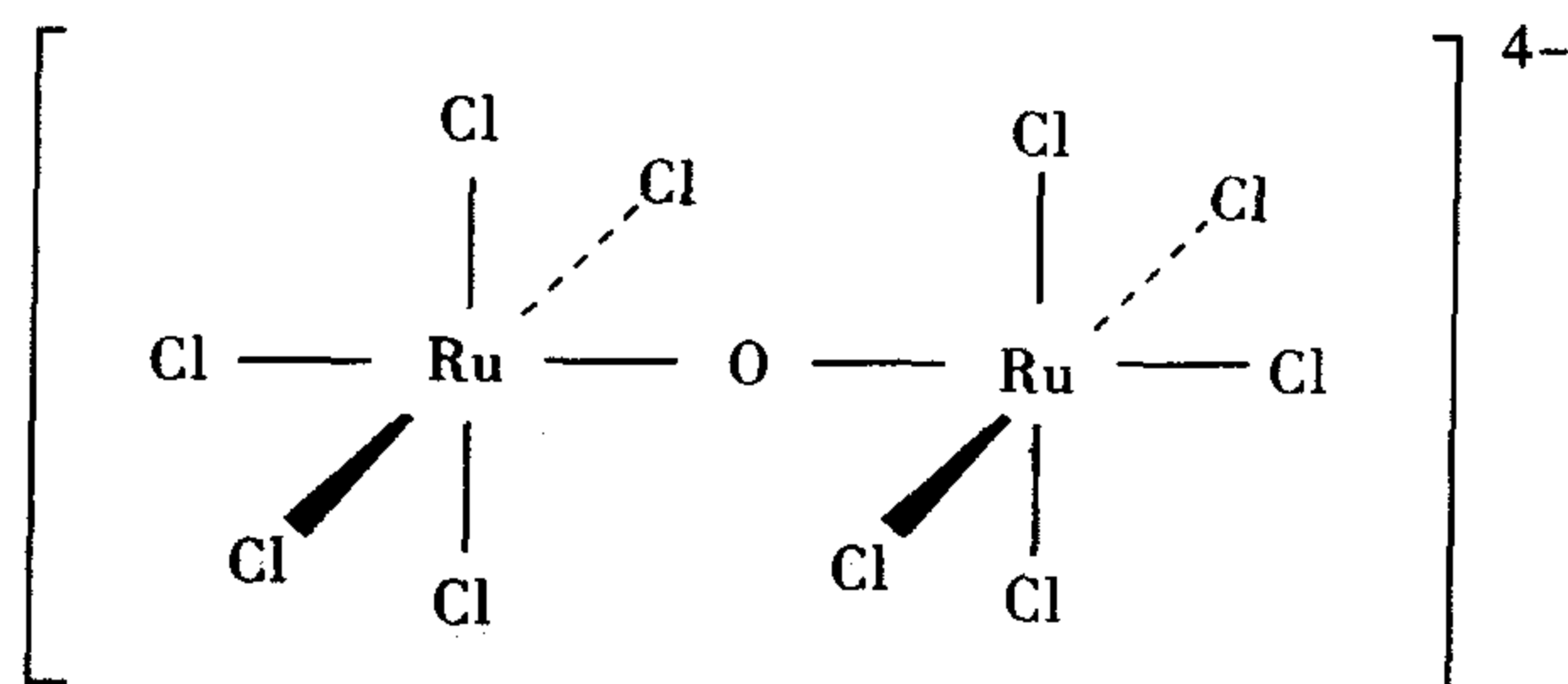


乙二胺为双齿配体,en 中两个 N 各提供一对孤对电子与  $\text{Cu}^{2+}$  形成配位键,犹如螃蟹以双螯钳住中心原子,形成环状结构,将中心原子嵌在中间。螯合物的名称便由此而得。

螯合物的环状结构又称螯合环,环上的原子数为  $n$  就称作  $n$  元环。由于螯合物的形成使稳定性大大高于简单配合物,在周期表中,几乎所有金属离子都能形成较稳定的螯合物。

螯合物除了具有很高的稳定性外,还具有特征颜色、难溶于水而易溶于有机溶剂等特点,因而被广泛用于沉淀分离、溶剂萃取、比色测定、容量分析等分离、分析工作。

3. 多核配合物 分子中含有两个或两个以上中心原子(离子)的配合物称为多核配合物。多核配合物的形成是由于配体中的一个配位原子同时与两个中心原子(离子)以配位键结合形成的。例如 $[(\text{RuCl}_5)_2\text{O}]^{4+}$ 的组成为



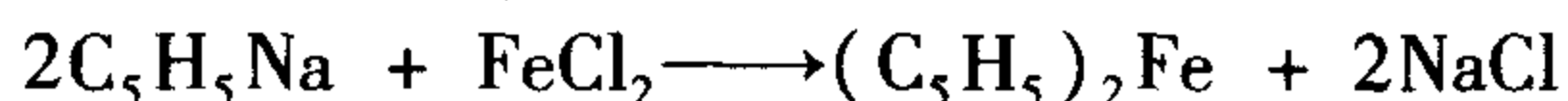
4. 羰基配合物 以一氧化碳为配体的配合物称为羰基配合物(简称羰合物)。一氧化碳几乎可以和全部过渡金属形成稳定的配合物,如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 等,一般是中性分子,也有少数是配离子,如 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 、 $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ 、 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 等,其中,金属元素处于低氧化值(包括零氧化值)。

羰基配合物用途广泛。如利用羰基配合物的分解可以制纯金属; $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 或 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 还可以用作汽油的抗震剂替代四乙基铅,以减少汽车尾气中铅的污染;另外,羰基配合物在配位催化领域也有广泛的应用。羰基配合物熔、沸点一般不高,难溶于水,易

溶于有机溶剂,较易挥发、有毒,因此必须警惕,切勿将其蒸气吸入人体。

5. 金属簇状配合物 具有两个或两个以上的金属原子以金属-金属(M-M)键直接结合而形成的化合物称为金属簇状配合物(简称簇合物)。簇状配合物由于它的性质、结构和成键方式等方面的特殊性,在合成化学、理论化学、材料科学等领域应用广泛。

6. 夹心配合物 1951年制得的第一个夹心配合物为双环戊二烯基合铁(II)(图10-1)。反应方程式为



环戊二烯的结构式为,是具有离域 $\pi$ 键的平面

分子, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$ 为其钠盐,环戊二烯离子( $\text{C}_5\text{H}_5^-$ )又称茂,故 $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}(\text{II})$ 俗称二茂铁,经X射线确定其结构为:二价铁离子被夹在两个反向平行的茂环之间,形成所谓夹心配合物。它是一种没有极性且很稳定的固体,像苯一样具有芳香性。

二茂铁是橙色晶体,熔点 $173 \sim 174^\circ\text{C}$ ,易升华,不溶于水而易溶于有机溶剂。二茂铁及其衍生物可用于火箭燃料的添加剂、汽油的抗震剂、硅树脂和橡胶的熟化剂、紫外光的吸收剂等。

7. 大环配体配合物 大环配体配合物是指环状骨架上带有O、N、P、S等多个配位原子的多齿配体形成的环状配合物。1967年,美国的Pederson等人首次合成了二苯并18-冠-6( $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{O}_6$ )大环配体,称王冠醚(简称冠醚),如图10-2所示,由于环上的配位原子数目较一般非环状配体的配位原子数目多,配位能力很强。此类冠醚配合物已广泛用于许多有机反应或金属有机反应,以及镧系元素的萃取分离。

大环配体配合物广泛存在于自然界中,例如,血红素是在生物体内起重要作用的天然大环配合物之一,它是亚铁离子与卟啉环形成的螯合物,在植物的光合作用中起着关键作用的叶绿素也是大环配合物。大环配体配合物的生理功能以及生物活性物质的模型研究等是近代科学发展的前沿领域之一。

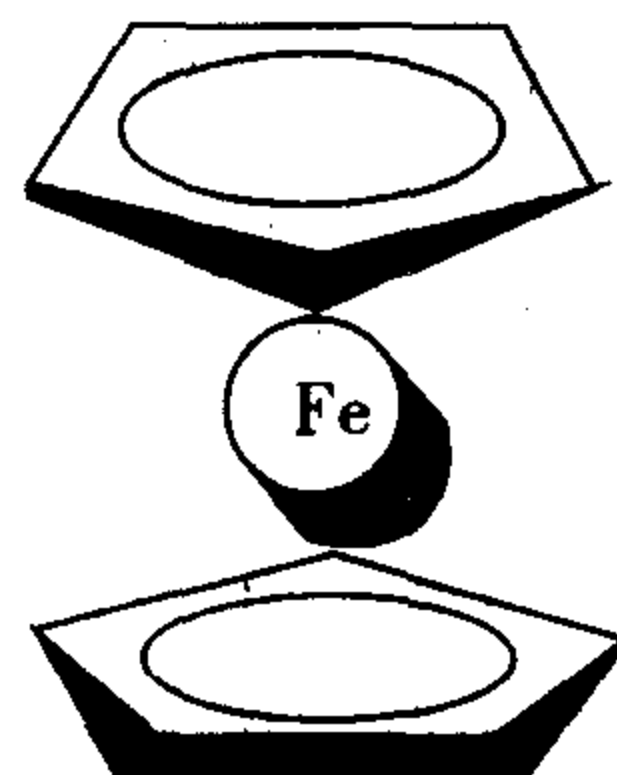


图10-1 二茂铁的结构

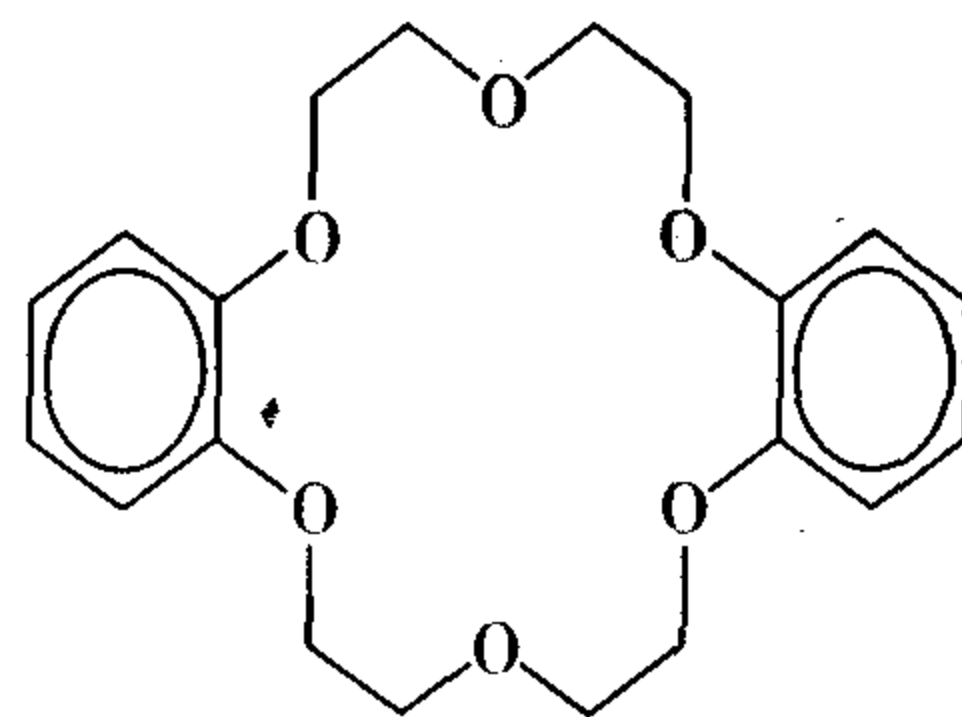


图10-2 二苯并18-冠-6

## 第二节 配合物的空间结构和异构现象

### 一、配合物的空间结构

配合物的空间结构是指配体围绕着中心原子排布的几何构型。通过X射线晶体衍射实验发现,配合物的空间结构与中心原子的配位数有关。下面讨论几种典型的配位个体(或配合物)的空间结构。

1. 配位数为2 配位数为2的配位个体的几何构型为直线形,见图10-3(a),即中心原子 $sp$ 杂化,两个配体位于中心原子的两侧,如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 等。

2. 配位数为3 配位数为3的配位个体的几何构型为平面三角形,采取 $sp^2$ 杂化,夹角互为 $120^\circ$ ,见图10-3(b),如 $[\text{HgI}_3]^-$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^-$ 等。

3. 配位数为4 配位数为4的配位个体的几何构型有两种类型:一种空间构型为平面正方形,见图10-3(c),如 $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 等;另一种空间构型为四面体,见图10-3(d),如 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{NiCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 等。

4. 配位数为5 配位数为5的配位个体的几何构型也有两种类型:一种空间构型为三角双锥体,见图10-3(e),如 $[\text{CuCl}_5]^{3-}$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 等;另一种空间构型为正方锥体,见图10-3(f),如 $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ 、 $[\text{SbF}_5]^{2-}$ 等。

5. 配位数为6 配位数为6的配位个体的几何构型为八面体,见图10-3(g),如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 等。

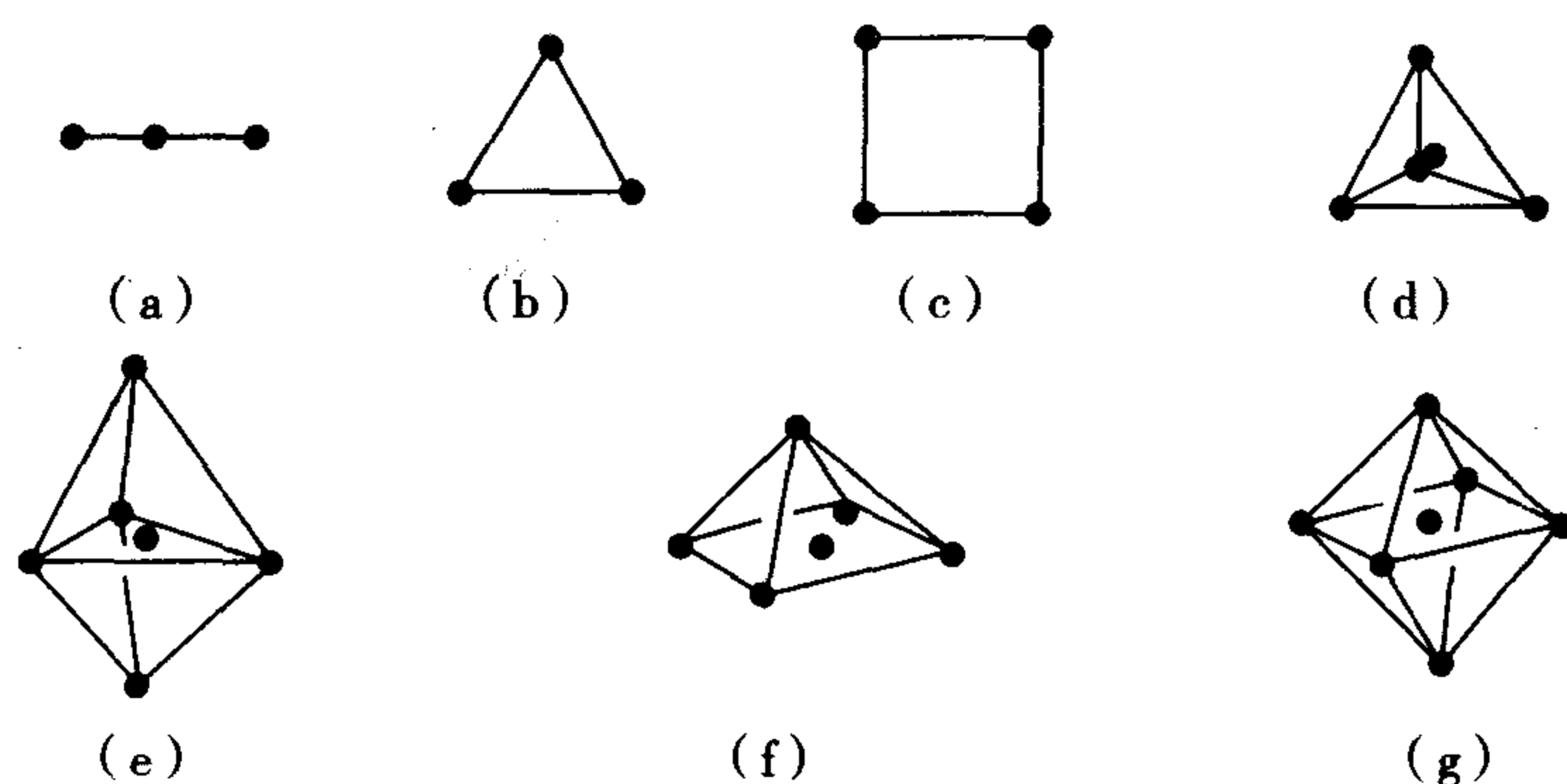


图10-3 不同配位数的配位个体的几何构型示意图

## 二、配合物的异构现象

化合物具有相同的化学组成而结构却不同,这种现象称为异构,这些化合物互称为异构体。在配合物中异构现象极为普遍,通常可分为结构异构和空间异构两大类。

### (一) 结构异构

配合物的结构异构常见的有解离异构和键合异构。

1. 解离异构 解离异构是指组成相同的配合物,在水溶液中解离得到不同离子的现象。如 $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]\text{Br}$ (红色)与 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$ (紫色)属于解离异构体,前者在水溶液中解离出 $[\text{Co}(\text{SO}_4)(\text{NH}_3)_5]^+$ 和 $\text{Br}^-$ ,加入 $\text{AgNO}_3$ 可得 $\text{AgBr}$ 沉淀,后者在水溶液中解离出 $[\text{CoBr}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 和 $\text{SO}_4^{2-}$ ,加入 $\text{BaCl}_2$ 可得 $\text{BaSO}_4$ 沉淀。

2. 键合异构 键合异构是由于两可配体使用不同的配位原子与中心原子配位引起的异构现象。如 $[\text{CoNO}_2(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (黄色)与 $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ (红色)属于键合异构。

体,前者的配体  $\text{NO}_2^-$  中的 N 原子为配位原子,后者的配体  $\text{NO}_2^-$  中的 O 原子为配位原子。

## (二) 空间异构

配合物的空间异构是指组成相同的配合物的不同配体在空间的排布不同而产生的异构现象,分为几何异构和对映异构两大类。

1. 几何异构 配合物的几何异构是指配体在中心原子周围的排布方式不同的现象。

在平面四方形或八面体配合物中,若两个相同配体与中心原子之间的键角  $\angle \text{LML} \approx 90^\circ$ ,则称该配合物为顺式,用 *cis* 表示;若  $\angle \text{LML} \approx 180^\circ$ ,则称该配合物为反式,用 *trans* 表示。这类几何异构通常也被称为顺反异构。例如,在平面四方形配合物  $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  中,两个 Cl 原子可以相邻,也可以相对,如图 10-4(a),分别称为顺-二氯·二氨合铂(*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ )和反-二氯·二氨合铂(*trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ),两者互为顺反异构体。*cis*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  是一种广泛使用的抗癌药物,能与 DNA 的碱基结合;而 *trans*- $[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  则没有药理活性。八面体配合物的几何异构见图 10-4(b)。

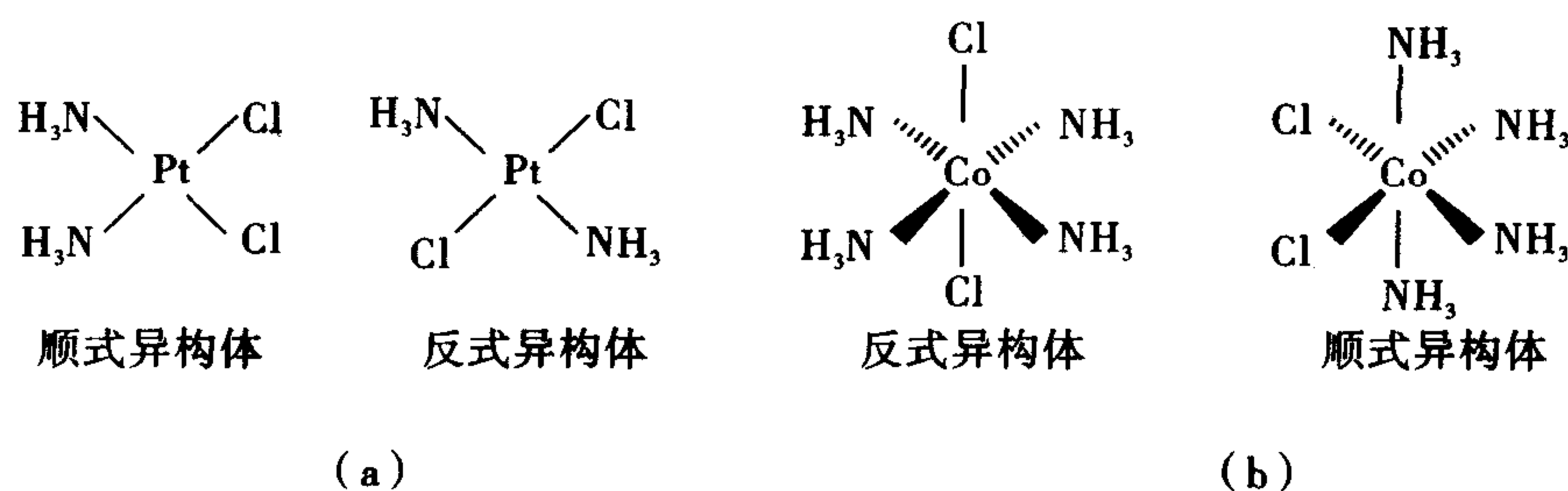


图 10-4 配合物的几何异构

2. 对映异构 配合物的对映异构体就像一个人的左手和右手一样,互成镜像,但却不能重合在一起。两种对映异构体可使平面偏振光发生方向相反的偏转,故又称旋光异构。

## 第三节 配合物的化学键理论

通常,配合物的化学键是指中心原子与配体之间的化学键,为了解释在配位个体中的中心原子与配体之间结合力的本性及其配合物的性质,科学家们曾提出多种理论,本节将介绍其中的价键理论和晶体场理论。

### 一、价键理论

#### (一) 配合物价键理论的基本要点

1931 年,美国化学家 L. Pauling 在前人工作的基础上,把杂化轨道理论应用到配合物的研究上,提出了配合物的价键理论。其基本要点如下。

1. 中心原子与配体中的配位原子之间以配位键结合,即配位原子提供孤对电子,填入中心原子的价电子层空轨道形成配位键。

2. 为了增强成键能力,中心原子所提供的空轨道首先进行杂化,形成数目相等、能量相同、具有一定空间伸展方向的杂化轨道,中心原子的杂化轨道与配位原子的孤对电子轨道在键轴方向重叠成键。

3. 配合物的空间构型,取决于中心原子所提供杂化轨道的数目和类型。

表 10-4 为中心原子常见的杂化轨道类型和配合物的空间构型。

表 10-4 中心原子的杂化轨道类型和配合物的空间构型

配位数	杂化轨道	空间构型	实 例
2	sp	直线	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
4	$\text{sp}^3$	四面体	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	$\text{dsp}^2$	平面正方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	$\text{sp}^3\text{d}^2$	八面体	$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
	$\text{d}^2\text{sp}^3$	八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

## (二) 外轨配合物和内轨配合物

根据中心原子杂化时所提供的空轨道所属电子层的不同,配合物可分为两种类型,即外轨配合物和内轨配合物。

若中心原子全部用最外层价电子的空轨道( $ns$ 、 $np$ 、 $nd$ )杂化成键,所形成的配键称外轨配键,对应的配合物称外轨配合物;另一种是中心原子用了次外层  $d$  轨道,即  $(n-1)d$  和最外层的  $ns$ 、 $np$  轨道进行杂化成键,所形成的配键称内轨配键,对应的配合物称为内轨配合物。如中心原子采取  $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^3$ 、 $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化轨道成键,形成配位数为 2、4、6 的配合物都是外轨配合物,中心原子采取  $\text{dsp}^2$  或  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化轨道成键,形成配位数为 4 或 6 的配合物都是内轨配合物。

配合物是内轨型还是外轨型,主要取决于中心离子的电子构型、离子所带的电荷和配位原子的电负性大小。

具有  $(n-1)d^{10}$  构型的离子,只能用外层轨道形成外轨型配合物;具有  $(n-1)d^8$  构型的离子如  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{2+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$  等,在大多数情况下形成内轨型配合物;具有  $(n-1)d^4 \sim d^7$  构型的离子,既可形成内轨型,也可形成外轨型配合物;具有  $(n-1)d^{1-3}$  构型的离子,一般形成内轨配合物,如  $\text{Cr}^{3+}$  和  $\text{Ti}^{3+}$  分别有 3 个和 1 个  $(n-1)d$  电子,所形成的  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  均为内轨配离子。这类配合物往往含有空的  $(n-1)d$  轨道,而含有空  $(n-1)d$  轨道的内轨配合物大多不稳定。

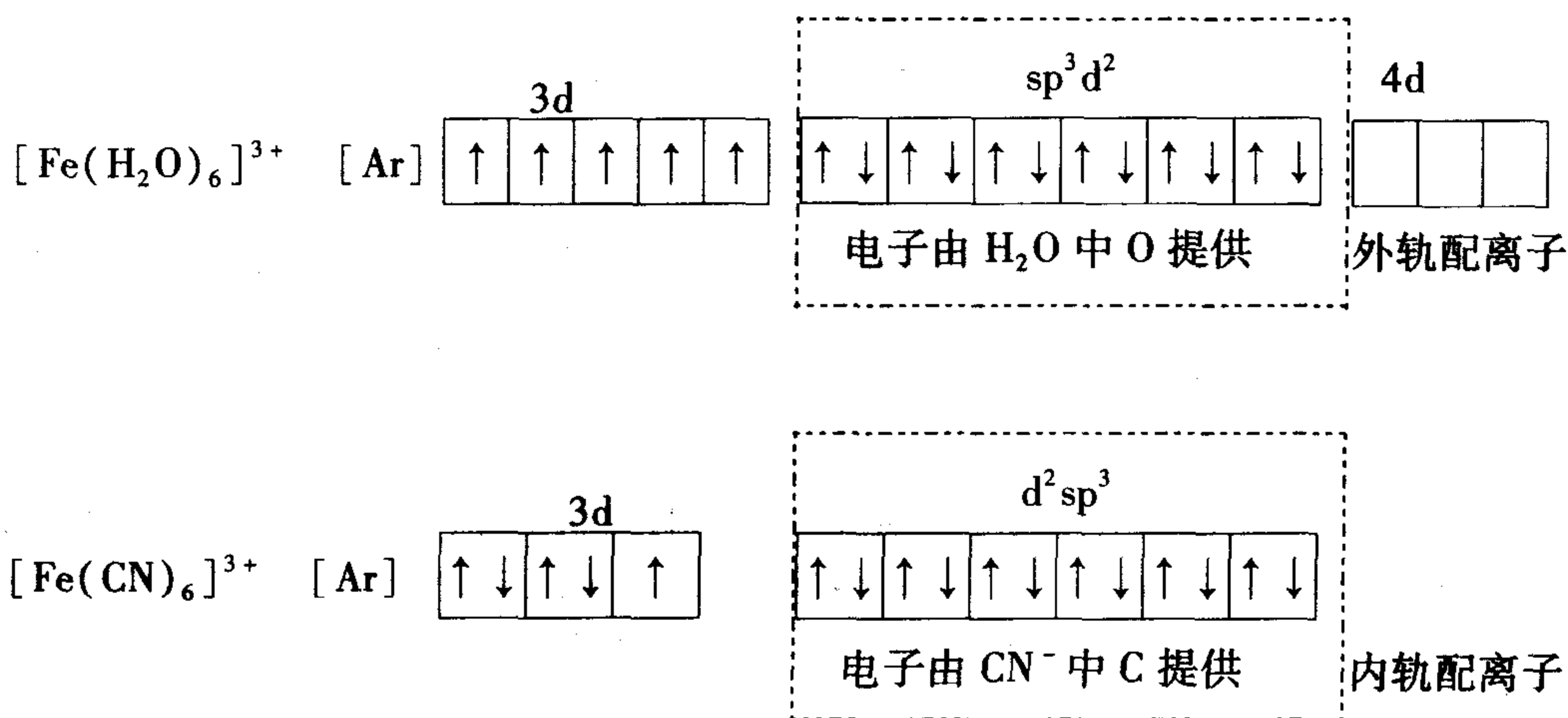
中心离子的电荷增多有利于形成内轨型配合物。因为中心离子的电荷较多时,它对配位原子的孤电子对引力增强,利于以其内层  $d$  轨道参与成键。例如  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  为外

轨型,而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 为内轨型。

电负性大的原子如 F、O 等,与电负性较小的 C 原子比较,通常不易提供孤电子对,它们作为配位原子时,中心离子以外层轨道与之成键,因而形成外轨型配合物。C 原子作为配位原子时(如在  $\text{CN}^-$  中)则常形成内轨型配合物。如配位数为 6 的配合物  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  及  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  的形成。

1.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的形成  $\text{Fe}^{3+}$  的价电子构型为  $3d^5$ , 当它与水分子形成  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  时,外层 1 个 4s 轨道、3 个 4p 轨道和 2 个 4d 轨道进行杂化,形成的 6 个能量相等的  $sp^3d^2$  杂化轨道,与 6 个  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 O 原子形成 6 个配位键,从而形成空间构型为正八面体的配离子  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。由于中心原子的杂化轨道全由最外层价电子空轨道杂化而成,内层 3d 轨道上的电子排布没有改变,故属外轨配离子。

2.  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  的形成 当  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{CN}^-$  形成  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  时,3d 轨道上的电子发生重排,5 个电子合并并在 3 个 3d 轨道中,单电子由 5 个减少为 1 个,空出 2 个 3d 轨道,与 1 个 4s 轨道、3 个 4p 轨道进行  $d^2sp^3$  杂化,然后与 6 个  $\text{CN}^-$  中的 C 形成 6 个配位键从而形成空间构型为正八面体的配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。由于次外层的 d 轨道参加了杂化,故形成的配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  属内轨配离子。它们的电子排布如下



内轨型配合物和外轨型配合物,其稳定性是不同的,一般内轨型配合物比外轨型配合物稳定。

### (三) 配合物的磁性与键型的关系

物质的磁性与组成物质的原子、分子或离子中的电子自旋运动有关,根据磁学理论:配合物中如有未成对的电子,由于电子自旋产生的磁矩不能抵消(成对电子自旋相反,磁矩可以互相抵消),就表现出顺磁性,未成对的电子越多,磁矩就越大。配合物如果没有未成对电子,则表现为反磁性。配合物的磁矩  $\mu$  与未成对电子数  $n$  之间存在如下近似关系

$$\mu \approx \sqrt{n(n+2)} \mu_B$$

式中:  $\mu_B$  为玻尔磁子,  $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{ A} \cdot \text{m}^2$ 。

表 10-5 是估算的未成对电子数 1~5 的磁矩理论值。相反,通过测定配合物的磁矩,也可以了解中心离子的未成对电子数,从而可以确定配合物的磁性( $\mu > 0$  的具有顺磁性,  $\mu = 0$  的具有反磁性)及配合物的键型。

表 10-5 单电子数与磁矩的理论值

$n$	0	1	2	3	4	5
$\mu/\mu_B$	0.00	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

假定配体和外界离子的电子都已成对,那么配合物的单电子数就是中心原子的单电子数。因此,将测得配合物的磁矩与理论值对比,确定中心原子的单电子数  $n$ ,由此可区分出内轨配合物和外轨配合物。表 10-6 列出了几种配合物的磁矩实验值,据此可以判断配合物的类型。

表 10-6 几种配合物的单电子数与磁矩的实验值

配合物	中心原子的 d 电子	$\mu/\mu_B$	单电子数	配合物类型
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	6	4.91	4	外轨配合物
$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$	5	5.45	5	外轨配合物
$\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	5	1.57	1	内轨配合物
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5	2.13	1	内轨配合物
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	6	0	0	内轨配合物

从上述讨论可知,价键理论较好地解释了配合物的空间构型、磁性和稳定性等,在配位化学的发展过程中起了很大的作用。但是,由于价键理论只孤立地看到配体与中心原子之间的成键,忽略了配体对中心原子的作用,到目前为止还不能定量说明配合物的某些性质。如无法定量说明过渡金属配离子的稳定性随中心离子的 d 电子数变化而变化的事实,也不能解释配离子的吸收光谱和特征颜色。事实上,配体对中心原子 d 轨道的影响是甚大的,它不仅影响了 d 电子云的分布,而且也影响了 d 轨道的能量,而正是这种能量变化与配合物的性质有着密切的关系。

## 二、晶体场理论

晶体场理论最初是由 H. Bethe 在 1929 年提出的,直到 20 世纪 50 年代成功地用它解释金属配合物  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的吸收光谱后,这一理论才在化学领域真正受到重视。

### (一) 晶体场理论的基本要点

1. 中心原子与配体之间的结合力是静电作用力。中心原子是带正电的点电荷,配体

(或配位原子)是带负电的点电荷。它们之间的作用犹如离子晶体中正、负离子之间的离子键,是纯粹的静电吸引和排斥,并不形成共价键。

2. 中心原子的 5 个能量相同的 d 轨道在周围配体所形成的负电场的作用下,能级发生了分裂。有些 d 轨道能量升高,有些 d 轨道能量则降低。

3. 由于 d 轨道能级的分裂,中心原子 d 轨道上的电子将重新排布,优先占据能量较低的轨道,使系统的总能量有所降低,配合物更稳定。

下面首先介绍中心原子 d 轨道能级分裂情况。

## (二) 在正八面体配位场中 d 轨道能级的分裂

配合物的中心原子大多为过渡金属元素离子,在与配体作用前,自由离子的 5 个 d 轨道虽然空间取向不同,但具有相同的能量  $E_0$  (图 10-5),如果该离子处在一个带负电荷的球形场中心,则离子的 5 个 d 轨道都垂直地指向球壳,并受到球形场(平均电场)的静电排斥,各个 d 轨道的能量都升高到  $E_s$ ,由于受到静电排斥的程度相同,因而能级并不发生分裂。

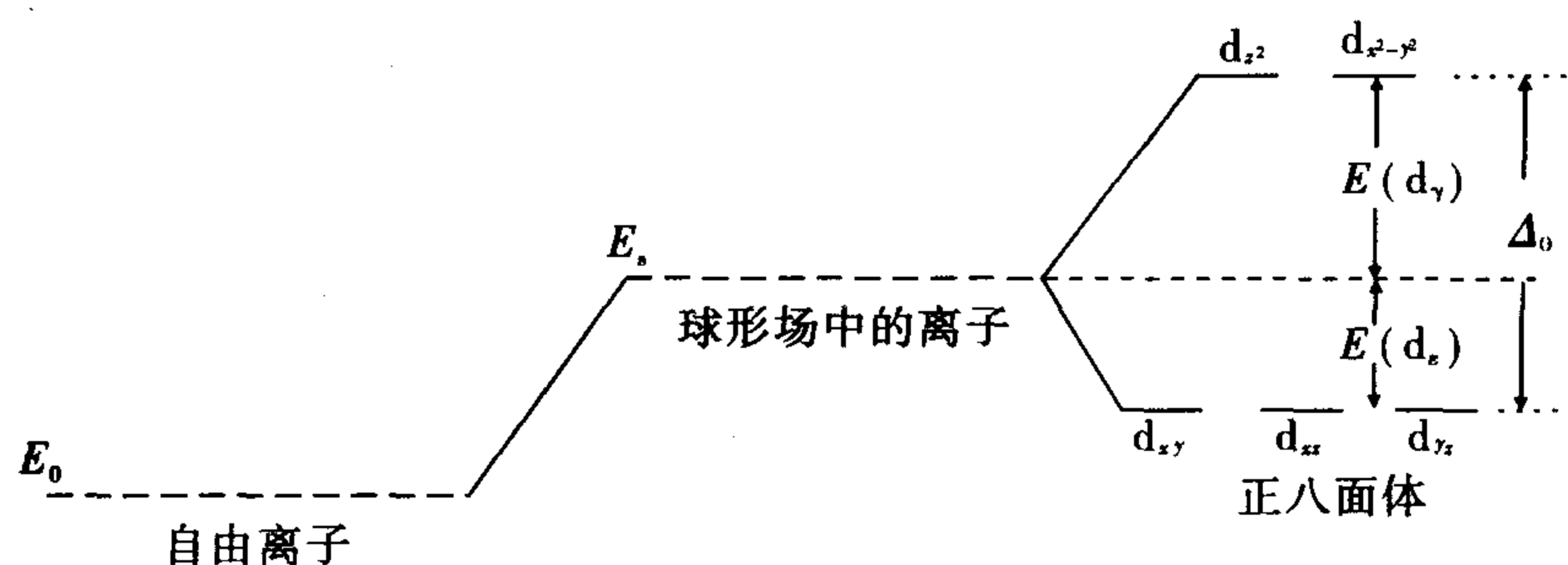


图 10-5 中心原子 d 轨道在正八面体场中的能级分裂

但由于过渡金属元素离子价电子层 5 个简并 d 轨道的空间取向不同,所以在具有不同对称性的配体静电场的作用下,将受到不同的影响。在正八面体场中,如图 10-6 所示,有 6 个相同的配体,分别沿着 3 个坐标轴正负两个方向 ( $\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$ ) 接近中心原子,即形成八面体配离子时,带正电的中心离子与作为配体的阴离子(或极性分子带负电的一端)相互吸引;但同时中心离子 d 轨道上的电子受到配体的排斥,其中  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  轨道的电子云极大值方向正好与配体迎头相碰,因而受到较大的排斥,使这 2 个轨道的能量升高(与球形场相比),而其余 3 个 d 轨道  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$ 、 $d_{zx}$  的电子云极大值方向正插在配体之间,受到排斥作用较小,能量虽也升高,但比球形场中的低些。

也就是说,在配体的影响下,正八面体配合物中的原来能量相等的中心原子 d 轨道的能级分裂成两组:一组为高能量的  $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  二重简并轨道,称为  $e_g$  能级;一组为低能量的  $d_{xy}$ 、 $d_{yz}$  和  $d_{zx}$  三重简并轨道,称为  $t_{2g}$  能级,如图 10-5 所示。

必须指出:①在不同构型的配合物中,中心离子 d 轨道能级分裂情况不同。②配体场越强,d 轨道能级分裂程度越大。

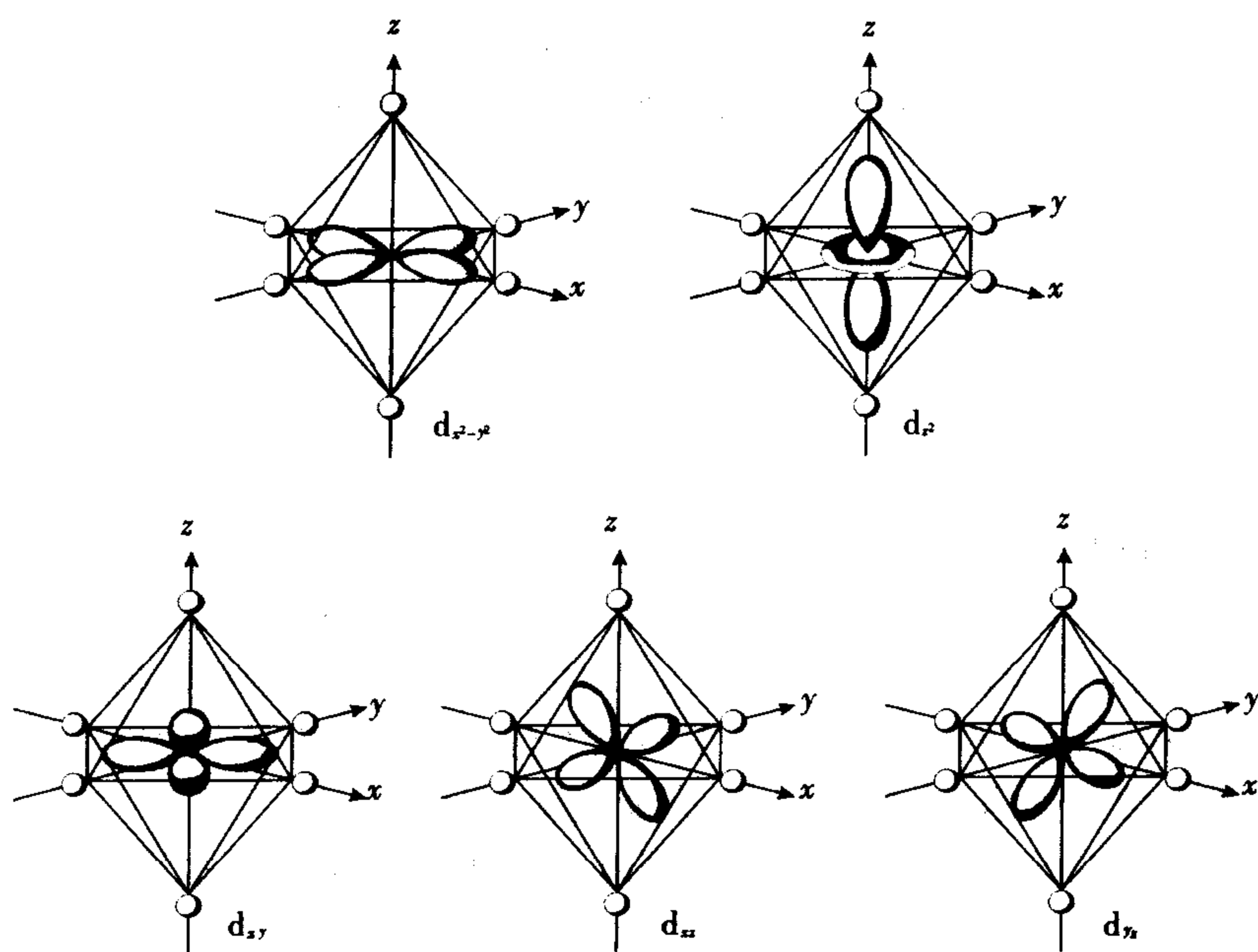


图 10-6 正八面体配合物 d 轨道和配体的相对位置

### (三) 分裂能及其影响因素

在不同构型的配合物中,中心原子 d 轨道分裂的方式和程度都不相同。中心原子 d 轨道能级分裂后最高能级与最低能级之间的能量差称为分裂能,用符号  $\Delta$  表示。正八面体场的分裂能为  $d_y$  与  $d_e$  两能级之间的能量差,用符号  $\Delta_o$  ①表示。

影响分裂能大小的主要因素有以下几个方面。

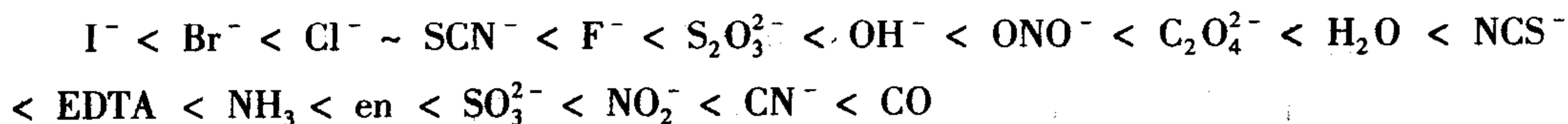
1. 配合物的几何构型 配体相同时,在接近中心原子距离相同的条件下,根据计算得出,正四面体场中 d 轨道的分裂能  $\Delta_t$  ②仅为正八面体场的 4/9,即

$$\Delta_t = \frac{4}{9} \Delta_o$$

一般来说,当中心原子与配体一定时,配合物的几何构型与分裂能的关系为

平面正方形 > 八面体 > 四面体

2. 配体的性质 同种中心原子,与不同配体形成相同构型的配离子时,其分裂能的大小与配体的场强有关。配体场强愈强,分裂能  $\Delta$  值就愈大,从正八面体配合物的光谱实验得出的配体场强由弱到强的顺序如下:



这一顺序称光谱化学序列。由光谱化学序列可看出,  $I^-$  把 d 轨道能级分裂为  $d_y$  与  $d_e$  的本

①  $\Delta_o$  中的脚标 o 表示八面体 (octahedron)。

②  $\Delta_t$  中的脚标 t 表示四面体 (tetrahedron)。

领最差( $\Delta$  数值最小), 而  $\text{CN}^-$ 、 $\text{CO}$  最大。因此  $\text{I}^-$  称为弱场配体,  $\text{CN}^-$ 、 $\text{CO}$  称为强场配体, 其他配体是强场还是弱场, 常因中心原子不同而不同, 一般情况下位于  $\text{H}_2\text{O}$  以前的配体都是弱场配体; 位于  $\text{NH}_3$  以后的配体都是强场配体; 介于  $\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{NH}_3$  之间的配体称为中等场配体。

从上述光谱化学序列还可以看出, 配位原子相同的列在一起, 如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  均以 O 为配位原子,  $\text{NH}_3$ 、en 中的 N 作配位原子。从光谱化学序列还可以粗略看出, 配位原子  $\Delta$  的大小顺序为

$$\text{I} < \text{Br} < \text{Cl} < \text{F} < \text{O} < \text{N} < \text{C}$$

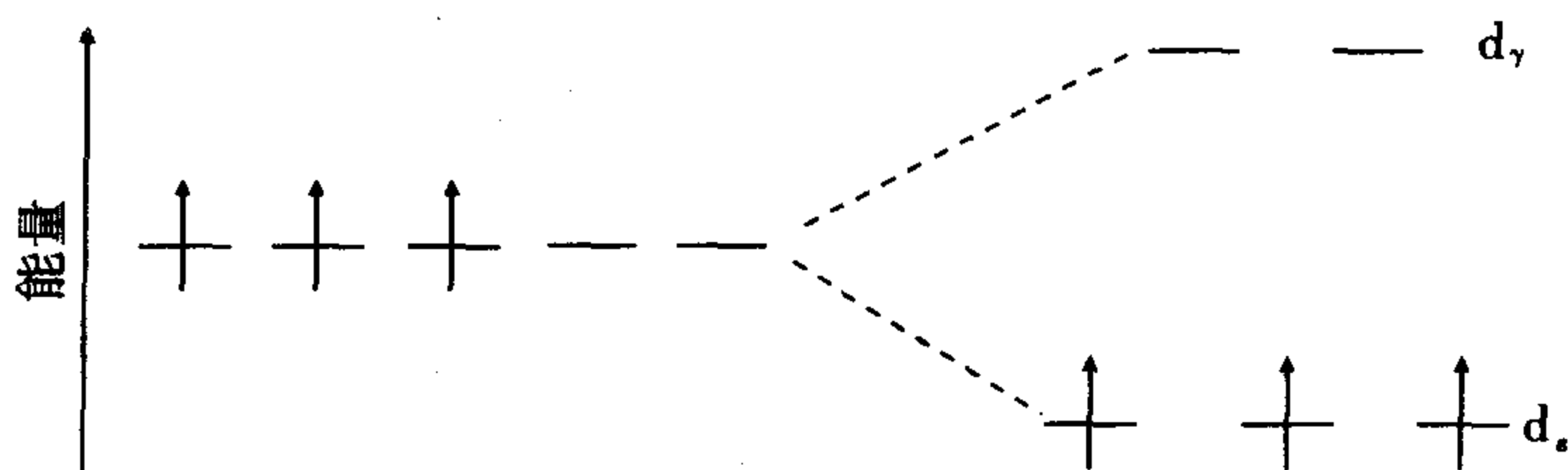
3. 中心原子的氧化值 同种配体与同一过渡元素的中心原子形成的配合物, 中心原子的氧化值越高, 其分裂能就愈大。例如,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的  $\Delta_o$  为  $111.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的  $\Delta_o$  为  $222.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这是因为中心原子的氧化值越高, 中心原子所带的正电荷愈多, 对配体的吸引力愈大, 中心原子与配体之间的距离愈近, 中心原子外层的 d 电子与配体之间的斥力愈大, 所以分裂能也就愈大。

4. 中心原子所在的周期数 当配体相同时, 分裂能与中心原子在周期表中所处的周期数有关。相同氧化值同族过渡元素离子所形成的配合物, 一般第二过渡系比第一过渡系的分裂能值大 40% ~ 50%, 第三过渡系比第二过渡系大 20% ~ 25%。这主要是由于后两个过渡系金属离子的 d 轨道离核较远, 受配体电场的排斥作用较强所致。

#### (四) 中心原子的 d 电子排布

在八面体配合物中, 由图 10-5 可以看出, 在分裂后的 d 轨道中, 中心原子的 d 电子将重新排布, 倾向于使系统的能量降低。

对于具有  $d^1 \sim d^3$  构型的中心原子, 根据能量最低原理和 Hund 规则, 电子将优先成单排布在  $d_e$  能级各个轨道上, 且自旋方向相同。中心原子的 d 电子排布为

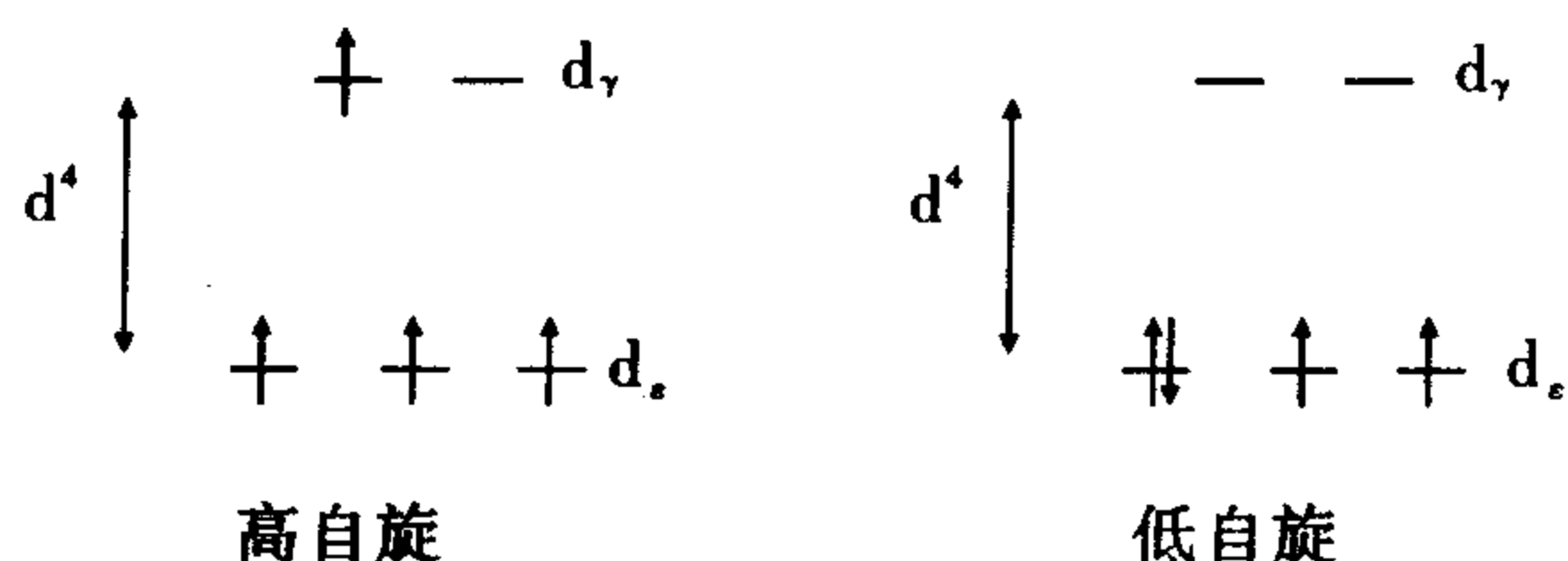


对于  $d^4 \sim d^7$  构型的中心原子, 当形成八面体型配合物时, d 电子可以有两种排布方式。

具有  $d^4$  构型的离子 (如  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ), 其第 4 个电子可进入  $d_y$  轨道, 形成高自旋配合物, 此时需要克服分裂能  $\Delta_o$ ; 这个电子也可进入已被电子占据的  $d_e$  轨道之一, 并和原来占据该轨道的电子成对, 形成低自旋配合物, 此时需要克服电子成对能。

电子成对能 ( $P$ ) 是指当轨道中已排布 1 个电子时, 如果另有 1 个电子进入该轨道而与前一个电子成对, 为克服电子之间的相互排斥作用所需的能量。若  $\Delta_o < P$ , 电子较难成对, 而尽可能占据较多的 d 轨道, 保持较多的自旋平行电子, 形成高自旋配合物。若

$\Delta_o > P$ , 电子尽可能占据能量低的  $d_e$  轨道而自旋配对, 成单电子数减少, 形成低自旋配合物。中心原子的 d 电子排布为



同理, 具有  $d^5$ 、 $d^6$ 、 $d^7$  构型的 d 电子也具有高自旋和低自旋两种分布方式。具有  $d^8 \sim d^{10}$  构型的中心原子, 其 d 电子只有一种分布方式, 无高、低自旋之分。

由以上讨论可知, 中心原子 d 轨道上的电子究竟按哪种方式分布, 取决于分裂能  $\Delta_o$  和电子成对能  $P$  的相对大小。若与强场配体 ( $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{CN}^-$  和  $\text{CO}$  等) 结合时,  $\Delta_o > P$ , 电子尽可能排布在  $d_e$  能级的各轨道上, 此时易形成低自旋配合物; 若与弱场配体 ( $\text{X}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等) 结合时,  $\Delta_o < P$ , 电子将尽量分占  $d_e$  和  $d_y$  能级的各轨道, 此时易形成高自旋配合物。

表 10-7 列出了正八面体配合物中心原子 d 电子的排布情况。

表 10-7 正八面体配合物中 d 电子的排布

d 电子数	弱场 ( $P > \Delta_o$ )		未成对电子数	强场 ( $P < \Delta_o$ )		未成对电子数
	$d_e$	$d_y$		$d_e$	$d_y$	
1	$\uparrow$		1	$\uparrow$		1
2	$\uparrow \uparrow$		2	$\uparrow \uparrow$		2
3	$\uparrow \uparrow \uparrow$		3	$\uparrow \uparrow \uparrow$		3
4	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow$	4	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$		2
5	$\uparrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	5	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$		1
6	$\uparrow \downarrow \uparrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	4	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$		0
7	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \uparrow$	3	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$		1
8	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	2	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \uparrow$	2
9	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	1	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow$	1
10	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	$\uparrow \downarrow \uparrow \downarrow$	0

除上述两种情况外, 少数情况下  $\Delta_o$  和  $P$  值相近, 这时高自旋和低自旋两种状态具有相近的能量, 在外界条件 (如温度、溶剂) 的影响下, 这两种状态可以互变。

对于四面体配合物, 由于晶体场分裂能较小, 一般小于电子成对能, 因此通常为高自旋配合物。

#### (五) 晶体场稳定化能

中心原子 d 轨道在八面体场中分裂为两组 ( $d_y$  和  $d_e$ )。根据晶体场理论, 可以计算出分裂后的  $d_y$  和  $d_e$  轨道的相对能量。在八面体配合物中, 中心原子 5 个 d 轨道在球形负电

场作用下能量均升高,升高后的平均能量  $E_s = 0$  作为计算相对能量的比较标准,在八面体场中 d 轨道分裂前后的总能量保持不变,即

$$\begin{cases} 2E(d_y) + 3E(d_e) = 5E_s = 0 \\ E(d_y) - E(d_e) = \Delta_o \end{cases}$$

解此联立方程得

$$E(d_y) = +0.6\Delta_o, E(d_e) = -0.4\Delta_o$$

即正八面体场中 d 轨道能级分裂的结果是:  $d_y$  能级中每个轨道的能量上升  $0.6\Delta_o$ , 而  $d_e$  能级中每个轨道的能量下降  $0.4\Delta_o$ 。由于 d 电子优先进入能量较低的  $d_e$  轨道,使电子进入分裂后的轨道比处于未分裂 d 轨道(在球形场中)时的总能量有所降低。系统所降低的总能量,称为晶体场稳定化能(用符号 CFSE<sup>①</sup> 表示)。CFSE 的绝对值愈大,表示系统能量降低得愈多,配合物就愈稳定。

在晶体场理论中,配合物的稳定性,主要是因为中心原子与配体之间靠异性电荷吸引使配合物的总体能量降低而形成的。图 10-5 中的  $E_s$  没有反映出这个总体能量降低,仅反映出 d 轨道能量升高,而晶体场稳定化能体现了形成配合物后系统能量比未分裂时系统能量下降的情况,使配合物更趋于稳定。

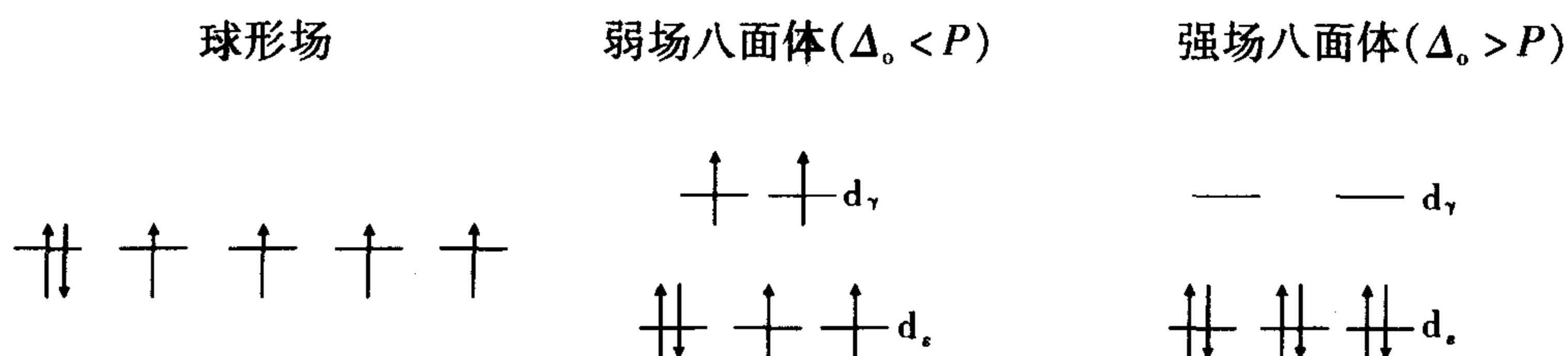
晶体场稳定化能与中心原子的 d 电子数目有关,也与配体所形成的晶体场的强弱有关,此外还与配合物的空间构型有关。正八面体配合物的晶体场稳定化能可按式计算

$$\text{CFSE} = xE(d_e) + yE(d_y) + (n_2 - n_1)P$$

式中:  $x$  为  $d_e$  能级上的电子数;  $y$  为  $d_y$  能级上的电子数;  $n_1$  为球形场中的中心原子 d 轨道上的电子对数,  $n_2$  为配合物中 d 轨道上的电子对数。

例 10-1 分别计算  $\text{Co}^{3+}$  形成的强场和弱场正八面体配合物的 CFSE, 并比较两种配合物的稳定性。

解  $\text{Co}^{3+}$  有 6 个 d 电子( $3d^6$ ), 其电子排布情况分别为



球形场:  $E_s = 0$

$$\begin{aligned} \text{强场: CFSE} &= 6E(d_e) + 0E(d_y) + (3 - 1)P \\ &= 6 \times (-0.4\Delta_o) + 2P \\ &= -2.4\Delta_o + 2P \\ &= (-2.0\Delta_o + 2P) - 0.4\Delta_o < -0.4\Delta_o \quad (\text{因 } \Delta_o > P) \end{aligned}$$

$$\text{弱场: CFSE} = 4E(d_e) + 2E(d_y) + (1 - 1)P$$

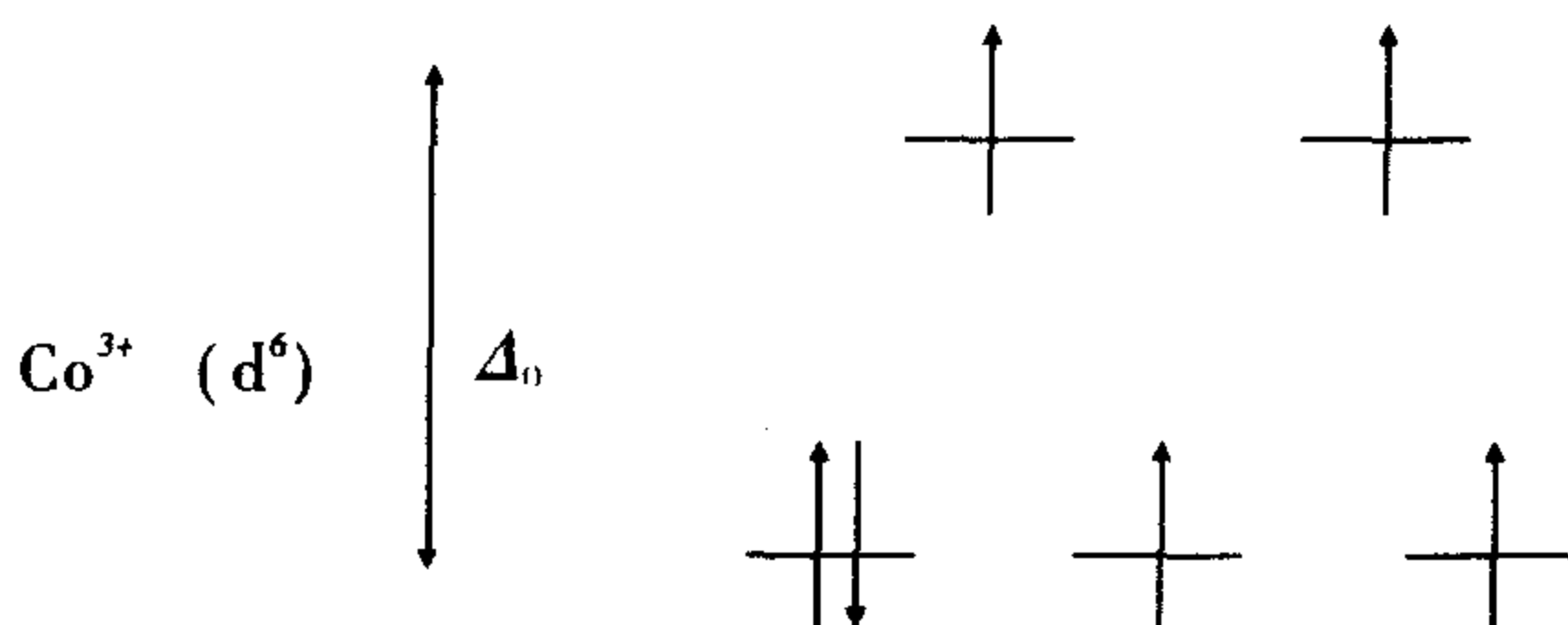
① CFSE 表示 Crystal field stabilization energy。

$$\begin{aligned}
 &= 4 \times (-0.4\Delta_o) + (2 \times 0.6\Delta_o) \\
 &= -0.4\Delta_o
 \end{aligned}$$

计算结果表明,  $\text{Co}^{3+}$  与强场配体或弱场配体所形成的配合物的 CFSE 均小于零, 强场时更低, 故强场配体与  $\text{Co}^{3+}$  形成的配合物更稳定。

#### (六) 晶体场理论的应用

由于电子成对能  $P$  和分裂能  $\Delta$  可通过光谱实验数据求得, 从而可推测配合物中心离子的电子排布及自旋状态。例如,  $\text{Co}^{3+}$  ( $d^6$  构型) 与弱场配体  $\text{F}^-$  形成  $[\text{CoF}_6]^{3-}$ , 测知其  $\Delta_o = 155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $P = 251 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 根据  $\Delta_o < P$ , 可推知其  $d$  电子的排布方式为



有 4 个未成对电子,  $[\text{CoF}_6]^{3-}$  属于高自旋配离子。

晶体场理论能较好地解释配合物的颜色。可见光是各种波长光线的混合光, 物质在可见光照射下呈现的颜色, 是由物质对混合光的选择吸收引起的。物质若吸收可见光中的红色光, 便呈现蓝绿色; 若吸收蓝绿色的光, 物质便呈现红色。即物质呈现的颜色与该物质选择吸收光的颜色互为补色, 表 10-8 为物质的颜色和吸收光颜色的互补关系。

表 10-8 物质颜色与吸收光颜色的关系

物质颜色	被吸收光颜色	吸收波长范围/nm	物质颜色	被吸收光颜色	吸收波长范围/nm
黄绿	紫	400 ~ 425	紫红	绿	500 ~ 530
黄	深蓝	425 ~ 450	紫	黄绿	530 ~ 560
橙黄	蓝	450 ~ 480	深蓝	橙黄	560 ~ 600
橙	绿蓝	480 ~ 490	绿蓝	橙	600 ~ 640
红	蓝绿	490 ~ 500	蓝绿	红	640 ~ 750

实验测定结果表明, 配合物的分裂能  $\Delta$  的大小与可见光所具有的能量相当。过渡金属离子在配体负电场的作用下发生能级分裂, 通常在高能级处大多具有未充满的  $d$  轨道, 处于低能级的  $d$  电子选择吸收了与分裂能相当的可见光的某一波长的光子后, 从低能级  $d$  轨道跃迁到高能级  $d$  轨道, 这种跃迁称为  $d-d$  跃迁。从而使配合物呈现被吸收光的补色光的颜色。发生  $d-d$  跃迁所需要的能量即为轨道的分裂能。

例如,  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  配离子显红色,  $\text{Ti}^{3+}$  的电子组态为  $3d^1$ , 在正八面体场中这个电子排布在能量较低的  $d_g$  能级轨道上, 当用可见光照射  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  时, 处于  $d_g$  能级轨道上的电子吸收了可见光中波长为 492.7 nm (为蓝绿色光) 的光子, 跃迁到  $d_g$  能级轨道上

(图 10-7)。波长 492.7 nm (相当于图 10-8 中吸收峰的波长) 光子的能量为  $242.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 若用波数  $\bar{\nu}$  ( $\bar{\nu} = 1/\lambda$ ) 表示, 则为  $20\,300 \text{ cm}^{-1}$  (波长  $1 \text{ cm}^{-1}$  相当于光子能量为  $11.96 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 恰好等于该配离子的分裂能  $\Delta_0$ , 这时可见光中蓝绿色的光被吸收, 故  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  配离子的溶液呈红色。

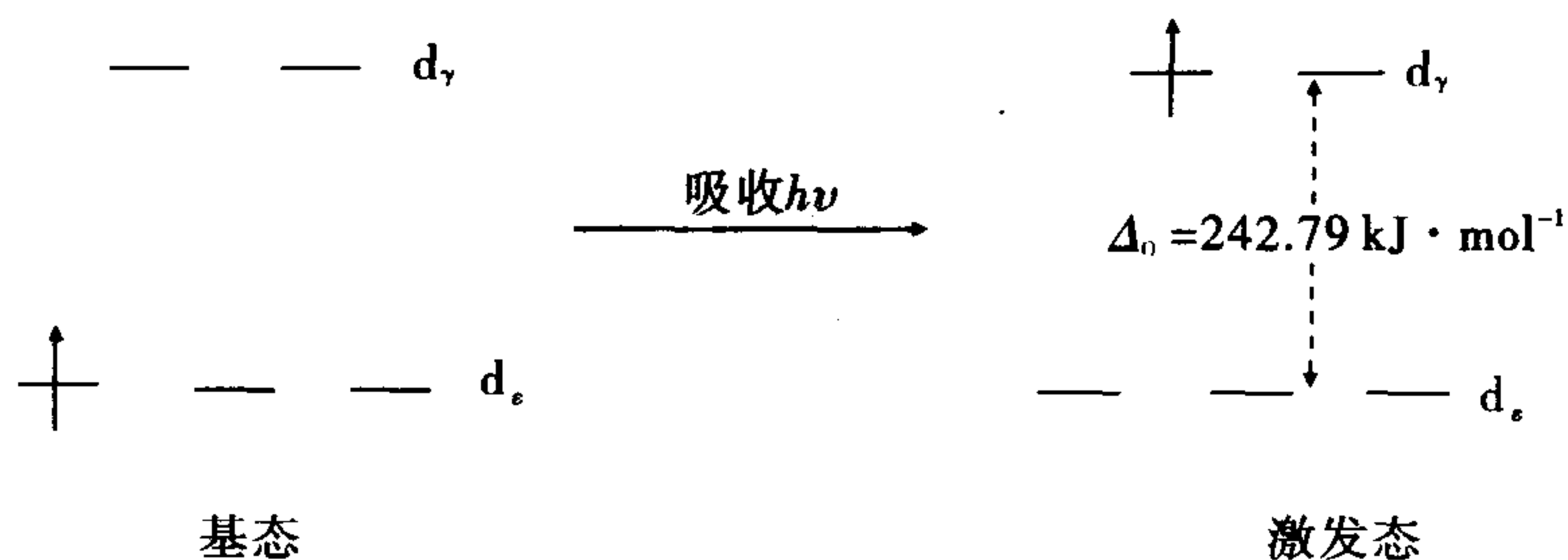


图 10-7  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的 d-d 跃迁

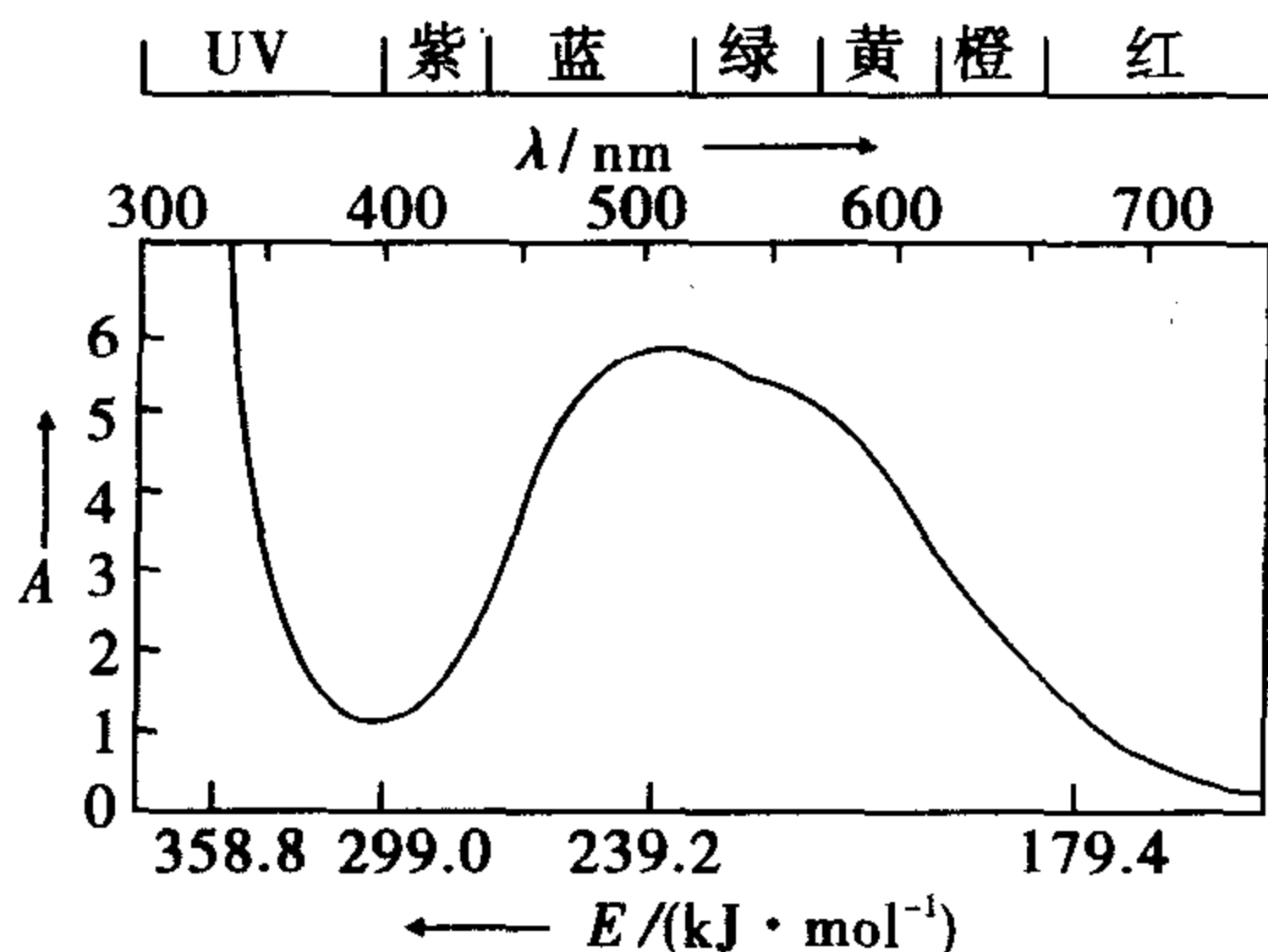


图 10-8  $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  的吸收光谱

分裂能的大小不同, 配合物选择吸收可见光的波长就不同, 配合物就呈现不同的颜色。配体的场强愈强, 则分裂能愈大, d-d 跃迁时吸收的光子能量就愈大, 即吸收光的波长愈短。

电子构型为  $d^{10}$  的离子 (如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等), 因  $d_y$  能级轨道上已充满电子, 没有空位, 它们的配合物不可能产生 d-d 跃迁, 所以它们的配合物没有颜色。同理, 电子组态为  $d^0$  的离子 (如  $\text{Sc}^{3+}$  等), 因 d 轨道上没有电子, 它们的配合物也不可能产生 d-d 跃迁, 因而它们的配合物同样没有颜色。

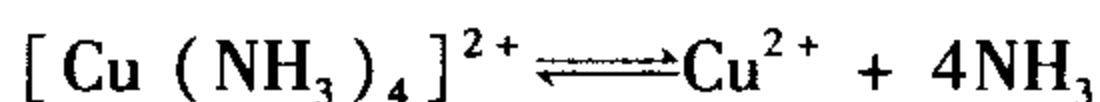
综上所述, 晶体场理论比较满意地解释了配合物的颜色、磁性等, 因而从 20 世纪 50 年代以来得到了很大的发展。但是它假设配体是点电荷或偶极子, 只考虑中心原子与配体之间的静电作用, 没有考虑两者之间有一定程度的共价结合。因此无法说明  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$  类配合物; 不能合理解释配体在光谱化学序列中的次序, 也不能说明 CO 分子不带电荷, 却使中心原子 d 轨道能级分裂且产生很大的分裂能, 这些都需要进一步用配位场理论阐明。

## 第四节 配合物在水溶液中的稳定性

在水溶液中,含有配离子的可溶性配合物的解离有两种情况:一种是发生在内界与外界之间的解离,为完全解离;另一种是配离子的解离,即中心原子与配体之间的解离,为部分解离(类似弱电解质),本节主要讨论配离子在水溶液中的解离情况。

### 一、配离子的解离平衡及标准解离平衡常数

配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在水溶液中能微弱地解离出 $\text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{NH}_3$ 。即溶液中存在下列平衡



这种配离子解离出中心原子和配体的反应称为解离反应。对应的平衡称为配离子的解离平衡。而相应的平衡常数叫做配离子的解离常数 $K_d$ 。化学平衡的一般原理完全适用于配离子的解离平衡。即配离子的标准解离平衡常数可以表示为

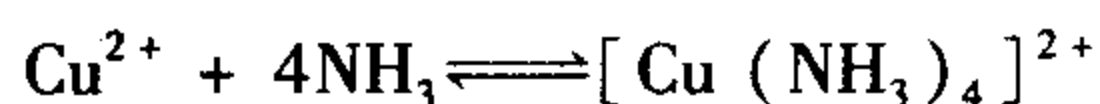
$$K_d^\ominus = \frac{[c(\text{Cu}^{2+}/c^\ominus)][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^4}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/c^\ominus}$$

配离子的标准解离常数是配离子不稳定性的量度,对于相同类型的配离子来说, $K_d^\ominus$ 越大,表示配离子越易解离。

### 二、配离子的标准稳定常数及其应用

#### (一) 配离子的标准稳定常数

如果将配位平衡写成由中心原子和配体生成配离子的形式,例如



即配离子的生成反应。而相应的平衡常数叫做配离子的生成常数 $K_f$ 或稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 。配离子的标准稳定常数可以表示为

$$K_f^\ominus = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/c^\ominus}{[c(\text{Cu}^{2+}/c^\ominus)][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^4}$$

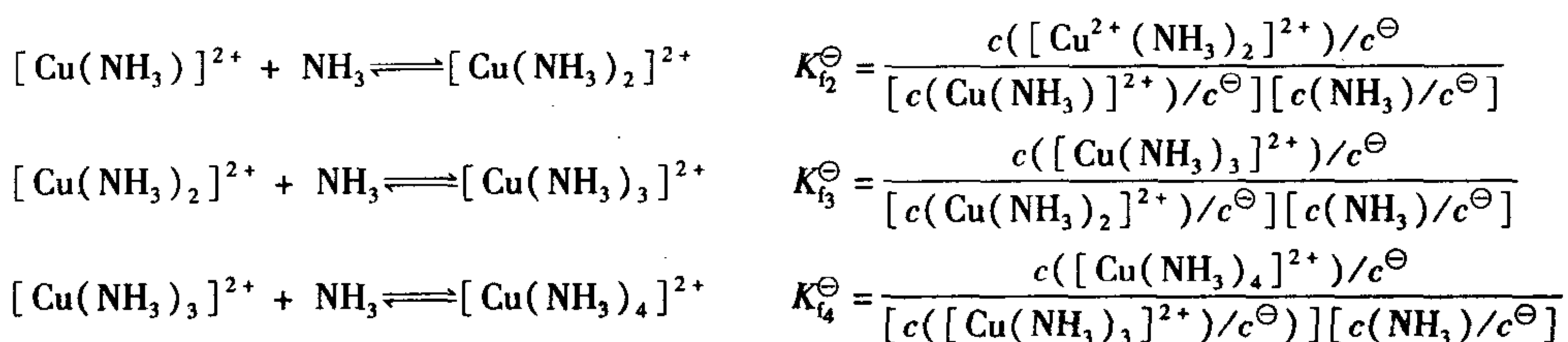
配离子的标准稳定常数是配离子稳定性的量度,对于相同类型的配离子来说, $K_f^\ominus$ 越大,表示配离子越稳定。

$K_d^\ominus$ 和 $K_f^\ominus$ 又分别称为不稳定常数和稳定常数。显然,任何一个配离子的标准稳定常数与标准解离常数互为倒数关系。

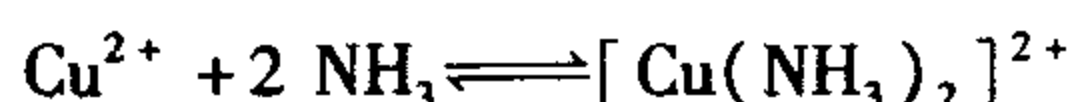
$$K_f^\ominus = \frac{1}{K_d^\ominus}$$

事实上,在溶液中配离子的形成(或解离)是分步进行的。每一步配离子的生成都有一个对应的标准稳定常数,称为逐级稳定常数(或分步稳定常数)。例如, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的生成反应的标准平衡常数表达式分别为





若将第一、二两步平衡式相加,得



其平衡常数用  $\beta_2$  表示

$$\beta_2 = K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus$$

同理

$$\begin{aligned}
 \beta_3 &= K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \\
 \beta_4 &= K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \cdot K_4^\ominus
 \end{aligned}$$

可以看出,多个配体配离子的总稳定常数(或累积稳定常数)等于逐级稳定常数的乘积。最后一级累积稳定常数  $\beta_n$  与  $K_n^\ominus$  相等。

一般配合物的  $K_f^\ominus$  数值均很大,为方便起见,常用  $\lg K_f^\ominus$  或  $\lg \beta_n$  表示。常见配离子的标准稳定常数见表 10-9。

表 10-9 一些常见配离子的稳定常数

配离子	$K_f^\ominus$	配离子	$K_f^\ominus$
$[\text{AgCl}_2]^-$	$1.1 \times 10^5$	$[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$	$1.0 \times 10^{20}$
$[\text{AgI}_2]^-$	$5.5 \times 10^{11}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	$7.24 \times 10^{10}$
$[\text{Ag}(\text{CH}_3)_2]^-$	$1.26 \times 10^{21}$	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.09 \times 10^{13}$
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$1.12 \times 10^7$	$[\text{Fe}(\text{NCS})_2]^+$	$2.29 \times 10^3$
$[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$	$3.72 \times 10^7$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$1.0 \times 10^{35}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$	$2.88 \times 10^{13}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$1.0 \times 10^{42}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$6.9 \times 10^{19}$	$[\text{FeF}_6]^{3-}$	$2.04 \times 10^{14}$
$[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$	$1.99 \times 10^{38}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$1.17 \times 10^{15}$
$[\text{Ca}(\text{edta})]^{2-}$	$1.0 \times 10^{11}$	$[\text{HgI}_4]^{2-}$	$6.76 \times 10^{29}$
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	$1.23 \times 10^{10}$	$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$	$2.51 \times 10^{41}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1.32 \times 10^7$	$[\text{Mg}(\text{edta})]^{2-}$	$4.37 \times 10^8$
$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$1.0 \times 10^3$	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	$1.99 \times 10^{31}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$1.29 \times 10^5$	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	$5.50 \times 10^8$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1.58 \times 10^{35}$	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$	$5.01 \times 10^{16}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$	$1.0 \times 10^{24}$	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2.88 \times 10^9$

## (二) 配离子的稳定常数的应用

1. 计算配合物溶液中有关离子的浓度 在实际工作中,一般所加配位剂过量,此时中

心原子基本上处于最高配位状态,而低级配离子可以忽略不计,因此,通常可以根据总的标准稳定常数  $K_f^\ominus$  进行有关计算。

例 10-2 计算溶液中与  $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液和  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$  处于平衡状态时游离  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度。已知  $K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 2.09 \times 10^{13}$ 。

解 设平衡时  $[\text{Cu}]^{2+} = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 溶液中存在下列平衡



平衡浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$   $x$   $1.0$   $1.0 \times 10^{-3}$

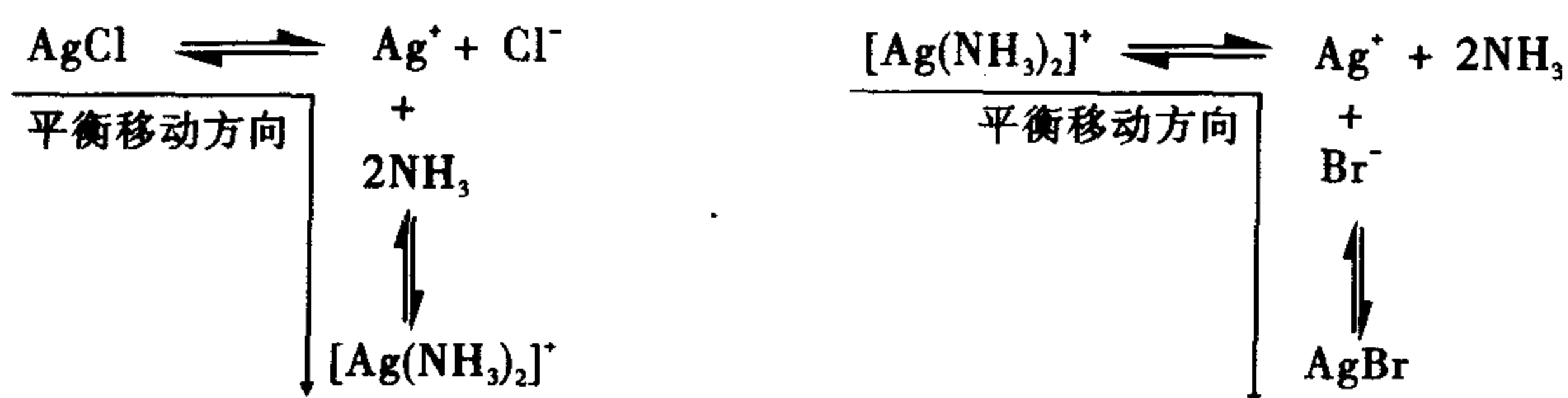
$$K_f^\ominus = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/c^\ominus}{[c(\text{Cu}^{2+})/c^\ominus][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^4} = \frac{1.0 \times 10^{-3}}{x \times (1.0)^4} = 2.09 \times 10^{13}$$

解得

$$x = 4.8 \times 10^{-17}$$

所以,游离  $\text{Cu}^{2+}$  的浓度为  $4.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2. 判断配离子与沉淀之间转化的可能性 若在  $\text{AgCl}$  沉淀中加入大量氨水,可使白色  $\text{AgCl}$  沉淀溶解生成无色透明的配离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 。反之,若再向该溶液中加入  $\text{NaBr}$  溶液,立即出现淡黄色沉淀,反应如下:



前者因加入配位剂  $\text{NH}_3$  而使沉淀平衡转化为配位平衡,后者因加入较强的沉淀剂而使配位平衡转化为沉淀平衡。配离子稳定性愈差,沉淀剂与中心原子形成沉淀的  $K_{sp}^\ominus$  愈小,配位平衡就愈容易转化为沉淀平衡;配体的配位能力愈强,沉淀的  $K_{sp}^\ominus$  愈大,就愈容易使沉淀平衡转化为配位平衡。

例 10-3 在 1 L 例 10-2 所述的溶液中,加入 0.001 mol  $\text{NaOH}$ ,问有无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成? 若加入 0.001 mol  $\text{Na}_2\text{S}$ ,有无  $\text{CuS}$  沉淀生成?(设溶液体积基本不变)

解 已知  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  的  $K_{sp}^\ominus = 2.2 \times 10^{-20}$ ,  $\text{CuS}$  的  $K_{sp}^\ominus = 6.3 \times 10^{-36}$

(1) 当加入 0.001 mol  $\text{NaOH}$  后,溶液中的各有关离子的浓度为

$$c(\text{OH}^-) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

离子积为

$$J = c(\text{Cu}^{2+}) \times [c(\text{OH}^-)]^2 = 4.8 \times 10^{-23} < K_{sp}^\ominus(\text{Cu}(\text{OH})_2) = 2.2 \times 10^{-20}$$

所以,加入 0.001 mol  $\text{NaOH}$  后无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成。

(2) 当加入 0.001 mol  $\text{Na}_2\text{S}$  后,溶液中的各有关离子的浓度为

$$c(\text{S}^{2-}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad c(\text{Cu}^{2+}) = 4.8 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

离子积为

$$J = c(\text{Cu}^{2+}) \times c(\text{S}^{2-}) = 4.8 \times 10^{-20} > K_{sp}^\ominus(\text{CuS}) = 6.3 \times 10^{-36}$$

所以,加入 0.001 mol Na<sub>2</sub>S 后有 CuS 沉淀生成。

3. 判断配离子之间转化的可能性 配离子之间的转化,同配离子与沉淀之间的转化类似,反应向着生成更稳定的配离子的方向进行。

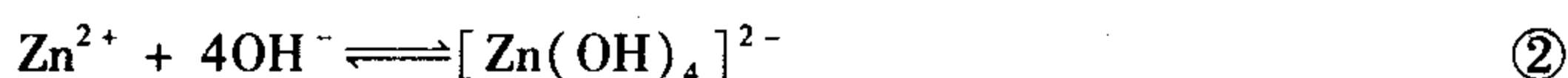
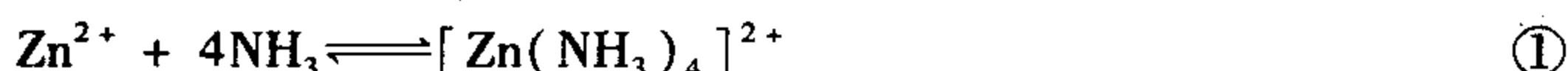
例 10-4 (1) 在 298.15 K 时,反应  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$  能否正向进行? (2) 在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NH<sub>3</sub> 溶液中  $c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})$  等于多少? 在该溶液中  $\text{Zn}^{2+}$  主要以哪种配离子形式存在?

解 (1) 查表得 298.15 K 时,配离子  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的稳定常数  $K_{\text{f}_1}^\ominus$  为  $2.88 \times 10^9$ ,配离子  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  的稳定常数  $K_{\text{f}_2}^\ominus$  为  $3.16 \times 10^{15}$ ,反应的平衡常数计算如下:

$$K^\ominus = \frac{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})[c(\text{NH}_3)]^4}{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})[c(\text{OH}^-)]^4} \cdot \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{K_{\text{f}_2}^\ominus}{K_{\text{f}_1}^\ominus} = \frac{3.16 \times 10^{15}}{2.88 \times 10^9} = 1.10 \times 10^6$$

$K^\ominus$  值很大,说明在水溶液中由  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  转化为  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  的反应是可以实现的。由此可见,配离子转化反应总是向生成  $K_{\text{f}}^\ominus$  值大的配离子方向进行。

(2) 在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨溶液中存在下面两个配位平衡



由①  $K_{\text{f}_1}^\ominus = \frac{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})/c^\ominus}{[c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus][c(\text{NH}_3)/c^\ominus]^4}$ , 得

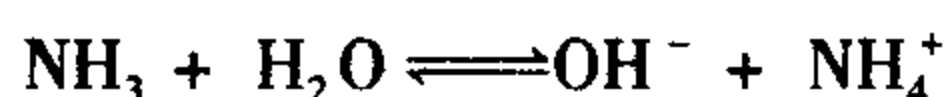
$$c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = K_{\text{f}_1}^\ominus \cdot [c(\text{Zn}^{2+})][c(\text{NH}_3)]^4$$

由②  $K_{\text{f}_2}^\ominus = \frac{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})/c^\ominus}{[c(\text{Zn}^{2+})/c^\ominus][c(\text{OH}^-)/c^\ominus]^4}$ , 得

$$c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}) = K_{\text{f}_2}^\ominus \cdot [c(\text{Zn}^{2+})][c(\text{OH}^-)]^4$$

$$\frac{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})} = \frac{K_{\text{f}_1}^\ominus \cdot [c(\text{Zn}^{2+})][c(\text{NH}_3)]^4}{K_{\text{f}_2}^\ominus \cdot [c(\text{Zn}^{2+})][c(\text{OH}^-)]^4} = \frac{K_{\text{f}_1}^\ominus}{K_{\text{f}_2}^\ominus} \cdot \frac{[c(\text{NH}_3)]^4}{[c(\text{OH}^-)]^4} \quad \text{③}$$

在 298.15 K 时,  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NH<sub>3</sub> 溶液中,设 OH<sup>-</sup> 的平衡浓度为  $x\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 即



平衡时:

$$\begin{array}{ccc} 1-x & x & x \end{array}$$

$$K_{\text{b}}^\ominus(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_4^+)c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)} = \frac{x \cdot x}{1-x} \approx \frac{x^2}{1} = x^2 = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{OH}^-) = x\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5}}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = (1-x)\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

所以由式③得

$$\frac{c([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c([\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-})} = \frac{K_{\text{f}_1}^\ominus}{K_{\text{f}_2}^\ominus} \cdot \frac{[c(\text{NH}_3)]^4}{[c(\text{OH}^-)]^4} \approx \frac{2.88 \times 10^9}{3.16 \times 10^{15}} \times \frac{(1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^4}{(\sqrt{1.8 \times 10^{-5}}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^4} = 2.84 \times 10^3$$

可见,在  $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NH<sub>3</sub> 溶液中,反应  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$  发生逆转,此时  $\text{Zn}^{2+}$  主要以配离子  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  形式存在。

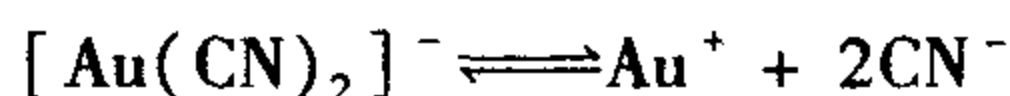
在一般情况下,只需比较反应式两侧配离子的  $K_{\text{f}}^\ominus$  值就可以判断反应进行的方向,但是如果溶液中两个配位剂浓度相差倍数较大时,也可以影响配位反应的方向。

4. 计算配离子的电极电势 氧化还原电对的电极电势随着配合物的形成会发生变

化,进而会改变其氧化还原能力的相对强弱。这是由于配合物的形成使金属离子的浓度发生变化,从而导致电极电势发生变化。

例 10-5 已知  $\varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) = 1.83 \text{ V}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  的  $K_f^\ominus = 1.99 \times 10^{38}$ , 计算  $\varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$  值?

解 首先计算  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  在标准状态下达平衡时解离出的  $\text{Au}^+$  浓度



根据题意,配离子和配体的浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 则

$$K_f^\ominus = \frac{1}{K_d^\ominus} = \frac{[c([\text{Au}^+])/c^\ominus] \cdot [c([\text{CN}^-])/c^\ominus]^2}{c([\text{Au}(\text{CN})_2^-])/c^\ominus}$$

$$c(\text{Au}^+) = \frac{1}{1.99 \times 10^{38}} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

将  $[\text{Au}^+]$  代入能斯特方程式

$$\begin{aligned}\varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) &= \varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) + 0.0592 \lg c(\text{Au}^+) \\ &= (+1.83 + 0.0592 \lg 10^{-38.3}) \text{ V} \\ &= -0.44 \text{ V}\end{aligned}$$

当  $\text{Au}^+$  形成配离子以后,  $\varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) \ll \varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})$ , 由  $+1.83 \text{ V}$  降至  $-0.44 \text{ V}$ , 即金的还原能力大大增强, 易被氧化为  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  配离子。

由此可见, 由金属离子  $\text{M}^{n+}$  与其单质  $\text{M}$  组成的电对, 若  $\text{M}^{n+}$  所形成的配离子越稳定 ( $K_f$  越大), 则它的电对的电极电势代数值越小, 配离子比相应的金属离子的氧化能力降低, 难被还原为金属, 而相应的金属易失去电子被氧化形成配离子。

## 第五节 配合物在医药学中的应用和发展前景

### 一、生命必需金属元素的补充

生物体内的必需金属元素, 绝大多数是以配位个体的形式存在。这些必需金属元素严重缺乏或过量时对人类健康都有危害作用。如铁缺乏时可出现贫血; 锌缺乏时可导致发育停滞, 抑制性成熟, 免疫力降低; 而缺铬可引起糖尿病、动脉硬化等。研究表明, 在补给这些缺乏的金属元素时, 金属元素药物的存在形式将直接影响机体的摄取效果。若以一般无机盐形式存在时, 普遍存在吸收率低、刺激性及毒副作用大等缺点; 而以金属配合物或螯合物形式补给, 则大大提高吸收率, 减小或消除刺激性。例如, 无机锌盐 (如  $\text{ZnCO}_3$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  等) 是最早采用的补锌制剂, 但由于它们易吸潮, 吸收率低, 口感不适, 对胃肠道具有较大刺激作用等, 因而逐渐被淘汰, 目前, 较为理想的补锌剂多采用氨基酸锌螯合物。缺铁可以直接服用乳酸亚铁, 但更好的补铁形式是补充铁与卟啉配体形成的螯合剂, 后者的生物利用率可提高数百倍; 缺钴可通过服用维生素  $\text{B}_{12}$  (钴与卟啉形成的螯合物) 进行补充。

### 二、有毒金属元素的促排剂

环境污染、职业性中毒、过量服用金属元素类药物以及金属代谢障碍均能引起体内

Pb、Hg、Cd、As 等污染元素的积累和 Fe、Ca、Cu 等必需元素的过量,造成金属中毒。Pb、Hg、Cd 等重金属能与蛋白质中的一SH 基相结合,抑制酶的活性;具有毒性的金属离子取代必需微量元素,如  $\text{Cd}^{2+}$  能取代  $\text{Zn}^{2+}$  从而抑制锌金属酶的活性;某些含汞化合物进入人体后会迅速通过脑屏障,导致对细胞的损害。

摄入过量必需金属元素也会引起中毒,利用配体生成无毒的配合物可以除去这些有毒金属。临床上已广泛应用了这类金属的促排剂,如用枸橼酸钠治疗铅中毒,使铅转变为稳定的、无毒的、可溶性  $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^-$  配离子从肾脏排除体外。EDTA 的钙盐是排除体内 U、Th、Pu、Sr 等放射性元素的高效促排剂。二巯基丙醇是治疗 As、Hg 中毒的首选药物。D-青霉胺是治疗威尔逊病人的有效药物,临床上用药每天 1~2 g 的剂量可在人体内与铜形成配合物,使过量铜消除掉。此外,二苯硫脲用于 Tl 的促排,脱铁肟胺 B 用于 Fe 的促排也已在临床上得到应用。

### 三、药物的研制与开发

多数抗微生物药物属于配体,与金属离子配位后往往能增加其活性。如丙基异烟肼与一些金属生成的配合物的抗结核杆菌能力比纯配体强。 $\beta$ -羟基喹啉和铁单独存在时均无抗菌活性,但形成的配合物却有很强的抗菌作用,且以 1:3 的中性配合物透过细胞膜能力最强。

某些以 1,10-邻菲啰啉或其他乙酰丙酮为配体的配合物具有抗病毒的活性。病毒的核酸和蛋白质均为配体,能和配阳离子作用,生成生物金属配合物。配阳离子或与细胞外病毒作用,或占据细胞表面防止病毒的吸附,或防止病毒在细胞内的再生,从而阻止病毒的增殖。

抗癌药物的研制和筛选,在相当长的时间里都只局限于有机化合物和生化制剂。20 世纪 60 年代末,以金属配合物为基础的抗癌药物的研制有了明显的进展。1969 年,美国科学家罗森堡(B. Rosenberg)首次报道合成了具有广谱性且强烈抑制细胞分裂的无机抗癌新药顺式二氯·二氨合铂(II)(顺铂)以后,为人们开辟了一条寻找抗癌活性药物的新途径。顺铂被誉为第一代的配合物抗癌药物,该配合物具有脂溶性载体配体  $\text{NH}_3$ ,可顺利地通过细胞膜的脂质层进入癌细胞内,进入癌细胞的顺铂,能迅速而又牢固地与 DNA 结合,进而破坏癌细胞 DNA 的复制能力,抑制了癌细胞的生长,该配合物作为抗癌药物从 1978 年开始正式应用于临床以来,取得良好的疗效。

由于顺铂具有水溶性小、肾毒性大和缓解期短等缺点,在顺铂结构模式的启发下,人们广泛开展了研制抗癌金属配合物的探索工作,在大量研究  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  类似物的基础上,相继开发了碳铂等第二代铂系抗癌药物及活性更高的铂系金属(Pd、Ru、Rh)配合物药物,如 1,1-环丁二甲酸二氨合铂(II)(简称碳铂)、顺-二氯-反-二羟基-顺-二异丙胺合铂(IV)(简称异丙铂)和 1R,2R-二环己二胺合铂(II)(简称草酸铂)均已应用于临床。与顺铂相比,它们的显著优点是对肾脏无毒性、水溶性增大且抗癌谱广。我国南京大学配位化学研究所经过多年的悉心研究,制得了一种水溶性大、抗癌活性与顺铂相近,而肾毒性小于顺铂的新配合物  $[\text{Pt}(\text{tmcpda})(\text{Ac}-\text{Cl})_2]$  (tmcpda 代表 1,2,2-三甲基-1,3-环戊二胺,Ac-Cl 代表氯乙酸根)。

目前,除铂以外,对其他非铂抗癌金属配合物也在进行研究。以二茂钛为代表的二卤茂金属配合物药物对艾氏腹水癌及淋巴白血病均有抑制作用;有机锡配合物(通式为  $R_2SnL_2X_2$ )对淋巴白血病和肾腺癌显示较高的活性。

此外,治疗血吸虫病的酒石酸锑钾,治疗糖尿病的胰岛素(锌的配合物),治疗风湿性关节炎的金盐以及用于磁共振技术中的造影剂( $Gd$  配合物)等都是金属元素的复杂配合物。因此,配合物药物作为无机药物的重要组成部分,是一个十分活跃的研究领域。可以预见,随着人们研究的深入,配合物药物在抗癌药、抗微生物药、抗病毒药、抗风湿药、辐射敏化剂和金属调节的抗体等诸方面的应用将愈加广泛。

### ◎思考题

1. 配合物与简单化合物的区别是什么?螯合物与简单配合物的区别是什么?

2. 何谓中心原子、配体、配位原子和配位数?

3. 有3种组成相同的配合物,化学式均为  $CoCl_3 \cdot 6H_2O$ ,但颜色各不相同,当加入  $AgNO_3$  溶液后,亮绿色者有  $2/3$  的  $Cl^-$  沉淀析出;暗绿色者有  $1/3$  的  $Cl^-$  沉淀析出;紫色者能沉淀全部的  $Cl^-$ 。试分别写出这3种配合物的结构式。

4. 简述配合物价键理论的要点。并指出:①中心原子的杂化类型与配合物的几何构型的关系如何?②判断内轨配合物与外轨配合物的依据是什么?

5. 区别下列名词。

(1) 内界与外界

(2) 单齿配体与多齿配体

(3) 配位数与配体个数

(4)  $d^2sp^3$  杂化和  $sp^3d^2$  杂化

(5) 内轨配合物和外轨配合物

(6) 强场配体和弱场配体

(7) 低自旋配合物和高自旋配合物

(8) 晶体场分裂能与晶体场稳定化能

6. 简述配合物晶体场理论的要点。晶体场分裂能的大小与哪些因素有关?

7. 判断下列说法是否正确?说明理由。

(1) 配合物的中心原子都是金属元素。

(2) 配体的数目就是中心原子的配位数。

(3) 配离子的电荷数等于中心原子的电荷数。

(4) 配体的场强愈强,中心原子在该配体的八面体场作用下,分裂能愈大。

(5) 外轨配合物的磁矩一定比内轨配合物的磁矩大。

(6) 同一中心原子的低自旋配合物比高自旋配合物稳定。

(7) 某一配离子的  $K_f^\ominus$  值越小,该配离子的稳定性越差。

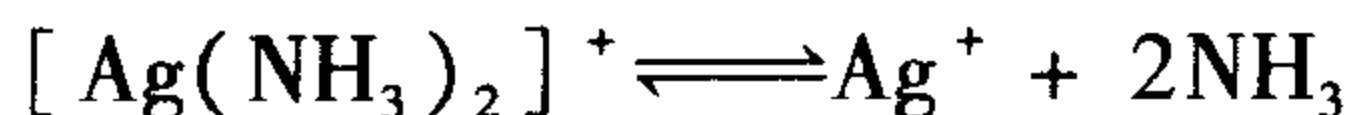
(8) 某一配离子的  $K_d^\ominus$  值越小, 该配离子的稳定性越差。

8. 为什么用王水可以溶解 Pt、Au 等惰性较大的贵金属, 但用硝酸或盐酸则不能溶解?

9. 向含有  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  的溶液中分别加入下列物质:

(1) 稀  $\text{HNO}_3$  (2)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (3)  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液

试问下列平衡的移动方向?



10.  $\text{AgI}$  在下列相同浓度的溶液中, 溶解度最大的是哪一个?

(1)  $\text{KCN}$  (2)  $\text{KSCN}$  (3)  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (4)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

11. 根据配离子的  $K_f^\ominus$  值判断下列  $\varphi^\ominus$  值哪个最小? 哪个最大?

