

无机及分析化学

浙江大学 编

高等教育出版社

内容提要

本教材是在大学化学基础课教学实践的基础上编写的适用于非化学类专业无机及分析化学课程教材。

本教材突破了无机化学、分析化学理论分段编写的体系,将无机化学中的化学平衡原理和定量分析有机地结合,以减少重复或脱节。在编写框架上,本书首先从宏观上介绍分散体系的基本性质和化学反应的基本原理,进而从微观上介绍物质结构的基本知识。然后简述定量化学的基础知识,论述溶液中各种类型的化学平衡以及在滴定分析中的应用,并对常用的仪器分析方法做了简介。

本书可作为非化学类专业无机及分析化学课程教材,也可供有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/浙江大学编 .—北京:高等教育出版社,2003.6
ISBN 7 - 04 - 011901 - 3

.无浙 无机化学 - 高等学校 - 教材
分析化学 - 高等学校 - 教材 .06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2003)第 018610 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010 - 64054588
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800 - 810 - 0598
邮政编码	100011	网 址	http:// www hep .edu .cn
传 真	010 - 82028899		http:// www hep .com .cn
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷			
开 本	787 × 960 1/ 16	版 次	年 月第 版
印 张	32.25	印 次	年 月第 次印刷
字 数	610 000		
插 页	1	定 价	34.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

策划编辑	刘啸天
责任编辑	刘啸天
封面设计	于 涛
责任绘图	黄建英
版式设计	陆瑞红
责任校对	白淑琴
责任印制	

前言

在我国非化学专业化学基础课教学内容和课程体系的改革中,把无机化学和分析化学两门课程合并成无机及分析化学一门课程是一种有益的尝试。通过知识和理论体系的重组,达到了删繁就简、避免重复、减少学时的目的。经过近 20 年的改革实践,这一课程已逐步得到了认可,且适用于理、工、农、医等专业的各类无机及分析化学课程的教材先后问世。

近年来,我国高等教育的结构发生了巨大的变革。一些大学通过合并使专业、学科更为齐全,成为真正意义上的综合性大学;许多单科性学院也发展成了多科性的大学。同时,高等教育应该是宽口径的专业基础教育的新型高教理念已逐步深入人心。在这种形势下,一些基础课若仍按理、工、农、医分门别类采用不同的教材进行教学,既不利于巩固高等教育结构改革的成果,也不利于对学生的培养。因此适时地编写一些适用于不同专业的通用公共基础课教材,是 21 世纪初我国高等教育教学改革的一个重要内容。

在新浙江大学化学基础课的教学实践中,我们认识到编写非化学类理、工、农、医等相关专业本科生通用的无机及分析化学教材,符合当前综合性大学和多科性院校的化学基础课教学的需要。在化学系领导的指导和支持下,抽调了具有多年教学经验的教师成立了编写小组。编写者中有些曾主编或参编过工、农、医科的《无机及分析化学》教材。为了使教材具有更广泛的适用性,特邀请浙江工业大学的倪哲明老师参加本书的编写工作。经过多次的研讨,我们认为理、工、农、医有关专业对化学的要求是基本相同的,对人才的素质和能力的培养要求是一致的,通用教材的编写应以培养创新型人才为目标,贯彻本科教学素质、知识、能力并重和少而精

的原则。本教材的编写指导思想得到了高等教育出版社的认可和支 持。

本教材的主要目的是使非化学类专业的学生在学习无机及分析化学课程后,能掌握最基本的化学原理和定量化学分析的方法,并能用这些原理和方法来观察、思考和处理实际问题,为今后的专业学习、科学研究和生产实践打下基础。因此,本教材首先从宏观上介绍分散体系(稀溶液,胶体)的基本性质和化学反应的基本原理(能量变化,反应速率,反应方向,反应的平衡移动),进而从微观上介绍物质结构(原子,分子,晶体)的基本知识。然后简述定量化学分析的基础知识,论述溶液中各种类型的化学平衡以及在滴定分析中的应用,并对最常用的几种仪器分析法作了简介。最后介绍重要的元素和复杂物质的分离和富集。本教材突破原有无机及分析化学教材中无机化学、分析化学理论分段编排的体系,将无机化学中的化学平衡原理和定量(滴定)分析有机地结合,减少不必要的重复或脱节。各类滴定分析不单独设章后,特设定量分析基础一章,以加强分析化学中量的概念。同时增加了仪器分析的内容,以适应当前分析化学的发展趋势。另外,为了突出基础知识和基本理论的内在联系,本教材将原子结构和分子结构合并成物质结构一章;化学热力学、化学动力学和化学平衡合并成化学反应基本原理一章。合并相关章节后,突出了主题,减少了篇幅,能适应一个学期内完成本课程的学时需求。各专业对化学的要求侧重面会有所不同,教师可以根据实际情况对教材进行适当的取舍,部分内容可安排学生自学。

我们认为作为公共基础课教材,应该具有科学性、完整性和系统性,同时应拓宽教材覆盖的知识面。在教材的编排形式上应力求有所创新,强调概念准确,重在对知识的掌握,精简繁琐的数学推导,理论阐述简明扼要。同时注意教材的易读性,以便于学生自学。在例题和习题的选编上兼顾到理、工、农、医各专业的需要,内容尽量结合实际,增加学生的学习兴趣。在每章后都编有“化学视窗”,介绍一些诸如“离子溶液”、“绿色化学”等能反映化学科学的新进展以及和相关学科联系的内容,目的在于拓宽学生的视野,提高学习兴趣,并为课外阅读提供窗口。书中每章前有学习要求,章后有数量较多的思考题和习题,以加深读者对基本概念、原理的理解和灵活应用。部分习题附有答案。

为适应高等教育与国际接轨发展趋势,本教材中的绝大部分专业术语以中英文两种文字给出。部分“化学视窗”和习题也用英文编写。希望这种编写方式能为本课程的“双语教学”提供方便。

本教材贯彻中华人民共和国国家法定计量单位,采用国家标准(GB 3102.8—93)所规定的符号和单位。

参加本书编写工作的有贾之慎(绪论、第一章、第五章、第八章),张仕勇(第二章、第七章),何巧红(第三章、第十二章),倪哲明(第四章、第六章),宣贵达(第九章、第十一章),陈恒武(第十章)。全书由贾之慎主编,张仕勇收集整理了附录

的数据。

本书承张孙玮审阅,提出了宝贵的修改意见,在此深表谢意。

限于编者水平,书中定会有诸多不尽人意甚至错误之处,敬希读者和专家不吝指正。

编 者

2002 年 6 月于杭州

目 录

绪论	1
第一章 溶液和胶体	5
1.1 分散系	5
1.2 溶液浓度的表示方法	7
1.2.1 物质的量浓度	7
1.2.2 质量摩尔浓度	7
1.2.3 摩尔分数	8
1.2.4 质量分数	8
1.2.5 几种溶液浓度之间的关系	8
1.3 稀溶液的通性	9
1.3.1 溶液蒸气压的下降	10
1.3.2 溶液沸点升高和凝固点下降	10
1.3.3 溶液的渗透压	13
1.4 胶体溶液	15
1.4.1 分散度和表面吸附	16
1.4.2 胶团结构	17
1.4.3 胶体溶液的性质	18
1.4.4 溶胶的稳定性和聚沉	19
1.5 高分子溶液和乳浊液	21
1.5.1 高分子溶液	21
1.5.2 表面活性剂	23
1.5.3 乳浊液	23
思考题	25
习题	25
化学视窗——离子液体	27
第二章 化学反应的一般原理	29

2.1 基本概念 30

2.1.1 化学反应进度 30

2.1.2 系统和环境 32

2.1.3 状态和状态函数 33

2.1.4 过程与途径 33

2.1.5 热和功 34

2.1.6 热力学能与热力学第一定律 34

2.2 热化学 35

2.2.1 化学反应热效应 36

2.2.2 盖斯定律 37

2.2.3 反应焓变的计算 38

2.3 化学反应的方向与限度 43

2.3.1 化学反应的自发性 43

2.3.2 熵 44

2.3.3 化学反应方向的判据 46

2.3.4 标准摩尔生成吉布斯函数与标准摩尔反应吉布斯函数变 47

2.4 化学平衡 49

2.4.1 可逆反应与化学平衡 49

2.4.2 平衡常数 50

2.4.3 平衡常数与标准摩尔吉布斯函数变 55

2.4.4 影响化学平衡的因素——平衡移动原理 57

2.5 化学反应速率 60

2.5.1 化学反应速率的概念 60

2.5.2 反应历程与基元反应 61

2.5.3 反应速率理论 65

2.5.4 影响化学反应速率的因素 67

2.6 化学反应一般原理的应用 71

思考题 72

习题 73

化学视窗——绿色化学 78

第三章 定量分析基础 81

3.1 分析化学的任务和作用 81

3.2 定量分析方法的分类 82

3.2.1 化学分析方法 82

3.2.2 仪器分析方法 82

3.3 定量分析的一般过程 83

3.3.1 定量分析的一般过程 83

3.3.2 分析结果的表示方法 84

3.4 定量分析中的误差 85

3.4.1 准确度和精密度 85

3.4.2 定量分析误差产生的原因 87

3.4.3 误差的减免 88

3.5 分析结果的数据处理 89

3.5.1 平均偏差和标准偏差 89

3.5.2 平均值的置信区间 91

3.5.3 可疑数据的取舍 92

3.5.4 分析结果的数据处理与报告 93

3.6 有效数字及运算规则 94

3.6.1 有效数字 94

3.6.2 有效数字的运算规则 95

3.7 滴定分析法概述 96

3.7.1 滴定分析法的分类 97

3.7.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式 97

3.7.3 基准物质和标准溶液 98

3.7.4 滴定分析中的计算..... 100

思考题 101

习题 102

化学视窗——微流控分析芯片 105

第四章 酸碱平衡与酸碱滴定 107

4.1 电解质的电离 107

4.1.1 强电解质与弱电解质..... 108

4.1.2 活度与活度系数..... 108

4.2 酸碱质子理论 109

4.2.1 酸碱质子理论..... 110

4.2.2 酸碱的相对强弱..... 112

4.3 酸碱平衡 116

4.3.1 溶液的 pH 与指示剂 116

4.3.2 酸碱溶液 pH 的计算 120

4.3.3 酸碱平衡的移动..... 125

4.4 缓冲溶液 128

4.4.1 缓冲作用原理..... 128

4.4.2 缓冲溶液 pH 的计算 129

4.4.3	缓冲容量.....	130
4.4.4	重要缓冲溶液.....	131
4.5	弱酸(碱)溶液中各型体的分布	132
4.5.1	一元弱酸(碱)溶液.....	132
4.5.2	多元弱酸溶液中各种型体的分布	133
4.6	酸碱滴定法	135
4.6.1	酸碱滴定曲线.....	135
4.6.2	酸碱标准溶液的配制与标定	142
4.6.3	酸碱滴定应用示例.....	144
	思考题	146
	习题	146
	化学视窗——“飞秒”化学	150
第五章	沉淀溶解平衡及在分析化学中的应用	152
5.1	沉淀溶解平衡	153
5.1.1	溶度积常数.....	153
5.1.2	溶度积与溶解度的相互换算	154
5.2	溶度积原理的应用	155
5.2.1	溶度积原理.....	155
5.2.2	同离子效应和盐效应.....	156
5.2.3	沉淀的溶解.....	157
5.2.4	分步沉淀和沉淀的转化.....	160
5.3	重量分析法	162
5.3.1	重量分析法概述.....	162
5.3.2	重量分析法对沉淀的要求	162
5.3.3	沉淀的形成和沉淀的纯度	164
5.3.4	沉淀条件的选择.....	166
5.3.5	重量分析结果的计算.....	168
5.4	沉淀滴定法	169
5.4.1	莫尔法.....	169
5.4.2	佛尔哈德法.....	170
5.4.3	法扬司法.....	172
	思考题	173
	习题	173
	化学视窗——一氧化氮的生物化学作用	176
第六章	氧化还原平衡与氧化还原滴定法	179

6.1 氧化还原反应的基本概念 180

6.1.1 氧化值..... 180

6.1.2 氧化与还原..... 181

6.2 氧化还原反应方程式的配平 181

6.3 电极电势 182

6.3.1 原电池..... 182

6.3.2 电极电势..... 184

6.3.3 标准电极电势..... 186

6.3.4 原电池电动势的理论计算..... 188

6.3.5 影响电极电势的因素——能斯特方程式..... 189

6.3.6 条件电极电势..... 191

6.4 电极电势的应用 194

6.4.1 计算原电池的电动势..... 194

6.4.2 判断氧化还原反应进行的方向..... 194

6.4.3 确定氧化还原反应的平衡常数..... 197

6.4.4 计算 $K_{sp}^{\text{破}}$ 和 pH 200

6.5 元素电极电势图及其应用 201

6.5.1 元素电势图..... 201

6.5.2 元素电势图的应用..... 201

6.6 氧化还原反应的速率及其影响因素 204

6.6.1 氧化还原反应的复杂性..... 204

6.6.2 影响氧化还原反应速率的因素..... 205

6.7 氧化还原滴定法 207

6.7.1 氧化还原滴定曲线..... 207

6.7.2 氧化还原指示剂..... 209

6.7.3 氧化还原滴定前的预处理..... 211

6.8 常用氧化还原滴定方法 213

6.8.1 重铬酸钾法..... 213

6.8.2 高锰酸钾法..... 214

6.8.3 碘量法..... 217

6.8.4 氧化还原滴定结果的计算..... 221

思考题 223

习题 223

化学视窗——新型的贮氢技术..... 227

第七章 物质结构基础 228

7.1 核外电子的运动状态 229

7.1.1	原子的组成.....	229
7.1.2	微观粒子(电子)的运动特征.....	230
7.1.3	核外电子运动状态描述.....	235
7.1.4	原子轨道和电子云的图像.....	238
7.2	多电子原子结构	243
7.2.1	核外电子排布规则.....	243
7.2.2	电子层结构与元素周期律.....	247
7.2.3	原子性质的周期性.....	249
7.3	化学键理论	257
7.3.1	离子键理论.....	258
7.3.2	价键理论.....	260
7.3.3	分子轨道理论.....	263
7.3.4	共价键的类型.....	268
7.3.5	共价键参数.....	271
7.4	多原子分子的空间构型	274
7.4.1	价层电子对互斥理论.....	274
7.4.2	杂化轨道理论.....	278
7.5	共价型物质的晶体	282
7.5.1	晶体的类型.....	283
7.5.2	金属晶体.....	285
7.5.3	分子晶体.....	287
7.6	离子型晶体	294
7.6.1	离子的电子层结构.....	294
7.6.2	离子晶体.....	295
7.6.3	离子极化作用.....	298
7.7	多键型晶体	302
	思考题	302
	习题	304
	化学视窗——纳米化学	308

第八章	配位化合物与配位滴定	312
8.1	配位化合物的基本概念	313
8.1.1	配位化合物的组成.....	313
8.1.2	配位化合物的命名.....	315
8.2	配位化合物的化学键理论	315
8.2.1	配位化合物的价键理论.....	316
8.2.2	晶体场理论简介.....	318

8.3 配离子在溶液中的解离平衡 323

8.3.1 配位平衡常数 324

8.3.2 配位平衡的移动 327

8.4 螯合物 331

8.4.1 螯合物的形成 332

8.4.2 螯合效应 332

8.5 配位滴定法 333

8.5.1 配位滴定法的特点 333

8.5.2 乙二胺四乙酸在溶液中的解离平衡 334

8.5.3 乙二胺四乙酸与金属离子的配位平衡 335

8.5.4 乙二胺四乙酸配合物的条件稳定常数 336

8.6 配位滴定曲线 338

8.6.1 配位滴定曲线 338

8.6.2 配位滴定所允许的最低 pH 和酸效应曲线 341

8.7 金属指示剂 342

8.7.1 金属指示剂的变色原理 342

8.7.2 常用的金属指示剂 343

8.7.3 使用指示剂时存在的问题 344

8.8 配位滴定的应用 345

8.8.1 滴定方式 345

8.8.2 提高配位滴定选择性的方法 346

8.8.3 配位滴定的应用 348

思考题 348

习题 349

化学视窗——配位化学的应用 352

第九章 紫外 - 可见分光光度法 354

9.1 概述 355

9.1.1 光的基本性质 355

9.1.2 物质的颜色与光的关系 356

9.2 光的吸收定律——朗伯 - 比尔定律 357

9.2.1 朗伯 - 比尔定律 357

9.2.2 偏离朗伯 - 比尔定律的原因 360

9.3 紫外 - 可见分光光度计及测定方法 361

9.3.1 分光光度计 361

9.3.2 分光光度测定的方法 364

9.4 显色反应及其影响因素 366

9.4.1 显色反应及显色剂.....	366
9.4.2 影响显色反应的因素.....	367
9.5 紫外 - 可见分光光度法的误差和测量条件的选择	368
9.5.1 分光光度法的误差.....	368
9.5.2 分光光度法测量条件的选择	369
9.6 紫外 - 可见分光光度法应用实例	371
9.6.1 单组分含量测定.....	371
9.6.2 多组分含量测定.....	372
9.6.3 配合物组成的测定.....	373
9.6.4 紫外分光光度法定性分析简介	374
思考题	375
习题	375
化学视窗——分光光度法测定蛋白质含量	378

第十章 现代仪器分析法选介	379
10.1 电位分析法	380
10.1.1 概述	380
10.1.2 离子选择性电极	383
10.1.3 直接电位法	388
10.1.4 电位滴定法	392
10.2 原子吸收分光光度法	395
10.2.1 概述	395
10.2.2 基本原理	396
10.2.3 原子吸收分光光度计	397
10.2.4 定量分析方法	401
10.2.5 原子吸收法的特点和应用	403
10.3 色谱分析法	403
10.3.1 概述	403
10.3.2 色谱分析法的原理	404
10.3.3 色谱定性和定量分析	407
10.3.4 气相色谱仪及气相色谱法的特点	409
10.3.5 高效液相色谱仪及高效液相色谱法的特点	411
思考题	413
习题	413
化学视窗 MICROELECTRODES INSIDE LIVING CELLS pH MEASUREMENT OF BLOOD	415

第十一章 元素化学	417
11.1 元素概述	417
11.1.1 元素分布	417
11.1.2 元素分类	418
11.2 s 区元素	419
11.2.1 s 区元素的通性	419
11.2.2 重要元素及其化合物	420
11.3 p 区元素	423
11.3.1 p 区元素的通性	423
11.3.2 重要元素及其化合物	423
11.4 d 区元素	430
11.4.1 d 区元素的通性	430
11.4.2 重要元素及其化合物	431
11.5 ds 区元素	433
11.5.1 ds 区元素的通性	433
11.5.2 重要化合物	434
思考题	436
习题	437
化学视窗——新型陶瓷、新型合金	439
第十二章 分离与富集	442
12.1 沉淀分离法	443
12.1.1 无机沉淀剂沉淀分离法	443
12.1.2 有机沉淀剂沉淀分离法	444
12.1.3 共沉淀分离和富集	444
12.2 液 - 液萃取分离法	445
12.2.1 萃取分离的基本原理	445
12.2.2 重要的萃取体系	448
12.3 离子交换分离法	449
12.3.1 离子交换树脂的种类和性质	449
12.3.2 离子交换亲和力	451
12.3.3 离子交换分离操作过程	451
12.3.4 离子交换分离法的应用	452
12.4 薄层色谱分离法	453
12.4.1 方法原理	454
12.4.2 薄层的制备和展开	455
12.4.3 薄层色谱法的定性和定量分析	455

12.5	新的分离和富集方法简介	455
12.5.1	超临界萃取分离法	456
12.5.2	膜分离	458
	思考题	460
	习题	461
	化学视窗——绿色试样预处理技术	463
附录		465
附录	本书采用的法定计量单位	465
附录	基本物理常量和本书使用的一些常用量的符号与名称	466
附录	一些常见单质、离子及化合物的热力学函数	467
附录	一些弱电解质在水中的解离常数(25)	475
附录	一些配位化合物的稳定常数与金属离子的羟合效应系数	476
附录	溶度积常数(18 ~ 25)	481
附录	标准电极电势(298.15 K)	483
附录	条件电极电势	487
主要参考书目		490
习题参考答案		492
索引		494
元素周期表		

绪 论

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构和性能以及相互转化的学科。作为自然科学中的一门基础学科,化学是促进当代科学技术进步和人类物质文明飞速发展的基础和动力。化学是一门核心、实用、创造性的科学,化学也是一门古老而又生机勃勃的科学。

人类从懂得用火开始,就从野蛮进入了文明。燃烧是人类最早利用的化学反应,燃烧不仅改善了人类的饮食条件,而且也改善了人类的生活条件,人们利用燃烧反应制作了陶器,冶炼了青铜等金属。古代的炼丹家更是在寻求长生不老药的过程之中使用了燃烧、煅烧、蒸馏、升华等化学基本操作。造纸、染色、酿造、火药等使人类生活质量提高的生产技术的发明无一不是经历无数化学反应的结果。因此,化学从一开始就和人类的生活密切相关。当然,在古代,化学表现出的是一种经验性、零散性和实用性的技术,化学并没有成为一门科学。

17 世纪中叶以后,随着资本主义生产的迅速发展,积累了有关物质变化的知识。同时,数学、物理学、天文学等相关学科的发展促进了化学的发展。1661 年玻意尔(Boyle R)首次指出“化学的对象和任务就是寻找和认识物质的组成和性质”,他明确地把化学作为一门认识自然的科学,而不是一种以实用为目的的技艺。恩格斯对此给予了高度的评价,指出:“是玻意尔把化学确立为科学”。

18 世纪末,化学实验室开始有了较精密的天平,使化学科学从对物质变化的简单定性研究进入到精密的定量研究。随后相继发现了质量守恒定律、定组成定律、倍比定律等定律,为化学新理论的诞生打下了基础。19 世纪初,为了说明这些定律的内在联系,道尔顿(Dalton J)和阿伏加德罗(Avo-

gadro)分别创立了原子论和原子 - 分子论,从此进入了近代化学的发展时期。19 世纪下半叶,物理学的热力学理论被引入化学,从宏观角度解决了化学平衡的问题。随着工业化的进程,出现了生产酸、碱、合成氨、染料以及其他有机化合物的大工厂,化工工业的发展更促使了化学科学的深入发展。化学开始形成了无机化学、分析化学、有机化学和物理化学四大基础化学学科。

20 世纪是化学取得巨大成就的世纪,化学的研究对象从微观世界到宏观世界,从人类社会到宇宙空间不断地发展。无论在化学的理论、研究方法、实验技术以及应用等方面都发生了巨大的变化。原来的四大基础化学学科已容纳不下新的发展,从而衍生出新的学科分支,例如生物化学、分子生物学、环境化学、材料化学、药物化学、地球化学和化学生物学等。化学科学不但对物理、地质、能源、材料、医学等学科的发展产生过重大的影响,更与生物科学联手,对揭示生命的奥秘有着其他学科无法替代的重要作用。20 世纪生命化学的崛起给古老的生物学注入了新的活力,生物分子的化学结构与合成的研究就已经多次获得了诺贝尔化学奖。例如,1955 年维格诺德 (Vigneand) 因首次合成多肽激素而获得了诺贝尔化学奖。1962 年肯德鲁 (Kendrew J C) 和佩鲁茨 (Perutz M F) 因利用 X 射线衍射成功地测定了鲸肌红蛋白和马血红蛋白的空间结构而获得了诺贝尔化学奖。1980 年伯格 (Berg P)、桑格 (Sanger F) 和吉尔伯特 (Gilbert W) 因在 DNA 分裂、重组和测序方面的贡献而获得了诺贝尔化学奖。1982 年克卢格 (Klug A) 利用 X 射线衍射法测定了染色体的结构而获得了诺贝尔化学奖。1984 年梅里菲尔德 (Merrified R B) 因发明多肽固相合成技术而获得了诺贝尔化学奖。1989 年切赫 (Cech T) 和奥尔特曼 (Altman S) 因发现核酶而获得了诺贝尔化学奖。1997 年斯科 (Skou J) 因发现了维持细胞中 Na^+ 和 K^+ 浓度平衡的酶及有关机理、博耶 (Boyer P) 和沃克尔 (Walker J) 因揭示能量分子 ATP 的形成过程而共获诺贝尔化学奖。现代科学中能源、环境、材料、生物、信息技术等跨世纪学科无一例外地与化学密切相关,化学已成为促进社会及科学发展的基础学科之一。

化学向其他学科的渗透和交融的趋势在 21 世纪将更加明显。更多的化学工作者会投身到研究生命、材料的工作中去,研究生命、材料的工作者也将更多地应用化学的原理和手段来从事各自的研究。化学的发展已经、并也会进一步带动和促进其他相关学科的发展,同时其他学科的发展和技术的进步也会反过来推动化学学科的不断前进。物理科学的发展使得化学家不但能够描述慢过程,亦能用激光、分子束和脉冲等技术跟踪超快过程。这些进步将有助于化学家在更深层次揭示物质的性质及物质变化的规律。数学的非线性理论和混沌理论对化学多元复杂体系的研究产生深刻的影响。随着计算机技术的发展,化学科学与数学方法、计算机技术的结合,形成了化学计量学,实现了计算机模拟化学

过程。应用量子力学方法处理分子结构与性能的关系,有可能按照预定性能要求设计新型分子。应用数学方法和计算机确定新型分子的合成路线,使分子设计摆脱纯经验的摸索,为材料科学开辟了新的方向。生物体是由化学元素构成的,元素构成了生物体内形形色色的物质,如蛋白质、核酸、糖类、油脂、水及各种无机盐,这些物质在整个生命活动中按照自身的化学性质和变化规律起着作用。近代生物学已把生命当作化学过程来认识,化学家和生物学家正在携手合作从分子水平研究生命科学。随着生物工程研究的进展,化学家将更多地和生物学家一起利用细胞来进行物质的合成,同时将更多地应用仿生技术来研制模拟酶催化剂。

化学作为一门中心的、实用的和创造性的科学,它与社会的多方面的需求有关,也有人称“化学是一门使人类生活得更美好的学科”。因此化学的基本研究和国民经济各部门的紧密结合将产生巨大的生产力,并影响到每个人的生活。在未来 25 年中,我们将会看到化学为解决人类所面临的能源和粮食问题所做的贡献。化学将在研制高效肥料和高效农药、特别是与环境友好的生物肥料和生物农药,以及开发新型农业生产资料等方面发挥巨大作用。化学将在发展新能源和资源的合理开发及高效安全利用中起关键作用。在研制大规模、大功率的光电转换材料,推广太阳能的开发利用等方面发挥特别的作用。这些将改变人类能源消费的方式,同时提高人类生态环境的质量。化学也将在电子信息材料、生物医用材料、新型能源材料、生态环境材料和航空航天材料及复合材料的研究中发挥重大的作用。在发展量子计算机、生物计算机、分子器件和生物芯片等新技术中化学都将作出自己的贡献。化学将在克服疾病和提高人们的生存质量等方面进一步发挥重大的作用。在攻克高死亡率和高致残的心脑血管病、肿瘤、糖尿病以及艾滋病的进程中,化学家将和医学工作者一起不断创造和研究包括基因疗法在内的新药物和新方法。化学研究也将使人们从分子水平了解病理过程,提出预警生物标志物的检测方法。化学研究也将在揭示中药的有效成分、揭示多组分药物的协同作用机理方面发挥巨大作用,从而加速中医药走向世界。

总之,化学是与国民经济各部门、人民生活各个方面、科学技术各领域都有密切联系的基础学科。它不仅是化学工作者的必备专业知识,而且是理、工、农、医各相关学科专业人士所必须掌握的专业基础知识。为培养基础扎实、知识面宽、能力强、具有创新精神的高级人才,较为系统地学习化学基本原理、掌握必须的化学和基本技能,了解它们在现代科学各个领域的应用是十分必要的。同时,化学是一门充满活力和创造性的学科,通过化学课程的学习,不但可使学生掌握一定的化学专业知识,而且有利于培养学生的创新思维能力和辩证唯物主义观

点。化学是一门以实验为基础的科学。化学实验是人们认识物质化学性质,揭示化学变化规律和检验化学理论的基本手段。学生在实验室模拟各种实验条件,细致地对实验现象进行观察比较,并从中得出有用的结论。因此,可以培养学生的动手能力,认真细致的工作习惯,分析、解决一些实际问题的思想方法和工作方法。

学生通过无机及分析化学课程的学习,应掌握化学科学的基本内容,扩大知识面,了解化学变化的基本规律,学会从化学反应产生的能量、反应的方向、反应的速率、反应进行的程度等方面来分析化学反应的条件,从而优化化学反应的条件;学会用原子分子结构的观点解释元素及其化合物的性质;正确处理各类化学平衡(酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡)的移动及平衡之间的转换;学会用定量分析的方法来测定物质的量,从而解决生产、科研中的实际问题;了解常用分析仪器的原理并掌握其使用的方法,为进一步学习各门有关的专业课程打下基础。

第一章 溶液和胶体

(*Solution and Colloid*)

学习要求：

1. 了解分散系的分类及主要特征。
 2. 掌握稀溶液的通性及其应用。
 3. 熟悉胶体的基本概念、结构及其性质等。
 4. 了解高分子溶液、表面活性物质、乳浊液的基本概念和特征。
-

溶液作为物质存在的一种形式,广泛存在于自然之中。凡是由一种或多种物质分散在另一种物质中所形成的混合体系都称为溶液(solution)。溶液可以气、液、固三种聚集状态存在。通常所说的溶液都是指液态溶液而言,其中水溶液又是最重要的。例如,人们的日常生活用水就是含有一定矿物质的水溶液;生物体内的各种生理、生化反应也都是在以水为主要溶剂的溶液体系中进行的。此外,科学研究和工农业生产也都与溶液密不可分。因此,学习和掌握有关溶液的基础知识有着重要的意义。胶体(colloid)作为一种特殊的物质状态,在自然界中普遍存在,同时也被广泛地应用到工农业生产和科学研究中,所以了解和掌握有关胶体的知识也十分重要。

1.1 分散系

人们用观察、实验等方法进行科学研究及生产实践时,必须首先确定所要研究的对象,这种被研究的对象就称为系统

(system)。物质除了以气态、液态和固态的形式单独存在以外,还常常以一种(或多种)物质分散于另一种物质的形式存在,这种形式的系统称为分散系(dispersion system)。例如,粘土微粒分散在水中成为泥浆;乙醇分子分散在水中成为乙醇水溶液;奶油分散在水中成为牛奶等。在分散系中,被分散了的物质称为分散质(dispersion phase),而容纳分散质的物质称为分散剂(dispersion medium)。分散质处于分割成粒子的不连续状态,而分散剂则处于连续的状态。在分散系内,分散质和分散剂可以是固体、液体或气体,故按分散质和分散剂的聚集状态分类,分散系可以有九种,见表 1 - 1。由于生物体内的各种生理、生化反应都是在液体介质中进行的,因此,本课程主要讨论分散剂是液体的液态分散系的一些基本性质。按分散粒子的大小,常把液态分散系分为三类:粗分散系、胶体分散系和低分子或离子分散系,见表 1 - 2。虽然这三类分散系的性质有明显差异,但是划分它们的界线是相对的。因此,分散系之间性质和状态的差异也是逐步过渡的。

表 1 - 1 按聚集状态分类的各种分散系

分散质	分散剂	实 例
气	气	空气,家用煤气
液	气	云,雾
固	气	烟,飞尘
气	液	泡沫,汽水
液	液	牛奶,豆浆,农药乳浊液
固	液	泥浆,油漆,墨水
气	固	泡沫塑料,木炭,浮石
液	固	硅胶,珍珠
固	固	红宝石,合金,有色玻璃

表 1 - 2 按分散质粒子大小分类的各种分散系

分散质粒子直径/ nm	分散系类型	分散质	主要性质	实 例
< 1	低分子或离子分散系	小分子或离子	均相,稳定,扩散快,颗粒能透过半透膜	氯化钠,氢氧化钠,葡萄糖等水溶液
	胶体分散系			
	高分子溶液	高分子	均相,稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜	蛋白质、核酸等水溶液,橡胶的苯溶液
1 ~ 100	溶 胶	分子、离子、原子的聚集体	多相,较稳定,扩散慢,颗粒不能透过半透膜	氢氧化铁,硫化砷,碘化银溶胶
	粗分散系乳浊液,悬浮液	分子的大集合体	多相,不稳定,扩散很慢,颗粒不能透过滤纸	乳汁,泥浆
> 100				

液态分散系与化工、食品等部门以及生命科学有着广泛的联系。本章将分别介绍这些液态分散系的一些基本知识。

1.2 溶液浓度的表示方法

溶液的性质与溶质和溶剂的相对含量有关。为了研究和生产的不同需要,溶液的浓度有很多方法表示,最常见的有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数和质量分数等。现简单介绍如下。

1.2.1 物质的量浓度

物质的量浓度是指物质 B 的物质的量除以混合物的体积。在不可能混淆时,可简称为浓度。用符号 c_B 表示,即

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

式中 n_B 为物质 B 的物质的量,SI 单位为 mol; V 为混合物的体积,SI 单位为 m^3 。体积常用的非 SI 单位为 L,故浓度的常用单位为 $mol \cdot L^{-1}$ 。

根据 SI 规定,使用物质的量单位 mol 时,要指明物质的基本单元。而物质的量浓度单位是由基本单位 mol 推导得到的,所以在使用物质的量浓度时也必须注明物质的基本单元。

例如 $c(KMnO_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 与 $c(\frac{1}{5} KMnO_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的两种溶液,它们浓度数值虽然相同,但是它们所表示 1 L 溶液中所含 $KMnO_4$ 的质量是不同的,分别为 15.8 g 与 3.16 g。

1.2.2 质量摩尔浓度

溶液中溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量,称为溶质 B 的质量摩尔浓度。其数学表达式为

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \quad (1-2)$$

式中 b_B 为溶质 B 的质量摩尔浓度,其 SI 单位为 $mol \cdot kg^{-1}$; m_A 是溶剂的质量,SI 单位为 kg。

由于物质的质量不受温度的影响,所以溶液的质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。

1.2.3 摩尔分数

B 的物质的量与混合物的物质的量之比,称为 B 的摩尔分数 (mole fraction),其数学表达式为

$$x_B = \frac{n_B}{n} \tag{1 - 3}$$

式中 x_B 量纲为一。

对于一个两组分的溶液系统来说,溶质的摩尔分数与溶剂的摩尔分数分别为

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

所以 $x_A + x_B = 1$

若将这个关系推广到任何一个多组分系统中,则 $x_i = 1$ 。

1.2.4 质量分数

B 的质量与混合物的质量之比,称为 B 的质量分数,其数学表达式为

$$w_B = \frac{m_B}{m} \tag{1 - 4}$$

式中 m_B 为 B 的质量, m 为混合物的质量, w_B 为 B 的质量分数,量纲为一。

例 1 - 1 求 $w(\text{NaCl}) = 10\%$ 的 NaCl 水溶液中溶质和溶剂的摩尔分数。

解: 根据题意,100 g 溶液中含有 NaCl 10 g,水 90 g。即 $m(\text{NaCl}) = 10 \text{ g}$,而 $m(\text{H}_2\text{O}) = 90 \text{ g}$,因此

$$n(\text{NaCl}) = \frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} = \frac{10 \text{ g}}{58 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.17 \text{ mol}$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{90 \text{ g}}{18.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.0 \text{ mol}$$

所以
$$x(\text{NaCl}) = \frac{n(\text{NaCl})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0.17 \text{ mol}}{(0.17 + 5.0) \text{ mol}} = 0.03$$

$$x(\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{NaCl}) + n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{5.0 \text{ mol}}{(0.17 + 5.0) \text{ mol}} = 0.97$$

1.2.5 几种溶液浓度之间的关系

1. 物质的量浓度与质量分数

如果已知溶液的密度,同时已知溶液中溶质 B 的质量分数 w_B ,则该溶液

的浓度可表示为

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{m_B}{M_B V} = \frac{m_B}{M_B m'} = \frac{m_B}{M_B m} = \frac{w_B}{M_B} \tag{1 - 5}$$

式中 M_B 为溶质 B 的摩尔质量。

2. 物质的量浓度与质量摩尔浓度

如果已知溶液的密度 和溶液的质量 m , 则有

$$c_B = \frac{n_B}{V} = \frac{n_B}{m'} = \frac{n_B}{m}$$

若该系统是一个两组分系统, 且 B 组分的含量较少, 则 m 近似等于溶剂的质量 m_A , 上式可近似成为

$$c_B = \frac{n_B}{m} = \frac{n_B}{m_A} = b_B \tag{1 - 6}$$

若该溶液是稀的水溶液, 则

$$c_B \approx b_B \tag{1 - 7}$$

例 1 - 2 已知浓硫酸的密度 $\rho = 1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 含硫酸为 96.0%, 如何配制 500 mL $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液?

解: 根据式 (1 - 5), 则有

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{w(\text{H}_2\text{SO}_4) \times \rho}{M(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{0.96 \times 1.84 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 1000 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}}{98.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 18.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据 $c(A) V(B) = c(A) V(B)$

则有
$$V(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.500 \text{ L}}{18 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0028 \text{ L} = 2.8 \text{ mL}$$

所以需量取 2.8 mL 浓硫酸, 将浓硫酸慢慢加入 400 mL 左右的蒸馏水中, 然后稀释至 500 mL。

1.3 稀溶液的通性

溶液有两大类性质, 一类性质与溶液中溶质的本性有关, 例如溶液的颜色、相对密度、酸碱性和导电性等; 另一类性质与溶液中溶质的独立质点数有关, 而与溶质的本身性质无关, 如溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压等。特别值得注意的是后一类性质, 对于难挥发的非电解质的稀溶液来说, 它们表现出一定的共同性和规律性。我们把这一类性质称为稀溶液的通性, 或者称为依数性 (col-

ligative property)。这些性质具体包括:稀溶液蒸气压的下降、沸点上升、凝固点下降和稀溶液的渗透压。

1.3.1 溶液蒸气压的下降

将一种纯溶剂置于一个密封容器中,在溶剂表面存在着一个蒸发与凝聚的动态平衡。当蒸发为气态的溶剂粒子数目与气态粒子凝聚成液态的溶剂粒子数目相等时,这时液体上方的蒸气所具有的压力称为溶剂在该温度下的饱和蒸气压(saturated vapor pressure),简称蒸气压(p^0)。任何溶剂在一定温度下,都存在一个确定的饱和蒸气压,而且它随着温度的升高而增大。如果在纯溶剂中加入一定量的非挥发性溶质,溶剂的表面就会少量地被溶质粒子所占据,溶剂的表面积相对减小,所以单位时间内逸出液面的溶剂分子数相对比纯溶剂要少。所以,达到平衡时溶液的蒸气压就要比纯溶剂的饱和蒸气压低,这种现象称为溶液蒸气压的下降(vapor pressure lowering)。

法国物理学家拉乌尔(Roult F M)在 1887 年总结出一条关于溶剂蒸气压的规律。他指出:在一定的温度下,稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压与溶液中溶剂的摩尔分数的乘积。其数学表达式为

$$p = p^0 \times x_A \quad (1-8)$$

式中 p 为溶液的蒸气压,SI 单位为 Pa; p^0 为溶剂的饱和蒸气压,单位为 Pa; x_A 为溶剂的摩尔分数。

由于 $x_A + x_B = 1$, 即 $x_A = 1 - x_B$, 所以

$$\begin{aligned} p &= p^0 \times (1 - x_B) = p^0 - p^0 x_B \\ p^0 - p &= p^0 x_B \end{aligned}$$

而 $p^0 - p$ 为溶剂蒸气压的下降值 p , 所以

$$p = p^0 - p = p^0 x_B \quad (1-9)$$

式中 p 为溶液蒸气压的下降值,单位为 Pa。

因此,拉乌尔的结论又可表示为“在一定温度下,难挥发非电解质稀溶液的蒸气压的下降值与溶质的摩尔分数成正比”,通常称这个结论为拉乌尔定律。

1.3.2 溶液沸点升高和凝固点下降

溶液的沸点(boiling point)是指“当溶液的蒸气压等于外界压力(大气压)时溶液的温度”。在前面曾经讨论过溶液的蒸气压要比纯溶剂的蒸气压低,也就是说在某一温度,纯溶剂已经开始沸腾,而溶液由于蒸气压低却还未能沸腾。为了使溶液也能在常压下沸腾,就必然给溶液加热,促使溶剂分子热运动,以增加溶

液的蒸气压。当溶液的蒸气压达到外界压力时,溶液开始沸腾,此时溶液的温度就要比纯溶剂的温度高(见图 1 - 1)。图中曲线 AA 和 BB 分别表示纯溶剂和溶液的蒸气压随温度变化的关系。 T_b 和 T_b 分别为纯溶剂和溶液的沸点。

如纯水在 373.15 K 时,其蒸气压为 101.3 kPa(与大气压相等)开始沸腾。如果在同样温度的纯水中加入难挥发的非电解质,溶液不再沸腾,这是由于溶液的蒸气压下降造成的。只有温度大于 373.15 K 时,其蒸气压等于 101.3 kPa,水溶液重新开始沸腾。溶液浓度越高,其蒸气压下降越多,则溶液沸点升高越多,其关系为

图 1 - 1 溶液的沸点升高、凝固点降低示意图

$$T_b = K_b \times b_B$$

(1 - 10)

式中 T_b 为溶液沸点的变化值,单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_b 为溶液沸点升高常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。 K_b 只与溶剂的性质有关,而与溶质的本性无关。不同的溶剂有不同的 K_b 值,它们可以理论推算,也可以由实验测得。表 1 - 3 中列举了几种常见溶剂的 K_b 。

表 1 - 3 几种溶剂的 T_b 和 K_b

溶 剂	T_b / K	$K_b / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水 (H_2O)	373.15	0.52
苯 (C_6H_6)	353.35	2.53
四氯化碳 (CCl_4)	351.65	4.88
丙酮 (CH_3COCH_3)	329.65	1.71
三氯甲烷 (CHCl_3)	334.45	3.63
乙醚 ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)	307.55	2.16

溶液的凝固点(freezing point)比纯溶剂的凝固点低是一个常见的自然现象,例如海水由于含有大量的盐分,因此要在比纯水更低的温度下才结冰。在 101.3 kPa 下纯液体和它的固相平衡时的温度就是该液体的正常凝固点,这时候物质固相的蒸气压与液相蒸气压相等。纯溶剂加入溶质以后,溶剂的蒸气压就会下降。如果原来是一个固相与液相共存的平衡体系,此时平衡就会破坏,于

K 为热力学温度的单位开尔文的符号。

是固相就要通过融化成液相,以此来增加液相的蒸气压,从而使体系重新达到平衡。在固相融化过程中,要吸收体系的热量,因此在新平衡点的温度就要比原平衡点温度低,见图 1 - 1。由图上可以看出,在纯溶剂凝固点以下的某一温度,固态纯溶剂蒸气压曲线 AC 和溶液蒸气压曲线 BB 会相交。在交点处,固态纯溶剂的蒸气压与溶液的蒸气压相等,此时体系的温度为溶液的凝固点。与溶液沸点上升一样,溶液凝固点下降也与溶质的含量有关,即

$$T_f = K_f \times b_B \tag{1 - 11}$$

式中 T_f 为溶液凝固点下降值,单位为 K 或 $^{\circ}\text{C}$; K_f 为溶液凝固点下降常数,单位为 $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度,单位为 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

溶液沸点上升和凝固点下降都与加入的溶质的质量摩尔浓度成正比,而质量摩尔浓度又与溶质的相对分子质量有关。因此,可以通过对溶液沸点上升和凝固点下降的测定来估算溶质的相对分子质量大小。由于同一物质的溶液凝固点下降常数要比沸点升高常数大,而且溶液凝固点的测定也要比沸点测定容易,因此通常用测凝固点的方法来估算溶质的相对分子质量。由于凝固点的测定是在低温下进行的,所以被测试样的组成与结构不会遭到破坏。因此,该方法通常用于生物体液及易被破坏的试样体系中可溶性物质浓度的测定。表 1 - 4 列举了几种常见溶剂的 K_f 值。

表 1 - 4 几种溶剂的 T_f 和 K_f 值

溶 剂	T_f / K	$K_f / \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
水(H_2O)	273.15	1.86
苯(C_6H_6)	278.66	5.12
硝基苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$)	278.85	6.90
萘(C_{10}H_8)	353.35	6.80
醋酸(CH_3COOH)	289.75	3.90
环己烷(C_6H_{12})	279.65	20.2

例 1 - 3 有一质量分数为 1.0% 的水溶液,测得其凝固点为 273.05 K。计算溶质的相对分子质量。

解:根据公式 $T_f = K_f \times b_B$,而

$$b_B = \frac{n_B}{m_A} \qquad n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

故
$$T_f = K_f \times \frac{m_B}{m_A \times M_B}$$

所以有
$$M_B = \frac{K_f \times m_B}{m_A \times T_f}$$

由于该溶液的浓度较小,所以 $m_A + m_B \approx m_A$,即 $m_B / m_A = 1.0\%$ 。

$$M_B = \frac{1.83 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.0\%}{(273.15 - 273.05) \text{ K}} = 0.183 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以溶质的相对分子质量为 183。

现代科学研究表明,植物的抗旱性和抗寒性与溶液蒸气压下降和凝固点下降规律有关。当植物所处的环境温度发生较大改变时,植物细胞中的有机体就会产生大量的可溶性碳水化合物来提高细胞液的浓度,细胞液浓度越大,其凝固点下降越大,使细胞液能在较低的温度环境中不冻结,从而表现出一定的抗寒能力。同样,由于细胞液浓度增加,细胞液的蒸气压下降较大,使得细胞的水分蒸发减少,因此表现出植物的抗旱能力。利用溶液凝固点下降的性质,还可以将冰盐混合物做降温之用。如在冰的表面撒上盐,盐就溶解在冰表面上的少量水中,形成盐溶液,而造成溶液的蒸气压下降。当蒸气压低于冰的蒸气压时,冰就要融化。随着冰的融化要吸收大量的热,于是冰盐混合物的温度降低。若用冰盐混合物,温度可降低到 - 22.4^o ;若用 CaCl₂ · 2H₂O 和冰,可降低到 - 55^o 。故盐和冰混合而成的冷冻剂,广泛应用于水产品 and 食品的保存及运输。在冬天,汽车的水箱中加入甘油、乙二醇或乙醇,也可以防止水的冻结。

1.3.3 溶液的渗透压

溶质在溶剂中的溶解是由于溶质粒子扩散运动的结果,这种粒子的热扩散运动使得溶质从高浓度处向低浓度处迁移,同时溶剂粒子也发生类似的迁移。当双向迁移达到平衡时,溶质在溶剂中的溶解达到最大程度。这种物质自发地由高浓度处向低浓度处迁移的现象称为扩散(diffusion)。扩散现象不但存在于溶质与溶剂之间,也存在于任何不同浓度的溶液之间。如果在两个不同浓度的溶液之间存在一种能有选择地通过或阻止某些粒子的物质,即半透膜(semipermeable membrane),那么在两溶液之间会出现什么现象?在此,以蔗糖水溶液与纯水形成的体系为例加以说明。在一个连通器的两边各装着蔗糖溶液与纯水,中间用半透膜将它们隔开,见图 1 - 2。在扩散开始之前,连通器两边的玻璃柱中的液面高度是相同的。经过一段时间的扩散,玻璃柱内的液面高度不再相同,蔗糖溶液一边的液面比纯水的液面要高。这是因为半透膜能够阻止蔗糖分子向纯水一边扩散,却不能阻止水分子向蔗糖溶液的扩散。由于单位体积内纯水中水分子比蔗糖溶液中的水分子多,因此进入溶液中的水分子比离开的水分子多,所以蔗糖溶液的液面升高。这种

图 1 - 2 渗透压示意图

由物质粒子通过半透膜单向扩散的现象称为渗透(osmosis)。随着蔗糖溶液液面的升高,液柱的静压力增大,使蔗糖溶液中水分子通过半透膜的速度加快。当压力达到一定值时,在单位时间内从两个相反方向通过半透膜的水分子数相等,此时渗透达到平衡,两侧液面高度不再发生变化。这种为维持只允许溶剂通过的膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的额外压力叫渗透压(osmosis pressure)。换句话说渗透压就是阻止渗透作用进行时所需加给溶液的额外压力。对于由两个不同浓度溶液构成的体系来说,渗透现象也会发生。稀溶液的渗透压与浓度、温度的关系可以用下式表示:

$$\begin{aligned} \pi \times V &= n_B \times R \times T \\ \text{即} \quad \pi &= c_B \times R \times T \end{aligned} \quad (1-12)$$

式中 π 是溶液的渗透压,单位为 Pa; R 是摩尔气体常数,为 $8.31 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 是体系的温度,单位为 K。

由此可以看出,通过对溶液渗透压的测定,也能估算出溶质的相对分子质量的大小。

例 1-4 有一蛋白质的饱和水溶液,每升含有蛋白质 5.18 g,已知在 298.15 K 时溶液的渗透压为 413 Pa,求此蛋白质的相对分子质量。

解: 根据公式

$$\pi = c_B \times R \times T$$

$$\begin{aligned} \text{得} \quad M_B &= \frac{m_B \times R \times T}{\pi \times V} = \frac{5.18 \text{ g} \times 8.31 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 293.15 \text{ K}}{413 \text{ Pa} \times 1 \text{ L}} \\ &= 30569 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

即该蛋白质的相对分子质量为 30569。

渗透作为一种自然现象,广泛地存在于动植物的生理活动之中。生物体内所占比例最高、作用最大的是水分。因此,生物体中的细胞液和体液都是水溶液,它们具有一定的渗透压,而且生物体内的绝大部分膜都是半透膜。故渗透压的大小与生物的生存与发展有着密切的关系。例如,将淡水鱼放入海水中,由于其细胞液浓度较低,因而渗透压较小,它在海水中就会因细胞大量失去水分而死亡。植物也一样,当在它的根部施肥过多,就会造成作物细胞脱水而枯萎。人体也是如此,在正常情况下,人体内血液和细胞液具有的渗透压大小相近。当人体发烧时,由于体内水分的大量蒸发,血液浓度增加,其渗透压加大。若此时不及时补充水分,细胞中的水分就会因为渗透压低而向血液渗透,于是就会造成细胞脱水,给生命带来危险。所以人体发高烧时,需要及时喝水或通过静脉注射与细胞液具有相同渗透压的生理盐水和葡萄糖溶液以补充水分。在生物学和医学上这类溶液称为等渗溶液(isotonic solution)。

渗透作用在工业上的应用也是很广泛的,例如“反渗透技术”就是一个例子。

所谓反渗透(reverse osmosis)就是在渗透压较大的溶液一边加上比其渗透压还要大的压力,迫使溶剂从高浓度溶液处向低浓度处扩散,从而达到浓缩溶液的目的。一些不能或不适合在高温条件下浓缩的物质,可以利用常温反渗透浓缩的方法进行浓缩,如速溶咖啡和速溶茶的制造就利用了这种方法。同时,反渗透技术还可以用于海水的淡化。

通过以上有关稀溶液的一些性质的讨论,可以总结出一条关于稀溶液的定理:难挥发、非电解质稀溶液的某些性质(蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压)与一定量的溶剂中所含溶质的物质的量成正比,而与溶质的本性无关。这就是稀溶液的依数性定律。

应该指出,稀溶液的依数性定律不适用于浓溶液和电解质。因为在浓溶液中情况比较复杂,溶质浓度大,溶质粒子之间的相互影响大为增加,简单的依数性的定量关系不再适用。电解质溶液的蒸气压、凝固点、沸点和渗透压的变化要比相同浓度的非电解质都大。这是因为相同浓度的电解质溶液在溶液中会电离产生正负离子,因此它所具有总的粒子数就要多。此时稀溶液的依数性取决于溶质分子、离子的总粒子数,稀溶液通性所指定的定量关系不再存在,必须加以校正。表 1 - 5 列出了不同浓度的 NaCl 和 HAc 溶液的凝固点下降的实验值和计算值。

表 1 - 5 NaCl 和 HAc 溶液的凝固点下降

$b_B/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$T_f(\text{NaCl})/\text{K}$			$T_f(\text{HAc})/\text{K}$		
	实验值	计算值	实验值 计算值	实验值	计算值	实验值 计算值
0.1000	0.348	0.186	1.87	0.188	0.186	1.01
0.0500	0.176	0.0930	1.89	0.0949	0.0930	1.02
0.0100	0.0359	0.0186	1.93	0.0195	0.0186	1.05
0.0050	0.0180	0.0093	1.94	0.0098	0.0093	1.06

1.4 胶体溶液

从表 1 - 2 分散系的分类可以看出,胶体分散系是由颗粒直径在 $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$ 的分散质组成的体系。它可分为两类:一类是胶体溶液,又称溶胶,它是由一些小分子化合物聚集成一个单独的大颗粒多相集合体系,如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶体和 As_2S_3 胶体等;另一类是高分子溶液,它是由一些高分子化合物所组成的溶液。高分子化合物由于其分子相对分子质量较大,整个分子大小属于胶体分散系,因此它表现出许多与胶体相同的性质,所以把高分子化合物溶液看作是胶体

的一部分,如淀粉溶液和蛋白质溶液等。事实上,它们是一个均相的真溶液。在这一节中主要介绍胶体的结构和性质。

1.4.1 分散度和表面吸附

由于溶胶体系是一个多相体系,因此相与相之间就会存在界面,有时也将相与相之间的界面称为表面。分散系的分散度(dispersion degree)常用比表面积(specific surface)来衡量,所谓比表面积就是单位体积分散质的总表面积。其数学表达式为

$$s = \frac{S}{V} \quad (1-13)$$

式中 s 为分散质的比表面积,单位是 m^{-1} ; S 为分散质的总表面积,单位是 m^2 ; V 为分散质的体积,单位是 m^3 。

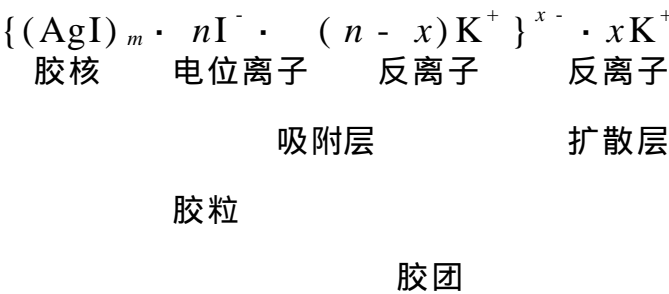
从上面的公式中可以看出,单位体积的分散质表面积越大,即分散质的颗粒越小,则比表面积越大,因而体系的分散度越高。例如,一个 1 cm^3 的立方体,其表面积为 6 cm^2 ,比表面积为 $6 \times 10^2 \text{ m}^{-1}$ 。如果将其分成边长为 10^{-7} cm 的小立方体,共有 10^{21} 个,则其总面积为 $6 \times 10^7 \text{ cm}^2$,比表面积为 $6 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$ 。由此可见,其表面积增加了 10^7 倍。而胶体的粒子大小处在 $10^{-9} \sim 10^{-7} \text{ m}$,所以溶胶粒子的比表面积非常大,正是由于这个原因使溶胶具有某些特殊的性质。

处在物质表面的质点,如分子、原子、离子等,其所受的作用力与处在物质内部的相同质点所受的作用力大小和方向并不相同。对于处在同一相中的质点来说,其内部质点由于同时受到来自其周围各个方向并且大小相近的作用力,因此它所受到的总的作用力为零。而处在物质表面的质点就不同,由于在它周围并非都是相同的质点,所以它受到的来自各个方向的作用力的合力就不等于零。该表面质点总是受到一个与界面垂直方向的作用力。这个作用力的方向根据质点所处的状态及性质,可以是指向物质的内部,也可以是指向外部。所以,物质表面的质点处在一种力不稳定状态,它有要减小自身所受作用力的趋势。换句话说,就是处在物质表面的质点比处在内部的质点能量要高。表面质点进入物质内部就要释放出部分能量,使其变得相对稳定。而内部质点要迁移到物质表面则需要吸收能量,因而处在物质表面的质点自身变得相对不稳定。这些表面质点比内部质点所多余的能量称为表面能(surface energy)。不难看出,若物质的表面积越大,表面分子越多,其表面能越高,表面质点就越不稳定。而物质的表面质点要减小其表面能,除了进入物质内部以外,它还可能通过吸附其他质点,以减小其所受的作用力,并释放出部分能量使其自身处于稳定状态。因此,表面吸附过程是一个放热过程,也是一个自发的过程。

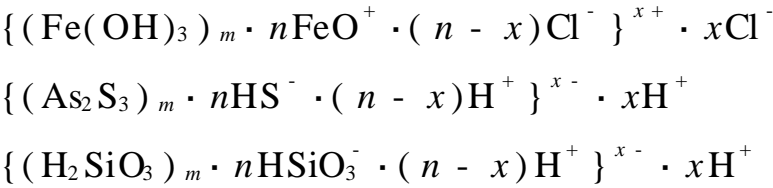
1.4.2 胶团结构

溶胶是一个具有很大表面积的体系,所以它具有较高的表面能。溶胶粒子为了减小其表面能,就会吸附体系中的其他离子,使自己能在体系中稳定存在。一旦溶胶粒子吸附了其他离子,它的表面就会带电。而带电的表面又会通过静电引力去与体系中其他带相反电荷的离子发生作用,从而形成一个双电层结构。现以碘化银溶胶为例,对溶胶的结构做一解释。首先 Ag^+ 与 I^- 反应生成 AgI 分子,由大量的 AgI 分子聚集成大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的颗粒,该颗粒称为胶核。由于胶核颗粒很小,分散度很高,因此具有较高的表面能。如果此时体系中存在过剩的离子,胶核就要有选择地吸附这些离子。若此时体系中 KI 过量,根据“相似相吸”的原则,胶核优先吸附 I^- ,因此在胶核表面就会因吸附 I^- 而带负电。在此,被胶核吸附的离子称为电位离子。此时,由于胶核表面带有较为集中的负电荷,所以它就会通过静电引力而吸引带有正电的 K^+ 。通常将这些带相反电荷的离子称为反离子(counterion)。因此,把胶核与被其吸附的电位离子,以及部分被较强吸附的反离子统称为胶粒,而胶粒与反离子形成的不带电的物质称为胶团。所以, AgI 胶团的结构如图 1 - 3 所示。其结构式如下:

图 1 - 3 KI 过量时形成的 AgI 胶团结构示意图



(问题: 如果 AgNO_3 过量,那么其胶团结构式如何表示?)
氢氧化铁、三硫化二砷和硅胶的胶团结构式可表示如下:



应当注意的是,在制备胶体时,一定要有稳定剂存在。通常稳定剂就是在吸附层中的离子。否则胶粒就会因为无静电排斥力而相互碰撞,最终聚集成大颗

粒而从溶液中沉淀出来。

1.4.3 胶体溶液的性质

胶体的许多性质都与其分散质高度分散和多相共存的特点有关。溶胶的性质主要包括光学性质、动力学性质和电化学性质。

1. 溶胶的光学性质

早在 1869 年,丁铎尔(Tyndall)在研究胶体时将一束光线照射到透明的溶胶上,在与光线垂直方向上观察到一条发亮的光柱。后人为了纪念他的发现,将这一现象称为丁铎尔效应(Tyndall effect)。由于丁铎尔效应是胶体所特有的现象,因此,可以通过此效应来鉴别溶液与胶体。

丁铎尔效应是如何产生的呢?我们知道当光线照射到物体表面时,可能产生两种情况:如果物质颗粒的直径远远大于入射光的波长,此时入射光被完全反射,不出现丁铎尔效应;如果物质的颗粒直径比入射波长小,则发生光的散射作用而出现丁铎尔现象。因为溶胶的粒子直径在 $1 \sim 100 \text{ nm}$,而一般可见光的波长范围在 $400 \sim 760 \text{ nm}$,所以可见光通过溶胶时便产生明显的散射作用。

2. 溶胶的动力学性质

在超显微镜下看到溶胶的散射现象的同时,还可以看到溶胶中的发光点并非静止不动的,它们是在做无休止、无规则的运动。这一现象与花粉在液体表面的运动情况很相似,由于该现象是由植物学家布朗(Brown)首先发现,所以被称为溶胶的布朗运动。

产生布朗运动的原因是分散质粒子不断地受到分散剂粒子从各个方向的碰撞。在粗分散系中,由于分散质粒子的质量和体积比分散剂粒子大得多,因此它受到的碰撞力与其本身的重力相比可以忽略,位移不明显。由于溶胶粒子的质量与体积都较小,所以在单位时间内所受到的力也较小,容易在瞬间受到冲击后产生一合力,又因为本身质量小,所以受力后会产生较大的位移。由于粒子热运动的方向和大小是无法预测的,所以溶胶粒子的运动是无规则的。

3. 溶胶的电学性质

在电场中,溶胶体系的溶胶粒子在分散剂中能发生定向迁移,这种现象称为溶胶的电泳(electrophoresis)。可以通过溶胶粒子在电场的迁移方向来判断溶胶粒子的带电性。图 1-4 表示电泳的实验装置。

在 U 形管中装入棕红色的氢氧化铁溶胶,并在溶胶的表面小心滴入少量蒸馏水,使溶胶表面与水之间有一明显的

图 1-4 电泳管

界面。然后在两边管子的蒸馏水中插入铂电极,并给电极加上电压。经过一段时间的通电,可以观察到 U 形管中溶胶的液面不再相同,在负极一端溶胶界面比正极一端高。说明该溶胶在电场中往负极一端迁移,溶胶粒子带正电,这就是氢氧化铁溶胶的电泳。使溶胶粒子带电的主要原因如下。

吸附作用 溶胶体系具有较高的表面能,而这些小颗粒为了减小其表面能,就要根据相似相吸的原则对体系中的物质进行吸附。以氢氧化铁溶胶为例,该溶胶是用 FeCl_3 溶液在沸水中水解而制成的。在整个水解过程中,有大量的 FeO^+ 存在,由于 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 对 FeO^+ 的吸附因而溶胶带正电。又如硫化砷溶胶的制备通常是将 H_2S 气体通入饱和 H_3AsO_4 溶液中,经过一段时间以后,生成淡黄色 As_2S_3 溶胶。由于 H_2S 在溶液中电离产生大量的 HS^- ,所以 As_2S_3 吸附 HS^- 以后,该溶胶就带有负电。

电离作用 有部分溶胶粒子带电是由于自身表面电离所造成的。例如,硅胶粒子带电就是因为 H_2SiO_3 电离形成 HSiO_3^- 或 SiO_3^{2-} ,并附着在表面而带负电。其反应式为



应该指出,溶胶粒子带电原因十分复杂,以上两种情况只能说明溶胶粒子带电的某些规律。至于溶胶粒子究竟怎样带电,或者带什么电荷都还需要通过实验来证实。

1.4.4 溶胶的稳定性和聚沉

1. 溶胶的稳定性

溶胶具有动力学稳定性和聚结稳定性。溶胶的动力学稳定性(kinetic stability)是指分散粒子在重力作用下,不会从分散剂中分离出来。在溶胶体系中,溶胶粒子由于布朗运动,不断地在做无规则的运动。因为溶胶粒子的质量较小,其受重力的作用也较小,溶胶粒子主要受布朗运动的控制,因此不发生沉淀。对粗分散系来说,由于其分散质粒子质量较大,因此它所受重力的作用要比布朗运动大。所以粗分散系就会发生沉淀。例如,在 20 的水中,直径为 1 mm 的石英砂在 25 s 内,在分散剂中沉降 2.5 cm;而将其分散成直径为 100 nm 时,沉降同样的高度需一个月时间;直径为 1 nm 时,沉降 2.5 cm 需要 280 年。由此可见,布朗运动是溶胶稳定存在的重要因素。

溶胶的聚结稳定性(coagulation stability)是指溶胶在放置过程中,不会发生分散质粒子的相互聚结而产生沉淀。由于溶胶粒中的双电层结构,当两个带同种电荷的胶粒相互靠近时,胶粒之间就会产生静电排斥作用,从而阻止胶粒的相互碰撞,使溶胶趋向稳定。因此,尽管布朗运动会增加胶粒之间的碰撞机会,而

胶粒要克服双电层结构也并非是一件容易的事。另外,由于溶胶粒子中的带电离子和极性溶剂通过静电引力的相互作用,使得溶剂分子在胶粒表面形成一个溶剂化膜,该溶剂化膜也起到阻止胶粒相互碰撞的作用。所以,溶胶的聚结稳定性的产生主要是胶粒的双电层结构和溶剂化膜共同作用的结果。

2. 溶胶的聚沉

若溶胶的动力学稳定性与聚结稳定性遭到破坏,胶粒就会因碰撞而聚结沉淀,澄清透明的溶胶就会变得混浊。这种胶体分散系中的分散质从分散剂中分离出来的过程称为聚沉(coagulation)。

造成溶胶聚沉的因素很多,如溶胶本身浓度过高,溶胶被长时间加热,以及在溶胶中加入强电解质等。溶胶的浓度过高,单位体积中胶粒的数目较多,胶粒间的空间相对减小,因而胶粒的碰撞机会就会增加,溶胶容易发生聚沉。将溶胶长时间加热,会增强溶胶粒子的热运动,而且使得胶粒周围原来的溶剂化膜被破坏,胶粒暴露在溶剂当中;同时由于胶粒的热运动,使胶粒表面的电位离子和反离子数目减小,双电层变薄,胶粒间的碰撞聚结的可能性就会大大增加。然而,对溶胶聚沉影响最大的还是在溶胶中加入电解质。当溶胶内电解质浓度较低时,胶粒周围的反离子扩散层较厚,因而胶粒之间的间距较大。这时两个胶粒相互接近时,带有相同电荷的扩散层就会产生斥力,防止胶粒碰撞而聚结沉淀。如果溶液中加入大量的电解质,由于离子总浓度的增加,大量的离子进入扩散层内,迫使扩散层中的反离子向胶粒靠近,扩散层就会变薄,因而胶粒变小。同时由于离子浓度的增加,相对减小了胶粒所带电荷,使胶粒之间的静电斥力减弱,胶粒之间的碰撞变得更容易,聚沉的机会就增加了。

电解质对溶胶的聚沉作用主要是那些与胶粒所带电荷相反的离子。一般来说,离子电荷越高,对溶胶的聚沉作用就越大。对带有相同电荷的离子来说,它们的聚沉差别虽不大,但也存在差异,随着离子半径的减小,电荷密度增加,其水化半径也相应增加,因而离子的聚沉能力就会减弱。例如,碱金属离子在相同阴离子的条件下,对带负电溶胶的聚沉能力大小为 $\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$;而碱土金属离子的聚沉能力大小为 $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ 。这种带有相同电荷离子对溶胶的聚沉能力的大小顺序称为感胶离子序。

电解质的聚沉能力通常用聚沉值的大小来表示。所谓聚沉值是指一定时间内,使一定量的溶胶完全聚沉所需要的电解质的最低浓度。不难看出,电解质的聚沉值大,则其聚沉能力小;而电解质聚沉值小,则其聚沉能力大。表 1 - 6 列出了 AgI 负溶胶的聚沉值。

如果将两种带有相反电荷的溶胶按适当比例相互混合,溶胶同样会发生聚沉,这种现象称为溶胶的互聚。溶胶的互聚必须按照等电量原则进行,即两种互聚的溶胶离子所带的总电荷数必须相等,否则其中的一种溶胶的聚沉会不完全。

表 1 - 6 电解质对 AgI 负溶胶的聚沉值

电 解 质	聚 沉 值 mmol · L ⁻¹	水 化 离 子 半 径 10 ⁻¹⁰ m	电 解 质	聚 沉 值 mmol · L ⁻¹	水 化 离 子 半 径 10 ⁻¹⁰ m
LiNO ₃	165	2.31	Mg(NO ₃) ₂	2.60	3.32
NaNO ₃	140	1.76	Ca(NO ₃) ₂	2.40	3.00
KNO ₃	136	1.19	Sr(NO ₃) ₂	2.38	3.00
RbNO ₃	126	1.13	Ba(NO ₃) ₂	2.26	2.78

由于溶胶具有某些溶液所没有的特殊性质,因此在许多情况下需要对溶胶进行保护。保护溶胶的方法有很多,可以通过对溶胶进行渗析,以减小溶胶中所含电解质的浓度;也可以通过加入适量的保护剂,如动物胶之类的物质,以增加胶粒的溶剂化保护膜,从而防止胶粒的碰撞聚沉。

有时溶胶的生成也会带来许多麻烦。例如,分离沉淀时,如果该沉淀是一胶状的沉淀,它不但能够透过滤纸,而且还会使过滤时间大为增加。因此,有时要设法破坏已形成的胶体。一些工厂烟囱排放的气体中的碳粒和尘粒呈胶体状态,这些粒子都带有电荷。为了消除这些粒子对大气的污染,可让气体在排放前经过一个带电的平板,中和烟尘的电荷,使其聚沉。

1.5 高分子溶液和乳浊液

高分子溶液和乳浊液都属于液态分散系,前者为胶体分散系,后者为粗分散系,下面简单介绍它们的一些特性。

1.5.1 高分子溶液

1. 高分子溶液的特性

高分子化合物(polymers)是指相对分子质量在 1000 以上的有机大分子化合物。许多天然有机物如蛋白质、纤维素、淀粉、橡胶以及人工合成的各种塑料等都是高分子化合物。它们的分子中主要含有千百个碳原子彼此以共价键相结合的物质,由一种或多种小的结构单位联结而成。例如,淀粉或纤维素是由许多葡萄糖分子缩合而成,蛋白质分子中最小的单位是各种氨基酸。

大多数高分子化合物的分子结构呈线状或线状带支链。虽然它们分子的长度有的可达几百纳米,但它们的截面积却只有普通分子的大小。当高分子化合物溶解在适当的溶剂中,就形成高分子化合物溶液,简称高分子溶液。高分子化合物在适当的溶剂中可以达到较高的浓度,其渗透压可以测定,进一步可以计算出它的平均相对分子质量。

高分子溶液由于其溶质的颗粒大小与溶胶粒子相近,属于胶体分散系,所以它表现出某些溶胶的性质,例如,不能透过半透膜、扩散速率慢等。然而,它的分散质粒子为单个大分子,是一个分子分散的单相均匀体系,因此它又表现出溶液的某些性质,与溶胶的性质有许多不同之处。

高分子化合物像一般溶质一样,在适当溶剂中其分子能强烈自发溶剂化而逐步溶胀,形成很厚的溶剂化膜,使它能稳定地分散于溶液中而不凝结,最后溶解成溶液,具有一定溶解度。例如,蛋白质、淀粉溶于水,天然橡胶溶于苯都能形成高分子溶液。除去溶剂后,重新加入溶剂时仍可溶解,因此高分子溶液是一种热力学稳定体系。与此相反,溶胶的胶核是不溶于溶剂的,溶胶是用特殊的方法制备而成的,溶胶凝结后不能用再加入溶剂的方法而使它复原,因此是一种热力学不稳定体系。高分子溶液其溶质与溶剂之间没有明显的界面,因而对光的散射作用很弱,丁铎尔效应不像溶胶那样明显。另外高分子化合物还具有很大的粘度,这与它的链状结构和高度溶剂化的性质有关。

2. 高分子溶液的盐析和保护作用

高分子溶液具有一定的抗电解质聚沉能力,加入少量的电解质,它的稳定性并不受影响。这是因为在 高分子溶液中,本身带有较多的可电离或已电离的亲水基团,例如 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ 等。这些基团具有很强的水化能力,它们能使高分子化合物表面形成一个较厚的水化膜,能稳定地存在于溶液之中,不易聚沉。要使高分子化合物从溶液中聚沉出来,除中和高分子化合物所带的电荷外,更重要的是破坏其水化膜,因此,必须加入大量的电解质。电解质的离子要实现其自身的水化,就要大量夺取高分子化合物水化膜上的溶剂化水,从而破坏水化膜,使高分子溶液失去稳定性,发生聚沉。像这种通过加入大量电解质使高分子化合物聚沉的作用称为盐析(salting out)。加入乙醇、丙酮等溶剂,也能将高分子溶质沉淀出来。因为这些溶剂也像电解质的离子一样有强的亲水性,会破坏高分子化合物的水化膜。在研究天然产物时,常常用盐析和加入乙醇等溶剂的方法来分离蛋白质和其他的物质。

在溶胶中加入适量的高分子化合物,就会提高溶胶对电解质的稳定性,这就是高分子化合物对溶胶的保护作用(protective effect)。在溶胶中加入高分子,高分子化合物附着在胶粒表面,一来可以使原先憎液胶粒变成亲液胶粒,从而提高胶粒的溶解度;二来可以在胶粒表面形成一个高分子保护膜,以增强溶胶的抗电解质的能力。所以高分子化合物经常被用来作胶体的保护剂。保护作用在生理过程中具有重要的意义。例如,在健康人的血液中所含的碳酸镁、磷酸钙等难溶盐,都是以溶胶状态存在,并被血清蛋白等保护着。当生病时,保护物质在血液中的含量减少了,这样就有可能使溶胶发生聚沉而堆积在身体的各个部位,使新陈代谢作用发生故障,形成肾脏、肝脏等结石。

如果溶胶中加入的高分子化合物较少,就会出现一个高分子化合物同时附着几个胶粒的现象。此时非但不能保护胶粒,反而使得胶粒互相粘连形成大颗粒,从而失去动力学稳定性而聚沉。这种由于高分子溶液的加入,使得溶胶稳定性减弱的作用称为絮凝作用。生产中常利用高分子对溶胶的絮凝作用进行污水处理和净化、回收矿泥中的有效成分以及产品的沉淀分离。

1.5.2 表面活性剂

两种极性相差很大的物质,通过机械分散方式很难形成一个均匀混合的稳定单相体系,这两种物质只有在它们接触表面积最小时才能够稳定存在,即两物质各成一相。水和油就是如此,水是一种强极性的化合物,而油通常是直链碳氢化合物,其极性较弱。因此,将这两种物质通过机械方式混在一起后,无须多时,油水就会自动分层,因为此时它们之间的接触面最小,所以体系最稳定。而表面活性剂(surface active substance)是这样一类物质,当它被加入到某一物质中后,能够显著降低其表面张力,从而使一些极性相差较大的物质也能相互均匀分散、稳定存在。上面所述的水油体系中,倘若加入适量的表面活性剂以后,水油之间不再分层,即形成一个相对稳定的混合体系。

表面活性剂的分子结构大致相同,它们的分子是由极性基团(亲水)和非极性基团(疏水)两大部分构成。极性部分通常是由 $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, NH , $-\text{NH}_3^+$ 等基团构成。而非极性部分主要是由碳氢组成的长链或芳香基团所构成。

由于表面活性剂特殊的分子结构,所以它具有有一种既能进入水相又能进入油相的能力。因此,它能很好地在水相或油相的表面形成一个保护膜,降低水相或油相的表面能,起到防止被分散的物质重新碰撞而聚结的作用。

1.5.3 乳浊液

乳浊液(emulsion)是分散质和分散剂均为液体的粗分散系。牛奶、豆浆、某些植物茎叶裂口渗出的白浆(例如橡胶树的胶乳)、人和动物机体中的血液、淋巴液都是乳浊液。在乳浊液中被分散的液滴的直径约在 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 之间。根据分散质与分散剂的不同性质,乳浊液又可分为两大类:一类是“油”(通常指有机物)分散在水中所形成的体系,以油/水型表示,如牛奶、豆浆、农药乳化剂等;另一类是水分散在“油”中形成的水/油型乳浊液,例如石油。

将油和水一起放在容器内猛烈震荡,可以得到乳浊液。但是这样得到的乳浊液并不稳定,停止震荡后,分散的液滴相碰后会自动合并,油水会迅速分离成两个互不相溶的液层。可见乳浊液也像溶胶那样需要有第三种物质作为稳定剂,才能形成一种稳定的体系。在油水混合时加入少量肥皂,则形成的乳浊液在

停止震荡后分层很慢,肥皂就起了一种稳定剂的作用。乳浊液的稳定剂称为乳化剂(emulsifying agent),许多乳化剂都是表面活性剂。因此,表面活性剂有时也称为乳化剂。而乳化剂可根据其亲和能力的差别分为亲水性乳化剂和亲油性乳化剂。常用的亲水性乳化剂有:钾肥皂、钠肥皂、蛋白质、动物胶等。亲油性乳化剂有钙肥皂、高级醇类、高级酸类、石墨等。

在制备不同类型的乳浊液时,要选择不同类型的乳化剂。例如,亲水性乳化剂适合制备油/水型乳浊液,不适合制备水/油型乳浊液。这是因为亲水性乳化剂的亲水基团结合能力比亲油基团的结合能力大,乳化剂分子的大部分分布在油滴表面。因此,它在油滴表面形成一较厚的保护膜,防止油滴之间相互碰撞而聚结。相反该乳化剂不能在水滴表面较好地形成保护膜,因为表面活性剂分子大部分被拉入水滴中,因此水滴表面的保护膜厚度不够,水滴之间碰撞后,容易聚结而分层。同理,在制备水/油型乳浊液时,最好选用亲油性乳化剂。可以用通过向乳浊液中加水的方法来区分不同类型的乳浊液。加水稀释后,乳浊液不出现分层,说明水是一种分散剂,则为油/水型乳浊液;加水稀释后,乳浊液出现分层,则为水/油型乳浊液。牛奶是一种油/水型乳浊液,所以加水稀释后不出现分层。

极细的固体粉末也可以起乳化剂的作用。非极性的亲油固体粉末,例如炭黑,是一种水/油型乳化剂,而二氧化硅等亲水粒子是油/水型乳化剂。去污粉(主要是碳酸钙细粉)或细炉灰(碳酸盐或二氧化硅细粉)等擦洗器皿油污后,用水一冲器皿便很干净,就是因为形成了油/水型乳浊液。

乳浊液及乳化剂在生产中的应用非常广泛,绝大多数有机农药、植物生长调节剂的使用都离不开乳化剂。例如,有机农药水溶性较差,不能与水均匀混合。为了能使农药与水较好地混合,加入适量的乳化剂,以减小它们的表面张力,从而达到均匀喷洒、降低成本、提高杀虫治病的目的。在人体的生理活动中,乳浊液也有重要的作用。例如,食物中的脂肪在消化液(水溶液)中是不溶解的,但经过胆汁中胆酸的乳化作用和小肠的蠕动,使脂肪形成微小的液滴,其表面积大大增加,有利于肠壁的吸收。此外乳浊液在日用化工、制药、食品、制革、涂料、石油钻探等工业生产中都有许多应用。

根据生活、生产的需要,有时又必须设法破坏天然形成的乳浊液。例如,在溶液萃取、处理石油和橡胶类植物的乳浆时,为了使水、油两相分层完全,就要通过破坏乳化剂的方法来破坏乳浊液。常用的方法有,加入不能生成牢固保护膜的表面活性剂来取代原来的乳化剂,例如加入异戊醇等就能起到这种作用。加入无机酸,可以破坏皂类乳化剂,使皂类变成脂肪酸而析出。此外,升高温度等方法也能破坏乳浊液。

思考题

1. 为什么稀溶液定律不适用于浓溶液和电解质溶液?
2. 难挥发物质的溶液在不断沸腾时,它的沸点是否恒定?在冷却过程中它的凝固点是否恒定?为什么?
3. 把一块冰放在温度为 273.15 K 的水中,另一块冰放在 273.15 K 的盐水中,有什么现象?
4. 什么是渗透压?产生渗透压的原因和条件是什么?
5. 什么是分散体系?液体分散系可以分为哪几类?
6. 如何解释胶粒的带电性?
7. 盐析作用和聚沉作用有什么区别?
8. 说明表面活性剂用作乳化剂的原理。
9. 解释下列现象:
 - (1) 明矾能净水;
 - (2) 用井水洗衣服时,肥皂的去污能力比较差;
 - (3) 江河入海口常常形成三角洲。
10. 利用溶液的依数性设计一个测定溶质相对分子质量的方法。
11. 什么是表面活性物质?它在结构上有什么特点?
12. 胶体溶液和真溶液有什么区别?

习题

1. 用作消毒剂的过氧化氢溶液中过氧化氢的质量分数为 0.03,该溶液的密度为 $1.0 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。计算这种水溶液中过氧化氢的质量摩尔浓度、物质的量浓度和摩尔分数。
2. 计算 5.0% 的蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)水溶液与 5.0% 的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)水溶液的沸点。
3. 比较下列各水溶液的指定性质的高低(或大小)次序。
 - (1) 凝固点: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{KCl}$ 溶液;
 - (2) 渗透压: $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$ 溶液, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液。(提示:从溶液中的粒子数考虑)
4. 医学上用的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)注射液是血液的等渗溶液,测得其凝固点下降为 0.543 。
 - (1) 计算葡萄糖溶液的质量分数;
 - (2) 如果血液的温度为 37 ,血液的渗透压是多少?
5. 在 20 时,将 5 g 血红素溶于适量水中,然后稀释到 500 mL,测得渗透压为 0.366 kPa。试计算血红素的相对分子质量。
6. 孕甾酮是一种雌性激素,它含有(质量分数)9.5% H,10.2% O 和 80.3% C。在 5.00

g 苯中含有 0.100 g 的孕甾酮的溶液在 5.18 °C 时凝固, 孕甾酮的相对分子质量是多少? 分子式是什么?

7. 海水中含有下列离子, 它们的质量摩尔浓度如下:

$b(\text{Cl}^-) = 0.57 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b(\text{SO}_4^{2-}) = 0.029 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b(\text{HCO}_3^-) = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,
 $b(\text{Na}^+) = 0.49 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b(\text{Mg}^{2+}) = 0.055 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, $b(\text{K}^+) = 0.011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和
 $b(\text{Ca}^{2+}) = 0.011 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。计算海水的近似凝固点和沸点。

8. 在严寒的季节里, 为了防止仪器中的水结冰, 欲使其凝固点下降到 -3.0 °C, 试问在 500 g 水中应加甘油 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$) 多少克?

9. 硫化砷溶胶是通过将硫化氢气体通到 H_3AsO_3 溶液中制备得到:



试写出该溶胶的胶团结构式。

10. 将 10.0 mL 0.01 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液和 100 mL 0.05 mol·L⁻¹ 的 AgNO₃ 溶液混合以制备 AgCl 溶胶。试问该溶胶在电场中向哪极运动? 写出胶团结构。

11. 三支试管中均放入 20.00 mL 同种溶胶。欲使该溶胶聚沉, 至少在第一支试管加入 0.53 mL 4.0 mol·L⁻¹ 的 KCl 溶液, 在第二支试管中加入 1.25 mL 0.05 mol·L⁻¹ 的 Na₂SO₄ 溶液, 在第三支试管中加入 0.74 mL 0.0033 mol·L⁻¹ 的 Na₃PO₄ 溶液。试计算每种电解质溶液的聚沉值, 并确定该溶胶的电性。

12. Calculate the mass of solute present in each of the following solutions:

(1) 2.0 L of 0.050 mol·L⁻¹ sodium hydroxide, NaOH.

(2) 100.0 mL of 0.0020 mol·L⁻¹ barium hydroxide, Ba(OH)₂.

(3) 0.080 L of 0.050 mol·L⁻¹ sulfuric acid, H₂SO₄.

(4) 1.50 L of 0.850 mol·L⁻¹ phosphoric acid, H₃PO₄.

13. The sugar fructose contains 40.0% C, 6.7% H, and 53.3% O by mass. A solution of 11.7 g of fructose in 325 g of ethanol has a boiling point of 78.59 °C. The boiling point of ethanol is 78.35 °C, and K_b for ethanol is 1.20 K·kg·mol⁻¹. What is the molecular formula of fructose?

14. A sample of HgCl₂ weighing 9.41 g is dissolved in 32.75 g of ethanol, C₂H₅OH. The boiling point elevation of the solution is 1.27 °C. Is HgCl₂ an electrolyte in ethanol? Show your calculations. ($K_b = 1.20 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)

15. Calculate the percent by mass and the molality in terms of CuSO₄ for a solution prepared by dissolving 11.5 g of CuSO₄·5H₂O in 0.100 0 kg of water. Remember to consider the water released from the hydrate.

16. The cell walls of red and white blood cells are semipermeable membranes. The concentration of solute particles in the blood is about 0.6 mol·L⁻¹. What happens to blood cells that are placed in pure water? In a 1 mol·L⁻¹ sodium chloride solution?