(1)  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  (2)  $\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$

(3)  $\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}/\text{Ag})$  (4)  $\varphi^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-/\text{Ag})$

## ◎ 习 题

1. 指出下列配合物(或配离子)的中心原子、配体、配位原子及中心原子的配位数。

(1)  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$

(2)  $[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$

(3)  $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$

(4)  $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$

(5)  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$

(6)  $[\text{PtCl}_5(\text{NH}_3)]^-$

(7)  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

2. 命名下列配离子和配合物, 并指出配离子的电荷数和中心原子氧化值。

(1)  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$

(2)  $[\text{Co}(\text{en})_3]_2(\text{SO}_4)_3$

(3)  $\text{Na}_2[\text{SiF}_6]$

(4)  $[\text{PtCl}(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_4]$

(5)  $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}$

(6)  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$

(7)  $[\text{PtCl}_2(\text{en})]$

(8)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3. 写出下列配合物的化学式。

(1) 六氯合铂(IV)酸

(2) 四(异硫氰酸根)·二氨合铬(III)酸铵

(3) 高氯酸六氨合钴(II)

(4) 五氰·一羰基合铁(III)酸钠

(5) 一羟基·一草酸根·一水·一乙二胺合铬(III)

4. 已知  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  为平面四方结构,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  为四面体结构, 根据价键理论分析它们的成键杂化轨道, 并指出配离子是顺磁性( $\mu \neq 0$ )还是反磁性( $\mu = 0$ )。

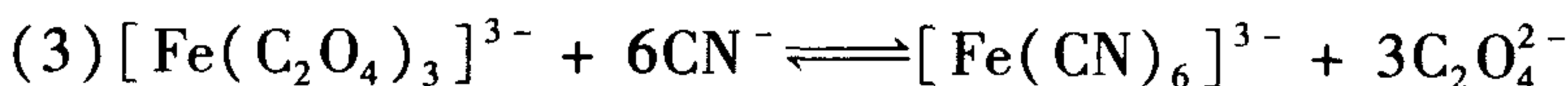
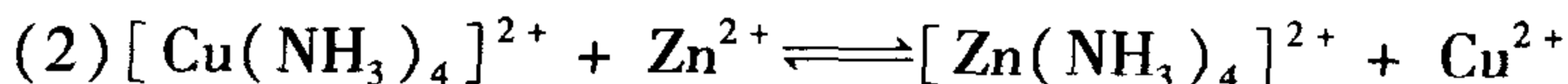
5. 根据实测磁矩, 推断下列配合物的空间构型, 并指出是内轨还是外轨配

合物。



6. 已知高自旋配离子  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  的  $\Delta_o = 124.38 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 低自旋配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  的  $\Delta_o = 394.68 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 两者的电子成对能  $P$  均为  $179.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 分别计算它们的晶体场稳定化能。

7. 计算下列反应的平衡常数, 并判断化学反应进行的方向。已知  $\lg K_f^\ominus([\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 19.28$ ,  $\lg K_f^\ominus(\text{HgY}^{2-}) = 21.8$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13.32$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 9.46$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}) = 20.2$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 42$ 。



8.  $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$  溶液与  $10 \text{ mL } 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  混合并达平衡, 计算溶液中  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  及  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  的浓度各是多少? 若向此混合溶液中加入  $0.0010 \text{ mol NaOH}$  固体, 问是否有  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成?

9. 向  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  溶液  $50 \text{ mL}$  中加入质量分数为  $18.3\%$  ( $\rho = 0.929 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的氨水  $30.0 \text{ mL}$ , 然后用水稀释至  $100 \text{ mL}$ , 求:

(1) 溶液中  $\text{Ag}^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $\text{NH}_3$  的浓度;

(2) 加  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$  溶液  $10.0 \text{ mL}$  时, 是否有  $\text{AgCl}$  沉淀生成? 通过计算指出, 溶液中无  $\text{AgCl}$  沉淀生成时,  $\text{NH}_3$  的最低平衡浓度应为多少?

10. 将  $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{AgNO}_3$  溶液与  $0.60 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KCN}$  溶液等体积混合后, 加入固体  $\text{KI}$  (忽略体积的变化), 使  $\text{I}^-$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 问能否产生  $\text{AgI}$  沉淀? 溶液中  $\text{CN}^-$  浓度低于多少时才可出现  $\text{AgI}$  沉淀?

11. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7628 \text{ V}$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 9.46$ , 求  $\varphi^\ominus([\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}/\text{Zn})$  为多少?

12. 已知  $\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77 \text{ V}$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}) = 43.9$ ,  $\lg K_f^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}) = 36.9$ , 求  $\varphi^\ominus([\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-})$  为多少?

13.  $298.15 \text{ K}$  时, 在  $1 \text{ L } 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$  过量氨溶液中, 加入固体  $\text{KCl}$ , 使  $\text{Cl}^-$  的浓度为  $9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (忽略因加入固体  $\text{KCl}$  而引起的体积变化), 求:

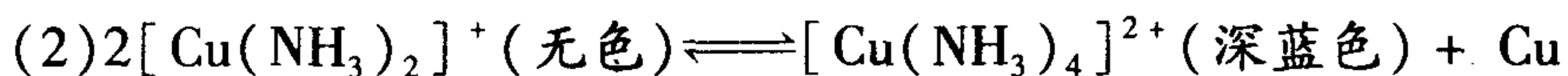
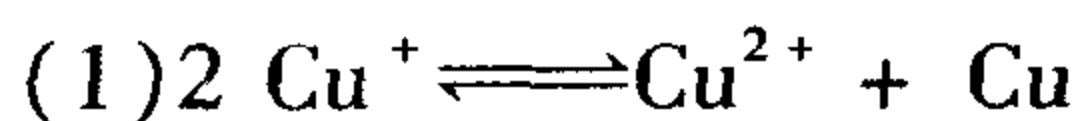
(1)  $298.15 \text{ K}$  时, 为了阻止  $\text{AgCl}$  沉淀生成, 上述溶液中  $\text{NH}_3$  浓度至少应为

多少摩尔每升?

(2) 298.15 K 时,  $\varphi^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$  为多少伏?

14. 已知  $\varphi^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996 \text{ V}$ ,  $K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgBr}) = 5.38 \times 10^{-13}$ ,  $\varphi^{\ominus}([\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}/\text{Ag}) = 0.017 \text{ V}$ 。计算  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  的  $K_f^{\ominus}$ 。要使  $0.10 \text{ mol AgBr(s)}$  完全溶解在  $1.0 \text{ L Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中, 则  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的最初浓度应为多少?

15. 在标准状态下, 下列两个歧化反应能否发生? 已知  $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.153 \text{ V}$ ,  $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) = 0.552 \text{ V}$ ,  $\lg K_f^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) = 13.32$ ,  $\lg K_f^{\ominus}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+) = 10.87$ 。



## 第十一章 碱金属和碱土金属

### ◎学习要点

1. 碱金属和碱土金属元素的通性及其性质递变。
2. 碱金属和碱土金属元素的氧化物(正常氧化物、过氧化物和超氧化物)。
3. 碱金属和碱土金属元素的氢氧化物的性质及其递变规律。
  - (1)碱性:同族元素从上到下依次增强;ⅠA和ⅡA族比较,ⅠA>ⅡA。
  - (2)溶解性:同族元素从上到下依次增大;ⅠA和ⅡA族比较,ⅠA>ⅡA。
4. 盐类的溶解性和热稳定性:ⅠA族的盐易溶于水,且有较高的热稳定性;ⅡA族的盐多数难溶,常温下稳定( $\text{BeCO}_3$ 除外)。
5. 锂和铍的特殊性。
6. 碱金属和碱土金属元素的盐类在医药上的应用。

### 第一节 碱金属和碱土金属元素概述

s区元素包括周期表中ⅠA和ⅡA族。ⅠA族由锂(Li)、钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)六种金属元素组成,由于它们的氢氧化物都是易溶于水的强碱,所以称为碱金属元素。钠和钾为生命必需元素,钾也是植物生长的必需元素。ⅡA族包括铍(Be)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)、镭(Ra)六种元素,由于钙、锶、钡的氧化物在性质上介于“碱性的”碱金属氧化物和“土性的”难溶氧化物 $\text{Al}_2\text{O}_3$ (黏土的主要成分)之间,因此称为碱土金属元素。现在习惯上把铍和镁元素也包括在碱土金属元素之内,钙和镁都是生命必需元素。叶绿素中含有镁,对植物的光合作用至关重要;镁是许多酶的激活剂,DNA的复制和蛋白质的合成都需要镁。钙是组成动物牙齿、骨骼和细胞壁的重要成分。

碱金属元素和碱土金属元素的基本性质分别列于表11-1和表11-2中。

碱金属元素的价层电子结构为 $ns^1$ ,由于每一个周期都是从碱金属元素开始的,因此碱金属元素的原子都比前一周期元素的原子多了一个电子层,它们的原子半径在同一周期中都是最大的。碱金属原子的次外层具有稀有气体原子的稳定的电子层结构,对核电荷的屏蔽作用较大,所以它们的第一电离能在同一周期中是最小的。碱金属原子很容易失去一个电子而呈+1氧化值,因此碱金属元素是金属性很强的金属元素。从碱金属元

素具有很大的第二电离能来看,它们不会失去第二个电子,因此不会表现出其他氧化值。

表 11-1 碱金属元素的一些性质

性质	Li	Na	K	Rb	Cs
价电子层结构	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
金属半径/pm	152	153.7	227.2	247.5	265.4
离子半径/pm	38	97	133	147	167
沸点/℃	1 341	881.4	759	697	668.2
熔点/℃	180.54	97.82	63.38	39.31	28.44
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	0.534	0.968	0.89	1.532	1.878 5
第一电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	521	499	421	405	371
第二电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	7 295	4 591	3 088	2 675	2 436
电负性	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79
$E^\ominus(M^+/M)/V$	-3.040	-2.714	-2.936	-2.943	-3.027
氧化值	+1	+1	+1	+1	+1

表 11-2 碱土金属元素的一些性质

性质	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
价电子层结构	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
金属半径/pm	111.3	160	197.3	215.1	217.3
离子半径/pm	35	66	99	112	134
沸点/℃	2 467	1 100	1 484	1 366	1 845
熔点/℃	1 287	651	842	757	727
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	1.847 7	1.738	1.55	2.64	3.51
第一电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	905	742	593	552	564
第二电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	1 768	1 460	1 152	1 070	971
第三电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	14 939	7 658	4 942	4 351	3 575
电负性	1.57	1.31	1.00	0.95	0.89
$E^\ominus(M^{2+}/M)/V$	-1.968	-2.357	-2.869	-2.899	-2.906
氧化值	+2	+2	+2	+2	+2

碱土金属元素的价层电子结构为  $ns^2$ 。碱土金属元素原子的核电荷数比相邻碱金属元素原子增大了 1, 因此原子核对最外层的 2 个 s 电子的吸引作用增强了, 使碱土金属的原子半径较同周期的碱金属小, 所以碱土金属原子要失去一个电子比同一周期的碱金属

原子要难。碱土金属元素仍是活泼性相当强的金属元素,只是仅次于碱金属元素而已。碱土金属元素的第二电离能约为第一电离能的2倍,而第三电离能却相当大,在化学反应中能失去两个电子,而要失去第三个电子是不可能的。因此,碱土金属元素在化合物中呈现+2氧化值。

碱金属元素和碱土金属元素在与非金属元素化合时,虽然多以形成离子键为特征,但在某些情况下仍呈现出一定程度的共价性。锂和铍元素由于原子半径小,电离能较其他同族元素高,所以形成共价键的倾向比较显著,常常表现出与同族其他元素不同的化学性质。在同一族中,碱金属元素和碱土金属元素从上至下,原子半径依次增大,电离能和电负性依次减小,金属活泼性依次增强。

碱金属元素和碱土金属元素的金属性很强,只能以化合物的形式存在于自然界中。钙、钠、钾和镁元素在地壳中的丰度均很高,而锂、铍、铷、铯含量很低,属于稀有金属。

锂的重要矿藏为锂辉石  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_5$ ,也经常取代镁存在于镁铁矿里,锂在地壳中的丰度为  $2.0 \times 10^{-3}\%$ 。锂由 Arfvedson 于 1817 年在瑞典的斯德哥尔摩发现。锂可以用来制造低密度合金和锂电池。

钠大量存在于海水中,海水中氯化钠的质量分数约为 1.05%,钠的矿物主要有钠长石  $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ 、岩盐  $\text{NaCl}$ 、硝石  $\text{NaNO}_3$  等,钠在地壳中的丰度为 2.3%。钠和钾由 Humphry Davy 于 1807 年在英国伦敦用电解熔融的氢氧化钠和氢氧化钾的方法分离出来。食盐是人们日常生活的必需品,也是无机化学工业的重要原料。

钾的矿物主要有光卤石  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、钾长石  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  和天然  $\text{KCl}$  等,钾在地壳中的丰度为 2.1%。钾盐大部分用来做肥料。

铷与其他矿物共生,在地壳中的丰度为  $9.0 \times 10^{-3}\%$ 。铯的主要存在形式为铯榴石  $(\text{Cs}, \text{Na})_4\text{Al}_4\text{Si}_9\text{O}_{26} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,在地壳中的丰度为  $3.0 \times 10^{-4}\%$ 。铷由 Busen 和 Kirchhoff 于 1861 年在德国的海德堡大学发现,在此一年之前他们发现了铯。金属铯主要用来制作光电管的阴极。

钫为放射性元素,是由 Marguerite Perey 于 1939 年在法国的巴黎发现,元素是以 Perey 的祖国法国而命名的。

铍由 Vauquelin 于 1798 年发现,最重要的矿物是绿柱石  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ,若其中含有 2% (质量分数) 的铬即为祖母绿。铍在地壳中的丰度为  $2.6 \times 10^{-4}\%$ 。主要用途是与铜和镍制造高强度合金。

镁由 Joseph Black 于 1755 年在英格兰的爱丁堡发现,在 1808 年由 Humphry Davy 分离出来。镁在地壳中的丰度为 2.3%。镁的矿物非常丰富,如白云石  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ 、菱镁矿  $\text{MgCO}_3$ 、泻盐  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、无水钾镁矾  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{MgSO}_4$  等。主要用途是制造轻质合金。

钙由 Humphry Davy 于 1798 年分离出来。在地壳中的丰度为 4.1%,含量排在第五位。主要矿物有方解石  $\text{CaCO}_3$ 、石膏  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、萤石  $\text{CaF}_2$  等。

锶由 Crawford 于 1790 年发现,1808 年由 Humphry Davy 分离出来。锶在地壳中的丰度为  $3.7 \times 10^{-2}\%$ 。重要矿物有天青石  $\text{SrSO}_4$  和菱锶矿  $\text{SrCO}_3$ 。

钡由 Humphry Davy 于 1798 年分离出来,在地壳中的丰度为  $5.0 \times 10^{-2}\%$ 。重要矿物

有重晶石  $\text{BaSO}_4$  和毒晶石  $\text{BaCO}_3$  等。

## 第二节 碱金属和碱土金属元素单质的性质

### 一、物理性质

碱金属和碱土金属都具有金属光泽,有良好的导电性和延展性。除了铍和镁单质以外,其他碱金属和碱土金属都很软,可以用刀子切割。金属锂、钠和钾的密度都小于  $1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 比水的密度小,浮在水面上不下沉。

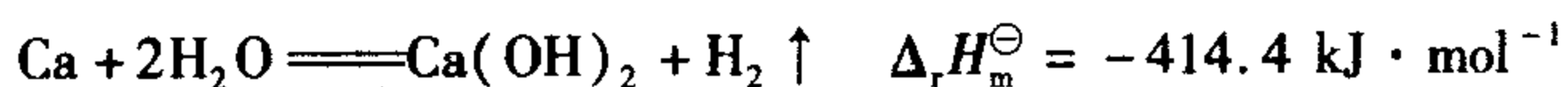
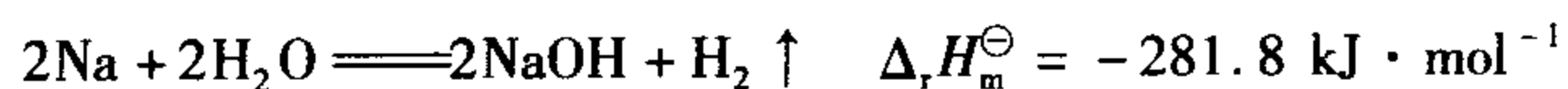
碱金属元素的原子只有一个价电子,且原子半径较大,形成的金属键很弱,所以碱金属单质的熔点、沸点较低。其中铯的熔点最低,只有  $28.44^\circ\text{C}$ , 是熔点仅高于汞的低熔点金属。金属铯中的自由电子活动性极高,当其表面受到光照时,电子便可获得能量从表面逸出。利用这种特性,铯被用来制作光电管中的阴极。

碱土金属元素的原子有两个价电子,与同周期的碱金属元素相比,所形成的金属键显然比碱金属强得多,因此碱土金属单质的熔点、沸点、密度和硬度都比碱金属单质高。

### 二、化学性质

碱金属和碱土金属都是很活泼的金属,同族从 Li 到 Cs 和从 Be 到 Ba 活泼性依次增强。它们都有很强的还原性,能直接或间接地与电负性较高的非金属元素单质(如  $\text{Cl}_2$ 、S、P、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$  等)形成相应的化合物。除了锂、铍和镁元素的某些化合物具有较明显的共价性外,其他碱金属和碱土金属元素的化合物一般是离子键的性质。

在碱金属和碱土金属中,除金属铍和镁由于表面形成一层致密的保护膜对水稳定外,其他单质都容易与水发生反应。例如



这些反应放热很多,因此金属钠与水发生猛烈作用;金属钾、铷、铯遇水发生燃烧,甚至发生爆炸。金属锂、钙、锶和钡与水反应比较缓慢,其原因是这几种金属的熔点较高,反应中放出的热不足以使它们熔化成液体;另外这几种金属元素的氢氧化物的溶解度较小,它们覆盖在金属固体表面,减慢了金属与水的反应速率。

从碱金属元素和碱土金属元素的电负性和单质所在电对的标准电极电势看,不论在固态或在水溶液中碱金属和碱土金属都具有很强的还原性。虽然金属锂在碱金属单质中是相对稳定的,但由于  $\text{Li}^+$  的半径相当小,水合时放出的热比金属钠等其他碱金属还多,因此  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$  最小,锂在水溶液中的还原性相当强。

碱金属元素和碱土金属元素化合物在高温火焰中,可以使火焰呈现出特征的颜色,这种现象称为颜色反应。金属原子的电子受高温火焰的激发而跃迁到高能级轨道上,当电子从高能级轨道返回到低能级轨道时,就会发射出一定波长的光束,从而使火焰呈现出特征的颜色:锂—深红色,钠—黄色,钾—紫色,铷—紫红色,铯—蓝色,钙—橙红色,锶—洋红色,钡—绿色。

### 第三节 碱金属和碱土金属元素的化合物

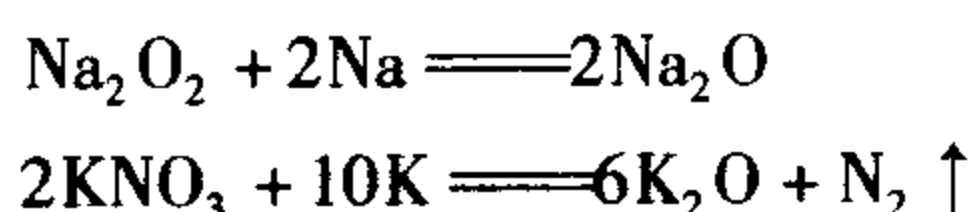
碱金属元素和碱土金属化合物大多数是离子型化合物,它们的离子易和水分子结合成稳定的水合离子  $M^+(aq)$  和  $M^{2+}(aq)$ ,而且都是无色的。碱金属离子比同周期的碱土金属离子有较大的离子半径和较小的电荷,同时它们的离子最外电子层结构都是 8 电子构型( $Li^+$ 、 $Be^{2+}$  除外),所以碱金属的氢氧化物和盐大多数易溶于水,比碱土金属氢氧化物和盐的溶解度大。

#### 一、氧化物和氢氧化物

##### (一) 氧化物

碱金属元素和碱土金属元素与氧元素能形成多种形式的氧化物,如正常氧化物、过氧化物、超氧化物和臭氧化物,这主要与反应的条件及 I A 和 II A 族金属的性质有关。

1. 正常氧化物 碱金属在空气中燃烧时,金属锂主要生成  $Li_2O$ ,而金属钠、钾、铷和铯主要生成  $Na_2O_2$ 、 $KO_2$ 、 $RbO_2$  和  $CsO_2$ 。虽然在缺氧条件下也可以制得除锂元素之外的其他碱金属元素的氧化物,但由于反应条件不易控制,因此通常采用碱金属还原其过氧化物、硝酸盐或亚硝酸盐的方法制取氧化物。例如



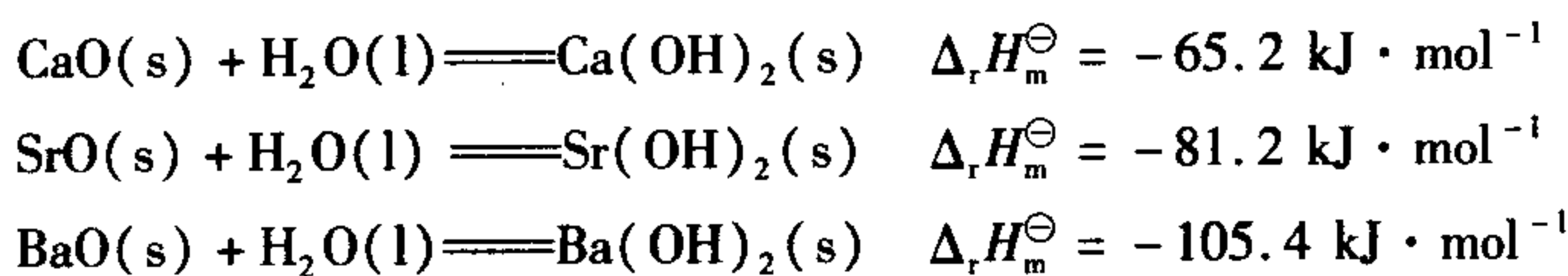
碱土金属与氧气反应,一般形成氧化物。工业生产上,制取碱土金属氧化物是利用碱土金属的碳酸盐、氢氧化物、硝酸盐或硫酸盐的热分解反应。例如



碱金属氧化物和碱土金属氧化物的某些性质分别列于表 11-3 和表 11-4 中。可以看出,碱金属氧化物由  $Li_2O$  到  $Cs_2O$  颜色依次加深,而碱土金属氧化物都是白色的。碱金属氧化物和碱土金属氧化物的热稳定性,总的趋势是从  $Li_2O$  到  $Cs_2O$ ,从  $BeO$  到  $BaO$  逐渐降低。碱金属氧化物和碱土金属氧化物的熔点的变化趋势与热稳定性的变化趋势相同。 $Li_2O$  的熔点高达 1 973 K 以上, $Na_2O$  在 1 548 K 时升华,而其他碱金属氧化物在未达到熔点时已经分解。

由于碱土金属元素离子的电荷数为 +2,而离子半径又比较小,所以碱土金属氧化物的熔点都很高。因此, $BeO$  和  $MgO$  常用于制造耐火材料。

经过煅烧的  $BeO$  和  $MgO$  难溶于水,而  $CaO$ 、 $SrO$  和  $BaO$  与水猛烈反应,生成相应的氢氧化物并放出大量的热。



三种氧化物与水反应放出的热按  $CaO$ 、 $SrO$ 、 $BaO$  的顺序增多。

表 11-3 碱金属氧化物的某些物理性质

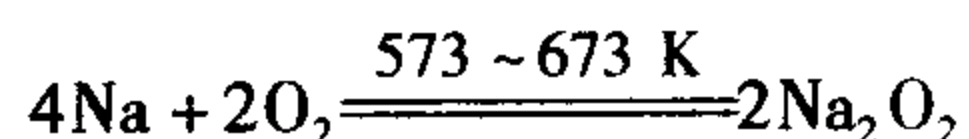
物理性质	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O
颜色	白色	白色	淡黄色	亮黄色	橙黄色
熔点/K	> 1 973	1 548(升华)	623(分解)	673(分解)	673(分解)
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-595.8	-415.9	-493.7	330.1	317.6

表 11-4 碱土金属氧化物的某些物理性质

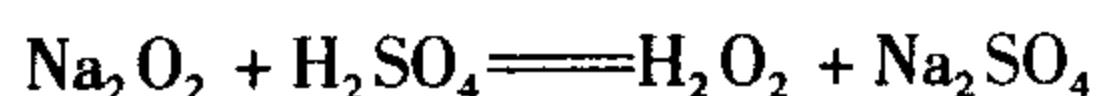
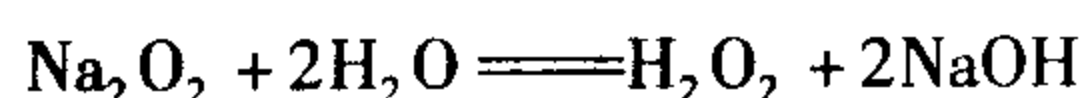
物理性质	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
颜色	白色	白色	白色	白色	白色
熔点/K	2 803	3 125	2 887	2 693	2 191
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-610.9	-601.7	-635.5	-590.4	-558.1

2. 过氧化物 碱金属和碱土金属除铍外,都能生成过氧化物。过氧化物含有过氧链(—O—O—),可以把它们看成是过氧化氢的盐。最重要的过氧化物是过氧化钠。

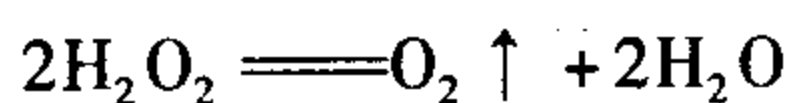
工业上制备过氧化钠,是将钠加热至熔化,通入除去 CO<sub>2</sub> 的干燥空气,维持反应温度在 573 ~ 673 K 得到 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>。



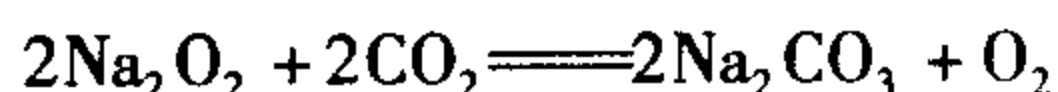
过氧化钠为黄色粉末,易吸潮,在 773K 仍很稳定。过氧化钠与水或稀酸作用,生成过氧化氢。



生成的过氧化氢不稳定,分解放出氧气。



在潮湿空气中,过氧化钠吸收二氧化碳并放出氧气。

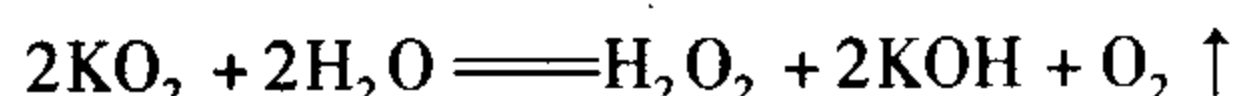


因此,过氧化钠常用作高空飞行或潜水时的供氧剂和二氧化碳吸收剂。

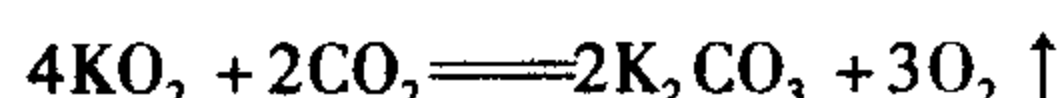
过氧化钠是一种强氧化剂,工业上用作漂白剂。过氧化钠在熔融时几乎不分解,但遇棉花、木炭或铝粉等还原性物质时,就会发生剧烈燃烧,甚至发生爆炸。因此,使用过氧化钠时要注意安全。

3. 超氧化物 除了锂、铍、镁元素外,其他碱金属和碱土金属元素都能形成超氧化物。超氧化物中含超氧离子 O<sub>2</sub><sup>-</sup>,它比 O<sub>2</sub> 多一个电子,氧氧之间除形成一个 σ 键外,还有一个三电子 π 键,键级为 1.5。只有半径大的阳离子的超氧化物稳定,如 KO<sub>2</sub>、RbO<sub>2</sub>、CsO<sub>2</sub>、Sr(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Ba(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 都比较稳定,而 NaO<sub>2</sub> 稳定性较差。

碱金属超氧化物和碱土金属超氧化物都是很强的氧化剂,与水发生剧烈化学反应,生成氧气和过氧化氢。例如

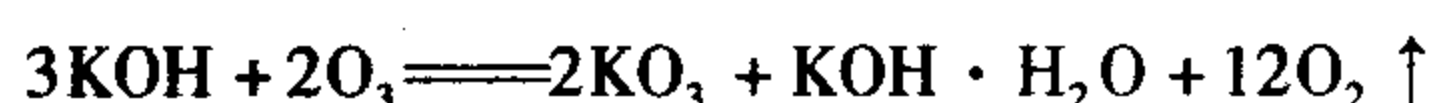


超氧化物也与二氧化碳反应,放出氧气。例如

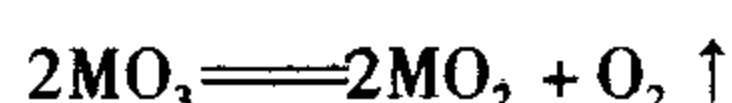


因此,碱金属超氧化物和碱土金属超氧化物可用于除去  $\text{CO}_2$  和再生  $\text{O}_2$ ,所以,常用作供氧剂和二氧化碳吸收剂。

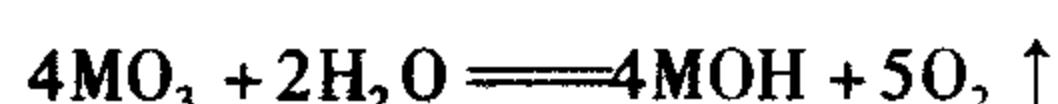
4. 臭氧化物 臭氧与氢氧化钾、氢氧化铷或氢氧化铯晶体作用,可生成相应的臭氧化物。例如



碱金属臭氧化物不稳定,室温下缓慢分解为碱金属超氧化物和氧气。



碱金属臭氧化物与水发生剧烈反应,生成  $\text{MOH}$ ,并放出氧气。



## (二) 氢氧化物

碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物都是白色晶体,在空气中易吸水潮解,故  $\text{NaOH}$  和  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  晶体是常用的干燥剂。碱金属氢氧化物易溶于水,而碱土金属氢氧化物在水中的溶解度较小。碱金属氢氧化物的溶解度从  $\text{LiOH}$  到  $\text{CsOH}$  依次增大,碱土金属氢氧化物的溶解度从  $\text{Be}(\text{OH})_2$  到  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  也依次递增,而  $\text{Be}(\text{OH})_2$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  难溶于水。

碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的某些性质分别列于表 11-5 和表 11-6。

表 11-5 碱金属氢氧化物的一些物理性质

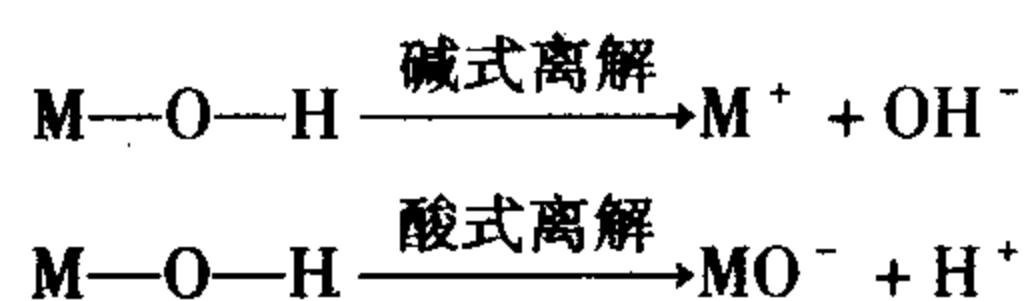
物理性质	$\text{LiOH}$	$\text{NaOH}$	$\text{KOH}$	$\text{RbOH}$	$\text{CsOH}$
熔点/K	723	591	633	574	545
$\Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-23.4	-44.4	-57.7	-62.3	-74.5
$S/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	5.3	26.4	19.1	17.9	25.8

表 11-6 碱土金属氢氧化物的一些物理性质

物理性质	$\text{Be}(\text{OH})_2$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Sr}(\text{OH})_2$	$\text{Ba}(\text{OH})_2$
熔点/K	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解	脱水分解
$S/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$8.0 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-4}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$6.7 \times 10^{-2}$	0.2

在碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物中, $\text{Be}(\text{OH})_2$  为两性氢氧化物;其他碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物都是强碱和中强碱。

金属氢氧化物的酸碱性取决于它们的解离方式。如果以  $\text{MOH}$  代表金属氢氧化物,它可以有以下两种解离方式



金属氢氧化物的解离方式与金属离子的电荷数  $z$  和金属离子的半径  $r$  有关。为了讨论问题的方便,定义金属离子的电荷数除以离子半径为离子势,用符号  $\Phi$  表示,即

$$\Phi = \frac{z}{r}$$

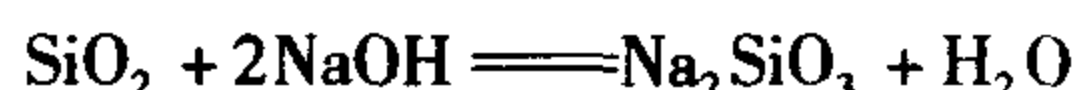
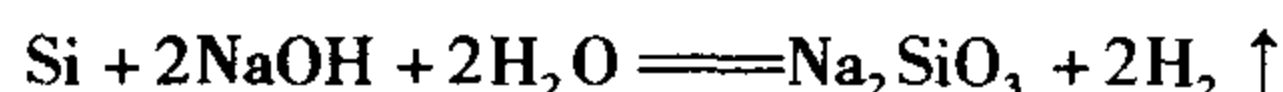
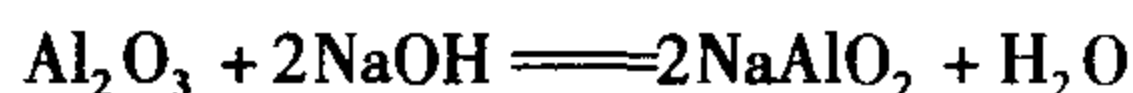
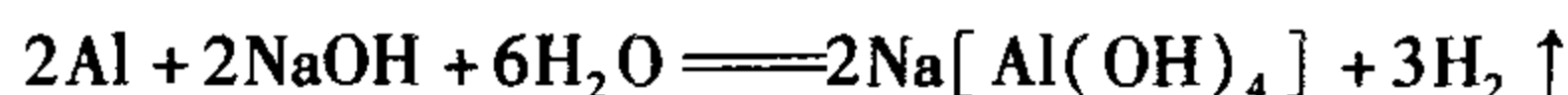
当金属离子的电子层结构相同时,  $\Phi$  越大, M 与 O 之间的静电作用越强, MOH 以酸式离解为主,表现为酸性;  $\Phi$  越小, M 与 O 之间的静电作用越弱, MOH 以碱式离解为主,表现为碱性。因此,可以用  $\sqrt{\Phi}$  作为判断金属氢氧化物酸碱性的标度。当  $\sqrt{\Phi} < 7$  时,金属氢氧化物为碱性氢氧化物;当  $\sqrt{\Phi} = 7 \sim 10$  时,金属氢氧化物为两性氢氧化物;当  $\sqrt{\Phi} > 10$  时,金属氢氧化物为酸性氢氧化物。表 11-7 列出了碱金属、碱土金属氢氧化物的酸碱性。

表 11-7 碱金属、碱土金属氢氧化物的酸碱性

碱金属氢氧化物		$\sqrt{\Phi}$	碱土金属氢氧化物		$\sqrt{\Phi}$
碱性 增强 ↓	LiOH	4.08	Be(OH) <sub>2</sub>		8.03
	NaOH	3.26	Mg(OH) <sub>2</sub>		5.53
	KOH	2.75	Ca(OH) <sub>2</sub>		4.49
	RbOH	2.59	Sr(OH) <sub>2</sub>		4.21
	CsOH	2.43	Ba(OH) <sub>2</sub>		3.86
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\sqrt{\Phi}</math> 值减少 ← 碱性增强 </div> <div style="text-align: center;"> <math>\sqrt{\Phi}</math> 值减少 ↓ </div> </div>					

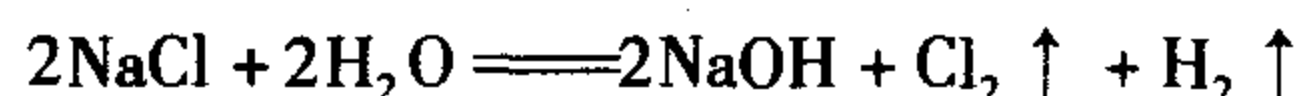
同一族的碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物,由于离子的电荷数和电子层结构均相同,因此  $\sqrt{\Phi}$  主要取决于离子半径。所以,碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物的碱性均随离子半径的增大而增强。

碱金属氢氧化物中比较重要的是氢氧化钠。NaOH 溶液和熔融 NaOH 既能溶解某些两性金属(铝、锌等)及其氧化物,也能溶解许多非金属单质(硅、硼等)及其氧化物。例如

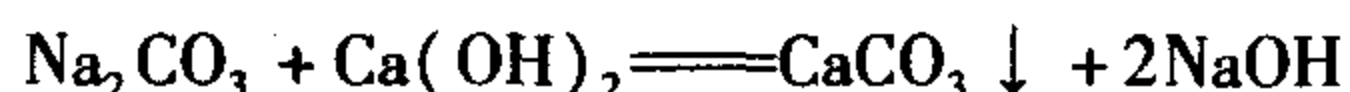


由于氢氧化钠溶液能腐蚀玻璃,因此盛放氢氧化钠溶液的试剂瓶要用橡皮塞而不能玻璃塞。以免长时间存放时,NaOH 与玻璃塞的主要成分  $\text{SiO}_2$  反应生成黏性的  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,把玻璃塞粘住而无法打开。

工业上用电解饱和食盐水的方法制备 NaOH 的反应为



制备少量 NaOH 时,可将消石灰或石灰乳与碳酸钠浓溶液混合,则



氢氧化钠在空气中易潮解,易与  $\text{CO}_2$  反应生成碳酸盐,所以要密封保存。

氢氧化钠的腐蚀性极强,熔融的氢氧化钠的腐蚀性更强,因此工业上熔化氢氧化钠一般用铸铁容器,在实验室可用银或镍制器皿。

KOH 的性质与 NaOH 的性质相似,但价格比 NaOH 高,除非有特殊需要,一般很少使用 KOH。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的价格低廉,来源充足,且有较强碱性,因此生产上常用它来调节溶液的 pH 或沉淀分离某些物质。由于  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  的溶解度较小,因此通常使用它的悬浮液——石灰乳。

## 二、盐类

### (一)碱金属盐类

绝大多数碱金属盐类属于离子晶体。由于  $\text{Li}^+$  的离子半径特别小,使得某些锂盐(如  $\text{LiX}$ )具有不同程度的共价性。不论是在晶体中,还是在水溶液中,所有碱金属离子都是无色的。所以,除了与有色阴离子形成的盐具有颜色外,其他碱金属盐类均无色。

碱金属盐类除少数难溶于水外,其他一般易溶于水。钠的难溶盐有  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ 、 $\text{NaZn}(\text{UO}_2)_3(\text{Ac})_9 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,钾、铷和铯的难溶盐有  $\text{MB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{M}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、 $\text{MClO}_4$ 、 $\text{M}_2[\text{PtCl}_6]$ ,其中铷、铯的盐类比相应的钾盐的溶解度还要小。许多锂盐难溶于水,如  $\text{LiF}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiKFeIO}_6$  等。

碱金属弱酸盐在水中发生水解,使溶液呈碱性。因此,碳酸钠、磷酸钠、硅酸钠等弱酸盐均可在不同反应中作为碱使用。碱金属盐类有形成结晶水合物的倾向,许多碱金属盐类能以水合物的形式从水溶液中析出。碱金属离子的半径越小,越易形成水合物,因此锂盐和钠盐的水合物较多,而铷盐和铯盐仅有少数水合物。

碱金属盐类具有较高的熔点,这是由于阳离子与阴离子之间的静电作用为较强的离子键。碱金属盐类熔融时存在着自由移动的阳离子和阴离子,所以具有很强的导电能力。

一般情况下,碱金属盐类具有较高的热稳定性。结晶卤化物在高温时挥发而不分解;硫酸盐在高温时既不挥发又难分解;碳酸盐(除  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  外)均难分解。但碱金属硝酸盐的热稳定性较低,加热时容易分解,一般分解为亚硝酸盐和氧气。

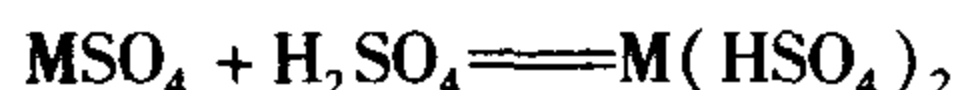
碱金属的硫酸盐和卤化物,具有较强的形成复盐的能力。碱金属元素形成的复盐有如下几种类型。

1. 光卤石类 其通式为  $\text{M}(\text{I})\text{Cl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{M}(\text{I}) = \text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ 。
2. 矾类 其通式为  $\text{M}(\text{I})\text{M}(\text{III})(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{M}(\text{I})$  为碱金属离子, $\text{M}(\text{III})$  为  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等离子。
3. 与矾类相似的硫酸复盐 其通式为  $\text{M}(\text{I})_2\text{M}(\text{II})(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,其中  $\text{M}(\text{I})$  为碱金属离子, $\text{M}(\text{II})$  为  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等。

### (二)碱土金属盐类

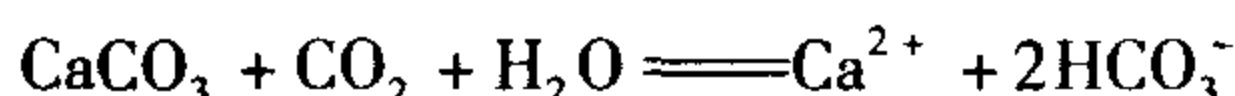
大多数碱土金属盐类为无色的离子晶体。在碱土金属盐类中,有一部分难溶于水,这是它们区别于碱金属盐类的特点之一。碱土金属的硝酸盐、氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐等易溶于水;碱土金属的卤化物(除氟化物外)也易溶于水;碱土金属的碳酸盐、磷酸盐和草酸盐等都难溶于水。碱土金属的硫酸盐和铬酸盐的溶解度差别较大, $\text{BaSO}_4$  和  $\text{BaCrO}_4$  难

溶于水,而  $\text{MgSO}_4$  和  $\text{MgCrO}_4$  等易溶于水。钙、锶、钡的硫酸盐在浓硫酸中因发生下列反应而使溶解度增大。



因此,在浓硫酸溶液中不能使  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  等离子沉淀完全。

向难溶于水的碱土金属碳酸盐的悬浮液中通入过量的  $\text{CO}_2$ ,碱土金属碳酸盐形成可溶性的碳酸氢盐而溶解。例如

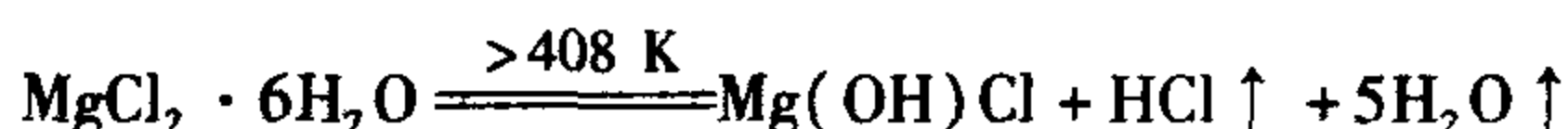


把所得溶液加热时放出  $\text{CO}_2$ ,又会重新析出  $\text{CaCO}_3$  沉淀。

碱土金属的碳酸盐、草酸盐、铬酸盐、磷酸盐等,均能溶于强酸溶液(如盐酸)中。因此,要使这些难溶碱土金属盐沉淀完全,应控制溶液 pH 为中性或微碱性。

除  $\text{BeCO}_3$  外,碱土金属的碳酸盐在常温下是稳定的,只有在强热的条件下,才能分解为相应的氧化物和二氧化碳。碱土金属的碳酸盐按  $\text{BeCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$  顺序,热稳定性依次递增,这是由于碱土金属离子的半径按  $\text{Be}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  顺序逐渐增大的缘故。

碱土金属的卤化物除了氟化物外,一般易溶于水。它们的水合物,如水合氯化铍和水合氯化镁加热时发生分解。



所以要使  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  脱水而不水解,需要在温度低于 773 K 和 HCl 气流的保护下加热。

氯化钙可用作制冷剂,按质量比 7:5 将  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  与冰水混合,可获得 218 K 的低温。无水氯化钙是工业生产和实验室中常用的干燥剂之一。

氯化钡( $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )是最重要的可溶性钡盐,是制备各种钡盐的原料。可溶性钡盐对人、畜皆有毒,对人的致死剂量为 0.8 g,使用时切忌入口。

### (三) 某些盐类在医药学中的应用

1. 氯化钠 氯化钠( $\text{NaCl}$ )为无色透明晶体或白色结晶性粉末,无臭,味咸,易溶于水,难溶于乙醇。

氯化钠为电解质补充药,是维持体液渗透压力的重要成分,用于调节体内水分与电解质的平衡。氯化钠的重要制剂是生理氯化钠溶液( $9\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$  溶液),用于洗涤黏膜和伤口等,对失血或失水过多的病人,用于补充水分维持其血容量。氯化钠制剂有生理氯化钠溶液、氯化钠注射液和浓氯化钠注射液。

2. 氯化钾 氯化钾为无色晶体或白色结晶性粉末,无臭,味咸涩,易溶于水,不溶于乙醇和乙醚。

重症低血钾可并发多种心律失常、呼吸肌麻痹,甚至出现室颤、心脏骤停。氯化钾为电解质补充药,具有维持细胞内渗透压力、神经冲动传导和心肌收缩的功能,用于低血钾症及洋地黄中毒引起的心律失常的治疗。氯化钾制剂有氯化钾片、氯化钾注射液和氯化钾缓释片。

3. 氧化镁 氧化镁为白色粉末,无臭,无味,在空气中缓慢吸收二氧化碳,难溶于水,不溶于乙醇,溶于稀酸溶液。

氧化镁可用作抗酸药及轻泻药。

4. 碳酸氢钠 碳酸氢钠为白色结晶性粉末,无臭,味咸,在潮湿空气中缓慢分解,溶于水,不溶于乙醇。

碳酸氢钠为制酸剂,由于为水溶性药物,因此作用快,服用后能暂时解除胃溃疡病人的痛感。碳酸氢钠无腐蚀性,既能中和酸,又能维持血液的酸碱平衡,因此广泛地被应用于医疗上。碳酸氢钠制剂有碳酸氢钠片和碳酸氢钠注射液。

5. 碳酸锂 碳酸锂为白色结晶性粉末,无臭,无味,难溶于水,不溶于乙醇。

碳酸锂为抗躁狂药,对躁狂症疗效最好,对情绪高、言语多、兴奋激动、夸大妄想等症状的精神分裂症的疗效也较好。碳酸锂制剂有碳酸锂片和碳酸锂缓释片。

6. 硫酸镁 七水合硫酸镁( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ )为无色晶体,无臭,味苦咸,在空气中风化,易溶于水,难溶于乙醇。

硫酸镁用作泻药和利胆药,内服作为泻剂,注射时用作抗惊厥药。硫酸镁制剂为硫酸镁注射液。

7. 氯化钙 二水合氯化钙( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )为白色晶体,无臭,味微苦,极易潮解,极易溶于水,易溶于乙醇。

氯化钙为补钙药,可用于治疗钙缺乏症,如搐搦、佝偻病、骨骼和牙齿发育不良等,也用作抗过敏性药和消炎药。本品刺激性大,不作口服,常用于静脉注射,不可皮下或肌肉注射,以免引起组织坏死。氯化钙制剂为氯化钙注射液。

8. 干燥硫酸钙 干燥硫酸钙( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ )为白色细粒,能缓慢吸收水分成细小颗粒,并失去固结性,无臭,无味,微溶于水,不溶于乙醇,溶于稀盐酸。

干燥硫酸钙为骨科用固定剂,可用作石膏绷带,还可用作撒布剂和脱水剂。

9. 硫酸钡 硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )为白色疏松的细粉,无臭,无味,不溶于水和有机溶剂,也不溶于稀酸和稀碱溶液。

硫酸钡为诊断用药,主要作肠胃道的X射线造影剂。硫酸钡制剂有硫酸钡(I型)干混悬剂和硫酸钡(II型)干混悬剂。

### ◎思考题

1. 简述碱金属元素的基本性质及其变化规律。锂元素有哪些特殊性?试从原子结构及电离能方面加以解释。

2. 简述碱土金属元素的基本性质及其变化规律。举例说明铍及其化合物的特殊性。

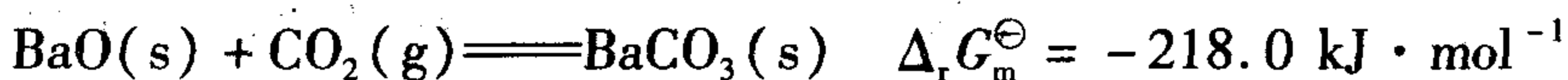
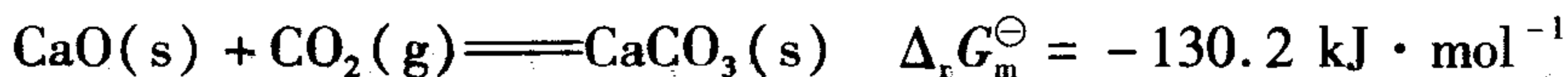
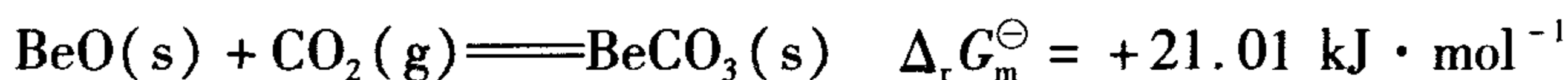
3. 锂电对的标准电极电势比钠的小,但为什么锂同水的作用却不如钠同水的作用剧烈?

4. 金属钠着火时能否用  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 、石棉毯扑灭? 为什么?
5. 钠、钾、铷和铯在过量氧气中燃烧时分别生成何种氧化物? 各类氧化物与水的作用情况如何?
6. 为什么商品  $\text{NaOH}$  中常含有  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? 怎样简便地检验和除去?
7. 过氧化钠被用作潜水密封舱中的供氧剂和二氧化碳吸收剂, 是利用了它的什么性质?
8. 为什么碱土金属单质比同周期中的碱金属单质的熔点高、硬度大?
9. 土壤呈碱性主要是由碳酸钠引起的, 加入石膏为什么有降低碱性的作用?
10. 在配制冷冻剂时, 采用  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  好, 还是采用  $\text{CaCl}_2$  好? 为什么?
11. 试解释  $\text{Na}$  元素的第二电离能远大于其第一电离能, 而  $\text{Mg}$  元素的第二电离能却与其第一电离能相差不大的原因。
12.  $\text{Li}$  元素的电离能比  $\text{Cs}$  元素大, 但  $E^\ominus(\text{Li}^+/\text{Li})$  却比  $E^\ominus(\text{Cs}^+/\text{Cs})$  小。试解释其原因。
13.  $\text{Ba}^{2+}$  有毒, 但  $\text{BaSO}_4$  为何又可用作 X 射线检查人体消化道疾病时的造影剂?
14. 盛  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  溶液的试剂瓶, 在空气中放置一段时间后, 其内壁会生成一层白色薄膜, 这层白膜是什么物质? 欲除去这层白膜, 在水、盐酸和硫酸溶液中, 应选择哪一种溶液进行洗涤?

### ◎习 题

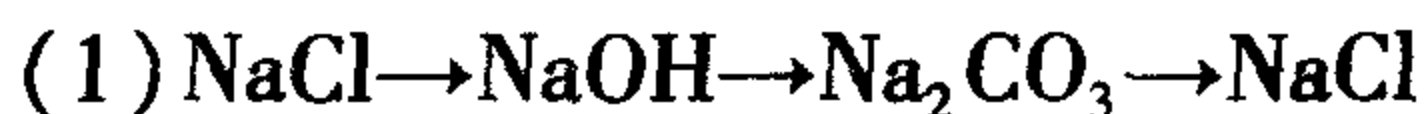
1. 完成下列反应方程式。
  - (1)  $\text{Na} + \text{NH}_3 \rightarrow$
  - (2)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - (3)  $\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
  - (4)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
  - (5)  $\text{KO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow$
  - (6)  $\text{Be}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \rightarrow$
  - (7)  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \rightarrow$
  - (8)  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
2. 有一白色固体混合物, 其中可能含有  $\text{KCl}$ 、 $\text{MgSO}_4$ 、 $\text{BaCl}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 。根据下列实验现象, 判断混合物中含有哪些化合物。
  - (1) 混合物溶于水, 得澄清透明溶液;
  - (2) 将溶液进行焰色反应, 透过钴玻璃观察到紫色;
  - (3) 向溶液中加入  $\text{NaOH}$  溶液, 产生白色胶状沉淀。

3. 从下列反应的  $\Delta_r G_m^\ominus$  值可得出 BeO - CaO - BaO 系列中何种性质的变化规律性?



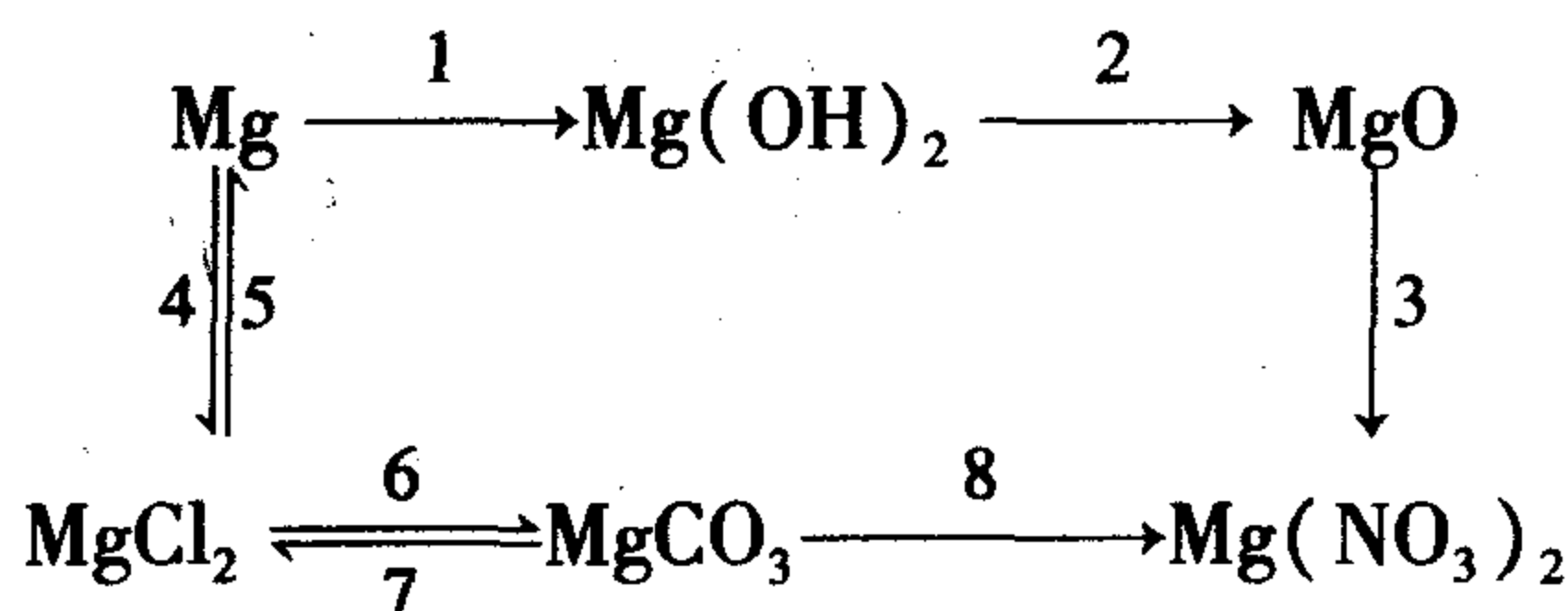
4. 现有五种白色晶体粉末, 分别是  $\text{MgCO}_3$ 、 $\text{BaCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 。试设法加以区别。

5. 完成下列转化, 并写出反应方程式。

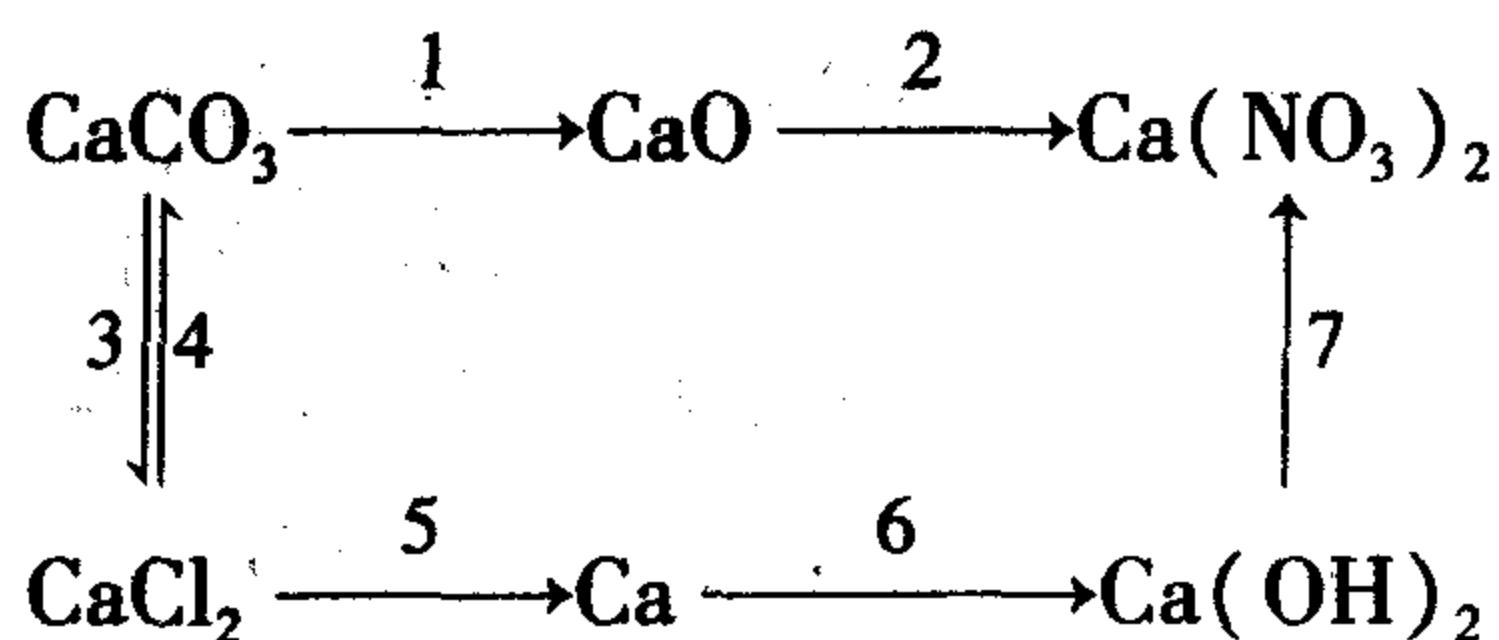


6. 实现下列各物质的转变, 写出反应方程式。

(1)



(2)



7. 有一种白色晶体, 易溶于水, 焰色反应呈紫色。该白色晶体与盐酸作用放出  $\text{CO}_2$  气体; 在所得溶液中加入  $\text{CaCl}_2$  溶液不产生沉淀。这种白色晶体是什么物质?

## 第十二章 p 区元素及其重要化合物

### ◎学习要点

1. p 区元素的价层电子构型与性质递变。

2. 卤族元素的性质。

(1) 卤素单质的物理性质及其递变规律。

(2) 卤素单质的突出化学性质及制取方法。

(3) 卤化氢、氢卤酸和卤化物的基本性质。

氢卤酸  $\text{HF} \rightarrow \text{HCl} \rightarrow \text{HBr} \rightarrow \text{HI}$ , 酸性、还原性逐渐增强, 热稳定性急剧下降。氢氟酸性质特殊。卤化物的键型与性质递变。

(4) 氯的含氧酸及其盐的性质变化规律。  $\text{HClO} \rightarrow \text{HClO}_2 \rightarrow \text{HClO}_3 \rightarrow \text{HClO}_4$ , 酸性、热稳定性逐渐增强, 氧化性逐渐减弱。氯的含氧酸和对应盐比较, 对应盐的氧化性减弱, 稳定性增强。

3. 氧族元素主要表现为非金属的特征, 但非金属性弱于同周期的卤族元素。

(1) 氧的单质: 氧和臭氧。  $\text{O}_2$  在高温下能与许多金属和非金属以及一些化合物反应,  $\text{O}_3$  具有不稳定性和强氧化性, 甚至能把不活泼的单质(S、Ag 等)氧化。

(2) 过氧化氢的主要化学性质是不稳定性、弱酸性和氧化还原性。

(3)  $\text{H}_2\text{S}$  和金属硫化物。  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液叫氢硫酸, 它的突出性质是还原性。大多数金属硫化物难溶于水, 根据硫化物在酸中的溶解情况, 可分为四类: 溶于稀盐酸, 溶于浓盐酸, 溶于浓硝酸, 溶于王水。

(4) 硫的主要含氧酸及其盐。亚硫酸及其盐、硫酸及其盐、硫代硫酸及其盐、过二硫酸及其盐的主要性质特点。

4. VA、IVA、IIIA 族元素的价层电子构型、性质递变规律及成键特征。惰性电子对效应及其对物质性质的影响, 即同一主族元素自上而下低氧化态物质的稳定性增加。

5.  $\text{NH}_3$  分子的结构特征及性质。  $\text{NH}_3$  的主要反应有加合反应、取代反应、氧化反应。

## 6. 固体铵盐的主要性质——热分解规律。

(1) 挥发性酸组成的铵盐; (2) 非挥发性酸组成的铵盐; (3) 氧化性酸组成的铵盐。

## 7. 亚硝酸及其盐的性质。

(1)  $\text{HNO}_2$  的不稳定性和弱酸性: 易发生歧化反应, 酸性比醋酸略强。

(2) 亚硝酸及其盐的氧化还原性, 还原产物为  $\text{NO}$ ; 氧化产物为  $\text{NO}_3^-$ 。在酸性溶液中, 亚硝酸盐是强氧化剂。

## 8. 硝酸及其盐的性质。

(1) 硝酸分子为平面三角结构, 含有  $\Pi_3^4$ ;  $\text{NO}_3^-$  含有  $\Pi_4^6$ 。

(2) 硝酸具有不稳定性、强氧化性及硝化作用。硝酸的重要性质是强氧化性和硝化作用。硝酸与金属作用, 其还原产物与金属的活泼性和自身浓度有关; 与非金属作用, 自身被还原为  $\text{NO}$ , 而非金属单质被氧化为相应的氧化物或含氧酸。

(3) 硝酸盐的热分解规律: 活泼金属硝酸盐分解为亚硝酸盐和  $\text{O}_2$ ; 活泼性较小的金属硝酸盐分解为金属氧化物、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ ; 活泼性很小的金属硝酸盐分解为金属单质、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_2$ 。

9. 磷的含氧酸及其盐: 次磷酸为一元中强酸; 亚磷酸为二元弱酸; 磷酸为三元中强酸。磷酸经强热脱水得焦磷酸、三磷酸或偏磷酸。磷酸盐又分正盐和酸式盐, 磷酸根离子具有强的配位能力, 复杂磷酸盐的配位能力更强。

10. 砷、铋含氧化合物的氧化还原性: 还原性  $\text{As(III)} > \text{Bi(III)}$ ; 氧化性  $\text{As(V)} < \text{Bi(V)}$ ; 在酸性介质中,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  是中等氧化剂, 可氧化  $\text{I}^-$ ;  $\text{NaBiO}_3$  为强氧化剂, 可将  $\text{Mn}^{2+}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。

## 11. 碳酸及其碳酸盐的性质。

(1) 难溶盐的溶解度: 酸式盐  $>$  正盐; 易溶盐的溶解度: 正盐  $>$  酸式盐。

(2) 水解性: 金属离子与可溶性碳酸盐的反应规律, 一般情况下, ①氢氧化物碱性较强的金属离子可生成碳酸盐沉淀; ②氢氧化物碱性较弱的金属离子可生成碱式碳酸盐沉淀; ③强水解的金属离子(尤其是两性者)可生成氢氧化物沉淀。

(3) 碳酸盐热稳定性的一般规律: 碱金属盐  $>$  碱土金属盐  $>$  过渡金属盐  $>$  铵盐; 碳酸和碳酸盐热稳定性规律: 碳酸盐  $>$  碳酸氢盐  $>$  碳酸。

12. 硅酸和硅胶: 硅酸为二元难溶弱酸, 硅胶是很好的干燥剂、吸附剂及催化剂载体。

13. 氧化值为 +2、+4 的锡和铅的氧化物和氢氧化物,均为两性。 $\text{MO}$  主要以碱性为主, $\text{MO}_2$  主要以酸性为主。氧化值为 +2、+4 的可溶性锡和铅盐的水解性、 $\text{SnCl}_2$  的还原性及  $\text{PbO}_2$  的氧化性。

14. 硼的共价氢化物称为硼烷,乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ )是最简单的一种,为缺电子化合物。分子中含有两个三中心二电子的氢桥键。

$\text{H}_3\text{BO}_3$  是一元酸。重要的硼酸盐是四硼酸钠  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,叫硼砂,纯的硼砂溶液是常用的标准缓冲溶液和基准试剂。

15. 铝的氧化物和氢氧化铝均为两性。铝有许多重要的盐,如三卤化铝、明矾等。

p 区元素包括周期系中的 III A ~ VII A 族和零族元素。沿 B - Si - As - Te - At 对角线将该区元素分为两部分,对角线右上方的元素为非金属元素(含对角线上的元素),对角线左下方的元素为金属元素。除氢外,所有非金属元素全部集中在该区。零族元素价层电子全满,与本区其他各族元素相比,性质差异较大,故不在本章讨论。

p 区元素性质的递变符合元素周期表的一般规律:同一周期,从左向右随着核电荷数的增加,原子半径逐渐变小,非金属性依次增强,金属性依次减弱;同一主族,自上而下原子半径逐渐增大,非金属性逐渐减弱,金属性逐渐增强。除 VII A 族外,p 区中各族元素都是由典型的非金属元素经准金属过渡到典型的金属元素。同一族中,第一个元素的半径最小,电负性最大,获得电子的能力最强,与同族的其他元素相比,化学性质有较大的差异。

p 区元素(零族除外)原子的价层电子构型为  $ns^2np^{1\sim5}$ 。 $ns$ 、 $np$  电子均可参与成键,因此 p 区元素除氟外一般都有多种氧化值,这点不同于 s 区元素。并且,随着价层  $np$  电子的增多,失电子倾向减弱,逐渐变为共用电子,以至得到电子。所以 p 区非金属元素除有正氧化值外,还有负氧化值。III A ~ V A 族同族元素自上往下低氧化值化合物的稳定性增强,高氧化值化合物的稳定性减弱。同一族元素这种自上而下低氧化值化合物比高氧化值化合物稳定的现象,称为“惰性电子对效应”。

本章将主要介绍 p 区各族元素的单质及其重要化合物的性质及其递变规律。

## 第一节 卤族元素

卤族元素是元素周期系第 VII 族元素,包括氟(fluorin)、氯(chlorin)、溴(bromine)、碘(iodin)、砹(astatine)五种元素。因为它们均易成盐,故称为卤族元素,简称卤素。

在自然界中,氟元素主要以萤石( $\text{CaF}_2$ )和冰晶石( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ )等矿物存在,氯、溴、碘主要以钠、钾、钙、镁的无机盐形式存在于海水中,海藻等海洋生物是碘的重要来源,砹为放射性元素,仅微量且短暂地存在于铀和钚的蜕变产物中,大多由人工合成。

## 一、卤族元素的通性

## (一) 卤族元素的一些基本性质

有关卤族元素的一些基本性质列于表 12-1 中。

表 12-1 卤族元素的一些基本性质

元素	氟	氯	溴	碘
元素符号	F	Cl	Br	I
原子序数	9	17	35	53
价层电子组态	$2s^2 2p^5$	$3s^2 3p^5$	$4s^2 4p^5$	$5s^2 5p^5$
主要氧化数	-1, 0	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7	-1, 0, +1, +3, +5, +7
原子半径/pm	64	99	114	133
第一电离能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	1 681	1 251	1 140	1 008
电子亲和能/(kJ · mol <sup>-1</sup> )	-327.9	-349	-324.7	-295.1
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5

卤素原子的价层电子组态为  $ns^2 np^5$ , 与稀有气体原子外层的 8 电子稳定构型  $ns^2 np^6$  比较, 仅缺少一个电子。核电荷数是同周期元素中最多的(稀有气体除外), 原子半径是同周期元素中最小的, 因此卤族元素极易获取一个电子, 形成氧化值为 -1 的化合物。

与同周期其他元素的原子相比, 卤素原子具有较大的电负性, 其非金属性是最强的。这决定了卤素原子在化学变化中要失去电子成为阳离子是困难的。事实上在卤素中只有半径最大、电离能最小的碘才有这种可能。如可以形成碘盐  $I(CH_3COO)_3$ 、 $I(ClO_4)_3$  等。

同一族内, 从氟到碘原子半径逐渐增大, 电负性逐渐减小, 因而从氟到碘非金属性依次减弱。但由于氟的原子半径太小, 电子云密度大, 因此, 氟的电子亲和能反而低于氯和溴, 单质氟的离解能低于单质氯和溴。

## (二) 卤素的成键特征

1. 卤素在化合物中最常见的氧化值为 -1。即结合一个电子成为负离子  $X^-$ , 存在于与活泼金属形成的离子型化合物中, 如  $LiF$ 、 $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $CaCl_2$  等。

2. 提供一个成单 p 电子与其他可提供成单电子的原子形成一个共价单键, 如  $HX$ 。

3. 原子本身的价层轨道杂化后与其他原子半径小的卤素原子形成共价型化合物, 如

$\text{ClF}_3$ 、 $\text{BrF}_5$ 、 $\text{IF}_7$ 等。

在卤族元素中,氟表现出反常的性质。氟与有多种氧化值的元素化合时,与其化合的元素往往呈现最高氧化值。这主要是由于氟原子半径小,空间位阻较小,因此中心原子的周围可以接受较多的氟原子,而接受氯、溴、碘原子则较为困难。由于氟的电负性最大,所以不可能表现出正氧化值。而其他卤族元素,可表现出正氧化值如 +1、+3、+5 和 +7,而且相邻氧化值之间的差值均为 2。这是由于卤素原子的价层电子构型为  $ns^2np^5$ ,其中有一个电子未成对,其他 6 个电子已成对,所以当其参加反应时,首先是未成对的电子参与成键,以后每拆开一对电子就可同时多形成两个共价键。

## 二、卤素单质

### (一) 物理性质

卤素单质的一些物理性质列于表 12-2 中。

表 12-2 卤素单质的物理性质

卤素单质	氟	氯	溴	碘
聚集状态	气	气	液	固
颜色	浅黄	黄绿	红棕	紫黑
熔点/℃	-219.6	-101	-7.2	113.5
沸点/℃	-188	-34.6	58.78	184.3
$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	6.32	20.41	30.71	46.61
溶解度/ $\text{g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$	分解水	0.732	3.58	0.029
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.11(l)	1.57(l)	3.12(l)	4.93(s)

卤素单质都是双原子分子,固态时为分子晶体,因此熔点、沸点都比较低。从  $\text{F}_2$  到  $\text{I}_2$ ,随着原子半径的不断增大,卤素分子之间的色散力逐渐增大。因而卤素单质的熔点、沸点、气化焓和密度等物理性质依次增大。

常温常压下,氟是浅黄色气体,氯是黄绿色气体,溴是红棕色液体,碘是紫黑色带有金属光泽的固体。在温度为 293 K,压力超过 668.7 kPa 时,气态氯可转变为液态氯。固态碘因具有高的蒸气压,加热时产生升华现象。

卤素在水中的溶解度不大。其中氟与水剧烈反应生成 HF,并使水分解放出氧气。因此,氟不能存在于水中,而氯、溴、碘在水中的溶解度( $\text{g}/100 \text{ g H}_2\text{O}$ , 293 K)分别为 0.732, 3.58, 0.029。卤素单质在有机溶剂中的溶解度比在水中的溶解度大得多。根据这一差别,可以用四氯化碳等有机溶剂将卤素单质从水溶液中萃取出来。溴溶于有机溶剂,呈现一定的颜色,且随着浓度的增大,颜色逐渐加深。碘溶液的颜色随溶剂的不同而有所差异。碘难溶于水,但易溶于碘化物溶液(如 KI 溶液)中,这主要是由于形成了  $\text{I}_3^-$  的缘故。碘化物溶液的浓度愈大,能溶解的碘愈多,溶液颜色愈深。

卤素的单质均有刺激性气味,强烈刺激眼、鼻、气管的黏膜,吸入较多卤素单质的蒸汽会引起严重中毒(其毒性从氟到碘依次减弱),甚至会造成死亡。少量的氯气具有杀菌作用,可用于自来水消毒,但液溴可灼伤皮肤,不能直接接触。

## (二)化学性质

由于卤素原子都有取得一个电子而形成卤素阴离子的强烈趋势,所以卤素化学活泼性高、氧化能力强。除  $I_2$  外,它们均为强氧化剂。由标准电极电势可看出,  $F_2$  是卤素单质中最强的氧化剂。随着 X 原子半径的增大,卤素的氧化能力依次减弱。

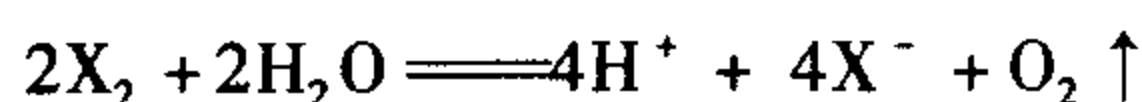
卤素的化学性质主要有以下几个方面。

1. 与金属反应  $F_2$  能与所有金属直接反应生成离子型化合物;  $Cl_2$  能与多数金属直接反应生成相应化合物;  $Br_2$  和  $I_2$  只能与较活泼的金属直接反应生成相应化合物,与其他金属的反应需在加热情况下进行。干燥时,  $F_2$  可使铜、镍和镁钝化,生成金属氟化物保护膜,可阻止金属进一步被氧化,因此  $F_2$  可以储存在铜、镍、镁或它们的合金制成的容器中。  $Cl_2$  在干燥的情况下不与铁作用,因此  $Cl_2$  可以储存于铁制的容器中。

2. 与非金属单质反应  $F_2$  几乎能与所有非金属单质(He、Ne、Ar、Kr、 $O_2$ 、 $N_2$  除外)直接反应生成相应的共价化合物,而且反应非常激烈,常伴随着燃烧和爆炸;  $Cl_2$ 、 $Br_2$  能与多数非金属直接反应生成相应的共价化合物,但反应比氟平稳得多;  $I_2$  只能与少数非金属直接反应生成共价化合物(如  $PI_3$ )。

卤素与  $H_2$  反应时,  $F_2$  在冷暗处即可产生爆炸;  $Cl_2$  与  $H_2$  在常温下反应缓慢,但在强光照射或高温下,反应瞬间完成并可发生爆炸;  $Br_2$  与  $H_2$  的反应需加热至 648 K 或在紫外线照射下才能进行,且反应一般不完全;  $I_2$  与  $H_2$  的反应则要求更高的温度或在催化剂的存在下才能进行,且同时存在 HI 的分解。

3. 与水反应 卤素与水可发生两类化学反应。第一类反应是卤素对水的氧化作用,即卤素单质从水中置换出氧气的反应:



第二类反应是卤素的水解作用,即卤素的歧化反应:



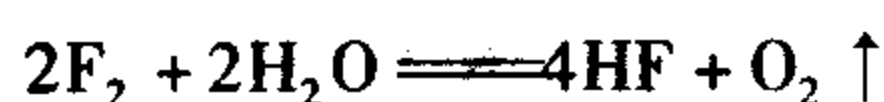
卤素单质与水的反应,可由相关电对的电极电势(表 12-3)说明。

表 12-3 相关电对的电极电势

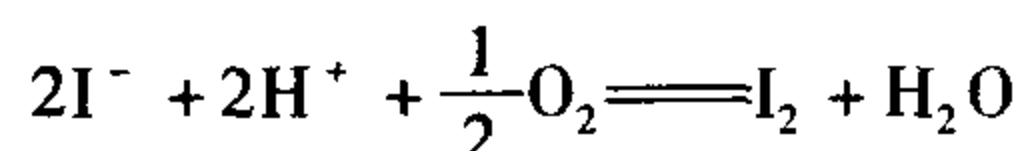
电对	$F_2/F^-$	$Cl_2/Cl^-$	$Br_2/Br^-$	$I_2/I^-$	$O_2/H_2O$		
					pH = 0	pH = 7	pH = 14
$E^\ominus/V$	2.87	1.36	1.07	0.54	1.23	0.816	0.401

由表 12-3 可看出,在中性条件下,  $F_2$ 、 $Cl_2$ 、 $Br_2$  都可以与  $H_2O$  作用,但反应的速率和程度不同。  $I_2$  不能与水反应。

$F_2$  氧化性最强,只能与水发生第一类反应,且反应激烈。

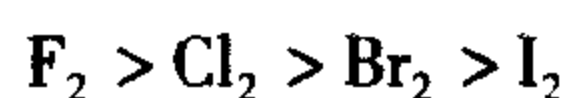


$\text{Cl}_2$  须在光照下缓慢与水反应放出  $\text{O}_2$ ;  $\text{Br}_2$  与水作用放出  $\text{O}_2$  的反应非常缓慢, 而当溴化氢浓度高时,  $\text{HBr}$  会与  $\text{O}_2$  作用而析出  $\text{Br}_2$ ;  $\text{I}_2$  非但不能置换水中的氧, 而  $\text{O}_2$  却可将  $\text{HI}$  氧化, 析出  $\text{I}_2$ 。

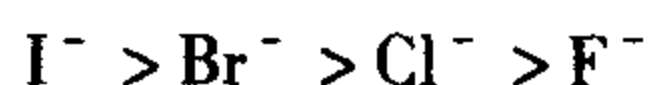


$\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  与水主要发生第二类反应, 此类歧化反应是可逆的。从  $\text{Cl}_2$  到  $\text{I}_2$  反应进行程度越来越小。从卤素单质的水解反应式可知, 反应的产物为卤化物和次卤酸盐。加酸能抑制卤素的水解; 加碱则能促进水解。

4. 与卤离子反应 由标准电极电势可知, 卤素单质氧化能力的大小顺序为



卤素阴离子还原能力的大小顺序为



因此,  $\text{F}_2$  能氧化  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ , 置换出  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$ ;  $\text{Cl}_2$  能置换出  $\text{Br}_2$  和  $\text{I}_2$ , 而  $\text{Br}_2$  只能置换出  $\text{I}_2$ 。

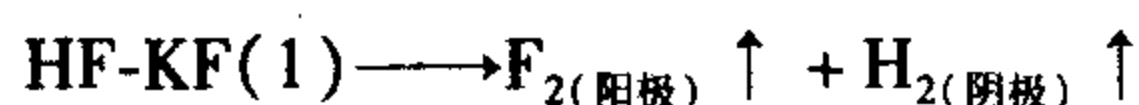
### (三) 卤素单质的制备和用途

卤素在自然界中大多以化合物的形式存在, 因此卤素的制备一般采用阴离子氧化法。



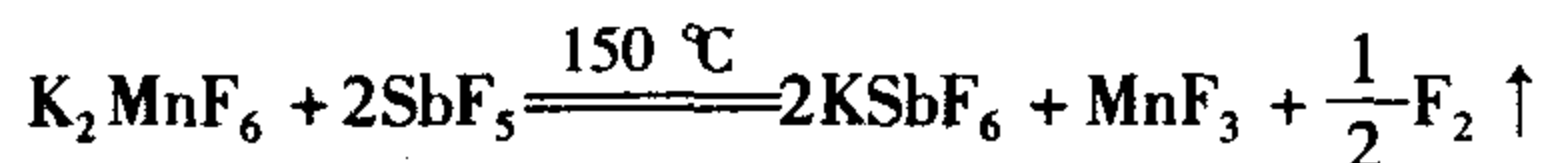
可根据  $\text{X}^-$  的还原性和产物  $\text{X}_2$  活泼性的差异, 决定不同卤素的制备方法。

1. 氟  $\text{F}_2$  的制备一般采用中温电解氧化法。1886 年, 法国化学家 H. Moissan 通过低温电解液态  $\text{HF}$  实验, 第一次制得了单质  $\text{F}_2$ , 因此荣获 1906 年 Nobel 化学奖。



现代工业使用了装有石墨电极的镍制或铜制电解池, 用  $\text{KHF}_2(1)$  作电解质, 由于熔融的  $\text{KHF}_2$  在电解过程中被转化为固体  $\text{KF}$ , 因而必须不断加入  $\text{HF}$ , 以维持电解质为熔融状态。

直到 1986 年用化学法制备  $\text{F}_2$  的反应才由化学家 K. Chiriste 研究成功。在特氟隆 (Teflon) 不锈钢反应器中



氟的主要用途: 用来制备各种致冷剂 (如氟里昂  $\text{F-12}:\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{F-13}:\text{CClF}_3$ ); 用于合成高化学稳定性的材料 Teflon (聚四氟乙烯); 氟化烃可作血液的临时代用品, 用以挽救病人的生命; 生产杀虫剂  $\text{CCl}_3\text{F}$  和高效灭火剂  $\text{CF}_3\text{Br}$ ; 氟与金属锂可制成高能量电池; 氟化物玻璃 (主要成分为  $\text{ZrF}_4$ - $\text{BaF}_2$ - $\text{NaF}$ ) 可制作光电纤维; 合成火箭燃料的氧化剂  $\text{ClF}_3$  和  $\text{BrF}_3$ ; 在核燃料工业上用于分离铀  $^{235}\text{U}$  和  $^{238}\text{U}$ , 因铀的化合物中只有  $\text{UF}_6$  具有挥发性, 先将铀氧化成  $\text{UF}_6$ , 然后用气体扩散法将两种铀的同位素分离, 可把  $^{235}\text{U}$  富集到 97.6%。

2. 氯 工业制氯, 主要采用电解饱和食盐水溶液的方法。石墨作阳极, 铁网作阴极, 中间用石棉隔膜分开。电解反应为



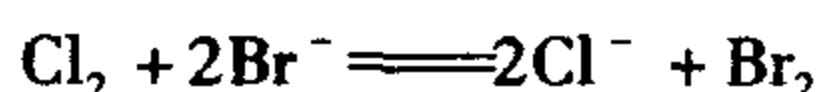
实验室中制备氯气是用  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KClO}_3$  等氧化剂与浓盐酸反应的方法

来制取。



氯是重要的工业原料,大量氯气用于制造盐酸、农药、染料、聚氯乙烯等,也用于纸浆和棉布的漂白以及饮用水消毒。由于氯可与水中所含的有机烃形成致癌的氯代烃,近年来逐步改用臭氧或二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )作饮用水的消毒剂。

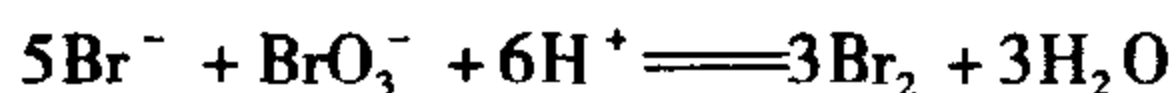
3. 溴 溴的制备,可将  $\text{Cl}_2$  通入浓缩的新鲜溴化钠溶液中,将溴离子氧化成单质溴。



工业上从海水中提取溴,是把氯气通入晒盐后留下的苦卤(pH 为 3.5 左右)中置换出  $\text{Br}_2$ 。因卤水中  $\text{Br}^-$  浓度太低,故要用空气把生成的  $\text{Br}_2$  吹出,再用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液吸收,发生歧化反应,即得较浓的  $\text{NaBr}$  和  $\text{NaBrO}_3$  溶液。

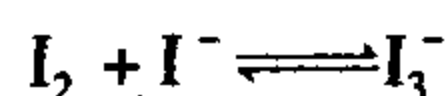
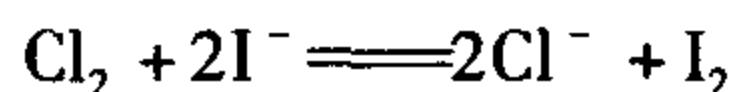


最后,用硫酸将溶液酸化,即得液溴。



溴主要用于制造染料、照相感光剂、药剂、农药和汽油抗爆剂等。

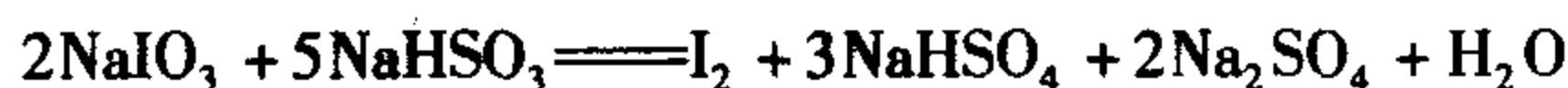
4. 碘 碘主要从富含  $\text{I}^-$  的海藻中提取,将  $\text{Cl}_2$  通入用水浸取海藻所得的溶液,则  $\text{I}^-$  可被氧化为  $\text{I}_2$ 。



再用离子交换树脂加以浓缩。用此法制取碘应防止通入过量的氯气,因为过量的氯气可将碘进一步氧化为碘酸。



碘亦可用碘酸钠制得,智利硝石提取  $\text{NaNO}_3$  后剩下的母液中含有一定量的  $\text{NaIO}_3$ ,向其母液中加入  $\text{NaHSO}_3$  可得到  $\text{I}_2$ 。

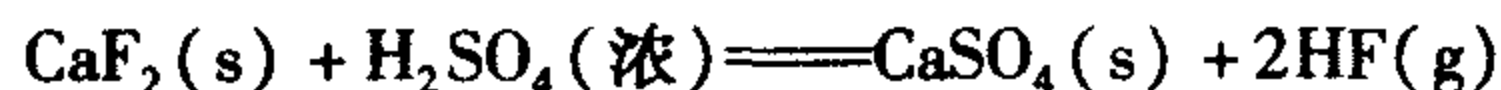


碘是制造各种无机及有机碘化物的重要原料,也是人体和动植物中不可缺少的元素之一。碘用在医药上作碘酒、碘仿等消毒剂以及镇痛剂、脱臭剂等。在工业上用作生产染料、烟雾灭火剂、感光乳剂等。在食盐中加碘,能预防甲状腺肿大。碘化银用于人工降雨和人工防雹。

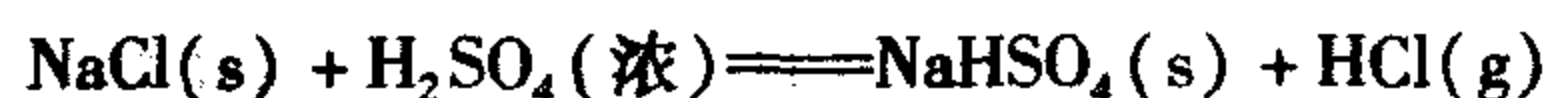
### 三、卤化氢和氢卤酸

#### (一) 制备

1. 金属卤化物与浓硫酸的置换反应 氟化氢的工业和实验室制备基于  $\text{CaF}_2$  (萤石) 与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的反应。

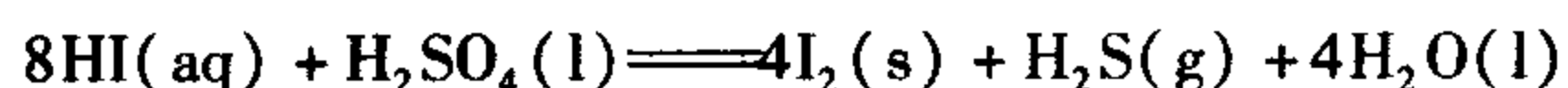
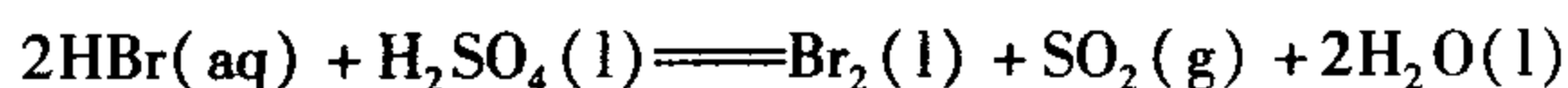


实验室制备少量氯化氢时可用  $\text{NaCl}$  与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  反应。

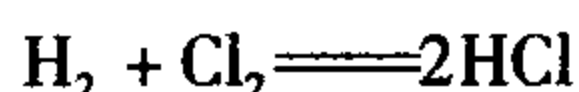


制备  $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$  则要用非氧化性的酸(如  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )代替浓硫酸。这是因为使用浓

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>时得到的产物不是 HBr 和 HI, 而是 Br<sub>2</sub> 和 I<sub>2</sub>。

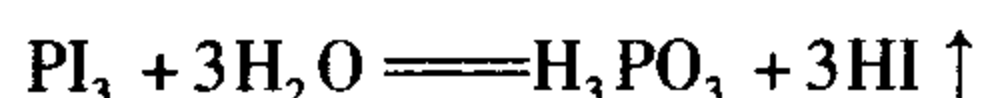
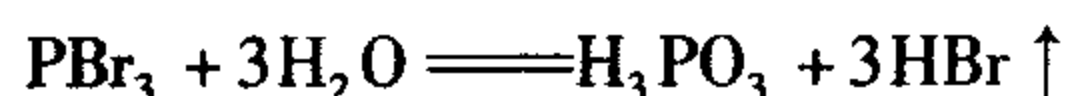


2. 卤素与氢直接化合 由于 F<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 直接化合反应激烈而无法控制, 故不能用于 HF 的制备。Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub> 化合反应缓慢, 反应需在高温下进行, 但 HX 在高温下分解, 影响其产率。工业上只有 Cl<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub> 直接化合制备 HCl。H<sub>2</sub> 在 Cl<sub>2</sub> 合成炉中燃烧:

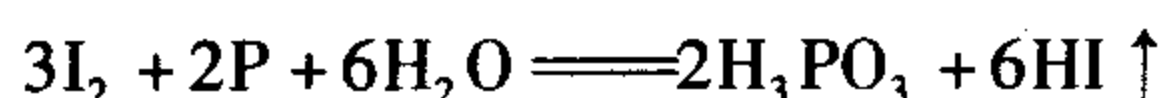
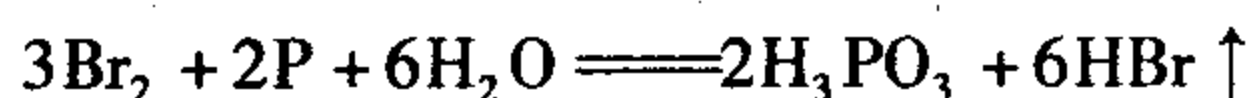


生成的氯化氢气体自炉内导出后, 经冷却, 用水或稀盐酸吸收, 可以得到质量分数 29% ~ 31% 的浓盐酸。

3. 卤化物水解法 实验室中制备溴化氢和碘化氢, 常用非金属卤化物水解的方法。如用水滴加到三溴化磷和三碘化磷表面便可产生溴化氢和碘化氢。



实际使用时, 并不需要先制成非金属卤化物, 而是把 Br<sub>2</sub> 水逐滴加在磷和少许水的混合物上, 即可不断产生溴化氢或碘化氢。



## (二) 性质

常温常压下, 卤化氢均为无色且具有强烈刺激性的气体, 易与空气中水蒸气结合而形成白色酸雾。卤化氢是极性较强的分子, 因此在水中有很大溶解度。卤化氢的水溶液称为氢卤酸, 所以把 HF、HCl、HBr 和 HI 分别称为氢氟酸、盐酸、氢溴酸和氢碘酸。液态卤化氢不导电, 这表明它们是共价型化合物而非离子型化合物。卤化氢的一些重要性质列于表 12-4 中。

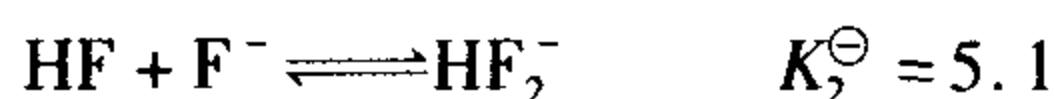
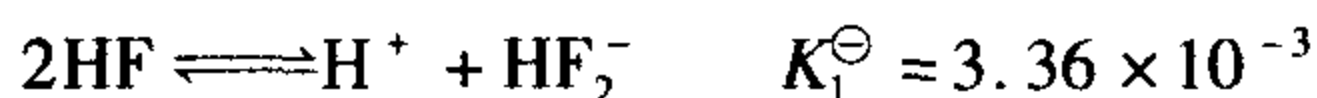
表 12-4 卤化氢的一些性质

性质	HF	HCl	HBr	HI
熔点/℃	-83.1	-114.8	-88.5	-50.8
沸点/℃	19.54	-84.9	-67	-35.38
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-271.1	-92.307	-36.4	26.48
键能/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})	568.6	431.8	365.7	298.7
$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	30.31	16.12	17.62	19.77
分子偶极矩 $\mu / (10^{-30} \text{C} \cdot \text{m})$	6.40	3.61	2.65	1.27
表观解离度 (0.1 mol · L <sup>-1</sup> , 18 °C) / %	10	93	93.5	95
溶解度/g · (100 g H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>	35.3	42	49	57

从表中数据可以看出, 卤化氢的极性按 HF、HCl、HBr、HI 的顺序依次减弱, 分子间作用力依 HCl、HBr、HI 顺序依次增强, 因此, 它们的熔、沸点依次升高。唯 HF 在许多性质上

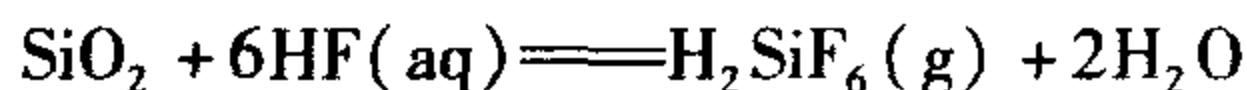
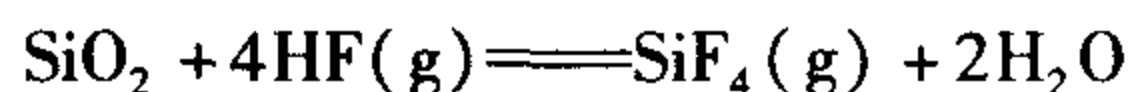
表现出例外,是由于 HF 分子间存在较强的氢键,所以在卤化氢中,它具有最大的熔化热、汽化热和最高的沸点,熔点也大于 HCl 和 HBr。从化学性质来看,卤化氢和氢卤酸也表现出规律性的变化,同样 HF 也表现出一些特殊性。

1. 氢卤酸的酸性 在氢卤酸中氢氯酸(盐酸)、氢溴酸和氢碘酸都是强酸,且酸性依次增强。氢氟酸是一种弱酸,但当其浓度大于  $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时则变成强酸。这一反常现象的原因是当 HF 浓度增大时,生成了缔合离子  $\text{HF}_2^-$ 、 $\text{H}_2\text{F}_3^-$  等,促使 HF 进一步解离。



2. 卤化氢和氢卤酸的还原性 卤化氢的还原能力按 HF、HCl、HBr、HI 顺序依次增强, HF 不能被一般氧化剂所氧化; HCl 需用强氧化剂( $\text{F}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{PbO}_2$  等)才能氧化; HBr 和 HI 还原性较强,空气中的氧就可以把  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  氧化为单质。HBr 溶液在日光、空气中的氧作用下即可变为棕色;而 HI 溶液即使在暗处,也会逐渐变为棕色。

3. HF 的特殊性 无论 HF 气体还是氢氟酸溶液都对玻璃有强的腐蚀作用,反应为



在分析化学中,氢氟酸被广泛用于测定矿物或钢样中  $\text{SiO}_2$  的含量。用 HF 气体可在玻璃器皿上刻蚀标记和花纹。氢氟酸溶液刻蚀玻璃可得到平滑的刻痕,毛玻璃和灯泡的“磨砂”是用氢氟酸腐蚀的。无论是 HF 气体还是氢氟酸溶液均必须用塑料容器或内涂石蜡的容器贮存。氟化氢有氟源之称,可利用它制取单质氟和许多氟化物。氟化氢对皮肤会造成难以治疗的灼伤,使用时要注意安全。

氢卤酸中氢氟酸和盐酸有较大的实用价值。盐酸在工业上是除硫酸以外的最重要的酸,是重要的化工原料和化学试剂。在人的胃中,盐酸的质量分数为 0.5%,它能促进食物的消化,并杀死病菌。

#### 四、卤化物

严格地讲,卤素和电负性比它小的元素组成的二元化合物叫卤化物。但广义来说,卤化物也包括卤素与非金属、卤素与氧化数较高的金属所形成的共价型卤化物。卤化物可分为离子型卤化物和共价型卤化物,但也有不少是处于二者之间的过渡型卤化物。

离子型卤化物主要有碱金属、碱土金属、大多数镧系元素和 d 区某些低氧化态金属离子与卤素形成的化合物。其特点是熔、沸点高,能溶于极性溶剂,熔融条件下能导电等。共价型卤化物是由非金属和多数高氧化态的 d 区金属离子与卤素形成的化合物。其特点是熔、沸点低,常温下有的是气体( $\text{SiF}_4$ ),有的是液体( $\text{CCl}_4$ ),有的是易升华的固体( $\text{AlCl}_3$ ),不导电,易溶于有机溶剂,不溶于水,有些在水溶液会发生水解。

但是离子型卤化物与共价型卤化物之间没有严格的界限。例如  $\text{FeCl}_3$ , 其熔、沸点低,说明  $\text{FeCl}_3$  是共价化合物,而它在熔融态时却能够导电。卤化物化学键的类型与成键元素的电负性、原子或离子半径以及金属离子的电荷有关。随着金属离子半径的减小、离子电荷的增加以及卤素离子半径的增大,键型由离子型向共价型过渡的趋势增强。当卤化物

组成不同或键型有别时,它们的性质则各不相同。

### (一) 性质

1. 性质与键型 同周期卤化物的键型由左向右,从离子型逐渐过渡到共价型,其熔、沸点降低,熔融态导电性减弱。表 12-5 为第三周期元素氟化物的性质和键型。

表 12-5 第三周期元素氟化物性质和键型

氟化物	NaF	MgF <sub>2</sub>	AlF <sub>3</sub>	SiF <sub>4</sub>	PF <sub>5</sub>	SF <sub>6</sub>
熔点/℃	993	1 250	1 040	-90	-83	-51
沸点/℃	1 695	2 260	1 260	-86	-75	-64(升华)
熔融态导电性	易	易	易	不能	不能	不能
键型	离子型	离子型	离子型	共价型	共价型	共价型

同一金属的不同卤化物,从氟化物到碘化物,由离子键过渡到共价键。表 12-6 为 AlX<sub>3</sub> 的性质和键型。

表 12-6 AlX<sub>3</sub> 的性质和键型

卤化物	AlF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	AlI <sub>3</sub>
熔点/℃	1 010	190(加压)	97.5	191
沸点/℃	1 260	178(升华)	263.3	360
熔融态导电性	易	难	难	易
键型	离子型	共价型	共价型	共价型

同一金属不同氧化值的卤化物,氧化数高的卤化物具有更多的共价性。如表 12-7 所示。

表 12-7 不同氧化数氯化物的熔点、沸点和键型

氯化物	SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbCl <sub>4</sub>
熔点/℃	246	-33	501	-15
沸点/℃	652	114	950	105
键型	离子型	共价型	离子型	共价型

2. 溶解性和水解性 大多数氯、溴、碘的卤化物易溶于水,而它们的银盐(AgX)、铅盐(PbX<sub>2</sub>)、亚汞盐(Hg<sub>2</sub>X)、亚铜盐(CuX)则是难溶的。氟化物的溶解度表现有些反常。例如 CaF<sub>2</sub>难溶,而其他 CaX<sub>2</sub>易溶。这是因为钙的卤化物基本上是离子型的,F<sup>-</sup>半径小,与 Ca<sup>2+</sup>吸引力强,CaF<sub>2</sub>的晶格能大,致使其难溶。AgF、PbF<sub>2</sub>、Hg<sub>2</sub>F<sub>2</sub>及 I A 族(Li 除外)的

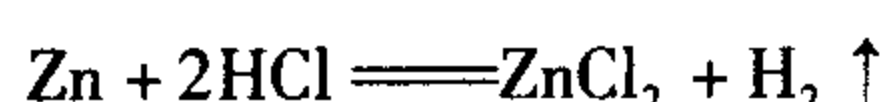
氟化物易溶于水。

在 AgX 系列中,虽然  $\text{Ag}^+$  的极化力和变形性都较大,但  $\text{F}^-$  半径小,则难以被极化,故  $\text{AgF}$  基本上是离子型化合物而易溶。从  $\text{Cl}^-$  到  $\text{I}^-$ ,离子的变形性增大,与  $\text{Ag}^+$  相互极化作用增加,键的共价性随之增加,故它们形成的 AgX 均难溶,且溶解度逐渐减小。

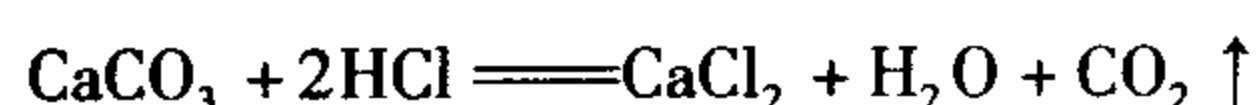
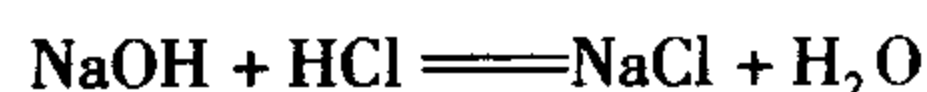
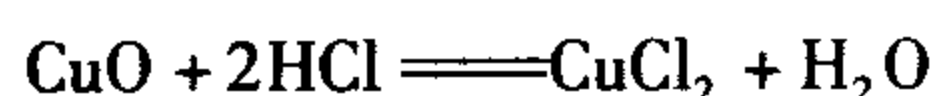
不同元素的卤化物,在溶解的同时发生水解的情况也有所不同。活泼金属卤化物是不水解的。随金属离子的碱性减弱,其水解程度增强。共价型卤化物溶解在水中都要水解,水解产物一般是生成两种酸(该元素的含氧酸及氢卤酸)或者是生成该元素的氢化物的水合物及氢卤酸。

## (二) 金属卤化物的制备

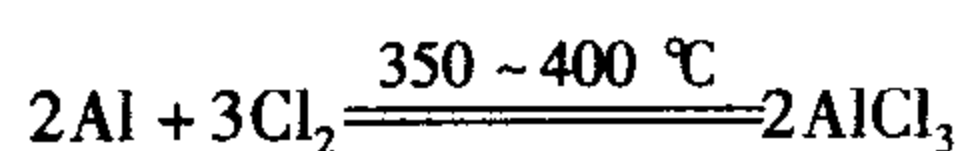
1. 卤化氢与相应物质作用 用盐酸与活泼金属(如镁、铁、铝、锌等)反应,例如



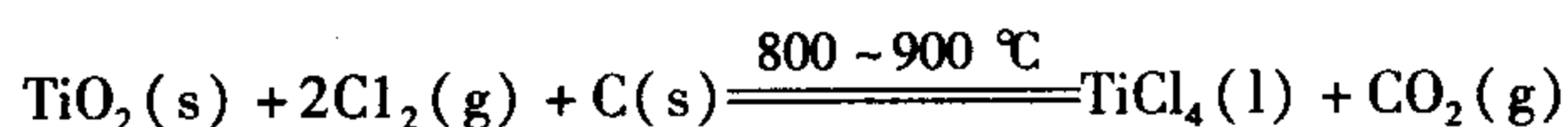
用盐酸与金属氧化物、氢氧化物、难溶盐反应,亦可制得相应的金属氯化物。例如



2. 金属与卤素直接化合 在高温干燥条件下金属与卤素直接化合,例如



3. 氧化物的卤化 金属氧化物与卤素、碳一起反应,例如



## 五、卤素的含氧酸及其盐

除氟外,氯、溴和碘均可生成氧化值可为 +1、+3、+5 和 +7 的含氧酸及其盐。其含氧酸的形式有  $\text{HXO}$ (次卤酸)、 $\text{HXO}_2$ (亚卤酸)、 $\text{HXO}_3$ (卤酸)和  $\text{HXO}_4$ (高卤酸)等。表 12-8 列出了已知的卤素含氧酸。