化学视窗

离子液体

传统化学反应及相关的化学工业是目前世界环境严重污染的主要来源,污染的大部分来自反应过程中大量使用的易挥发性有机溶剂。针对有机溶剂产生的污染,寻找绿色无污染的替代溶剂是当代化学家重要的研究内容。

目前替代溶剂技术主要有几个方面,如用水做溶剂进行水基金属催化有机合成、用超临界二氧化碳做溶剂及进行固相反应、无溶剂反应。现在一种新的绿色替代溶剂技术已引起人们的重视,那就是用离子液体做溶剂来进行化学反应。

离子液体是由带正电的离子和带负电的离子构成,它可以在 $-100 \sim 200$ 之间呈液体状态。离子液体顾名思义就是液体中只有离子存在。通常盐类化合物在熔融状态时就表现为离子液体,例如熔化态的氯化钠。离子液体通常在高温下存在,但通过选择合适的材料可在室温下形成离子液体。北爱尔兰皇后大学离子液体研究中心主任赛顿说,从理论上讲离子液体可能有 1 万亿种,化学家可以从中选择适合自己工作需要的离子液体。直到最近室温离子液体仍被认为很少,但现在发现许多盐可以形成接近室温的离子液体。最常用的有烷基铵盐、烷基磷酸盐和 *N*-烷基吡啶等。

与典型的有机溶剂不一样,离子液体不具有挥发性,一般不会成为蒸气,所以在化学实验过程中不会产生对大气造成污染的有害气体,而且使用方便。室温离子液体对无机和有机材料表现出良好的溶解能力。更能引起化学家兴趣的是,离子液体可以反复多次使用。此外,用离子液体做催化剂还可加速化学反应的过程。英国石油公司化学家莫兰说,如果英国石油公司在化工生产过程中采用离子液体,则可减少使用挥发性大的有机溶剂,降低对环境的污染,减少废物的产生。

早在 19 世纪,科学家就在研究离子液体,但当时没有引起人们的广泛兴趣。20 世纪 70 年代初,美国空军学院的科学家威尔克斯开始倾心研究离子液体,以尝试为导弹和空间探测器开发更好的电池。在研究中他发现,一种离子液体可用做电池的液态电解质。到了 20 世纪 90 年代末,已有许多科学家参与离子液体的研究。

离子液体的发明者梅斯等人最近发现,离子液体不仅是一种绿色溶剂,它还可用作新材料生产过程中的酶催化剂。威尔克斯最近还发现,离子液体还可以用于处理废旧轮胎,回收其中的聚合物。科学家最近的研究成果还表明,用离子液体可有效地提取工业废气中的二氧化碳。

目前,科学家认为,离子液体大规模应用于工业尚存在一些有待解决的问题,其中最关键的是降低离子液体的生产成本。

第二章 化学反应的一般原理

(*The General Principle of Chemical Reaction*)

学习要求：

1. 理解反应进度、系统与环境、状态与状态函数的概念。
 2. 掌握热与功的概念和计算,掌握热力学第一定律的概念。
 3. 掌握 Q_p , U , ${}_r H_m$, ${}_r H_m^{\text{碂}}$, ${}_f H_m^{\text{碂}}$, ${}_r S_m$, ${}_r S_m^{\text{碂}}$, ${}_m S_m^{\text{碂}}$, ${}_r G_m$, ${}_r G_m^{\text{碂}}$, ${}_f G_m^{\text{碂}}$ 的概念及有关计算和应用。
 4. 掌握标准平衡常数 $K^{\text{碂}}$ 的概念及表达式的书写;掌握 ${}_r G_m^{\text{碂}}$ 与 $K^{\text{碂}}$ 的关系及有关计算。
 5. 了解反应速率、基元反应、反应级数的概念;理解活化分子、活化能、催化剂的概念;了解影响反应速率的因素及其应用。
-

在化学反应的研究中,常遇到哪些物质之间能发生化学反应,哪些物质之间不能发生化学反应,即反应的方向问题;如果反应能够进行,则能进行到什么程度,反应物的转化程度如何,即反应的平衡问题;反应过程的能量如何变化,是吸热还是放热,即反应的热效应问题;反应是快还是慢,即反应的速率问题。化学反应进行的方向、程度以及反应过程中的能量变化关系属于化学热力学的范畴;而反应的速率,反应的历程(反应的中间步骤)等属于化学动力学的研究范畴。人们总是希望有利的反应进行得快一点、完全一点,而不利的反应进行得慢一点、或尽可能抑制它的进行。这就必须研究化学热

力学和化学动力学的问题。本章通过化学热力学、化学动力学一般原理的介绍,引出化学反应的焓变、熵变和吉布斯函数变的概念及其与平衡常数的关系,反应速率方程、反应级数、活化能等的概念及有关的计算。

2.1 基本概念

2.1.1 化学反应进度

1. 化学反应计量方程式

在化学中,满足质量守恒定律的化学反应方程式称为化学反应计量方程式。在化学反应计量方程式中,用规定的符号和相应的化学式将反应物(reactant)与生成物(product)联系起来。

例如,对任一已配平的化学反应方程式,质量守恒定律可用下式表示:

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (2-1)$$

式中 B 为化学反应方程式中任一反应物或生成物的化学式; ν_B 为物质 B 的化学计量数(stoichiometric number)。 ν_B 是出现在化学反应方程式(2-1)中的物质 B 的化学式前的系数(整数或简分数),是化学反应方程式特有的物理量,其量纲为一。按规定,反应物的化学计量数为负值,而生成物的化学计量数为正值。例如反应:



可写成 $0 = \text{NH}_3 - \frac{1}{2} \text{N}_2 - \frac{3}{2} \text{H}_2$

化学计量数 ν_B 分别为

$$(\text{NH}_3) = 1 \quad (\text{N}_2) = -\frac{1}{2} \quad (\text{H}_2) = -\frac{3}{2}$$

2. 化学反应进度

为了表示化学反应进展的程度,国家标准 GB 3102.8—93 规定了一个物理量——化学反应进度(extent of reaction),其量符号为 ξ ,单位为 mol。虽然 ξ 的单位与物质的量的单位相同,但其含义却不同。 ξ 是不同于物质的量的一种新的物理量。化学反应进度 ξ 的定义式为

只简单涉及反应方程式的配平问题,使用等号“=”;要强调反应的平衡状态或反应的可逆性,使用两个半箭头号“ \rightleftharpoons ”;要强调反应的方向性,或认为是基元反应,则使用单个全箭头号“ \rightarrow ”。

$$d = \frac{1}{\nu_B} dn_B \quad \text{或} \quad dn_B = \nu_B d \tag{2-2}$$

式(2-2)是化学反应进度的微分定义式。

若系统发生有限的化学反应,则

$$n_B(\xi) - n_B(\xi_0) = \nu_B(\xi - \xi_0) \quad \text{或} \quad n_B = \nu_B \xi \tag{2-3}$$

式中 $n_B(\xi)$, $n_B(\xi_0)$ 分别代表反应进度为 ξ 和 ξ_0 时的物质 B 的物质的量; ξ_0 为反应起始的反应进度,一般为 0,则式(2-3)变为

$$n_B = \nu_B \xi \quad \text{即} \quad \xi = \frac{1}{\nu_B} n_B \tag{2-4}$$

随着反应的进行,反应进度逐渐增大,当反应进行到 ξ 的数值恰好等于 ν_B 数值时,反应进度 $\xi = \frac{1}{\nu_B} n_B = 1 \text{ mol}$,我们说发生了反应进度为 1 mol 的反应,即通常说的单位反应进度。在后面的各热力学函数变的计算中,都是以单位反应进度为计量基础的。

例如,对任一符合 $0 = \sum \nu_B B$ 的化学反应,若能按化学计量方程式定量完成,其反应为

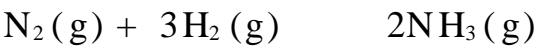


若发生了反应进度为 1 mol 的反应,则

$$\xi = \frac{1}{\nu_A} n_A = \frac{1}{\nu_B} n_B = \frac{1}{\nu_G} n_G = \frac{1}{\nu_D} n_D = 1 \text{ mol} \tag{2-5}$$

根据 $n_B = \nu_B \xi$,即指 $a\text{mol}$ 物质 A 与 $b\text{mol}$ 物质 B 反应,生成 $g\text{mol}$ 物质 G 和 $d\text{mol}$ 物质 D。反应式中单箭头符号表示反应的方向。

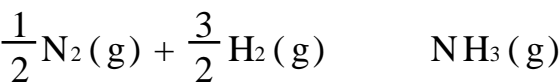
反应进度的定义式表明,反应进度与化学反应计量方程式的写法有关。因此,在应用反应进度这一物理量时,必须指明具体的化学反应方程式。如合成氨的化学反应计量方程式为



当 $n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$ 时,其反应进度

$$\xi = n(\text{NH}_3) / \nu(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol} / 2 = 0.5 \text{ mol}$$

而若化学反应计量方程式为



则当 $n(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$ 时,反应进度

$$\xi = n(\text{NH}_3) / \nu(\text{NH}_3) = 1 \text{ mol}$$

对于指定的化学反应计量方程式,反应进度与物质 B 的选择无关,反应物和生成物诸物质的 n_B 可能各不相同,但按 n_B 计算的反应进度却总是相同的。

例 2 - 1 用 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})$ 为 $0.020\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 $25.00\ \text{mL}$ $c(\text{Fe}^{2+})$ 为 $0.120\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的酸性 FeSO_4 溶液,其反应式为



滴定至终点共消耗 $25.00\ \text{mL}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,求滴定至终点的反应进度。

解:该反应中

$$\begin{aligned} n(\text{Fe}^{2+}) &= 0 - c(\text{Fe}^{2+}) V(\text{Fe}^{2+}) \\ &= 0 - 0.1200\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3}\ \text{L} \\ &= -3.000 \times 10^{-3}\ \text{mol} \\ &= (\text{Fe}^{2+})^{-1} n(\text{Fe}^{2+}) \\ &= -\frac{1}{6} \times (-3.000 \times 10^{-3})\ \text{mol} = 5.000 \times 10^{-4}\ \text{mol} \end{aligned}$$

或

$$\begin{aligned} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) &= 0 - c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) V(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \\ &= 0 - 0.020\ 00\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 25.00 \times 10^{-3}\ \text{L} = -5.000 \times 10^{-4}\ \text{mol} \\ &= (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})^{-1} n(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \\ &= -1 \times (-5.000 \times 10^{-4})\ \text{mol} = 5.000 \times 10^{-4}\ \text{mol} \end{aligned}$$

显然,反应进度与物质 B 的选择无关,而与化学反应计量方程式的写法有关。

2.1.2 系统和环境

为了研究问题的方便,人们常常把一部分物体和周围的其他物体划分开来作为研究的对象,这部分划分出来的物体我们称之为系统(以前称体系)。而系统以外与系统密切相关的部分则称为环境。例如,在 $298.15\ \text{K}$, $100\ \text{kPa}$ 压力下测定烧杯中 HAc 水溶液的 pH ,则烧杯中的 HAc 水溶液就是系统;而烧杯和烧杯以外的其余部分,如溶液上方空气的压力、温度、湿度等都属于环境。一般热力学中所说的环境,是指那些与系统密切相关的部分。

由于人们研究的系统中的能量变化关系、系统中化学反应的方向以及系统中物质的组成和变化等属于热力学性质范畴的问题,故常常把系统称为热力学系统(thermodynamic system)。

系统与环境之间可以根据能量与物质的交换情况,把系统分为下列三种类型:

敞开系统(open system) 系统与环境之间可以有物质、有能量的交换;

封闭系统(closed system) 系统与环境之间可以有能量的交换,但无物质交换;

隔离系统(isolated system) 也称孤立系统,该系统完全不受环境的影响,

与环境之间既无物质的交换,也无能量的交换,是一种理想系统。

为了研究的方便,在某些条件下可近似地把一个系统视为隔离系统。

2.1.3 状态和状态函数

系统的状态(state)是系统所有宏观性质如压力(p)、温度(T)、密度(ρ)、体积(V)、物质的量(n)及本章将要介绍的热力学能(U)、焓(H)、熵(S)、吉布斯函数(G)等宏观物理量的综合表现。当所有这些宏观物理量都不随时间改变时,我们称系统处于一定状态。反之,当系统处于一定状态时,这些宏观物理量也都具有确定值。我们把这些确定系统存在状态宏观物理量称为系统的状态函数(state function)。系统的某个状态函数或若干状态函数发生变化时,系统的状态也随之发生变化。状态函数之间是相互联系、相互制约的,具有一定的内在联系。因此确定了系统的几个状态函数后,系统其他的状态函数也随之而定。例如,理想气体的状态就是 p, V, n, T 这些状态函数的综合表现,它们的内在联系就是理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。

状态函数的最重要特点是它的数值仅仅取决于系统的状态,当系统状态发生变化时,状态函数的数值也随之改变。但状态函数的变化值只取决于系统的始态与终态,而与系统变化的途径无关。即系统由始态 1 变化到终态 2 所引起的状态函数的变化值如 $\int_1^2 n, \int_1^2 T$ 等均为终态与始态相应状态函数的差值: $\int_1^2 n = (n_2 - n_1), \int_1^2 T = (T_2 - T_1)$ 等。

2.1.4 过程与途径

当系统发生一个任意的变化时,系统经历了一个过程(process)。例如,气体的液化、固体的溶解、化学反应等,经历这些过程,系统的状态都发生了变化。系统状态变化的不同条件,称为不同的途径。如系统在等温条件下发生的状态变化,称为等温过程(isothermal process);系统在恒压条件下发生的状态变化,称为等压过程(isobar process);系统在恒容条件下发生的状态变化,称为等容过程(isovolume process)。

系统从始态到终态的变化,可以由各种不同的方法来实现,这些不同的方法称为不同的途径(path)。例如,某系统由始态(p_1, V_1)变到终态(p_2, V_2),可由先等压后等容的途径实现;也可由先等容后等压的途径实现,如图 2 - 1 所示。无论采用何种途径,状态函数的增量仅取决于系统的始、终态,而与状态变化的途径无关。

生成物温度与反应物温度相同。

图 2 - 1 系统状态变化的不同途径

2.1.5 热和功

热(heat)和功(work)是系统状态发生变化时与环境之间的两种能量交换的形式,单位均为焦耳或千焦,符号为 J 或 kJ。

系统与环境之间因存在温度差异而发生的能量交换形式称为热(或热量),量符号为 Q 。热力学中规定:

系统向环境吸热, Q 取正值(系统能量升高, $Q > 0$);

系统向环境放热, Q 取负值(系统能量下降, $Q < 0$)。

系统与环境之间除热以外的其他各种能量交换形式统称为功,量符号为 W 。

国家标准 GB 3102—93 规定:

环境对系统做功,功取正值(系统能量升高, $W > 0$);

系统对环境做功,功取负值(系统能量下降, $W < 0$)。

功有多种形式,通常把功分为两大类,由于系统体积变化而与环境产生的功称为体积功(volume work)或膨胀功(expansion work),用 $-p \Delta V$ 表示;除体积功以外的所有其他功都称为非体积功 W_f (也叫有用功)。因此

$$W = -p \Delta V + W_f \quad (2 - 6)$$

必须指出,热和功都不是系统的状态函数,除了与系统的始态、终态有关以外还与系统状态变化的具体途径有关。

2.1.6 热力学能与热力学第一定律

热力学能(thermodynamic energy)也称为内能(internal energy),它是系统内部各种形式能量的总和,其量符号为 U ,具有能量单位(J 或 kJ)。热力学能包括了系统中分子的平动能、转动能、振动能、电子运动能和原子核内的能量以及系统内部分子与分子间的相互作用的位能等。不包括系统整体运动的动能和系统整体处于外力场中具有势能。

由于人们对物质运动的认识不断深化,新的粒子不断被发现,以及系统内部

粒子的运动方式及相互作用极其复杂,到目前为止,还无法确定系统某状态下热力学能 U 的绝对值。但可以肯定,从宏观上讲处于一定状态下的系统,其热力学能应有定值。所以热力学能 U 是系统的状态函数,系统状态变化时热力学能变 ΔU 仅与始、终态有关而与过程的具体途径无关。 $\Delta U > 0$,表明系统在状态变化过程中热力学能增加; $\Delta U < 0$,表明系统在状态变化过程中热力学能减少。在实际化学反应过程中,人们关心的是系统在状态变化过程中的热力学能变 ΔU ,而不是系统热力学能 U 的绝对值。

“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。在转化的过程中,能量的总值不变。”这就是能量守恒和转化定律(law of energy conservation and transformation)。能量守恒和转化定律是人类长期实践的总结,把它应用于热力学系统,就是热力学第一定律(first law thermodynamics)。即在隔离系统中,能量的形式可以相互转化,但能量的总值不变。如一个隔离系统中的热能、光能、电能、机械能和化学能之间可以相互转换,但其总能量是不变的。

根据热力学第一定律,系统热力学能的改变值 ΔU 等于系统与环境之间的能量传递,这就是热力学第一定律的数学表达式:

$$\Delta U = Q + W \tag{2 - 7}$$

例 2 - 2 某系统从环境吸收热量并膨胀做功,已知从环境吸收热量 200 kJ,对环境做功 120 kJ,求该过程中系统的热力学能变和环境的熱力学能变。

解: 由热力学第一定律式(2 - 7)

$$\begin{aligned} \Delta U(\text{系统}) &= Q + W \\ &= 200 \text{ kJ} + (-120) \text{ kJ} = 80 \text{ kJ} \\ \Delta U(\text{环境}) &= Q + W \\ &= (-200) \text{ kJ} + 120 \text{ kJ} = -80 \text{ kJ} \end{aligned}$$

即完成这一过程后,系统净增了 80 kJ 的热力学能,而环境减少了 80 kJ 的热力学能,系统与环境的总和(隔离系统)保持能量守恒。即

$$\Delta U(\text{系统}) + \Delta U(\text{环境}) = 0$$

2.2 热化学

热化学就是把热力学理论与方法应用于化学反应,研究化学反应的热效应及其变化规律的科学。

2.2.1 化学反应热效应

化学反应热效应是指系统发生化学反应时,在只做体积功不做非体积功的等温过程中吸收或放出的热量。化学反应常在恒容或恒压等条件下进行,因此化学反应热效应常分为恒容热效应与恒压热效应,即恒容反应热与恒压反应热。

1. 恒容反应热 Q_V

在等温条件下,若系统发生化学反应是在容积恒定的容器中进行,且不做非体积功的过程,则该过程中与环境之间交换的热量就是恒容反应热,其量符号为 Q_V 。

因为是恒容过程,所以 $\Delta V = 0$, 则过程的体积功 $-p \Delta V = 0$; 同时系统不做非体积功,所以,此过程的总功 $W = -p \Delta V + W_f = 0$ 。根据热力学第一定律式(2-7)可得:

$$\Delta U = Q_V$$

$$\text{所以} \quad Q_V = \Delta U = U_2 - U_1 \quad (2-8)$$

式(2-8)说明,恒容反应热 Q_V 在量值上等于系统状态变化的热力学能变。因此,虽然热力学能 U 的绝对值无法知道,但可通过测定系统状态变化的恒容反应热 Q_V 得到热力学能变 ΔU 。

2. 恒压反应热 Q_p 与焓变 ΔH

在等温条件下,若系统发生化学反应是在恒定压力下进行,且不做非体积功的过程,则该过程中与环境之间交换的热量就是恒压反应热,其量符号为 Q_p 。

恒压过程 $p(\text{环}) = p_2 = p_1 = p$, 由热力学第一定律得

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V \quad (2-9)$$

$$\begin{aligned} \text{所以} \quad Q_p &= \Delta U + p \Delta V \\ &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \\ &= (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) \end{aligned} \quad (2-10)$$

式(2-10)中 U , p , V 都是状态函数,其组合函数 $(U + pV)$ 也是状态函数。热力学中将 $(U + pV)$ 定义为焓(enthalpy),量符号为 H ,单位为 J 或 kJ,即

$$H = U + pV \quad (2-11)$$

焓具有能量的量纲,但没有明确的物理意义。由于热力学能 U 的绝对值无法确定,所以新组合的状态函数焓 H 的绝对值也无法确定。但可通过式(2-10)求得 H 在系统状态变化过程中的变化值——焓变 ΔH , 即

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (2-12)$$

式(2 - 12)有较明确的物理意义,即在恒温恒压只做体积功的封闭系统中,系统吸收的热量全部用于增加系统的焓。

恒温恒压只做体积功的过程中, $H > 0$,表明系统是吸热的; $H < 0$,表明系统是放热的。焓变 H 在特定条件下等于 Q_p ,并不意味着焓就是系统所含的热。热是系统在状态发生变化时与环境之间的能量交换形式之一,不能说系统在某状态下含多少热。若非恒温恒压过程,焓变 H 仍有确定数值,但不能用 $H = Q_p$ 求算 H 。

将式(2 - 12)代入式(2 - 9),得

$$U = H - p \Delta V \tag{2 - 13}$$

当反应物和生成物都为固态和液态时,反应的 $p \Delta V$ 值很小,可忽略不计,故 $H \approx U$ 。

对有气体参与的化学反应, $p \Delta V$ 值较大,假设为理想气体,则式(2 - 13)可化为

$$H = U + n(g)RT \tag{2 - 14}$$

其中
$$n(g) = \sum_B \nu_B(g) \tag{2 - 15}$$

式中 $\sum_B \nu_B(g)$ 为化学反应计量方程式中反应前后气体化学计量数之和(注意反应物 ν_B 为负值)。

例 2 - 3 在 298.15 K 和 100 kPa 下, 2 mol H_2 完全燃烧放出 483.64 kJ 的热量。假设均为理想气体,求该反应的 H 和 U 。(反应为 $2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$)

解: 该反应在恒温恒压下进行,所以

$$\begin{aligned} H &= Q_p = -483.64 \text{ kJ} \\ n(g) &= \sum_B \nu_B(g) = \sum_B \nu_B \nu_B(g) = (-2 \text{ mol} - 2)(2 - 2 - 1) = -1 \text{ mol} \\ U &= H - n(g)RT \\ &= (-483.64) \text{ kJ} - (-1) \text{ mol} \times 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{ K} \\ &= -481.16 \text{ kJ} \end{aligned}$$

显然,即使有气体参与的反应, $p \Delta V$ (即 $n(g)RT$)与 H 相比也只是一个较小的值。因此,在一般情况下,可认为 H 在数值上近似等于 U ,在缺少 U 的数据的情况下可用 H 的数值近似。

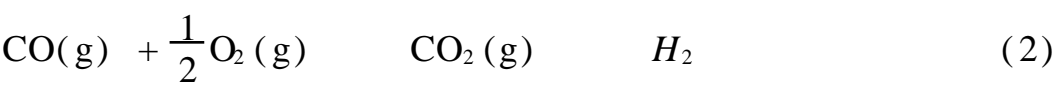
2.2.2 盖斯定律

俄国化学家盖斯(Hess G H)从大量热化学实验数据中得出结论:“任一化学反应,不论是一步完成的,还是分几步完成的,其热效应都是一样的。”盖斯定律

的完整表述为:任何一个化学反应,在不做其他功和处于恒压或恒容的情况下,不论该反应是一步完成还是分几步完成的,其化学反应的热效应总值相等。即在不做其他功和恒压或恒容时,化学反应热效应仅与反应的始、终态有关而与具体途径无关。盖斯定律的热力学依据是 $Q_v = \Delta U$ (系统不做非体积功的等容途径)和 $Q_p = \Delta H$ (系统不做非体积功的等压途径)两个关系式。热虽然是一种途径函数,两关系式却表明 Q_v 与 Q_p 分别与状态函数增量相等,因此它们的数值就只与系统的始、终态有关而与途径无关,即具有状态函数增量的性质。

盖斯定律表明,热化学反应方程式也可以像普通代数方程式一样进行加减运算,利用一些已知的(或可测量的)反应热数据,间接地计算那些难以测量的化学反应的反应热。

例如 C 与 O₂ 化合生成 CO 的反应热无法直接测定(难以控制 C 只生成 CO 而不生成 CO₂),但可通过相同反应条件下的反应(1)与(2)间接求得



在相同反应条件下进行的三个化学反应之间,存在着如图 2 - 2 所示的关系。C(s) + O₂(g)除可经途径 Ⅰ 反应生成 CO₂(g)外,也可以经途径 Ⅱ 先反应生成 CO(g) + 1/2 O₂(g),然后 CO(g) + 1/2 O₂(g)再反应生成CO₂(g)。按照状态函数的增量不随途径改变的性质,途径 Ⅰ 和 Ⅱ 的反应焓变应相等,即

$$H_1 = H_2 + H_3$$

所以 $H_3 = H_1 - H_2$

图 2 - 2 三个恒压反应热之间的关系

2.2.3 反应焓变的计算

1. 物质的标准态

前面提到的热力学函数 U , H 以及后面的 S , G 等均为状态函数,不同的系统或同一系统的不同状态均有不同的数值,同时它们的绝对值又无法确定。为了比较不同的系统或同一系统不同状态的这些热力学函数的变化,需要规定一个状态作为比较的标准,这就是热力学的标准状态(standard state)。热力学中规定:标准状态是在温度 T 及标准压力 p^\ominus ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)下的状态,简称标准态,用右上标“ \ominus ”表示。当系统处于标准态时,指系统中诸物质均处于各自的标准态。对具体的物质而言,相应的标准态如下。

纯理想气体物质的标准态是该气体处于标准压力 p^\ominus 下的状态,混合理想气体中任一组分的标准态是该气体组分的分压为 p^\ominus 时的状态(在无机及分析化学中把气体均近似作理想气体)。

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)。

溶液中溶质的标准态是指标准压力 p^\ominus 下溶质的浓度为 c^\ominus ($c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的溶液。

必须注意,在标准态的规定中只规定了压力 p^\ominus ,并没有规定温度。处于标准状态和不同温度下的系统的热力学函数有不同的值。一般的热力学函数值均为 298.15 K (即 25°C)时的数值,若非 298.15 K 须特别指明。

2. 摩尔反应焓变 ${}_r H_m$ 与标准摩尔反应焓变 ${}_r H_m^\ominus$

若某化学反应当反应进度为 ξ 时的反应焓变为 ${}_r H$,则摩尔反应焓变 ${}_r H_m$ 为

$${}_r H_m = \frac{{}_r H}{\xi} \quad (2-16)$$

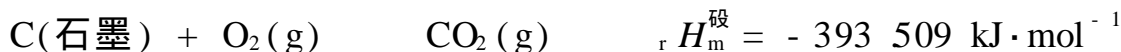
${}_r H_m$ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。因此,摩尔反应焓变 ${}_r H_m$ 为按所给定的化学反应计量方程当反应进度 ξ 为单位反应进度时的反应焓变。

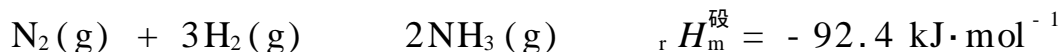
由于反应进度 ξ 与具体化学反应计量方程有关,因此计算一个化学反应的 ${}_r H_m$ 必须明确写出其化学反应计量方程。

当化学反应处于温度 T 的标准状态时,该反应的摩尔反应焓变称为标准摩尔反应焓变,以 ${}_r H_m^\ominus(T)$ 表示。 T 为反应的热力学温度。

3. 热化学反应方程式

表示化学反应与反应热关系的化学反应方程式叫热化学反应方程式。例如:





${}_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\text{r}}$ 为相应化学反应计量方程的恒压反应热。大多数反应都是在恒压下进行的,通常所讲的反应热,如果不加注明,都是指恒压反应热。

由于反应热效应不仅与反应条件(T , p)有关,而且还与物质 B 的量及物质 B 的存在状态有关。因此,书写热化学反应方程式必须注意以下几点。

正确写出化学反应计量方程式。因为反应热效应常指单位反应进度 时反应所放出或吸收的热量,而反应进度与化学反应计量方程式有关。同一反应,以不同的化学计量方程式表示,其反应热效应的数值不同。

注明参与反应的物质 B 的聚集状态,如气、液、固态分别以 g, l, s 表示。物质的聚集状态不同,其反应热亦不同。当固体有多种晶形时,还应注明不同的晶型。溶液中的溶质则需注明浓度,以 aq 表示水溶液。

注明反应温度。书写热化学反应方程式时必须标明反应温度,如 ${}_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\text{r}}$ (298.15 K)。如果为 298.15 K,习惯上可不注明。

热化学反应方程式表示按给定的计量方程式从反应物完全反应变为生成物。例如:

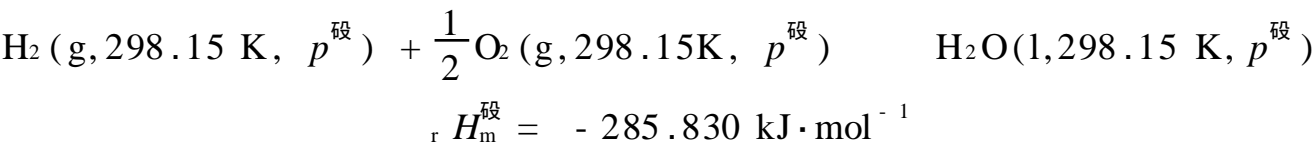


表示在标准状态、298.15 K 时 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 1 mol $\text{I}_2(\text{g})$ 完全反应生成 2 mol $\text{HI}(\text{g})$ 。这是一个假想的过程,因为实际上反应还没完全就达到了平衡,反应在宏观上已经“停止”了。

4. 标准摩尔生成焓 ${}_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\text{r}}$

在温度 T 及标准态下,由参考状态的单质生成物质 B 的反应,其单位反应进度时的标准摩尔反应焓变即为物质 B 在温度 T 时的标准摩尔生成焓(standard molar enthalpy of formation),用 ${}_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\text{r}}(\text{B}, \text{ , } T)$ 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。符号中的下标 f 表示生成反应(formation),括号中的 表示物质 B 的相态(如 g, l, s 等)。这里所谓的参考状态是指在温度 T 及标准态下单质的最稳定状态。同时在书写反应方程式时,应使物质 B 为唯一生成物,且物质 B 的化学计量数 $\nu_{\text{B}} = 1$ 。

例如, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 ${}_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\text{r}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.830 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是下面反应的标准摩尔反应焓变:



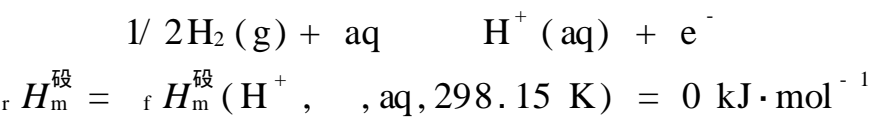
根据标准摩尔生成焓的定义,可知参考状态单质的标准摩尔生成焓等于零。因为从单质生成单质,系统根本没有发生反应,不存在反应热效应。当一种元素有两种或两种以上单质时,通常规定最稳定的单质为参考状态,其标准摩尔生成焓为零。例如石墨和金刚石是碳的两种同素异形体,石墨是碳的最稳定单质,是C的参考状态,它的标准摩尔生成焓等于零。由最稳定单质转变为其他形式的单质时,要吸收热量。例如石墨转变成金刚石:



所以

$${}_f H_m^\ominus (\text{C}, \text{金刚石}) = +1.895\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

对于水溶液中进行的离子反应,常涉及水合离子标准摩尔生成焓。水合离子标准摩尔生成焓是指:在温度 T 及标准状态下由参考状态纯态单质生成溶于大量水(形成无限稀薄溶液)的水合离子 $\text{B}(\text{aq})$ 的标准摩尔反应焓变。量符号为 ${}_f H_m^\ominus (\text{B}, \text{aq}, T)$, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。符号“ ”表示“在大量水中”或“无限稀薄水溶液中”,常常省略。同样,在书写反应方程式时,应使离子 B 为唯一生成物,且离子 B 的化学计量数 $\nu_{\text{B}} = 1$ 。并规定水合氢离子的标准摩尔生成焓为零,即在 298.15 K , 标准状态时由单质 $\text{H}_2(\text{g})$ 生成水合氢离子的标准摩尔反应焓变为零:



本书附录 列出了在 298.15 K , 100 kPa 下常见物质与水合离子的标准摩尔生成焓 ${}_f H_m^\ominus$ 数据。

5. 标准摩尔燃烧焓 ${}_c H_m^\ominus$

在温度 T 及标准态下物质 B 完全燃烧(或完全氧化)的化学反应,当反应进度为 1mol 时的标准摩尔反应焓变为物质 B 的标准摩尔燃烧焓(standard molar enthalpy of combustion),简称燃烧焓,用符号 ${}_c H_m^\ominus$ 表示,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在书写燃烧反应方程式时,应使物质 B 的化学计量数 $\nu_{\text{B}} = 1$ 。所谓完全燃烧(或完全氧化)是指物质 B 中的 C 变为 $\text{CO}_2(\text{g})$, H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$, N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$, Cl_2 变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ 。由于反应物已完全燃烧,所以反应后的产物显然不能燃烧。因此标准摩尔燃烧焓的定义中隐含“燃烧反应中所有产物的标准摩尔燃烧焓为零”。由于有机化合物大多易燃、易氧化,标准摩尔燃烧焓在有机化学中应用较广。在计算化学反应焓变中,在缺少标准摩尔生成焓的数据时也可用标

准摩尔燃烧焓进行计算。

有机化合物的标准摩尔燃烧焓具有重要意义,如石油、天然气及煤炭等的热值(燃烧热)是判断其质量好坏的一个重要指标;又如脂肪、蛋白质、糖、碳水化合物等的热值是评判其营养价值的重要指标。

6. 标准摩尔反应焓变的计算

在温度 T 及标准状态下同一个化学反应的反应物和生成物存在如图 2 - 3 所示的关系,它们均可由等物质的量、同种类的参考状态单质生成。

图 2 - 3 标准摩尔生成焓与标准摩尔反应焓变的关系

根据盖斯定律,若把参加反应的各参考状态单质定为始态,把反应的生成物定为终态,则途径 和途径 的反应焓变应相等,所以

$$\begin{aligned} & \sum_r H_m^\ominus + \sum_r H_m^\ominus(\text{反}) = \sum_r H_m^\ominus(\text{生}) \\ \text{即} \quad & \sum_r H_m^\ominus + \sum_B (-\nu_B) \sum_f H_m^\ominus(\text{反应物}) = \sum_B \nu_B \sum_f H_m^\ominus(\text{生成物}) \\ \text{所以有} \quad & \sum_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \sum_f H_m^\ominus(\text{生成物}) + \sum_B \nu_B \sum_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\ & = \sum_B \nu_B \sum_f H_m^\ominus(B) \end{aligned}$$

因而,对任一化学反应 $0 = \sum_B \nu_B$

其标准摩尔反应焓变为 $\sum_r H_m^\ominus = \sum_B \nu_B \sum_f H_m^\ominus(B)$ (2 - 17)

也可用标准摩尔燃烧焓计算

$$\sum_r H_m^\ominus = \sum_B (-\nu_B) \sum_c H_m^\ominus(B) \quad (2 - 18)$$

注意式(2 - 17)与式(2 - 18)的差别,式(2 - 18)的计量系数 ν_B 前有一负号,即标准摩尔反应焓变 $\sum_r H_m^\ominus$ 为反应物的标准摩尔燃烧焓之和减去生成物的标准摩尔燃烧焓之和。

例 2 - 4 甲烷在 298.15 K, 100 kPa 下与 $O_2(g)$ 的燃烧反应如下。求甲烷的标准摩尔燃烧焓 $\sum_c H_m^\ominus(CH_4, g)$ 。

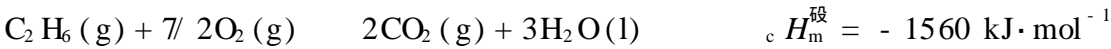


解： 由标准摩尔燃烧焓的定义得

$$\begin{aligned} {}_c H_m^{\text{焓}}(\text{CH}_4, \text{g}) &= {}_r H_m^{\text{焓}} = \sum_B {}_B {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{B}) \\ &= {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 2 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 2 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{O}_2, \text{g}) - {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{CH}_4, \text{g}) \\ &= [(-393.51) + 2 \times (-285.85) - 2 \times 0 - (-74.81)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -890.40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 2 - 5 已知乙烷的标准摩尔燃烧焓 ${}_c H_m^{\text{焓}}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = -1560 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 计算乙烷的标准摩尔生成焓。

解: 已知燃烧反应为



$$\begin{aligned} {}_r H_m^{\text{焓}} &= {}_c H_m^{\text{焓}}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) = \sum_B {}_B {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{B}) \\ &= 2 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \end{aligned}$$

所以
$$\begin{aligned} {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) &= 2 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{CO}_2, \text{g}) + 3 {}_f H_m^{\text{焓}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - {}_c H_m^{\text{焓}}(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) \\ &= [2 \times (-393.5) + 3 \times (-285.8) - (-1560)] \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -84.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

2.3 化学反应的方向与限度

2.3.1 化学反应的自发性

自然界发生的过程都有一定的方向性。如水总是从高处流向低处, 直至两处水位相等; 热可以从高温物体传导到低温物体, 直至两者温度相等; 电流总是从高电势流向低电势, 直至电势差为零; 又如铁在潮湿的空气中能被缓慢氧化变成铁锈等。这些不需要借助外力就能自动进行的过程称为自发过程, 相应的化学反应叫自发反应。自发反应有如下特征:

自发反应不需要环境对系统做功就能自动进行, 并借助于一定的装置能对环境做功;

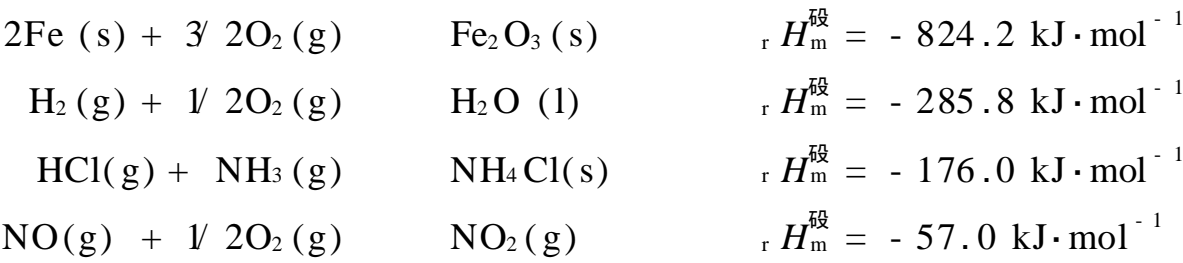
自发反应的逆过程是非自发的;

自发反应与非自发反应均有可能进行, 但只有自发反应能自动进行, 非自发反应必须借助一定方式的外部作用才能进行;

在一定的条件下, 自发反应能一直进行直至达到平衡, 即自发反应的最大限度是系统的平衡状态。

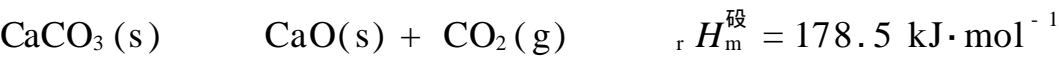
那么化学反应的自发性是由什么因素决定的呢? 化学反应自发性的判据又是什么呢? 在 19 世纪 70 年代, 法国化学家贝特洛(Berthelot P)和丹麦化学家汤

姆森(Thomson J)提出:自发反应的方向是系统的焓减少的方向($\Delta_r H < 0$),即自发反应是放热反应的方向。从能量的角度看,放热反应系统能量下降,放出的热量越多,系统能量降得越低,反应越完全。也就是说,系统有趋于最低能量状态的倾向,称为最低能量原理。例如:



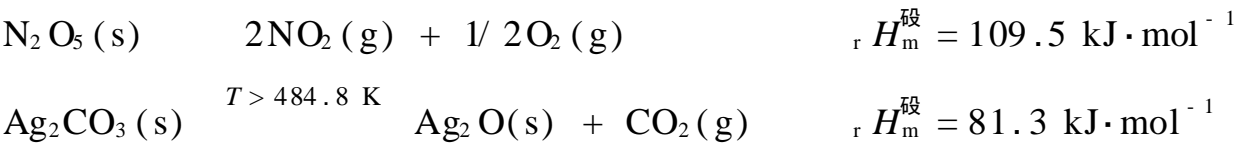
上述放热反应均为自发反应。

然而,进一步的研究发现,许多吸热反应($\Delta_r H > 0$)虽然使系统能量升高,也能自发进行。例如在 101.3 kPa, 大于 0℃ 时,冰能从环境吸收热量自动融化为水;碳酸钙在高温下吸收热量自发分解为氧化钙和二氧化碳:



仅把焓变作为自发反应的判据是不准确或不全面的,显然还有其他影响因素存在。

物质的宏观性质与其内部的微观结构有着内在联系。如在冰的晶体中, H_2O 分子有规则地排列在冰的晶格结点上,也即 H_2O 分子的排列是有序的。当冰吸热融化时,液态水中 H_2O 分子运动较为自由,处于较为无序的状态,或者说较为混乱的状态。系统这种从有序到无序的状态变化,其内部微观粒子排列的混乱程度增加了。人们把系统内部微观粒子排列的混乱程度称为混乱度。又如碳酸钙的吸热分解,由于产生气体 CO_2 ,也使系统的混乱度增大。人们发现,那些自发的吸热反应系统的混乱度都是增大的。如下列自发反应:



显然,在一定条件下,系统混乱度增加的反应也能自发进行。因此系统除了有趋于最低能量的趋势外,还有趋于最大混乱度的趋势,实际化学反应的自发性是由这两种因素共同作用的结果。

2.3.2 熵

1. 熵的概念

系统混乱度的大小可以用一个新的热力学函数熵(entropy)来量度,熵的符号为 S ,单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若以 Ω 代表系统内部的微观状态数,则熵 S 与

微观状态数 有如下关系:

$$S = k \ln \quad (2-19)$$

式中 k 为玻耳兹曼常数。由于在一定状态下,系统的微观状态数有确定值,所以熵也有定值,因而熵也是状态函数。系统的混乱度越大,熵值就越大。

在 0 K 时,系统内的一切热运动全部停止了,纯物质完美晶体的微观粒子排列是整齐有序的,其微观状态数 $= 1$,此时系统的熵值 $S^*(0\text{ K}) = 0$,这就是热力学第三定律。其中“ $*$ ”表示完美晶体。以此为基准,可以确定其他温度下物质的熵值。即以 $S^*(0\text{ K}) = 0$ 为始态,以温度为 T 时的指定状态 $S(\text{B}, T)$ 为终态,所算出的反应进度为 1 mol 的物质 B 的熵变 ${}_r S_m(\text{B})$ 即为物质 B 在该指定状态下的摩尔规定熵 $S_m(\text{B}, T)$ (物质 B 的化学计量数 $\nu_{\text{B}} = 1$):

$${}_r S_m(\text{B}) = S_m(\text{B}, T) - S_m^*(\text{B}, 0\text{ K}) = S_m(\text{B}, T)$$

在标准状态下的摩尔规定熵称为标准摩尔熵,用 $S_m^{\text{std}}(\text{B}, T)$ 表示,在 298.15 K 时,可简写为 $S_m^{\text{std}}(\text{B})$ 。注意,在 298.15 K 及标准状态下,参考状态的单质其标准摩尔熵 $S_m^{\text{std}}(\text{B})$ 并不等于零,这与标准状态时参考状态的单质其标准摩尔生成焓 ${}_f H_m^{\text{std}}(\text{B}) = 0$ 不同。

水合离子的标准摩尔熵是以 $S_m^{\text{std}}(\text{H}^+, \text{aq}) = 0$ 为基准而求得的相对值。一些物质在 298.15 K 的标准摩尔熵和一些常见水合离子的标准摩尔熵见附录。

通过对熵的定义和物质标准摩尔熵值 $S_m^{\text{std}}(\text{B}, T)$ 的分析可得如下规律:

物质的熵值与系统的温度、压力有关。一般温度升高,系统的混乱度增加,熵值增大;压力增大,微粒被限制在较小体积内运动,熵值减小(压力对液体和固体的熵值影响较小)。

熵与物质的聚集状态有关。对同一种物质的熵值有 $S^{\text{std}}(\text{B}, \text{g}, T) > S^{\text{std}}(\text{B}, \text{l}, T) > S^{\text{std}}(\text{B}, \text{s}, T)$; 如 $S^{\text{std}}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298\text{ K}) = 232.7\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298\text{ K}) = 69.9\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{H}_2\text{O}, \text{s}, 298\text{ K}) = 39.33\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

相同状态下,分子结构相似的物质,随相对分子质量的增大,熵值增大。如 $S^{\text{std}}(\text{HF}, \text{g}, 298\text{ K}) = 137.8\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{HCl}, \text{g}, 298\text{ K}) = 186.9\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{HBr}, \text{g}, 298\text{ K}) = 198.7\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{HI}, \text{g}, 298\text{ K}) = 206.5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当物质的相对分子质量相近时,分子结构复杂的分子其熵值大于简单分子。如 $S^{\text{std}}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{g}, 298\text{ K}) = 282.5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{CH}_3\text{OCH}_3, \text{g}, 298\text{ K}) = 266.5\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。当分子结构相似且相对分子质量相近时,熵值相近。如 $S^{\text{std}}(\text{O}_3, \text{g}, 298\text{ K}) = 238.9\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $S^{\text{std}}(\text{SO}_2, \text{g}, 298\text{ K}) = 248.2\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

2. 标准摩尔反应熵变 ${}_r S_m^{\text{熵}}(T)$

由于熵是状态函数,因而反应的熵变只与系统的始态和终态有关,而与途径无关。标准摩尔反应熵变 ${}_r S_m^{\text{熵}}$ 的计算与标准摩尔反应焓变 ${}_r H_m^{\text{熵}}$ 的计算类似。

对任一反应
$$0 = \sum_B {}_B B$$

其标准摩尔反应熵变为
$${}_r S_m^{\text{熵}} = \sum_B {}_B S_m^{\text{熵}}(B) \tag{2-20}$$

例 2 - 6 计算 298.15 K 标准状态下下列反应的标准摩尔反应熵变 ${}_r S_m^{\text{熵}}$ 。



解:
$$\begin{aligned} {}_r S_m^{\text{熵}} &= \sum_B {}_B S_m^{\text{熵}}(B) \\ &= 1 \times S_m^{\text{熵}}(\text{CaO}, \text{s}) + 1 \times S_m^{\text{熵}}(\text{CO}_2, \text{g}) + (-1) S_m^{\text{熵}}(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= (39.75 + 213.7 - 92.9) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 160.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

2.3.3 化学反应方向的判据

从以上讨论可知判断化学反应自发进行的方向,要考虑系统趋于最低能量和最大混乱度两个因素,即综合考虑反应的焓变 ${}_r H$ 和熵变 ${}_r S$ 两个因素。1878 年美国物理化学家吉布斯(Gibbs G W)由热力学定律证明,在恒温恒压非体积功等于零的自发过程中,其焓变、熵变和温度三者的关系为

$$H - T \Delta S < 0$$

热力学定义一个新的状态函数:

$$G = H - TS \tag{2-21}$$

G 称为吉布斯函数(Gibbs function),也称吉布斯自由能,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。由于焓 H 的绝对值无法确定,因而吉布斯函数 G 的绝对值也无法确定。

系统在状态变化中,状态函数 G 的改变 ΔG 称为吉布斯函数变。在恒温恒压非体积功等于零的状态变化中,吉布斯函数变为

$$G = G_2 - G_1 = H - TS \tag{2-22}$$

G 可以作为判断反应能否自发进行的判据。即

- $G < 0$ 自发进行
- $G = 0$ 平衡状态
- $G > 0$ 不能自发进行(其逆过程是自发的)

从式(2-22)可以看出, G 的值取决于 H , S 和 T ,按 H , S 的符号及

温度 T 对化学反应 G 的影响,可归纳为表 2 - 1 的四种情况。

表 2 - 1 温度对反应自发性的影响

H	S	T	G	反应的自发性	反 应 实 例	
-	+	任意	-	自发进行	$2\text{N}_2\text{O}(\text{g})$	$2\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
+	-	任意	+	非自发进行	$3\text{O}_2(\text{g})$	$2\text{O}_3(\text{g})$
+	+	低温	+	低温非自发	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$
		高温	-	高温自发		
-	-	低温	-	低温自发	$\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
		高温	+	高温非自发		

必须指出,表 2 - 1 中的低温、高温仅相对而言,对实际反应应具体计算温度。

2.3.4 标准摩尔生成吉布斯函数与标准摩尔反应吉布斯函数变

与标准摩尔生成焓 $_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\text{焓}}$ 的定义类似,在温度 T 及标准态下,由参考状态的单质生成物质 B 的反应,其反应进度为 1 mol 时的标准摩尔反应吉布斯函数变 $_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}$,即为物质 B 在温度 T 时的标准摩尔生成吉布斯函数,用 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}, , T)$ 表示,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。同样,在书写生成反应方程式时,物质 B 应为唯一生成物,且物质 B 的化学计量数 $_{\text{B}}=1$ 。

显然,根据物质 B 的标准摩尔生成吉布斯函数 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}, , T)$ 的定义,在标准状态下所有参考状态的单质其标准摩尔生成吉布斯函数 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}, 298.15\text{ K}) = 0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

同样,水合离子的标准摩尔生成吉布斯函数 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}, \text{aq})$ 也是以水合氢离子的 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{H}^{+}, \text{aq}, 298.15\text{ K})$ 等于零为基准而求得的相对值。附录 中列出了常见物质的标准摩尔生成吉布斯函数和一些常见水合离子的标准摩尔生成吉布斯函数。

同样,对任一化学反应

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B})$$

其 $_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}$ 可由物质 B 的 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}, 298.15\text{ K})$ 计算:

$$_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\text{焓}} = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} G_{\text{m}}^{\text{焓}}(\text{B}) \tag{2 - 23}$$

也可从吉布斯函数的定义计算:

$$_{\text{r}}G_{\text{m}}^{\text{焓}} = \sum_{\text{r}} H_{\text{m}}^{\text{焓}} - T \sum_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\text{焓}}$$

必须指出,随着温度的升高,系统的状态函数 H, S, G 都将发生变化。但在大多数情况下,当反应确定后,因温度改变而引起生成物所增加的焓、熵值与反

应物所增加的焓、熵值相差不多,所以化学反应的焓变与熵变受温度的影响并不明显。在无机及分析化学中,计算化学反应的焓变与熵变时可不考虑温度的影响,即当反应不在 298.15 K 时,可近似用 ${}_r H(298.15\text{ K})$ 和 ${}_r S(298.15\text{ K})$ 代替。但是,反应的 ${}_r G$ 随温度变化很大,不能用 ${}_r G(298.15\text{ K})$ 代替,即此时不能用式(2-23)计算 ${}_r G(T)$,而应用式(2-22)计算。即

$${}_r G_m^{\text{焓}}(T) = {}_r H_m^{\text{焓}}(298.15\text{ K}) - T {}_r S_m^{\text{焓}}(298.15\text{ K})$$

例 2-7 计算反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在 298.15 K 时的标准摩尔反应吉布斯函数变 ${}_r G_m^{\text{焓}}$,并判断此时反应的方向。

$$\begin{aligned}\text{解: } {}_r G_m^{\text{焓}} &= \sum_B {}_B f G_m^{\text{焓}}(\text{B}) \\ &= (2 \times 51.31 - 2 \times 86.55) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -70.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0, \text{ 此时反应正向进行}\end{aligned}$$

例 2-8 估算反应 $2\text{NaHCO}_3(\text{s}) = \text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在标准状态下的最低分解温度。

解: 要使 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 分解反应进行,须 ${}_r G_m^{\text{焓}} < 0$,即

$$\begin{aligned}{}_r H_m^{\text{焓}} &= \sum_B {}_B f H_m^{\text{焓}}(\text{B}) \\ &= [(- 1130.68) + (- 393.509) + (- 241.818) - 2 \times (- 950.81)] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 135.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ {}_r S_m^{\text{焓}} &= \sum_B {}_B S_m^{\text{焓}}(\text{B}) \\ &= [134.98 + 213.74 + 188.825 - 2 \times 101.7] \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 334.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ 135.61 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 334.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} &< 0 \\ T_{\text{分解}} &> \frac{135.61 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{334.15 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 405.84 \text{ K}\end{aligned}$$

所以 $\text{NaHCO}_3(\text{s})$ 的最低分解温度为 405.84 K。

必须指出,对恒温恒压下的化学反应, ${}_r G_m^{\text{焓}}$ 只能判断处于标准状态时的反应方向。若反应处于任意状态时,不能用 ${}_r G_m^{\text{焓}}$ 来判断,必须计算 ${}_r G_m$ 才能判断反应方向,这将在下一节中讨论。

2.4 化学平衡

化学平衡涉及绝大多数的化学反应以及相变化等,如无机化学反应的酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位解离平衡以及均相平衡、多相平衡。本节通过对化学平衡共同特点和规律的探讨,并通过热力学基本原理的应用,讨论化学平衡建立的条件以及化学平衡移动的方向与化学反应的限度等重要问题。

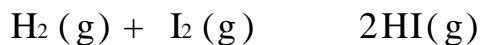
2.4.1 可逆反应与化学平衡

1. 可逆反应

在一定的反应条件下,一个化学反应既能从反应物变为生成物,在相同条件下也能由生成物变为反应物,即在同一条件下能同时向正逆两个方向进行的化学反应称为可逆反应(reversible reaction)。习惯上,把从左向右进行的反应称为正反应,把从右向左进行的反应称为逆反应。

原则上所有的化学反应都具有可逆性,只是不同的反应其可逆程度不同而已。反应的可逆性和不彻底性是一般化学反应的普遍特征。由于正逆反应同处一个系统中,所以在密闭容器中可逆反应不能进行到底,即反应物不能全部转化为生成物。

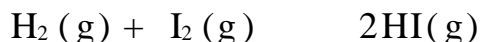
在反应式中用双向半箭头号强调反应的可逆性。如 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{I}_2(\text{g})$ 的可逆反应可写成:



2. 化学平衡

在恒温恒压且非体积功为零时,可用化学反应的吉布斯函数变 $\Delta_r G_m$ 来判断化学反应进行的方向。随着反应的进行,系统吉布斯函数在不断变化,直至最终系统的吉布斯函数 G 值不再改变,此时反应的 $\Delta_r G_m = 0$ 。这时化学反应达到最大限度,系统内物质 B 的组成不再改变。我们称该系统达到了热力学平衡态,简称化学平衡(chemical equilibrium)。只要系统的温度和压力保持不变,同时没有物质加入到系统中或从系统中移走,这种平衡就能持续下去。

例如在四个密闭容器中分别加入不同数量的 $\text{H}_2(\text{g})$, $\text{I}_2(\text{g})$ 和 $\text{HI}(\text{g})$, 发生如下反应:

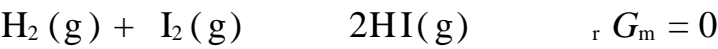


在 427 °C 恒温,不断测定 H₂ (g), I₂ (g)和 HI(g)的分压,经一定时间后 H₂ (g), I₂(g)和 HI(g)三种气体的分压均不再变化,说明系统达到了平衡,见表 2 - 2。

表 2 - 2 H₂ (g) + I₂ (g) ⇌ 2HI(g)平衡系统各组分分压

编号	起始分压/ kPa			平衡分压/ kPa			$\frac{p^2(\text{HI})}{p(\text{H}_2)p(\text{I}_2)}$
	$p(\text{H}_2)$	$p(\text{I}_2)$	$p(\text{HI})$	$p(\text{H}_2)$	$p(\text{I}_2)$	$p(\text{HI})$	
1	66.00	43.70	0	26.57	4.293	78.82	54.47
2	62.14	62.63	0	13.11	13.60	98.10	53.98
3	0	0	26.12	2.792	2.792	20.55	54.17
4	0	0	27.04	2.878	2.878	21.27	54.62

显然,不管起始反应从正向反应物开始,还是逆向从生成物开始,最后四个容器中的反应物和生成物的分压虽各不相同,但都不再变化,此时系统达到了平衡,有



化学平衡具有以下特征：

化学平衡是一个动态平衡(dynamic equilibrium)。如表 2 - 2 的反应系统达到平衡时,表面上反应已经停止,实际上 H₂ (g)和 I₂ (g)的化合以及 HI(g)的分解仍以相同的速率在进行。

化学平衡是相对的,同时也是有条件的。一旦维持平衡的条件发生了变化(例如温度、压力的变化),系统的宏观性质和物质的组成都将发生变化。原有的平衡将被破坏,代之以新的平衡。

在一定温度下化学平衡一旦建立,以化学反应方程式中化学计量数为幂指数的反应方程式中各物种的浓度(或分压)的乘积为一常数,叫平衡常数。在同一温度下,同一反应的平衡常数相同。

2.4.2 平衡常数

1. 实验平衡常数

实验事实表明,在一定的反应条件下,任何一个可逆反应经过一定时间后,都会达到化学平衡。此时反应系统中以反应方程式中的化学计量数(ν_B)为幂指数的各物种的浓度(或分压)的乘积为一常数,如表 2 - 2 中最后一列。由于这个常数由实验测得,故称为实验平衡常数(或经验平衡常数),简称平衡常数(equilibrium constant),用 K_c或 K_p表示。

对于任一可逆反应

$$0 = \sum_B \nu_B B$$

在一定温度下,达到平衡时,各组分浓度之间的关系为

$$K_c = \prod_B (c_B)^{\nu_B} \tag{2 - 24}$$

K_c 称为浓度平衡常数, c_B 为物质 B 的平衡浓度。

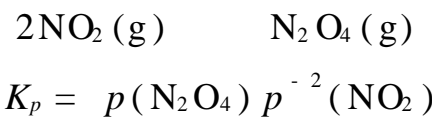
对于气相反应,在恒温下,气体的分压与浓度成正比($p = cRT$),因此,在平衡常数表达式中,可以用平衡时的气体分压来代替浓度,用 K_p 表示压力平衡常数,其表达式为

$$K_p = \prod_B (p_B)^{\nu_B} \tag{2 - 25}$$

式中 p_B 为物质 B 的平衡分压。

对同一反应,平衡常数可用 K_c 表示,也可用 K_p 表示,但通常情况下二者并不相等。由于平衡常数表达式中各组分的浓度(或分压)都有单位,所以实验平衡常数是有单位的,实验平衡常数的单位取决于化学计量方程式中生成物与反应物的单位及相应的化学计量数。

例如反应



单位为 Pa^{-1} 或 kPa^{-1} 。

2. 标准平衡常数

国家标准 GB 3102—93 中给出了标准平衡常数的定义,在标准平衡常数表达式中,有关组分的浓度(或分压)都必须用相对浓度 (或相对分压)来表示,即反应方程式中各物种的浓度(或分压)均须分别除以其标准态的量,即除以 c^\ominus ($c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)或 p^\ominus ($p^\ominus = 100 \text{ kPa}$)。由于相对浓度(或相对分压)是量纲为一的量,所以标准平衡常数是量纲为一的量。

例如对气相反应

$$0 = \sum_B \nu_B \text{B}(\text{g})$$
$$K^\ominus = \prod_B (p_B / p^\ominus)^{\nu_B} \tag{2 - 26}$$

若为溶液中溶质的反应

$$0 = \sum_B \nu_B \text{B}(\text{aq})$$
$$K^\ominus = \prod_B (c_B / c^\ominus)^{\nu_B} \tag{2 - 27}$$

以前称热力学平衡常数,现根据国家标准称标准平衡常数,以区别于实验平衡常数。
严格地讲应用活度(或逸度),在无机及分析化学中用相对浓度(或相对分压)是一种近似。

式中 $(p_B/p^\ominus)_B$, $(c_B/c^\ominus)_B$ 为平衡时化学反应计量方程式中各反应组分 $(p_B/p^\ominus)_B$, $(c_B/c^\ominus)_B$ 的连乘积 (注意反应物的计量系数 ν_B 为负值)。由于 $c^\ominus = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 为简单起见, 式(2-27)中 c^\ominus 在与 K^\ominus 有关的数值计算中常予以省略。

对于多相反应的标准平衡常数表达式, 反应组分中的气体用相对分压 (p_B/p^\ominus) 表示; 溶液中的溶质用相对浓度 (c_B/c^\ominus) 表示; 固体和纯液体为“1”, 可省略。

例如实验室中制取 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的反应



其标准平衡常数为

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

通常如无特殊说明, 平衡常数一般均指标准平衡常数。在书写和应用平衡常数表达式时应注意:

表达式中各组分的分压 (或浓度) 应为平衡状态时的分压 (或浓度);

由于表达式以反应计量方程式中各物种的化学计量数 ν_B 为幂指数, 所以 K^\ominus 与化学反应方程式有关, 同一化学反应, 反应方程式不同, 其 K^\ominus 值也不同。

例如合成氨反应

$$\begin{aligned} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 &\rightleftharpoons 2\text{NH}_3 \\ K_1^\ominus &= [p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^2 [p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{-3} [p(\text{N}_2)/p^\ominus]^{-1} \\ 1/2\text{N}_2 + 3/2\text{H}_2 &\rightleftharpoons \text{NH}_3 \\ K_2^\ominus &= [p(\text{NH}_3)/p^\ominus]^1 [p(\text{H}_2)/p^\ominus]^{-3/2} [p(\text{N}_2)/p^\ominus]^{-1/2} \end{aligned}$$

显然 $K_1^\ominus = K_2^\ominus^2$, $K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$ 。因此使用和查阅平衡常数时, 必须注意它们所对应的化学反应方程式。

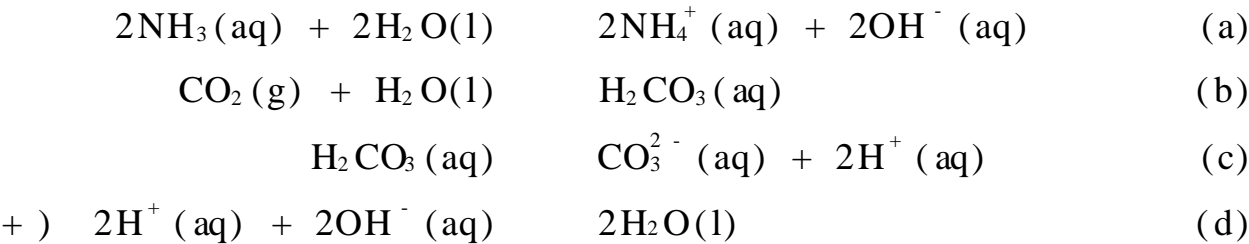
3. 多重平衡规则

一个给定化学反应计量方程式的平衡常数, 不取决于反应过程中经历的步骤, 无论反应分几步完成, 其平衡常数表达式完全相同, 这就是多重平衡规则。也就是说当某总反应为若干个分步反应之和 (或之差) 时, 则总反应的平衡常数为这若干个分步反应平衡常数的乘积 (或商)。例如, 将 $\text{CO}_2(\text{g})$ 通入 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 中, 发生如下反应:



$$K_1^{\text{总}} = \frac{[c(\text{NH}_4^+)/c^{\text{总}}]^2 [c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\text{总}}]}{[p(\text{CO}_2)/p^{\text{总}}] [c(\text{NH}_3)/c^{\text{总}}]^2}$$

反应(1)是 $\text{CO}_2(\text{g})$ 与 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 的总反应,实际上溶液中存在(a),(b),(c),(d)四种平衡关系。也就是说,总反应(1)可表示为(a),(b),(c),(d)四步反应的总和(其中 OH^- 既参与平衡(a)又参与平衡(d)的反应, H_2CO_3 参与平衡(b)和(c)的反应。在同一平衡系统中,一个物种的平衡浓度只能有一个数值。所以 OH^- 和 H_2CO_3 的浓度项可消去)。因而有



$$K_1^{\text{总}} = \frac{[c(\text{NH}_4^+)/c^{\text{总}}]^2 [c(\text{CO}_3^{2-})/c^{\text{总}}]}{[p(\text{CO}_2)/p^{\text{总}}] [c(\text{NH}_3)/c^{\text{总}}]^2}$$
$$= K_a^{\text{总}} K_b^{\text{总}} K_c^{\text{总}} K_d^{\text{总}}$$

多重平衡规则说明 $K^{\text{总}}$ 值与系统达到平衡的途径无关,仅取决于系统的状态——反应物(始态)和生成物(终态)。

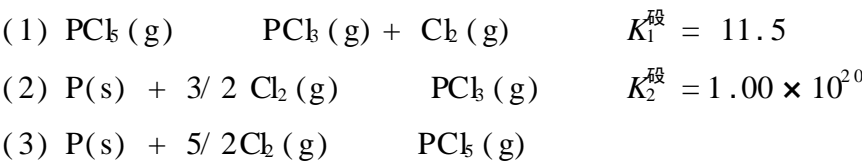
4. 化学反应进行的程度

化学反应达到平衡时,系统中物质 B 的浓度不再随时间而改变,此时反应物已最大限度地转变为生成物。平衡常数具体反映出平衡时各物种相对浓度、相对分压之间的关系,通过平衡常数可以计算化学反应进行的最大程度,即化学平衡组成。在化工生产中常用转化率()来衡量化学反应进行的程度。某反应物的转化率是指该反应物已转化为生成物的百分数。即

$$= \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{某反应物的总量}} \times 100\% \quad (2 - 28)$$

化学反应达平衡时的转化率称平衡转化率。显然,平衡转化率是理论上该反应的最大转化率。而在实际生产中,反应达到平衡需要一定的时间,流动的生产过程往往系统还没有达到平衡反应物就离开了反应容器,所以实际的转化率要低于平衡转化率。实际转化率与反应进行的时间有关。工业生产中所说的转化率一般指实际转化率,而一般教材中所说的转化率是指平衡转化率。

例 2 - 9 已知下列反应(1),(2)在 700 K 时的标准平衡常数,计算反应(3)在相同温度下的 $K^{\text{总}}$ 。



解：反应(2) - (1) = (3), 根据多重平衡规则

$$K_3^\text{eq} = K_2^\text{eq} / K_1^\text{eq}$$
$$= 1.00 \times 10^{20} / 11.5 = 8.70 \times 10^{18}$$

例 2 - 10 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的分解反应为 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$, 该反应在 298 K 的 $K^\text{eq} = 0.116$, 试求该温度下当系统的平衡总压为 200 kPa 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率。

解：设起始时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的物质的量为 1 mol, 平衡转化率为 α 。

$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$

$2\text{NO}_2(\text{g})$

起始时物质的量/ mol

1

0

平衡时物质的量/ mol

$1 - \alpha$

2α

平衡时总物质的量/ mol

$n_\text{总} = 1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$

平衡分压/ kPa

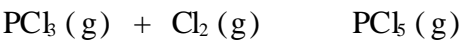
$\frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \cdot p_\text{总}$

$\frac{2\alpha}{1 + \alpha} \cdot p_\text{总}$

$$K^\text{eq} = [p(\text{NO}_2)/p^\text{eq}]^2 [p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^\text{eq}]^{-1}$$
$$= \frac{2}{1 + \alpha} (p_\text{总}/p^\text{eq})^2 \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} (p_\text{总}/p^\text{eq})^{-1} = 0.116$$

解得 $\alpha = 0.12 = 12\%$

例 2 - 11 在容积为 10.00 L 的容器中装有等物质的量的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 。已知在 523 K 发生以下反应：



达平衡时, $p(\text{PCl}_3) = 100 \text{ kPa}$, $K^\text{eq} = 0.57$ 。求：

- (1) 开始装入的 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的物质的量；
- (2) $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的平衡转化率。

解：(1) 设 $\text{PCl}_3(\text{g})$ 和 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 的起始分压为 $x \text{ kPa}$

$\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$

$\text{PCl}_5(\text{g})$

起始分压/ Pa

x

x

0

平衡分压/ kPa

$x - 100$

$x - 100$

100

$$K^\text{eq} = [p(\text{PCl}_5)/p^\text{eq}] [p(\text{Cl}_2)/p^\text{eq}]^{-1} [p(\text{PCl}_3)/p^\text{eq}]^{-1}$$
$$0.57 = \frac{100/100}{\frac{x - 100}{100}^2} \quad x = 232$$

起始

$n(\text{PCl}_3) = n(\text{Cl}_2)$

$$= \frac{p(\text{PCl}_3) V(\text{PCl}_3)}{RT}$$
$$= \frac{232 \times 10^3 \text{ Pa} \times 10.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 523 \text{ K}} = 0.534 \text{ mol}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad (\text{Cl}_2) &= \frac{n_{\text{转化}}(\text{Cl}_2)}{n_{\text{起始}}(\text{Cl}_2)} \times 100\% = \frac{p_{\text{转化}}(\text{Cl}_2)}{p_{\text{起始}}(\text{Cl}_2)} \times 100\% \\
 &= \frac{100}{232} \times 100\% = 43.1\%
 \end{aligned}$$

2.4.3 平衡常数与标准摩尔吉布斯函数变

1. 标准平衡常数与标准摩尔吉布斯函数变

从 2.3.3 可知,在恒温恒压不做非体积功条件下的化学反应方向判据为

$$\begin{aligned}
 {}_r G_m < 0 & \quad \text{正向反应} \\
 {}_r G_m = 0 & \quad \text{平衡态} \\
 {}_r G_m > 0 & \quad \text{逆向反应}
 \end{aligned}$$

热力学研究证明,在恒温恒压、任意状态下化学反应的 ${}_r G_m$ 与其标准态 ${}_r G_m^\ominus$ 有如下关系:

$${}_r G_m = {}_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (2-29)$$

式(2-29)中 Q 称为化学反应的反应商,简称反应商。反应商 Q 的表达式与标准平衡常数 K^\ominus 的表达式完全一致,不同之处在于 Q 表达式中的浓度或分压为任意态的(包括平衡态),而 K^\ominus 表达式中的浓度或分压是平衡态的。

根据化学反应方向判据,当反应达到化学平衡时,反应的 ${}_r G_m = 0$,此时反应方程式中物质 B 的浓度或分压均为平衡态的浓度或分压。所以,此时反应商 Q 即为 K^\ominus , $Q = K^\ominus$, 所以有

$$0 = {}_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus$$

$$\text{或} \quad {}_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus \quad (2-30)$$

式(2-30)即为化学反应的标准平衡常数与化学反应的标准摩尔吉布斯函数变之间的关系。因此,只要知道温度 T 时的 ${}_r G_m^\ominus$,就可求得该反应在温度 T 时的标准平衡常数。 ${}_r G_m^\ominus$ 可查热力学函数表或根据 ${}_r G_m^\ominus(T) = {}_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) - T {}_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K})$ 计算。所以,任一恒温恒压下的化学反应的标准平衡常数均可通过式(2-30)计算。

从式(2-30)可以看出,在一定温度下,化学反应的 ${}_r G_m^\ominus$ 值愈小,则 K^\ominus 值愈大,反应就进行得愈完全;反之,若 ${}_r G_m^\ominus$ 值愈大,则 K^\ominus 值愈小,反应进行的程度亦愈小。因此, ${}_r G_m^\ominus$ 反映了标准状态时化学反应进行的完全程度。

2. 化学反应等温方程式

将式(2-30)代入式(2-29)可得

$${}_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q \quad (2-31)$$

式(2-31)称为化学反应等温式,简称反应等温式(reaction isotherm)。它表明恒温恒压下,化学反应的摩尔吉布斯函数变 ${}_r G_m$ 与反应的标准平衡常数 K^{eq} 及化学反应的反应商 Q 之间的关系。根据式(2-31)可得

$${}_r G_m = -RT \ln \frac{K^{\text{eq}}}{Q}$$

将 K^{eq} 与 Q 进行比较,可以得出判断化学反应进行方向的判据:

$Q < K^{\text{eq}}$	${}_r G_m < 0$	反应正向进行
$Q = K^{\text{eq}}$	${}_r G_m = 0$	平衡状态
$Q > K^{\text{eq}}$	${}_r G_m > 0$	反应逆向进行

上述判据称为化学反应进行方向的反商判据。

例 2-12 计算反应 $\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{I}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$ 在 320 K 时的 K^{eq} 。若此时系统中 $p(\text{HI}, \text{g}) = 40.5 \text{ kPa}$, $p(\text{I}_2, \text{g}) = p(\text{H}_2, \text{g}) = 1.01 \text{ kPa}$, 判断此时的反应方向。

解: ${}_r G_m^{\text{eq}}(T) = {}_r H_m^{\text{eq}}(298.15 \text{ K}) - T {}_r S_m^{\text{eq}}(298.15 \text{ K})$

$$= [(62.438/2) - 26.48] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 320 \times [(260.9/2) + (130.684/2) - 206.549] \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= 8.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 ${}_r G_m^{\text{eq}} = -RT \ln K^{\text{eq}}$

得 $\ln K^{\text{eq}} = -{}_r G_m^{\text{eq}} / RT$

$$= -8.18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} / (8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 320 \text{ K}) = -3.08$$

$$K^{\text{eq}} = 4.6 \times 10^{-2}$$

$$Q = [p(\text{I}_2, \text{g}) / p^{\text{eq}}]^{1/2} [p(\text{H}_2, \text{g}) / p^{\text{eq}}]^{1/2} [p(\text{HI}, \text{g}) / p^{\text{eq}}]^{-1}$$

$$= (1.01/100) \times (40.5/100)^{-1} = 2.49 \times 10^{-2}$$

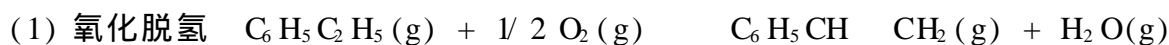
$$Q < K^{\text{eq}} \quad \text{反应正向进行}$$

或由 ${}_r G_m = -RT \ln K^{\text{eq}} + RT \ln Q$

$$= \{ -8.314 \times 10^{-3} \times 320 \times (-3.08) + 8.314 \times 10^{-3} \times 320 \times \ln[(1.01/100) \times (40.5/100)^{-1}] \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -1.63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0 \quad \text{反应正向进行}$$

例 2-13 乙苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5$)脱氢制苯乙烯有两个反应:



若反应在 298.15 K 进行, 计算两反应的标准平衡常数, 试问哪一种方法可行?

已知

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5(\text{g})$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
${}_f G_m^{\text{eq}}(298.15) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	130.6	213.8
		-228.57

解: 对反应(1): ${}_r G_m^{\text{eq}} = \sum_B {}_B {}_f G_m^{\text{eq}}(B)$

$$= (213.8 - 228.57 - 130.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -145.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

$$\begin{aligned}
 \text{由} \quad & {}_r G_m^{\text{破}} = -RT \ln K^{\text{破}} \\
 \text{得} \quad & \ln K^{\text{破}} = -{}_r G_m^{\text{破}} / RT \\
 & = 145.4 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) = 58.65 \\
 & K^{\text{破}} = 2.98 \times 10^{25} \\
 \text{对反应(2):} \quad & {}_r G_m^{\text{破}} = \sum_B {}_B f G_m^{\text{破}}(B) \\
 & = (213.8 - 130.6) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 83.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0 \\
 & \ln K^{\text{破}} = -{}_r G_m^{\text{破}} / RT \\
 & = -83.2 \times 10^3 / (8.314 \times 298.15) = -33.56 \\
 & K^{\text{破}} = 2.65 \times 10^{-15}
 \end{aligned}$$

反应(1)可行。

2.4.4 影响化学平衡的因素——平衡移动原理

化学平衡是相对的,有条件的,一旦维持平衡的条件发生了变化(例如浓度、压力、温度的变化),系统的宏观性质和物质的组成都将发生变化。原有的平衡将被破坏,代之以新的平衡。这种因外界条件的改变而使化学反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程称为化学平衡的移动。

1. 浓度(或气体分压)对化学平衡的影响

由判断化学反应进行方向的反应商判据可知,对于一个在一定温度下已达化学平衡的反应系统(此时 $Q = K^{\text{破}}$),增加反应物的浓度(或其分压)或降低生成物的浓度(或其分压)(使 Q 值变小),则 $Q < K^{\text{破}}$ 。此时系统不再处于平衡状态,反应要向正方向进行,直到 Q 重新等于 $K^{\text{破}}$,系统又建立起新的平衡。不过在新的平衡系统中各组分的平衡浓度已发生了变化。

反之,若在已达平衡的系统中降低反应物浓度(或其分压)或增加生成物浓度(或其分压),则 $Q > K^{\text{破}}$,此时平衡将向逆反应方向移动,使反应物浓度增加,生成物浓度降低,直到建立新的平衡。

在考虑平衡问题时,应该注意:

在实际反应时,人们为了尽可能地充分利用某一种原料,往往使用过量的另一种原料(廉价、易得)与其反应,以使平衡尽可能向正反应方向移动,提高前者的转化率;

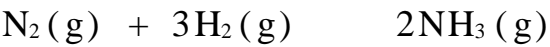
如果从平衡系统中不断降低生成物的浓度(或分压),则平衡将不断地向生成物方向移动,直至某反应物基本上被消耗完全,使可逆反应进行得比较完全;

如果系统中存在多个平衡,则须应用多重平衡规则。

2. 压力对化学平衡的影响

压力变化对化学平衡的影响应视化学反应的具体情况而定。对只有液体或

固体参与的反应而言,改变压力对平衡影响很小,可以不予考虑。但对于有气态物质参与的平衡系统,系统压力的改变则可能会对平衡产生影响。如合成氨反应



在一定温度、压力($p_{1\text{总}}$)下达平衡,平衡常数为 $K^\text{玻}$ 。

$$K^\text{玻} = [p_1(\text{NH}_3)/p^\text{玻}]^2 [p_1(\text{N}_2)/p^\text{玻}]^{-1} [p_1(\text{H}_2)/p^\text{玻}]^{-3}$$

如果改变总压(例如压缩容器),使新的总压 $p_{2\text{总}} = 2 p_{1\text{总}}$,此时

则

$$\begin{aligned} p_2(\text{N}_2) &= 2 p_1(\text{N}_2) & p_2(\text{H}_2) &= 2 p_1(\text{H}_2) & p_2(\text{NH}_3) &= 2 p_1(\text{NH}_3) \\ Q &= [p_2(\text{NH}_3)/p^\text{玻}]^2 [p_2(\text{N}_2)/p^\text{玻}]^{-1} [p_2(\text{H}_2)/p^\text{玻}]^{-3} \\ &= [2 p_1(\text{NH}_3)/p^\text{玻}]^2 [2 p_1(\text{N}_2)/p^\text{玻}]^{-1} [2 p_1(\text{H}_2)/p^\text{玻}]^{-3} \\ &= 1/4 K^\text{玻} \end{aligned}$$

$$Q < K^\text{玻}$$

因此增加总压后,反应向正方向进行,平衡向右移动。

如果改变总压使新的总压 $p_{2\text{总}} = 1/2 p_{1\text{总}}$,则 $Q = 4 K^\text{玻} > K^\text{玻}$,因此降低总压后,反应向逆方向进行,平衡向左移动。

仔细分析合成氨的反应,可以看出压力对化学平衡影响的原因在于反应前后气态物质的化学计量数之和 $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) \neq 0$ 。增加压力,平衡向气体分子数较少的一方移动;降低压力,平衡向气体分子数较多的一方移动。显然,如果反应前后气体分子数没有变化, $\sum \nu_{\text{B}}(\text{g}) = 0$,则改变总压对化学平衡没有影响。

对有固体或液体参与的多相反应,压力的改变一般也不会影响溶液中各组分的浓度。通常只要考虑反应前后气态物质分子数的变化即可。例如反应:



如果增加压力,平衡向左移动;降低压力,则平衡向右移动。

例 2 - 14 已知反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在总压为 101.3 kPa 和温度为 325 K 时达平衡, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的转化率为 50.2%。试求:

- (1) 该反应的 $K^\text{玻}$;
- (2) 相同温度、压力为 $5 \times 101.3 \text{ kPa}$ 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率。

解: (1) 设反应起始时, $n(\text{N}_2\text{O}_4) = 1 \text{ mol}$, $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率为 α 。

	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$	$2\text{NO}_2(\text{g})$
起始时物质的量 n_{B}/mol	1	0
平衡时物质的量 n_{B}/mol	$1 - \alpha$	2α
平衡总物质的量 $n_{\text{总}}/\text{mol}$	$1 - \alpha + 2\alpha = 1 + \alpha$	

$$\begin{aligned}
 \text{平衡分压 } p_B/\text{kPa} & \quad \frac{1-}{1+} \times 101.3 \text{ kPa} \quad \frac{2}{1+} \times 101.3 \text{ kPa} \\
 \text{标准平衡常数} \quad K^{\text{eq}} &= [p(\text{NO}_2)/p^{\text{eq}}]^2 [p(\text{N}_2\text{O}_4)/p^{\text{eq}}]^{-1} \\
 &= \frac{2}{1+} \times \frac{101.3 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}^2 \times \frac{1-}{1+} \times \frac{101.3 \text{ kPa}}{100 \text{ kPa}}^{-1} \\
 &= \frac{4 \times 0.502^2}{1 - 0.502^2} \times \frac{101.3}{100} = 1.37
 \end{aligned}$$

(2) 温度不变, K^{eq} 不变。

$$K^{\text{eq}} = \frac{4}{1-}^2 \times \frac{5 \times 101.3}{100} = 1.37$$

解得 $= 0.251 = 25.1\%$

计算结果表明增加总压,平衡向气体化学计量数减少的方向移动。

3. 温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与浓度、压力的影响有本质上的区别。浓度、压力改变时,平衡常数不变,只是由于系统中组分发生变化而导致反应商 Q 发生变化,使得 $Q < K^{\text{eq}}(T_1)$,引起平衡的移动。而温度改变使标准平衡常数的数值发生变化,使得 $K^{\text{eq}}(T_2) < Q$,从而引起平衡的移动。

$$\begin{aligned}
 \text{由} \quad {}_r G_m^{\text{eq}} &= {}_r H_m^{\text{eq}} - T {}_r S_m^{\text{eq}} \\
 \text{及} \quad {}_r G_m^{\text{eq}} &= -RT \ln K^{\text{eq}} \\
 \text{得} \quad \ln K^{\text{eq}} &= -\frac{{}_r H_m^{\text{eq}}}{RT} + \frac{{}_r S_m^{\text{eq}}}{R} \quad (2-32)
 \end{aligned}$$

在温度变化不大时, ${}_r H_m^{\text{eq}}$ 和 ${}_r S_m^{\text{eq}}$ 可看作常数。若反应在 T_1 和 T_2 时的平衡常数分别为 K_1^{eq} 和 K_2^{eq} ,则近似地有

$$\begin{aligned}
 \ln K_1^{\text{eq}} &= -\frac{{}_r H_m^{\text{eq}}}{RT_1} + \frac{{}_r S_m^{\text{eq}}}{R} \\
 \ln K_2^{\text{eq}} &= -\frac{{}_r H_m^{\text{eq}}}{RT_2} + \frac{{}_r S_m^{\text{eq}}}{R}
 \end{aligned}$$

两式相减有

$$\ln \frac{K_1^{\text{eq}}(T_1)}{K_2^{\text{eq}}(T_2)} = -\frac{{}_r H_m^{\text{eq}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-33)$$

如果是放热反应, ${}_r H_m^{\text{eq}} < 0$,当温度 T 升高时, $K_1^{\text{eq}} > K_2^{\text{eq}}$,即平衡常数减小(使得 $Q > K^{\text{eq}}$),平衡向逆反应方向移动(即吸热反应方向)。如果是吸热反应, ${}_r H_m^{\text{eq}} > 0$,当温度升高时, $K_1^{\text{eq}} < K_2^{\text{eq}}$,所以平衡常数增大(使得 $Q < K^{\text{eq}}$),平衡向正反应方向移动(即吸热反应方向)。因此在不改变浓度、压力的条件下,升高平衡系统的温度时,平衡向着吸热反应的方向移动;反之,降低温度时,平衡向着放热反应的方向移动。

例 2 - 15 反应 $\text{BeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BeO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$ 在 600 K 时, $K^\ominus = 1.61 \times 10^{-8}$, 反应的标准摩尔焓变 ${}_r H_m^\ominus = 175 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求反应在 400 K 时的 K^\ominus 。

解: 按式(2 - 33)

$$\ln \frac{K_1^\ominus(T_1)}{K_2^\ominus(T_2)} = - \frac{{}_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$
$$\ln \frac{1.61 \times 10^{-8}}{K_2^\ominus} = - \frac{175 \times 10^3}{8.314} \left(\frac{1}{600} - \frac{1}{400} \right)$$
$$K_2^\ominus = 3.88 \times 10^{-16}$$

4. 勒夏特列原理

早在 1907 年, 在总结大量实验事实的基础上, 勒夏特列(Le Chatelier H L)定性得出平衡移动的普遍原理, 即任何一个处于化学平衡的系统, 当某一确定系统状态的因素(如浓度、压力、温度等)发生改变时, 系统的平衡将发生移动。平衡移动的方向总是向着减弱外界因素的改变对系统影响的方向。例如增加反应物的浓度或反应气体的分压, 平衡向生成物方向移动, 以减弱反应物浓度或反应气体分压的增加的影响; 如果增加平衡系统的总压(不包括充入不参与反应的气体), 平衡向气体分子数减少的方向移动, 以减小总压的影响; 如果升高温度, 平衡向吸热反应方向移动, 减弱温度升高对系统的影响。因此, 平衡移动的规律可以归纳为: 如果改变平衡系统的条件之一(如浓度、压力或温度), 平衡就向着能减弱这个改变的方向移动。这就是勒夏特列原理(Le Chatelier's principle)。用更简洁的语言来描述即: 如果对平衡系统施加外力, 则平衡将沿着减小外力影响的方向移动。

必须注意, 勒夏特列原理只适用于已经处于平衡状态的系统, 而对于未达平衡状态的系统则不适用。

2.5 化学反应速率

在化学反应的研究中, 除了要考虑化学反应进行的方向、程度等热力学问题以外, 还得考虑化学反应进行的快慢以及反应从始态到终态所经历的途径等动力学问题。本节首先介绍化学反应速率的概念, 再讨论影响反应速率的因素, 并给予简要的理论解释。

2.5.1 化学反应速率的概念

化学反应速率(rate of reaction)是指化学反应过程进行的快慢, 即化学反应方程式中物质 B 的数量(通常用物质的量的变化表示)随时间的变化率。

对于任一化学反应 $0 = \sum_B \nu_B B$

根据国家标准(GB 3102.8—93)反应速率定义为

$$\begin{aligned} \dot{\xi} &= \frac{d\xi}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_B} \times \frac{dn_B}{dt} \end{aligned} \tag{2 - 34}$$

即反应速率为反应进度随时间的变化率。由反应进度定义的化学反应速率也叫转化速率。用反应进度定义的反应速率不必指明具体物质 B,但必须注明相应的化学反应计量方程式。

对恒容反应,例如密闭反应器中的反应或液相反应,体积不变,所以反应速率(基于浓度的速率)的定义为

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{\dot{\xi}}{V} \\ &= \frac{1}{\nu_B} \times \frac{dn_B}{V dt} \end{aligned} \tag{2 - 35}$$

式(2 - 35)中 V 为反应系统体积,因此反应速率是单位体积内反应进度随时间的变化率,反应速率 ν 的 SI 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

若反应过程体积不变,则有

$$\nu = \frac{1}{\nu_B} \times \frac{d c_B}{dt} \tag{2 - 36}$$

式中 $d c_B/ dt$ 对某一指定的反应物来说,它是该反应物的消耗速率;对某一指定的生成物来说是该生成物的生成速率。在后面提到的速率一般均指式(2 - 36)中速率。

另外还有一种反应速率的表示方法就是半衰期 ($t_{1/2}$),即反应物消耗一半所需的时间。

2.5.2 反应历程与基元反应

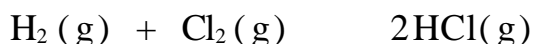
1. 反应历程与基元反应

通常的化学反应方程式,只是化学反应的计量式,表明了热力学中的始态与

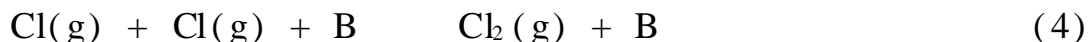
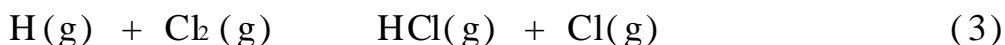
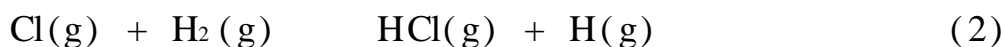
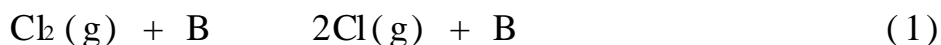
如果反应速率比较慢,时间单位也可采用 min(分),h(小时)或 y(年)等。

一级反应的半衰期 $t_{1/2} = 0.693/k$,与反应物浓度无关。放射性同位素的衰变均为一级反应,半衰期原本用于表示放射性同位素的衰变特征,环境化学中常用来表示有机物、农药等在自然界中的降解速率,医学中常用于表示药物在体内的分解速率。

终态及其计量关系,即宏观结果,并没有说明反应物是经过怎样的途径、步骤转变为生成物的,即并未表示出其微观过程。人们把反应物转变为生成物的具体途径、步骤称为反应历程。不同的反应有不同的反应历程,有的很简单,有的却相当复杂。如化学反应方程式



并不说明由一个 $\text{H}_2(\text{g})$ 分子和一个 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分子直接碰撞生成了两个 $\text{HCl}(\text{g})$ 分子。已知该反应在光照条件下是由下列四步反应完成的:



其中 B 是惰性物质(反应器壁或其他不参与反应的物质),只起传递能量的作用。上述四步反应的每一步都是由反应物分子直接相互作用,一步转化为生成物分子的。这种由反应物分子(或离子、原子及自由基等)直接碰撞发生作用而生成产物的反应称为基元反应(elementary reaction),即基元反应为一步完成的简单反应。基元反应是组成一切化学反应的基本单元。大多数化学反应往往要经过若干个基元反应步骤使反应物最终转化为生成物。这些基元反应代表了反应所经过的历程。所谓反应历程(或反应机理)一般是指该反应是由哪些基元反应组成的。例如上述四个基元反应就构成了 $\text{H}_2(\text{g})$ 分子与 $\text{Cl}_2(\text{g})$ 分子反应生成 $\text{HCl}(\text{g})$ 分子的反应历程。

研究表明,只有少数化学反应是由反应物一步直接转化为生成物的基元反应。例如:



反应(1)参加反应的分子数为 1,这类基元反应称为单分子反应;而反应(2)和(3)中,参加反应的分子数为 2,称为双分子反应。

2. 基元反应的速率方程

人们经过长期实践,总结出基元反应的反应速率与反应物浓度之间的定量关系:在一定温度下,化学反应速率与各反应物浓度幂(c^{ν_B})的乘积成正比,浓度的幂次为基元反应方程式中相应组分的化学计量数的负值($-\nu_B$)。基元反应的这一规律称为质量作用定律。

设下面反应



为基元反应,则该基元反应的速率方程式为

$$v = k c_A^a c_B^b \dots \quad (2-37)$$

式(2-37)就是质量作用定律的数学表达式,也称基元反应的速率方程式(rate equation)。

据此,前述三个基元反应的速率方程式可分别表示为

$$v_1 = kc(\text{SO}_2\text{Cl}_2)$$

$$v_2 = kc^2(\text{NO}_2)$$

$$v_3 = kc(\text{NO}_2)c(\text{CO})$$

3. 反应级数

速率方程式(2-37)中各浓度项的幂次 a, b, \dots 分别称为反应组分 A, B, ... 的级数。该反应总的反应级数(reaction order) n 则是各反应组分 A, B, ... 的级数之和,即

$$n = a + b + \dots$$

当 $n=0$ 时称为零级反应, $n=1$ 时称为一级反应, $n=2$ 时称为二级反应,余类推。

对于基元反应,反应级数与它们的化学计量数是一致的。而对于非基元反应,速率方程式中的级数一般不等于 $(a + b + \dots)$ 。例如,一氧化氮和氢气的反应为



实验结果 $v = kc^2(\text{NO})c(\text{H}_2)$, 而不是 $v = kc^2(\text{NO})c^2(\text{H}_2)$ 。

因此除非是基元反应,一般不能根据化学反应方程式就确定反应速率与浓度的关系,即确定反应速率方程式,必须通过实验来确定。通常可写成与式(2-37)相类似的幂乘积形式:

$$v = k c_A^x c_B^y \dots \quad (2-38)$$

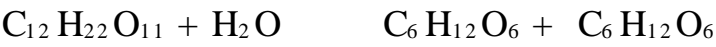
如果是基元反应,则 $x = a, y = b$;如果是非基元反应,则 x, y 的数值必须通过实验来测定。 x, y 的值可以是整数、分数,也可以为零。

4. 反应速率常数

反应速率方程式中的比例系数 k 称为反应速率常数(rate constant)。不同的反应有不同的 k 值。 k 值与反应物的浓度无关,而与温度的关系较大。温度

一定,速率常数为定值。由式(2 - 38)可以看出,速率常数表示反应速率方程中各有关浓度项均为单位浓度时的反应速率。速率常数的单位随($x + y$)的变化而变化,即随反应级数而变。因为反应速率的单位是 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$,一级反应的速率常数的单位为 s^{-1} ,二级反应为 $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}^{-1}$, n 级反应为 $\text{mol}^{-(n-1)}\cdot\text{L}^{n-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。因此,也可从速率常数的单位判断反应的级数。同一温度、同一浓度下,不同化学反应的 k 值可反映出反应进行的相对快慢。

书写速率方程时还须注意:稀溶液中溶剂、固体或纯液体参加的化学反应,其速率方程式的数学表达式中不必列出它们的浓度项。如蔗糖的水解反应



是一个双分子反应,其速率方程式为

$$v = kc(\text{H}_2\text{O})c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

由于 H_2O 作为溶剂是大量的,蔗糖的量相对 H_2O 来说非常小,在反应过程中 H_2O 的浓度基本上可认为没有变化,其浓度可作常量并入 k 中,得到:

$$v = kc(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11})$$

其中, $k = kc(\text{H}_2\text{O})$ 。所以蔗糖的水解反应是双分子反应,却是一级反应(也称假一级反应)。

例 2 - 16 在 298.15 K 时,测得反应 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的反应速率及有关实验数据如下。

实验序号	初始浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		初始速率/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
	$c(\text{NO})$	$c(\text{O}_2)$	
1	0.010	0.010	1.6×10^{-2}
2	0.010	0.020	3.2×10^{-2}
3	0.010	0.030	4.8×10^{-2}
4	0.020	0.010	6.4×10^{-2}
5	0.030	0.010	1.44×10^{-1}

- 求: (1) 该反应的速率方程式和反应级数;
(2) 反应的速率常数。

解: (1) 根据式(2 - 38), 该反应的速率方程式为

$$v = kc^x(\text{NO})c^y(\text{O}_2)$$

从 1, 2, 3 号实验可知, 当 $c(\text{NO})$ 不变时, v 与 $c(\text{O}_2)$ 成正比, 即 $v \propto c(\text{O}_2)$, $y = 1$;
从 1, 4, 5 号实验可知, 当 $c(\text{O}_2)$ 不变时, v 与 $c^2(\text{NO})$ 成正比, 即 $v \propto c^2(\text{NO})$, $x = 2$ 。
因此, 该反应的速率方程式为

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

该反应的级数为 $n = x + y = 2 + 1 = 3$

(2) 将表中任一实验数据代入速率方程式,即可求得速率常数:

$$\begin{aligned} k &= v / [c^2(\text{NO}) c(\text{O}_2)] \\ &= 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} / [(0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})^2 (0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})] \\ &= 1.6 \times 10^4 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

2.5.3 反应速率理论

1. 碰撞理论

对不同的化学反应,反应速率的差别很大。爆炸反应在瞬间即可完成,而慢的反应数年后也不见得有什么变化。碰撞理论最早对此作出解释。

碰撞理论认为,发生化学反应的首要条件是反应物分子必须相互碰撞。如果将反应物分子间相互隔开,就不会有任何反应发生。反应速率与单位体积、单位时间内分子间的碰撞次数成正比。如 $\text{HI}(\text{g})$ 的分解反应,在450℃时,若 $\text{HI}(\text{g})$ 的起始浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,分子间的碰撞次数约为 $3.5 \times 10^{28} \text{ 次} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,如果每次碰撞都能发生反应,反应将在瞬间完成。而实际上只有极少数分子在碰撞时发生了反应,大多数的碰撞都没有发生反应。原因在哪里呢?碰撞理论认为可归结于下列两个原因。

第一是能量因素。碰撞理论把那些能够发生反应的碰撞称为有效碰撞。碰撞理论认为能发生有效碰撞的分子与普通分子的差异在于它们具有较高的能量,只有具有较高能量的分子在相互碰撞时才能克服电子云间的排斥作用而相互接近,从而打破原有的化学键,形成新的分子,即发生化学反应。碰撞理论把那些具有足够高的能量、能够发生有效碰撞的分子称为活化分子(activating molecular)。

图2-4是气体分子的能量分布示意图,横坐标为能量,纵坐标 N/N ($N(E)$)表示具有能量在 E 到 $E + \Delta E$ 范围内单位能量区间的分子所占的分子百分数。 E_k 为气体分子的平均能量, E_0 为活化分子的最低能量。曲线下的面积表示分子百分数总和为100%,阴影部分的面积表示能量不小于 E_0 的分子百分数。

要使普通分子(即具有平均能量的分子)成为活化分子(即能量超出

图2-4 气体分子的能量分布曲线

E_0 的分子)所需的最小能量称为活化能 (activation energy), 用 E_a 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在一定温度下, 反应的活化能越大, 其活化分子百分数越小, 反应速率就越小; 反之反应的活化能越小, 其活化分子百分数就越大, 反应则越快。

第二是方位因素(或概率因素)。碰撞理论认为分子通过碰撞发生化学反应, 不仅要求分子有足够的能量, 而且要求这些分子要有适当的取向(或方位)。例如 CO 与 NO_2 的反应(图 2 - 5), 只有 CO 中的 C 与 NO_2 中的 O 迎头相碰才有可能发生反应, 为有效碰撞; 如果 CO 中的 C 与 NO_2 中的 N 相碰, 则不会发生反应, 属无效碰撞。对复杂的分子, 方位因素的影响更大。

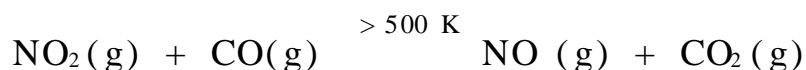
图 2 - 5 化学反应的方位因素

因此, 反应物分子必须具有足够的能量和适当的碰撞方向, 才能发生反应。

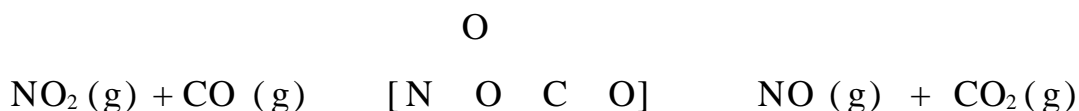
碰撞理论较成功地解释了某些实验事实, 但它把反应分子看成没有内部结构的刚性球体的模型过于简单, 因而对一些分子结构比较复杂的反应如配位反应等不能予以很好解释。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论又称活化配合物理论, 是 20 世纪 30 年代中期, 在量子力学和统计力学的发展基础上由埃林(Eyring H)等人提出来的。该理论认为, 化学反应并不是通过反应物分子之间的简单碰撞就完成的, 其间必须经过一个中间过渡状态, 即反应物分子间首先形成活化配合物(activating complex)。活化配合物的特点是能量高、不稳定、寿命短, 它一经形成, 就很快分解。该活化配合物只在反应过程中形成, 很难分离出来, 它既可分解成为生成物, 也可以分解成为原来的反应物。例如在



的反应中, 当 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{NO}_2(\text{g})$ 的活化分子按适当的取向碰撞后, 首先形成活化配合物:



关于活化能的定义, 通常有两种提法: a. 活化分子所具有的最低能量与反应物分子平均能量之差, 即 $E_a = E_0 - E_k$; b. 活化分子的平均能量与反应物分子平均能量之差, 即 $E_a = E_0 - E_k$ 。

而后 N—O 键进一步减弱, O—C 键进一步加强, 直至成为 $\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 。

放热反应的反应历程与系统的能量关系见图 2-6。图中 a 点为反应物 ($\text{NO}_2 + \text{CO}$) 的平均能量, b 点为生成物 ($\text{NO} + \text{CO}_2$) 的平均能量, c 点为活化配合物的最低能量。 E_{a_1} , E_{a_2} 分别表示活化配合物与反应物分子间和活化配合物与生成物分子间的能量差, E_{a_1} 为正反应的活化能, E_{a_2} 为逆向反应的活化能。而正逆反应的活化能差为反应的热效应 ${}_r H_m = E_{a_1}$

图 2-6 放热反应历程与能量变化示意图

$- E_{a_2}$ 。很明显, 如果反应的活化能越大, c 点就越高, 能达到该能量的反应物分子比例就越小, 反应速率也就越慢; 如果反应的活化能越小, 则 c 点就越低, 反应速率越快。

2.5.4 影响化学反应速率的因素

1. 浓度对反应速率的影响

化学反应速率随着反应物浓度的变化而改变。从化学反应的速率方程式看, 反应物浓度对反应速率有明显影响, 一般反应速率随反应物的浓度增大而增大。根据碰撞理论, 对于一确定的化学反应, 在一定温度下, 系统中活化分子所占的百分数是一定的。因此单位体积内活化分子的数目与单位体积内反应分子的总数成正比, 也即与反应物的浓度成正比。当反应物浓度增大时, 单位体积内分子总数增加, 活化分子的数目相应也增多, 单位体积和单位时间内分子有效碰撞的次数也就增多, 结果使反应速率加快。

反应速率与反应物浓度之间的定量关系, 不能简单地从反应的计量方程式获得, 它与反应进行的具体过程即反应历程有关。反应速率与反应物浓度的关系是通过反应速率方程式定量反映出来的。但必须注意, 除非是基元反应, 否则化学反应的速率方程的具体形式必须通过实验确定。

2. 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响, 随具体的反应而异。一般来说, 温度升高反应速率加快。当温度升高时, 一方面分子的运动速度加快, 单位时间内的碰撞频率增加, 使反应速率加快; 另一方面更主要的是温度升高, 系统的平均能量增加, 图 2-4 中分子的能量分布曲线明显右移, 从而有较多的分子获得能量成为活化分

子,增加了活化分子百分数,结果使单位时间内有效碰撞次数显著增加,因而反应速率大大加快。

在速率方程式的一般形式 $v = k c_A^x c_B^y \dots$ 中,速率常数 k 在一定温度下为一常数,温度改变, k 就要随之而变。因此速率常数 k 与温度 T 有一定的关系。1884 年荷兰人范特霍夫(van t Hoff J H)根据实验事实总结出一条近似规则:对反应物浓度(或分压)不变的一般反应,温度每升高 10 K,反应速率约增加 2~4 倍。即

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

在温度变化不大或不需精确数值时,可用范特霍夫规则粗略估算。

1889 年,在大量实验事实的基础上,阿仑尼乌斯(Arrhenius S A)建立了速率常数与温度关系的经验式,称之为阿仑尼乌斯方程:

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2-39)$$

式中 A 为常数,称指前因子(以前称频率因子), A 与温度、浓度无关,不同反应 A 值不同,其单位与 k 值相同; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; E_a 为活化能(单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。对某一给定反应, E_a 为定值,在反应温度区间变化不大时, E_a 和 A 不随温度而改变。

对式(2-39)取对数,阿仑尼乌斯方程也可表示为

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (2-40)$$

若已知反应的活化能为 E_a , 则

$$\text{在温度 } T_1 \text{ 时} \quad \ln k_1 = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$\text{在温度 } T_2 \text{ 时} \quad \ln k_2 = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A$$

两式相减得

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-41)$$

例 2-17 反应 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{NO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 600 K 时的速率常数为 $0.0280 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 在 650 K 时的速率常数为 $0.220 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, 求此反应的活化能。

解: 由式(2-41) $\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$

式(2-40)写成 $\ln \frac{k}{[k]} = -\frac{E_a}{RT} + \ln \frac{A}{[A]}$ 更确切, $[\]$ 内为相应物理量的单位。

$$\begin{aligned} \text{得} \quad \ln \frac{0.0280}{0.220} &= - \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{650 \text{ K}} \right) \\ E_a &= 1.34 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 134 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例 2 - 18 已知反应 $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) \rightarrow 4\text{NO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 在 318 K 和 338 K 时的反应速率常数分别为 $k_1 = 4.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 和 $k_2 = 4.87 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, 求该反应的活化能 E_a 和 298 K 时的速率常数 k_3 。

$$\begin{aligned} \text{解: 由} \quad \ln \frac{k_1}{k_2} &= - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ \text{得} \quad \ln \frac{4.98 \times 10^{-4}}{4.87 \times 10^{-3}} &= - \frac{E_a}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{318 \text{ K}} - \frac{1}{338 \text{ K}} \right) \\ E_a &= 1.02 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 102 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

设 298 K 时的速率常数为 k_3 :

$$\begin{aligned} \ln \frac{4.98 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}}{k_3} &= - \frac{1.02 \times 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{1}{318 \text{ K}} - \frac{1}{298 \text{ K}} \right) \\ k_3 &= 3.74 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

3. 催化剂对反应速率的影响

催化剂与催化作用 催化剂(catalyst)是一种只要少量存在就能显著改变反应速率,但不改变化学反应的平衡位置,而且在反应结束时,其自身的质量、组成和化学性质基本不变的物质。通常,能加快反应速率的催化剂称正催化剂,简称为催化剂,而把减慢反应速率的催化剂称为负催化剂(negative catalyst),或阻化剂、抑制剂。催化剂对化学反应的作用称为催化作用(catalysis)。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;减慢金属腐蚀速率的缓蚀剂,防止橡胶、塑料老化的防老剂等均为负催化剂。人们通常所说的催化剂一般指正催化剂。

对可逆反应,催化剂既能加快正反应速率也能加快逆反应速率,因此催化剂能缩短平衡到达的时间。但在一定温度下,催化剂并不能改变平衡混合物的浓度,即不能改变平衡状态,反应的平衡常数不受影响。因为催化剂不能改变反应的标准摩尔吉布斯函数变 $_{\text{r}} G_{\text{m}}^{\text{破}}$ 。催化剂不能启动热力学证明不能进行的反应(即 $_{\text{r}} G_{\text{m}} > 0$ 的反应)。

催化剂能显著地加快化学反应速率,是由于在反应过程中催化剂与反应物之间形成一种能量较低的活化配合物,改变了反应的途径,与无催化反应的途径相比较,所需的活化能显著地降低(如图 2 - 7 所示),从而使活化分子百分数和有效碰撞次数增多,导致反应速率加快。例如在 503 K 时,反应



图 2 - 7 催化剂改变反应途径示意图

在无催化剂时,反应的活化能为 $184.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;当用 Au 作催化剂时,反应的活化能为 $104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,活化能降低了 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,可使反应速率增大 1 亿多倍。

均相催化与多相催化 催化剂与反应物同处于一个相中为均相催化。例如 I^- 催化 H_2O_2 分解的催化反应, I^- 叫均相催化剂,相应的催化作用叫均相催化。此外还有一类催化反应叫多相催化反应,催化剂与反应物处于不同相中,相应的催化剂叫多相催化剂(heterogeneous catalysis)。例如合成氨反应中的铁催化剂。固体催化剂在化工生产中用得较多(气相反应和液 - 固相反应等)。多相催化反应发生在催化剂表面(或相界面),催化剂表面积愈大,催化效率愈高,反应速率愈快。在化工生产中,为了增大反应物与催化剂之间的接触表面,往往将催化剂的活性组分附着在一些多孔性的物质(载体)上,如硅藻土、高岭土、活性炭、硅胶等,这类催化剂叫负载型催化剂,它们比普通催化剂往往有更高的催化活性和选择性。

酶及其催化作用 催化剂加快反应速率是一种相当普遍的现象,它不仅出现在化工生产中,而且在有生命的动植物体内(包括人体)也广泛存在。生物体内几乎所有的化学反应都是由酶(enzyme)催化的。酶是一类结构和功能特殊的蛋白质,它在生物体内所起的催化作用称为酶催化(enzyme catalysis)。生物体内各种各样的生物化学变化几乎都要在各种不同的酶催化下才能进行。例如,食物中的蛋白质的水解(即消化),在体外需在强酸(或强碱)条件下煮沸相当长的时间,而在人体内正常体温下,在胃蛋白酶的作用下短时间内即可完成。

酶催化作用有下列特点:

酶催化的特点之一是高效。酶的催化效率比普通无机或有机催化剂高 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍。如 H^+ 可催化蔗糖水解,若用蔗糖转化酶催化,在 37°C 时其速率常数 k 约为同温度下 H^+ 催化反应的 10^{10} 倍。

酶催化的另一特点是高度的专一性。催化剂一般都具有专一性,但作为生物催化剂的酶其专一性更强,一种酶往往只对一种特定的反应有效。如淀粉酶只能水解淀粉,磷酸酶只能水解磷酸脂,而尿酶只能将尿素转化为 NH_3 和 CO_2 。

酶催化反应所需的条件要求较高。人体内的酶催化反应一般在体温 37 和血液 pH 约 7.35 ~ 7.45 的条件下进行的。若遇到高温、强酸、强碱、重金属离子或紫外线照射等因素,都会使酶失去活性。

综上所述,催化剂有如下特点:

与反应物生成活化配合物中间体,改变反应历程,降低活化能,加快反应速率;

只缩短反应到达平衡的时间,不改变平衡位置,同时加快正逆向反应速率;

反应前后催化剂的化学性质不变;

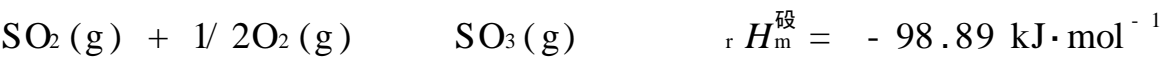
催化剂有选择性。

总之,催化剂及催化作用的研究,已引起化学家、工程技术专家、生物学家和医学家愈来愈多的关注,它是现代化学和现代生物学、医学的重要研究课题之一。

2.6 化学反应一般原理的应用

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。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。化学热力学告诉我们一个化学反应在给定条件下能否自发进行,进行的程度有多大,反应物的转化率是多少;而化学动力学则告诉我们在给定条件下该反应进行的快慢。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。

例如在 H_2SO_4 的生产中, $\text{SO}_2(\text{g})$ 氧化为 $\text{SO}_3(\text{g})$ 的反应



这是一个气体分子数减少(${}_r S_m^{\text{熵}} < 0$)的放热反应(${}_r H_m^{\text{焓}} < 0$),根据平衡移动原理,压力愈高、温度愈低愈有利于平衡转化率的提高。实验结果也证明了这一点,见表 2 - 3。

从 SO_2 的平衡转化率看,温度愈低愈好,压力愈高愈好。降低温度虽然有利于平衡转化率的提高,但温度太低反应速率明显下降,从而导致生产率的下降,

表 2 - 3 SO₂平衡转化率与温度、压力的关系

<i>T</i> / K	673	723	773	823	873
(SO ₂)/ % *	99.2	97.5	93.5	85.6	73.7
<i>p</i> / kPa	101.3	506.5	1013	2533	5065
(SO ₂)/ % **	97.5	98.9	99.2	99.5	99.6

原料气组成 :7 % SO₂, 11 % O₂, 82 % N₂。 * 压力 :101.3 kPa; * * 温度 :723 K。

在实际生产中失去意义。解决这一矛盾的最好办法是在低温下使用催化剂,以缩短平衡到达的时间,提高劳动生产率。

在 19 世纪人们发现并使用了 Pt 催化剂来催化上例反应。由于 Pt 价格昂贵且易中毒,在 20 世纪初,发现了钒催化剂。钒催化剂以 V₂O₅ 为主, K₂O 为助催化剂,以 SiO₂为载体以增大多相催化的表面积。在 673 K 与 773 K 之间使用 V₂O₅ 催化剂, SO₂的平衡转化率和反应速率均令人满意。

此外,增加压力既能提高平衡转化率,又增加了气体浓度,对加快反应速率也有利。但由于常压平衡转化率已很高,而增加压力要消耗能源并相应增加对设备材料的要求,所以实际生产采用常压过程。同时,由于 SO₂成本较高, O₂可从空气中获取,为尽量利用 SO₂使用过量的 O₂。

所以,综合化学平衡和反应速率两方面的因素, SO₂的转化反应条件为
压力:常压(101.3kPa); 催化剂: V₂O₅ (主), K₂O(助), SiO₂ 载体;
温度:673 ~ 773 K; 原料气组成:SO₂ 7 % ~ 9 % ; O₂ 约 11 % ; N₂ 约 82 % 。

思 考 题

1. 试说明下列术语的含义。
- (1) 状态函数;(2) 自发反应;(3) 系统与环境;(4) 过程与途径;(5) 标准状态;
(6) 热力学能;(7) 热与功;(8) 焓、熵、吉布斯函数;(9) 活化能;(10) 反应进度;
(11) 基元反应;(12) 反应级数;(13) 反应速率;(14) 催化反应
2. 指出下列等式成立的条件:
- (1) $\Delta_r H = Q$; (2) $\Delta_r U = Q$; (3) $\Delta_r H = \Delta_r U$
3. 恒压条件下,温度对反应的自发性有何影响?举例说明。
4. $\Delta H, \Delta_r H, \Delta_r H_m, \Delta_r H_m^\ominus, \Delta_f H_m^\ominus, S_B^\ominus, S, \Delta_r S, \Delta_r S_m, \Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta G, \Delta_r G, \Delta_r G_m, \Delta_r G_m^\ominus, \Delta_f G_m^\ominus$ 代表什么含义?相互间有何联系?
5. 比较反应 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 和 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 在 427 °C 时反应自发进行可能性的大小。联系反应速率理论,提出最佳的固氮反应的思路与方法。
6. 标准平衡常数与实验平衡常数有何区别?
7. 比较增加反应物压力、浓度、反应物温度和催化剂的使用对化学反应平衡常数和反应

速率常数的影响。

8. 反应速率理论主要有哪两种？其主要内容是什么？

9. 某可逆反应 $A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C$ 的 $r H_m^{\text{f}} < 0$ ，平衡时，若改变下述各项条件，试将其他各项发生的变化填入下表。

改变条件	正反应速率	速率常数 $k_{\text{正}}$	平衡常数	平衡移动方向
增加 A 的分压				
增加 C 的浓度				
降低温度				
使用催化剂				

习 题

1. 某理想气体在恒定外压 (101.3 kPa) 下吸热膨胀，其体积从 80 L 变到 160 L，同时吸收 25 kJ 的热量，试计算系统内能的变化。

2. 苯和氧按下式反应：



在 25℃，100 kPa 下，0.25 mol 苯在氧气中完全燃烧放出 817 kJ 的热量，求 C_6H_6 的标准摩尔燃烧焓 $c H_m^{\text{f}}$ 和燃烧反应的 $r U_m$ 。

3. 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$) 在人体内的代谢反应为



假设其反应热有 30% 可转化为有用功，试计算体重为 70 kg 的人登上 3000 m 高的山(按有效功计算)，若其能量完全由蔗糖转换，需消耗多少蔗糖？已知 $r H_m^{\text{f}}(C_{12}H_{22}O_{11}) = -2222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

4. 利用附录 的数据，计算下列反应的 $r H_m^{\text{f}}$ 。

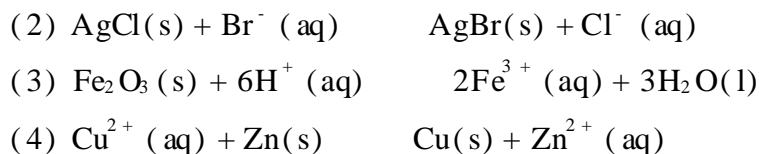
- (1) $Fe_3O_4(s) + 4H_2(g) \rightarrow 3Fe(s) + 4H_2O(g)$
- (2) $2NaOH(s) + CO_2(g) \rightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(l)$
- (3) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$
- (4) $CH_3COOH(l) + 2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(l)$

5. 已知下列化学反应的反应热，求乙炔(C_2H_2, g) 的生成热 $r H_m^{\text{f}}$ 。

- (1) $C_2H_2(g) + 5/2O_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + H_2O(g)$ $r H_m^{\text{f}} = -1246.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (2) $C(s) + 2H_2O(g) \rightarrow CO_2(g) + 2H_2(g)$ $r H_m^{\text{f}} = 90.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
- (3) $2H_2O(g) \rightarrow 2H_2(g) + O_2(g)$ $r H_m^{\text{f}} = 483.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

6. 求下列反应的标准摩尔反应焓变 $r H_m^{\text{f}}(298.15 \text{ K})$ 。

- (1) $Fe(s) + Cu^{2+}(aq) \rightarrow Fe^{2+}(aq) + Cu(s)$

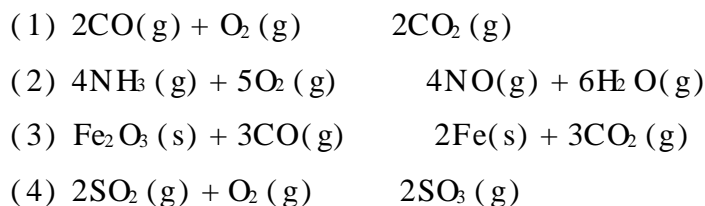


7. 人体靠下列一系列反应去除体内酒精影响:

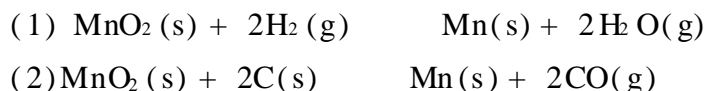


计算人体去除 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 时各步反应的 ${}_r H_m^\circ$ 及总反应的 ${}_r H_m^\circ$ (假设 $T = 298.15 \text{ K}$)。

8. 计算下列反应在 298.15 K 的 ${}_r H_m^\circ$, ${}_r S_m^\circ$ 和 ${}_r G_m^\circ$, 并判断哪些反应能自发向右进行。

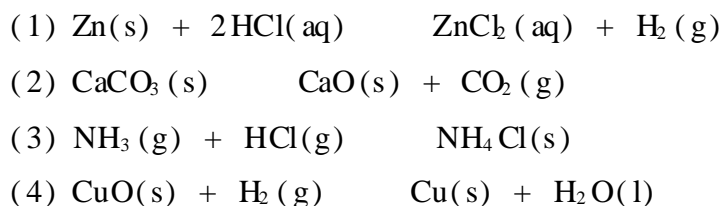


9. 由软锰矿二氧化锰制备金属锰可采取下列两种方法:



上述两个反应在 25 °C, 100 kPa 下是否能自发进行? 如果考虑工作温度愈低愈好的话, 则制备锰采用哪一种方法比较好?

10. 定性判断下列反应的 ${}_r S_m^\circ$ 是大于零还是小于零。



11. 计算 25 °C, 100 kPa 下反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO(s)} + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 ${}_r H_m^\circ$ 和 ${}_r S_m^\circ$, 并判断:

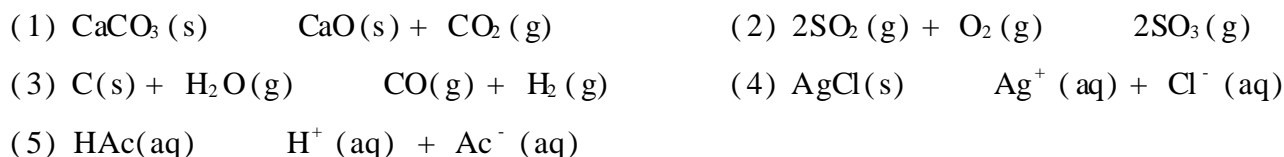
- (1) 上述反应能否自发进行?
- (2) 对上述反应, 是升高温度有利? 还是降低温度有利?
- (3) 计算使上述反应自发进行的温度条件。

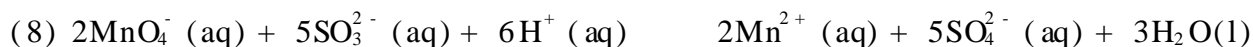
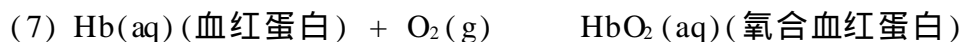
12. 糖在人体中的新陈代谢过程如下:



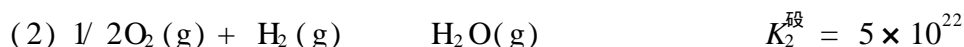
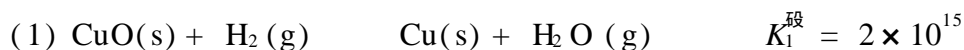
若反应的吉布斯函数变 ${}_r G_m^\circ$ 只有 30% 能转化为有用功, 则一匙糖 (约 3.8 g) 在体温为 37 °C 时进行新陈代谢, 可得多少有用功? (已知 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的 ${}_f H_m^\circ = -2222 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $S_m^\circ = 360.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

13. 写出下列各化学反应的标准平衡常数 K° 表达式。



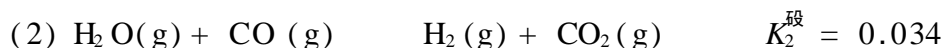
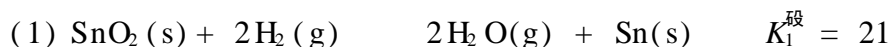


14. 已知下列化学反应在 298.15 K 时的标准平衡常数:



计算反应 $\text{CuO}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^\ominus 。

15. 已知下列反应在 298.15 K 的标准平衡常数:



计算反应 $2\text{CO}(\text{g}) + \text{SnO}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s}) + 2\text{CO}_2(\text{g})$ 在 298.15 K 时的标准平衡常数 K^\ominus 。

16. 密闭容器中反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 在 1500 K 条件下达到平衡。若始态 $p(\text{NO}) = 150 \text{ kPa}$, $p(\text{O}_2) = 450 \text{ kPa}$, $p(\text{NO}_2) = 0$; 平衡时 $p(\text{NO}_2) = 25 \text{ kPa}$ 。试计算平衡时 $p(\text{NO})$, $p(\text{O}_2)$ 的分压及标准平衡常数 K^\ominus 。

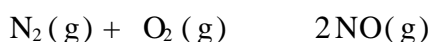
17. 密闭容器中的反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 在 750 K 时其 $K^\ominus = 2.6$, 求:

(1) 当原料气中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 的物质的量之比为 1:1 时, $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率为多少?

(2) 当原料气中 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{CO}(\text{g})$ 为 4:1 时, $\text{CO}(\text{g})$ 的转化率为多少? 说明什么问题?

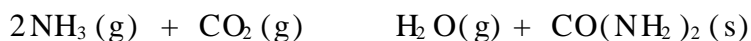
18. 317 K, 反应 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$ 的 $K^\ominus = 1.00$ 。分别计算当系统总压为 400 kPa 和 800 kPa 时 $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ 的平衡转化率, 并解释计算结果。

19. 在 2033 K 和 3000 K 的温度条件下混和等摩尔的 N_2 和 O_2 , 发生如下反应:



平衡混合物中 NO 的体积百分数分别是 0.80% 和 4.5%。计算两种温度下反应的 K^\ominus , 并判断该反应是吸热反应还是放热反应。

20. 已知尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 的 $_{\text{f}}G_{\text{m}}^\ominus = -197.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求下列尿素的合成反应在 298.15 K 时的 $_{\text{r}}G_{\text{m}}^\ominus$ 和 K^\ominus 。



21. 25 °C 时, 反应 $2\text{H}_2\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的 $_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus$ 为 $-210.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $_{\text{r}}S_{\text{m}}^\ominus$ 为 $131.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算该反应在 25 °C 和 100 °C 时的 K^\ominus , 计算结果说明什么问题?

22. 在一定温度下 Ag_2O 的分解反应为 $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + 1/2\text{O}_2(\text{g})$ 。假定反应的 $_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus$, $_{\text{r}}S_{\text{m}}^\ominus$ 不随温度的变化而改变, 估算 Ag_2O 的最低分解温度和在该温度下的 $p(\text{O}_2)$ 分压是多少?

23. 已知反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 在 427 °C 和 527 °C 时的 K^\ominus 分别为 1.0×10^5 和 1.1×10^2 , 求该温度范围内反应的 $_{\text{r}}H_{\text{m}}^\ominus$ 。

24. 反应 $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{NO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g})$ 的速率方程 $v = k c(\text{H}_2) c^2(\text{NO})$ 。

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?

25. 某基元反应 $A + B \rightarrow C$, 在 1.20 L 溶液中, 当 A 为 4.0 mol , B 为 3.0 mol 时, v 为 $0.0042\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。计算该反应的速率常数, 并写出该反应的速率方程式。

26. 在 301 K 时鲜牛奶大约 4 h 变酸, 但在 278 K 的冰箱中可保持 48 h 。假定反应速率与变酸时间成反比, 求牛奶变酸反应的活化能。

27. 已知青霉素 G 的分解反应为一级反应, 37°C 时其活化能为 $84.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 指前因子 A 为 $4.2 \times 10^{12}\text{ h}^{-1}$ 。求 37°C 时青霉素 G 分解反应的速率常数。

28. 某病人发烧至 40°C 时, 体内某一酶催化反应的速率常数增大为正常体温 (37°C) 的 1.25 倍, 求该酶催化反应的活化能。

29. 某二级反应, 其在不同温度下的反应速率常数如下:

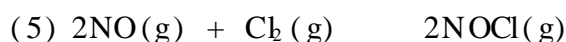
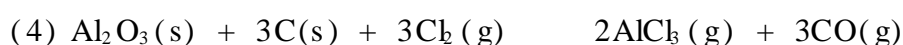
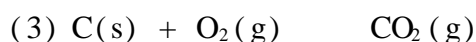
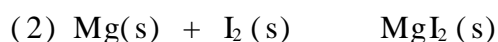
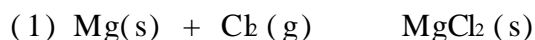
T/K	645	675	715	750
$k \times 10^3/\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	6.15	22.0	77.5	250

(1) 作 $\ln k - 1/T$ 图计算反应活化能 E_a ;

(2) 计算 700 K 时的反应速率常数 k 。

30. Calculate the values of ${}_r H_m^\circ$, ${}_r S_m^\circ$, ${}_r G_m^\circ$ and K° at 298.15 K for the reaction $\text{NH}_4\text{HCO}_3(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$.

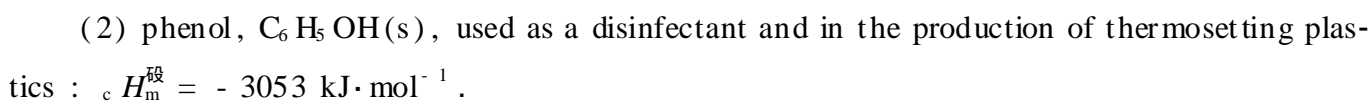
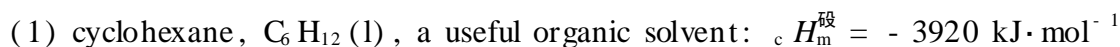
31. From reactions (1) - (5) below, select, without any thermodynamic calculations those reactions which have: (a) large negative standard entropy changes, (b) large positive standard entropy changes, (c) small entropy changes which might be either positive or negative.



32. Calculate the value of the thermodynamic decomposition temperature (T_d) for the reaction $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ at the standard state.

33. Calculate ${}_r G_m^\circ$ at 298.15 K for the reaction $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$, Is this reaction spontaneous?

34. It is difficult to prepare many compounds directly from the elements, so ${}_f H_m^\circ$ values for these compounds cannot be measured directly. For many organic compounds, it is easier to measure the standard enthalpy of combustion ${}_c H_m^\circ$ by reaction of the compounds with excess $\text{O}_2(\text{g})$ to form $\text{CO}_2(\text{g})$ and $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$. From the following standard enthalpies of combustion at 298.15 K , determine ${}_f H_m^\circ$ for the compound.



35. The following gas phase reaction follows first_order kinetics:



The activation energy of this reaction is measured to be $186 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. The value of K^{\ddagger} at 322 is determined to be $6.76 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

- (1) What would be the value of K^{\ddagger} for this reaction at 25 ?
- (2) At what temperature would this reaction have a K^{\ddagger} value of $6.00 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$?

化学视窗

绿色化学

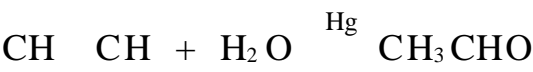
绿色化学 (green chemistry) 又称环境友好化学 (environmental benign chemistry), 它的中心思想是从源头杜绝有害物质的生产, 从根本上消除化学生产过程对环境的污染。它对化学反应(或工艺)从原料到产品提出了一系列保护环境的要求: 首先要采用无毒、无害的原料; 反应在无毒、无公害的条件下进行; 反应具有高选择性, 副产品极少(高效率), 甚至实现零排放(废料最小化); 最后生产出的产品是对环境友好的产品, 最终达到人类社会可持续发展的要求。绿色化学是环境友好技术 (environmental benign technology) 或清洁技术 (clean technology) 的基础, 但它更着重化学的基础研究。绿色化学与环境化学既相关, 又有区别, 环境化学研究影响环境的化学问题, 而绿色化学研究与环境友好的化学反应。目前, 绿色化学研究的主要问题有:

- (1) 从源头制止污染, 而不是在末端治理污染;
- (2) 合成方法应具有“原子经济性”, 即尽量使参与反应过程的原子进入最终产物;
- (3) 合成方法中尽量不使用和不产生对人类健康和环境有毒有害的原料;
- (4) 设计生产具有高使用效益低环境毒性的化学产品;
- (5) 尽量不使用溶剂等辅助物质, 不得已使用时它们必须是无害的;
- (6) 生产过程应在温和的温度、压力下进行, 而且能耗应最低;
- (7) 尽量使用可再生的原料, 特别是用生物质代替石油和煤等矿物料;
- (8) 尽量减少副产品;
- (9) 使用高选择性的催化剂;
- (10) 其化学产品在使用完后应能降解为无害物质并进入自然生态循环;
- (11) 发展适时分析技术以便监控有害物质的形成;
- (12) 选择参加化学过程的物质, 尽量减少发生意外事故的风险。

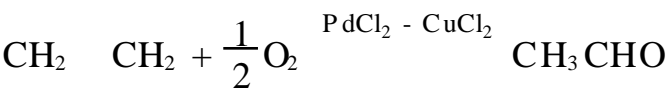
例如化学合成的原子经济性。为了节约资源和减少污染, 化学合成效率成了绿色化学研究中关注的焦点。合成效率包括两个方面: 一是选择性(化学、区域、非对映体和对映体选择性); 另一个就是原子经济性, 即原料中究竟有百分之几的原子转化成了产物。一个有效的合成反应不但要有高度的选择性, 而且必须具备较好的原子经济性, 尽可能充分地利用原料分子中的原子。如果参加反应的分子中的原子 100% 都转化成了产物, 实现了“零排放”, 则既充分利用了资源, 又不产生污染。这是理想的绿色化学反应。通常, 要用单一反应来实现原子

经济性十分困难,甚至不可能。我们可以充分利用化学反应的集成,即把一个反应排出的废物作为另一个反应的原料,从而通过“ 封闭循环实现零排放 ”。要达到绿色化学的这一要求,其中一个重要方面是使用高选择性的无公害催化剂,采用少排放或无排放的自循环生产流程,开发无公害合成新工艺(即绿色工艺)。

例如,韦克(Wacker)的乙烯氧化法就是一个典型的无公害合成工艺的实例。在韦克以前是用乙炔为原料,用汞做催化剂制备乙醛,反应为

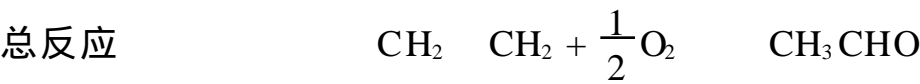
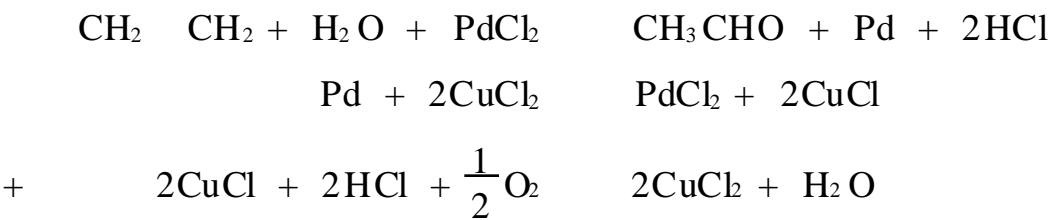


反应存在副产物且汞的环境污染严重。韦克以乙烯为原料,以无公害的钯盐为催化剂,反应为



该反应大致经过以下几步反应完成:

- (1) Pd^{2+} 被还原为金属 Pd;
- (2) 金属 Pd 被氧化为 Pd^{2+} ;
- (3) CuCl 被氧化为 CuCl_2 ;

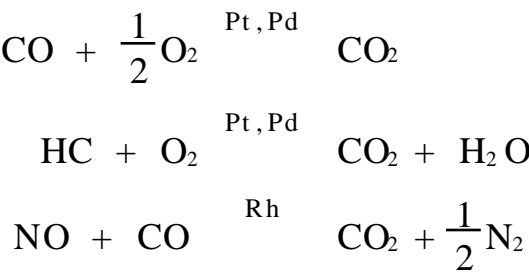


整个反应过程只消耗了氧,无污染物产生,实现了“ 零排放 ”的新工艺。催化剂 PdCl_2 和 CuCl_2 可反复使用,钯盐是一种无公害催化剂。使用无公害催化剂,生产出对环境友好的产品,这就是绿色化学所追求的目标。

又如环境友好的化学反应。在传统的化学反应中常使用一些有毒、有害的原料,如氰化氢(HCN)、丙烯腈、甲醛、环氧乙烷和光气等,在反应中也产生作为产物的有毒、有害的物质。它们严重地污染环境,危害人类和自然的健康安全。绿色化学是对环境友好的化学,是对环境无害的化学,把对环境有害的物质通过催化反应,转变为对环境相对无害的物质。科学家们也在致力于寻找高效、廉价的催化剂,把对环境有害的物质转变为对环境相对无害的物质。

例如,汽车的发明和使用在给人们带来方便、舒适之余,却向大气中大量排放一氧化碳(CO)、有机烃类(HC)和氮氧化物(NO_x)等有毒废气,给本已由于工业化而日益遭受污染的大气雪上加霜。寻找与开发高效能的汽车尾气净化催化

剂已是世界各国科学家共同关注的课题。目前我国一些大城市汽车上试行安装的一种三元催化净化器,就是将汽车尾气中的三种主要废气通过催化反应转化为相对无害的物质。主要催化反应为



其中 Pd, Pt 对 CO 和 HC 有特别高的催化转化效果;而 Rh 能使 NO_x 还原为 N₂。这种催化剂叫三元催化剂,在一定条件下对汽车尾气的净化率可高达 80% 以上。但由于铂系金属价格昂贵,难以推广。目前,人们专注于研究和开发资源较为丰富、成本较为低廉的过渡元素金属和稀土金属氧化物催化剂,并已取得了一定的进展。为了节省催化剂用量,增大尾气与催化剂接触面积,一般将金属催化剂负载在比表面积大的载体,如沸石 (6SiO₂ · 2Al₂O₃)、刚玉 (- Al₂O₃) 等上,以提高催化效率。

目前,绿色化学在很多方面已取得进展,但这些研究还只能减轻环境压力,难以完全达到可持续发展的要求。事实上,人类社会的可持续发展需要人类的物质活动与自然生态循环协调一致,它要求从根本上改变人类的物质生活方式,重新回到生态系统的框架中。

总之,绿色化学是一个全新的科学命题,它要求人们转变思想,将过去以控制污染末端为主的处理方式,变为未雨绸缪、以预防为主,摒弃“先污染后治理”的传统化工模式,把污染消除在源头。

第三章 定量分析基础

(*The Basic of Quantitative Analysis*)

学习要求：

1. 了解分析化学的任务和作用。
 2. 了解定量分析方法的分类和定量分析的过程。
 3. 了解定量分析中误差产生的原因、表示方法以及提高准确度的方法。
 4. 掌握分析结果的数据处理方法。
 5. 理解有效数字的意义,并掌握其运算规则。
 6. 了解滴定分析法的基本知识。
-

3.1 分析化学的任务和作用

分析化学是人们获得物质化学组成、结构和信息的科学,即表征与测量的科学。

分析化学主要由定性分析(qualitative analysis)和定量分析(quantitative analysis)两部分组成。定性分析的任务是鉴定物质的化学组成;定量分析的任务是测定物质各组分的含量。在对物质进行分析时,通常先进行定性分析确定其组成,然后再进行定量分析。本教材主要讨论定量分析。

分析化学在国民经济建设中有重要意义。如工业生产方面从原料的选择,中间产品、成品的检验,新产品的开发,以至生产过程中的三废(废水、废气、废渣)的处理和综合利用都需要分析化学。在农业生产方面,从土壤成分、肥料、农药的分

析至农作物生长过程的研究也都离不开分析化学。在国防和公安方面,从武器装备的生产和研制,至刑事案件的侦破等也都需要分析化学的密切配合。

在科学技术方面,分析化学的作用已经远远超出化学的领域。它不仅对化学各学科的发展起着重要的推动作用,而且与其他许多学科,如生物学、医学、环境科学、材料科学、能源科学、地质学等的发展,都有密切的关系。

因此,分析化学是人们认识自然、改造自然的工具,是现代科技发展的眼睛。

3.2 定量分析方法的分类

定量分析可以用不同的方法来进行。一般按照分析原理的不同,可将这些方法分为两大类,即化学分析方法(chemical analysis)和仪器分析方法(instrumental analysis)。

3.2.1 化学分析方法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法是最早采用的分析方法,是分析化学的基础,故又称经典分析法。化学分析法主要有重量分析法(gravimetric analysis)和滴定分析法(titration analysis)等分析方法。

1. 重量分析法

通过适当的方法如沉淀、挥发、电解等使待测组分转化为另一种纯的、化学组成固定的化合物而与试样中其他组分得以分离,然后称其质量,根据称得的质量计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为重量分析法。重量分析法适用于待测组分含量大于1%的常量分析,其特点是准确度高,因此常被用于仲裁分析,但操作麻烦、费时。

2. 滴定分析法

用一种已知准确浓度的溶液,通过滴定器(管)滴加到待测溶液中,使其与待测组分恰好完全反应,根据所加入的已知准确浓度的溶液的体积计算出待测组分的含量,这样的分析方法称为滴定分析法。该方法适用于常量分析,具有准确度高、操作简便、快速的特点,因此应用广泛。

3.2.2 仪器分析方法

以物质的物理和物理化学性质为基础的分析方法称物理和物理化学分析法。这类方法都需要较特殊的仪器,通常称为仪器分析方法。最主要的仪器分析方法有以下几种。

1. 光学分析法(optical analysis)

根据物质的光学性质所建立的分析方法。主要包括:分子光谱法,如紫外 - 可见光度法、红外光谱法、发光分析法、分子荧光及磷光分析法;原子光谱法,如原子发射、原子吸收光谱法等。

2. 电化学分析法(electrochemical analysis)

根据物质的电化学性质所建立的分析方法。主要包括电位分析法、极谱和伏安分析法、电重量和库仑分析法、电导分析法等。

3. 色谱分析法(chromatographic analysis)

根据物质在两相(固定相和流动相)中吸附能力、分配系数或其他亲和作用的差异而建立的一种分离、测定方法。这种分析法最大的特点是集分离和测定于一体,是多组分物质高效、快速、灵敏的分析方法。主要包括气相色谱法、液相色谱法等。

随着科学技术的发展,许多新的仪器分析方法也得到不断的发展。如质谱法、核磁共振、X 射线、电子显微镜分析、毛细管电泳等大型仪器分析方法;作为高效试样引入及处理手段的流动注射分析法以及为适应分析仪器微型化、自动化、便携化而最新涌现出的微流控芯片毛细管分析等现代分析方法,受到人们的极大关注。

仪器分析法具有操纵简便、快速、灵敏度高、准确度高等优点,适用于微量或痕量分析。但由于仪器价格较贵,因此有时难以普及。化学分析法和仪器分析法都有各自的优缺点和局限性,通常实验时要根据被测物质的性质和对分析结果的要求选择适当的分析方法进行测定。

另外,按照分析对象不同,分析化学可分为无机分析和有机分析;按照分析时所取的试样量不同,又可分为常量分析、半微量分析、微量分析等。

3.3 定量分析的一般过程

3.3.1 定量分析的一般过程

定量分析的任务是确定试样中有关组分的含量。完成一项定量分析任务,通常包括以下步骤。

进行常量分析时,固体试样质量一般大于 100 mg,液体试样体积一般大于 10 mL;进行半微量分析时,固体试样质量一般为 10 ~ 100 mg,液体试样体积一般为 1 ~ 10 mL;进行微量分析时,固体试样质量一般为 0.1 ~ 10 mg,液体试样体积一般为 0.01 ~ 1 mL。

1. 取样

所谓试样是指在分析工作中被用来进行分析的物质体系,它可以是固体、液体或气体。分析化学对试样的基本要求是其在组成和含量上具有代表性,能代表被分析的总体。否则即使测定结果再准确也是毫无意义,甚至可能导致错误的结论。因此,合理的取样是分析结果是否准确可靠的前提。

2. 试样的预处理

包括试样的分解和预分离富集。

定量分析一般采用湿法分析,即将试样分解后制成溶液,然后进行测定。正确的分解方法应使试样分解完全,分解过程中待测组分不损失,尽量避免引入干扰组分。分解试样的方法很多,主要有酸溶法、碱溶法和熔融法,操作时可根据试样的性质和分析的要求选用适当的分解方法。

实际试样中往往有多种组分共存,当测定其中某一组分时,共存的其他组分可能对其测定产生干扰,因此,必须采用适当的方法消除干扰。加掩蔽剂是最简单的消除干扰的方法,但并不一定能消除所有干扰。在许多情况下,需要选用适当的分离方法使待测组分与其他干扰组分分离。有时试样中待测组分含量太低,需用适当的方法将待测组分富集后再进行测定。常用的分离和富集方法详见第十二章。

3. 测定

根据试样的性质和分析要求选择合适的方法进行测定。一般对于标准物和成品的分析,准确度要求较高,应选用标准分析方法如国家标准;对生产过程的中间控制分析则要求快速简便,宜选用在线分析;对常量组分的测定,常采用化学分析法,如滴定分析、重量分析;对微量组分的测定应采用高灵敏度的仪器分析法。

4. 分析结果的计算

根据测定的有关数据计算出待测组分的含量,并对分析结果的可靠性进行分析,最后得出结论。

3.3.2 分析结果的表示方法

1. 固体试样

固体试样通常以质量分数表示,记作 w_B :

$$w_B = \frac{m_B}{m_s} \quad (3-1)$$

式中 m_B 为组分 B 的质量, m_s 为试样的质量。 w 量纲为一。 w 可用分数和百分数表示。

2. 液体试样

液体试样通常以物质的量的浓度(简称浓度) c_B 表示:

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3-2)$$

式中 n_B 为组分 B 的物质的量, 单位为 mol, V 为液体试样的体积, 单位为 L, 故浓度的常用单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

3.4 定量分析中的误差

定量分析的目的是准确测定试样中组分的含量, 因此分析结果必须具有一定的准确度。在定量分析中, 由于受分析方法、测量仪器、所用试剂和分析工作者主观条件等多种因素的限制, 使得分析结果与真实值不完全一致。即使采用最可靠的分析方法, 使用最精密的仪器, 由技术很熟练的分析人员进行测定, 也不可能得到绝对准确的结果。同一个人在相同条件下对同一种试样进行多次测定, 所得结果也不会完全相同。这表明, 在分析过程中, 这种测定结果与真实值之间的不一致是客观存在, 不可避免的。因此, 我们应该了解分析过程中这种差别产生的原因及其出现的规律, 以便采取相应的措施减小这种差别, 以提高分析结果的准确度。

3.4.1 准确度和精密度

分析结果的准确度(accuracy)是指分析结果与真实值的接近程度。分析结果与真实值之间差别越小, 则分析结果的准确度越高。准确度的高低用误差(error)来衡量, 误差是指测定结果与真实值之间的差值。误差又可分为绝对误差(absolute error)和相对误差(relative error)。绝对误差(E)表示测定值(x)与真实值(x_T)之差, 即

$$E = x - x_T \quad (3-3)$$

相对误差(E_r)表示误差在真实值中所占的百分率, 即

$$E_r = \frac{E}{x_T} \times 100\% \quad (3-4)$$

例如, 分析天平称量两物体的质量分别为 2.1750 g 和 0.2175 g, 假设两物体的真实值各为 2.1751 g 和 0.2176 g, 则两者的绝对误差分别为

$$E_1 = (2.1750 - 2.1751)g = - 0.0001 \text{ g}$$
$$E_2 = (0.2175 - 0.2176)g = - 0.0001 \text{ g}$$

两者的相对误差分别为

$$E_{r_1} = \frac{-0.0001}{2.1751} \times 100\% = - 0.005 \%$$
$$E_{r_2} = \frac{-0.0001}{0.2176} \times 100\% = - 0.05 \%$$

由此可见,绝对误差相等,相对误差并不一定相等。上例中,同样的绝对误差,称量物体越重,其相对误差越小。因此,用相对误差来表示测定结果的准确度更为确切些。

绝对误差和相对误差都有正负之分。正值表示分析结果偏高,负值表示分析结果偏低。

在实际工作中,人们总是在相同条件下对同一试样进行多次平行测定,得到多个测定数据,取其算术平均值,以此作为最后的分析结果。所谓精密度(precision)就是多次平行测定结果相互接近的程度,精密度高表示结果的重复性(repeatability)或再现性(reproducibility)好。精密度的高低用偏差来衡量。偏差(deviation)是指各单次测定结果与多次测定结果的算术平均值之间的差别。几个平行测定结果的偏差如果都很小,则说明分析结果的精密度比较高。

在分析工作中评价一项分析结果的优劣,应该从分析结果的准确度和精密度两个方面入手。精密度是保证准确度的先决条件。精密度差,所得结果不可靠,也就谈不上准确度高。但是,精密度高并不一定保证准确度高。图 3 - 1 显示了甲、乙、丙、丁四人测定同一试样中某组分含量时所得的结果。由图可见,甲所得的结果的准确度和精密度均好,结果可靠;乙的分析结果的精密度虽然很高,但准确度较低;丙的精密度和准确度都很差;丁的精密度很差,平均值虽然接近真实值,但这是由于正负误差凑巧相互抵消的结果,因此丁的结果也不可靠。

图 3 - 1 不同工作者分析同一试样的结果
表示个别测定值,|表示平均值

3.4.2 定量分析误差产生的原因

误差按其性质可以分为系统误差(systematic error)和随机误差(random error)两大类。

1. 系统误差

系统误差是指分析过程中由于某些固定的原因所造成的误差。系统误差的特点是具有单向性和重复性,即它对分析结果的影响比较固定,使测定结果系统地偏高或系统地偏低;当重复测定时,它会重复出现。系统误差产生的原因是固定的,它的大小、正负是可测的,理论上讲,只要找到原因,就可以消除系统误差对测定结果的影响。因此,系统误差又称可测误差。

根据系统误差产生的原因,可将其分类如下。

方法误差 方法误差是由于方法本身所造成的误差。例如,滴定分析中指示剂的变色点与化学计量点不一致;重量分析中沉淀的溶解损失。

仪器误差 仪器误差是由于仪器本身不够精确而造成的误差。例如,天平砝码、容量器皿刻度不准确。

试剂误差 由于实验时所使用的试剂或蒸馏水不纯而造成的误差称为试剂误差。例如,试剂和蒸馏水中含有被测物质或干扰物质。

个人误差 个人误差又称主观误差,是由于分析人员的主观原因所造成的误差。例如,个人对颜色的敏感程度不同,在辨别滴定终点的颜色时,有人偏深,有人偏浅。

操作误差 操作误差是由于分析人员所掌握的分析操作与正确的分析操作的差别而引起的误差。例如,试样分解时分解不够完全,进行重量分析时称量沉淀时坩埚及沉淀尚未完全冷却等。

2. 随机误差

随机误差又称偶然误差,它是由某些随机的偶然的原因所造成的。例如,测量时环境温度、气压、湿度、空气中尘埃等的微小波动;个人一时辨别的差异而使读数不一致,如在滴定管读数时,估计的小数点后第二位的数值,几次读数不一致。随机误差的产生是由于一些不确定的偶然原因造成的,因此,其数值的大小、正负都是不确定的,所以随机误差又称不可测误差。随机误差在分析测定过程中是客观存在,不可避免的。

从表面上看,随机误差的出现似乎很不规律,但如果进行多次测定,则可发现随机误差的分布也是有规律的,它的出现符合正态分布规律:

绝对值相等的正误差和负误差出现的概率相同,因而大量等精度测量中各个误差的代数和有趋于零的趋势;

绝对值小的误差出现的概率大,绝对值大的误差出现的概率小,绝对值很

大的误差出现的概率非常小。

正态分布规律可以用图 3 - 2 所示的正态分布曲线表示。图中横坐标轴 $x - \mu$ 代表随机误差的大小,纵坐标轴 y 代表随机误差发生的概率密度。

除了系统误差和随机误差外,在分析中还可能会出现由于过失或差错而造成的过失误差。例如,看错砝码、读错读数、记错数据、加错试剂等,这些都属于不应有的过失,实验时必须注意避免。

3.4.3 误差的减免

图 3 - 2 随机误差的正态分布曲线

在定量分析中误差是不可避免的,为了获得准确的分析结果,必须尽可能地减少分析过程中的误差。

1. 检验和消除系统误差

从上面的讨论可知,精密度高是准确度高的先决条件,而精密度高并不表示准确度高。在实际工作中,有时遇到这样的情况,几个平行测定的结果非常接近,似乎分析工作没有什么问题了,可是一旦用其他可靠的方法检验,就发现分析结果有严重的系统误差,甚至可能因此而造成严重差错。因此,在分析工作中,必须十分重视系统误差的检验和消除,以提高分析结果的准确度。造成系统误差的原因有多方面,根据具体情况可采用不同的方法加以校正。一般系统误差可用下面的方法进行检验和消除。

对照试验 在相同条件下,用标准试样(已知含量的准确值)与被测试样同时进行测定,通过对标准试样的分析结果与其标准值的比较,可以判断测定是否存在系统误差。也可以对同一试样用其他可靠的分析方法与所采用的分析方法进行对照,以检验是否存在系统误差。

空白试验 由试剂或蒸馏水和器皿带进杂质所造成的系统误差通常可用空白试验来校正。空白试验就是不加试样,按照与试样分析相同的操作步骤和条件进行试验,测定结果称为空白值。然后,从试样测定结果中扣去空白值,即可得到较可靠的测定结果。

校准仪器 仪器不准确引起的系统误差,可通过校准仪器来减小。例如,在滴定分析过程中,要对滴定管、移液管、容量瓶、砝码等进行校准。

校正方法 某些由于分析方法引起的系统误差可用其他方法直接校正。重量分析法测定水泥熟料中 SiO_2 的含量时,滤液中的硅可用分光光度法测定,然后加到重量法的结果中,这样就可消除由于沉淀的溶解损失而造成的系统误差。

2. 增加平行测定次数,减少随机误差

随机误差是由偶然性的不固定的原因造成的,在分析过程中始终存在,是不

可消除的,但可以通过增加平行测定次数,减少随机误差。在消除系统误差的前提下,平行测定次数越多,平均值越接近真实值。在分析化学中,对同一试样,通常要求平行测定 3~4 次,以获得较准确的分析结果。

3.5 分析结果的数据处理

在分析工作中,最后处理分析数据时要用统计方法进行处理:首先对于一些偏差比较大的可疑数据按书中介绍的 Q 检验法进行检验,决定其取舍;然后计算出数据的平均值、各数据对平均值的偏差、平均偏差与标准偏差等;最后按照要求的置信度求出平均值的置信区间。

3.5.1 平均偏差和标准偏差

对某试样进行 n 次平行测定,测定数据为 x_1, x_2, \dots, x_n , 则其算术平均值 \bar{x} 为

$$\bar{x} = \frac{1}{n} (x_1 + x_2 + \dots + x_n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \tag{3-5}$$

计算平均偏差 \bar{d} 时,先计算各次测定对于平均值的绝对偏差 d_i :

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (i = 1, 2, \dots) \tag{3-6}$$

然后计算各次测量偏差的绝对值的平均值,即得平均偏差 \bar{d} (average deviation):

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}| \tag{3-7}$$

将平均偏差除以算术平均值得相对平均偏差 d_r (relative average deviation):

$$d_r = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \tag{3-8}$$

用平均偏差和相对偏差表示精密度比较简单,但由于在一系列的测定结果中,小偏差占多数,大偏差占少数,如果按式(3-8)计算平均偏差,则少量的大偏差得不到突现,例如下面 A、B 二组分析数据,通过计算得各次测定的绝对偏差分别为

$$d_A: +0.15, +0.39, 0.00, -0.28, +0.19, -0.29, +0.20, -0.22, \\ -0.38, +0.30$$

$$n = 10 \quad \bar{d}_A = 0.24$$

$d_B: -0.10, -0.19, +0.91, 0.00, +0.12, +0.11, 0.00, +0.10, -0.69,$
 -0.18

$n = 10 \quad \bar{d}_B = 0.24$

两组测定结果的平均偏差相同,而实际上 B 数据中出现二个较大偏差(+0.91, -0.69),测定结果精密度较差。为了突现这些大差别,我们引入标准偏差。

标准偏差(standard deviation)又称均方根偏差,当测定次数趋于无穷大时,标准偏差用 σ 表示:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n}} \tag{3 - 9}$$

式中 μ 是无限多次测定结果的平均值,称为总体平均值,即

$$\mu = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \tag{3 - 10}$$

显然,在没有系统误差的情况下, μ 即为真实值。

在一般的分析工作中,只作有限次数的平行测定,这时标准偏差用 s 表示:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n - 1}} \tag{3 - 11}$$

上述两组数据的标准偏差分别为 $s_A = 0.28, s_B = 0.40$ 。可见采用标准偏差表示精密度比用平均偏差更合理。这是因为将单次测定的偏差平方后,较大的偏差就能显著地反映出来,因此能更好地反映数据的分散程度。

相对标准偏差(relative standard deviation)也称变异系数(CV),其计算式为

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \tag{3 - 12}$$

例 3 - 1 分析某试样中蛋白质的含量(质量分数),其结果为 35.18%, 34.92%, 35.36%, 35.11%, 35.19%。计算结果的平均值、平均偏差、标准偏差及变异系数。

解: $\bar{x} = \frac{(35.18 + 34.92 + 35.36 + 35.11 + 35.19)\%}{5} = 35.15\%$

单次测量的偏差分别为 $d_1 = 0.03\%; d_2 = -0.23\%; d_3 = 0.21\%; d_4 = -0.04\%; d_5 = 0.04\%$

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{(0.03 + 0.23 + 0.21 + 0.04 + 0.04)\%}{5} = 0.11\%$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{(0.03\%)^2 + (0.23\%)^2 + (0.21\%)^2 + (0.04\%)^2 + (0.04\%)^2}{5 - 1}} = 0.16\%$$

$$CV = \frac{s}{\bar{x}} \times 100 \% = \frac{0.16}{35.15} \times 100 \% = 0.46 \%$$

3.5.2 平均值的置信区间

在实际工作中,通常总是把测定数据的平均值作为分析结果报出,但测得的少量数据得到的平均值总是带有一定的不确定性,它不能明确地说明测定的可靠性。在要求准确度较高的分析工作中,作出分析报告时,应同时指出结果真实值所在的范围,这一范围就称为置信区间(confidence interval);以及真实值落在这一范围的概率,称为置信度或置信水准(confidence level),常用 P 表示。

图 3 - 2 中曲线各点的横坐标是 $x - \mu$, 其中 x 为单次测定值, μ 为总体平均值,在消除系统误差的前提下 μ 就是真实值,因此 $x - \mu$ 即为误差。曲线上各点的纵坐标表示误差出现的频率,曲线与横坐标从 $-$ 到 $+$ 之间所包围的面积表示误差不同的测定值出现的概率的总和,设为 100%。由数学统计计算可知,真实值落在 $\mu \pm$, $\mu \pm 2$ 和 $\mu \pm 3$ 的概率分别为 68.3% , 95.5% 和 99.7%。也就是说,在 1000 次的测定中,只有三次测量值的误差大于 ± 3 。以上是对无限次的测定而言。

对于有限次数的测定,真实值 μ 与 平均值之间有如下关系:

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n} \tag{3 - 13}$$

式中 s 为标准偏差, n 为测定次数, t 为在选定的某一置信度下的概率系数,可根据测定次数从表 3 - 1 中查得。

表 3 - 1 不同测定次数及不同置信度下的 t 值

测定次数 n	置信度				
	50%	90%	95%	99%	99.5%
2	1.000	6.314	12.706	63.657	127.32
3	0.816	2.920	4.303	9.925	14.089
4	0.765	2.353	3.182	5.841	7.453
5	0.741	2.132	2.776	4.604	5.598
6	0.727	2.015	2.571	4.032	4.773
7	0.718	1.943	2.447	3.707	4.317
8	0.711	1.895	2.365	3.500	4.029
9	0.706	1.860	2.306	3.355	3.832
10	0.703	1.833	2.262	3.250	3.690
11	0.700	1.812	2.228	3.169	3.581
21	0.687	1.725	2.086	2.845	3.153
	0.674	1.645	1.960	2.576	2.807

式(3 - 13)表示,在一定置信度下,以测定结果的平均值 为中心,包括总体平均值 μ 的范围,这就叫平均值的置信区间。

例 3 - 2 分析铁矿石中铁的含量,结果的平均值 $\bar{x}=35.21\%$, $s=0.06\%$ 。计算:

- (1) 若测定次数 $n=4$,置信度分别为 95 % 和 99 % 时,平均值的置信区间;
- (2) 若测定次数 $n=6$,置信度为 95 % 时,平均值的置信区间。

解: (1) $n=4$,置信度为 95 % 时, $t_{5\%}=3.18$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n} = (35.21 \pm 0.10) \%$$

置信度为 99 % 时, $t_{99\%}=5.84$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n} = (35.21 \pm 0.18) \%$$

(2) $n=6$,置信度为 95 % 时, $t_{95\%}=2.57$

$$\mu = \bar{x} \pm \frac{ts}{n} = (35.21 \pm 0.06) \%$$

由上面计算可知,在相同测定次数下,随着置信度由 95 % 提高到 99 % ,平均值的置信区间将从 $(35.21 \pm 0.10) \%$ 扩大至 $(35.21 \pm 0.18) \%$;另外,在一定置信度下,增加平行测定次数可使置信区间缩小,说明测量的平均值越接近总体平均值。

从 t 值表中还可以看出,当测量次数 n 增大时, t 值减小;当测定次数为 20 次以上到测定次数为 时, t 值相近,这表明当 $n > 20$ 时,再增加测定次数对提高测定结果的准确度已经没有什么意义。因此只有在一定的测定次数范围内,分析数据的可靠性才随平行测定次数的增多而增加。

3.5.3 可疑数据的取舍

在一组平行测定的数据中,往往会出现个别偏差比较大的数据,这一数据称为可疑值(doubtful value)或离群值(divergent value)。如这一数据是由实验过失造成的,则应该将该数据弃舍,否则就不能随便将它弃舍,而必须用统计方法来判断是否取舍。取舍的方法很多,常用的有四倍法、格鲁布斯法和 Q 检验法等,其中 Q 检验法比较严格而且又比较方便,故在此只介绍 Q 检验法。

在一定置信度下, Q 检验法可按下列步骤,判断可疑数据是否应舍去。

- (1) 先将数据从小到大排列为: $x_1, x_2, \dots, x_{n-1}, x_n$ 。
- (2) 计算出统计量 Q :

$$Q = \frac{|\text{可疑值} - \text{邻近值}|}{\text{最大值} - \text{最小值}} \tag{3 - 14}$$

也就是说,若 x_1 为可疑值,则统计量 Q 为

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1} \tag{3 - 15}$$

若 x_n 为可疑值, 则统计量 Q 为

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$$

(3 - 16)

式中分子为可疑值与相邻值的差值, 分母为整组数据的最大值与最小值的差值, 也称之为极值。 Q 越大, 说明 x_1 或 x_n 离群越远。

(3) 根据测定次数和要求的置信度由表 3 - 2 查得 Q (表值)。

表 3 - 2 不同置信度下舍弃可疑数据的 Q 值

置信度	测 定 次 数							
	3	4	5	6	7	8	9	10
90%	0.94	0.76	0.64	0.56	0.51	0.47	0.44	0.41
95%	0.98	0.85	0.73	0.64	0.59	0.54	0.51	0.48
99%	0.99	0.93	0.82	0.74	0.68	0.63	0.60	0.57

(4) 将 Q 与 Q (表值) 进行比较, 判断可疑数据的取舍。若 $Q > Q$ (表值), 则可疑值应该舍去, 否则应该保留。

例 3 - 3 测定某试样中氯的含量时, 4 次分析测定结果为 30.34%, 30.16%, 30.40% 和 30.38%。 Q 检验法判断 30.16% 是否弃舍? (置信度为 90%)

解: 将测定值由小到大排列: 30.16%, 30.34%, 30.38%, 30.40%

$$Q = \frac{(30.34 - 30.16)\%}{(30.40 - 30.16)\%} = 0.75$$

查表 3 - 2, 在确定置信度为 90% 时, 当 $n = 4$, Q (表值) = 0.76 > $Q = 0.75$ 。因此, 该数值不能弃舍。

3.5.4 分析结果的数据处理与报告

在实际工作中, 分析结果的数据处理非常重要。在实验和科学研究工作中, 必须对试样进行多次平行测定($n \geq 3$), 然后进行统计处理并写出分析报告。

例如测定某矿石中铁的含量时, 获得如下数据: 79.58%, 79.45%, 79.47%, 79.50%, 79.62%, 79.38%, 79.90%。

根据数据统计处理过程做如下处理。

(1) 用 Q 检验法检验并且判断有无可疑值舍弃。从上列数据看 79.90% 有可能是可疑值, 做 Q 检验:

$$Q = \frac{(79.90 - 79.62)\%}{(79.90 - 79.38)\%} = 0.54$$

由表 3 - 2 查得, 当测定次数 $n = 7$ 时, 若置信度 $P = 90\%$, 则 Q (表值) = 0.51, 所以 $Q > Q$ (表值), 79.90 应该舍去。

(2) 根据所有保留值, 求出平均值 \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{(79.58 + 79.45 + 79.47 + 79.50 + 79.62 + 78.38) \%}{6} = 79.50 \%$$

(3) 求出平均偏差 \bar{d} :

$$\bar{d} = \frac{(0.08 + 0.05 + 0.03 + 0.12 + 0.12) \%}{6} = 0.07 \%$$

(4) 求出标准偏差 s :

$$s = \frac{(0.08 \%)^2 + (0.05 \%)^2 + (0.03 \%)^2 + (0.12 \%)^2 + (0.12 \%)^2}{6 - 1} = 0.09 \%$$

(5) 求出置信度为 90%, $n = 6$ 时, 平均值的置信区间

查表 3 - 1 得 $t = 2.015$

$$\mu = 79.50 \pm \frac{2.015 \times 0.09}{6} \% = (79.50 \pm 0.07) \%$$

3.6 有效数字及运算规则

为了得到准确的分析结果, 不仅要准确地进行测量, 还要正确地记录和计算。因为分析化学中记录的数据不仅表示了数值的大小, 同时也反映了测量的精确程度。例如, 实验时量取一定体积的溶液, 记录为 25.00 mL 和 25.0 mL, 虽然数值大小相同, 但精确程度却相差 10 倍, 前者说明是用移液管准确移取或从滴定管中放出的, 而后者是由量筒量取的。因此, 应该按照实际的测量精度记录实验数据, 并且按照有效数字的运算规则进行测量结果的计算, 报出合理的测量结果。

3.6.1 有效数字

有效数字(significant figures)是指实际能测得的数字。在有效数据中, 只有最后一位数字是不确定的。例如, 读取滴定管上的刻度时, 甲读得是 24.55 mL, 乙读得是 24.54 mL, 丙读得是 24.53 mL。这三个数据中, 前 3 位数字都是很准确的, 而第 4 位数字是估计数, 是不确定的, 因此不同的人读取时稍有差别。又如用分析天平称取试样的质量时应记录为 0.2100 g, 它表示 0.210 是确定的, 最后一位 0 是不确定数, 可能有正负一单位的误差, 即其实际质量是 $(0.2100 \pm 0.0001) \text{g}$ 范围内的某一值。其绝对误差为 ± 0.0001 , 相对误差为 $(\pm 0.0001 /$

$0.2100) \times 100 \% = \pm 0.05 \%$ 。

数据中的“0”是否为有效数字,要看它在数据中的作用,如果作为普通数字使用,它就是有效数字;作为定位用则不是有效数字。例如滴定管读数 22.00 mL,其中两个“0”都是测量数字,为四位有效数字。如果改用升表示,写成 0.02200 L,这时前面的两个“0”仅作为定位用,不是有效数字,而后面两个“0”仍是有效数字,此数仍为四位有效数字。如需用尾数“0”小数定位时可用指数形式表示,以防止有效数字的混淆。例如 25.0 mg 改写成 μg 时,应写成 $2.50 \times 10^4 \mu\text{g}$,不能写成 25000 μg 。单位可以改变,但有效数字的位数不能任意改变,也就是说不能任意增减有效数字。

3.6.2 有效数字的运算规则

对实验数据进行计算时,涉及到的各测量值的有效位数可能不同,因此,需要按照一定的规则进行运算。

运算过程中应按有效数字修约的规则进行修约后再计算结果。对数字的修约规则,目前大多采取“四舍六入五留双”办法,即当尾数 4 时舍弃;尾数 6 时则进入;尾数 = 5 时,若 5 后面的数字为“0”,则按 5 前面为偶数者舍弃;为奇数者进入;若 5 后面的数字是不为零的任何数,则不论 5 前面的一个数为偶数或奇数均进入。例如,按照这一规则,将下列测量值修约为四位有效数字,其结果为

0.52664	0.5266
0.36266	0.3627
10.2350	10.24
250.650	250.6
18.0852	18.09

其运算规则如下。

1. 加减法

几个数据相加减时,有效数字的保留,应以各数据中小数点后位数最少的一个数字为根据。例如:

$50.1 + 1.45 + 0.5812 = ?$

由于每个数据的最后一位都有 ± 1 的绝对误差,在上述数据中,50.1 的绝对误差最大(± 0.1),即小数点后第一位为不定值,为使计算结果只保留一位不定值,所以各数值及计算结果都取到小数点后第一位。因此,在加或减时,其和或差,保留小数点后的位数,决定于数据中绝对误差最大的那个数,即小数点后位数最少的那个数字。

$50.1 + 1.45 + 0.5812 = 50.1 + 1.4 + 0.6 = 52.1$

2. 乘除法

在乘除法运算中,有效数字的位数应以各数据中相对误差最大的一个数为根据,通常是根据有效位数最少的数来进行修约,其结果所保留位数与该有效数字的位数相同。例如:

$$2.1879 \times 0.154 \times 60.06 = 2.19 \times 0.154 \times 60.1 = 20.3$$

各数的相对误差分别为

$$\pm \frac{1}{21879} \times 100\% = \pm 0.005\%$$

$$\pm \frac{1}{154} \times 100\% = \pm 0.6\%$$

$$\pm \frac{1}{6006} \times 100\% = \pm 0.02\%$$

可见,在上述数据中,有效数字位数最少的是 0.154,三位有效数字,其相对误差最大,因此,计算结果也应该取三位有效数字。

在取舍有效数字位数时,还应注意以下几点。

分析化学的计算中,经常会遇到常数、分数或倍数等,这些数不是测量所得到的,因此可看成无限多位有效数字。例如,1000,1/2, 等。

对于 pH, pM, lg K 等对数数值,其有效数字的位数仅取决于小数部分(尾数)数字的位数,因整数部分仅代表该数的方次。如 pH = 11.30,其有效数字为二位,换算为 H⁺ 浓度即 $c(\text{H}^+) = 5.0 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

若某数字有效的首位数字等于或大于 8,则该有效数字的位数可多计算一位。如 8.58 可看作四位有效数字。

在运算过程中,有效数字的位数可暂时多保留一位,得到最后结果时,再根据“四舍六入五留双”的规则弃去多余的数字。

使用计算器作连续运算时,运算过程中不必对每一步的计算结果进行修约,但最后结果的有效数字位数必须按照以上规则正确地取舍。

3.7 滴定分析法概述

滴定分析法(titration analysis)是最常用的定量化学分析法。在进行滴定分析时,一般先将试样配成溶液并置于一定的容器中(通常为锥形瓶),用一种已知准确浓度的溶液即标准溶液(也称滴定剂)通过滴定管逐滴地滴加到被测物质的溶液中,直至所加溶液物质的量与被测物质的量按化学计量关系恰好反应完全,然后根据所加标准溶液的浓度和所消耗的体积,计算出被测物质含量。通过滴

定管滴加滴定剂的操作过程称为滴定 (titration)。所加标准溶液与被测物质恰好完全反应的这一点称为化学计量点 (stoichiometric point, sp)。在滴定过程中,化学计量点到达时往往没有什么明显的外部特征,一般都需要加入指示剂 (indicator),利用指示剂的颜色变化来判断。指示剂颜色突变时停止滴定,这一点称为滴定终点 (end point, ep)。滴定终点与化学计量点不一定恰好一致,往往存在一定的差别,这一差别称为滴定误差 (titration error) 或称终点误差。

3.7.1 滴定分析法的分类

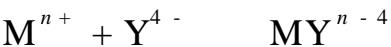
滴定分析是以化学反应为基础的,根据化学反应的类型不同,滴定分析法一般可分为下列四种。