表 12-8 卤素的含氧酸

名称	氧化数	氯	溴	碘
次卤酸	+1	$\text{HClO}^*$	$\text{HBrO}^*$	$\text{HIO}^*$
亚卤酸	+3	$\text{HClO}_2^*$	$\text{HBrO}_2^*$	—
卤酸	+5	$\text{HClO}_3^*$	$\text{HBrO}_3^*$	$\text{HIO}_3$
高卤酸	+7	$\text{HClO}_4$	$\text{HBrO}_4$	$\text{HIO}_4$ 、 $\text{H}_5\text{IO}_6$

注:\* 指仅存在于水溶液中。

卤素的含氧酸不稳定,大多只有在水溶液中稳定存在。若采用真空蒸馏,在有脱水剂存在时可得到无水纯液体酸——高氯酸。碘酸( $\text{HIO}_3$ )、偏高碘酸( $\text{HIO}_4$ )、正高碘酸

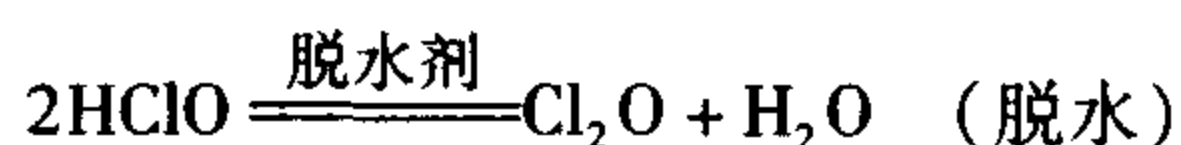
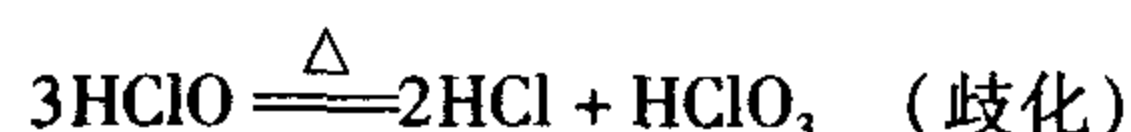
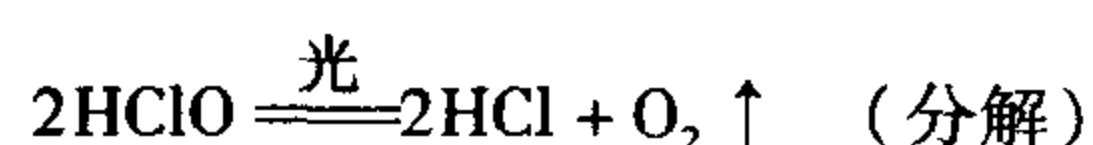
( $\text{H}_5\text{IO}_6$ ) 为固体酸, 无色晶体。

过去认为氟不生成含氧酸, 但在 1971 年由 N. H. Stuider 和 E. H. Appelman 在  $-40^\circ\text{C}$  的氟化物中首次制备出  $\text{HOF}$ , 但极不稳定。

### (一) 次氯酸及其盐

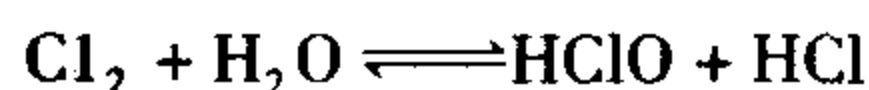
次卤酸都是弱酸,  $\text{HClO}$ 、 $\text{HBrO}$ 、 $\text{HIO}$  的  $K_a^\ominus$  在 298 K 时分别为  $3.4 \times 10^{-8}$ 、 $2.4 \times 10^{-9}$ 、 $2.3 \times 10^{-11}$ 。由于分子中  $\text{X}-\text{O}$  的结合力随着卤原子半径增大而减小,  $\text{X}$  对  $\text{H}^+$  斥力变小, 导致其酸性依次减弱。

$\text{HXO}$  都不稳定, 仅存在于水溶液中, 从  $\text{Cl}$  到  $\text{I}$  稳定性减小。如次氯酸只存在于稀溶液中, 其分解有以下 3 种方式:

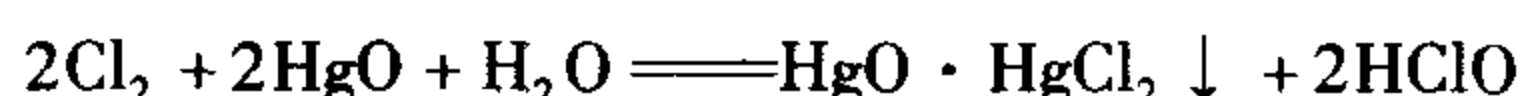


$\text{HXO}$  的氧化性很强。由于次卤酸盐比  $\text{HXO}$  酸稳定性高, 所以经常用次卤酸盐在酸性介质中做氧化剂。

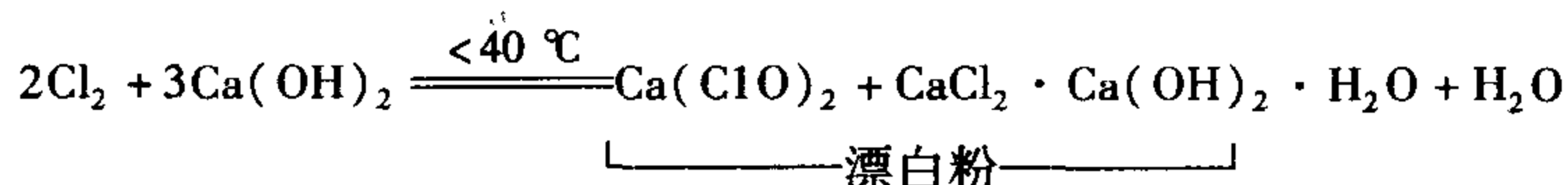
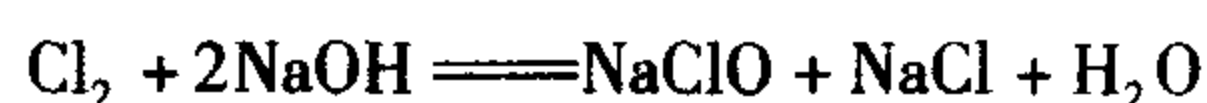
氯气和水作用可得次氯酸。



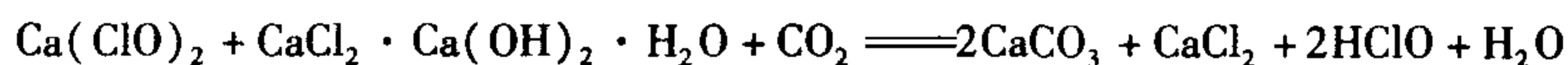
上述反应为可逆反应, 且反应程度较小, 如往氯水中加入能和  $\text{HCl}$  作用的物质 (如  $\text{HgO}$ 、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{CaCO}_3$  等), 则可使平衡右移, 得到浓度较大的次氯酸溶液。例如



把氯气通入冷碱溶液, 可生成次氯酸盐。



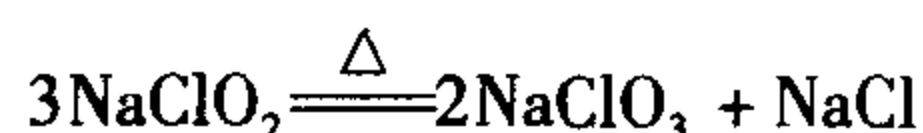
漂白粉是次氯酸钙和碱式氯化钙的混合物, 有效成分是其间的次氯酸钙  $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ 。漂白粉在空气中长期存放时会吸收  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ , 二氧化碳从漂白粉中将弱酸  $\text{HClO}$  置换出来, 因分解而失效。



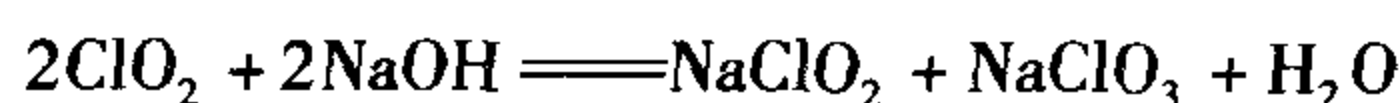
工业上采用电解冷的稀  $\text{NaCl}$  溶液的方法得到  $\text{NaClO}$ , 进而与酸作用生成  $\text{HClO}$ 。

### (二) 亚卤酸及其盐

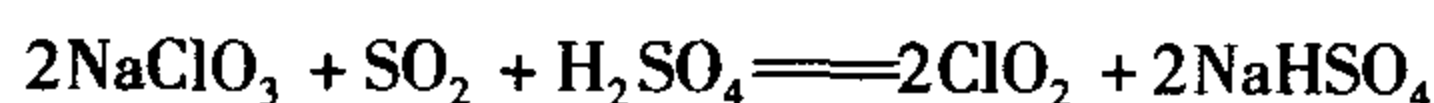
亚卤酸中仅存在  $\text{HClO}_2$ , 酸性大于  $\text{HClO}$ ,  $K_a^\ominus = 5.0 \times 10^{-3}$ 。 $\text{HClO}_2$  不稳定, 亚卤酸盐在溶液中较为稳定。但加热、撞击时可爆炸分解, 在溶液中也可受热分解。例如



$\text{ClO}_2$  与碱作用可得到亚氯酸盐和氯酸盐。



制取  $\text{ClO}_2$  是用  $\text{SO}_2$  还原  $\text{NaClO}_3$  得到的。

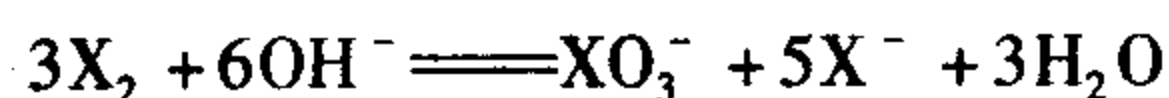


亚卤酸及其盐均有强氧化性。

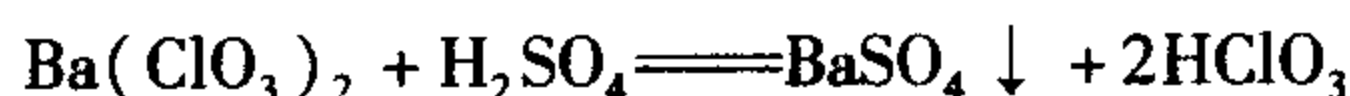
### (三) 卤酸及其盐

#### 1. 卤酸的制取

(1) 利用卤素单质在碱性介质中歧化的特点制取, 此法优点是  $X^-$ 、 $XO_3^-$  易分离。

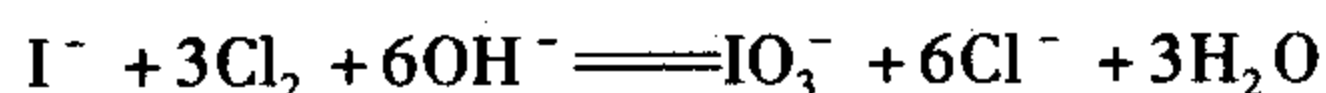


(2) 卤酸盐与酸反应。



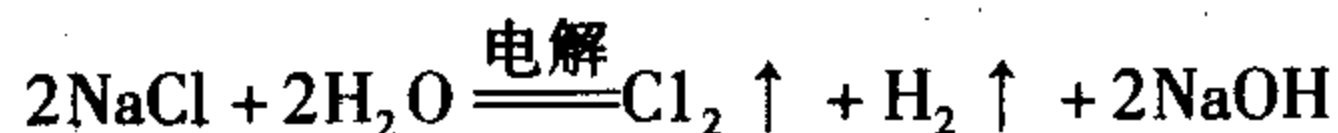
$H_2SO_4$  浓度不宜太高, 否则易发生爆炸分解。

(3) 直接氧化法。



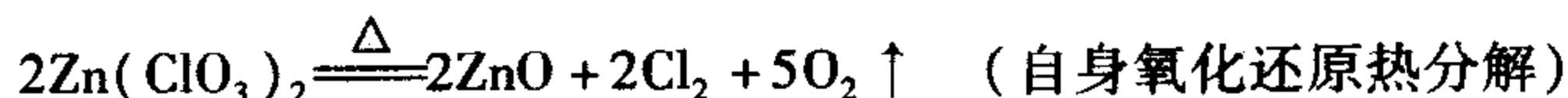
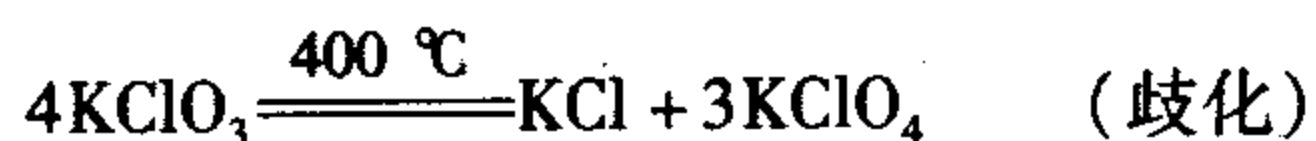
$HClO_3$  可存在的最大质量分数为 40%,  $HBrO_3$  为 50%,  $HIO_3$  为固体, 可见酸的稳定性依次增强。

工业上制备氯酸钾采用无隔膜槽电解饱和食盐水法。制得的  $NaClO_3$  再与  $KCl$  反应得到  $KClO_3$ , 然后降低温度使  $KClO_3$  溶解度变小, 即可从  $NaCl$  溶液中分离出来。



2. 性质 卤酸的酸性依次为  $HClO_3 > HBrO_3 > HIO_3$ , 氯酸和溴酸是强酸, 碘酸为中强酸。

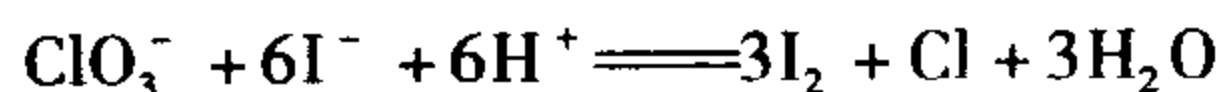
$HXO_3$  的稳定性虽高于  $HXO$ , 但也极易分解。盐的稳定性大于相应酸的稳定性, 但受热时也发生分解。



卤酸的氧化性依次为  $HBrO_3 > HClO_3 > HIO_3$ 。 $HBrO_3$  氧化能力最强的原因: 在分子构型相同的情况下,  $Br$  与  $Cl$  比, 外层 18e 的  $Br$  吸引电子能力大于 8e 的  $Cl$ ;  $Br$  与  $I$  相比, 都是 18e, 但半径  $Br < I$ 。得 e 能力  $Br > I$ , 所以  $BrO_3^-$  的氧化能力最强。氧化能力的大小与稳定性刚好相反, 越稳定氧化能力越小, 它们均是强氧化剂。

固体  $KClO_3$  是强氧化剂, 与易燃物质(如硫、磷、碳)混合后, 经摩擦或撞击就会爆炸, 因此可用来制造炸药、火柴及烟火等。

氯酸盐通常在酸性溶液中显氧化性。如在中性溶液中  $KClO_3$  不能氧化  $KI$ , 但在酸性溶液中可将  $I^-$  氧化为  $I_2$ 。



### (四) 高卤酸及其盐

1. 性质 高卤酸的酸性依次为  $HClO_4 > HBrO_4 > H_5IO_6 (HIO_4)$ 。高氯酸是无机酸中

最强的酸,在水中完全解离成  $\text{H}^+$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 。正高碘酸  $\text{H}_5\text{IO}_6$  是无色单斜晶体,在强酸中以  $\text{H}_5\text{IO}_6$  的形式存在,在碱中以  $\text{H}_3\text{IO}_6^{2-}$  形式存在。

浓高氯酸以分子状态存在的数目多,此时  $\text{H}^+$  的反极化作用使  $\text{HXO}_4$  不稳定,因而表现出强氧化性。



稀  $\text{HClO}_4$  不能被  $\text{Zn}$  还原说明  $\text{HClO}_4$  氧化能力小。因为稀  $\text{HClO}_4$  完全解离,  $\text{ClO}_4^-$  结构对称性高,  $\text{ClO}_4^-$  正四面体稳定,所以氧化能力低。

## 2. 制备

(1) 高氯酸的制备 用浓硫酸与高氯酸钾反应可得高氯酸,此方法也称酸置换法。



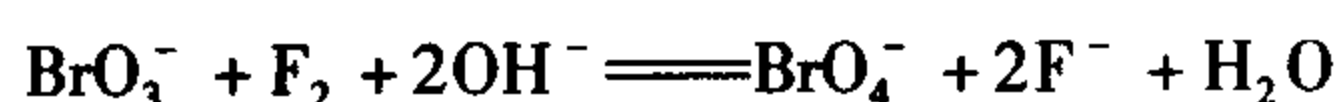
减压蒸馏把  $\text{HClO}_4$  从混合物中分离出来,要求温度低于 365 K。

工业上采取电解盐酸的方法制取  $\text{HClO}_4$ ,以 Pt 阳极,以 Ag 或 Cu 做阴极。



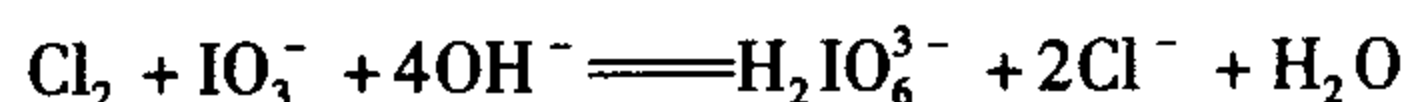
电解法可得到质量分数 20% 的  $\text{HClO}_4$ ,经减压蒸馏可得质量分数 70% 的市售  $\text{HClO}_4$ 。质量分数低于 60% 的  $\text{HClO}_4$  溶液加热不分解。质量分数 72.4% 的  $\text{HClO}_4$  溶液是恒沸混合物,沸点为 476 K,此时分解。

(2) 高溴酸的制备 用  $\text{F}_2$  或  $\text{XeF}_2$  在低温下氧化  $\text{NaBrO}_3$  制取  $\text{HBrO}_4$ 。

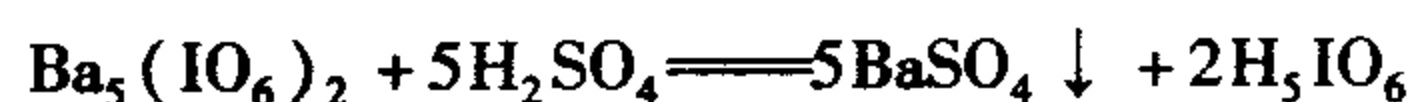


质量分数 55% 的  $\text{HBrO}_4$  ( $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 溶液很稳定,373 K 不分解,但质量分数高于 55% 时则不稳定。

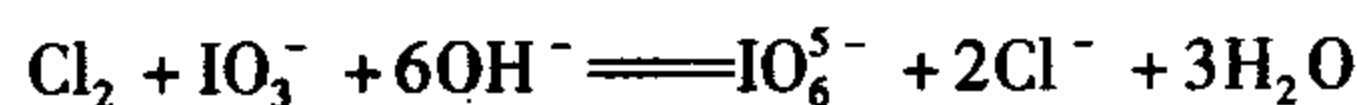
(3) 高碘酸的制备 将氯气通入碘酸盐的碱性溶液中,可得高碘酸盐。



酸化高碘酸盐可得  $\text{H}_5\text{IO}_6$ 。



工业上用电解碘酸盐溶液的方法制得高碘酸盐,现已制出了  $\text{H}_5\text{IO}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的高碘酸。



## (五) 卤素的含氧酸及其盐的性质递变规律

以上讨论了卤素含氧酸及其盐的许多性质,虽然氯、溴和碘的含氧化合物的性质有不少差异,但氯的不同含氧化合物之间的性质变化规律与溴、碘相应的化合物类似。

以氯的含氧酸及其盐为例,将其稳定性、氧化性以及相应酸性变化的一般规律总结于表 12-9。

表 12-9 氯的含氧酸及其盐的性质变化规律

酸	名称	氧化态	盐
HClO	次氯酸	+1	MClO
HClO <sub>2</sub>	亚氯酸	+3	MClO <sub>2</sub>
HClO <sub>3</sub>	氯酸	+5	MClO <sub>3</sub>
HClO <sub>4</sub>	高氯酸	+7	MClO <sub>4</sub>

酸强度增高  
氧化性降低  
热稳定性增高

$\xrightarrow{\text{氧化性增强}}$   
 $\xrightarrow{\text{热稳定性增高}}$

氧化性降低  
热稳定性增高

### (六) 拟卤素

某些由两个或两个以上非金属原子形成的原子团,在性质上与卤素相似,这些原子团称为拟卤素。重要的拟卤素有氰(CN)<sub>2</sub>、硫氰(SCN)<sub>2</sub>和氧氰(OCN)<sub>2</sub>等。

拟卤素与卤素的相似性表现在以下几个方面。

1. 易挥发,如 HCN 和 (CN)<sub>2</sub> 的沸点分别为 298.6 K、251.98 K。
2. 与金属化合生成盐,其中 Ag(I)、Hg(I)、Pb(II) 盐难溶于水。
3. 与氢形成酸,除 HCN 是弱酸外,其余都是强酸。
4. 在水中或碱性介质中易发生歧化反应,例如



5. 阴离子具有还原性,按还原能力大小与卤素离子一起排列成如下顺序



6. 配位能力强,与许多金属离子形成配合物,如 Ag(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>, Au(CN)<sub>4</sub><sup>-</sup> 等。

拟卤素都有毒,使用时应注意。氰、氰化氢、氢氰酸和氰化物均为剧毒品,毫克数量级剂量即可致死。由于氰化物的毒性很大,所以工业废水中的氰化物排放标准应控制在 0.05 mg · L<sup>-1</sup> 以下。利用氰离子的强配合性和还原性,可以对含氰离子废水进行处理。在废水中加入硫酸亚铁和消石灰,可将氰化物转化为无毒的铁氰化物。

由于氰化物可与一些金属离子如 Au<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup> 等形成稳定的配合物,用于提炼金、银以及电镀。氰化物在医药、农药、有机合成中也有广泛应用,是实验室和科学研究中常用的化学试剂。

### 六、含卤素的常用药物

许多常用药物中含有卤素,现仅举几例简单介绍如下。

1. 氯化铵(氯化钠和氯化钾在第十一章已介绍) 氯化铵祛痰剂,对呼吸道黏膜有刺激作用,反射性地增加呼吸道黏液的分泌,从而使痰液易于排出,有利于黏痰的清除。
2. 盐酸 药用盐酸,含 HCl 9.5% ~ 10.5%,内服可治疗胃酸缺乏症。
3. 碘及碘化物 碘和碘化物是治疗甲状腺病最古老的药物,不同剂量的碘化物对甲

状腺功能可产生不同的作用。在食盐中按  $1/10^4 \sim 1/10^5$  的比例加入碘化钾或碘化钠可有效地防止发病。

4. 放射性碘 临床应用的放射性碘是  $^{131}\text{I}$ , 其  $t_{1/2}$  为 8 d。

(1) 用于甲状腺机能亢进的治疗。 $^{131}\text{I}$  适用于不宜手术或手术后复发及硫脲类无效或过敏者,  $^{131}\text{I}$  能使腺泡上皮破坏、萎缩、减少分泌。同时可降低腺泡内淋巴细胞从而减少抗体产生。一般用药后一个月见效, 3~4 个月后甲状腺功能恢复正常。

(2) 用于甲状腺功能检查。少量  $^{131}\text{I}$  可用于检查甲状腺功能。甲状腺功能亢进时, 摄碘率高, 摄碘高峰时间前移。反之, 摄碘率低, 摄碘高峰时间后延。

利用甲状腺高度摄碘能力,  $^{131}\text{I}$  可被甲状腺摄取, 并可产生  $\beta$  射线(占 99%), 在组织内的射程仅为约 2 mm, 因此其辐射作用只限于甲状腺内破坏甲状腺实质, 而很少波及周围组织。 $^{131}\text{I}$  还产生  $\gamma$  射线(占 1%), 可在体外测得, 故可用于甲状腺摄碘功能的测定。

5. 有机氟化合物 氟与氢是等电子体, 电负性大, 广泛用于药物的改造与新药设计。

## 第二节 氧族元素

### 一、氧族元素概述

周期系第 VI A 族包括氧(oxygen)、硫(sulfur)、硒(selenium)、碲(tellurium)、钋(polonium)五种元素, 统称为氧族元素。硫、硒和碲又常称为硫族元素。钋是放射性元素。该族元素的基本性质如表 12-10 所示。

表 12-10 氧族元素的一些基本性质

性 质	氧	硫	硒	碲
元素符号	O	S	Se	Te
原子序数	8	16	34	52
相对原子质量	16.00	32.06	78.96	127.60
价电子层结构	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$
主要氧化数	-2, -1, 0	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6	-2, 0, +2, +4, +6
原子共价半径/pm	73	102	117	135
$\text{M}^{2-}$ 离子半径/pm	140	184	198	221
$\text{M}^{6+}$ 离子半径/pm	9	29	42	56
第一电离能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	1 314	1 000	941	869
第一电子亲和能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	141	200	195	190
第二电子亲和能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-780	-590	-420	-
电负性	3.44	2.58	2.55	2.1

从表中可看出,氧族元素的价电子层结构为  $ns^2np^4$ , 共有 6 个价电子, 所以它们都易结合 2 个电子形成氧化数为 -2 的阴离子, 表现出非金属的特征。由氧过渡到硫、硒、碲, 电离能和电负性有一个突然的降低, 所以, 当硫、硒、碲与电负性较大的元素结合时, 又可失去电子而显正氧化态, 同时它们价电子层中空的 d 轨道也可参加成键, 常表现为 +2、+4、+6 三种氧化态。

氧族元素和卤素相似, 原子半径、离子半径随原子序数的增加而增大, 电离能和电负性随原子序数的增加而减小。元素的性质随原子序数的增加从非金属过渡到金属。氧和硫是典型的非金属, 硒和碲是准金属, 而钋是金属。氧族元素的非金属活泼性弱于相应的卤素。

## 二、氧和硫的单质

### (一) 氧和臭氧

氧在地壳中的质量分数为 48.60%, 在大气中的体积分数为 21%, 在海水中的质量分数为 89%。氧还以二氧化硅、硅酸盐以及氧化物和含氧酸盐的形式存在于岩石层中。氧在自然界中存在 3 种同位素:  $^{16}\text{O}$ 、 $^{17}\text{O}$ 、 $^{18}\text{O}$ 。 $^{16}\text{O}$  的相对丰度是 99.76%,  $^{17}\text{O}$  的相对丰度是 0.04%,  $^{18}\text{O}$  的相对丰度是 0.2%。其中  $^{18}\text{O}$  是一种稳定的同位素, 在反应机理研究中常用作示踪原子。

氧的单质有两种同素异形体: 氧气和臭氧。

1. 氧气( $\text{O}_2$ ) 工业上利用分馏液态空气来提取纯度高达 99.5% 的液态氧, 然后将液态氧压入  $150 \times 101.325 \text{ kPa}$  的钢瓶中运输和使用。有时也利用电解水的方法生产少量的氧气。

氧气为无色、无味、无臭的气体。在 90 K 时凝聚成淡蓝色的液体, 冷却到 54 K 时变为淡蓝色的固体。氧是非极性分子, 不易溶于极性溶剂(如水), 而易溶于有机溶剂(如乙醚)中。在 273 K 和 101.325 kPa 时, 1 L 水中只能溶解 0.03 L 氧气。氧气在水中的溶解度虽然小, 但它却是水中生物赖以生存的基础。自然水域的污染, 尤其是水中有机质的增多会降低水中的溶氧量, 这会在水中动植物造成很大的威胁。因此, 防止水系污染应受到人们的高度重视。

基态氧原子的价层电子结构为  $2s^22p^4$ ,  $\text{O}_2$  的分子结构如图 12-1 所示。分子中包含一个  $\sigma$  键、两个三电子  $\pi$  键。 $\text{O}_2$  分子的键能相当于双键。



图 12-1  $\text{O}_2$  分子的结构

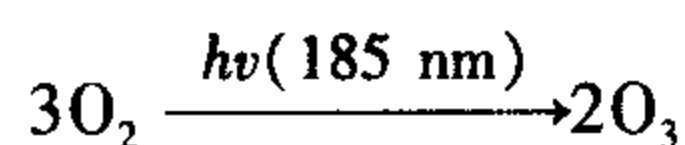
因氧分子具有较大的键能( $498.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 在常温下反应活性较差, 仅能把强还原剂(如  $\text{SnCl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{KI}$ )氧化。但在高温下, 不仅能与许多金属和非金属的单质直接化

合生成氧化物,而且还能氧化一些具有还原性的化合物,如  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$  等。液态氧的化学活性相当高,可与许多金属、非金属,特别是有机物发生爆炸性反应。因此,液态氧的运输和使用应格外谨慎。

氧气的应用十分广泛,如潜水、高空飞行、临床急救等。还用于炼钢工业上吹氧,金属切割、金属焊接的氢氧焰和氧炔焰,火箭燃料的助燃剂等。

2. 臭氧( $\text{O}_3$ ) 臭氧在地表的含量很少,在大气的平流层中存在浓度稀薄的臭氧层,厚度约为20 km,离地面20~40 km。它能吸收太阳辐射中几乎所有波长(240~310 nm)的紫外辐射,从而为地球生物提供了一道重要的防御屏障。

氧分子通过电子流、质子流或短波辐射作用,或者在原子氧的产生过程(如  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解)中,都可能生成臭氧。如雷雨天因大气中放电而产生  $\text{O}_3$ ;高空中紫外线照射  $\text{O}_2$  也可生成  $\text{O}_3$ 。



臭氧分子呈 V 形结构,如图 12-2 所示。3 个氧原子均采取  $\text{sp}^2$  杂化,但杂化的情况不同。

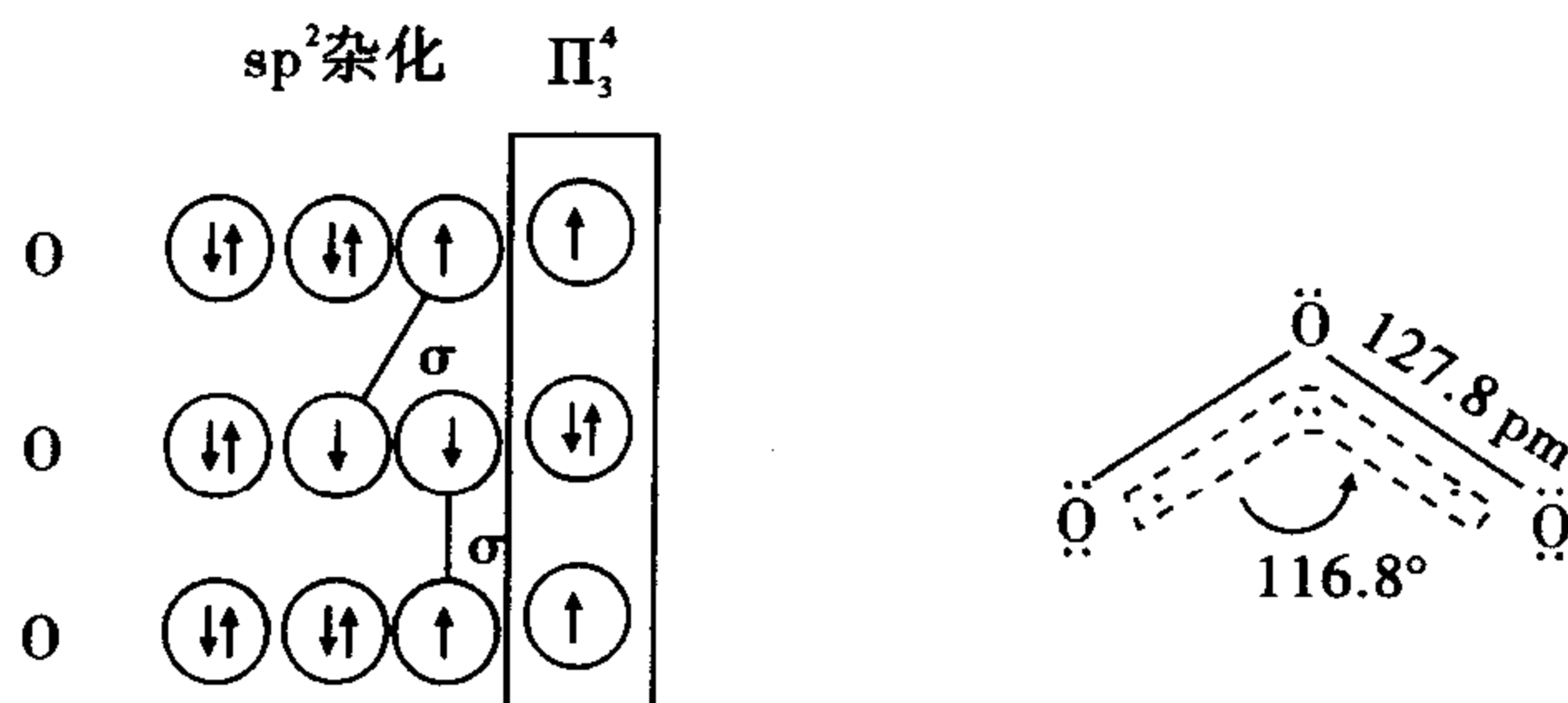


图 12-2  $\text{O}_3$  分子的结构

中心氧原子形成的 3 个杂化轨道中,一个轨道上为孤电子对,另外两个轨道上为单电子。中心氧原子以两个单电子杂化轨道分别与两旁氧原子一个单电子杂化轨道重叠,形成 2 个  $\sigma$  键。中心氧原子的未参与杂化的 p 轨道上还有一对电子,两旁的氧原子未参与杂化的 p 轨道上各有 1 个电子,它们的轨道互相平行重叠,形成垂直于分子平面的三中心四电子大  $\pi$  键,以  $\Pi_3^4$  表示。

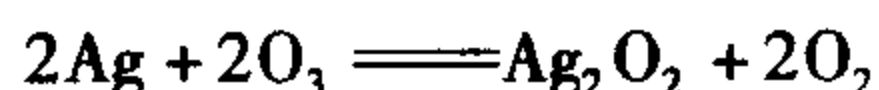
臭氧是一种蓝色具有特殊的鱼腥味的的气体,比氧气易液化,液态时呈蓝紫色。但它较难固化,在 80 K 时凝结成黑色晶体。

臭氧的特征化学性质是它的不稳定性和氧化性。

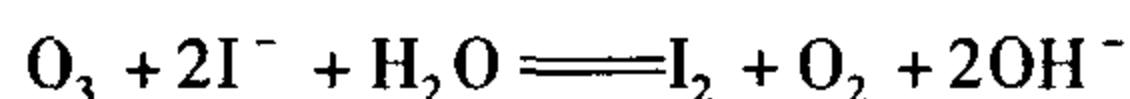
常温下臭氧分解得很慢,当加热到 437 K 以上迅速分解。紫外线照射或催化剂(如  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{PbO}_2$ )的存在可加速反应。但若有水蒸气时则减慢反应。



$\text{O}_3$  的氧化性比  $\text{O}_2$  的强,能氧化许多不活泼单质如  $\text{Hg}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{S}$  等。例如,臭氧氧化  $\text{Ag}$  的反应为



臭氧能迅速且定量地把  $I^-$  氧化成  $I_2$ , 此反应被用来测定  $O_3$  的含量。

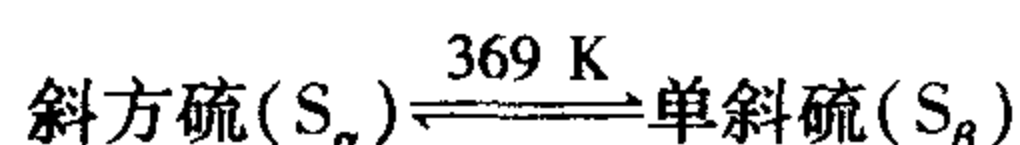


利用臭氧的强氧化性和不易导致二次污染的优点, 常用作消毒杀菌剂、空气净化剂、漂白剂等。在工业废气的处理中, 臭氧可把其中的二氧化硫氧化并制得硫酸。在工业废水的处理中, 臭氧可把有害的有机物氧化, 使其转变成无害物质。在空气中, 少量的臭氧 ( $<1 \times 10^{-6}$ ) 对人体有益, 因为它既能消毒杀菌, 又能刺激中枢及加速血液循环。若含量超过了  $1 \times 10^{-6}$ , 则对人体以及其他生物造成危害。

## (二) 单质硫

硫在自然界中的分布很广, 以单质硫和化合态两种形式存在。单质硫蕴藏在火山地区的矿床里。化合态的硫主要是天然硫矿, 包括金属硫化物矿和硫酸盐矿两大类。如黄铁矿 ( $FeS_2$ )、黄铜矿 ( $CuFeS_2$ )、方铅矿 ( $PbS$ )、辉锑矿 ( $Sb_2S_3$ )、闪锌矿 ( $ZnS$ )、芒硝 ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ )、重晶石 ( $BaSO_4$ )、石膏 ( $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ )、硬石膏 ( $CaSO_4$ )、天青石 ( $SrSO_4$ ) 等。

硫有多种同素异形体, 最常见的是斜方硫和单斜硫。斜方硫又叫  $\alpha$ -硫, 其熔点为 385.8 K, 密度为  $2.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 单斜硫又叫  $\beta$ -硫, 其熔点为 392 K, 密度为  $1.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。斜方硫和单斜硫都溶于  $CS_2$  中, 从  $CS_2$  中结晶析出, 可以得到纯度很高的斜方硫。斜方硫和单斜硫在 369 K 时可相互转变:



斜方硫和单斜硫都是  $S_8$  环状分子组成的, 分子中的每一个硫原子都以  $sp^3$  杂化轨道与另外两个硫原子形成共价单键, 如图 12-3 所示。

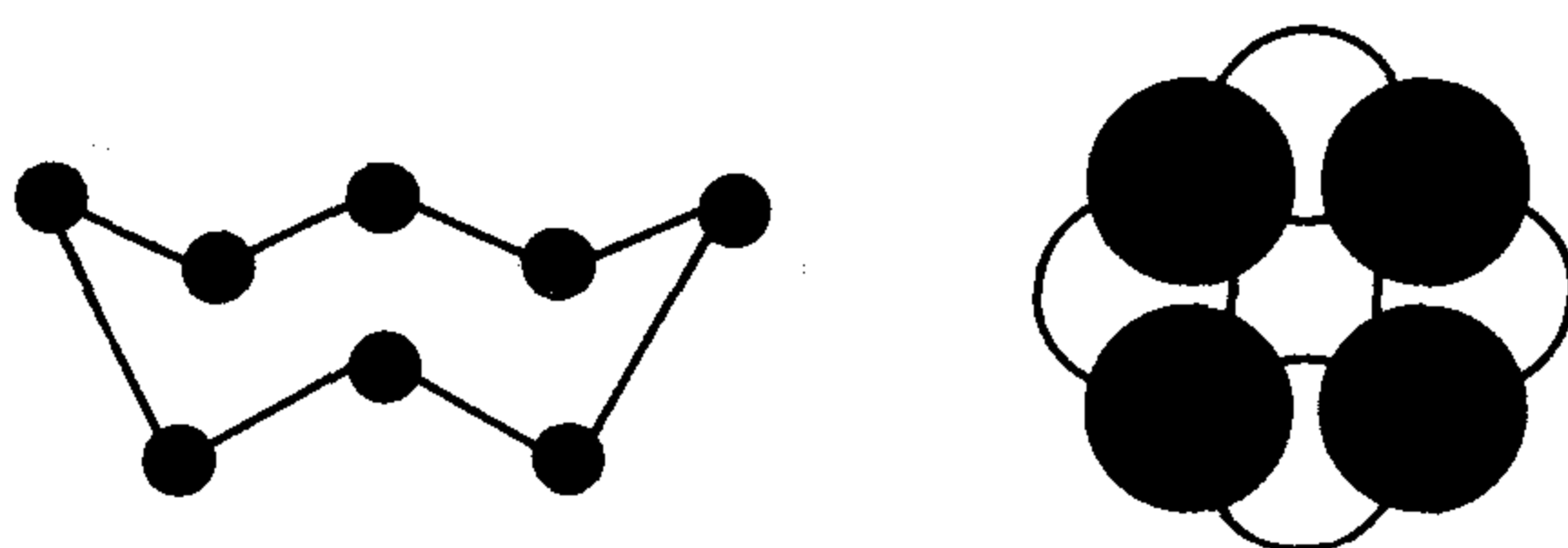
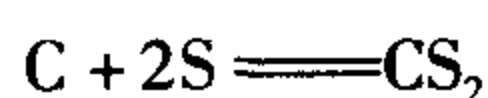


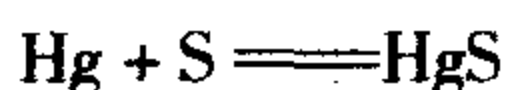
图 12-3  $S_8$  分子的结构

当加热单质硫到 433 K 时,  $S_8$  环破裂变成链状的线型分子, 并发生聚合作用形成很长的硫链, 黏度增高, 颜色加深。473 K 附近黏度最大, 高于 523 K 时黏度已明显下降, 温度高于 563 K 硫链裂解成较小的分子  $S_6$ 、 $S_4$ 、 $S_2$  等。达到硫的沸点 717.8 K 时, 液态硫蒸发, 但硫的蒸气中含有  $S_8$ 、 $S_6$ 、 $S_4$ 、 $S_2$ 。在 1473 K 以上, 硫蒸气解离成硫原子。

503 K 下的熔融硫迅速倾入冷水中, 得到可以拉伸的弹性硫, 放置后弹性硫逐渐转变为晶状硫。

硫的化学性质活泼, 能与许多金属和非金属反应, 甚至在低温下就能与碱金属、碱土金属、铝、铅、汞等反应, 例如

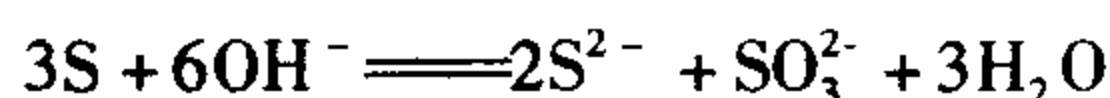




硫能与氧化性酸反应,例如



硫遇碱发生歧化反应生成硫化物和亚硫酸盐。



硫的用途十分广泛,用来生产硫酸、农药、橡胶、纸张、火药、火柴、焰火,在医药上用于治疗癣疥等皮肤病。

### 三、过氧化氢

#### (一) 过氧化氢的分子结构

过氧化氢( $\text{H}_2\text{O}_2$ )分子的结构如图 12-4 所示。

$\text{H}_2\text{O}_2$  的成键作用和  $\text{H}_2\text{O}$  相似,氧原子也是采取不等性的  $\text{sp}^3$  杂化,其中一个由单电子的  $\text{sp}^3$  杂化轨道与氢原子形成  $\sigma$  键,另一个与第二个氧原子形成  $\text{O}-\text{O}$   $\sigma$  键。两个氢原子位于半展开的“书本”的两页纸上,而过氧链在书的夹缝上。

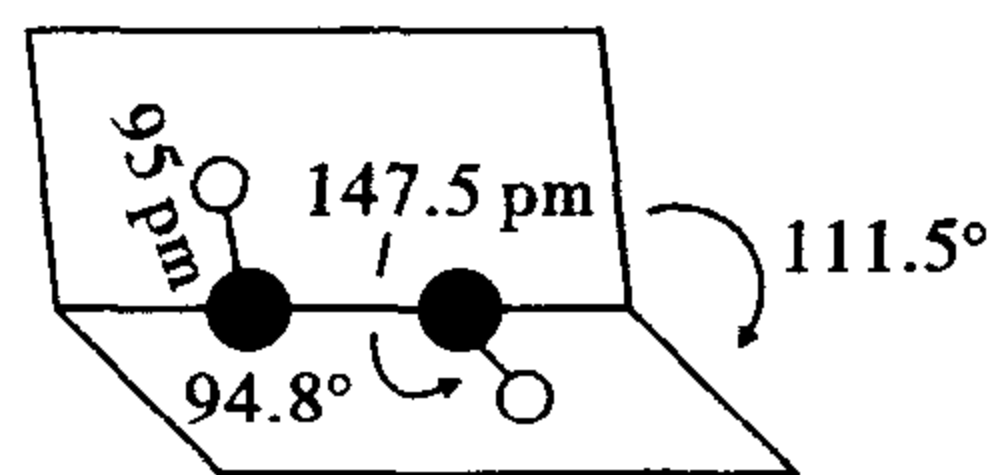


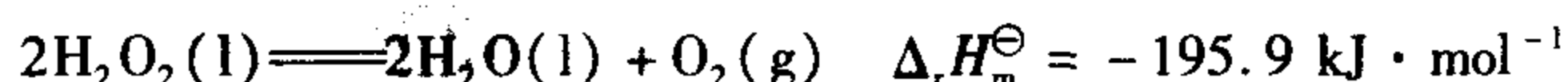
图 12-4  $\text{H}_2\text{O}_2$  分子的空间结构

#### (二) 过氧化氢的性质

纯的过氧化氢是一种淡蓝色的黏稠液体,密度为  $1.465 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,分子间有较强的氢键,液态和固态时存在缔合分子,比水的缔合作用还大,所以它具有较高的沸点(423 K)和熔点(272 K)。 $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  都是强极性物质,能以任意比例互溶,水溶液俗称双氧水,常用的有质量分数 3% 和 35% 两种。前者在医药上用作消毒杀菌剂。

过氧化氢的主要化学性质是它的不稳定性、弱酸性和氧化还原性。

1. 不稳定性  $\text{H}_2\text{O}_2$  在较低温度和高纯度时比较稳定。若受热到 426 K 以上会猛烈分解,发生歧化反应



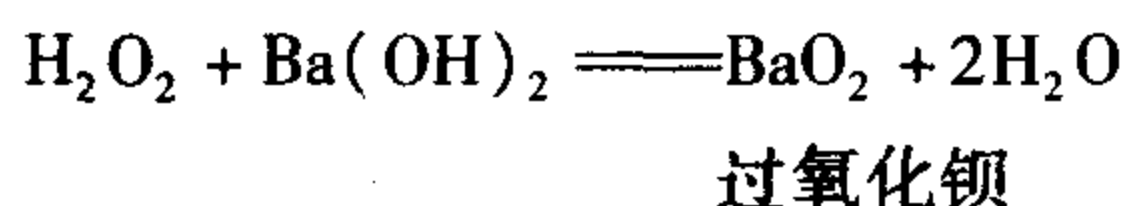
在碱性介质中的分解速率远比在酸性介质中快,杂质存在如重金属离子  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等能大大加速  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解。光也可促进  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解。因此,在存放过氧化氢时就应考虑光、热、介质和重金属离子这四个因素,一般常把它装在棕色瓶内,置于阴凉处,有时加入一些稳定剂。

2. 弱酸性  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水中有微弱的电离作用。



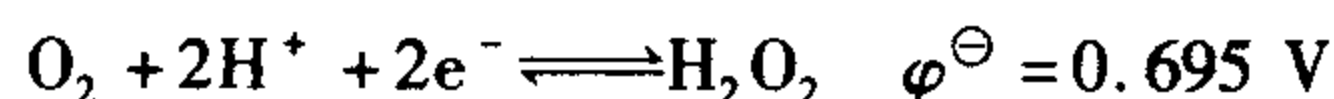
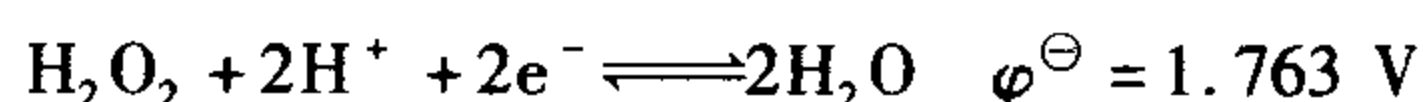
$\text{H}_2\text{O}_2$  的二级电离常数  $K_2$  更小,其数量级约为  $10^{-25}$ 。

$\text{H}_2\text{O}_2$  可与碱反应,例如

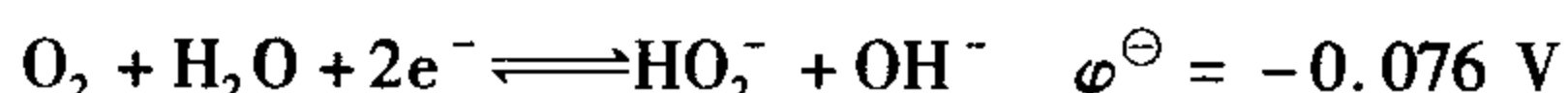
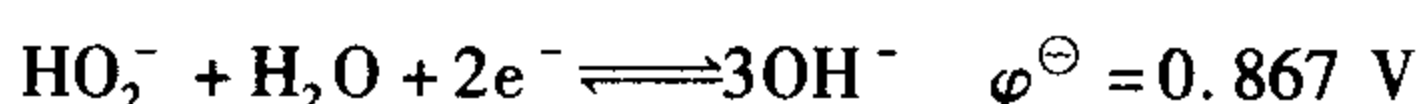


3. 氧化还原性  $\text{H}_2\text{O}_2$  中氧的氧化数为 -1,处于中间氧化态,因此,它既有氧化性又有还原性,在不同介质中的标准电极电势如下:

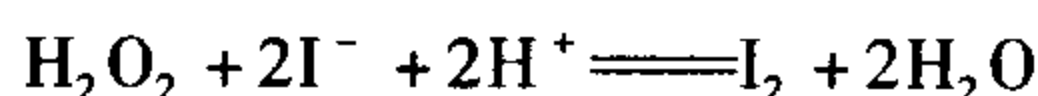
酸性介质



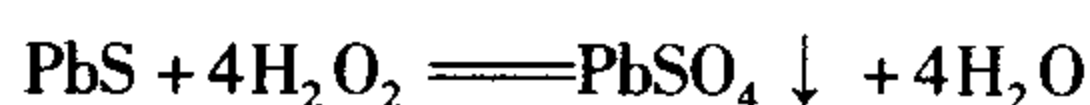
碱性介质



由电极电势可知,  $\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性和碱性介质中均有氧化性, 在酸性介质中的氧化性更为突出, 例如, 在酸性溶液中可把  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ 。

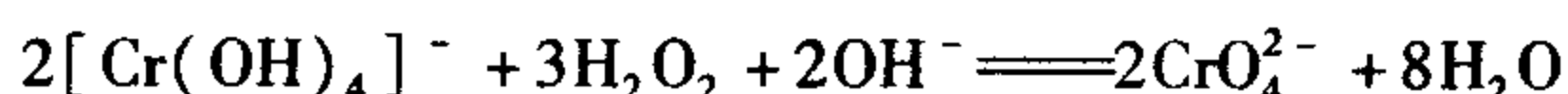


$\text{H}_2\text{O}_2$  把黑色的  $\text{PbS}$  氧化成白色的  $\text{PbSO}_4$ 。

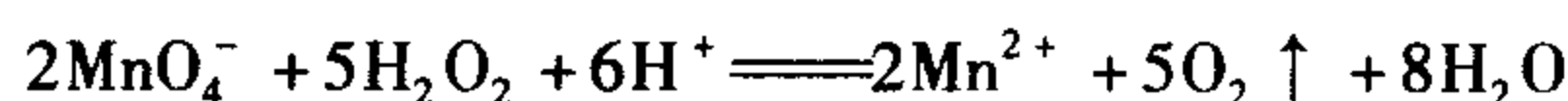


这一反应用于油画的漂白。

在碱性溶液中也显示一定的氧化性, 例如

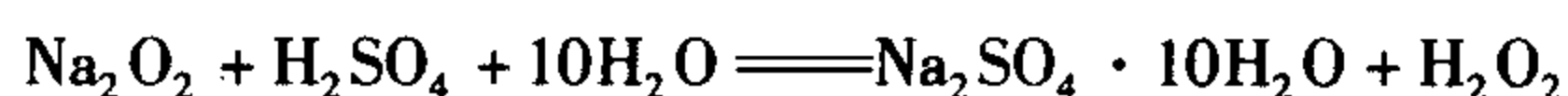


$\text{H}_2\text{O}_2$  的还原性较弱, 只有遇到了比它更强的氧化剂时才表现出来。在碱性溶液中的还原性比在酸性溶液稍强。例如



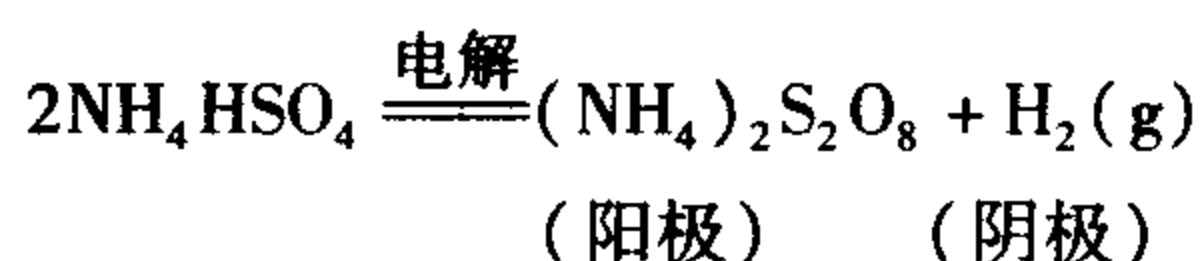
### (三) 过氧化氢的制备及用途

在实验室里, 可以将过氧化钠加到冷的稀硫酸或稀盐酸中来制备过氧化氢。

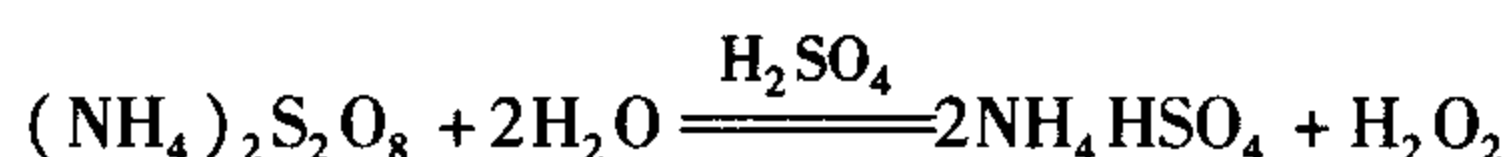


工业上制备过氧化氢, 目前主要有两种方法: 电解法和蒽醌法。

1. 电解法 首先电解硫酸氢铵饱和溶液制得过二硫酸铵。

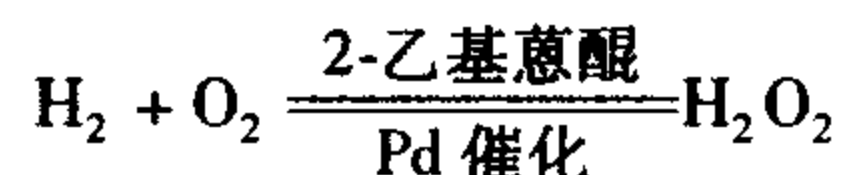


然后加入适量稀硫酸使过二硫酸铵水解, 即得到过氧化氢。



生成的硫酸氢铵可循环使用。

2. 蒽醌法 以氢和氧作原料, 在有机溶剂(重芳烃和氢化萘松醇)中, 在 2-乙基蒽醌和钯(或镍)的催化作用下制得过氧化氢, 总反应式为

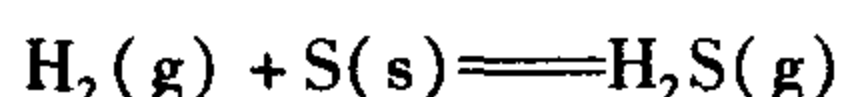


过氧化氢的用途主要是基于它的氧化性, 它作为氧化剂的优点是它的还原产物是水, 不会给反应体系带来杂质, 而且过量部分通过加热就可除去。例如, 它是实验室里常用的氧化剂和医用消毒剂, 还用于漂白纸浆、织物、皮革、油脂及合成物等。化工生产上用于制取过氧化物、环氧化合物、氢醌以及药物(如头孢菌素)等。

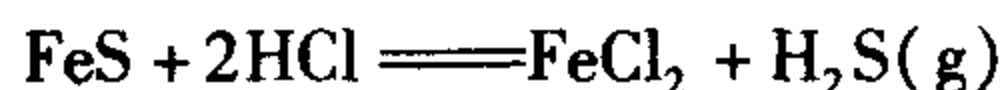
## 四、硫化氢和硫化物

### (一) 硫化氢和氢硫酸

硫蒸气能与氢气在 873 K 下直接化合生成硫化氢。



在实验室里常用金属硫化物与酸反应来制备硫化氢。



硫化氢是一种无色有腐蛋臭味的气体,在 213 K 时凝聚成液体,187 K 时凝固。 $\text{H}_2\text{S}$  有毒,在空气中的体积分数达 0.1% 时会引起头痛眩晕等症状,吸入大量硫化氢会造成昏迷或死亡。长期与硫化氢接触,会引起嗅觉迟钝、消瘦、头痛等慢性中毒。空气中  $\text{H}_2\text{S}$  的允许含量不超过  $0.01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$\text{H}_2\text{S}$  的分子结构和水相似,呈 V 形,如图 12-5 所示。

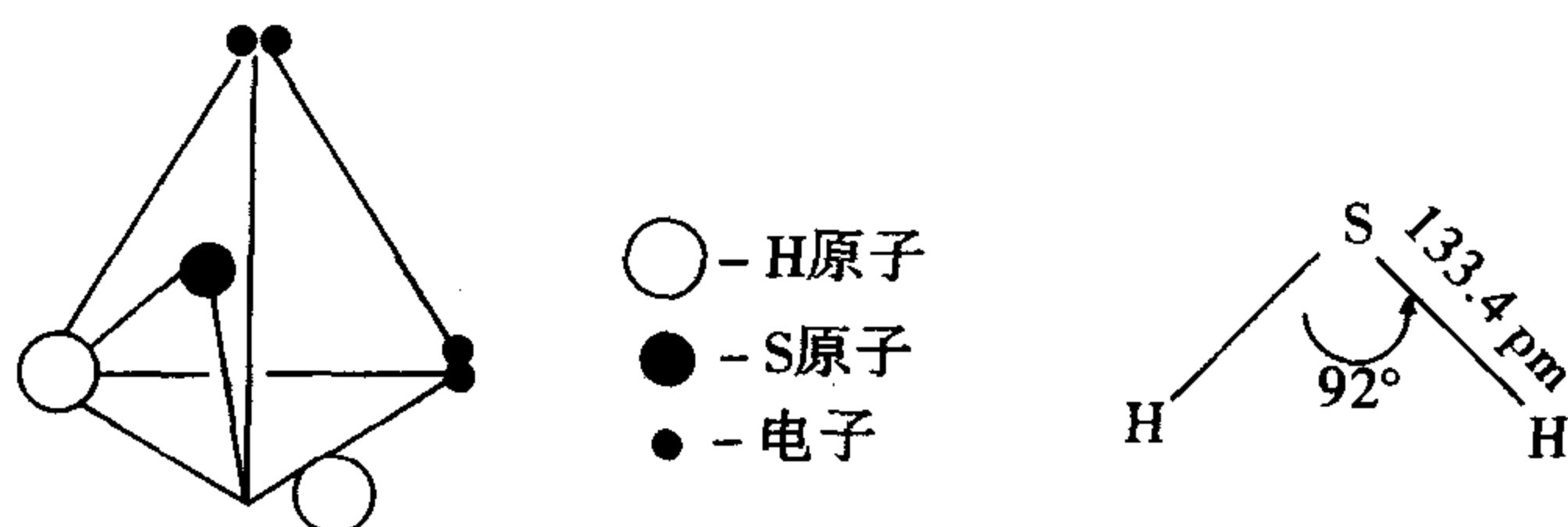
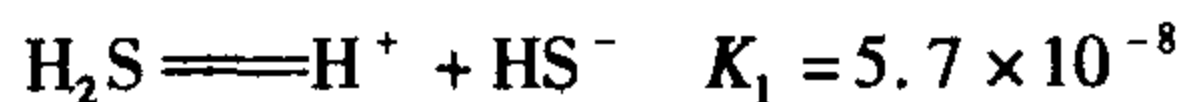


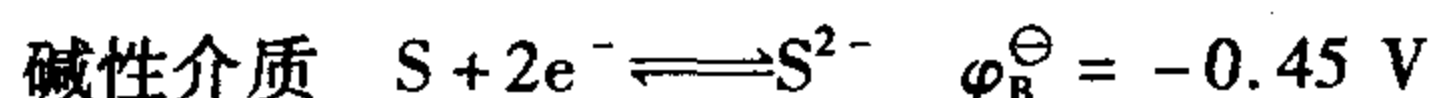
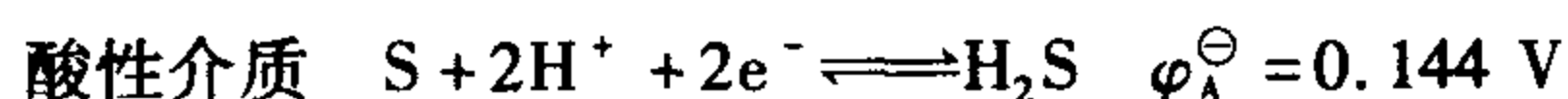
图 12-5  $\text{H}_2\text{S}$  的分子结构

与  $\text{H}_2\text{O}$  不同的是  $\text{H}_2\text{S}$  分子极性小,形成氢键的倾向小。因此,它的熔点为 187 K,沸点为 202 K,比水的熔、沸点低得多。

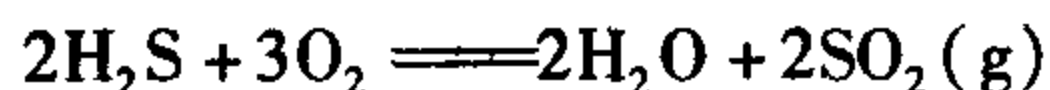
$\text{H}_2\text{S}$  能溶于水,通常情况下,1 L 水能溶解 2.6 L  $\text{H}_2\text{S}$  气体,浓度约为  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $\text{H}_2\text{S}$  的水溶液叫氢硫酸,它是一种二元弱酸,在水中的解离作用如下:



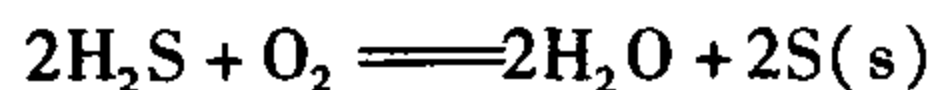
$\text{H}_2\text{S}$  中的硫处于最低氧化态,它的突出性质就是它的还原性,其电极电势为



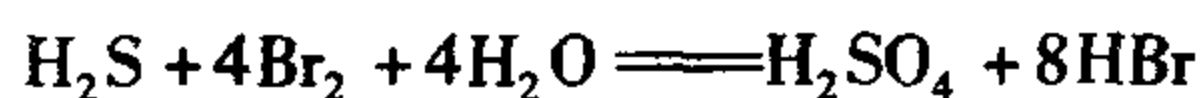
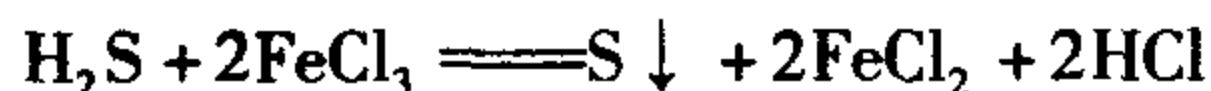
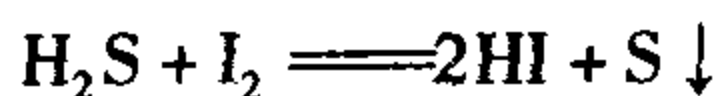
硫化氢气体在空气中燃烧生成二氧化硫和水,产生蓝色火焰。



若在有限的空气中燃烧则生成硫和水。



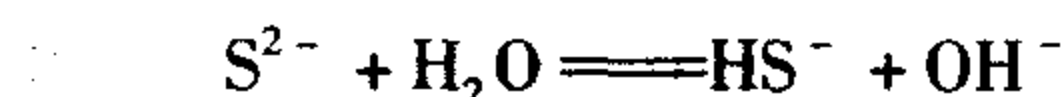
氢硫酸在空气中放置,会被氧气氧化而析出单质硫,使溶液变浑浊。不同的氧化剂可以把  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成单质硫或硫酸,例如



## (二) 金属硫化物

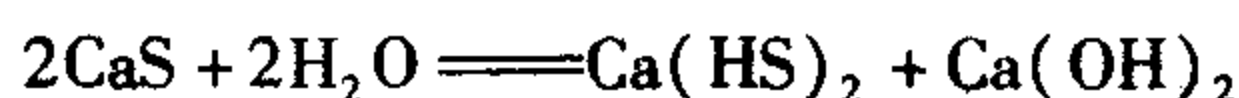
金属硫化物一般是有颜色、难溶于水的固体,只有碱金属硫化物、硫化铵易溶于水和少数碱土金属微溶于水。在分析化学上,常利用各种硫化物在水中的溶解性差异和特征颜色进行鉴别和分离。

由于氢硫酸为弱酸,因此,硫化物在水中都会有不同程度的水解性。例如,Na<sub>2</sub>S 在水中几乎完全水解:

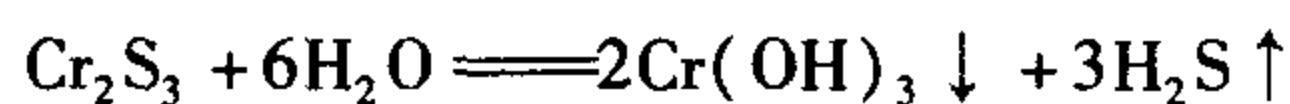


它的水溶液呈碱性,俗称“硫化碱”,在工业上常用价格便宜的 Na<sub>2</sub>S 代替 NaOH 作为碱使用。

碱土金属的硫化物遇水也可发生水解,例如

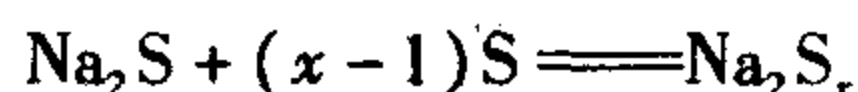


铝和铬(Ⅲ)的硫化物在水中完全水解:



因此,这些金属硫化物不可能用湿法从溶液中制备,而只能采用干法,如将铝粉和硫粉直接化合制得 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>。

碱金属或碱土金属的硫化物的水溶液能溶解单质硫生成多硫化物,例如



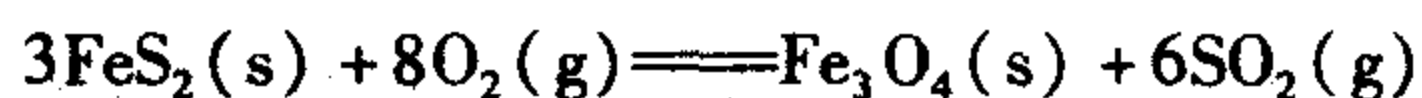
多硫化物的溶液一般呈黄色,随着 x 值的增大逐渐呈黄色、橙色至红色。

## 五、硫的重要含氧化合物

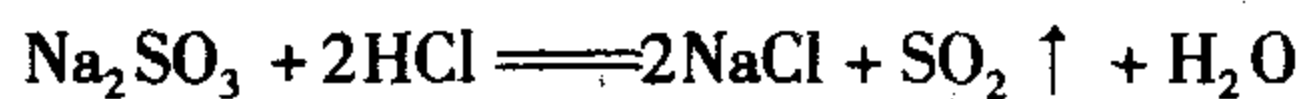
### (一) 硫的氧化物

硫的氧化物主要是二氧化硫和三氧化硫。

1. 二氧化硫(SO<sub>2</sub>) 工业上通过燃烧黄铁矿制备 SO<sub>2</sub>。



实验室里常用亚硫酸盐与盐酸反应制备少量的 SO<sub>2</sub>。



SO<sub>2</sub>的分子结构如图 12-6 所示。

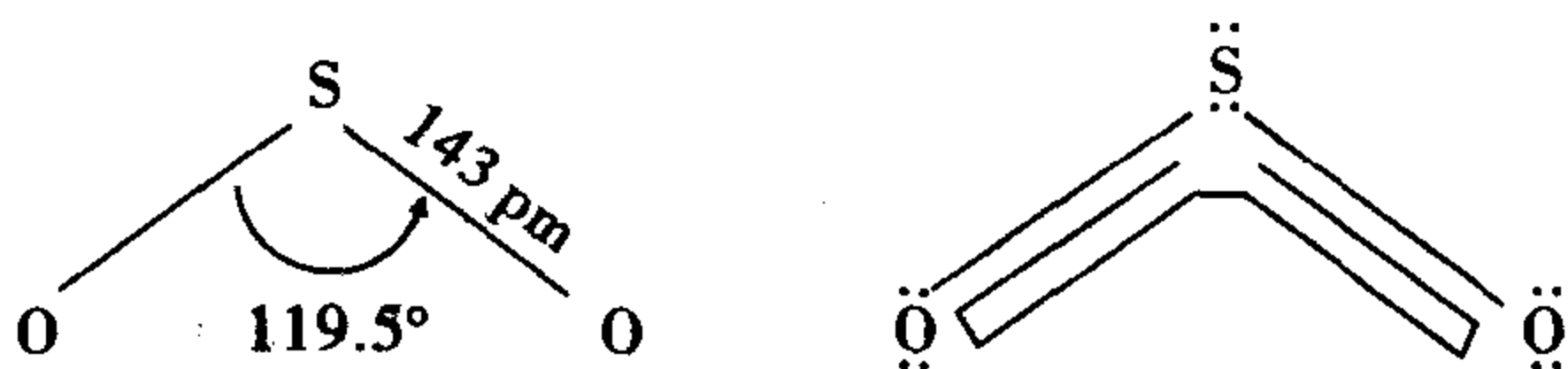


图 12-6 SO<sub>2</sub> 的分子结构

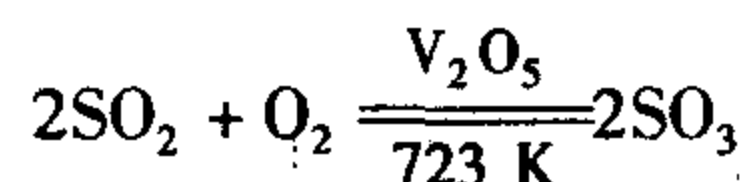
SO<sub>2</sub>的分子中,S 原子采取 sp<sup>2</sup>杂化,有一孤电子对占据一个杂化轨道,另 2 个杂化轨道分别与 2 个氧原子形成 2 个 σ 键;S 原子的没参与杂化的 p 轨道与 2 个氧原子的 p 轨道平行重叠,形成三中心四电子 π 键,即 Π<sub>3</sub><sup>4</sup>。因电子的离域作用,使 S—O 键的键长(143 pm)比单键(155 pm)稍短,具有双键的某些特征。

SO<sub>2</sub>是一种无色有刺激性臭味的气体,易溶于水,通常情况下,1 L 水能溶解 40 L 的 SO<sub>2</sub>。SO<sub>2</sub>易液化,273 K 时 202.6 kPa 的压力就能把它变为液态,液态 SO<sub>2</sub>还是许多物质的良好溶剂。SO<sub>2</sub>有毒性,是主要的大气污染物之一。SO<sub>2</sub>慢性中毒会引起丧失食欲、大

便不通和气管炎症等。空气中的允许含量应小于  $0.02 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。若大气中含有  $\text{SO}_2$ ，遇水蒸气形成酸雾，随雨水降落即成酸雨。酸雨能腐蚀建筑物，毁坏森林，使农作物减产，危及动物和人类，对自然界的生态平衡造成极大的威胁。因此，防止  $\text{SO}_2$  污染已成为当今社会的重要课题。

$\text{SO}_2$  中的 S 的氧化数为 +4，处于中间氧化态，所以，它既有氧化性又有还原性，但还原性较为显著。只有当遇到强还原剂时才表现出它的氧化性。

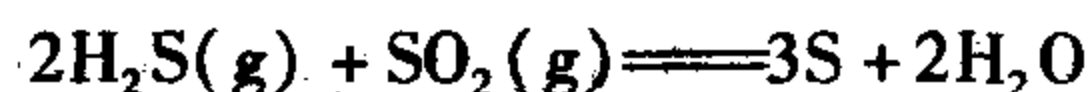
硫酸工业上，利用下列反应把  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$ 。



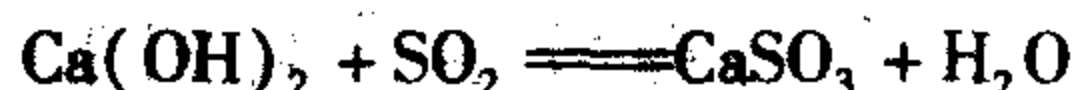
氯气也能把  $\text{SO}_2$  氧化。



$\text{SO}_2$  遇  $\text{H}_2\text{S}$ 、CO 等还原性物质，被还原成单质硫。



工业上利用它的酸性，用石灰乳吸收  $\text{SO}_2$ ，这是处理含  $\text{SO}_2$  废气的方法之一。



还常利用燃烧不完全的产物 CO 将工厂烟道中的  $\text{SO}_2$  还原成单质硫，既防止了 CO 和  $\text{SO}_2$  的污染，又回收利用了硫，使资源得到充分利用。

$\text{SO}_2$  能与某些有机物发生加成反应，生成无色的加成物而使有机物褪色，利用这一性质可漂白织物、纸浆等。 $\text{SO}_2$  还是常用的消毒杀菌剂。

2. 三氧化硫( $\text{SO}_3$ ) 纯净的三氧化硫是无色易挥发的固体，熔点为  $289.8 \text{ K}$ ，沸点为  $317.8 \text{ K}$ 。气态时以单分子形式存在，分子呈平面三角形，如图 12-7 所示。

硫原子采取  $\text{sp}^2$  杂化，以 3 个杂化轨道分别与 3 个氧原子形成 3 个  $\sigma$  键，未杂化的 p 轨道与 3 个氧原子的 p 轨道形成四中心六电子  $\pi$  键，即  $\Pi_4^6$ 。S—O 具有双键特征。

$\text{SO}_3$  极易吸水，在空气中就会发烟，溶于水生成硫酸，并放出大量热。放出的热量使水蒸发，产生的水蒸气遇  $\text{SO}_3$  形成酸雾，影响吸收效果。在硫酸工业上，不是用水直接吸收  $\text{SO}_3$ ，而是用质量分数 98.3% 的浓硫酸吸收，所得的溶液称为发烟硫酸，其中含有游离态的  $\text{SO}_3$ 。

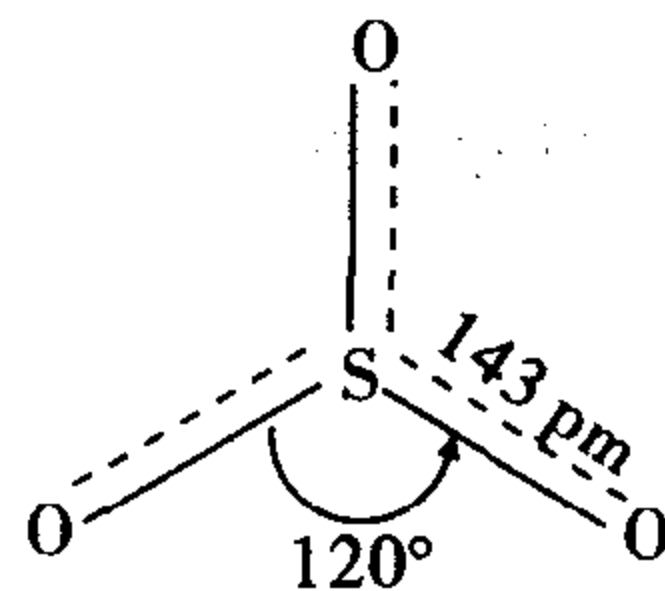
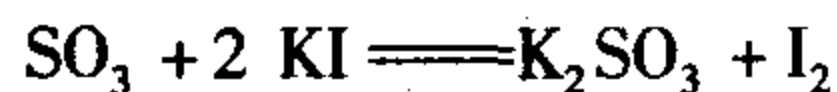
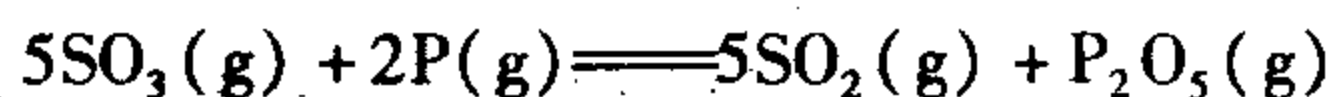


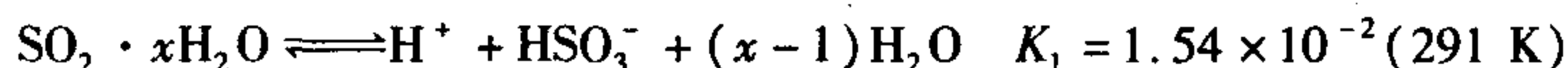
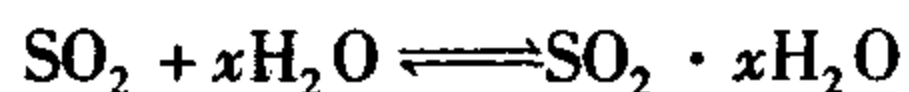
图 12-7 气态  $\text{SO}_3$  的分子结构

$\text{SO}_3$  具有氧化性，能氧化磷、碘化钾以及铁、锌等金属，例如



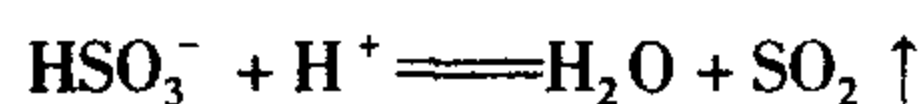
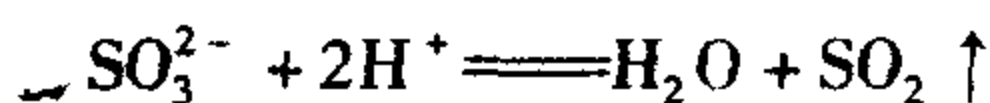
## (二) 硫的含氧酸及其盐

1. 亚硫酸和亚硫酸盐 二氧化硫的水溶液叫亚硫酸。亚硫酸只存在于水溶液中，主要以水合物  $\text{SO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$  的形式存在，并有下列平衡

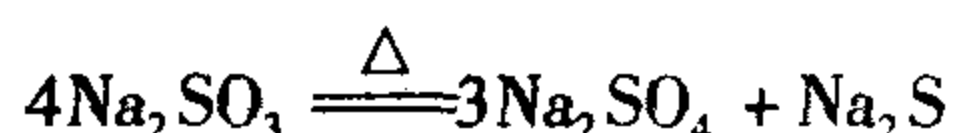




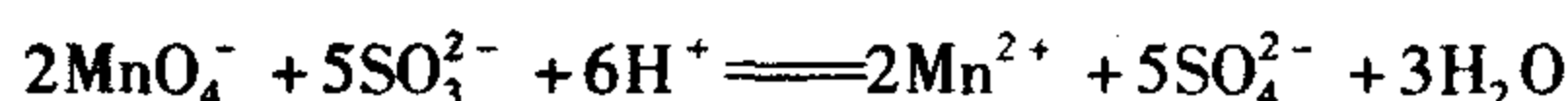
亚硫酸可以形成正盐和酸式盐。所有的酸式盐都易溶于水,亚硫酸的正盐除碱金属正盐以外,其他都不易溶于水。两种盐遇强酸都易分解,放出  $\text{SO}_2$ 。



亚硫酸盐受热时易分解,发生歧化反应。



亚硫酸和亚硫酸盐既有氧化性又有还原性,主要表现为还原性。例如



2. 硫酸和硫酸盐 纯的硫酸是一种无色油状液体,凝固点为 283.36 K,沸点为 611 K,密度为  $1.854 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,质量分数为 98.3%,相当于  $18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

硫酸的分子结构见图 12-8。

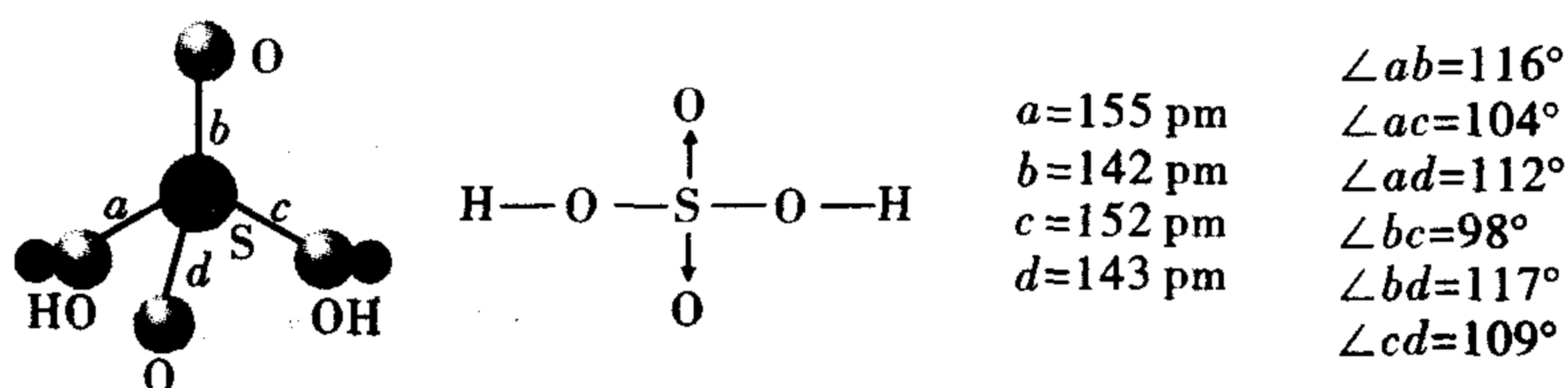
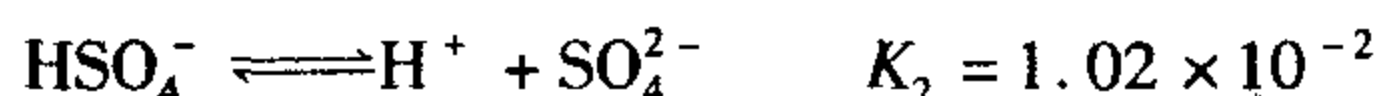


图 12-8  $\text{H}_2\text{SO}_4$  的分子结构

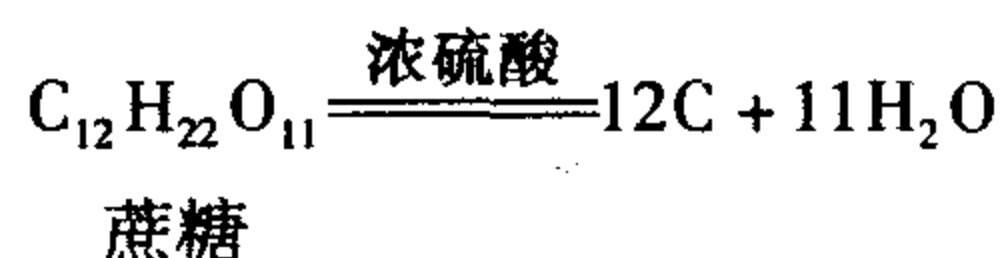
硫酸是一个二元酸,第一步电离是完全的,第二步电离并不完全,  $\text{HSO}_4^-$  相当于中强电解质,电离情况为



硫酸除了具有酸的一般性质外,浓硫酸还有三方面的特性:吸水性、脱水性和氧化性。

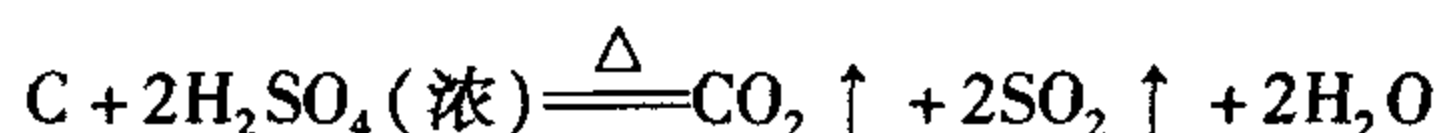
硫酸是  $\text{SO}_3$  的水合物,除了与水生成硫酸和焦硫酸以外,还可生成一系列的水合物,如  $\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  等,所以它有很好的吸水性。利用这个性质可干燥许多不与硫酸反应的气体,如氯气、氢气、二氧化碳等。

浓硫酸不但能吸水,而且还能从一些有机化合物中夺取与水组成相当的氢和氧,使其碳化,例如



因此,在使用浓硫酸时应特别谨慎,避免溅到衣服或皮肤上,造成损伤。

浓硫酸具有强氧化性,可以氧化许多金属和非金属,例如



冷的浓硫酸不与 Al、Fe、Cr 等金属反应,是因为它们在冷的浓硫酸中表面生成一层致密的保护膜,保护了金属,使反应不能继续,这种现象称为钝化。因此在通常情况下可以

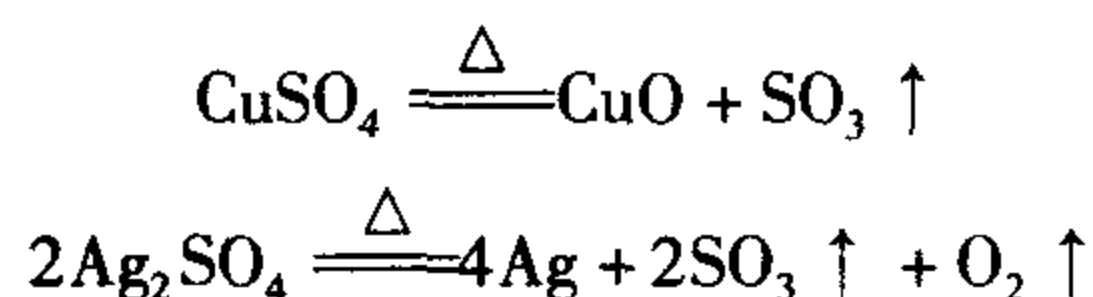
用铁制品和铝制品来盛放浓硫酸。

在有机化学中硫酸又称磺酸,能与某些有机物反应生成许多重要的有机化合物,因此它也是有机化工的基本原料。

硫酸可形成两种盐:正盐和酸式盐。酸式盐一般都易溶于水,正盐中除硫酸银微溶,硫酸铅和碱土金属硫酸盐(铍、镁除外)难溶外,其余的硫酸盐都易溶于水。它们多含有结晶水,并且易形成复盐,如芒硝  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、蓝矾  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、皓矾  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、明矾  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 、摩尔盐  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  等。在这些复盐中,两种硫酸盐同晶型,常叫做矾。

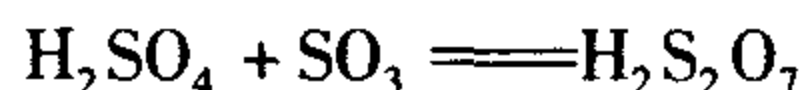
硫酸盐基本上都是离子型化合物,  $\text{SO}_4^{2-}$  呈正四面体结构。4个氧原子与S原子之间的键是完全一样的,有很大程度的双键性质。

活泼金属的硫酸盐热稳定性较好,一些重金属的硫酸盐受热会分解,例如



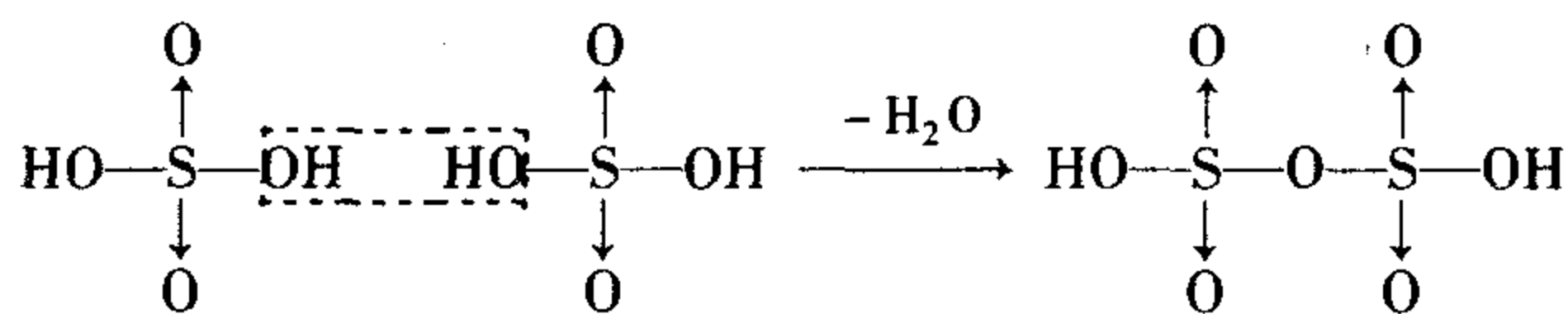
硫酸用途广泛,它是基本的化工原料,用来生产化肥、农药、燃料、医药,还用于石油化工、冶金等行业。

3. 焦硫酸和焦硫酸盐 焦硫酸是由等物质的量的  $\text{SO}_3$  与纯硫酸化合而成的。



焦硫酸是一种无色的晶体,熔点为 308 K,当冷却发烟硫酸时,就可析出焦硫酸晶体。

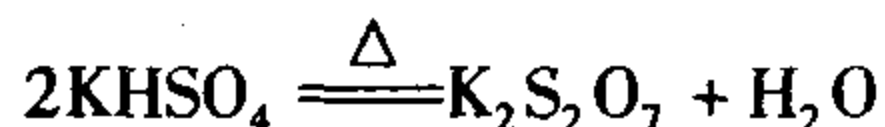
从组成上看,焦硫酸分子可看作是两个硫酸分子脱去一分子水的产物。



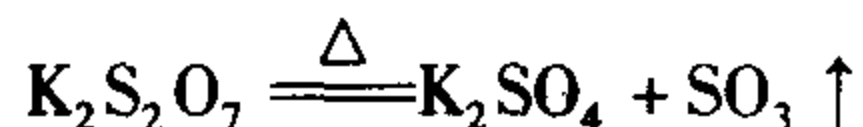
焦硫酸与水反应又生成硫酸。

焦硫酸具有比浓硫酸更强的氧化性、吸水性和腐蚀性,可用作染料、炸药制造中的脱水剂。它还是良好的磺化剂,用于合成有机磺酸类化合物。

将碱金属的酸式盐加热到熔点以上,可得到焦硫酸盐。



进一步加热,则失去  $\text{SO}_3$  而生成硫酸盐。

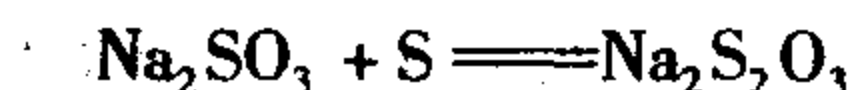


焦硫酸盐的重要应用就是与难溶的碱性、两性氧化物共熔,生成可溶性的硫酸盐,例如

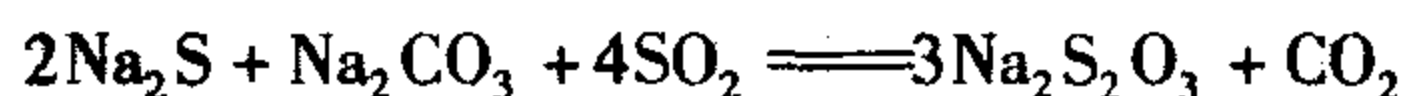


基于这一原理,焦硫酸盐常作熔矿剂。

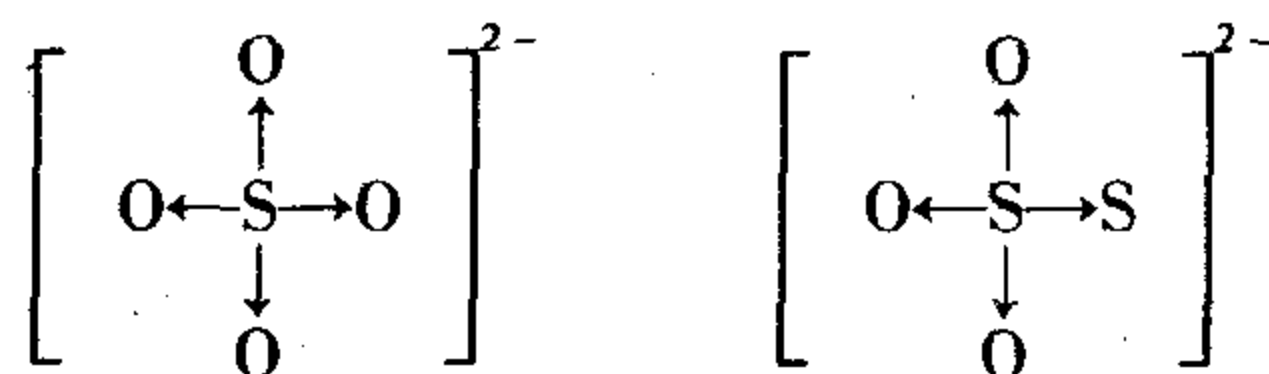
4. 硫代硫酸钠 硫代硫酸钠俗称海波或大苏打。把硫粉溶于沸腾的亚硫酸钠的碱性溶液中便可制得  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。



制备  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的另一种方法是将  $\text{Na}_2\text{S}$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  以 2:1 的物质的量之比配成溶液,再通入  $\text{SO}_2$  就可制得  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  晶体。



硫代硫酸根离子可看作硫酸根离子中的一个氧原子被硫原子取代的产物。



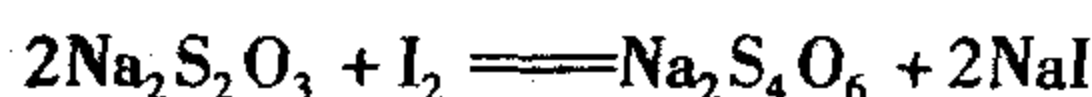
硫酸根离子

硫代硫酸根离子

硫代硫酸钠是一种无色透明的晶体,易溶于水,其水溶液显碱性。它在碱性、中性溶液中很稳定,但在酸性溶液中迅速分解。

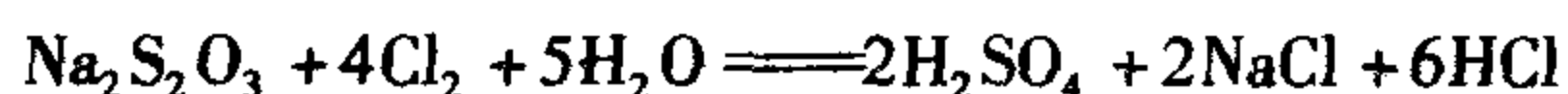


$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  是中等强度的还原剂,碘可把它氧化,生成连四硫酸钠。



该反应是分析化学上碘量法的依据。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  遇氯、溴等强氧化剂,被氧化成硫酸盐。



因此,在纺织业和造纸业上  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  用作脱氯剂。

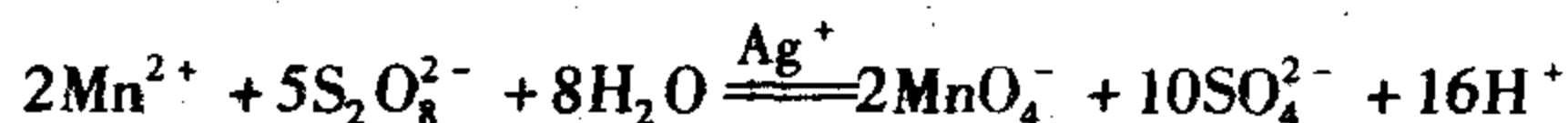
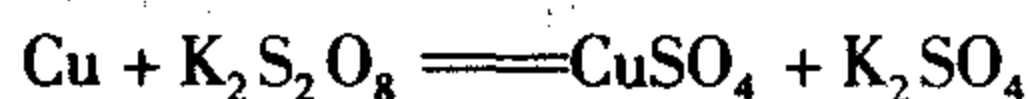
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  还具有很强的配位能力,可与一些金属离子形成稳定的配离子,例如,不溶性的  $\text{AgBr}$  可以溶于  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中。



在摄影中,硫代硫酸钠用作定影液,就是基于这一反应溶解胶片上未感光的溴化银。

5. 过硫酸和过硫酸盐 硫的含氧酸中含有过氧基( $-\text{O}-\text{O}-$ )的称为过硫酸,可看成过氧化氢的衍生物。在  $\text{HO}-\text{OH}$  中,若一个 H 被  $-\text{SO}_3\text{H}$  取代,则得到过一硫酸( $\text{HO}-\text{OSO}_3\text{H}$ ),若另一个 H 也被取代,则得到过二硫酸( $\text{HSO}_3\text{O}-\text{OSO}_3\text{H}$ )。其中每个氧原子的氧化数不同,过氧键中氧原子的氧化数为  $-1$ ,其他氧原子的氧化数为  $-2$ ,硫原子的氧化数仍然是  $+6$ 。

过二硫酸是无色晶体,在 338 K 时熔化并分解,具有极强的氧化性,能使纸炭化,能烧焦石蜡等。过二硫酸盐也是强氧化剂,例如



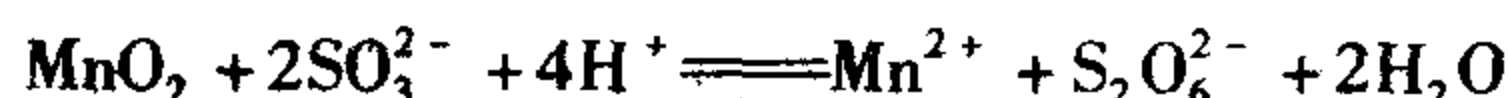
后一个反应常用在钢铁分析中,以过二硫酸铵(或过二硫酸钾)氧化法测定钢中锰的含量。

过二硫酸及其盐都不稳定,受热易分解,例如



6. 连硫酸和连硫酸盐 连硫酸的通式为  $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_6$ ,  $x = 2 \sim 5$ , 根据分子中硫原子数的不同分别叫连二硫酸  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ 、连三硫酸  $\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$  等,分子中含有硫链结构。

用粉末状的  $\text{MnO}_2$  氧化亚硫酸盐或  $\text{SO}_2$  的溶液可制得连二硫酸。



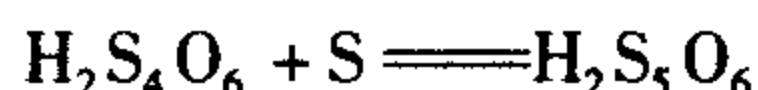
连二硫酸钾是将二氧化硫通入  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中制得的,静置后结晶析出。

连四硫酸钠可用碘或过氧化氢氧化  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  而制得。

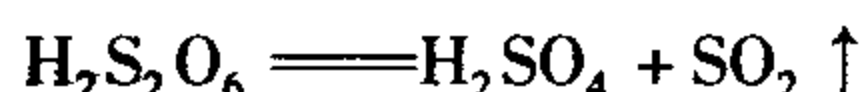
电导测定表明,连二硫酸是二元酸,它的性质与连多硫酸相比有所不同。例如,连二硫酸不易被氧化,而其他连多硫酸则易被氧化,例如,连三硫酸与氯气的反应为



连二硫酸不与硫结合生成连多硫酸,其他连多硫酸则可与硫作用,即



连二硫酸比其他连多硫酸稳定,浓溶液或加热时才缓慢分解。



## 六、微量元素硒

1818年,瑞典化学家柏齐利乌斯从硫酸厂铅室中的红色废泥中发现了硒元素,根据希腊神话中“月神”Selene一词取名为Selenium,后来汉文将其译为硒。

硒是一种分散的稀有元素,常以微量存在于相应金属的硫化物矿内,主要有硒铜矿  $\text{Cu}_2\text{Se}$ 、硒铜银矿  $\text{AgCuSe}$  等。在动植物体内也存在微量的硒,这些微量的硒在维系生命过程中,发挥着非常重要的作用。

1973年,联合国卫生组织正式宣布硒是人和动物生命必需的微量元素,甚至有人称誉它为“生命的奇效元素”。研究表明,硒是正常肝功能必须酶的活性部位,是人体内抗过氧化酶(如谷胱甘肽过氧化酶)的主要组成成分。抗过氧化酶能使有害的过氧化物还原成无害的羟基化合物,使过氧化物分解,从而保护红血球不受破坏,保护细胞膜的结构和功能免受损害。因此它具有抗癌、防衰老和保护人体免疫功能的作用。

硒对人体还有很多药理作用。如硒具有胰岛素作用,它可以调节人体内的糖分,用于改进糖尿病患者的饮食疗法;硒有保护视神经,预防白内障,增强视力的功能;它能防治铅、镉、汞等有害重金属对肌体的毒害,起到解毒作用;它对防治地方性疾病如克山病、大骨节病等,均有显著疗效。

同其他生命必需的微量元素一样,硒在人体内也应维持正常的摄入、积累、排泄的平衡状态,一旦靠人体自身不能调控和维持平衡就会发生疾病。如果人体内缺硒,会引起心血管病、克山病、肝病及易诱发癌症。人体内硒积累过量,则会引起头痛、精神错乱、肌肉萎缩甚至中毒致命。美国的国家科学院所属的国家科学研究委员会推荐的成年人对硒的每日饮食摄取量是  $50 \sim 100 \mu\text{g}$ 。中国预防医学科学院推荐的对硒每人每日的供给标准是  $400 \mu\text{g}$ 。含硒最丰富的食物有肉类、海产品、谷物、蘑菇、芝麻、大蒜、芦笋、洋葱、莴苣等。无论是体内出现硒代谢异常,还是缺硒的地区,都应在医生指导下补弃硒的摄入。

## 第三节 氮族元素

### 一、氮族元素概述

周期系 V A 族包括氮(nitrogen)、磷(phosphorus)、砷(arsenic)、锑(antimony)、铋(bismuth)五种元素,统称为氮族元素。本族元素的基本性质列于表 12-11 中。

表 12-11 氮族元素的一些基本性质

性质	氮	磷	砷	锑	铋
元素符号	N	P	As	Sb	Bi
原子序数	7	15	33	51	83
相对原子质量	14.01	30.97	74.92	121.8	208.98
价电子层结构	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
主要氧化数	-3, -2, -1, +1 ~ +5	-3, +3, +5	-3, +3, +5	+3, +5	+3, +5
共价半径/pm	55	110	121	141	154.7
$M^{3-}$ 离子半径/pm	171	212	222	245	213
$M^{3+}$ 离子半径/pm	16	44	58	76	96
$M^{5+}$ 离子半径/pm	13	35	46	62	74
第一电离能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	1402.0	1011.8	859.7	833.7	703.3
第一电子亲和能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )	-7	71.07	77	101	100
电负性	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02

氮族元素在性质上表现出从典型的非金属元素到典型的金属元素的一个完整的过渡。N 和 P 是非金属元素, Sb 和 Bi 为金属元素, 处于中间的 As 为准金属元素。

本族元素的价层电子构型为  $ns^2 np^3$ , 主要氧化数有 -3、+3、+5。自上而下氧化数为 +3 的物质稳定性增加, 而 +5 氧化态的物质稳定性降低。这是因为自上而下过渡到铋时, 由于铋原子半径较大, 成键时电子云重叠程度较小, 铋原子出现了 4f 和 5d 能级, 而 f、d 电子对原子核的屏蔽作用较小, 6s 电子又具有较大的穿透作用, 所以 6s 能级显著降低, 从而使 6s 电子成为“惰性电子对”而不易参加成键, 铋常显 +3 价。这种自上而下低氧化态比高氧化态物质稳定的现象, 称为惰性电子对效应。