1. 酸碱滴定法

以酸碱中和反应为基础的滴定分析法称为酸碱滴定法,也称中和滴定法。

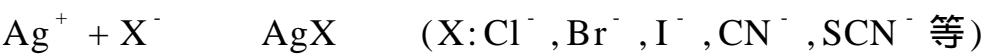
2. 配位滴定法

以配位反应为基础的滴定分析法称为配位滴定法。如用 EDTA 作为滴定剂,与金属离子的配合反应可表示为



3. 沉淀滴定法

以沉淀反应为基础的滴定分析法称为沉淀滴定法。如银量法,其反应可表示为



4. 氧化还原滴定法

以氧化还原反应为基础的滴定分析法称为氧化还原滴定法。根据标准溶液的不同,氧化还原滴定法可分为多种方法,如高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法等。

3.7.2 滴定分析法对化学反应的要求和滴定方式

1. 滴定分析法对化学反应的要求

并不是所有的化学反应都可以用来进行滴定分析。用于滴定分析的化学反应必须具备下列条件。

反应必须定量地完成,即按一定的化学反应方程式进行,无副反应发生,而且反应完全程度达到 99.9% 以上。

反应速率要快。对于速率慢的反应,应采取适当措施来提高反应速率,如加热、加催化剂等。

要有适当的指示剂或通过仪器分析方法来确定滴定的终点。

2. 滴定方式

常用滴定方式如下。

直接滴定 凡能满足上述条件的反应,都可采用直接滴定法,即用标准溶液直接滴定被测物质的溶液。例如用氢氧化钠标准溶液直接滴定盐酸。直接滴定法是滴定分析中最常用和最基本的滴定方法。

返滴定法 当反应速率较慢或反应物是固体时,被测物质中加入符合化学计量关系的滴定剂后,反应往往不能立即完成。在此情况下,可于被测物质中先加入一定量过量的滴定剂,待反应完成后,再用另一种标准溶液滴定剩余的滴定剂,这种方法称为返滴定法,也叫剩余量滴定法。例如,用 EDTA 标准溶液测定 Al^{3+} 时, Al^{3+} 与 EDTA 配位反应的速率很慢,故不能用 EDTA 标准溶液直接滴定,可于 Al^{3+} 溶液中先加入一定量过量的 EDTA 标准溶液并将溶液加热煮沸,待 Al^{3+} 与 EDTA 完全反应后,再用 Zn^{2+} 标准溶液返滴定剩余的 EDTA。对于固体 CaCO_3 的滴定,可先加入一定量过量的 HCl 标准溶液,待反应完全后,剩余的 HCl 可用 NaOH 标准溶液返滴定。

置换滴定法 若被测物质与滴定剂的反应不按一定的反应式进行或伴有副反应时,不能采用直接滴定法。可以先用适当的试剂与被测物质反应,使被测物质定量地置换成另外一种物质,再用标准溶液滴定这一物质,从而求出被测物质的含量,这种方法称为置换滴定法。例如用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的浓度时,不能采用直接滴定法,因为在酸性介质中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 不仅将 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 氧化为 $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$,还有一部分 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 被氧化为 Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应没有确定的计量关系。但是,如果在 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的酸性介质中加入过量的 KI, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 定量反应生成 I_2 ,再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 来滴定生成的 I_2 即可完成标定。

间接滴定法 有些被测物质不能直接与滴定剂起反应,可以利用间接反应使其转化为可被滴定的物质,再用滴定剂滴定所生成的物质,此过程称为间接滴定法。例如 KMnO_4 标准溶液不能直接滴定 Ca^{2+} ,先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,用 H_2SO_4 溶解,再用 KMnO_4 标准溶液滴定与 Ca^{2+} 结合的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,从而间接测定 Ca^{2+} 。

3.7.3 基准物质和标准溶液

标准溶液(standard solution)是指已知准确浓度的溶液。在滴定分析中,不论采用哪种滴定方式,都离不开标准溶液,都是利用标准溶液的浓度和体积来计算待测组分的含量。因此,在滴定分析中,必须正确地配制标准溶液和准确地标定标准溶液的浓度。

1. 基准物质

能用于直接配制或标定标准溶液的物质称为基准物质(standard sub-

stance)。作为基准物质必须具备下列条件:

物质的组成与化学式完全相符,若含结晶水,其含量也应与化学式相符;

物质的纯度足够高,一般要求其纯度在 99.9% 以上;

性质稳定,在保存或称量过程中其组成不变,如不易吸水、不吸收 CO_2 等;

试剂最好具有较大的摩尔质量,这样,称样量相应较多,从而可减小称量误差。例如 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 和 Na_2CO_3 作为标定盐酸标准溶液浓度的基准物质,都符合上述前三条要求,但前者摩尔质量大于后者,因此 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 更适合作为标定盐酸标准溶液浓度的基准物质。

常用的基准物质有 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 , 邻苯二甲酸氢钾, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KIO_3 , ZnO , NaCl , 纯金属如 Ag , Cu 等。

2. 标准溶液的配制

标准溶液的配制可分为直接配制法和间接配制法。

直接配制法 准确称取一定量的基准物质,溶于水后定量转入容量瓶中定容,然后根据所称物质的质量和定容的体积即可计算出该标准溶液的准确浓度。例如,准确称取 1.226 g 基准物 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,用水溶解后,置于 250 mL 的容量瓶中,加水稀释至刻度,即得 $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液。

间接配制法 许多化学试剂由于纯度或稳定性不够等原因,不能直接配制成标准溶液。可先将它们配制成近似浓度的溶液,然后再用基准物质或已知准确浓度的标准溶液来标定该标准溶液的准确浓度,这种配制标准溶液的方法称为间接配制法,也称标定法。如欲配制准确浓度的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液,可先在普通天平上称取 4 g 的 NaOH ,用水将其溶解后,稀释至 1 L 左右,然后用基准物质如邻苯二甲酸氢钾或已知浓度的 HCl 标准溶液标定其准确浓度。

3. 标准溶液浓度的表示方法

物质的量的浓度 这是最常用的表示方法,标准物质 B 的物质的量的浓度为

$$c_B = \frac{n_B}{V} \quad (3-17)$$

式中 n_B 为物质 B 的物质的量, V 为标准溶液的体积。

滴定度 在生产单位的例行分析中,为了简化计算常用滴定度表示标准溶液的浓度。滴定度 (T) 是指每毫升标准溶液相当于被测物质的质量,常用 $T_{\text{待测物/滴定剂}}$ 表示,单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。如 $T_{\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.005260 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$,表示 1 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液相当于 0.005260 g Fe,也就是说 1 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液恰好能与 $0.005260 \text{ g Fe}^{2+}$ 反应,如果在滴定中消耗该 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液

20.65 mL, 则被滴定溶液中含铁的质量为

$$m(\text{Fe}) = 0.005260 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 20.65 \text{ mL} = 0.1086 \text{ g}$$

滴定度的优点是根据所消耗的标准溶液的体积可以直接得到被测物质的质量, 这在生产单位的批量分析中很方便。

3.7.4 滴定分析中的计算

当两反应物作用完全时, 它们的物质的量之间的关系恰好符合其化学反应式所表示的化学计量关系, 这就是滴定分析计算的依据。例如, 在直接滴定法中, 被测物质 A 和滴定剂 B 之间存在如下反应:



则反应完全时

$$n_A \quad n_B = a \quad b \quad (3-18)$$

$$\frac{c_A V_A}{c_B V_B} = \frac{a}{b} \quad (3-19)$$

$$c_A = \frac{a c_B V_B}{b V_A} \quad (3-20)$$

若称取试样的质量为 m , 则被测组分 A 的质量分数为

$$w_A = \frac{m_A}{m} = \frac{\frac{a}{b} c_B V_B M_A}{m} \quad (3-21)$$

式(3-20)和式(3-21)是滴定分析中常用的两个计算通式。对于多步反应的滴定, 仍可从各步反应中找出实际参加反应的物质的计量关系。

例 3-4 称取草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 0.3812 g, 溶于水后用 NaOH 溶液滴定至终点时消耗 25.60 mL, 计算 NaOH 溶液的浓度。

解: 此滴定的反应式为



$$n(\text{NaOH}) \quad n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 2 \quad 1$$

而

$$n(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}$$

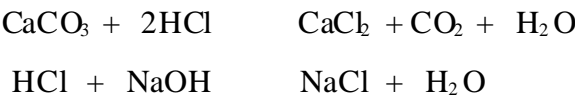
所以

$$\begin{aligned} c(\text{NaOH}) &= \frac{2 m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) V(\text{NaOH})} \\ &= \frac{2 \times 0.3812 \text{ g}}{126.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 25.60 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.2362 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

例 3-5 0.3213 g 不纯 CaCO_3 试样, 用返滴定法测定其含量。将 CaCO_3 试样溶于 80.00

mL 0.1000 mol·L⁻¹ 的 HCl 标准溶液中,过量的 HCl 用 0.1000 mol·L⁻¹ 的 NaOH 标准溶液滴定,终点时消耗 NaOH 标准溶液 22.74 mL,求试样中 CaCO₃ 的质量分数。

解: 这是返滴定法,其滴定反应分两步进行:

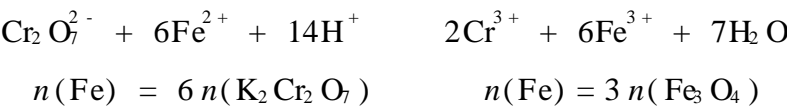


故

$$w(\text{CaCO}_3) = \frac{\frac{1}{2} [c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})] M(\text{CaCO}_3)}{m} \times 100\%$$
$$= \frac{\frac{1}{2} (0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 80.00 \text{ L} - 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 22.74 \text{ L}) \times 100.1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{0.3213 \text{ g} \times 1000} \times 100\%$$
$$= 89.20\%$$

例 3 - 6 已知每升 K₂Cr₂O₇ 标准溶液含 K₂Cr₂O₇ 5.442 g, 求该标准 K₂Cr₂O₇ 溶液对 Fe₃O₄ 的滴定度。

解: 滴定反应为



因此

n(Fe₃O₄) = 2 n(K₂Cr₂O₇)

$$T_{\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = \frac{2 m(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{M(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) \times 1000}$$
$$= \frac{2 \times 5.442 \text{ g} \times 231.5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{294.2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 1000 \text{ mL}} = 0.008564 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$$

思考题

1. 下列情况分别引起什么误差?如果是系统误差,应如何消除?
- (1) 砝码被腐蚀;
- (2) 天平两臂不等长;
- (3) 天平零点稍有变动;
- (4) 重量法测定可溶性钡盐中钡含量时,滤液中含有少量的 BaSO₄;
- (5) 读取滴定管读数时,最后一位数字估计不准;
- (6) 以含量为 99% 的硼砂作基准物标定盐酸标准溶液;
- (7) 蒸馏水或试剂中,含有微量被测物质;
- (8) 试样未分解完全;
- (9) 直接法配制标准溶液时,不小心从烧杯中溅失少量试剂(基准物质)。
2. 试区别准确度与精密度,误差与偏差。
3. 如何提高分析结果的准确度?
4. 甲、乙二人同时分析一矿物中的含硫量,每次取样 3.5 g,分析结果分别报告为:
- 甲: 0.042%, 0.041%
- 乙: 0.04199%, 0.4201%

试问哪一份报告合理？为什么？

5. 下列数值各有几位有效数字？

0.0372, 25.08, 6.023×10^{-5} , 100, 9.18, 1000.00, 1.0×10^8 , $\text{pH} = 5.03$

6. 什么叫滴定分析？主要有哪些类型？

7. 什么是化学计量点？什么是滴定终点？

8. 能用于滴定分析的化学反应必须符合哪些条件？

9. 下列物质中哪些可以用直接法配制标准溶液？哪些只能用间接法配制？

H_2SO_4 , HCl , NaOH , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

10. 若将 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 基准物质, 长期置于放有干燥剂的干燥器中, 用它标定 NaOH 溶液的浓度时, 结果是偏高、偏低、还是没有影响？

习 题

1. 已知分析天平能称准至 $\pm 0.1 \text{ mg}$, 滴定管能读准至 $\pm 0.01 \text{ mL}$, 若要求分析结果达到 0.1% 的准确度, 问至少应用分析天平称取多少克试样？滴定时所用标准溶液体积至少要多多少毫升？

2. 在标定 NaOH 时, 要求消耗 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液体积为 20 ~ 30 mL, 问:

(1) 应称取邻苯二甲酸氢钾基准物质 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 多少克？

(2) 如果改用草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 作基准物质, 又该称取多少克？

(3) 若分析天平的称量误差为 $\pm 0.0002 \text{ g}$, 试计算以上两种试剂称量的相对误差。

(4) 计算结果说明了什么问题？

3. 有一铜矿试样, 经两次测定, 得知铜含量为 24.87%, 24.93%, 而铜的实际含量为 25.05%。求分析结果的绝对误差和相对误差。

4. 某试样经分析测得含锰质量分数为 41.24%, 41.27%, 41.23% 和 41.26%。求分析结果的平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差。

5. 分析血清中钾的含量, 5 次测定结果分别为: $0.160 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0.152 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0.154 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0.156 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$, $0.153 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。计算置信度为 95% 时, 平均值的置信区间。

6. 某铜合金中铜的质量分数的测定结果为 20.37%, 20.40%, 20.36%。计算标准偏差及置信度为 90% 时的置信区间。

7. 用某一方法测定矿样中锰含量的标准偏差为 0.12%, 锰含量的平均值为 9.56%。设分析结果是根据 4 次、6 次测得的, 计算两种情况下的平均值的置信区间(95% 置信度)。

8. 标定 NaOH 溶液时, 得下列数据: $0.1014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1011 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.1019 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。用 Q 检验法进行检验, 0.1019 是否应该舍弃(置信度为 90%)？

9. 测定某一热交换器中水垢的 P_2O_5 和 SiO_2 的含量如下(已校正系统误差):

$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$: 8.44, 8.32, 8.45, 8.52, 8.69, 8.38;

$w(\text{SiO}_2)/\%$: 1.50, 1.51, 1.68, 1.20, 1.63, 1.72。

根据 Q 检验法对可疑数据决定取舍, 然后求出平均值、平均偏差、标准偏差、相对标准偏差和置信度分别为 90% 及 99% 时的平均值的置信区间。

10. 按有效数字运算规则, 计算下列各式。

(1) $2.187 \times 0.854 + 9.6 \times 10^{-2} - 0.0326 \times 0.00814$

(2) $\frac{0.01012 \times (25.44 - 10.21) \times 26.962}{1.0045 \times 1000}$

(3) $\frac{9.82 \times 50.62}{0.005164 \times 136.6}$

(4) $\text{pH} = 4.03$, 计算 H^+ 浓度。

11. 已知浓硫酸的相对密度为 1.84, 其中 H_2SO_4 含量(质量分数)为 98%, 现欲配制 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H_2SO_4 溶液, 应取这种浓硫酸多少毫升?

12. 现有一 NaOH 溶液, 其浓度为 $0.5450 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 取该溶液 50.00 mL, 需加水多少毫升才能配制成 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液?

13. 计算 $0.1015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液对 CaCO_3 的滴定度。

14. 分析不纯 CaCO_3 (其中不含干扰物质)。称取试样 0.3000 g, 加入 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 25.00 mL, 煮沸除去 CO_2 , 用 $0.2012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液返滴定过量的酸, 消耗 5.84 mL。试计算试样中 CaCO_3 的质量分数。

15. 用开氏法测定蛋白质的含氮量, 称取粗蛋白试样 1.658 g, 将试样中的氮转变为 NH_3 并以 25.00 mL $0.2018 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液吸收, 剩余的 HCl 溶液以 $0.1600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液返滴定, 用去 9.15 mL。计算此粗蛋白试样中氮的质量分数。

16. 用 KIO_3 作基准物质标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。称取 0.2001 g KIO_3 与过量 KI 作用, 析出的碘用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 以淀粉作指示剂, 终点时用去 27.80 mL。问此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度为多少? 每毫升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液相当于多少克碘?

17. 称取制造油漆的填料(Pb_3O_4) 0.1000 g, 用盐酸溶解, 在热时加入 25 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液, 析出 PbCrO_4 :



冷后过滤, 将 PbCrO_4 沉淀用盐酸溶解。加入 KI 溶液, 以淀粉为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定, 用去 12.00 mL。试求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。(Pb_3O_4 相对分子质量为 685.6)

18. 水中化学耗氧量(COD)是环保中检测水质污染程度的一个重要指标, 是指在特定条件下用一种强氧化剂(如 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)定量地氧化水中的还原性物质时所消耗的氧化剂用量(折算为每升多少毫克氧, 用 (O_2) 表示, 单位为 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。今取废水样 100.0 mL, 用 H_2SO_4 酸化后, 加入 25.00 mL $0.01667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液, 用 Ag_2SO_4 作催化剂煮沸一定时间, 使水样中的还原性物质氧化完全后, 以邻二氮菲-亚铁为指示剂, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 标准溶液返滴, 滴至终点时用去 15.00 mL。计算废水样中的化学耗氧量。(提示: $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{H}_2\text{O}$, 在用 O_2 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化同一还原性物质时, 3 mol O_2 相当于 2 mol $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

19. 称取软锰矿 0.1000 g, 用 Na_2O_2 熔融后, 得到 MnO_4^{2-} , 煮沸除去过氧化物。酸化后, MnO_4^{2-} 歧化为 MnO_4^- 和 MnO_2 。滤去 MnO_2 , 滤液用 21.50 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 标准溶液滴定。计算试样中 MnO_2 的质量分数。

20. Four measurements of the weight of an object whose correct weight is 0.1026 g are 0.1021 g, 0.1025 g, 0.1019 g, 0.1023 g. Calculate the mean, the average deviation, the relative average deviation(%), the standard deviation, the relative standard deviation(%), the error of the mean, and the relative error of the mean(%).

21. A 1.5380 g sample of iron ore is dissolved in acid, the iron is reduced to the +2 oxidation state quantitatively and titrated with 43.50 mL of KMnO_4 solution ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), 1.000 mL of which is equivalent to 11.17 mg of iron. Express the results of the analysis as (1) $w(\text{Fe})$; (2) $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$; (3) $w(\text{Fe}_3\text{O}_4)$.

化学视窗

微流控分析芯片

面临着 21 世纪科技发展中提出的众多挑战,分析仪器和分析科学正经历着深刻的变革,其中一个日益明显的发展趋势就是化学分析设备的微型化、集成化与便携化。1990 年由瑞士的 Manz 和 Widmer 提出的“微型全分析系统”(Micro total analysis systems, μ TAS),其目的是通过化学分析设备的微型化与集成化,最大限度地使分析实验室的功能转移到便携的分析设备中,实现分析实验室的“个人化”、“家用化”,从而使分析科学及分析仪器从化学实验室解放出来,进入千家万户。而在 μ TAS 中,微流控芯片分析系统(Microfluidic chip systems)也通俗地称为“建在芯片上的实验室”(Lab_on_a_chip)或简称芯片实验室(Labchip)正处于当前发展的前沿,也最具广阔的发展前景。

微流控分析芯片是通过微细加工技术将微管道、微泵、微阀、微储液器、微电极、微检测元件、窗口和连接器等功能元器件,像集成电路一样,使它们加工集成在芯片材料(基片)上的微全分析系统。它具备下列结构和加工特点:

以微管道为网络,将微泵、微阀、微储液器、微电极、微检测元件等连接在一起,通过对加入微通道中的流体进行操控,把整个化验室的功能,包括采样、稀释、加试剂、反应、分离、检测等集成在微芯片上。

微流控分析芯片的面积一般为数平方厘米,微通道尺度约 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 宽、 $10 \sim 30 \mu\text{m}$ 深,液体的总体积为纳升级水平。

芯片基片包括单晶硅、玻璃、石英、高聚物等多种材料,因此芯片的加工技术也在传统的光刻和蚀刻的基础上发展了模塑法、热压法、激光切蚀法、LIGA 技术和软光刻等新方法。

微流控芯片分析系统的优点:

具有极高的分析速度。许多微流控芯片可在数秒至数十秒时间内自动完成测定、分离或其他更复杂的操作,分析和分离速度常高于相对应的宏观分析方法一至二个数量级。

试样与试剂消耗量甚低。微流控芯片分析的试样与试剂消耗已降低到数微升水平,并随着技术水平的提高,还有可能进一步减少。这既降低了分析费用和贵重生物试样的消耗、也减少了环境的污染,是绿色分析。

通过微细加工技术制作的微流控芯片部件的微小尺寸使多个部件与功能有可能集成在数平方厘米面积的芯片上,在此基础上易制成功能齐全的便携式仪器,用于各类现场分析。

微流控芯片的微小尺寸使材料消耗甚微。

微流控分析芯片的诞生和应用对本世纪的疾病诊断和治疗、新药开发、分子生物学、航空航天、司法鉴定、食品卫生和环境监测等领域的发展将都具有重要的意义。

(参见:方肇伦. 大学化学, 2001, 16(2): 1)

第四章 酸碱平衡与酸碱滴定

(*Acid_Base Equilibrium and Acid_Base Titration*)

学习要求：

1. 熟悉弱电解质平衡,了解活度、离子强度等概念。
 2. 明确近代酸碱理论的基本概念。
 3. 掌握各种平衡的计算原理与方法。
 4. 掌握缓冲溶液的原理与配制。
 5. 掌握酸碱滴定的基本原理与实际应用。
-

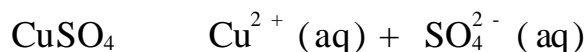
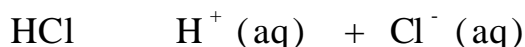
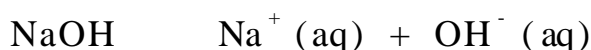
4.1 电解质的电离

酸和碱是生活实际、生产实践和科学实验中最重要两类物质。酸碱反应是一类极重要的化学反应,而且许多其他类型的化学反应,如沉淀反应、氧化还原反应、配位反应等,均需有一定的酸碱条件下才能顺利进行。研究溶液中酸碱平衡的规律,在化学、生物科学、医学科学、食品营养科学、土壤科学以及生产实际中具有重要的意义。以酸碱反应为基础建立起来的酸碱滴定是一种最重要的、应用最广泛的滴定分析方法。

本章将以酸碱质子理论为基础,讨论各类酸碱溶液 pH 的计算;溶液 pH 对弱酸、弱碱各种物种分布的影响;缓冲溶液的性质、组成和应用;常见酸碱滴定的方法及其应用。

4.1.1 强电解质与弱电解质

根据阿仑尼乌斯的电离学说,通常认为强酸(如 HCl, HNO₃ 等),强碱(如 NaOH, KOH 等)以及极大部分的盐(如 NaCl, KNO₃, CuSO₄ 等),这些强电解质在水溶液中完全解离,就是说其溶解以后完全是以水合离子形式存在,而无溶质分子。



强电解质溶液中的离子浓度是以其完全解离来计算的。如 0.02 mol·L⁻¹ Al₂(SO₄)₃ 溶液中,铝离子的浓度 $c(\text{Al}^{3+}) = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,硫酸根离子浓度 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.060 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

解离程度小的弱电解质,如弱酸 CH₃COOH(通常写作 HAc),HCN, H₂S, H₃BO₃ 等,弱碱 NH₃·H₂O 等,在水溶液中只有小部分解离成为离子,大部分还是以分子形式存在,未解离的分子同离子之间形成平衡:



解离度()就是电解质在溶液达到解离平衡时已解离的分子数占该电解质原来分子总数的百分率。

$$= \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{溶液中原有该弱电解质分子总数}} \times 100\%$$

例如 0.10 mol·L⁻¹ HAc 的解离度是 1.32%,则溶液中各离子浓度是 $c(\text{H}^+) = c(\text{Ac}^-) = 0.10 \times 1.32\% = 0.0013 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(问题:相同的物质的量浓度、等体积的 HCl 溶液与 HAc 溶液,分别与过量 CaCO₃ 作用,放出的 CO₂ 在相同情况下的体积是否相等?其差别在什么地方?)

4.1.2 活度与活度系数

对于强电解质,在水溶液中应该完全解离,实验测定时发现它们的解离度并没有达到 100%。这种现象主要是由于带不同电荷离子之间以及离子和溶剂分子之间的相互作用,使得每一个离子的周围都吸引着一定数量带相反电荷的离子,形成了所谓的离子氛(ionatmosphere)。有些阴、阳离子会形成离子对,从

(aq) 表示含水或水合,通常情况下省略不写出。

水合 H⁺ 常写作 H₃O⁺,简写为 H⁺。

而影响了离子在溶液中的活动性,降低了离子在化学反应中的作用能力,使得离子参加化学反应的有效浓度要比实际浓度低。这种离子在化学反应中起作用的有效浓度称为活度(activity)。一般用下式表示浓度与活度的关系:

$$a = \gamma c^{\text{秒}}$$

式中 a 表示活度, γ 为活度系数(activity coefficient), c 是溶液的浓度。

为了衡量溶液中正负离子作用情况,人们引入了离子强度(I)的概念:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2)$$

式中 c_i 为 i 离子浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), z_i 是 i 离子的电荷数。

上式表明,溶液的浓度愈大,离子所带的电荷愈多,离子强度也就愈大。离子强度愈大,离子间相互牵制作用愈大,离子活度系数也就愈小,相应离子的活度就愈低。对 AB 型电解质稀溶液($< 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), γ 与 I 的近似关系可用德拜 - 休格尔(Debye_Huckel)极限公式表示:

$$\lg \gamma_{\pm} = - 0.509 | z_+ z_- | I^{1/2}$$

这样就可求已知浓度的电解质稀溶液中的离子活度了。

例 4 - 1 求 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液中 Na^+ 和 Cl^- 离子的活度。

解: 先求出 I ,再求算

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} [c(\text{Na}^+) z^2(\text{Na}^+) + c(\text{Cl}^-) z^2(\text{Cl}^-)] \\ &= \frac{1}{2} (0.01 \times 1^2 + 0.010 \times 1^2) = 0.010 \\ \lg \gamma_{\pm} &= - 0.509 | z_+ z_- | I^{1/2} = - 0.509 \times 1 \times 1 \times (0.010)^{1/2} \\ \gamma_{\pm} &= 0.89 \\ a(\text{Na}^+) &= a(\text{Cl}^-) = \gamma c^{\text{秒}} \\ &= 0.89 \times \frac{0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.0089 \end{aligned}$$

严格地讲,电解质溶液中的离子浓度应该用活度来代替。当溶液中的离子强度 $< 10^{-4}$ 时,离子间牵制作用就降低到极微弱的程度,一般近似认为活度系数 $\gamma = 1$, $a = c$,所以对于稀溶液(尤其是弱电解质溶液),为了简便起见,通常就用浓度代替活度进行计算。

4.2 酸碱质子理论

人们对于酸碱的认识是从纯粹的实际观察中开始的。如酸有酸味,使石蕊变红等;碱有涩味,使石蕊变蓝,并且能与酸中和等。1880 年到 1890 年阿仑尼

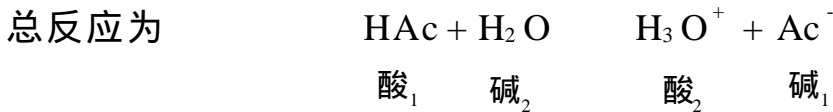
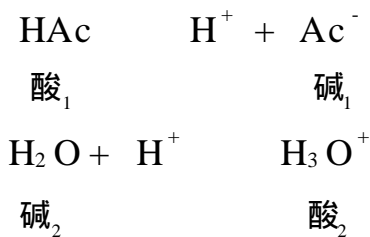
乌斯提出:凡是在水溶液中能解离生成的正离子全部是 H^+ 的化合物叫酸;所生成的负离子全部是 OH^- 的化合物叫碱,此即酸碱电离理论,它对化学科学的发展起了积极作用,至今仍有应用。但其局限性是明显的,它把酸和碱局限于水溶液中,比如 HCl 气体具有酸性, NH_3 气体具有碱性,它们不仅在水溶液中能生成 NH_4Cl ,就是在气体状态下或在苯中,也同样会生成 NH_4Cl 。再比如氨水呈碱性,却并不存在 NH_4OH 分子等等。为了能解释除水溶剂以外在其他能解离的溶剂(如液态 NH_3 、冰 HAc 等)中进行的酸碱反应,1905 年弗兰克林(Franklin)提出了酸碱的溶剂理论。1923 年布朗斯特(Bronsted)和劳莱(Lowry)各自独立地提出了酸碱质子理论。几乎同时,路易斯(Lewis)提出了酸碱电子理论。为了解决路易斯酸碱反应方向等问题,1963 年皮尔逊(Pearson)根据路易斯酸碱之间授受电子对的难易程度,又提出了所谓“ 软硬酸碱 ”的概念。这些都是酸碱理论发展史中的组成部分,本章着重讨论酸碱质子理论。

4.2.1 酸碱质子理论

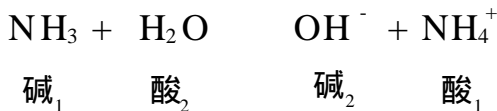
酸碱质子理论认为:凡能给出质子的物质是酸,凡能接受质子的物质是碱。可用简式表示:

	酸	碱 + 质子
例如:	HCl	$\text{Cl}^- + \text{H}^+$
	HAc	$\text{Ac}^- + \text{H}^+$
	NH_4^+	$\text{NH}_3 + \text{H}^+$
	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$
	H_3PO_4	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}^+$
	H_2PO_4^-	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}^+$

由上述例子可见,酸碱可以是中性分子、正离子或负离子。酸与其释放 H^+ 后形成的相应碱为共轭酸碱对(conjugated pair of acid_base),如 HCl 和 Cl^- , NH_4^+ 和 NH_3 , 以及 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 均互为共轭酸碱对。在 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 共轭体系中, H_2PO_4^- 是碱;在 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 共轭体系中, H_2PO_4^- 是酸,这类物质称为两性物质(amphoteric compound)。上述各个共轭酸碱对的质子得失反应,称为酸碱半反应。质子理论认为,酸碱反应的实质是质子的转移(得失)。为了实现酸碱反应,例如为了使 HAc 转化为 Ac^- ,它给出的质子必须被同时存在的另一物质碱接受。因此,酸碱反应实际上是两个共轭酸碱对共同作用的结果。例如 HAc 在水溶液中的解离,由下面两个平衡组成:

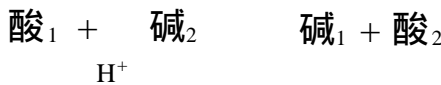


如果没有作为碱的溶剂水的存在, HAc 就无法实现其在水中的解离。同样, 碱在水溶液中接受质子的过程, 也必须有溶剂水分子的参加。例如, NH₃ 溶于水:

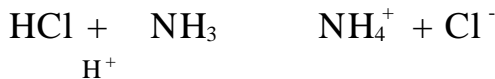


同样是两个共轭酸碱对相互作用而达到平衡, 其中溶剂水起了酸的作用。

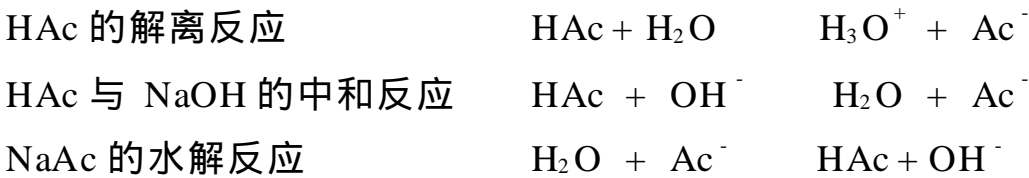
由此可见, 从质子理论来看, 任何酸碱反应都是两个共轭酸碱对之间的质子传递反应。即



而质子的传递, 并不要求反应必须在水溶液中进行, 也不要求先生成质子再加到碱上去, 只要质子能从一种物质传递到另一种物质上就可以了。因此, 酸碱反应可以在非水溶剂、无溶剂等条件下进行。比如 HCl 和 NH₃ 的反应, 无论是在水溶液中, 还是在气相或苯溶液中, 其实质都是一样的, 都是 H⁺ 转移的反应:



质子理论大大扩大了酸碱的概念和应用范围, 并把水溶液和非水溶液统一起来。同时盐的概念需要重新认识。许多盐类, 如 NH₄Cl 中的 NH₄⁺ 是酸, 而 NaAc 中的 Ac⁻ 是碱, 盐的“水解”其实就是组成它的酸或碱与溶剂水分子间的质子传递过程。根据质子理论, 电离理论中所有的酸、碱、盐的离子平衡, 都可归结为质子酸碱反应。例如:



在酸碱反应过程(即质子传递的过程)中, 必然存在着争夺质子的竞争, 其结果必然是强碱夺取强酸放出的质子而转化为它的共轭酸——弱酸, 强酸放出质子后, 转变为它的共轭碱——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。

4.2.2 酸碱的相对强弱

1. 水的解离平衡与离子积常数

酸碱强弱不仅决定于酸碱本身释放质子和接受质子的能力,同时也决定于溶剂接受和释放质子的能力,因此,要比较各种酸碱的强度,必须选定同一种溶剂,水是最常用的溶剂。

作为溶剂的纯水,其分子与分子之间也有质子的传递:



其中一个水分子放出质子作为酸,另一个水分子接受质子作为碱而形成 H_3O^+ 和 OH^- ,我们称这种溶剂分子之间存在的质子传递反应为溶剂自递平衡。反应的平衡常数称为水的质子自递常数,以 $K_w^{\text{酸}}$ 表示。

$$K_w^{\text{酸}} = \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+)}{c^{\text{酸}}} \cdot \frac{c(\text{OH}^-)}{c^{\text{酸}}} \quad (4-1)$$

$c^{\text{酸}}$ 为标准浓度 ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),为简便起见,本书在平衡常数表示式中常省去 $c^{\text{酸}}$,故上式可简写为

$$K_w^{\text{酸}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{OH}^-)$$

$K_w^{\text{酸}}$ 也称为水的离子积常数 (ionization produce of water)。精确实验测得在室温 ($22 \sim 25$) 时纯水中:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则 $K_w^{\text{酸}} = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{p} K_w^{\text{酸}} = 14.00$

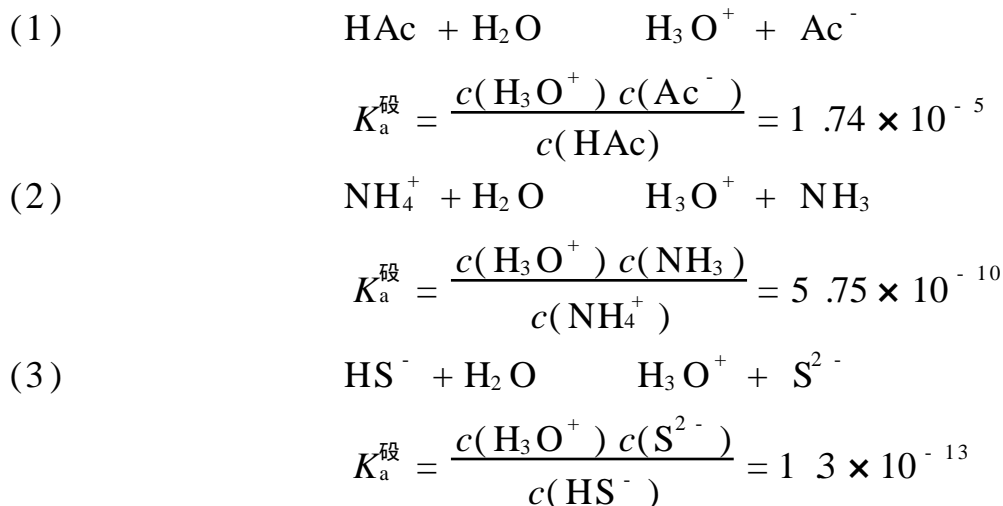
$K_w^{\text{酸}}$ 随温度升高而变大,但变化不明显。为了方便,一般在室温工作时可采用 $K_w^{\text{酸}} = 1.0 \times 10^{-14}$ 。

溶液中氢离子或氢氧根离子浓度的改变能引起水的解离平衡的移动。如在纯水中加入少量 H^+ ,达到新的平衡时, $c(\text{H}_3\text{O}^+) > c(\text{OH}^-)$;但是,只要温度保持不变, $K_w^{\text{酸}} = c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{OH}^-)$ 仍然保持不变。如果知道 $c(\text{H}_3\text{O}^+)$,可利用式 (4-1) 求出 $c(\text{OH}^-)$ 。

2. 弱酸弱碱的解离平衡

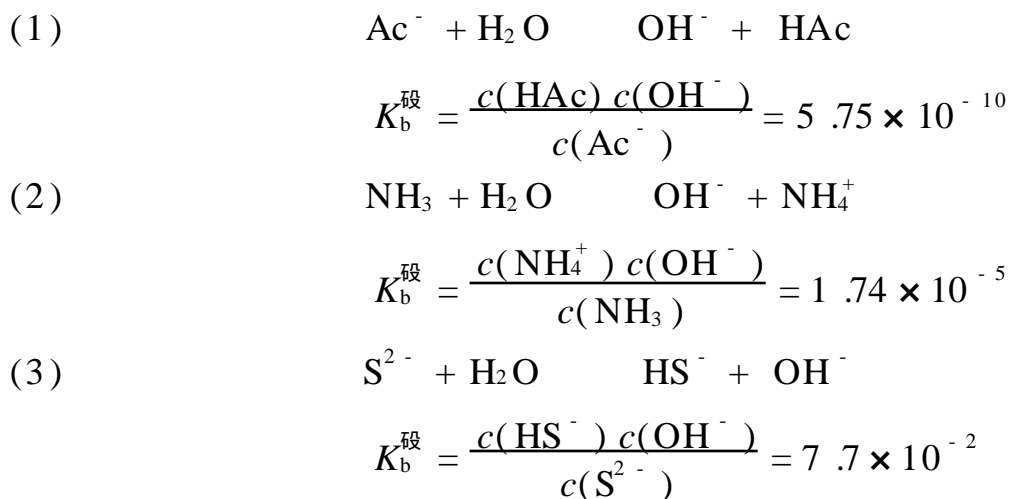
在水溶液中,可以通过比较在水溶液中质子转移反应平衡常数的大小,来比较酸碱的相对强弱。平衡常数越大,酸碱的强度也越大。酸的平衡常数用 $K_a^{\text{酸}}$ 表示,称为酸的解离常数,也叫酸常数。 $K_a^{\text{酸}}$ 越大,酸的强度越大。碱的平衡常数用 $K_b^{\text{酸}}$ 表示,称为碱的解离常数,也叫碱常数。 $K_b^{\text{酸}}$ 越大,碱的强度越大。例如

HAc, NH_4^+ , HS^- 三种酸与 H_2O 的反应及其相应的 $K_a^{\text{酸}}$ 值如下:



由 $K_a^{\text{酸}}(\text{HAc}) > K_a^{\text{酸}}(\text{NH}_4^+) > K_a^{\text{酸}}(\text{HS}^-)$ 可知, 这三种酸的强弱顺序为 $\text{HAc} > \text{NH}_4^+ > \text{HS}^-$ 。

再如 HAc , NH_4^+ , HS^- 的共轭碱分别为 Ac^- , NH_3 , S^{2-} , 它们与 H_2O 的反应及其相应的 $K_b^{\text{碱}}$ 值如下:



由 $K_b^{\text{碱}}$ 的大小可知, 这三种碱的强弱顺序与其共轭酸刚好相反, 为 $\text{S}^{2-} > \text{NH}_3 > \text{Ac}^-$ 。

一种酸的酸性越强, $K_a^{\text{酸}}$ 越大, 则其相应的共轭碱的碱性越弱, 其 $K_b^{\text{碱}}$ 越小。共轭酸碱对的 $K_a^{\text{酸}}$ 和 $K_b^{\text{碱}}$ 之间有确定的关系。例如, 共轭酸碱对 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 的 $K_a^{\text{酸}}$ 与 $K_b^{\text{碱}}$ 之间:

$$\begin{aligned}
 K_a^{\text{酸}} &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} & K_b^{\text{碱}} &= \frac{c(\text{HAc}) c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} \\
 K_a^{\text{酸}} K_b^{\text{碱}} &= \frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} \times \frac{c(\text{HAc}) c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} \\
 &= c(\text{H}_3\text{O}^+) c(\text{OH}^-) = K_w^{\text{酸}}
 \end{aligned}$$

故在水溶液中共轭酸碱对 $K_a^{\text{酸}}$ 和 $K_b^{\text{碱}}$ 的关系如下:

$$K_a^{\text{酸}} \times K_b^{\text{碱}} = K_w^{\text{酸}} \quad (4-2)$$

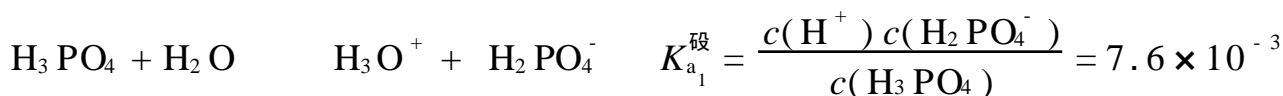
因此,只要知道了酸或碱的解离常数,则其相应的共轭碱或共轭酸的解离常数就可以通过式(4-2)求得。一些常用的弱酸、弱碱在水溶液中的解离常数见附录。

HCl, HClO₄ 等是强酸,在水溶液中能把质子几乎全部转移给水分子,例如 HCl 溶于水:

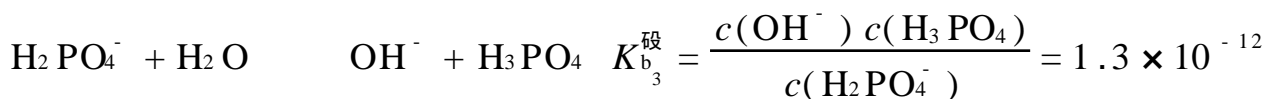
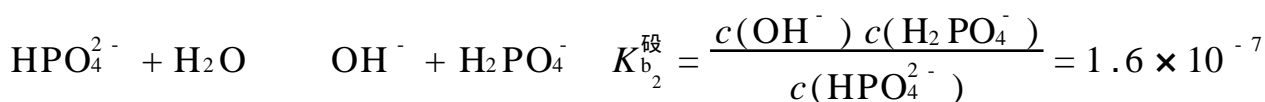
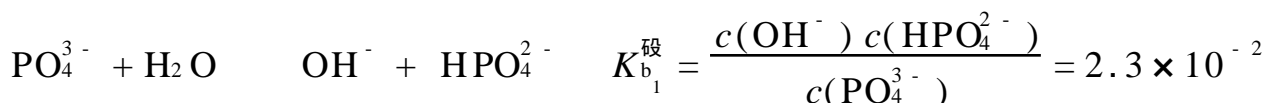


反应强烈地向生成水合质子 H_3O^+ 的方向进行,测得反应的标准平衡常数 $K^{\text{酸}}$ 10^8 ,在水溶液中几乎没有 HCl 分子形式存在。 Cl^- 是 HCl 的共轭碱,它几乎没有夺取质子的能力,其 $K_b^{\text{碱}}$ 小到难以测定,因此,是一种极弱的碱。

多元弱酸、弱碱在水溶液中是逐级解离的。例如磷酸 H_3PO_4 在水溶液中可建立如下三级解离平衡:



由 $K_{a_1}^{\text{酸}}$ 、 $K_{a_2}^{\text{酸}}$ 、 $K_{a_3}^{\text{酸}}$ 可知,三种酸的强度为 $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{HPO}_4^{2-}$ 。酸度愈大,其 $K_a^{\text{酸}}$ 值愈大,则其共轭碱的强度就愈小, $K_b^{\text{碱}}$ 就愈小。因此,磷酸各级共轭碱的解离常数分别为



故碱的强度为 $\text{PO}_4^{3-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{H}_2\text{PO}_4^-$ 。

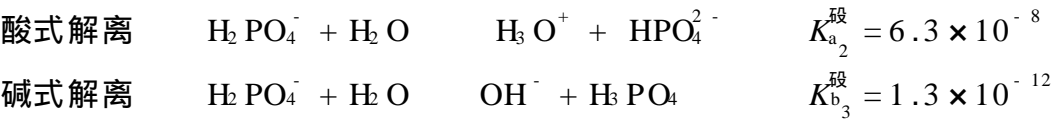
总之,共轭酸碱对中酸的解离常数和它对应共轭碱的解离常数,两者的乘积等于水的离子积常数。注意,三元弱酸的解离常数最大的 $K_{a_1}^{\text{酸}}$ 和其共轭碱的解离常数最小的 $K_{b_3}^{\text{碱}}$ 相对应;而最小的 $K_{a_3}^{\text{酸}}$ 和最大的 $K_{b_1}^{\text{碱}}$ 相对应。

例 4-2 已知 H_3PO_4 $K_{a_1}^{\text{酸}} = 7.6 \times 10^{-3}$,求 H_2PO_4^- 的 $K_{b_3}^{\text{碱}}$ 值。并判断 NaH_2PO_4 水溶液是呈酸性还是呈碱性。

解： H_2PO_4^- 是 H_3PO_4 的共轭碱，它们的共轭酸碱解离常数之间有如下关系：

$$K_{a_1}^{\text{酸}} K_{b_3}^{\text{碱}} = K_{a_2}^{\text{酸}} K_{b_2}^{\text{碱}} = K_{a_3}^{\text{酸}} K_{b_1}^{\text{碱}} = K_w^{\text{酸}}$$
$$K_{b_3}^{\text{碱}} = \frac{K_w^{\text{酸}}}{K_{a_1}^{\text{酸}}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{7.6 \times 10^{-3}} = 1.3 \times 10^{-12}$$

对于 H_2PO_4^- 来说，它在水溶液中的解离情况较为复杂，主要有以下两个解离平衡存在：



其水溶液的酸碱性可以根据不同解离过程的解离常数大小来判断。对于本例， H_2PO_4^- 的 $K_{a_2}^{\text{酸}} > K_{b_3}^{\text{碱}}$ ，说明在水溶液中 H_2PO_4^- 释放质子的能力大于获得质子的能力，因此溶液显酸性。

3. 解离度和稀释定律

解离度 及弱酸、弱碱的酸、碱解离常数 $K_a^{\text{酸}}$ ， $K_b^{\text{碱}}$ ，都表示弱酸、弱碱与 H_2O 分子之间质子传递的程度，但二者是有区别的。 $K_a^{\text{酸}}$ ， $K_b^{\text{碱}}$ 是在弱电解质溶液系统中的一种平衡常数，不受浓度影响；并且由于弱酸弱碱与 H_2O 分子之间质子传递反应的热效应不大，因此，温度对其影响也不大。而解离度是化学平衡中的转化率在弱电解质溶液系统中的一种表现形式，因此，浓度对其有影响，浓度越小，其解离度越大。所以弱酸、弱碱的解离常数 $K_a^{\text{酸}}$ ， $K_b^{\text{碱}}$ 比解离度 能更好地表明弱酸、弱碱的相对强弱。

解离度 与弱酸、弱碱的解离常数之间有一定的关系，如果弱电解质 AB 溶液的浓度为 c_0 ，解离度为：

	AB	$\text{A}^+ + \text{B}^-$
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	c_0	0 0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$c_0 - c_0$	c_0 c_0

$$K^{\text{酸}} = \frac{c_A c_B}{c_{AB}} = \frac{(c_0)^2}{c_0 - c_0} = \frac{c_0^2}{1 -}$$

当 $< 5\%$ 时， $1 -$ 1，于是可用以下近似关系式表示：

弱酸： = $\frac{K_a^{\text{酸}}}{c_0}$ 弱碱： = $\frac{K_b^{\text{碱}}}{c_0}$ (4 - 3)

这个关系式成立的前提是 c_0 不是很小， 不是很大。它表明酸碱平衡常数、解离度、溶液浓度三者之间的关系，称为稀释定律。

例 4 - 3 氨水是弱碱，当氨水浓度为 $0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度 为 0.946% 。问当浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度 为多少？

解: 因为解离度 $< 5\%$, 所以可以用式(4-3)计算, 即 $c_1 \frac{2}{1} = c_2 \frac{2}{2} = K_b^{\text{酸}}$

$$\text{故} \quad \frac{c_1}{c_2} = \frac{0.200 \times (0.00946)^2}{0.100} = 0.0134 = 1.34\%$$

由此可见, 浓度减小一倍, 解离度从 0.946% 增加到 1.34%。

4.3 酸碱平衡

4.3.1 溶液的 pH 与指示剂

1. 溶液的 pH

溶液的酸(碱)度, 是指溶液中 H_3O^+ (或 OH^-) 离子的平衡浓度。溶液的酸度常用 pH 来表示。通常规定:

$$\text{pH} = -\lg\{c(\text{H}_3\text{O}^+)/c^{\text{酸}}\}$$

即 pH 为溶液中 H_3O^+ 浓度的负对数。可简单表示为

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

与 pH 对应, 溶液的 $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-)$ 。在常温下, 水溶液中有:

$$c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-) = K_w^{\text{酸}} = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$\text{则} \quad -\lg\{c(\text{H}^+)c(\text{OH}^-)\} = -\lg K_w^{\text{酸}}$$

$$\text{即} \quad \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w^{\text{酸}} = 14.00$$

用 pH 表示水溶液的酸碱性较为方便。 $c(\text{H}^+)$ 越大, pH 越小, 表示溶液的酸度越高, 碱度越低; $c(\text{H}^+)$ 越小, pH 越大, 表示溶液的酸度越低, 碱度越高。溶液的酸碱性 with pH 的关系如下:

酸性溶液中: $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, $\text{pH} < 7 < \text{pOH}$

中性溶液中: $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, $\text{pH} = 7 = \text{pOH}$

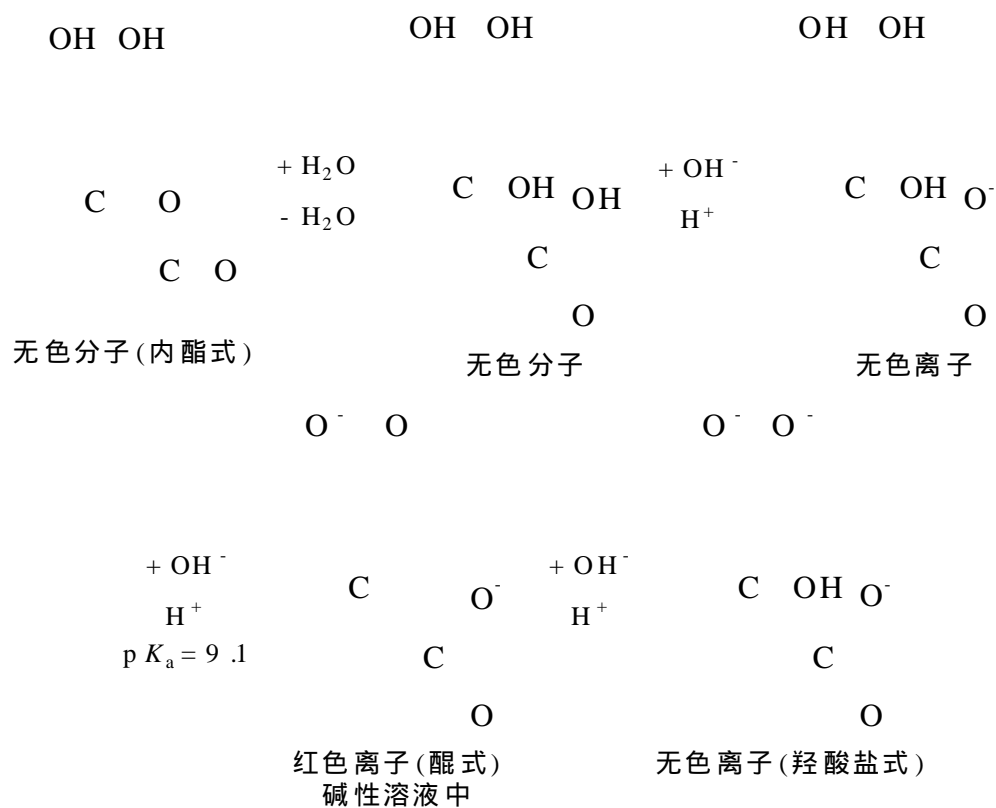
碱性溶液中: $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, $\text{pH} > 7 > \text{pOH}$

pH 和 pOH 使用范围一般在 0 ~ 14 之间, 如果 $\text{pH} < 0$, 则 $c(\text{H}^+) > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如果 $\text{pH} > 14$, 则 $c(\text{OH}^-) > 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时, 直接用物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 表示酸、碱度更方便。

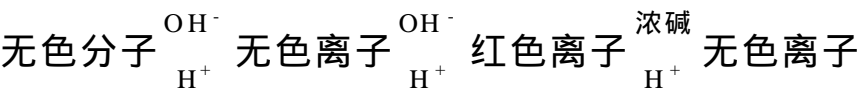
2. 酸碱指示剂

在实际工作中常常采用 pH 试纸 (pH_test paper) 或酸碱指示剂 (acid indicator) 检测溶液的酸度大小。pH 试纸是由多种酸碱指示剂按一定比例配制而成的。

原理 酸碱指示剂一般都是弱的有机酸或有机碱。例如,酚酞指示剂在水溶液中是一种多元酸,有以下平衡存在:

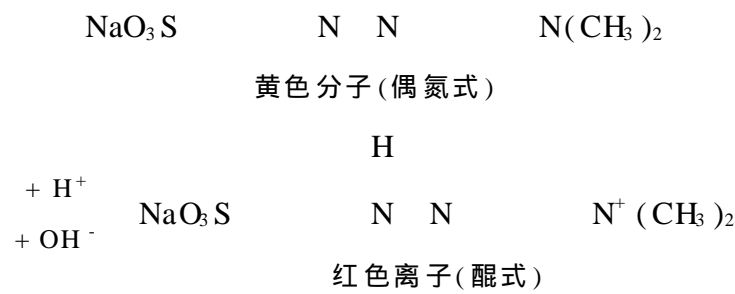


酚酞结构变化的过程也可简单表示为



上式表明,这个转变过程是可逆的,当溶液 pH 降低时,平衡向反方向移动,酚酞又变成无色分子。因此酚酞在酸性溶液中呈无色,当 pH 升高到一定数值时变成红色,在强碱性溶液中又呈无色。

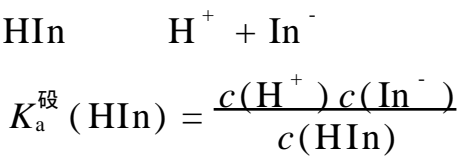
另一种常用的酸碱指示剂甲基橙则是一种弱的有机碱,在溶液中有如下平衡存在:



显然,甲基橙与酚酞相似,在不同的酸度条件下具有不同的结构及颜色。当溶液酸度改变时,平衡发生移动,使得酸碱指示剂从一种结构变为另一种结构,从而使溶液的颜色发生相应的改变。

若以 HIn 表示一种弱酸型指示剂, In⁻ 为其共轭碱,在水溶液中存在以下

平衡：



式中 $K_a^{\text{硃}}(\text{HIn})$ 为指示剂的解离常数,也称为指示剂常数,上式也可写为

$$\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} = \frac{K_a^{\text{硃}}(\text{HIn})}{c(\text{H}^+)}$$

(4 - 4)

对某种酸碱指示剂来说, $K_a^{\text{硃}}(\text{HIn})$ 在一定条件下即为一常数, $\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$ 就只取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的大小。

变色范围及其影响因素 根据式(4 - 4),当溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 发生改变时, $c(\text{In}^-)$ 和 $c(\text{HIn})$ 的比值也发生改变,溶液的颜色也逐渐改变。 $c(\text{In}^-) = c(\text{HIn})$ 时为酸碱指示剂的理论变色点,即 $\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{硃}}(\text{HIn})$ 。但是,由于人眼辨色能力有限,要觉察出理论变色点附近溶液颜色的变化是较为困难的。一般当 $c(\text{In}^-)$ 是 $c(\text{HIn})$ 的 $\frac{1}{10}$ 时,人眼勉强能辨认出碱色,如果 $\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$ 小于 $\frac{1}{10}$ 就看不出碱色;同样,当 $c(\text{HIn})$ 是 $c(\text{In}^-)$ 的 $\frac{1}{10}$ 时,人眼也只能勉强辨认出酸色,如果 $\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})}$ 大于 10 就看不出酸色,即

$$\frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} < \frac{1}{10} = \frac{1}{10} = 1 = 10 > 10$$

酸色 略带碱色 中间色 略带酸色 碱色

因此,酸碱指示剂的变色范围(color change interval)是 $10 > \frac{c(\text{In}^-)}{c(\text{HIn})} > \frac{1}{10}$ 。根据式(4 - 4)可得 $\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{硃}}(\text{HIn}) \pm 1$ 。

由此可见,不同的酸碱指示剂的 $\text{p} K_a^{\text{硃}}(\text{HIn})$ 不同,它们的变色范围就不同,所以不同的酸碱指示剂一般就能指示不同的酸度变化。另外,在酸碱指示剂的变色范围内,指示剂所呈现的颜色是酸色和碱色的混合色。表 4 - 1 列出了一些常用酸碱指示剂的变色范围。

从表 4 - 1 中可以发现,许多酸碱指示剂的变色范围不是 $\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{硃}}(\text{HIn}) \pm 1$,这是因为实际的变色范围是依靠人眼的观察得到的。影响酸碱指示剂变色范围的因素主要有以下几方面。

人眼对不同颜色的敏感程度不同,不同人员对同一种颜色的敏感程度也不同,以及酸碱指示剂两种颜色之间的相互掩盖作用,均会导致变色范围的不

表 4 - 1 一些常见酸碱指示剂的变色范围

指示剂	变色范围 pH	颜色变化	$pK_a^{\text{酸}}(\text{HIn})$	常 用 溶 液	10 mL 试液用量/ 滴
百里酚 蓝	1.2 ~ 2.8	红 ~ 黄	1.7	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液	1 ~ 2
甲基黄	2.9 ~ 4.0	红 ~ 黄	3.3	1 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1
甲基橙	3.1 ~ 4.4	红 ~ 黄	3.4	0.5 g·L ⁻¹ 的水溶液	1
溴酚蓝	3.0 ~ 4.6	黄 ~ 紫	4.1	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
溴甲酚 绿	4.0 ~ 5.6	黄 ~ 蓝	4.9	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液	1 ~ 3
甲基红	4.4 ~ 6.2	红 ~ 黄	5.2	1 g·L ⁻¹ 的 60% 乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
溴百里 酚蓝	6.2 ~ 7.6	黄 ~ 蓝	7.3	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
中性红	6.8 ~ 8.0	红 ~ 黄橙	7.4	1 g·L ⁻¹ 的 60% 乙醇溶液	1
苯酚红	6.8 ~ 8.4	黄 ~ 红	8.0	1 g·L ⁻¹ 的 60% 乙醇溶液或其钠盐水溶液	1
酚酞	8.0 ~ 10.0	无 ~ 红	9.1	5 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1 ~ 3
百里酚 蓝	8.0 ~ 9.6	黄 ~ 蓝	8.9	1 g·L ⁻¹ 的 20% 乙醇溶液	1 ~ 4
百里酚 酞	9.4 ~ 10.6	无 ~ 蓝	10.0	1 g·L ⁻¹ 的 90% 乙醇溶液	1 ~ 2

同。例如,甲基橙的变色范围理应是 $\text{pH} = 2.4 \sim 4.4$,可表中所列的变色范围 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$,这是由于人眼对红色比对黄色敏感,使得酸式一边的变色范围相对变窄。

温度、溶剂以及一些强电解质的存在也会改变酸碱指示剂的变色范围,主要是这些因素会影响指示剂的解离常数的大小。例如,甲基橙指示剂在 18 的变色范围为 $\text{pH} = 3.1 \sim 4.4$,而 100 时为 $\text{pH} = 2.5 \sim 3.7$ 。

对于单色指示剂,例如酚酞,指示剂用量的不同也会影响变色范围,用量过多将会使变色范围朝 pH 低的一方移动。另外,用量过多还会影响酸碱指示剂变色的敏锐程度。

混合指示剂 对于需要将酸度控制在较窄区间的反应体系,可以采用混合指示剂(mixed indicator)来指示酸度的变化。

混合指示剂利用颜色的互补来提高变色的敏锐性,可以分为以下两类。

一类是由两种或两种以上的酸碱指示剂按一定的比例混合而成。例如,溴甲酚绿($pK_a^{\text{酸}} = 4.9$)和甲基红($pK_a^{\text{酸}} = 5.2$)两种指示剂,前者酸色为黄色,碱色为蓝色;后者酸色为红色,碱色为黄色。当它们按照一定的比例混合后,由于共同作用的结果,使溶液在酸性条件下显橙红色,碱性条件下显绿色。在 $\text{pH} = 5.1$ 时,溴甲酚绿的碱性成分较多,显绿色,而甲基红的酸性成分较多,显橙红色,两种颜色互补得到灰色,变色很敏锐。几种常用的混合指示剂见表 4 - 2。常用的 pH 试纸就是将多种酸碱指示剂按一定比例混合浸制而成,能在不同的 pH 时显

示不同的颜色,从而较为准确地确定溶液的酸度。pH 试纸可以分为广泛 pH 试纸和精密 pH 试纸两类,其中的精密 pH 试纸就是利用混合指示剂的原理使酸度的确定能控制在较窄的范围内。

表 4 - 2 几种常见的混合指示剂

指示剂溶液的组成	变色时 pH	颜色		备 注
		酸色	碱色	
1 份 1 g·L ⁻¹ 甲基黄乙醇溶液 1 份 1 g·L ⁻¹ 次甲基蓝乙醇溶液	3 .25	蓝紫	绿	pH 3 .2, 蓝紫色;3 .4, 绿色
1 份 1 g·L ⁻¹ 甲基橙水溶液 1 份 2.5 g·L ⁻¹ 靛蓝二磺酸水溶液	4 .1	紫	黄绿	
1 份 1 g·L ⁻¹ 溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 2 g·L ⁻¹ 甲基橙水溶液	4 .3	橙	蓝绿	pH 3 .5, 黄色;4 .05, 绿色;4 .3, 浅绿
3 份 1 g·L ⁻¹ 溴甲酚绿乙醇溶液 1 份 2 g·L ⁻¹ 甲基红乙醇溶液	5 .1	酒红	绿	
1 份 1 g·L ⁻¹ 溴甲酚绿钠盐水溶液 1 份 1 g·L ⁻¹ 氯酚红钠盐水溶液	6 .1	黄绿	蓝紫	pH 5 .4, 蓝绿色;5 .8, 蓝色;6 .0, 蓝带紫;6 .2, 蓝紫
1 份 1 g·L ⁻¹ 中性红乙醇溶液 1 份 1 g·L ⁻¹ 次甲基蓝乙醇溶液	7 .0	紫蓝	绿	pH 7 .0, 紫蓝
1 份 1 g·L ⁻¹ 甲酚红钠盐水溶液 3 份 1 g·L ⁻¹ 百里酚蓝钠盐水溶液	8 .3	黄	紫	pH 8 .2, 玫瑰红;8 .4, 清晰的紫色
1 份 1 g·L ⁻¹ 百里酚蓝 50% 乙醇溶液 3 份 1 g·L ⁻¹ 酚酞 50% 乙醇溶液	9 .0	黄	紫	从黄到绿,再到紫
1 份 1 g·L ⁻¹ 酚酞乙醇溶液 1 份 1 g·L ⁻¹ 百里酚酞乙醇溶液	9 .9	无	紫	pH 9 .6, 玫瑰红;10, 紫色
2 份 1 g·L ⁻¹ 百里酚酞乙醇溶液 1 份 1 g·L ⁻¹ 茜素黄 R 乙醇溶液	10 .2	黄	紫	

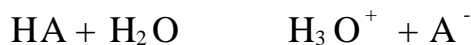
另一类是由几种酸碱指示剂与一种惰性染料按一定的比例配成。在指示溶液酸度的过程中,惰性染料本身并不发生颜色的改变,只起衬托作用,通过颜色的互补来提高变色敏锐性。

4.3.2 酸碱溶液 pH 的计算

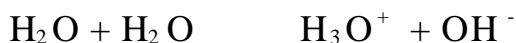
按照酸碱质子理论,在酸碱反应中,碱所得的质子的量等于酸失去质子的量。根据这一原理,可写出质子平衡方程式(proton balance equation),简称质子平衡或质子条件,用 PBE 表示。通常选择在溶液中大量存在并参与质子传递的物质,如溶剂和溶质本身,作为考虑传递的参照物,这些物质称为参考水准(reference level)。从参考水准出发,根据得失质子的物质的量相等的原则,即可写出 PBE。根据 PBE 可求得溶液中 H₃O⁺ 浓度和有关组分浓度之间的关系式,用于处理酸碱平衡中的有关计算。

1. 一元弱酸(碱)溶液

一元弱酸溶液 一元弱酸 HA, 在水溶液中存在以下解离平衡:



溶液中还有水本身的解离平衡:



因此, 一元弱酸 HA 的 PBE 为 $c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) + c(\text{OH}^-)$

由平衡常数式可得 $c(\text{A}^-) = \frac{K_a^{\text{酸}} c(\text{HA})}{c(\text{H}^+)}$ $c(\text{OH}^-) = \frac{K_w^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+)}$

代入 PBE 中得 $c(\text{H}^+) = \frac{K_a^{\text{酸}} c(\text{HA})}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_w^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+)}$

或 $c(\text{H}^+) = K_a^{\text{酸}} c(\text{HA}) + K_w^{\text{酸}}$ (4 - 5)

当 $c(\text{HA}) K_a^{\text{酸}} \gg 20 K_w^{\text{酸}}$ 时, $K_w^{\text{酸}}$ 可忽略, 即水解离所产生的 H^+ 可以忽略。因此由式(4 - 5)得

$$c(\text{H}^+) = K_a^{\text{酸}} c(\text{HA}) \quad (4 - 6)$$

浓度为 c_a 的弱酸 HA 溶液的平衡浓度为:

$$c(\text{HA}) = c_a - c(\text{H}^+)$$

代入式(4 - 6), 可得 $c(\text{H}^+) = K_a^{\text{酸}} \{c_a - c(\text{H}^+)\}$ (4 - 7)

整理成 $c(\text{H}^+) = \frac{-K_a^{\text{酸}} + \sqrt{(K_a^{\text{酸}})^2 + 4K_a^{\text{酸}}c_a}}{2}$ (4 - 8)

这是计算一元弱酸水溶液酸度的近似式。当 $c_a K_a^{\text{酸}} \gg 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_a / K_a^{\text{酸}} \gg 500$ 时, 可认为 $c_a - c(\text{H}^+) \approx c_a$, 由式(4 - 7)可得

$$c(\text{H}^+) = c_a K_a^{\text{酸}} \quad (4 - 9)$$

这是计算一元弱酸水溶液酸度的最简式。

当 $c_a K_a^{\text{酸}} \gg 20 K_w^{\text{酸}}$, 但 $c_a / K_a^{\text{酸}} \gg 500$ 时, 则水的解离不可忽略, 但 $c(\text{H}^+)$ 可忽略, 得

$$c(\text{H}^+) = c_a K_a^{\text{酸}} + K_w^{\text{酸}} \quad (4 - 10)$$

例 4 - 4 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的 pH 和解离度。已知 $K_a^{\text{酸}} = 1.74 \times 10^{-5}$ 。

解: $c_a K_a^{\text{酸}} \gg 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_a / K_a^{\text{酸}} \gg 500$, 所以可用最简式求算:

$$c(\text{H}^+) = c_a K_a^{\text{酸}} = 0.10 \times 1.74 \times 10^{-5} = 1.74 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 2.89$$

$$= \frac{c(\text{H}^+)}{c_a} \times 100\% = \frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 1.3\%$$

例 4 - 5 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CHCl}_2\text{COOH}$ (二氯代乙酸) 溶液的 pH。

解: 已知 $c_a = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a^{\text{酸}} = 5.0 \times 10^{-2}$, 由于 $c_a K_a^{\text{酸}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, 但 $c_a / K_a^{\text{酸}} < 500$, 故用近似式 (4 - 7) 求算:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{-K_a^{\text{酸}} + (K_a^{\text{酸}})^2 + 4K_a^{\text{酸}}c_a}{2} \\ &= \frac{-5.0 \times 10^{-2} + (5.0 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 5.0 \times 10^{-2} \times 0.10}{2} \\ &= 0.050 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pH} &= 1.30 \end{aligned}$$

例 4 - 6 计算 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液的 pH。

解: NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸。已知 NH_3 的 $K_b^{\text{碱}} = 1.74 \times 10^{-5}$, 则 $K_a^{\text{酸}} = K_w^{\text{酸}} / K_b^{\text{碱}} = \frac{10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$ 。由于 $c_a K_a^{\text{酸}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_a / K_a^{\text{酸}} > 500$, 可用最简式计算:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= K_a^{\text{酸}} \cdot c_a = 5.75 \times 10^{-10} \times 0.050 = 5.36 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pH} &= 5.27 \end{aligned}$$

一元弱碱溶液 处理一元弱碱的方法与一元弱酸类似。只需将以上各计算一元弱酸溶液中 H^+ 浓度的有关公式中的 $K_a^{\text{酸}}$ 换成 $K_b^{\text{碱}}$, $c(\text{H}^+)$ 换成 $c(\text{OH}^-)$ 即可。例如, 计算浓度为 c_b 的弱碱溶液碱度的近似式为

$$c(\text{OH}^-) = \frac{-K_b^{\text{碱}} + (K_b^{\text{碱}})^2 + 4K_b^{\text{碱}}c_b}{2} \quad (4 - 11)$$

最简式为

$$c(\text{OH}^-) = c_b K_b^{\text{碱}} \quad (4 - 12)$$

例 4 - 7 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水溶液的 pH。

解: 已知 $c_b = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_b^{\text{碱}} = 1.74 \times 10^{-5}$, 由于 $c_b K_b^{\text{碱}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_b / K_b^{\text{碱}} > 500$, 故采用最简式计算:

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= c_b K_b^{\text{碱}} = 0.10 \times 1.74 \times 10^{-5} = 1.3 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pOH} &= 2.89 \\ \text{pH} &= 14.00 - 2.89 = 11.11 \end{aligned}$$

例 4 - 8 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 溶液的 pH。

解: Ac^- 是 HAc 的共轭碱。由 HAc 的 $K_a^{\text{酸}} = 1.74 \times 10^{-5}$ 可得 Ac^- 的 $K_b^{\text{碱}}$:

$$K_b^{\text{碱}} = K_w^{\text{酸}} / K_a^{\text{酸}} = \frac{10^{-14}}{1.74 \times 10^{-5}} = 5.75 \times 10^{-10}$$

由于 $c_b K_b^{\text{酸}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_b / K_b^{\text{酸}} > 500$, 故可采用最简式计算:

$$c(\text{OH}^-) = c_b K_b^{\text{酸}} = 0.10 \times 5.75 \times 10^{-10} = 5.75 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pOH} = 5.12$$

$$\text{pH} = 14.00 - 5.12 = 8.88$$

2. 多元弱酸(碱)溶液

多元弱酸(碱)是分步解离的。一般说来,多元弱酸各级解离常数 $K_{a_1}^{\text{酸}} > K_{a_2}^{\text{酸}} > \dots > K_{a_n}^{\text{酸}}$, 如果 $K_{a_1}^{\text{酸}} / K_{a_2}^{\text{酸}} > 10^{1.6}$, 可以认为溶液中的 H_3O^+ 主要由第一级解离生成, 忽略其他各级解离, 因此可按一元弱酸处理。多元弱碱也可以同样处理。

例 4 - 9 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的 pH。

解: $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的 $K_{a_1}^{\text{酸}} = 5.37 \times 10^{-2}$, $K_{a_2}^{\text{酸}} = 5.37 \times 10^{-5}$, $K_{a_1}^{\text{酸}} \gg K_{a_2}^{\text{酸}}$, 可按一元弱酸处理。又由于 $c_a K_{a_1}^{\text{酸}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, $c_a / K_{a_1}^{\text{酸}} < 500$, 故采用近似式:

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= \frac{-K_{a_1}^{\text{酸}} + \sqrt{(K_{a_1}^{\text{酸}})^2 + 4K_{a_1}^{\text{酸}}c}}{2} \\ &= \frac{-5.37 \times 10^{-2} + \sqrt{(5.37 \times 10^{-2})^2 + 4 \times 5.37 \times 10^{-2} \times 0.10}}{2} \\ &= 5.12 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \end{aligned}$$

$$\text{pH} = 1.29$$

例 4 - 10 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH。

解: Na_2CO_3 溶液是二元碱, CO_3^{2-} 的 $K_{b_1}^{\text{碱}} = K_w^{\text{酸}} / K_{a_2}^{\text{酸}} = \frac{10^{-14}}{5.62 \times 10^{-11}} = 1.78 \times 10^{-4}$,

$K_{b_2}^{\text{碱}} = K_w^{\text{酸}} / K_{a_1}^{\text{酸}} = \frac{10^{-14}}{4.17 \times 10^{-7}} = 2.40 \times 10^{-8}$, 由于 $c_b K_{b_1}^{\text{碱}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, 且 $c_b / K_{b_1}^{\text{碱}} > 500$, 故可采用最简式计算:

$$c(\text{OH}^-) = c_b K_{b_1}^{\text{碱}} = 0.10 \times 1.78 \times 10^{-4} = 1.78 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

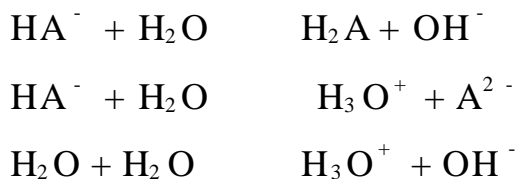
$$\text{pOH} = 2.37$$

$$\text{pH} = 14.00 - 2.37 = 11.63$$

3. 两性物质溶液

对于那些既能给质子, 又能得质子的两性物质如酸式盐 (NaHCO_3 , NaH_2PO_4 等) 和弱酸弱碱盐 (NH_4Ac) 以及氨基酸等, 其酸碱平衡较为复杂, 应根据具体情况, 针对溶液中的主要平衡进行处理。

酸式盐溶液 以二元弱酸的酸式盐 NaHA 为例, H_2A 的解离常数为 $K_{a_1}^{\text{酸}}$ 和 $K_{a_2}^{\text{酸}}$, 在水溶液中存在下列平衡:



其 PBE 为

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) + c(\text{H}_2\text{A}) = c(\text{A}^{2-}) + c(\text{OH}^-)$$

根据有关平衡常数式,可得

$$c(\text{H}^+) + \frac{c(\text{H}^+)c(\text{HA}^-)}{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}}} = \frac{K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}c(\text{HA}^-)}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_{\text{w}}^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+)}$$

经整理得

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} \{ K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} c(\text{HA}^-) + K_{\text{w}}^{\text{酸}} \}}{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + c(\text{HA}^-)}$$

一般 NaHA 溶液的浓度 c 较大,而其 $K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}$ 和 $K_{\text{b}_2}^{\text{酸}}$ 都较小,说明它得失质子能力较弱,可认为 $c(\text{HA}^-) \approx c$,得

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} (K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} c + K_{\text{w}}^{\text{酸}})}{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + c} \quad (4-13)$$

(1) 若 $cK_{\text{a}_2}^{\text{酸}} > 20K_{\text{w}}^{\text{酸}}$, 则 $K_{\text{w}}^{\text{酸}}$ 可忽略,可得到计算多元酸的酸式盐 H^+ 浓度的近似公式:

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} c}{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + c} \quad (4-14)$$

(2) 当 $cK_{\text{a}_2}^{\text{酸}} > 20K_{\text{w}}^{\text{酸}}$, $c > 20K_{\text{a}_1}^{\text{酸}}$, 则 $K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + c \approx c$, 得到最简式:

$$c(\text{H}^+) = K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} \quad (4-15)$$

对于其他多元酸的酸式盐,可按类似方法进行处理。例如,计算 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 溶液中 H^+ 浓度的最简式如下:

NaH_2PO_4 溶液: $c(\text{H}^+) = K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}$

Na_2HPO_4 溶液: $c(\text{H}^+) = K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} K_{\text{a}_3}^{\text{酸}}$

例 4-11 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH。

解: H_2CO_3 的 $K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} = 4.17 \times 10^{-7}$, $K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} = 5.62 \times 10^{-11}$, 且 $cK_{\text{a}_2}^{\text{酸}} > 20K_{\text{w}}^{\text{酸}}$, $c > 20K_{\text{a}_1}^{\text{酸}}$, 可用最

简式计算:

$$c(\text{H}^+) = K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = 4.17 \times 10^{-7} \times 5.62 \times 10^{-11} = 4.8 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 8.32$$

弱酸弱碱盐溶液 弱酸弱碱也是一种两性物质,可以用上面的公式计算。以 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 为例, Ac^- 作为碱,其共轭酸的 $K_a^{\text{酸}}$ 作为 $K_{a_1}^{\text{酸}}$, NH_4^+ 作为酸,其解离常数 $K_a^{\text{酸}}$ 作为 $K_{a_2}^{\text{酸}}$ 。

由于 $cK_{a_2}^{\text{酸}} = c \frac{K_w^{\text{酸}}}{K_b^{\text{酸}}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, $c > 20 K_{a_1}^{\text{酸}}$, 所以可以用最简式计算:

$$c(\text{H}^+) = K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = K_a^{\text{酸}} \times \frac{K_w^{\text{酸}}}{K_b^{\text{酸}}}$$

$$= \frac{1.74 \times 10^{-5}}{1.74 \times 10^{-5}} \times 10^{-14} = 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

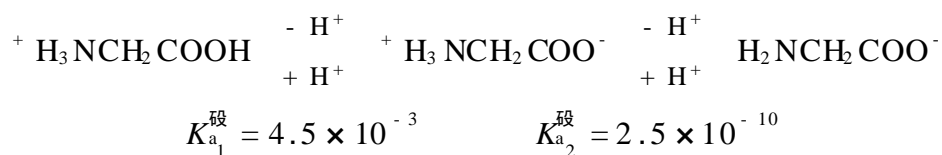
因此可以得到计算弱酸弱碱盐溶液 H^+ 浓度的最简式:

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_a^{\text{酸}}}{K_b^{\text{酸}}} K_w^{\text{酸}} \quad (4-16)$$

式(4-16)说明,在一定温度下, $K_a^{\text{酸}} = K_b^{\text{酸}}$ 时,溶液呈中性; $K_a^{\text{酸}} > K_b^{\text{酸}}$ 时溶液呈酸性, $K_a^{\text{酸}} < K_b^{\text{酸}}$ 溶液呈碱性。

例 4-12 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基乙酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 水溶液的 pH。

解: 氨基乙酸在水溶液中,存在下列解离平衡,故是一种两性物质。



因 $cK_{a_2}^{\text{酸}} > 20 K_w^{\text{酸}}$, $c > 20 K_{a_1}^{\text{酸}}$, 由最简式得到:

$$c(\text{H}^+) = K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = 4.5 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-10} = 1.1 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 5.96$$

综上所述,计算酸碱溶液中 H^+ 浓度的一般处理方法是:先由质子条件式和平衡常数式相结合得精确表达式,再根据具体条件处理成近似式或最简式。实际运算中最简式用得最多,近似式其次,而精确式几乎不用。

4.3.3 酸碱平衡的移动

酸碱解离平衡与任何化学平衡一样都是暂时的、相对的动态平衡,当外界条

件改变时,平衡就会移动,结果使弱酸、弱碱的解离度增大或减小。

由于酸碱反应大多是在常温常压下的液相中进行,所以只考虑浓度的变化对平衡的影响。

1. 同离子效应和盐效应

在弱电解质溶液中加入与弱电解质含有相同离子的强电解质,使弱电解质的解离度降低的现象称为同离子效应。例如在 HAc 溶液中加入强酸或 NaAc,溶液中 H_3O^+ 或 Ac^- 浓度大大增加,使平衡



向左移动,反应逆向进行,从而降低了 HAc 的解离度。又如往氨水中加入强碱或 NH_4Cl ,情况也类似。

如果加入的强电解质不具有相同离子,如往 HAc 中加入 NaCl,同样会破坏原有的平衡,但平衡向右移动,使弱酸、弱碱的解离度增大,这种现象叫盐效应。这是由于强电解质完全解离,大大增大了溶液中离子的总浓度,使得 H_3O^+ , Ac^- 被更多的异号离子 Cl^- 或 Na^+ 所包围,离子之间的相互牵制作用增强,大大降低了离子重新结合成弱电解质分子的概率,因此,解离度也相应增大。

当然,同离子效应也包含盐效应,但同离子效应要大得多,二者共存时,常常忽略盐效应,只考虑同离子效应。

下面通过计算进一步说明同离子效应。

例 4 - 13 从例 4 - 4 可知, $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 的 H^+ 浓度为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,解离度为 1.3%, pH 为 2.89。

(1) 在其中加入固体 NaAc,使其浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,求此混合溶液中 H^+ 浓度, HAc 的解离度及溶液 pH。

(2) 在其中加入 HCl 溶液,使其浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,计算混合溶液 pH 和解离度。已知 $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.74 \times 10^{-5}$ 。

解: (1) 加入 NaAc 后:

	HAc + H ₂ O		H ₃ O ⁺ + Ac ⁻	
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.10		0	0.10
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.10 - x$	0.10	x	$0.10 + x$

$$K_a^\ominus = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = \frac{x(0.10 + x)}{0.10 - x} = \frac{0.10 x}{0.10} = 1.74 \times 10^{-5}$$

解得 $c(\text{H}^+) = x = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 4.76

$$= \frac{c(\text{H}^+)}{c} = \frac{1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 0.017\%$$

(2) 加入 HCl 后: $c(\text{H}^+) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, pH = 1.00

	HAc	+	H ₂ O		H ₃ O ⁺	+	Ac ⁻
起始浓度/ mol·L ⁻¹	0.10				0.10		0
平衡浓度/ mol·L ⁻¹	0.10 - x		0.10		0.10 + x		0.10 x

$$K_a^{\text{酸}} = \frac{x(0.10 + x)}{0.10 - x} = \frac{0.10x}{0.10} = 1.74 \times 10^{-5}$$

$$c(\text{Ac}^-) = x = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$= \frac{c(\text{HAc})}{c} = \frac{1.74 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 0.017\%$$

由上例可见,在 HAc 溶液中,无论是加 HCl 还是加 NaAc 溶液,其作用都是使 HAc 的解离度降低。

2. 同离子效应的应用

利用同离子效应可以控制弱酸或弱碱溶液的 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$,所以在实际应用中常用来调节溶液的酸碱性。此外,利用同离子效应还可以控制弱酸溶液中的酸根离子浓度,从而可使某些或某种金属离子沉淀出来,达到分离、提纯的目的。

在分析化学中,常用可溶性硫化物作为沉淀剂来分离金属阳离子。

H₂S 是二元弱酸,分步解离平衡如下:

$$(1) \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HS}^- \quad K_{a_1}^{\text{酸}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.1 \times 10^{-7}$$

$$(2) \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-} \quad K_{a_2}^{\text{酸}} = \frac{c(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 1.3 \times 10^{-13}$$

$$(1) + (2) \text{得} \quad \text{H}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + \text{S}^{2-}$$

$$\text{平衡常数为} \quad K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = \frac{c^2(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.4 \times 10^{-20}$$

该式体现了平衡系统中 $c(\text{H}^+)$, $c(\text{S}^{2-})$ 和 $c(\text{H}_2\text{S})$ 之间的关系。由于不同金属离子与 S^{2-} 形成沉淀时所需 S^{2-} 的浓度不同,由此式就可直接调节溶液的酸度来控制溶液中的 $c(\text{S}^{2-})$,用来沉淀某些金属离子,达到将不同的金属离子分离的目的。必须注意,上式并不表示 H₂S 发生一步解离产生了 2 个 H⁺ 和 1 个 S²⁻,也不说明溶液中没有 HS⁻ 存在。

例 4 - 14 在 0.10 mol·L⁻¹ 的 HCl 中通 H₂S 至饱和,求溶液中 S²⁻ 的浓度。

解: 饱和 H₂S 水溶液浓度为 0.10 mol·L⁻¹,该体系中 $c(\text{H}^+) = 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,设 $c(\text{S}^{2-})$ 浓度为 x ,则

$$K^{\text{酸}} = K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = \frac{c^2(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})} = \frac{(0.10)^2 x}{0.10} = 1.4 \times 10^{-20}$$

解得 $x = c(\text{S}^{2-}) = 1.4 \times 10^{-19} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

计算表明,在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 条件下, S^{2-} 浓度是纯净的饱和 H_2S 水溶液中 S^{2-} 浓度的 10^{-7} 倍。因此可通过调节弱酸(碱)溶液的酸度来改变溶液中共轭酸碱对浓度。反之,如果调节溶液中共轭酸碱对的比值也可控制溶液的酸(碱)度,其应用实例就是缓冲溶液。

4.4 缓冲溶液

一定条件下,如果在 50 mL pH 为 7.00 的纯水中加入 0.05 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液或 0.05 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,则溶液的 pH 分别由 7.00 降低到 3.00 或增加到 11.00,即 pH 改变了 4 个单位。可见纯水不具有保持 pH 相对稳定的性能。

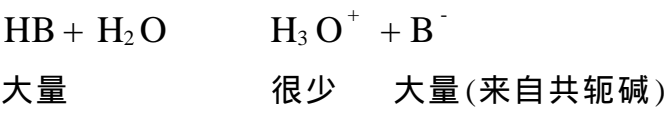
如果在 50 mL 含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 的混合溶液中,加入 0.05 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 或 0.05 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,则溶液的 pH 分别从 4.76 降低到 4.75 或增加到 4.77,即 pH 都只改变了 0.01 个单位。

上述实验中,在含有 $\text{HAc} - \text{Ac}^-$ 这样的共轭酸碱对的混合溶液中加入少量强酸或强碱之后,溶液的 pH 基本上无变化,这种溶液具有保持 pH 相对稳定的性能,称为缓冲溶液(buffer solution)。缓冲溶液的特点是在适度范围内既能抗酸,又能抗碱,适当稀释或浓缩,溶液的 pH 都改变很小。

缓冲溶液的重要作用就是通过调节共轭酸碱对的浓度控制溶液的 pH。缓冲溶液具有重要的意义和广泛的应用。例如,人体血液的 pH 需保持在 7.35 ~ 7.45, pH 过高或过低都将导致疾病甚至死亡。由于血液中存在许多缓冲剂,如 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$, HPO_4^{2-} , 蛋白质、血红蛋白和含氧血红蛋白等,这些缓冲体系可使血液的 pH 稳定在 7.40 左右。又如植物只有在一定 pH 的土壤中才能正常生长、发育,大多数植物在 $\text{pH} < 3.5$ 和 $\text{pH} > 9$ 的土壤中都不能生长。不同的植物所需要的 pH 也不同,如水稻生长适宜的 pH 为 6 ~ 7。土壤中一般含有 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$, 腐殖酸及其共轭碱组成的缓冲体系,因此,土壤溶液是很好的缓冲溶液,具有比较稳定的 pH,有利于微生物的正常活动和农作物的发育生长。许多化学反应需要在一定 pH 条件下进行,缓冲溶液可提供这样的条件。

4.4.1 缓冲作用原理

根据酸碱质子理论,缓冲溶液是一共轭酸碱对系统,是由一种酸(质子给予体,用 HB 表示)和它的共轭碱(质子接受体,用 B^- 表示)组成的混合系统。在水溶液中存在以下质子转移平衡:



在缓冲溶液中, HB 和 B⁻ 的起始浓度很大, 即溶液中大量存在的主要是 HB 和 B⁻。

当加入少量强酸时, H₃O⁺ 浓度增加, 平衡向左移动, B⁻ 浓度略有减少, HB 浓度略有增加, H₃O⁺ 浓度基本未变, 即溶液 pH 基本保持不变。显然溶液中的共轭碱 B⁻ 起了抗酸的作用。

当加入少量碱时, OH⁻ 浓度增加, H₃O⁺ 浓度略有减少, 平衡向右移动, HB 和 H₂O 作用产生 H₃O⁺ 以补充其减少的 H₃O⁺。这样 HB 浓度略有减少, B⁻ 浓度略有增加, 而 H₃O⁺ 浓度几乎未变, pH 基本保持不变, 显然, 此时 HB 起了抗碱的作用。

由此可知, 含有足够大浓度弱酸与其共轭碱的混合溶液具有缓冲作用的原理是外加少量酸碱时, 质子在共轭酸碱之间发生转移以维持质子浓度基本不变。

可见缓冲体系应具备两个条件: 一是要具有既能抗碱(弱酸)又能抗酸(共轭碱)的组分; 二是弱酸及其共轭碱保证足够大的浓度和适当的浓度比。常见的共轭酸碱对组成的缓冲体系有 HAc - Ac⁻, H₂PO₄⁻ - HPO₄²⁻, NH₄⁺ - NH₃ 和 HCO₃⁻ - CO₃²⁻ 等。

4.4.2 缓冲溶液 pH 的计算

以弱酸 HB 及其共轭碱 NaB 组成的缓冲溶液为例, 设其浓度分别为 c_a 和 c_b。在水溶液中的质子转移平衡为

HB + H₂O

H₃O⁺ + B⁻

$c(\text{H}^+) = K_a^{\text{酸}} \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$

$\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{酸}}(\text{HB}) - \lg \frac{c(\text{HB})}{c(\text{B}^-)}$

(4 - 17)

由于缓冲对的浓度一般较大且有同离子效应的存在, 可以将上式中的 c(HB) 和 c(B⁻) 近似作初始浓度 c_a 和 c_b, 所以式(4 - 17)可写成下面的形式, 这就是缓冲溶液 pH 计算的一般公式:

$\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{酸}} - \lg \frac{c_a}{c_b}$

(4 - 18)

可见缓冲溶液的 pH 首先取决于 p K_a^酸, 即取决于弱酸的解离常数 K_a^酸 的大小, 同时又与 c_a 和 c_b 的比值有关。

若用弱碱与其共轭酸组成缓冲溶液,则其 pOH 可用下式计算:

$$\text{pOH} = \text{p} K_b^{\text{弱}} - \lg \frac{c_b}{c_a} \quad (4-19)$$

例 4-15 有 50 mL 含有 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 的缓冲溶液,试求:

(1) 该缓冲溶液的 pH;

(2) 加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 0.10 mL 后,溶液的 pH。

解: (1) 缓冲溶液的 pH 为

$$\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{弱}} - \lg \frac{c_a}{c_b} = 4.76 - \lg \frac{0.10}{0.10} = 4.76$$

(2) 加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 0.10 mL 后,所解离出的 H^+ 与 Ac^- 结合生成 HAc 分子,溶液中的 Ac^- 浓度降低, HAc 浓度升高,此时体系中:

$$c_a = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} + \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.10 \text{ mL}}{50.1 \text{ mL}} = 0.102 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_b = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.10 \text{ mL}}{50.1 \text{ mL}} = 0.098 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{弱}} - \lg \frac{c_a}{c_b} = 4.76 - \lg \frac{0.102}{0.098} = 4.74$$

从计算结果可知,加入少量盐酸后,溶液的 pH 基本不变。

4.4.3 缓冲容量

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有一定限度的。对每一种缓冲溶液,只有在加入的酸碱的量不大时,或将溶液适当稀释时,才能保持溶液的 pH 基本不变或变化不大。溶液缓冲能力的大小常用缓冲容量来量度。缓冲容量(buffer capacity)的大小取决于缓冲体系共轭酸碱对的浓度及其浓度比值。在浓度较大的缓冲溶液中,当缓冲组分浓度的比为 1:1 时,缓冲容量最大。当共轭酸碱对浓度比为 1:1 时,共轭酸碱对的总浓度越大,缓冲能力越大。因此,常用的缓冲溶液各组分的浓度一般在 $0.1 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,共轭酸碱对浓度比在 $1/10 \sim 10$,其相应的 pH 及 pOH 变化范围 $\text{pH} = \text{p} K_a^{\text{弱}} \pm 1$ 或 $\text{pOH} = \text{p} K_b^{\text{弱}} \pm 1$,称为缓冲溶液最有效的缓冲范围。各体系的相应的缓冲范围显然决定于它们的 $K_a^{\text{弱}}$ 和 $K_b^{\text{弱}}$ 。

在实际配制一定 pH 缓冲溶液时,为使共轭酸碱对浓度比接近于 1,则要选用 $\text{p} K_a^{\text{弱}}$ (或 $\text{p} K_b^{\text{弱}}$) 等于或接近于该 pH (或 pOH) 的共轭酸碱对。例如要配制 $\text{pH} = 5$ 左右的缓冲溶液,可选用 $\text{p} K_a^{\text{弱}} = 4.76$ 的 HAc - Ac^- 缓冲对;配制 $\text{pH} = 9$ 左右的缓冲溶液,则可选用 $\text{p} K_a^{\text{弱}} = 9.24$ 的 NH_4^+ - NH_3 缓冲对。可见 $K_a^{\text{弱}}$, $K_b^{\text{弱}}$ 是配制缓冲溶液的主要依据。调节共轭酸碱的浓度比,即能得到所需 pH 的缓冲溶液。在实际应用中,大多数缓冲溶液是通过加入 NaOH 到弱酸溶液或将 HCl 溶液加入到弱碱溶液中配制而成。

4.4.4 重要缓冲溶液

表 4 - 3 列出最常用的几种标准缓冲溶液, 它们的 pH 是经过准确的实验测得的, 目前已被国际上规定作为测定溶液 pH 时的标准参照溶液。

表 4 - 3 pH 标准缓冲溶液

pH 标准溶液	pH 标准值 (> 5)
饱和酒石酸氢钾 (0.034 mol·L ⁻¹)	3.56
0.05 mol·L ⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾	4.01
0.025 mol·L ⁻¹ KH ₂ PO ₄ - 0.025 mol·L ⁻¹ Na ₂ HPO ₄	6.86
0.01 mol·L ⁻¹ 硼砂	9.18

缓冲溶液常用于控制溶液的酸度。

例 4 - 16 对于 HAc - NaAc, HCOOH - HCOONa 和 H₃BO₃ - NaH₂BO₃ 的缓冲体系, 若要配制 pH = 4.8 的酸碱缓冲溶液, 问:

(1) 应选择何种体系为好 ?

(2) 现有 12 mL c(HAc) = 6.0 mol·L⁻¹ HAc 溶液, 欲配成 250 mL 的酸碱缓冲溶液, 应取固体 NaAc·3H₂O 多少克 ? 已知, pK^酸(HCOOH) = 3.75, pK^酸(HAc) = 4.76, pK^酸(H₃BO₃) = 9.24。

解: (1) 根据
$$pH = pK_a^{酸} - \lg \frac{c_a}{c_b}$$

为使配制的缓冲溶液的缓冲能力最大, 应该选择 pK^酸 等于或接近 pH 的缓冲对, 所以选择 HAc - NaAc 最好。

如选用 HCOOH - HCOONa 体系, 则

$$\lg \frac{c_a}{c_b} = pK_a^{酸} - pH = 3.75 - 4.8 = -1.05$$

$$\frac{c_a}{c_b} = 0.089 < 0.1 \quad \text{缓冲能力小}$$

如选择 HAc - NaAc 体系, 则

$$\lg \frac{c_a}{c_b} = pK_a^{酸} - pH = 4.76 - 4.8 = -0.04$$

$$\frac{c_a}{c_b} = 0.91 \approx 1 \quad \text{浓度比值接近 1, 缓冲能力强}$$

如选择 H₃BO₃ - NaH₂BO₃, 则

$$\lg \frac{c_a}{c_b} = pK_a^{酸} - pH = 9.24 - 4.8 = 4.44$$

$$\frac{c_a}{c_b} = 2.8 \times 10^4 \text{ m } 10 \quad \text{缓冲能力完全丧失}$$

(2) 根据以上选择,若要配制 250 mL pH = 4.8 的酸碱缓冲溶液,则

$$c_a = c(\text{HAc}) = 12 \text{ mL} \times 6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 250 \text{ mL} = 0.288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由 $\frac{c_a}{c_b} = 0.91$, 得

$$c_b = c(\text{NaAc}) = \frac{0.288 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.91} = 0.316 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} m(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) &= c_b \times M(\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}) \times 250 \times 10^{-3} \text{ L} \\ &= 0.316 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 136 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 250 \times 10^{-3} \text{ L} \\ &= 11 \text{ g} \end{aligned}$$

所以应称取 $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 11 g。

4.5 弱酸(碱)溶液中各型体的分布

在弱酸弱碱平衡体系中,常常同时存在多个型体,它们的浓度随溶液 H^+ 浓度的变化而变化。

某型体的平衡浓度在总浓度 c (也称分析浓度,为各种型体的平衡浓度的总和)中占有的分数称为该型体的分布分数,用符号 δ 表示。分布分数的大小与该酸或碱的性质有关。知道了分布分数和分析浓度,便可求得各种型体的平衡浓度,这在分析化学中是很重要的。

4.5.1 一元弱酸(碱)溶液

一元弱酸 HA,在水溶液中有 HA 和 A^- 两种型体。设它们的总浓度为 c , HA 和 A^- 的平衡浓度为 $c(\text{HA})$ 和 $c(\text{A}^-)$, 即 $c = c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)$ 。以 $\delta(\text{HA})$ 和 $\delta(\text{A}^-)$ 分别为代表 HA 和 A^- 的分布分数,则

$$\delta(\text{HA}) = \frac{c(\text{HA})}{c} = \frac{c(\text{HA})}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)} = \frac{1}{1 + \frac{K_a^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+)}} = \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+) + K_a^{\text{酸}}}$$

$$\delta(\text{A}^-) = \frac{c(\text{A}^-)}{c} = \frac{c(\text{A}^-)}{c(\text{HA}) + c(\text{A}^-)} = \frac{K_a^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+) + K_a^{\text{酸}}}$$

各型体分布分数之和等于 1, 即 $\delta(\text{HA}) + \delta(\text{A}^-) = 1$ 。

由图 4 - 1 可见,当 $\text{pH} = \text{p}K_a^{\text{酸}}$ 时,溶液中 HAc 和 Ac^- 两种型体各占 50% ;

当 $\text{pH} < \text{p}K_{\text{a}}^{\text{酸}}$ 时, HAc 为主要型体;当 $\text{pH} > \text{p}K_{\text{a}}^{\text{酸}}$ 时, Ac^- 为主要型体。

图 4 - 1 HAc 和 Ac^- 的 δ - pH 图

分布分数与溶液 pH 的关系图称分布曲线。因此,计算出不同 pH 时的 $\delta(\text{HAc})$ 和 $\delta(\text{Ac}^-)$, 以 pH 为横坐标, δ 为纵坐标,可作 δ - pH 曲线图(见图 4 - 1)。

例 4 - 17 计算 $\text{pH} = 4.00$ 时,浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中, HAc 和 Ac^- 的分布分数及平衡浓度。

$$\begin{aligned} \text{解: } \delta(\text{HAc}) &= \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{H}^+) + K_{\text{a}}^{\text{酸}}} = \frac{1.0 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-4} + 1.74 \times 10^{-5}} = 0.85 \\ \delta(\text{Ac}^-) &= \frac{K_{\text{a}}^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+) + K_{\text{a}}^{\text{酸}}} = \frac{1.74 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-4} + 1.74 \times 10^{-5}} = 0.15 \\ c(\text{HAc}) &= \delta(\text{HAc})c = 0.85 \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.085 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ c(\text{Ac}^-) &= \delta(\text{Ac}^-)c = 0.15 \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.015 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

4.5.2 多元弱酸溶液中各种型体的分布

二元弱酸 H_2A 在水溶液中有 H_2A , HA^- 和 A^{2-} 三种型体,它们的总浓度为 c ,即 $c = c(\text{H}_2\text{A}) + c(\text{HA}^-) + c(\text{A}^{2-})$ 。则有

$$\begin{aligned} \delta(\text{H}_2\text{A}) &= \frac{c(\text{H}_2\text{A})}{c} = \frac{1}{1 + \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}}}{c(\text{H}^+)} + \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}}{c^2(\text{H}^+)}} = \frac{c^2(\text{H}^+)}{c^2(\text{H}^+) + c(\text{H}^+) K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}} \\ \delta(\text{HA}^-) &= \frac{c(\text{HA}^-)}{c} = \frac{c(\text{H}^+) K_{\text{a}_1}^{\text{酸}}}{c^2(\text{H}^+) + c(\text{H}^+) K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}} \\ \delta(\text{A}^{2-}) &= \frac{c(\text{A}^{2-})}{c} = \frac{K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}}{c^2(\text{H}^+) + c(\text{H}^+) K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}} \end{aligned}$$

图 4 - 2 为酒石酸溶液中三种型体的分布图。酒石酸的 $pK_{a_1}^{\text{碂}} = 3.04$, $pK_{a_2}^{\text{碂}} = 4.37$ 。 $pH < pK_{a_1}^{\text{碂}}$ 时, 溶液中 H_2A 占优势; $pH > pK_{a_2}^{\text{碂}}$, 溶液中以 A^{2-} 为主; 当 $pK_{a_1}^{\text{碂}} < pH < pK_{a_2}^{\text{碂}}$ 时, 则主要是 HA^- 占优势。 $pK_{a_1}^{\text{碂}}$ 与 $pK_{a_2}^{\text{碂}}$ 相差越小, HA^- 占优势的区域越窄。

图 4 - 2 酒石酸的 δ - pH 图

对三元弱酸 H_3A , 则 $c = c(H_3A) + c(H_2A^-) + c(HA^{2-}) + c(A^{3-})$ 。同理可推导出各型体的分布分数:

$$\begin{aligned} (H_3A) &= \frac{c(H_3A)}{c} = \frac{c^3(H^+)}{c^3(H^+) + c^2(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}} + c(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}} + K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}K_{a_3}^{\text{碂}}} \\ (H_2A^-) &= \frac{c(H_2A^-)}{c} = \frac{c^2(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}}{c^3(H^+) + c^2(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}} + c(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}} + K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}K_{a_3}^{\text{碂}}} \\ (HA^{2-}) &= \frac{c(HA^{2-})}{c} = \frac{c(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}}{c^3(H^+) + c^2(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}} + c(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}} + K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}K_{a_3}^{\text{碂}}} \\ (A^{3-}) &= \frac{c(A^{3-})}{c} = \frac{K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}K_{a_3}^{\text{碂}}}{c^3(H^+) + c^2(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}} + c(H^+)K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}} + K_{a_1}^{\text{碂}}K_{a_2}^{\text{碂}}K_{a_3}^{\text{碂}}} \\ (H_3A) + (H_2A^-) + (HA^{2-}) + (A^{3-}) &= 1 \end{aligned}$$

H_3PO_4 的 $pK_{a_1}^{\text{碂}} = 2.12$, $pK_{a_2}^{\text{碂}} = 7.20$, $pK_{a_3}^{\text{碂}} = 12.36$ 。图 4 - 3 为 H_3PO_4 的 δ - pH 图。

图 4 - 3 H₃PO₄ 的 - pH 图

4.6 酸碱滴定法

酸碱或通过一定的化学反应能转化为酸碱的物质,都有可能采用酸碱滴定法测定它们的含量。酸碱滴定法所依据的滴定反应实际上是酸、碱解离反应或水的质子自递反应的逆反应。例如,用 NaOH 标准溶液滴定 HAc 溶液,滴定反应为



再如用 NaOH 标准溶液滴定 HCl 溶液,滴定反应为



这些滴定反应的平衡常数称为滴定反应常数,以 $K_t^{\text{酸}}$ 表示。例如前一个滴定反应:

$$K_t^{\text{酸}} = \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)} = \frac{1}{K_b^{\text{酸}}} = \frac{K_a^{\text{酸}}}{K_w^{\text{酸}}} = \frac{1.74 \times 10^{-5}}{1.0 \times 10^{-14}} = 1.74 \times 10^9$$

可见,酸碱滴定反应能否进行完全,或者说,酸碱能否被准确滴定主要取决于被滴定的酸或碱的解离常数 $K_a^{\text{酸}}$ 或 $K_b^{\text{酸}}$ 的大小。

4.6.1 酸碱滴定曲线

下面分别讨论几种常见的酸碱滴定类型。

1. 强碱滴定强酸或强酸滴定强碱

为了能选择合适的指示剂,首先有必要了解在滴定过程中 H^+ 浓度随滴定剂加入量的变化关系。

酸碱滴定曲线与滴定突跃 酸碱滴定曲线就是指滴定过程中溶液的 pH 随滴定剂体积变化的关系曲线。酸碱滴定曲线(titration curve)可以借助酸度计或其他分析仪器测得,也可以通过计算的方式得到。在此以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度的 HCl 溶液为例,讨论强碱滴定强酸的滴定曲线,根据滴定过程的情况分成几个阶段进行计算。

滴定前 系统的酸度取决于酸的原始浓度。因为 $c(\text{H}^+) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以 $\text{pH} = 1.00$ 。

滴定开始至化学计量点前 溶液的酸度主要决定于剩余酸的浓度。例如,当 NaOH 加入 19.98 mL 时, HCl 尚剩余 0.02 mL 未被作用,因此

$$\begin{aligned} c(\text{H}^+) &= 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \frac{0.02 \text{ mL}}{(19.98 + 20.00) \text{ mL}} \\ &= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 4.3 \end{aligned}$$

化学计量点 由于是强碱滴定强酸,当两者作用完全时形成 NaCl 和 H_2O , $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7}$ 。若以 pH_{sp} 表示化学计量点时的 pH, 则 $\text{pH}_{\text{sp}} = 7.0$ 。

化学计量点后 若理论终点后继续滴加 NaOH, 这时形成了 NaCl + NaOH 体系, 溶液的酸度主要取决于过量 NaOH 的浓度。例如, 当加入 NaOH 20.02 mL , 即过量 0.02 mL NaOH 溶液,

$$\begin{aligned} c(\text{OH}^-) &= 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times \\ &\quad \frac{0.02 \text{ mL}}{(20.00 + 20.02) \text{ mL}} \\ &= 5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$\text{pOH} = 4.30$, 所以 $\text{pH} = 14.00 - 4.30 = 9.70$ 。

图 4 - 4 $c(\text{NaOH}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度 HCl
溶液的滴定曲线

若按以上方式进行较为详细的计算, 就可以得到不同 NaOH 加入量时相应溶液的 pH (见表 4 - 4)。以 NaOH 溶液的加入量为横坐标, 对应的溶液 pH 为纵坐标作图, 就得到图 4 - 4 所示的滴定曲线。

从计算结果和滴定曲线可以看出滴定过程中 $c(\text{H}^+)$ 随滴定剂加入量而变化的情况, 特别是从 A 点到 B 点这区间很重要。在 A 点, 还剩余 0.02 mL HCl 溶液未反应, 而 B 点滴定剂仅过量 0.02 mL , 两点间 NaOH 溶液加入量只相差 0.04 mL , 或者说 A 点 NaOH 还缺 0.1% , B 点 NaOH 仅过量 0.1% , 可溶液的

表 4 - 4 $c(\text{NaOH}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定
20.00 mL 同浓度 HCl 溶液的数据

加入 NaOH 溶液的体积/ mL	剩余 HCl 溶液的体积/ mL	过量 NaOH 溶液的体积/ mL	pH
0 .00	20 .00		1 .00
18 .00	2 .00		2 .28
19 .80	0 .20		3 .30
19 .98	0 .02		4 .30 (A)
20 .00	0 .00		7 .00
20 .02		0 .02	9 .70 (B)
20 .20		0 .20	10 .70
22 .00		2 .00	11 .68
40 .00		20 .00	12 .52

突跃
范围

pH 却从 4.30 突然上升至 9.70,增加了 5.4 个 pH 单位,曲线呈现出几乎垂直的一段。化学计量点前后 $\pm 0.1 \%$ 范围内 pH 的急剧变化就称为酸碱滴定突跃 (titration jump of acid - base)。突跃对应的 pH 变化范围称为滴定突跃。

指示剂的选择 根据以上讨论,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度 HCl 溶液的化学计量点 $\text{pH} = 7.00$,滴定突跃 $\text{pH} = 4.30 \sim 9.70$ 。只要变色范围处于滴定突跃范围内的指示剂,如溴百里酚蓝、苯酚红等,都能正确指示滴定终点。然而实际上,一些变色范围部分处于滴定突跃范围内的指示剂,如甲基橙、酚酞等也能使用。例如酚酞,变色范围 $\text{pH} = 8.0 \sim 10.0$,若滴定至溶液由无色刚变粉红色时停止,溶液 pH 略大于 8.0,由图 4 - 4 可以看出,此时 NaOH 溶液过量还不到 0.02 mL,终点误差不大于 0.1%。还应考虑所选择指示剂在滴定体系中的变色是否易于判断。例如,在这个滴定类型中,甲基橙的变色范围部分处于滴定突跃范围内,可是若用于滴定,颜色变化是由红到黄,由于人眼对红色中略带黄色不易察觉,因而一般甲基橙不用于碱滴酸,常用于酸滴碱。

图 4 - 5 不同浓度的 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线

影响滴定突跃的因素 滴定突跃的大小还与溶液的浓度有关。如果溶液浓度改变,化学计量点时溶液的 pH 依然不变,但滴定突跃却发生了变化。图 4-5 就是用不同浓度的 NaOH 溶液滴定不同浓度 HCl 溶液的滴定曲线。由图可见,滴定体系的浓度愈小,滴定突跃就愈小,这样就使指示剂的选择受到限制。因此,浓度的大小是影响滴定突跃的因素之一。除此之外,滴定突跃的大小还与酸、碱本身的强弱有关。

对于强酸滴定强碱,可以参照以上处理办法,首先了解滴定曲线的情况,特别是其中化学计量点、滴定突跃,然后根据滴定突跃范围选择一种合适的指示剂。

2. 强碱滴定一元弱酸

以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 20.00 mL 同浓度 HAc 溶液为例,讨论强碱滴定一元弱酸的滴定曲线及指示剂的选择。

滴定曲线与指示剂

滴定前 由于被滴定物质为一元弱酸,因此

$$c(\text{H}^+) = cK_a^{\text{弱}} = 0.1000 \times 1.74 \times 10^{-5} = 1.32 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 2.88$$

滴定开始至化学计量点前 这阶段由于 Ac^- 的产生,形成了 HAc - Ac^- 缓冲体系,所以 $\text{pH} = \text{p}K_a^{\text{弱}} - \lg \frac{c_a}{c_b}$ 。例如当加入 NaOH 溶液 19.98 mL 时

$$c_a = c(\text{HAc}) = \frac{0.02 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(20.00 + 19.98) \text{ mL}} = 5.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c_b = c(\text{NaAc}) = \frac{19.98 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(20.00 + 19.98) \text{ mL}} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.76 - \lg \frac{5.0 \times 10^{-5}}{5.0 \times 10^{-2}} = 7.76$$

化学计量点 由于终点体系为 $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$, 因而

$$c(\text{OH}^-)_{\text{sp}} = c_{\text{sp}} K_b^{\text{弱}}$$

$$c_{\text{sp}} = \frac{20.00 \text{ mL} \times 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(20.00 + 20.00) \text{ mL}} = 5.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

且 $\text{p}K_b^{\text{弱}} = 14.00 - \text{p}K_a^{\text{弱}} = 14.00 - 4.76 = 9.24$

$$c(\text{OH}^-)_{\text{sp}} = 5.00 \times 10^{-2} \times 10^{-9.24} = 5.36 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}), \text{pOH}_{\text{sp}} = 5.27$$

$$\text{pH}_{\text{sp}} = 14.00 - \text{pOH}_{\text{sp}} = 14.00 - 5.27 = 8.73$$

化学计量点后 溶液酸度主要由过量碱的浓度所决定,共轭碱 Ac^- 所提

供的 H^+ 可以忽略。例如,当过量 0.02 mL NaOH 溶液时, $\text{pH} = 9.70$ 。

若对整个滴定过程逐一计算并作图,就能得到这一滴定类型的滴定曲线(图 4 - 6 曲线 I)。

由结果可见,这种滴定类型的滴定曲线与强酸滴定强碱类型的滴定曲线(图 4 - 6 中虚线)相比有以下不同。

滴定突跃明显小多了。同样的滴定浓度,由于 HA 是弱酸,滴定开始前溶液中 H^+ 浓度低,所以曲线起点高。滴定突跃只有约 2 个 pH 单位,即 $\text{pH} = 7.75 \sim 9.70$ 。从图 4 - 6 还可以看出,被滴定的酸愈弱,滴定突跃就愈小,有些甚至没有明显的突跃。

图 4 - 6 NaOH 溶液滴定不同弱酸溶液的滴定曲线

化学计量点前曲线的转折不明显。原因主要是缓冲体系的形成。在滴定刚开始,以及接近理论终点时缓冲体系的作用较弱,pH 均上升较快,而在中间一段区域,由于较强的缓冲作用,使得 pH 上升较为缓慢。

化学计量点时溶液不是中性,而是弱碱性。这主要是终点产物共轭碱 Ac^- 所造成的。

根据这种滴定类型的滴定突跃以及 pH_{sp} ,显然只能选择那些在弱碱性区域内变色的指示剂,例如酚酞,变色范围 $\text{pH} = 8.0 \sim 10.0$,滴定由无色 粉红色。也可选择百里酚蓝。

对强酸滴定一元弱碱同样可以参照以上方法处理,滴定曲线的特点与强碱滴定一元弱酸相似,但化学计量点时溶液不是弱碱性,而是弱酸性,故应选择在弱酸性区域内变色的指示剂,如甲基橙、甲基红等。

准确滴定的判据 由于一般滴定是使用指示剂,靠人们的眼睛来判断终点,因而对于酸碱滴定来说,即使指示剂变色点与化学计量点完全一致,在确定终点

时一般也会有约 0.3 个 pH 单位的不确定性。根据终点误差公式,若要使终点误差 0.2%,就要求 $cK_a^{\text{酸}}$ (或 $cK_b^{\text{碱}}$) 10^{-8} ,这就是一元弱酸(或弱碱)能否被准确滴定的判据。当然,如果允许误差可以放宽,相应判据条件也可降低。

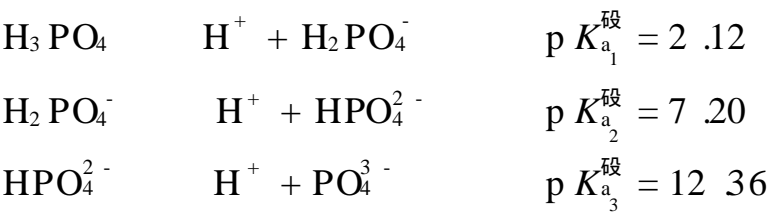
3. 多元酸、混酸以及多元碱的滴定

这些滴定类型与前两种滴定类型相比具有不同的特点。其一,由于是多元系统,滴定过程的情况较为复杂,涉及到能否分步滴定或分别滴定;其二,滴定曲线的计算也较复杂,一般均通过实验测得;其三,滴定突跃相对来说也较小,因而一般允许误差也较大。

多元酸及混酸的滴定 对于多元酸,由于它们含有多个质子,而且在水中又是逐级解离的,因而首先应根据 $c_0 K_{a_n}^{\text{酸}} 10^{-8}$ 判断各个质子能否被准确滴定,然后根据 $K_{a_n}^{\text{酸}}/K_{a_{n+1}}^{\text{酸}} 10^4$ (允许误差 $\pm 1\%$) 来判断能否实现分步滴定,再由终点 pH 选择合适的指示剂。

以 $0.10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaOH}$ 溶液滴定同浓度的 H_3PO_4 溶液为例,说明多元酸的滴定。

H_3PO_4 在水中分三级解离:



显然, $c_0 K_{a_3}^{\text{酸}} 10^{-8}$, 所以直接滴定 H_3PO_4 只能进行到 HPO_4^{2-} 。 $K_{a_1}^{\text{酸}}/K_{a_2}^{\text{酸}} > 10^4$, $K_{a_2}^{\text{酸}}/K_{a_3}^{\text{酸}} > 10^4$, 表明可以实现分步滴定。根据 H_3PO_4 的滴定曲线(图 4 - 7), 有两个较为明显的滴定突跃。

图 4 - 7 NaOH 溶液滴定 H_3PO_4 溶液的滴定曲线

第一化学计量点时形成 NaH_2PO_4 , 所以

$$\begin{aligned}\text{pH}_{\text{sp}_1} &= \frac{1}{2} (\text{p} K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + \text{p} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}) \\ &= \frac{1}{2} (2.12 + 7.20) = 4.66\end{aligned}$$

根据分布分数计算或 H_3PO_4 分布曲线图, 可知这时 $(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.994$, $(\text{HPO}_4^{2-}) = (\text{H}_3\text{PO}_4) = 0.003$, 这表明当 0.3% 左右的 H_3PO_4 还没有被中和时, 已有 0.3% 左右的 H_2PO_4^- 已经被进一步中和为 HPO_4^{2-} , 显然两步反应有所交叉, 这一化学计量点并不是真正的化学计量点。对于这一终点, 一般可选择甲基橙为指示剂。

第二化学计量点产生 Na_2HPO_4 , 因此

$$\begin{aligned}\text{pH}_{\text{sp}_2} &= \frac{1}{2} (\text{p} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} + \text{p} K_{\text{a}_3}^{\text{酸}}) \\ &= \frac{1}{2} (7.20 + 12.36) = 9.78\end{aligned}$$

这一终点同样不是太理想, $(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.995$, 反应也有所交叉, 也不是真正的化学计量点。如果要求不高, 可以选择酚酞(变色点 $\text{pH} = 9$)为指示剂, 但最好用百里酚酞指示剂(变色点 $\text{pH} = 10$)。

以上两个终点若采用混合指示剂可适当减小终点误差。但应注意, 由于反应的交叉, 所以指示的终点准确度也是不高的。

对于混合酸, 强酸与弱酸混合的情况较为复杂, 而两种弱酸($\text{HA} + \text{HB}$)混合的体系, 同样先应分别判断它们能否被准确滴定, 再根据 $\frac{c(\text{HA}) K_{\text{a}}^{\text{酸}}(\text{HA})}{c(\text{HB}) K_{\text{a}}^{\text{酸}}(\text{HB})} \times 10^4$ 判断能否实现分别滴定。

多元碱的滴定 多元碱滴定的处理方法和多元酸相似, 只需将相应计算公式、判别式中的 $K_{\text{a}}^{\text{酸}}$ 换成 $K_{\text{b}}^{\text{碱}}$ 。

例如用 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 溶液时, 由 Na_2CO_3 的 $\text{p} K_{\text{b}_1}^{\text{碱}} = 3.75$, $\text{p} K_{\text{b}_2}^{\text{碱}} = 7.62$ 可知, $c_0 K_{\text{b}_1}^{\text{碱}}$ 及 $c_0 K_{\text{b}_2}^{\text{碱}}$ 均满足准确滴定的要求, $K_{\text{b}_1}^{\text{碱}}/K_{\text{b}_2}^{\text{碱}} > 10^4$, 基本上能实现分步滴定。从 Na_2CO_3 的滴定曲线(图 4 - 8)看, 第一个滴定突跃不太理想, 原因与多元酸情况相同, 而第二个滴定突跃较为明显。

第一化学计量点时形成 NaHCO_3 , 因此

$$\begin{aligned}\text{pH}_{\text{sp}_1} &= \frac{1}{2} (\text{p} K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} + \text{p} K_{\text{a}_2}^{\text{酸}}) \\ &= \frac{1}{2} (6.38 + 10.25) = 8.32\end{aligned}$$

如果要求不高,可以选用酚酞为指示剂。若希望终点变色明显,可采用甲酚红和百里酚蓝混合指示剂。

第二化学计量点时形成 H_2CO_3 的饱和溶液,浓度为 $0.040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,这时多元酸当作一元酸处理, $c(\text{H}^+)_{\text{sp}} = cK_{\text{a}_1}^{\text{酸}}$,求得 $\text{pH}_{\text{sp}_2} = 3.89$ 。可以选用甲基橙为指示剂。但要注意,滴定过程中生成的 H_2CO_3 转化为 CO_2 较慢,易形成 CO_2 的饱和溶液,使溶液酸度增大,终点过早出现。为避免此现象的发生,在滴定至终点时应剧烈摇动溶液,使 CO_2 尽快逸出。为更准确地确定终点,最好采用为 CO_2 所饱和并有相同浓度的 NaCl 溶液和指示剂的溶液为参比。

图 4 - 8 HCl 溶液滴定 Na_2CO_3 溶液的滴定曲线

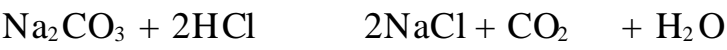
4.6.2 酸碱标准溶液的配制与标定

酸碱滴定中最常用的标准溶液是 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液和 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,有时也用 H_2SO_4 溶液和 HNO_3 溶液。

1. 盐酸标准溶液

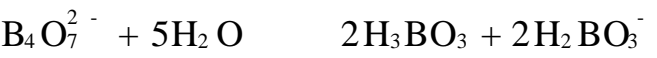
HCl 标准溶液是不能直接配制的,而是先配成近似于所需浓度,然后用基准物质进行标定。常用的基准物质有无水碳酸钠和硼砂。

无水碳酸钠 (Na_2CO_3): 易制得纯品,价格便宜,但吸湿性强,因此使用前必须在 $270 \sim 300^\circ\text{C}$ 加热干燥约 1 h,然后存放于干燥器中备用。注意加热温度不要超过 300°C ,否则将有部分 Na_2CO_3 分解为 Na_2O 。标定时,采用甲基橙 - 靛蓝作指示剂。标定的反应为

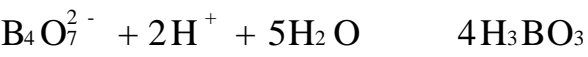


用碳酸钠标定盐酸的主要缺点是其摩尔质量(106.0 g·mol⁻¹)较小,称量误差较大。

硼砂(Na₂B₄O₇·10H₂O):硼砂水溶液实际上是同浓度的 H₃BO₃和 H₂BO₃⁻ 的混合液:



硼砂作为基准物质的主要优点是摩尔质量大(381.4 g·mol⁻¹),称量误差小,且稳定,易制得纯品。缺点是在空气中易风化失去部分结晶水,因此需要保存在相对湿度为 60% (糖和食盐的饱和溶液)的恒湿器中。H₃BO₃是很弱的酸 ($K_{\text{a}}^{\text{碂}} = 5.8 \times 10^{-10}$),其共轭碱 H₂BO₃⁻ 具有较强的碱性, $K_{\text{b}}^{\text{碂}} = 1.75 \times 10^{-5}$ 。用 0.10 mol·L⁻¹ HCl 溶液滴定 0.05 mol·L⁻¹ Na₂B₄O₇·10H₂O 溶液的反应为



在化学计量点时, H₃BO₃ 浓度为 0.10 mol·L⁻¹, 溶液 pH 可由下式计算得到:

$$c(\text{H}^+) = cK_{\text{a}}^{\text{碂}} = 5.8 \times 10^{-10} \times 0.1 = 7.6 \times 10^{-6} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 5.1$$

可选用甲基红作指示剂。

2. 氢氧化钠标准溶液

NaOH 具有很强的吸湿性,又易吸收空气中的 CO₂,因此也不能直接配制标准溶液,而是先配制成近似所需浓度的溶液,然后进行标定。常用来标定氢氧化钠溶液的基准物质有草酸、邻苯二甲酸氢钾等。

草酸 (H₂C₂O₄·2H₂O): 是二元弱酸,其 $K_{\text{a}_1}^{\text{碂}} = 5.37 \times 10^{-2}$, $K_{\text{a}_2}^{\text{碂}} = 5.37 \times 10^{-5}$ 。 $K_{\text{a}_1}^{\text{碂}}/K_{\text{a}_2}^{\text{碂}} < 10^4$,只能一次性滴定至 C₂O₄²⁻,选用酚酞作指示剂。

草酸稳定性较高,在相对湿度为 50% ~ 90% 时不风化,也不吸水,可保存于密闭容器中,但其摩尔质量(126.07 g·mol⁻¹)不太大。为减少称量误差,可以多称一些草酸配成较大浓度的溶液,标定时,移取部分溶液。

邻苯二甲酸氢钾(KHC₈H₄O₄): 易溶于水,不含结晶水,在空气中不吸水,易保存,摩尔质量较大(204.2 g·mol⁻¹),所以它是标定碱液的良好基准物质。由于它的 $K_{\text{a}_2}^{\text{碂}} = 3.9 \times 10^{-6}$,滴定产物为邻苯二甲酸钾钠,呈弱碱性,宜采用酚酞作指示剂。

由于 NaOH 强烈吸收空气中的 CO₂,因此在 NaOH 溶液中常含有少量的

Na_2CO_3 。用该 NaOH 溶液作标准溶液,若滴定时用甲基橙或甲基红作指示剂,则其中的 Na_2CO_3 被中和至 $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$;若用酚酞作指示剂,则其中的 Na_2CO_3 仅被中和至 NaHCO_3 。这样就使滴定引进误差。

此外,在蒸馏水中也含有 CO_2 ,形成的 H_2CO_3 能与 NaOH 反应,但反应速率不太快。当用酚酞作指示剂时,滴定终点不稳定,稍放置粉红色即褪去,这是由于 CO_2 不断转化为 H_2CO_3 ,直至溶液中 CO_2 转化完毕为止。因此当选用酚酞作指示剂时,需煮沸蒸馏水以消除 CO_2 的影响。

配制不含 CO_3^{2-} 的 NaOH 溶液的最好方法是:先配制 NaOH 的饱和溶液(约 50%),此时 Na_2CO_3 溶液因溶解度小,作为不溶物下沉于溶液底部,取上层清液,用煮沸而除去 CO_2 的蒸馏水稀释至所需浓度。 NaOH 放置过久,溶液的浓度会发生改变,应重新标定。

4.6.3 酸碱滴定应用示例

水溶剂系统中,可以利用酸碱滴定法直接或间接地测定许多酸碱物质或通过一定的化学反应能释放出酸或碱的物质。

1. 直接法

工业纯碱、烧碱以及 Na_3PO_4 等产品组成大多都是混合碱,它们的测定方法有多种。例如纯碱,其组成形式可能是纯 Na_2CO_3 或是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$;或是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$,其组成及其相对含量的测定方法可用下例说明。

例 4 - 18 某纯碱试样 1.000 g,溶于水后,以酚酞为指示剂,耗用 20.40 mL 0.2500 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液;再以甲基橙为指示剂,继续用 0.2500 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定,共耗去 48.86 mL。求试样中各组分的质量分数。

解:据已知条件,以酚酞为指示剂时,耗去 HCl 溶液 $V_1 = 20.40$ mL,而用甲基橙为指示剂时,耗用同浓度 HCl 溶液 $V_2 = (48.86 - 20.40)$ mL = 28.46 mL。显然 $V_2 > V_1$,可见试样不会是纯的 Na_2CO_3 ,否则 $V_1 = V_2$;试样组成也不会是 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$,否则 $V_1 > V_2$ 。因而试样为 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3$,其中 V_1 用于将试样的 Na_2CO_3 作用至 NaHCO_3 ,而 V_2 是将滴定反应所产生的 NaHCO_3 以及原试样中的 NaHCO_3 一起作用完全时所消耗的 HCl 溶液体积,因此

$$\begin{aligned} w(\text{Na}_2\text{CO}_3) &= \frac{c(\text{HCl}) V_1 M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{m} \\ &= \frac{0.2500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 20.40 \times 10^{-3} \text{ L} \times 106.0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \\ &= 0.5406 \\ w(\text{NaHCO}_3) &= \frac{c(\text{HCl}) (V_2 - V_1) M(\text{NaHCO}_3)}{m} \\ &= \frac{0.2500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \times (28.46 - 20.40) \times 10^{-3} \text{ L} \times 84.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}}{1.000 \text{ g}} \end{aligned}$$

= 0 .1693

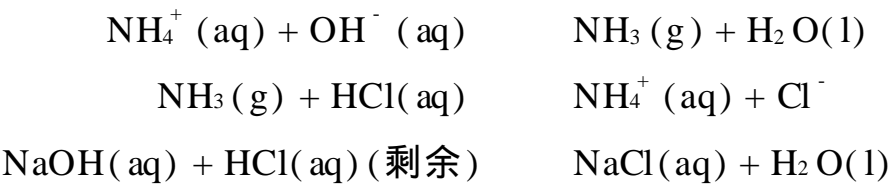
此例就是混合碱测定中的双指示剂法。

混合碱组成测定的另一种方法为 BaCl₂ 法。例如含 NaOH + Na₂ CO₃ 的试样,可以分取两等份试液分别作如下测定。第一份试液以甲基橙为指示剂,用 HCl 溶液滴定混合碱的总量;第二份试液加入过量 BaCl₂ 溶液,使 Na₂ CO₃ 形成难解离的 BaCO₃, 然后以酚酞为指示剂 ,用 HCl 溶液滴定 NaOH, 这样就能求得 NaOH 和 Na₂ CO₃ 的含量。

2. 间接法

许多不能满足直接滴定条件的酸碱物质,如 NH₄⁺, ZnO, Al₂ (SO₄)₃ 以及许多有机物,都可以考虑采用间接法测定。

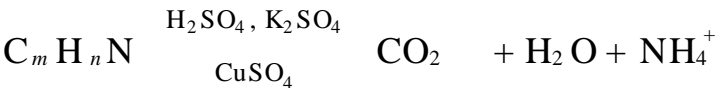
例如 NH₄⁺, 其 p K_a^酸 = 9.25 ,是一种很弱的酸,在水溶剂体系中不能直接滴定,但可以采用间接法。测定的方法主要有蒸馏法和甲醛法,其中蒸馏法是根据以下反应进行的:



即在 (NH₄)₂ SO₄ 或 NH₄ Cl 试样中加入过量 NaOH 溶液,加热煮沸,将蒸馏出的 NH₃ 用过量但已知量的 H₂ SO₄ 或 HCl 标准溶液吸收,作用后剩余的酸再以甲基红或甲基橙为指示剂,用 NaOH 标准溶液滴定,这样就能间接求得 (NH₄)₂ SO₄ 或NH₄ Cl的含量。

再比如一些含氮有机物质(如含蛋白质的食品、饲料以及生物碱等),表面来看是不能采用酸碱滴定法测定的,但可以通过化学反应将有机氮转化为 NH₄⁺, 再依 NH₄⁺ 的蒸馏法进行测定,这种方法称为克氏(Kjeldahl)定氮法。

测定时将试样与浓 H₂ SO₄ 共煮,进行消化分解,并加入 K₂ SO₄ 以提高沸点,促进分解过程,使所含的氮在 CuSO₄ 或汞盐催化下成为 NH₄⁺ :



溶液以过量的 NaOH 碱化后,再以蒸馏法测定。

例 4 - 19 将2.000 g 的黄豆用浓 H₂ SO₄ 进行消化处理,得到被测试液。在该试液中加入过量的 NaOH 溶液,将释放出来的 NH₃ 用 50.00 mL 0.6700 mol·L⁻¹ HCl 溶液吸收,多余的

如果用甲基橙为指示剂,此时将有部分 BaCO₃ 溶解,使滴定结果不准确。

HCl 采用甲基橙指示剂,以 30.10 mL 0.6520 mol·L⁻¹ NaOH 滴定至终点。计算黄豆中氮的质量分数。

$$\begin{aligned} \text{解: } w(\text{N}) &= \frac{\{c(\text{HCl}) V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) V(\text{NaOH})\} M(\text{N})}{m} \\ &= \frac{(0.6700 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 50.00 \times 10^{-3} \text{ L} - 0.6520 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 30.10 \times 10^{-3} \text{ L}) \times 14.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.000 \text{ g}} \\ &= 0.09719 \end{aligned}$$

思考题

1. 什么叫同离子效应和盐效应? 它们对弱酸弱碱的解离平衡有何影响?
2. 何谓缓冲溶液? 举例说明缓冲溶液的作用原理。
3. 试述几种酸碱理论的基本要点。
4. 下列说法是否正确,说明理由。
 - (1) 凡是盐都是强电解质;
 - (2) BaSO₄, AgCl 难溶于水,水溶液导电不显著,故为弱电解质;
 - (3) 解离作用是先通电,然后解离,溶液就能导电了;
 - (4) 氨水稀释一倍,溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 就减为原来的 1/2;
 - (5) HCl 溶液的浓度为 HAc 溶液浓度的一倍,则前者的 $c(\text{H}^+)$ 也为后者的一倍。
5. 什么叫分析浓度、平衡浓度和分布分数? 它们之间有什么关系?
6. 酸碱滴定中,指示剂选择的原则是什么?
7. 在氨水中分别加入下列物质时, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度和溶液的 pH 如何变化?
 - (1) 加 NH₄Cl
 - (2) 加 NaOH
 - (3) 加 HCl
 - (4) 加水稀释

习题

1. 将 300 mL 0.20 mol·L⁻¹ HAc 溶液稀释到什么体积才能使解离度增加一倍。
2. 求算 0.20 mol·L⁻¹ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 $c(\text{OH}^-)$ 及解离度。
3. 奶油腐败后的分解产物之一为丁酸($\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$),有恶臭。今有 0.40 L 含 0.20 mol·L⁻¹ 丁酸的溶液, pH 为 2.50,求丁酸的 K_a^\ominus 。
4. What is the pH of a 0.025 mol·L⁻¹ solution of ammonium acetate at 25 °C? pK_a^\ominus of acetic acid at 25 °C is 4.76, pK_a^\ominus of the ammonium ion at 25 °C is 9.25, pK_w^\ominus is 14.
5. 已知下列各种弱酸的 K_a^\ominus ,求它们的共轭碱的 K_b^\ominus ,并比较各种碱的相对强弱。
 - (1) HCN, $K_a^\ominus = 6.2 \times 10^{-10}$
 - (2) HCOOH, $K_a^\ominus = 1.8 \times 10^{-4}$
 - (3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (苯甲酸), $K_a^\ominus = 6.2 \times 10^{-5}$
 - (4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (苯酚), $K_a^\ominus = 1.1 \times 10^{-10}$
 - (5) HAsO_2 , $K_a^\ominus = 6.0 \times 10^{-10}$
 - (6) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $K_{a_1}^\ominus = 5.9 \times 10^{-2}$, $K_{a_2}^\ominus = 6.4 \times 10^{-5}$
6. 用质子论判断下列物质哪些是酸? 并写出它的共轭碱。哪些是碱? 也写出它的共轭酸。其中哪些既是酸又是碱?

H_2PO_4^- , CO_3^{2-} , NH_3 , NO_3^- , H_2O , HSO_4^- , HS^- , HCl

7. 写出下列化合物水溶液的 PBE。

- (1) H_3PO_4 (2) Na_2HPO_4 (3) Na_2S (4) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 (5) $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (6) NH_4Ac (7) $\text{HCl} + \text{HAc}$ (8) $\text{NaOH} + \text{NH}_3$

8. 某药厂生产光辉霉素过程中,取含 NaOH 的发酵液 45 L ($\text{pH} = 9.0$),欲调节酸度到 $\text{pH} = 3.0$,问需加入 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液多少毫升?

9. H_2SO_4 第一级可以认为完全解离,第二级解离常数 $K_{a_2}^{\text{酸}} = 1.2 \times 10^{-2}$ 。计算 $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中每种离子的平衡浓度。

10. 某一元弱酸与 36.12 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中和后,再加入 18.06 mL $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液,测得 pH 为 4.92。计算该弱酸的解离常数。

11. 求 $1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCN 溶液的 pH 。(提示:此处不能忽略水的解离)

12. 计算浓度为 $0.12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列物质水溶液的 pH (括号内为 $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{酸}}$ 值)。

- (1) 苯酚 (9.89) (2) 丙烯酸 (4.25)
 (3) 氯化丁基铵 ($\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_3\text{Cl}$) (9.39) (4) 吡啶的硝酸盐 ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NHNO}_3$) (5.25)

13. H_2PO_4^- 的 $K_{a_2}^{\text{酸}} = 6.2 \times 10^{-8}$,则其共轭碱的 $K_{\text{b}}^{\text{碱}}$ 是多少?如果在溶液中 $c(\text{H}_2\text{PO}_4^-)$ 和其共轭碱的浓度相等时,溶液的 pH 将是多少?

14. 0.20 mol 的 NaOH 和 0.20 mol NH_4NO_3 溶于足量水中并使溶液最后体积为 1.0 L,问此时溶液 pH 为多少?

15. 欲配制 250 mL 的 $\text{pH} = 5.0$ 的缓冲溶液,问在 125 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液中应加多少 $6.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和多少水?

16. 今有三种酸 $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}_2\text{H}$, ClCH_2COOH , CH_3COOH , 它们的标准解离常数分别为 6.4×10^{-7} , 1.4×10^{-5} , 1.76×10^{-5} 。试问:

(1) 欲配制 $\text{pH} = 6.50$ 缓冲溶液,用哪种酸最好?

(2) 需要多少克这种酸和多少克 NaOH 以配制 1.00 L 缓冲溶液?其中酸和它的共轭碱的总浓度等于 $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

17. 现有一份 HCl 溶液,其浓度为 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 欲改变其酸度到 $\text{pH} = 4.0$ 应加入 HAc 还是 NaAc ?为什么?

(2) 如果向这个溶液中加入等体积的 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液,溶液的 pH 是多少?

(3) 如果向这个溶液中加入等体积的 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液,溶液的 pH 是多少?

(4) 如果向这个溶液中加入等体积的 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,溶液的 pH 是多少?

18. $0.500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液滴定 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液。试计算滴定的百分数为 0.50 及 1.00 时溶液的 pH 。应选用何种指示剂?

19. 人体中的 CO_2 在血液中以 H_2CO_3 和 HCO_3^- 存在,若血液的 pH 为 7.4,求血液中 $c(\text{H}_2\text{CO}_3)$, $c(\text{HCO}_3^-)$ 的质量分数。

20. 回答下列问题并说明理由。

(1) 将 NaHCO_3 加热至 $270 \sim 300^\circ\text{C}$,以制备 Na_2CO_3 基准物质。如果温度超过 300°C ,部分 Na_2CO_3 分解为 Na_2O ,用此基准物质标定 HCl 溶液,对标定结果有否影响,为什么?

(2) 以 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 来标定 NaOH 浓度时,如草酸已失去部分结晶水,则标定所得

NaOH 的浓度偏高还是偏低?为什么?

(3) NH_4Cl 或 NaAc 含量能否分别用碱或酸的标准溶液来直接滴定?

(4) NaOH 标准溶液内含有 CO_3^{2-} , 如果标定浓度时用酚酞作指示剂, 在标定以后测定物质含量时用甲基橙作指示剂, 讨论其影响情况及测定结果误差的正负。

21. 下列酸或碱能否准确进行滴定?

- | | |
|---|--|
| (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HF}$ | (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCN}$ |
| (3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4\text{Cl}$ | (4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ C}_5\text{H}_5\text{N}$ (吡啶) |
| (5) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaAc}$ | |

22. 下列多元酸或混合酸的溶液能否被准确进行分步滴定或分别滴定?

- | | |
|---|---|
| (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ | (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{S}$ |
| (3) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸 | (4) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 酒石酸 |
| (5) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯乙酸 + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸 | |
| (6) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ + $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ | |

23. 已知某试样可能含有 Na_3PO_4 , Na_2HPO_4 和惰性物质。称取该试样 1.0000 g, 用水溶解。试样溶液以甲基橙作指示剂, 用 $0.2500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液滴定, 用去了 32.00 mL。含同样质量的试样溶液以百里酚酞作指示剂, 需上述 HCl 溶液 12.00 mL。求试样中 Na_3PO_4 和 Na_2HPO_4 的质量分数。

24. 称取 2.000 g 的干肉片试样, 用浓 H_2SO_4 煮解(以汞为催化剂)直至其中的氮素完全转化为硫酸氢铵。用过量的 NaOH 处理, 放出的 NH_3 吸收于 50.00 mL H_2SO_4 (1.00 mL 相当于 0.01860 g Na_2O) 中。过量酸需要 28.80 mL 的 NaOH (1.00 mL 相当于 0.1266 g 邻苯二甲酸氢钾) 返滴定。试计算肉片中蛋白质的质量分数。(N 的质量分数乘以因数 6.25 得蛋白质的质量分数)

25. 有一在空气中曝露过的氢氧化钾, 经分析测定内含水 7.62%, K_2CO_3 2.38% 和 KOH 90.00%。将此试样 1.000 g 加 46.00 mL $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液, 过量的酸再用 $1.070 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液回滴至中性。然后将此溶液蒸干, 问可得残渣多少克?

26. 称取混合碱试样 0.8983 g, 加酚酞指示剂, 用 $0.2896 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液滴定至终点, 计耗去酸溶液 31.45 mL。再加甲基橙指示剂, 滴定至终点, 又耗去 24.10 mL 酸溶液。求试样中各组分的质量分数。

27. 有一三元酸, 其 $\text{p}K_{\text{a}_1}^{\text{酸}} = 2.0$, $\text{p}K_{\text{a}_2}^{\text{酸}} = 6.0$, $\text{p}K_{\text{a}_3}^{\text{酸}} = 12.0$ 。用 NaOH 溶液滴定时, 第一和第二化学计量点的 pH 分别为多少? 两个化学计量点附近有无 pH 突跃? 可选用什么指示剂? 能否直接滴定至酸的质子全部被作用?

28. 某一元弱酸(HA)试样 1.250 g, 用水溶解后定容至 50.00 mL, 用 41.20 mL $0.0900 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 标准溶液滴定至化学计量点。加入 8.24 mL NaOH 溶液时, 溶液 pH 为 4.30。求:

- | | |
|-------------|-------------|
| (1) 弱酸的摩尔质量 | (2) 弱酸的解离常数 |
| (3) 化学计量点的值 | (4) 选用何种指示剂 |

29. What is the pH at 25 °C of a solution which is $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with respect to formic acid and $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ with respect to sodium formate? $\text{p}K_{\text{a}}^{\text{酸}}$ for formic acid is 3.751 at 25 °C.

30. Calculate the concentration of sodium acetate needed to produce a pH of 5.0 in a solution of acetic acid ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) at 25°C . $\text{p}K_{\text{a}}^{\ominus}$ for acetic acid is 4.756 at 25°C .
31. Calculate the percent ionization in a $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solution of hydrofluoric acid, HF. ($K_{\text{a}} = 7.2 \times 10^{-4}$)
32. The concentration of H_2S in a saturated aqueous solution at room temperature is approximately $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Calculate $c(\text{H}_3\text{O}^+)$, $c(\text{HS}^-)$, and $c(\text{S}^{2-})$ in the solution.
33. Calculate the equilibrium concentration of sulfide ion in a saturated solution of hydrogen sulfide to which enough hydrochloric acid has been added to make the hydronium ion concentration of the solution $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ at equilibrium. (A saturated H_2S solution is $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in hydrogen sulfide)
34. Calculate the hydroxide ion concentration, the percent reaction, and the pH of a $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ solution of sodium acetate. (For acetic acid, $K_{\text{a}}^{\ominus} = 1.74 \times 10^{-5}$)

化学视窗

“飞秒”化学

“飞秒”(femtosecond, 10^{-15} s)和“纳米”(nanometer, 10^{-9} m)是当前最引人注目并与化学直接相关的两个数量级词语。用飞秒作为时间单位来考察化学反应,能使我们对化学反应的历程和原理有一种新的理解和认识。

现代化学家一直在研究物质体系中化学行为的规律和原理、化学过程的机理和控制,力图探索物质的微观静态结构与化学反应中动态变化关系。早在 20 世纪 30 年代科学家就预言了化学反应的模式,但以当时的技术条件要进行实证无异是梦想。随着生产力水平的提高,新的技术不断涌现,20 世纪 80 年代埃及裔美国化学家艾哈迈德·末泽维尔(Ahmed Zewail H)教授首次提出了“飞秒”化学的概念和技术。

美国化学家末泽维尔创立的“飞秒化学”是化学动力学研究的重大突破。所谓“飞秒”即毫微微秒(是一秒的千万亿分之一),即用高速照相机拍摄化学反应过程中的分子和原子运动规律,记录其在反应状态下的图像,以研究化学反应的历程。末泽维尔教授做了一系列试验,用可能是世界上速度最快的激光闪光灯照相机拍摄到一百万亿分之一秒瞬间处于化学反应中的原子的化学键断裂和新形成的过程。这种照相机用激光以几十万亿分之一秒的速度闪光,可以拍摄到反应中一次原子振荡的图像。过去人们是看不见原子和分子的化学反应过程的,现在则可以通过末泽维尔教授在 20 世纪 80 年代末开创的飞秒化学技术研究单个原子的运动过程。

末泽维尔的实验使用了超短激光技术,即飞秒光学技术。犹如电视节目通过慢动作来观看足球赛精彩镜头那样,他的研究成果可以让人们通过“慢动作”观察处于化学反应过程中的原子与分子的转变状态,从根本上改变了我们对化学反应过程的认识。末泽维尔通过“对基础化学反应的先驱性研究”,使人类得以研究和预测重要的化学反应,能够“看到”化学反应的基本过程和物质变化的行为方式,从而把握物质运动的内在规律性。为此,1999 年诺贝尔化学奖授予艾哈迈德·末泽维尔,以表彰他应用超短激光闪光成照技术观看到分子中的原子在化学反应中如何运动,从而有助于人们理解和预测重要的化学反应,为整个化学及其相关科学带来了一场革命。

在飞秒化学领域,艾哈迈德·末泽维尔等正计划把这一方法和技术推广到蛋白质等复杂分子,以了解这类中间体如何控制复杂结构和作用机制。Jacquelin K. Barton 发现 DNA 双螺旋的电子传输很像一维有机导体。为了弄清 DNA 是

否可用作导线,以及 DNA 的结构如何影响此过程,必须测定在真实时间内电传输的速率与力学。这一研究可望提供有关 DNA 损伤及修复的诀窍,这对弄清细胞突变与癌变至关重要。为此必须测一个电子在一定时间内的位移。Barton 精巧地制成了一系列 DNA,其中安放了特定的受体及授体,二者间的距离为 $3 \sim 17$,然后在真实的飞秒时间尺度研究此复杂体系。发现其速度比想像的线形导体慢,并认为这可能是电子在传输过程中,DNA 构型发生改变,并引起相应电子受体的定向改变所致。艾哈迈德·末泽维尔等正对体系的分子力学及长程效应作更深入的研讨。

另外,艾哈迈德·末泽维尔正同 Fred Amson C 合作探索血红蛋白及肌红蛋白中氧的结合与释放,Amson 已证明卟啉的金属中心起到关键作用,但不了解此过程中涉及的时间尺度的细节。同艾哈迈德·末泽维尔的协作中,他们正探究各种卟啉环境中氧的结合,电子在 O_2 与金属间的运动。在 2000 年首次公布的成果中,报道了钴卟啉复合物上结合的 O_2 在室温可同 $Co()$ 按六配位结合与释放,其过渡态可持续 2 皮秒。他们正探索如何分析此过程的基元步骤。

飞秒技术从本质上改变了化学的面貌及它的技术和方法,诺贝尔委员会认为:飞秒使我们对化学的印象出现了划时代的转变。它使化学中的一些晦涩辞汇,如活化,过渡态等得以呈现清晰的图景。运用此最快的“摄像机”,我们可以识别特定原子的实际运动,从而跨入新的探索途径。飞秒技术的出现是人们客观、忠实地探索原子、分子微观世界的划时代成就。使我们对化学反应的认识产生了深刻的改变。同时,对整个科学系统也产生了巨大的影响,提出了许多具有挑战意义的问题,有待人们去深入探索。

第五章 沉淀溶解平衡及在分析化学中的应用

(*Precipitation_Dissolution Equilibrium and it ' s Application in the Analysis Chemistry*)

学习要求：

1. 掌握溶度积的概念、溶度积与溶解度的换算。
2. 了解影响沉淀溶解平衡的因素,利用溶度积原理判断沉淀的生成及溶解。
3. 掌握沉淀溶解平衡的有关计算。
4. 掌握沉淀滴定法的原理及主要应用。
5. 了解重量分析法的基本原理和主要步骤。
6. 掌握重量分析法结果计算的方法。

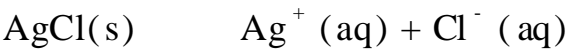
在第四章中,讨论的是弱电解质在溶液中的电离平衡,这是一种单相体系的电离平衡。本章将讨论在难溶电解质饱和溶液中存在的固体和水合离子之间的沉淀溶解平衡,这是一种多相离子平衡(polyphase ionic equilibrium)。沉淀的生成和溶解是在科研和生产实践中经常使用的一种手段。以沉淀溶解平衡为基础,形成了沉淀滴定法和重量分析法。

5.1 沉淀溶解平衡

5.1.1 溶度积常数

各种电解质在水中有不同的溶解度,通常将在 100 g 水中溶解量小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。难溶电解质在水中会发生一定程度的溶解,当成为饱和溶液时,未溶解的电解质固体与溶液中的离子建立起动态平衡,这种状态称之为难溶电解质的沉淀溶解平衡。例如,将难溶电解质 AgCl 固体放入水中,在极性水分子作用下,固体表面的 Ag^+ 和 Cl^- 不断进入溶液,成为水合离子,这就是 AgCl 溶解(dissolution)的过程。同时,在溶液中的水合 Ag^+ , Cl^- 不断地作无规则运动,部分的 Ag^+ 和 Cl^- 又撞击到 AgCl 的表面,受到固体表面的吸引,重新回到固体表面上来,这就是 AgCl 的沉淀(precipitation)过程。

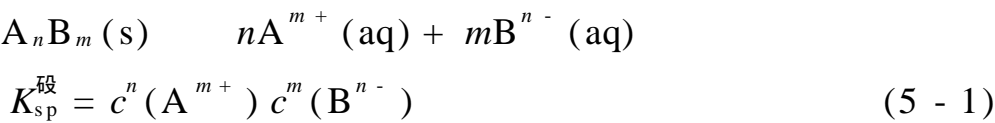
当溶解和沉淀的速率相等时,就建立了 AgCl 固体和溶液中的 Ag^+ 和 Cl^- 之间的动态平衡,此时溶液为 AgCl 饱和溶液(saturated solution)。这是一种多相平衡,它可表示为



该反应的标准平衡常数为

$$K^{\text{硃}} = c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-)$$

对于一般的难溶电解质的溶解沉淀平衡可表示为



式(5 - 1)表明,在一定温度时,难溶电解质的饱和溶液中,各离子浓度幂次方的乘积为常数,该常数称为溶度积常数,简称溶度积(solubility product),用符号 $K_{\text{sp}}^{\text{硃}}$ 表示。 $K_{\text{sp}}^{\text{硃}}$ 的大小反映了难溶电解质的溶解程度,其值与温度有关,与浓度无关。一些常见难溶强电解质的 $K_{\text{sp}}^{\text{硃}}$ 见附录 。

严格地说,溶度积应为溶解平衡时离子活度的幂的乘积。但因溶液中难溶电解质的离子浓度很低,故离子浓度与离子活度相差很小,在不要求特别精确计算时,可用离子浓度代替活度而不会引起很大的误差。否则,应用离子活度进行计算。

5.1.2 溶度积与溶解度的相互换算

溶度积 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 和溶解度 S 都可以用来表示物质的溶解能力。它们之间可以互相换算,可以从溶解度求溶度积,也可以从溶度积求溶解度。溶度积表达式中,离子的浓度用物质的量浓度,而溶解度常用各种不同的量来表示,所以由溶解度求算溶度积时,先要把溶解度换算成物质的量浓度。

例 5 - 1 氯化银在 25 °C 时溶解度为 $0.000192 \text{ g} \cdot (100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$,求它的溶度积常数。

解: 因为 AgCl 饱和溶液极稀,可以认为 1 g H₂O 的体积和质量与 1 mL AgCl 溶液的体积和质量相同,所以在 1 L AgCl 饱和溶液中含有 AgCl 0.00192 g, AgCl 的摩尔质量为 $143.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,将溶解度用物质的量浓度表示为

$$S = \frac{0.00192 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{143.4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

溶解的 AgCl 完全电离,故

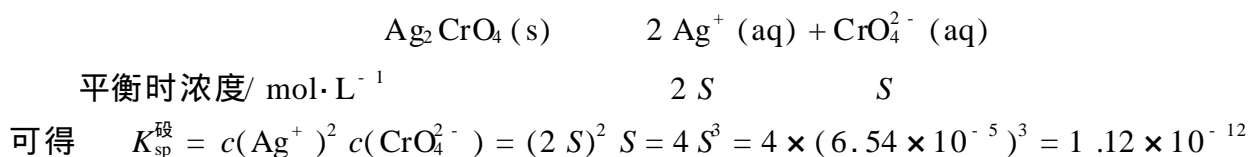
$$\begin{aligned} c(\text{Ag}^+) &= c(\text{Cl}^-) = 1.34 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ K_{sp}^{\text{硃}} &= c(\text{Ag}^+) c(\text{Cl}^-) = (1.34 \times 10^{-5})^2 = 1.80 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

例 5 - 2 在 25 °C 时, Ag_2CrO_4 的溶解度是 $0.0217 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,试计算 Ag_2CrO_4 的 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 。

解:

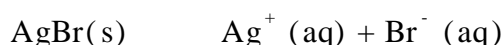
$$S = \frac{m(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{M(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)} = \frac{0.0217 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}}{331.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由 Ag_2CrO_4 的溶解平衡



例 5 - 3 在 25 °C 时 AgBr 的 $K_{sp}^{\text{硃}} = 5.0 \times 10^{-13}$,试计算 AgBr 的溶解度(以物质的量浓度表示)。

解: 溴化银的溶解平衡为



设 AgBr 的溶解度为 S ,则 $c(\text{Ag}^+) = c(\text{Br}^-) = S$,得

$$K_{sp}^{\text{硃}} = c(\text{Ag}^+) c(\text{Br}^-) = SS = 5.0 \times 10^{-13}$$

所以 $S = \sqrt{5.0 \times 10^{-13}} = 7.1 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

即 AgBr 的溶解度为 $7.1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

应该指出溶解度与溶度积进行相互换算是有条件的。第一,难溶电解质的离子在溶液中应不发生水解、聚合、配位等反应;第二,难溶电解质要一步完全电离。只有符合这两个条件的难溶电解质, S 与 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 之间才存在以上简单的数学关系。

5.2 溶度积原理的应用

5.2.1 溶度积原理

难溶电解质溶液中,其离子浓度幂的乘积称为离子积,用 Q_i 表示。对于 A_nB_m 型难溶电解质,则

$$Q_i = c^n(A^{m+}) c^m(B^{n-}) \quad (5-2)$$

Q_i 和 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 的表达式相同,但其意义是有区别的。 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 表示难溶电解质沉淀溶解平衡时饱和溶液中离子浓度的乘积,对某一难溶电解质来说,在一定温度下 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 为一常数。而 Q_i 则表示任何情况下离子浓度的乘积,其值不定。 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 只是 Q_i 的一种特殊情况。

对于某一给定的溶液,溶度积 $K_{sp}^{\text{硃}}$ 与离子积之间的关系可能有以下三种情况:

$Q_i > K_{sp}^{\text{硃}}$ 时,溶液为过饱和溶液。平衡向生成沉淀的方向移动,生成沉淀,直到达成新的平衡为止。所以 $Q_i > K_{sp}^{\text{硃}}$ 是沉淀生成的条件。

$Q_i = K_{sp}^{\text{硃}}$ 时,溶液为饱和溶液。处于平衡状态,不生成沉淀。若有沉淀存在,其量不变。

$Q_i < K_{sp}^{\text{硃}}$ 时,溶液为未饱和溶液。若溶液中有难溶电解质固体存在,就会继续溶解,直至饱和为止。所以 $Q_i < K_{sp}^{\text{硃}}$ 是沉淀溶解的条件。

以上规则称为溶度积原理(solubility product principle)。在实践中常用来判断化学反应中是否有沉淀产生或溶解。

例 5-4 将等体积的 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 和 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 混合,有无 Ag_2CrO_4 沉淀产生? 已知 $K_{sp}^{\text{硃}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$ 。

解: 等体积混合后,浓度为原来的一半。

$$c(\text{Ag}^+) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \quad c(\text{CrO}_4^{2-}) = 2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$Q_i = c^2(\text{Ag}^+) c(\text{CrO}_4^{2-})$$

$$= (2 \times 10^{-3})^2 \times 2 \times 10^{-3} = 8 \times 10^{-9} > K_{sp}^{\text{硃}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4), \text{ 所以有沉淀析出。}$$

要在溶液中除去某种离子,往往采取使其产生沉淀的方法。因此,必须加入一种有足够浓度的沉淀剂,使难溶电解质的离子积大于溶度积,产生沉淀,然后过滤分离。为了沉淀完全,沉淀剂的用量往往比计算值要大一些,一般加过量

$$\begin{aligned} 0.010 + x &= 0.010 \\ 0.010 x &= 1.07 \times 10^{-10} \\ x &= 1.07 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

计算结果与 BaSO₄ 在纯水中的溶解度相比较,溶解度为原来的 $1.07 \times 10^{-8} / (1.00 \times 10^{-5})$,即约为 0.0010 倍。

实验表明,在一定温度下,AgCl 等难溶电解质在 KNO₃ 溶液中的溶解度比在纯水中大,并且 KNO₃ 浓度越大难溶电解质的溶解度也越大。例如在 0.01 mol·L⁻¹ KNO₃ 的溶液中,AgBrO₃ 的溶解度要比纯水中大 15%,这种因加入强电解质使难溶电解质的溶解度增大的效应,称为盐效应。

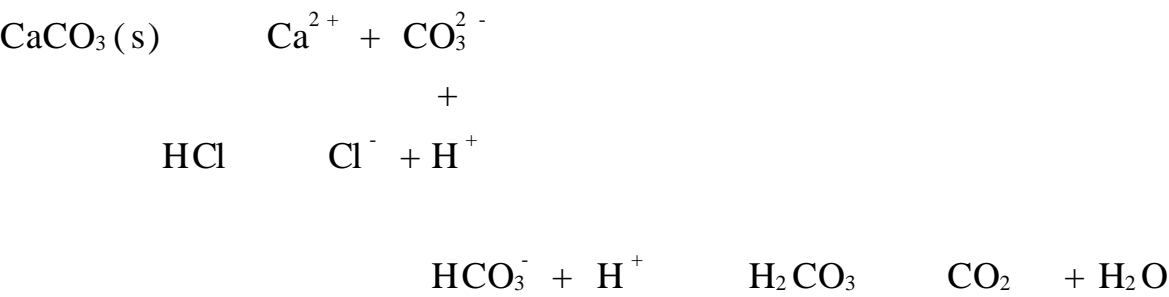
不但加入不同离子的电解质能使沉淀的溶解度增大,就是加入具有同离子的电解质,在产生同离子效应的同时,也能产生盐效应。但因盐效应大都要比同离子效应的影响小得多,所以一般可不考虑盐效应。

5.2.3 沉淀的溶解

向难溶电解质的饱和溶液中加入某种物质改变溶液的酸度,通过氧化还原或生成配合物的方法都可以使有关离子浓度减小,降低难溶强电解质阴离子或阳离子的浓度,使难溶电解质的离子积小于溶度积,则难溶电解质的沉淀就会溶解,直到建立新的平衡状态。通常用来使沉淀溶解的方法有下列几种。

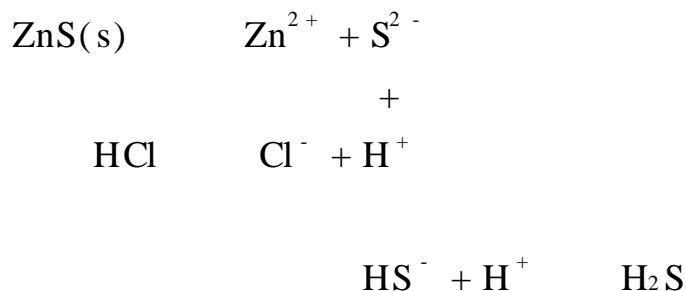
1. 生成弱电解质使沉淀溶解

难溶的弱酸盐、氢氧化物等都能溶于酸而生成弱电解质。例如,在含有固体 CaCO₃ 的饱和溶液中加入盐酸后,体系中存在下列平衡的移动:



由于 H⁺ 与 CO₃²⁻ 结合生成弱酸 H₂CO₃,后者又分解为 CO₂ 和 H₂O,使 CaCO₃ 饱和溶液中的 CO₃²⁻ 浓度大大减小,使 $c(\text{Ca}^{2+}) c(\text{CO}_3^{2-}) < K_{\text{sp}}^{\text{CaCO}_3}$,因而 CaCO₃ 溶解了。这种由于加酸生成弱电解质而使沉淀溶解的方法,称为沉淀的酸溶解。

金属硫化物也是弱酸盐,在酸溶解时,H⁺ 和 S²⁻ 先生成 HS⁻,HS⁻ 又进一步和 H⁺ 结合成 H₂S 分子,结果 S²⁻ 减少,使 $Q_i < K_{\text{sp}}^{\text{MS}}$,则金属硫化物开始溶解。例如 ZnS 的酸溶解可用下列的平衡表示:



从第四章可知,在饱和 H_2S 溶液中(H_2S 的浓度为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) S^{2-} 和 H^+ 浓度的关系是:

$$\begin{aligned}
 c^2(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-}) &= K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} c(\text{H}_2\text{S}) \\
 &= 1.1 \times 10^{-7} \times 1.3 \times 10^{-13} \times 0.1 = 1.4 \times 10^{-21} \quad (5-3)
 \end{aligned}$$

根据式(5-3)可以计算出使金属硫化物溶解时 H^+ 的浓度。

例 5-6 要使 0.1 mol FeS 完全溶于 1 L 盐酸中,求所需盐酸的最低浓度。

解: 当 0.1 mol FeS 完全溶于 1 L 盐酸时, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2\text{S}) = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

$$K_{\text{sp}}^{\text{酸}}(\text{FeS}) = c(\text{Fe}^{2+}) c(\text{S}^{2-})$$

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{酸}}(\text{FeS})}{c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{1.59 \times 10^{-19}}{0.1} = 1.59 \times 10^{-18} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

根据
$$K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} = \frac{c^2(\text{H}^+) c(\text{S}^{2-})}{c(\text{H}_2\text{S})}$$

故
$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{a_1}^{\text{酸}} K_{a_2}^{\text{酸}} c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{1.4 \times 10^{-21}}{1.59 \times 10^{-18}} = 0.030 (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

生成 H_2S 时消耗掉 0.2 mol 盐酸,故所需的盐酸的最初浓度为 $0.030 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} + 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 0.23 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

难溶的金属氢氧化物,如 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等都能溶于酸,这是由于 H^+ 与 OH^- 生成 H_2O ,使得 OH^- 不断减少,金属氢氧化物不断溶解。金属氢氧化物溶于强酸的总反应式为



反应平衡常数为

$$K = \frac{c(\text{M}^{n+})}{c^n(\text{H}^+)} = \frac{c(\text{M}^{n+}) c^n(\text{OH}^-)}{c^n(\text{H}^+) c^n(\text{OH}^-)} = \frac{K_{\text{sp}}}{(K_w)^n} \quad (5-4)$$

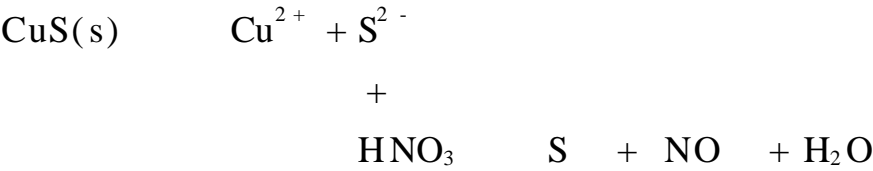
室温时, $K_w = 10^{-14}$,而一般 MOH 的 K_{sp} 大于 10^{-14} (即 K_w), $\text{M}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 大于 10^{-28} (即 K_w^2), $\text{M}(\text{OH})_3$ 的 K_{sp} 大于 10^{-42} (即 K_w^3),所以反应平衡常数都大于 1,表明金属氢氧化物一般都能溶于强酸。

2. 通过氧化还原反应使沉淀溶解

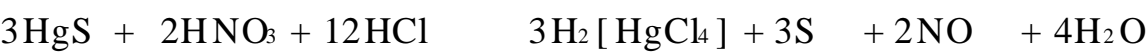
有些金属硫化物的 $K_{sp}^{\text{硫}}$ 特别小,因而不能用盐酸溶解。如 CuS 的 $K_{sp}^{\text{硫}}$ 为 1.27×10^{-36} ,如要使其溶解,则 $c(\text{H}^+)$ 需达到 $10^6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,这是根本不可能的。如果使用具有氧化性的硝酸,则发生下列氧化还原反应:



使金属硫化物饱和溶液中 S^{2-} 浓度大大降低,离子积小于溶度积,从而金属硫化物溶解。例如 CuS 溶于硝酸的反应如下:

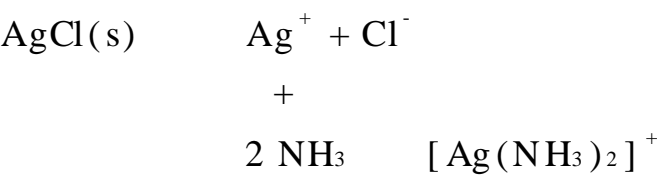


HgS 的溶度积更小,为 6.44×10^{-53} ,则需用王水来溶解,即利用浓硝酸的氧化作用使 S^{2-} 降低,同时利用浓盐酸 Cl^- 的配位作用使 Hg^{2+} 的浓度也降低。反应如下:



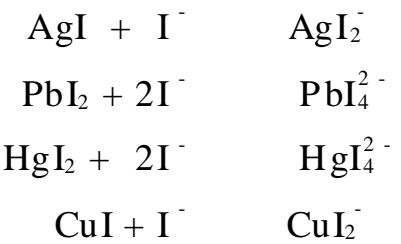
3. 生成配合物使沉淀溶解

许多难溶的卤化物不溶于酸,但能生成配离子而溶解,这种以生成配离子而使沉淀溶解的过程叫沉淀的配位溶解。例如 AgCl 不溶于酸,但可溶于 NH_3 溶液,其反应如下:



由于 NH_3 和 Ag^+ 结合而生成稳定的配离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,降低了 Ag^+ 的浓度,使 $Q_i < K_{sp}^{\text{硫}}$,则固体 AgCl 开始溶解。

难溶卤化物还可以与过量的卤素离子形成配离子而溶解,例如:



两性氢氧化物在强碱性溶液中也能生成羟合配离子而溶解,如 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 OH^- 反应,生成配离子 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 。

沉淀与配合物相互转化的定量关系将在第八章中讨论。

5.2.4 分步沉淀和沉淀的转化

1. 分步沉淀

在实际工作中,溶液中往往同时存在着几种离子。当加入某种沉淀剂时,沉淀是按照一定的先后次序进行,这种先后沉淀的现象,称为分步沉淀(fractional precipitation)。

例如在浓度均为 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 I^- 和 Cl^- 溶液中,逐滴加入 AgNO_3 试剂,开始只生成黄色的 AgI 沉淀,加入到一定量的 AgNO_3 时,才出现白色的 AgCl 沉淀。

在上述溶液中,开始生成 AgI 和 AgCl 沉淀时所需要的 Ag^+ 浓度分别是:

$$\text{AgI: } c(\text{Ag}^+) > \frac{K_{\text{sp}}^{\text{AgI}}}{c(\text{I}^-)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{0.010} = 8.3 \times 10^{-15} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{AgCl: } c(\text{Ag}^+) > \frac{K_{\text{sp}}^{\text{AgCl}}}{c(\text{Cl}^-)} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.8 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

计算结果表明,沉淀 I^- 所需 Ag^+ 浓度比沉淀 Cl^- 所需 Ag^+ 浓度小得多,所以 AgI 先沉淀。不断滴入 AgNO_3 溶液,当 Ag^+ 浓度刚超过 $1.8 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 AgCl 开始沉淀,此时溶液中存在的 I^- 浓度为

$$c(\text{I}^-) = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{AgI}}}{c(\text{Ag}^+)} = \frac{8.3 \times 10^{-17}}{1.8 \times 10^{-8}} = 4.6 \times 10^{-9} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

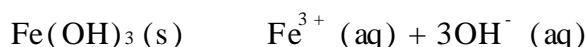
可以认为,当 AgCl 开始沉淀时, I^- 已经沉淀完全。如果能适当地控制反应条件,就可使 Cl^- 和 I^- 分离。

总之,当溶液中同时存在几种离子时,离子积首先达到溶度积的难溶电解质先生成沉淀,离子积后达到溶度积的则后生成沉淀。对于同一类型的难溶电解质,溶度积差别越大,利用分步沉淀就可以分离得越完全。

除碱金属和部分碱土金属外,许多金属氢氧化物的溶解度都比较小。在科研和生产实践中,常根据金属氢氧化物溶解度的差别,控制溶液的 pH,使某些金属氢氧化物沉淀出来,另一些金属离子仍保留在溶液中,从而达到分离的目的。

例 5-7 在 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Co}^{2+}$ 溶液中,含有少量 Fe^{3+} 杂质。问应如何控制 pH,才能达到除去 Fe^{3+} 杂质的目的? $K_{\text{sp}}^{\text{Co(OH)}_2} = 1.09 \times 10^{-15}$, $K_{\text{sp}}^{\text{Fe(OH)}_3} = 4 \times 10^{-38}$ 。

解: (1) 使 Fe^{3+} 定量沉淀完全时的 pH:

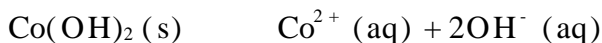


$$K_{\text{sp}}^{\text{Fe(OH)}_3} = c(\text{Fe}^{3+}) c^3(\text{OH}^-)$$

$$c(\text{OH}^-) = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}^{\text{Fe(OH)}_3}}{c(\text{Fe}^{3+})}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{10^{-6}}} = 3.4 \times 10^{-11} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 14 - [- \lg(3.4 \times 10^{-11})] = 3.53$$

(2) 使 Co^{2+} 不生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀的 pH:



$$K_{\text{sp}}^{\text{Co}} (\text{Co}(\text{OH})_2) = c(\text{Co}^{2+}) c^2(\text{OH}^-)$$

不生成 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀的条件是

$$c(\text{Co}^{2+}) c^2(\text{OH}^-) < K_{\text{sp}}^{\text{Co}} (\text{Co}(\text{OH})_2)$$

$$\text{即 } c(\text{OH}^-) < \frac{K_{\text{sp}}^{\text{Co}} (\text{Co}(\text{OH})_2)}{c(\text{Co}^{2+})} = \frac{1.09 \times 10^{-15}}{1.0} = 3.3 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} < 14 - [- \lg(3.3 \times 10^{-8})] = 6.51$$

可见 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 开始沉淀时的 pH 为 6.51, 而 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 定量沉淀完全时 (Fe^{3+} 浓度小于 $10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的 pH 为 3.53。所以控制溶液的 pH 在 3.53 ~ 6.51 之间可除去 Fe^{3+} 而不会引起 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 沉淀, 这样就可以达到分离 Fe^{3+} 和 Co^{2+} 的目的。

例 5 - 8 某溶液中 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的浓度都为 $0.10 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。向溶液中通入 H_2S 气体, 使溶液中的 H_2S 始终处于饱和状态, 溶液 pH 应控制在什么范围可以使这两种离子完全分离?