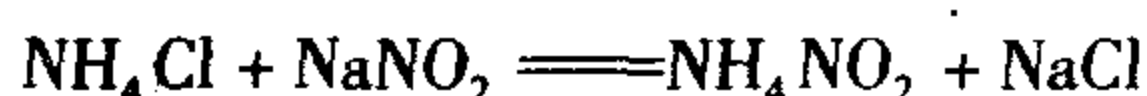
本族元素的成键特征是易形成共价键, 这是因为它们同周期系中的前后元素相比, 各有相对较高的电离能, 共价性较强。它们形成 -3 价离子比较困难, 仅有电负性较大的 N、P 可形成极少数 -3 价离子型化合物 ( $Mg_3N_2$ 、 $Ca_3P_2$  等), 但在水溶液中因水解不会存在  $N^{3-}$ 、 $P^{3-}$  的水合离子。本族元素形成 +3 价离子的可能性也很小, 只有半径较大的 Sb 和 Bi 能形成 +3 价离子型化合物 ( $BiF_3$ )。另外, 本族元素既可提供电子对作为配体, 又可接受其他配体的电子对作为中心原子形成配位化合物。

## 二、氮及其重要化合物

### (一) 氮气( $N_2$ )

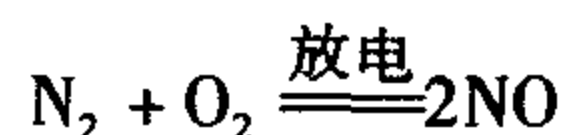
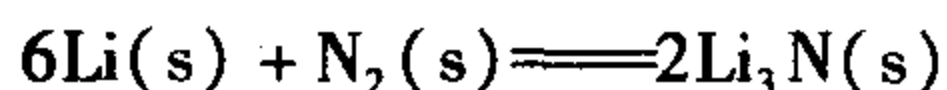
氮气是无色无臭的气体, 熔点是 63 K, 沸点是 77 K, 临界温度是 126 K, 难于液化。溶解度很小, 常压下在 283 K 时一体积水可溶解 0.02 体积的氮气。工业上通过分馏液态空

气制得  $N_2$ 。实验室里用加热氯化铵饱和溶液和固体亚硝酸钠的混合物的方法制备  $N_2$ , 反应式为



氮分子中存在  $N \equiv N$  叁键, 键能很大 ( $946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 以至于加热到  $3273 \text{ K}$  时仅有  $0.1\%$  离解,  $N_2$  分子是已知双原子分子中最稳定的。 $N_2$  是  $CO$  的等电子体, 在结构和性质上有许多相似之处。

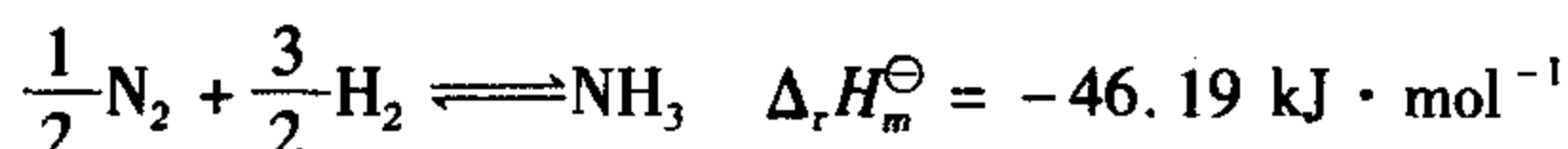
不同活性的金属与氮气的反应情况不同。与碱金属在常温下直接化合; 与碱土金属一般需要在高温下化合; 与其他族元素的单质反应则需要更高的反应条件。例如



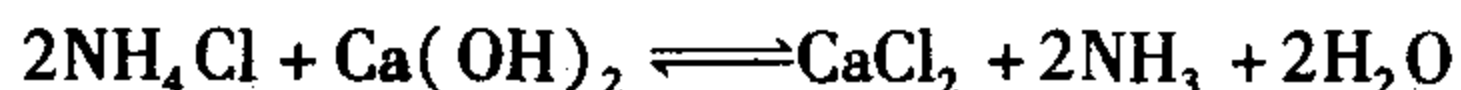
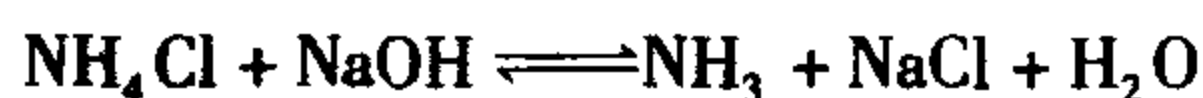
目前, 人类能够有效利用氮气的主要途径是合成氨, 但要求条件很高。近年来, 人们在竭力弄清植物固氮的机理, 争取用化学的方法模拟生物固氮, 来实现在温和条件下开发利用空气中的氮资源。

## (二) 氨和铵盐

1. 氨 天然的含氮有机物腐败会产生氨。在工业上, 将氢气和氮气在  $300 \times 10^5 \sim 700 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $773 \text{ K}$  并用铁作触媒的条件下直接化合生成氨。



实验室里制取少量的氨常采用铵盐与强碱反应的方法。



氨是一种有刺激性臭味的无色气体, 很容易被液化, 氨的临界温度为  $405.9 \text{ K}$ , 临界压力为  $1.14 \times 10^7 \text{ Pa}$ 。它较大的蒸发热 ( $23.351 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 常用作冷冻机的循环制冷剂。氨分子有极性, 液氨的分子间形成较强的氢键, 故液氨中存在缔合分子。由于它的极性和氢键, 液氨是同水最相似的溶剂。但液氨的介电常数 ( $239 \text{ K}$  时约为  $22 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 比水的 ( $298 \text{ K}$  时为  $81 \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$ ) 低得多, 因此, 液氨比水更易溶解有机物。

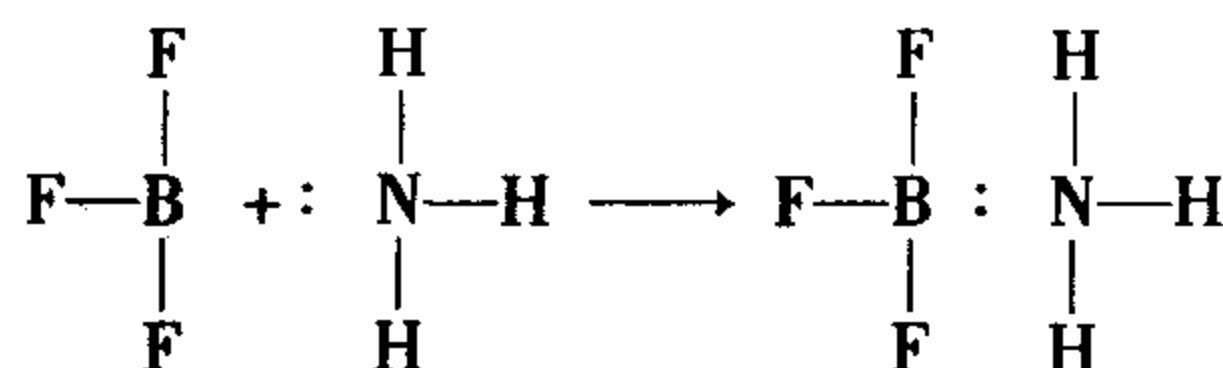
与水相似, 液氨也有微弱的电离作用。



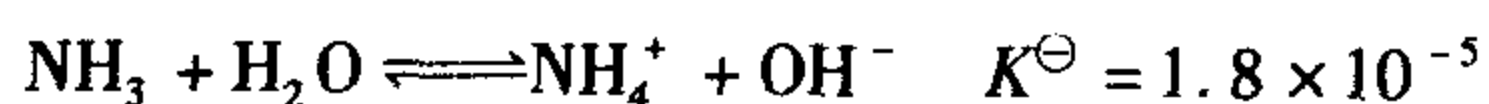
氨分子中的氮原子采取  $sp^3$  不等性杂化, 分子结构呈三角锥形。 $NH_3$  分子的这种结构特点, 决定了它的许多物理性质和化学性质。 $NH_3$  分子具有很大的极性, 偶极矩为  $1.66 \text{ D}$ 。液态、固态时分子间存在氢键。

氨在一般情况下是比较稳定的, 它容易发生的反应主要有 3 类。

(1) 加合反应  $NH_3$  分子中的孤电子对倾向于和其他分子和离子形成配位键, 结果形成了各种形式的氨合物。氨分子是路易斯碱, 容易与有空轨道的路易斯酸发生反应, 例如, 三氟化硼与氨分子的反应为



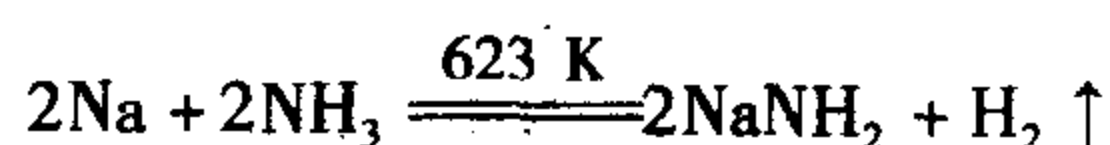
氨极易溶于水,在氨的水溶液中主要形成水合氨分子。实验表明,在低温下可以从氨溶液中分离出两种水合物,即  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (熔点 194.15 K) 和  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (熔点 194.32 K),它们是  $\text{NH}_3$  分子通过氢键同水分子相联结的。仅有一小部分水合氨分子发生电离作用,例如,在 298 K 时,  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水溶液中只有 1.34% 发生电离。



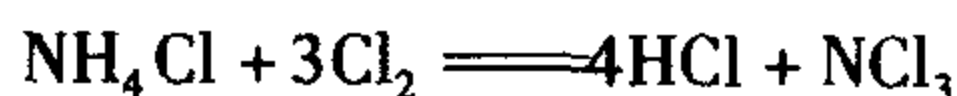
氨和酸作用得到铵盐,如氨与氯化氢在气态或水溶液中直接化合生成氯化铵。



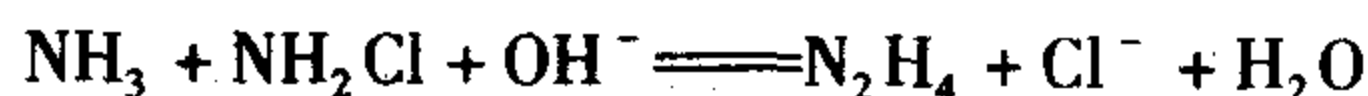
(2) 取代反应 取代反应有两种形式,一种是把  $\text{NH}_3$  看成是三元酸,3 个氢原子依次被取代下来,生成氨基、亚氨基和氮化物的衍生物。取代氢原子的可以是金属、非金属原子或者是原子团。例如



氨基钠

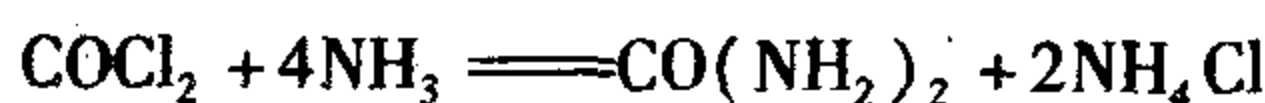


三氯化氮



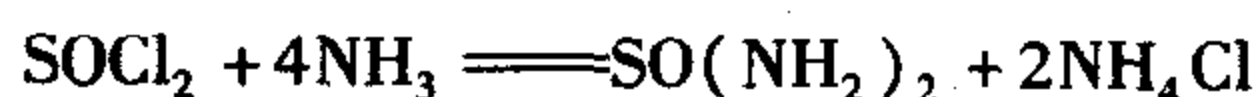
联氨

取代反应的另一种形式是氨以它的氨基或亚氨基取代其他化合物中的原子或基团,例如



光气

尿素



亚硫氨



氨基氯化汞

这类反应实际上是氨参与的复分解反应,类似于水解反应,故称为氨解反应。

(3) 氧化反应  $\text{NH}_3$  分子中的 N 的氧化数为 -3,处于最低价态,具有还原性,可被多种氧化剂所氧化。

氨在纯氧中燃烧,呈黄色火焰。

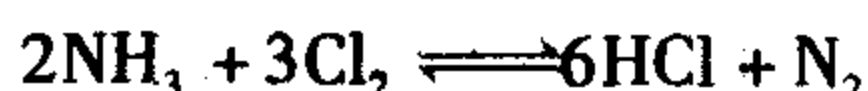


在催化剂(Pt)作用下氨被氧化成一氧化氮。

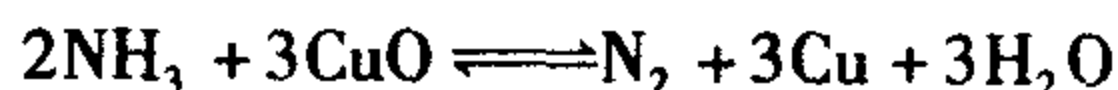


该反应是工业合成硝酸的基础。

氯、溴也能在气态或溶液中把氨氧化成氮气。



在高温下氨可被某些氧化剂氧化,如将氨气通过热的  $\text{CuO}$  可被氧化成单质氮气。



氨在工业上应用广泛,生产量很大,除制造硝酸、铵盐(化肥)外,还用于塑料、染料、医药等工业生产中。

2. 铵盐 氨和酸作用可得到相应的铵盐,它们一般是无色的晶体,易溶于水。  $\text{NH}_4^+$

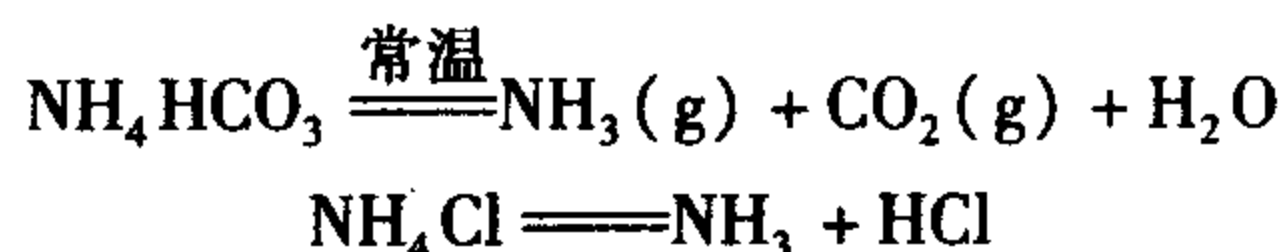
和  $\text{Na}^+$  是等电子体, 铵离子半径 (143 pm) 近似于钾离子 (133 pm) 和铷离子 (147 pm) 的半径。因此, 铵盐的性质也类似于碱金属的盐类, 而且往往与钾盐、铷盐同晶, 并有相似的颜色、溶解度、晶型等。在化合物的分类中, 常把铵盐和碱金属盐列在一起。

由于氨是一个弱碱, 所以铵盐在水溶液中都有一定程度的水解, 若是由强酸组成的铵盐其水溶液呈酸性, 例如

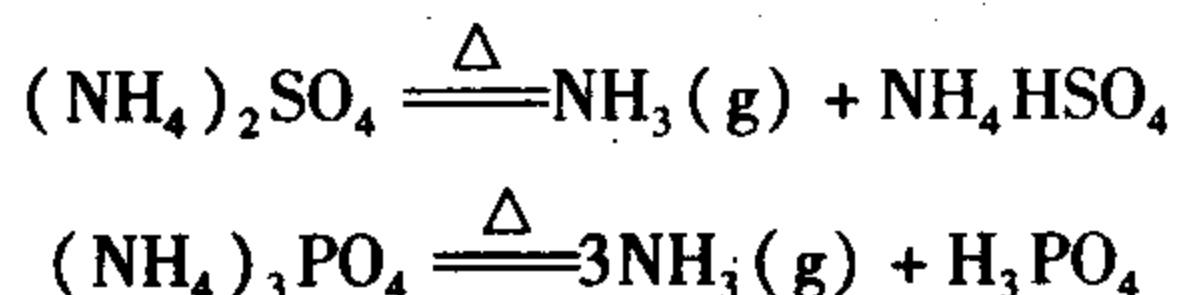


因此, 在任何铵盐溶液中加入强碱并加热, 就会释放氨。实际应用中常利用这一方法检验铵盐。

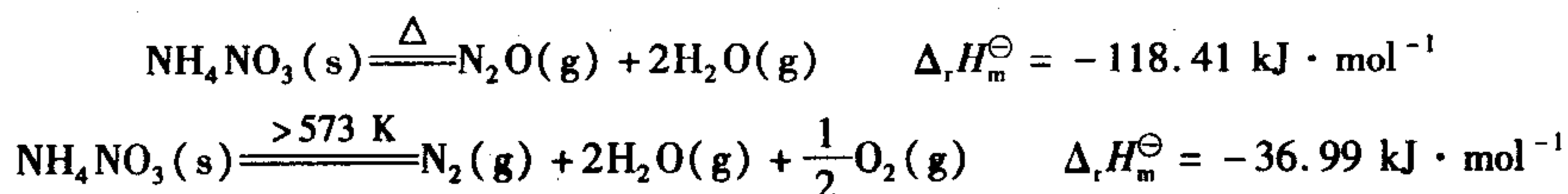
铵盐的热稳定性差, 固态铵盐受热易分解, 一般分解为氨和相应的酸。



如果酸是不挥发性的, 则只有氨挥发逸出, 而酸或酸式盐则残留容器中。



如果相应的酸有氧化性, 则分解出来的  $\text{NH}_3$  会立即被氧化。



由于这些反应产生大量热, 分解产物是气体, 所以, 它们受热往往会发生爆炸。

铵盐中的碳酸氢铵、硫酸铵、氯化铵、硝酸铵都是优良肥料, 硝酸铵又可用来制造炸药。氯化铵用于染料工业、原电池以及焊接金属时除去表面的氧化物。

### (三) 氮的氧化物、含氧酸及其盐

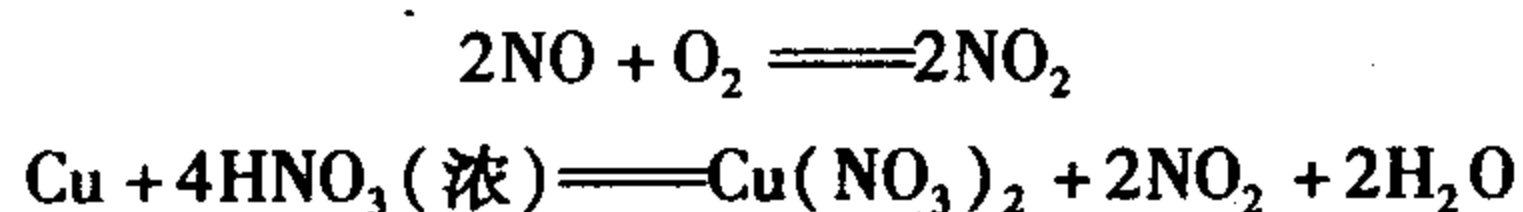
1. 氮的氧化物 氮和氧可形成氧化数从 +1 ~ +5 的一系列氧化物, 如  $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{N}_2\text{O}_5$ 。其中以  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  较为重要。

$\text{NO}$  可通过下列反应制得:

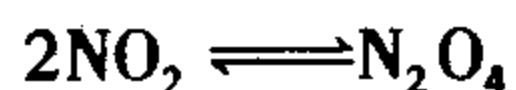


$\text{NO}$  是一种无色气体, 熔点 109.4 K, 沸点 121.2 K, 不助燃, 结构上不饱和, 可作配合剂。

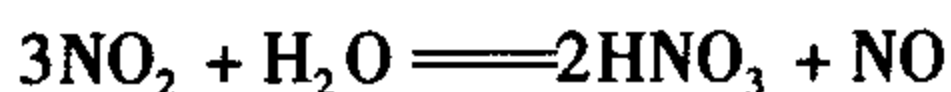
$\text{NO}_2$  可通过下列反应来制得:



$\text{NO}_2$  是一种红棕色气体, 熔点 181 K, 沸点 294.3 K (分解), 易压缩成无色液体, 低温聚合成  $\text{N}_2\text{O}_4$ 。



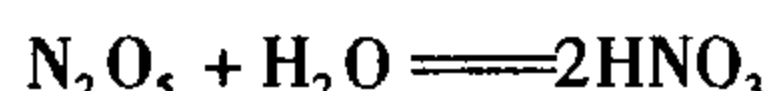
$\text{NO}_2$  溶于水得到硝酸。



$\text{N}_2\text{O}$  是无色气体, 有甜味, 熔点 170.6 K, 沸点 184.5 K, 溶于水但不与水作用, 能助

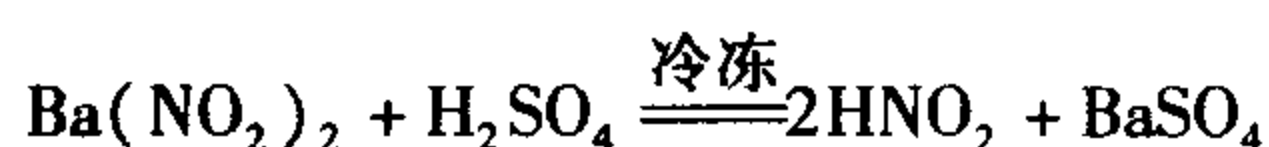
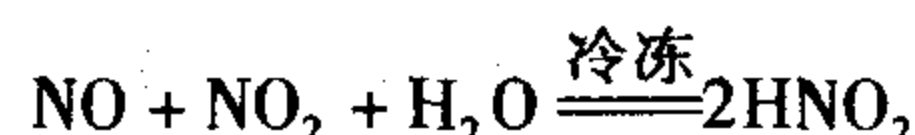
燃,是氧化剂,曾作为牙科麻醉剂。

$\text{N}_2\text{O}_5$  是白色固体,熔点 303 K(分解),易潮解,挥发时分解为  $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_2$ ,极不稳定,是一种强氧化剂,易发生爆炸分解,溶于水生成硝酸。



## 2. 氮的含氧酸及其盐

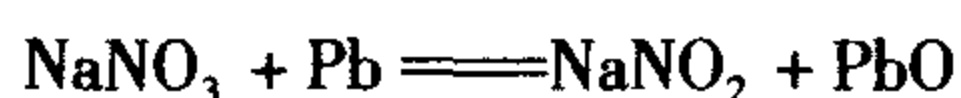
(1) 亚硝酸及其盐 亚硝酸很不稳定,仅存在于冷的稀溶液中。它的制备通常是将等物质的量的  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  混合物溶解在冰水中或向亚硝酸盐的冷溶液中加入酸而制得。



亚硝酸是一种弱酸,比醋酸略强,  $K_a = 5 \times 10^{-4}$  (291 K),在室温下放置易发生歧化反应。



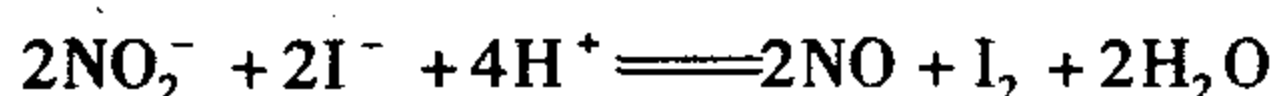
大多数亚硝酸盐是稳定的,特别是碱金属、碱土金属的亚硝酸盐稳定性更高。因此,可以在高温下用适当的还原剂还原硝酸盐来制备亚硝酸盐,例如



亚硝酸钠大量用于燃料工业和有机合成工业中。

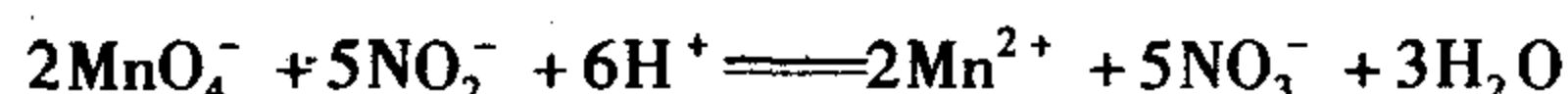
亚硝酸盐除浅黄色的  $\text{AgNO}_2$  微溶于水外,其他亚硝酸盐都易溶于水。亚硝酸盐一般有毒,并且是致癌物质。

在亚硝酸和亚硝酸盐中,氮原子的氧化态处于中间氧化态(+3),因此,它既有氧化性又有还原性。从氮的电极电位看出,  $\text{NO}_2^-$  在碱性溶液中以还原性为主,空气中的氧气就能把它氧化为  $\text{NO}_3^-$ 。在酸性溶液中则以氧化性为主,用不同的还原剂可把  $\text{NO}_2^-$  还原为  $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NH}_3$  或  $\text{NH}_4^+$ ,但常见的产物是  $\text{NO}$ 。例如,在酸性溶液中,将  $\text{I}^-$  氧化为  $\text{I}_2$ :



该反应能定量进行,用于测定亚硝酸盐的含量。

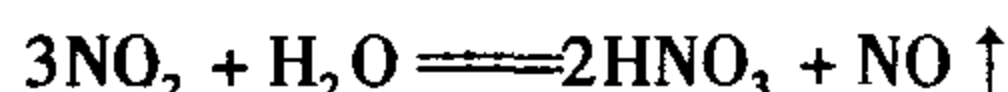
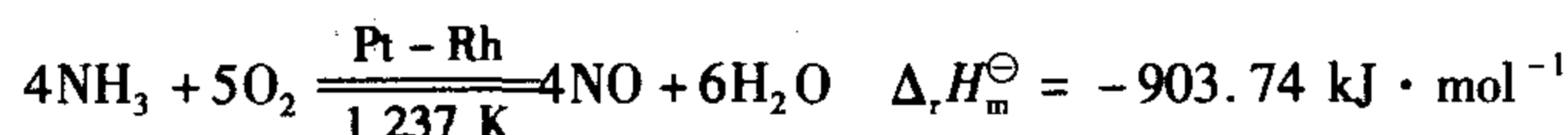
$\text{NO}_2^-$  遇到强还原剂被氧化成  $\text{NO}_3^-$ ,例如



$\text{NO}_2^-$  中的 N 和 O 原子上都有孤对电子,因此,  $\text{NO}_2^-$  是一个很好的配体,它能分别以 N 或 O 作配位原子与金属离子形成配合物。如  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$ ,该配离子与  $\text{K}^+$  结合生成  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  黄色沉淀,用于鉴定  $\text{K}^+$ 。

## (2) 硝酸及其盐

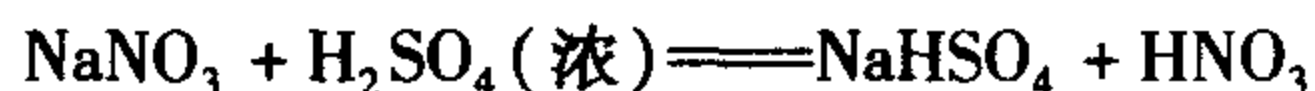
① 硝酸 硝酸是工业上重要的无机酸之一。工业上制硝酸的方法是氨的催化氧化法。将氨和过量空气的混合物通过装有铂(90%)铑(10%)合金网的催化剂,氨在高温下被氧化为  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}$  与  $\text{O}_2$  进一步反应生成  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  被水吸收得到硝酸。



此法所制得的硝酸溶液约含质量分数 50%  $\text{HNO}_3$ ,可在稀  $\text{HNO}_3$  中加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作吸水

剂,然后蒸馏,可进一步浓缩到质量分数 98%  $\text{HNO}_3$ 。若用尽可能高浓度的  $\text{HNO}_3$  作起始原料,加浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  重复蒸馏,可得到纯硝酸。

实验室里常用硝酸盐与浓硫酸反应制备少量硝酸。



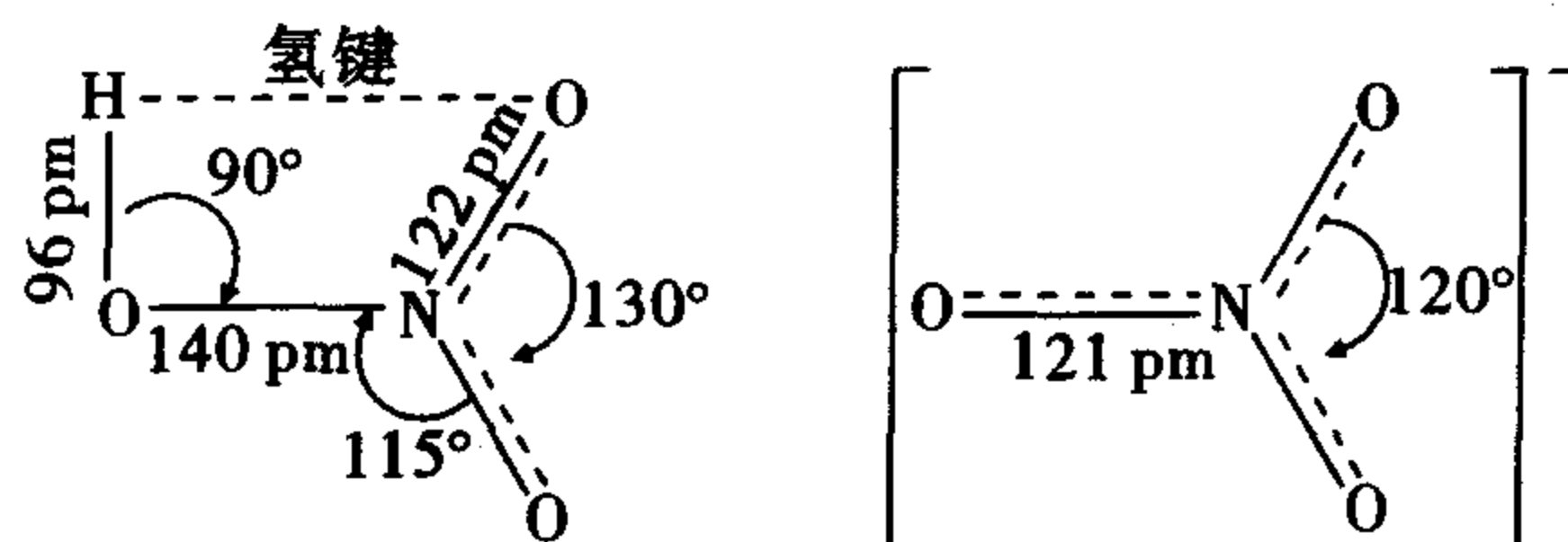
利用硝酸的挥发性,可将其从混合物中蒸馏出来。

值得注意的是,制备硝酸需使反应停留在第一步,而第二步反应的温度在 773 K 左右,在这一温度下硝酸会分解,降低产率。

纯硝酸是无色透明油状液体,沸点为 356 K,231 K 以下凝结成无色晶体。常用的浓  $\text{HNO}_3$  因溶解了过多  $\text{NO}_2$  而显棕黄色,叫发烟硝酸。

硝酸可以任何比例与水混合。市售浓硝酸是恒沸溶液,所含  $\text{HNO}_3$  的质量分数为 68% ~ 70%,沸点为 394.8 K,密度为  $1.42 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,物质的量浓度约为  $16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

硝酸分子和硝酸根离子的结构如图 12-9 所示。



(a) 硝酸分子的结构 (b) 硝酸根离子的结构

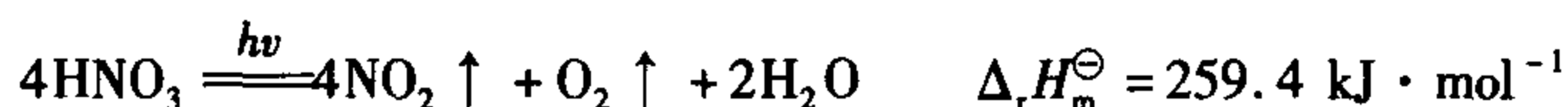
图 12-9 硝酸分子和硝酸根离子的结构

硝酸分子为平面结构,氮原子以  $\text{sp}^2$  杂化轨道分别与 3 个氧原子形成 3 个  $\sigma$  键,氮原子的另一个轨道上的孤电子对与 2 个非羟基氧原子的另一个 2p 轨道上未成对的电子形成三中心四电子大  $\pi$  键,表示为  $\Pi_3^4$ 。

在硝酸根离子中,氮原子仍是采取  $\text{sp}^2$  杂化轨道与 3 个氧原子形成 3 个  $\sigma$  键,氮原子另一个 p 轨道上的孤电子对、3 个氧原子 p 轨道中的成单电子以及决定硝酸根离子电荷的那一个电子,共同组成一个四中心六电子大  $\pi$  键,即  $\Pi_4^6$ 。

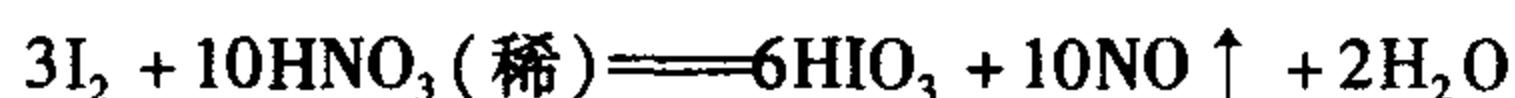
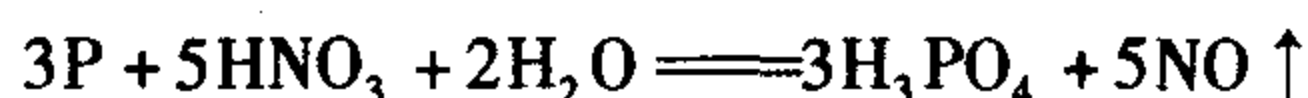
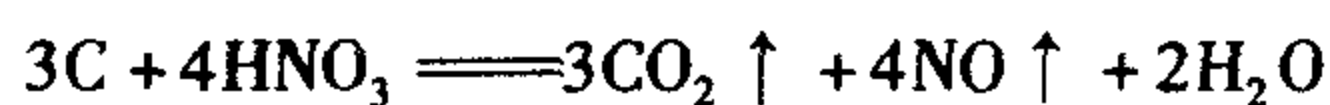
硝酸具有不稳定性、强氧化性、硝化作用三大化学特性。

浓硝酸受热或见光即分解,使溶液呈黄色。



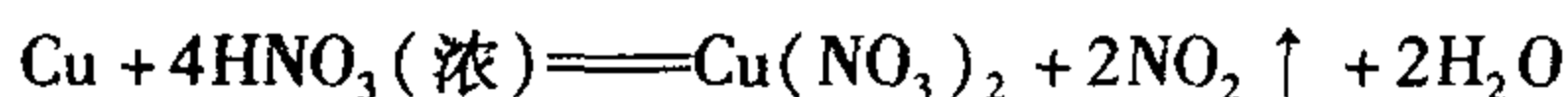
因此,硝酸一般应贮存在棕色瓶中,置于阴凉处。

硝酸分子中的氮具有最高氧化态,它是一种强氧化剂。除氯、氧外,许多非金属都易被氧化而变为相应的氧化物或含氧酸,例如



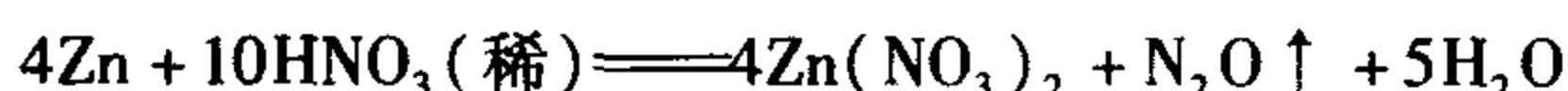
除金、铂、铋、铊、钨、钽、铌、钼等金属外,硝酸几乎可氧化所有金属,一些偏酸性的金

属如锡、锑、砷、钼、钨等与硝酸反应生成氧化物,其余金属与硝酸反应生成硝酸盐。例如

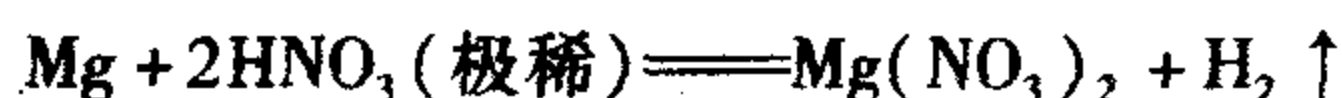


铁、铝、铬等金属能溶于稀硝酸,而不溶于浓硝酸。这是由于这些金属表面被浓硝酸氧化生成一层十分致密的氧化物,阻止了内部金属与硝酸的进一步作用。这类金属经浓硝酸处理后变成所谓的“钝态”,就不再与硝酸作用,甚至不再与稀硝酸作用。因此,一般用铝制槽车来装运浓硝酸。但是,热的浓硝酸仍能与之反应。

当很稀的硝酸与活泼金属反应时,产物可以是  $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{NH}_4^+$ , 例如

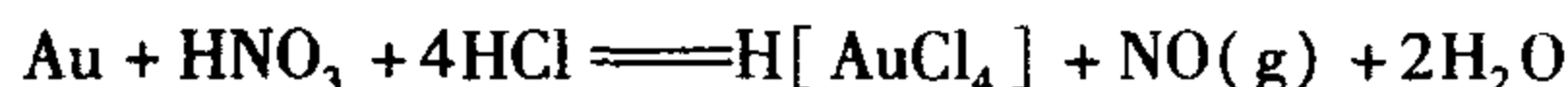


极稀的硝酸氧化性极弱,以至不如  $\text{H}^+$  的氧化性,与活泼金属反应时,反应产物是  $\text{H}_2$ 。例如,镁和极稀的硝酸反应为



可见,随硝酸的浓度不同,其氧化性以及相应的还原产物也不同。一般地,浓硝酸( $12 \sim 16 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )与金属反应,无论金属活泼与否,它被还原的产物主要是  $\text{NO}_2$ 。稀硝酸( $6 \sim 8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )与不活泼金属反应,主要产物是  $\text{NO}$ 。很稀的硝酸(约  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )与活泼金属反应,主要产物可能是  $\text{N}_2\text{O}$  或  $\text{NH}_4^+$ 。极稀的硝酸(1% ~ 2%)与极活泼的金属作用,会放出  $\text{H}_2$ 。

浓硝酸与浓盐酸的混合液(体积比为 1:3)称为王水,它是一种比硝酸更强的氧化剂,能够溶解不与硝酸作用的金属。例如

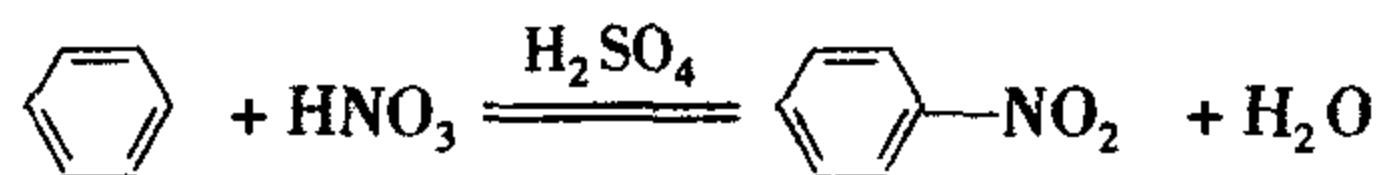


金、铂能溶于王水,是由于王水中不仅含有  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NOCl}$  等强氧化剂,例如



同时还有高浓度的氯离子可与金属离子形成稳定的配离子,如  $[\text{AuCl}_4]^-$  或  $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ , 降低了溶液中金属离子的浓度,从而提高了金属的还原性,有利于反应向金属溶解的方向进行。

硝酸的硝化作用是硝酸以硝基( $-\text{NO}_2$ )取代有机化合物分子中的一个或几个氢原子的作用。例如



硝化过程中有水生成,因此,浓硫酸可以促进硝化作用的进行。

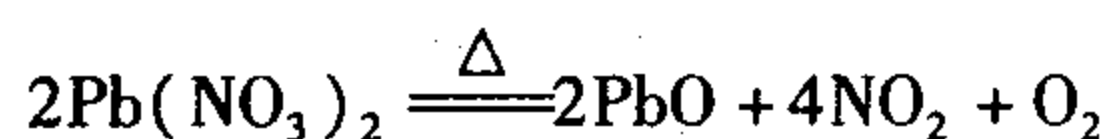
利用硝酸的硝化作用可以制造许多含氮染料、塑料、药物,还可制造含氮炸药,如硝化甘油、硝基甲苯(TNT)、三硝基苯酚等,它们都是应用广泛的烈性炸药。

②硝酸盐 几乎所有的硝酸盐都是无色、易溶于水的晶体,它的水溶液不显氧化性。硝酸盐的重要性质就是它的热稳定性,主要表现在  $\text{NO}_3^-$  的不稳定性和氧化性上,它们的分解情况比较复杂,一般可分为以下几种情况:

电势序中位于镁前面的金属硝酸盐,分解生成亚硝酸盐和氧气,例如



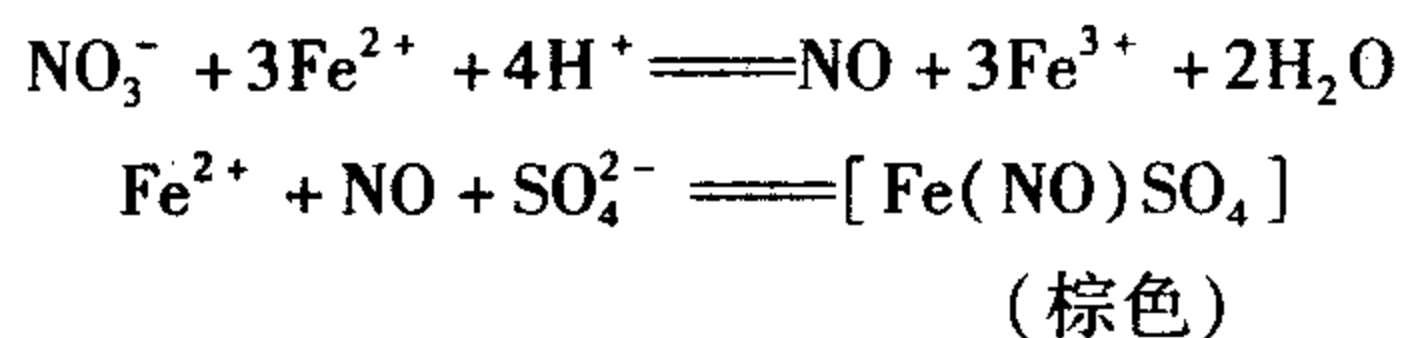
电势序中位于镁和铜之间的金属硝酸盐,分解生成相应的金属氧化物、二氧化氮和氧气,例如



电势序中位于铜以后的金属硝酸盐,分解生成金属、二氧化氮和氧气,例如



无论是硝酸还是硝酸盐中都含有硝酸根离子,常用的鉴定  $\text{NO}_3^-$  的方法是:在试剂中加入  $\text{FeSO}_4$  溶液,小心加入浓硫酸,若在浓硫酸与试液界面上出现“棕色环”,则证明有  $\text{NO}_3^-$  存在。反应式为

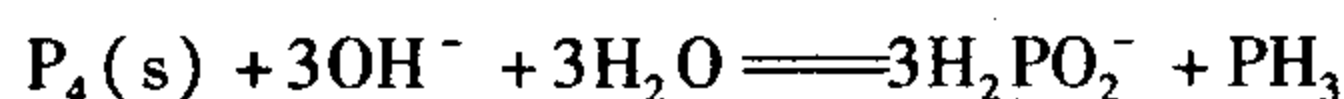
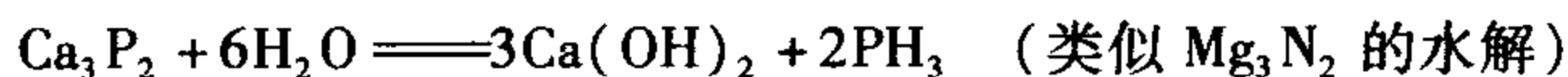


$\text{NO}_2^-$  有干扰,可加入固体氨基磺酸将它除去; $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$  也能干扰此反应,可用  $\text{AgAc}$  将其除去。

### 三、磷的重要化合物

#### (一) 磷的氢化物

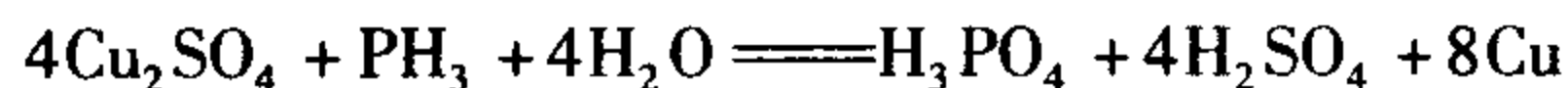
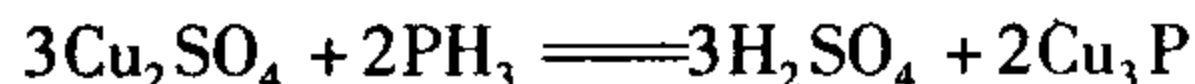
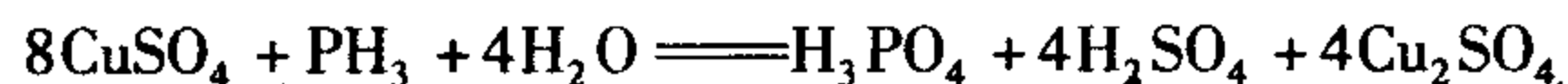
磷和氢可组成一系列氢化物,如  $\text{PH}_3$ 、 $\text{P}_2\text{H}_4$ 、 $\text{P}_{12}\text{H}_{16}$  等,其中重要的是  $\text{PH}_3$ ,称为膦。它可以用下列方法制得:



磷化氢常温下是一种无色有大蒜臭味的气体,有剧毒。在 183.28 K 凝结为液体,在 139.25 K 凝结为固体。在水中的溶解度比氨小得多。

$\text{PH}_3$  分子同  $\text{NH}_3$  相似,呈三角锥形结构,P—H 键长为 142 pm,  $\angle \text{HPH} = 93^\circ$ ,可见  $\text{PH}_3$  是个极性分子( $\mu = 0.55 \text{ D}$ ),但是它的极性比  $\text{NH}_3$  分子要弱得多。

$\text{PH}_3$  中 P 的氧化数为 -3,它是一个强还原剂,能使某些金属离子还原成金属,例如



在一定温度(423 K)下, $\text{PH}_3$  能同氧燃烧生成  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 。



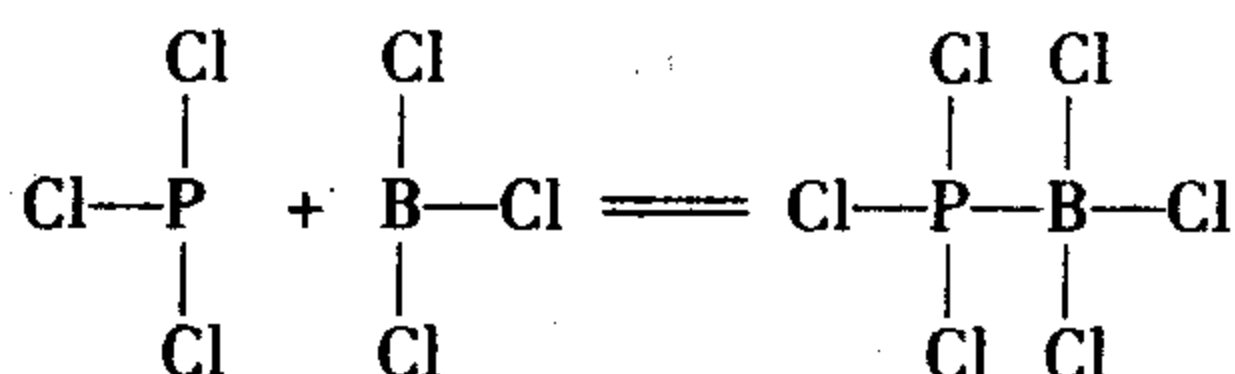
制得的磷化氢在空气中能自燃,是因为在这个气体中常常含有更活泼易自燃的联膦  $\text{P}_2\text{H}_4$ ,它是联氨的类似物。

#### (二) 磷的卤化物

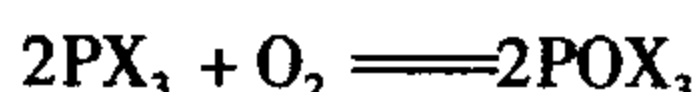
磷的卤化物有两种类型: $\text{PX}_3$  和  $\text{PX}_5$ 。除  $\text{PI}_5$  不易生成以外,其他的都可通过白磷、红磷与单质卤素的反应而制得。制备  $\text{PX}_3$  的最好方法是在磷过量的条件下与卤素单质直接化合。制备  $\text{PX}_5$  常以适当过量的卤素与磷化合。

1. 三卤化磷 三卤化磷分子中,磷原子采取  $\text{sp}^3$  杂化,分子呈三角锥形,磷原子上还

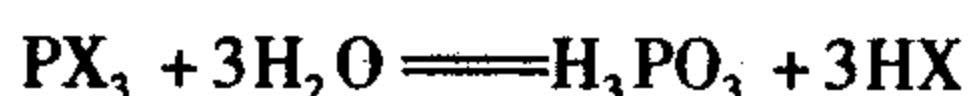
有一对孤电子对,因此,  $PX_3$  可以作为配体形成配合物,例如



在较高温度或有催化剂存在下,  $PX_3$  能与氧、硫反应。



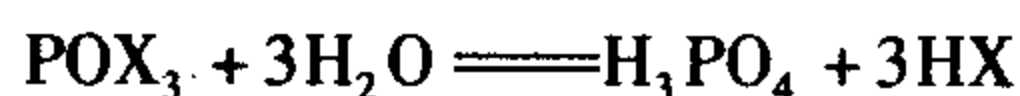
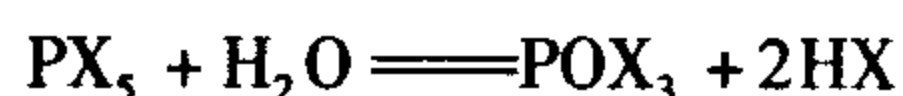
$PX_3$  水解生成亚磷酸和氢卤酸,水解倾向于按  $PF_3 \rightarrow PI_3$  顺序逐渐增强。



2. 五卤化磷 五卤化磷分子中磷原子采取  $sp^3 d^2$  杂化,在蒸气状态下分子呈三角双锥形,磷原子位于锥体的中央。

$PX_5$  的热稳定性从  $PF_5 \rightarrow PBr_5$  依次减弱。

$PX_5$  和限量的水反应,部分水解生成三卤氧磷(卤化磷酰)和氢卤酸;在过量水中完全水解生成磷酸和氢卤酸。



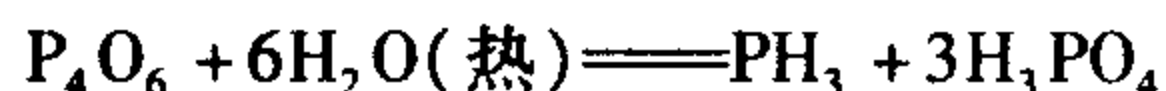
三卤氧磷是许多金属卤化物的非水溶剂,它们能和许多金属卤化物形成配合物,  $POCl_3$  在工业上用于合成磷酸酯类(如杀虫剂)。

### (三) 磷的含氧化合物

1. 磷的氧化物 磷的燃烧产物是  $P_4O_{10}$ ,常习惯称之为五氧化二磷( $P_2O_5$ )。如果氧不足则生成  $P_4O_6$ ,常称为三氧化二磷( $P_2O_3$ )。五氧化二磷是磷酸的酸酐,三氧化二磷是亚磷酸的酸酐。

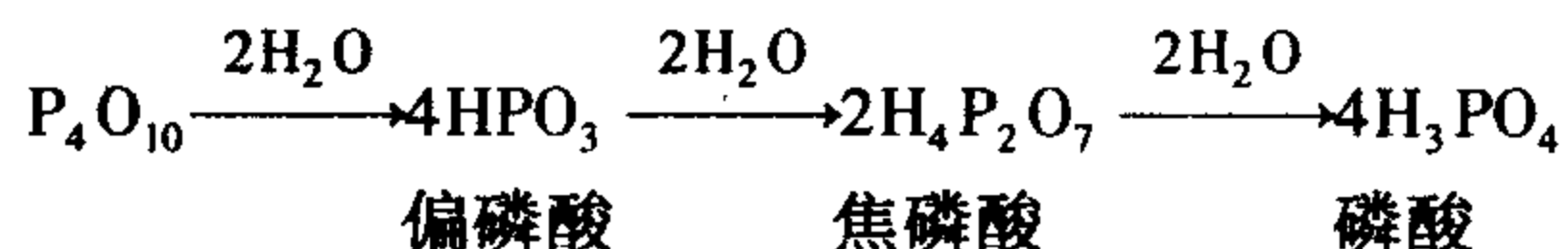
$P_4O_6$  是白色蜡状固体,熔点为 296.8 K,沸点(在  $N_2$  气氛中)为 446.8 K,具有很强的毒性。 $P_4O_{10}$  是白色粉末状固体,熔点为 693 K,在 573 K 时升华,有很强的吸水性,在空气中很快潮解,它是最强的一种干燥剂。另外,  $P_4O_{10}$  还可以从许多化合物中夺取化合态的水。

$P_4O_6$  与冷、热水反应,得到不同产物。



第二个反应表明  $P_4O_6$  在热水中不稳定,易发生歧化反应。

$P_4O_{10}$  与水的反应很剧烈,并放出大量热。但反应产物常常随着水的数量多少,依次为下列各种 P(V) 的含氧酸:

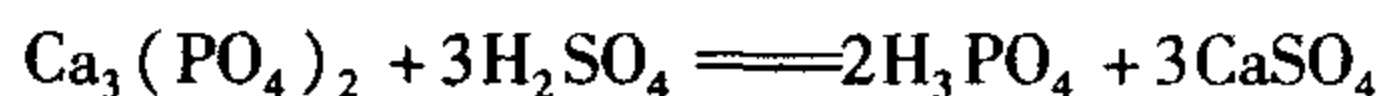


当  $P_4O_{10}$  与  $H_2O$  的物质的量之比超过 1:6,特别是有硝酸作催化剂时,可完全转化为正磷酸。

$P_4O_{10}$  可用来生产生物玻璃,即一种填有  $P_4O_{10}$  的苏打石灰玻璃。若把它移到体内,钙离子和磷酸根离子在玻璃和骨头间隙中溶出,并在此区域导长出新生骨头,玻璃就固定在骨头上了。

2. 磷的含氧酸及其盐 磷能生成多种氧化数的含氧酸,如次磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_2$ )、偏亚磷酸( $\text{HPO}_2$ )、焦亚磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_5$ )、正亚磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_3$ )、连二磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ )、偏磷酸( $\text{HPO}_3$ )、焦磷酸( $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、正磷酸( $\text{H}_3\text{PO}_4$ )。以下介绍几种重要的含氧酸及其盐。

(1) 磷酸及其盐 工业上制取磷酸通常用质量分数为 76% 左右的硫酸与磷灰石反应。



但这种方法制得的磷酸纯度不高,仅用来生成磷肥。要制备纯磷酸需用磷酸酐与水作用。

纯磷酸为无色晶体,熔点为 315 K,由于加热时逐渐脱水,因此,它没有固定沸点。磷酸能与水以任意比例混合,常用的磷酸为黏稠的浓溶液,浓度约为  $14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,密度为  $1.6 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  分子的结构如图 12-10 所示。P 原子采取  $\text{sp}^3$  杂化,3 个杂化轨道与氧原子之间形成 3 个  $\sigma$  键,另一个磷氧键是由 1 个从磷到氧的  $\sigma$  配键和 2 个由氧到磷的  $\text{d} \leftarrow \text{p}\pi$  配键组成的,键能和键长近似于双键,通常在结构式中表示成双键或配键的形式。分子由一个磷氧四面体构成,同时,磷氧四面体还是一切 P(V) 含氧酸及其盐的基本结构单元。

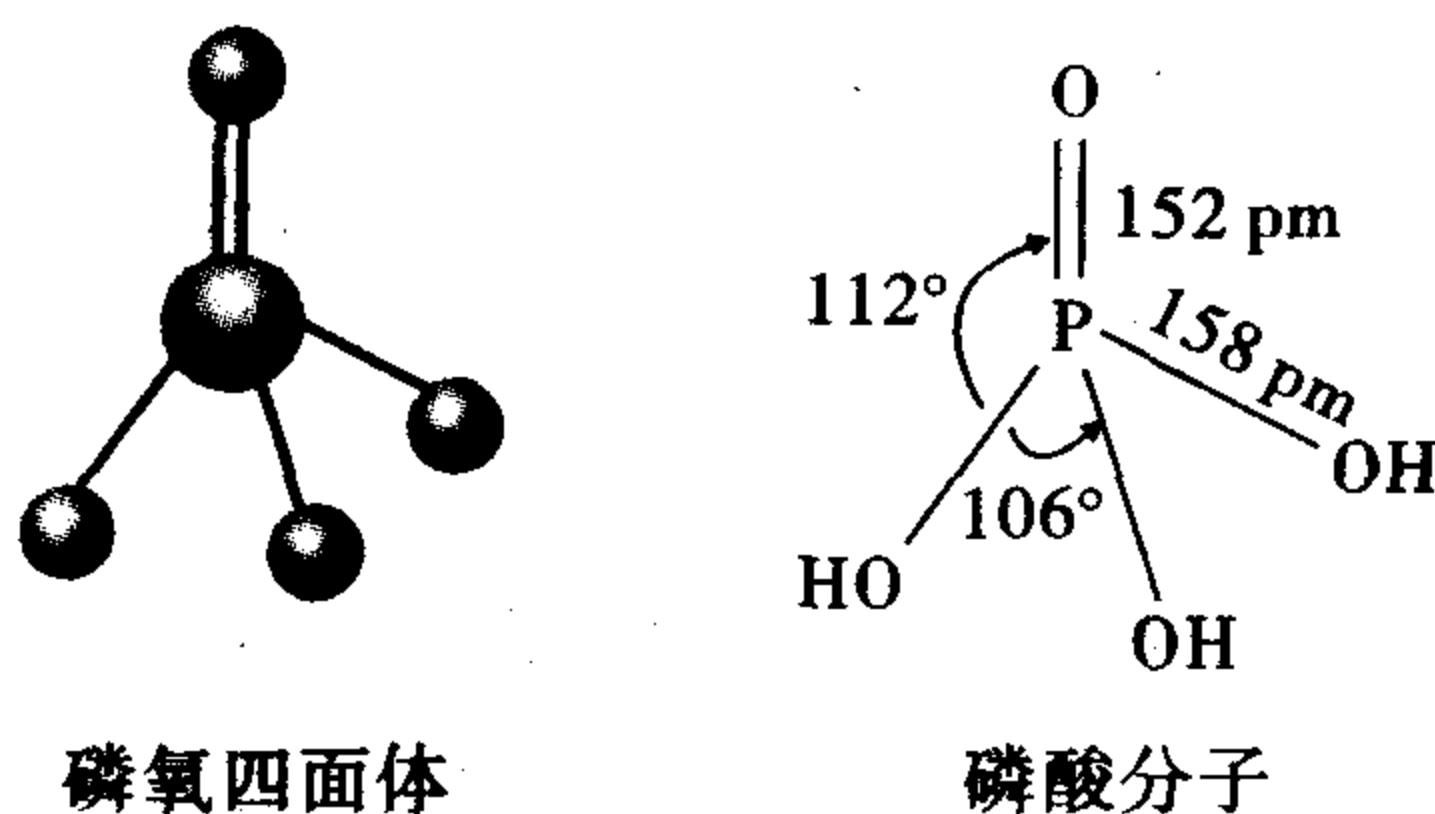


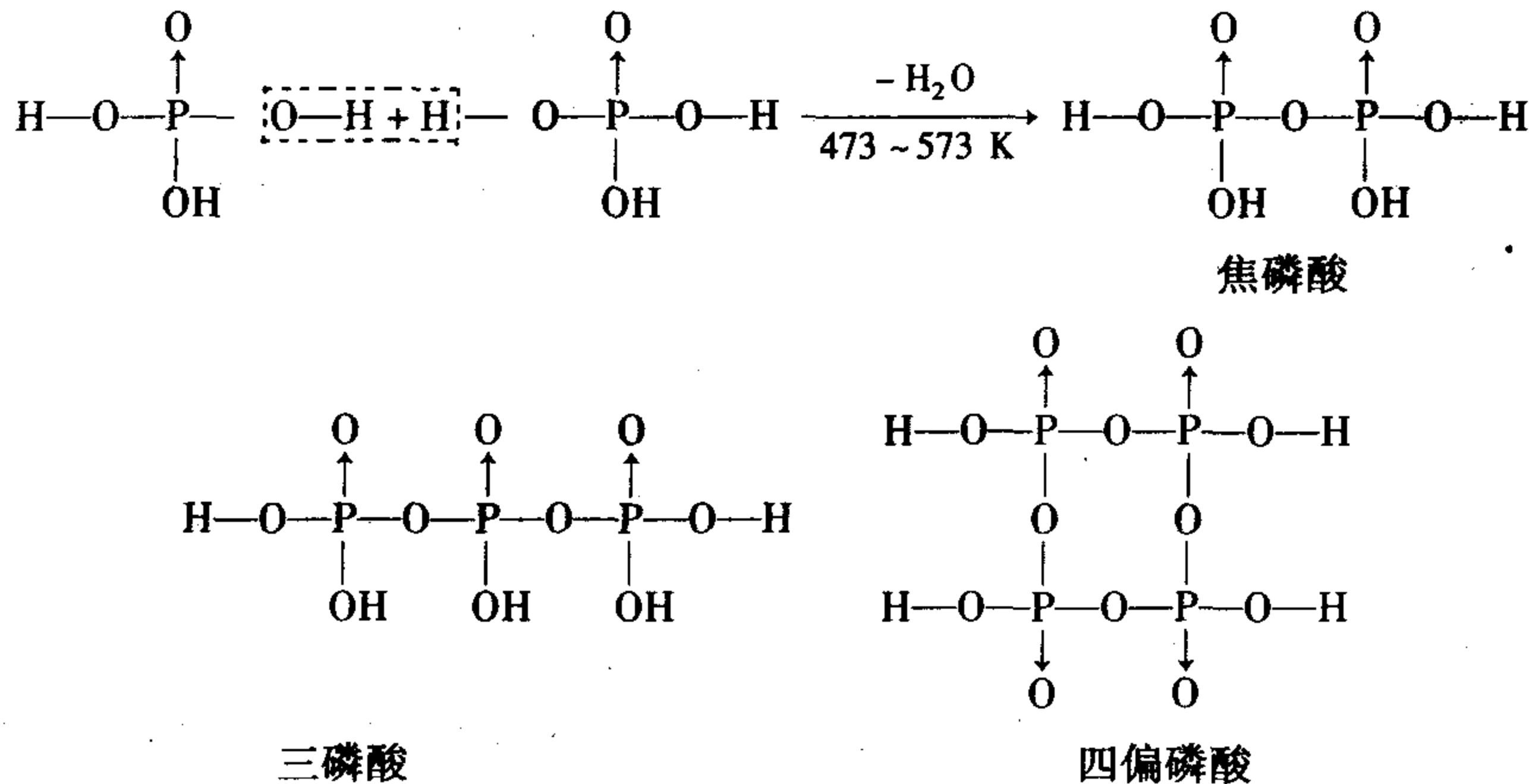
图 12-10 正磷酸分子的结构

磷酸分子中含有 3 个羟基,都可解离出  $\text{H}^+$ ,因此,它是一个三元酸,逐级电离常数为

$$K_1^\ominus = 7.6 \times 10^{-3}, \quad K_2^\ominus = 6.3 \times 10^{-8}, \quad K_3^\ominus = 4.4 \times 10^{-13}$$

可见它是一个中强酸。

磷酸经强热就发生脱水作用,生成焦磷酸、三磷酸或偏磷酸。



由以上反应可知,磷酸分子间通过脱去水分子而相互连结成多磷酸,可形成链状和环状两种结构。由  $n$  个单酸分子经过脱水由氧连接起来成为多酸的过程,叫做缩合作用。

在生物体内,磷酸和多磷酸主要以磷酸酯的形式存在并起着重要作用。如腺苷三磷酸(ATP)是一个三磷酸的单酯,是重要的能量载体,当体内的生化反应或生理活动需要能量时,ATP 就会在酶催化下水解转化为腺苷二磷酸(ADP),并放出能量。

磷酸盐可分为简单磷酸盐和复杂磷酸盐。

简单磷酸盐即正磷酸盐,包括磷酸一氢盐、磷酸二氢盐和正盐三种。所有的磷酸二氢盐都溶于水,而磷酸一氢盐和磷酸正盐除钠、钾和铵盐外,一般都难溶于水。

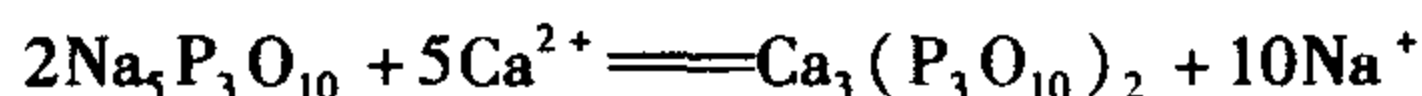
正磷酸盐在水中都易水解,如  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  和  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  的水溶液呈碱性,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  的水溶液呈酸性( $\text{pH} = 4 \sim 5$ , 电离作用大于水解作用)。实验室里利用磷酸和它的盐配制各种缓冲溶液。

磷酸根离子具有强的配位能力,能与许多金属离子形成可溶性配合物,如  $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]$  和  $\text{H}[\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2]$ , 利用这种性质,在分析化学上常用来掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ 。

磷酸正盐比较稳定,一般受热不易分解。磷酸一氢盐和磷酸二氢盐受热脱水生成焦磷酸盐或偏磷酸盐。

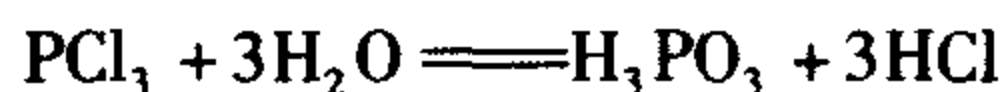
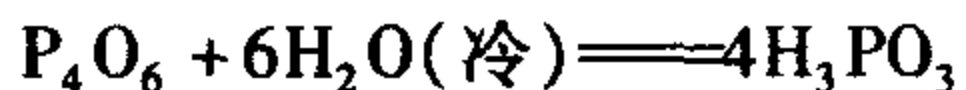
正磷酸及其盐的水溶液中都存在  $\text{PO}_4^{3-}$ , 常用下列方法鉴定它的存在:在试液中加入  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{HNO}_3$  和过量的钼酸铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4]$  溶液,加热,若有黄色沉淀(磷钼酸铵)生成,表明有  $\text{PO}_4^{3-}$  存在。

复杂磷酸盐包括直链多磷酸盐、支链状超磷酸盐和环状聚偏磷酸盐玻璃体(玻璃体是指它不具备晶体结构)。它们分子中的基本结构单元也是磷氧四面体,配位能力更强,如焦磷酸根离子、三聚磷酸根离子能与水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  配位,生成可溶性的配合物,使水软化。反应式为



在水中含质量比为  $1:10^6$  的聚偏磷酸盐玻璃体还可以阻止锅炉水垢的结晶生长,从而防止了水垢的沉积。

(2) 亚磷酸、次磷酸及其盐 亚磷酸可通过  $\text{P}_4\text{O}_6$  与水反应或卤化磷的水解而制得。



亚磷酸的分子结构如图 12-11 所示。

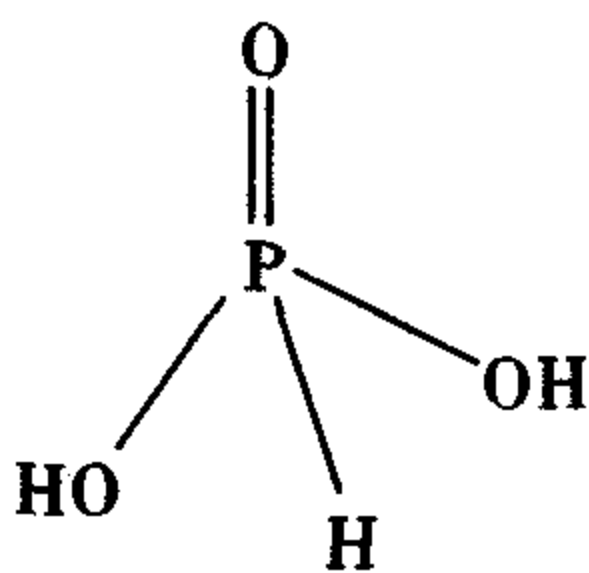
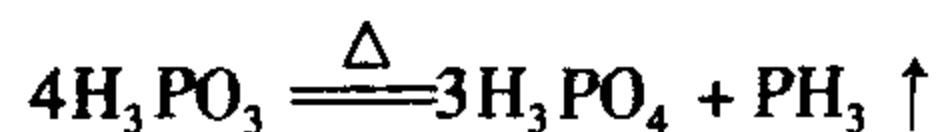


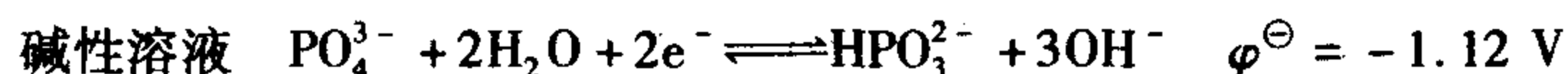
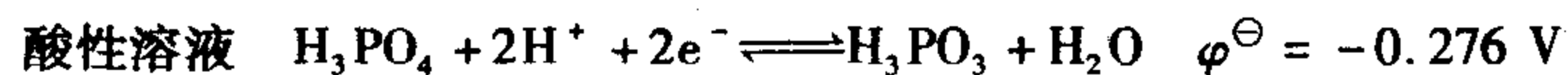
图 12-11 亚磷酸的分子结构

亚磷酸是二元中强酸,电离常数  $K_1 = 1.0 \times 10^{-2}$ ,  $K_2 = 1.0 \times 10^{-7}$ 。

纯的亚磷酸或浓的亚磷酸溶液强热时会发生歧化反应。



亚磷酸和亚磷酸盐在水溶液中都是强还原剂,标准电极电势为



亚磷酸容易将银离子还原成单质银,能将热浓硫酸还原成二氧化硫,但在常温下反应较慢。

纯净的次磷酸是一种无色晶体,熔点为 299.5 K,易潮解。它是中等强度的一元酸,  $K_a = 1.0 \times 10^{-2}$ 。分子结构如图 12-12 所示。

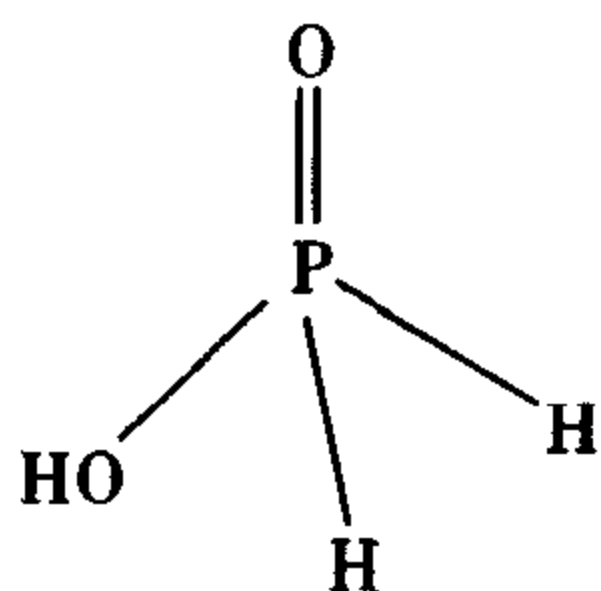


图 12-12 次磷酸的分子结构

加热次磷酸及其盐也易发生歧化反应。



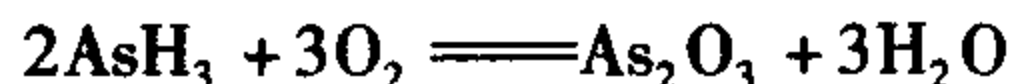
次磷酸及其盐都是强还原剂,还原性比亚磷酸还要强。

#### 四、砷、铋的重要化合物

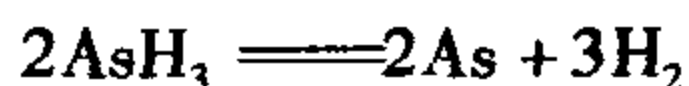
##### (一) 砷和铋的氢化物

砷和铋的氢化物组成相似,分别为  $\text{AsH}_3$  (胂)、 $\text{BiH}_3$ , 分子结构同  $\text{NH}_3$  类似。它们都是无色有恶臭和剧毒的气体,在水中溶解度很小。

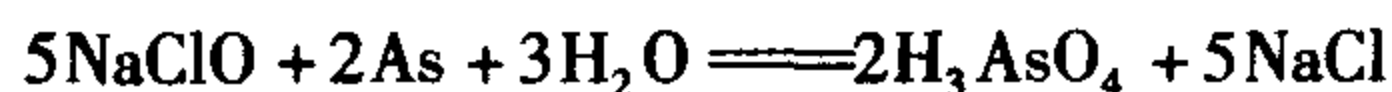
它们极不稳定,室温下胂会在空气中自燃。



在缺氧条件下胂受热分解为单质。

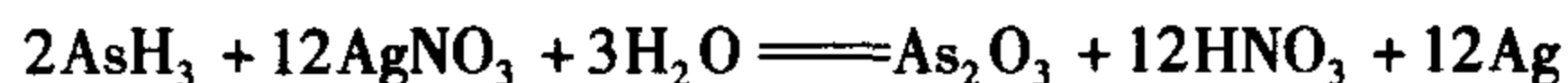


在医学上,“马氏试砷法”鉴定砷的存在就是利用这一反应。检验方法:把锌、盐酸和试样混在一起,将生成的气体导入热玻璃管,若试样中有砷的化合物存在,则因生成的胂在加热部位分解,砷聚集在冷却部位形成亮黑色的“砷镜”(As 检出限量为 0.007 mg)。“砷镜”能溶于次氯酸盐溶液中



用同样的方法处理铋的化合物,也可得到类似的亮棕色的“铋镜”。

砷和铋的氢化物都有还原性,不仅能将高锰酸钾等强氧化剂还原,还能把重金属盐还原析出金属单质。例如



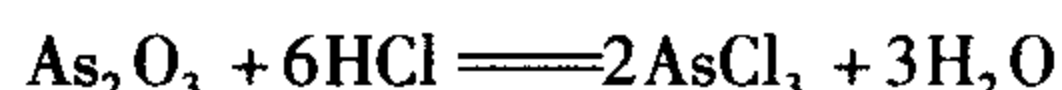
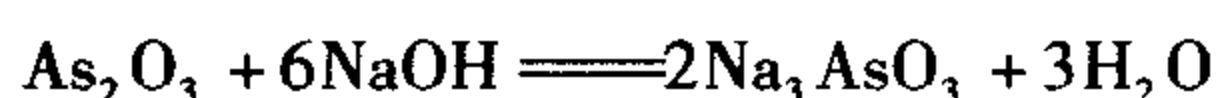
该反应是检验砷的另一种方法,叫“古氏试砷法”(As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>检出限量为0.005 mg)。中国药典采用古氏法测定药品中的含砷量:先将药品中所含的砷转化为具有挥发性的砷化氢,砷化氢遇溴化汞试纸产生黄色至棕色的砷斑,再与同条件下一定量的标准砷溶液所产生的砷斑比较,可判定砷盐的含量。

## (二) 砷和铋的含氧化合物

砷和铋都有氧化值为+3、+5的氧化物及其水合物。

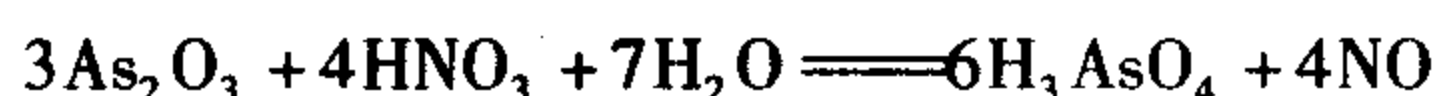
氧化值为+3的砷和铋的氧化物是As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。三氧化二砷俗称砒霜,白色粉末状固体,有剧毒,致死量为0.1 g。一旦中毒,可服用新制的Fe(OH)<sub>2</sub>悬浮液解毒。

三氧化二砷是两性偏酸性氧化物,既可与酸反应,又易与碱反应,例如



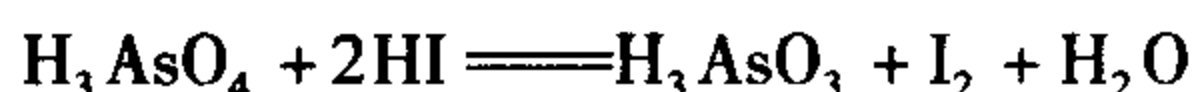
三氧化二铋是碱性氧化物,只溶于酸,所以溶液中只存在Bi<sup>3+</sup>或水解产物BiO<sup>+</sup>。

浓硝酸氧化单质砷或三氧化物可制得H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>或As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O。

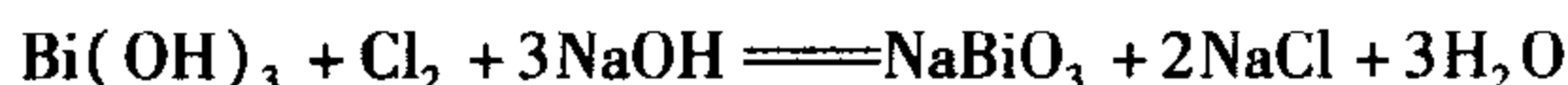


但硝酸只能把Bi氧化成Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>,纯净的Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>尚未制得,但已经制得了氧化数为+5的Bi的含氧酸盐,如铋酸钠(NaBiO<sub>3</sub>)。

砷和铋的含氧化合物的一个重要性质就是它们的氧化还原性,例如,在酸性介质中,As(V)能把I<sup>-</sup>氧化成I<sub>2</sub>。



但在碱性介质中,I<sub>2</sub>能把亚砷酸根离子氧化成砷酸。可见,介质酸碱性的改变引起了反应方向的改变,这一现象可以用介质酸碱度对电极电位的影响来解释。再如,在碱性介质中,强氧化剂Cl<sub>2</sub>可以把Bi(III)氧化成铋酸盐。



用酸处理NaBiO<sub>3</sub>则得到红棕色Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,它极不稳定,很快分解为Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和O<sub>2</sub>。

在酸性介质中,Bi(V)能把Mn<sup>2+</sup>氧化成MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>。



## 五、常见化合物的药物作用

氮和磷是构成生命的基础元素,在生命过程中发挥着重要作用。它们以及氮族元素的一些化合物都有一定的生物效应和药物效应。

1. 稀氨水和亚硝酸钠 药用稀氨水质量浓度为95.0~105.0 g·L<sup>-1</sup>,为刺激性药物,也是消毒防腐药,对皮肤和黏膜有刺激作用。昏倒时可吸入氨气作为反射性中枢兴奋药。外用于手术前消毒,也可用于某些昆虫叮咬或化学试剂(如氢氟酸)造成的皮肤沾染伤。1%的亚硝酸钠注射液静脉注射用于氰化物解毒。

2. 磷酸盐类 磷酸二氢钠(NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)是调节水、盐、电解质及酸碱平衡药。用于低磷血症的预防和治疗,是尿路感染的辅助用药,还可用于含钙肾结石的预防及高钙血症的治疗。磷酸氢钙片属钙补充剂,用于钙缺乏症。环磷酸酰胺类物质,具有缩小肿瘤、改善食欲、增强体质等效用,近年来又发现它对风湿性关节炎、周身性红斑狼疮等有效,并作为

器官移植的免疫抑制剂。

3. 三氧化二砷 三氧化二砷俗称砒霜,是剧毒药。外用于慢性皮炎、牛皮癣等,也用于慢性骨髓性白血病,多配成亚砷酸钾溶液口服。

4. 次硝酸铋( $\text{BiONO}_3$ )和次水杨酸铋( $\text{BiO} \cdot \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3$ ) 次硝酸铋为白色粉末,无臭,微显酸性,不溶于水,是保护药及收敛药。用于腹泻、胃和十二指肠溃疡等的治疗。制剂有片剂,可供口服。次水杨酸铋是抗梅毒药,制成油悬浊液供注射,也用于治疗扁平疣。

5. 雄黄 雄黄是中药矿物药,主要成分是 $\text{As}_4\text{S}_4$ ,黄色,不溶于水。具有清热解毒、杀虫、燥湿祛痰、截疟之功效。外用治疗疮疖疔毒、疥癣及虫蛇咬伤等,也可内服。许多具有消肿散毒、治疗热毒疮疖、红肿疼痛的中草药中,多含有雄黄成分,如小儿化毒散、疮毒丸、外科蟾酥丸等。雄黄还可治疗肠道寄生虫和疟疾等。

## 第四节 碳族元素

### 一、碳族元素概述

周期表中第ⅣA族包括碳(carbon)、硅(silicon)、锗(germanium)、锡(tin)、铅(lead)五种元素,统称为碳族元素。碳族元素的一些基本性质列于表12-12中。

表12-12 碳族元素的一些基本性质

性质	碳	硅	锗	锡	铅
元素符号	C	Si	Ge	Sn	Pb
原子序数	6	14	32	50	82
相对原子质量	12.01	28.09	72.59	118.70	207.20
价电子层结构	$2s^2 2p^2$	$3s^2 3p^2$	$4s^2 4p^2$	$5s^2 5p^2$	$6s^2 6p^2$
主要氧化数	+4, +2	+4, (+2)	+4, +2	+4, +2	(+4), +2
共价半径/pm	77	118	122	141	154
$\text{M}^{4+}$ 离子半径/pm	16	42	53	71	84
$\text{M}^{2+}$ 离子半径/pm	-	-	73	93	120
原子半径/pm	1086	787	762	709	716
第一电离能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	2.55	1.90	2.01(Ⅳ)	1.96(Ⅳ)	2.33(Ⅳ)
电负性				1.80(Ⅱ)	1.87(Ⅱ)
单键键能/( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	345.6	222	188	146.4	-
$\text{MO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的 $\varphi_A^\ominus/\text{V}$	-	-0.857	-0.150	-	-
$\text{M}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{M}$ 的 $\varphi_A^\ominus/\text{V}$	-	-	-	-0.136	-0.126

碳族元素中, C 和 Si 是非金属元素, Ge、Sn、Pb 是金属元素。碳族元素基态原子的价电子层结构为  $ns^2np^2$ , 价电子数目与价电子轨道数相等, 被称为等电子原子。碳和硅的稳定氧化数为 +4, 到了锗、锡、铅, 随着原子序数的增大, 稳定氧化数逐渐由 +4 变为 +2, 这也是由“惰性电子对效应”所造成的。

碳族元素的原子一般难于失去电子, 它们多倾向于将价电子层上的 s 电子激发到 p 轨道上而形成更多的共价键, 所以 C 和 Si 常见的氧化数为 +4。

碳族元素中的 C 和 Si 还有自相成键的特性, 自身原子互相结合形成较大的分子。碳的这种能力远远大于硅, 可通过单键键能作一比较:



可以看出, 硅的单键键能比碳的低得多, 碳碳单键更稳固。因此, 在实际中没有硅链很长的硅化合物, 并且它的数目也远少于碳化合物。相反碳链却可以连结得很长, 形成种类繁多的有机化合物, 其数目达到数百万种。

## 二、碳及其重要化合物

### (一) 碳的单质

碳在地壳中的含量为 0.027%, 在自然界中分布很广。在我国的山东、山西、辽宁等地有丰富的煤矿资源, 在南非和扎伊尔有大量的金刚石矿藏。化合态存在的碳主要有煤、石油、天然气、动植物体、石灰石、白云石、二氧化碳等。纯净的单质状态的碳有 3 种, 即金刚石、石墨和富勒烯, 这是碳元素的 3 种同素异形体。

金刚石晶体透明、折光, 在所有物质中硬度最大。常以金刚石的硬度(为 10)作标准, 用刻画法来度量其他物质的硬度。在所有单质中, 它的熔点最高, 达 3 823 K。

金刚石是典型的原子晶体, 属立方晶系。每个碳原子都以  $sp^3$  杂化轨道与另 4 个碳原子形成共价键, 构成四面体结构, 如图 12-13(a)。由于金刚石晶体中的 C—C 键很强, 所有价电子都参与了共价键的形成, 晶体中没有自由电子, 所以, 金刚石不仅硬度大、熔点高, 而且不导电, 主要用作钻头和磨削工具。

石墨的物理性质与金刚石大不相同, 质地很软, 呈灰黑色, 密度比金刚石小, 熔点比金刚石仅低 50 K。

石墨为六方晶系, 碳原子以  $sp^2$  杂化轨道与邻近的 3 个碳原子形成共价单键, 构成六角平面的网状结构, 这些网状结构又连成互相平行的片层结构, 如图 12-13(b)。层中的每个碳原子还剩一个未成键的 p 电子, 在同层内形成  $m$  中心  $m$  个电子的大  $\pi$  键, 即  $\Pi_m^m$ 。这些离域电子可以在平面层中活动, 所以石墨具有层向的良好导电导热性。石墨的片层之间靠分子间作用力结合起来, 容易沿着与层平行的方向滑动、裂开, 因此, 石墨质软, 具有润滑性。它主要用来制作电极、坩埚、电刷、润滑剂、铅笔等。

无定形碳如木炭、焦炭、炭黑等实际为石墨的微晶, 并不是真正的无定形。用特殊方法制备的多孔性炭黑叫活性炭, 有较大的吸附能力, 用于脱色和选择性分离中, 也用作催化剂的载体。

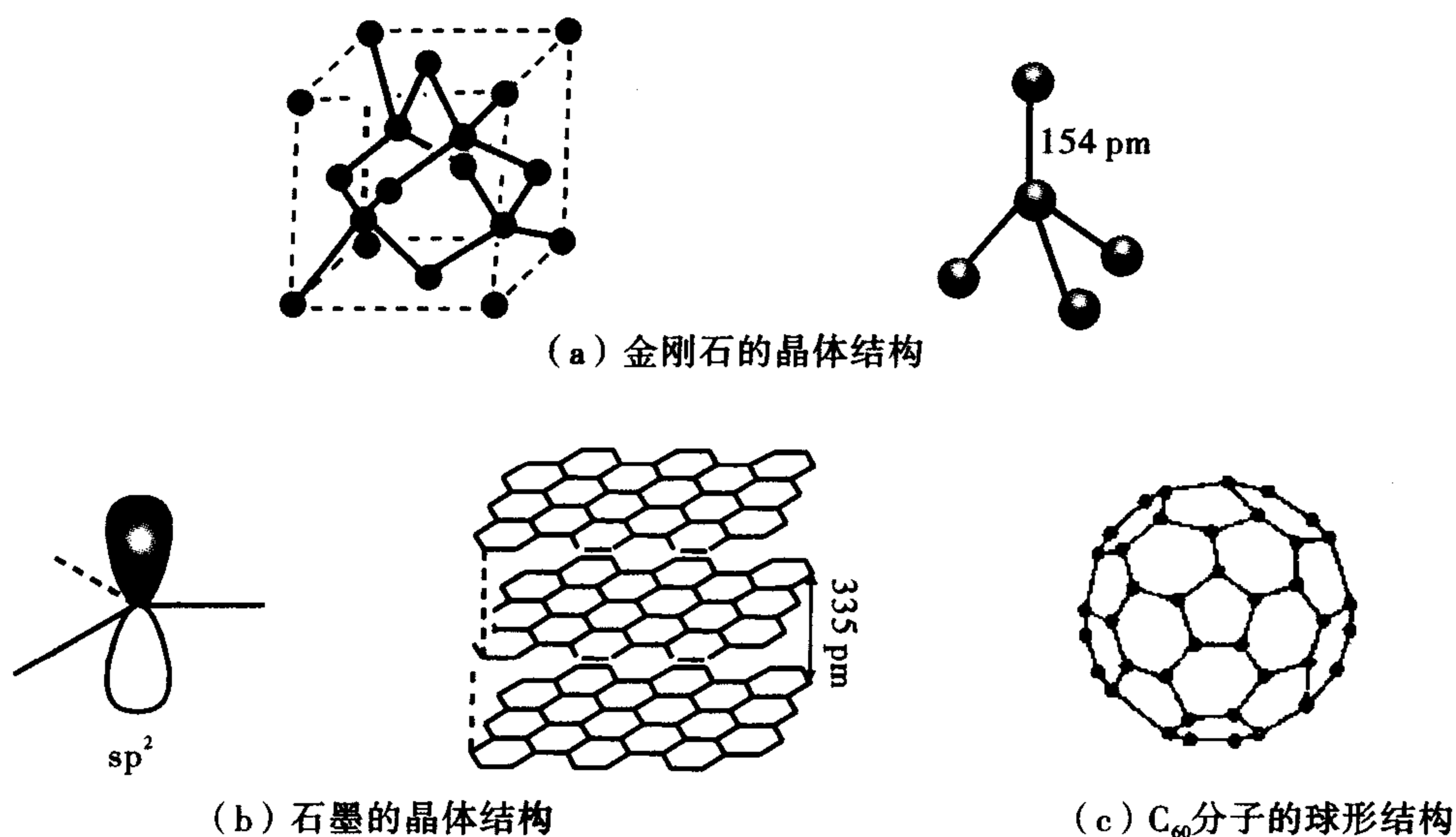


图 12-13 碳的同素异形体的结构

金刚石隔绝空气加热即转变为石墨,而石墨转变为金刚石则很难。现在工业上一般用静态加压法,以 Co 或 Ni(或 Ni - Cr - Fe)作催化剂,在  $5 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$  kPa 和 1 273 K 的条件下,将石墨转变为金刚石。但人造金刚石仅可保持金刚石的硬度特征,还无法与天然金刚石相比。

金刚石和石墨的化学性质稳定,一般不参加化学反应。相比之下,因石墨中有自由电子存在,石墨的化学性质比金刚石稍活泼。它们在空气或氧气中燃烧都得到二氧化碳。

富勒烯是 20 世纪 80 年代中期发现的碳元素的第三种晶体形态,有  $C_{28}$ 、 $C_{30}$ 、 $C_{50}$ 、 $C_{60}$ 、 $C_{76}$ 、 $C_{80}$ 、 $C_{90}$ 、 $C_{94}$ 、 $\cdots$ 、 $C_{240}$ 、 $C_{540}$  等。其中  $C_{60}$  这一碳原子簇比较稳定,人们研究得也最为深入。结构研究表明, $C_{60}$  分子具有球形结构,如图 12-13(c),60 个碳原子构成近似于球形的 32 面体,其中包括 12 个正五边形和 20 个正六边形。碳原子以  $sp^2$  杂化轨道和相邻的 3 个碳原子相连,剩余的 p 轨道在  $C_{60}$  的外围和腔内形成大  $\pi$  键。因其形状酷似足球,故称为足球烯。著名的建筑学家 B. Fuller 曾用五边形和六边形组成过类似的拱形圆顶建筑,为了纪念他,故把  $C_{60}$  称为富勒烯。后来又将包括  $C_{60}$  在内的所有含偶数个碳原子所形成的分子统称为富勒烯。 $C_{60}$  的发现者 R. F. Curl(美国)、H. W. Kroto(英国)和 R. E. Smalley(美国)被授予 1996 年诺贝尔化学奖。

$C_{60}$  不仅在化学、物理学上具有重要的研究价值,而且在导体、半导体、超导、催化剂、润滑剂、医药等众多领域显示出巨大的应用潜力。例如,对  $C_{60}$  分子充分氟化形成  $C_{60}F_{60}$ ,可以“锁住”球壳中的所有电子不与其他分子结合,使其不易黏附其他物质,可做超级耐高温润滑剂,被视为“分子滚珠”。把 K、Cs、Tl 等金属原子掺进  $C_{60}$  分子笼内,就具有超导性能。分子  $C_{60}H_{60}$  相对分子质量很高,热值极高,可做火箭燃料,还有许多  $C_{60}$  的衍生物是具有特殊作用的新型药物。

## (二) 碳的重要化合物

碳元素在周期表中位于金属性最强的碱金属和非金属性最强的卤素中间。最外层有 4 个价电子,既不易失去也不易得到电子。在化学反应中难以形成离子键,而是以特有的共价键相结合,最高共价数为 4。

1. 碳的氧化物 CO 和 CO<sub>2</sub> 是碳的主要氧化物。

CO 是一种无色、无臭、有毒的气体。熔点为 68 K,沸点为 81.6 K,难溶于水,易溶于有机溶剂。

CO 的特征化学性质是还原性和加合性。常温下,CO 能还原金属离子,例如



这些反应很灵敏,可用来检测微量 CO 的存在。

CO 作为一种配体,能与有空轨道的金属原子或离子形成配合物,例如,Fe(CO)<sub>5</sub>、Co(CO)<sub>8</sub>、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CO]<sup>+</sup>等。CO 还能与血液中的血红素(一种铁的配合物)加合生成羰基化合物,使血液失去运输氧的功能,导致中毒。如果血液中 50% 的血红素与 CO 结合,即可引起心肌坏死。空气中只要有 1/800(体积比)的 CO,就能使人在半小时内死亡。其原因就是 CO 的配位能力是 O<sub>2</sub> 的 230 ~ 270 倍,容易与血红蛋白(Hb)形成稳定的配合物。一旦 CO 中毒,可注射亚甲基蓝(C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>ClS)。原理是它与血红蛋白的结合能力比 CO 还要强,从而使血红蛋白恢复功能。

CO<sub>2</sub> 是无色、无臭的气体,分子没有极性,易液化,汽化热很高(25.1 kJ · mol<sup>-1</sup>)。当液态 CO<sub>2</sub> 自由蒸发汽化时,一部分汽化,另一部分变成雪花状固体,俗称“干冰”。干冰为分子晶体,在常压下 194.5 K 时升华,常用作制冷剂,也用于制造干冰灭火器。

CO<sub>2</sub> 的分子结构如图 12-14 所示,C 原子采用 sp 杂化轨道与氧原子结合成键,形成 2 个 C—O σ 键;碳原子的另外 2 个有单电子的 p 轨道分别从侧面与 2 个氧原子的 p 轨道肩并肩重叠,形成 2 个三中心四电子大 π 键,即 Π<sub>3</sub><sup>4</sup>。价键结构式如图 12-14 所示。

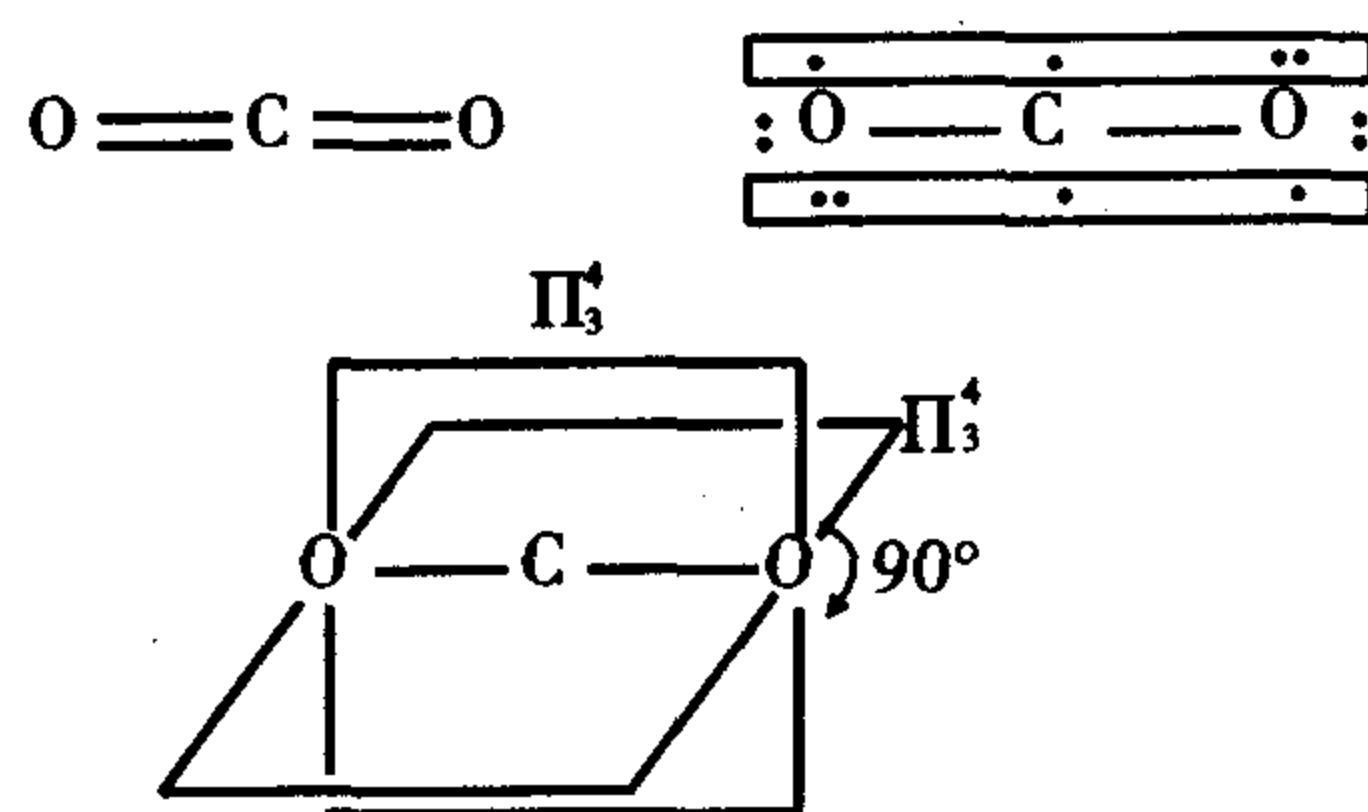


图 12-14 二氧化碳的分子结构

CO<sub>2</sub> 的性质不活泼,但在高温下能与碳或活泼金属镁、铝等反应,例如

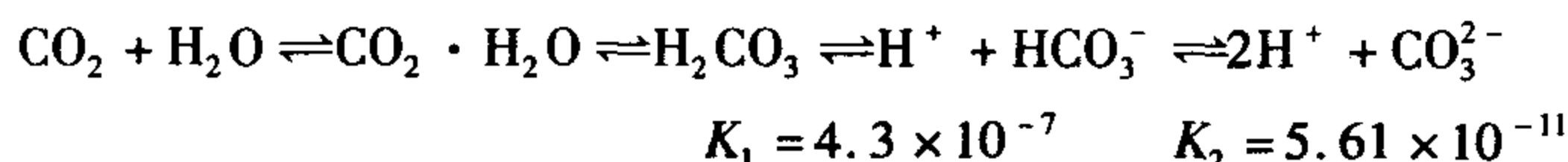


CO<sub>2</sub> 是酸性氧化物,能与碱反应。氮肥厂可利用这一性质,用氨水吸收 CO<sub>2</sub> 制得 NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>。制碱工业利用它制造纯碱(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、小苏打(NaHCO<sub>3</sub>),还可用于生产啤酒、饮料、干冰等。

CO<sub>2</sub>无毒,但若空气中的含量过高,会刺激呼吸中心引起呼吸加快,使人因缺氧而发生窒息。当进入像地窖这样地势低又较封闭的环境时,应先查验 CO<sub>2</sub>。可手持燃烧物进入,一旦熄灭,则要警惕 CO<sub>2</sub>含量过多,会有生命危险。

由于近年来世界工业的高速发展,大气中的 CO<sub>2</sub>越来越多,使生态链中的 O<sub>2</sub>和 CO<sub>2</sub>的转化平衡被破坏。积累的 CO<sub>2</sub>能吸收波长 13 ~ 17 μm 的红外线,使地球本该失去的那部分能量留在了大气层内,结果造成气候变暖,这是带来“温室效应”的主要原因。

2. 碳酸和碳酸盐 CO<sub>2</sub>能溶于水,通常情况下饱和水溶液中所溶 CO<sub>2</sub>的体积与水的体积比近乎 1:1,浓度约为 0.04 mol · L<sup>-1</sup>。溶液呈弱酸性,pH 约等于 4。其电离情况如下



实际上在 CO<sub>2</sub>溶液中,大部分 CO<sub>2</sub>是以结合较弱的水合分子形式存在的,只有一小部分生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。其中各组分的浓度与溶液的 pH 有关,在 pH < 8 时,主要以碳酸氢盐(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)的形式存在;在 pH > 10 时,主要以碳酸盐(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)的形式存在。

H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>很不稳定,游离态的 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>迄今尚未制得。但它能生成两种盐:碳酸氢盐和碳酸盐。在这两种分子中,碳原子都是以 sp<sup>2</sup>杂化轨道与 3 个氧原子的 p 轨道形成 3 个 σ 键,它的另一个 p 轨道与 3 个氧原子的 p 轨道形成 π 键,离子为平面三角形构型,如图 12-15 所示。

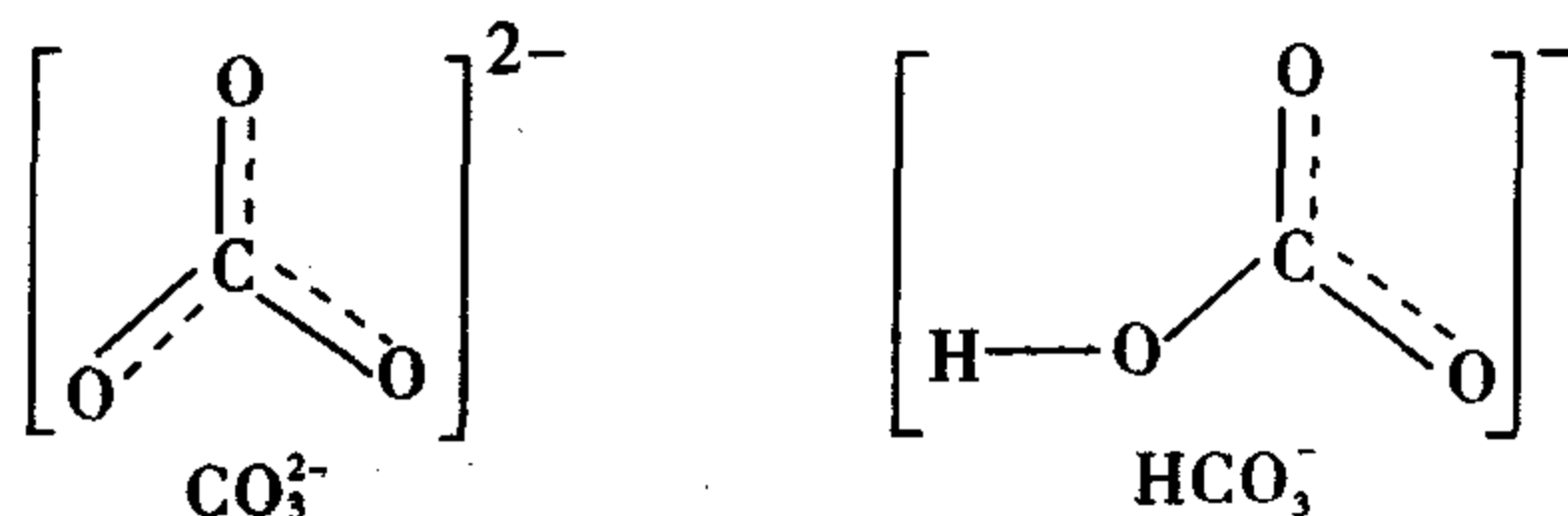


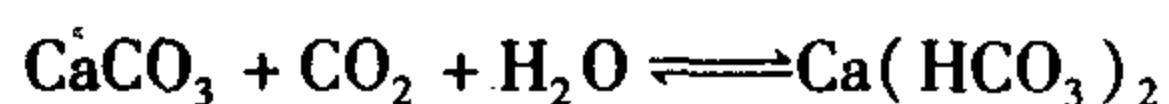
图 12-15 碳酸离子和碳酸氢根离子的结构

碳酸盐和碳酸氢盐的主要性质是它们的溶解性、水解性和热稳定性。

(1) 溶解性 碱金属(Li 除外)和铵的碳酸盐易溶于水,其他金属的碳酸盐难溶于水。

碳酸氢盐的溶解性有两种情况:①难溶性碳酸盐对应的碳酸氢盐都有较大的溶解度,如 CaCO<sub>3</sub>与 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>;②易溶的碳酸盐对应的碳酸氢盐都有相对较低的溶解度,如 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>与 NaHCO<sub>3</sub>。