解: 根据 $K_{\text{sp}}^{\text{Zn}} (\text{ZnS}) = 1.6 \times 10^{-24}$, $K_{\text{sp}}^{\text{Mn}} (\text{MnS}) = 2.5 \times 10^{-13}$ 可知, ZnS 比较容易生成沉淀。

先计算 Zn^{2+} 沉淀完全时, 即 $c(\text{Zn}^{2+}) < 1.0 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的 $c(\text{S}^{2-})$ 和 $c(\text{H}^+)$ 。

根据式 (5 - 3), 可知

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{Zn}} (\text{ZnS})}{c(\text{Zn}^{2+})} = \frac{1.6 \times 10^{-24}}{1.0 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-18} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{K_{\text{a}1}^{\text{H}_2\text{S}} K_{\text{a}2}^{\text{H}_2\text{S}} c(\text{H}_2\text{S})}{c(\text{S}^{2-})} = \frac{1.4 \times 10^{-21}}{1.6 \times 10^{-18}} = 3.0 \times 10^{-2} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 1.70$$

然后计算 Mn^{2+} 开始沉淀时的 pH

$$c(\text{S}^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{Mn}} (\text{MnS})}{c(\text{Mn}^{2+})} = \frac{2.5 \times 10^{-13}}{0.10} = 2.5 \times 10^{-12} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$c(\text{H}^+) = \frac{1.4 \times 10^{-21}}{2.5 \times 10^{-12}} = 2.4 \times 10^{-5} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = 4.62$$

因此只要将 pH 控制在 1.70 ~ 4.62 之间, 就能使 ZnS 沉淀完全, 而 Mn^{2+} 不产生沉淀, 从而实现 Zn^{2+} 和 Mn^{2+} 的分离。

2. 沉淀的转化

由一种沉淀转化为另一种沉淀的过程叫沉淀的转化 (inversion of precipitate)。有些沉淀既不溶于水也不溶于酸, 也不能用配位溶解和氧化还原的方法

将它溶解。这时,可以先将难溶强酸盐转化为难溶弱酸盐,然后再用酸溶解。例如,锅炉中的锅垢不溶于酸,常用 Na_2CO_3 处理,使锅垢中的 CaSO_4 转化为疏松的可溶于酸的 CaCO_3 沉淀,这样就可以把锅垢清除掉了。

例 5-9 1 L $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na_2CO_3 可使多少克 CaSO_4 转化成 CaCO_3 ?

解: 设平衡时 $c(\text{SO}_4^{2-}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 沉淀的转化反应为

平衡时浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $0,1 - x$ χ

反应的平衡常数为

$$K^{\text{硃}} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-}) c(\text{Ca}^{2+})}{c(\text{CO}_3^{2-}) c(\text{Ca}^{2+})} = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{硃}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\text{硃}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{9.1 \times 10^{-6}}{2.8 \times 10^{-9}} = 3.3 \times 10^3$$

$$K^{\text{硃}} = \frac{c(\text{SO}_4^{2-})}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{x}{0.1 - x} = 3.3 \times 10^3$$

解得 $x = 0.10$, 即

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

故转化的 CaSO_4 的质量为

$$136.14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ L} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 13.6 \text{ g}$$

5.3 重量分析法

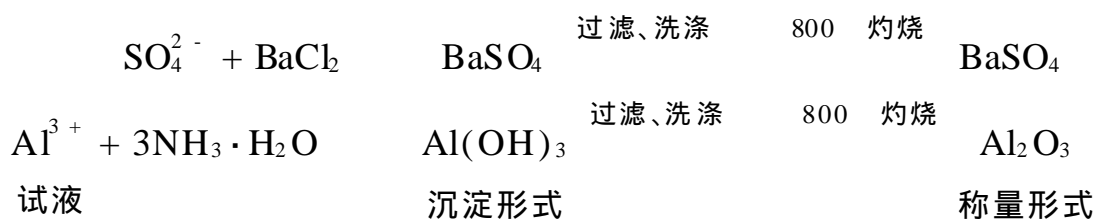
5.3.1 重量分析法概述

重量分析(gravimetric analysis)是根据生成物的质量变化来确定被测组分含量的方法。测定时一般先使被测组分从试样中分离出来,转化为一定的称量形式,然后用称量的方法测定该组分的含量。重量分析可直接通过称量而得到分析结果,不用基准物质或标准试样进行比较,其准确度较高,相对误差一般为 $0.1\% \sim 0.2\%$ 。缺点是耗时多、周期长,目前已逐渐为其他方法所代替。在校对其他分析方法的准确度时,常用重量法的测定结果作为标准。根据被测组分与其他组分分离方法的不同,重量分析法分为沉淀法、气化法和电解法。本节主要介绍沉淀法。

5.3.2 重量分析法对沉淀的要求

重量分析法的一般分析步骤为:称样;试样溶解,配成稀溶液;加入适当的沉淀剂,使被测组分沉淀析出(所得沉淀称为沉淀形式);沉淀过滤、洗涤;在适当温度下烘干或灼烧之后,转化成称量形式,然后称量;根据称量形式的化学式和质

量计算被测组分的含量。沉淀形式与称量形式可能相同,也可能不同。以 SO_4^{2-} 和 Al^{3+} 的测定为例,其分析步骤如下:



在前一测定中沉淀形式与称量形式相同,而后一测定中则不相同。

为了保证测定有足够的准确度和便于操作,重量分析中对沉淀形式的要求是:

- 沉淀的溶解度要小,这样才能使被测组分沉淀完全,不致因沉淀溶解的损失而影响测定的准确度;
- 沉淀形式要便于过滤和洗涤;
- 沉淀力求纯净,尽量避免混杂沉淀剂或其他杂质;
- 沉淀应容易全部转化为称量形式。

重量分析中对称量形式的要求是:

- 称量形式必须有确定的化学组成,否则无法计算出结果;
- 称量形式必须稳定,不受空气中水分、二氧化碳和氧气等的影响;
- 称量形式的相对分子质量要大,这样由少量的被测元素可以得到较大量的称量物质,减小称量误差,可提高测定的准确度。

在重量分析法中,当沉淀的溶解损失小于 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,通常被认为此沉淀达到了实际完全。沉淀剂最好是易挥发的物质,这样干燥灼烧时,便可将它从沉淀中除去,否则在沉淀中混杂的沉淀剂若未洗涤除去,将使分析结果产生误差。沉淀剂应具有较高的选择性,即沉淀剂最好只能与被测成分生成沉淀,而与存在于试样中的其他成分不起作用,这样就可在有其他杂质离子存在下直接进行沉淀。总的说来,无机沉淀剂的选择性较差,产生的沉淀溶解度较大,吸附杂质较多。而选用有机沉淀剂不但沉淀的溶解度一般很小,称量形式的相对分子质量大,过量的沉淀剂较易除去,并且具有特效性,因此有机沉淀剂在分析化学中获得广泛的应用。

从溶度积原理可知,沉淀剂的用量影响着沉淀的完全程度。为使沉淀完全,根据同离子效应,必须加入过量的沉淀剂以降低沉淀的溶解度。但是若沉淀剂过多,反而由于盐效应、酸效应或生成配合物等而使溶解度增大。因此,必须避免使用太过量的沉淀剂。一般挥发性沉淀剂以过量 50% ~ 100% 为宜,对非挥发性的沉淀剂一般则以过量 20% ~ 30% 为宜。

5.3.3 沉淀的形成和沉淀的纯度

1. 沉淀的分类

根据沉淀的物理性质,沉淀可粗略地分为两类。一类是晶形沉淀(crystalline precipitates),如 BaSO_4 等;一类是无定形沉淀(amorphous precipitates),如 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 等;而介于两者之间的是凝乳状沉淀(gelating precipitates)如 AgCl 。它们之间的主要差别是颗粒大小不同,晶形沉淀的颗粒直径约为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$,无定形沉淀的颗粒直径仅为 $0.02 \mu\text{m}$,凝乳状沉淀的颗粒大小介于两者之间。生成的沉淀属于哪种类型,首先决定于沉淀的性质,但与沉淀的形成条件及沉淀后的处理也有密切的关系。一般总希望能得到颗粒比较大的晶形沉淀,便于过滤和洗涤,沉淀的纯度也比较高。

2. 沉淀的形成

沉淀的形成是一个复杂的过程,当溶液呈过饱和状态时,构晶离子由于静电作用而缔合起来。当离子聚集达到一定大小时,便形成晶核(nuclei),晶核中粒子数目的多少与物质性质有关。这种过饱和的溶质从均匀液相中自发地产生晶核的过程叫做均相成核(homogeneous nucleation)。试剂、溶剂及烧杯内壁常存在一些肉眼看不见的固体微粒,如果溶液中混有这些微粒,它们也可以起晶核的作用,诱导沉淀的形成,这个过程称为异相成核(heterogeneous nucleation)。

溶液中有了晶核以后,过饱和的溶质就可以在晶核上沉积出来,晶核逐渐成长为沉淀微粒。沉淀颗粒的大小是由晶核形成速度和晶核成长速度的相对大小所决定的。如果晶核形成速度小于晶核成长速度,则获得较大的沉淀颗粒,且能定向地排列成为晶形沉淀;如果晶核生成极快,势必形成大量微晶,使过剩溶质消耗殆尽而难于长大,只能聚集起来得到细小的无定形沉淀。如果溶液的过饱和程度较低,晶核形成的速度小,最初形成的晶核数目就较少。形成晶核较少则过饱和程度下降不会太多,这就使得晶核长大的速度超过继续形成晶核的速度,所以几乎所有过剩溶质都用于晶核的长大,从而可望得粗晶形沉淀。对于相同浓度的溶液,如果生成的沉淀溶解度较大,则相对过饱和度较小,从而易生成晶形沉淀。反之,则易生成无定形沉淀。

3. 沉淀的纯度

在重量分析中要求得到的沉淀是纯净的,但当沉淀从被测溶液中析出时,不可避免或多或少地夹带溶液中的其他组分。为此必须了解沉淀过程中杂质混入的原因,从而找出减少杂质混入的方法。杂质主要由共沉淀、后沉淀等形式混入。

在一定操作条件下,某些物质本身并不能单独析出沉淀,当溶液中一种物质形成沉淀时,它便随同生成的沉淀一起析出,这种现象叫做共沉淀(coprecipita-

tion)。例如,将 H_2SO_4 加入 FeCl_3 溶液,不会有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 沉淀出现,因为硫酸铁是易溶的。但是将 H_2SO_4 加入到 BaCl_2 和 FeCl_3 的混合液中时,却发现 BaSO_4 沉淀中或多或少地混杂有 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$,这就是说可溶盐 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 被 BaSO_4 沉淀带下来, Fe^{3+} 与 Ba^{2+} 发生了共沉淀。发生共沉淀现象的原因大致有下面几种。

表面吸附引起的共沉淀 在沉淀的晶格中,构晶离子是按照同电荷相斥、异电荷相吸的原则排列的。例如在 BaSO_4 晶体中,每个 Ba^{2+} 周围被六个带相反电荷的 SO_4^{2-} 所包围,整个晶体内部处于静电平衡状态。但处在沉淀表面或边角上的 Ba^{2+} 或 SO_4^{2-} 至少有一个面未与带相反电荷的 SO_4^{2-} 或 Ba^{2+} 接触,因此受到的引力不均衡,表面上的离子就有吸附溶液中带相反电荷离子的能力。首先被沉淀表面吸附的离子是溶液中过量的构晶离子,组成吸附层。例如,用过量的 BaCl_2 溶液加到含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的 Na_2SO_4 溶液中时,得到 BaSO_4 沉淀。溶液中含有 Ba^{2+} , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , 在这些离子中,因为 Ba^{2+} 是组成沉淀晶格的离子,将优先被吸附,于是沉淀表面形成了由 Ba^{2+} 组成的离子吸附层,并带正电荷。为了保持电的中性,吸附层外面还需要吸引异电荷离子作为反离子。而上例中反离子有 NO_3^- 和 Cl^- ,因 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 比 BaCl_2 溶解度小,所以优先吸附 NO_3^- , BaSO_4 沉淀表面吸附了杂质 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 。根据同样道理,当将过量的 H_2SO_4 加入到含有 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 的 BaCl_2 溶液时,可以推测, BaSO_4 沉淀表面将吸附 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。沉淀对杂质离子的吸附是有选择性的,作为反离子,如果各种离子的浓度相同,则优先吸附那些与构晶离子形成溶解度最小或解离度最小的化合物的离子。离子的价数越高,浓度越大,越易被吸附。表面吸附是胶状沉淀沾污的主要原因,由于发生在沉淀的表面,所以洗涤沉淀是减少吸附杂质的有效方法。吸附作用是放热过程,溶液的温度升高,也可以减少杂质的吸附。

包藏引起的共沉淀 在沉淀过程中,如果沉淀生长太快,表面吸附的杂质还来不及离开沉淀表面就被随后生成的沉淀所覆盖,使杂质或母液被包藏在沉淀内部。这种因为吸附而留在沉淀内部的共沉淀现象称作包藏(occlusion)。包藏是造成晶形沉淀沾污的主要原因,包藏在晶体内部的杂质不能用洗涤方法除去,应通过沉淀的陈化的方法予以减少。

生成混晶引起的共沉淀 每种晶形沉淀都具有一定的晶体结构,如果溶液中杂质离子与沉淀的构晶离子半径相近、晶体结构相似时,则它们能形成混晶体。例如用 SO_4^{2-} 沉淀 Ba^{2+} 时溶液中有 Pb^{2+} ,由于它们离子半径相近,晶体结构也相似,故 Pb^{2+} 将进入 BaSO_4 的晶格而成为混晶(mixed crystal)析出,使 BaSO_4 沉淀带有 Pb^{2+} 杂质。除 BaSO_4 和 PbSO_4 外,形成混晶的还有 AgCl 和 AgBr , $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。只要溶液中有形成混晶的杂质离子存在,则在沉淀过程中必然混入这种杂质而造成混晶共沉淀。减少或

消除混晶生成的最好方法是将杂质事先分离除去。

后沉淀(postprecipitation)现象是指一种本来难于析出沉淀的物质,或是形成过饱和溶液而不单独沉淀的物质,在另一种组分沉淀之后,它随后也沉淀下来。例如,在 Mg^{2+} 存在下沉淀 CaC_2O_4 时, Mg^{2+} 由于形成草酸盐过饱和溶液而不沉淀。如果把草酸钙沉淀立即过滤,只发现有少量镁的表面吸附,若把含有镁的母液与草酸钙沉淀长时间共热,则草酸镁的后沉淀量会显著增多。类似的现象在金属硫化物的沉淀分离中也屡有发现。后沉淀引入的杂质沾污量比共沉淀要多,而且随着沉淀放置时间的延长而增多,避免或减少后沉淀的主要办法是缩短沉淀和母液的共置时间。

4. 提高沉淀纯度的方法

为了得到纯净的沉淀,应针对上述造成沉淀不纯的原因可采取如下措施。

选择适当的分析步骤 如在分析试液中被测组分含量较少,而杂质含量较多时,则应使被测少量组分首先沉淀下来。若先分离杂质,则由于大量沉淀的析出,会使部分少量组分发生共沉淀,而引起测定结果不准确。

改变杂质离子的存在形式 如沉淀 BaSO_4 时,将 Fe^{3+} 预先还原成不易被吸附的 Fe^{2+} ,或加乙二胺四乙酸、酒石酸使之生成稳定的配合物,以减少共沉淀。

再沉淀 将沉淀过滤洗涤之后,重新溶解,再进行第二次沉淀,这种操作叫做再沉淀(reprecipitation)。由于沉淀重新溶解后,杂质浓度大大降低,再沉淀时带下的杂质就少得多。再沉淀对于除去表面吸附、包藏、后沉淀所带来的杂质特别有效。

选用合适沉淀剂 选用有机沉淀剂常能获得结构较好的沉淀,因而可减少共沉淀。

选择适当的沉淀条件 适当的控制溶液的浓度、温度、试剂的加入次序、加入速度等能影响沉淀颗粒的大小、沉淀类型。

5.3.4 沉淀条件的选择

1. 晶形沉淀的沉淀条件

对于晶形沉淀来说,主要考虑的是如何获得较大的沉淀颗粒,以便使沉淀纯净易于过滤和洗涤。

沉淀反应宜在适当的稀溶液中进行,并加入沉淀剂的稀溶液。这样在沉淀作用开始时,溶液的过饱和程度不致太大,晶核生成不致太多,又有机会长大。因而得到的沉淀颗粒较大,较纯净,吸附杂质较少。但是溶液太稀时,沉淀的溶解损失较多,尤其对溶解度较大的沉淀,要使其溶解损失不超过重量分析所允许的误差范围。

在不断搅拌下,逐滴加入沉淀剂。这样可以防止溶液局部过浓现象,以免生

成大量的晶核,同时可减少包藏。

沉淀作用应该在热溶液中进行,使沉淀的溶解度略有增大,还可以增加离子扩散的速度,有助于沉淀颗粒的成长,同时也减少杂质的吸附。但在沉淀作用完毕后,应将溶液放冷,再进行过滤,以减少沉淀的溶解损失。

沉淀作用完毕,将沉淀与溶液一起放置一段时间,这样可使沉淀晶形完整、纯净,同时还可使微小晶体溶解,粗大晶体长大,这过程叫做陈化。加热和搅拌可以加快陈化的进行,例如在室温下需要陈化数小时至数十小时,而加热搅拌,陈化的时间可缩短为 1~2 h,甚至几十分钟。

2. 无定形沉淀的沉淀条件

无定形沉淀大多溶解度很小,无法控制其过饱和度,以至生成大量微小胶粒而不能长成大粒沉淀。对于这种类型的沉淀,重要的是使其聚集紧密,便于过滤,防止形成胶体溶液;同时尽量减少杂质的吸附,使沉淀纯净些。

沉淀作用应在较浓的热溶液中进行,加入沉淀剂的速度不必太慢。在浓、热溶液中离子的水化程度较小,得到的沉淀结构较紧密、含水量少,容易聚沉。但也要考虑到此时吸附杂质多,为此,在沉淀完毕后迅速加入多量热水稀释并搅拌,使被吸附的一部分杂质转入溶液。

沉淀作用要在大量电解质存在下进行,以使带电荷的胶体粒子相互凝聚、沉降。通常用的电解质是灼烧时容易挥发的铵盐,如 NH_4Cl , NH_4NO_3 等,这还有助于减少沉淀对其他杂质的吸附。

不必陈化。沉淀作用完毕后,静置数分钟,让沉淀下沉后立即过滤。因为陈化不仅不能改善沉淀的形状,反而会失去水分而使沉淀聚集得十分紧密,杂质反而难于洗净。必要时进行再沉淀。无定形沉淀吸附杂质严重,一次沉淀很难保证纯净,若准确度要求较高时,应当进行再沉淀。

3. 均匀沉淀法

在进行沉淀反应时,尽管沉淀剂是在搅拌下缓慢加入的,但仍难免沉淀剂在溶液中局部过浓现象。为了消除这种现象,可改用均匀沉淀法。这个方法的特点是通过缓慢的化学反应过程,逐步地、均匀地在溶液中产生沉淀剂,使沉淀在整个溶液中均匀地缓慢地形成,因而生成的沉淀颗粒比较大,吸附的杂质较少,易于过滤和洗涤。

例如测定 Ca^{2+} 时,在中性或碱性溶液中加入沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,产生的 CaC_2O_4 是细晶形沉淀。如果先将溶液酸化再加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$,此时草酸根以 HC_2O_4^- 和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 形式存在,不会产生沉淀。然后加入尿素,加热近沸,尿素发生水解生成 NH_3 :



生成的 NH_3 与溶液中的 H^+ 结合, 酸度逐渐降低, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度逐渐增大, 最后均匀而又缓慢地析出 CaC_2O_4 沉淀。在沉淀过程中, 溶液的相对过饱和度始终是比较小的, 所以得到的是粗大的晶形沉淀。

5.3.5 重量分析结果的计算

重量分析法是根据沉淀的质量换算成被测组分含量的。若最后称量形式与被测成分不相同, 就要进行一定的换算。

测定试样中钡的含量时, 最后的称量形式是 BaSO_4 。此时被测成分与最后称量形式不相同, 因此必须通过称量形式与沉淀的质量换算出被测成分的质量。

例如测定钡时得到 BaSO_4 沉淀 0.5051 g, 可以利用下列比例式求得 Ba^{2+} 的质量。

$$\begin{array}{ccccccc}
 \text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} & & \text{BaSO}_4 & \xrightarrow{\text{过滤、洗涤}} & \xrightarrow{800^\circ\text{C 灼烧}} & & \text{BaSO}_4 \\
 & & 137.4 & & & & 233.4 \\
 & & x \text{ g} & & & & 0.5051 \text{ g}
 \end{array}$$

$$x = 0.5051 \text{ g} \times \frac{137.4}{233.4} = 0.2974 \text{ g}$$

以上算式中 $\frac{137.4}{233.4}$ 就是将 BaSO_4 换算成 Ba 的换算因数 (也称化学因数), 它是换算形式的相对分子质量与已知形式相对分子质量之比。在表示换算因数时, 分子或分母必须乘上适当的系数, 以使分子、分母中主要元素的原子数相等。

例如, 将 Fe_2O_3 换算成 Fe_3O_4 :

$$\text{换算因数} = \frac{2 M(\text{Fe}_3\text{O}_4)}{3 M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}$$

在重量分析中, 试样的称取量并不是任意的。为了操作方便而又确保准确度, 对重量分析中要求得到沉淀的量有一定的范围。一般而言, 晶形沉淀为 0.5 g 左右 (称量形式); 无定形沉淀为 0.1 ~ 0.3 g。据此要求, 结合被测成分含量的估计, 可以算出称取试样的大致质量。

例 5 - 10 欲测定不纯明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 中的 Al 的含量, 并以 Al_2O_3 为称量形式, 需称明矾多少克?

解: $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是胶状沉淀, 以生成 0.1 g Al_2O_3 为宜。

明矾质量为

$$m(\text{Al}(\text{OH})_3) \times \frac{2 M(\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} = 0.1 \text{ g} \times \frac{2 \times 474 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.9 \text{ g}$$

若明矾的纯度约为 90%, 则称样量应为 $0.9 \text{ g} \div 90\% = 1 \text{ g}$ 。

5.4 沉淀滴定法

沉淀滴定法(precipitation titration)是利用沉淀反应进行滴定的方法。沉淀反应很多,但能用于沉淀滴定的反应并不多,因为沉淀滴定法的反应必需满足如下几点要求:

- 反应迅速,不易形成过饱和溶液;
- 沉淀的溶解度要很小,沉淀才能完全;
- 有确定终点的简单方法;
- 沉淀的吸附现象不致于引起显著的误差。

目前在生产上应用较广的是生成难溶性银盐的反应,例如:



利用生成难溶银盐的沉淀滴定法称为银量法。银量法可以测定 Cl^- , Br^- , I^- , Ag^+ , SCN^- 等,还可以测定经过处理而能定量地产生这些离子的有机氯化物。

银量法主要用于化学工业和冶金工业,如烧碱厂中食盐水的测定,电解液中 Cl^- 的测定,农业上盐土中 Cl^- 含量的测定及环境检测中氯离子的测定。

沉淀滴定法的关键问题是正确确定终点,使滴定终点和理论终点尽可能一致,以减少滴定误差。为此着重讨论银量法中常用的几种确定终点的方法。

5.4.1 莫尔法

莫尔(Mohr)法是用铬酸钾为指示剂,在中性或弱碱性溶液中,用硝酸银标准溶液直接滴定 Cl^- (或 Br^-)。由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 的溶解度,所以在滴定过程中 AgCl 首先沉淀出来。随着 AgNO_3 不断加入,溶液中的 Cl^- 浓度越来越小, Ag^+ 的浓度则相应地增大,直至 Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 的离子积超过 Ag_2CrO_4 的溶度积时,出现砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,指示滴定终点的到达。现将莫尔法的有关问题讨论如下。

1. 指示剂的用量

指示剂铬酸钾用量若过多,则砖红色沉淀过早生成,即终点提前;用量若过少,则终点推迟,都将带来滴定误差。现在讨论合适的用量。

以硝酸银溶液滴定 Cl^- 为例,根据溶度积可知,化学计量点时

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

若要 AgCl 沉淀生成的同时也出现 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀,所需 CrO_4^{2-} 浓度则为

$$c(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{硃}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{c^2(\text{Ag}^+)} = \frac{K_{\text{sp}}^{\text{硃}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4)}{K_{\text{sp}}^{\text{硃}}(\text{AgCl})}$$

$$= \frac{1.1 \times 10^{-12}}{1.8 \times 10^{-10}} = 6.1 \times 10^{-3} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

但若按此用量,溶液黄色(CrO_4^{2-} 的颜色)较深,妨碍终点的观察。实验证明,终点时控制在 $c(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜,这样会使终点略推迟。若以 $c(\text{Ag}^+) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸银溶液滴定 $c(\text{Cl}^-) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氯化物,其滴定误差约为 $+0.05\%$,在允许误差范围内。若滴定剂和被滴溶液浓度较小,滴定误差将增大。此时必须校正指示剂的空白值。

2. 莫尔法的滴定条件

滴定应在中性或弱碱性($\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$)介质中进行。若溶液为酸性时,则 Ag_2CrO_4 将溶解:



如果溶液碱性太强,则析出 Ag_2O 沉淀:



如果溶液碱性太强,可先用稀硝酸中和至甲基红变橙,再滴加稀氢氧化钠至橙色变黄,酸性太强,则用碳酸氢钠或碳酸钙等中和。

莫尔法的选择性较差,凡能与 CrO_4^{2-} 或 Ag^+ 生成沉淀的阳阴离子均干扰滴定。如 Ba^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} 等阳离子及 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , S^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等阴离子均干扰测定。

滴定液中不应含有氨,因为易生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子,而使 AgCl 和 Ag_2CrO_4 溶解度增大,影响测定的结果。

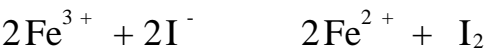
能测定 Cl^- , Br^- , 在测定过程中需剧烈摇动;但不能测定 I^- 和 SCN^- , 因为 AgI 或 AgSCN 沉淀强烈吸附 I^- 或 SCN^- , 致使终点过早出现。

不能用 Cl^- 滴定 Ag^+ , 因为 Ag_2CrO_4 转化成 AgCl 很慢。如要用莫尔法测 Ag^+ 可利用返滴定法,即先加入过量的 NaCl 溶液,待 AgCl 沉淀后,再用 AgNO_3 滴定溶液中剩余的 Cl^- 。

5.4.2 佛尔哈德法

佛尔哈德(Volhard)法是以铁铵矾 $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 作指示剂,在酸性溶液中,用硫氰酸钾或硫氰酸铵标准溶液滴定含 Ag^+ 的溶液。它包括直接滴定和返滴定两种。

1. 直接滴定法测 Ag^+



此外,在应用佛尔哈德法时还应注意:

应当在酸性介质中进行。一般用硝酸来控制酸度,使 $c(\text{H}^{+}) = 0.2 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果酸度较低, Fe^{3+} 将水解形成 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ 等深色配合物,影响终点观察。酸度再低还会析出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

强氧化剂、氮的低价氧化物、汞盐等能与 SCN^{-} 发生反应干扰测定,必须预先除去。

5.4.3 法扬司法

法扬司(Fajans)法采用吸附指示剂来确定终点。吸附指示剂(adsorption indicators)是一些有机染料,它们的阴离子在溶液中容易被带正电荷的胶状沉淀所吸附,吸附后其结构发生变化而引起颜色变化,从而指示滴定终点的到达。几种常用吸附指示剂列于表 5 - 1。

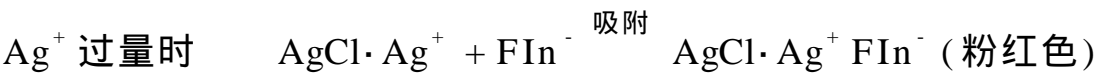
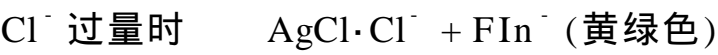
表 5 - 1 常用的吸附指示剂

指 示 剂	被测离子	滴 定 剂	滴定条件(pH)
荧光黄	$\text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}$	AgNO_3	7 ~ 10
二氯荧光黄	$\text{Cl}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}$	AgNO_3	4 ~ 10
曙红	$\text{SCN}^{-}, \text{Br}^{-}, \text{I}^{-}$	AgNO_3	2 ~ 10
溴甲酚绿	SCN^{-}	AgNO_3	4 ~ 5

例如,用 AgNO_3 标准溶液滴定 Cl^{-} 时,常用荧光黄作吸附指示剂。荧光黄是一种有机弱酸,可用 HFin 表示。它的解离式如下:



荧光黄阴离子 Fin^{-} 呈黄绿色。在化学计量点前,溶液中 Cl^{-} 过量,此时 AgCl 沉淀胶粒吸附 Cl^{-} 而带负电荷,形成 $\text{AgCl} \cdot \text{Cl}^{-}$, Fin^{-} 受排斥而不被吸附,溶液呈黄绿色。而在化学计量点时,稍微过量的 AgNO_3 使得 AgCl 沉淀胶粒吸附 Ag^{+} 而带正电荷,形成 $\text{AgCl} \cdot \text{Ag}^{+}$ 。这时溶液中的 Fin^{-} 被异电荷粒子所吸附,结构发生了变化,溶液由黄绿色变为粉红色,指示终点的到达。此过程可示意如下:



如果用 NaCl 标准溶液滴定 Ag^{+} , 则颜色的变化刚好相反。为了使终点颜色变化明显,使用吸附指示剂时要注意以下几点。

由于颜色的变化发生在沉淀的表面,为此应尽量使沉淀的比表面大一些。所以在滴定过程中,尽量使沉淀保持胶体状态,因此要加入一些糊精或淀粉溶液

保护胶体,以阻止卤化银凝聚。同样道理,溶液中不能有大量电解质存在。

溶液的酸度要适当。常用的吸附指示剂大多是有机弱酸,其 $K_a^{\text{酸}}$ 值各不相同。例如荧光黄 ($p K_a^{\text{酸}} = 7$),只能在中性或弱碱性 ($pH = 7 \sim 10$) 溶液中使用。若 pH 较低,则主要以 HFl_{In} 形式存在,不被沉淀吸附,无法指示终点。

溶液的浓度不能太小,否则沉淀很少,观察终点比较困难。如用荧光黄作指示剂测氯化物时, $c(\text{Cl}^-)$ 不能低于 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

滴定不能在阳光直接照射下进行。卤化银沉淀对光敏感,易分解出金属银使沉淀变为灰黑色,影响终点观察。

指示剂的吸附能力要适当,不要过大或过小,否则终点会提前或推迟。卤化银对卤化物和几种吸附指示剂的吸附的次序为 $\text{I}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{曙红} > \text{Cl}^- > \text{荧光黄}$ 。因此,滴定 Cl^- 不能选曙红,而应选荧光黄。

思 考 题

1. 比较电离平衡和沉淀溶解平衡的异同。
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。二者有何异同?
3. 试判断 CaC_2O_4 在下列溶液中溶解度的大小,说明推断的依据。
 - (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 溶液
 - (2) $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液
 - (3) NH_4Cl 溶液
 - (4) HCl 溶液
4. 往 ZnSO_4 溶液中通入 H_2S , ZnS 的沉淀往往很不完全,甚至不沉淀。若往 ZnSO_4 溶液中先加入适当 NaAc 后,再通入 H_2S ,则 ZnS 几乎可沉淀完全。为什么?
5. 根据溶度积原理,解释下列事实。
 - (1) CaCO_3 沉淀能溶解于 HAc 溶液中;
 - (2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀能溶解于稀 H_2SO_4 ;
 - (3) BaSO_4 难溶于稀 HCl 溶液中;
 - (4) MnS 溶于 HAc ,而 ZnS 不溶于 HAc 但能溶于稀 HCl 溶液中;
 - (5) AgCl 不溶于稀 HCl ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液,但可以适当溶于浓盐酸中。
6. 试述银量法指示剂的作用原理,并与酸碱滴定法比较。
7. 什么是换算因数?如何计算?
8. 重量分析的一般误差来源是什么?怎样减少这些误差?
9. 共沉淀和后沉淀有什么区别?对重量分析有什么不良影响?
10. 沉淀形式和称量形式有什么区别?
11. Explain how an adsorption indicator works.

习 题

1. 写出下列难溶电解质的溶度积常数表达式。

AgBr , Ag_2S , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$

2. 求 CaC_2O_4 在纯水中及在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液中的溶解度。

3. 假定 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在饱和溶液中完全电离, 计算:

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度;

(2) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中 OH^- 浓度;

(3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中 Mg^{2+} 的浓度;

(4) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液中的溶解度;

(5) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液中的溶解度。

4. 已知 AgCl 的溶解度是 $0.00018 \text{ g}\cdot(100 \text{ g H}_2\text{O})^{-1}$ (20°C), 求其溶度积。

5. 已知 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 的溶度积为 1.2×10^{-17} (25°C), 求溶解度。

6. $10 \text{ mL } 0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 和 $10 \text{ mL } 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水混合时, 是否有 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀产生?

7. 在 $20 \text{ mL } 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ 溶液中加入等体积的 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 问有无 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 生成? 为了不使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出, 至少应加入多少克 NH_4Cl 固体(设加入 NH_4Cl 固体后, 溶液的体积不变)?

8. 工业废水的排放标准规定 Cd^{2+} 降到 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下即可排放。若用加消石灰中和沉淀法除 Cd^{2+} , 按理论计算, 废水溶液中的 pH 至少应为多少?

9. 一溶液中含有 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} , 它们的浓度都是 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。如果要求 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全而 Fe^{2+} 不生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀, 问溶液的 pH 应控制为何值?

10. 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeCl}_2$ 溶液中通入 H_2S , 欲使 Fe^{2+} 不生成 FeS 沉淀, 溶液的 pH 最高为多少?

11. 海水中几种阳离子浓度如下:

离子	Na^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Al^{3+}	Fe^{2+}
浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.46	0.050	0.01	4×10^{-7}	2×10^{-7}

(1) OH^- 浓度多大时, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 开始沉淀?

(2) 在该浓度时, 会不会有其他离子沉淀?

(3) 如果加入足量的 OH^- 以沉淀 50% Mg^{2+} , 其他离子沉淀的分数将是多少?

(4) 在(3)的条件下, 从 1L 海水中能得到多少沉淀?

12. 为了防止热带鱼池中水藻的生长, 需使水中保持 $0.75 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cu^{2+} 。为避免在每次换池水时溶液浓度的改变, 可把一块适当的铜盐放在池底, 它的饱和溶液提供了适当的 Cu^{2+} 浓度。假如使用的是蒸馏水, 以下哪一种盐提供的饱和溶液最接近所要求的 Cu^{2+} 浓度?

CuSO_4 , CuS , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$

13. 现计划栽种某种长青树, 但这种长青树不适宜含过量溶解性 Fe^{3+} 的土壤, 下列哪种土壤添加剂能很好的降低土壤地下水中 Fe^{3+} 的浓度?

$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{KNO}_3(\text{s})$, $\text{FeCl}_3(\text{s})$, $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})$

14. 分别计算下列各反应的平衡常数, 并讨论反应的方向。

(1) $\text{PbS} + 2\text{HAc} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{H}_2\text{S} + 2\text{Ac}^-$



15. 计算下列测定中的换算因数(只列出式子)。

测定物	称量物
(1) P_2O_5	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$
(2) $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$
(3) FeO	Fe_2O_3
(4) Al_2O_3	$\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$

16. 测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中铁的含量时,把沉淀 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 灼烧成 Fe_2O_3 作为称量形式。为了使得灼烧后的 Fe_2O_3 质量约为 0.2 g,问应该称取试样多少克?

17. 称取某可溶性盐 0.3232 g,用硫酸钡重量法测定其中含硫量,得 BaSO_4 沉淀 0.2982 g。计算试样中 SO_3 的质量分数。

18. 称取氯化物试样 0.1350 g;加入 $0.1120 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液 30.00 mL,然后用 $0.1230 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4SCN 溶液滴定过量的 AgNO_3 ,用去 10.00 mL。计算试样中 Cl^- 的质量分数。

19. 称取含银废液 2.075 g,加入适量硝酸,以铁铵矾为指示剂,消耗了 $0.04600 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NH_4SCN 溶液 25.50 mL。计算此废液中 Ag 的质量分数。

20. Calculate the molar solubility of $\text{Sn}(\text{OH})_2$.

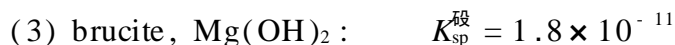
(1) In pure water ($\text{pH} = 7$);

(2) In a buffer solution of containing equal concentrations of NH_3 and NH_4^+ .

21. Even though $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is an inexpensive base, its limited solubility restricts its use. What is the pH of a saturated solution of $\text{Ca}(\text{OH})_2$?

22. A solution is $0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ in both Cu^{2+} and Cd^{2+} . What percentage of Cd^{2+} remains in the solution when 99.9% of the Cu^{2+} has been precipitated as CuS by adding sulfide?

23. Calculate the molar solubility of each of the following minerals from its $K_{\text{sp}}^{\text{积}}$



24. Consider the titration of 25.00 mL of $0.08230 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI with $0.05110 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 . Calculate pAg at the following volumes of added AgNO_3 :

(1) 39.00 mL (2) V_{sp} (3) 44.30 mL

化学视窗

一氧化氮的生物化学作用

你也许知道有一种叫做硝酸甘油酯的药物,已经用了 100 多年了,它可以用来治疗突发的心绞痛。其实,这是利用了这种药物在生理条件下释放出的一氧化氮,它或许是一氧化氮作为药物的最早应用,尽管是不自觉的。只是到了近年,人们才认识到一氧化氮对动物有着多种重要作用。例如,已经知道,它是神经脉冲的传递介质,有调节血压的作用,能引发免疫功能等;如果人体不能及时制造出足够的一氧化氮,会导致一系列严重的疾病:高血压、血凝失常、免疫功能损伤、神经化学失衡、性功能障碍以及精神痛苦等等;使用释放 NO 的新药甚至可能对抑制癌症有重要作用。

对一氧化氮的认识首先要归功于微量分析技术的发展,因为一氧化氮在生命体内的浓度是极低的,仅达微摩尔级甚至更低。而且,一氧化氮在细胞间存留的寿命也很短,因为 NO 是单电子分子,很活泼,一旦生成,很快被反应掉。因此,测试太难,这就不难理解,这样简单的分子为什么这样晚才被人有所认识。

一氧化氮分子在生命体中是在一氧化氮合成酶(NOS)的催化作用下生成的。这种酶有多种存在形式,但其功能都是氧化精氨酸的两个胍基氮之一生成胍氨酸和一氧化氮。反应所需的电子来自辅酶 (即烟酰胺腺嘌呤二核苷酸磷酸, NADPH), 后者同时被氧化。分子态氧是一氧化氮的氧源。

NO 一个重要的生物化学功能是调节血压。血管内壁细胞含有它们自己的 NOS, 它们合成 NO, 合成的 NO 与邻近的平滑肌细胞里的含血红素的酶——鸟苷酸环化酶——反应, 使肌肉松弛, 使血管扩张, 但是研究者们感到困惑不解的是, 以微摩尔量级计的 NO 是如何能够到达肌肉的, 因为血管本身所含的血红蛋白的浓度达毫摩尔量级, 足以清除和破坏这些 NO。后来, 这批美国 Duke 大学的科学家们发现 NO 在血红蛋白的血红素里是通过生成亚硝基硫醇而受到保护免于转化为硝酸根的。最令人惊异的是这种亚硝基硫醇是 NO 跟血红蛋白本身的半胱氨酸基反应生成的, 每一个血红蛋白的四聚体含有四个血红素基团和两个半胱氨酸基, 每个半胱氨酸基有一个硫醇基, 可以结合一个 NO 分子。这些半胱氨酸在生物进化成鸟类和哺乳动物时得以保存, 细胞生物学家长期以来就猜疑它们具有某种重要功能而一直未能得解。

使用化学荧光技术能够测量纳摩级浓度的生物体系里的亚硝基硫醇。研究

者们指出,NO 既与血红素铁结合,又与半胱氨酸的巯基结合。在氧的存在下,亚铁血红素的上 NO 被氧化成硝酸根。血红素铁的氧化态的变化会影响半胱氨酸中结合着的 NO,使它释放 NO。他们观察到血红细胞上的这一基团被转移到一个小肽的硫氢基上,例如转移到谷胱甘肽上,后者将把 NO 携出细胞。当氧被结合到血红素铁上时,半胱氨酸会结合更多的 NO。血红蛋白结合氧会使整个四聚体的构型发生变化,由此会使半胱氨酸上的硫氢基更容易结合 NO。

研究者们测定由老鼠的动脉和静脉取来的血液发现,当血液被输送到肺部时,它既从血红素中心取得氧,又从血红蛋白的半胱氨酸残基上取得 NO,而返回到肺部的血液里的血红蛋白则既耗尽了氧又耗尽了 NO。研究者们指出,富氧血红蛋白清除掉血管里的 NO,但是却使血压发生显著的变化,因为该分子立即使其他分子释放 NO,从而引起血管松弛。血红蛋白运输氧时同时也释放 NO,可能因此有助于扩充毛细管,使氧能够被输送到需要的细胞中去。

另有人认为,NO 的许多信号功能之一可能涉及 NO 从硫氢基释放或与之结合。许多肽和蛋白质能够形成亚硝基硫氢基,虽然 S - 亚硝酰血红蛋白是第一个被证实的,还应当有许多蛋白质,例如组织的血纤维蛋白溶酶原的活化剂和 N - 甲基 - D - 天门冬酸酯的受体,也可能具有通过 S - 亚硝酰化作用来调节的功能,正如通过磷酸化调节的其他蛋白质一样。但是这种说法与某些化学家的说法是相左的。后者提出动力学的论据来反对在生理条件下生成 S - 亚硝基硫醇。

美国威斯康新大学的研究者们研究了可溶性鸟苷酸环化酶的调节机理,该酶与 NO 结合导致血管扩充。鸟苷酸环化酶也被卷入其他 NO 信号路径,包括某些在中枢神经的神奇莫测的学习和记忆的形成中起作用的路径,应用可见光谱和拉曼光谱,这些研究者研究了当 NO 结合时发生在鸟苷酸环化酶中的血红素铁的配位环境中的变化,据说,当 NO 结合时有一个组氨酸配体从血红素中被置换掉了,结果生成了血红素 - 亚硝酸配合物,该配合物不含任何来自蛋白质的配体。一氧化碳也能够结合血红素铁,但是后者不置换组氨酸配体,也不会使酶活化。为了确定置换组氨酸是否使鸟苷酸环化酶活化的重要条件,研究者们用其他具有不同配位优选性的金属卟啉来替换该酶的血红素基团。例如,Co()卟啉比起血红素更不喜欢同时结合 NO 和组氨酸。研究发现,跟天然的酶一样,含 Co()卟啉的类似物在结合 NO 时也被活化。相反 Mn()卟啉的类似物能够同时结合 NO 和组氨酸,不能因结合 NO 而被活化。鸟苷酸环化酶结合 NO 后的形体在隔绝空气时十分稳定,但是在空气中渐渐失活。失活是跟被结合的 NO 氧化成硝酸根和亚铁血红素氧化成高铁血红素有关。这意味着,这个反应可能使酶在体内失效。

NO 分子在昆虫吸血时具有它特别的作用,在阿里桑那大学的一批研究者

报告说,至少有一类血红蛋白可以可逆地结合和释放 NO。吸血昆虫在吸血时用这类酶扩张其猎物的血管。这些蛋白质的血红素里的铁是高铁而不是亚铁。它对 NO 的结合常数远小于亚铁血红素。因此在生理条件下 NO 能够从配合物里解离出来。同一大学的昆虫化学家则发现在两类不同的昆虫臭虫和锥鼻虫的唾液里发现一类叫做 Nitrophorin 的化合物。在 pH 为 5.5(唾液值)时,NO 结合牢固。当 pH 为 6.35(其猎物的血液值)时 NO 结合松弛。pH 改变引起 NO 结合与释放的现象有助于确保昆虫得到足够的血。鉴于这两类昆虫的蛋白质相去甚远,因此它们可能彼此无关地用同一种方法来增加它们吸血的效率。

NO 的另一重要生物学反应是它与超氧离子 O_2^- 反应,反应的可能产物是过氧亚硝酸根离子 $ONOO^-$ 。在生理 pH 下,该离子的半衰期为 1 ~ 2 s,因此从未在细胞间检出该产物。过氧亚硝酸根离子被认为是人体有炎症、中风、心脏病和风湿病引起大量细胞和组织毁坏的原因。它们在巨噬细胞里的受控生成是巨噬细胞能够杀死癌细胞和入侵的微生物的重要原因。

尽管像硝酸甘油这样的给出 NO 的药物已经用了 100 多年,至今仍然没有一种能释放 NO 完美的药物。例如,用于治疗心绞痛的硝酸甘油必须经还原产生 NO。因连续使用硝酸甘油会造成人体供应的还原剂的一时匮乏而降低药效。又例如手术时用于控制血压的一种金属亚硝酰化合物会释放出有毒的副产物氰离子,新近研究的新药 Diazeniumdiolates 可能是一类较好的 NO 给予体,可用于多种威胁生命的疾病。该阴离子以固态存在时是稳定的,当溶解时则释放出 2 mol 的 NO。通过改变该阴离子的有机基团 X 可以合成的这类药物的种类简直是无限的。所有已经合成的药物溶解释放 NO 分子的反应均为一级反应。在生理条件下,溶解后的分子的半衰期为 3 s 至 20 h 不等。

该新药正在研究的应用之一是用于心脏冠状动脉扩张术,在手术中打开的冠状动脉会导致平滑肌细胞增生和血小板聚集。NO 可将两者阻抑住。一个试验是手术时在老鼠的冠状动脉血管外壁敷以含该新药的胶。发现在手术两周后组织的增生明显受到抑制。还有一则试验是将该新药注射到猪的心包内。考察是否能够在相当长的时间内明显阻抑组织增生,美国国立肿瘤研究所的化学家们还考察了该新药能否防治因败血症等全身性炎症引起的肝脏损伤。早期的研究曾指出释放 NO 的药物有助于通过循环系统在败血症引起的休克时保护肝脏。

第六章 氧化还原平衡与氧化还原 滴定法

(*Redox Equilibrium and Redox Titration*)

学习要求：

1. 掌握氧化还原反应的基本概念,能配平氧化还原反应方程式。
2. 理解电极电势的概念,能用能斯特方程进行有关计算。
3. 掌握电极电势在有关方面的应用。
4. 了解原电池电动势与吉布斯函数变的关系。
5. 掌握元素电势图及其应用。
6. 掌握氧化还原滴定的基本原理及实际应用。

化学反应一般可以分为两大类:一类是在反应过程中,反应物之间没有电子的转移,如酸碱反应、沉淀反应及配位反应等;另一类是在反应过程中,反应物之间发生了电子的转移,这一类反应就是氧化还原反应(redox reaction)。此类反应对于制备新物质、获取化学热能和电能都有重要的意义。本章首先讨论有关氧化还原反应的基本知识,在此基础上,判断氧化还原反应进行的方向与程度,并应用于滴定分析,测定各种氧化性和还原性物质。

6.1 氧化还原反应的基本概念

6.1.1 氧化值

为了便于讨论氧化还原反应,需引入元素的氧化值(又称氧化数,oxidation number)的概念。1970年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)较严格地定义了氧化值的概念:氧化值是指某元素一个原子的表观电荷数(apparent charge number),这个电荷数是假设把每一个化学键中的电子指定给电负性更大的原子而求得的。

确定氧化值的一般规则如下:

在单质中(如 Cu, O₃ 等),元素的氧化值为零。

在中性分子中各元素的氧化值代数和为零。在多原子离子中各元素的氧化值代数和等于离子电荷。

在共价化合物中,共用电子对偏向于电负性大的元素的原子,原子的“形式电荷数”即为它们的氧化值,如 HCl 中 H 的氧化值为 +1, Cl 为 -1。

氧在化合物中的氧化值一般为 -2;在过氧化物(如 H₂O₂, Na₂O₂ 等)中为 -1;在超氧化合物(如 KO₂)中为 -1/2;在 OF₂ 中为 +2。氢在化合物中的氧化值一般为 +1,仅在与活泼金属生成的离子型氢化物(如 NaH, CaH₂)中为 -1。

所有卤化合物中卤素的氧化值均为 -1;碱金属、碱土金属在化合物中的氧化值分别为 +1, +2。

根据氧化值的定义及有关规则可以看出,氧化值是一个有一定人为性的、经验性的概念,用以表示元素在化合状态时的形式电荷数。

例 6-1 求 NH₄⁺ 中 N 的氧化值。

解:已知 H 的氧化值为 +1。设 N 的氧化值为 x 。

根据多原子离子中各元素氧化值代数和等于离子电荷的规则可以列出:

$$\begin{aligned} x + (+1) \times 4 &= +1 \\ x &= -3 \end{aligned}$$

所以 N 的氧化值为 -3。

例 6-2 求 Fe₃O₄ 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

$$\begin{aligned} 3x + (-2) \times 4 &= 0 \\ x &= +8/3 \end{aligned}$$

所以 Fe 的氧化值为 +8/3。

由此可知,氧化值可以是整数,也有可能是分数或小数。

必须指出,在共价化合物中,判断元素的氧化值时,不要与共价数(某元素原子形成的共价键的数目)相混淆。例如,在 CH_4 , CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 和 CCl_4 中,碳的共价数为 4,但其氧化值则分别为 -4, -2, 0, +2 和 +4。

6.1.2 氧化与还原

根据氧化值的概念,凡化学反应中,反应前后元素的氧化值发生了变化的一类反应称为氧化还原反应,氧化值升高的过程称为氧化,氧化值降低的过程称为还原。反应中氧化值升高的物质是还原剂(reducing agent),氧化值降低的物质是氧化剂(oxidizing agent)。

6.2 氧化还原反应方程式的配平

氧化还原反应往往比较复杂,反应方程式很难用目视法配平。配平这类反应方程式最常用的有半反应法(也叫离子-电子法)、氧化值法等,这里只介绍半反应法。

任何氧化还原反应都可以看作由两个半反应组成,一个半反应代表氧化,另一个半反应代表还原。例如钠与氯直接化合生成 NaCl 的反应的两个半反应为:



这样的方程式叫做离子-电子方程式。

半反应法是根据对应的氧化剂或还原剂的半反应方程式,再按以下配平原则进行配平。

反应过程中氧化剂所得到的电子数必须等于还原剂失去的电子数。

根据质量守恒定律,反应前后各元素的原子总数相等。

现以 H_2O_2 在酸性介质中氧化 I^- 为例说明配平步骤。

第一步,根据实验事实或反应规律先将反应物、生成物写成一个没有配平的离子反应方程式:



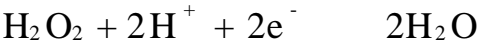
第二步,再将上述反应分解为两个半反应,并分别加以配平,使每一半反应的原子数和电荷数相等:



H_2O_2 被还原为 H_2O , 多余一个 O 原子, 为此可在反应式的左边加上 2 个 H^+ (因为反应在酸性介质中进行), 使 2 个 H 与 1 个 O 结合生成 H_2O :



然后再根据离子电荷数可确定所得到的电子数为 2。则得

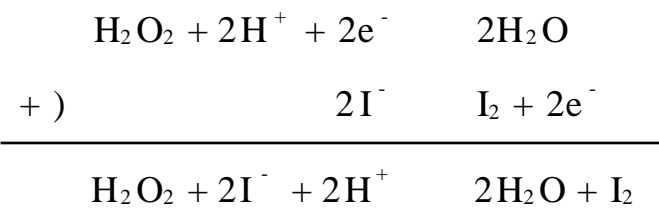


在半反应方程式中, 如果反应物和生成物内所含的氧原子数目不同, 可以根据介质的酸碱性, 分别在半反应方程式中加 H^+ 加 OH^- 或加 H_2O , 并利用水的解离平衡使反应式两边的氧原子数目相等。不同介质条件下配平氧原子的经验规则见表 6 - 1。

表 6 - 1 配平氧原子的经验规则

介质条件	比较方程式两边氧原子数	配平时左边应加入物质	生成物
酸性	左边 O 多	H^+	H_2O
	左边 O 少	H_2O	H^+
碱性	左边 O 多	H_2O	OH^-
	左边 O 少	OH^-	H_2O
中性(或弱碱性)	左边 O 多	H_2O	OH^-
	左边 O 少	H_2O (中性)	H^+
		OH^- (弱碱性)	H_2O

第三步, 根据氧化剂得到的电子数和还原剂失去的电子数必须相等的原则, 以适当系数乘以氧化反应和还原反应, 然后将两个半反应方程式相加就得到一个配平了的离子反应方程式。



6.3 电极电势

6.3.1 原电池

如果把一块锌放入 CuSO_4 溶液中, 则锌开始溶解, 而铜从溶液中析出。其离子反应方程式为



这是一个可自发进行的氧化还原反应,由于氧化剂与还原剂直接接触,电子直接从还原剂转移到氧化剂,无法产生电流。要将氧化还原反应的化学能转化为电能,必须使氧化剂和还原剂之间的电子转移通过一定的外电路,做定向运动,这就要求反应过程中氧化剂和还原剂不能直接接触,因此需要一种特殊的装置来实现上述过程。

如果在两个烧杯中分别放入 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液,在盛有 ZnSO_4 溶液的烧杯中放入Zn片,在盛有 CuSO_4 溶液的烧杯中放入Cu片,将两个烧杯的溶液用一个充满电解质溶液(一般用饱和KCl溶液,为使溶液不致流出,常用琼脂与KCl饱和溶液制成胶冻。胶冻的组成大部分是水,离子可在其中自由移动)的倒置U形管作桥梁(称为盐桥, salt bridge),以联通两杯溶液,如图6-1所示。这时如果用一个灵敏电流计(A)将两金属片联接起来,我们可以观察到:

图 6 - 1 锌铜原电池

电流表指针发生偏移,说明有电流发生。

在铜片上有金属铜沉积上去,而锌片被溶解。

取出盐桥,电流表指针回至零点;放入盐桥时,电流表指针又发生偏移。说明了盐桥起着使整个装置构成通路的作用。这种借助于氧化还原反应,使化学能转变为电能的装置,叫做原电池(primary cell)。

在原电池中,组成原电池的导体(如铜片和锌片)称为电极,同时规定电子流出的电极称为负极(negative electrode),负极上发生氧化反应;电子进入的电极称为正极(positive electrode),正极上发生还原反应。例如,在Cu-Zn原电池中:

负极(Zn): $\text{Zn(s)} \rightarrow \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ 发生氧化反应

正极(Cu): $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu(s)}$ 发生还原反应

Cu-Zn原电池的电池反应为



在Cu-Zn原电池中所进行的电池反应,和Zn置换 Cu^{2+} 的化学反应是一样的。只是原电池装置中,氧化剂和还原剂不直接接触,氧化反应和还原反应同时分别在两个不同的区域内进行,电子不是直接从还原剂转移给氧化剂,而是经导线进行传递,这正是原电池利用氧化还原反应能产生电流的原因所在。

上述原电池可以用下列电池符号表示:



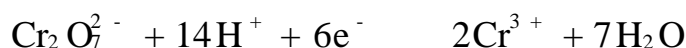
习惯上把负极(-)写在左边,正极(+)写在右边。其中“|”表示相界面,“||”表示盐桥, c 表示溶液的浓度,当溶液浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,可不写。每一个“半电池”都是由同一种元素不同氧化值的两种物质所构成。一种是处于低氧化值的可作为还原剂的物质(称为还原型物质),例如锌半电池中的 Zn ,铜半电池中的 Cu ;另一种是处于高氧化值的可作为氧化剂的物质(称为氧化型物质),例如锌半电池中的 Zn^{2+} ,铜半电池中的 Cu^{2+} 。

这种由同一种元素的氧化型物质和其对应的还原型物质所构成的整体,称为氧化还原电对(oxidation - reduction couples)。氧化还原电对习惯上常用符号[氧化型]/[还原型]来表示,如氧化还原电对可写成 Cu^{2+}/Cu , Zn^{2+}/Zn 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 。非金属单质及其相应的离子,也可以构成氧化还原电对,例如 H^+/H_2 和 O_2/OH^- 。在用 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, Cl_2/Cl^- , O_2/OH^- 等电对作为半电池时,可用金属铂或其他惰性导体作电极。以氢电极为例,可表示为 $\text{H}^+(c) | \text{H}_2 | \text{Pt}$ 。

氧化型物质和还原型物质在一定条件下可以互相转化;



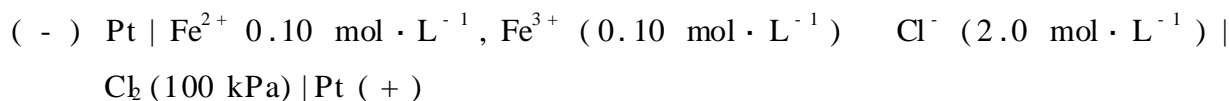
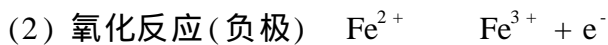
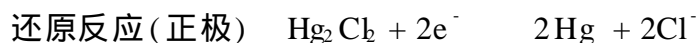
式中 n 表示互相转化时得失电子数。这种表示氧化型物质和还原型物质之间相互转化的关系式,称为半电池反应或电极反应。电极反应包括参加反应的所有物质,不仅仅是有氧化值变化的物质。如电对 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$,对应的电极反应为



例 6-3 将下列氧化还原反应设计成原电池,并写出它的原电池符号。



解: (1) 氧化反应(负极) $\text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2e^-$

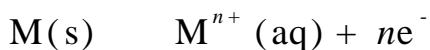


6.3.2 电极电势

在 $\text{Cu} - \text{Zn}$ 原电池中,把两个电极用导线连接后就有电流产生,可见两个电

极之间存在一定的电势差。即构成原电池的两个电极的电势是不相等的。那么电极的电势是怎样产生的呢？

早在 1889 年,德国化学家能斯特(Nernst H W)提出了双电层理论,可以用来说明金属和其盐溶液之间的电势差,以及原电池产生电流的机理。按照能斯特的理论,由于金属晶体是由金属原子、金属离子和自由电子所组成,因此,如果把金属放在其盐溶液中,与电解质在水中的溶解过程相似,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的过程;另一个是溶液中的水合金属离子在金属表面,受到自由电子的吸引而重新沉积在金属表面的过程。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:



不难理解,如果金属越活泼或溶液中金属离子浓度越小,金属溶解的趋势就越大于溶液中金属离子沉积到金属表面的趋势,达到平衡时金属表面因聚集了金属溶解时留下的自由电子而带负电荷,溶液则因金属离子进入溶液而带正电荷,这样,由于正负电荷相互吸引的结果,在金属与其盐溶液的接触界面处就建立起由带负电荷的电子和带正电荷的金属离子所构成的双电层(图 6 - 2 a)。相反,如果金属越不活泼或溶液中金属离子浓度越大,金属溶解趋势就越小于金属离子沉淀的趋势,达到平衡时金属表面因聚集了金属离子而带正电荷,而溶液则由于金属离子沉淀带负电荷,这样,也构成了相应的双电层(图 6 - 2 b)。这种双电层之间就存在一定的电势差。

图 6 - 2 金属的电极电势

金属与其盐溶液接触界面之间的电势差,实际上就是该金属与其溶液中相应金属离子所组成的氧化还原电对的电极电势,简称为该金属的电极电势。可以预料,氧化还原电对不同,对应的电解质溶液的浓度不同,它们的电极电势也就不同。因此,若将两种不同电极电势的氧化还原电对以原电池的方式联接起来,则在两极之间就有一定的电势差,因而产生电流。

6.3.3 标准电极电势

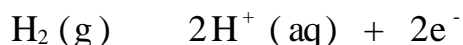
1. 标准氢电极

事实上,电极电势的绝对值还无法测定,只能选定某一电对的电极电势作为参比标准,将其他电对的电极电势与它比较而求出各电对平衡电势的相对值,犹如海拔高度是把海平面的高度作为比较标准一样。通常选作标准的是标准氢电极 (standard hydrogen electrode, SHE), 如图 6 - 3 所示。其电极可表示为

图 6 - 3 标准氢电池



标准氢电极是将铂片镀上一层蓬松的铂(称铂黑),并把它浸入 H^+ 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的稀硫酸溶液中,在 298.15 K 时不断通入压力为 100 kPa 的纯氢气流,这时氢被铂黑所吸收,此时被氢饱和了的铂片就像由氢气构成的电极一样。铂片在标准氢电极中只是作为电子的导体和氢气的载体,并未参加反应。 H_2 电极与溶液中的 H^+ 建立了如下平衡:



这样,在标准氢电极和具有上述浓度的 H^+ 之间的电极电势称为标准氢电极的电极电势,人们规定它为零,即 $E^{\text{碇}} (\text{H}^+ / \text{H}_2) = 0.0000 \text{ V}$ 。用标准氢电极与其他的电极组成原电池,测得该原电池的电动势就可以计算各种电极的电极电势。如果参加电极反应的物质均处在标准态,这时的电极称为标准电极,对应的电极电势称为标准电极电势,用 $E^{\text{碇}}$ 表示。所谓的标准态是指组成电极的离子其浓度都为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,气体的分压为 100 kPa ,液体和固体都是纯净物质。温度可以任意指定,但通常为 298.15 K 。如果组成原电池的两个电极均为标准电极,这时的电池称为标准电池,对应的电动势用 $E^{\text{碇}}$ 表示。

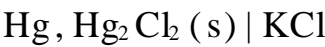
$$E^{\text{碇}} = E_{(+)}^{\text{碇}} - E_{(-)}^{\text{碇}}$$

虽然标准氢电极用作其他电极的电极电势的相对比较标准,但是标准氢电极要求氢气纯度很高,压力稳定,并且铂在溶液中易吸附其他组分而中毒,失去活性。因此,实际上常用易于制备、使用方便而且电极电势稳定的甘汞电极等作为电极电势的对比参考,称为参比电极(reference electrode)。

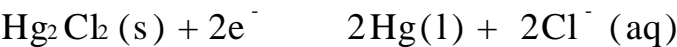
2. 甘汞电极

甘汞电极 (calomel electrode) 是金属汞和 Hg_2Cl_2 及 KCl 溶液组成的电极, 其构造如图 6 - 4 所示。内玻璃管中封接一根铂丝, 铂丝插入纯汞中(厚度为 0.5 ~ 1 cm), 下置一层甘汞 (Hg_2Cl_2) 和汞的糊状物, 外玻璃管中装入 KCl 溶液, 即构成甘汞电极。电极下端与待测溶液接触部分是熔结陶瓷芯或玻璃砂芯等多孔物质或是一毛细管通道。

甘汞电极可以写成



电极反应为



当温度一定时, 不同浓度的 KCl 溶液使甘汞电极的电极电势具有不同的恒定值, 如表 6 - 2 所示。

图 6 - 4 甘汞电极

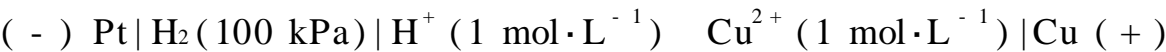
1. 导线; 2. 绝缘体; 3. 内部电极; 4. 橡皮帽;
5. 多孔物质; 6. 饱和 KCl 溶液

表 6 - 2 甘汞电极的电极电势

KCl 浓度	饱和	$1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
电极电势/ V	+ 0.2412	+ 0.2801	+ 0.3337

3. 标准电极电势的测定

电极的标准电极电势可通过实验方法测得。例如, 欲测定铜电极的标准电极电势, 则应组成下列电池:



测定时, 根据电势计指针偏转方向, 可知电流是由铜电极通过导线流向氢电极(电子由氢电极流向铜电极)。所以氢电极是负极, 铜电极为正极。测得此电池的电动势($E^{\text{测}}$)为 0.337 V。则

$E^{\text{测}} = E_{(+)}^{\text{测}} - E_{(-)}^{\text{测}} = E^{\text{测}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\text{测}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.337\text{ V}$

因为

$E^{\text{测}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0000\text{ V}$

所以

$E^{\text{测}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337\text{ V}$

用类似的方法可以测得一系列电对的标准电极电势。书后附录 列出的是 298.15 K 时一些氧化还原电对的标准电极电势数据。

根据物质的氧化还原能力,对照标准电极电势,可以看出电极电势代数值越小,电对所对应的还原型物质还原能力越强,氧化型物质氧化能力越弱;电极电势代数值越大,电对所对应的还原型物质还原能力越弱,氧化型物质氧化能力越强。因此,电极电势是表示氧化还原电对所对应的氧化型物质或还原型物质得失电子能力(即氧化还原能力)相对大小的一个物理量。使用标准电极电势表时应注意以下几点。

本书采用 1953 年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)所规定的还原电势,即认为 Zn 比 H_2 更容易失去电子, $E^{\text{碇}}(Zn^{2+}/Zn)$ 为负值。

电极电势是强度性质,没有加合性。即不论半电池反应式的系数乘以或除以任何实数, $E^{\text{碇}}$ 值仍然不改变。

$E^{\text{碇}}$ 是水溶液体系的标准电极电势。对于非标准态、非水溶液体系,不能用 $E^{\text{碇}}$ 比较物质的氧化还原能力。

6.3.4 原电池电动势的理论计算

根据热力学原理,在恒温恒压条件下,反应系统吉布斯函数变的降低值等于系统所能做的最大有用功,即 $-G = W_{\text{max}}$ 。而一个能自发进行的氧化还原反应,可以设计成一个原电池,在恒温恒压条件下,电池所做的最大有用功即为电功。电功($W_{\text{电}}$)等于电动势(E)与通过的电量(Q)的乘积。

$$W_{\text{电}} = EQ = EnF$$

$$G = -EQ = -nEF \quad (6-1)$$

式中 F 为法拉第(Faraday)常数,等于 $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ (在具体计算时,通常采用近似值 $96500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 或 $96500 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{V}^{-1}$); n 为电池反应中转移电子数。在标准态下:

$$\begin{aligned} G^{\text{碇}} &= -E^{\text{碇}}Q = -nE^{\text{碇}}F \\ G^{\text{碇}} &= -nFE^{\text{碇}} = -nF(E_{(+)}^{\text{碇}} - E_{(-)}^{\text{碇}}) \end{aligned} \quad (6-2)$$

则

$$E_{(+)}^{\text{碇}} = E_{(-)}^{\text{碇}} - \frac{G^{\text{碇}}}{nF}$$

由式(6-2)可以看出,如果知道了参加电池反应物质的 $G^{\text{碇}}$,即可计算出该电极的标准电极电势。这就为理论上确定电极电势提供了依据。

例 6-4 若把下列反应设计成电池,求电池的电动势 $E^{\text{碇}}$ 及反应的 $G^{\text{碇}}$ 。



解: 正极的电极反应 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ $E_{(+)}^{\text{碇}} = 1.33 \text{ V}$

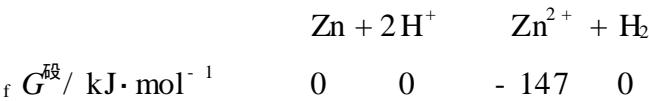
负极的电极反应 $\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$ $E_{(-)}^{\text{碇}} = 1.358 \text{ V}$

$$E^{\text{碇}} = E_{(+)}^{\text{碇}} - E_{(-)}^{\text{碇}} = 1.33 \text{ V} - 1.358 \text{ V} = -0.028 \text{ V}$$

$${}_rG^\ominus = -nFE^\ominus = -6 \times 96500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1} \times (-0.028 \text{ V}) = 2 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

例 6 - 5 利用热力学函数数据计算 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 。

解：利用式(6 - 2)求算 $E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 。为此,把电对 Zn^{2+}/Zn 与另一电对(最好选择 H^+/H_2)组成原电池。电池反应式为



则 ${}_rG^\ominus = -147 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
由 $G^\ominus = -nF(E^\ominus_{(+)} - E^\ominus_{(-)}) = -nF[E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$

得
$$E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{{}_rG^\ominus}{nF}$$
$$= 0.000 \text{ V} + \frac{-147 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2 \times 96500 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{V}^{-1}} = -0.762 \text{ V}$$

由上例可见电极电势可利用热力学函数求得,并非一定要用测量原电池电动势的方法得到。

6.3.5 影响电极电势的因素——能斯特方程式

电极电势的高低,不仅取决于电对本性,还与反应温度、氧化型物质和还原型物质的浓度、压力等有关。离子浓度对电极电势的影响可从热力学推导而得出如下结论。

对于一个任意给定的电极,其电极反应的通式为

$$a \text{ 氧化型} + ne^- \rightleftharpoons b \text{ 还原型}$$
$$E = E^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{氧化型})^a}{c(\text{还原型})^b} \tag{6 - 3}$$

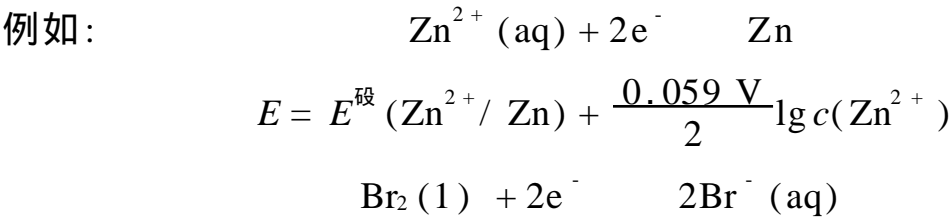
在温度为 298.15 K 时,将各常数值代入式(6 - 3),其相应的浓度对电极电势影响的通式为

$$E = E^\ominus + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{c(\text{氧化型})^a}{c(\text{还原型})^b} \tag{6 - 4}$$

此方程式称为电极电势的能斯特方程式,简称能斯特方程式。

应用能斯特方程式时,应注意以下问题。

如果组成电对的物质为固体或纯液体时,则它们的浓度不列入方程式中。如果是气体则用相对压力 p/p^\ominus 表示。



$$E = E^{\text{碇}}(\text{Br}_2/\text{Br}^-) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{1}{c^2(\text{Br}^-)}$$

$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_2) = E^{\text{碇}}(\text{H}^+/\text{H}_2) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c^2(\text{H}^+)}{p(\text{H}_2)/p^{\text{碇}}}$$

如果在电极反应中,除氧化型、还原型物质外,还有参加电极反应的其他物质如 H^+ , OH^- 存在,则应把这些物质的浓度也表示在能斯特方程式中。

例 6-6 计算当 Cl^- 浓度为 $0.100 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $p(\text{Cl}_2) = 303.9 \text{ kPa}$ 时,求组成电对的电极电势。

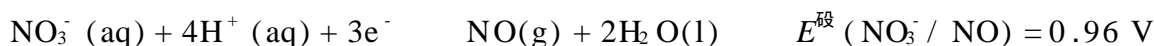
解: $\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-(\text{aq})$

由附表查得 $E^{\text{碇}}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V}$

$$E(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = E^{\text{碇}}(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{p(\text{Cl}_2)/p^{\text{碇}}}{c^2(\text{Cl}^-)}$$

$$= 1.358 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{303.9/100}{(0.100)^2} = 1.43 \text{ V}$$

例 6-7 已知电极反应



求 $c(\text{NO}_3^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $p(\text{NO}) = 100 \text{ kPa}$, $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $E(\text{NO}_3^-/\text{NO})$ 。

解:
$$E(\text{NO}_3^-/\text{NO}) = E^{\text{碇}}(\text{NO}_3^-/\text{NO}) + \frac{0.059 \text{ V}}{3} \lg \frac{c(\text{NO}_3^-) \cdot c^4(\text{H}^+)}{p(\text{NO})/p^{\text{碇}}}$$

$$= 0.96 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{3} \lg \frac{1.0 \times (1.0 \times 10^{-7})^4}{100/100} = 0.41 \text{ V}$$

由上例可见, NO_3^- 的氧化能力随酸度的降低而降低。所以浓 HNO_3 氧化能力很强,而中性的硝酸盐(KNO_3)溶液氧化能力很弱。

例 6-8 298.15 K 时,在 Fe^{3+} , Fe^{2+} 的混合溶液中加入 NaOH 时,有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀生成(假设无其他反应发生)。当沉淀反应达到平衡,并保持 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,求 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 。

解: $\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$

加 NaOH 发生如下反应:



$$K_1^{\text{碇}} = \frac{1}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{Fe}(\text{OH})_3)} = \frac{1}{c(\text{Fe}^{3+})c^3(\text{OH}^-)}$$



$$K_2^{\text{碇}} = \frac{1}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{Fe}(\text{OH})_2)} = \frac{1}{c(\text{Fe}^{2+})c^2(\text{OH}^-)}$$

平衡时 $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned}
 c(\text{Fe}^{3+}) &= \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{c(\text{OH}^-)^3} = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3) \\
 c(\text{Fe}^{2+}) &= \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}{c(\text{OH}^-)^2} = K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2) \\
 E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\
 &= E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2)} \\
 &= 0.771 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{4.0 \times 10^{-38}}{8.0 \times 10^{-16}} = -0.54 \text{ V}
 \end{aligned}$$

根据标准电极电势的定义, $c(\text{OH}^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 就是电极反应 $\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$ 的标准电极电势 $E^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2)$ 。即

$$E^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2) = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_3)}{K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{Fe}(\text{OH})_2)}$$

从以上例子可知, 氧化型和还原型物质浓度的改变对电极电势有影响。如果电对的氧化型生成沉淀, 则电极电势变小; 如果还原型生成沉淀, 则电极电势变大。若二者同时生成沉淀, 如氧化型的溶解度比还原型小, 则电极电势变小; 反之, 则变大。另外, 介质的酸碱性对含氧酸盐氧化性的影响较大, 一般说, 含氧酸盐在酸性介质中表现出较强的氧化性。

6.3.6 条件电极电势

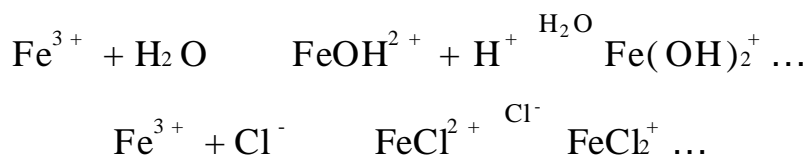
严格地说, 式(6-4)中氧化型和还原型的浓度应以活度表示, 而标准电极电势是指在一定温度下(通常为 298.15 K), 氧化还原半反应中各组分都处于标准状态, 即离子或分子的活度等于 1 时(若反应中有气体参加, 则分压等于 100 kPa)的电极电势。

在应用能斯特方程式时, 还应考虑离子强度和氧化型或还原型的存在形式对电极电势的影响。通常知道的是溶液中的浓度而不是活度, 为简化起见, 往往忽略溶液中离子强度的影响, 以浓度代替活度来进行计算, 但在溶液的离子强度较大时, 其影响不可忽略。另外, 当氧化型或还原型与溶液中其他组分发生副反应(例如沉淀和配合物的形成)时, 电对的氧化型和还原型的存在形式也往往随着改变, 从而引起电极电势的变化。此时, 用能斯特方程式计算有关电对的电极电势时, 如果采用该电对的标准电极电势, 则计算的结果与实际情况就会相差较大。例如, 计算 HCl 溶液中 $\text{Fe}(\text{OH})_3/\text{Fe}(\text{OH})_2$ 体系的电极电势时, 由能斯特方程式得到

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})}$$

$$= E^{\text{破}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+}) c(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+}) c(\text{Fe}^{2+})} \quad (6-5)$$

Fe^{3+} 易与 H_2O , Cl^- 等发生如下副反应:



Fe^{2+} 也可以发生类似的副反应。因此除 Fe^{3+} , Fe^{2+} 外, 还有 FeOH^{2+} , FeCl^{2+} , FeCl_2^+ , FeCl_3 等存在形式, 若用 $c(\text{Fe}^{3+})$ 表示溶液中 Fe^{3+} 的总浓度, $c(\text{Fe}^{3+})$ 为 Fe^{3+} 的平衡浓度, 则

$$c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+}) + c(\text{FeOH}^{2+}) + c(\text{FeCl}^{2+}) + \dots$$

定义 (Fe^{3+}) 为 Fe^{3+} 的副反应系数:

$$(\text{Fe}^{3+}) = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{3+})} \quad (6-6)$$

同样定义 (Fe^{2+}) 为 Fe^{2+} 的副反应系数:

$$(\text{Fe}^{2+}) = \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \quad (6-7)$$

将式(6-6)和式(6-7)代入式(6-5)得

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\text{破}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+}) (\text{Fe}^{2+}) c(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}^{3+}) c(\text{Fe}^{2+})} \quad (6-8)$$

式(6-8)是考虑了上述两个因素后的能斯特方程式的表示式。但是当溶液的离子强度很大, 且副反应很多时, (Fe^{3+}) 和 (Fe^{2+}) 值不易求得。因此式(6-8)的应用是很复杂的。为此, 将式(6-8)改写为

$$\begin{aligned} E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= E^{\text{破}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+}) (\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}^{3+})} \\ &\quad + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \end{aligned} \quad (6-9)$$

当 $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+}) = 1$ 时:

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\text{破}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+}) (\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{2+}) (\text{Fe}^{3+})}$$

上式中 (Fe^{3+}) 及 (Fe^{2+}) 在特定条件下是一固定值, 因而上式应为一常数, 以 $E^{\text{破}}$ 表示之:

$$E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{(\text{Fe}^{3+})}{(\text{Fe}^{2+})} \frac{(\text{Fe}^{2+})}{(\text{Fe}^{3+})}$$

$E^{\text{碇}}$ 称为条件电极电势 (conditional potential)。它是在特定条件下, 氧化型和还原型的总浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或它们的浓度比率为 1 时的实际电极电势, 它在条件不变时为一常数, 此时式 (6-8) 可写作

$$E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$

对于电极反应 $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$

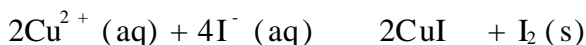
298.15 K 时一般通式为

$$E = E^{\text{碇}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}$$

式中 c_{Ox} 和 c_{Red} 分别代表氧化型和还原型的总浓度。

条件电极电势的大小, 反映了在外界因素影响下, 氧化还原电对的实际氧化还原能力。因此, 应用条件电极电势比用标准电极电势能更正确地判断氧化还原反应的方向、次序和反应完成的程度。附录 列出了部分氧化还原半反应的条件电极电势。在有关氧化还原反应的计算中, 采用条件电极电势是较为合理的。但由于条件电极电势的数据目前还较少, 如没有相同条件下的条件电势, 可采用条件相近的条件电势数据; 对于没有条件电势的氧化还原电对, 则只能采用标准电势。

例 6-9 计算 KI 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对的条件电极电势 (忽略离子强度的影响)。



解: 已知 $E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) = 0.153 \text{ V}$, $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{CuI}) = 1.1 \times 10^{-12}$ 。

$$\begin{aligned} E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) &= E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^{+})} \\ &= E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Cu}^{2+})c(\text{I}^{-})}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{CuI})} \\ &= E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) + 0.059 \text{ V} \lg c(\text{Cu}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{I}^{-})}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{CuI})} \end{aligned}$$

若 Cu^{2+} 未发生副反应, 令 $c(\text{Cu}^{2+}) = c(\text{I}^{-}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

$$\begin{aligned} E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) &= E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{I}^{-})}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{CuI})} \\ &= 0.153 \text{ V} - 0.059 \text{ V} \lg (1.1 \times 10^{-12}) = 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

此时 $E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}) > E^{\text{碇}}(\text{I}_2/\text{I}^{-})$, 故 Cu^{2+} 能够氧化 I^{-} 了。说明当 KI 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ 电对的条件电极电势增大了。

6.4 电极电势的应用

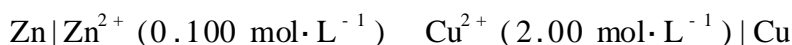
电极电势的应用是多方面的。除了比较氧化剂和还原剂的相对强弱以外,电极电势主要有下列应用。

6.4.1 计算原电池的电动势

在组成原电池的两个半电池中,电极电势代数值较大的一个半电池是原电池的正极,代数值较小的一个半电池是原电池的负极。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:

$$E = E_{(+)} - E_{(-)}$$

例 6 - 10 计算下列原电池的电动势,并指出正、负极。



解: 先计算两极的电极电势:

$$\begin{aligned} E(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) &= E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+} / \text{Zn}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}) \\ &= -0.763 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg 0.100 = -0.793 \text{ V} \quad (\text{作负极}) \\ E(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) &= E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}) \\ &= 0.337 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg 2.00 = 0.346 \text{ V} \quad (\text{作正极}) \end{aligned}$$

故

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = [0.346 - (-0.793)] \text{ V} = 1.14 \text{ V}$$

6.4.2 判断氧化还原反应进行的方向

恒温恒压下,氧化还原反应进行的方向可由反应的吉布斯函数变来判断。

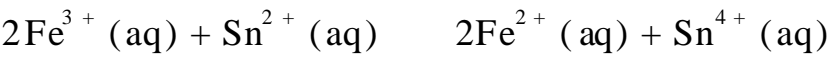
根据 ${}_r G_m = -nFE = -nF(E_{(+)} - E_{(-)})$ 有:

${}_r G_m < 0$	$E > 0$	$E_{(+)} > E_{(-)}$	反应正向进行
${}_r G_m = 0$	$E = 0$	$E_{(+)} = E_{(-)}$	反应处于平衡
${}_r G_m > 0$	$E < 0$	$E_{(+)} < E_{(-)}$	反应逆向进行

如果是在标准状态下,则可用 E^{\ominus} 进行判断。

所以,在氧化还原反应组成的原电池中,使反应物中的氧化剂电对作正极,

还原剂电对作负极,比较两电极的电极电势值的相对大小即可判断氧化还原反应的方向。例如:



在标准状态下,反应是从左向右进行还是从右向左进行?可查标准电势数据:

$$E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.151 \text{ V} \qquad E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$$

反应物中 Fe^{3+} 是氧化剂作正极,两者相比, $E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) > E^{\ominus}(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+})$,这说明反应中应该是 Sn^{2+} 给出电子,而 Fe^{3+} 接受电子,所以反应是自发地由左向右进行。

由于电极电势 E 的大小不仅与 E^{\ominus} 有关,还与参加反应的物质的浓度、酸度有关。因此,如果有关物质的浓度不是 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,则须按能斯特方程分别算出氧化剂和还原剂的电势,然后再根据计算出的电势,判断反应进行的方向。但大多数情况下,可以直接用 E^{\ominus} 值来判断,因为一般情况下, E^{\ominus} 值在 E 中占主要部分,当 $E^{\ominus} > 0.2 \text{ V}$ 时,一般不会因浓度变化而使 E^{\ominus} 值改变符号。而 $E^{\ominus} < 0.2 \text{ V}$ 时,离子浓度改变时,氧化还原反应的方向常因参加反应物质的浓度和酸度的变化而有可能产生逆转。

例 6 - 11 判断下列反应自发进行的方向。



解:先计算 E^{\ominus} 。由附表查得

$$\begin{array}{lll} \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} & \text{Pb} & E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ V} \\ \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} & \text{Sn} & E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.136 \text{ V} \end{array}$$

在标准状态下, Pb^{2+} 为较强氧化剂, Sn 为较强还原剂,因此

$$E^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.126 \text{ V} - (-0.136 \text{ V}) = 0.010 \text{ V}$$

从标准电动势 E^{\ominus} 来看,其值虽大于零,但数值很小($E^{\ominus} < 0.2 \text{ V}$),所以浓度改变很可能改变 E 值符号,在这种情况下,必须计算 E 值,才能判别反应进行的方向。

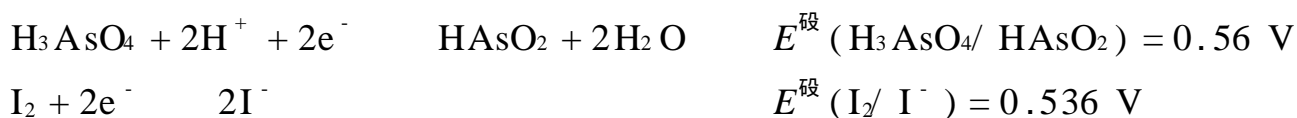
$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus}(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Pb}^{2+}) - E^{\ominus}(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Sn}^{2+}) \\ &= E^{\ominus} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{Pb}^{2+})}{c(\text{Sn}^{2+})} = 0.010 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{0.10}{1.0} \\ &= (0.010 - 0.030) \text{ V} = -0.020 \text{ V} < 0 \end{aligned}$$

因此反应自发逆向进行。

不少氧化还原反应有 H^{+} 和 OH^{-} 参加,因此溶液的酸度对氧化还原电对的电极电势有影响,从而有可能影响反应的方向。例如碘离子与砷酸的反应为



其氧化还原半反应为



从标准电极电势来看, I_2 不能氧化 HAsO_2 ; 相反, H_3AsO_4 能氧化 I^- 。但 $\text{H}_2\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2$ 电对的半反应中有 H^+ 参加, 故溶液的酸度对电极电势的影响很大。如果在溶液中加入 NaHCO_3 使 $\text{pH} = 8$, 即 $c(\text{H}^+)$ 由标准状态时的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降至 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 而其他物质的浓度仍为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 忽略离子强度的影响, 则

$$\begin{aligned} E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) &= E^\ominus(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{H}_3\text{AsO}_4) c^2(\text{H}^+)}{c(\text{HAsO}_2)} \\ &= 0.56 \text{ V} + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg (10^{-8})^2 = 0.088 \text{ V} \end{aligned}$$

而 $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 不受 $c(\text{H}^+)$ 的影响。这时 $E(\text{I}_2/\text{I}^-) > E(\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{HAsO}_2)$, 反应自右向左进行, I_2 能氧化 HAsO_2 。应注意到, 由于此反应的两个电极的标准电极电势相差不大, 又有 H^+ 参加反应, 所以只要适当改变酸度, 就能改变反应的方向。

生产实践中, 有时对一个复杂反应系统中的某一(或某些)组分要进行选择性地氧化或还原处理, 而要求系统中其他组分不发生氧化还原反应, 这就要对各组分有关电对的电极电势进行考查和比较, 从而选择合适的氧化剂或还原剂。

例 6 - 12 在含 Cl^- , Br^- , I^- 三种离子的混合溶液中, 欲使 I^- 氧化为 I_2 而不使 Br^- , Cl^- 氧化, 在常用的氧化剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 KMnO_4 中, 选择哪一种能符合上述要求?