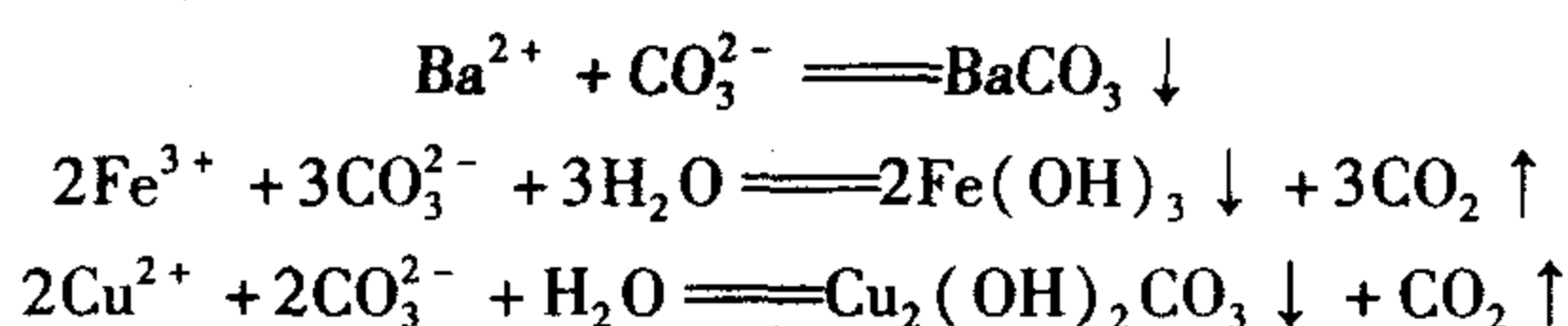
由于多数碳酸盐的溶解度小,自然界中存在许多碳酸盐矿石,如大理石、石灰石、方解石、珍珠、珊瑚、贝壳等主要成分是 CaCO<sub>3</sub>。白云石、菱镁矿主要含有 MgCO<sub>3</sub>。自然界中不断进行着 CaCO<sub>3</sub>与 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的转化。



空气中的 CO<sub>2</sub>溶于水后和 CaCO<sub>3</sub>发生作用,生成 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>进入天然水中;而天然水中的 Ca(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>经自然分解或人工加热又析出 CaCO<sub>3</sub>。这是碳酸盐在自然界中分布广泛的重要原因,也是钟乳石、石笋的形成和暂时硬水软化的基本原理。

(2) 水解性 碳酸盐和碳酸氢盐在水溶液中水解都显碱性。由于碳酸盐的水解作用

产生  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{OH}^-$ ，当其他金属离子(碱金属离子和铵离子除外)遇到可溶性碳酸盐溶液时，会生成 3 种不同的沉淀：碳酸盐、碱式碳酸盐或氢氧化物。究竟生成哪一种沉淀取决于反应物、生成物的性质和反应条件。一般地，氢氧化物碱性较强的金属离子可沉淀为碳酸盐；氢氧化物碱性较弱的金属离子可沉淀为碱式碳酸盐；强水解性的金属离子(特别是两性的)可沉淀为氢氧化物。例如



(3) 热稳定性 碳酸盐的热稳定性有一定的规律性。根据组成碳酸盐的阳离子的不同，碳酸盐的热稳定性顺序一般可表示为

碱金属碳酸盐 > 碱土金属碳酸盐 > 过渡金属碳酸盐

碳酸盐热分解的难易程度主要与阳离子的极化作用有关。由于阳离子对碳酸根离子产生极化作用，而使碳酸根离子不稳定以致分解。这种极化作用越大，碳酸盐越不稳定。 $\text{H}^+$ (质子)的极化作用超过一般的金属离子，因此，根据组成碳酸盐的阴离子的不同，又有下列热稳定顺序：



### 三、硅及其重要化合物

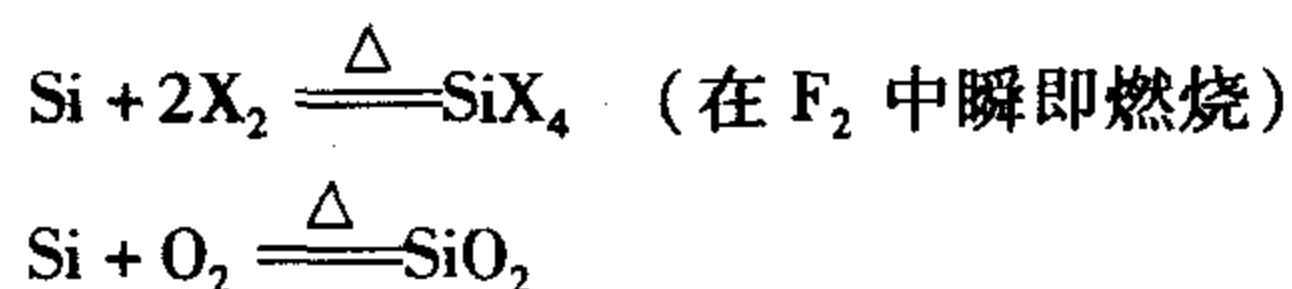
#### (一) 硅的单质

硅在地壳中的丰度为 27.7%，仅次于氧。它和氧形成的化合物  $\text{SiO}_2$  占地壳总质量的 87%。自然界中没有游离态的硅，都是以石英矿和硅酸盐矿的形式存在。二氧化硅的天然形态超过 200 种，如玛瑙、水晶、燧石等，统称为硅石。天然的硅酸盐约有 1 000 多种，是碱金属、碱土金属、铝镁及铁等的硅氧化物。

单质硅的晶体结构类似于金刚石，呈灰黑色，有金属外观，硬而脆，能刻画玻璃。硅晶体又分单晶硅和多晶硅，单晶硅的纯度很高，它是计算机、自动控制系统等现代技术不可缺少的基本材料。

硅在常温下不活泼，其主要的化学性质表现在以下几个方面。

1. 硅与金属和非金属作用 常温下只与氟反应，加热时可与其他卤素及氧反应，高温下能与碳、氮等化合。

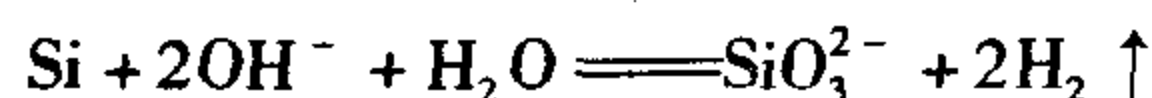


硅能与锗、镁、铁、铂等金属化合，生成金属硅化物。

2. 硅与酸和碱的作用 硅在含氧酸中被钝化，有强氧化剂存在时可与氢氟酸反应。



硅与强碱反应放出  $\text{H}_2$ 。



#### (二) 硅的重要化合物

1. 二氧化硅 天然的二氧化硅分为晶态和无定形两大类。晶态  $\text{SiO}_2$  主要存在于石

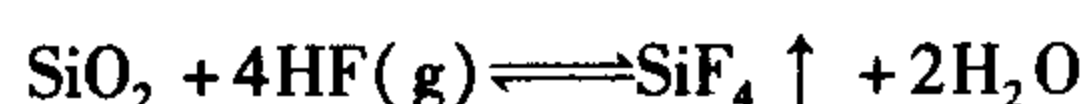
英矿中,常见的有石英、鳞石英和方石英。纯石英为无色晶体,大而透明的棱柱状晶体称为水晶。紫水晶、玛瑙、碧玉是含有杂质的有色晶体。沙子是混有杂质的石英细粒,硅藻土是无定形二氧化硅。

$\text{SiO}_2$ 的结构和物理性质与  $\text{CO}_2$ 有较大差异,这种差异列于表 12-13 中。

表 12-13  $\text{SiO}_2$ 与  $\text{CO}_2$ 的结构和性质比较

结构、性质	$\text{SiO}_2$	$\text{CO}_2$
	固体	气体
常温形态		
	$\text{Si}:\text{sp}^3$ 杂化	$\text{C}:\text{sp}$ 杂化
成键类型		
	原子晶体	分子晶体
晶型		
	$\text{Si}-\text{O}$ 452	$\text{C}-\text{O}$ 357.7
键能/ $(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		
	$\text{Si}=\text{O}$ 640.2	$\text{C}=\text{O}$ 798.9

$\text{SiO}_2$ 与  $\text{HF}$  气体或溶液反应,生成  $\text{SiF}_4$ 或易溶性的氟硅酸盐。



$\text{SiO}_2$ 与热的强碱溶液或熔融的碳酸钠反应,生成可溶性的硅酸盐。



2. 硅酸与硅胶 硅酸的制备不能用  $\text{SiO}_2$ 与水的直接化合来实现,只能用可溶性的硅酸盐与酸作用生成。



硅酸是一种白色固体,在水中溶解度很小。它是一个二元弱酸,溶液呈弱酸性,电离常数  $K_1 = 2.2 \times 10^{-10}$ ,  $K_2 = 1 \times 10^{-12}$ 。

硅酸的组成比较复杂,往往随生成条件而改变,常用通式  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  来表示。如偏硅酸( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ )、二偏硅酸( $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、正硅酸( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ )、焦硅酸( $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ )等,其中偏硅酸的组成最简单,常用  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ 代表硅酸。

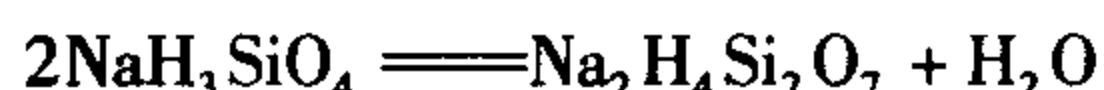
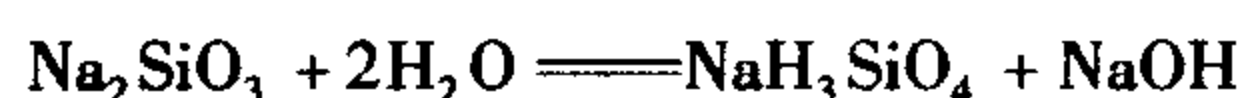
当硅酸在溶液中生成时,开始主要是单分子的  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,当放置一段时间后,逐渐缩合成多硅酸的胶体溶液,即硅酸溶胶。再加入酸或其他电解质,便生成含水量较大,软而透明、有弹性的硅酸凝胶,硅酸凝胶烘干并活化便得到硅胶。若把凝胶用  $\text{CoCl}_2$ 浸泡,则制得变色硅胶,由于无水  $\text{CoCl}_2$ 呈蓝色,而吸水后的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为红色,所以可以根据颜色变化判断硅胶的吸水程度。

硅胶是多孔性固体,表积极大( $800 \sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ),物理吸附能力很强,可以再生及反复使用,常用作干燥剂和催化剂的载体。

3. 硅酸盐与分子筛 硅酸盐在自然界中的分布很广泛,地壳的 95% 为硅酸盐矿,陨石和月球岩石的重要成分也是硅酸盐。常见的天然硅酸盐有多种,例如,正长石( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )、钠长石( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )、白云母( $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、石棉( $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$ )等。

习惯上把偏硅酸盐称为硅酸盐。大多硅酸盐难溶于水,只有碱金属盐易溶。一种常见的应用较广泛的硅酸盐是  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,它的水溶液俗称水玻璃。工业上将石英沙和纯碱(或用硫酸钠及木炭)共熔制得。因含有铁盐杂质,常呈灰色或绿色,经水溶解成黏稠液体即成商品水玻璃。用作肥皂填料、保存鲜蛋及黏胶剂等。

纯的硅酸钠是无色固体,在水溶液中没有  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,而是以  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$  形式存在,并强烈水解使溶液显碱性,水解产物为二硅酸盐和多硅酸盐。



自然界中存在的某些网络状的硅酸盐和铝硅酸盐,具有笼形结构,这些均匀的笼可以有选择地吸附一定大小的分子,这种作用叫做分子筛作用。把这样的天然硅酸盐和铝硅酸盐叫做沸石分子筛。

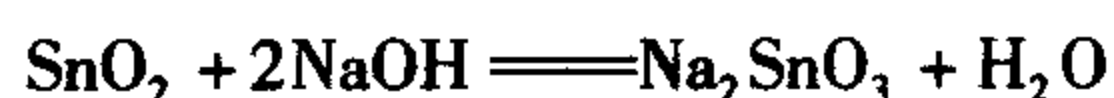
除天然的沸石分子筛外,人工合成的已有几十种,其中 A 型分子筛就是实际生产中应用最广泛的一种。合成 A 型分子筛通常使用的原料是水玻璃、铝酸钠、氢氧化钠和水。将这些原料按一定配比混合均匀,在密封的反应器中加热,在 373 K 下加热几小时即可。冷却后,经洗涤、过滤、烘干,即得白色的 A 型分子筛原粉。最后,根据需要加入黏合剂和适量水,混合均匀,挤压成条或滚成球形。

分子筛用于分离技术,如分离蛋白质、多糖、合成高分子等,还用于干燥气体、液体物质以及做催化剂的载体。目前已被广泛应用于化工、环保、食品、医药、能源等领域。

#### 四、锡和铅的重要化合物

##### (一) 锡和铅的氧化物和氢氧化物

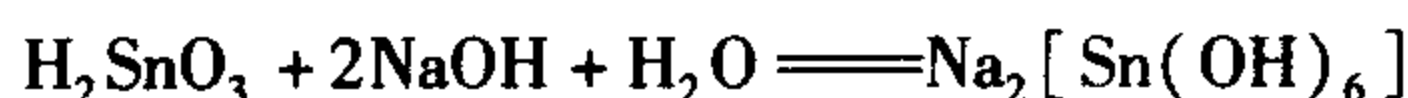
在锡的氧化物中重要的是二氧化锡,它是一种白色固体,熔点为 1 400 K,不溶于水,与 NaOH 共热,生成可溶性的锡酸盐。



锡酸钠

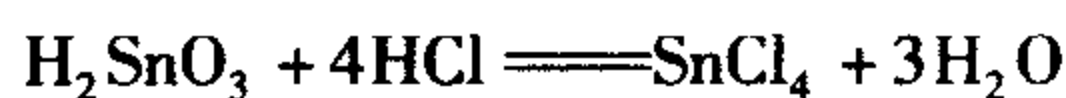
二氧化锡的水合物称为锡酸,有  $\alpha$ -锡酸和  $\beta$ -锡酸两种变体。它们的组成都不固定,常用  $\text{H}_2\text{SnO}_3$  表示。

$\alpha$ -锡酸是无定型粉末,易溶于碱。

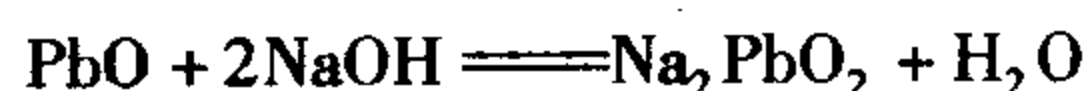


$\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  在印染工业上用作媒染剂。

$\alpha$ -锡酸也溶于酸,生成  $\text{Sn}(\text{IV})$  盐。

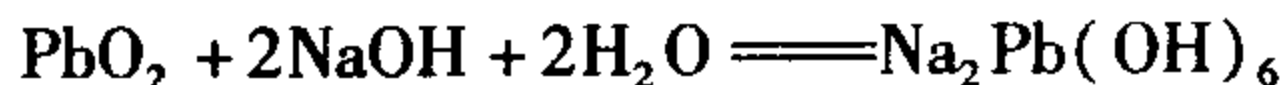


$\text{PbO}$  俗称“密陀僧”,由熔融的铅在空气中氧化而制得。 $\text{PbO}$  具有两性(偏碱性),既能溶于酸,又能溶于碱。



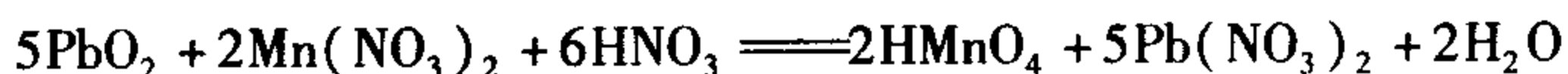
亚铅酸钠

$\text{PbO}_2$ 呈棕色,具有两性且偏酸性,与强碱共热生成铅酸盐。



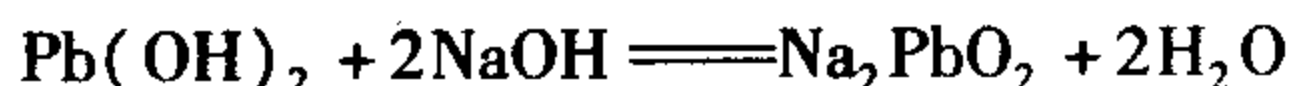
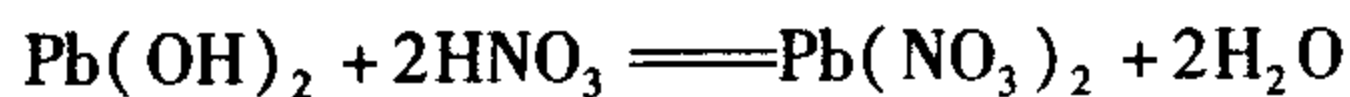
铅酸钠

$\text{PbO}_2$ 是强氧化剂,当与硫粉一同研磨或稍微加热时,硫即着火。把硫化氢喷在  $\text{PbO}_2$  上,硫化氢即燃烧。 $\text{PbO}_2$ 还能把浓盐酸及  $\text{Mn}^{2+}$  氧化。



铅的氧化物用途很广泛, $\text{Pb}_3\text{O}_4$ 用作实验室的氧化剂、工业颜料以及医用膏药; $\text{PbO}_2$ 用来制造蓄电池和火柴; $\text{PbO}$ 用于制造油漆、釉、珐琅、铅玻璃、蓄电池和火柴等。

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 是一种两性氢氧化物,但碱性强于酸性,故易溶于酸,微溶于碱。



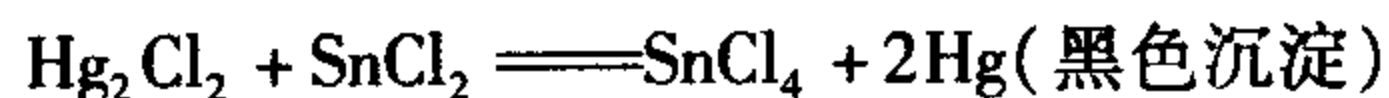
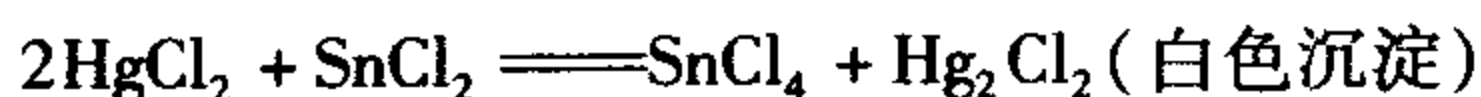
## (二) 重要的锡盐和铅盐

1.  $\text{SnCl}_2$  由锡或氧化亚锡与盐酸反应制得,易水解生成碱式盐沉淀。



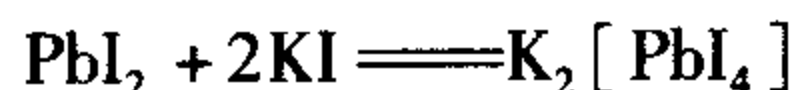
所以配制时须先加入盐酸抑制水解。

$\text{SnCl}_2$ 是一种常用的还原剂,例如

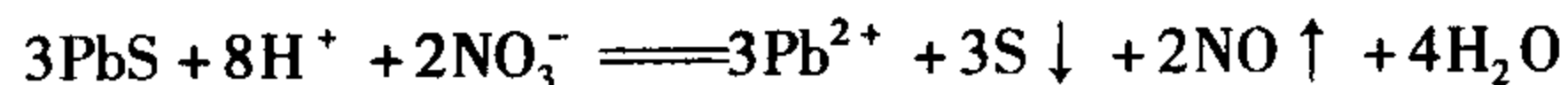


在定性分析中常利用该反应鉴定  $\text{Sn}^{2+}$  或  $\text{Hg}^{2+}$ 。

2.  $\text{PbCl}_2$  和  $\text{PbI}_2$  由  $\text{Pb}(\text{II})$  盐溶液与可溶性氯化物或碘化物反应而制得。 $\text{PbCl}_2$ 是难溶于冷水的白色沉淀,但易溶于热水中,在盐酸溶液中,因形成  $\text{PbCl}_4^{2-}$  配合离子而增大溶解度。 $\text{PbI}_2$ 为黄色丝状有亮光的沉淀,可用于  $\text{Pb}^{2+}$  的定性检验。它易溶于沸水中,也溶于  $\text{KI}$  溶液中。



3.  $\text{PbS}$   $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{S}^{2-}$  反应生成黑色的  $\text{PbS}$  沉淀,该反应用于检验  $\text{Pb}^{2+}$  或  $\text{S}^{2-}$ 。 $\text{PbS}$  的溶解度很小,但能溶于稀硝酸中。



4.  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  它的晶体形态为  $\text{Pb}(\text{Ac})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,是一种无色晶体,易溶于水,有甜味(但有毒!),俗称铅糖或铅霜。它是共价化合物,在水中电离度很小,这一点不同于其他的可溶性盐。

5.  $\text{PbCrO}_4$   $\text{Pb}^{2+}$  与  $\text{CrO}_4^{2-}$  反应生成  $\text{PbCrO}_4$  黄色沉淀,该反应用于鉴定  $\text{Pb}^{2+}$ 。 $\text{PbCrO}_4$  与氢氧化钠共煮,可生成红色的碱式铬酸铅  $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot \text{PbCrO}_4$ 。

## 第五节 硼和铝

### 一、硼的重要化合物

#### (一) 硼的氢化物

硼可以形成一系列的共价氢化物,物理性质类似于烷烃,故称之为硼烷。目前已知道的有二十多种硼烷,按照组成为两类:

$B_nH_{n+4}$  类  $B_2H_6, B_5H_9, B_6H_{10}, B_8H_{12}, B_{10}H_{14}, B_{16}H_{20}, B_{18}H_{22}$  等。

$B_nH_{n+6}$  类  $B_3H_9, B_4H_{10}, B_5H_{11}, B_6H_{12}, B_8H_{14}, B_9H_{15}, B_{10}H_{16}$  等。

这些硼烷中,乙硼烷( $B_2H_6$ )是最简单的一种( $BH_3$ 至今尚未制得)。以它为例来了解硼烷的一般性质。

$B_2H_6$  是缺电子化合物,分子中只有 12 个价电子,而轨道数有 14 个(2 个 B 原子有 8 个价轨道,6 个 H 原子有 6 个价轨道)。结构研究表明,在  $B_2H_6$  分子中,有 2 个 H 与其他 4 个不同。每个硼原子与 2 个氢原子以正常共价键结合,共形成 4 个 B—H  $\sigma$  键,这 4 个  $\sigma$  键在同一平面上;另外 2 个氢原子分别在平面的上方和下方,与 2 个硼原子靠 2 个电子成键,形成三中心二电子的氢桥键,这 2 个氢原子称为“桥氢原子”,如图 12-16 所示。这一种成键特征是一般的化学键理论所无法解释的。

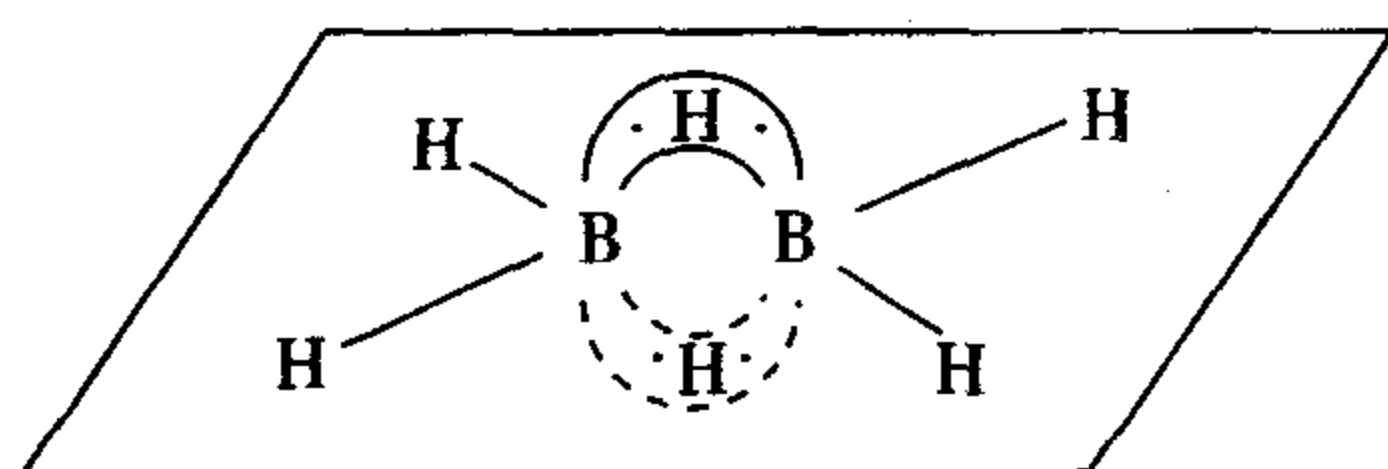
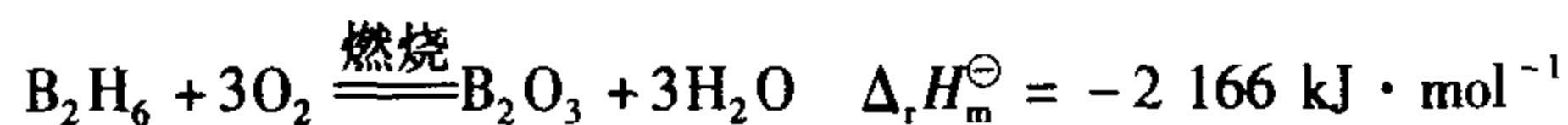
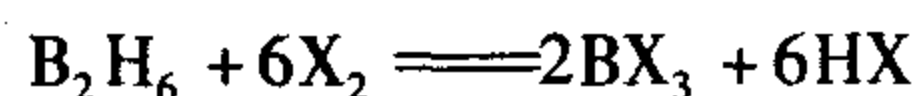


图 12-16 乙硼烷的分子结构

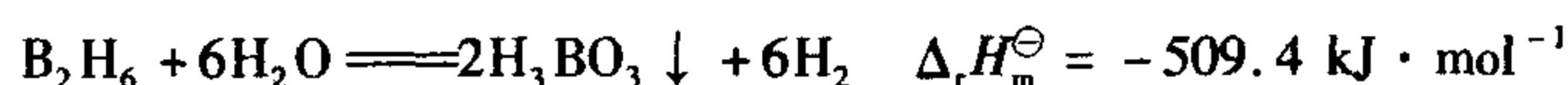
$B_2H_6$  在常温下是无色且具有难闻臭味的气体,沸点为 180.5 K,它在 373 K 以下是稳定的,高于此温度,则转变为高硼烷。 $B_2H_6$  有剧毒,在空气中最高允许体积分数为  $0.1 \times 10^{-6}$ ,比剧毒的 HCN 和光气的最高允许浓度低得多。 $B_2H_6$  具有很强的还原性,在空气中易自燃,燃烧时放出大量热。



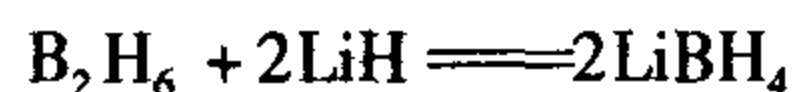
$B_2H_6$  可被卤素氧化。



$B_2H_6$  易水解,并放出大量热。



$B_2H_6$  与 LiH 反应,生成一种比  $B_2H_6$  还原性更强的还原剂硼氢化锂。

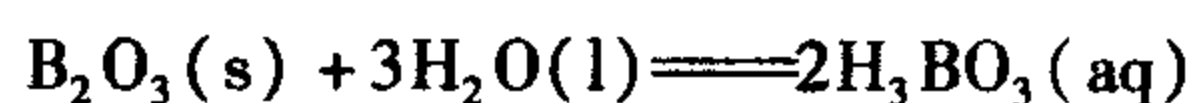
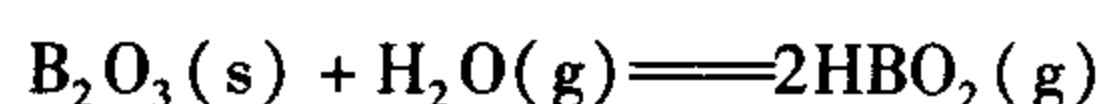


在还原反应中,它有很好的选择性,如只还原醛酮和酰氯类,而对其他基团无效。在

实际应用中,用量少,操作简单,对温度又无要求,在有机合成中副反应少,这样就使得一些复杂的有机合成反应变得快而简单,产品质量也好。因此常被称为是有机化学上的“万能还原剂”,广泛应用于药物、染料、精细化工产品等的生产中。

## (二) 硼的含氧酸及其盐

$B_2O_3$  是硼酸的酸酐。 $B_2O_3$  在热的水蒸气中形成挥发性偏硼酸,在水中形成正硼酸。



除正硼酸和偏硼酸外,还有焦硼酸  $H_4B_2O_5 (B_2O_3 \cdot 2H_2O)$ 、四硼酸  $H_2B_4O_7 (B_2O_3 \cdot H_2O)$ , 其中较为重要的是  $H_3BO_3$ 。

$H_3BO_3$  分子中, B 原子以  $sp^2$  杂化轨道分别与 3 个氧原子形成平面三角形结构, 分子之间通过氢键连成六角片状结构, 片层间又通过范德华力相吸引, 形成片状晶体, 如图 12-17 所示。因此, 它有滑腻感、解理性, 可作润滑剂。

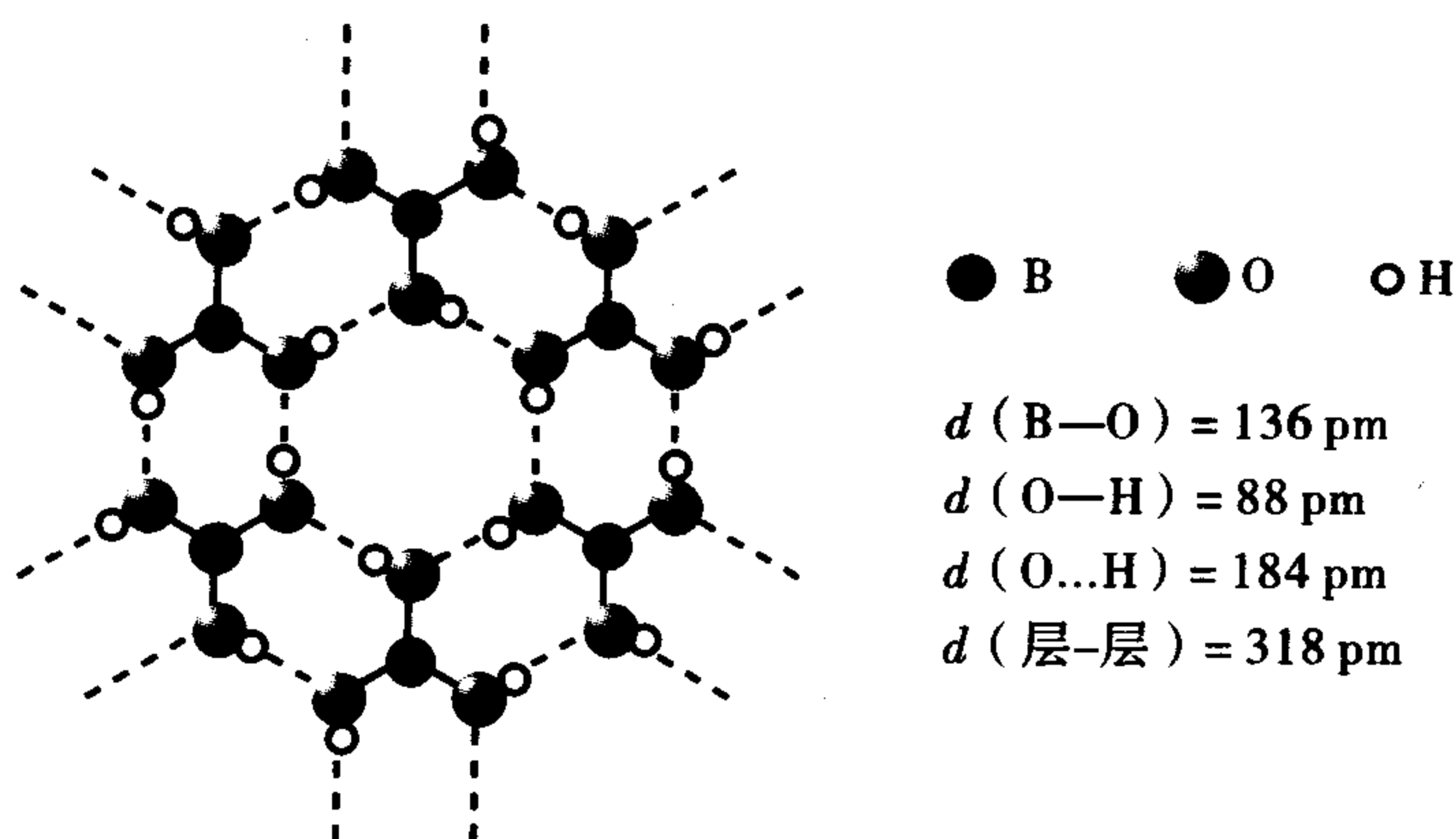
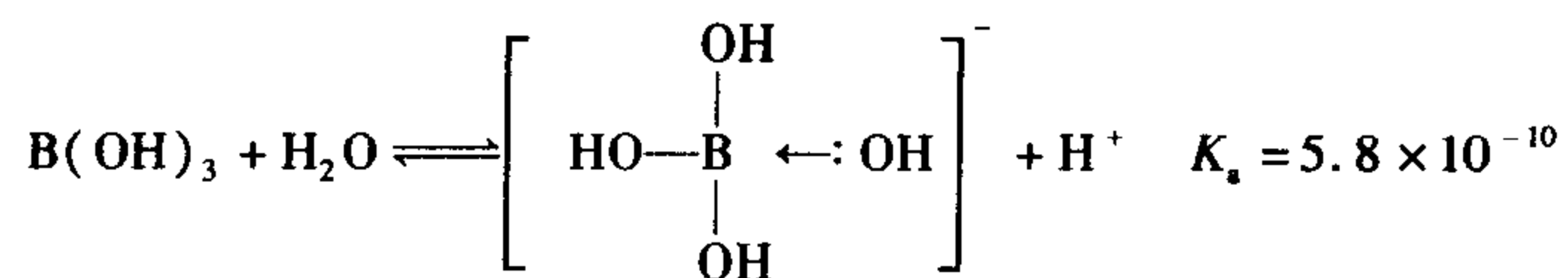
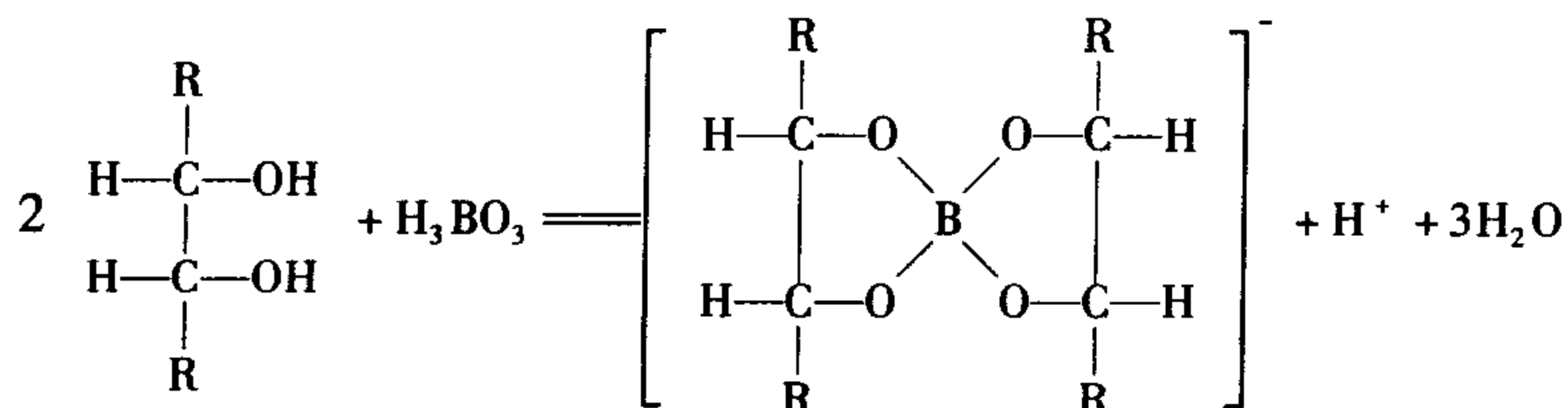


图 12-17 硼酸晶体的片层结构

$H_3BO_3$  是典型的 Lewis 酸, B 原子上存在空的 p 轨道, 可以接受水分子中 O 原子提供的孤电子对而解离出氢离子, 故  $H_3BO_3$  是一元酸。

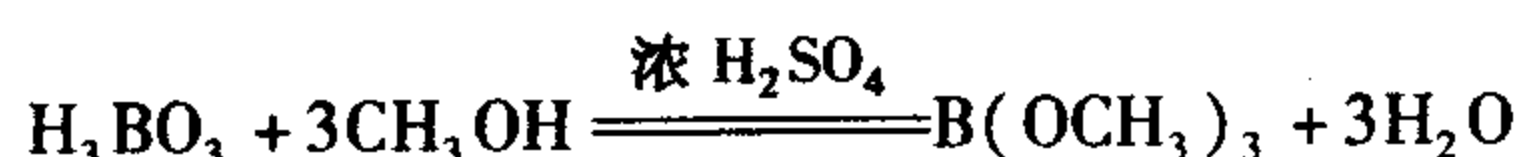


$H_3BO_3$  的酸性可因导入多羟基化合物(如乙二醇、甘油、甘露醇等)而大为增强。

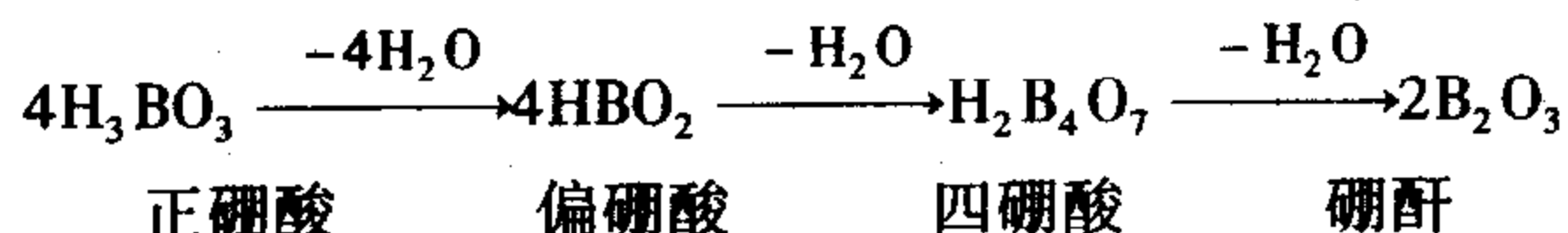


$H_3BO_3$  和一元醇反应生成挥发性的硼酸酯, 它燃烧产生特有的绿色火焰, 可用来检验

硼酸根。



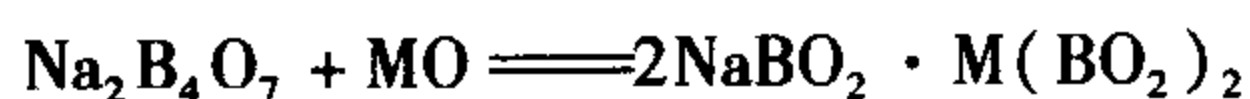
$\text{H}_3\text{BO}_3$  受热时会逐渐脱水,变化过程为



硼酸大量用于玻璃和搪瓷工业,也因为它是弱酸,对人体的受伤组织有和缓的防腐消毒作用,而用于医药方面以及食物的防腐。

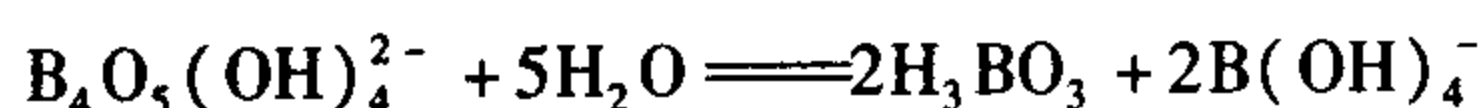
四硼酸是弱酸,酸性比硼酸强些,重要的硼酸盐是四硼酸钠  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , 俗称硼砂。

硼砂是白色易风化的晶体,易溶于水,可用重结晶的方法提纯。在 623 ~ 673 K 下硼砂脱水生成  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 可表示为  $2\text{NaBO}_2 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , 因  $\text{B}_2\text{O}_3$  有酸性,因此,硼砂可以和碱性氧化物反应,生成相应的偏硼酸盐。



当 M 为 Ni 时则呈深绿色,当 M 为 Co 时则呈蓝宝石色,利用这种特征的颜色可鉴定一些金属阳离子,称为硼砂珠实验。在焊接工业上,常用它去除金属表面的氧化物。

纯的硼砂溶液是常用的标准缓冲溶液,是因为硼砂在水溶液中水解生成等物质的量的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{OH})_4^-$ 。



$$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{B}(\text{OH})_4^-]}{[\text{H}_3\text{BO}_3]} = \text{p}K_a = 9.24$$

溶液的 pH 随温度的变化很小。

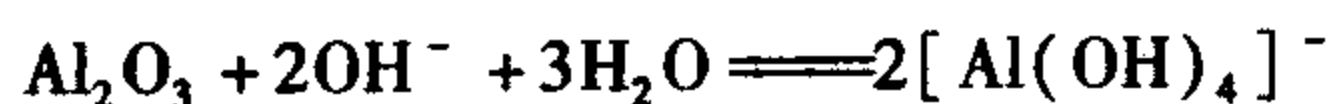
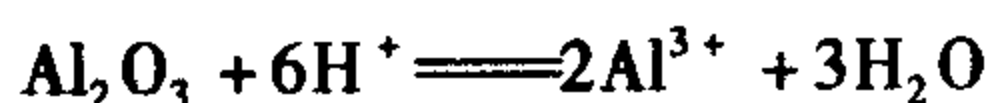
## 二、铝的重要化合物

### (一) 氧化铝和氢氧化铝

$\text{Al}_2\text{O}_3$  是一种白色难溶于水的粉末,它有多种变体,其中,常见的是  $\alpha$ -型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\gamma$ -型  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

$\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  可由金属铝在氧气中燃烧,或灼烧  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  而制得。 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  熔点高(2 273 K),硬度大(8.8),不溶于水,也不溶于酸和碱。它的耐腐蚀性及绝缘性好,可做高硬度材料、耐磨材料和耐火材料。自然界存在的  $\alpha$ -型  $\text{Al}_2\text{O}_3$  俗称刚玉(坚如刚,色如玉),常因含有不同杂质而呈不同颜色。含微量  $\text{Cr}^{3+}$  的刚玉呈红色,称为红宝石;含  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  或  $\text{Ti}^{4+}$  的离子为蓝色,称为蓝宝石。它们都是优良的抛光剂和磨料。

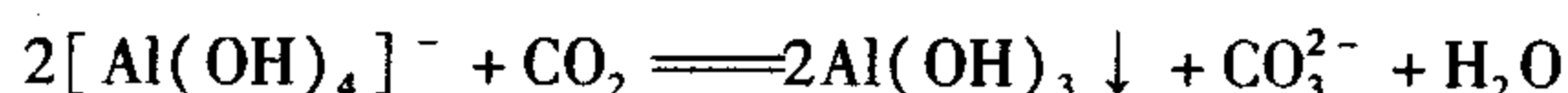
将  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、偏氢氧化铝  $\text{AlO}(\text{OH})$  或铝铵矾  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  加热到 723 K,则有  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  生成。它颗粒小、表面积大,具有良好的吸附能力和催化活性,称为活性氧化铝,常用作吸附剂和催化剂。它能溶于酸和碱:



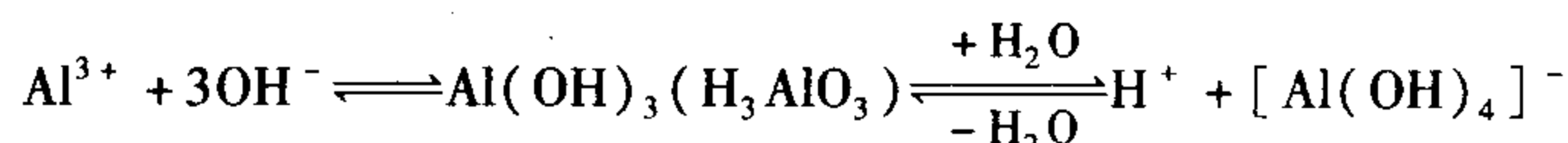
它的稳定性比  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  稍差,强热到 1 273 K,可转变为  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。

还有一种  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , 有离子传导能力, 用来制作蓄电池。

氢氧化铝是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的水合物。在铝盐溶液中加入氨水或碱, 得到白色胶状沉淀, 其含水量不定, 组成也不均匀, 统称为水合氧化铝。静置后, 可慢慢失水转化为偏氢氧化铝  $\text{AlO}(\text{OH})$ 。在铝盐溶液中加入弱酸盐, 如碳酸钠或醋酸钠, 则由于弱酸盐的水解, 此时得到水合氧化铝和偏氢氧化铝的混合物; 只有在铝酸盐溶液 (含  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ ) 中通入  $\text{CO}_2$  才可得到真正的氢氧化铝。



$\text{Al}(\text{OH})_3$  是典型的两性氢氧化物, 在溶液中的解离平衡为



$\text{Al}(\text{OH})_3$  与酸反应生成铝盐, 与碱反应生成铝酸盐。



## (二) 铝盐

1. 三氯化铝  $\text{AlCl}_3$  可用  $\text{Al}$  和  $\text{Cl}_2$  直接合成, 也可用铝和盐酸反应得到。

它是缺电子化合物 ( $\text{Al}$  价层不足 8 电子), 因此, 它易形成二聚体, 气态时为  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ 。分子结构如图 12-18 所示。

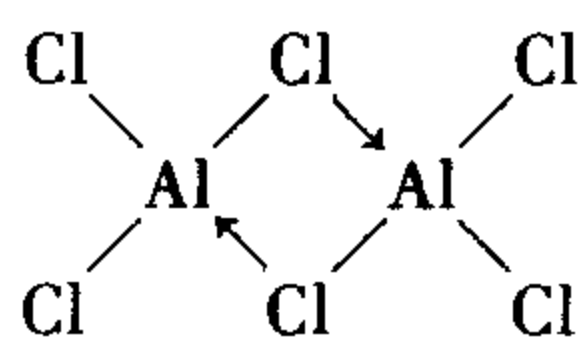
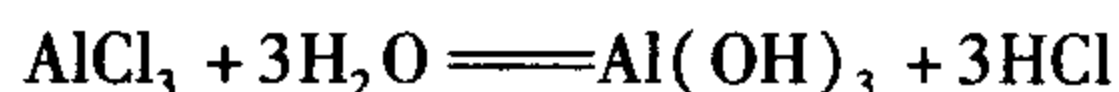


图 12-18  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  的分子结构

$\text{AlCl}_3$  易与电子给予体形成配离子或加合物, 如  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NH}_3$  等。这一性质使它常作为有机合成的催化剂。

$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  易溶于水, 在水中易水解。而无水  $\text{AlCl}_3$  易升华, 遇水会强烈水解。



2. 硫酸铝和明矾 无水硫酸铝为白色粉末, 从水溶液中得到的为无色针状晶体, 化学式为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。将纯的氢氧化铝溶于热的浓硫酸或者用硫酸处理铝土矿和黏土都可以得到无水硫酸铝。



硫酸铝与碱金属 ( $\text{Li}$  除外) 及铵的硫酸盐可以形成溶解度相对较小的复盐, 称为矾。例如, 明矾的化学式为  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , 其中的 6 个水分子与铝离子配位形成  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , 余下的是晶格中的水分子, 在  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  之间形成氢键。硫酸铝和明矾在水溶液中都能水解, 使溶液呈酸性。常将硫酸铝的饱和溶液装在泡沫灭火器的内筒中, 使用时它和装在外筒的  $\text{NaHCO}_3$  溶液反应生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。



水解产物  $\text{Al}(\text{OH})_3$  有较强的吸附性,因此,明矾在印染工业上用作媒染剂,在污水处理上用作净水剂,在医药上用作局部收敛剂及洗剂。铝离子还能引起神经元退化,若人脑组织中铝离子浓度过大会出现早衰性痴呆症。

### 三、常见化合物的药物作用

1. 硼酸和硼砂 硼酸( $\text{H}_3\text{BO}_3$ )具有杀菌作用,质量分数为1%~4%的硼酸溶液用于冲洗眼睛、洗膀胱、漱口和洗涤伤口。质量分数为4.5%~5.5%的硼酸软膏具有防腐和收敛的功能,常用于治疗皮肤溃疡和褥疮。硼酸甘油滴耳剂用于治疗中耳炎。

硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )在中药里又叫“盆沙”,为无色半透明棱柱状结晶体,性脆,微具甜咸味。它不溶于酒精,易溶于水,尤其溶于热水,水溶液呈弱碱性。硼砂也是消毒防腐药,外用时对皮肤黏膜有收敛作用和抑制某些细菌发育的作用;内服能刺激胃液分泌,至肠吸收后由尿排泄,能促进尿液分泌,防止泌尿道炎症。硼砂还是治疗咽喉炎及口腔炎的冰硼散和复方硼砂含漱剂的主要成分。

2. 明矾 明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 具有收敛作用,外用解毒杀虫、燥湿止痒,可治疗湿疹疥癣、耳流脓;内服止血止泻、祛除风痰,治疗久泻不止、便血、崩漏、癫痫发狂。

中药上明矾称白矾,经煅制加工后称枯矾,又叫枯矾、煅明矾或炙白矾。外用多为枯矾,枯矾和明矾的疗效基本相同,所不同者是因枯矾质地疏松干燥,其收敛、燥湿、止泻、固脱作用较好,适用于溃疡及久痢脱肛等症。

3. 氢氧化铝 氢氧化铝药用时,常制成凝胶、干燥氢氧化铝和氢氧化铝片(胃舒平)。此三种都是我国药典的法定药物,系一类制酸药,用于胃酸过多、胃溃疡、十二指肠溃疡等症。

氢氧化铝在水中或醇中不溶,但易溶于稀酸和稀碱,具有两性特征,其酸性和碱性都很弱,因此,作口服药时无碱中毒的危险,中和过多的胃酸后生成具有收敛作用的  $\text{AlCl}_3$ ,有局部止血效能。氢氧化铝呈胶状时对溃疡面有保护作用,并能吸附细菌,起到杀菌作用。

氢氧化铝凝胶系白色黏稠的混悬液,遇冷易分层,所以应密封、防冻保存。药厂生产多以明矾和碳酸钠为原料,在水溶液中反应。



### ◎思考题

1. 试比较 p 区元素最高氧化物及其水合物各族间及本族内的酸性递变规律。

2. 卤素原子都有  $ns^2np^2$  的电子构型,为什么氟和氯、溴、碘不同,它并不呈现变价?

3. 比较 F、Cl、Br、I 的电子亲和势递变的顺序,并简述理由。

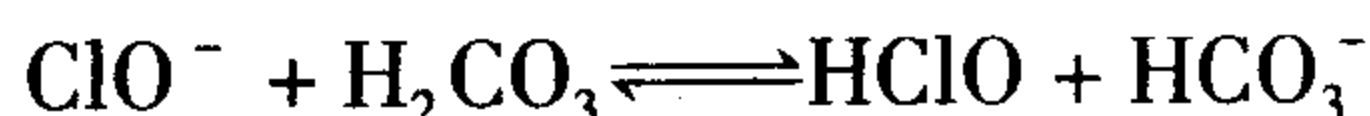
4. 在常态下,为何氟和氯是气体,溴是液体,碘是固体?

5. 为什么配制碘酒时要加入适量的 KI?
6. 卤化氢在空气中为什么会冒烟?
7. 卤化氢中 HF 分子的极性很强, 熔、沸点高, 但其水溶液的酸性却最小, 试分析其原因。
8. 溴能从含碘离子的溶液中取代出碘, 而碘又能从溴酸钾溶液中取代出溴, 二者是否有矛盾? 如何理解溴比碘活泼?
9. 为什么 KI 暴露在空气中易析出碘, 而 KCl 却比较稳定?
10. 与其他氢卤酸相比较, 氢氟酸具有哪些特性?
11. 一溶液中含有相同浓度的  $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$ , 逐滴加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时, 你能否从结构观点判断哪种物质先沉淀析出。简要说明理由。
12. 为什么卤素中的氯、溴、碘都能形成较稳定的含氧酸根离子, 而氟却不能?
13. 试讨论氢卤酸的酸性、还原性、热稳定性的变化规律。
14. 为什么  $\text{AgF}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  的溶解度依次降低?
15. 实验室里制备  $\text{H}_2\text{S}$  气体, 为什么不用  $\text{HNO}_3$  或浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  而用  $\text{HCl}$  与  $\text{FeS}$  作用?
16. 浓硫酸能干燥下列气体吗?  
 $\text{H}_2\text{S}$   $\text{NH}_3$   $\text{H}_2$   $\text{Cl}_2$   $\text{CO}_2$
17.  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入少量的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 与  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中加入少量的  $\text{AgNO}_3$  反应有何不同?
18. 为什么  $\text{O}_2$  是顺磁性的而  $\text{N}_2$  是抗磁性的?
19. 解释水的沸点和熔点高于  $\text{H}_2\text{S}$ 。
20. 如何除去工业废气中的  $\text{SO}_2$ ?
21. 大气中的臭氧是怎样形成的?
22. 干燥氨气应选用下列哪种干燥剂?  
浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $\text{CaCl}_2$   $\text{P}_4\text{O}_{10}$   $\text{NaOH(s)}$
23. 浓氨水可用来检验氯气管道是否漏气, 为什么?
24. 用平衡移动的观点解释  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  与  $\text{AgNO}_3$  作用都生成黄色  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  沉淀, 沉淀析出后溶液的酸碱性有何变化? 写出有关的反应方程式。
25. 焦磷酸的酸性强于正磷酸, 为什么?
26. 解释  $\text{NH}_3$  的键角 ( $107^\circ$ ) 大于  $\text{NF}_3$  的键角 ( $102.5^\circ$ ), 也大于  $\text{PH}_3$  的键角 ( $93.6^\circ$ )。
27. 如何除去:
  - (1) 氨气中所含的微量氧气;
  - (2)  $\text{NO}$  中所含的微量  $\text{NO}_2$ 。

28. 碳酸氢铵俗称“气肥”，应如何储存？
29. 金刚石和石墨的结构、性质有什么不同？如何把石墨转化为金刚石？
30. 为什么常温下二氧化碳是气体，而二氧化硅是固体？
31. CO 和 N<sub>2</sub> 是等电子体，为什么 CO 更易形成配合物？
32. 如何配制 SnCl<sub>2</sub> 溶液？说明理由。
33. 为什么说硼酸是一种路易斯酸？硼砂水溶液的酸碱性怎样？
34. 氢氧化铝和明矾有什么药用价值？
35. 如何制备无水 AlCl<sub>3</sub>？能否用加热脱去 AlCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O 中水的方法制取无水 AlCl<sub>3</sub>？

### ◎ 习 题

1. 已知漂白粉在潮湿空气中的失效反应为



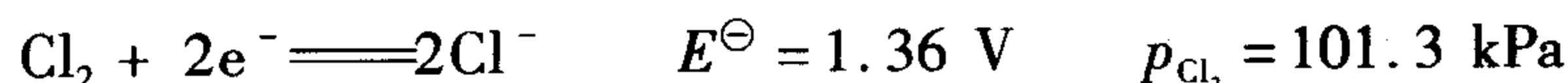
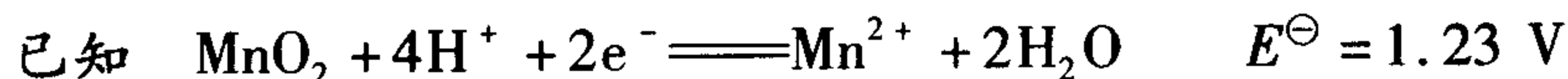
试计算此反应的平衡常数  $K^\ominus$  值。

2. 根据电势图

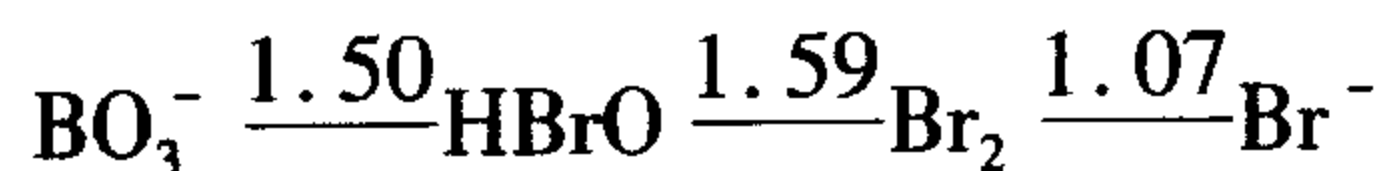
(1) 试判断反应  $4\text{ClO}_3^- \rightleftharpoons 3\text{ClO}_4^- + \text{Cl}^-$  能否自发进行？

(2) 试计算该反应的  $\Delta_r G_{m,298\text{K}}^\ominus$  是多少？298 K 时的  $K^\ominus$  是多少？

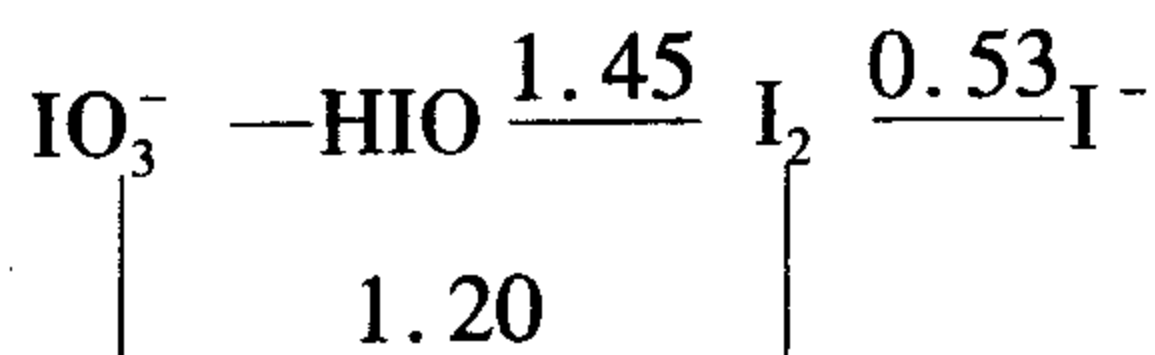
3. HCl 与 MnO<sub>2</sub> 反应制取 Cl<sub>2</sub> 时，所需 HCl 的最低浓度是多少？



4. 从下列元素电势图中的已知标准电极电势，求  $E_{\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-}^\ominus$ ，并判断哪种物质可发生歧化反应，为什么？并计算  $K^\ominus$ 。



5. 已知下列元素电势图：



(1) 计算： $E_{\text{IO}_3^-/\text{I}^-}^\ominus = ?$   $E_{\text{IO}_3^-/\text{HIO}}^\ominus = ?$

(2) 电势图中哪种物质能发生歧化反应，写出反应方程式，并计算反应的  $K$ 。

6. 今有白色的钠盐晶体 A 和 B，A 和 B 都溶于水，A 的水溶液呈中性，B 的水溶液呈碱性，A 溶液与 FeCl<sub>3</sub> 溶液作用溶液呈棕色，A 溶液与 AgNO<sub>3</sub> 溶液作用有黄色沉淀析出，晶体 B 与浓 HCl 反应有黄绿色气体生成，此气体同冷 NaOH

作用,可得含 B 的溶液,向 A 溶液中滴加 B 溶液时,溶液呈红棕色,若继续加过量 B 溶液,则溶液的红棕色消失,试问 A、B 为何物? 写出有关反应方程式。

7. 有一种可溶性的白色晶体 A(钠盐),加入无色油状液体 B 的浓溶液,可得一种紫黑色固体 C, C 在水中溶解度较小,但可溶于 A 的溶液成棕黄色溶液 D,将 D 分成两份,一份中加入一种无色(钠盐)溶液 E,另一份中通入过量气体 F,都变成无色透明溶液, E 溶液中加入盐酸时,出现乳白色混浊,并有刺激性气体逸出, E 溶液中通入过量气体 F 后再加入  $\text{BaCl}_2$  溶液有白色沉淀产生,该沉淀不溶于  $\text{HNO}_3$ 。问:

(1) A、B、C、D、E、F 各是何物?

(2) 写出下列反应方程式:



8. 下列物质能共存吗?

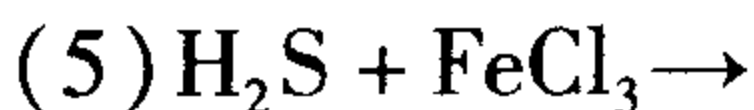
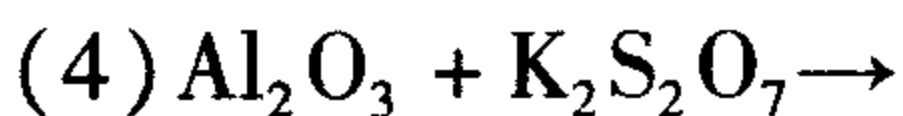
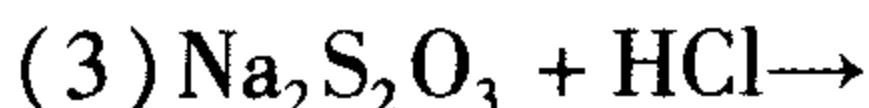
(1)  $\text{H}_2\text{S}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (2)  $\text{MnO}_2$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$

(3)  $\text{H}_2\text{SO}_3$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4)  $\text{PbS}$  与  $\text{H}_2\text{O}_2$

9. 用一简便方法鉴别下列物质,并写出有关反应式。



10. 完成并配平下列反应方程式。



11. 有一种钠盐 A 溶于水后,加入稀盐酸,有刺激性气体 B 产生,同时有黄色沉淀 C 析出,气体 B 能够使  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色。若通  $\text{Cl}_2$  于 A 溶液中,  $\text{Cl}_2$  即消失并得到溶液 D, D 与钡盐作用,生成不溶于稀硝酸的白色沉淀 E。试确定 A、B、C、D、E 各为何物,写出各步反应的方程式。

12. 从硫代硫酸钠的性质说明它在药学领域的应用。

13. 写出下列物质热分解的反应式。

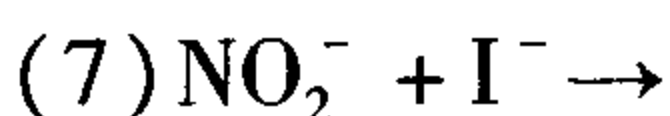
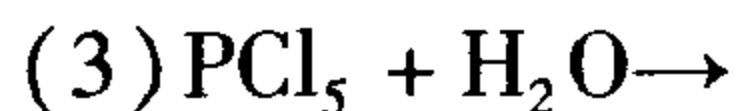
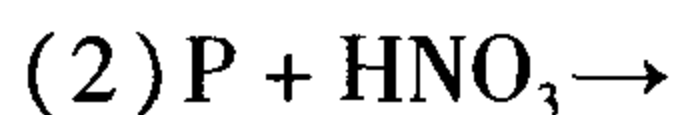


14. 鉴别下列各组物质。

(1)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (2)  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  和  $\text{NH}_4\text{NO}_2$  (3)  $\text{H}_3\text{PO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$

15. 完成并配平下列反应方程式。





16. 写出下列物质的化学式。

氯化钙 氨基化钾 焦磷酸 联氨 三磷酸钠 砒霜 偏磷酸钠 亚磷酸氢钠 次磷酸氢钠

17. 用化学反应式表示下列制备过程。

(1) 以煤、空气和水为原料制备硝酸铵；

(2) 从单质磷或磷酸钙制备磷酸。

18.  $\text{AsO}_3^{3-}$  能在碱性溶液中被  $\text{I}_2$  氧化成  $\text{AsO}_4^{3-}$ ，而  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  又能在酸性溶液中被  $\text{I}^-$  还原成  $\text{AsO}_3^{3-}$ 。

(1) 二者是否矛盾？为什么？

(2) 求  $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$  的平衡常数。

19. 某化合物 A 受热后分解产生一种气体 B 和固体 C，B 可将要熄灭的火柴复燃。C 的水溶液在酸性条件下与碘离子反应，得到的溶液遇淀粉显蓝色。C 的水溶液在酸性介质中可使高锰酸钾溶液褪色。在检验时，A 和 C 都可以与  $\text{FeSO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4$  发生棕色环反应，可通过加入尿素或者氨基磺酸的方法除去 C 而单独检验 A。指出 A、B、C 各是什么，并写出有关的化学方程式。

20. 写出下列物质的化学式。

水晶 泡花碱 硅胶 干冰 小苏打

21. 概述 CO 的实验室制法，画出它的分子结构。

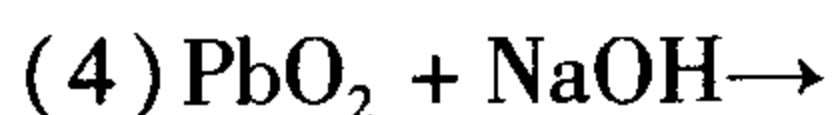
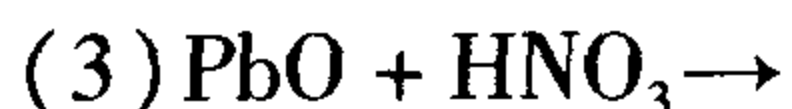
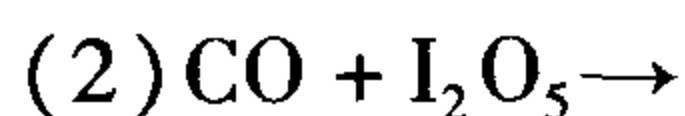
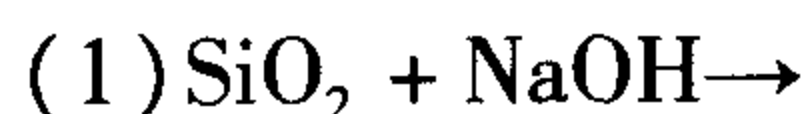
22. 如何除去：

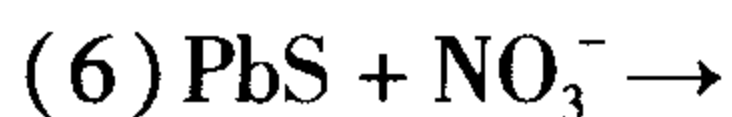
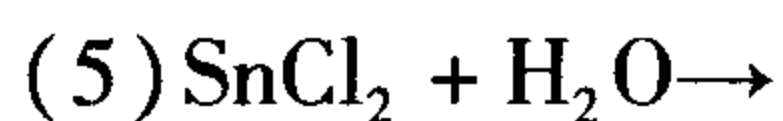
(1) 氢气中的一氧化碳；

(2) 一氧化碳中的二氧化碳；

(3) 二氧化碳中的二氧化硫。

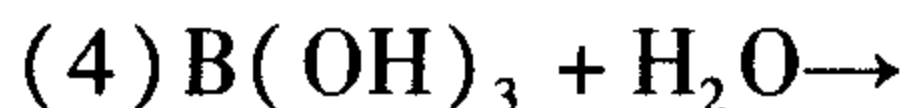
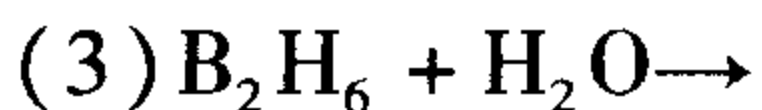
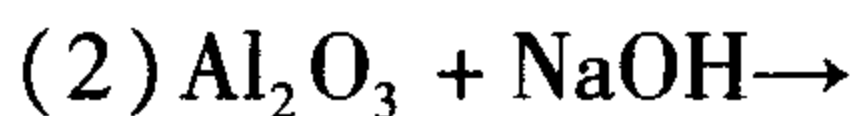
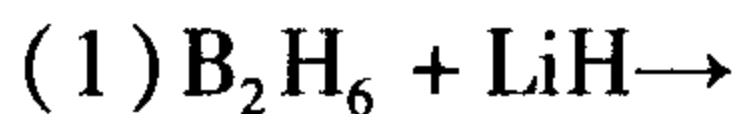
23. 完成并配平下列反应方程式。





24. 分子筛和硅胶在化学组成上有何不同, 它们的吸附性质有何异同?

25. 完成并配平下列反应方程式。



26. 某气态硼氢化物的最简式为  $\text{BH}_3$ , 该氢化物在 290 K 和 54 kPa 时的密度为  $0.629 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ , 已知  $M_r(\text{B}) = 11$ ,  $M_r(\text{H}) = 1$ 。

(1) 求该化合物的相对分子质量;

(2) 写出它的分子式;

(3) 分析该化合物的结构, 指出硼原子的杂化态和化学键的类型;

(4) 写出该化合物与  $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  反应的化学方程式。

27. 以明矾为主要原料, 制备下列化合物。

(1) 氢氧化铝 (2) 硫酸铝 (3) 偏铝酸钾

## 第十三章 d 区、ds 区元素及其重要化合物

### ◎学习要点

1. 过渡元素的价电子层构型特点及其通性。

过渡元素包括 d 区元素和 ds 区元素, 价电子层构型为  $(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$  (Pd  $4d^{10}5s^0$  例外)。

过渡元素均为金属, 除 II B 族外, 多数熔点、沸点高, 硬度大。熔点最高的是钨, 硬度最大的是铬(仅次于金刚石)。同一周期金属单质从左到右金属活泼性逐渐减弱。

一般具有多变的氧化值: 从上到下, 高氧化态的物质趋于稳定, 低氧化态的物质则相反。

容易形成配合物, 配离子大多显色。多数过渡元素原子或离子有顺磁性。

2. 钛及其重要化合物的性质及用途。

钛是一种新兴的结构材料, 有极高的强度、硬度及优越的耐腐蚀性和很好的生物相容性。 $TiO_2$  是白色难溶固体, 两性偏碱。 $TiCl_4$  是分子结晶, 在水中或潮湿空气中都极易水解。

3. 五氧化二钒是一种重要的催化剂, 两性偏酸; 溶于 HCl 生成  $VO_2^+$ , 具有较强氧化性。

4. 铬的单质及其重要化合物。

(1) Cr 是周期系第 VIB 族、第一过渡系的元素, 价电子构型为  $3d^54s^1$ , 常见氧化态有 +6、+3、+2。

(2) 铬(III)的化合物:  $Cr_2O_3$  是溶、熔皆难的两性氧化物, 但与酸性溶剂共熔, 转变为可溶性铬(III)盐;  $Cr(OH)_3$  难溶于水, 具两性, 强碱性介质中有较强的还原性。酸性介质中 Cr(III) 比较稳定, 既不易被氧化, 也不易被还原。 $Cr^{3+}$  易水解, 具有较强的配位能力。

(3) 铬(VI)的化合物主要有  $CrO_3$ 、铬酸盐和重铬酸盐。

$CrO_3$  有强氧化性、热稳定性较差, 在溶液中  $Cr_2O_7^{2-}$  同  $CrO_4^{2-}$  存在下列平衡:



在酸性溶液中主要以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  形式存在,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  具有强氧化性, 被还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ; 在碱性溶液中主要以  $\text{CrO}_4^{2-}$  形式存在, 比较稳定。重铬酸盐大多易溶于水, 而铬酸盐一般都难溶于水。在  $\text{CrO}_4^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  溶液中加入  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$  时, 均生成难溶铬酸盐沉淀。

#### 5. Mo、W 重要化合物的性质。

(1)  $\text{MO}_3$  的氧化性: 从  $\text{CrO}_3 \rightarrow \text{MoO}_3 \rightarrow \text{WO}_3$ , 氧化性依次减弱。

(2)  $\text{H}_2\text{MO}_4$  的酸性和氧化性: 从  $\text{H}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{H}_2\text{WO}_4$ , 酸性、氧化性依次减弱。

(3) Mo、W 的含氧酸及其盐在酸性介质中易脱水、缩合成同多酸或杂多酸。

#### 6. 锰的重要化合物。

(1) Mn(II) 的还原性。  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  极易被空气中的  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 。  $\text{Mn}^{2+}$  的还原性极弱, 在酸性溶液中仅有  $\text{NaBiO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  ( $\text{Ag}^+$  作催化剂)、 $\text{PbO}_2$  能将其氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。

(2) Mn(IV) 的重要化合物是  $\text{MnO}_2$ 。在酸性溶液中,  $\text{MnO}_2$  具有强氧化性。

(3) Mn(VI): 锰酸盐 ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) 仅在强碱性溶液中稳定; 在酸性介质中易歧化, 生成  $\text{MnO}_2$  和  $\text{MnO}_4^-$ ; 在中性、弱碱性或弱酸性溶液中也发生歧化。

(4) Mn(VII) 的重要化合物  $\text{KMnO}_4$ , 是一种强氧化剂, 在酸性、中性、强碱性溶液中的还原产物分别是  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 。

#### 7. 铁系、铂系元素的重要化合物。

(1) 铁系元素的氧化态及稳定性: 一般形成 M(II)、M(III) 两种氧化态。

氧化能力  $\text{Ni(III)} > \text{Co(III)} > \text{Fe(III)}$ ; 稳定性  $\text{Fe(III)} > \text{Co(III)} > \text{Ni(III)}$ ; 还原能力  $\text{Fe(II)} > \text{Co(II)} > \text{Ni(II)}$ ; 稳定性  $\text{Ni(II)} > \text{Co(II)} > \text{Fe(II)}$ 。

(2) 氧化物及其水合物:  $\text{MO}$  和  $\text{M}_2\text{O}_3$  均呈碱性。  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ni}_2\text{O}_3$  具有强氧化性, 溶于酸得不到相应的盐。

(3) 重要的盐: 亚铁盐主要有硫酸亚铁  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (绿矾)、硫酸亚铁铵  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (摩尔盐) 和  $\text{FeCl}_2$ , 其主要性质是还原性、水解性和配位性。  $\text{Fe(III)}$  盐主要有  $\text{FeCl}_3$  和  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 其主要性质是氧化性、水解性和配位性。

$\text{CoCl}_2$  最重要的性质是吸水变色; Ni 的配合物较重要。

(4) 铂系金属都有催化性能, 化学稳定性高。铂的重要化合物是氯铂酸  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  及其盐。铂最突出的特性是它的配位性。

## 8. 铜、锌副族元素的重要化合物。

原子结构的特征和性质特点:次外层已充满电子,一般不参与成键,易形成 +1、+2 两种稳定氧化态。二元化合物的键型共价程度较高。

(1)  $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ :  $\text{Cu}_2\text{O}$  遇酸发生歧化反应;  $\text{CuO}$  是碱性氧化物,难溶于水;  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  微呈两性,与浓碱作用生成  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。

(2)  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  的盐主要有  $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$  和  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。  $\text{CuCl}$ 、 $\text{CuCl}_2$  为共价化合物。  $\text{Cu}^{2+}$  的重要性质有氧化性、沉淀反应及配合性。

(3)  $\text{Cu}(\text{I})$  和  $\text{Cu}(\text{II})$  的相互转化:  $\text{Cu}^+$  在水溶液中易发生歧化。要使  $\text{Cu}(\text{II})$  转化为  $\text{Cu}(\text{I})$  必须降低  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ 。

(4)  $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{AgNO}_3$ 、 $\text{AgX}$  的主要性质。

(5)  $\text{ZnO}$ 、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ :  $\text{ZnO}$  不溶于水,两性,有一定的杀菌能力和收敛性。  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  难溶于水,溶于酸和碱,也溶于氨水。无水  $\text{ZnCl}_2$  吸水性强,在有机合成上常用作脱水剂,强烈水解使溶液呈酸性。浓溶液的酸性能溶解金属氧化物。

(6)  $\text{Hg}$  的常见氧化值为 +1, +2。  $\text{Hg}_2^{2+}$  的化合物称亚汞化合物,主要有  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 。除  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  易溶于水,是离子型化合物外,其他大多数  $\text{Hg}(\text{I})$  均难溶于水。  $\text{Hg}(\text{I})$  的化合物不稳定,易发生歧化反应,生成  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}$ 。  $\text{Hg}^{2+}$  的化合物多数难溶于水,易溶于水的化合物都有毒。  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  的重要反应包括与氨水、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{SnCl}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  作用。以上反应均可作为  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  的区别反应或鉴定反应。

## 9. 铬、锰、铁、铜、锌、汞的生物学效应及在医药学中的应用。

## 第一节 过渡元素概述

d 区元素包括 III B ~ VIII 族元素,不包括镧(La)以外的镧系元素及锕(Ac)以外的锕系元素。d 区元素原子的价电子层结构通式是  $(n-1)d^{1\sim 9}ns^{1\sim 2}$  (Pd  $4d^{10}5s^0$  例外)。ds 区元素包括 I B 族和 II B 族元素,该区元素的价电子层结构通式是  $(n-1)d^{10}ns^{1\sim 2}$ 。它们在周期系中的位置如表 13-1 所示。

表 13-1 d 区和 ds 区元素在周期表中的位置

周期	I A											0
1		II A										
2			d 区						ds 区		III A IV A V A VI A VII A	
3			III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	I B	II B		
4			Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
5			Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
6			La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg
7			Ac**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt			

注：\* 镧系元素，\*\* 锕系元素。

通常把周期表中 III B 族到 II B 族的所有元素称为过渡元素，因为这些元素都是金属，所以也称为过渡金属。有关过渡元素的定义范围目前还没有完全一致的认识，常用的定义主要有 4 种：第一种将过渡元素定义为只包括  $(n-1)d$  轨道未充满的 d 区元素，即第 III B ~ 第 VIII 族的元素；第二种是在第一种定义的基础上，将第 I B 族元素包括在内；第三种定义认为 d 区和 f 区元素属于过渡元素；第四种是将过渡元素的定义扩展到整个副族元素，亦即本书采用的定义。

同周期过渡元素金属性递变不明显，根据过渡元素所在周期的不同，可将过渡元素划分为 3 个过渡系：从第四周期的钪 (Sc) 到锌 (Zn) 为第一过渡系；从第五周期的钇 (Y) 到镉 (Cd) 为第二过渡系；从第六周期的镧 (La) 到汞 (Hg) 为第三过渡系。习惯上将第一过渡系元素称为轻过渡元素，将第二、第三过渡系元素称为重过渡元素。在自然界中，第一过渡系元素的储量较多，其单质和化合物的用途也较为广泛。而第二和第三过渡系元素的丰度相对较小，但我国是钼 (Mo) 和钨 (W) 的丰产国。本章将在简要介绍过渡元素通性的基础上，重点讨论钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、银、锌和汞这 11 种元素。

### 一、过渡元素原子的结构特征

d 区元素原子结构上的共同点是次外层 d 轨道中没有完全充满电子，ds 区元素的次外层中有 18 个电子，可用以下通式来表示：

$$\text{原子实}(n-1)d^{1\sim 10}ns^{1\sim 2}$$

即对同一周期的过渡元素来说，随着元素原子序数的增加，原子次外层 d 轨道中的电子数由 1 依次增加至 10，而原子的最外层却只有 1 或 2 个电子 (Pd 除外)。由此可知，过渡元素原子电子层结构最重要的特征是：次外层电子未充满或刚刚充满，最外层和次外层这 2 个电子层都属于不稳定电子构型，容易发生变化。在一定条件下，不仅最外层电子参加成键，而且次外层电子也可以部分或全部参加成键。因此，过渡元素的价电子应包括最外层的 ns 电子和次外层的  $(n-1)d$  电子。

## 二、过渡元素单质的性质

## (一) 过渡元素单质的物理性质

d 区和 ds 区元素都具有典型的金属性质,如金属光泽、延展性(锌族例外)、高导热性、导电性等。它们的密度较大,除钪( $2.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、钇( $4.34 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )、钛( $4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )属轻金属外,其余元素皆为重金属(密度大于  $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。许多元素的单质具有较高的熔、沸点,其中铬是所有金属中最硬的金属,而钨的熔点最高。这是由于 d 区元素形成金属键时,不仅  $ns$  电子参与成键,  $(n-1)d$  电子亦可参与金属键的形成,使金属键强度增大。但锌族元素熔、沸点较低,汞是常温下唯一的液体金属。第一过渡系元素的物理性质列于表 13-2。d 区元素及其化合物还具有顺磁性,这是由于过渡元素的原子或离子具有未成对的 d 电子所引起的,因此它们可以作为磁性材料。

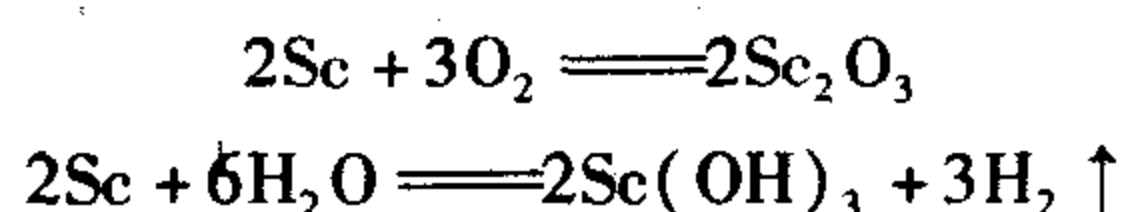
表 13-2 第一过渡系元素的主要物理性质

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	2.99	4.51	6.1	7.20	7.30	7.86	8.9	8.9	8.92	7.14
硬度(莫氏标准)		4		9.0	6.0	4.5	5.5	4.0	3.0	2.5
熔点/K	1 814	1 933	2 163	2 130	1 517	1 803	1 768	1 728	1 356	693
沸点/K	3 104	3 560	3 653	2 945	2 235	3 023	3 143	3 003	2 855	1 180
导电率(Hg = 1)			3.7	7.3		9.8	9.9	13.9	56.9	
导热率(Hg = 1)				8.3	9.5	8.3	7.0	51.3		
金属半径/pm	160.6	144.8	132.1	124.9	124	124.1	125.3	124.6	127.8	125

由表中数据可知,过渡金属单质最主要的物理特性是密度大、硬度大、沸点高、导电性和导热性良好。这些性质来源于它们的结构特征。

## (二) 过渡元素单质的化学性质

1. 金属活泼性 过渡金属中化学性质最活泼的是第ⅢB族元素,它们在空气中能迅速地被氧化,也能与水作用放出氢气。例如



第ⅢB族元素的化学性质为何如此活泼?这是因为它们的次外层 d 轨道中仅有一个电子,这个电子对它们性质的影响不显著,所以它们的性质较活泼,接近于碱土金属。其他过渡元素在通常情况下不与水作用。

第一过渡系元素除 Cu 外都是比较活泼的金属,在金属活动顺序中均位于氢以前,都能从非氧化性稀酸中置换出  $\text{H}_2$ 。

第二、三过渡系元素的活泼性都较弱,它们中的大多数金属不能与强酸反应。因此在同一族中自上而下,活泼性依次减弱,这与主族元素不同。造成这种结果的原因主要是,同一族中的过渡元素自上而下原子半径增加不大,而核电荷却增加较多,对外层电子的吸

引力增强。

2. 氧化物及其水合物的酸碱性 过渡元素的氧化物及其水合物的酸碱性变化与主族元素相似,归纳起来有以下几点:从左到右,同周期过渡元素(ⅢB~ⅦB族)最高氧化态的氧化物及其水合物的酸性增强;从上到下,同族过渡元素相同氧化态的氧化物及其水合物的碱性增强;同一元素高氧化态的氧化物及其水合物的酸性大于其低氧化态的氧化物和水合物。例如,锰元素不同氧化态的氧化物及其水合物的酸碱性变化如下:

氧化态	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅵ	Ⅶ
氧化物	MnO	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO <sub>2</sub>	MnO <sub>3</sub>	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
水合物	Mn(OH) <sub>2</sub>	Mn(OH) <sub>3</sub>	Mn(OH) <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	HMnO <sub>4</sub>
酸碱性	碱性	弱碱性	两性	酸性	强酸性

第ⅢB~第ⅦB族过渡元素最高氧化态氧化物的水合物酸碱性递变规律见表13-3。

表13-3 第ⅢB~第ⅦB族过渡元素最高氧化态氧化物的水合物的酸碱性

	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	
碱性 增强 ↓	Sc(OH) <sub>3</sub>	Ti(OH) <sub>4</sub>	HVO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	HMnO <sub>4</sub>	↑ 酸性 增强
	弱碱性	两性	酸性	酸性	强酸性	
	Y(OH) <sub>3</sub>	Zr(OH) <sub>4</sub>	Nb(OH) <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	HTcO <sub>4</sub>	
	中强碱	弱两性	两性	弱酸性	酸性	
	La(OH) <sub>3</sub>	Hf(OH) <sub>4</sub>	Ta(OH) <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	HReO <sub>4</sub>	
	弱碱性	两性、偏碱性	两性	弱酸性	弱酸性	
	Ac(OH) <sub>3</sub>	酸性增强 →				
	弱碱性					

3. 易形成配合物 过渡元素一般容易形成配合物,这是因为过渡元素的原子或离子具有9个价电子轨道,即5个 $(n-1)d$ 轨道、1个 $ns$ 轨道和3个 $np$ 轨道,并且这9个轨道属于同一能级组,其中 $ns$ 、 $np$ 轨道是空的, $(n-1)d$ 轨道部分充满,因而可以提供 $ns$ 、 $np$ 轨道及 $(n-1)d$ 部分轨道,或者 $nd$ 部分空轨道,接受孤对电子形成配位键。又因为这些元素的原子半径小、电荷高、 $z/r$ 值较大,极化力强,作为中心离子,容易使配体变形并吸引配体;再者过渡元素离子的变形性一般也较大,由于相互极化结果,增加了配位键的强度,因此过渡元素具有很强的形成配合物的倾向。

### 三、过渡元素原子的氧化值

过渡元素除少数元素(如银氧化值为+1,锌、镉氧化值为+2)外,一般都有多种不同的氧化值。这是由过渡元素原子结构的特征所决定的。过渡元素的原子在最外层 $ns$ 轨道上只有1~2个电子,次外层 $(n-1)d$ 轨道大多数处于未充满状态(ⅠB、ⅡB和Pd除外),并且 $s$ 轨道和 $p$ 轨道的能级差较小,因此在化学反应中,不但最外层的 $ns$ 电子可以

参与成键,次外层( $n-1$ )d 电子也可部分或全部参与成键。于是同种过渡元素出现了多种价态的状况,例如 Mn 有 6 种氧化值,分别为 +2、+3、+4、+5、+6、+7,其中 +2、+4、+6、+7 为常见氧化值。通常,可变氧化态由 +2( $ns^2$  电子首先失去)依次增加到本族元素的最高氧化态(Ⅷ族例外),这一变化规律以第一过渡系元素最为典型。

#### 四、非整比化合物

过渡元素的另一个特点是易形成非整比(或称非化学计量)化合物。以前介绍的化合物,都有确定的化学组成,符合定组成定律,我们把这类化合物称为整比(或称化学计量)化合物。非整比化合物的化学组成不定,可在一定的范围内变动。例如,1 000 °C 时 FeO 的组成实际在  $\text{Fe}_{0.89}\text{O}$  到  $\text{Fe}_{0.96}\text{O}$  之间变动。非整比化合物多为氧化物、硫化物、硼化物、氮化物、碳化物及氢化物等。如  $\text{TiO}(\text{TiO}_{0.74}:\text{TiO}_{1.67})$ 、 $\text{NbO}(\text{NbO}_{0.94}:\text{NbO}_{1.04})$ 、 $\text{FeS}(\text{Fe}_{0.90}\text{S}:\text{Fe}_{0.93}\text{S})$ 、 $\text{PdH}_{0.80}$ 、 $\text{LaH}_{2.76}$  等都是非整比化合物。 $\text{PdH}_{0.80}$  这种表示方法仅代表氢化物中两种原子的比值,即氢化钯中钯和氢的原子数之比为 100/80。

非整比化合物的结构是非金属元素填充在金属结构的空穴中。例如 O、S、B、C、N 和 H 等,它们在与金属元素形成非整比化合物时,由于原子体积较小,填充在过渡金属的结构空穴中,仍然保持金属的结构特征,如导电性和金属光泽;另一方面过渡金属的电负性适中,而且价电子数多,在形成金属键之余还可与这些非金属原子通过共用电子形成共价键,因此这些非整比化合物硬度大、熔点高。这些特性使得它们具有重要的实际用途:可作为新型的无机材料在各种强化条件下,如超高温、高压、原子能工程上使用;有些金属硼化物可作为火箭、导弹、人造卫星上的耐高温材料;过渡金属碳化物用于高温辅助材料;最近发现镍硼化物可以代替铂在氢氧燃料电池中用作催化剂,成本大大降低;固体电解质( $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{HfO}_2$ )用于各类化学电源和电化学器件中。因此这类无机材料的研究和合成正日益受到重视和发展。

#### 五、过渡元素离子的颜色

大多数过渡元素的水合离子都有一定的颜色,这是因为它的简单离子在水溶液中一般以  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{n+}$  配离子的形式存在。水合离子的颜色与价电子层结构中未成对 d 电子的跃迁有关。当 d 电子由基态跃迁到激发态能级(d-d 跃迁)所需的能量在可见光范围内时,它就会吸收某波长的可见光,呈现出该波长的可见光的互补颜色。具有  $d^0$  或  $d^{10}$  电子结构的水合离子(如  $\text{Sc}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等)不能产生 d-d 跃迁,所以它们的水合离子无色。一些过渡元素水合离子的颜色如表 13-4 所示。

表 13-4 一些过渡元素水合离子的颜色

水合离子	$\text{Sc}^{3+}$	$\text{Ti}^{4+}$	$\text{V}^{4+}$	$\text{Cr}^{3+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Mn}^{3+}$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$
价电子层结构	$3d^0$	$3d^0$	$3d^1$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^4$	$3d^6$	$3d^5$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
未成对电子数	0	0	1	3	5	4	4	5	3	2	1	0
颜色	无	无	蓝	紫	肉	紫	浅绿	黄	粉红	绿	蓝	无

## 六、过渡元素的催化作用

许多过渡元素及其化合物,特别是ⅣB~Ⅷ族元素及其化合物具有独特的催化性能,常用作催化剂。过渡元素及其化合物对化学反应起催化作用体现在两个方面。

1. 配位催化作用。因为过渡金属有很强的配位能力,同一过渡元素的多种氧化态能生成多种不同类型的配合物,这些配合物的稳定性有较大的差异,某些作配体的分子或离子与金属离子或原子配位后,生成不稳定的中间配合物,易于进行某一特定反应,此时过渡元素起到既配位又催化的作用。

2. 接触催化作用。由于过渡元素及其化合物具有适宜的表面吸附作用,从而降低反应的活化能,加快反应完成,以  $V_2O_5$  为触媒制  $H_2SO_4$  即为一例。

## 七、过渡元素离子的生物学效应

目前认为,人体必需微量元素有 14 种,在这 14 种微量元素中,有 9 种是过渡元素,并且除 Mo 外,其余 8 种过渡元素都分布在第一过渡系。过渡元素在体内的含量、分布和主要的生物功能汇于表 13-5 中。

表 13-5 体内过渡元素的含量、分布及生物功能

元素	氧化态	体内总含量	主要分布部位	主要生物功能
钒	Ⅳ、Ⅴ	17~43 $\mu\text{g}$	脂肪中(>90%)	促进脂肪代谢,抑制胆固醇合成,促进牙齿矿化
铬	Ⅲ	5~10 mg	各组织器官及体液中	在糖和脂肪代谢中起重要作用,并具有加强胰岛素功能的作用
锰	Ⅱ、Ⅲ	10~20 mg	肌肉、肝及其他各组织中	参与构成锰酶、锰激活酶等。对机体的生长发育、维持骨结构、维持正常代谢及维持脑和免疫系统正常的生理功能具有重要作用
铁	Ⅱ、Ⅲ	约 4 200 mg	血液中(>70%)	参与构成血红素蛋白、含铁酶及铁蛋白等。向机体各组织细胞输送 $O_2$ 及贮存 $O_2$ ,并参与机体的氧化还原反应等
钴	Ⅱ、Ⅲ	1.1~1.5 mg	肌肉、骨及其他各软组织中	参与构成维生素 $B_{12}$ 及 $B_{12}$ 辅酶。影响骨髓造血功能,增强某些酶及甲状腺的活性,参与蛋白质合成
镍	Ⅱ	约 10 mg	肾、肺、脑、心脏及皮肤中	与血清蛋白、氨基酸形成配合物。保护心血管系统,促进血细胞生成,并具有降血糖作用等
铜	Ⅰ、Ⅱ	80~120 mg	肌肉、肝、血液、心、肺、脑、肾中	参与构成血浆铜蓝蛋白、超氧化物歧化酶(SOD)、细胞色素 C 氧化酶等。对维持血液、中枢神经系统、骨和结缔组织的正常生理功能具有重要作用
锌	Ⅱ	约 2 300 mg	肌肉、骨组织及其他各脏器和软组织中	与生物大分子配体形成金属蛋白、金属核酸等配合物。参与体内新陈代谢过程,在机体的生长发育、基因调控中占据中心地位
钼	Ⅳ、Ⅴ、Ⅵ	约 9.3 mg	肝、肾、脾、肺、脑、肌肉及体液中	构成钼酶,参与许多生理生化反应

表中的资料表明,体内微量元素作为构成金属蛋白、核酸配合物、金属酶和辅酶的重要元素,以及作为许多生物酶的激活剂,在机体生长发育、生物矿化、细胞功能调节、物质输送、信息传递、免疫应答、生物催化、能量转换及各种生理生化反应中起着重要的作用。随着现代医学和生命科学在分子、亚分子水平上研究生命的过程,探索机体生老病死与生物分子间的有机联系,体内微量元素的生物功能正愈来愈受到生命科学家的重视,并已成为当今国际科学界瞩目的崭新领域。

人们已经认识到,微量元素在机体不同的组织和体液中严格地保持着一定的浓度,缺乏或过量都会对机体产生不良的影响。人们还认识到,由这些元素参与构成的活性配合物在生命活动中常起着开关、调节、控制、传递、放大等作用,并且它们参与的生理生化反应常具有高选择性、高效率和高收率的特点。因此,人们期望通过微量元素与健康 and 疾病相关性的研究,提示某些疾病发生和发展过程的机理,为这些病症的治疗开辟新的有效的途径,从而为人类的健康事业带来福音。

## 第二节 钛和钒

### 一、钛的单质和重要化合物

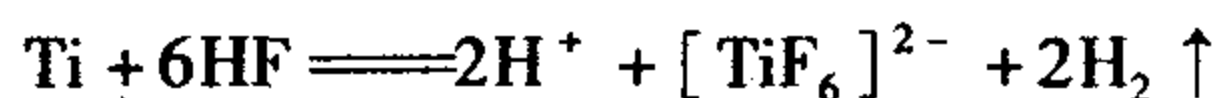
#### (一) 钛

钛(Ti)是IVB族第一个元素,在地壳中的丰度为0.42%。由于钛在自然界存在的分散性和金属钛提炼的困难,它一直被人们认为是一种稀有金属。可是钛在地壳中的含量却是较高的,比常见的锌、铅、锡、铜要多得多,在所有元素中居第10位。钛的主要矿物有金红石(主要成分为 $\text{TiO}_2$ )和钛铁矿(主要成分为 $\text{FeTiO}_3$ ),其次是组成复杂的钒钛铁矿。我国四川攀枝花地区有大量的钒钛铁矿。

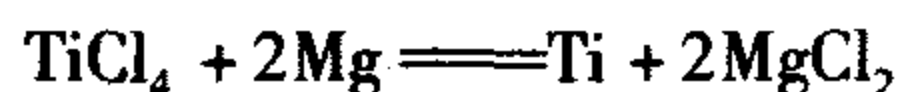
金属钛是一种新兴的结构材料。钛的密度为 $4.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,比钢轻(钢的密度为 $7.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),钛的机械强度同钢相似。铝的密度虽小( $2.7 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),但机械强度较差,钛恰好兼有钢和铝的优点。钛容易在表面形成致密的、钝性的氧化物保护膜,使得钛具有优良的抗腐蚀性,特别是对海水的抗腐蚀性很强;高纯度的钛具有良好的可塑性,越纯可塑性越大。液体钛几乎能溶解所有的金属,因此可以和多种金属形成合金。将钛加入钢中制得的钛钢坚韧而有弹性。由于金属钛具有这样一些良好的性能,自20世纪40年代以来,它的生产量激增,已成为工业上最重要的金属之一,在国防和高能技术中,钛占有重要的地位,被用来制造超音速飞机、导弹、军舰等。钛合金不但具有极高的强度、硬度及优越的耐腐蚀性,而且还有很好的生物相容性,在生物医用材料方面得到了广泛地应用。例如,钛-铝-钒合金(90% Ti, 6% Al, 4% V)用来制作骨螺钉、人工关节;在口腔外科中钛可用于制作假牙;在心血管外科方面,钛被用来制作人工瓣膜以及心脏起搏器的外壳。所以钛也被称为“生物金属”。

室温下钛对空气和水十分稳定,但它能缓慢地溶于浓盐酸或热的稀盐酸中形成 $\text{Ti}^{3+}$ 。钛与热的浓硝酸反应也很缓慢,最终生成不溶性的二氧化钛的水合物 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 而使钛钝化。

钛也可溶于氢氟酸,形成配合物。



制取金属钛比较方便的方法是于 1 070 K 左右,在氩气气氛中用熔融的镁还原四氯化钛蒸气。



反应后,用盐酸浸取产物,除去残余的镁和氯化镁。也可以在高真空的条件下或者在 1 270 K 左右蒸去残余的镁和氯化镁,这样得到的是多孔性的海绵状钛。再通过电弧熔融或感应熔融,制得钛锭。

## (二) 钛的重要化合物

1. 二氧化钛 在自然界中  $\text{TiO}_2$  有 3 种晶型,其中最重要的是金红石型。金红石型是一种典型的晶体构型,属四方晶系,见图 13-1,其中 Ti 的配位数为 6,6 个 O 配位在 Ti 的周围形成八面体结构,O 的配位数为 3。自然界中的金红石是红色或桃红色晶体,有时因含有杂质而显黑色。

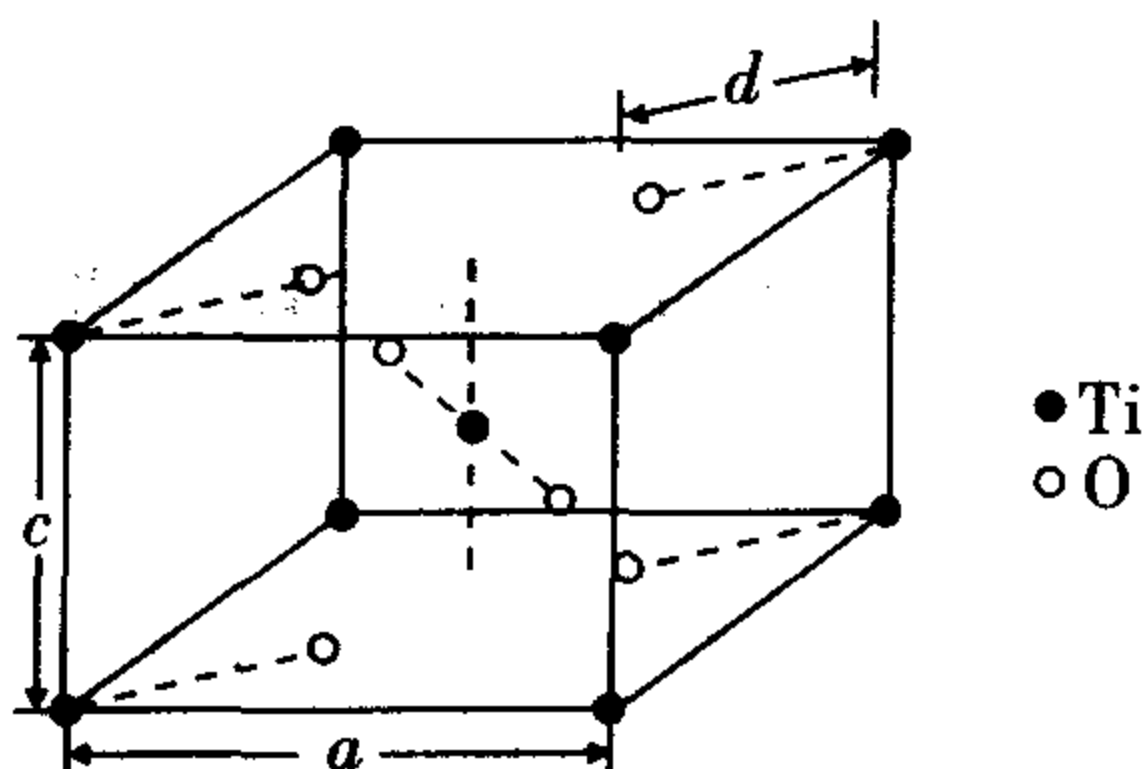
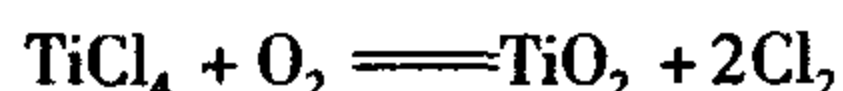
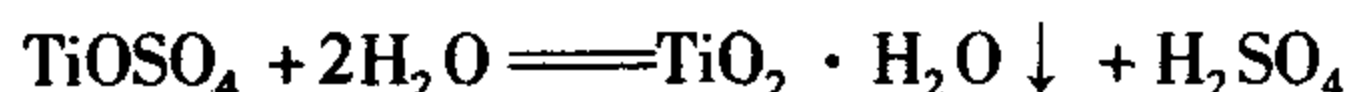


图 13-1 金红石晶型

钛白是经过化学处理制造出来的纯净的二氧化钛,它是重要的化工原料。制取钛白的方法主要有两种:一种是用干燥的氧气在 923 ~ 1 023 K 和四氯化钛反应,使四氯化钛转化为二氧化钛(即气相法)。



另一种方法是硫酸法。首先使钛铁矿同浓硫酸反应,然后再水解,析出水合二氧化钛沉淀,最后在高温下煅烧即得产品钛白。



钛白的用途很广泛。由于它化学性质稳定,物理性能优异,兼有铅白的遮盖性能和锌白的持久性能,常用作高级白色颜料,在造纸工业中作填充剂,在合成纤维中作消光剂。

2. 四氯化钛 四氯化钛是钛的一种重要卤化物,以它为原料,可以制备一系列钛化合物和金属钛。将二氧化钛(金红石矿)与碳粉压制成团并经过焦化;加热到 1 070 ~ 1 170 K,可按下式进行氯化制得气态四氯化钛,冷凝得四氯化钛液体。



二氧化钛与  $\text{COCl}_2$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{CHCl}_3$  或  $\text{CCl}_4$  等氯化试剂反应,也可制取四氯化钛,例如



四氯化钛是分子结晶,在常温下是一种无色的液体,熔点为 250 K,沸点为 409 K,具有刺激性的臭味。 $\text{TiCl}_4$ 在水中或潮湿空气中都极易水解。