解: 由附表查得

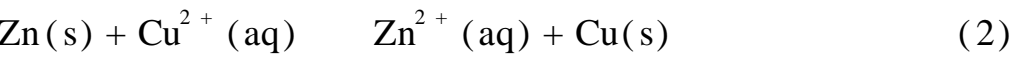
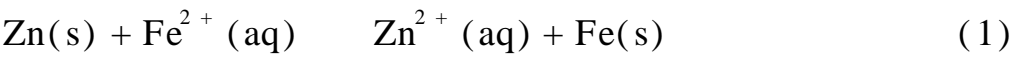
$$\begin{aligned} E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) &= 0.536 \text{ V}, \quad E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.065 \text{ V}, \quad E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358 \text{ V} \\ E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= 0.771 \text{ V}, \quad E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V} \end{aligned}$$

从上述各电对的 E^\ominus 值可以看出:

$$E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) < E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) < E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) < E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) < E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$$

如果选择 KMnO_4 作氧化剂, 由于 $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ 均大于 $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$, $E^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-)$, 和 $E^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$, 在酸性介质中 KMnO_4 能将 Cl^- , Br^- , I^- 氧化成 Cl_2 , Br_2 , I_2 。而选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂则能符合上述要求。

在实践中常会遇到这样一种情况, 在某一水溶液中同时存在着多种离子, 这些都能和所加入的还原剂发生氧化还原反应, 例如:



上述两种离子是同时被还原剂还原,还是按一定的次序先后被还原呢?从标准电极电势数据看:

$$E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7631 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.440 \text{ V}$$

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$

Fe^{2+} , Cu^{2+} 都能被 Zn 所还原。当 $E_2^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$, $E_1^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 时,由于 $E_2^{\ominus} > E_1^{\ominus}$,因此应是 Cu^{2+} 首先被还原。随着 Cu^{2+} 被还原, Cu^{2+} 浓度不断下降,从而导致 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 不断减小。当下式成立时:

$$E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+}) = E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe})$$

Fe^{2+} , Cu^{2+} 将同时被 Zn 还原。可以计算出此时 Cu^{2+} 的浓度:

$$\begin{aligned} \lg c(\text{Cu}^{2+}) &= \frac{2}{0.059 \text{ V}} [E^{\ominus}(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) - E^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})] \\ &= \frac{2}{0.059 \text{ V}} (-0.440 - 0.337) \text{ V} = -26.33 \\ c(\text{Cu}^{2+}) &= 4.6 \times 10^{-27} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

可以看出,当 Fe^{2+} 开始被 Zn 还原时, Cu^{2+} 实际上已被还原完全。

由上例分析可知,在一定条件下,氧化还原反应首先发生在电极电势差最大的两个电对之间。

当系统中各氧化剂(或还原剂)所对应电对的电极电势相差很大时,控制所加入的还原剂(或氧化剂)的用量,可以达到分离系统中各氧化剂(或还原剂)的目的。例如,在盐化工生产上,从卤水中提取 Br_2 , I_2 时,就是用 Cl_2 作氧化剂来先后氧化卤水中的 Br^- 和 I^- ,并控制 Cl_2 的用量以达到分离 I_2 和 Br_2 的目的。

6.4.3 确定氧化还原反应的平衡常数

从理论上讲,任何氧化还原反应都可以用来构成原电池。在一定条件下,当电池的电动势或者说两电极电势的差等于零时,电池反应达到平衡,也就是组成该电池的氧化还原反应达到平衡。

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = 0$$

例如 Cu - Zn 原电池的电池反应为



$$K^{\text{碇}} = \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

这个反应能自发进行。随着反应的进行, Cu^{2+} 浓度不断减小, 而 Zn^{2+} 浓度不断增大, 因而 $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 的代数值不断减小, $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 的代数值不断增大。当两个电对的电极电势相等时, 反应进行到了极限, 建立了动态平衡。平衡时 $E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$, 即

$$E^{\text{碇}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Zn}^{2+}) = E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c(\text{Cu}^{2+})$$

$$\frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\text{碇}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} = \frac{2}{0.059 \text{ V}} [E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\text{碇}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

$$\text{即} \quad \lg K = \frac{2}{0.059 \text{ V}} [E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^{\text{碇}}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

$$= \frac{2}{0.059 \text{ V}} [0.337 - (-0.763)] = 37.3$$

$$K^{\text{碇}} = 1.9 \times 10^{37}$$

平衡常数很大, 说明这个反应进行得非常完全。推广到一般反应, 氧化还原反应的平衡常数 $K^{\text{碇}}$ 可由能斯特方程式从有关电对的标准电极电势求得。

氧化还原反应的通式为



氧化型和还原型两个电对的电极电势分别为

$$E_1(\text{氧化/还原}) = E_1^{\text{碇}}(\text{氧化/还原}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n_1} \lg \frac{c(\text{氧化型}_1)}{c(\text{还原型}_1)}$$

$$E_2(\text{氧化/还原}) = E_2^{\text{碇}}(\text{氧化/还原}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n_2} \lg \frac{c(\text{氧化型}_2)}{c(\text{还原型}_2)}$$

式中 $E_1^{\text{碇}}$, $E_2^{\text{碇}}$ 分别为氧化剂、还原剂两个电对的电极电势; n_1 , n_2 为氧化剂、还原剂的得失电子数。反应到达平衡时, $E_1 = E_2$, 即

$$E_1^{\text{碇}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n_1} \lg \frac{c(\text{氧化型}_1)}{c(\text{还原型}_1)} = E_2^{\text{碇}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n_2} \lg \frac{c(\text{氧化型}_2)}{c(\text{还原型}_2)}$$

整理得到

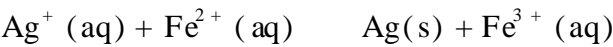
$$\lg K^{\text{碇}} = \lg \frac{c(\text{还原型}_1)}{c(\text{氧化型}_1)} \cdot \frac{n_2}{c(\text{氧化型}_2)} \cdot \frac{n_1}{c(\text{还原型}_2)} = \frac{(E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}}) n}{0.059 \text{ V}}$$

式中 n 为 n_1, n_2 最小公倍数。从上式可以看出, 氧化还原反应平衡常数的大小与 $E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}}$ 的差值有关, 差值越大, $K^{\text{碇}}$ 越大, 反应进行得越完全。如是引用条件电极电势, 求得的是条件平衡常数。

例 6 - 13 计算下列反应的平衡常数。

解:
$$\text{Cu(s)} + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$$
$$E_1^{\text{碇}} = E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}, E_2^{\text{碇}} = E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}) = 0.337 \text{ V}$$
$$\lg K^{\text{碇}} = \frac{(E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}}) \times 2}{0.059 \text{ V}} = \frac{(0.771 - 0.337) \text{ V} \times 2}{0.059 \text{ V}} = 14.71$$
$$K^{\text{碇}} = 5.1 \times 10^{14}$$

例 6 - 14 计算下列反应:



- (1) 在 298.15 K 时的平衡常数;
(2) 如果反应开始时, $c(\text{Ag}^+) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{Fe}^{2+}) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求达到平衡时的 Fe^{3+} 浓度。

解: (1) $E_1^{\text{碇}} = E^{\text{碇}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$, $E_2^{\text{碇}} = E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.771 \text{ V}$ 。因 $n_1 = n_2 = 1$, 所以

$$\lg K^{\text{碇}} = \frac{(E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}}) \times n}{0.059 \text{ V}} = \frac{(0.799 - 0.771) \text{ V}}{0.059 \text{ V}} = 0.475$$

故
$$K^{\text{碇}} = 2.98$$

(2) 设达到平衡时 $c(\text{Fe}^{3+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

	$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Fe}^{2+}(\text{aq})$	\rightleftharpoons	$\text{Ag(s)} + \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$
初始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0 0.10		0
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$1.0 - x$ $0.10 - x$		x

$$K^{\text{碇}} = \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ag}^+) c(\text{Fe}^{2+})} = \frac{x}{(1.0 - x)(0.10 - x)} = 2.98$$
$$c(\text{Fe}^{3+}) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.074 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

通过上述讨论, 可以看出由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、次序和程度。

当把氧化还原反应应用于滴定分析时, 要使反应完全程度达到 99.9% 以上, $E_1^{\text{碇}}$ 和 $E_2^{\text{碇}}$ 应相差多大? 滴定反应为

	$n_2 \text{ 氧化型}_1 + n_1 \text{ 还原型}_2$	\rightleftharpoons	$n_2 \text{ 还原型}_1 + n_1 \text{ 氧化型}_2$
此时	$\frac{c(\text{还原型}_1)}{c(\text{氧化型}_1)}$	$\frac{99.9}{0.1}$	$\frac{10^{3 n_2}}{10^{3 n_1}}$
同理	$\frac{c(\text{氧化型}_2)}{c(\text{还原型}_2)}$		

如 $n_1 = n_2 = 1$ 时,代入式(6-10),得

$$\begin{aligned}\lg K^{\text{碇}} &= \lg \frac{c(\text{氧化型}_1)}{c(\text{还原型}_1)} \frac{c(\text{氧化型}_2)}{c(\text{还原型}_2)} \\ &= \frac{(E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}}) n_1 n_2}{0.059 \text{ V}} \lg(10^3 \times 10^3) = \lg 10^6\end{aligned}$$

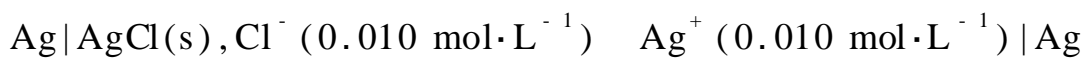
所以
$$E_1^{\text{碇}} - E_2^{\text{碇}} = \frac{0.059 \text{ V}}{n_1 n_2} \lg K^{\text{碇}} = \frac{0.059 \text{ V}}{1} \times 6 = 0.4 \text{ V}$$

当两个电对的条件电极电势之差大于0.4 V时,这样的反应才能用于滴定分析。

6.4.4 计算 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$ 和 pH

1. 计算 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$

用化学分析方法很难直接测定难溶物质在溶液中的离子浓度,所以很难应用离子浓度来计算 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$ 。但可以通过测定电池的电动势来计算 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$ 。例如,要计算难溶盐 AgCl 的 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$ 可设计如下电池:



由实验测得该电池的电动势为 0.34 V。

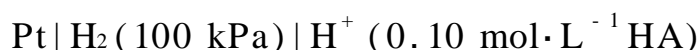
$$\begin{aligned}E_{(+)} &= E^{\text{碇}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg c(\text{Ag}^+) \\ E_{(-)} &= E^{\text{碇}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg c(\text{Ag}^+) \\ &= E^{\text{碇}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{AgCl})}{c(\text{Cl}^-)} \\ E &= E_{(+)} - E_{(-)} = 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ag}^+)_{\text{正}}}{c(\text{Ag}^+)_{\text{负}}} \\ 0.34 \text{ V} &= 0.059 \text{ V} \lg \frac{0.010 \times 0.010}{K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{AgCl})}\end{aligned}$$

所以
$$K_{\text{sp}}^{\text{碇}}(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^{-10}$$

不少难溶电解质的 $K_{\text{sp}}^{\text{碇}}$ 是用这种方法测定的。

2. 计算 pH

例如,某 H^+ 浓度未知的氢电极为



求算弱酸 HA 溶液的 H^+ 浓度。可将它和标准氢电极组成电池,测得电池的电动势,即可求得 H^+ 浓度。若测得电池电动势为 0.168 V,即

$$E = E_{(+)} - E_{(-)} = E^{\text{碲}}(\text{H}^{+} / \text{H}_2) - E_{(\text{未知})} = 0.0000 \text{ V} - E_{(\text{未知})} = 0.168 \text{ V}$$

而

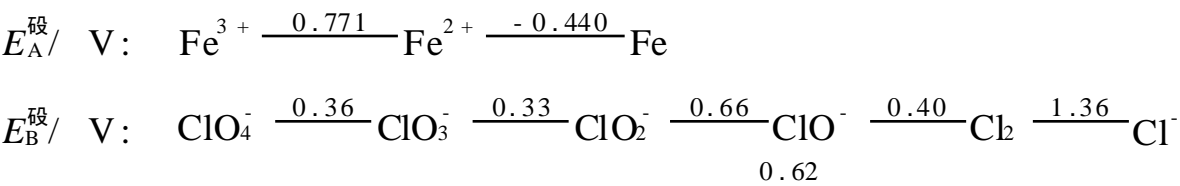
$$\begin{aligned} E_{(\text{未知})} &= E^{\text{碲}}(\text{H}^{+} / \text{H}_2) + \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg \frac{c^2(\text{H}^{+})}{p(\text{H}_2)/p^{\text{碲}}} \\ - 0.168 \text{ V} &= \frac{0.059 \text{ V}}{2} \lg c^2(\text{H}^{+}) = 0.059 \text{ V} \lg c(\text{H}^{+}) \\ c(\text{H}^{+}) &= 1.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 2.85 \end{aligned}$$

6.5 元素电极电势图及其应用

许多元素可以有多种氧化值,讨论它们各种氧化值的物质在水溶液中稳定性及氧化还原能力时经常用图解的方式。

6.5.1 元素电势图

同一元素的不同氧化态物质的氧化或还原能力是不同的。为了突出表示同一元素各不同氧化态物质的氧化还原能力以及它们相互之间的关系,拉蒂莫尔(Latimer W M)建议把同一元素的不同氧化态物质,按照从左到右其氧化值降低的顺序排列成下图式,并在两种氧化态物质之间的连线上标出对应电对的标准电极电势的数值。例如:



这种表示元素各种氧化态物质之间电极电势变化的关系图,叫做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态其氧化、还原能力的相对大小。其中 $E_{\text{A}}^{\text{碲}}$ 代表 $\text{pH} = 0$ 时的标准电极电势, $E_{\text{B}}^{\text{碲}}$ 代表 $\text{pH} = 14$ 时的标准电极电势。

6.5.2 元素电势图的应用

1. 歧化反应

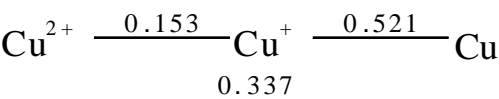
歧化过程(disproportionation)是一种自身氧化还原反应。例如:



在这一反应中,一部分 Cu^{+} 被氧化为 Cu^{2+} ,另一部分 Cu^{+} 被还原为金属 Cu 。当

一种元素处于中间氧化态时,它一部分向高氧化态变化(即被氧化),另一部分向低氧化态变化(即被还原),这类反应称为歧化反应。

铜的元素电势图为



因为 $E^{\text{碇}}(\text{Cu}^+/\text{Cu})$ 大于 $E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+)$, 即 $E^{\text{碇}}(\text{Cu}^+/\text{Cu}) - E^{\text{碇}}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = (0.521 - 0.153) \text{ V} = 0.368 \text{ V} > 0$, 所以 Cu^+ 在水溶液中能自发歧化为 Cu^{2+} 和 Cu 。

发生歧化反应的规律是:当电势图($\text{M}^{2+} \xrightarrow{E_{\text{左}}^{\text{碇}}} \text{M}^+ \xrightarrow{E_{\text{右}}^{\text{碇}}} \text{M}$)中 $E_{\text{右}}^{\text{碇}} > E_{\text{左}}^{\text{碇}}$ 时, M^+ 容易发生如下歧化反应:

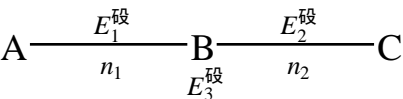


反之,当 $E_{\text{左}}^{\text{碇}} > E_{\text{右}}^{\text{碇}}$ 时, M^+ 虽处于中间氧化值,也不能发生歧化反应,而逆向反应则是自发的,即发生如下反应:



2. 计算标准电极电势

利用元素电势图,根据相邻电对的已知标准电极电势,可以求算任一未知电对的标准电极电势。假如有下列元素电势图:



将这三个电对分别与氢电极组成原电池,电池反应的标准摩尔吉布斯函数变分别为

$$\text{A} + \frac{n_1}{2} \text{H}_2 = \text{B} + n_1 \text{H}^+ \tag{1}$$

$${}_r G_{\text{m}(1)}^{\text{碇}} = - n_1 F E_1^{\text{碇}}$$

$$\text{B} + \frac{n_2}{2} \text{H}_2 = \text{C} + n_2 \text{H}^+ \tag{2}$$

$${}_r G_{\text{m}(2)}^{\text{碇}} = - n_2 F E_2^{\text{碇}}$$

$$\text{A} + \frac{n_1 + n_2}{2} \text{H}_2 = \text{C} + (n_1 + n_2) \text{H}^+ \tag{3}$$

$${}_r G_{\text{m}(3)}^{\text{碇}} = - (n_1 + n_2) F E_3^{\text{碇}}$$

由于

$${}_r G_{\text{m}(3)}^{\text{碇}} = {}_r G_{\text{m}(1)}^{\text{碇}} + {}_r G_{\text{m}(2)}^{\text{碇}}$$

因此

$$- (n_1 + n_2) E_3^{\text{碇}} = - n_1 E_1^{\text{碇}} - n_2 E_2^{\text{碇}}$$

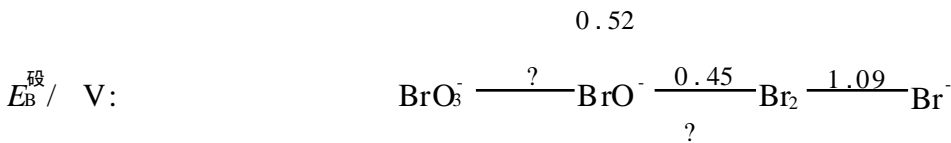
$$E_3^{\text{碇}} = \frac{n_1 E_1^{\text{碇}} + n_2 E_2^{\text{碇}}}{n_1 + n_2}$$

若有 i 个相邻的电对, 则

$$E^{\text{碇}} = \frac{n_1 E_1^{\text{碇}} + n_2 E_2^{\text{碇}} + \dots + n_i E_i^{\text{碇}}}{n_1 + n_2 + \dots + n_i} \tag{6 - 11}$$

式中的 n_1, n_2, n_i 分别代表各电对内转移的电子数。

例 6 - 15 根据下面碱性介质中溴的电势图求 $E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-)$ 和 $E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{BrO}^-)$ 。

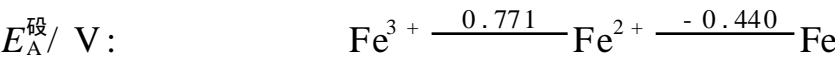


解: 根据式 (6 - 11):

$$\begin{aligned} E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}^-) &= \frac{5 \times E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) + 1 \times E^{\text{碇}}(\text{Br}_2 / \text{Br}^-)}{6} \\ &= \frac{5 \times 0.52 \text{ V} + 1 \times 1.09 \text{ V}}{6} = 0.62 \text{ V} \\ 5 E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) &= 4 \times E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{BrO}^-) + 1 \times E^{\text{碇}}(\text{BrO}^- / \text{Br}_2) \\ E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{BrO}^-) &= \frac{5 \times E^{\text{碇}}(\text{BrO}_3^- / \text{Br}_2) - 1 \times E^{\text{碇}}(\text{BrO}^- / \text{Br}_2)}{4} \\ &= \frac{5 \times 0.52 \text{ V} - 0.45 \text{ V}}{4} = 0.54 \text{ V} \end{aligned}$$

3. 了解元素的氧化还原特性

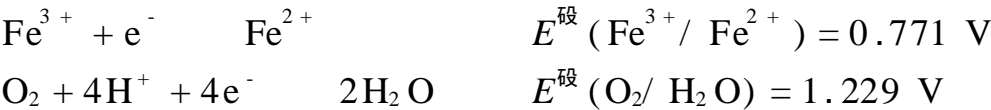
根据元素电势图, 可以全面地描绘出某一元素的一些氧化还原特性。例如, 金属铁在酸性介质中的元素电势图为



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 $E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe})$ 为负值, 而 $E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$ 为正值, 故在稀盐酸或稀硫酸等非氧化性稀酸中 Fe 主要被氧化为 Fe^{2+} 而非 Fe^{3+} :

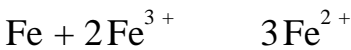


但是在酸性介质中 Fe^{2+} 是不稳定的, 易被空气中的氧所氧化。因为



所以
$$4\text{Fe}^{2+} + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons 4\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$$

由于 $E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}) < E^{\text{碇}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+})$, 故 Fe^{2+} 不会发生歧化反应, 却可以发生逆歧化反应:

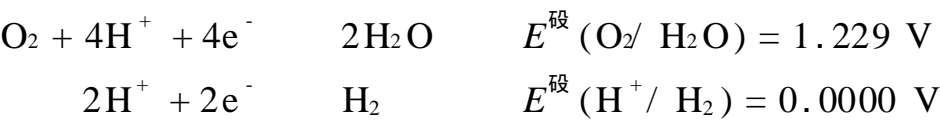


因此,在 Fe^{2+} 盐溶液中,加入少量金属铁,能避免 Fe^{2+} 被空气中的氧气氧化为 Fe^{3+} 。

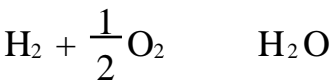
由此可见,在酸性介质中 Fe 的最稳定的氧化态是 Fe^{3+} 。

6.6 氧化还原反应的速率及其影响因素

前面讨论了标准电极电势及条件电极电势,由此可以判断氧化还原反应进行的方向、次序和程度,但这只是说明了氧化还原反应进行的可能性,并不能指出反应速率的快慢。实际上,由于氧化还原反应的机理比较复杂,各种反应的反应速率差别很大。有的反应速率较快,有的反应速率较慢;有的反应虽然从理论上看是可以进行的,但实际上几乎察觉不到反应的进行,例如:



从标准电极电势来看,可以发生下列反应:



实际上,在常温常压下几乎察觉不到反应的进行,只有在点火或有催化剂存在的条件下,反应才能很快进行。因此,对于氧化还原反应,不仅要由反应的平衡常数来判断反应的可能性,还要从反应速率来考虑反应的现实性。滴定分析要求反应能快速进行,所以必须考虑氧化还原反应的速率。

6.6.1 氧化还原反应的复杂性

氧化还原反应是电子转移的反应,电子的转移往往会遇到阻力,例如溶液中的溶剂分子和各种配位体的阻碍,物质之间的静电作用力等等。而且发生氧化还原反应后,因价态发生变化,不仅使原子或离子的电子层结构发生变化,而且化学键的性质和物质组成也会发生变化。例如, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原为 Cr^{3+} 时,从原来是带负电荷的含氧酸根离子转化为简单的带正电荷的水合离子,结构发生了很大改变,这可能是造成氧化还原反应速率缓慢的一种主要原因。

另外,氧化还原反应的机理比较复杂,例如, MnO_4^- 和 Fe^{2+} 的反应:



这个反应式只表示了反应的最初状态和最终状态,实际上反应是分步进行的。在这一系列的反应中,只要有一步反应是慢的,反应的总速率就会受到影响。因为反应一定要有关分子或离子相互碰撞后才能发生,而碰撞的概率和参加反应的分子或离子数有关,所以反应有的快有的慢。例如:



是双分子反应,在 Fe^{2+} 和 Ce^{4+} 相互碰撞后,就可能发生反应,反应的概率比较大。而三分子反应:

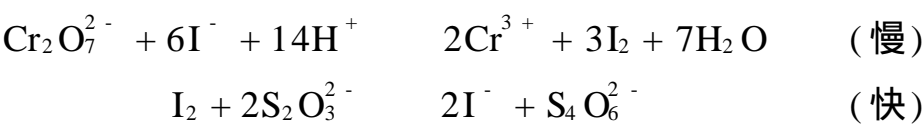


要求 2 个 Fe^{3+} 和 1 个 Sn^{2+} 同时碰撞后才可能发生反应,它们在空间某一点上碰撞的概率要比双分子反应小得多,因此更多分子和离子之间同时碰撞而发生反应的概率更小。

6.6.2 影响氧化还原反应速率的因素

1. 浓度

根据质量作用定律,反应速率与反应物浓度的乘积成正比。但是许多氧化还原反应是分步进行的,整个反应的速率由最慢的一步决定,所以不能笼统地按总的氧化还原反应方程式中各反应物的计量数来判断其浓度对反应速率的影响程度。但一般说来,增加反应物浓度可以加速反应进行。例如,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液,反应如下:



以淀粉为指示剂,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定到 I_2 与淀粉生成的蓝色消失为止。但因有 Cr^{3+} 存在,干扰终点颜色的观察,所以最好在稀溶液中滴定。但不能过早稀释溶液,因第一步反应较慢,必须在较浓的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 溶液中,使反应较快进行。经一段时间第一步反应进行完全后,再将溶液稀释,以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定。对于有 H^+ 参加的反应,提高酸度也能加速反应。例如, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 的反应速率较慢,提高 I^- 和 H^+ 的浓度可加速反应。

2. 温度

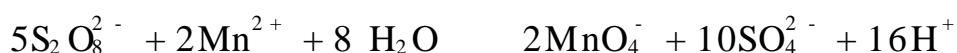
温度对反应速率的影响是比较复杂的。对大多数反应来说,升高温度可以提高反应速率。例如,在酸性溶液中, MnO_4^- 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应:



在室温下,反应速率很慢,加热能加快此反应的进行。但温度不能过高,因 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 在高温时会分解,通常将溶液加热至 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 。所以在增加温度来加快反应速率时,还应注意其他一些不利因素。例如 I_2 有挥发性,加热溶液会引起挥发损失;有些物质如 Fe^{2+} , Sn^{2+} 等加热时会促进它们被空气中的 O_2 所氧化,从而引起误差。

3. 催化剂

催化剂对反应速率有很大的影响。例如在酸性介质中,用过二硫酸铵氧化 Mn^{2+} 的反应:



必须有 Ag^+ 作催化剂反应才能迅速进行。又如 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应, Mn^{2+} 的存在能催化反应迅速进行。由于 Mn^{2+} 是反应的生成物之一,所以这种反应称为自动催化反应(self-catalyzed reaction)。此反应在开始时,由于一般 KMnO_4 溶液中 Mn^{2+} 含量极少,虽然加热到 $75 \sim 85^\circ\text{C}$,反应进行得仍较为缓慢, MnO_4^- 褪色很慢。但反应开始后,溶液中产生了 Mn^{2+} ,就使以后的反应大为加速。

4. 诱导作用

在氧化还原反应中,不仅催化剂能影响反应速率,而且有的氧化还原反应也能促进另一种氧化还原反应的进行。这种现象称为诱导作用。例如,下一反应一般情况下进行得较缓慢:



但当有 Fe^{2+} 存在, Fe^{2+} 和 MnO_4^- 之间的氧化还原反应可以加速此反应:



Fe^{2+} 和 MnO_4^- 之间的反应称为诱导反应, MnO_4^- 和 Cl^- 的反应称为受诱反应。 Fe^{2+} 称为诱导体, MnO_4^- 称为作用体, Cl^- 称为受诱体。

诱导反应与催化反应不同。在催化反应中,催化剂参加反应后恢复其原来的状态。而在诱导反应中,诱导体参加反应后变成了其他物质。诱导作用的发生,是由于反应过程中形成的不稳定中间产物具有更强的氧化能力。例如 KMnO_4 氧化 Fe^{2+} 诱导了 Cl^- 的氧化,是由于 MnO_4^- 氧化 Fe^{2+} 的过程中形成了一系列锰的中间产物 $\text{Mn}(\quad)$, $\text{Mn}(\quad)$, $\text{Mn}(\quad)$, $\text{Mn}(\quad)$ 等,它们能与 Cl^- 起反应,因而出现诱导作用。如果在溶液中加入过量的 Mn^{2+} , Mn^{2+} 能使 $\text{Mn}(\quad)$ 迅速转变为 $\text{Mn}(\quad)$,而此时又因溶液中有大量 Mn^{2+} ,降低了 $\text{Mn}(\quad)/\text{Mn}(\quad)$ 电对的电极电势,从而使 $\text{Mn}(\quad)$ 只能与 Fe^{2+} 起反应而不与 Cl^- 起反应,这样就可

防止 Cl^- 对 MnO_4^- 的还原反应。

因此,为了使氧化还原反应能按所需方向定量、迅速地进行完全,选择和控制适当的反应条件(包括温度、酸度和添加某些试剂等)是十分重要的。

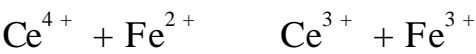
6.7 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法(redox titration)是以氧化还原反应为基础的滴定分析法。它的应用很广泛,可以用来直接测定氧化剂和还原剂,也可用来间接测定一些能和氧化剂或还原剂定量反应的物质。

6.7.1 氧化还原滴定曲线

氧化还原滴定中的氧化态和还原态的浓度逐渐改变,有关电对的电极电势也随之变化。以溶液的电极电势为纵坐标,加入的标准溶液为横坐标作图,得到的曲线称为氧化还原滴定曲线。

图 6 - 5 是以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液中滴定 Fe^{2+} 溶液的滴定曲线。滴定反应为



未滴定前,溶液中只有 Fe^{2+} , 因此无法利用能斯特方程式计算溶液的电极电势。

滴定开始后,溶液中存在两个电对,根据能斯特方程式,两个电对的电极电势分别为

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})}$$
$$E(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = E^{\text{碲}}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})}$$

其中 $E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, $E^{\text{碲}}(\text{Ce}^{4+} / \text{Ce}^{3+}) = 1.44 \text{ V}$ 。

图 6 - 5 以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Ce^{4+} 溶液滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Fe^{2+} 溶液的滴定曲线

在滴定过程中,每加入一定量滴定剂,反应达到一个新的平衡,此时两个电对的电极电势相等。因此,溶液中各平衡点的电势可选用便于计算的任何一个电对来计算。

化学计量点前,溶液中存在过量的 Fe^{2+} , 滴定过程中电极电势的变化可根据 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对计算,此时 $E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$ 值随溶液中 $c(\text{Fe}^{3+})/c(\text{Fe}^{2+})$ 的改变而变化。当 $c(\text{Fe}^{2+})$ 剩余 0.1% 时:

$$\begin{aligned} E &= E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= 0.68 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg(99.9/0.1) = 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

化学计量点时两电对的电势相等,故可以通过两个电对的浓度关系来计算。令化学计量点时的电势为 E_{sp} 。则

$$\begin{aligned} E_{\text{sp}} &= E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n_2} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= E^{\ominus}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + \frac{0.059 \text{ V}}{n_1} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \quad (6-12) \end{aligned}$$

$$\text{又令} \quad E_2^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) \quad E_1^{\ominus} = E^{\ominus}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+})$$

由式(6-12)可得

$$\begin{aligned} n_1 E_{\text{sp}} &= n_1 E_1^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \\ n_2 E_{\text{sp}} &= n_2 E_2^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \end{aligned}$$

将上面两式相加得

$$(n_1 + n_2) E_{\text{sp}} = n_1 E_1^{\ominus} + n_2 E_2^{\ominus} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+}) c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{3+}) c(\text{Fe}^{2+})}$$

根据前述滴定反应式,当加入 Ce^{4+} 的物质的量与 Fe^{2+} 的物质的量相等时, $c(\text{Ce}^{4+}) = c(\text{Fe}^{2+})$, $c(\text{Ce}^{3+}) = c(\text{Fe}^{3+})$, 此时

$$\lg \frac{c(\text{Ce}^{4+}) c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Ce}^{3+}) c(\text{Fe}^{2+})} = 0$$

故

$$E_{\text{sp}} = \frac{n_1 E_1^{\ominus} + n_2 E_2^{\ominus}}{n_1 + n_2} \quad (6-13)$$

上式即化学计量点电势的计算式,适用于电对的氧化型和还原型的系数相

等的氧化还原滴定。

对于 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液滴定 Fe^{2+} , 化学计量点时的电极电势为

$$E_{\text{sp}} = \frac{E^{\text{碲}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}{2} = \frac{(0.68 + 1.44)\text{V}}{2} = 1.06\text{ V}$$

化学计量点后, 加入了过量的 Ce^{4+} , 因此可利用 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ 电对来计算, 当 Ce^{4+} 过量 0.1 % 时

$$\begin{aligned} E &= E^{\text{碲}}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) + 0.059\text{ V} \lg \frac{c(\text{Ce}^{4+})}{c(\text{Ce}^{3+})} \\ &= 1.44\text{ V} + 0.059\text{ V} \lg(0.1/100) = 1.26\text{ V} \end{aligned}$$

由上面的计算可知, 从化学计量点前 Fe^{2+} 剩余 0.1 % 到化学计量点后 Ce^{4+} 过量 0.1 % , 溶液的电极电势值由 0.86V 增加至 1.26 V , 改变了 0.4 V , 这个变化称为滴定电势突跃。电势突跃的大小和氧化剂与还原剂两电对的条件电极电势的差值有关。条件电极电势相差较大, 突跃较大; 反之较小。电势突跃的范围是选择氧化还原指示剂的依据。

氧化还原滴定曲线常因滴定介质的不同而改变其位置和突跃的大小。这主要是由于在不同介质(主要是酸)条件下, 相关电极的条件电极电势改变了。图 6 - 6 是用 KMnO_4 溶液在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线。

图 6 - 6 在不同介质中 KMnO_4 溶液
滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

(问题: 为什么在 HCl 和 H_3PO_4 溶液介质条件下, 在化学计量点前, 滴定曲线的位置比较低? 为什么化学计量点后的曲线位置低于理论曲线?)

6.7.2 氧化还原指示剂

在氧化还原滴定中, 可以用仪器测定系统电势的变化来确定终点, 但通常还是利用指示剂在化学计量点附近时颜色的改变来指示终点。常用的指示剂有以下几类。

1. 氧化还原指示剂

氧化还原指示剂本身是具有氧化还原性质的有机化合物,它的氧化型和还原型具有不同颜色。例如常用的氧化还原指示剂二苯胺磺酸钠,它的氧化型呈红紫色,还原型是无色的。当用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液滴定 Fe^{2+} 到化学计量点时,稍过量的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,即将二苯胺磺酸钠由无色的还原型氧化为红紫色的氧化型,指示终点的到达。

如果用 In_{Ox} 和 In_{Red} 分别表示指示剂的氧化型和还原型,氧化还原指示剂的半反应可用下式表示:

$$\text{In}_{\text{Ox}} + ne^- \rightleftharpoons \text{In}_{\text{Red}}$$
$$E = E_{\text{In}}^{\text{red}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{c(\text{In}_{\text{Ox}})}{c(\text{In}_{\text{Red}})}$$

式中 $E_{\text{In}}^{\text{red}}$ 为指示剂的标准电极电势。当溶液中氧化还原电对的电势改变时,指示剂的氧化型和还原型的浓度比也会发生改变,因而使溶液的颜色发生变化。

与酸碱指示剂的变化情况相似,当 $c(\text{In}_{\text{Ox}})/c(\text{In}_{\text{Red}}) = 10$ 时,溶液呈现氧化型的颜色,此时

$$E = E_{\text{In}}^{\text{red}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg 10 = E_{\text{In}}^{\text{red}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n}$$

当 $c(\text{In}_{\text{Ox}})/c(\text{In}_{\text{Red}}) = 1/10$ 时,溶液呈现还原型的颜色,此时

$$E = E_{\text{In}}^{\text{red}} + \frac{0.059 \text{ V}}{n} \lg \frac{1}{10} = E_{\text{In}}^{\text{red}} - \frac{0.059 \text{ V}}{n}$$

故指示剂变色的电势范围为

$$E_{\text{In}}^{\text{red}} \pm \frac{0.059}{n} \text{ V}$$

实际工作中,采用条件电极电势比较合适,得到指示剂变色的电势范围为

$$E_{\text{In}}^{\text{red}} \pm \frac{0.059}{n} \text{ V}$$

当 $n = 1$ 时,指示剂变色的电势范围为 $E_{\text{In}}^{\text{red}} \pm 0.059 \text{ V}$; $n = 2$ 时,为 $E_{\text{In}}^{\text{red}} \pm 0.030 \text{ V}$ 。由于此范围甚小,一般就可用指示剂的条件电极电势来估量指示剂变色的电势范围。

表 6 - 3 列出了一些重要的氧化还原指示剂的条件电极电势及颜色变化。

2. 自身指示剂

有些标准溶液或被滴定物质本身有很深的颜色,而滴定产物无色或颜色很

表 6 - 3 一些氧化还原指示剂的条件电极电势及颜色变化

指 示 剂	$E_{\text{In}}^{\text{red}} / \text{V}$ $c(\text{H}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	颜 色 变 化	
		氧化态	还原态
亚甲基蓝	0.36	蓝	无色
二苯胺	0.76	紫	无色
二苯胺磺酸钠	0.84	红紫	无色
邻苯氨基苯甲酸	0.89	红紫	无色
邻二氮杂菲 - 亚铁	1.06	浅蓝	红

淡。在滴定时,这种试剂稍一过量就很容易察觉,该试剂本身起着指示剂的作用,叫做自身指示剂。例如 KMnO_4 本身显紫红色,而被还原的产物 Mn^{2+} 则几乎无色,所以用 KMnO_4 来滴定无色或浅色还原剂时,一般不必另加指示剂。化学计量点后, MnO_4^- 过量 $2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 即使溶液呈粉红色。

3. 专属指示剂

颜色,因而可指示滴定终点。例如,可溶性淀粉与 I_2 生成深蓝色吸附配合物,反应特效而灵敏,蓝色的出现与消失可指示终点。又如以 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 时,可用 KSCN 为指示剂,当溶液出现红色,即生成 $\text{Fe}(\text{ })$ 的硫氰酸配合物时,即为终点。

6.7.3 氧化还原滴定前的预处理

在氧化还原滴定中如果被滴定的某一物质同时存在不同氧化态,必须在滴定前进行预处理,使不同氧化态组分转变为可被滴定的同一氧化态,才能进行测定和定量计算。

1. 预处理氧化剂或还原剂的选择

所选择的预处理剂必须符合以下条件:

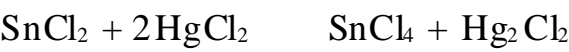
- 反应速率快;
- 必须将欲测组分定量地氧化或还原;
- 反应应具有一定的选择性;
- 过量的预处理剂易于除去。

除去过量预处理剂的方法如下。

加热分解:如 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 , 可借加热煮沸分解除去。

过滤:如 NaBiO_3 不溶于水,可借过滤除去。

利用化学反应:如用 HgCl_2 可除去过量 SnCl_2 , 其反应为



Hg₂Cl₂ 沉淀不被一般滴定剂氧化,不必过滤除去。

2. 常用的预氧化剂及预还原剂

常用的预氧化剂和预还原剂列于表 6 - 4 及表 6 - 5。

表 6 - 4 预氧化时常用的氧化剂

氧 化 剂	反 应 条 件	主 要 作 用		除 去 方 法
NaBiO ₃ $\text{NaBiO}_3(\text{s}) + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Bi}^{3+} + \text{Na}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$ $E^\text{玻} = 1.80 \text{ V}$	室温, HNO ₃ 介质 H ₂ SO ₄ 介质	Mn ²⁺ Ce ³⁺	MnO ₄ ⁻ Ce ⁴⁺	过 滤
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- = 2\text{SO}_4^{2-}$ $E^\text{玻} = 2.01 \text{ V}$	酸 性 Ag 作催化 剂	Ce ³⁺ Mn ²⁺ Cr ³⁺ VO ²⁺	Ce ⁴⁺ MnO ₄ ⁻ Cr ₂ O ₇ ²⁻ VO ₃ ⁻	煮沸 分解
H_2O_2 $\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = 3\text{OH}^-$ $E^\text{玻} = 0.88 \text{ V}$	NaOH 介质 HCO ₃ ⁻ 介质 碱性介质	Cr ³⁺ Co ²⁺ Mn ²⁺	CrO ₄ ⁻ Co ³⁺ Mn ⁴⁺	煮 沸分解, 加少量 Ni ²⁺ 或 I ⁻ 作催化 剂, 加速 H ₂ O ₂ 分解
高 锰 酸 盐	焦磷酸盐和 氟化物 Cr ³⁺ 存在时	Ce ³⁺ V ⁴⁺	Ce ⁴⁺ V ⁵⁺	叠 氮化钠或亚 硝酸钠
高 氯 酸	热、浓 HClO ₄	V ⁴⁺ Cr ³⁺	V ⁵⁺ Cr ₂ O ₇ ²⁻	迅 速冷却至室温, 用水 稀释

表 6 - 5 预还原时常用的还原剂

还 原 剂	反 应 条 件	主 要 作 用		除 去 方 法
SO_2 $\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $E^\text{玻} = 0.200 \text{ V}$	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (有 SCN ⁻ 共存, 加速反应)	Fe ³⁺ As ⁵⁺ Sb ⁵⁺ Cu ²⁺	Fe ²⁺ As ³⁺ Sb ³⁺ Cu ⁺	煮 沸, 通 CO ₂
SnCl_2 $\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}^{2+}$ $E^\text{玻} = 0.151 \text{ V}$	酸 性, 加热	Fe ³⁺ Mo ⁶⁺ As ⁵⁺	Fe ²⁺ Mo ⁵⁺ As ³⁺	快 速加入过量的 HgCl ₂ $\text{Sn}^{2+} + 2\text{HgCl}_2 = \text{Sn}^{4+} + \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$
锌 - 汞 齐 还 原 剂	H ₂ SO ₄ 介质	Cr ³⁺ Fe ³⁺ Ti ⁴⁺ V ⁵⁺	Cr ²⁺ Fe ²⁺ Ti ³⁺ V ²⁺	

3. 有机物的去除

试样中存在的有机物常常干扰氧化还原滴定,应在滴定前先除去。常用方法有干法灰化和湿法灰化等。干法灰化是在高温下使有机物氧化破坏。湿法灰化是加入氧化性酸如 HNO₃, H₂SO₄ 或 HClO₄ 等把有机物分解除去。

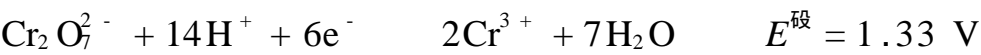
6.8 常用氧化还原滴定方法

氧化还原反应很多,但能用来作为氧化还原滴定的还是有限的,常见的主要有重铬酸钾法、高锰酸钾法、碘量法、铈量法、溴酸钾法等。下面重点介绍三种最常见的氧化还原滴定方法。

6.8.1 重铬酸钾法

1. 概述

在酸性条件下 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是一常用的氧化剂,其酸性溶液中与还原剂作用, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 被还原成 Cr^{3+} :



实际上, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}$ 电对的条件电极电势比标准电极电势小得多。例如在 $c(\text{HClO}_4) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸溶液中, $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1.025 \text{ V}$; 在 $c(\text{HCl}) = 1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸溶液中, $E(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+}) = 1.00 \text{ V}$ 。重铬酸钾法需在强酸条件下测定无机物和有机物。此法具有一系列优点:

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 易于提纯,可以直接准确称取一定质量干燥纯净的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 准确配制成一定浓度的标准溶液;

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液相当稳定,只要保存在密闭容器中,浓度可长期保持不变;

不受 Cl^- 还原作用的影响,可在盐酸溶液中进行滴定。

重铬酸钾法有直接法和间接法之分。对一些有机试样,在硫酸溶液中,常加入过量重铬酸钾标准溶液,加热至一定温度,冷却后稀释,再用硫酸亚铁铵标准溶液返滴定。这种间接方法还可以用于腐殖酸肥料中腐殖酸的分析、电镀液中有机物的测定。

应用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液进行滴定时,常用氧化还原指示剂,例如二苯胺磺酸钠或邻苯氨基苯甲酸等。使用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时应注意废液处理,以免污染环境。

2. 应用示例

铁的测定 重铬酸钾法测定铁利用下列反应:



试样(铁矿石等)一般用 HCl 溶液加热分解后,将铁还原为亚铁,常用的还原剂为 SnCl_2 , 其反应方程为



过量 SnCl_2 用 HgCl_2 氧化:



适当稀释后用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定(为了避免汞的污染现常用无汞测铁法)。

滴定时如采用二苯胺磺酸钠作指示剂,终点时溶液由绿色(Cr^{3+} 颜色)突变为紫色或紫蓝色。已知二苯胺磺酸钠变色时的 $E^{\text{碲}} = 0.84 \text{ V}$ 。 $E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.68 \text{ V}$, 则滴定至 99.9% 时的电极电势为

$$\begin{aligned} E(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) &= E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + 0.059 \text{ V} \lg \frac{c(\text{Fe}^{3+})}{c(\text{Fe}^{2+})} \\ &= 0.68 \text{ V} + 0.059 \text{ V} \lg \frac{99.9}{0.1} = 0.86 \text{ V} \end{aligned}$$

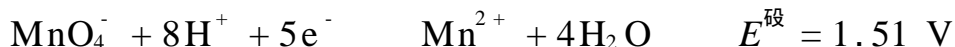
可见,当滴定进行至 99.9% 时,电极电势已超过指示剂变色的电势,此时滴定终点将过早到达。为了减小终点误差,可在试液中加入 H_3PO_4 , 使 Fe^{3+} 生成无色而稳定的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 配阴离子,降低 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对的电势。例如在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 与 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中, $E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.51 \text{ V}$, 从而避免了过早氧化指示剂。

Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的测定 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 反应,定量地沉淀为 BaCrO_4 和 PbCrO_4 。沉淀经过滤、洗涤、酸溶后,用标准 Fe^{2+} 溶液滴定试液中的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 由滴定所消耗的 Fe^{2+} 的量计算 Ba^{2+} 和 Pb^{2+} 的量。

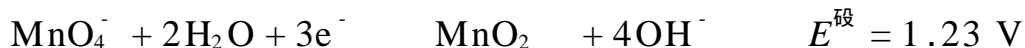
6.8.2 高锰酸钾法

1. 概述

高锰酸钾是强氧化剂。在强酸性溶液中, KMnO_4 还原为 Mn^{2+} :

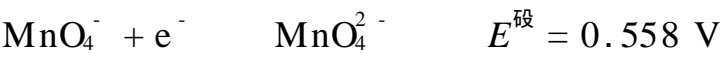


在中性或弱碱性溶液中,还原为 MnO_2 :



反应后生成棕褐色 MnO_2 沉淀,妨碍滴定终点的观察,这个反应在定量分析中很少应用,所以高锰酸钾法一般都在强酸条件下使用。但在强碱性条件下 KMnO_4 氧化有机物的反应速率比在酸性条件下更快,所以用 KMnO_4 法测定甘油、甲醇、甲酸、葡萄糖、酒石酸等有机物一般适宜在碱性条件下进行。在 NaOH 浓度大于 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的碱性溶液中,很多有机物与 KMnO_4 反应。此时 MnO_4^- 被

还原为 MnO_4^{2-} :



利用 KMnO_4 作氧化剂,可直接滴定许多还原性物质,如 Fe^{2+} , H_2O_2 , 草酸盐等。

一些氧化性物质如 MnO_2 , PbO_2 , Pb_3O_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_3VO_4 等,可用间接法测定之。测定 MnO_2 ,可以在其 H_2SO_4 溶液中加入一定量的过量 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 或 FeSO_4 等,用 KMnO_4 标准溶液返滴定。

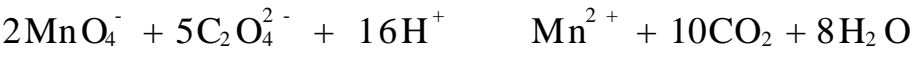
某些物质虽没有氧化还原性,但能与另一还原剂或氧化剂定量反应,也可以用间接法测定。例如将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,然后用稀 H_2SO_4 将所得沉淀溶解,用 KMnO_4 标准溶液滴定溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,间接求得 Ca^{2+} 含量。显然,凡是能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 定量地沉淀为草酸盐的金属离子(如 Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Bi^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} 等)都能用该法测定。

高锰酸钾法利用化学计量点后稍微过量的 MnO_4^- 本身的粉红色来指示终点的到达。

高锰酸钾法的优点是 KMnO_4 氧化能力强,应用广泛。但也因此而可以和很多还原性物质发生作用,故干扰比较严重,反应历程比较复杂,易发生副反应,因此滴定时要严格控制条件, KMnO_4 试剂常含少量杂质,其标准溶液不够稳定。已标定的 KMnO_4 溶液放置一段时间后,应重新标定。

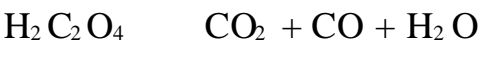
KMnO_4 溶液可用还原性基准物来标定, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等都可用作基准物。其中草酸钠不含结晶水,容易提纯,是最常用的基准物质。

在 H_2SO_4 溶液中, MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应为



为了使此反应能定量地较迅速地进行,应注意下述滴定条件:

温度 在室温下此反应的速率缓慢,须将溶液加热至 $75 \sim 85^\circ\text{C}$ 。但温度不宜过高,否则在酸性溶液中会使部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 发生分解:



酸度 一般滴定开始时的最适宜酸度约为 $c(\text{H}^+) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。若酸度过低, MnO_4^- 会部分被还原为 MnO_2 沉淀;酸度过高,又会促使 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解。为了防止诱导氧化 Cl^- 的反应发生,应当在 H_2SO_4 介质中进行。

滴定速度 由于 MnO_4^- 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的反应是自动催化反应,滴定开始时,加入的第一滴 KMnO_4 溶液褪色很慢,所以开始滴定时速度要慢些,在 KMnO_4 红色

未褪去之前,不要加入第二滴。当溶液中产生 Mn^{2+} 后,反应速率才逐渐加快,即使这样,也要等前面滴入的 KMnO_4 溶液褪色之后再滴加,否则部分加入的 KMnO_4 溶液来不及与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 反应,此时在热的酸性溶液中会发生分解:



导致标定结果偏低。

终点后稍微过量的 MnO_4^- 使溶液呈现粉红色而指示终点的到达。该终点不太稳定,这是由于空气中的还原性气体及尘埃等落入溶液中能使 KMnO_4 缓慢分解而使粉红色消失,所以经过半分钟不褪色即可认为终点已到。

2. 应用示例

H_2O_2 的测定 在酸性溶液中, H_2O_2 定量地被 MnO_4^- 氧化,其反应为



反应在室温下进行。反应开始速率较慢,但因 H_2O_2 不稳定,不能加热。随着反应的进行,由于生成的 Mn^{2+} 催化了反应,使反应速率加快。

H_2O_2 不稳定,工业用 H_2O_2 中常加入某些有机化合物(如乙酰苯胺等)作为稳定剂,这些有机化合物大多能与 MnO_4^- 反应而干扰测定,此时最好采用碘量法测定 H_2O_2 。生物化学中,过氧化氢酶能使 H_2O_2 分解,故可用适量的 H_2O_2 与过氧化氢酶作用,剩余的 H_2O_2 在酸性条件下用 KMnO_4 标准溶液滴定,以此间接测定过氧化氢酶的含量。

Ca^{2+} 的测定 一些金属离子能与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成难溶草酸盐沉淀。如果将生成的草酸盐沉淀溶于酸中,再用 KMnO_4 标准溶液来滴定 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$,就可间接测定这些金属离子。钙离子就可用此法测定。

在沉淀 Ca^{2+} 时,如果将沉淀剂 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 加到中性或碱性的 Ca^{2+} 溶液中,此时生成的 CaC_2O_4 沉淀颗粒很小,难于过滤,而且含有碱式草酸钙和氢氧化钙,所以必须适当地选择沉淀 Ca^{2+} 的条件。

正确沉淀 CaC_2O_4 的方法是在 Ca^{2+} 试液中先以盐酸酸化,然后加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。由于 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在酸性溶液中大部分以 HC_2O_4^- 存在, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度很小,此时即使 Ca^{2+} 浓度相当大,也不会生成 CaC_2O_4 沉淀。如果在加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 后把溶液加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$,滴入稀氨水。由于 H^+ 逐渐被中和, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度缓缓增加,结果可以生成粗颗粒结晶的 CaC_2O_4 沉淀。最后应控制溶液的 pH 在 3.5 至 4.5 之间(甲基橙呈黄色)并继续保温约 30 min 使沉淀陈化。这样不仅可避免其他不溶性钙盐的生成,而且所得 CaC_2O_4 沉淀又便于过滤和洗涤。放置冷却后,过滤、洗涤,将 CaC_2O_4 溶于稀硫酸中,即可用 KMnO_4 标准溶液滴定热溶液中与 Ca^{2+} 定量结合的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

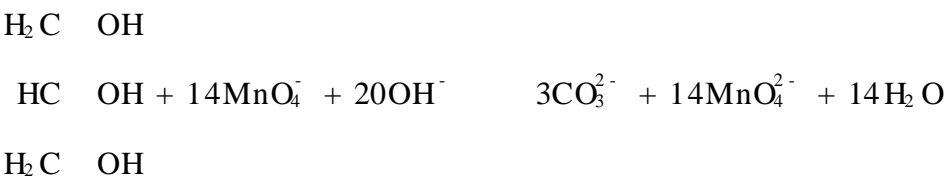
铁的测定 将试样溶解后(通常使用盐酸作为溶剂),生成的 Fe^{3+} (实际上是 FeCl_4^- , FeCl_6^{3-} 等配离子)应先用还原剂还原为 Fe^{2+} , 然后用 KMnO_4 标准溶液滴定之。在滴定前还应加入硫酸锰、硫酸及磷酸的混合液,其作用是:

避免 Cl^- 存在下所发生的诱导反应;
 Fe^{3+} 生成无色的 $\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}$ 配离子,可使终点易于观察。

(问题: Fe^{3+} 为什么影响终点正确判断?)

测定某些有机化合物 在强碱性溶液中, MnO_4^- 与有机化合物反应,生成绿色的 MnO_4^{2-} , 利用这一反应可以用高锰酸钾法测定某些有机化合物。

例如测定甘油,在试液中加入一定量过量的 KMnO_4 标准溶液,并加入氢氧化钠至溶液呈碱性:



待反应完成后,将溶液酸化。用 Fe^{2+} 标准溶液滴定溶液中所有的高价锰离子,使之还原为 $\text{Mn}(\quad)$, 计算出消耗的 Fe^{2+} 标准溶液的物质的量。用同样的方法,测出在碱性溶液中反应前一定量的 KMnO_4 标准溶液相当于 Fe^{2+} 标准溶液的用量。根据两者之差,计算出该有机物物质的量。此法可用于测定甲酸、甲醇、柠檬酸、酒石酸等。

6.8.3 碘量法

1. 概述

碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。由于固体 I_2 在水中的溶解度很小 ($0.00133\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 实际应用时通常将 I_2 溶解在 KI 溶液中,此时 I_2 在溶液中以 I_3^- 形式存在:



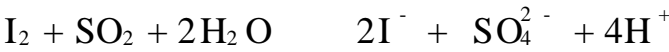
半反应为

$$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^- \quad E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.536\text{ V}$$

这一电对的标准电极电势处在电极电势表中间,可见 I_2 是一较弱的氧化剂,即凡是电极电势小于 $E^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 的还原性物质都能被 I_2 氧化,都有可能用 I_2 标准溶液进行滴定。这种方法称为直接碘量法(iodimetry),也称碘滴定法。例如

还原的方法和重铬酸钾法测铁相同。
为方便起见,一般仍简写为 I_2 。

钢铁中的硫的测定,将试样在 1300 的燃烧管中通 O₂ 燃烧,使硫转化为 SO₂ 后,再用 I₂ 标准溶液滴定:



用 I₂ 标准溶液滴定的直接碘量法还可以测定如 Sn(), Sb(), As₂O₃, S²⁻, SO₃²⁻, 维生素 C 等。由于 I₂ 的氧化能力不强,所以能被 I₂ 氧化的物质有限。而且直接碘法的应用受溶液中 H⁺ 浓度的影响较大。例如在较强的碱性溶液中就不能用 I₂ 溶液滴定,因为当 pH 较高时,发生如下的副反应:



这样就会给测定带来误差。在酸性溶液中,只有少数还原能力强、不受 H⁺ 浓度影响的物质才能发生定量反应,所以直接碘法的应用受到一定的限制。

另一方面 I⁻ 为一中等强度的还原剂,能被氧化剂如 K₂Cr₂O₇, KMnO₄, H₂O₂, KIO₃ 等定量氧化而析出 I₂, 例如:



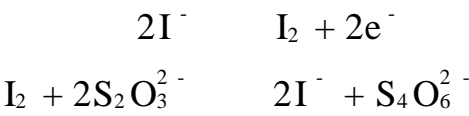
析出的 I₂ 用还原剂 Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定:



因而可间接测定氧化性物质,这种方法称为间接碘法(indirect iodometry)。

凡能与 KI 作用定量地析出 I₂ 的氧化性物质及能与过量 I₂ 在碱性介质中作用的有机物质,都可用间接碘法测定。

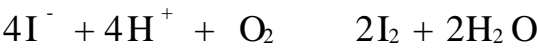
间接碘法的基本反应为



碘量法可能产生误差的来源有:

I₂ 具有挥发性,容易挥发损失;

I⁻ 在酸性溶液中易为空气中氧所氧化:



此反应在中性溶液中进行极慢,但随着溶液中 H⁺ 浓度增加而加快。若受阳光照射,反应速率增加更快。所以碘量法一般在中性或弱酸性溶液中及低温(<25)下进行。I₂ 溶液应保存于棕色密闭的试剂瓶中。在间接碘法中,氧化所析出的 I₂ 必须在反应完毕后立即进行滴定,滴定最好在碘量瓶中进行。为了减少 I⁻ 与空气的接触,滴定时不应过度摇荡。

碘量法的终点常用淀粉指示剂来确定。在有少量 I^- 存在下, I_2 与淀粉反应形成蓝色加合物, 根据蓝色的出现或消失来指示终点。

淀粉溶液应用新鲜配制的, 若放置过久, 则与 I_2 形成的加合物不呈蓝色而呈紫色或红色。这种红紫色加合物在用 $Na_2S_2O_3$ 滴定时褪色慢, 终点不敏锐。

此外, 碘量法也可利用 I_2 溶液的黄色作自身指示剂, 但灵敏度较差。

2. I_2 与硫代硫酸钠的反应

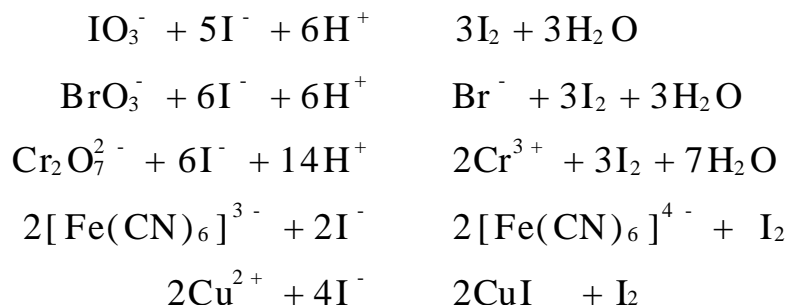
I_2 和 $Na_2S_2O_3$ 的反应是碘量法中最重要的反应, 如果酸度和滴定速度控制不当会由于发生副反应而生成误差。 I_2 和 $Na_2S_2O_3$ 的反应须在中性或弱酸性溶液中进行。因为在碱性溶液中, 会同时发生如下反应:



而使氧化还原过程复杂化。因此在用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定 I_2 之前, 溶液应先中和成中性或弱酸性。

如果需要在弱碱性溶液中滴定 I_2 , 应用 $NaAsO_2$ 代替 $Na_2S_2O_3$ 。

标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液的基准物质有: 纯碘, KIO_3 , $KBrO_3$, $K_2Cr_2O_7$, $K_3[Fe(CN)_6]$, 纯铜等。这些物质除纯碘外, 都能与 KI 反应析出 I_2 :



析出的 I_2 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定。

标定时称取一定量的基准物, 在酸性溶液中与过量 KI 作用, 析出的 I_2 以淀粉为指示剂, 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。标定时应注意:

基准物 $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 反应时, 溶液的酸度愈大, 反应速率愈快。但酸度太大时, I^- 容易被空气中的 O_2 所氧化。故在开始滴定时, 酸度一般以 $0.8 \sim 1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

$K_2Cr_2O_7$ 与 KI 的反应速率较慢, 应将溶液在暗处放置一定时间 (5 min), 待反应完全后再以 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。 KIO_3 与 KI 的反应快, 不需要放置。

在以淀粉作指示剂时, 应先用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定至溶液呈浅黄色 (大部分 I_2 已作用), 然后加入淀粉溶液, 用 $Na_2S_2O_3$ 溶液继续滴定至蓝色恰好消失即为终点。淀粉指示剂若加入太早, 则大量的 I_2 与淀粉结合成蓝色物质, 这一部分碘就不容易与 $Na_2S_2O_3$ 反应, 因而使滴定发生误差。

(问题: 滴定至终点后, 再经过几分钟, 溶液又会出现蓝色, 这是什么原因?)

3. 应用示例

硫酸铜中铜的测定 二价铜盐与 I^- 的反应如下:



碘再用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定,就可计算出铜的含量。

为了促使反应趋于完全,必须加入过量的 KI,但 KI 浓度太大会妨碍终点的观察。同时由于 CuI 沉淀强烈地吸附 I_2 ,使测定结果偏低。如果加入 KSCN,使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 溶液:



这样不仅可以释放出被吸附的 I_2 ,而且反应时再生出来的 I^- 可再与未作用的 Cu^{2+} 反应。在这种情况下,可以使用较少的 KI 而能使反应进行得更完全。但 KSCN 只能在接近终点时加入,否则 SCN^- 可直接还原 Cu^{2+} 而使结果偏低:



为了防止 Cu^{2+} 水解,反应必须在酸性溶液中进行(一般控制 pH 为 3~4)。酸度过低,反应速率慢,终点拖长;酸度过高,则 I^- 被空气氧化为 I_2 的反应被 Cu^{2+} 催化而加速,使结果偏高。由于 Cu^{2+} 易于与 Cl^- 形成配位化合物,因此应用 H_2SO_4 而不用 HCl 溶液控制酸度。

测定矿石(铜矿等)、合金、炉渣或电镀液中的铜也可应用碘量法。用适当的溶剂将矿石等固体试样溶解后,再用上述方法测定。但应注意防止其他共存离子的干扰,例如试样常含有 Fe^{3+} 能氧化 I^- :



故干扰铜的测定,使结果偏高。若加入 NH_4HF_2 ,可使 Fe^{3+} 生成稳定的 FeF_6^{3-} 配离子,降低了 Fe^{3+}/Fe^{2+} 电对的电势,从而防止 I^- 的氧化。 NH_4HF_2 还可控制溶液的酸度,使 pH 约为 3~4。

S^{2-} 或 H_2S 的测定 在酸性溶液中 I_2 能氧化 S^{2-} :



测定不能在碱性溶液中进行,因为在碱性溶液中会发生如下反应:

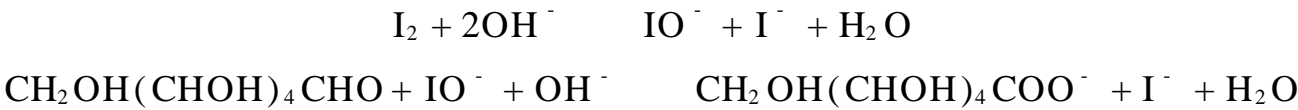


同时 I_2 也会发生歧化反应。

测定硫化物时,可以用标准 I_2 溶液直接测定,也可以加入过量标准碘溶液,再用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定过量的 I_2 。

葡萄糖含量的测定 葡萄糖分子中所含的醛基,能在碱性条件下用过量的 I_2

氧化成羧基,反应如下:



剩余的 IO^- 在碱性溶液中歧化成 IO_3^- 和 I^- :



溶液经酸化后又析出 I_2 :



最后以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 。

另外很多具有氧化性的物质都可以用碘量法测定,如过氧化物、臭氧、漂白粉中的有效氯等。

6.8.4 氧化还原滴定结果的计算

氧化还原滴定结果的计算主要依据氧化还原反应式中的化学计量关系。

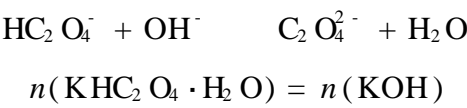
例 6 - 16 用 30.00 mL KMnO_4 溶液恰能氧化一定质量的 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 同样质量 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 又恰能被 25.20 mL $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$ 溶液中和。 KMnO_4 溶液的浓度是多少?

解: KMnO_4 与 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应为



所以 $n(\text{KMnO}_4) = 2/5 n(\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$

$\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 KOH 反应为



因两个反应中 $\text{KHC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 质量相等, 所以有

$$n(\text{KMnO}_4) = 2/5 n(\text{KOH})$$

$$\begin{aligned} \text{故 } c(\text{KMnO}_4) &= \frac{2c(\text{KOH})V(\text{KOH})}{5V(\text{KMnO}_4)} \\ &= \frac{2 \times 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 25.20 \times 10^{-3} \text{ L}}{5 \times 30.00 \times 10^{-3} \text{ L}} = 0.06720 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

例 6 - 17 有一 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的浓度为 $0.01683 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求其对 Fe 和 Fe_2O_3 的滴定度。称取含铁矿样 0.2801 g, 溶解后将溶液中 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 然后用上述 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定, 用去 25.60 mL。求试样中含铁量, 分别以 $w(\text{Fe})$ 和 $w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 表示。

解: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 滴定 Fe^{2+} 的反应为



$$n(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 1/6 n(\text{Fe})$$

$$\begin{aligned} T(\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \frac{m(\text{Fe})}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} = \frac{6c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)M(\text{Fe})}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \\ &= \frac{6 \times 0.01683 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.001 \text{ L} \times 55.85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mL}} = 5.640 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

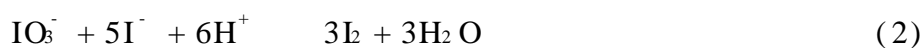
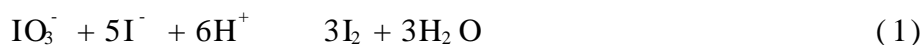
$$\begin{aligned} T(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) &= \frac{3c(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)M(\text{Fe}_2\text{O}_3)}{V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)} \\ &= \frac{3 \times 0.01683 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.001 \text{ L} \times 159.70 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ mL}} \\ &= 8.063 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \end{aligned}$$

因此

$$\begin{aligned} w(\text{Fe}) &= \frac{T(\text{Fe}/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m} \\ &= \frac{5.640 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 25.60 \text{ mL}}{0.2801 \text{ g}} = 0.5155 \\ w(\text{Fe}_2\text{O}_3) &= \frac{T(\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)V(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)}{m} \\ &= \frac{8.063 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \times 25.60 \text{ mL}}{0.2801 \text{ g}} = 0.7369 \end{aligned}$$

例 6-18 25.00 mL KI 用稀盐酸及 10.00 mL 0.05000 mol·L⁻¹ KIO₃ 溶液处理,煮沸以挥发除去释出的 I₂。冷却后,加入过量的 KI 溶液使之与剩余 KIO₃ 反应,释出的 I₂ 需用 21.14 mL 0.1008 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃ 溶液滴定。计算 KI 溶液的浓度。

解: 加入的 KIO₃ 分两部分分别与待测 KI(1) 和以后加入的 KI(2) 起反应:



第(2)步反应生成的 I₂ 又被 Na₂S₂O₃ 滴定:



反应(1)消耗的 KIO₃ 为总的 KIO₃ 量减去反应(2)所消耗的 KIO₃ 量,即

$$\begin{aligned} n[\text{KIO}_3(1)] &= n[\text{KIO}_3(\text{总})] - n[\text{KIO}_3(2)] = n[\text{KIO}_3(\text{总})] - 1/3 n[\text{I}_2(2)] \\ &= n[\text{KIO}_3(\text{总})] - 1/6 n[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] \end{aligned}$$

而 $n[\text{KI}(1)] = 5n[\text{KIO}_3(1)] = 5[n(\text{KIO}_3(\text{总})) - 1/6 n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]$

所以

$$\begin{aligned} c(\text{KI}) &= \frac{5[c(\text{KIO}_3)V(\text{KIO}_3) - \frac{1}{6}c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)]}{V(\text{KI})} \\ &= \frac{5 \times 10.00 \text{ mL} \times 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - \frac{1}{6} \times 21.14 \text{ mL} \times 0.1008 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{25.00 \text{ mL}} \\ &= 0.02897 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

思 考 题

1. 氧化还原反应的本质是什么？电极电势的大小揭示什么？
2. 氧化还原平衡的平衡常数与电动势有关还是与标准电动势有关？
3. 影响氧化还原反应的速率的主要因素有哪些？在滴定分析中是否都能利用加热的方法来加速反应的进行？为什么？
4. 什么是条件电极电势？它与标准电极电势的关系如何？
5. 是否条件平衡常数大的氧化还原反应就一定能用于氧化还原滴定？为什么？
6. 氧化还原滴定中,为什么可以用氧化剂和还原剂这两个电对中任一个电对的电势计算滴定过程中溶液的电势？

习 题

1. 求下列物质中元素的氧化值。

- | | |
|----------------------------------|---|
| (1) CrO_4^{2-} 中的 Cr | (2) MnO_4^{2-} 中的 Mn |
| (3) Na_2O_2 中的 O | (4) $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中的 C |

2. 下列反应中,哪些元素的氧化值发生了变化？并标出氧化值的变化情况。

- (1) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HClO} + \text{HCl}$
- (2) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HCl} + \text{O}_2$
- (3) $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6\text{KI} + 14\text{HCl} \rightarrow 2\text{CrCl}_3 + 3\text{I}_2 + 7\text{H}_2\text{O} + 8\text{KCl}$

3. 用离子电子法配平下列在碱性介质中的反应式。

- (1) $\text{Br}_2 + \text{OH}^- \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{Br}^-$
- (2) $\text{Zn} + \text{ClO}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-} + \text{Cl}^-$
- (3) $\text{MnO}_4^- + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
- (4) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cr}(\text{OH})_4^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

4. 用离子电子法配平下列在酸性介质中的反应式。

- (1) $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{MnO}_4^- + \text{SO}_4^{2-}$
- (2) $\text{PbO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$
- (4) $\text{I}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{I}^- + \text{S}$

5. Diagram galvanic cells that have the following net reactions.

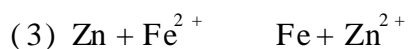
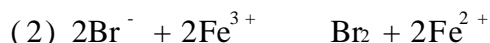
- | | |
|---|---|
| (1) $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ | (2) $\text{Ni} + \text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Pb}$ |
| (3) $\text{Cu} + 2\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Ag}$ | (4) $\text{Sn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Sn}^{2+} + \text{H}_2$ |

6. 下列物质在一定条件下都可以作为氧化剂: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CuCl_2 , FeCl_3 , H_2O_2 , I_2 , Br_2 , F_2 , PbO_2 。试根据标准电极电势的数据,把它们按氧化能力的大小排列成顺序,并写出它

们在酸性介质中的还原产物。

7. Calculate the potential of a cell made with a standard bromine electrode as the anode and a standard chlorine electrode as the cathode.

8. Calculate the potential of a cell based on the following reactions at standard conditions.

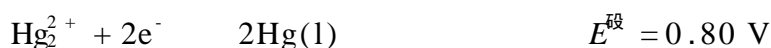


(1) 判断下列反应的方向:



(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,标明电池的正负极,并计算其标准电动势。

(3) 当氢离子浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,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。



求 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)$ 。

(提示: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+} + 2\text{Cl}^-$)

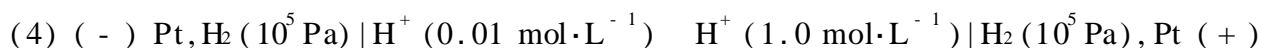
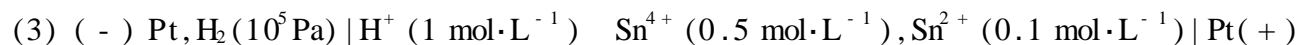
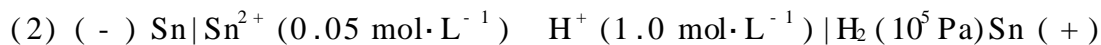
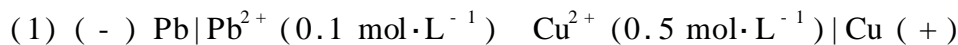
11. 已知下列电池(-) $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+} (x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Ag}^+ (0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) | \text{Ag} (+)$ 的电动势为 1.51 V ,求 Zn^{2+} 的浓度。

12. 为了测定溶度积,设计了下列原电池

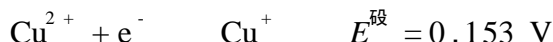
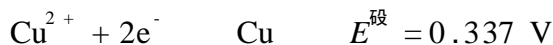


在 25°C 时测得电池电动势 $E^\ominus = 0.22 \text{ V}$,求 PbSO_4 溶度积常数 K_{sp}^\ominus 。

13. 计算 298 K 时下列电池的电动势及电池反应的平衡常数。



14. 已知下列标准电极电势



(1) 计算反应 $\text{Cu} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+$ 的平衡常数。

(2) 已知 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{CuCl}) = 1.2 \times 10^{-6}$,试计算下面反应的平衡常数。



15. 下列三个反应:

- (1) $A + B^+ \rightleftharpoons A^+ + B$
 (2) $A + B^{2+} \rightleftharpoons A^{2+} + B$
 (3) $A + B^{3+} \rightleftharpoons A^{3+} + B$

的平衡常数值相同,判断下述哪一种说法正确?

- (a) 反应(1)的 E^\ominus 最大而反应(3)的 E^\ominus 最小;
 (b) 反应(3)的 E^\ominus 最大;
 (c) 不明确 A 和 B 性质的条件下无法比较 E^\ominus 的大小;
 (d) 三个反应的 E^\ominus 相同。

16. 试根据下列元素电势图回答 Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Fe^{2+} 等离子哪些能发生歧化反应。

$E_A^\ominus / V:$	Cu^{2+}	0.153	Cu^+	0.521	Cu
	Ag^{2+}	1.98	Ag^+	0.799	Ag
	Au^{3+}	1.40	Au^+	1.691	Au
	Fe^{3+}	0.771	Fe^{2+}	-0.440	Fe

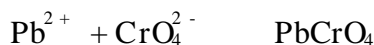
17. 计算在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液中用 Fe^{3+} 滴定 Sn^{2+} 的电势突跃范围。在此滴定中应选用什么指示剂?用所选指示剂滴定终点是否和化学计量点符合?

18. 将含有 $BaCl_2$ 的试样溶解后加入 K_2CrO_4 使之生成 $BaCrO_4$ 沉淀。过滤、洗涤后,将沉淀溶于 HCl 溶液,再加入过量的 KI 并用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定析出的 I_2 。若试样为 0.4392 g ,滴定时耗去 $29.61 \text{ mL } 0.1007 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 标准溶液。计算试样中 $BaCl_2$ 的质量分数。

19. 用 $30.00 \text{ mL } KMnO_4$ 溶液恰能氧化一定质量的 $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ 。同样质量的 $KHC_2O_4 \cdot H_2O$ 又恰能被 $25.20 \text{ mL } 0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KOH$ 溶液中和。计算 $KMnO_4$ 溶液的浓度。

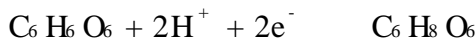
20. 用 $KMnO_4$ 法测定硅酸盐试样中的 Ca^{2+} 含量。称取试样 0.5863 g ,在一定条件下,将钙沉淀为 CaC_2O_4 ,过滤、洗涤沉淀。将洗净的 CaC_2O_4 溶解于稀 H_2SO_4 中,用 $0.05052 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} KMnO_4$ 的标准溶液滴定,消耗 25.64 mL 。计算硅酸盐中 Ca 的质量分数。

21. 大桥钢梁的衬漆用红丹(Pb_3O_4)作填料,称取 0.1000 g 红丹加 HCl 溶液处理成溶液后再加入 K_2CrO_4 ,使定量沉淀为 $PbCrO_4$:



将沉淀过滤、洗涤后溶于酸并加入过量的 KI ,析出的 I_2 以淀粉作指示剂用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 溶液滴定用去 12.00 mL 。求试样中 Pb_3O_4 的质量分数。

22. 抗坏血酸(摩尔质量为 $176.1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)是一个还原剂,它的半反应为



它被 I_2 氧化。如果 10.00 mL 柠檬汁试样用 HAc 酸化,并加入 $20.00 \text{ mL } 0.02500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} I_2$ 溶液,待反应完全后,过量的 I_2 用 $10.00 \text{ mL } 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 滴定。计算每毫升柠檬汁中抗坏血酸的质量。

23. 吸取 50.00 mL 含有 IO_3^- 和 IO_4^- 的试液,用硼砂调溶液 pH ,并用过量 KI 处理,使 IO_4^- 转变为 IO_3^- ,同时形成的 I_2 用去 $18.40 \text{ mL } 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Na_2S_2O_3$ 溶液。另取 10.00 mL 试液,用强酸酸化后,加入过量 KI ,需同浓度的 $Na_2S_2O_3$ 溶液完成滴定,用去 48.70 mL 。计算

试液中 IO_3^- 和 IO_4^- 的浓度。

24. Calculate the ${}_r G_m^\circ$ at 25 for the reaction



25. Calculate the potential at 25 for the cell



化学视窗

新型的贮氢技术

日本科学家开发出了利用氧化铁(Fe_3O_4)的氧化还原反应的贮氢技术,并开始研究将该技术用于燃料电池汽车。该贮氢技术原理是让氧化铁与氢气发生还原反应后生成铁(Fe)。把生成的 Fe 作为贮氢材料,加入水进行氧化反应后则可以生成氢。生成氢的条件为约 300°C 、常压,因此便于实际应用。由于氧化铁粒子的直径非常小,大约 100 nm ,因此其表面积较大,氧化还原反应可以稳定地进行。另外由于催化剂的作用,除了可以促进氧化还原反应之外,还有防止粒子之间烧结贴紧的作用。

在氧化铁中贮存氢的反应为 $\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。该反应为吸热反应,在大约 300°C 下进行反应。生成氢的反应为 $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ 。也就是说氢是由水生成的。该反应本身是放热反应,但要使反应开始进行并提高反应速率,需要 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 。

该技术中的氧化铁是利用“尿素法”制成的。所谓尿素法,是让尿素进行加水分解逐渐生成氨和氢氧根离子,由于 pH 可以保持稳定,因此使得粒子的直径变小。原料使用的是硝酸铁的水溶液。硝酸铁中加入氢氧根离子后生成氢氧化铁。将此溶液加热至 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 便可生成氧化铁(Fe_3O_4)。另外可采用氯化铝水溶液作为催化剂与硝酸铁一起加入,可以形成催化剂均匀地分散于氧化铁粒子中的状态。催化剂的添加量为 $3\% \sim 5\%$ 。采用这种方法的优点是可将氧化铁制成约 100 nm 的微粒子,而且还可以加入铝等催化剂使其均匀扩散。

日本科学家在实验室内用玻璃器皿进行了氢的贮存和生成实验。使用压缩成形机将粉末状的氧化铁制成圆筒形,在石英管内保存几克,在贮氢时注入氢,在生成时加入水。尽管进行了压缩,小球中仍然存在很多空间,氢元素和水可浸入其中。当 Fe 全部变为 Fe_3O_4 后反应结束。生成的 Fe_3O_4 可以再次参加贮存氢的反应,能够循环利用。如果将其配备到汽车上,大约 100 kg 的 Fe 可以生成约 5 kg 的氢气,这对于汽车行驶来讲已经足够了。 100 kg Fe 的体积大约为 13 L ,从空间的角度考虑,优势也非常明显。在实际使用时,可以将 Fe 做成盒状嵌入到汽车中,在其全部变为 Fe_3O_4 后,可以在氢气供应站等处更换为 Fe 。而在氢气供应站,可以使用氢气将 Fe_3O_4 还原为 Fe 。

同其他的贮氢材料相比,氧化铁具有以下优点:安全、低价、不会排出二氧化碳,对环境的影响也较小,因此这将是一种很有发展前途的贮氢材料。

第七章 物质结构基础

(*The Basis of Substance Structure*)

学习要求：

1. 理解原子核外电子运动的特性;了解波函数表达的意义;掌握四个量子数的符号、表示的意义及其取值规律;掌握原子轨道和电子云的角度分布图。
 2. 掌握核外电子排布原则及方法;掌握常见元素的电子结构式;理解核外电子排布和元素周期系之间的关系;了解有效核电荷、电离能、电子亲和能、电负性和原子半径的概念。
 3. 理解化学键的本质、离子键与共价键的特征及它们的区别;理解键参数的意义;掌握 O_2 和 F_2 的分子轨道,理解成键轨道、反键轨道、 σ 键、 π 键的概念以及杂化轨道、等性杂化、不等性杂化的概念;掌握价层电子对互斥理论。
 4. 了解金属键理论;理解分子间作用力的特征与性质;理解氢键的形成及对物性的影响;了解常见晶体类型、晶格结点间作用力及物性;了解离子晶体晶格能、离子极化作用对物性的影响。
-

在物质世界中,物质的种类繁多,其性质各不相同。物质在不同条件下表现出来的各种性质,不论是物理性质还是化学性质,都与它们的结构有关。第二章中主要从宏观(大量分子、原子的聚集体)角度讨论了化学变化中质量、能量变化的关系,解释了为什么有的反应能自发进行而有的则不行。而从微观的角度上看,化学变化的实质是物质的化学组成、结构发生了变化。在化学变化中,原子核并不发生变化,而只是核外电子运动状态发生了改变。因此要深入理解化学反应中的

能量变化,阐明化学反应的本质,了解物质的结构与性质的关系,预测新物质的合成等,首先必须了解原子结构,特别是原子的电子层结构的知识以及分子结构与晶体结构的有关知识。本章将简要介绍有关物质结构的基础知识。

7.1 核外电子的运动状态

7.1.1 原子的组成

自然界中的物体,无论是宏观的天体还是微观的分子,无论是有生命的有机体还是无生命的无机体,都是由化学元素组成的。到 20 世纪 40 年代,人们已发现了自然界存在的全部 92 种化学元素,加上用粒子加速器人工制造的化学元素,到 20 世纪末总数已达 112 种。物质由分子组成,分子由原子组成,原子是否还能继续分割? 电子、X 射线、放射性现象的发现,证明了原子是可以进一步分割的。

1911 年卢瑟福(Rutherford E)通过 α 粒子的散射实验提出了含核原子模型(称卢瑟福模型):原子是由带负电荷的电子与带正电荷的原子核组成。原子是电中性的。原子核也具有复杂的结构,它由带正电荷的质子和不带电荷的中子组成。电子、质子、中子等称为基本粒子。原子很小,基本粒子更小,但是它们都有确定的质量与电荷,如表 7 - 1 所示。

表 7 - 1 一些基本粒子的性质

基本粒子	符号	$m/ \text{ kg}$	m/ u^*	$Q/ \text{ C}$	Q/ e^{**}
质子	p	1.67252×10^{-27}	1.007277	$+1.602 \times 10^{-19}$	+ 1
中子	n	1.67482×10^{-27}	1.008665	0	0
电子	e	9.1091×10^{-31}	0.000548	-1.602×10^{-19}	- 1

* u 为原子质量单位,1 u = $1.6605655 \times 10^{-27}$ kg。

* * e 为元电荷,一个质子所带的电荷。

电子质量相对于中子、质子要小得多,如果忽略不计,原子相对质量的整数部分就等于质子相对质量(取整数)与中子相对质量(取整数)之和,这个数值叫做质量数,用符号 A 表示,中子数用符号 N 表示,质子数用符号 Z 表示,则

质量数(A) = 质子数(Z) + 中子数(N)

核电荷数由质子数决定:

核电荷数 = 质子数 = 核外电子数

归纳起来,用符号 ${}^A_Z\text{X}$ 表示一个质量数为 A ,质子数为 Z 的原子,那么构成原子的粒子间的关系为

原子(${}^A_Z\text{X}$)($\sim 10^{-10}\text{m}$)

原子核($10^{-16} \sim 10^{-14}\text{m}$)

质子 Z 个

中子($A - Z$)个

核外电子 Z 个($\sim 10^{-15}\text{m}$)

原子、原子核和电子都很小,括号内的数据是它们的直径。

具有一定数目的质子和中子的原子称为核素,即具有一定的原子核的元素。具有相同质子数的同一类原子总称为元素。同一元素的不同核素称同位素。例如氢元素有 ${}^1_1\text{H}$ (氕)、 ${}^2_1\text{H}$ (氘)、 ${}^3_1\text{H}$ (氚)三种同位素,氘、氚是制造氢弹的材料。元素铀(U)有 ${}^{234}_{92}\text{U}$, ${}^{235}_{92}\text{U}$, ${}^{238}_{92}\text{U}$ 三种同位素, ${}^{235}_{92}\text{U}$ 是制造原子弹的材料和核反应堆的燃料。

7.1.2 微观粒子(电子)的运动特征

与宏观物体相比,分子、原子、电子等物质称为微观粒子。微观粒子的运动规律有别于宏观物体,有其自身特有的运动特征和规律,即波粒二象性,体现在量子化及统计性。

1. 微观粒子的波粒二象性

光的波粒二象性 关于光的本质,是波还是微粒的问题,在 17 ~ 18 世纪一直争论不休。光的干涉、衍射现象表现出光的波动性,而光压、光电效应则表现出光的粒子性,说明光既具有波的性质又具有微粒的性质,称为光的波粒二象性(wave - particle dualism)。根据爱因斯坦(Einsten A)提出的质能联系定律:

$$E = mc^2$$

(7 - 1)

光子具有运动质量,光子的能量与光波的频率 成正比:

$$E = h\nu$$

(7 - 2)

式中比例常数 h 称为普朗克(Planck M)常量, $h = 6.626 \times 10^{-34}\text{J}\cdot\text{s}$ 。 c 为光速, $c = 2.998 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

结合式(7 - 1), (7 - 2)及

$$c =$$

(7 - 3)

光的波粒二象性可表示为

$$mc = E/c = h/\lambda$$

$$p = h/\lambda$$

(7 - 4)

式中 p 为光子的动量。

德布罗依波 1924 年法国物理学家德布罗依(de Broglia L)在光的波粒二象性启发下,大胆假设微观粒子的波粒二象性是一种具有普遍意义的现象。他

认为不仅光具有波粒二象性,所有微观粒子,如电子、原子等也具有波粒二象性,并预言高速运动的微观粒子(如电子等)其波长为

$$\lambda = h/p = h/mv \tag{7-5}$$

式中 m 是粒子的质量, v 是粒子的运动速度, p 是粒子的动量。式(7-5)即为著名的德布罗依关系式。虽然它形式上与式(7-4)爱因斯坦的关系式相同,但必须指出,将波粒二象性的概念从光子应用于微观粒子,当时还是一个全新的假设。这种实物微粒所具有的波称为德布罗依波(也叫物质波)。

三年后,即 1927 年,德布罗依的大胆假设即为戴维逊(Davisson C J)和盖革(Geiger H)的电子衍射实验所证实。图 7-1 是电子衍射实验的示意图,他们发现,当经过电势差加速的电子束入射到镍单晶上,观察散射电子束的强度和散射角的关系,结果得到完全类似于单色光通过小圆孔那样的衍射图像。从实验所得的衍射图,可以计算电子波的波长,结果表明动量 p 与波长 λ 之间的关系完全符合德布罗依关系式即式(7-5),说明德布罗依的关系式是正确的。

图 7-1 电子衍射实验示意图

电子衍射实验表明:一个动量为 p 能量为 E 的微观粒子,在运动时表现为一个波长为 $\lambda = h/mv$ 、频率为 $\nu = E/h$ 的沿微粒运动方向传播的波(物质波)。因此,电子等实物微粒也具有波粒二象性。

例 7-1 电子的质量为 $9.1091 \times 10^{-31} \text{ kg}$,当在电势差为 1 V 的电场中运动速度达 $6.00 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,其波长为多少?