## 二、钒的单质和重要化合物

### (一) 钒

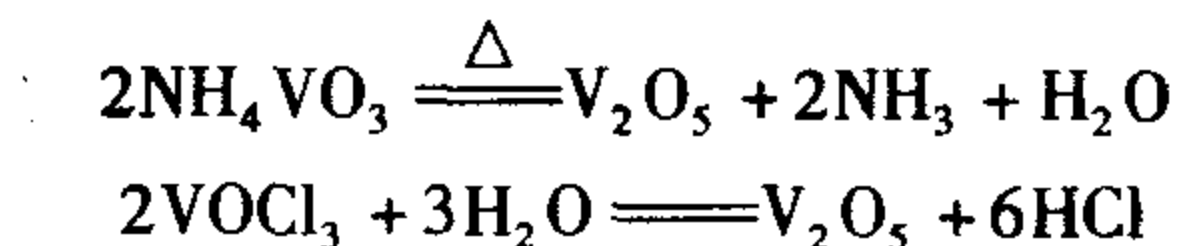
钒是周期系第 VB 族元素。钒族元素在自然界中分散而不集中,提取和分离比较困难,因而被列为稀有金属。钒主要以 +3 及 +5 两种氧化态存在于矿石中,比较重要的钒矿有钒酸钾铀矿  $\text{K}(\text{UO}_2)\text{VO}_4 \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  和钒铅矿  $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ 。

钒主要用来制造钒钢。钢中加了钒,可使钢质紧密,韧性、弹性和强度提高,并有很高的耐磨损性和抗撞击性。一般钒钢含钒量为 0.1% ~ 0.2%,是汽车和飞机制造业中特别重要的材料。

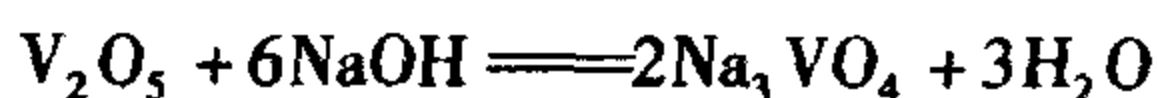
### (二) 钒的重要化合物

钒原子的价层电子构型为  $3d^34s^2$ ,最高氧化值为 +5。钒常见的离子还有  $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+}$ 。在水溶液中不存在简单的  $\text{V}^{3+}$  和  $\text{V}^{5+}$ , $\text{V}^{5+}$  是以钒氧基( $\text{VO}_2^+$ 、 $\text{VO}_3^+$ )或含氧酸根( $\text{VO}_4^{3-}$ 、 $\text{VO}_3^-$ )等形式存在。在钒的化合物中,氧化值为 +5 的化合物比较重要。钒(V)的化合物都是反磁性的,有些是有色的。由于在钒和氧之间存在着较强的极化效应,当这些含氧化合物吸收部分可见光后,集中在氧原子一端的电子可向钒跃迁,所以氧化数为 +5 的钒的化合物一般都有颜色。

1. 五氧化二钒 五氧化二钒是钒的重要化合物之一,它是由加热分解偏钒酸铵制得,或者通过三氯化钒的水解来制备。

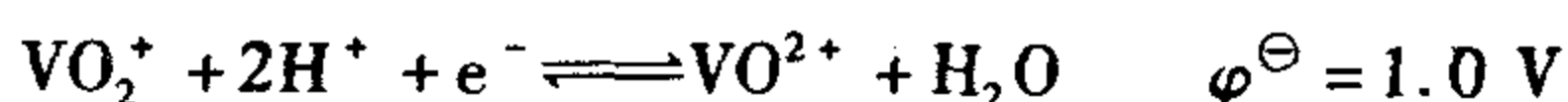


五氧化二钒显橙黄色或砖红色,无嗅,无味,有毒,大约在 923 K 熔融,冷却时结成橙色正交晶系的针状晶体。它的结晶热很大,当迅速结晶时会因灼热而发光。五氧化二钒微溶于水,每 100 g 水能溶解 0.07 g 五氧化二钒,溶液呈淡黄色。五氧化二钒主要显酸性,因此易溶于碱溶液而生成钒酸盐。在强碱性溶液中则能生成正钒酸盐  $\text{M}_3\text{VO}_4$ 。



生成的正钒酸根离子是水合离子,可表示为  $[\text{VO}_2(\text{OH})_4]^{3-}$ ,相当于  $(\text{VO}_4^{3-} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ 。

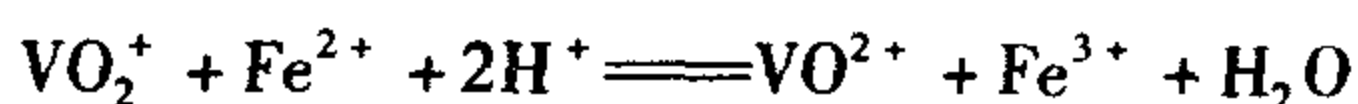
另一方面,五氧化二钒也具有微弱的碱性,能溶解在强酸中。在  $\text{pH} = 1$  的强酸溶液中能生成  $\text{VO}_2^+$ 。从电极电势可以看出,在酸性介质中  $\text{VO}_2^+$  是一种较强的氧化剂。



因此,当五氧化二钒溶解在盐酸中时,钒(V)能被还原成钒(IV)状态,并放出氯气。



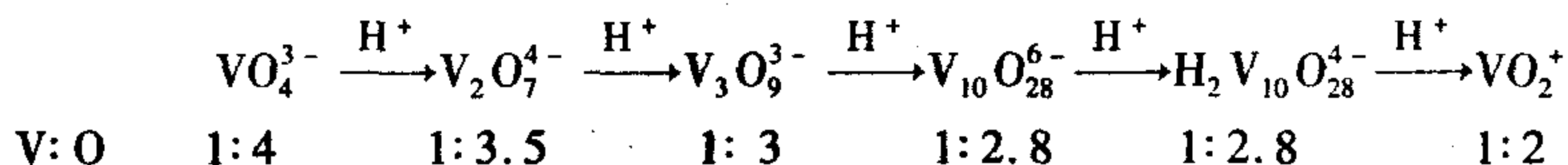
$\text{VO}_2^+$  也可以被  $\text{Fe}^{2+}$ 、草酸、酒石酸和乙醇等还原剂还原为  $\text{VO}^{2+}$ 。



上述反应可用于氧化还原容量法测定钒。

五氧化二钒是一种重要的催化剂,用于接触法合成三氧化硫,芳香碳氢化合物的磺化反应,用氢还原芳香碳氢化合物等许多工艺中。

2. 钒酸盐和多钒酸盐 钒酸盐有偏钒酸盐( $M^I\text{VO}_3$ )、正钒酸盐( $M_3^I\text{VO}_4$ )和多钒酸盐( $M_4^IV_2\text{O}_7, M_3^IV_3\text{O}_9$ )等。正钒酸根离子的基本构型同  $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等含氧酸根离子一样,都是四面体构型。但是 V—O 之间的结合并不十分牢固,其中的  $\text{O}^{2-}$  可以同  $\text{H}^+$  结合成水。简单的正钒酸根离子  $\text{VO}_4^{3-}$  只存在于强碱性溶液中,向正钒酸盐的溶液中加入酸,使 pH 逐渐下降,会生成不同聚合度的多钒酸盐。



可以看到,随着  $\text{H}^+$  浓度的增加,多钒酸根中的氧逐渐被  $\text{H}^+$  夺走而使酸根中钒与氧的比值依次下降。到  $\text{pH} < 1$  时,溶液中主要是  $\text{VO}_2^+$ 。

随着溶液 pH 的下降,聚合度增大,溶液颜色逐渐加深,从无色到黄色再到深红色。如果加入足够的酸,溶液中存在稳定的黄色的  $\text{VO}_2^+$ 。

### 第三节 铬族元素

#### 一、铬族元素单质

周期系第 VIB 族(铬副族)包括铬、钼、钨三个元素。它们在地壳中的丰度如下:铬(Cr)为  $1.0 \times 10^{-2}\%$ ;钼(Mo)为  $1.5 \times 10^{-4}\%$ ;钨(W)为  $1.55 \times 10^{-4}\%$ 。

在地壳中丰度较低的钼和钨,在我国的蕴藏量极为丰富。最重要的铬矿是铬铁矿  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ ,我国的钼矿主要有辉钼矿  $\text{MoS}_2$ ,钨矿主要有黑钨矿(钨锰铁矿)  $[(\text{Fe}^{II}, \text{Mn}^{II})\text{WO}_4]$  和白钨矿  $\text{CaWO}_4$ 。

铬、钼、钨的价电子层结构分别是  $3d^5 4s^1$ 、 $4d^5 5s^1$ 、 $5d^4 6s^2$ 。这 3 个元素原子中的 6 个价电子都可以参加成键,因此,它们的最高氧化态都是 +6,和所有 d 区元素一样,它们的 d 电子也可以部分参加成键,从而表现出具有多种氧化态的特性。这 3 种元素的氧化态除 +6 外,还有 +5、+4、+3、+2。对铬来说,常见氧化态是 +6、+3、+2,在某些配位化合物中,铬可出现低氧化态。由于镧系收缩,在铬族元素中,钼和钨彼此更为相似。铬族元素单质的一些物理性质列入表 13-6 中。

表 13-6 铬、钼、钨单质的一些物理性质

物理性质	铬(Cr)	钼(Mo)	钨(W)
密度/( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	7.2	10.2	19.3
熔点/K	2 140	2 890	3 693
沸点/K	2 945	4 885	5 933

铬是银白色有光泽的金属,粉末状的钼和钨是深灰色的,致密块状的钼和钨是银白色

并带有金属光泽。铬族元素的原子可以提供 6 个价电子形成较强的金属键,因此它们的熔点、沸点是同周期中最高的一族。钨的熔点是金属中最高的,钼和钨的硬度也很大。由于具有这些优良的特性,钼丝、钨丝在氢气氛或真空中用作加热元件,在灯泡中用作灯丝。钼、钨和其他金属制成的合金在军工生产和高速工具钢中应用很广。在铬的表面上容易形成一层钝态的薄膜,所以铬有很强的抗腐蚀性。由于光泽度好、抗腐蚀性强,常将铬镀在其他金属表面上。铬同铁、镍能组成各种性能的、抗腐蚀的不锈钢,在化工设备的制造中占重要地位。

## 二、铬的重要化合物

铬的标准电势图见图 13-2。由图可知,在酸性溶液中,Cr(VI)具有强氧化性,可被还原为  $\text{Cr}^{3+}$ ,而  $\text{Cr}^{2+}$  有较强还原性,可被氧化为  $\text{Cr}^{3+}$ 。因此,酸性溶液中,铬的 +3 氧化态最稳定。在碱性溶液中,Cr(VI)氧化性很弱,相反,Cr(III)易被氧化为 Cr(VI)。

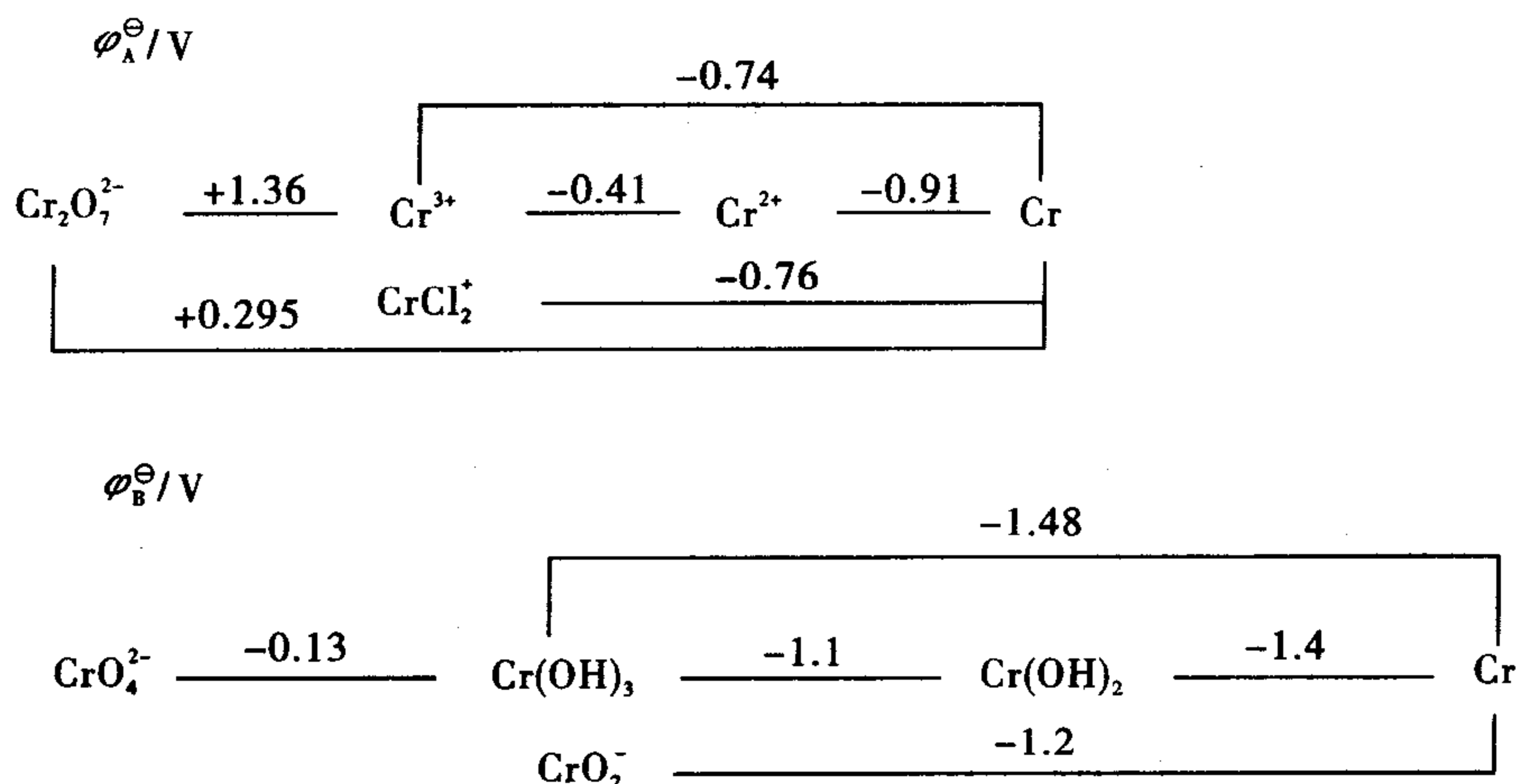
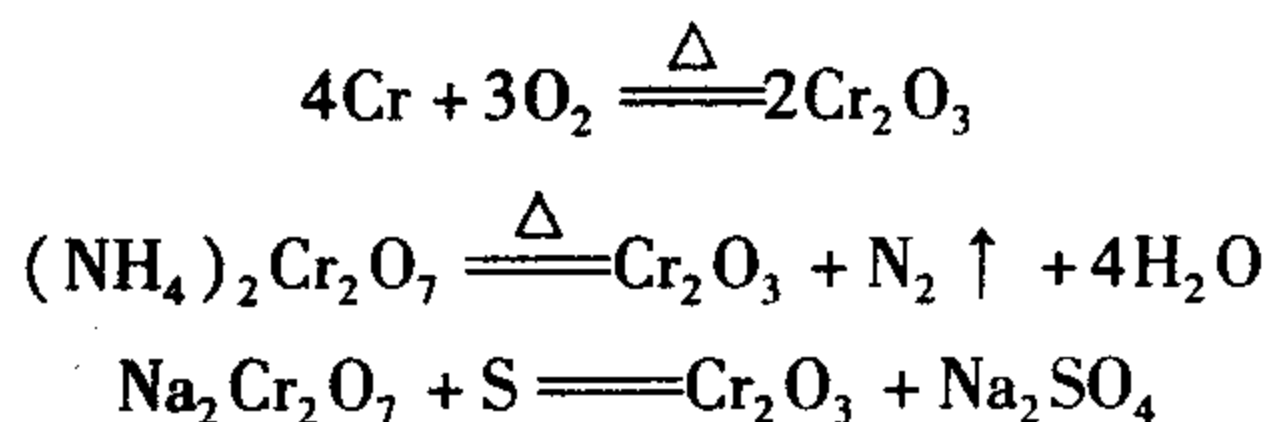


图 13-2 铬的元素电势图

### (一) Cr(III)的化合物

常见的 Cr(III)的化合物中有氧化物、氧化物的水合物、盐及配合物等。

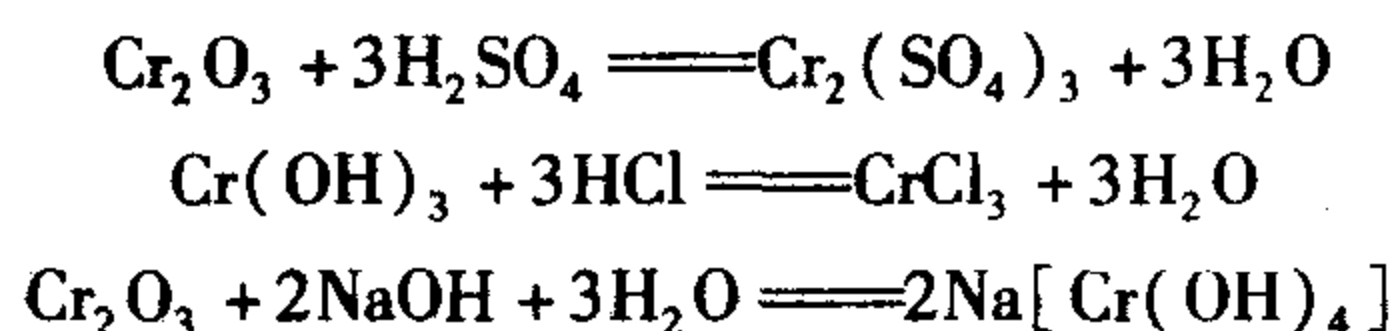
1. 氧化物及其水合物的性质 金属铬在空气中燃烧、重铬酸铵受热分解或用硫还原重铬酸盐,均可制得三氧化二铬。



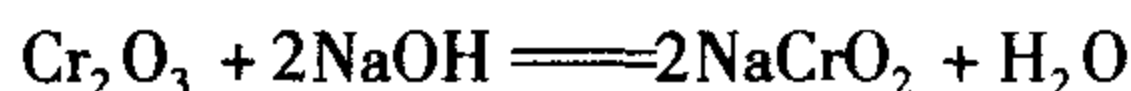
$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 是暗绿色固体,微溶于水,硬度大,常用作绿色颜料或研磨剂。向 Cr(III)盐溶液中加入适量碱,可析出灰蓝色的水合三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )胶状沉淀,可简写为  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 的主要性质如下。

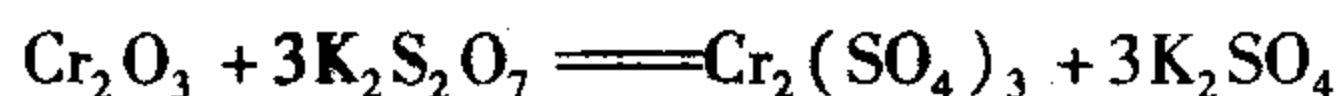
(1) 两性  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  和  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  具有明显的两性, 与酸作用生成相应的  $\text{Cr}(\text{III})$  盐, 与碱作用生成深绿色的亚铬酸盐。例如



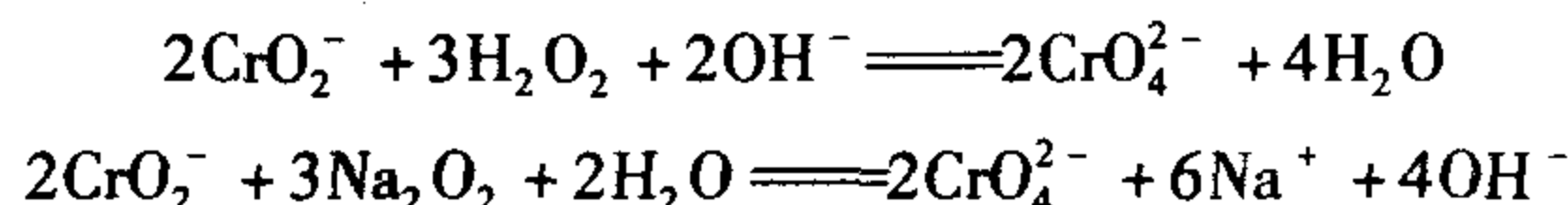
可简写为



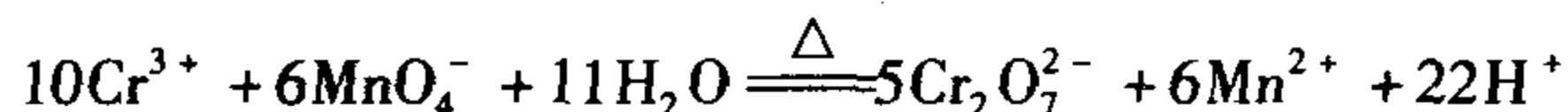
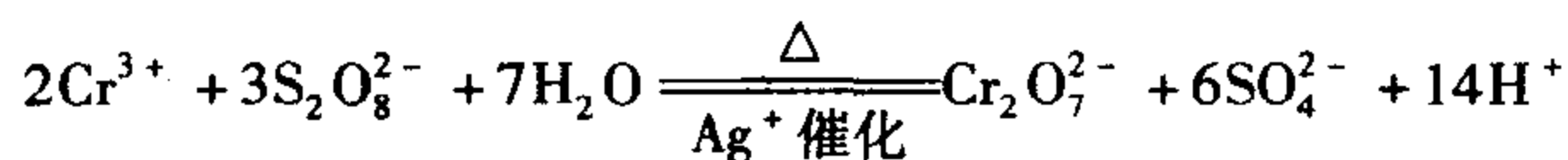
经过灼烧后的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  不溶于酸, 但可用熔融法使它变成可溶性盐, 例如



(2) 还原性 根据铬元素的标准电极电势可知,  $\text{Cr}^{3+}$  在酸性溶液中是稳定的, 但在碱性溶液中,  $\text{CrO}_2^-$  具有较强的还原性。例如, 在碱性溶液中, 亚铬酸盐可以被过氧化氢或过氧化钠氧化成铬酸盐。

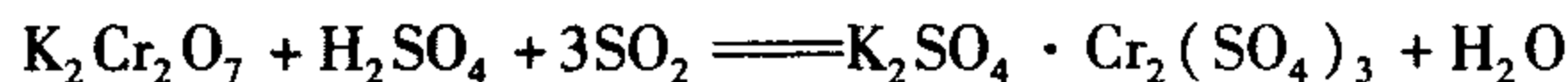


在酸性溶液中,  $\text{Cr}^{3+}$  的还原性弱得多, 只有过硫酸铵、高锰酸钾等很强的氧化剂才能将  $\text{Cr}^{3+}$  氧化成  $\text{Cr}(\text{VI})$  酸盐。



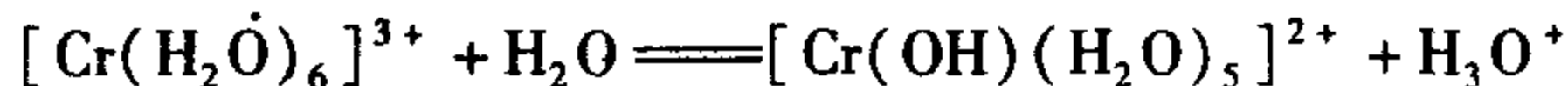
2. 常见铬(III)盐的性质 常见的可溶性铬(III)盐主要有硫酸铬  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 、氯化铬  $\text{CrCl}_3$  和硫酸铬钾  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 。

将三氧化二铬溶于冷的浓硫酸中, 得到紫色的硫酸铬  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。此外, 还有绿色的  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、桃红色的无水  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。硫酸铬与碱金属硫酸盐形成铬矾  $\text{MCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+$ )。用二氧化硫还原重铬酸钾的酸性溶液, 可以制得铬钾矾。



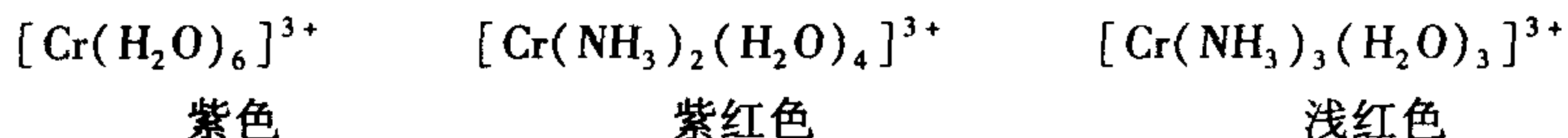
铬矾广泛应用于鞣革工业和纺织工业。

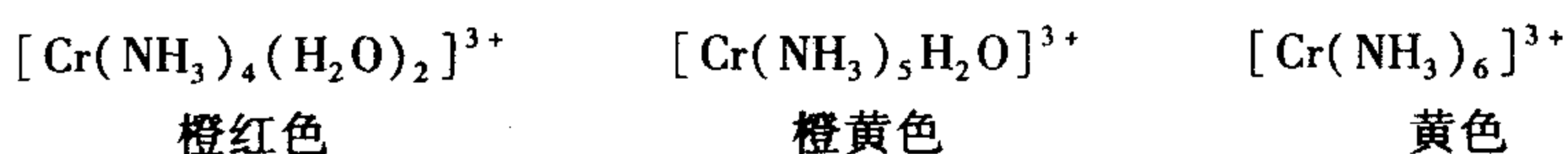
可溶性的铬(III)盐普遍具有水解性, 使溶液显酸性。



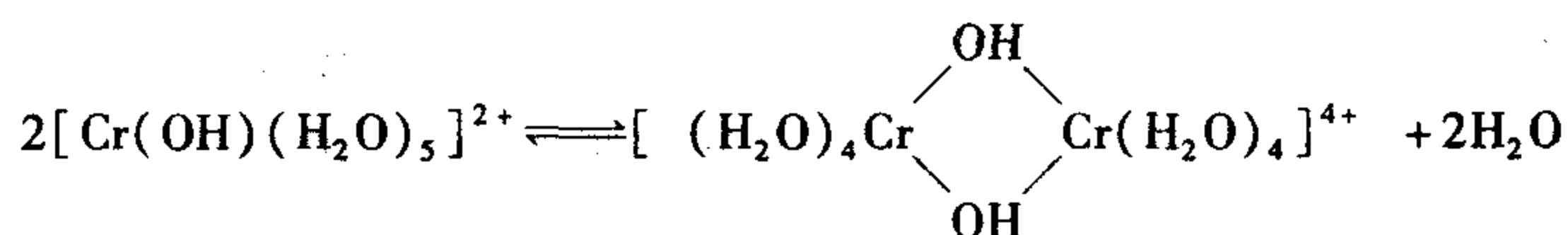
若降低溶液的酸度, 则有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  胶状沉淀析出。

3. 配合物  $\text{Cr}^{3+}$  形成配合物的能力很强, 因为  $\text{Cr}^{3+}$  有 6 个能级相近的空轨道, 在形成配合物时, 以  $d^2sp^3$  形式杂化, 形成 6 个杂化轨道, 可与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{X}^-$ 、 $\text{CN}^-$  等配位体形成配位数为 6 的各种配合物, 其单齿配合物的空间构型为八面体。因此, 溶液中并不存在简单的  $\text{Cr}^{3+}$ , 它是以  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  配离子形式存在。铬(III)的水合离子在不同浓度的氨水中, 生成一系列两种或两种以上配体的混合配体配离子, 配位数仍为 6, 这些配离子是:





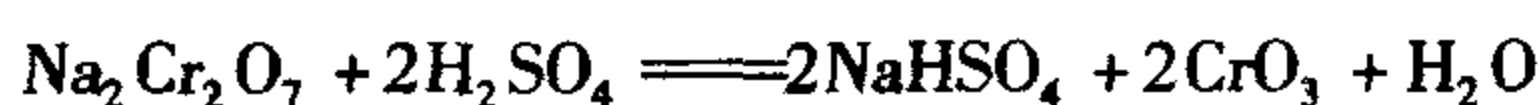
从上述配离子的结构和颜色的关系可以看出,随着配位水分子被氨分子取代,配离子的颜色逐渐改变,由紫色最终变成黄色。此外,铬(Ⅲ)还能形成许多桥联多核配合物。例如, $\text{Cr}^{3+}$ 在溶液中发生水解反应时,若适当降低溶液的酸度,即有羟桥多核配合物形成。



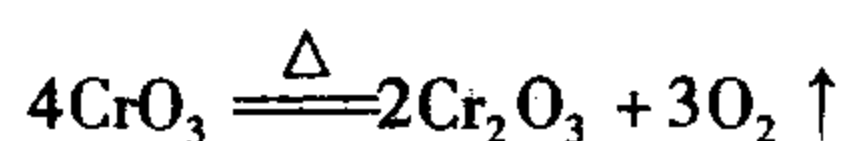
在溶液中, $\text{Cr}^{3+}$ 的性质与 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 有许多相似之处。例如,它们都可以水解,它们与适量的碱作用时均可生成氢氧化物沉淀等,但它们之间也存在着性质上的差异。例如,在溶液中, $\text{Cr}^{3+}$ 能与浓氨水(加适量 $\text{NH}_4\text{Cl}$ )作用,生成紫红色的 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^+$ 配离子,而 $\text{Al}^{3+}$ 和 $\text{Fe}^{3+}$ 在溶液中不能与 $\text{NH}_3$ 形成稳定的配合物;又如, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的两性显著,而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 仅有微弱的两性(酸性极弱);再如, $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$ 在碱性溶液中具有还原性,能被氧化成为 $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 的化合物,而 $\text{Fe}(\text{Ⅲ})$ 的还原性很弱,至于 $\text{Al}(\text{Ⅲ})$ 则不能形成更高氧化态的化合物。利用这些性质上的差异就可以分离或鉴定这3种离子。

## (二) $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 的化合物

1. 三氧化铬 在工业和实验室中,常见的 $\text{Cr}(\text{Ⅵ})$ 化合物是它的含氧酸盐,如重铬酸钾 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (俗称红矾钾)、重铬酸钠 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (俗称红矾钠)。分别向这两个化合物的溶液中加入浓硫酸,都会析出暗红色三氧化铬的针状结晶。在工业上制取三氧化铬是用红矾钠与浓硫酸反应。

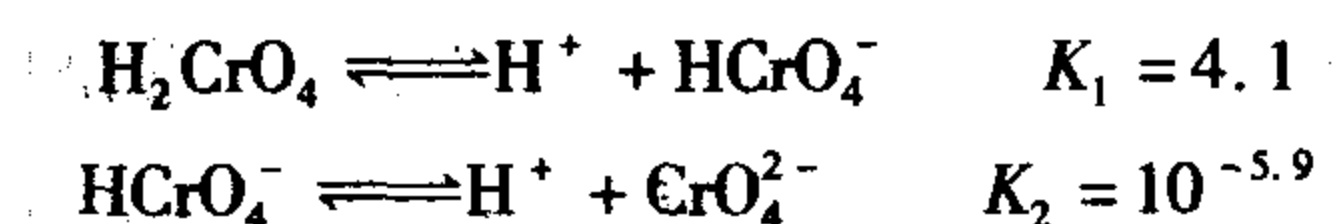


$\text{CrO}_3$ 呈暗红色,易溶于水,熔点较低,热稳定性差,遇热时(707~784 K)会发生分解反应。

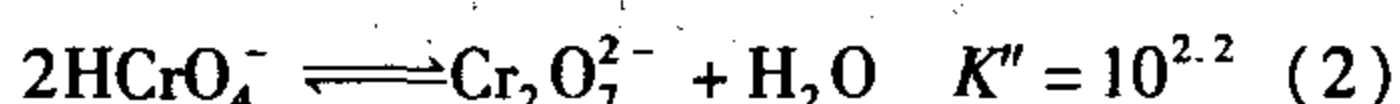
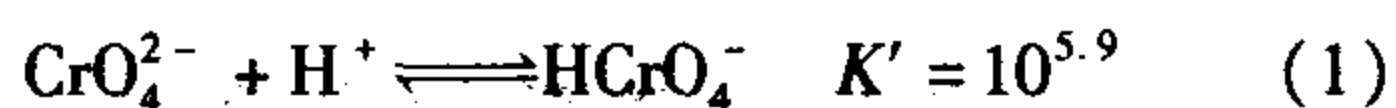


$\text{CrO}_3$ 具有强氧化性,遇有机物将发生剧烈的氧化还原反应,甚至起火。在工业上 $\text{CrO}_3$ 主要用于电镀业和鞣革业,还可用作纺织品的媒染剂和金属清洁剂等。

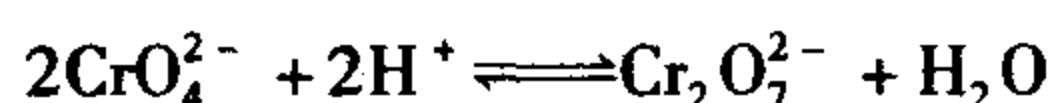
2. 铬酸、铬酸盐和重铬酸盐 三氧化铬溶于水生成铬酸( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ),溶液显黄色。铬酸是中强酸,不过, $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 只存在于水中。铬酸在水溶液中分两步解离,其中第二步解离较弱。



$\text{CrO}_4^{2-}$ 中的 $\text{Cr}-\text{O}$ 键较强,所以不像 $\text{VO}_4^{3-}$ 那样容易形成各种多酸,但是在酸性溶液中也形成比较简单的多酸根离子,最重要的是重铬酸根离子 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,在溶液中 $\text{CrO}_4^{2-}$ 同 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 存在下列平衡



式(1)×2+式(2),得



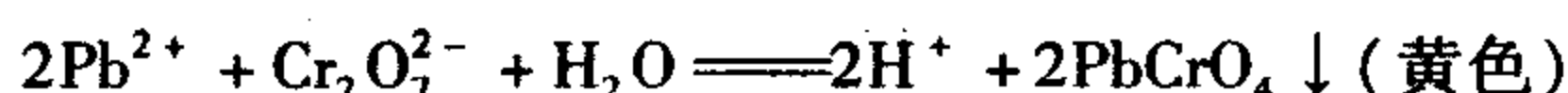
$$K = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2} = \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{HCrO}_4^-]^2} \times \frac{[\text{HCrO}_4^-]^2}{[\text{CrO}_4^{2-}]^2[\text{H}^+]^2}$$

$$= K'' \times (K')^2 = 10^{2.2} \times (10^{5.9})^2 = 10^{14}$$

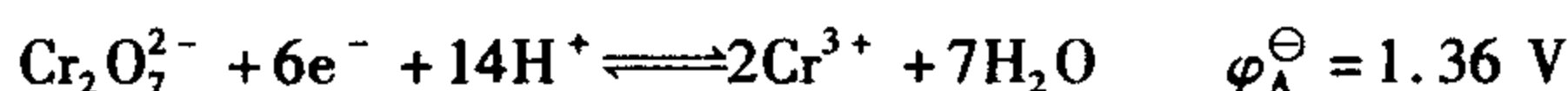
在酸性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  占优势; 在中性溶液中,  $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/[\text{CrO}_4^{2-}]^2 = 1$ ; 在碱性溶液中,  $\text{CrO}_4^{2-}$  占优势。  $\text{CrO}_4^{2-}$  离子显黄色,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  离子显橙红色。从以上的平衡关系式来看, 向溶液中加入酸, 平衡向右移动,  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度降低,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  浓度增大, 溶液颜色从黄变为橙红; 向溶液中加入碱, 平衡向左移动,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  浓度降低,  $\text{CrO}_4^{2-}$  浓度增大, 溶液颜色从橙红变为黄色。由此可见,  $\text{CrO}_4^{2-}$  和  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的互相转化, 取决于溶液的 pH 值。

铬酸、铬酸盐和重铬酸盐的主要性质如下。

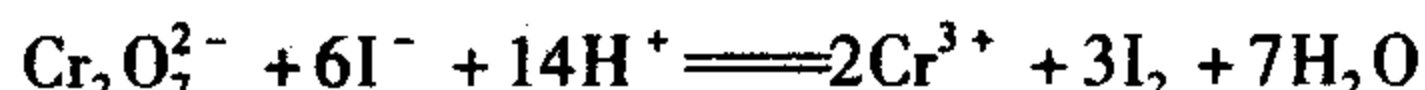
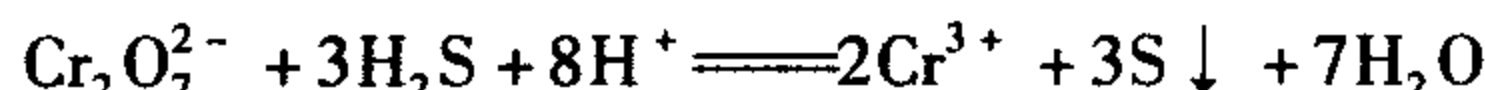
(1) 沉淀反应 无论是向铬酸盐还是向重铬酸盐溶液中加入  $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  和  $\text{Ag}^+$  时, 会分别产生特殊颜色的沉淀, 可利用此特性鉴定这些离子及  $\text{CrO}_4^{2-}$  的存在。



(2) 强氧化性  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  和  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  均为红色晶体物质, 在酸性溶液中是强氧化剂, 电极反应及标准电极电势为



由 Nernst 方程式可知, 溶液的  $\text{H}^+$  浓度越大,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  的氧化性越强。例如, 在酸性溶液中,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  可将  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{HI}$  分别氧化成单质硫、 $\text{Fe}^{3+}$  和单质碘。

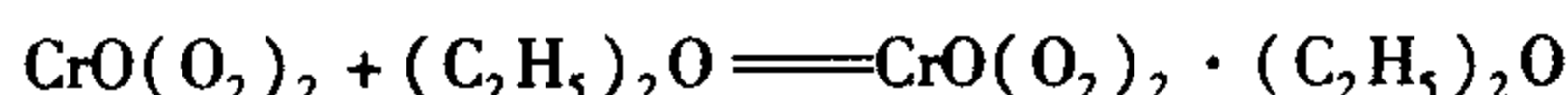
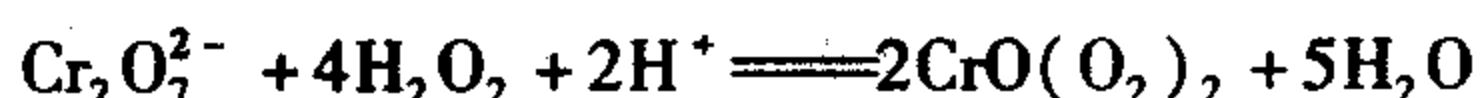
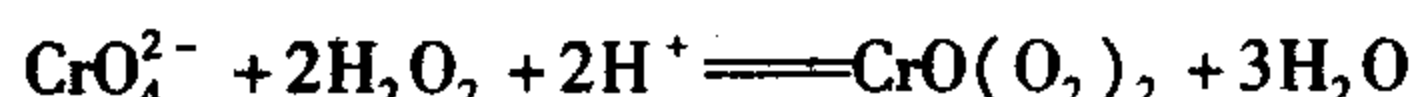


在加热时,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  可以与浓盐酸反应, 将  $\text{Cl}^-$  氧化成  $\text{Cl}_2$ , 并逸出  $\text{Cl}_2$ 。



用重结晶法可获得极纯的  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  晶体, 在分析化学中用作基准氧化剂来测定铁的含量; 还用于标定  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液的浓度。重铬酸盐饱和溶液和浓硫酸的混合物称为铬酸洗液, 在实验室中, 常用于洗涤玻璃器皿上的油污。洗液中的深红色沉淀为  $\text{CrO}_3$ , 具有很强的氧化性。当洗液的颜色由红棕色变为绿色时, 表明已失效。由于  $\text{Cr(VI)}$  有明显的毒性, 这种洗液已逐渐被其他洗涤剂代替。

(3) 生成过氧化铬的反应 在酸性溶液中, 重铬酸盐或铬酸盐可以与  $\text{H}_2\text{O}_2$  反应, 生成蓝色过氧化铬(在乙醚中比较稳定), 此反应可用于鉴别  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  和  $\text{CrO}_4^{2-}$ 。



### 三、钼和钨的重要化合物

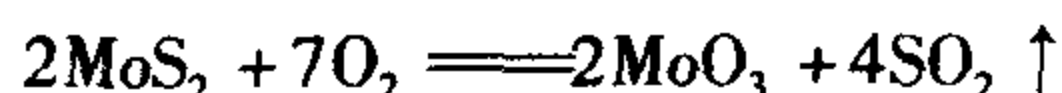
我国的钼矿和钨矿在储量和产量方面都在世界上占重要地位。由于镧系收缩, 钼和钨彼此更相似。钼和钨的常见氧化态是 +6、+5 和 +4, 其中最重要的是氧化数为 +6 的

化合物。

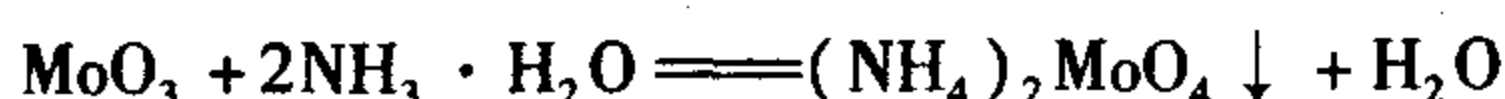
### (一) 三氧化钼和三氧化钨

室温下三氧化钼  $\text{MoO}_3$  是白色固体, 加热时转变为黄色, 1 070 K 熔融为深黄色液体。即使在低于熔点的情况下, 也有显著的升华现象。

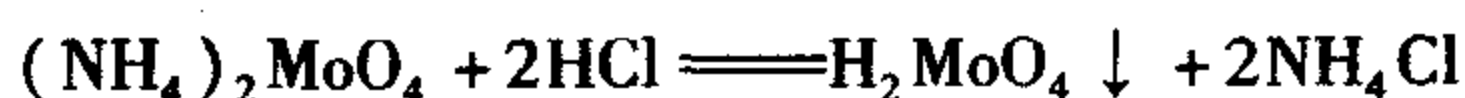
在 820 ~ 920 K 焙烧辉钼矿, 有三氧化钼生成。



焙烧过的矿中, 除含有三氧化钼外, 还含有其他杂质。将烧结块用氨水浸取, 三氧化钼转化为可溶性的钼酸铵进入浸取液。



用盐酸酸化钼酸铵溶液, 就会析出钼酸沉淀。

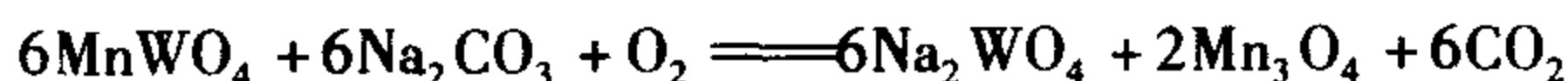
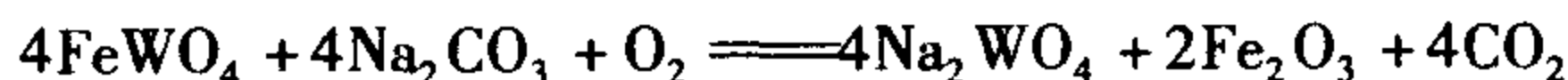


将钼酸加热至 673 ~ 723 K, 即会分解产生三氧化钼。

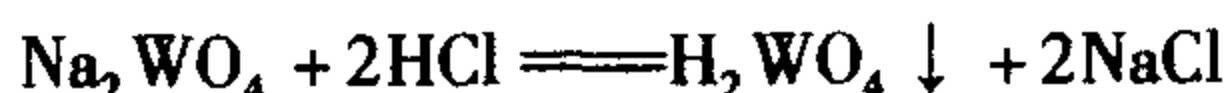


三氧化钨  $\text{WO}_3$  是深黄色固体, 加热时转变为橙黄色, 熔点为 1 450 K。

用碱熔法处理黑钨矿, 在空气的参与下发生下列反应:



用水浸取钨酸钠, 过滤后, 用盐酸酸化钨酸钠溶液, 得到黄色的钨酸沉淀, 将钨酸加热至 773 K 脱水则得黄色的三氧化钨。



三氧化钼和三氧化钨都是酸性氧化物, 难溶于水, 作为酸酐, 却不能通过它们与水的反应来制备钨酸和钼酸, 这一点和三氧化铬不同。三氧化钼和三氧化钨溶于氨水和强碱溶液, 生成相应的盐。

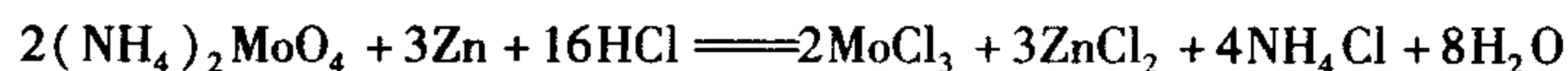
### (二) 钼酸、钨酸及其简单的盐

三氧化钼和三氧化钨溶于碱溶液可形成简单的钼酸盐和钨酸盐。在一定的 pH 范围内, 简单钼酸盐和钨酸盐能结晶析出。例如, 在三氧化钼的浓氨水溶液中能析出  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。简单钼酸盐和钨酸盐的化学式是  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{MoO}_4$  和  $\text{M}_2^{\text{I}}\text{WO}_4$ 。不论是在固体盐中, 还是在它们的水溶液中,  $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  的构型都是四面体。只有碱金属、铵、铍、镁、铊的简单钼酸盐和钨酸盐能溶于水, 其他金属的盐都难溶于水。在可溶性盐中, 最重要的是钠盐  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{WO}_4$  和铵盐  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 。在难溶盐中,  $\text{PbMoO}_4$  可用于 Mo 的重量分析测定。

将钼酸盐或钨酸盐溶液酸化, 降低其 pH 至弱酸性,  $\text{MoO}_4^{2-}$  或  $\text{WO}_4^{2-}$  将逐渐缩聚成多酸根离子, 如  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ 、 $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ 、 $\text{H}_2\text{W}_6\text{O}_{21}^{4-}$ 、 $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$  等。多酸根离子的形成和溶液的 pH 有密切关系。一般 pH 越小, 聚合度越大。同  $\text{CrO}_4^{2-}$  相比,  $\text{MoO}_4^{2-}$  和  $\text{WO}_4^{2-}$  的一个重要特征就是更容易形成多酸根离子。

与铬酸盐不同, 钼酸盐和钨酸盐的另一个特性是氧化性很弱。在酸性溶液中, 只能用强还原剂才能将  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  还原到  $\text{Mo}^{3+}$ 。例如, 向  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  溶液中加入浓盐酸, 再用金

属锌还原,溶液最初显蓝色,然后还原为绿色的  $\text{MoCl}_5$ ,最后生成棕色的  $\text{MoCl}_3$ 。



钨酸盐的氧化性就更弱了。

## 第四节 锰

### 一、锰的单质

锰位于周期表的第ⅦB族,其价电子层结构为  $3d^5 4s^2$ 。在重金属中,锰在地壳中的丰度仅次于铁,为0.085%。锰的主要矿石是软锰矿  $\text{MnO}_2$ ,其他矿石还有黑锰矿  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 、水锰矿  $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  以及褐锰矿  $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ ,近年在深海中发现了大量的锰矿。

锰的外观类似铁,致密的块状锰是银白色的,粉末状的锰呈灰色。

锰的化学性质活泼,常温下能与非氧化性稀酸作用放出  $\text{H}_2$ ,高温下能与许多非金属直接化合。单质锰主要用于钢铁工业中生产锰合金钢,含锰的钢材不仅坚硬,而且抗冲击性和耐磨性增强。锰钢主要用于制造钢轨及破碎机等。锰也是人体必需的微量元素之一。

### 二、锰的重要化合物

锰元素的标准电势图如图13-3所示。

由锰的标准电势图可知,锰在化合物中表现的氧化态有+7、+6、+4、+3、+2,其中以+7、+4、+2为稳定的氧化态,+3、+6价态在溶液(尤其是在酸性溶液)中易发生歧化反应,故不稳定。

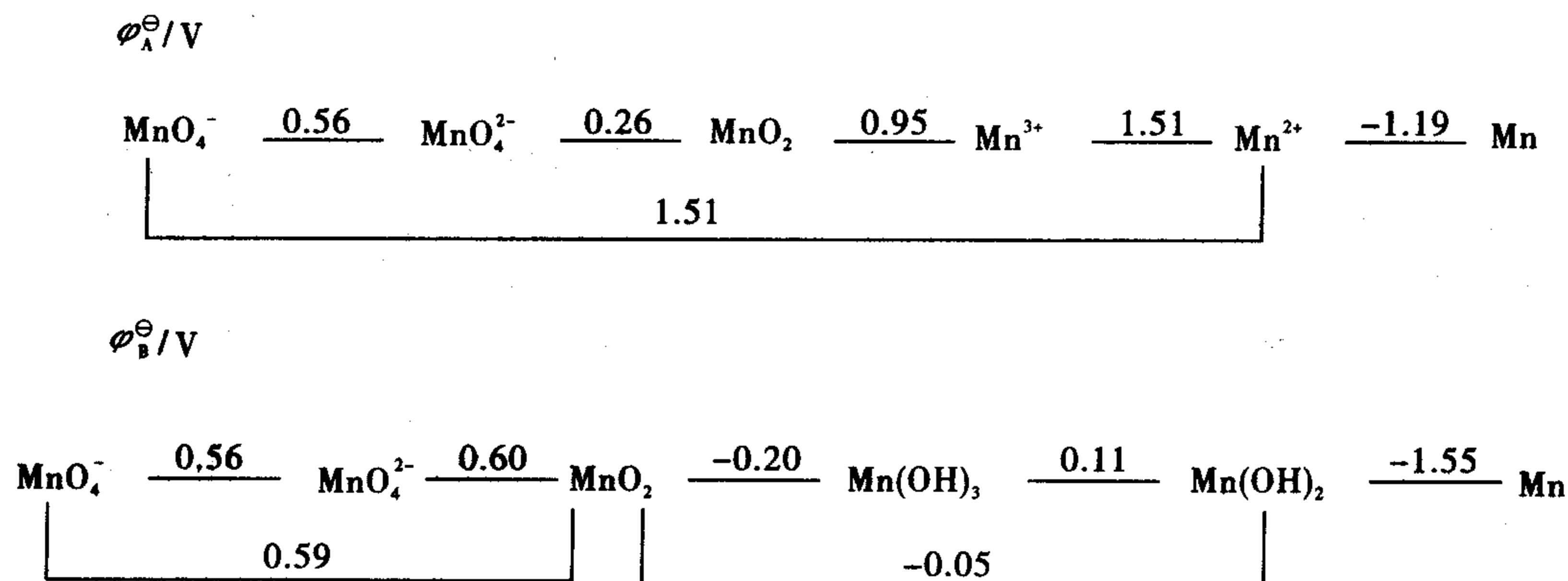


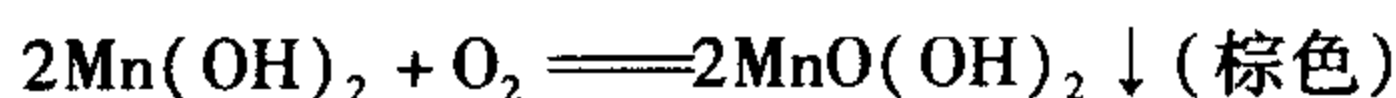
图13-3 锰的元素电势图

#### (一) $\text{Mn(II)}$ 的化合物

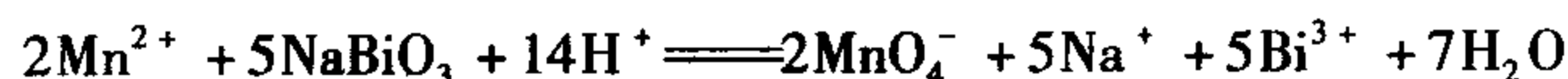
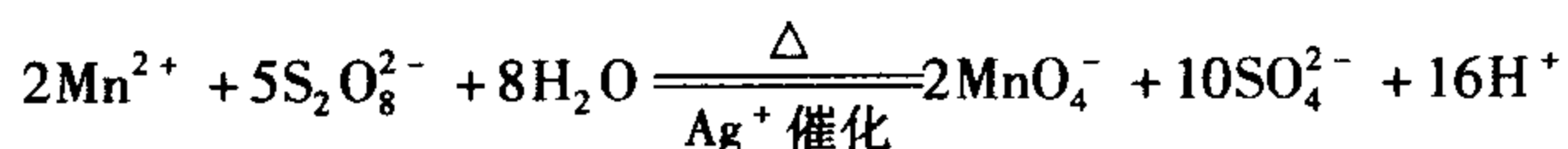
$\text{Mn(II)}$  的重要化合物是锰盐,常见的可溶性锰盐有  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{MnCl}_2$  和  $\text{Mn(NO}_3)_2$ 。在

水溶液中,  $\text{Mn}^{2+}$  以水合离子  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  存在, 显浅红色。

$\text{Mn}(\text{II})$  盐在碱性介质中还原性较强, 当与  $\text{OH}^-$  作用生成白色沉淀  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  时, 放置片刻, 即被空气中的  $\text{O}_2$  氧化, 生成棕色的  $\text{MnO}(\text{OH})_2$  沉淀。



在酸性介质中,  $\text{Mn}^{2+}$  的还原性很弱, 只有在强酸性的热溶液中, 才能被强氧化剂(如过二硫酸铵、铋酸钠等)氧化成  $\text{MnO}_4^-$ 。



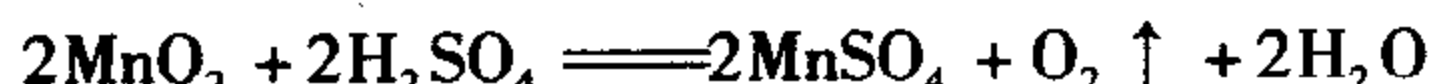
由于  $\text{MnO}_4^-$  是紫色的, 现象非常明显, 因此上述反应是鉴定  $\text{Mn}^{2+}$  的特效反应。

## (二) $\text{Mn}(\text{IV})$ 的化合物

$\text{Mn}(\text{IV})$  唯一重要的化合物是  $\text{MnO}_2$ , 它是一种灰黑色固体, 不溶于水, 常温下稳定。自然界中存在的  $\text{MnO}_2$  叫做软锰矿。

$\text{MnO}_2$  用途很广, 大量用于制造干电池, 也用于玻璃和陶瓷工业, 在有机合成中用作氧化剂。 $\text{MnO}_2$  还是一种催化剂, 如可以加快氯酸钾和过氧化氢的分解速度。

$\text{MnO}_2$  在酸性介质中是强氧化剂, 例如, 与浓盐酸作用放出氯气, 与浓硫酸作用放出  $\text{O}_2$ 。

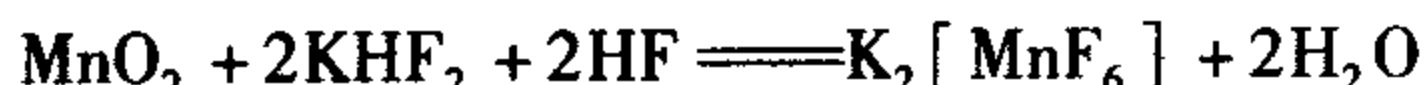


实验室常用  $\text{MnO}_2$  与浓  $\text{HCl}$  作用来制备少量氯气。

在碱性介质中,  $\text{MnO}_2$  具有还原性。例如,  $\text{MnO}_2$  与  $\text{KClO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$  等氧化剂一起加热熔融时, 可被氧化成锰酸钾  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  (深绿色)。



此外,  $\text{Mn}(\text{IV})$  可作为配合物的中心离子, 形成较稳定的配合物。例如,  $\text{MnO}_2$  与  $\text{HF}$  和  $\text{KHF}_2$  作用时, 可生成金黄色的六氟合锰(IV)酸钾晶体。



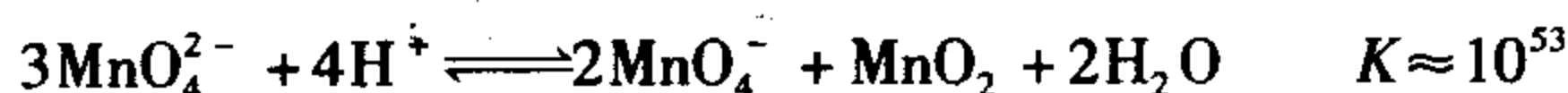
$\text{Mn}(\text{IV})$  的配合物中较稳定的有  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$ 、 $(\text{NH}_4)_2[\text{MnCl}_6]$  和过氧基配合物  $\text{K}_2\text{H}_2[\text{Mn}(\text{O}_2)_4]$  等。

## (三) $\text{Mn}(\text{VI})$ 的化合物

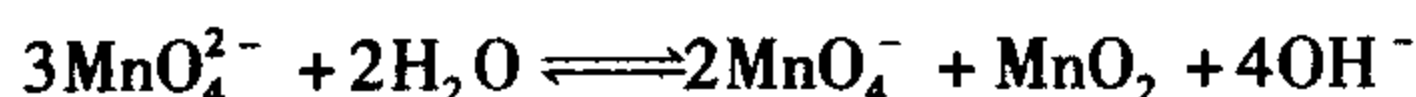
$\text{Mn}(\text{VI})$  的化合物, 仅有深绿色的锰酸盐。例如,  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  是在空气或其他氧化剂(如  $\text{KClO}_3$ ) 存在下, 由  $\text{MnO}_2$  同碱金属氢氧化物或碳酸盐共熔而制得。



锰酸盐在酸性溶液中易发生歧化反应。



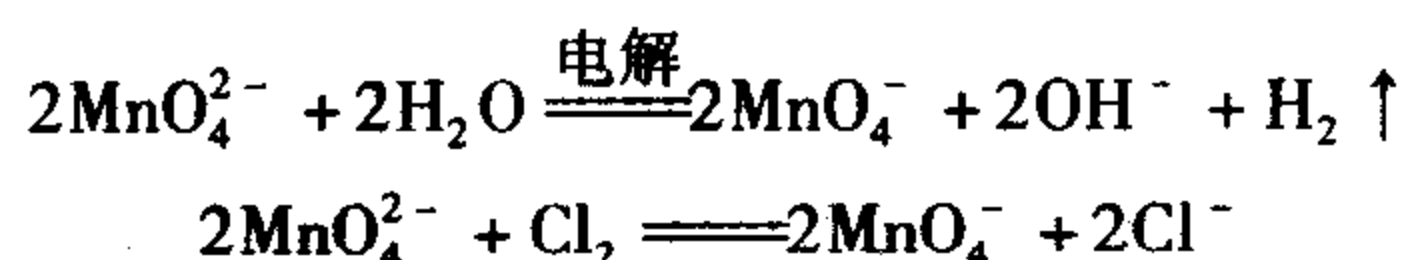
在中性或弱碱性溶液中也发生歧化反应, 但趋势小且速度较慢。



因而锰酸盐只能存在于强碱性( $\text{pH} > 13.5$ )溶液中。锰酸盐常作为制备高锰酸盐的中间产物。

#### (四) $\text{Mn(VII)}$ 的化合物

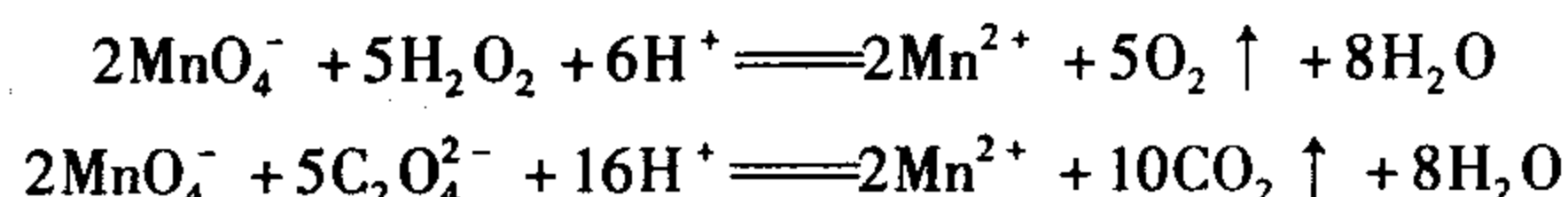
$\text{Mn(VII)}$  的化合物中,最重要的是高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$ ,它是紫黑色晶体,易溶于水,溶液显示  $\text{MnO}_4^-$  特有的紫色。高锰酸钾是通过锰酸钾来制备的。锰酸钾溶液中加入酸使其发生歧化反应,虽可制得高锰酸钾,但最高产率只有 66.7%,因为有  $1/3$  的锰(VI)被还原成  $\text{MnO}_2$ 。所以最好的制备方法是用电解法或用氯气、次氯酸盐等为氧化剂,把全部的  $\text{MnO}_4^{2-}$  氧化为  $\text{MnO}_4^-$ 。



$\text{KMnO}_4$  的主要性质如下。

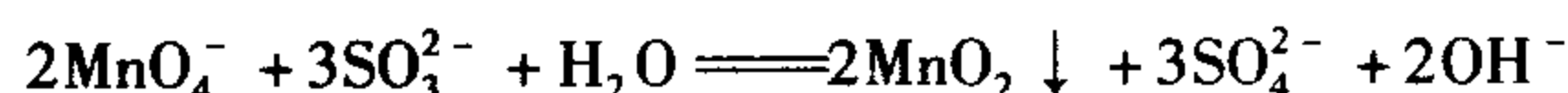
1. 强氧化性 高锰酸钾是一种很强的氧化剂,其还原产物随着溶液  $\text{pH}$  不同而不同。

$\text{MnO}_4^-$  在酸性溶液中,氧化性强,本身被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ,例如

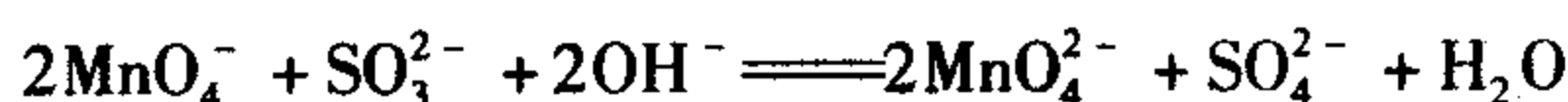


分析化学中常用以上反应测定  $\text{H}_2\text{O}_2$  和草酸盐的含量。

在近中性溶液中, $\text{MnO}_4^-$  作为氧化剂时,其还原产物是  $\text{MnO}_2$ ,例如



在强碱性介质中, $\text{MnO}_4^-$  作氧化剂时,其还原产物为  $\text{MnO}_4^{2-}$ ,例如



日常生活及临床上,常利用  $\text{KMnO}_4$  的强氧化性消毒杀菌。例如, $\text{KMnO}_4$  的稀溶液可用于浸洗水果、茶具等。临床上用  $\text{KMnO}_4$  的稀溶液作消毒防腐剂。

2. 不稳定性  $\text{KMnO}_4$  在水溶液中不稳定,常温下可缓慢发生分解。



日光可催化高锰酸钾的分解,产生的  $\text{MnO}_2$  也能加快其分解速度。

加热  $\text{KMnO}_4$  固体至 473 K 以上时,会发生分解反应,实验室常用该反应制备少量氧气。



$\text{KMnO}_4$  固体与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用时,生成棕绿色的油状物七氧化二锰  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  (高锰酸酐), $\text{Mn}_2\text{O}_7$  氧化性极强,遇有机物发生燃烧,稍遇热即发生爆炸,分解生成  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$ 。

## 第五节 铁系和铂系元素

### 一、铁系和铂系元素概述

第Ⅷ族元素包括 9 种元素铁(Fe)、钴(Co)、镍(Ni);钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd);锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)。第一过渡系的铁、钴、镍三个元素,称为铁系元素。位于第五和第

六周期,即第二和第三过渡系的六个元素,统称为铂系元素。由于镧系收缩的缘故,钌、铑、钯与钨、铼、铂较相似,而与铁、钴、镍差别较显著。铂系元素被列为稀有元素,和金、银一起称为贵金属。

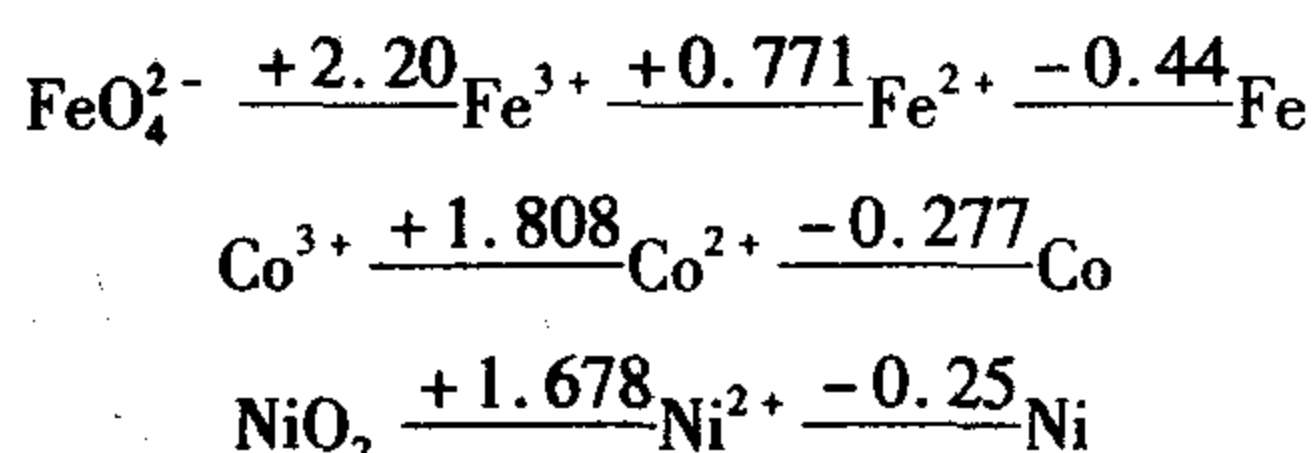
### (一)铁系元素

在铁系元素中,铁分布最广,约占地壳质量的 5.1%,居元素分布序列中的第四位,仅次于氧、硅、铝。钴和镍在地壳中的丰度分别是  $1 \times 10^{-3}\%$  和  $1.6 \times 10^{-2}\%$ 。铁的主要矿石有赤铁矿  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、磁铁矿  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、褐铁矿  $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、菱铁矿  $\text{FeCO}_3$ 、黄铁矿  $\text{FeS}_2$ 。钴和镍在自然界常共生,重要的钴矿和镍矿是辉钴矿  $\text{CoAsS}$  和镍黄铁矿  $\text{NiS} \cdot \text{FeS}$ 。一般认为,人类发现铁并使用铁大约在公元前 2000 年,最早使用的铁器是用来自外太空的陨石制造的,也称为陨铁。而今钢铁工业已成为国民经济的支柱产业,钢铁的产量常作为国家工业发展的标志,钢铁是最重要的、应用最为广泛的金属材料。

铁、钴、镍三种元素原子的价电子层结构分别是  $3d^64s^2$ 、 $3d^74s^2$  和  $3d^84s^2$ ,它们的原子半径十分相近,在最外层的 4s 轨道上都有 2 个电子,只是次外层的 3d 电子数不同,所以它们的性质很相似。第一过渡系元素原子的电子填充过渡到第Ⅷ族时,3d 电子已超过 5 个,在一般情况下,它们的价电子全部参加成键的可能性逐渐减少,因而铁系元素已不再呈现与族数相当的最高氧化态。铁的最高氧化态为 +6,其他氧化态有 +5, +4, +3 和 +2,在某些配位化合物中,也呈现更低的氧化态。在一般条件下,铁的常见氧化态是 +2 和 +3,与很强的氧化剂作用,铁可以生成不稳定的 +6 氧化态的化合物(高铁酸盐)。钴和镍的常见氧化态都是 +2。钴的 +3 氧化态在一般化合物中是不稳定的,而镍的 +3 氧化态则更少见。

铁系元素的电势图如图 13-4 所示。

$\varphi_A^\ominus/\text{V}$



$\varphi_B^\ominus/\text{V}$

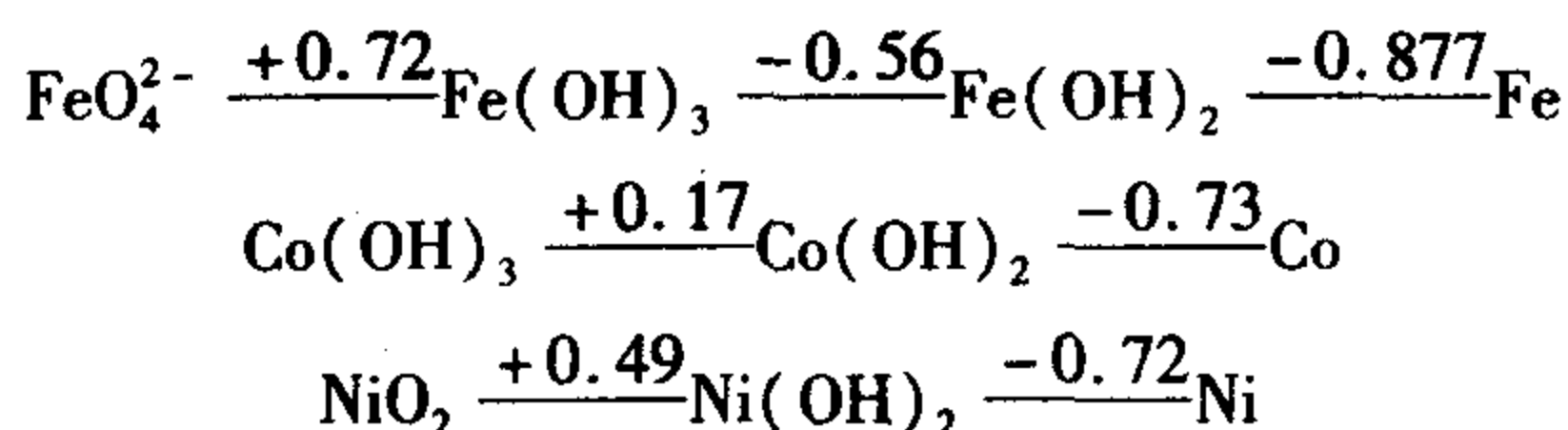
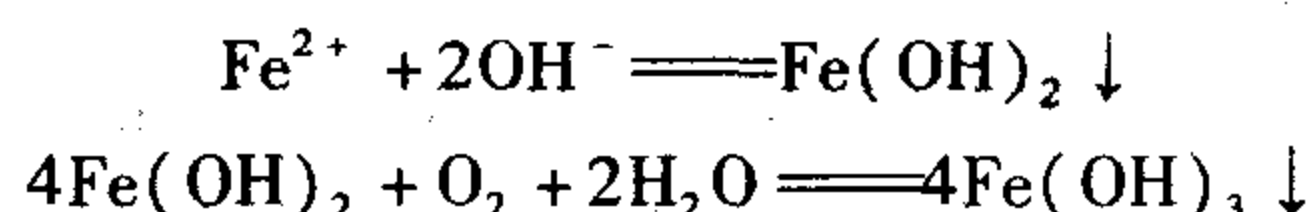


图 13-4 铁系元素的电势图

从元素电势图可以明显看出:在酸性溶液中, $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  分别是铁、钴、镍离子的最稳定状态。高氧化态的铁(Ⅵ)、钴(Ⅲ)、镍(Ⅳ)在酸性溶液中都是很强的氧化剂。空气中的氧气能将酸性溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ,但不能将  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  氧化为  $\text{Co}^{3+}$  和  $\text{Ni}^{3+}$ 。

因为在酸性溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  较稳定,所以 Fe 与盐酸作用生成  $\text{FeCl}_2$ 。但在干态,Fe 直接氯化却得  $\text{FeCl}_3$ ,因为 Fe 的第三电离能较小。Co 和 Ni 同氯气反应不能生成三氯化物。

从铁系元素的  $\varphi_B^\ominus$  可以看出:在碱性介质中,铁的最稳定氧化态是 +3,而钴和镍的最稳定氧化态仍是 +2;在碱性介质中将低氧化态的铁、钴、镍氧化为高氧化态比在酸性介质中容易。低氧化态氢氧化物的还原性按  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的顺序依次减弱。例如,向含有  $\text{Fe}^{2+}$  的溶液中加入强碱,能生成白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  沉淀,但空气中的  $\text{O}_2$  立即又把白色  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  氧化成红棕色  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。



在同样条件下生成的粉红色  $\text{Co}(\text{OH})_2$  则比较稳定,但也能缓慢地被氧气氧化成棕褐色  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,而在同样条件下生成的绿色  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  则根本不能被空气中的氧所氧化。

单质铁、钴、镍都是具有金属光泽的银白色金属,钴略带灰色。它们都表现有铁磁性,所以它们的合金都是很好的磁性材料。铁、钴、镍的熔点分别为 1 808 K、1 768 K、1 726 K,随原子序数的增加而降低,这可能是因为 3d 轨道中成单电子数按 Fe、Co、Ni 的顺序逐渐减少,金属键逐渐减弱的缘故。

铁是最重要的基本结构材料,铁合金用途广泛,纯铁在工业上用途甚少。化学纯的铁是用氢气还原纯氧化铁来制取,也可由羰基合铁热分解来得到纯铁。钴和镍主要用于制造合金。如钴、铬、钨的合金具有很高的硬度,可作切削刀具或钻头。某些特种钢中含有镍,如不锈钢含 9% 的镍和 18% 的铬。镍粉可做氢化时的催化剂,镍制坩埚在实验室里很常用。

## (二) 铂系元素

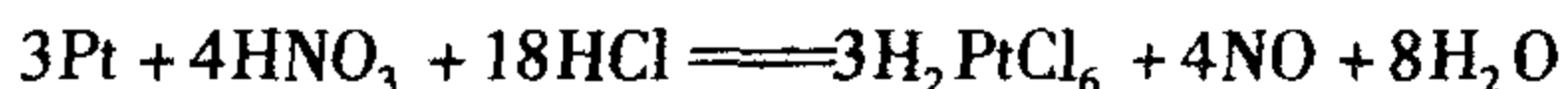
铂系包括钌(Ru)、铑(Rh)、钯(Pd)、锇(Os)、铱(Ir)、铂(Pt)6种元素。根据金属单质的密度,铂系元素又可分为两组:钌、铑、钯的密度约为  $12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,称为轻铂金属;锇、铱、铂的密度约为  $22 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,称为重铂金属。铂系元素都是稀有金属,几乎完全以单质状态存在,高度分散于各种矿石中,并共生在一起,例如在原铂矿中常有锇、铱存在。

从铂系元素原子的价电子层结构来看,s 轨道除锇和铱有 2 个电子以外,其余只有 1 个电子或没有电子。无论是轻铂系还是重铂系,形成高氧化态的倾向都是从左到右逐渐降低。这一点和铁、钴、镍三元素是一致的。和其他各副族的情况一样,铂系元素的第六周期各元素形成高氧化态的倾向比第五周期相应各元素大。

铂系金属除锇呈蓝灰色外,其余都是银白色,它们都是难熔金属。在每一个三元素组中,金属的熔、沸点都是从左到右逐渐降低。这 6 种元素中,最难熔的是锇,最易熔的是钯。熔、沸点的这种变化趋势与铁系金属相似,这也可能是因为  $(n-1)d$  轨道中成单电子数从左到右依次减少,金属键逐渐减弱的缘故。在硬度方面,钌和锇的特点是硬度高并且脆,因此不能承受机械处理。铑和铱虽可以承受机械处理,但很困难。可是最后一对金属钯和铂,尤其是铂,极易承受机械处理。纯净的铂具有高度的可塑性,将铂冷轧,可以制得厚度为 0.002 5 mm 的箔。

铂系金属对酸的化学稳定性比所有其他各族金属都高。前两对金属钌和锇,铑和铱对酸的化学稳定性特别高,它们不仅不溶于普通强酸,甚至也不溶于王水中。钯和铂都能

溶于王水,钯还能溶于硝酸(在稀硝酸中溶解较慢,在浓硝酸中溶解较快)和热硫酸中,例如



所有铂系金属在有氧化剂存在时与碱一起熔融,都会变成可溶性的化合物。

在常温下铂系金属对于空气及氧都是稳定的。只有粉状锇在室温下的空气中会慢慢地被氧化,生成挥发性四氧化锇  $\text{OsO}_4$ ,可以嗅到极微量的  $\text{OsO}_4$  的特殊气味。如果整块的锇在空气中灼热到温度超过 773 K 时,金属锇则燃烧成  $\text{OsO}_4$ 。 $\text{OsO}_4$  的蒸气没有颜色,对呼吸道有剧毒,尤其有害于眼睛,会造成暂时失明。

所有的铂系金属都有一个特性,即催化活性很高。铂具有很高的催化性能,在多种化学工业中用作催化剂。如在氨氧化法制硝酸时,就是用铂作催化剂首先将氨氧化为一氧化氮。而金属细粉(如铂黑)的催化活性尤其大。大多数铂系金属能吸收气体,特别是氢气。锇吸收氢气的能力最差,块状的锇几乎不吸收氢。钯吸收氢气的能力最强,在常温下,钯溶解氢的体积比为 1:700。在真空中把金属加热到 373 K,溶解的氢就完全放出。氢在铂中的溶解度很小,但是铂溶解氧的本领要比钯强得多。1 体积的钯只能吸收 0.07 体积的氧,而 1 体积的铂却能吸收 70 体积左右的氧。铂系金属吸收气体的性能是与它们的高度催化性能有密切关系的。

铂是铂系金属中最软的,其硬度随着铂中铱含量的增加而增加。铂具有很好的延展性和可锻性,它的延展性接近于银和金,但随着铂中杂质含量的增加延展性减小。

铂有很高的化学稳定性。致密的铂在空气中加热不会失去原有光泽,铂的这种性质是本族元素中最好的。铂箔、铂黑和铂海绵在干燥的氧气中加热时,表面生成  $\text{PtO}$ ,高温时又分解。

铂不溶于一般强酸及氢氟酸中,但能溶于王水而形成淡黄橙色的氯铂酸溶液。除王水外,铂也能溶于盐酸-过氧化氢、盐酸-高氯酸的混合溶液中。热的浓硫酸能很慢地溶解铂生成  $\text{Pt}(\text{OH})_2 \cdot (\text{HSO}_4)_2$ 。

熔融的苛性碱或过氧化钠对铂的腐蚀很严重。硫或金属硫化物在加热时能与铂作用。但更容易和铂作用的是硒和碲,特别是磷或还原气氛中的磷化物和磷酸盐都很容易与铂化合。

由于铂的化学稳定性很高,又能耐高温,故常用它制成化学上的各种反应器皿或仪器零件,如铂坩埚、铂蒸发皿、铂电极、铂网等。根据铂的化学性质,在使用铂的反应器皿时,应该遵守一定的操作规则,防止铂器皿被破坏。

## 二、铁、钴、镍的重要化合物

### (一) 铁的化合物

#### 1. 铁(II)的化合物

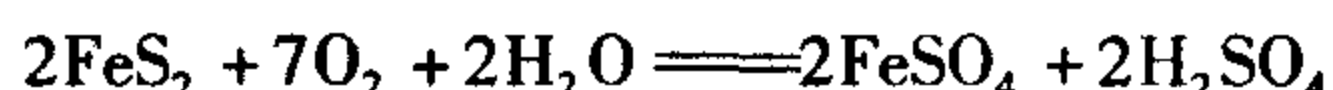
(1) 氧化亚铁和氢氧化亚铁 氧化亚铁呈碱性,溶于酸形成二价铁盐。将碱加到不含空气的亚铁盐溶液中,起初得到白色胶状的氢氧化亚铁沉淀。当与空气接触时,由于氧气对它的氧化作用,颜色很快加深,最后变为棕红色的氢氧化铁(III)。



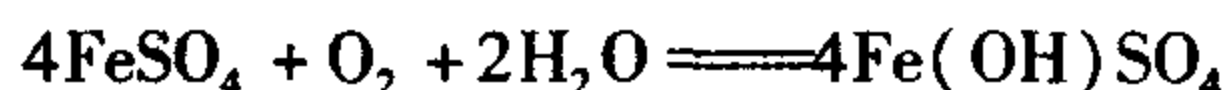
$\text{Fe}(\text{OH})_2$  主要显碱性,酸性很弱,与浓碱溶液作用时,可生成  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$ 。

(2) 亚铁盐 重要的亚铁盐有硫酸亚铁  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (俗称绿矾)、硫酸亚铁铵  $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (俗称摩尔盐) 和氯化亚铁  $\text{FeCl}_2$ 。

在隔绝空气的条件中,把纯铁溶于稀硫酸中,即可生成硫酸亚铁。在工业上可用氧化黄铁矿的方法制取。



在普通条件下,自溶液中析出的是浅绿色的七水合硫酸亚铁。它在农业上可用于治疗小麦的黑穗病,工业上可作染料。铁(II)盐的固体或溶液易被氧化。绿矾在空气中可逐渐失去部分结晶水,同时晶体表面有黄褐色的碱性硫酸铁(III)生成。



因此,亚铁盐固体应密闭保存,溶液应新鲜配制。配制时除要加入适量的酸抑制  $\text{Fe}^{2+}$  的水解外,还应加入少量单质铁(如铁钉)或抗氧剂,防止  $\text{Fe}^{2+}$  被氧化。

硫酸亚铁与碱金属硫酸盐形成复盐  $\text{M}_2^I\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。对于空气的氧化,亚铁的复盐要比亚铁盐稳定得多。最重要的复盐是摩尔盐  $[\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ,常用来作还原剂,在定量分析中用来标定重铬酸钾或高锰酸钾溶液。

(3) 配合物  $\text{Fe}(\text{II})$  具有很强的形成配合物的倾向,常见配位数为 6。重要的  $\text{Fe}(\text{II})$  配合物有六氰合铁(II)酸钾  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (它的三水合物  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  是黄色晶体,俗称黄血盐) 及环戊二烯基铁  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Fe}$  (二茂铁) 等。

黄血盐是实验室常用的试剂,常温下稳定,加热至 373 K 时,开始失去结晶水变成白色粉末,继续加热可发生分解反应。



在溶液中  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  能与  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等离子生成特定颜色的沉淀,这些反应常用来鉴定某些金属离子。

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  与  $\text{Fe}^{3+}$  作用时,生成深蓝色的沉淀  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,俗称普鲁士蓝,普鲁士蓝在工业上常用作染料或颜料。当  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  与  $\text{NaNO}_2$  作用时,可生成红色的剧毒性取代产物亚硝基五氰合铁(II)酸钠  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ,俗称硝普钠,硝普钠与硫离子反应生成紫红色的配离子  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ ,这是鉴别硫化物的灵敏反应。

## 2. 铁(III)的化合物及性质

(1) 三氧化二铁  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  有  $\alpha$  和  $\gamma$  两种构型, $\alpha$  型是顺磁性的,而  $\gamma$  型是铁磁性的。在自然界存在的赤铁矿是  $\alpha$  型。将硝酸铁或草酸铁加热,可制得  $\alpha$  型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 。将  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  氧化所得产物是  $\gamma$  型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , $\gamma$  型  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  在 673 K 以上可转变为  $\alpha$  型。三氧化二铁可以用作红色颜料、涂料、媒染剂、磨光剂,以及作为一些化学反应的催化剂等。

铁除了生成  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  之外,还生成一种  $\text{FeO}$  和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  的混合氧化物  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (磁性氧化铁),它具有磁性,是电的良导体,是磁铁矿的主要成分。将铁或氧化亚铁在空气或氧气中加热,都会得到  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。

(2) 三氯化铁  $\text{FeCl}_3$  是比较重要的铁(III)盐。无水三氯化铁是用氯气和铁粉(或铁刨花)在高温下直接合成的。它明显具有共价性,能借升华法提纯。它的熔点(555 K)、沸点(588 K)都比较低,容易溶解在有机溶剂(如丙酮)中,这些事实说明它具有共价性。

673 K 时,它的蒸气中有双聚分子  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  存在,其结构如图 13-5 所示,氯原子在  $\text{Fe}(\text{III})$  的周围呈四面体排布。在 1 023 K 以上,双聚分子解离为单分子。三氯化铁易潮解,易溶于水,可形成含有 2~6 个分子水的水合物。其水合晶体一般为  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,加热  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  晶体,则水解失去  $\text{HCl}$  而生成碱式盐。

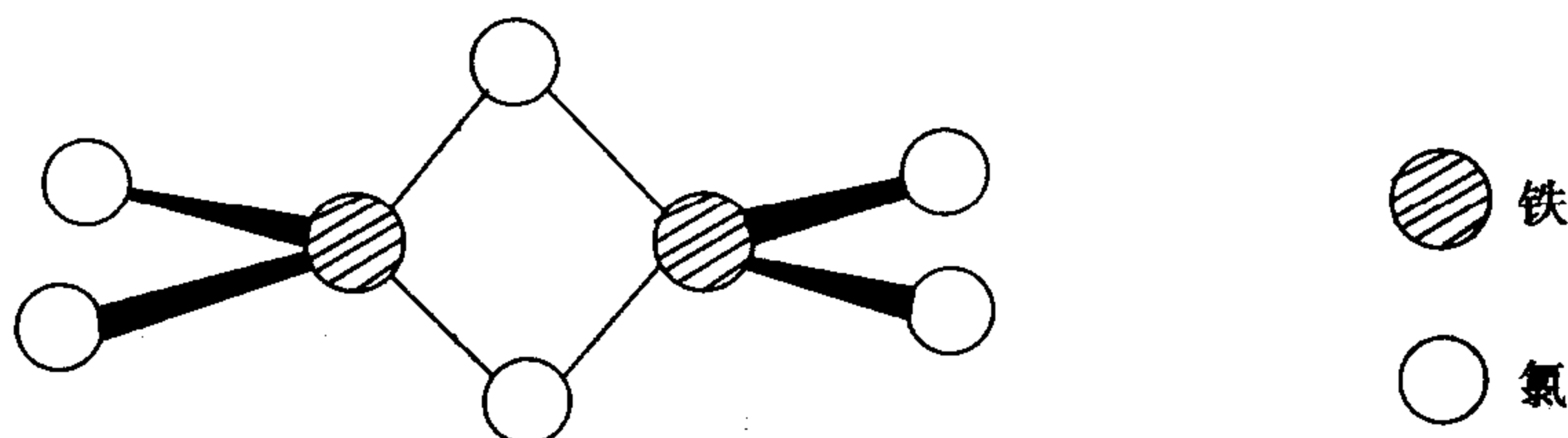
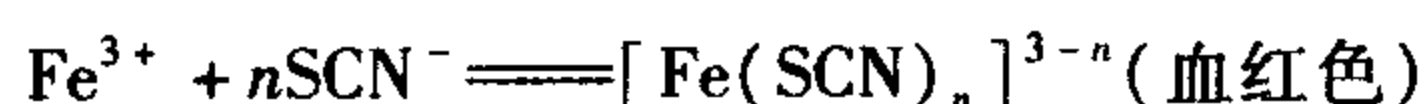
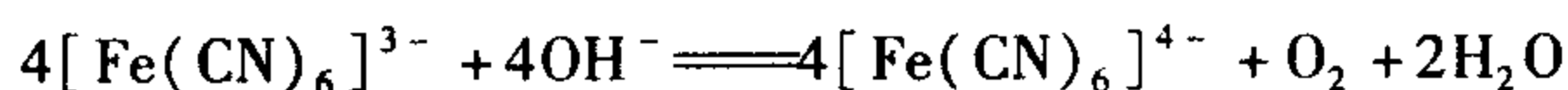


图 13-5 双聚分子  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$  的结构

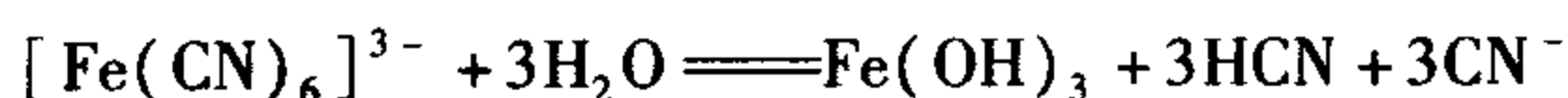
(3) 配合物  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{X}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$  等许多配体都能形成稳定的配合物。其中,  $\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{SCN}^-$  作用生成血红色的  $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$ , 该反应常作为鉴定  $\text{Fe}^{3+}$  的特效反应。



六氰合铁(III)酸钾  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  俗称赤血盐,外观为红色晶体,易溶于水,在碱性溶液中有一定的氧化性。



在近中性溶液中,有较弱的水解性。

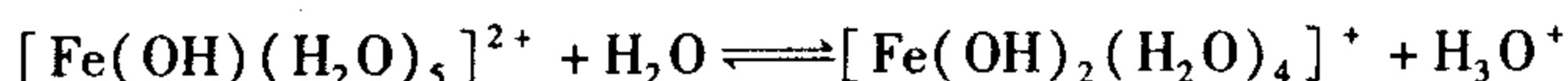
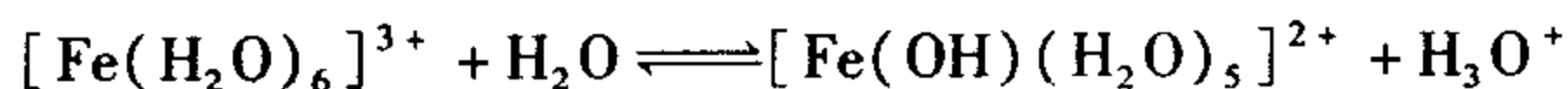


故赤血盐溶液最好临用时新鲜配制。

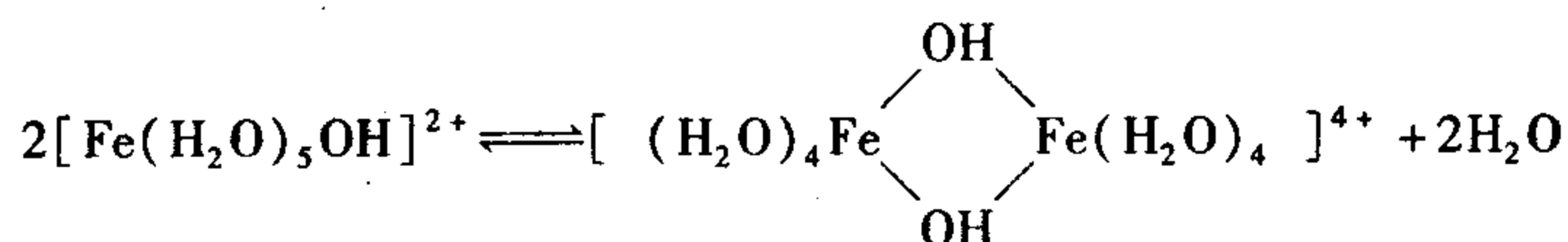
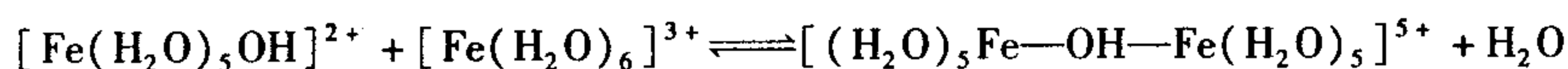
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  与  $\text{Fe}^{2+}$  作用时,生成滕氏蓝沉淀。实验证明,滕氏蓝的结构和组成与普鲁氏蓝一样,它们应属于同一种物质。

$\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{F}^-$  作用时,生成无色的  $[\text{FeF}_6]^{3-}$  配离子。 $[\text{FeF}_6]^{3-}$  的稳定性较大,在定性分析中,常应用该反应排除试剂中  $\text{Fe}^{3+}$  对反应的干扰。

(4)  $\text{Fe}^{3+}$  的水解性  $\text{Fe}^{3+}$  的电荷半径比较大,正电场强度较强,在溶液中水解性显著。水解过程很复杂。首先,发生逐级水解,即



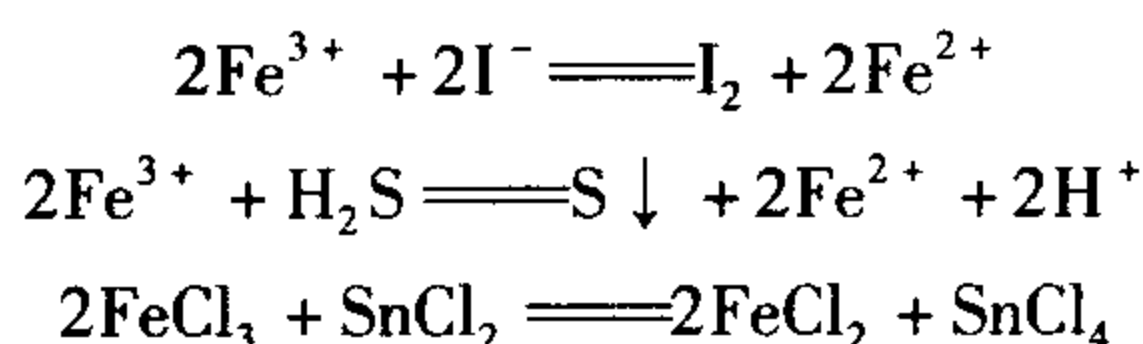
其次,随着水解的进行,同时发生各种类型的缩合反应,例如



从水解平衡反应式可以看出,当溶液中酸过量时,  $\text{Fe}^{3+}$  主要以  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  存在。pH 约为零时,溶液中约含 99% 的  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。随着 pH 的增大,水解倾向增大,溶液颜色由黄棕色逐渐变为红棕色。当 pH = 2~3 时,聚合倾向增大,形成聚合度大于 2 的多

聚体,最终导致生成红棕色胶状水合三氧化二铁沉淀  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ,习惯上写成氢氧化铁  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。将溶液加热,颜色同样由浅变深,这说明加热也能促进  $\text{Fe}^{3+}$  的水解。

(5)  $\text{Fe}^{3+}$  的氧化性 在酸性溶液中,  $\text{Fe}^{3+}$  是中强氧化剂,能将  $\text{I}^-$  氧化成单质的  $\text{I}_2$ ;将  $\text{H}_2\text{S}$  氧化成单质的  $\text{S}$ ;将  $\text{Sn}(\text{II})$  氧化成  $\text{Sn}(\text{IV})$  等。

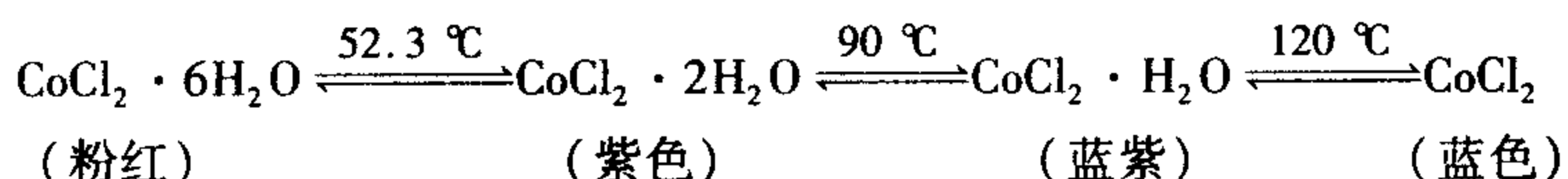


## (二) 钴和镍的化合物

1. 氧化物和氢氧化物 在隔绝空气的条件下,加热使钴(II)或镍(II)的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐分解,能制得灰绿色的氧化钴(II)  $\text{CoO}$  或暗绿色的氧化镍(II)  $\text{NiO}$ 。 $\text{CoO}$  和  $\text{NiO}$  都能溶于酸性溶液中,但难溶于水,一般不溶于碱性溶液。

向钴(II)或镍(II)盐的水溶液中加入碱,可以得到相应的氢氧化物  $\text{Co}(\text{OH})_2$  或  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  的沉淀。粉红色的  $\text{Co}(\text{OH})_2$  在空气中慢慢地被氧化为棕褐色的  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ,而绿色的  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  不被空气中的氧所氧化。 $\text{Co}(\text{OH})_2$  的两性较显著,它既能溶于酸形成钴(II)盐,也能溶于过量的浓碱溶液形成  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,而  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  则是碱性的。

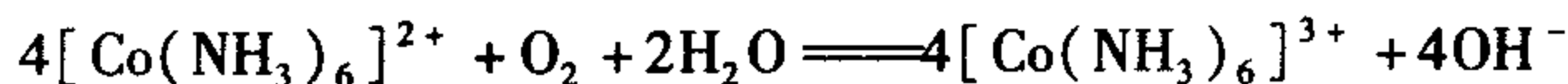
将  $\text{CoO}$  或  $\text{Co}(\text{OH})_2$  溶于盐酸,溶液浓缩后在室温下可结晶出粉红色的六水合氯化钴  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。随着温度的升高,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  逐渐脱去结晶水,同时伴有颜色的变化:



无水  $\text{CoCl}_2$  溶于冷水呈粉红色,它在潮湿空气中由于水合作用也可转变为粉红色。常利用  $\text{CoCl}_2$  吸水发生颜色变化这一性质作为干燥剂(如硅胶)的指示剂。

2. 配位化合物 铁、钴、镍都是很好的配位化合物形成体,其中以钴最为典型。

(1) 氨配合物 在  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  的水溶液中加入过量氨水后,可生成可溶性的配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 。当  $\text{Co}^{2+}$  形成氨配离子后,氧化还原稳定性发生了变化。从电极反应  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ,  $\varphi^\ominus = +1.84 \text{ V}$  可知,  $\text{Co}^{3+}$  很不稳定,氧化性很强。所以一般钴盐都是以  $\text{Co}^{2+}$  存在于水溶液中,因为  $\text{Co}^{2+}$  是钴的最稳定氧化态。但是形成了氨配离子后,配位化合物电对的标准电极电势由  $1.84 \text{ V}$  显著下降为  $0.1 \text{ V}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $\varphi^\ominus = +0.1 \text{ V}$ ,因此  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  氧化性减弱,相当稳定,不易被还原;而  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  的还原性增强,不稳定,易被氧化。事实上,空气中的氧就能把  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  氧化成  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。



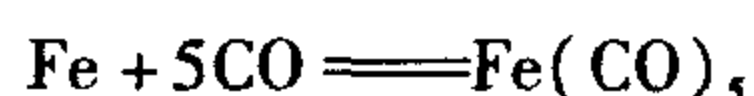
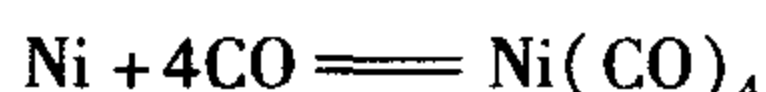
将过量的氨水加入  $\text{Ni}^{2+}$  的溶液中,可形成  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  配离子。

(2) 氰配合物 将过量的氰化钾加入  $\text{Ni}^{2+}$  的溶液中,可形成  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子。 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  的空间构型是平面正方形,  $\text{Ni}^{2+}$  居中,它采用  $\text{dsp}^2$  杂化轨道容纳配位体的电子。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  和  $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$  都很稳定,不易被氧化。

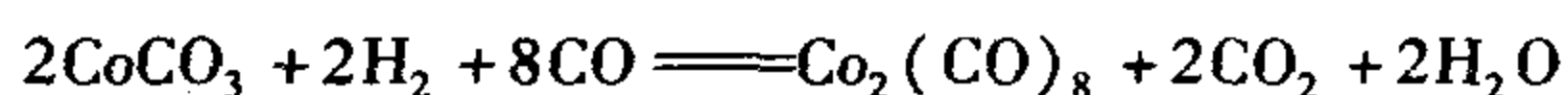
(3) 羰基配合物 铁、钴、镍都能和一氧化碳生成金属羰基配合物,且金属的氧化态为零,配体是羰基(CO),这类配合物叫做羰基化合物。例如,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、

$\text{Ni}(\text{CO})_4$  等。

多数羰基配位化合物可以通过金属和一氧化碳的直接化合来制备,但要求金属必须是新还原出来的具有活性的粉状物。例如,镍在 325 K 和 101.3 kPa 下同一氧化碳作用生成无色液体四羰基合镍;铁在 373 ~ 473 K 和  $200 \times 101.3$  kPa 下同一氧化碳作用生成淡黄色液体五羰基合铁。



除直接化合外,还可以通过其他方法制备羰基配位化合物。例如,在 393 ~ 473 K 和  $(250 \sim 300) \times 101.3$  kPa 下,用碳酸钴在氢气气氛中同一氧化碳作用可得到橙黄色晶体八羰基合二钴。



这类羰基配合物的熔、沸点一般都比较低,容易挥发,受热易分解为金属和一氧化碳,可利用此性质来制备高纯度的金属。值得一提的是羰基配合物具有毒性。例如吸入四羰基合镍,体内红细胞便和一氧化碳缔合,血液把胶态镍带到全身各器官,因此,这种中毒很难治疗。所以,制备羰基配合物必须在与外界隔绝的容器中进行。

## 第六节 铜族元素

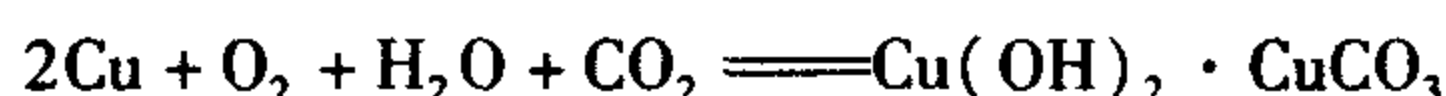
铜、银和金是周期表中 I B 族元素,通常称为铜族元素。铜族元素属于 ds 区,其价电子层结构为  $(n-1)d^{10}ns^1$ ,最外层只有 1 个 s 电子,与主族元素 I A 族相同;但次外层有 18 个电子,其屏蔽效应比同周期的碱金属元素小,有效核电荷数高,核对 ns 电子吸引力强,表现为电离能大、金属活泼性弱。铜、银、金最常见氧化值分别为 +2、+1、+3。

### 一、铜族元素的物理性质和化学性质

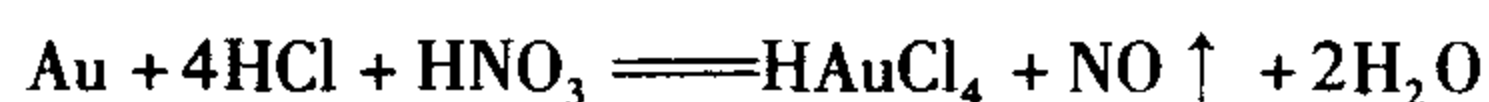
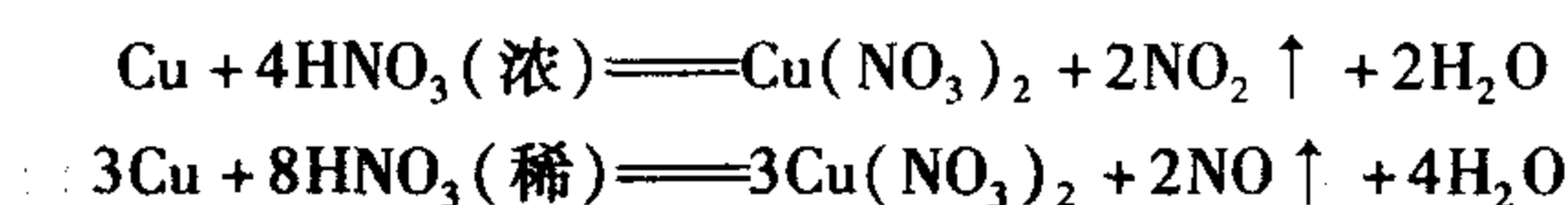
铜和金是仅有的在所有金属中呈现特殊颜色的两种金属。铜族元素的密度、熔点、沸点、硬度均比相应的碱金属高,可能与 d 电子也参加成键有关。铜族元素的导电性和传热性在所有金属中都是最好的,银占首位,铜次之。由于铜族金属均是面心立方晶体,有较多的滑移面,因而有很好的延展性。

铜族元素不仅彼此间容易生成合金,和其他元素也能形成合金。其中铜合金种类很多,如黄铜(含锌 5% ~ 45%,余为铜)、青铜(含锡 5% ~ 10%)、白铜(含镍 13% ~ 25%,锌 13% ~ 25%)等,由于其抗腐蚀性和便于机械加工,在工业上应用很广。

铜族元素的化学活泼性远较碱金属为低,且按 Cu、Ag、Au 的顺序递减。铜族的化学性质与周期表中居其左侧的镓、铟、铊很相似,例如化学性质都不够活泼,且随原子序数的增加而活泼性降低。铜在干燥空气中比较稳定,在水中亦无反应,与含有  $\text{CO}_2$  的潮湿空气接触,在表面逐渐生成一层绿色的铜锈。



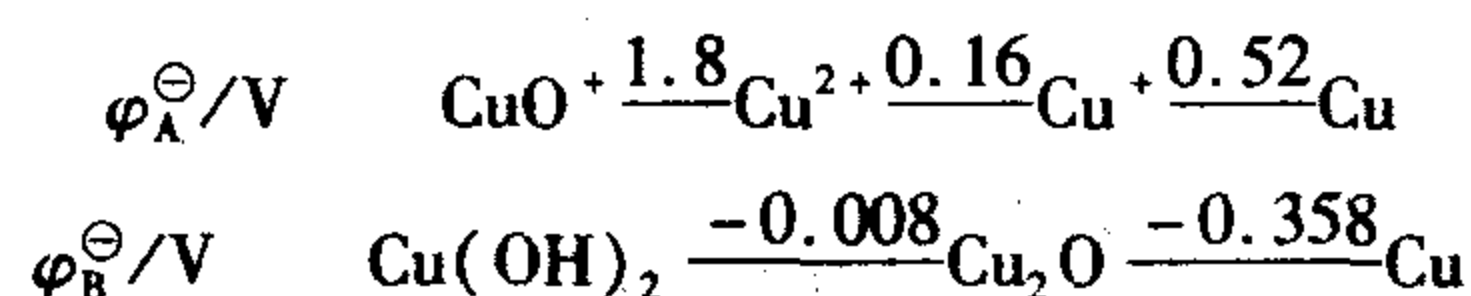
铜、银、金都不能与稀盐酸或稀硫酸作用放出氢气,但铜和银溶于硝酸或热的浓硫酸,而金只能溶于王水。



与卤素作用时,其活泼性按 Cu、Ag、Au 的顺序降低。铜在常温下能与卤素作用,银与卤素作用慢,而金与干燥的卤素只有在加热时才能反应。铜和银在加热时能与硫直接化合生成 CuS 和 Ag<sub>2</sub>S,而金则不能直接生成硫化物。

## 二、铜的重要化合物

铜的价电子层构型为 3d<sup>10</sup>4s<sup>1</sup>,常见氧化态为 II 和 I,最高氧化态为 III。Cu 元素的标准电势图如下

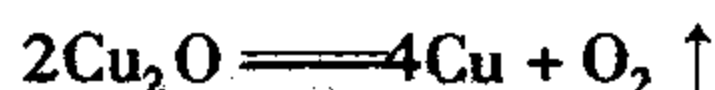


在酸性溶液中,Cu 的还原性较弱;Cu<sup>+</sup> 不稳定,易发生歧化反应,生成 Cu<sup>2+</sup> 和 Cu;Cu<sup>2+</sup> 具有一定的氧化性;Cu(III) 在酸性介质中是强氧化剂。

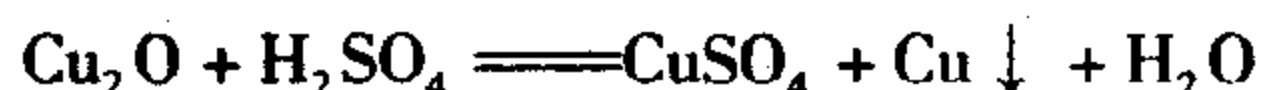
### (一) 铜(I)的化合物

1. 氧化亚铜 氧化亚铜 Cu<sub>2</sub>O 外观呈红色,由于晶粒大小不同,也可以呈现黄色、橙色、棕红色等。Cu<sub>2</sub>O 主要性质如下。

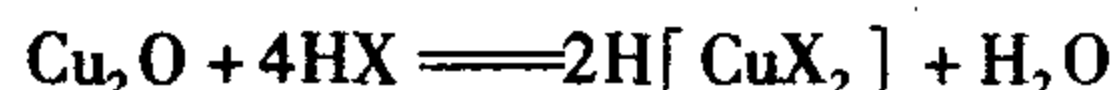
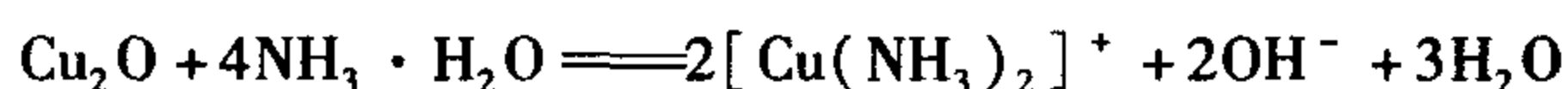
(1) 稳定性 Cu<sub>2</sub>O 对热十分稳定,加热到 1 508 K 时熔融,继续升高温度,可发生分解反应,生成单质 Cu 并放出 O<sub>2</sub>。



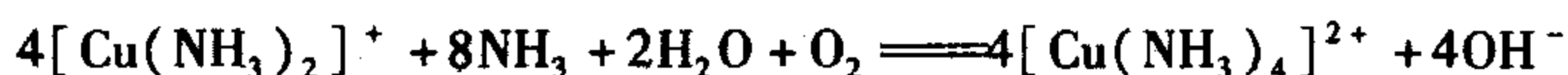
(2) 与酸作用发生歧化反应 Cu<sub>2</sub>O 是碱性氧化物,溶于稀酸时易发生歧化反应。例如



(3) 配合性 Cu<sub>2</sub>O 可溶于氨水和氢卤酸中,形成稳定的配合物。

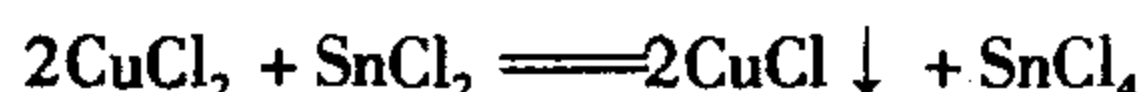


[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> 很快被空气中的氧所氧化,生成蓝色的 [Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>,该反应可用于除去气体中的氧。



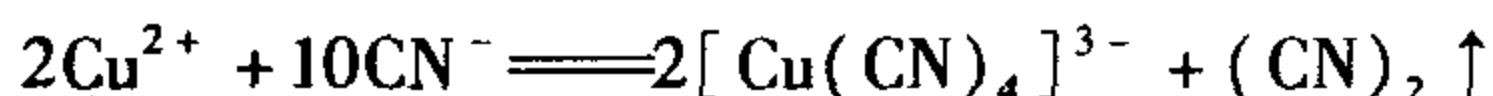
2. 卤化亚铜 卤化亚铜 CuX(X = Cl、Br、I) 外观呈白色,均难溶于水,溶解度按 Cl、Br、I 的顺序依次减小。

CuX 可由 Cu(II) 盐与还原剂作用制得,常用的还原剂有 SnCl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(连二亚硫酸钠)、Cu、Zn、Al 等。例如



CuX 与过量的 X<sup>-</sup> 或拟卤素离子作用,可生成 [CuX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> 配离子。值得一提的是

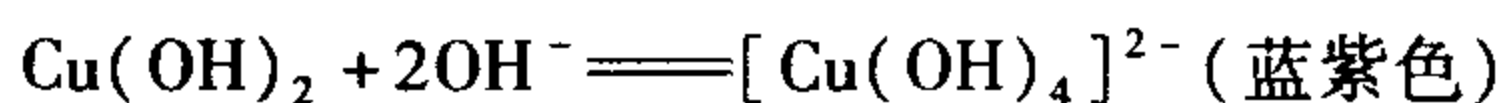
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$  非常稳定 ( $K_{\text{稳}}^\ominus = 2 \times 10^{30}$ ), 因而  $\text{Cu}(\text{II})$  与  $\text{CN}^-$  作用时不能生成  $\text{Cu}(\text{II})$  的氰配离子。



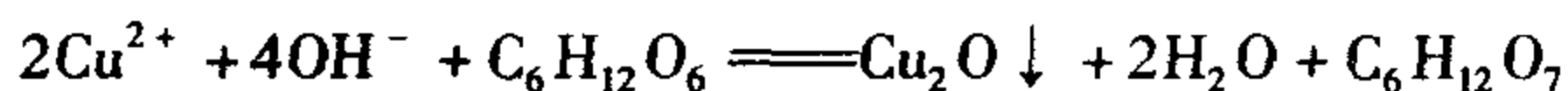
$\text{CuCl}$  的盐酸溶液能吸收  $\text{CO}$ , 形成氯化羰基铜( I )  $\text{Cu}(\text{CO})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 该反应可定量地完成, 因此可用于测定气体混合物中  $\text{CO}$  的含量。

## (二) 铜( II ) 的化合物

1. 氧化铜和氢氧化铜 铜( II ) 盐溶液与适量的强碱作用时, 可生成淡蓝色的氢氧化铜  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  絮状沉淀。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  微显两性, 既能溶于酸也能溶于强碱溶液中, 与浓碱作用生成蓝紫色的  $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 。



$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$  能解离出少量的  $\text{Cu}^{2+}$ , 它可被含醛基(  $-\text{CHO}$  ) 的葡萄糖还原成红色的  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

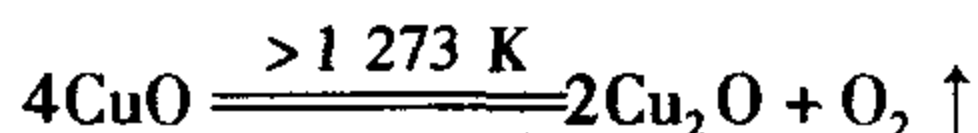


利用此反应可检验糖尿病。

$\text{Cu}(\text{OH})_2$  在溶液中加热至 353 K 时, 即脱水生成黑褐色的氧化铜。

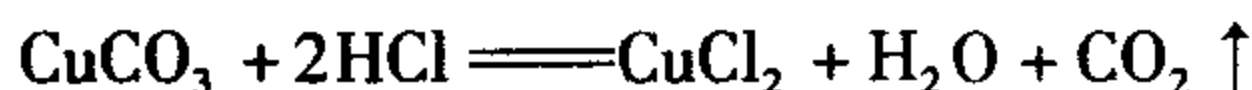


$\text{CuO}$  呈碱性, 难溶于水, 溶于酸时生成相应的盐。 $\text{CuO}$  遇强热时可分解为  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{O}_2$ 。

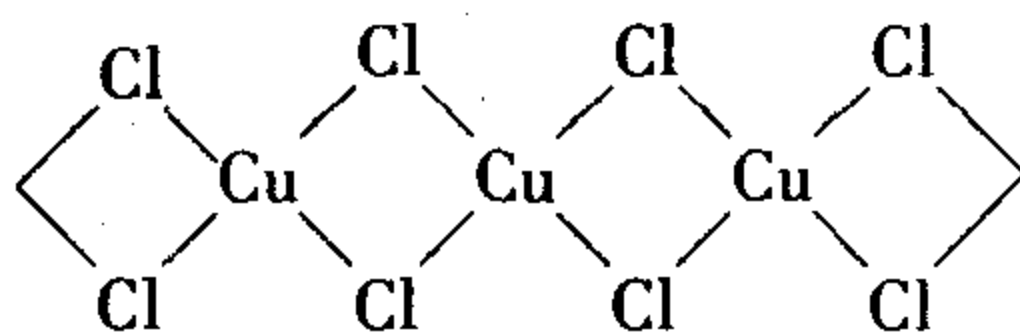


从以上反应可以看出, 高温时  $\text{Cu}(\text{I})$  比  $\text{Cu}(\text{II})$  稳定( 显然和高温时的熵增大有关 ), 故  $\text{CuO}$  在高温时可作为有机物的氧化剂, 使气态有机物氧化成二氧化碳和水。

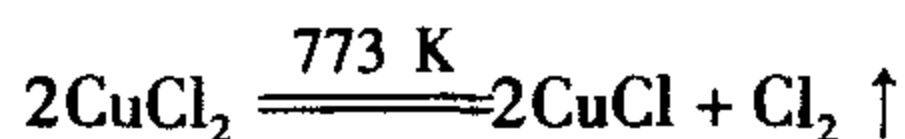
2. 氯化铜 将  $\text{CuCO}_3$  或  $\text{CuO}$  与盐酸作用可制得  $\text{CuCl}_2$ 。



无水  $\text{CuCl}_2$  呈棕黄色, 它是在  $\text{HCl}$  气流中, 将  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  加热到 413 ~ 423 K 下制得的。X 射线测定表明  $\text{CuCl}_2$  是共价化合物, 结构为链状, 如下

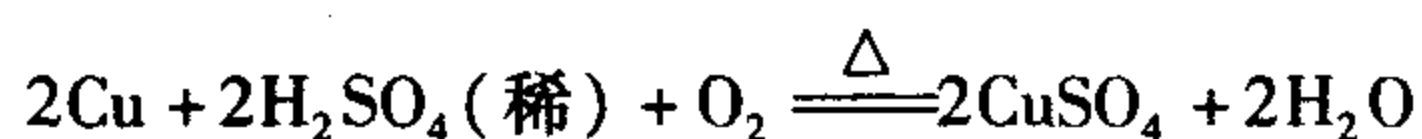


无水  $\text{CuCl}_2$  加热至 773 K 时, 按下式分解:

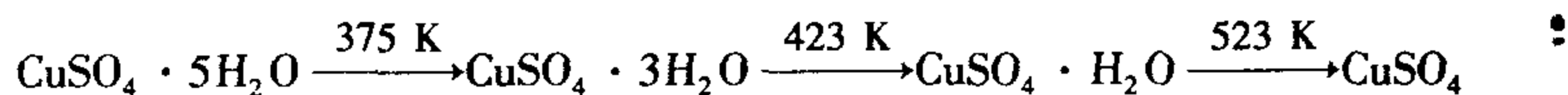


$\text{CuCl}_2$  不但易溶于水, 而且易溶于乙醇和丙酮。很浓的  $\text{CuCl}_2$  溶液呈黄绿色, 浓溶液呈绿色, 稀溶液呈蓝色。黄色是由于  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  配合离子的存在, 而蓝色是由于  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  配合离子的存在, 两者并存时呈绿色。

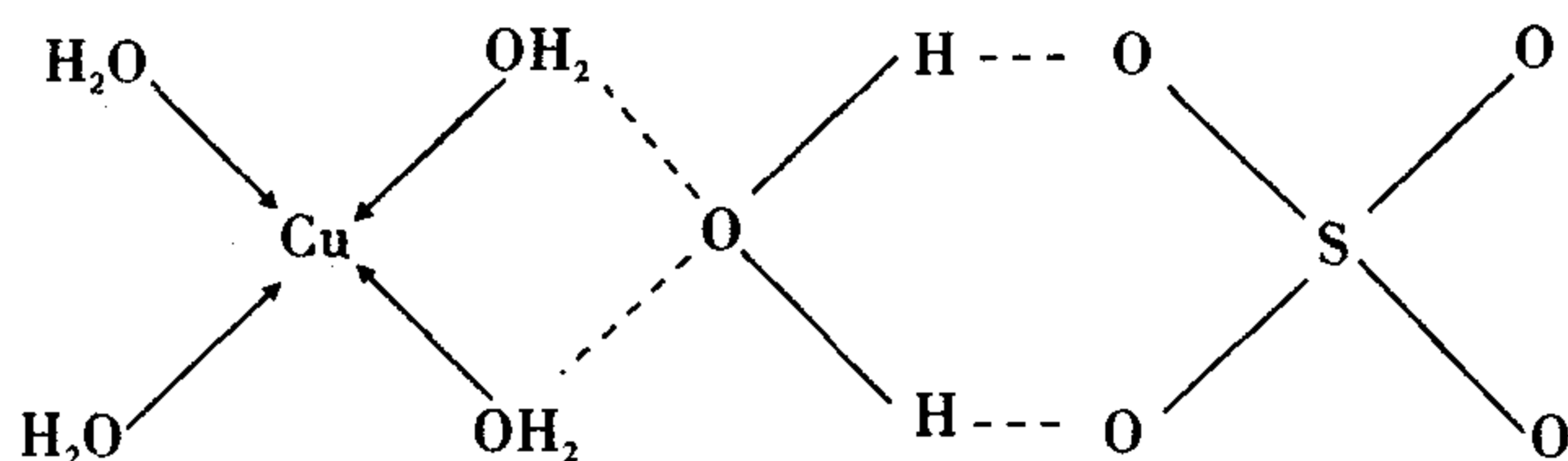
3. 硫酸铜  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗名胆矾, 是最常见的铜盐。可用热浓硫酸溶解铜, 或在空气充足的情况下用热的稀硫酸溶解铜制得。



$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  是蓝色斜方晶体,在不同温度下可以逐步失水。

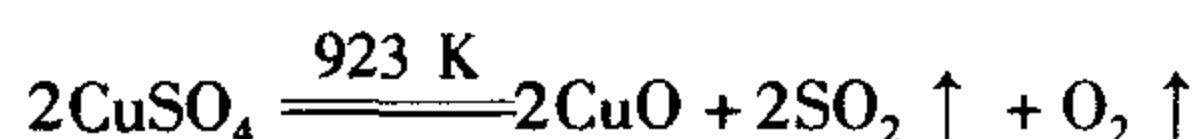


可见各个水分子的结合力不完全一样。实验证明,4 个水分子与  $\text{Cu}^{2+}$  以配位键结合,第 5 个水分子以氢键与 2 个配位水分子和  $\text{SO}_4^{2-}$  结合。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  可写成  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,简单的平面结构式如下



加热失水时,先失去  $\text{Cu}^{2+}$  左边的 2 个非氢键水,再失去  $\text{Cu}^{2+}$  右边的 2 个水分子,最后失去以氢键与  $\text{SO}_4^{2-}$  结合的水分子。

无水  $\text{CuSO}_4$  为白色粉末,不溶于乙醇和乙醚,但吸水性很强,吸水后即显蓝色,因而可用来检验乙醇、乙醚等有机溶剂中的微量水,并可除去水分。无水  $\text{CuSO}_4$  加热到 923 K 时,即分解成  $\text{CuO}$ 。



硫酸铜的水溶液由于水解而显酸性,这是  $\text{Cu}(\text{II})$  的易溶强酸盐的共同性质。为了防止水解,配制铜盐溶液时,常加少量的相应的酸。

硫酸铜是制备其他铜化合物的重要原料。加在贮水池中可防止藻类生长,同石灰乳混合得“波尔多”溶液,可用以消灭害虫。

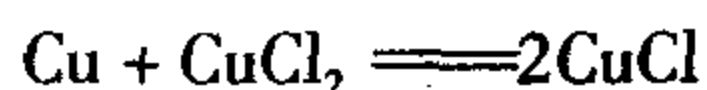
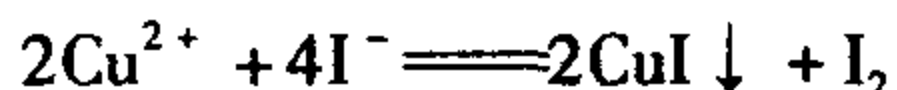
### (三) $\text{Cu}(\text{II})$ 和 $\text{Cu}(\text{I})$ 的相互转化

从离子的电子层结构分析, $\text{Cu}(\text{I})$  的结构是  $3d^{10}$  电子构型,应该比  $\text{Cu}(\text{II})$  ( $3d^9$ ) 稳定,并且铜的第二电离能 ( $1970\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 较高, $\text{Cu}(\text{I})$  再失去一个电子生成  $\text{Cu}(\text{II})$  的化合物并不十分容易,故在固态时  $\text{Cu}(\text{I})$  的化合物是稳定的。事实也正是如此,将固态  $\text{CuO}$  和  $\text{CuS}$  加热,得到  $\text{Cu}_2\text{O}$  和  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,并且有  $\text{Cu}_2\text{O}$  形成的稳定矿物。

在水溶液中,由于  $\text{Cu}^{2+}$  有较高的水合能 ( $-2100\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),因而在水溶液中  $\text{Cu}^{2+}$  化合物是稳定的。前已指出, $\text{Cu}^+$  在水溶液中会自发地发生歧化反应。



在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  时,这个反应的平衡常数很大 ( $K = 1.4 \times 10^6$ ),这就说明在平衡时溶液中绝大部分  $\text{Cu}^+$  转化成  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Cu}$ 。如果要使  $\text{Cu}^{2+}$  转化成  $\text{Cu}^+$ ,一方面应有还原剂存在,另一方面生成物应是难溶化合物或配合物,才有利于上列平衡向左移动。例如

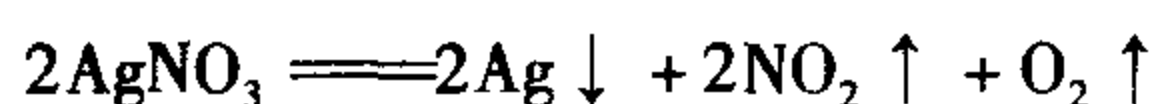


所以在水溶液中, $\text{Cu}(\text{I})$  的化合物除不溶解的或以配合离子形式存在外,其他都是不稳定的。总之,铜的两种氧化态的化合物,各在一定的条件下存在,当条件变化时可互相转化。

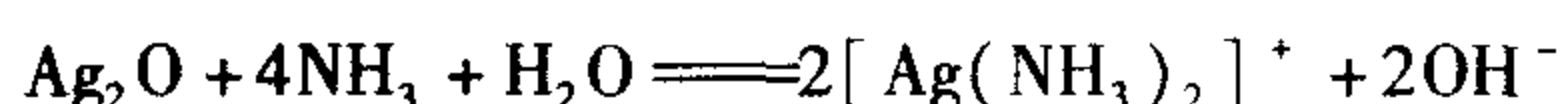
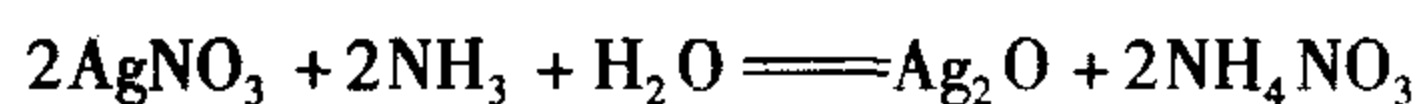
### 三、银的重要化合物

#### (一) 硝酸银

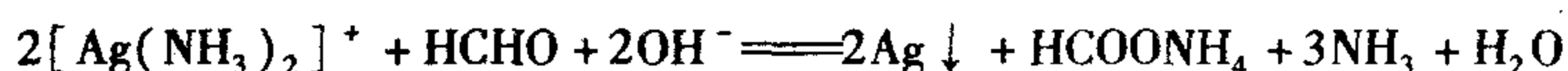
硝酸银( $\text{AgNO}_3$ )是无色晶体,当  $\text{AgNO}_3$  晶体或溶液中含有微量有机杂质时,遇光易分解。



因此,  $\text{AgNO}_3$  应保存在棕色瓶中。在  $\text{AgNO}_3$  溶液中加入氨水,先生成  $\text{Ag}_2\text{O}$  沉淀,然后溶于过量氨水,生成  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  配离子。



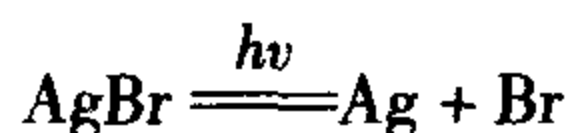
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  能被甲醛或葡萄糖等在加热时还原为金属银,此反应称为银镜反应,因为所得金属银可沉积在仪器的玻璃壁上形成镜子,暖水瓶的镀银就是利用这个原理。因此,可用含氨的硝酸银溶液来检查甲醛类化合物,或用甲醛来鉴定银离子。



$\text{AgNO}_3$  固体或溶液都是氧化剂( $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7991\text{ V}$ ),遇到蛋白质即生成黑色蛋白银,因此,它对有机组织有破坏作用。质量分数为 10% 的  $\text{AgNO}_3$  溶液在医药上作消毒剂和腐蚀剂。必须注意,含有  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  配离子的溶液不要长时间放置,用完后要及时处理掉,否则它将产生一种暗褐色叠氮化银( $\text{AgN}_3$ )沉淀,即使在水中也能引起爆炸。

#### (二) 卤化银

卤化银( $\text{AgX}$ )中,只有  $\text{AgF}$  易溶于水,其余都难溶,溶解度按  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  的顺序递降,颜色也由白色变黄色。 $\text{AgCl}$  能溶于氨水、硫代硫酸钠及氰化钾溶液中,分别生成配离子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ 、 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ;  $\text{AgBr}$  微溶于氨水,易溶于硫代硫酸钠及氰化钾溶液; $\text{AgI}$  溶于浓的硫代硫酸钠及氰化钾溶液。卤化银均不溶于  $\text{HNO}_3$ 。卤化银都具有感光分解性质,常用于照相术。照相底片上涂有一层含  $\text{AgBr}$  胶体粒子的明胶凝胶,在光的作用下,胶粒中的  $\text{AgBr}$  分解成银原子。



$\text{Ag}^+$  的沉淀反应常用于鉴别多种阴离子,如  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  (砖红色)、 $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$  (棕色)、 $\text{Ag}_3\text{PO}_4$  (黄色)等。

## 第七节 锌族元素

### 一、锌族元素概述

锌、镉、汞是周期系中 II B 族元素,又称为锌族。锌族元素的价电子层结构可表示为  $(n-1)d^{10}ns^2$ ,最外层有 2 个电子,次外层有 18 个电子,故 II B 族与 II A 族相比,性质上有很大的差别。与主族元素次外层 8 电子相比,由于 18 电子层结构屏蔽作用较小,有效核电荷数较大,核对  $ns$  电子的作用力大,较稳定。这种稳定性随着原子序数的增大而增大,

尤其是汞的6s电子对最稳定,造成金属键作用力最弱,其单质在常温下为液体,能溶解许多金属成为汞齐。锌和镉主要表现为+2氧化态,汞的常见氧化态为+1和+2。

锌族元素都是银白色金属,其熔点和沸点不仅低于碱土金属,而且还低于铜族元素,并按锌、镉、汞的顺序下降,这可能是由于最外层s电子成对后更稳定的缘故,而且这种稳定性随着原子序数的增加而增高。锌、镉、汞的ns轨道已填满,能脱离的自由电子数量不多,因此它们的导电性较差。汞是室温下唯一的液体金属,有流动性,且在273~573 K之间体积膨胀系数很均匀,又不润湿玻璃,故常用来作温度计。汞的密度很大,蒸气压又低,可用于制造气压计。汞的蒸气在电弧中能导电,并辐射高强度的可见光和紫外光线,故可作太阳灯,用于医疗上。利用汞的高密度、导电性和流动性,在实验工作中用汞作液封和用于大电流断路继电器。

汞和它的化合物有毒,使用时必须小心。汞蒸气(单原子分子)吸入人体会产生慢性中毒,如牙齿松动、毛发脱落、神经错乱等。空气中汞蒸气的最大允许浓度为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ,所以汞的蒸馏必须在通风橱中进行,在使用汞时不许撒落在实验桌上或地面上。如万一撒落,务必尽量收集起来,然后在估计还有金属汞的地方撒上硫磺粉,以便使汞转化成HgS,也可倒入饱和的铁盐溶液使其氧化除去。储藏汞必须密封,若不密封,可在汞的上层覆盖一层水以保证汞不挥发出来。

汞的另一特性是能溶解一些金属而形成汞齐。汞齐一方面在化学本性上与其他合金相似,而另一方面又有自身的特点,即溶解于汞中的金属含量不高时,所得的汞齐常呈液态和糊状。钠溶解于汞形成钠汞齐,它在水接触时,其中的汞仍保持其惰性,而钠则与水反应放出氢气。不过同纯的金属钠相比,反应进行得比较平稳。根据此性质,钠汞齐在有机合成中常用作还原剂。此外,利用汞能溶解金和银的性质,可在冶金中用汞齐法提取这些贵金属。

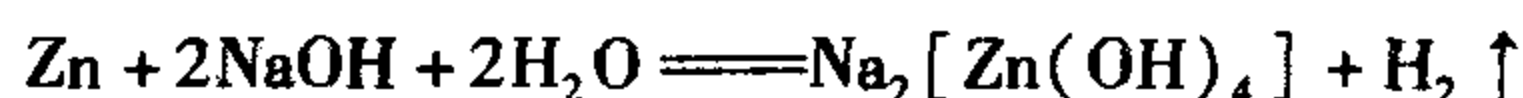
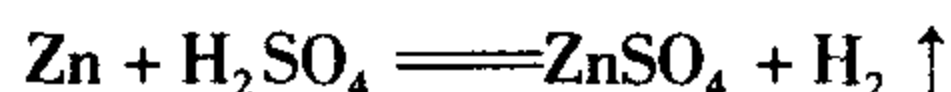
锌、镉、汞之间以及与其他金属容易形成合金。锌的最重要的合金是黄铜,制造黄铜是锌的主要用途之一。大量的锌用于制造白铁皮,将干净的铁片浸在熔化的锌里即可制得,这可以防止铁的腐蚀。锌也是制造干电池、铅蓄电池和银蓄电池的重要原料。

锌族元素的标准电极电势比同周期的铜族元素更负,所以锌族元素比铜族元素活泼。铜族元素与锌族元素的金属活泼次序是

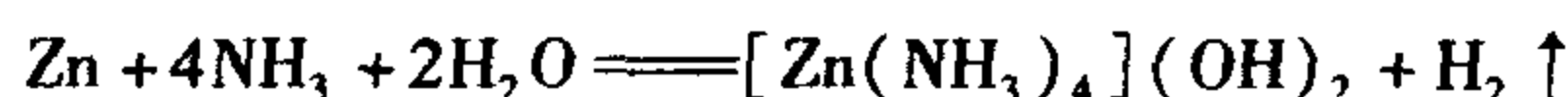


金属锌是活泼金属,在空气中,表面会生成一层致密的氧化物或碱式碳酸盐的膜,使其变得不易被腐蚀。加热时,锌能与氧化合生成白色的氧化锌。汞的化学活性在锌族中是最低的。汞的化学惰性,通常认为是6s<sup>2</sup>电子具有惰性电子对效应的缘故。

锌和铝一样,也是一种两性金属,既能溶于非氧化性酸,也能溶于强碱,且都放出氢气。



但锌和铝又有区别,锌能溶于氨水,生成 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子,而铝则无此反应。



锌在加热条件下可以与绝大多数的非金属发生化学反应。在普通条件下,锌与卤素

作用缓慢。把锌与硫磺共热可形成硫化锌。

汞与硫磺粉研磨即能形成硫化汞,这种反常的活泼性是由于汞是液态,研磨时汞与硫接触面增大,且二者亲和力较强,反应就较容易进行。

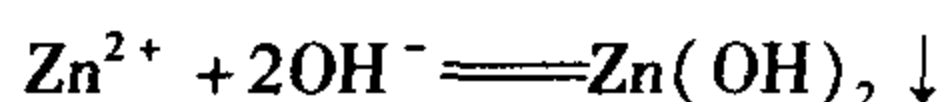
## 二、锌的重要化合物

### (一) 氧化锌

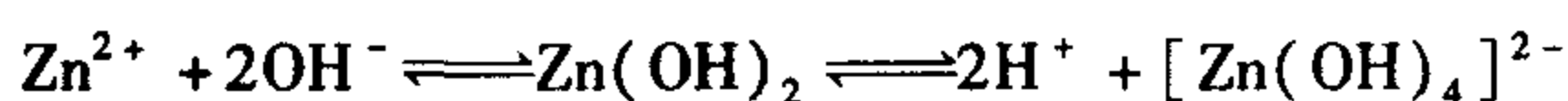
氧化锌( $\text{ZnO}$ )是白色粉末,俗称锌白,常用作白色颜料,其优点是遇  $\text{H}_2\text{S}$  不会变黑( $\text{ZnS}$  为白色)。 $\text{ZnO}$  不溶于水,为两性化合物,它有一定的杀菌能力和收敛性,医药上制成软膏外用。

### (二) 氢氧化锌

在  $\text{Zn}^{2+}$  的可溶性盐溶液中加入适量碱,可产生白色氢氧化锌  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  胶状沉淀。

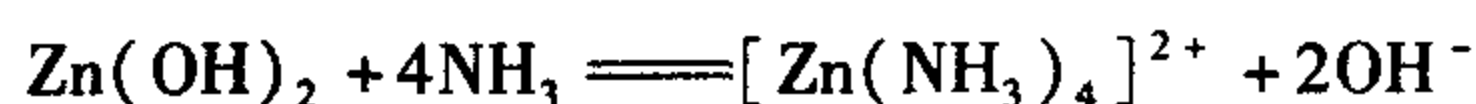


$\text{Zn}(\text{OH})_2$  是两性化合物,在水溶液中存在下列平衡:



加酸,平衡向左移动,生成锌盐;加碱,平衡向右移动,生成四羟基合锌酸盐。

$\text{Zn}(\text{OH})_2$  与  $\text{Al}(\text{OH})_3$  不同,它还可以溶于氨水,反应式如下:



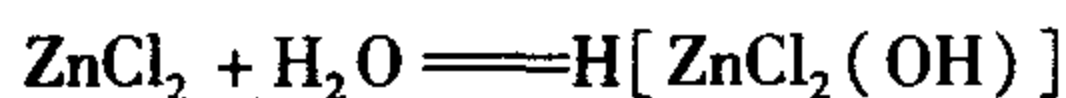
$\text{Zn}(\text{OH})_2$  加热时容易脱水变为  $\text{ZnO}$ 。

### (三) 氯化锌

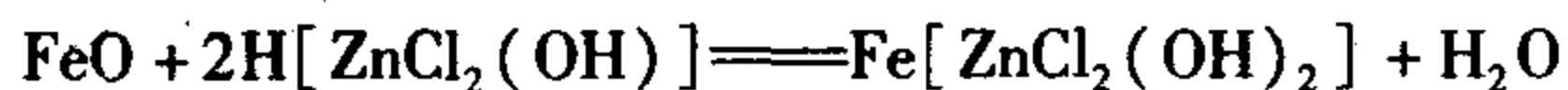
氯化锌( $\text{ZnCl}_2$ )常带有一分子结晶水( $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ),是无色晶体,易潮解,极易溶于水,其溶液因  $\text{Zn}^{2+}$  的较弱水解作用而显酸性。



在  $\text{ZnCl}_2$  浓溶液中,可形成配合酸  $\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$ 。



$\text{H}[\text{ZnCl}_2(\text{OH})]$  能溶解金属氧化物,在金属焊接时,可用于清除金属表面的氧化物。



无水  $\text{ZnCl}_2$  的吸水性很强,在有机合成上常用作脱水剂。浸过  $\text{ZnCl}_2$  的溶液不易腐烂。

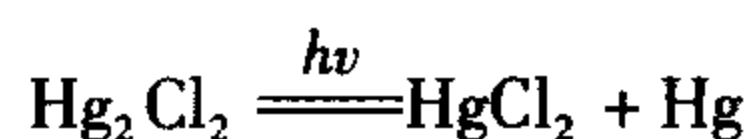
## 三、汞的重要化合物

### (一) $\text{Hg}(\text{I})$ 的化合物

在  $\text{Hg}^+$  的化合物中,汞以  $\text{Hg}_2^{2+}$  ( $-\text{Hg}-\text{Hg}-$ ) 形式存在。 $\text{Hg}_2^{2+}$  的化合物称亚汞化合物,主要有  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ 。 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$  易溶于水,是离子型化合物,有剧毒。在硝酸亚汞的溶液中加入盐酸,可生成氯化亚汞沉淀。



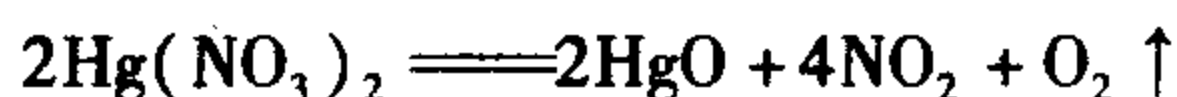
氯化亚汞是一种不溶于水的白色粉末,无毒。因味略甜,俗称甘汞,医药上用作泻剂和利尿剂,化学上用以制造甘汞电极。在光照下,氯化亚汞易分解。



所以,氯化亚汞应存放在棕色瓶中。

## (二) $\text{Hg}(\text{II})$ 的化合物

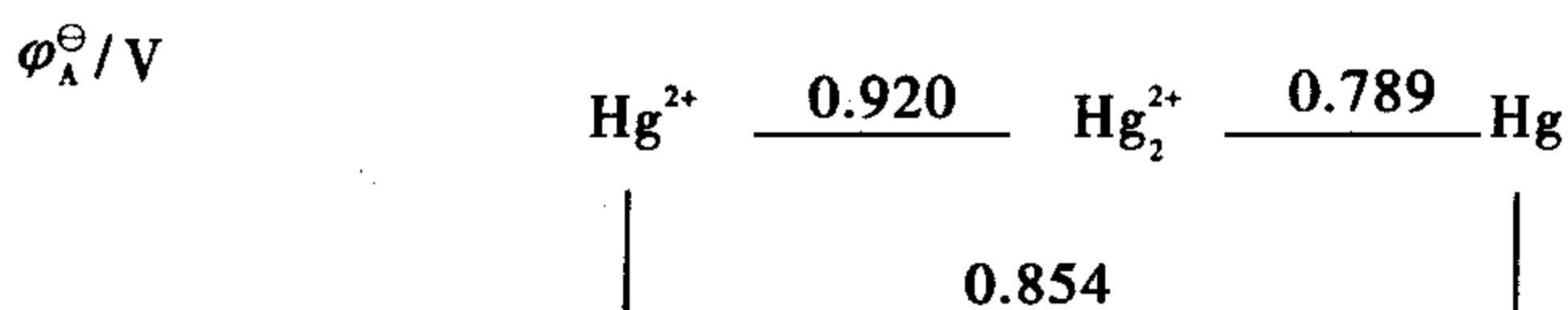
$\text{Hg}(\text{II})$  的化合物多数难溶于水,而易溶于水的化合物都有毒。在  $\text{Hg}^{2+}$  溶液中加入  $\text{OH}^-$  可得到黄色  $\text{HgO}$ 。 $\text{HgO}$  有黄色和红色两种晶型,溶液中形成的  $\text{HgO}$  晶粒细小呈黄色,久置后晶粒聚集可变为红色,它们都难溶于水,可溶于强酸生成相应的盐。 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  为无色晶体,易溶于水并发生水解,有剧毒,受热发生如下分解:



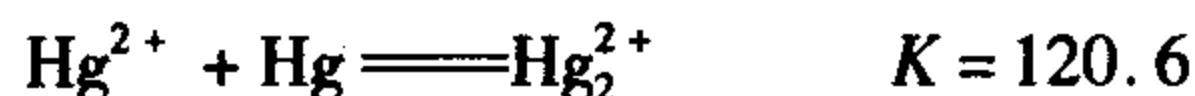
$\text{HgCl}_2$  是共价化合物,熔融时不导电,熔点低(549 K),易升华,故称升汞。 $\text{HgCl}_2$  的稀溶液可作手术刀剪的消毒剂。

## (三) $\text{Hg}^{2+}$ 与 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的相互转化

汞的标准电极电势如下



酸性溶液中,  $\text{Hg}_2^{2+}$  的  $\varphi^\ominus_{\text{右}} < \varphi^\ominus_{\text{左}}$ , 所以  $\text{Hg}_2^{2+}$  在溶液中比较稳定, 不像  $\text{Cu}^+$  那样容易发生歧化反应。相反, 当  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  溶液与  $\text{Hg}$  作用时, 绝大多数  $\text{Hg}^{2+}$  都能转变成  $\text{Hg}_2^{2+}$ , 即下列反应向右进行的倾向性较大。

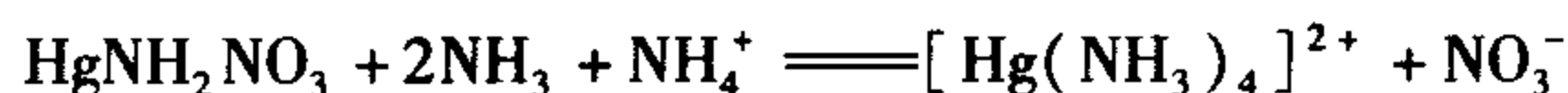
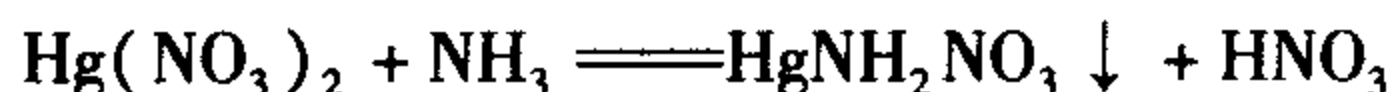
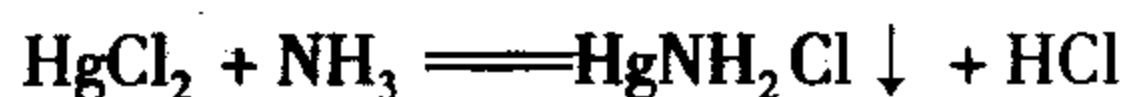


要想使平衡向左移动(歧化反应的方向), 则必须降低溶液中  $\text{Hg}^{2+}$  的浓度。例如, 当溶液中的  $\text{Hg}^{2+}$  生成难溶性沉淀或稳定的配合物时, 平衡向生成  $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Hg}$  的方向移动。

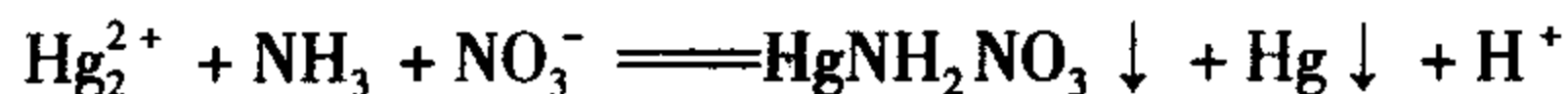
## (四) $\text{Hg}^{2+}$ 和 $\text{Hg}_2^{2+}$ 的重要反应

$\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$  有许多重要化学反应, 这些反应可用于鉴定和区分  $\text{Hg}_2^{2+}$  和  $\text{Hg}^{2+}$ 。

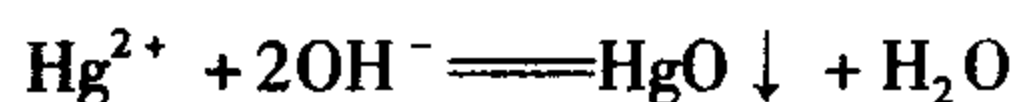
1. 与氨水作用  $\text{Hg}^{2+}$  与氨水作用生成白色的氨基汞盐沉淀, 氯化氨基汞  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  和硝酸氨基汞  $\text{HgNH}_2\text{NO}_3$  沉淀都可溶解在  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{NO}_3$  混合溶液中, 生成  $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  配离子。



$\text{Hg}_2^{2+}$  与氨水作用, 则发生歧化反应, 生成白色的氨基汞盐沉淀和灰黑色的单质汞沉淀。

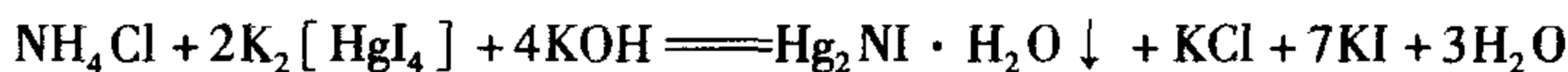
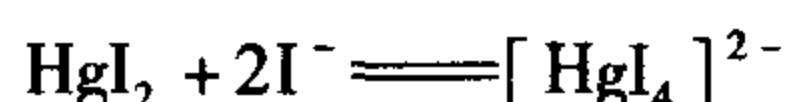
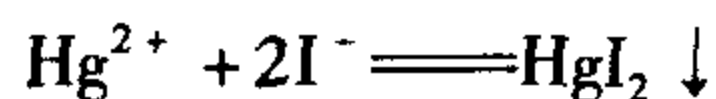


2. 与  $\text{NaOH}$  作用  $\text{Hg}^{2+}$  与碱作用生成黄色的  $\text{HgO}$  沉淀;  $\text{Hg}_2^{2+}$  与碱作用则歧化为  $\text{HgO}$  和  $\text{Hg}$ 。

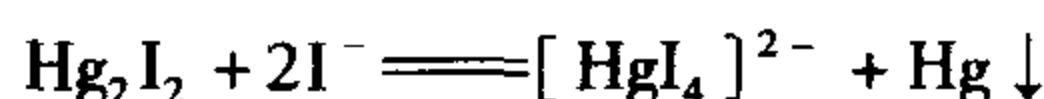
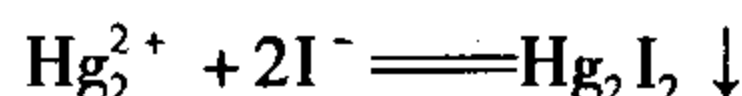




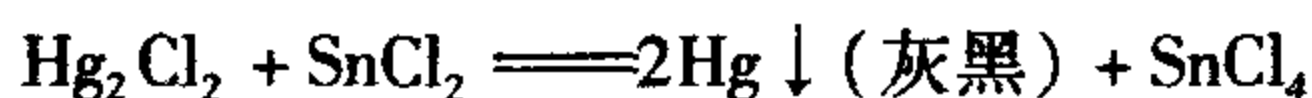
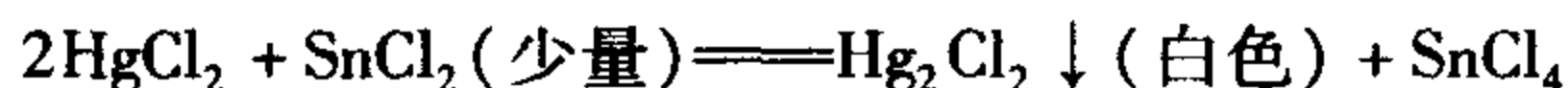
3. 与 KI 作用  $\text{Hg}^{2+}$  与适量  $\text{I}^-$  作用生成橙红色的  $\text{HgI}_2$  沉淀,  $\text{HgI}_2$  与过量  $\text{I}^-$  作用生成无色的  $[\text{HgI}_4]^{2-}$  配离子,  $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$  与 KOH 的混合溶液称为奈斯勒(Nessler)试剂。如果溶液中有微量的  $\text{NH}_4^+$  存在时, 加几滴奈斯勒试剂, 即有特殊的红色沉淀生成, 这个反应比较灵敏, 常用来鉴定  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{NH}_4^+$ 。



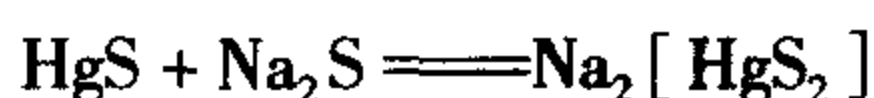
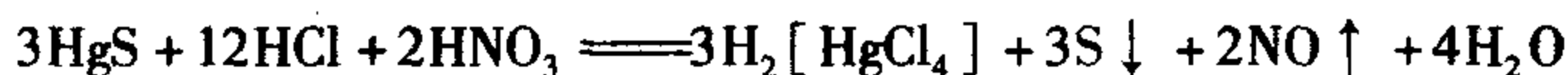
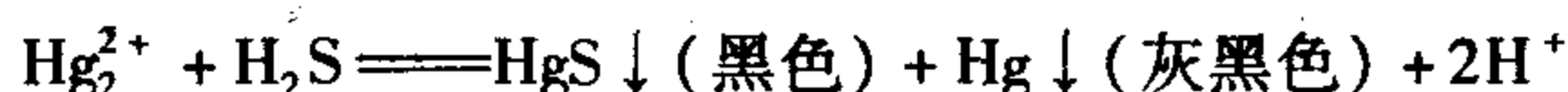
$\text{Hg}_2^{2+}$  与适量  $\text{I}^-$  作用生成黄绿色的  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  与过量  $\text{I}^-$  作用则发生歧化反应。



4. 与  $\text{SnCl}_2$  作用  $\text{Hg}^{2+}$  与少量  $\text{SnCl}_2$  作用生成白色的  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  沉淀;  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  与  $\text{SnCl}_2$  作用生成灰黑色的 Hg 沉淀。



5. 与  $\text{H}_2\text{S}$  作用  $\text{Hg}^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  作用生成黑色的 HgS 沉淀, HgS 能溶解在王水中或浓  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中;  $\text{Hg}_2^{2+}$  与  $\text{H}_2\text{S}$  作用生成 HgS 和 Hg, Hg 在  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液中溶解不完全。



以上反应均可作为  $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  的区别反应或鉴定反应。

## 第八节 元素的生物功能和在医药学中的作用

### 一、生物必需元素及生物学效应

#### (一) 生物必需元素

周期表中已有 100 多种元素, 存在于自然界的有 92 种, 在人体中含 60 多种。有趣的是, 在地壳中分布最多的一些元素, 如 C、H、O、N、Na、K、Ca、Mg、Fe 及 P、S 也是人体中含量最多的元素。近年来, 随着环境化学、生命科学的快速发展, 不断地揭示和发现微量元素具有丰富、独特的生物效应, 与人体的健康息息相关。

在人体中的 60 多种元素, 含量差别很大, 生物效应也各不相同。根据目前的生物学和医学知识, 按元素的不同生物效应, 可将它们分为以下几类:

1. 必需元素 这些元素参与人体各种生理作用, 是人体营养不可缺少的成分, 若缺少它们就会出现各种疾病, 如人体缺碘会造成甲状腺肿大, 缺铁会出现贫血症等。根据必需元素在人体中的含量, 又可分为:

(1) 必需的宏量元素 O、C、H、N 四种元素占人体总重量的 96%, Ca、P、K、S、Na、Cl、

Mg 七种元素占人体总重量的 3.95%，这 11 种元素占了人体总重量的 99.95%，是人体中必需的宏量元素，它们在人体中的质量分数见表 13-7。

表 13-7 人体中必需宏量元素的质量分数

元素	O	C	H	N	Ca	P	K	S	Na	Cl	Mg
质量分数	65.0	18.0	10.0	3.0	2.0	1.0	0.35	0.25	0.15	0.15	0.05

(2) 必需的微量元素 生物微量元素通常是指在生物体内含量不足万分之一的元素，因为它们的含量甚微，要确知它在体内是否必需是很困难的，现在公认的必需微量元素有 Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Zn、Se、I、F 等。

2. 有毒元素 Cd、Hg、Pb 为剧毒元素，Be、Ga、In、Tl、Ge、Sn、As、Sb、Bi、Te 等为有毒元素。

3. 尚未确定的元素 除以上提到的 33 种以外均属这一类。

当然，由于目前对某些微量元素的生理功能了解肤浅，认识也不大一致，因此在不同文献与教科书中，列举生物必需元素的数目也不尽相同。另外，随着分析技术的日臻完善及人们对微量元素生理功能认识的深化，必需元素的数目将会增加。例如，通过人为地造成微量元素缺乏而引起感应的方法，证实了钒、钼、镍、硼、硅等也是生物体必不可少的元素。在微量元素中，一类是维持生命所必需的，另一类则是有毒的，但在有益和有害之间常常不能划一明确界限，许多元素在适当浓度范围内是有益的，超过某一浓度就是有害的，而且不同元素具有不同的适宜浓度范围。

图 13-6 是微量元素的有益生物效应与浓度关系的示意图，图中指出浓度  $B \sim C$  是适量的，小于  $B$ ，则不足，大于  $C$ ，则过量，此时有益元素就变成有害元素。由此可见，元素的不足或过量都是有害的。在某些情况下，元素的过量可能比缺乏更令人担忧，因为某个元素的缺乏易于补偿，而过量则难以清除，或在清除过程中产生副作用，所以维持适量的平衡状态是十分重要的。对

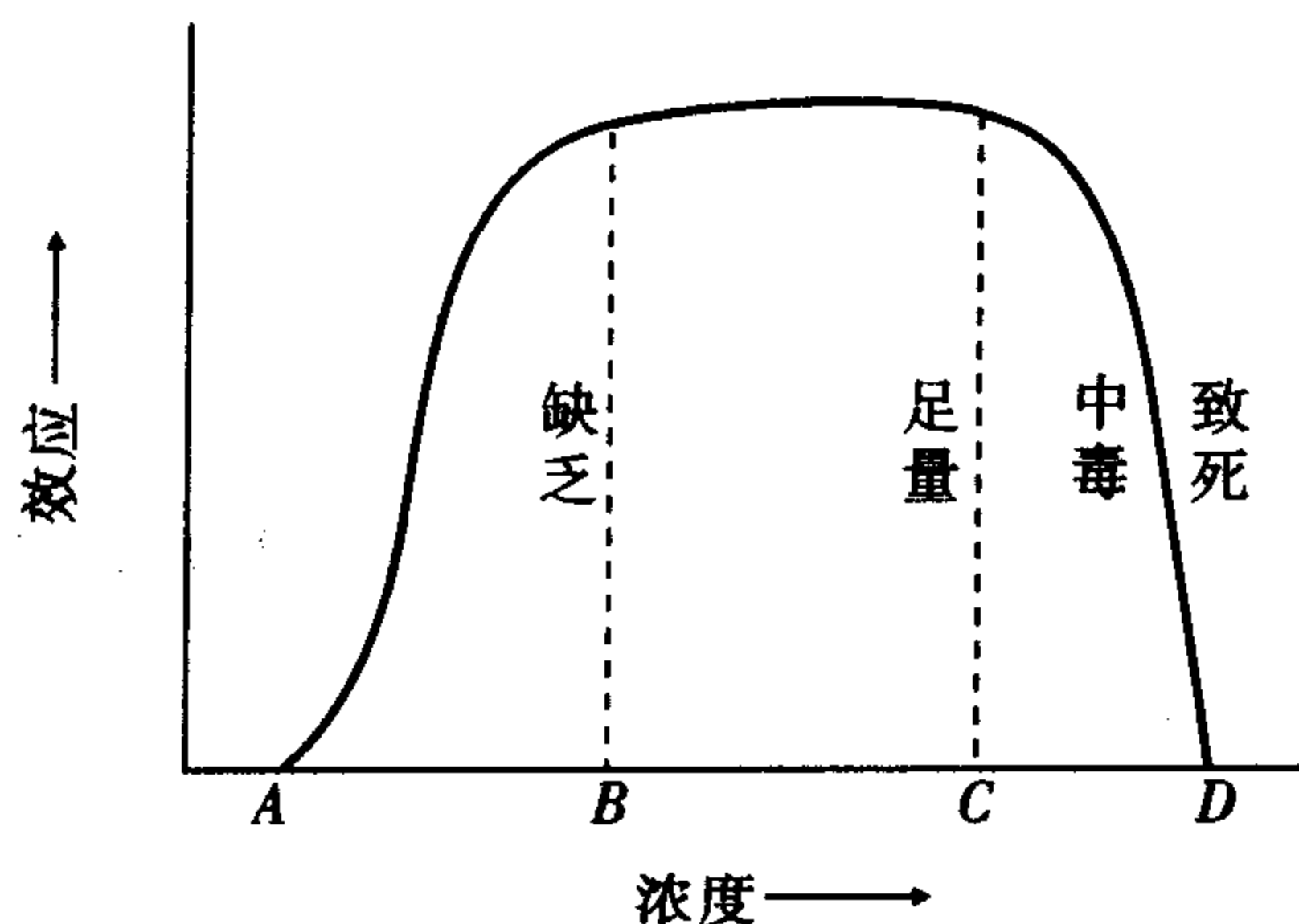


图 13-6 微量元素的生物效应与浓度关系示意图

于每种必需微量元素都可画出一张类似的示意图，只是 A、B、C、D 浓度的位置不同而已。

除了浓度因素外，元素的有益或有害还与其氧化态有关。例如，铬为有益元素是指 +3 氧化态，而 +6 氧化态则是致癌物，又如  $\text{Ni}^{2+}$  可能对心血管有益，但四羰基合镍则是致癌物。

20 世纪 60 年代，有些科学家提出，维持生命必不可少的必需元素，应当符合下述特征：①存在于正常的组织中；②在各物种中有一定的浓度范围；③如果从机体排除这种元

素,将会引起生理或结构变态;这种变态会伴随特殊的生物化学变化而出现,重新引入这种元素之后,上述变态将可以消除。

上述的第①、②条可由化学分析来确定,而第③条则必须通过实验来验证。

为什么一些元素是生命所必需的呢?如果说从实验和临床可以做出观察和判断,那么,生物无机化学则从分子水平的研究做出了机理描述。这些元素之所以必需,是它们不仅参与生物分子中的组成,而且具有特异性的功能。如已知人体中的酶,50%~70%有金属元素参与;金属元素构成体内重要的载体及电子传递系统,参与某些激素(如甲状腺素)和维生素(如  $B_{12}$ )的合成;它们还是一些重要蛋白的组成成分,如具有生物解毒作用的金属硫蛋白,具有生物矿化作用的钙结合蛋白,细胞调节的钙调节蛋白,内稳态调控的铁传递蛋白等。这些有元素参与的生物大分子活性配合物起着开关、调节、控制、传递、放大等作用,因此它们参加的反应具有高选择性、高效率的特点。

按照上述定义,目前生物体的必需元素至少有 26 种,它们是 O、C、H、N、P、S、Na、K、Ca、Mg、Cl、Fe、Zn、Cu、Mn、Mo、Co、Cr、V、Ni、Sn、F、I、B、Si 和 Se。

当然,上述 26 种必需元素也不是任何生物都必不可少的。对于植物来说,Na 并非必需元素。人和动物要补充食盐,也是由于食用植物不能提供钠的缘故。B 对动物似乎并不那么重要,而对植物则是完全必需的。

本节主要讨论过渡元素中的 V、Cr、Mn、Mo、Fe、Co、Ni、Cu 和 Zn 等这些生物必需元素的生物学效应。

## (二)生物学效应

1. 钒(V) 钒广泛存在于植物、动物和人体的脂肪中,与脂类的新陈代谢有关,钒能降低血清中的胆固醇。现已证明钒对某些土壤中固氮菌是必需的。在海鞘类动物的血液中,钒含量可高达 4%,在这些动物中运载氧的是钒血红素,它使血液成为绿色。在某些海洋生物中,钒可以代替铁或铜作为呼吸链中的色素组分。

2. 铬(Cr) 一般认为,正常成人体内含铬的总量为 5~10 mg,体内的铬广泛地分布于各组织器官中及体液中,并且是人体中唯一的随着年龄增长体内含量逐渐降低的微量元素。人体对铬(Ⅲ)的日需要量为 50~110 ng/d,主要从食物中摄取,饮水及空气中也可供给少部分。体内铬主要经尿液排出体外,汗液、胆汁及毛发也可丢失部分铬。

体内的铬主要与蛋白质、核酸及各种低分子配体形成配合物,铬的生物功能主要是参与机体的糖代谢和脂肪代谢,并具有胰岛素加强剂的作用。流行病学的调查结果表明,缺铬现象严重的地区,糖尿病发病率较高,且为动脉粥样硬化病变的病原性因素之一。临床上已经应用铬盐或富含铬(Ⅲ)的啤酒酵母治疗糖尿病和冠状动脉硬化症。

必须指出的是,铬(VI)具有较大的生物毒性。铬(VI)中毒时可引起肝、肾、神经系统和血液系统的广泛病变,甚至造成死亡。据报道,口服重铬酸钾的致死量为 6~8 g。皮肤长期接触铬(VI)化合物时,会引起皮炎、溃疡及深部组织浸润性损伤。吸入含铬(VI)的粉尘,可引起呼吸道炎症、支气管哮喘,并诱发肺癌。因此,含铬工业废水必须经过严格处理才能排放,最好的处理方法是回收废水中的铬,然后再生利用。

3. 锰(Mn) 锰(Ⅱ、Ⅲ)是人体必需微量元素,正常成人体内含锰的总量为 10~20 mg,主要分布在骨骼、肝、肾、胰腺及各组织中。人体需要的锰主要从食物、饮水及空气中摄

取,茶叶是一种聚锰植物。体内的锰排泄缓慢,主要经胆汁和尿液排出体外。

锰具有十分重要的生物功能,锰(Ⅱ、Ⅲ)是生物体内某些酶的组成元素,如精氨酸酶、超氧化物歧化酶等,这些生物酶对机体组织细胞中进行的氧化还原反应有重要的影响。体外实验还表明,有上百种生物酶需要锰作激活剂。锰(Ⅱ)还参与软骨和骨组织形成时所需糖蛋白的合成,并对血液的生成及循环状态和脂类的代谢产生一定的影响。此外,锰还与体内的其他元素作用,并影响这些元素在体内的含量及生物功能。例如,锰吸收过量时,铁的吸收减少或被抑制;锰中毒的患者,血锌含量明显下降,而血铜含量升高;锰过量时将干扰铜、锌、铁元素对神经系统的作用等。

锰与人体健康的关系十分密切,许多研究结果证明,缺锰可引起多种疾病,例如,生长期缺锰会影响骨骼发育;成人缺锰将引发骨质疏松症;锰缺乏时还会导致胰岛素合成与分泌量减少,从而影响糖代谢;缺锰还会引起中枢神经系统病变,脑功能异常,以及引起细胞免疫功能降低等。一些实验还表明,锰对肿瘤细胞的生长具有抑制作用。

但是锰也具有明显的生物毒性,大量吸入含氧化锰的烟雾后,可出现头痛、头昏、恶心、胸闷、咽干、气促、寒战、高热等中毒症状。工业性慢性锰中毒患者,早期以神经衰弱和植物神经功能障碍症状为主,晚期则主要表现为锥体外系神经损伤的症状,表现为帕金森综合症。近期的研究还表明,锰对生殖系统及子代出生缺陷有潜在的危险性;锰对免疫系统具有明显的生物毒性效应。此外,锰矿区的产业工人中,肺炎的发病率及死亡率也较高。

4. 钼(Mo) 钼是已知第二和第三过渡系唯一为生命所必需的元素。钼可能以钼酸盐阴离子( $\text{MoO}_4^{2-}$ )形式进入生物系统中。和其他以阴离子形式吸收的痕量元素一样,机体中钼的水平主要取决于土壤或食物以及水中可得到的钼的水平。土壤钼缺乏是多种因素引起的,例如排水良好、低 pH 或某些低钼容量的土壤结构。在上述土壤中播种豆科植物、柑桔、花茎甘蓝,甚至禾本科植物和谷物,都表现出生长迟缓等症状。施加含钼肥料可使这些症状消除。但前苏联富钼的 Ankavan 地区居民,患痛风的比率却很高。

钼最重要的作用是利用无机氮来产生蛋白质、核酸及其他含氮细胞组分。活体组织在它们合成氨基酸这些物质的能力上存在着很大的差异。高等动物不能合成某些氨基酸——必需氨基酸(它们必须由外源供应,不能利用存在于自然界的丰富资源和无机盐,即空气中的氮和土壤中的硝酸盐来合成)。植物和许多微生物,它们能从氨或硝酸盐开始制成在蛋白质中所有能找到的氨基酸。

钼蛋白催化氮和硝酸根的还原及醛类、嘌呤类、亚硫酸盐的氧化,同其他过渡金属相比,关于 Mo 蛋白知道的还是很少,其中最重要的当属固氮酶。此酶中除钼外还含有铁,一直是人们研究的焦点,发现其中铁与钼形成原子簇。有趣的是,某些细菌具有替代的固氮酶,是在缺钼的条件下形成的。

5. 铁(Fe) 铁是人体中含量最多的微量元素,其含量接近宏量元素。正常成人體內含铁(Ⅱ、Ⅲ)的总量约为 4 200 mg。人体中铁总量的 60% ~ 70% 存在于红细胞的血红蛋白内;约有 15% 的铁用于构成各种细胞色素、过氧化氢酶和过氧化物酶;约有 20% 的铁以铁蛋白的形式储存于肝、脾、骨髓中;约有 5% 的铁构成肌红蛋白。血红蛋白(Hb)由 4 个亚单位构成(图 13-7)。

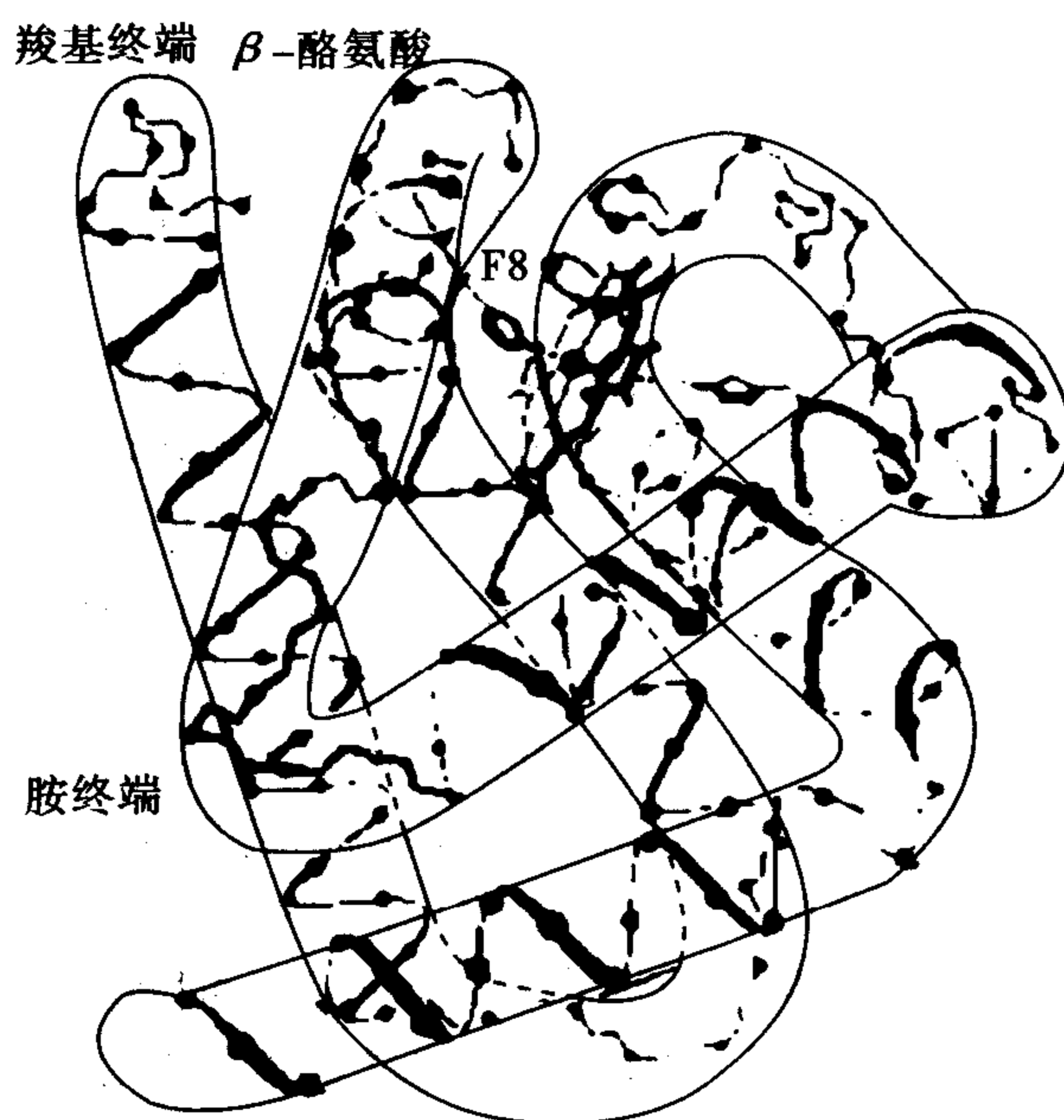


图 13-7 血红蛋白的 4 个亚单位之一的示意图

图中连续的黑带为肽链,链上的圆点代表  $\alpha$  碳原子,其中心的大黑点则为铁。肌红蛋白(Mb)和血红蛋白的亚单位非常相似。在 Hb 和 Mb 中,血红素中的  $\text{Fe}(\text{II})$  与 4 个吡咯环上的氮原子配位,第 5 个配位位置被组氨酸残基的咪唑氮占据,在图上被标以 F8,意指螺旋的第 8 个氨基酸残基,第 6 个位置可以可逆地结合氧。由于血红素中的铁原子处于蛋白质的环境中,使得  $\text{Fe}(\text{II})$  只结合氧而不被氧化。

血红蛋白的功能是运载  $\text{O}_2$ ,它将  $\text{O}_2$  结合到  $\text{Fe}(\text{II})$  原子上,从肺部将  $\text{O}_2$  运送到肌肉,由肌红蛋白将  $\text{O}_2$  贮存起来,留供肌体新陈代谢的需要,而后血红蛋白用某些氨基结合  $\text{CO}_2$ ,并将它们携回肺部。凡是铁参与构成的蛋白(血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素、酶类)统称血红素蛋白。

过氧化氢酶和过氧化物酶也是血红素蛋白,它们的功能是起催化作用,过氧化氢酶可催化  $\text{H}_2\text{O}_2$  歧化分解,过氧化物酶能催化过氧化氢被还原性底物(如维生素 C)还原。这两种酶都具有  $\text{Fe}(\text{III})$  的血红素结构。在这两种酶中  $\text{Fe}(\text{III})$  很难被还原,这和在 Mb 和 Hb 中  $\text{Fe}(\text{II})$  很难被氧化恰恰相反。

人体中铁元素的生物功能可概括如下。

(1)形成转铁蛋白(Tf) Tf 向组织细胞输送铁,以满足细胞对铁元素的需求,并具有清除体内的游离铁离子、抑制自由基产生细胞毒性的作用;

(2)形成铁蛋白(FR) FR 具有贮存铁和作为细胞内铁载体的作用,能将铁输送到未成熟的红细胞内合成血红素,并具有清除体内其他金属离子和有害金属离子的作用;

(3)形成含铁载氧体——血红蛋白(Hb)和肌红蛋白(Mb) Hb 从肺部摄取氧,并将

氧输送到各组织细胞中,同时运送代谢产物  $\text{CO}_2$  经肺部呼出体外;Mb 负责从 Hb 处获得氧,并将氧储存起来,供组织细胞所需;

(4)形成细胞色素 细胞色素在机体的氧化还原反应中负责传递电子,具有极其重要的生理功能;

(5)形成含铁酶 含铁酶参与机体的许多生理反应,负责转移电子,并在物质代谢和能量代谢中起着重要的作用。

铁是人体生命活动中最重要的微量元素,与人体健康的关系十分密切。铁在人体内约占 0.004%,这有限量的铁大部分存在于红细胞内(红细胞的平均寿命为 127 d 左右)。虽然体内常有红细胞破坏分解,但由于红细胞被破坏释放出的铁可再参与血红蛋白的合成,所以人体对铁的消耗量甚微。当人从膳食中获得足够量铁时,所吸收的铁被储存在组织中(主要存在于骨髓、肝、脾中),当铁供给不足时就要消耗组织中储存的铁,当组织中的铁逐渐耗尽,血液中的铁量将发生变化,从而引起缺铁性贫血,适当补充二价铁盐(如  $\text{FeSO}_4$ ),同时服用维生素 C,以使食物中的  $\text{Fe}(\text{III})$  还原为  $\text{Fe}(\text{II})$  以利于吸收。但必须指出的是,铁也具有一定的生物毒性,过量服用铁制剂时,可引起严重的中毒反应,急性铁中毒的症状为腹痛、呕吐,有时可见呕血、黑色便和代谢性酸中毒等,此时若不及时处理,可在 4~6 h 内昏迷,甚至死亡。因此,盲目地过量补充铁元素的做法是不可取的。

6. 钴(Co) 早在 1930 年人们就知道钴是人体的必需元素,钴的独特之处在于它是维生素  $\text{B}_{12}$  的必需成分,没有它就失去了其特有的生理功能。

维生素  $\text{B}_{12}$  是人体中唯一的含钴化合物,也是唯一的含有金属的维生素。 $\text{B}_{12}$  是自然界中最为复杂的一种非聚合物,它是  $\text{Co}(\text{III})$  的卟啉类配合物,其中 5 个配位原子为氮,第 6 个配位原子为碳。

现已确知,有 6 个酶催化反应需要维生素  $\text{B}_{12}$  作为酶的辅因子( $\text{B}_{12}$  辅酶)和体内许多酶类协同起作用。 $\text{B}_{12}$  在体内参与许多生物化学反应,例如参与核酸的合成、血红蛋白的合成和核糖核酸的合成,在氨基酸的新陈代谢过程中,氢化物传递反应和甲基基团传递反应中都涉及维生素  $\text{B}_{12}$  和它的衍生物。在这些反应中常涉及到  $\text{Co}(\text{III})$  到  $\text{Co}(\text{II})$  和  $\text{Co}(\text{I})$  的转变。

人体肠道可通过微生物合成维生素  $\text{B}_{12}$ ,但这样合成的  $\text{B}_{12}$  不能被人体重新吸收,因而人们对  $\text{B}_{12}$  的需求完全靠外界。 $\text{B}_{12}$  存在于食物中,以动物的肝、肾和肉类中含量最多,人体机能正常时,能经胃肠吸收这些食物中的维生素  $\text{B}_{12}$ ,并贮存于肝脏内。缺乏  $\text{B}_{12}$  会引起贫血、头昏、食欲不振及舌、口、咽部炎症及脊髓退行性病变等,用维生素  $\text{B}_{12}$  治疗,以上症状均能改善。

7. 镍(Ni) 关于镍的生理功能知道的还很少。缺乏镍会影响铁的吸收,并导致铁在器官中的含量降低、血红蛋白水准及红细胞数量下降。 $\text{Ni}^{2+}$  能激活一些酶的活性,如肽酶能被  $\text{Ni}^{2+}$  所激活, $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  也有此功能。

8. 铜(Cu) 正常成人内含铜总量为 80~120 mg,主要以血浆铜蓝蛋白的形式存在。人体每日需从食物中摄取 2~5 mg 的铜,铜的吸收主要在肠道内进行,体内的铜经胆汁、皮肤和尿液排泄。

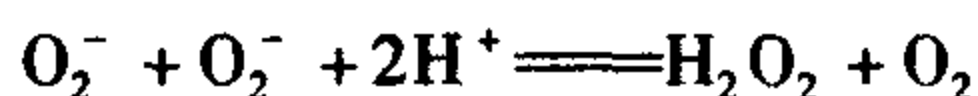
体内的铜具有多种重要的生物功能。铜是细胞色素 C 氧化酶、血浆铜蓝蛋白、超氧

化物歧化酶(SOD)等生物大分子配合物的组成元素。现已知铜存在于 12 种酶中,含铜酶的重要特点是能直接利用分子态氧,在体温条件下将分子氧和氢合成水。

胺氧化酶和酪氨酸酶是两种重要的含铜酶,前者用于催化形成弹性蛋白和骨胶原蛋白,后者能将酪氨酸转化成黑色素和皮肤染色素,遗传性缺乏酪氨酸酶会引起白化症。

在血红蛋白的合成中,不但需要  $\text{Fe}(\text{II})$ ,同样也需要  $\text{Cu}(\text{II})$ ,缺铜会使造血机能发生障碍,所以人体中虽有足量铁而缺铜,照样会出现贫血。可见,微量元素在体内的适宜浓度不仅决定于自身,还决定于其相关元素的浓度。在生物无机化学中,一种离子可以增进另一种离子的活性,常称为激励作用;相反,一种离子抑制另一种离子的活性,常称为领抗作用,如在体内锌对铜有领抗作用,所以当体内有足够的铁和铜,同时有大量锌存在仍会出现贫血。某些低级动物(如蟹、蜗牛等),载氧体是含铜蛋白质,称血蓝蛋白,它具有可逆地吸收分子氧的特性。脱氧型的血蓝蛋白是无色的,其中只有  $\text{Cu}(\text{I})$ ,氧化型血蓝蛋白是深蓝色的,其中存在  $\text{Cu}(\text{II})$ 。血蓝蛋白具有很高的相对分子质量,但到目前为止其结构仍不清楚。存在于人血清中的血浆铜蓝蛋白,其相对分子质量为 151 000,含有 8 个铜原子,这种蛋白起着使血浆中  $\text{Fe}^{2+}$  氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  的作用。

SOD 的功能是催化超氧阴离子自由基  $\text{O}_2^-$  发生歧化反应。



$\text{O}_2^-$  是机体有氧代谢的产物,这种活性氧自由基能造成细胞氧毒性和辐射损伤。目前认为,氧毒性和辐射损伤与机体的衰老及肿瘤的发生和发展有关。

铜化合物的生化反应机理与铜蛋白中存在  $\text{Cu}(\text{I}) - \text{Cu}(\text{II})$  氧化还原体系有密切的关系。铜与人体健康和疾病的关系十分密切。铜缺乏可引起免疫功能低下、机体应激能力降低、小细胞低色素性贫血、肝脏肿大、骨骼病变等。人体不能储存铜,必须每天摄入,因需要量极少,从一般膳食中可得到供应,茶中含铜,人们饮茶时可获得铜。少量铜对人体有益,铜含量过高会造成铜在肝、肾和脑中的沉积而产生神经症状,并导致肝、肾坏死,红细胞破裂,这就是因  $\text{Cu}(\text{II})$  过多引起的威尔逊氏(Wilson)病。

9. 锌(Zn) 锌是人体中含量仅次于铁的微量元素。正常成人内含锌的总量约为 2 300 mg,主要分布在肌细胞和骨骼中。人体每日需从食物中摄取 12 ~ 16 mg 的锌,锌主要在肠道内吸收,经粪便和尿液排泄。影响人体锌吸收和代谢的因素很多,实验研究表明:动物性食物不但锌含量要高出植物性食物数倍,而且生物利用度大。此外,食物中蛋白质含量过少也会影响锌的吸收。

早在 1934 年就知道锌是哺乳动物正常生长和发育所必需的元素,在 50 年代又发现锌可促使伤口快速愈合,这一发现已应用于人类。1967 年,研究又表明缺锌会影响味觉和食欲,现已确认缺锌儿童食欲不好、味觉不灵敏、身高和体重都比不上不缺锌的儿童。

锌在体内的生理功能与多种锌酶及锌激活酶的存在密切相关,锌酶参与生命过程的各个方面,生物体内重要代谢物的合成与降解都需要锌酶,近年来还发现锌酶可以控制生物遗传物质的复制、转录和翻译。迄今,从生物体分离出的锌酶已超过 200 种。羧肽酶和碳酸酐酶是研究得最充分的两种酶。羧肽酶存在于哺乳动物的胰脏中,它能催化蛋白质中肽键的水解;碳酸酐酶存在于红细胞内,它能催化  $\text{HCO}_3^-$  转化为  $\text{CO}_2$  的反应,否则会因反应太慢而不能与生理的需要相协调。除锌酶外,还存在着锌离子激活酶,如锌离子能激

活肠磷酸酶及肝、肾过氧化氢酶,为胰岛素的合成所必需。另外,锌与蛋白质及核酸的代谢,锌与生物膜的结构和稳定性,锌与激素的分泌量及活性,以及锌与细胞免疫功能的状态等都具有十分密切的关系。因此,锌对维持人体的健康状态具有极为重要的作用。

锌为人体所必需,但锌量过多也是有害的,如发现儿童长期玩锌合金制作的玩具和咀嚼这些玩具,可导致慢性顽固性贫血,这是因为锌领抗了铜、铁的作用所致。另外用镀锌器具盛放酸性饮食会因产生锌盐而中毒(头晕、呕吐、腹泻和出冷汗),服用维生素 C 可减轻症状。

10. 汞(Hg) 汞是明确的有害元素。汞污染问题近年来又一次受到全世界的高度重视。汞污染源主要来自工业污染、金矿开采冶炼、火山喷发、燃煤污染和酸雨污染等。汞污染将无法避免地影响人类的食物链,造成体内汞积累,直接危害健康。汞污染包括汞蒸气、无机汞盐和有机汞化合物(烷基汞)。汞蒸气吸入人体后能迅速地渗透到各组织中,并以脑组织中的含量为最高。因此,汞蒸气中毒对中枢神经系统的损害最为严重。无机汞进入人体后浓集于肾,对肾脏产生严重的损害,可造成肾功能丧失,使体内的代谢废物无法经尿液排出体外。有机汞进入人体后主要浓集于肝、肾和脑组织中,并产生严重的毒性反应。

汞的毒性主要是由于其对蛋白质和酶的破坏性影响。汞可以与蛋白质的半胱氨酸残基的巯基—SH 较牢固地结合,从而使蛋白质发生变性。汞也会使细胞色素氧化酶、琥珀酸脱氢酶、磷酸甘油脱氢酶、乳酸脱氢酶、碳酸酐酶等失活。它可以直接抑制酶的活性部位,也可以通过改变活性部位附近的构象来影响酶的活性。

$\text{Hg}^{2+}$  和有机汞都能改变细胞膜的通透性,增强  $\text{K}^+$  的通透能力,阻滞糖进入细胞,破坏细胞的离子平衡。 $\text{Hg}^{2+}$  还能与核酸的碱基和磷酸基结合,改变核酸的构象。 $\text{CH}_3\text{HgOH}$  会使动物和细菌的 DNA 变性。

目前治疗汞中毒的主要药物是二巯基丙磺酸钠、二巯基丁二酸钠、青霉胺。

我国是汞污染较严重的国家,汞中毒事件时有发生。有研究表明,无机汞在生物的作用下可发生甲基化、乙基化反应转变为有机汞,有机汞易被动植物吸收而富集于食物链中,严重危害人类的健康。因此,含汞工业废水的处理和环境保护应引起所有化学、环境学和医药学工作者的高度重视。

## 二、元素及其化合物在医药学中的应用

距今一百多年以前,大多数药物还是从植物、动物或矿物来源的粗制品中获得的,其中只有少数药物对症状缓减方面具有专一的或特殊疗效,甚至在 1930 年可用药物的范围还是十分有限的。磺胺的发现促进了药物工业的蓬勃发展,现在已有 30 000 种以上的药物,其中约 8 000 种为常用药。

虽然无机化合物最先广泛用于治疗疾病(例如汞用于治疗梅毒, $\text{Mg}^{2+}$  盐用于肠道疾病的治疗, $\text{Fe}^{2+}$  盐用于贫血的治疗),但随着有机化学的发展,人们一度对无机化合物的兴趣开始下降。直到 20 世纪 50 年代发现某些金属络合物是抗病毒剂,以及无机化学方面最近的发展,包括应用锂盐治疗躁狂抑郁症, $\text{Pt}(\text{II})$  化合物治疗癌症和金化合物治疗类风湿性关节炎,重新激起人们对无机衍生物及其化学疗法作用的兴趣。过渡元素及其

化合物作为常用的药物主要有:

1. 铬(Ⅲ)盐 无机铬(Ⅲ)盐(如  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )已应用于临床治疗糖尿病和动脉粥样硬化症。例如,对老年糖尿病人每天补充铬(Ⅲ)  $150 \mu\text{g}$ ,患者糖耐量明显改善,血脂明显降低。

2. 高锰酸钾 临床上常用  $\text{KMnO}_4$  作为消毒防腐剂。例如,0.05% ~ 0.02% 的  $\text{KMnO}_4$  溶液常用于冲洗黏膜、腔道和伤口。1:1 000 的  $\text{KMnO}_4$  溶液可用于有机磷中毒时洗胃等。

3. 硫酸亚铁 硫酸亚铁是最常用的铁剂,主要用于治疗缺铁性贫血。临床上常用的口服补铁药物还有琥珀酸亚铁、枸橼酸铁胺、葡萄糖酸亚铁、乳酸亚铁、富马酸亚铁等。可用于注射的补铁药物有右旋糖酐铁、山梨醇铁、复方卡古地铁等。

4. 硫酸铜 无机铜化合物是最早用于植物的杀真菌剂,特别是氢氧化铜和硫酸铜仍然具有重要的农业用途。这些化合物在植物表面形成一层硫酸盐,能抑制落在植物上的任何真菌芽孢的生长。 $\text{CuSO}_4$  具有较强的杀灭真菌的作用,其外用制剂可治疗真菌感染引起的皮肤病。

5. 氧化锌  $\text{ZnO}$  具有收敛、促进创面愈合的作用,常用于配制外用复方散剂、混悬剂、软膏剂和糊剂等,用于治疗各种皮炎和湿疹。

6. 硫酸锌  $\text{ZnSO}_4$  是最早使用的补锌药物。目前常用的补锌药物有葡萄糖酸锌、甘草酸锌、枸橼酸锌、乳清酸-精氨酸锌等,主要用于治疗锌缺乏引起的疾病。

7. 氧化汞和氯化氨基汞 黄色  $\text{HgO}$  俗称黄降汞,  $\text{HgNH}_2\text{Cl}$  又称白降汞,它们具有较强的杀菌作用,主要用于配制外用制剂,治疗皮肤和黏膜感染。

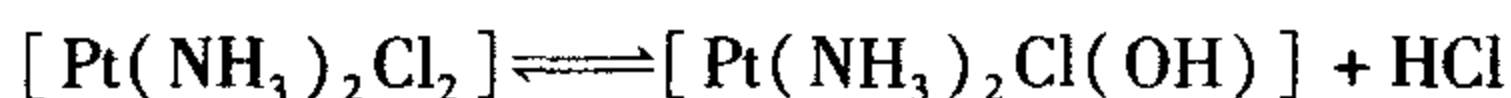
8. 氯化汞和氯化亚汞  $\text{HgCl}_2$  又名升汞,杀菌能力强,但毒性也强,主要用于配制外科手术器械消毒液。 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  又名甘汞、轻粉,不溶于水,在光照下易分解为  $\text{Hg}$  和  $\text{HgCl}_2$ ,外用可攻毒杀虫。

9. 硫化汞 红色硫化汞中药称之为朱砂、丹砂或辰砂,具有镇静安神和解毒的功效,内服用于治疗惊风、癫痫等症,外用配制复方制剂,具有消肿、解毒、止痛的功效。

10. 铂配合物抗癌药物 1965 年, B. Rosenberg 等研究电场对细菌生长的影响时发现,顺二氯二氨合铂  $\text{cis-}[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  (简称顺铂)配合物对细胞分裂有强烈抑制作用。1969 年, B. Rosenberg 等又首次报导了顺铂具有很强的抗癌活性。这些发现开创了金属配合物抗癌药研究的新领域。20 世纪 70 年代初,美国开始顺铂的临床应用研究;70 年代末,英美两国先后批准顺铂作为商品药物进入市场。

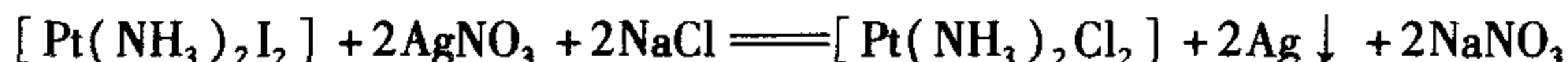
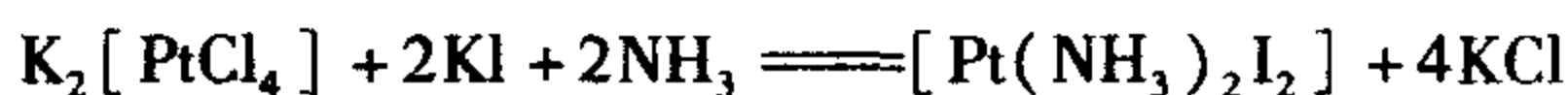
铂配合物的抗癌活性与空间构型有关。一般而言,顺式构型具有抗癌活性,而反式异构体则没有抗癌活性,这种差别可能与配体取代动力学性质有关。在  $[\text{PtA}_2\text{X}_2]$  中,胺类分子 A 是与 Pt 结合牢固的保留基团, X 是离去基团。反式异构体中的  $\text{Cl}^-$  取代速度就比顺式快 5 ~ 10 倍。于是反式铂配合物在体内运送的过程中, X 会迅速被多种亲核基团取代而不能到达靶分子的位置。相反,顺式的取代速度稍慢,能顺利到达靶分子位置而发挥抗癌作用。

顺铂抗癌作用机制的进一步研究表明,顺铂进入人体后在水介质体系中与生物大分子作用的过程大致如下:由于细胞外液中  $\text{Cl}^-$  浓度较高(约  $0.13 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),因而抑制了顺铂的水合取代反应

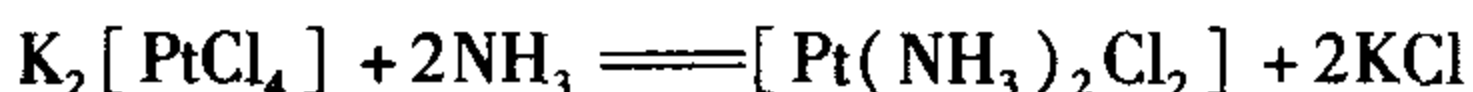


使得体液中的顺铂大部分以原形存在,这种不带电的顺铂具有适合的油/水分配系数,易实现跨膜转运进入细胞内。细胞内胞浆中的  $\text{Cl}^-$  浓度较低(约  $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),在 pH 为 7.4 的生理条件下,顺铂将迅速发生水解反应,水解达平衡后主要以  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}(\text{OH})]$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{OH})_2]$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})]^+$  的形式存在。然后顺铂的水合取代物将首先与细胞核 DNA 碱基中鸟嘌呤的氮形成配位键,直接影响 DNA 的合成。同时,另一个离去基团( $\text{Cl}^-$  或水分子取代基)离解后铂将与链内或链间的其他碱基氮配位,引起交叉联结,阻碍 DNA 的复制,破坏 DNA 的功能,抑制细胞的有丝分裂,从而发挥抗癌作用。

*cis*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  可由氯亚铂酸钾制备,反应如下



*trans*- $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  可由氯亚铂酸盐溶液与  $\text{NH}_3$  作用制备,反应如下



顺铂是第一代铂配合物抗癌药物,临床研究表明,它对人体多种肿瘤有明显的疗效,尤其对头颈部癌和泌尿生殖系统癌有良好疗效,通过静脉注射可用来治疗睾丸、卵巢及头颈部的肿瘤。顺铂对早期诊断出的睾丸癌,治愈率超过 90%。顺铂抗癌谱广,作用强,与多种抗癌药物有协同作用,又无交耐药性。但是顺铂的副作用很大,主要表现为肾功能损害、骨髓抑制、严重的胃肠道反应、神经毒性、耳鸣等。因此,人们通过研究顺铂的构效关系,努力合成和筛选第二代和第三代铂配合物抗癌药,以期获得毒性低、副作用小、抗癌作用更强的新型铂类配合物抗癌药。经过 20 多年的不断研究,相继合成了 3 000 多个铂配合物,其中的 28 个进入了临床研究阶段,至今被正式批准上市的除顺铂外还有卡铂(carboplatin,1978、1985 年后在多个国家上市)、奈达铂(nedaplatin,1995 年在日本上市)、草酸铂(oxaliplatin,1996 年在法国上市)、丙二酸铂(sunpla,1999 年在韩国上市)。目前处于不同临床研究阶段的还有 5 个新铂配合物抗癌药,其中乙酸铂是第一个进入临床研究阶段的铂(IV)配合物抗癌药,也是第一个口服制剂的铂配合物抗癌药。

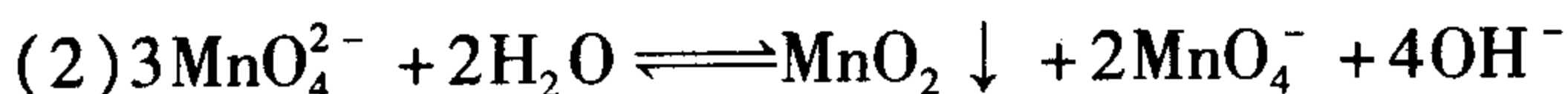
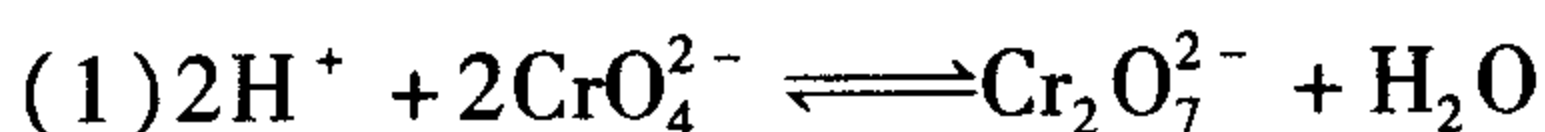
含金的配合物中,有一个比较重要的是  $[\text{Au}(\text{PEt}_3)(\text{ttag})]$  (Auranofin),此处 ttag 表示 4-O-乙酰硫葡萄糖(tetra-O-acetylthioglucose),这是第一个治疗类风湿关节炎的口服药。它是抗关节炎黄金试剂中的一个重要药剂,其他的黄金试剂都是注射液。

### ◎思考题

1. 过渡元素有哪些特点?
2. 试从原子结构及有关理论知识解释下列现象。
  - (1) d 区和 ds 区元素大多具有多种氧化态。
  - (2) d 区和 ds 区元素的水合离子大多具有一定的颜色。
  - (3) d 区和 ds 区元素的原子或离子具有很强的形成配合物的倾向。
  - (4)  $\text{Fe}^{2+}$  的盐溶液必须新鲜配制,有时还要在配好的溶液中加入几颗铁钉。

- (5) 配制  $\text{FeCl}_3$  溶液时,一定要加入适量浓  $\text{HCl}$ 。
- (6)  $\text{AgNO}_3$  溶液要贮存在棕色瓶中。
- (7)  $\text{Hg}_2^{2+}$  在酸性溶液中稳定,而  $\text{Cu}^+$  容易发生歧化反应。
- (8)  $\text{Cu}^{2+}$  可将  $\text{I}^-$  氧化成  $\text{I}_2$ 。
- (9)  $\text{Fe}^{3+}$  能腐蚀铜,而  $\text{Cu}^{2+}$  又能腐蚀铁,二者是否矛盾?
- (10) 在金属焊接时,为何常用  $\text{ZnCl}_2$  溶液处理金属表面?

3. 试说明介质对下列两平衡有何影响?这两个平衡在本质上有何差别?



4. 要求不引进其他杂质,选用适当的方法实现下列转变:

- (1) 将溶液中的  $\text{Fe}^{3+}$  转化为  $\text{Fe}^{2+}$ ;
- (2) 将溶液中的  $\text{Fe}^{2+}$  转化为  $\text{Fe}^{3+}$ 。

5. 变色硅胶含有什么成分?为什么干燥时显蓝色,吸水后变粉红色?

6. 试用实验事实说明  $\text{KMnO}_4$  的氧化能力比  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  强,写出有关反应方程式。

7. 举出 3 种能将  $\text{Mn(II)}$  直接氧化成  $\text{Mn(VII)}$  的氧化剂,写出有关反应的条件和方程式。

8. 293 K 时,  $\text{Hg}$  的蒸气压为 0.173 Pa, 求此温度下被  $\text{Hg}$  蒸气所饱和的  $1 \text{ m}^3$  空气中的  $\text{Hg}$  量(常温下允许含量为  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )。

9. 举例说明什么是多酸、同多酸和杂多酸?

10. 制备下列化合物:

- (1) 从金属铂制备  $\text{cis-}[\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ ;
- (2) 从金属汞制备甘汞( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ )。

11. 通过计算说明怎样才能把下列实验做好:往  $\text{FeCl}_3$  溶液中加入  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , 显血红色,接着加适量的  $\text{NH}_4\text{F}$ , 血红色溶液的颜色褪去,再加入适量固体  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , 溶液变为黄绿色。最后加入等体积的  $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$  溶液,生成红棕色的沉淀。

12. 解释下列实验现象(可用化学反应方程式表示)。

- (1) 黄色的  $\text{BaCrO}_4$  沉淀与浓盐酸作用得到的溶液显绿色。
- (2) 向  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中加入  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  溶液,生成的是黄色的  $\text{PbCrO}_4$  沉淀。
- (3)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  可溶解在  $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中。
- (4)  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  沉淀在空气中放置,颜色由白色变为褐色。
- (5) 深绿色的  $\text{K}_2\text{MnO}_4$  遇酸变为紫红色的溶液和棕色的沉淀。
- (6) 为什么不能在水溶液中由  $\text{Fe}^{3+}$  盐和  $\text{KI}$  制备  $\text{FeI}_3$ ?
- (7) 为什么  $\text{Fe}^{3+}$  盐是稳定的,而  $\text{Ni}^{3+}$  尚未制得?

13. 根据下列实验现象, 写出化学反应方程式。

(1) 向酸性  $\text{VOSO}_4$  溶液中滴加  $\text{KMnO}_4$  溶液, 则溶液由蓝色变为黄色。

(2) 向  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 先有灰蓝色沉淀生成, 继续滴加  $\text{NaOH}$  溶液, 沉淀溶解得绿色溶液, 再向绿色溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 溶液由绿色变为黄色。

(3) 在酸性介质中, 用  $\text{Zn}$  还原  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  时, 溶液由橙色经绿色最后变为蓝色, 放置一段时间后又变为绿色。

(4) 向酸性  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中通入  $\text{SO}_2$  时, 溶液由橙色变为绿色。

(5) 向酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$ , 溶液由紫色变成近无色, 并有乳白色沉淀析出。

14. 根据以下实验, 说明产生各种现象的原因, 并写出有关化学反应方程式。

(1) 打开装有四氯化钛的瓶塞, 立即冒白烟;

(2) 向此瓶中加入浓盐酸和金属锌时, 生成紫色溶液;

(3) 缓慢地加入  $\text{NaOH}$  溶液至溶液呈碱性, 则析出紫色沉淀;

(4) 沉淀过滤后, 先用硝酸, 然后用稀  $\text{NaOH}$  溶液处理, 有白色沉淀生成;

(5) 将此沉淀过滤并灼烧, 最后与等物质的量的氧化镁共熔。

15. 根据  $\text{Fe}$  元素原子的价层电子构型, 讨论其各氧化值物质的稳定性。

16. 根据  $\text{Cu}$  元素原子的价层电子构型, 讨论其各氧化值物质的稳定性, 并指出不同氧化值物质之间在什么条件下可以发生转化。

17. 用浓盐酸处理  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$  沉淀时有何现象产生?

18. 在  $\text{FeSO}_4$ 、 $\text{CoSO}_4$ 、 $\text{NiSO}_4$  溶液中加入氨水时, 有何现象产生?

19. 根据  $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$   $K = 10^{14}$ , 试求在  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  铬酸钾溶液中,  $\text{pH}$  多大时

(1) 铬酸根离子和重铬酸根离子浓度相等;

(2) 铬酸根离子的浓度占 99%;

(3) 重铬酸根离子的浓度占 99%。

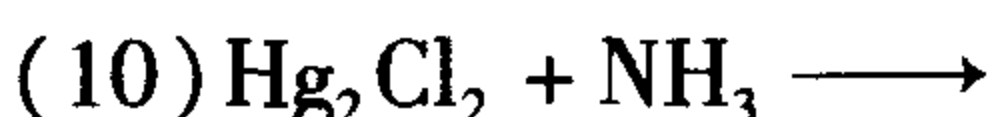
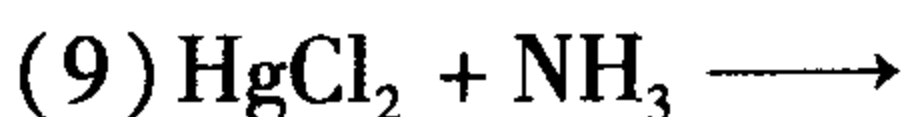
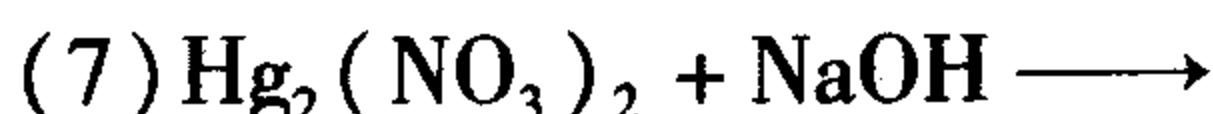
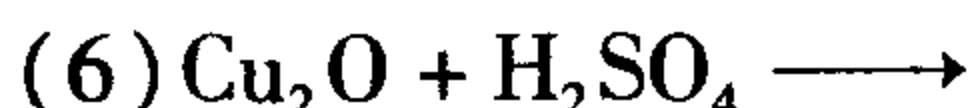
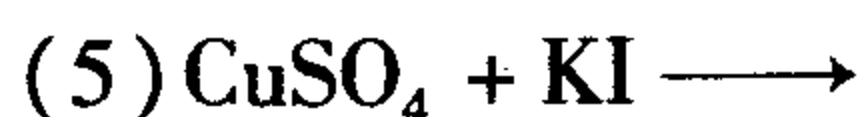
20. 钒酸根离子在水溶液中的组成取决于哪些因素? 这些因素怎样影响平衡  $\text{VO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  ( $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$  等)?

## ◎习 题

1. 完成并配平下列反应式。

(1)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{I}^- + \text{H}^+ \longrightarrow$

(2)  $\text{CrCl}_3 + \text{NaOH} + \text{Br}_2 \longrightarrow$



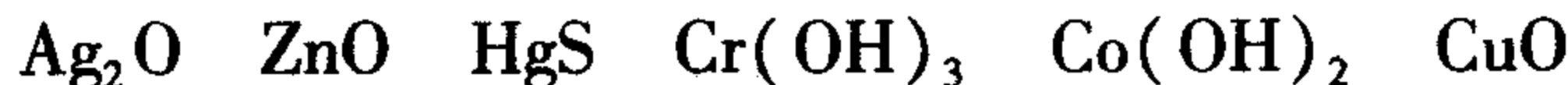
2.  $\text{KMnO}_4$  是常用氧化剂, 它在不同的酸碱性介质中还原产物不同, 试各举一化学反应式加以说明。

3. 利用  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$  性质上的差别, 设计分离  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  的实验程序。

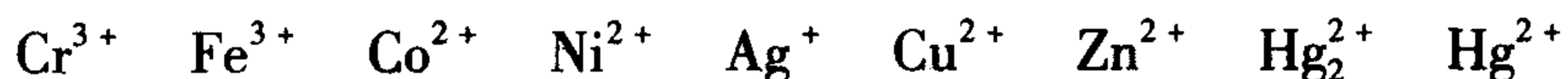
4. 以二氧化锰为原料, 制备下列化合物。

(1) 硫酸锰 (2) 锰酸钾 (3) 高锰酸钾

5. 不用强酸, 选用何种试剂可将下列物质溶解? 写出有关化学反应方程式。



6. 向含有下列离子的混合溶液中加入过量氨水, 溶液中有哪些离子? 沉淀中有哪些物质?



7. 试比较锌族元素和碱土金属、铜族元素和碱金属的化学性质。

8. 用盐酸分别与  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_3$  作用, 各发生什么反应? 写出化学反应方程式。

9. 选用何种配合剂可将下列各沉淀溶解? 写出化学反应方程式。



10. 举出鉴别  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  和  $\text{Hg}_2^{2+}$  常用的方法, 写出有关化学反应方程式。

11. 根据铂的化学性质指出在铂制器皿中是否能进行有下述各试剂参与的化学反应?



12. 现有一种含结晶水的淡绿色晶体, 将其配成溶液, 若加入  $\text{BaCl}_2$  溶液, 则生成不溶于酸的白色沉淀; 若加入  $\text{NaOH}$  溶液, 则生成白色胶状沉淀并很快变成红棕色。再加入盐酸, 此红棕色沉淀又溶解, 滴入硫氰化钾溶液显深红

色。问该晶体是什么物质？写出有关的化学方程式。

13. 化合物 A 是一种黑色固体，它不溶于水、稀醋酸和氢氧化钠溶液，而易溶于热盐酸中，生成一种绿色溶液 B，如溶液 B 与铜丝一起煮沸，最终转变为无色溶液 C。溶液 C 若用大量水稀释，生成白色沉淀 D。D 可溶于氨水中生成无色溶液 E。E 若暴露于空气中，则迅速变成蓝色溶液 F。往溶液 F 中加入 KCN 时，蓝色消失，生成溶液 G。往溶液 G 中加入锌粉，则生成红棕色沉淀 H。H 不溶于酸和碱，可溶于热硝酸生成蓝色溶液 I。往溶液 I 中慢慢加入 NaOH 溶液生成蓝色胶状沉淀 J。将 J 过滤后取出，然后强热，又生成原来化合物 A，试判断 A、B、C、D、E、F、G、H、I、J 各为何种物质？写出有关化学反应方程式。

14. 某棕黑色粉末，加热下与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用放出助燃性气体，所得溶液与  $\text{PbO}_2$  作用（稍加热）时出现紫红色，若再加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，紫红色褪去。此棕黑色粉末为何物质？写出有关化学反应方程式。

15. 铬的某化合物 A 是橙红色溶于水的晶体，将 A 用浓 HCl 溶液处理产生黄绿色刺激性气体 B 和暗绿色溶液 C。在 C 中加入 KOH 溶液，先生成灰蓝色沉淀 D，继续加入过量的 KOH 溶液则沉淀溶解，变成绿色溶液 E，在 E 中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，加热则生成黄色溶液 F，F 用稀酸酸化，又变为原化合物的溶液。问 A、B、C、D、E 各是什么物质？写出每步变化的化学反应方程式。

16. 向一含有 3 种阴离子的混合溶液中，滴加  $\text{AgNO}_3$  溶液至不再有沉淀生成为止，过滤，用稀硝酸处理沉淀时，砖红色沉淀溶解得橙红色溶液，但仍有白色沉淀，滤液呈紫色，用硫酸酸化后，加入  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液，则紫色逐渐消失。指出上述溶液中含哪 3 种阴离子？并写出有关化学反应方程式。

17. 写出下列化学反应方程式。

(1) 将  $\text{SO}_2$  通入  $\text{FeCl}_3$  溶液中；

(2) 过量氯水滴入  $\text{FeCl}_2$  溶液中；

(3) 铂溶于王水。

18. 试利用化学方法鉴别下列各对离子。

(1)  $\text{Co}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$       (2)  $\text{Zn}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$       (3)  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$

19. 用适当方法区别下列各对物质。

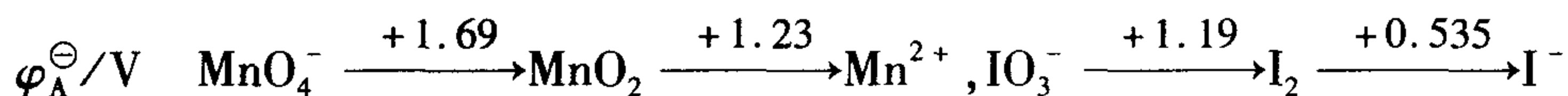
(1)  $\text{HgCl}_2$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$       (2)  $\text{CuS}$  和  $\text{HgS}$

(3)  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$       (4)  $\text{AgCl}$  和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

20. 化合物 A 是一种白色固体，易溶于水。将 A 加热时，生成白色固体 B 和刺激性无色气体 C。C 能使  $\text{KI}_3$  稀溶液褪色，生成溶液 D。在溶液 D 中加入  $\text{BaCl}_2$  溶液时，生成白色沉淀 E。沉淀 E 不溶于  $\text{HNO}_3$  溶液。固体 B 溶于热 HCl 溶液中，生成溶液 F。溶液 F 能与过量的 NaOH 溶液或氨水作用，但不生成沉淀；与  $\text{NH}_4\text{HS}$  溶液作用，则生成白色沉淀 G。在空气中灼烧沉淀 G，又生成白

色固体 B 和气体 C。化合物 A 与 HCl 溶液作用,则生成溶液 F 和气体 C。试判断 A、B、C、D、E、F、G 各为何种物质,写出有关化学反应方程式。

21. 根据下列电势图,写出当溶液的  $\text{pH}=0$  时,在下列条件下,高锰酸钾和碘化钾反应的方程式。



(1) 碘化钾过量; (2) 高锰酸钾过量。

22. 某一化合物 A 溶于水得一浅蓝色溶液。在 A 溶液中加入 NaOH 可得蓝色沉淀 B。B 能溶于 HCl 溶液,也能溶于氨水。A 溶液中通入  $\text{H}_2\text{S}$  有黑色沉淀 C 生成, C 难溶于 HCl 溶液而易溶于热浓  $\text{HNO}_3$  中。在 A 溶液中加入  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  溶液,无沉淀产生,而加入  $\text{AgNO}_3$  溶液时有白色沉淀 D 生成。D 溶于氨水。试判断 A、B、C、D 为何物? 写出有关化学反应方程式。

## 第十四章 f 区元素和核化学

### ◎学习要点

1. 镧系元素和锕系元素的电子层结构与性质的关系。
2. 镧系收缩现象的实质以及对镧系元素性质的影响。
3. 稀土元素资源的特点及稀土元素的提取方法(萃取法和离子交换法)。
4. 半衰期:放射性元素的核素减少到原有核素一半所需的时间。
5. 放射性衰变的 5 种类型: $\alpha$ 、 $\beta^-$ 、 $\gamma$ 、 $\beta^+$ 和电子俘获。

周期表中 f 区元素包括镧系元素(Lanthanides, 简称为 Ln)和锕系元素(Actinides, 简称为 An), 镧系元素是指周期表中原子序数从 57 号到 71 号的 15 个元素; 锕系元素则指周期表中原子序数从 89 号到 103 号的元素。它们位于周期表中最下面两行, 这些元素的价层电子构型为  $(n-2)f^{0\sim 14}(n-1)d^{0\sim 2}ns^2$ , 其特征是随着核电荷的增加, 电子依次填入倒数第三层, 即  $(n-2)f$  轨道。因此, 镧系元素和锕系元素在周期表中只分占一小格, 被称为内过渡元素。

镧系元素的原子半径与钇相近, 性质上常常与钇、铈相似, 具有土性, 而且其氧化物在矿物中共生, 因此, 镧系元素和钇、铈一起并称为稀土元素, 常用 RE(Rare Earth) 表示。

镧系元素中只有钷是人工合成的, 具有放射性。锕系元素均有放射性, 铀后的元素为人工合成元素, 称为超铀元素。

### 第一节 镧系和锕系元素概述

镧系元素在自然界中广泛存在, 但在地壳中的储藏量约占地壳的 0.016%, 丰度和许多常见元素差不多, 其中丰度最高的是铈, 在地壳中占 0.004 6%。

锕系元素中钍和铀在自然界中的丰度较大, 其余锕系元素主要是通过核反应合成, 它们的放射活性都高于钍和铀。

镧系元素和锕系元素的电子层结构和有关性质见表 14-1 和表 14-2。

表 14-1 镧系元素的一些性质

原子序数	名称	符号	价层电子构型	主要氧化值	原子半径 /pm	$\text{Ln}^{3+}$ 半径 /pm	$4f^n$	电离能 $(I_1 + I_2 + I_3)/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	电极电势 $\varphi^\ominus(\text{Ln}^{3+}/\text{Ln})/\text{V}$		$\text{Ln}^{3+}$ 颜色
									$\varphi_A^\ominus$	$\varphi_B^\ominus$	
57	镧	La	$5d^1 6s^2$	+3	183	103.2	0	3 455.4	-2.37	-2.90	无色
58	铈	Ce	$4f^1 5d^1 6s^2$	+3, +4	181.8	102	1	3 524	-2.34	-2.87	无色
59	镨	Pr	$4f^3 6s^2$	+3, +4	182.4	99	2	3 627	-2.35	-2.85	绿
60	钕	Nd	$4f^4 6s^2$	+3	181.4	98.3	3	3 694	-2.32	-2.84	粉红
61	钷	Pm	$4f^5 6s^2$	+3	183.4	97	4	3 738	-2.29	-2.84	紫
62	钐	Sm	$4f^6 6s^2$	+2, +3	180.4	95.8	5	3 871	-2.30	-2.83	浅黄
63	铕	Eu	$4f^7 6s^2$	+2, +3	208.4	94.7	6	4 032	-1.99	-2.83	浅紫
64	钆	Gd	$4f^7 5d^1 6s^2$	+3	180.4	93.8	7	3 752	-2.29	-2.82	无色
65	铽	Tb	$4f^9 6s^2$	+3, +4	178	92.3	8	3 786	-2.30	-2.79	浅紫
66	镝	Dy	$4f^{10} 6s^2$	+3, +4	178.1	91.2	9	3 898	-2.29	-2.78	浅黄绿
67	钬	Ho	$4f^{11} 6s^2$	+3	176.2	90.1	10	3 920	-2.33	-2.77	黄褐
68	铒	Er	$4f^{12} 6s^2$	+3	176.1	89.0	11	3 930	-2.31	-2.75	粉红
69	铥	Tm	$4f^{13} 6s^2$	+2, +3	177.3	88	12	4 043.7	-2.31	-2.74	浅绿
70	镱	Yb	$4f^{14} 6s^2$	+2, +3	193.3	86.8	13	4 193.4	-2.22	-2.73	无色
71	镥	Lu	$4f^{14} 5d^1 6s^2$	+3	173.5	84.8	14	3 885.5	-2.30	-2.72	无色

表 14-2 锕系元素的基本性质

原子序数	名称	符号	价层电子构型	主要氧化值	原子半径 /pm	离子半径/pm	
						$\text{An}^{3+}$	$\text{An}^{4+}$
89	锕	Ac	$6d^1 7s^2$	+3	187.8	111	—
90	钍	Th	$6d^2 7s^2$	+3, +4	179	—	94
91	镤	Pa	$5f^2 6d^1 7s^2$	+3, +4, +5	163	104	90
92	铀	U	$5f^3 6d^1 7s^2$	+3, +4, +5, +6	156	102.5	89
93	镎	Np	$5f^4 6d^1 7s^2$	+3, +4, +5, +6, +7	155	101	87
94	钚	Pu	$5f^6 7s^2$	+3, +4, +5, +6	159	100	86
95	镅	Am	$5f^7 7s^2$	+2, +3, +4, +5, +6	173	97.5	89
96	锔	Cm	$5f^7 6d^1 7s^2$	+3, +4	174	97	85

续表 14-2

原子序数	名称	符号	价层电子构型	主要氧化值	原子半径 /pm	离子半径/pm	
						An <sup>3+</sup>	An <sup>4+</sup>
97	锫	Bk	5f <sup>9</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>+3</u> , +4	170.4	98	87
98	锪	Cf	5f <sup>10</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>+3</u> , +4	186	95	82.1
99	铈	Es	5f <sup>11</sup> 7s <sup>2</sup>	<u>+3</u> , +4	186	98	
100	镆	Fm	5f <sup>12</sup> 7s <sup>2</sup>	+2, <u>+3</u>		97	
101	钔	Md	5f <sup>13</sup> 7s <sup>2</sup>	+2, <u>+3</u>		96	
102	锘	No	5f <sup>14</sup> 7s <sup>2</sup>	+2, <u>+3</u>		95	
103	铹	Lr	5f <sup>14</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	+3		94	

注:带下划线的是水溶液中最稳定的氧化值。

### 一、价层电子结构和氧化值

镧系元素的价层电子构型除 La 为 5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Ce 为 4f<sup>1</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Gd 为 4f<sup>7</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup>、Lu 为 4f<sup>14</sup>5d<sup>1</sup>6s<sup>2</sup> 外,其余均为 4f<sup>x</sup>6s<sup>2</sup> (x = 3 ~ 7, 9 ~ 14) 构型。

由于镧系元素原子的最外层和次外层结构相似,只是 4f 轨道上的电子数不同,因而它们在性质上非常类似,如化合物的酸碱性、溶解性、电极电势、配合物的稳定常数、离子晶体的晶格能等彼此都很接近。

镧系元素最稳定的氧化值为 +3,即一般皆能形成氧化值为 +3 的化合物。然而,因 4f 电子倾向于形成全空、半充满、全充满的稳定电子构型,有些元素也呈现 +2 和 +4 氧化值,如 Ce<sup>4+</sup>、Tb<sup>4+</sup>、Eu<sup>2+</sup> 和 Yb<sup>2+</sup> 具有 4f<sup>0</sup>、4f<sup>7</sup> 和 4f<sup>14</sup> 的稳定结构。但是, +2 和 +4 氧化值都倾向于转变为 +3 氧化值,故 +4 和 +2 氧化值的化合物分别表现出较强的氧化性和还原性,如



Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 是分析化学中常用的氧化剂。镧系元素的氧化值变化情况如图 14-1 所示。

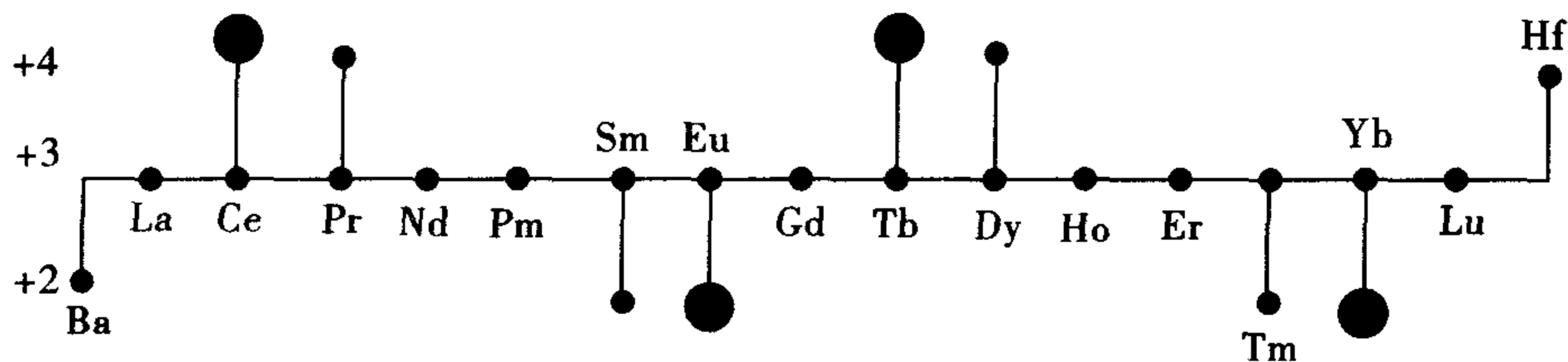


图 14-1 镧系元素氧化值变化的规律

图中圆点的大小表示具有这种氧化值的化合物的稳定性,圆点越大,表示稳定性越高。 $\text{La}$ 、 $\text{Gd}$  具有  $5d^1 6s^2$  电子层结构,失去 3 个电子后达到稳定结构,所以它们只能形成 +3 氧化值的稳定结构。镧系元素的原子都有达到  $\text{La}^{3+}$  和  $\text{Gd}^{3+}$  稳定结构的趋向。从  $\text{La}$  到  $\text{Gd}$ ,从  $\text{Gd}$  到  $\text{Lu}$ ,氧化值的变化是先升高到 +4,然后降到 +2,再回到 +3。镧系元素在氧化值的变化中呈现的周期性规律正是镧系元素电子层排布呈现周期性规律的反映。

锕系元素的电子层结构同相应的镧系元素电子层结构类似,只是从  $\text{Th}$  至  $\text{Np}$  具有保持 d 电子的强烈趋势,但铀后元素的电子层结构则是有规律的,在结构上与镧系元素更相似。造成锕系元素电子层结构特殊的原因是 5f 和 6d 的能量相差较小,当电子由 5f 跃迁到 6d 所需的能量相应也较低,因此造成锕系元素中前半部分的结构中具有强烈保持 d 电子的趋向。由于电子层结构的差异,从  $\text{Th}$  到  $\text{Am}$  的氧化值较为复杂,表现为多氧化值,从  $\text{Cm}$  开始以 +3 氧化值为特征,这与镧系元素特征氧化值一致。因此,锕系元素所呈现的多种氧化值的这一性质是随着原子序数的递增而逐渐减少,而 +3 氧化值则随着原子序数的递增而逐渐趋于稳定。

## 二、原子半径和镧系收缩

从表 14-1 和表 14-2 所列的原子和离子半径数据可以看到,镧系元素和锕系元素的原子半径和离子半径总的趋势是随着原子序数的增加而逐渐减小,这种现象称为镧系收缩、锕系收缩。下面以镧系元素为例说明。

### (一) 原子半径

镧系元素的原子半径随着原子序数的变化如图 14-2(a) 所示。随着原子序数的增加,电子逐一填入 4f 轨道,由于 4f 电子对原子核的屏蔽效应较大,有效核电荷缓慢增大,结果使原子半径缓慢缩小。但是在总的收缩趋势中,在  $\text{Eu}$  和  $\text{Yb}$  处出现骤升的峰值,这种现象称为镧系元素性质递变的双峰效应。这是由于  $\text{Eu}$  和  $\text{Yb}$  分别具有半充满( $4f^7$ )和全充满( $4f^{14}$ )的电子层结构,这一稳定构型使屏蔽作用增大,减小了核电荷对外层电子的吸引,原子半径相应增大。这种双峰效应也表现在镧系元素的熔点和电负性等性质上,如图 14-3 所示,镧系元素的熔点随着原子序数的增加逐渐升高的过程在  $\text{Eu}$ 、 $\text{Yb}$  出现陡降的谷值。

### (二) 离子半径

镧系元素的离子半径随着原子序数的变化如图 14-2(b) 所示。从  $\text{La}^{3+}$  ( $f^0$ ) 到  $\text{Lu}^{3+}$  ( $f^{14}$ ) 的电子层结构与原子不同,是依次增加 4f 电子。随着原子序数的增加, $\text{Ln}^{3+}$  半径单调地减小,而且收缩的幅度比原子半径大,平均每相邻的两元素之间缩小约 1.5 pm,而原子半径平均缩小约 1 pm。

$\text{Ln}^{3+}$  所带电荷相同,构型和离子半径相差不大,致使  $\text{Ln}^{3+}$  性质极为相似,因而其离子化合物的溶解度、氢氧化物的酸碱性、配合物的稳定常数、离子晶体的晶格能、生成热、熔点等彼此都很接近,造成  $\text{Ln}^{3+}$  分离上的困难。

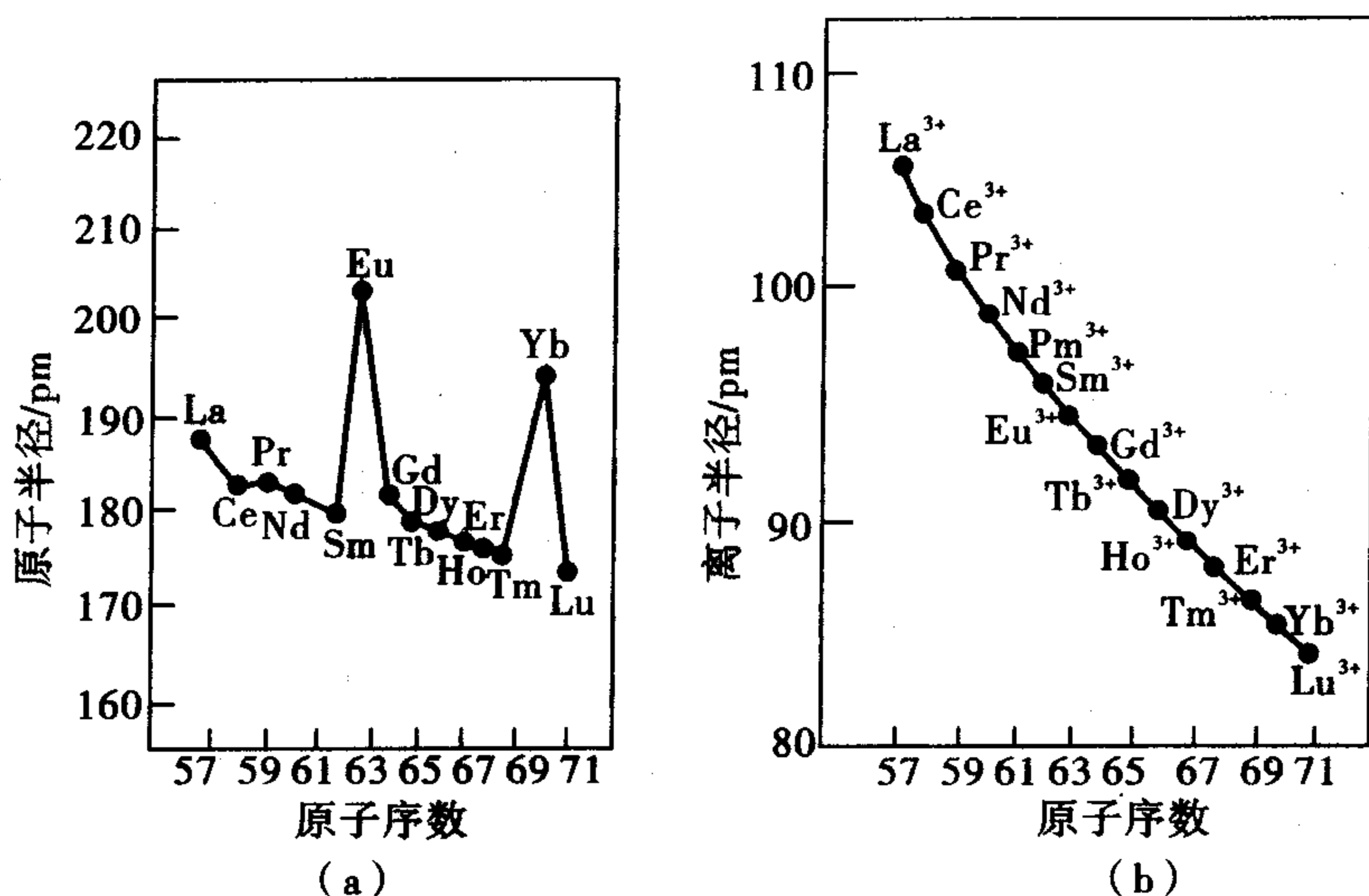


图 14-2 镧系元素的原子半径、离子半径与原子序数的关系

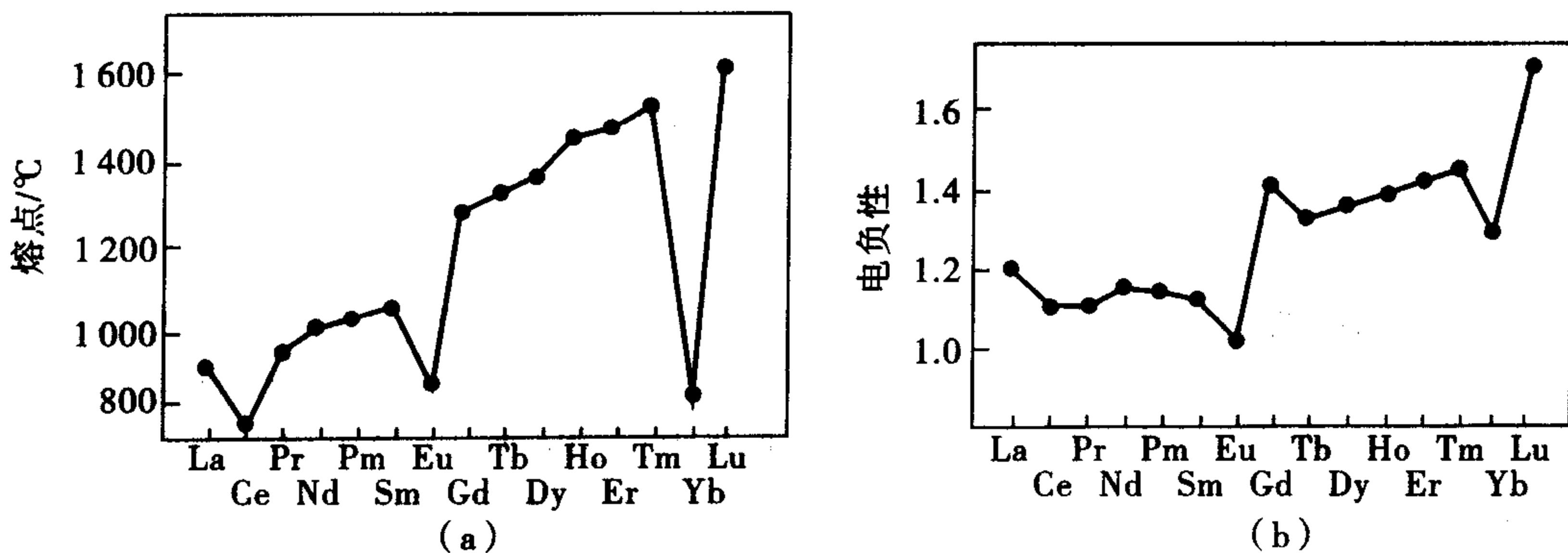


图 14-3 镧系元素的熔点、电负性与原子序数的关系

### (三) 镧系收缩的后果

镧系收缩和锕系收缩是无机化学中的重要现象。由于镧系收缩的影响,不仅使镧系元素本身在自然界中共生,性质十分相似,因而提取和分离单一镧系元素非常困难,而且使第二、三过渡系列的同族元素的原子半径或离子半径相近,特别是 Zr 和 Hf、Nb 和 Ta、Mo 和 W 三对元素的半径相近,化学性质相似,分离困难。镧系收缩也使第五周期ⅢB 族的铪的原子半径和  $Y^{3+}$  半径落在镧系元素的中间,造成铪的性质与镧系元素也非常相似。

### 三、离子的颜色

与过渡金属元素的离子颜色是由于 d 轨道电子未充满而产生 d—d 跃迁一样,镧系元素离子也会由于 f 轨道未充满电子产生 f—f 跃迁,因而  $Ln^{3+}$  也有特征的颜色,如表 14-3 所示。从表中可以看到,离子的颜色与未成对的 f 电子数有关,并且具有  $f^x$  ( $x=0 \sim 7$ ) 电子的离子与具有  $f^{14-x}$  电子的离子显示相同或相近的颜色。若以  $Gd^{3+}$  为中心,从  $La^{3+}$  到  $Gd^{3+}$

的颜色变化规律,又在  $Gd^{3+}$  到  $Lu^{3+}$  的过程中重演。此外,  $f^0$ 、 $f^7$ 、 $f^{14}$  及接近这些电子组态的离子是无色的。

表 14-3 镧系元素离子的颜色变化规律

4 f 电子 能级	成单 电子	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
$4f^0$	0	$La^{3+}$														$Lu^{3+}$
或 $4f^{14}$		(无色)														(无色)
$4f^1$	1		$Ce^{3+}$													$Yb^{3+}$
或 $4f^{13}$			(无色)													(无色)
$4f^2$	2			$Pr^{3+}$												$Tm^{3+}$
或 $4f^{12}$				(绿色)												(绿色)
$4f^3$	3				$Nd^{3+}$								$Er^{3+}$			
或 $4f^{11}$					(淡紫)								(淡紫)			
$4f^4$	4					$Pm^{3+}$							$Ho^{3+}$			
或 $4f^{10}$						(粉红)							(黄色)			
$4f^5$	5						$Sm^{3+}$					$Dy^{3+}$				
或 $4f^9$							(黄色)					(黄色)				
$4f^6$	6							$Eu^{3+}$				$Tb^{3+}$				
或 $4f^8$								(极浅粉红)				(极浅粉红)				
$4f^7$	7								$Gd^{3+}$							
									(无色)							

由于 f 电子对光吸收的影响,镧系元素在离子的颜色上与镧系元素的表现十分相似。

#### 四、金属的活泼性

从表 14-1 和表 14-2 中的电极电势数据可以看出,镧系元素和镧系元素都是化学性质活泼的金属,活泼性仅次于碱金属和碱土金属,都是强还原剂,还原能力随着原子序数的增加而减弱,但差距不大。

由于内过渡元素的化学性质很活泼,从它们的化合物制取金属时,只能用电解其熔融盐或高温下用活泼金属还原其无水卤化物的方法,来制备镧系元素和镧系元素。

## 第二节 稀土元素

### 一、稀土元素的资源

我国是稀土大国,稀土元素储量占世界首位,现已探明的工业储量超过世界各国的工业储量的总和。我国的稀土矿分布广,遍及全国十几个省、自治区,其中内蒙古自治区的白云鄂博矿区稀土矿占全国之首,其次是四川冕宁稀土矿、山东微山矿、江西等省的离子型矿;类型多,内蒙古自治区的白云鄂博矿区是世界上罕见的铁与稀土元素的大型矿床,南方有我国特有的离子吸附型的稀土矿和独居石、花岗岩矿床等;矿种全,具有重要工业意义的矿物均有发现,轻、重稀土为主的矿物均有,我国的稀土矿物除含有稀土元素外,还含有 Nb、Ta、Ti、Th、U 等稀有元素,因此矿床具有较高的综合利用价值。稀土矿的主要成分见表 14-4。

表 14-4 我国稀土矿的主要成分\*

%

稀土	独居石	磷钇矿	白云矿	稀土	独居石	磷钇矿	白云矿
La <sub>2</sub> O	23.0	1.2	23.0	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.8	9.1	0.1
CeO <sub>2</sub>	42.7	3.0	50.1	Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	2.6	-
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	4.1	0.6	6.2	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	5.6	-
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.0	3.5	19.5	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	痕量	1.3	-
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0	2.2	1.2	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	6.0	-
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.2	0.2	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	1.8	-
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.0	5.0	0.5	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.4	59.3	0.3
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0.7	1.2	0.1				

注: \* 表中数值均为稀土氧化物总含量中各成分所占百分比。

根据硫酸复盐的溶解度不同,将稀土元素分为铈组和钇组。

稀土元素  $\left\{ \begin{array}{l} \text{铈组(轻稀土): La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm} \\ \text{钇组(重稀土): Eu、Gd、Tb、Dy、Y、Ho、Er、Tm、Yb、Lu} \end{array} \right.$  (难溶) (易溶)

### 二、稀土元素的提取和应用

#### (一) 稀土元素的提取

由于稀土元素及其 +3 氧化值的化合物性质非常相似,在自然界中共生,这给分离提纯带来了很大的困难。但是,随着科学技术的发展,现在已有不少的分离方法,如溶剂萃取法和离子交换法。下面简要介绍这两种方法。

1. 溶剂萃取法 利用有机溶剂(有机相)使溶解在水溶液(水相)中的溶质,部分或

全部转移到有机相中的过程称为溶剂萃取,所用的有机溶剂称为萃取剂。要使分离效果好,被分离的元素在萃取剂中的溶解度应有明显的差别。

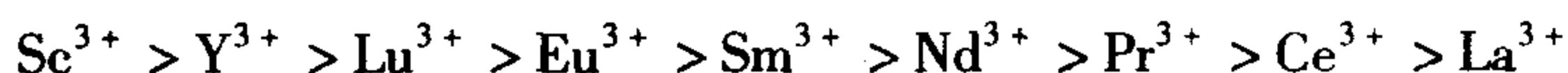
稀土元素常用的萃取剂有二(2-乙基己基)磷酸(商品名  $P_{204}$ )、甲基磷酸二甲庚酯(商品名  $P_{350}$ )、2-乙基己基磷酸单酯(商品名  $P_{507}$ )、氯化三烷基甲铵(商品名  $N_{263}$ , 国外称 MTC)、磷酸三丁酯(TBP)等。其中  $P_{507}$  已经成功用于分离单一稀土的生产工艺,用一种介质连续可得 7 种 99.00% ~ 99.99% 的高纯单一稀土产品。

萃取分离是利用被分离的元素在两个互不相溶的液相中分配系数的不同进行分离的。随着原子序数的增加,其分离系数增大,相邻两个稀土元素的分离系数为 2.5。必须经过多次萃取才可以达到较好的分离效果。

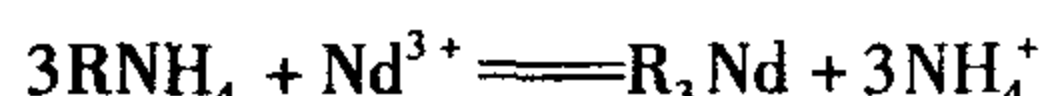
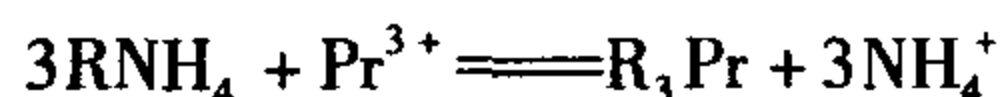
溶剂萃取法具有处理量大、工艺过程连续化、产品成本低等特点,因此发展较快。

2. 离子交换法 离子交换法的原理是利用各种稀土元素配合物性质的差别,在离子交换树脂上,稀土离子先与树脂活性基团的阳离子选择性地进行交换,随后用一种配位剂淋洗,把吸附在树脂上的稀土离子分步淋洗下来,经过在离子交换柱上进行的多次吸附和解吸过程,性质十分相似的元素得到了分离。

溶液中离子交换能力随离子的水合半径增大而减小,即水合离子半径越大,交换能力越大。稀土离子水合半径大小顺序如下



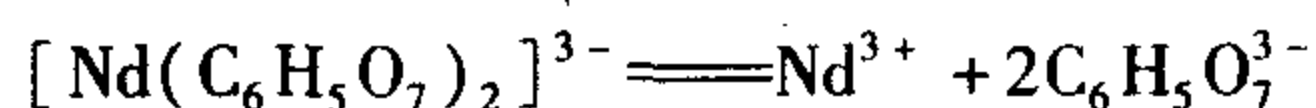
因此,水合的  $\text{La}^{3+}$  和树脂结合最紧密,水合的  $\text{Lu}^{3+}$  和树脂结合最松散,稀土离子和配位剂生成配阴离子的稳定常数,随着原子序数的增加而增大,所以当用配位剂淋洗时,  $\text{Lu}^{3+}$  首先被配位剂淋洗下来,最后是  $\text{La}^{3+}$ 。现以铵式磺酸型树脂分离  $\text{Pr}^{3+}$  和  $\text{Nd}^{3+}$  为例来说明。先是 2 种离子与  $\text{NH}_4^+$  交换而留在树脂上,反应式为



然后用  $\text{pH} = 2.6$  的 5% 柠檬酸铵与柠檬酸的混合溶液淋洗交换柱,由于  $\text{Nd}^{3+}$  与柠檬酸铵生成的配合物  $\text{H}_3[\text{Nd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2]$  比  $\text{Pr}^{3+}$  与柠檬酸铵生成的配合物更加稳定,因此  $\text{Nd}^{3+}$  先被淋洗下来。



随着淋洗剂的不断流入,生成的配位酸在  $\text{pH} = 2.6$  时随即分解:



分解出来的  $\text{Nd}^{3+}$  又与交换柱下部树脂上的  $\text{NH}_4^+$  交换,使  $\text{Nd}^{3+}$  重新吸附在树脂上,从而使  $\text{Pr}^{3+}$  吸附在交换柱的上段,  $\text{Nd}^{3+}$  吸附在交换柱的下段。用淋洗剂连续淋洗,上段的  $\text{Pr}^{3+}$  被配位解吸,当流过下段吸附有  $\text{Nd}^{3+}$  的树脂层时,由于  $\text{Nd}^{3+}$  的配合物比  $\text{Pr}^{3+}$  配合物稳定,  $\text{Pr}^{3+}$  与  $\text{Nd}^{3+}$  进行交换,从而重新吸附在树脂上,这样的吸附和解吸交替进行,最后  $\text{Nd}^{3+}$  先从交换柱流出,  $\text{Pr}^{3+}$  留在后面,而达到完全分离的目的。

离子交换法是分离提纯稀土元素快速和有效的常用方法之一。通过一次离子交换柱分离就可获得纯度高达 80% 的稀土元素。控制合适的条件,利用一根较长的交换柱,可以将单一稀土离子提纯到 99.9% 的纯度。但是离子交换法存在生产周期长、间断操作、产量低、成本高等缺点,因此逐步被萃取法所取代。

## (二) 稀土元素的应用

稀土元素的应用非常广泛,由早期使用“混合稀土”发展到目前使用单一稀土,并深入到现代科学技术的各个领域,成为发展高新技术所必需的物质。

据统计,目前世界稀土消费总量有 70% 左右用于材料方面。稀土材料的应用遍及国民经济的各个领域及行业,如石油化工、冶金、电子、光学、磁学、原子能工业、农业、生物医疗等。

1. 稀土化合物作为催化剂在石油化工和环境污染中广泛使用,例如石油催化裂化,就是使用镧系元素的氯化物和磷酸盐作催化剂,并可提高汽油的收率,降低炼油成本。稀土催化剂还可用于废气和废水的处理,例如,氧化铈可脱除工业废水中的氟离子,清除率达到 90%。复合稀土氧化物用作内燃机尾气净化剂,使尾气中的有害成分 CO、碳氢化合物氧化成  $\text{CO}_2$  和水蒸气,把部分氮氧化物还原为氮和氧,从而达到控制环境污染的目的。

2. 在冶金方面,稀土元素用于炼钢中净化钢液,细化晶粒,减少有害元素的影响,从而改善钢的性能。在有色金属中可以改善合金的高温抗氧化能力,提高材料的强度,改善材料的工艺性能。因此,稀土元素有金属的“维生素”之称。

3. 在材料科学上,稀土功能材料占有相当大的比重。例如,稀土荧光粉常含镧、钕、钐、铈、铒等稀土元素,色泽鲜艳,稳定性好,广泛用于彩色电视机的显像管中。镧系元素的某些化合物是特殊的磁性材料,已在计算机、汽车电动机、电声器件及轻工产品领域得到广泛应用。在制陶配料中加入混合稀土的氧化物,可大大改善陶瓷的耐高温性和脆性。这种稀土陶瓷可用来制造切削工具、发动机活塞等部件。稀土氧化物可以作为陶瓷的着色剂。由于有些镧系元素原子或离子在可见光区有近线状的吸收和发射光谱及复杂的谱线,因而可以用于制备在生物医疗应用方面的光学材料,含有氧化镧的光学玻璃纤维可制造在生物医疗上用作直接探视人体肠胃和腹腔的内窥镜。1986 年, J. G. Bednorz 和 K. A. Muller 用共沉淀法制得临界温度高达 35 K、含有稀土的陶瓷超导材料  $\text{Ba}_x\text{La}_{5-x}\text{Cu}_5\text{O}_{5(3-y)}$  ( $x = 10.75$ ,  $y > 0$ ), 并因此获得诺贝尔物理学奖。

4. 在原子能工业中,镧系元素中钐、铕、钆、铽等都能强烈地吸收中子,用它们制成控制棒,可以控制核反应的进度,在核电厂、军事工业中有着极其重要的作用。

5. 在农业方面,在正常的条件下,一亩地施用几克到几十克含稀土元素的肥料,可增产小麦 10% ~ 30%,增产水稻 10%,增产蔬菜 30%。有关稀土元素的生物化学功能研究也越来越引起化学工业者的兴趣。

6. 在能源工业上,稀土的应用也非常重要。研究表明,  $\text{LaNi}_5$  是极好的储氢材料,在冷却时可以像海绵吸水那样吸收大量氢,稍许加热后便可将氢释放出来,把这种储氢材料放在汽车里,同汽油混合使用,可节约汽油 30%。

此外,稀土元素在药物合成、超导技术、原子能材料等高新技术领域的应用也日益广泛。对于未来稀土研究的方向,将在信息、激光、永磁、超导、能源、催化、生物传感等材料领域重点发展。我国的稀土资源丰富,开展稀土的研究、开发和应用,必将对我国的经济建设和科学技术的发展有着重要的意义。

### 第三节 核化学

前面讨论的化学反应都是只涉及原子核外电子的重新组合,在变化过程中原子核没有变化。1896 年,贝可勒尔(Becquerel)发现铀盐及金属铀在暗室里能使照相底片感光。1898 年,居里夫妇从铀矿石、钍矿石中分离并发现了钋和镭两种天然放射性元素,从而诞生了一门新的学科——放射化学。

放射化学主要研究放射性核素的制备、分离、纯化、鉴定、核转变产物的性质和行为、放射性核素在各个领域中的应用等。

核化学是应用化学方法或化学与物理相结合的方法研究原子核及核反应的学科,是放射化学的一个分支。核化学的研究日益广泛,应用在化学、材料科学、生物科学、医学、地质学、考古学、宇宙学等学科上。本节只作简单扼要的介绍。

#### 一、原子核的结构

原子是由原子核和核外电子构成。原子的全部正电荷和几乎全部质量都集中在原子核里,带负电的电子在核外空间里绕核旋转。原子核的结构非常复杂,一般认为原子核由带正电的质子和不带电荷的中子组成。原子核位于原子的中心,体积很小,只占原子总体积的几千亿分之一。

凡原子核具有相同的质子数而中子数不同的元素互为同位素。如 $^{125}\text{I}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{123}\text{I}$ 均有 53 个质子,在元素周期表中处于同一位置,是同一元素。原子核的质子数、中子数和原子核所处的能量状态均相同的原子属于同一种核素。如 $^1\text{H}$ 、 $^{12}\text{C}$ 表示不同的核素。

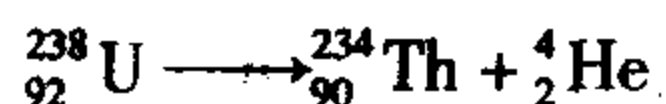
原子核反应和一般的化学反应不同,化学反应前后原子核即元素的种类不变,而核反应涉及原子核里质子和中子的增减,核反应后,往往导致一种元素变为另一种元素或一种同位素,同时还伴随着产生大量的能量。核反应分为放射性衰变、粒子轰击原子核、核裂变和核聚变 4 种类型。下面重点介绍放射性衰变。

#### 二、放射性衰变

天然放射性是指不稳定的原子核自发放出  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线的现象。在周期表中凡是原子序数大于 83 的所有元素均为放射性元素。大量的同种原子核因放射性而发生转变,使处于原状态的核数目不断减少的过程称为放射性衰变。常见的衰变有  $\alpha$ 、 $\beta^-$ 、 $\gamma$ 、 $\beta^+$  和电子俘获 5 种类型。

##### (一) $\alpha$ 衰变

不稳定的原子核自发地放射出  $\alpha$  射线的过程,称为  $\alpha$  衰变。例如 U-238 失去一个  $\alpha$  粒子时,剩下的是原子序数为 90 和质量数为 234 的钍核,其核反应方程式如下:



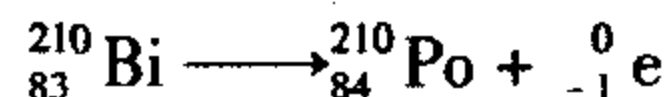
在上述核反应中,方程式两边质量数总数相等,原子序数之和也相等。

$\alpha$  粒子的质量大且带两个单位正电荷,穿透力弱、射程短,容易被物质吸收,一张纸就能阻挡  $\alpha$  粒子的通道,因而不能用于核医学显像。由于其能量容易传递给物质,所以要

特别注意防止  $\alpha$  衰变的放射性物质进入体内。

## (二) $\beta^-$ 衰变

不稳定的原子核自发地放射出  $\beta^-$  射线的过程,称为  $\beta^-$  衰变。例如,核反应方程

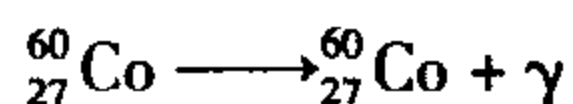


上述核反应中,质量数不变,核电荷增加 1,生成的新元素在元素周期表中的位置向右移动了一格。此规律称为放射性位移定律。

$\beta^-$  粒子穿透力弱,不能用于核素显像。

## (三) $\gamma$ 衰变

由激发态原子核通过发射  $\gamma$  射线跃迁到低能态的过程,称为  $\gamma$  衰变。例如

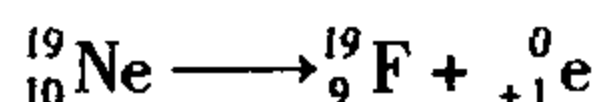


由此可见,在  $\gamma$  衰变时原子核的质量数和核电荷数均保持不变,仅是能量状态发生了变化。

放出能量合适的纯  $\gamma$  射线的核素适合单光子发射显像。如  ${}^{99\text{m}}\text{Tc}$   $\gamma$  衰变时,发射能量为 141 keV 的纯  $\gamma$  射线,已广泛用来标记各种显影剂。

## (四) $\beta^+$ 衰变

$\beta^+$  射线是高速正电子流,正电子是电子的反物质。它的质量和电子相同,电荷相同,只是符号相反。例如

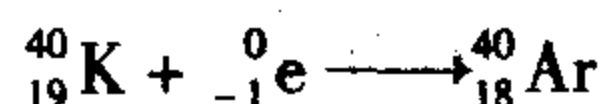


$\beta^+$  衰变可看作是原子核中的质子转化为中子的过程,此时核电荷减少一个单位,而质量不变。

$\beta^+$  衰变比  $\beta^-$  衰变少得多,如无特殊说明,一般是对  $\beta^-$  衰变而言。

## (五) 电子俘获

原子核从内层中俘获一个电子,使核内一个质子变成中子。例如



电子俘获衰变核素所发射的特征 X 射线、 $\gamma$  射线可用于核素显像,如  ${}^{125}\text{I}$  广泛用于体外放射分析。

在放射性衰变过程中,放射性元素核衰变到原来数量的一半所需要的时间称为半衰期( $t_{1/2}$ )。半衰期是放射性元素的特征常数。半衰期越长,说明核越稳定;半衰期越短,说明核越不稳定。

# 三、放射性同位素在医药中的应用

放射性核素的射线具有高能量,当射线与物质相互作用时,物质受到激发,引发本来不会发生的化学反应或生物过程,促进或抑制化学或生物过程的变化。有些同位素具有放射性,叫做放射性同位素。天然放射性同位素不断自发地发出  $\alpha$  或  $\beta$  射线,有时伴随发出  $\gamma$  射线。用质子、中子、 $\alpha$  粒子轰击原子核,可以用人工方法得到放射性同位素。用人工方法得到的放射性同位素已经在工农业、医疗卫生和科学研究等许多方面得到了广泛的应用。下面具体介绍放射性同位素在医药卫生方面的应用。

放射性同位素能放出射线,射线的能量比较高,具有一定的穿透力。利用放射性同位素发出的射线可以彻底灭菌,是射线杀伤力最直接的应用,如手术时缝合伤口用的缝线、肠壁缝合线、一次性注射器、医用橡皮手套、取血用的采血小板等等都是采用射线消毒技术。

射线照射可以用于癌症的治疗,如 X 射线、 $\gamma$  射线、中子束、质子束等,都能穿过人体皮肤和组织到达肿瘤。由于人体内的癌细胞比正常细胞对射线更敏感,因此用射线照射可逐渐扰乱癌细胞的生长,从而可以治疗恶性肿瘤,这就是“放疗”。当然对于正常的细胞,如果采用大剂量射线进行辐照,也会受到损伤。但是只要选择适当的射线对准癌细胞的巢穴,可以做到只杀死癌细胞,而其周围的正常细胞不受伤害或少受伤害。

放射性同位素可代替非放射性同位素制备成化学性质相同的化合物,但带有“放射性标记”,用仪器可以探测出来,有助于诊断某些疾病,这种方法称为示踪原子法。例如,人体的甲状腺的主要成分是碘,碘被吸收后会聚集在甲状腺内,给病人注射碘的放射性同位素碘-131,然后定时用探测器测量甲状腺及邻近组织的放射强度,可以诊断甲状腺的器质性和功能性疾病。给人体注射放射性钠-24 溶液,可以进行人体血液循环的示踪实验。

应用放射性同位素检查心血管疾病,是近几十年来核医学的一项重要发展。由于血液的密度与大多数软组织相似,因此,普通 X 线心脏照相不能对心肌组织与血液成分加以区分,从而无法显示心脏的形态及大小。放射性同位素心脏动态功能检查,是将一种寿命只有几个小时的放射性药物,比如放射性碘快速注射进静脉内,然后再用伽玛射线照相机连续记录放射性碘通过心脏及大血管时的动态分布情况。由于放射性元素药的浓聚作用,就形成一种和心血管形态一样的放射性分布图,它在短时间内不透出血管壁外,从而伽玛射线照相机就可以对血管和心脏血池进行显像。由于这种诊断方法是通过放射性同位素在心脏内的均匀分布进行体外成像的,如果心血管内出现占位性病变,就会在图像上形成明显的放射性稀疏或缺损区。根据对这些异常图像的分析,就可以对某些心血管病的诊断提供有价值的资料。

### ◎思考题

1. 阐述镧系元素和锕系元素的电子层结构特点。
2. 比较镧系金属与碱土金属 Ca 在化学性质上有何异同。
3. 什么叫镧系收缩? 镧系收缩对第六周期镧系后元素的性质带来什么影响?
4. 锕系元素在哪些方面类似于镧系元素? 哪些方面类似于 d 区过渡元素?
5. 试述从非镧系元素中分离稀土元素的方法及原理。
6. 查阅文献资料,试述稀土元素在医学方面的应用。
7. 放射性衰变分为几种类型? 举例说明各自的特点。
8. 查阅文献,论述放射性同位素在医学中的应用。

# 附录

## 1 本书常用量、单位的符号

符号	意义	单位
$S$	溶解度	
$p$	压力	Pa
$V$	体积	$\text{m}^3(\text{L})$
$A_r$	相对原子质量	
$M_r$	相对分子质量	
$M$	摩尔质量	$\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}, \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
$V_m$	摩尔体积	$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
$n$	物质的量	mol
$R$	摩尔气体常数	
$T$	热力学温度, 绝对温度	K
$t$	摄氏温度	$^{\circ}\text{C}$
$X_B$	B 物质的摩尔分数	
$p(\text{B})$	气体 B 的分压	Pa
$V(\text{B})$	气体 B 的分体积	$\text{m}^3(\text{L})$
$c(\text{B})$	物质 B 的物质的量浓度	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\xi$	反应进度	mol
$k$	反应速率常数	视表达式而定
$\nu(\text{B})$	物质 B 的化学计量数	
$p^{\ominus}$	标准压力	100 kPa
$U$	热力学能	kJ
$\Delta U$	热力学能变	kJ
$W$	功	kJ
$Q$	热	kJ
$\Delta H$	焓变	kJ
$\Delta_r H_m^{\ominus}$	标准摩尔反应焓变	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

续表

符号	意义	单位
$\Delta_f H_m^\ominus$	标准摩尔生成焓变	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$Q_p$	恒压反应热	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_f G_m^\ominus$	标准摩尔吉布斯自由能变	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_f G_m^\ominus$	标准摩尔生成吉布斯自由能变	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\Delta_r S_m^\ominus$	标准摩尔反应熵变	$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$E_a$	活化能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$K_p$	分压实验平衡常数	视表达式而定
$K_c$	浓度实验平衡常数	视表达式而定
$K^\ominus$	标准平衡常数	
$K_i^\ominus$	标准解离常数	
$K_w^\ominus$	水的离子积常数	
$K_{sp}^\ominus$	难溶强电解质的溶度积常数	
$K_f^\ominus$	配离子的稳定常数	
$K_d^\ominus$	配离子的不稳定常数	
$J$	反应商	
$c^\ominus$	溶质的标准物质的量浓度	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
$\alpha$	弱电解质的解离度	
$\varphi^\ominus$ (电对)	标准电极电势	V
$E^\ominus$	标准电动势	V
$I$	电离能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$E_A$	电子亲和能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$X$	电负性	
$\psi$	波函数(原子轨道)	
$L$	共价键键长	pm
$\theta$	共价键键角	°(度)
$E_b(\text{X—Y})$	共价键键能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$D(\text{X—Y})$	共价键解离能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\mu$	磁矩	$\mu_B$
$\mu$	偶极矩	$\text{C} \cdot \text{m}$
$d$	偶极长度	m
$U$	晶格能	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$a$	极化率	$10^{-40} \text{ C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1}$

## 2 SI 制和我国法定计量单位及国家标准

表1 SI 基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

注:无方括号的量的名称与单位名称均为全称。方括号中的字,在不致引起混淆、误解的情况下,可以省略。去掉方括号中的字即为其名称的简称。

表2 SI 导出单位(摘录)

量的名称	单位名称	单位符号
平面角	弧度	rad
立体角	球面度	Sr
频率	赫[兹]	Hz
力	牛[顿]	N
压力、压强、应力	帕[斯卡]	Pa
能[量]、功、热量	焦[耳]	J
电荷[量]	库[仑]	C
电位、电压、电动势(电势)	伏[特]	V
摄氏温度	摄氏度	℃
电阻	欧[姆]	Ω
电导	西[门子]	S

表3 可与国际单位制并用的我国法定计量单位(摘录)

量的名称	单位名称	单位符号
时间	分	min
	[小]时	h
	日,[天]	d
质量	吨	t
	原子质量单位	u
体积	升	l, L
能	电子伏	eV

表4 SI 词头(摘录)

因数	词头名称	符号
$10^{24}$	尧[它](yotta)	Y
$10^{21}$	泽[它](zetta)	Z
$10^{18}$	艾[问萨](exa)	E
$10^{15}$	拍[它](peta)	P
$10^{12}$	太[拉](tera)	T
$10^9$	吉[咖](giga)	G
$10^6$	兆(mega)	M
$10^3$	千(kilo)	k
$10^2$	百(hecto)	h
$10^{-1}$	分(deci)	d
$10^{-2}$	厘(centi)	c
$10^{-3}$	毫(milli)	m
$10^{-6}$	微(micro)	$\mu$
$10^{-9}$	纳[诺](nano)	n
$10^{-12}$	皮[可](pico)	p
$10^{-15}$	飞[母托](femto)	f
$10^{-18}$	阿[托](atto)	a
$10^{-21}$	仄[普托](zepto)	z
$10^{-24}$	幺[科托](yocto)	y

## 3 一些基本的物理常数

物理量	符号	国际单位数值
电子电荷	$e$	$1.602\ 189\ 2 \times 10^{-19}\ \text{C}$
阿伏加德罗 (Avogadro) 常数	$N_{\text{A}}$	$6.022\ 045 \times 10^{23}\ \text{mol}^{-1}$
摩尔气体常数	$R$	$8.314\ 4\ \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
标准压力和温度	$P^{\ominus}$ 和 $T_0$	100 kPa 和 273.15 K
理想气体的标准摩尔体积	$V_{\text{m}}^{\ominus}$	$2.241\ 383 \times 10^{-2}\ \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
普朗克 (Planck) 常量	$h$	$6.626\ 176 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$
法拉第 (Faraday) 常数	$F$	$9.648\ 456 \times 10^4\ \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 4 标准热力学数据(298.15 K, 100 kPa)

物质(状态)	$\Delta_f H_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_{\text{m}}^{\ominus}/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
Ag(s)	0	0	42.55
AgCl(s)	-127.068	-109.789	96.2
AgBr(s)	-100.37	-96.90	107.1
AgI(s)	-61.84	-66.19	115.5
Ag <sub>2</sub> O(s)	-31.0	-11.2	121.3
Al(s)	0	0	28.33
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( $\alpha$ , 刚玉)	-1 675.7	-1 582.3	50.92
Br <sub>2</sub> (l)	0	0	152.231
Br <sub>2</sub> (g)	30.907	3.110	245.463
HBr(g)	-36.4	-53.45	198.695
CaF <sub>2</sub> (s)	-1219.6	-1 167.3	68.87
CaCl <sub>2</sub> (s)	-795.8	-748.1	104.6
CaO(s)	-635.09	-604.03	39.75
CaCO <sub>3</sub> (方解石)	-1 206.92	-1 128.79	92.9
Ca(OH) <sub>2</sub> (s)	-986.09	-898.49	83.39
C(石墨)	0	0	5.740
C(金刚石)	1.895	2.900	2.377
CO(g)	-110.525	-137.168	197.674
CO <sub>2</sub> (g)	-393.51	-394.359	213.74
Cl <sub>2</sub> (g)	0	0	223.066

续表

物质(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
HCl(g)	-92.307	-95.299	186.908
Cu(s)	0	0	33.150
CuO(s)	-157.3	-129.7	42.63
Cu <sub>2</sub> O(s)	-168.6	-146.0	93.14
CuS(s)	-53.1	-53.6	66.5
Cu <sub>2</sub> S(s)	-79.5	-86.2	120.9
F <sub>2</sub> (g)	0	0	202.78
HF(g)	-271.1	-273.2	173.779
Fe(s)	0	0	27.28
FeCl <sub>2</sub> (s)	-341.79	-302.30	117.95
FeCl <sub>3</sub> (s)	-399.49	-334.00	142.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (赤铁矿)	-824.2	-742.2	87.40
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (磁铁矿)	-1118.4	-1015.4	146.4
FeS(s)	-100.0	-100.4	60.29
FeSO <sub>4</sub> (s)	-928.4	-820.8	107.5
H <sub>2</sub> (g)	0	0	130.684
H <sub>2</sub> O(l)	-285.830	-237.129	69.91
H <sub>2</sub> O(g)	-241.818	-228.572	188.825
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (l)	-187.78	-120.35	109.6
HgO(红,斜方晶形)	-90.83	-58.539	70.29
I <sub>2</sub> (s)	0	0	116.135
I <sub>2</sub> (g)	62.438	19.327	260.69
HI(g)	26.48	1.70	206.594
MnO <sub>2</sub> (s)	-520.03	-465.14	53.05
NaOH(s)	-425.609	-379.494	64.455
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (s)	-1387.08	-1270.16	149.58
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (s)	-1130.68	-1044.44	134.98
NaHCO <sub>3</sub> (s)	-950.81	-851.0	101.7
N <sub>2</sub> (g)	0	0	191.61
N <sub>2</sub> O(g)	82.05	104.20	219.85
NO(g)	90.25	86.55	210.761
NO <sub>2</sub> (g)	33.18	51.31	240.06
NH <sub>3</sub> (g)	-46.11	-16.45	192.45

续表

物质(状态)	$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta_f G_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$	50.63	149.34	121.21
$\text{HNO}_3(\text{l})$	- 174.10	- 80.71	155.60
$\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$	- 365.56	- 183.87	151.08
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$	- 314.43	- 202.87	94.6
$\text{NH}_4\text{HS}(\text{s})$	- 156.9	- 50.5	97.5
$\text{O}_2(\text{g})$	0	0	205.138
$\text{O}_3(\text{g})$	142.7	163.2	238.93
P(白磷)	0	0	41.09
P(红磷)	- 17.6	- 121	22.80
$\text{PCl}_3(\text{g})$	- 287.0	- 267.8	311.78
$\text{PCl}_5(\text{g})$	- 374.9	- 305.0	364.58
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	- 20.63	- 33.56	205.79
$\text{SO}_2(\text{g})$	- 296.830	- 300.194	248.22
$\text{SO}_3(\text{g})$	- 395.72	- 371.06	256.76
Si(s)	0	0	18.83
$\text{SiCl}_4(\text{l})$	- 687.0	- 619.84	239.7
$\text{SiCl}_4(\text{g})$	- 657.01	- 616.98	330.73
$\text{SiF}_4(\text{g})$	- 1 614.94	- 1 572.65	282.49
$\text{SiO}_2(\text{石英})$	- 910.94	- 856.64	41.84
$\text{SiO}_2(\text{无定形})$	- 903.49	- 850.70	46.9
Sn(s, 白)	0	0	51.55
Sn(s, 灰)	- 2.09	0.13	44.14
$\text{SnO}_2(\text{s})$	- 580.7	- 519.6	52.3
Zn(s)	0	0	41.63
$\text{ZnCl}_2(\text{s})$	- 415.05	- 369.398	111.46
ZnO(s)	- 348.28	- 318.30	43.64
$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}, \beta)$	- 641.91	- 553.52	81.2
$\text{CH}_4(\text{g})$	- 74.81	- 50.72	186.264
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	- 84.68	- 32.82	229.60
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	226.73	209.20	200.94
$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$	- 484.5	- 389.9	159.8
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	- 277.69	- 174.78	160.7

注:表中数据摘自 Journal of Physical and Chemical Reference Data, Vol. 11, 1982 Supplement No. 2, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties。

## 5 解离常数(298.15 K)

物质	$pK_i$	$K_i$
$H_3AsO_4$	2.223	$K_{a(1)} = 6.0 \times 10^{-3}$
	6.760	$K_{a(2)} = 1.7 \times 10^{-7}$
	(11.29)	( $K_{a(3)} = 5.1 \times 10^{-12}$ )
$HAsO_2$	9.28	$5.2 \times 10^{-10}$
$H_3BO_3$	9.236	$K_{a(1)} = 5.8 \times 10^{-10}$
$H_2CO_3$	6.352	$K_{a(1)} = 4.5 \times 10^{-7}$
	10.329	$K_{a(2)} = 4.7 \times 10^{-11}$
$HCN$	9.21	$6.2 \times 10^{-10}$
$HF$	3.20	$6.3 \times 10^{-4}$
$HClO_4$	-1.6	39.8
$HClO_2$	1.94	$1.1 \times 10^{-2}$
$HClO$	7.534	$2.9 \times 10^{-8}$
$HBrO$	8.55	$2.8 \times 10^{-9}$
$HIO$	10.5	$3.2 \times 10^{-11}$
$HIO_3$	0.804	$1.6 \times 10^{-1}$
$HIO_4$	1.64	$2.3 \times 10^{-2}$
$H_2O_2$	11.64	$K_{a(1)} = 2.3 \times 10^{-12}$
$H_2SO_4$	1.99	$K_{a(2)} = 1.0 \times 10^{-2}$
	1.89	$K_{a(1)} = 1.3 \times 10^{-2}$
$H_2SO_3$	7.205	$K_{a(2)} = 6.2 \times 10^{-8}$
	1.66	$K_{a(2)} = 2.2 \times 10^{-2}$
$H_2SeO_4$	0.74	$K_{a(1)} = 1.8 \times 10^{-1}$
	6.488	$K_{a(2)} = 3.3 \times 10^{-7}$
$HNO_2$	3.14	$7.2 \times 10^{-4}$
$H_2S$	6.97	$K_{a(1)} = 1.1 \times 10^{-7}$
	12.90	$K_{a(2)} = 1.3 \times 10^{-13}$
$H_3PO_4$	2.148	$K_{a(1)} = 7.1 \times 10^{-3}$
	7.198	$K_{a(2)} = 6.3 \times 10^{-8}$
	12.32	$K_{a(3)} = 4.8 \times 10^{-13}$
$H_3PO_3$	1.43	$K_{a(1)} = 3.7 \times 10^{-2}$
	6.68	$K_{a(2)} = 2.1 \times 10^{-7}$

续表

物质	$pK_i$	$K_i$
$H_4P_2O_7$	0.91	$K_{a(1)} = 1.2 \times 10^{-1}$
	2.10	$K_{a(2)} = 7.9 \times 10^{-3}$
	6.70	$K_{a(3)} = 2.0 \times 10^{-7}$
	9.35	$K_{a(4)} = 4.5 \times 10^{-10}$
$H_4SiO_4$	9.60	$K_{a(1)} = 2.5 \times 10^{-10}$
	11.8	$K_{a(2)} = 1.6 \times 10^{-12}$
	(12)	$(K_{a(3)} = 1.0 \times 10^{-12})$
HOAc	4.75	$1.8 \times 10^{-5}$
HCOOH	3.75	$1.8 \times 10^{-4}$
HSCN	-1.8	63
$NH_3 \cdot H_2O$	(4.75)	$(K_b = 1.8 \times 10^{-5})$

## 6 溶度积常数(298.15 K)

难溶电解质	$K_{sp}$	难溶电解质	$K_{sp}$
AgCl	$1.77 \times 10^{-10}$	$As_2S_3$	$2.1 \times 10^{-22}$
AgBr	$5.35 \times 10^{-13}$	$BaF_2$	$1.84 \times 10^{-7}$
AgI	$8.52 \times 10^{-17}$	$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$	$2.55 \times 10^{-4}$
AgOH	$2.0 \times 10^{-8}$	$BaSO_4$	$1.08 \times 10^{-10}$
$Ag_2SO_4$	$1.20 \times 10^{-5}$	$BaSO_3$	$5.0 \times 10^{-10}$
$Ag_2SO_3$	$1.50 \times 10^{-14}$	$BaCO_3$	$2.58 \times 10^{-9}$
$Ag_2S$	$6.3 \times 10^{-50}$	$BaC_2O_4$	$1.6 \times 10^{-7}$
$Ag_2CO_3$	$8.46 \times 10^{-12}$	$BaCrO_4$	$1.17 \times 10^{-10}$
$Ag_2C_2O_4$	$5.40 \times 10^{-12}$	$Ba_3(PO_4)_2$	$3.4 \times 10^{-23}$
$Ag_2CrO_4$	$1.12 \times 10^{-12}$	$Be(OH)_2$	$6.92 \times 10^{-22}$
$Ag_2Cr_2O_7$	$2.0 \times 10^{-7}$	$Bi(OH)_3$	$6.0 \times 10^{-31}$
$Ag_3PO_4$	$8.89 \times 10^{-17}$	$BiOCl$	$1.8 \times 10^{-31}$
$Al(OH)_3$	$1.3 \times 10^{-33}$	$BiO(NO_3)$	$2.82 \times 10^{-3}$
$Bi_2S_3$	$1 \times 10^{-97}$	$Hg_2S$	$1.0 \times 10^{-47}$
$CaSO_4$	$4.93 \times 10^{-5}$	$HgS(红)$	$4 \times 10^{-53}$
$CaSO_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	$3.1 \times 10^{-7}$	$HgS(黑)$	$1.6 \times 10^{-52}$
		$K_2[PtCl_6]$	$7.4 \times 10^{-6}$

续表

难溶电解质	$K_{sp}$	难溶电解质	$K_{sp}$
$\text{CaCO}_3$	$2.8 \times 10^{-9}$	$\text{Mg(OH)}_2$	$5.61 \times 10^{-12}$
$\text{Ca(OH)}_2$	$5.5 \times 10^{-6}$	$\text{MgCO}_3$	$6.82 \times 10^{-6}$
$\text{CaF}_2$	$5.2 \times 10^{-9}$	$\text{Mn(OH)}_2$	$1.9 \times 10^{-13}$
$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$2.32 \times 10^{-9}$	$\text{MnS(无定形)}$	$2.5 \times 10^{-10}$
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2.07 \times 10^{-29}$	$\text{MnS(结晶)}$	$2.5 \times 10^{-13}$
$\text{Cd(OH)}_2$	$7.2 \times 10^{-15}$	$\text{MnCO}_3$	$2.34 \times 10^{-11}$
$\text{CdS}$	$8.0 \times 10^{-27}$	$\text{Ni(OH)}_2(\text{新析出})$	$5.5 \times 10^{-16}$
$\text{Cr(OH)}_3$	$6.3 \times 10^{-31}$	$\text{NiCO}_3$	$1.42 \times 10^{-7}$
$\text{Co(OH)}_2$	$5.92 \times 10^{-15}$	$\alpha\text{-NiS}$	$3.2 \times 10^{-19}$
$\text{Co(OH)}_3$	$1.6 \times 10^{-44}$	$\text{Pb(OH)}_2$	$1.43 \times 10^{-15}$
$\text{CoCO}_3$	$1.4 \times 10^{-13}$	$\text{Pb(OH)}_4$	$3.2 \times 10^{-66}$
$\alpha\text{-CoS}$	$4.0 \times 10^{-21}$	$\text{PbF}_2$	$3.3 \times 10^{-8}$
$\beta\text{-CoS}$	$2.0 \times 10^{-25}$	$\text{PbCl}_2$	$1.70 \times 10^{-5}$
$\text{Cu(OH)}$	$1 \times 10^{-14}$	$\text{PbBr}_2$	$6.60 \times 10^{-6}$
$\text{Cu(OH)}_2$	$2.2 \times 10^{-20}$	$\text{PbI}_2$	$9.8 \times 10^{-9}$
$\text{CuCl}$	$1.72 \times 10^{-7}$	$\text{PbSO}_4$	$2.53 \times 10^{-8}$
$\text{CuBr}$	$6.27 \times 10^{-9}$	$\text{PbCO}_3$	$7.4 \times 10^{-14}$
$\text{CuI}$	$1.27 \times 10^{-12}$	$\text{PbCrO}_4$	$2.8 \times 10^{-13}$
$\text{Cu}_2\text{S}$	$2.5 \times 10^{-48}$	$\text{PbS}$	$8.0 \times 10^{-28}$
$\text{CuS}$	$6.3 \times 10^{-36}$	$\text{Sn(OH)}_2$	$5.45 \times 10^{-28}$
$\text{CuCO}_3$	$1.4 \times 10^{-10}$	$\text{Sn(OH)}_4$	$1.0 \times 10^{-56}$
$\text{Fe(OH)}_2$	$4.87 \times 10^{-17}$	$\text{SnS}$	$1.0 \times 10^{-25}$
$\text{Fe(OH)}_3$	$2.79 \times 10^{-39}$	$\text{SrCO}_3$	$5.60 \times 10^{-10}$
$\text{FeCO}_3$	$3.13 \times 10^{-11}$	$\text{SrCrO}_4$	$2.2 \times 10^{-5}$
$\text{FeS}$	$6.3 \times 10^{-18}$	$\text{Zn(OH)}_2$	$3.0 \times 10^{-17}$
$\text{Hg(OH)}_2$	$3.0 \times 10^{-26}$	$\text{ZnCO}_3$	$1.46 \times 10^{-10}$
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$1.43 \times 10^{-18}$	$\alpha\text{-ZnS}$	$1.6 \times 10^{-24}$
$\text{Hg}_2\text{Br}_2$	$6.4 \times 10^{-23}$	$\beta\text{-ZnS}$	$2.5 \times 10^{-22}$
$\text{Hg}_2\text{I}_2$	$5.2 \times 10^{-29}$	$\text{CsClO}_4$	$3.95 \times 10^{-3}$
$\text{Hg}_2\text{CO}_3$	$3.6 \times 10^{-17}$	$\text{Au(OH)}_3$	$5.5 \times 10^{-46}$
$\text{HgBr}_2$	$6.2 \times 10^{-20}$	$\text{La(OH)}_3$	$2.0 \times 10^{-19}$
$\text{HgI}_2$	$2.8 \times 10^{-29}$	$\text{LiF}$	$1.84 \times 10^{-3}$

## 7 标准电极电势(298.15 K)

## A. 在酸性溶液中

电对	电极反应	$\varphi_A^\ominus/V$
$\text{Li}^+/\text{Li}$	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.040
$\text{K}^+/\text{K}$	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924
$\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}$	$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.92
$\text{Ca}^{2+}/\text{Ca}$	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.84
$\text{Na}^+/\text{Na}$	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
$\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}$	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.356
$\text{Be}^{2+}/\text{Be}$	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Be}$	-1.99
$\text{Al}^{3+}/\text{Al}$	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.676
$\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}$	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.18
$\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.763
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
$\text{PbSO}_4/\text{Pb}$	$\text{PbSO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.356
$\text{Co}^{2+}/\text{Co}$	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257
$\text{AgI}/\text{Ag}$	$\text{AgI} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152 2
$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
$\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
$\text{H}^+/\text{H}_2$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0
$\text{AgBr}/\text{Ag}$	$\text{AgBr} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.0711
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08
$\text{S}/\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$	$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	0.144
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.154
$\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{SO}_3$	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.158
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.159
$\text{AgCl}/\text{Ag}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222 3
$\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.268 2
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.340

续表

电对	电极反应	$\varphi_A^\ominus/V$
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + e^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	0.361
$\text{H}_2\text{SO}_3/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.400
$\text{Cu}^+/\text{Cu}$	$\text{Cu}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.52
$\text{I}_2/\text{I}^-$	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.535
$\text{Cu}^{2+}/\text{CuCl}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuCl}$	0.559
$\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{HgCl}_2/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$	$2\text{HgCl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	0.63
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Hg}_2^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	0.796 0
$\text{Ag}^+/\text{Ag}$	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799 1
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.853 5
$\text{Cu}^{2+}/\text{CuI}$	$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + e^- \rightleftharpoons \text{CuI}$	0.86
$\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}_2^{2+}$	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.911
$\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2$	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.94
$\text{NO}_3^-/\text{NO}$	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.957
$\text{HIO}/\text{I}^-$	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.985
$\text{HNO}_2/\text{NO}$	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	0.996
$\text{Br}_2(l)/\text{Br}^-$	$\text{Br}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{IO}_3^-/\text{HIO}$	$\text{IO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{HIO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.14
$\text{IO}_3^-/\text{I}_2$	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{ClO}_4^-/\text{ClO}_3^-$	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.201
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{HNO}_2/\text{N}_2\text{O}$	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.297
$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.36
$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.389
$\text{ClO}_4^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14e^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1.392
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}$	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.46

续表

电对	电极反应	$\varphi_A^\ominus/V$
$\text{ClO}_3^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.468
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}^-$	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.478
$\text{BrO}_3^-/\text{Br}_2(\text{l})$	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2(\text{l}) + 6\text{H}_2\text{O}$	1.5
$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.630
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.763
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	1.96
$\text{FeO}_4^{2-}/\text{Fe}^{3+}$	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2.20
$\text{BaO}_2/\text{Ba}$	$\text{BaO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	2.365
$\text{XeF}_2/\text{Xe}(\text{g})$	$\text{XeF}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Xe}(\text{g}) + 2\text{HF}$	2.64
$\text{F}_2(\text{g})/\text{F}^-$	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.87
$\text{F}_2(\text{g})/\text{HF}(\text{aq})$	$\text{F}_2(\text{g}) + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{aq})$	3.053
$\text{XeF}/\text{Xe}(\text{g})$	$\text{XeF} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Xe}(\text{g}) + \text{F}^-$	3.4

## B. 在碱性溶液中

电对	电极反应	$\varphi_B^\ominus/V$
$\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Ca}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca} + 2\text{OH}^-$	(-3.02)
$\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Mg}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg} + 2\text{OH}^-$	-2.687
$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-/\text{Al}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al} + 4\text{OH}^-$	-2.310
$\text{SiO}_3^{2-}/\text{Si}$	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si} + 6\text{OH}^-$	(-1.697)
$\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}$	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	(-1.489)
$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}/\text{Zn}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	-1.285
$\text{HSnO}_2^-/\text{Sn}$	$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	-0.91
$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.828
$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-/[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^- + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	-0.73
$\text{Ni}(\text{OH})_2/\text{Ni}$	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	-0.72
$\text{AsO}_2^-/\text{As}$	$\text{AsO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{As} + 4\text{OH}^-$	-0.68
$\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_2^-$	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.67
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}$	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0.59

续表

电对	电极反应	$\varphi_B^\ominus/V$
$\text{SO}_3^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0.576
$\text{NO}_2^-/\text{NO}$	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO} + 2\text{OH}^-$	(-0.46)
$\text{S}/\text{S}^{2-}$	$\text{S} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.407
$\text{CrO}_4^{2-}/[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cr}(\text{OH})_4]^- + 4\text{OH}^-$	-0.13
$\text{O}_2/\text{HO}_2^-$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0.076
$\text{Co}(\text{OH})_3/\text{Co}(\text{OH})_2$	$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	0.17
$\text{O}_2/\text{OH}^-$	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{ClO}^-/\text{Cl}_2$	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0.421
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.56
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.62
$\text{HO}_2^-/\text{OH}^-$	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{OH}^-$	0.867
$\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0.890
$\text{O}_3/\text{OH}^-$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1.246

注:附录5~7表中数据摘自 J. A. Dean "Lange's Handbook of Chemistry" 15th ed. 1999。括号中数据摘自 David R. Lide "CRC Handbook of Chemistry and Physics" 78th ed. 1997~1998。

# 习题参考答案

## 第一章

1. (1)  $18.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $14.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2.  $163.0 \text{ mL}$
3.  $2.33 \text{ kPa}$
4. (1) 乙溶液的蒸气压高; (2) 两份溶液的浓度会发生变化, 因为两份溶液的蒸气压不相等, 乙溶液浓度将变大, 甲溶液浓度将变小, 直到两份溶液浓度相等为止; (3)  $3.21 \text{ g}$
5.  $127.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
6.  $60.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
7. 8 个
8.  $3.06 \times 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
9. (4) > (2) > (3) > (1)
10. (1)  $339.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $298.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$
11.  $280.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $722.0 \text{ kPa}$
12. (1)  $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

## 第二章

1. (1)  $30 \text{ J}$ ; (2)  $-90 \text{ J}$
2. (1)  $38.3 \text{ L}$ ; (2)  $320 \text{ K}$ ; (3)  $502 \text{ J}$ ; (4)  $-758 \text{ J}$ ; (5)  $-1260 \text{ J}$
3.  $\text{NH}_3(\text{g}) + 5/4 \text{O}_2 \xrightarrow[\text{标准态}]{298 \text{ K}} \text{NO}(\text{g}) + 3/2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ,  $\Delta_r H_m^\ominus = 226.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4.  $-1266.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5.  $-193 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
6. (1)  $-393.51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $86.23 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-8.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-315.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  
(2)  $-315.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
7. 葡萄糖和硬脂酸的摩尔质量分别是  $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $284 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 则  $1 \text{ g}$  葡萄糖和  $1 \text{ g}$  硬脂酸完全氧化时分别放出  $15.7 \text{ kJ}$  和  $40.1 \text{ kJ}$  的热量, 即后者的发热量是前者的 2.6 倍。故脂肪酸是更有效的体内能量储备形式。
8.  $\Delta_r H_m^\ominus = -373.24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r S_m^\ominus = -98.89 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  
 $\Delta_r G_m^\ominus = -343.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ , 反应正向进行。从热力学角度看, 可以利用该反应净化汽车尾气中的  $\text{NO}$  和  $\text{CO}$ 。

11. (1)  $141.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 非自发; (2)  $>0$ ; (3)  $T \geq 1052 \text{ K}$
12.  $-59.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-4.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{HgO}$  在低温稳定
13.  $463 \text{ K}$
14. (1)  $T \geq 372 \text{ K}$ ; (2) 低温、避光保存
15. (1)  $-6.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 能自动进行; (2)  $314 \text{ K}$
16.  $62.777 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 逆向自发
17.  $T > 5658 \text{ K}$ , 无实际意义
18. (1)  $\Delta_r G_m^\ominus = 519.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T > 2842 \text{ K}$ ;  
(2)  $\Delta_r G_m^\ominus = 125.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T > 904 \text{ K}$ ;  
(3)  $\Delta_r G_m^\ominus = 62.42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T > 832 \text{ K}$
19. (1)  $1739 \text{ kJ}$ ; (2)  $0.79 \text{ mol}$

### 第三章

1. 8 倍
2. (1)  $2.7 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (2)  $6.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
5. 0.882
6.  $89.1 \text{ kPa}$ ,  $297.8 \text{ kPa}$ ,  $6.25 \times 10^{-3}$
7. 1.62,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
8.  $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
9. 9:1
10.  $0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 19.05
11. (1) 61.5%; (2) 86.5%
12. 0.43 mol
13. (1)  $2.92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; (2) 19.6%
14. 0.37 mol
15. (1) 0.62, 71%; (2) 68%; (3) 68%
16.  $1.73 \times 10^{-3} \text{ Pa}$
17. 5.36,  $-9.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
18.  $8.3 \times 10^{40}$ ,  $1.0 \times 10^{34}$
19.  $1.4 \times 10^{10}$
20. (1)  $2.4 \times 10^{-14}$ ; (2)  $5.37 \times 10^2 \text{ Pa}$
21.  $-3.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-4.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

### 第四章

1.  $0.186 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. (1)  $\text{NaAc}$ ; (2) 5.70; (2) 13.95
3. 2.74
4. (1) 9.26; (2) 5.28; (3) 1.70

5.  $3.91, 4.70 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
6.  $1.05 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 1.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 1.43 \times 10^{-17} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
7. (1)4.74; (2)9.26; (3)6.79
8. 15.6 g
9. 14.1 g
10.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :386.4 mL,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ :613.6 mL
11. 9.26, 9.5 mL
12. 47.6 mL
13. 甲:7.40, 正常; 乙:7.31, 酸中毒; 丙:7.70, 碱中毒
14. (1) $\text{H}_3\text{PO}_4$ - $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  缓冲溶液, 缓冲范围:1.15~3.15,  $\beta_{\text{极大}}=0.0288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
(2) $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ - $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  缓冲溶液, 缓冲范围:6.20~8.20,  $\beta_{\text{极大}}=0.0288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
(3) $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ - $\text{Na}_3\text{PO}_4$  缓冲溶液, 缓冲范围:11.32~13.32,  $\beta_{\text{极大}}=0.0288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
15. (1) $\text{NH}_3$ - $\text{NH}_4\text{Cl}$  缓冲系; (2)1.65 g, 338.4 mL; (3) $0.06 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
16.  $1.35 \times 10^{-5}$
17. (1)11.10, 1.27%; (2)5.12,  $(7.5 \times 10^{-3})\%$

## 第五章

1. (1) $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2) $5.2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (3) $3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
2. (1)有  $\text{BaSO}_4$  沉淀生成; (2)无沉淀生成
3. (1) $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2) $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
4.  $\text{PbCrO}_4$  先沉淀,  $2.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 不能用  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  将两者完全分离
5.  $1.15 \times 10^{17}, 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
6. 不会
7. 1.58~6.49
8. 0.74 mol,  $2.48 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
9.  $3.1 \times 10^{-7}$
10.  $\text{MnS}$
11. (1) $2.77 \times 10^{-19}$ , 逆向进行; (2) $7.95 \times 10^{16}$ , 正向进行; (3) $2.31 \times 10^{11}$ , 正向进行
12. 有
13. 6.8 g

## 第六章

1. (1) $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3(\text{稀}) = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(3) $8\text{HI} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) = 4\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$   
(5) $\text{KClO}_3 + 6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KCl} + 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$   
(6) $3\text{Cu}_2\text{S} + 22\text{HNO}_3 = 6\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 10\text{NO} + 8\text{H}_2\text{O}$   
(8) $3\text{As}_2\text{S}_3 + 28\text{HNO}_3 + 4\text{H}_2\text{O} = 6\text{H}_3\text{AsO}_4 + 9\text{H}_2\text{SO}_4 + 28\text{NO}$

- (10)  $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$
2. (2)  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- (3)  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (6)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (7)  $2\text{Cr}(\text{OH})_4^- + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$
- (11)  $2\text{MnO}_4^- + 3\text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{MnO}_2 + 3\text{SO}_4^{2-} + 2\text{OH}^-$
4. (1)向右;(2)向左;(3)向右;(4)向右;(5)向右;(6)向左
5. (1)、(3)、(4)、(6)不能共存,(2)、(5)能
6. (1)向右;(2)  $(-)\text{Pt} | \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} || \text{MnO}_4^-, \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+ | \text{Pt}(+)$  (注:各离子浓度均为  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $E^\ominus = 0.74 \text{ V}$ ; (3)  $0.834 \text{ V}$
7. (1)  $0.506 \text{ V}$ ; (2)  $0.788 \text{ V}$ ; (3)  $0.199 \text{ V}$
8. (1)  $5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
9. (1)  $5.0 \times 10^{-13}$ ; (2)  $0.090 \text{ V}$
10. (1)  $0.33 \text{ V}$ ; (2)  $-0.70 \text{ V}$ ; (3)  $-0.0592 \text{ V}$ ; (4)  $-0.41 \text{ V}$ ; (5)  $-0.17 \text{ V}$
11. (1)  $5.7 \times 10^{56}$ ; (2)  $4.7 \times 10^{-5}$ ; (3)  $6.7$ ; (4)  $1.4 \times 10^5$
12.  $2.4 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
13.  $3.1 \times 10^{-4}$ ,  $-0.0346 \text{ V}$ ,  $20.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
14. (1)  $8.3 \times 10^{-7}$ ; (2)  $5.5 \times 10^5$
15.  $5.0 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
16. (1)  $1.65 \text{ V}$ ,  $1.53 \text{ V}$ ; (2)  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{MnO}_4^{2-}$ ;  
(3)  $\text{Mn}^{2+}$ , 因为  $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) \gg \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn})$

## 第七章

2. (1)、(6)合理,(2)、(3)、(4)、(5)不合理
3. (1)  $\geq 3$ ; (2) 1; (3)  $+\frac{1}{2}$  或  $-\frac{1}{2}$ ; (4) 0
4. (1) 2 s; (2) 3 d; (3) 4 p; (4) 4 f
6. (1)  $>$  (4)  $>$  (5)  $>$  (2)  $=$  (3)  $>$  (6)
8. (6)基态,(1)、(2)、(4)激发态,(3)、(5)错误
9. (1)  $[\text{Rn}]5f^{14}6d^{10}7s^27p^2$ , 七周期、ⅣA, 与铅相似; (2) 118 号
12. (1) A:  $[\text{Ar}]3d^24s^2$ , B:  $[\text{Ar}]4s^24p^4$ ; (2) 略
13. (1) Co,  $3d^74s^2$ ; (2) Rb,  $5s^1$ ; (3) As,  $4s^24p^3$
14. (1) 三种, 19, 24, 29; (2) 略
15. (1) ⅦB; (2) +7, 金属; (3) 3 个
16. 6 个
17. (1)  $3d^64s^2$ ; (2) 四周期、d 区、Ⅷ族, Fe
18. A(Na)、B(Mg)、C(Al)、D(Br)、E(I)、G(F)、M(Mn)
19. A(Cs)、B(Sr)、C(Se)、D(Cl)

- (1)  $A < B < C < D$ ; (2)  $A < B < C < D$ ; (3)  $A < B < C < D$ ; (4)  $A < B < C < D$   
 20. 原子半径较大者: 19、55、37、32; 第一电离能和电负性较大者: 29、37、38、15

## 第八章

1.  $\text{Fe}^{2+}$  (9~17),  $\text{Ti}^{4+}$  (8),  $\text{Sn}^{4+}$  (18),  $\text{Bi}^{3+}$  (18+2),  $\text{S}^{2-}$  (8), 其他略
2. (1) 极性最小  $\text{CCl}_4$ , 极性最大  $\text{LiCl}$ ; (2) 极性最小  $\text{SiI}_4$ , 极性最大  $\text{SiF}_4$
3. 要点:  $\text{PCl}_3$  中 P 采取的是不等性  $\text{sp}^3$  杂化,  $\text{SiCl}_4$  中 Si 采取的是等性  $\text{sp}^3$  杂化
4. 稳定性顺序为:  $\text{O}_2^+ > \text{O}_2 > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$
6. (1)  $\mu(\text{SO}_2) > \mu(\text{CO}_2) = 0$ ; (2) 均等于零; (3)  $\mu(\text{NH}_3) > \mu(\text{PH}_3)$ ;  
 (4)  $\mu(\text{NH}_3) > \mu(\text{BF}_3) = 0$ ; (5)  $\mu(\text{H}_2\text{O}) > \mu(\text{H}_2\text{S})$
7. (1) 色散力; (2) 色散力和诱导力; (3) 色散力;  
 (4) 取向力、诱导力和色散力; (5) 分子间三种力和氢键
8. (1) 分子间氢键; (2) 分子间氢键; (3) 不存在; (4) 分子内氢键; (5) 分子间氢键

## 第九章

6.  $6245 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
7.  $-327.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

## 第十章

1. (2)  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{ONO}^-$ ,  $\text{NH}_3$ , O, N, 6; (5)  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , S, 2; 其他略
2. (5) 氯化二氯·三氨·水合钴(III), +1, III; (7) 二氯·(乙二胺)合铂(II), 0, II; 其他略
4.  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$  配离子具有反磁性,  $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$  配离子具有反磁性
5. (1)  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  中心原子的杂化类型为  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化, 空间构型为正八面体, 内轨配合物;  
 (2)  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$  中心原子的杂化类型为  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化, 空间构型为正八面体, 外轨配合物;  
 (3)  $[\text{Co}(\text{en})_3]^{2+}$  中心原子的杂化类型为  $\text{sp}^3\text{d}^2$  杂化, 空间构型为正八面体, 外轨配合物;  
 (4)  $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]^+$  中心原子的杂化类型为  $\text{d}^2\text{sp}^3$  杂化, 空间构型为正八面体, 内轨配合物。
6.  $-49.75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $-588.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
7. (1)  $K^\ominus = 3.3 \times 10^2$ , 反应正向进行;  
 (2)  $K^\ominus = 1.4 \times 10^{-4}$ , 反应逆向进行;  
 (3)  $K^\ominus = 2.6 \times 10^{21}$ , 反应正向进行。
8.  $8.5 \times 10^{-16} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  $J < K_{\text{sp}}^\ominus$ , 无  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀生成

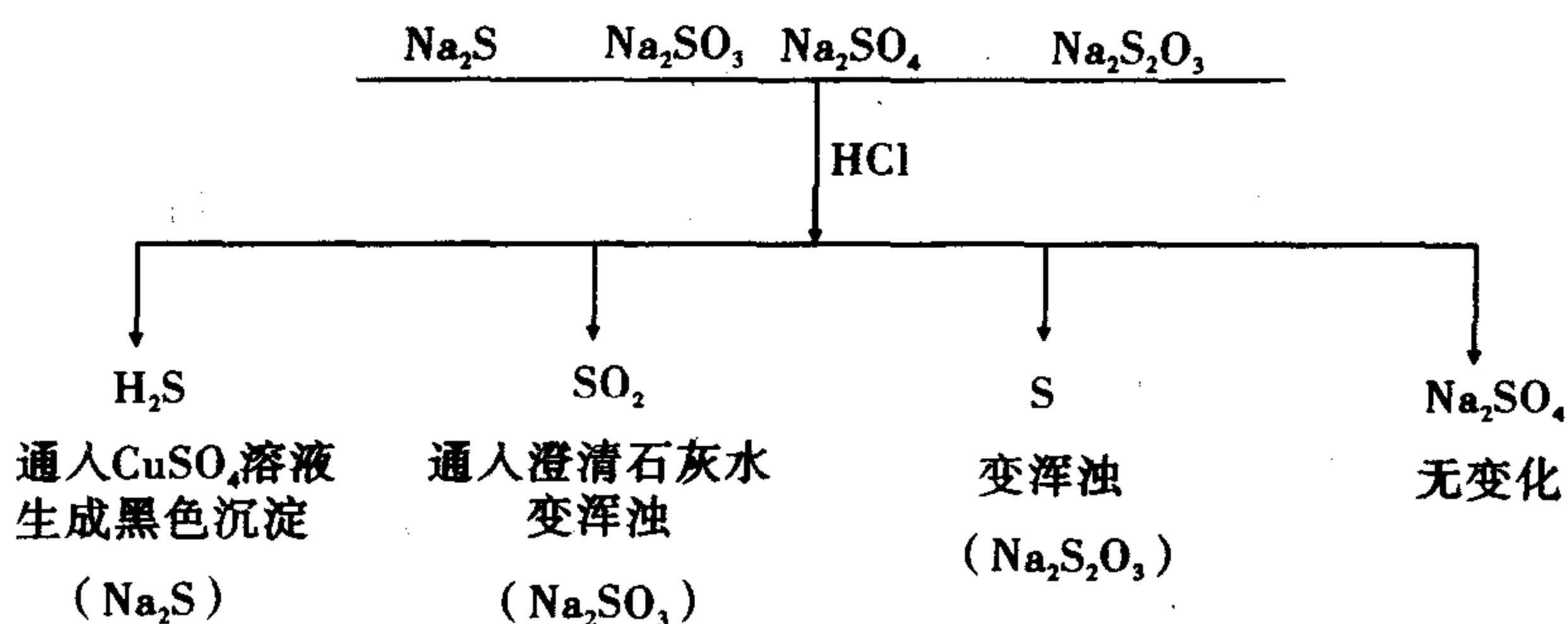
9. (1)  $5.4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $2.9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;  
 (2) 无 AgCl 沉淀生成,  $0.46 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 10. 无 AgI 沉淀生成,  $3.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 11.  $-1.04 \text{ V}$   
 12.  $0.3556 \text{ V}$   
 13. (1)  $0.58 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (2)  $0.3803 \text{ V}$   
 14.  $1.69 \times 10^{13}$ ,  $0.2332 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 15. (1) 可以发生歧化反应; (2) 不能发生歧化反应

## 第十一章

2. KCl 和  $\text{MgSO}_4$   
 7.  $\text{KHCO}_3$

## 第十二章

1. 14.6  
 2. (1) 能自发进行; (2)  $1.995 \times 10^{22}$   
 3.  $5.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   
 4.  $\text{HBrO}$ , 因  $E_{\text{BrO}_3^-/\text{BrO}^-} < E_{\text{BrO}^-/\text{Br}^-}$ ; 6.08  
 5. (1)  $1.08 \text{ V}$ ,  $1.14 \text{ V}$ ;  
 (2)  $\text{HIO}$ ,  $5\text{HIO} \rightleftharpoons \text{HIO}_3 + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $8.83 \times 10^{20}$   
 6. A:  $\text{NaI}$ , B:  $\text{NaClO}$   
 7. (1) A:  $\text{NaI}$ , B:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (浓), C:  $\text{I}_2$ , D:  $\text{NaI}_3$ , E:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , F:  $\text{Cl}_2$ ; (2) 略  
 8. (1) 不能; (2) 能; (3) 不能; (4) 不能  
 9.



10. (1)  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$   
 (2)  $2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{O}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$   
 (3)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{S} \downarrow + \text{SO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$   
 (4)  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{K}_2\text{SO}_4$   
 (6)  $2\text{Mn}^{2+} + 5\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{Ag}^+} 2\text{MnO}_4^- + 10\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$

11. A:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , B:  $\text{SO}_2$ , C: S, D:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , E:  $\text{BaSO}_4$

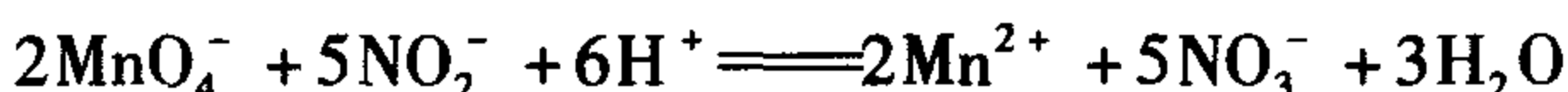
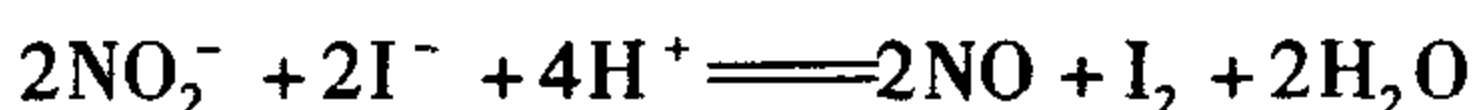
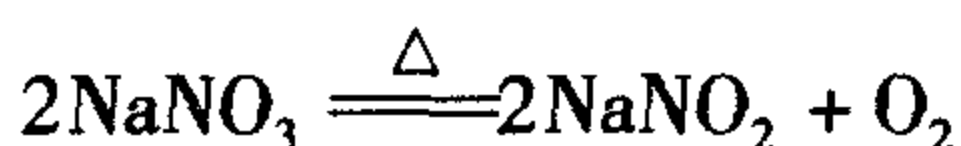
14. (1) 硝酸银溶液; (2) 硝酸银溶液; (3) 硝酸银溶液

16.  $\text{Ca}_2\text{N}_3$ ,  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4$ ,  $\text{NaH}_4\text{P}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{NaPO}_3)_x$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_3$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$

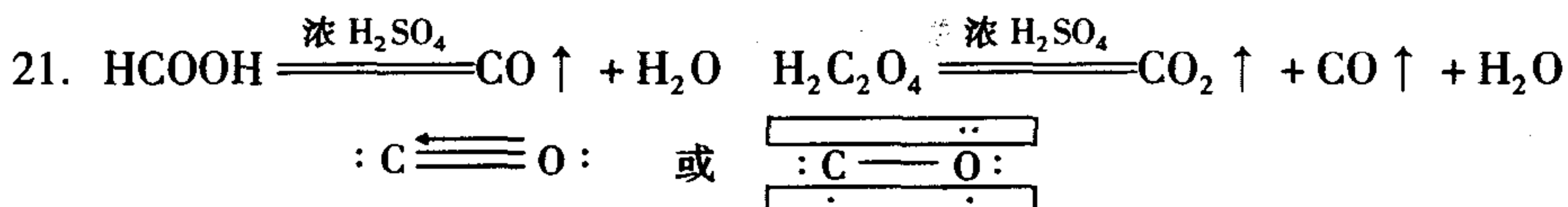
17. 提示: (1) 水、煤、空气  $\rightarrow$  合成氨  $\rightarrow$  氨氧化法制硝酸  $\rightarrow$  硝酸和氨反应制得硝酸铵;  
(2) 磷氧化  $\rightarrow$  五氧化二磷  $\rightarrow$  水解得到磷酸。

18. 提示: (1) 在酸性或碱性介质中的电极电势不同; (2) 利用电极电势可求得反应的平衡常数。

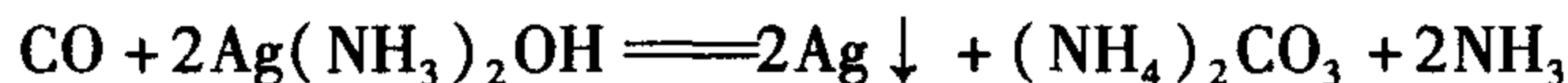
19. A:  $\text{NaNO}_3$ , B:  $\text{O}_2$ , C:  $\text{NaNO}_2$



20.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NaHCO}_3$

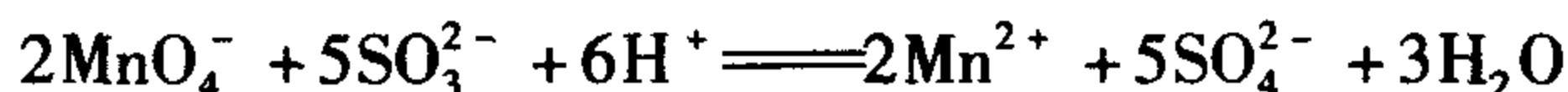


22. (1) 使其通过银氨溶液, 一氧化碳被吸收掉



(2) 使其通过碱溶液, 二氧化碳被吸收掉

(3) 使其通过高锰酸钾溶液, 二氧化硫被氧化掉



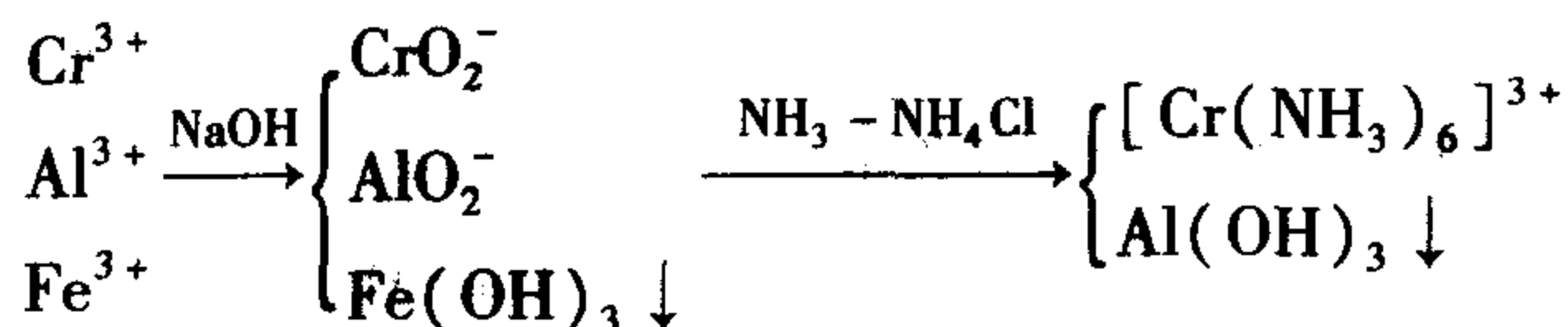
26. (1) 28; (2)  $\text{B}_2\text{H}_6$ ; (3) 三中心二电子桥氢键; (4) 略

27. 提示: (1) 明矾溶液中通入  $\text{CO}_2$ ; (2) 制得的氢氧化铝与硫酸反应; (3) 制得的氢氧化铝与过量氢氧化钾反应。

### 第十三章

2. 在酸性、中性、强碱性介质中,  $\text{MnO}_4^-$  本身分别被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{MnO}_4^{2-}$ 。

3.



6. 溶液中含有  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Hg}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ; 沉淀中含有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Hg}$

9. 提示: 分别用  $\text{NaOH}$ (浓)、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCN}$ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{KI}$  作配合剂, 溶解这些沉淀。

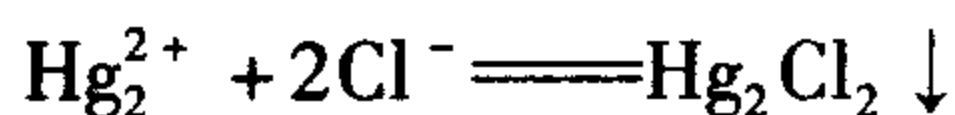
10.  $\text{Fe}^{3+}$  的鉴定:  $\text{Fe}^{3+} + x\text{SCN}^- = [\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$  (血红色)

$\text{Fe}^{2+}$  的鉴定:  $\text{Fe}^{2+} + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{K}^+ = \text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \downarrow$  (蓝色)

$\text{Hg}^{2+}$  的鉴定: 向试液中加入稀盐酸和过量的  $\text{SnCl}_2$  溶液, 先生成白色沉淀, 而后转

变为灰黑色沉淀,表示有  $\text{Hg}^{2+}$  存在。

$\text{Hg}_2^{2+}$  的鉴定:向试液中加入  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HCl}$  溶液并加热,生成白色沉淀,再加入  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氨水,沉淀转化为黑色,表示有  $\text{Hg}_2^{2+}$  的存在。



11. 可以在铂制的容器中反应的有:(1)  $\text{HF}$ ; (5)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; (6)  $\text{NaHSO}_4$
12.  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
13. A:  $\text{CuO}$ , B:  $\text{CuCl}_2$ , C:  $\text{H}[\text{CuCl}_2]$ , D:  $\text{CuCl}$ , E:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ , F:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  
G:  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^{2-}$ , H:  $\text{Cu}$ , I:  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , J:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$
14.  $\text{MnO}_2$
15. A:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , B:  $\text{Cl}_2$ , C:  $\text{CrCl}_3$ , D:  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , E:  $\text{K}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ ,  
F:  $\text{K}_2\text{CrO}_4$
16. 含有  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MnO}_4^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  (还有  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )。
18. (1)用丁二酮肟的氨溶液鉴别;(2)用  $\text{NaOH}$  溶液鉴别;(3)用氨水鉴别
19. (1)加入氨水,有白色沉淀生成者为  $\text{HgCl}_2$ ,转化为灰黑色沉淀者为  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ;  
(2)与硝酸反应,溶于硝酸者为  $\text{CuS}$ ,不与硝酸反应者为  $\text{HgS}$ ;  
(3)加入过量氨水,有白色沉淀生成者为  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,没有沉淀生成者为  $\text{ZnSO}_4$ ;  
(4)加入过量氨水,转化为灰黑色沉淀者为  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,溶于氨水者为  $\text{AgCl}$ 。
20. A:  $\text{ZnSO}_3$ , B:  $\text{ZnO}$ , C:  $\text{SO}_2$ , D:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , E:  $\text{BaSO}_4$ , F:  $\text{ZnCl}_2$ , G:  $\text{ZnS}$
22. A:  $\text{CuCl}_2$ , B:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , C:  $\text{CuS}$ , D:  $\text{AgCl}$

## 参考文献

- [1] 许善锦. 无机化学. 4 版. 北京: 人民卫生出版社, 2003.
- [2] 武汉大学, 吉林大学. 无机化学. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 1994.
- [3] 覃特营. 无机化学. 北京: 中国医药科技出版社, 2000.
- [4] 孙淑声. 无机化学. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [5] 北京师范大学. 无机化学. 北京: 人民卫生出版社, 1981.
- [6] 邵懋昭. 生物无机化学. 北京: 农业出版社, 1988.
- [7] 天津大学无机化学教研室. 无机化学. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2002.
- [8] 李惠芝. 无机化学. 北京: 中国医药科技出版社, 2002.
- [9] 傅献彩. 大学化学. 北京: 高等教育出版社, 1999.
- [10] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [11] 严宣申. 普通无机化学. 2 版. 北京: 北京大学出版社, 1999.
- [12] 申泮文. 无机化学. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- [13] 北京师范大学, 等. 无机化学. 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [14] 徐春祥, 曹凤歧. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [15] 朱亚先. 元素无机化学. 北京: 科学出版社, 2004.
- [16] 华彤文. 普通化学原理. 北京: 北京大学出版社, 2000.
- [17] 陈吉书. 无机化学. 南京: 南京大学出版社, 2002.
- [18] 华南理工大学无机化学教研室. 无机化学. 北京: 化学工业出版社, 2001.
- [19] 宋天佑, 程鹏, 王杏乔. 无机化学: 上册. 北京: 高等教育出版社, 2004.