解:根据式(7-5)

$$\lambda = \frac{h}{m_e \cdot v_e} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{9.11 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 6.00 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}} = 1.21 \times 10^{-9} \text{ m}$$

该电子波长与 X 射线的波长相当,能从实验测定。

实验进一步证明,不仅电子,其他如质子、中子、原子等一切微观粒子均具有

1 J = 1 kg·m²·s⁻²。

波动性,都符合式(7 - 5)的关系。由此可见,波粒二象性是微观粒子运动的特征。因而描述微观粒子的运动不能用经典的牛顿力学,而必须用描述微观世界的量子力学。

2. 量子化

氢原子光谱 太阳或白炽灯发出的白光,通过三角棱镜的分光作用,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(continuous spectrum)。而气体原子(离子)受激发后则产生不同种类的光线,这种光经过三角棱镜分光后,得到分立的、彼此间隔的线状光谱(line spectrum),称原子光谱(atomic spectrum)。相对于连续光谱,原子光谱为不连续光谱(uncontinuous spectrum)。任何原子被激发后都能产生原子光谱,光谱中每条谱线表征光的相应波长和频率。不同的原子有各自不同的特征光谱。氢原子光谱是最简单的原子光谱。例如氢原子光谱中从红外区到紫外区,呈现多条具有特征频率的谱线。1913年,瑞典物理学家里德伯(Rydberg J R)仔细测定了氢原子光谱在可见光区各谱线的频率,找出了能概括谱线之间普遍关系的公式——里德伯公式:

$$\nu = R_H \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \tag{7 - 6}$$

式中 n_1, n_2 为正整数,且 $n_2 > n_1$; $R_H = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$,称里德伯常量。在可见光区 (波长 $\lambda = 400 \sim 700 \text{ nm}$) 有 4 条颜色不同的亮线,见图 7 - 2。

图 7 - 2 氢原子光谱

当把 $n_1 = 2, n_2 = 3, 4, 5, 6$, 分别代入式(7 - 6),可算出可见光区 4 条谱线的频率。如 $n_2 = 3$ 时:

$$\begin{aligned} \nu &= 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \times \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = 0.457 \times 10^{15} \text{ s}^{-1} \\ \lambda &= \frac{c}{\nu} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{0.457 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}} = 656 \times 10^{-9} \text{ m} = 656 \text{ nm} (\text{H } \alpha \text{ 线}) \end{aligned}$$

氢原子光谱有紫外区的莱曼(Lyman)系,可见光区的巴尔末(Balmer)系,近红外的帕邢(Paschen)系和远红外的布拉开(Brackett)系和普丰德(Pfund)系,按发现者的姓氏命名。

当 $n_1 = 1, n_2 > 1$ 或 $n_1 = 3, n_2 > 3$ 时,可分别求得氢原子在紫外区和红外区谱线的频率。

量子化 氢原子光谱为何符合里德伯公式?显然氢原子光谱与氢原子的电子运动状态之间存在着内在的联系。1913 年丹麦物理学家玻尔(Bohr N)在他的原子模型(称玻尔模型)中指出:

氢原子中,电子可处于多种稳定的能量状态(这些状态叫定态),每一种可能存在的定态,其能量大小必须满足

$$E_n = - 2.179 \times 10^{-18} \frac{1}{n^2} \text{J} \tag{7 - 7}$$

式中负号表示核对电子的吸引; n 为任意正整数 $1, 2, 3, \dots$ 。 $n = 1$ 即氢原子处于能量最低的状态,也称基态,其余为激发态。

n 愈大,表示电子离核愈远,能量就愈高。 $n = \infty$ 时,意即电子不再受原子核产生的势场的吸引,离核而去,这一过程叫电离。 n 的大小表示氢原子的能级高低。

电子处于定态时的原子并不辐射能量。电子由一种定态(能级)跃迁到另一种定态(能级)的过程中,以电磁波的形式放出或吸收辐射能($h\nu$),辐射能的频率取决于两定态能级之间的能量之差:

$$E = h\nu \tag{7 - 8}$$

由高能态跃迁到低能态($E < 0$)则放出辐射能,反之,则吸收辐射能。氢原子能级与氢原子光谱之间关系见图 7 - 3。

图 7 - 3 氢原子光谱与能级关系

玻尔模型中把完全脱离原子核的电子的能量定为零,即 $E = 0 \text{ J}$ 。

玻尔还求得氢原子基态时电子离核距离 $r = 52.9 \text{ pm}$, 通常称为玻尔半径, 以 a_0 表示。

由上所述及图 7 - 3 可知, 原子中电子的能量状态不是任意的, 而是有一定条件的, 它具有微小而分立的能量单位——量子 (quantum) (h)。也就是说, 物质吸收或放出能量就像物质微粒一样, 只能以单个的、一定分量的能量, 一份一份地按照这一基本分量 (h) 的倍数吸收或放出能量, 即能量是量子化的。由于原子的两种定态能级之间的能量差不是任意的, 即能量是量子化的, 不连续的, 由此产生的原子光谱必然是分立的, 不连续的。

微观粒子的能量及其他物理量具有量子化的特征是一切微观粒子的共性, 是区别于宏观物体的重要特性之一。

3. 统计性

不确定原理 在经典力学中, 宏观物体在任一瞬间的位置和动量都可以用牛顿定律正确测定。如太空中的卫星, 人们在任何时刻都能同时准确测知其运动速度 (或动量) 和空间位置 (相对于参考坐标)。换言之, 它的运动轨道是可测知的, 即可以描绘出物体的运动轨迹 (轨道)。

而对具有波粒二象性的微粒, 它们的运动并不服从牛顿定律, 不能同时准确测定它们的速度和位置。1927 年, 海森堡 (Heisenberg W) 经严格推导提出了不确定原理或称测不准原理 (uncertainty principle): 电子在核外空间所处的位置 (以原子核为坐标原点) 与电子运动的动量两者不能同时准确地测定, x (位置误差) 与 p (动量误差) 的乘积为一定值 h (普朗克常量), 即

$$x \cdot p = h \quad (7 - 9)$$

因此, 也就无法描绘出电子运动的轨迹。必须指出, 不确定原理并不意味着微观粒子的运动是不可认识的。实际上, 不确定原理正是反映了微观粒子的波粒二象性, 是对微观粒子运动规律的认识的进一步深化。

统计性 在图 7 - 1 的电子衍射实验中, 如果电子流的强度很弱, 设想射出的电子是一个一个依次射到底板上, 则每个电子在底板上只留下一个黑点, 显示出其微粒性。但我们无法预测黑点的位置, 每个电子在底板上留下的位置都是无法预测的。在经历了无数个电子后在底板上留下的衍射环与较强电子流在短时间内的衍射图是一致的。这表明无论是“单射”还是“连射”, 电子在底板上的概率分布是一样的, 也反映出电子的运动规律具有统计性。底板上衍射强度大的地方, 就是电子出现概率大的地方, 也是波的强度大的地方, 反之亦然。电子虽然没有确定的运动轨道, 但其在空间出现的概率可由衍射波的强度反映出来, 所以电子波又称概率波。

微观粒子的运动规律可以用量子力学中的统计方法来描述。如以原子核为坐标原点,电子在核外定态轨道上运动,虽然无法确定电子在某一时刻会在哪一处出现,但是电子在核外某处出现的概率大小却不随时间改变而变化。电子云就是形象地用来描述概率的一种图示方法。图7 - 4为氢原子处于能量最低的状态时的电子云,图中黑点的疏密程度表示概率密度的相对大小。由图可知:离核愈近,概率密度愈大;离核愈远,概率密度愈小。在离核距离(r)相等的球面上概率密度相等,与电子所处的方位无关,因此基态氢原子的电子云是球形对称的。

图 7 - 4 基态氢原子电子云

综上所述,微观粒子运动的主要特征是具有波粒二象性,具体体现在量子化和统计性上。

7.1.3 核外电子运动状态描述

现已经明确了微观粒子的运动具有波粒二象性的特征,所以核外电子的运动状态不能用经典的牛顿力学来描述,而要用量子力学来描述,以电子在核外出现的概率密度、概率分布来描述电子运动的规律。

1. 薛定谔方程

既然微观粒子的运动具有波性,所以可以用波函数 来描述它的运动状态。1926 年,奥地利物理学家薛定谔(Schrodinger E)根据电子具有波粒二象性的概念,结合德布罗依关系式和光的波动方程提出了微观粒子运动的波动方程,称为薛定谔方程:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} = - \frac{8 \pi^2 m}{h^2} (E - V) \tag{7 - 10}$$

式中 ψ 叫波函数, E 是微观粒子的总能量即势能和动能之和, V 是势能, m 是微粒的质量, h 是普朗克常量, x, y, z 为空间坐标。求解薛定谔方程的过程很复杂。无机及分析化学中只要求了解量子力学处理原子结构问题的大致思路和求解薛定谔方程得到的一些重要结论。

2. 波函数(ψ)与电子云($|\psi|^2$)

为了有利于薛定谔方程的求解和原子轨道的表示,把直角坐标(x, y, z)变

图 7 - 5 直角坐标与球极坐标的关系

换成球极坐标(r, θ, ϕ),其变换关系见图 7 - 5。解薛定谔方程得到的波函数不是一个数值,而是用来描述波的数学函数式 $\psi(r, \theta, \phi)$,函数式中含有电子在核外空间位置的坐标 r, θ, ϕ 的变量。处于每一定态(即能量状态一定)的电子就有相应的波函数式。例如,氢原子处于基态($E_1 = - 2.179 \times 10^{-18} \text{J}$)时的波函数为

$$\psi = \frac{1}{a_0^3} e^{-r/a_0}$$

那么波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 代表核外空间 $p(r, \theta, \phi)$ 点的什么性质呢?其意义是不明确的,因此 ψ 本身没有明确的物理意义。只能说 ψ 是描述核外电子运动状态的数学表达式,电子运动的规律受它控制。

但是,波函数 ψ 绝对值的平方却有明确的物理意义。它代表核外空间某点电子出现的概率密度。量子力学原理指出:在核外空间某点 $p(r, \theta, \phi)$ 附近微体积 dV 内电子出现的概率 dP 为

$$dP = |\psi|^2 dV \tag{7 - 11}$$

所以 $|\psi|^2$ 表示电子在核外空间某点附近单位微体积内出现的概率,即概率密度。

例如,对于基态氢原子其概率密度为

$$|\psi|^2 = \frac{1}{a_0^3} e^{-2r/a_0}$$

如果用点子的疏密来表示 $|\psi|^2$ 值的大小,可得到图 7 - 4 的基态氢原子的电子云图。因此电子云是 $|\psi|^2$ (概率密度)的形象化描述。因而,人们也把 $|\psi|^2$ 称为电子云,而把描述电子运动状态的 ψ 称为原子轨道。

3. 量子数

在求解薛定谔方程时,为使求得波函数 $\psi(r, \theta, \phi)$ 和能量 E 具有一定的物理意义,因而在求解过程中必须引进 n, l, m 三个量子数。

主量子数 n (principal quantum number) n 可取的数为 $1, 2, 3, 4, \dots$ 。 n 愈大,电子离核愈远,能量愈高。由于 n 只能取正整数,所以电子的能量是分立的、不连续的,或者说能量是量子化的。对氢原子来说,其电子的能量可用式(7 - 7)表示。在同一原子内,具有相同主量子数的电子几乎在离核距离相同的空间内运动,可看作构成一个核外电子“层”。根据 $n = 1, 2, 3, 4, \dots$,相应称为 K, L, M, N, O, P, Q 层。

轨道角动量量子数 l (orbital angular momentum quantum number) l 的取值受 n 的限制, l 可取的数为 $0, 1, 2, \dots, (n - 1)$,共可取 n 个。在光谱学中分别

用符号 s, p, d, f, \dots 表示, 即 $l=0$ 用 s 表示, $l=1$ 用 p 表示等, 相应为 s 亚层、 p 亚层、 d 亚层和 f 亚层, 而处于这些亚层的电子即为 s 电子、 p 电子、 d 电子和 f 电子。例如, 当 $n=1$ 时, l 只可取 0; 当 $n=4$ 时, l 分别可取 0, 1, 2, 3。 l 反映电子在核外出现的概率密度(电子云)分布随角度(,)变化的情况, 即决定电子云的形状。当 $l=0$ 时, s 电子云与角度(,)无关, 所以呈球状对称。在多电子原子中, 当 n 相同时, 不同的 l (即不同的电子云形状)也影响电子的能量大小(见 7.2)。

磁量子数 m (magnetic quantum number) m 的量子化条件受 l 值的限制, m 可取的数值为 $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$, 共可取 $2l+1$ 个值。 m 反映电子云在空间的伸展方向, 即取向数目。例如, 当 $l=0$ 时, 按量子化条件 m 只能取 0, 即 s 电子云在空间只有球状对称的一种取向, 表明 s 亚层只有一个轨道; 当 $l=1$ 时, m 依次可取 $-1, 0, +1$ 三个值, 表示 p 电子云在空间有互成直角的三个伸展方向, 分别以 p_x, p_y, p_z 表示, 即 p 亚层有三个轨道; d, f 电子云分别有 5, 7 个取向, 有 5, 7 个轨道。同一亚层内的原子轨道其能量是相同的, 称等价轨道或简并轨道。但在磁场作用下, 能量会有微小的差异, 因而其线状光谱在磁场中会发生分裂。

当一组合理的量子数 n, l, m 确定后, 电子运动的波函数 也随之确定, 该电子的能量、核外的概率分布也确定了。通常将原子中单电子波函数称为“原子轨道”, 注意这只不过是沿袭的术语, 而非宏观物体运动所具有的那种轨道的概念。

自旋角动量量子数 s_i (spin angular momentum quantum number) n, l, m 三个量子数是解薛定谔方程过程所要求的量子化条件。实验也证明了这些条件与实验的结果相符。但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, 反映出电子运动的两种不同的状态。为了解释这一现象, 又提出了第四个量子数, 叫自旋角动量量子数, 用符号 s_i 表示。前面三个量子数决定电子绕核运动的状态, 因此, 也常称轨道量子数。电子除绕核运动外, 其自身还做自旋运动。量子力学用自旋角动量量子数 $s_i = +1/2$ 或 $s_i = -1/2$ 分别表示电子的两种不同的自旋运动状态。通常图示用箭头 、 表示。两个电子的自旋状态为“ ”时, 称为自旋平行; 而“ ”的自旋状态称为自旋相反。

综上所述, 主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 决定核外电子的能量; 轨道角动量量子数 l 决定电子云的形状; 磁量子数 m 决定电子云的空间取向; 自旋角动量量子数 s_i 决定电子运动的自旋状态。也就是说, 电子在核外运动的状态可以用四个量子数来描述。根据四个量子数可以确定核外电子的运动状态, 可以算出各电子层中电子可能的状态数, 见表 7 - 2。

表 7 - 2 核外电子可能的状态

主量子数 n	1	2		3			4			
电子层符号	K	L		M			N			
轨道角动量量子数 l	0	0	1	0	1	2	0	1	2	3
电子亚层符号	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f
磁量子数 m	0	0	0 ± 1	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0	0 ± 1	0 ± 1 ± 2	0 ± 1 ± 2 ± 3
亚层轨道数 ($2l + 1$)	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
电子层轨道数	1	4		9			16			
自旋角动量量子数 s_i	$\pm 1/2$									
各层可容纳的电子数	2	8		18			32			

7.1.4 原子轨道和电子云的图像

波函数 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ 通过变量分离可表示为

$$\psi_{n, l, m} = R_{n, l}(r) Y_{l, m}(\theta, \varphi) \tag{7 - 12}$$

式中波函数 $\psi_{n, l, m}$ 即所谓的原子轨道, $R_{n, l}(r)$ 只与离核半径有关,称为原子轨道的径向部分; $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ 只与角度有关,称为原子轨道的角度部分。氢原子若干原子轨道的径向分布与角度分布如表 7 - 3 所示。原子轨道除了用函数式表示外,还可以用相应的图形表示。这种表示方法具有形象化的特点,现介绍几种主要的图形表示法。

1. 原子轨道的角度分布图

原子轨道角度分布图表示波函数的角度部分 $Y_{l, m}(\theta, \varphi)$ 随 θ 和 φ 变化的图

表 7 - 3 氢原子若干原子轨道的径向分布与角度分布

原子轨道 $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$	径向分布 $R(r)$	角度分布 $Y(\theta, \varphi)$
1s $\frac{1}{a_0^3} e^{-r/a_0}$	2 $\frac{1}{a_0^3} e^{-r/a_0}$	$\frac{1}{4}$
2s $\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{8a_0^3} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\frac{1}{4}$
2p _z $\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \cos \theta$		$\frac{3}{4} \cos \theta$
2p _x $\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \cos \varphi$	$\frac{1}{24a_0^3} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0}$	$\frac{3}{4} \sin \theta \cos \varphi$
2p _y $\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \frac{r}{a_0} e^{-r/2a_0} \sin \theta \sin \varphi$		$\frac{3}{4} \sin \theta \sin \varphi$

像。这种图的作法是:从坐标原点(原子核)出发,引出不同 θ 角度的直线,按照有关波函数角度分布的函数式 $Y(\theta, \phi)$ 算出 θ 和 ϕ 变化时的 $Y(\theta, \phi)$ 值,使直线的长度为 $|Y|$ 。将所有直线的端点连接起来,在空间则形成一个封闭的曲面,并给曲面标上 Y 值的正负号,这样的图形称为原子轨道的角度分布图。

由于波函数的角度部分 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 只与 l 和 m 有关,因此,只要 l, m 相同,其 $Y_{l,m}(\theta, \phi)$ 函数式就相同,就有相同的原子轨道角度分布图。

例如,所有 $l=0, m=0$ 的波函数的角度部分 $Y_{0,0}(\theta, \phi)$ 都和 $1s$ 轨道的相同,为 $Y_s = \frac{1}{4}$,是一个与角度 θ, ϕ 无关的常数,所以它的角度分布图是一个以 $\frac{1}{4}$ 为半径的球面。球面上任意一点的 Y_s 值均为 $\frac{1}{4}$,如图 7 - 6 所示。

图 7 - 6 s 轨道的角度分布图

图 7 - 7 p_z 轨道的角度分布图

又如,所有 p_z 轨道的波函数的角度部分为

$$Y_{p_z} = \frac{3}{4} \cos \theta = C \cos \theta$$

Y_{p_z} 函数比较简单,它只与 θ 有关而与 ϕ 无关。表 7 - 4 列出不同 θ 角的 Y_{p_z} 值,由此作 $Y_{p_z} - \cos \theta$ 图,就可得到两个相切于原点的圆,如图 7 - 7 所示。将图 7 - 7 绕 z 轴旋转 180° ,就可得到两个外切于原点的球面所构成的 p_z 原子轨道角度分布的立体图。球面上任意一点至原点的距离代表在该角度 (θ, ϕ) 上 Y_{p_z} 数值的大小; xy 平面上下的正负号表示 Y_{p_z} 的值为正值或负值,并不代表电荷,这些正负号和 Y_{p_z} 的极大值空间取向将在原子形成分子的成键过程中起重要作用。整个球面表示 Y_{p_z} 随 θ 和 ϕ 角度变化的规律。采用同样方法,根据各原子轨道的

$Y(\theta, \phi)$ 函数式,可作出 p_x, p_y 及五种 d 轨道的角度分布图。

表 7 - 4 不同 θ 角的 Y_p 值

	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta$	1.00	0.87	0.50	0	- 0.50	- 0.87	- 1.00
Y_{p_z}	$1.00 C$	$0.87 C$	$0.50 C$	0	$- 0.50 C$	$- 0.87 C$	$- 1.00 C$

图 7 - 8 是 s, p, d 原子轨道的角度分布图。从图中看到,三个 p 轨道角度分布的形状相同,只是空间取向不同。它们的 Y_p 极大值分别沿 x, y, z 三个轴取向,所以三种 p 轨道分别称为 p_x, p_y, p_z 轨道。五种 d 轨道中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 两种轨道其 Y 的极大值分别在 z 轴、 x 轴和 y 轴的方向上,称为轴向 d 轨道; d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 三种轨道 Y 的极大值都在两个轴间(x 和 y, x 和 z, y 和 z 轴)45°夹角的方向上,称为轴间轨道。除 d_{z^2} 轨道外,其余四种 d 轨道角度分布的形状相同,只是空间取向不同。

图 7 - 8 s, p, d 原子轨道的角度分布图

2. 电子云的角度分布图

电子云角度分布图是波函数角度部分函数 $Y(\theta, \phi)$ 的平方 $|Y|^2$ 随 θ, ϕ 角度变化的图形(见图 7 - 9), 反映出电子在核外空间不同角度的概率密度大小。电子云的角度分布图与相应的原子轨道的角度分布图是相似的, 它们之间的主要区别在于:

原子轨道角度分布图中 Y 有正负之分, 而电子云角度分布图中 $|Y|^2$ 则无正负号, 这是由于 $|Y|^2$ 平方后总是正值;

由于 $|Y| < 1$ 时, $|Y|^2$ 一定小于 $|Y|$, 因而电子云角度分布图要比原子轨道角度分布图稍“瘦”些。

图 7 - 9 s, p, d 电子云的角度分布图

原子轨道、电子云的角度分布图在化学键的形成、分子的空间构型的讨论中有重要意义。

3. 电子云的径向分布图

电子云的角度分布图只能反映出电子在核外空间不同角度的概率密度大小, 并不反映电子出现的概率大小与离核远近的关系, 通常用电子云的径向分布

图来反映电子在核外空间出现的概率离核远近的变化。

一个离核距离为 r , 厚度为 dr 的薄球壳 (图 7 - 10), 以 r 为半径的球面面积为 $4\pi r^2$, 球壳的体积为 $4\pi r^2 dr$ 。据式 (7 - 11), 电子在球壳内出现的概率:

$$dp = |\psi|^2 dV = |\psi|^2 4\pi r^2 dr = R^2(r) 4\pi r^2 dr$$

式中 R 为波函数的径向部分。令

$$D(r) = R^2(r) 4\pi r^2$$

$D(r)$ 称径向分布函数。以 $D(r)$ 对 r 作图即可得电子云径向分布图。

图 7 - 10 为 $1s$ 电子云的径向分布图。曲线在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 处有一极大值, 意指 $1s$ 电子在离核半径 $r = 52.9 \text{ pm}$ 的球面处出现的概率最大, 球面外或球面内电子都有可能出现, 但概率较小。 52.9 pm 恰好是玻尔理论中基态氢原子的半径, 与量子力学虽有相似之处, 但有本质上的区别。玻尔理论中氢原子的电子只能在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 处运动, 而量子力学认为电子只是在 $r = 52.9 \text{ pm}$ 的薄球壳内出现的概率最大。

图 7 - 10 $1s$ 电子云的径向分布图

氢原子电子云的径向分布示意图

见图 7 - 11。从图中可以看出, 电子云径向分布曲线上有 $n - l$ 个峰值。例如, $3d$ 电子, $n = 3, l = 2, n - l = 1$, 只出现一个峰值; $3s$ 电子, $n = 3, l = 0, n - l = 3$, 有三个峰值。在 l 相同、 n 增大时, 如 $1s, 2s, 3s$, 电子云沿 r 扩展得越远, 或者说电子离核的平均距离越远; 当 n 相同而 l 不同时, 如 $3s, 3p, 3d$, 这三个轨道上的电子离核的平均距离则较为接近。因为 l 越小, 峰的数目越多, l 小者离核最远的峰虽比 l 大者离核远, 但 l 小者离核最近的小峰却比 l 大者最小的峰离核更近。

主量子数 n 越大, 电子离核平均距离越远; 主量子数 n 相同, 电子离核平均距离相近。因此, 从电子云的径向分布可看出核外电子是按 n 值分层的, n 值决定了电子层数。

必须指出, 上述电子云的角度分布图和径向分布图都只是反映电子云的两个侧面, 把两者综合起来才能得到电子云的空间图像。

图 7 - 11 氢原子电子云径向分布示意图

7.2 多电子原子结构

前面讨论了氢原子的核外电子运动状态,氢原子和类氢原子核外只有一个电子,它只受到核的吸引作用,其波动方程可精确求解,其原子轨道的能量只取决于主量子数 n ,在主量子数 n 相同的同一电子层内,各亚层的能量是相等的。如 $E_{2s} = E_{2p}$, $E_{3s} = E_{3p} = E_{3d}$,等等。而在多电子原子中,电子不仅受核的吸引,电子与电子之间还存在相互排斥作用,相应的波动方程就不能精确求解,电子的能量不仅取决于主量子数 n ,还与轨道角动量量子数 l 有关。

7.2.1 核外电子排布规则

1. 鲍林近似能级图

鲍林(Pauling L)根据光谱实验数据及理论计算结果,把原子轨道能级按从低到高分为 7 个能级组,如图 7 - 12 所示(第 7 组未画出),称为鲍林近似能级图。图中能级次序即为电子在核外的排布顺序。

能级图中每一小圈代表 1 个原子轨道,如 s 亚层只有一个原子轨道,p 亚层有 3 个能量相等的原子轨道,d 亚层则有 5 个。量子力学中把能量相同的状态

图 7 - 12 鲍林近似能级图

叫简并状态,相应的轨道叫简并轨道。所以,p 亚层有 3 个简并轨道,d 亚层有 5 个简并轨道,而 f 亚层则有 7 个简并轨道。

相邻两个能级组之间的能量差较大,而同一能级组中各轨道能级间的能量差较小或很接近。轨道的 $(n + 0.7 l)$ 值越大,其能量越高。从图 7 - 12 可以看出:

当轨道角动量量子数 l 相同时,随着主量子数 n 的增大,原子轨道的能量依次升高。例如:

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} \dots$$

余类推。

当主量子数 n 相同时,随着轨道角动量量子数 l 的增大,轨道能量升高。例如:

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

当主量子数 n 和轨道角动量量子数 l 都不同时,有能级交错现象。例如:

$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}$$

$$E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}$$

$$E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}$$

有了鲍林近似能级图,各元素基态原子的核外电子可按这一能级图从低到高顺序填入。

必须指出,鲍林近似能级图仅仅反映了多电子原子中原子轨道能量的近似

由北京大学徐光宪教授提出,利用 $(n + 0.7 l)$ 值的大小计算各原子轨道相对次序,并将所得值整数部分相同者作为一个能级组。

高低,不能认为所有元素原子的能级高低都是一成不变的。光谱实验和量子力学理论证明,随着元素原子序数的递增(核电荷增加),原子核对核外电子的吸引作用增强,轨道的能量有所下降。由于不同的轨道下降的程度不同,所以能级的相对次序有所改变。

2. 核外电子排布的一般原则

了解核外电子的排布,有助于对元素性质周期性变化规律的理解,以及对元素周期表结构和元素分类本质的认识。在已发现的 112 种元素中,除氢以外的原子都属于多电子原子。多电子原子核外电子的排布遵循以下三条原则。

能量最低原理 “系统的能量越低,系统越稳定”,这是大自然的规律。原子核外电子的排布也服从这一规律。多电子原子在基态时核外电子的排布将尽可能优先占据能量较低的轨道,以使原子能量处于最低,这就是能量最低原理。

泡利不相容原理 在同一原子中不可能有四个量子数完全相同的两个电子存在,这就是泡利不相容原理 (Pauli exclusion principle)。或者说在轨道量子数 n, l, m 确定的一个原子轨道上最多可容纳两个电子,而这两个电子的自旋方向必须相反,即自旋角动量量子数分别为 $+1/2$ 和 $-1/2$ 。按照这个原理,s 轨道可容纳 2 个电子,p,d,f 轨道依次最多可容纳 6,10,14 个电子,并可推知每一电子层可容纳的最多电子数为 $2n^2$ 。

洪特规则 洪特 (Hund F) 根据大量光谱实验得出:电子在能量相同的轨道 (即简并轨道) 上排布时,总是尽可能以自旋相同的方式分占不同的轨道,因为这样的排布方式原子的能量最低。这就是洪特规则 (Hund 's rule)。如图 7 - 13 氮原子的电子排布式,N 原子的三个 2p 电子分别占据 p_x, p_y, p_z 三个简并轨道,且自旋角动量量子数相同(自旋平行)。此外,作为洪特规则的补充,当亚层的简并轨道被电子半充满、全充满或全空时最为稳定。

图 7 - 13 氮原子电子排布式

3. 电子排布式与电子构型

下面运用核外电子排布规则来讨论核外电子排布的几个实例。

${}_7\text{N}$ 的核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。这种用量子数 n 和 l 表示的电子排布式称电子构型(或电子组态、电子结构式),右上角的数字是轨道中的电子数目。为了表明这些电子的磁量子数和自旋角动量量子数,也可用图 7 - 13 的图示形式表示,常称轨道排布式。一短横也可用 或 表示 n, l, m 确定的一个轨道,用 \uparrow 、 \downarrow 表示电子的两种自旋状态。

参见有关无机化学教材中的科顿 (Cotton F A) 原子轨道能级图。

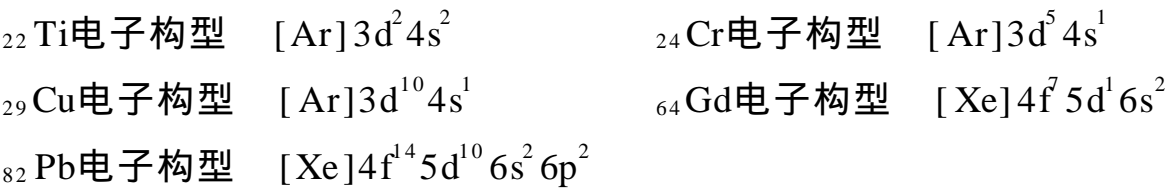
为了避免电子排布式书写过繁,常把电子排布已达到稀有气体结构的内层,以稀有气体元素符号外加方括号(称原子实)表示。如钠原子的电子构型 $1s^2 2s^2$

表 7 - 5 元素基态原子的电子构型

原子序数	元素	电 子 构 型	原子序数	元素	电 子 构 型	原子序数	元素	电 子 构 型
1	H	$1s^1$	39	Y	$[Kr]4d^1 5s^2$	77	Ir	$[Xe]4f^{14} 5d^7 6s^2$
2	He	$1s^2$	40	Zr	$[Kr]4d^2 5s^2$	78	Pt	$[Xe]4f^{14} 5d^9 6s^1$
3	Li	$[He]2s^1$	41	Nb	$[Kr]4d^4 5s^1$	79	Au	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
4	Be	$[He]2s^2$	42	Mo	$[Kr]4d^5 5s^1$	80	Hg	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2$
5	B	$[He]2s^2 2p^1$	43	Tc	$[Kr]4d^5 5s^2$	81	Tl	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$
6	C	$[He]2s^2 2p^2$	44	Ru	$[Kr]4d^7 5s^1$	82	Pb	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^2$
7	N	$[He]2s^2 2p^3$	45	Rh	$[Kr]4d^8 5s^1$	83	Bi	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^3$
8	O	$[He]2s^2 2p^4$	46	Pd	$[Kr]4d^{10}$	84	Po	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
9	F	$[He]2s^2 2p^5$	47	Ag	$[Kr]4d^{10} 5s^1$	85	At	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^5$
10	Ne	$[He]2s^2 2p^6$	48	Cd	$[Kr]4d^{10} 5s^2$	86	Rn	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
11	Na	$[Ne]3s^1$	49	In	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^1$	87	Fr	$[Rn]7s^1$
12	Mg	$[Ne]3s^2$	50	Sn	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^2$	88	Ra	$[Rn]7s^2$
13	Al	$[Ne]3s^2 3p^1$	51	Sb	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^3$	89	Ac	$[Rn]6d^1 7s^2$
14	Si	$[Ne]3s^2 3p^2$	52	Te	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^4$	90	Th	$[Rn]6d^2 7s^2$
15	P	$[Ne]3s^2 3p^3$	53	I	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^5$	91	Pa	$[Rn]5f^2 6d^1 7s^2$
16	S	$[Ne]3s^2 3p^4$	54	Xe	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$	92	U	$[Rn]5f^3 6d^1 7s^2$
17	Cl	$[Ne]3s^2 3p^5$	55	Cs	$[Xe]6s^1$	93	Np	$[Rn]5f^4 6d^1 7s^2$
18	Ar	$[Ne]3s^2 3p^6$	56	Ba	$[Xe]6s^2$	94	Pu	$[Rn]5f^6 7s^2$
19	K	$[Ar]4s^1$	57	La	$[Xe]5d^1 6s^2$	95	Am	$[Rn]5f^7 7s^2$
20	Ca	$[Ar]4s^2$	58	Ce	$[Xe]4f^1 5d^1 6s^2$	96	Cm	$[Rn]5f^7 6d^1 7s^2$
21	Sc	$[Ar]3d^1 4s^2$	59	Pr	$[Xe]4f^3 6s^2$	97	Bk	$[Rn]5f^9 7s^2$
22	Ti	$[Ar]3d^2 4s^2$	60	Nd	$[Xe]4f^4 6s^2$	98	Cf	$[Rn]5f^{10} 7s^2$
23	V	$[Ar]3d^3 4s^2$	61	Pm	$[Xe]4f^5 6s^2$	99	Es	$[Rn]5f^{11} 7s^2$
24	Cr	$[Ar]3d^5 4s^1$	62	Sm	$[Xe]4f^6 6s^2$	100	Fm	$[Rn]5f^{12} 7s^2$
25	Mn	$[Ar]3d^5 4s^2$	63	Eu	$[Xe]4f^7 6s^2$	101	Md	$[Rn]5f^{13} 7s^2$
26	Fe	$[Ar]3d^6 4s^2$	64	Gd	$[Xe]4f^7 5d^1 6s^2$	102	No	$[Rn]5f^{14} 7s^2$
27	Co	$[Ar]3d^7 4s^2$	65	Tb	$[Xe]4f^9 6s^2$	103	Lr	$[Rn]5f^{14} 6d^1 7s^2$
28	Ni	$[Ar]3d^8 4s^2$	66	Dy	$[Xe]4f^{10} 6s^2$	104	Rf	$[Rn]5f^{14} 6d^2 7s^2$
29	Cu	$[Ar]3d^{10} 4s^1$	67	Ho	$[Xe]4f^{11} 6s^2$	105	Db	$[Rn]5f^{14} 6d^3 7s^2$
30	Zn	$[Ar]3d^{10} 4s^2$	68	Er	$[Xe]4f^{12} 6s^2$	106	Sg	$[Rn]5f^{14} 6d^4 7s^2$
31	Ga	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^1$	69	Tm	$[Xe]4f^{13} 6s^2$	107	Bh	$[Rn]5f^{14} 6d^5 7s^2$
32	Ge	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^2$	70	Yb	$[Xe]4f^{14} 6s^2$	108	Hs	$[Rn]5f^{14} 6d^6 7s^2$
33	As	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^3$	71	Lu	$[Xe]4f^{14} 5d^1 6s^2$	109	Mt	
34	Se	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^4$	72	Hf	$[Xe]4f^{14} 5d^2 6s^2$	110	Uun	
35	Br	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^5$	73	Ta	$[Xe]4f^{14} 5d^3 6s^2$	111	Uuu	
36	Kr	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$	74	W	$[Xe]4f^{14} 5d^4 6s^2$	112	Uub	
37	Rb	$[Kr]5s^1$	75	Re	$[Xe]4f^{14} 5d^5 6s^2$			
38	Sr	$[Kr]5s^2$	76	Os	$[Xe]4f^{14} 5d^6 6s^2$			

 框内为过渡金属元素; 框内为内过渡金属元素,即镧系与锕系元素。

$2p^6 3s^1$ 也可表示为 $[\text{Ne}]3s^1$ 。原子实以外的电子排布称外层电子构型。必须注意,虽然原子中电子是按近似能级图由低到高的顺序填充的,但在书写原子的电子构型时,外层电子构型应按 $(n - 2)f, (n - 1)d, ns, np$ 的顺序书写。例如:



对绝大多数元素的原子来说,按电子排布规则得出的电子排布式与光谱实验的结论是一致的。然而有些副族元素如 $_{74}\text{W}([\text{Xe}]4f^{14} 5d^4 6s^2)$ 等,不能用上述规则予以完满解释,这种情况在第6,7周期元素中较多。应该说,这些原子的核外电子排布仍然是服从能量最低原理的,说明电子排布规则还有待发展完善,使它更加符合实际。元素基态原子的电子构型见表7-5。

当原子失去电子成为阳离子时,其电子是按 $np \quad ns \quad (n - 1)d \quad (n - 2)f$ 的顺序失去电子的。如 Fe^{2+} 的电子构型为 $[\text{Ar}]3d^6 4s^0$,而不是 $[\text{Ar}]3d^4 4s^2$ 。原因是同一元素的阳离子比原子的有效核电荷多,造成基态阳离子的轨道能级与基态原子的轨道能级有所不同。

7.2.2 电子层结构与元素周期律

元素周期律使人们认识到元素之间彼此不是相互孤立的,而是存在着内在的联系,由此对化学元素的认识形成了一个完整的自然体系,使化学成为一门系统的科学。自20世纪30年代量子力学发展并弄清了各元素原子核外电子分布之后,人们才认识到元素周期律的内在原因是核外电子分布,特别是与外层电子分布密切相关。

1. 能级组与元素周期

从各元素的电子层结构可知,主量子数 n 每增加1个数值就增加一个能级组,因而增加一个新的电子层,相当于周期表中的一个周期。原子核外电子分布的周期性是元素周期律的基础,而元素周期表是周期律的具体表现形式。周期表有多种形式,现在常用的是长式周期表(见书后插页)。它将元素分为7个周期,横向排列。观察比较周期表与能级组,不难发现,基态原子填有电子的最高能级组序数与原子所处周期数相同,各能级组能容纳的电子数等于相应周期的元素数目。表7-6列出了能级组与周期的相应关系。

第1~3周期为短周期,其中第1周期仅两个元素称特短周期。第4~7周期为长周期,其中第6周期为特长周期,共有32个元素,而第7周期称未完全周期,因为至今发现的元素只有112种。每一周期最后一个元素是稀有气体元素,相应各轨道上的电子都已充满,是一种最稳定的原子结构。从第2周期起,每一

周期元素的原子内层都具有上一周期稀有气体元素原子实的结构。

表 7 - 6 能级组与周期的关系

周期	周期名称	能级组	能级组内各亚层电子填充次序	起止元素	所含元素个数
1	特短周期	1	$1s^{1\sim 2}$	${}_1\text{H} \sim {}_2\text{He}$	2
2	短周期	2	$2s^{1\sim 2} \quad 2p^{1\sim 6}$	${}_3\text{Li} \sim {}_{10}\text{Ne}$	8
3	短周期	3	$3s^{1\sim 2} \quad 3p^{1\sim 6}$	${}_{11}\text{Na} \sim {}_{18}\text{Ar}$	8
4	长周期	4	$4s^{1\sim 2} \quad 3d^{1\sim 10} 4p^{1\sim 6}$	${}_{19}\text{K} \sim {}_{36}\text{Kr}$	18
5	长周期	5	$5s^{1\sim 2} \quad 4d^{1\sim 10} 5p^{1\sim 6}$	${}_{37}\text{Rb} \sim {}_{54}\text{Xe}$	18
6	特长周期	6	$6s^{1\sim 2} \quad 4f^{1\sim 14} \quad 5d^{1\sim 10} \quad 6p^{1\sim 6}$	${}_{55}\text{Cs} \sim {}_{86}\text{Rn}$	32
7	未完全周期	7	$7s^{1\sim 2} \quad 5f^{1\sim 14} \quad 6d^{1\sim 7}$ 未完	${}_{87}\text{Fr} \sim$ 未完	

2. 价电子构型与周期表中族的划分

价电子构型 价电子是原子发生化学反应时易参与形成化学键的电子,价电子层的电子排布称价电子构型。由于原子参与化学反应为外层电子构型中的电子,所以价电子构型与原子的外层电子构型有关。对主族元素,其价电子构型为最外层电子构型($ns np$);对副族元素,其价电子构型不仅包括最外层的 s 电子,还包括($n - 1$) d 亚层甚至($n - 2$) f 亚层的电子。

主族 在长式元素周期表中元素纵向分为 18 列,其中 1 ~ 2 列和 13 ~ 18 列共 8 列为主族元素,以符号 $A \sim A$ (A 也称零族)表示。主族元素的最后一个电子填入 ns 或 np 亚层上,价电子总数等于族数。如元素 ${}_7\text{N}$,电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^3$,最后一个电子填入 $2p$ 亚层,价电子总数为 5,因而是 A 元素。 A 元素为稀有气体,最外电子层均已填满,达到 8 电子稳定结构。

副族 长式元素周期表中第 3 ~ 12 列共 10 列称副族元素,即 $B \sim B$,其中 B 族(也称 $族$)元素有 3 列共 9 个元素。副族元素也称过渡元素。 B , B 副族元素的族数等于最外层 s 电子的数目, $B \sim B$ 副族元素的族数等于最外层 s 电子和次外层($n - 1$) d 亚层的电子数之和,即价电子数。如元素 ${}_{22}\text{Ti}$,其价电子构型为 $3d^2 4s^2$,价电子数为 4,因而是 B 元素。 B 的情况特殊,其价电子数分别为 8、9 或 10。第 6 周期元素从 ${}_{58}\text{Ce}$ (铈)到 ${}_{71}\text{Lu}$ (镱)共 14 个元素称镧系元素,并用符号 Ln 表示。第 7 周期 ${}_{90}\text{Th}$ (钍) ~ ${}_{103}\text{Lr}$ (铹)也是 14 个元素称锕系元素。镧系元素、锕系元素又称内过渡元素,前者称 $4f$ 内过渡元素,后者称 $5f$ 内过渡元素。

3. 价电子构型与元素分区

根据元素的价电子构型不同,可以把周期表中元素所在的位置分为 s, p, d, ds, f 五个区,如表 7 - 7 所示。

屏蔽效应 原子的核电荷数随原子序数的增加而增加,但作用在最外层电子上的有效核电荷(Z^*)却呈现周期性的变化。因为多电子原子中,电子除受到原子核的吸引外,还受到其他电子的排斥。其他电子对指定电子的排斥作用可看成是抵消部分核电荷的作用,从而削弱了核电荷对某电子的吸引力,使作用在某电子上的有效核电荷下降。这种抵消部分核电荷的作用叫屏蔽效应(shielding effect)。屏蔽效应的强弱可用斯莱脱(Slater J C)从实验归纳出来的屏蔽常数 σ_i 来衡量。 σ_i 是除被屏蔽电子以外的其余每个电子(屏蔽电子)对指定电子(被屏蔽电子)的屏蔽常数的总和($\sigma_i = \sum \sigma_{ij}$)。 σ_i 为被屏蔽掉的核电荷数,量纲为一。

在一般情况下屏蔽常数 σ_i 可粗略地按斯莱脱规则计算,其规则如下:

将原子中的电子按从左至右分成以下几组:

(1s), (2s2p), (3s3p), (3d), (4s4p), (4d), (4f), (5s5p), (5d), (5f), (6s6p) 等组。

位于指定电子右边各组对该电子的屏蔽常数 $\sigma_i = 0$,可近似看作无屏蔽作用。

同组电子间的屏蔽常数 $\sigma_i = 0.35$ (1s 组例外, $\sigma_i = 0.30$)。

对 $ns np$ 组电子, $(n - 1)$ 电子层中的电子对其的屏蔽常数 $\sigma_i = 0.85$, $(n - 2)$ 电子层及内层屏蔽常数 $\sigma_i = 1.00$ 。

对 nd 或 nf 组电子,位于它们左边各组电子对其的屏蔽常数 $\sigma_i = 1.00$ 。

例 7 - 2 计算 Sc 原子中其他电子对 3d 电子的屏蔽常数 σ_i 。

解: Sc 原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$
按斯莱脱规则分组为 $(1s)^2 (2s2p)^8 (3s3p)^8 (3d)^1 (4s)^2$
 $\sigma_{3d} = 18 \times 1.00 = 18.00$

有效核电荷 核电荷(Z)减去屏蔽常数(σ_i)得到有效核电荷(Z^*):

$$Z^* = Z - \sigma_i \tag{7 - 13}$$

Z^* 被认为是对指定电子产生有效作用的核电荷。

多电子原子中,每个电子不但受其他电子的屏蔽,而且也对其他电子产生屏蔽作用。某个电子的轨道能量可按下式估算:

$$E_i = - 2.179 \times 10^{-18} \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ J} \quad \text{或} \quad E_i = - 1312 \frac{Z^{*2}}{n^2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \tag{7 - 14}$$

式中 Z^* 为作用在某一电子上的有效核电荷, n^* 为该电子的有效主量子数, n^* 与主量子数 n 的关系如下:

n	1	2	3	4	5	6
n^*	1.0	2.0	3.0	3.7	4.0	4.2

例 7 - 3 试计算作用在钠原子 2p 和 3s 电子上的有效核电荷和相应电子的能量。

解: Na 原子 $Z=11$, 其基态电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ 。

$$\begin{aligned} Z_{2p}^* &= Z - \sigma \\ &= 11 - (2 \times 0.85 + 7 \times 0.35) \\ &= 6.85 \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} Z_{3s}^* &= Z - \sigma \\ &= 11 - (2 \times 1.00 + 8 \times 0.85) \\ &= 2.2 \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} E_{2p} &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{Z^{*2}}{n^2} \\ &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{6.85^2}{2.0^2} \\ &= -26 \times 10^{-18} \text{ (J)} \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} E_{3s} &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{Z^{*2}}{n^2} \\ &= -2.179 \times 10^{-18} \frac{2.2^2}{3.0^2} \\ &= -1.2 \times 10^{-18} \text{ (J)} \end{aligned}$$

很明显 $E_{3s} > E_{2p}$ 。

例 7 - 4 试确定₁₉K 的最后一个电子是填在 3d 还是 4s 轨道。

解: 若最后一个电子是填在 3d 轨道, 则 K 原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1$; 若最后一个电子是填在 4s 轨道, 则 K 原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。此时

$$Z_{3d}^* = 19 - (18 \times 1.00) = 1.00$$
$$Z_{4s}^* = 19 - (10 \times 1.00 + 8 \times 0.85) = 2.2$$
$$E_{3d} = -2.179 \times 10^{-18} \times (1.00/3.0)^2 = -0.24 \times 10^{-18} \text{ (J)}$$
$$E_{4s} = -2.179 \times 10^{-18} \times (2.2/3.7)^2 = -0.77 \times 10^{-18} \text{ (J)}$$

$E_{4s} < E_{3d}$, 所以₁₉K 原子最后一个电子应填入 4s 轨道, 电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ 。

例 7 - 5 试计算₂₁Sc 的 E_{3d} 和 E_{4s} 。

解: ₂₁Sc 的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$

$$Z_{3d}^* = 21 - (18 \times 1.00) = 3.00$$
$$Z_{4s}^* = 21 - (10 \times 1.00 + 9 \times 0.85 + 1 \times 0.35) = 3.00$$
$$E_{3d} = -2.179 \times 10^{-18} \times (3.00/3.0)^2 = -2.2 \times 10^{-18} \text{ (J)}$$
$$E_{4s} = -2.179 \times 10^{-18} \times (3.00/3.7)^2 = -1.4 \times 10^{-18} \text{ (J)}$$

由于此时 $E_{4s} > E_{3d}$, 所以₂₁Sc 原子在失电子时先失去 4s 电子, 过渡金属原子在失电子时都是先失去 4s 电子再失 3d 电子的。

Z^* 确定后, 就能计算多电子原子中各能级的近似能量。在同一原子中, 当原子的轨道角动量量子数 l 相同时, 主量子数 n 值愈大, 相应的轨道能量愈高。因而有 $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} \dots; E_{2p} < E_{3p} < E_{4p} \dots; E_{3d} < E_{4d} < E_{5d} \dots; E_{4f} < E_{5f}$ 等。

在同一原子中, 当原子的主量子数 n 相同时, 随着原子的轨道角动量量子数 l 的增大, 相应轨道的能量也随之升高, 因而有 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

当 n 和 l 均不相同时, 则有可能存在能级交错现象, 如 E_{4s} 和 E_{3d} 能级, 对₁₉K 原子 $E_{4s} < E_{3d}$; 对₂₁Sc 原子, $E_{4s} > E_{3d}$, 见例 7 - 4, 例 7 - 5。这时需具体计算出轨道的能量才能确定能级的高低。

原子轨道能级随原子序数的递增而降低, 但降低的幅度不同。

表 7 - 8 列出了作用在第 3 周期主族元素、第 4 周期过渡元素及第 6 周期镧

系元素原子最外层电子上的有效核电荷。从表中可看出,对主族元素,从左到右随着核电荷的递增有效核电荷 Z^* 明显增大,因为核电荷增加 1,屏蔽常数只增加 0.35。对过渡元素由于电子填充在 $(n - 1)$ 层,屏蔽常数明显增大,所以有效核电荷的递增不如主族元素明显。而镧系元素电子填充在 $(n - 2)$ 层,核电荷的递增几乎与屏蔽常数抵消,所以其有效核电荷基本没什么变化。

表 7 - 8 元素的有效核荷 Z^* 数

第三周期	Na		Mg		Al		Si		P		S		Cl							
Z^*	2.20		2.85		3.50		4.15		4.0		5.45		6.10							
第一过渡系	Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn	
Z^*	3.00		3.15		3.30		2.95		3.60		3.75		3.90		4.05		3.70		4.35	
镧系	La		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Z^*	3.00	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	3.00	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	2.85	3.0				

元素有效核电荷呈现的周期性变化,体现了原子核外电子层的周期性变化,也使得元素的许多基本性质如原子半径、电离能、电子亲和能、电负性等呈现周期性的变化。

2. 原子半径(r)

根据量子力学的观点,原子中的电子在核外运动并无固定轨迹,电子云也无明确的边界,因此原子并不存在固定的半径。但是,现实物质中的原子总是与其他原子为邻的,如果将原子视为球体,那么两原子的核间距离即为两原子球体的半径之和。常将此球体的半径称为原子半径(r)。根据原子与原子间作用力的不同,原子半径的数据一般有三种:共价半径、金属半径和范德华(van der Waalls)半径。

共价半径 同种元素的两个原子以共价键结合时,它们核间距的一半称为该原子的共价半径(covalent radius)。例如 Cl_2 分子,测得两 Cl 原子核间距离为 198 pm,则 Cl 原子的共价半径为 $r_{\text{Cl}} = 99 \text{ pm}$ 。必须注意,同种元素的两个原子以共价单键、双键或叁键结合时,其共价半径也不同。

金属半径 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(metallic radius)。例如在锌晶体中,测得两原子的核间距为 266 pm,则锌原子的金属半径 $r_{\text{Zn}} = 133 \text{ pm}$ 。

范德华半径 当两个原子只靠范德华力(分子间作用力)互相吸引时,它们核间距的一半称为范德华半径(van der Waals radius)。如稀有气体均为单原子分子,形成分子晶体时,分子间以范德华力相结合,同种稀有气体的原子核间距的一半即为其范德华半径。见图 7 - 14。

图 7 - 14 Cl₂(s)晶体中的共价半径与范德华半径

原子半径的周期性 各元素的原子半径见表 7 - 9。原子半径的大小主要取决于原子的有效核电荷和核外电子层结构。

表 7 - 9 元素的原子半径* (单位: pm)

H																	He
37.1																	122
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
152	111.3											88	77	70	66	64	160
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
153.7	160											143.1	117	110	104	99	191
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
227.2	197.3	160.6	144.8	132.1	124.9	124	124.1	125.3	124.6	127.8	133.2	122.1	122.5	121	117	114.2	198
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
247.5	215.1	181	160	142.9	136.2	135.8	132.5	134.5	137.6	144.4	148.9	162.6	140.5	141	137	133.3	217
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
265.4	217.3	187.7	156.4	143	137.0	137.0	134	135.7	138	144.2	160	170.4	175.0	154.7	167		
Fr	Ra	Ac															
270	220	187.8															
镧系	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	182.5	182.8	182.1	181.0	180.2	204.2	180.2	178.2	177.3	176.6	175.7	174.6	194.0	173.4			
锕系	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
	179.8	160.6	138.5	131	151	184											

* 金属原子为金属半径, 非金属原子为共价半径(单键), 稀有气体为范德华半径。

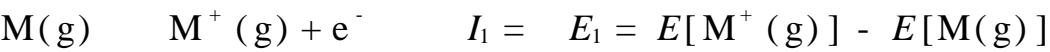
同一主族元素原子半径从上到下逐渐增大。因为从上到下, 原子的电子层数增多起主要作用, 所以半径增大。副族元素的原子半径从上到下递变不是很明显。第一过渡系到第二过渡系的递变较明显, 而第二过渡系到第三过渡系基本没变, 这是由于镧系收缩的结果。

同一周期中原子半径的递变按短周期和长周期有所不同。在同一短周期中,由于有效核电荷的逐渐递增,核对电子的吸引作用逐渐增大,原子半径逐渐减小。在长周期中,过渡元素由于有效核电荷的递增不明显,因而原子半径减小缓慢。

镧系收缩 镧系元素从 Ce 到 Lu 整个系列的原子半径逐渐收缩的现象称为镧系收缩(lanthanide contraction)。由于镧系收缩,镧系以后的各元素如 Hf, Ta, W 等原子半径也相应缩小,致使它们的半径与上一个周期的同族元素 Zr, Nb, Mo 非常接近,相应的性质也非常相似,在自然界中常共生在一起,很难分离。

3. 元素的电离能与电子亲和能

电离能(I) 使基态的气态原子失去一个电子形成 + 1 氧化态气态离子所需要的能量,叫做第一电离能(ionization energy),用符号 I_1 ,表示式:



从 + 1 氧化态气态离子再失去一个电子变为 + 2 氧化态离子所需要的能量叫做第二电离能,符号为 I_2 ,余类推。

由定义可知,电离能为正值。电离能有三种常用单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, J 和 eV。以 J, eV 为单位时,是指对一个气态原子而言;以 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位时,是指对反应进度为 1mol 的气态原子电离反应而言的。例如铝的电离能数据为

电 离 能	I_1	I_2	I_3	I_4	I_5	I_6
$I_n/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	578	1817	2745	11578	14831	18378

由此可以看出:

$I_1 < I_2 < I_3 < I_4 \dots$ 这是由于原子失电子后,其余电子受核的吸引力增大的缘故;

$I_3 \ll I_4 < I_5 < I_6 \dots$ 这是因为 I_1, I_2, I_3 失去的是铝原子最外层的价电子,即 3s, 3p 电子,而从 I_4 起失去的是铝原子的内层电子,要把这些电子电离需要更高的能量,这正是铝常形成 Al^{3+} 的原因,也是核外电子分层排布的有力证据。

电离能可由实验测得,表 7 - 10 为各元素原子的第一电离能。通常所说的电离能,如果没有特别说明,指的就是第一电离能。

电离能的大小反映了原子失去电子的难易程度,即元素的金属性的强弱。

eV: 名称为电子伏特,是我国选定的法定单位,1 eV 等于 1 个电子经过真空中电势差为 1 V 电场时所获得的能量。1 eV = 1.602×10^{-19} J。

表 7 - 10 各元素原子的第一电离能 I_1 (单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

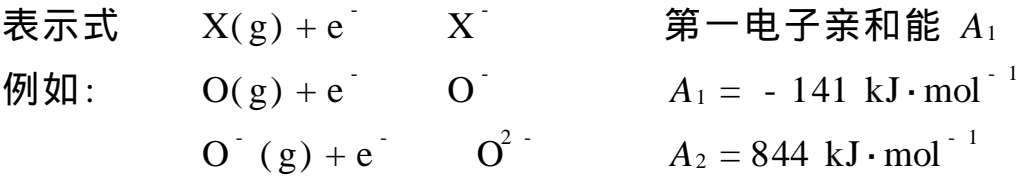
H																He	
1310																2372	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
519	900											799	1096	1401	1310	1680	2080
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
494	736											577	786	1060	1000	1260	1520
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
418	590	632	661	648	653	716	762	757	736	745	908	577	762	966	941	1140	1350
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	1010	1170
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	1010	590	716	703	812	920	1040
镧系	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
	528	523	530	536	543	547	592	564	572	581	589	597	603	524			
锕系	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
	590	570	590	600	585	578	581	601	608	619	627	635	642				

电离能愈小,原子愈易失去电子,元素的金属性愈强。电离能的大小主要取决于原子的有效核电荷、原子半径和原子的核外电子层结构。元素的电离能在周期系中呈现有规律的变化。

同一周期:从左到右元素的有效核电荷逐渐增大,原子半径逐渐减小,电离能逐渐增大。稀有气体由于具有 8 电子稳定结构,在同一周期中电离能最大。在长周期中的过渡元素,由于电子加在次外层,有效核电荷增加不多,原子半径减小缓慢,电离能增加不明显。

同一主族:从上到下,有效核电荷增加不多,而原子半径则明显增大,电离能逐渐减小。

电子亲和能(A) 与电离能的定义恰好相反,处于基态的气态原子得到一个电子形成气态阴离子所放出的能量,为该元素原子的第一电子亲和能 (electron affinity),常用符号 A_1 表示。 A_1 为负值表示放出能量(稀有气体元素原子等少数例外),其单位与电离能相同。



第二电子亲和能是指 - 1 氧化态的气态阴离子再得到一个电子,因为阴离子本身是个负电场,对外加电子有静电斥力,在结合过程中系统需吸收能量,所以 A_2 是正值。

电子亲和能的大小反映了原子得到电子的难易程度,即元素的非金属性的

强弱。常用 A_1 值(习惯上用 $-A_1$ 值)来比较不同元素原子获得电子的难易程度。 $-A_1$ 值愈大表示该原子愈容易获得电子,其非金属性愈强。由于电子亲和能的测定比较困难,所以目前测得的数据较少,准确性也较差。有些数据还只是计算值。表 7 - 11 是一些元素的第一电子亲和能数据。

表 7 - 11 主族元素的电子亲和能 A_1 (单位: $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)

H							He
- 72.9							(+ 21)
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
- 59.8	(+ 240)	- 23	- 122	0 ± 20	- 141	- 322	(+ 29)
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
- 52.9	(+ 230)	- 44	- 120	- 74	- 200.4	- 348.7	(+ 35)
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
- 48.4	(+ 156)	- 36	- 116	- 77	- 195	- 324.5	(+ 39)
Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
- 46.9		- 34	- 121	- 101	- 190.1	- 295	(+ 40)
Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
- 45.5	(+ 52)	- 50	- 100	- 100	(- 180)	(- 270)	(+ 40)

同周期元素,从左到右,元素电子亲和能逐渐增大,以卤素的电子亲和能为最大。氮族元素由于其价电子构型为 $ns^2 np^3$, p 亚层半满,根据洪特规则较稳定,所以电子亲和能较小。又如稀有气体,其价电子构型为 $ns^2 np^6$ 的稳定结构,所以其电子亲和能为正值。

值得指出:电子亲和能、电离能只能表征孤立气态原子(或离子)得失电子的能力。常温下元素的单质在形成水合离子的过程中得失电子能力的相对大小应用电极电势的大小来判断。

4. 元素的电负性()

所谓元素的电负性(electronegativity)是指元素的原子在分子中吸引电子能力的相对大小,即不同元素的原子在分子中对成键电子吸引力的相对大小,它较全面地反映了元素金属性和非金属性的强弱。电负性的概念最早是由鲍林提出来的,他根据热化学数据和分子的键能提出了以下的经验关系式:

$$E(A-B) = [E(A-A) \times E(B-B)]^{1/2} + 96.5 (\chi_A - \chi_B)^2 \quad (7 - 15)$$

式中 $E(A-B)$, $E(A-A)$ 和 $E(B-B)$ 分别为分子 $A-B$, $A-A$ 和 $B-B$ 的键能,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (见下节); χ_A , χ_B 分别表示键合原子 A 和 B 的电负性;96.5 为换算因子。指定氟的电负性 $\chi_F = 4.0$,这样可依次求出其他元素的电负性。

常用的电负性有鲍林电负性、密立根 (Mulliken)电负性和阿莱 - 罗周 (Allred - Rochow)电负性三套数据,本书采用鲍林电负性。

例 7 - 6 已知 H₂, Br₂ 和 HBr 分子的键能分别为 436 kJ·mol⁻¹, 193 kJ·mol⁻¹ 和 366 kJ·mol⁻¹, H 的电负性 $\chi_H = 2.1$, 求 Br 的电负性 χ_{Br} 。

解: 根据式(7 - 15):

$$\begin{aligned} E(\text{H—Br}) &= [E(\text{Br—Br}) \times E(\text{H—H})]^{1/2} + 96.5(\chi_{Br} - \chi_H)^2 \\ 366 &= (193 \times 436)^{1/2} + 96.5(\chi_{Br} - 2.1)^2 \\ \chi_{Br} &= 3.0 \end{aligned}$$

表 7 - 12 是鲍林电负性标度的元素电负性(χ_p)。从表中可以看出, 金属元素的电负性一般在 2.0 以下, 非金属元素的电负性一般在 2.0 以上。因此元素电负性的大小可以衡量元素金属性与非金属性的强弱。

表 7 - 12 元素电负性

H 2.1																	
Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.2	
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1															

元素的电负性也呈现周期性的变化: 同一周期中, 从左到右电负性逐渐增大; 同一主族中, 从上到下电负性逐渐减小。过渡元素的电负性都比较接近, 没有明显的变化规律。

7.3 化学键理论

在自然界中, 除了稀有气体元素的原子能以单原子形式稳定出现外, 其他元素的原子则以一定的方式结合成分子或以晶体的形式存在。例如, 氧分子由两个氧原子结合而成; 干冰是众多的 CO₂ 分子按一定规律组合形成的分子晶体; 而纯铜以众多铜原子结合形成的金属晶体形式存在。本节将在原子结构知识的基

础上介绍有关化学键的理论知识。

由于参与化学反应的基本单元是分子,而分子的性质是由其内部结构决定的,所以研究化学键理论是当代化学的一个中心问题。

所谓分子结构包含两个方面的内容:分子中直接相邻的原子间的强相互作用力,即化学键问题和分子的空间构型(几何形状)问题。按照化学键形成方式与性质的不同,化学键可分为三种基本类型:离子键、共价键和金属键。本节主要介绍共价键的成键理论,分子的空间构型见下节。

7.3.1 离子键理论

1. 离子键

离子键(ionic bond)理论是 1916 年德国化学家柯塞尔(Kossel W)提出的。他认为原子在反应中失去或得到电子以达到稀有气体的稳定结构,由此形成的正离子(positive ion)和负离子(negative ion)以静电引力相互吸引在一起。因而离子键的本质就是正负离子间的静电吸引作用,其要点如下:

当活泼金属原子与活泼非金属原子接近时,它们有得到或失去电子成为稀有气体稳定结构的趋势,由此形成相应的正、负离子。例如:



正负离子靠静电引力相互吸引而形成离子晶体。离子晶体中离子键的强弱可近似用库仑定律判断:

$$V_{\text{吸引}} = - \frac{z_+ z_- e^2}{r} \tag{7-16}$$

式中 $V_{\text{吸引}}$ 为正负离子间的静电吸引力, z_+ , z_- 分别为正负离子的电荷, e 为元电荷, r 为正负离子间距离,负号表示吸引作用。

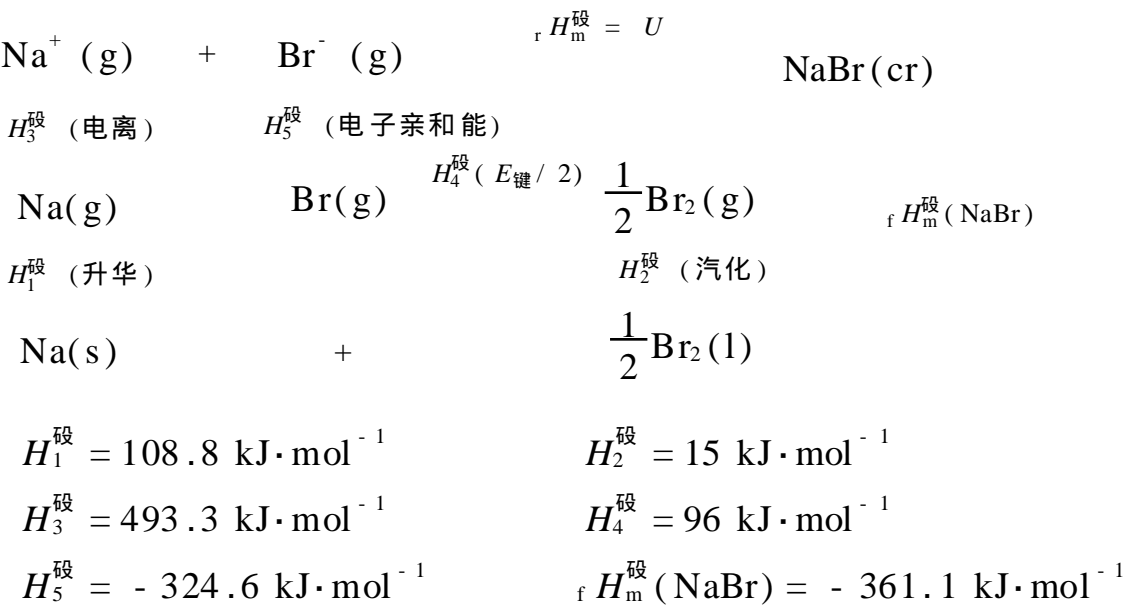
由于离子键是正负离子通过静电引力作用相连接的,从而决定了离子键的特点是没有方向性和饱和性。正负离子近似看作点电荷,所以其作用不存在方向问题。没有饱和性是指在空间条件许可的情况下,每个离子可吸引尽可能多的相反离子。由于离子键的这两个特点,所以在离子晶体中不存在独立的“分子”,整个离子晶体就是一个大分子,即无限分子。例如 NaCl 晶体,其化学式仅表示 Na 离子与 Cl 离子的离子数目之比为 1 : 1,并不是其分子式,整个 NaCl 晶体就是一个大分子。

2. 晶格能

由离子键形成的化合物叫离子型化合物(ionic compound),相应的晶体为离子晶体。离子晶体中用晶格能(lattice energy)量度离子键的强弱。离子晶体的

晶格能 是指由气态离子形成离子晶体时所放出的能量,用符号 U 表示。通常为在标准压力和一定温度下,由气态离子生成离子晶体的反应其反应进度为 1 mol 时所放出的能量,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由定义可知, U 为负值,但在通常使用及一些手册中都取正值。晶格能的数值越大,离子晶体越稳定。

晶格能可以根据波恩(Born) - 哈伯(Haber)循环来计算。如 NaBr:



根据盖斯定律:

$$\begin{array}{l} {}_\text{f} H_\text{m}^\text{碂} = H_1^\text{碂} + H_2^\text{碂} + H_3^\text{碂} + H_4^\text{碂} + H_5^\text{碂} + {}_\text{r} H_\text{m}^\text{碂} \\ U = {}_\text{f} H_\text{m}^\text{碂} - H_1^\text{碂} - H_2^\text{碂} - H_3^\text{碂} - H_4^\text{碂} - H_5^\text{碂} \\ = (-361.1 - 108.8 - 15 - 493.3 - 96 + 324.6) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\ = -749.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{array}$$

根据波恩 - 哈伯循环得到的晶格能通常称为晶格能实验值。由于电子亲和能的测定比较困难,实验误差也较大,所以常会出现同一晶体的晶格能其实验值有差别。

根据理论推导,晶格能也可由下面的公式计算:

$$U = - \frac{138840 z_+ z_- A}{d} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \tag{7-17}$$

式中 U 为晶格能,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;138840 是晶格能采用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位和把 d 的单位从 pm 换算为 m 而引入的; d 为正负离子核间距离,可近似用 $(r_+ +$

离子晶体的晶格能严格讲应为 0K 时,从相互远离的气态正负离子结合形成 1 mol 离子化合物时系统热力学能 U 的变化,即 U 。波恩 - 哈伯循环及公式计算所得应为 H ,由于 H 与 U 相差不大,所以书中忽略其差别。

r_-) 表示, 单位为 pm; z_+ , z_- 分别为正负离子的电荷数; A 是马德隆 (Madelung) 常数, 与离子晶体的构型 (在 7.6 介绍) 有关, 对于 CsCl, NaCl 和 ZnS 型离子晶体, A 分别为 1.763, 1.748 和 1.630; n 称为波恩指数, n 的数值与离子的电子层结构类型有关, 见表 7 - 13。如果正负离子属于不同的电子层结构类型, 则 n 取平均值。

表 7 - 13 波恩指数

离子的电子层结构类型	He	Ne	Ar, Cu ⁺	Kr, Ag ⁺	Xe, Au ⁺
n	5	7	9	10	12

根据 NaBr 晶体的结构数据:

$z_+ = z_- = 1$, $A = 1.748$, $n = (7 + 10)/2 = 8.5$, $d = (95 + 195) \text{ pm} = 290 \text{ pm}$, 可得

$$U = - \frac{138840 \times 1 \times 1 \times 1.748}{290} \left(1 - \frac{1}{8.5} \right) \\ = - 738.4 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{)}$$

所得结果与实验值基本一致, 说明离子晶体中作用力的本质是静电力, 但在离子相互极化 (见 7.6) 显著的情况下, 计算值的误差比较大。

由式 (7 - 17) 可知, 晶格能与 z_+ , z_- 和 A 成正比, 与 d 成反比。晶格能大的离子化合物较稳定, 反映在物理性质上则硬度高、熔点高、热膨胀系数小。如果离子晶体中正负离子的电荷 z_+ , z_- 相同, 构型也相同 (A 相同), 则 d 较大者熔点较低, 如果离子晶体构型相同, d 相近, 则电荷高的硬度高, 见表 7 - 14。

表 7 - 14 NaCl 型晶体 z , d 与物性关系

NaCl 型晶体	NaF	NaCl	NaBr	MgO	ScN	TiC
离子间距/ pm	231	276	290	205	223	223
$z_+ = z_-$	1	1	1	2	3	4
熔点/ K	1261	1119	1048	3098		3140 ± 90
硬度*	3.2	2.5		6.5	7 ~ 8	8 ~ 9
热膨胀系数 $\sqrt{10^{-6} \text{ K}^{-1}}$	39	40	43			

* 莫氏硬度: 金刚石为 10。

7.3.2 价键理论

离子键理论很好地说明了如 CsF, NaBr, NaCl 等电负性差值较大的离子型化合物的成键与性质, 但无法解释同种元素间形成的单质分子如 H₂, N₂ 等, 以及电负性接近的非金属元素间形成的大量化合物如 HCl, CO₂, NH₃ 和大量的有机化合物。

在德国化学家柯塞尔提出离子键理论的同时, 美国化学家路易斯提出了共

价键(covalent bond)的电子理论。他认为原子结合成分子时,原子间可共用一对或几对电子,形成稳定的分子。这是早期的共价键理论。在 20 世纪 30 年代初,随着量子力学的发展,建立了两种化学键理论来解释共价键的形成,这就是价键理论和分子轨道理论。

1927 年英国物理学家海特勒(Heitler W)和德国物理学家伦敦(London F)成功地用量子力学处理 H_2 分子的结构。1931 年美国化学家鲍林和斯莱特将其处理 H_2 分子的方法推广应用于其他分子系统而发展成为价键理论(valence bond theory),简称 VB 法或电子配对法。

1. 氢分子的形成

氢分子是由两个氢原子构成的。每个氢原子在稳定状态时各有一个 1s 电子,由于在一个 1s 轨道上最多可以容纳两个自旋反平行的电子,那么每个氢原子的 1s 轨道上都还可以接受一个自旋与之反平行的电子。当具有自旋状态反平行的未成对电子的两个氢原子相互靠近时,它们之间产生了强烈的吸引作用,自旋反平行的未成对电子相互配对,形成了共价键,从而形成了稳定的氢分子。

量子力学处理氢分子结构的结果从理论上解释了为什么电子配对可以形成共价键。用薛定谔方程处理氢分子的系统时,得到了两个氢原子相互作用能(E)与它们核间距之间的关系,如图 7 - 15 所示。结果表明,若两个氢原子的核外电子自旋平行,两原子靠近时两核间电子云密度小,系统能量 E 始终高于两个孤立氢原子的能量之和 $E_a + E_b$ (E_a, E_b 分别为 a 原子能量和 b 原子能量),称为排斥态(图 7 - 16a),不能形成 H_2 分子。若两个氢原子的电子自旋反平行,两个氢原子靠近时两核间的电子云密度大,系统的能量 E 逐渐降低,并低于两个孤立氢原子的能量之和,称为吸引态(图 7 - 16b)。当两个氢原子的核间距为 74 pm 时,其能量达到最低点, $E_s = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,两个氢原子之间形成了稳定的

图 7 - 15 氢分子形成过程的能量变化

图 7 - 16 氢分子的两种状态

共价键,氢分子便形成了。

量子力学对氢分子结构的处理阐明了共价键的本质是电性的。氢分子的基态所以能成键是由于两个氢原子的 $1s$ 原子轨道互相叠加时,两个 $1s$ 都是正值,叠加后使核间的电子云密度加大,这叫做原子轨道的重叠。在两个原子之间出现了一个电子云密度较大的区域,这样一方面降低了两核间的正电排斥,另一方面又增强了两核对电子云密度大的区域的吸引,这都有利于系统势能的降低,有利于形成稳定的化学键。

2. 价键理论基本要点

自旋相反的未成对电子相互配对时,由于它们的波函数符号相同,按量子力学的术语是原子轨道的对称性匹配,核间的概率密度较大,此时系统的能量最低,可以形成稳定的共价键。

A, B 两原子各有一个未成对电子,并自旋反平行,则互相配对构成共价单键,如 $H-H$ 单键。 $H-Cl$ 也是以单键结合的,因为 H 原子上有一个 $1s$ 电子,而 Cl 原子有一个未成对的 $3p$ 电子。如果 A, B 两原子各有两个或三个未成对电子,则在两个原子间可以形成共价双键或共价叁键。如 N_2 分子以叁键结合,因为每个 N 原子有三个未成对的 $2p$ 电子。 He 原子则因为没有未成对电子因而不能形成双原子分子。如果 A 原子有两个未成对电子, B 原子只有一个未成对电子,则 A 原子可同时与两个 B 原子形成共价单键,则形成 AB_2 分子,如 H_2O 分子。若 A 原子有能量合适的空轨道, B 原子有孤电子对, B 原子的孤电子对所占据的原子轨道和 A 原子的空轨道能有效地重叠,则 B 原子的孤电子对可以与 A 原子共享,这样形成的共价键称为共价配键,以符号 $A \rightarrow B$ 表示。

原子轨道叠加时,轨道重叠程度愈大,电子在两核间出现的概率愈大,形成的共价键也愈稳定。因此,共价键应尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成,这就是最大重叠原理。

3. 共价键的特征

饱和性 所谓共价键的饱和性是指每个原子的成键总数或以单键相连的原子数目是一定的。因为共价键的本质是原子轨道的重叠和共用电子对的形成,而每个原子的未成对电子数是一定的,所以形成共用电子对的数目也就一定。

例如两个 H 原子的未成对电子配对形成 H_2 分子后,如有第三个 H 原子接近该 H_2 分子,则不能形成 H_3 分子。又如 N 原子有三个未成对电子,可与三个 H 原子结合,生成三个共价键,形成 NH_3 分子。这就是共价键的饱和性。

方向性 根据最大重叠原理,在形成共价键时,原子间总是尽可能的沿着原子轨道最大重叠的方向成键。成键电子的原子轨道重叠程度愈高,电子在两核间出现的概率密度也愈大,形成的共价键就愈稳固。除了 s 轨道呈球形对称外,其他的原子轨道(p, d, f)在空间都有一定的伸展方向。因此,在形成共价键的时候,除了 s 轨道和 s 轨道之间在任何方向上都能达到最大程度的重叠外, p, d, f 原子轨道的重叠,只有沿着一定的方向才能发生最大程度的重叠。这就是共价键的方向性。图 7 - 17 表示的是 H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的 $3p_x$ 轨道的三种重叠情形:

图 7 - 17 s 轨道和 p_x 轨道的三种重叠情况

- a. H 沿着 x 轴方向接近 Cl, 形成稳定的共价键;
- b. H 向 Cl 接近时偏离了 x 方向, 轨道间的重叠较小, 结合不稳定, H 有向 x 轴方向移动的倾向;
- c. H 沿 z 轴方向接近 Cl 原子, 两个原子轨道间不发生有效重叠, 因而 H 与 Cl 在这个方向不能结合形成 HCl 分子。

7.3.3 分子轨道理论

1. 物质的磁性

根据物质在磁场中的行为,大部分物质具有顺磁性或抗磁性。顺磁性物质在磁场中被磁场所吸引,抗磁性物质则被磁场所排斥。物质的顺磁性强弱可由物质分子的磁矩 μ 来表示,其单位常用玻尔磁子,符号为 BM。分子磁矩是由分子中电子的轨道运动、电子的自旋运动以及原子核中核子的运动产生的,其中电子自旋运动的贡献是主要的。大部分无机小分子中的电子自旋都已配对,磁矩 $\mu = 0$,为抗磁性物质。有少数分子如 NO_2 , NO , O_2 等分子中有未成对电子,这些分子有顺磁性,其分子磁矩 μ 与分子中的未成对电子数 n 间的关系可用下式表示:

$$\mu = n(n + 2) \text{BM} \tag{7 - 18}$$

μ 可由实验测得,并由此可推断分子中的未成对电子数。

根据价键理论, O_2 分子应具有双键结构,分子内无未成对电子,这与 O_2 分子具有顺磁性的实验事实不相符合。1932 年前后,莫立根(Mulliken R S)、洪特和伦纳德 - 琼斯(Lennard J E Jones)等人先后提出了分子轨道理论(molecular orbital theory),成功地说明了 O_2 分子的分子结构。

2. 分子轨道理论

分子轨道理论简称 MO 法。分子轨道理论着眼于整个分子系统,提出了分子轨道的概念,从另一个角度探讨分子的结构。分子轨道和原子轨道一样,是一个描述核外电子运动状态的波函数,两者的区别在于原子轨道是以一个原子的原子核为中心,描述电子在其周围的运动状态,而分子轨道是以两个或更多个原子核作为中心。每个分子轨道 ψ_i 有一个相应的能量 E_i 。若分子的总能量为 E ,则

$$E = \sum N_i E_i$$

其中 N_i 为 ψ_i 轨道上的电子数目, E_i 为 ψ_i 轨道被一个电子占有时所具有的能量。

分子轨道 ψ 可用原子轨道线性组合得到。原子轨道通过线性组合形成分子轨道时,轨道数目不变,轨道能量发生变化。例如 H_2 分子的分子轨道是由两个 H 原子的能量相同的 $1s$ 原子轨道形成的。如以 ψ_a , ψ_b 分别代表两个氢原子的原子轨道,它们的线性组合,得到两个分子轨道:

$$\begin{aligned} \psi_+ &= C_a \psi_a + C_b \psi_b \\ \psi_- &= C_a \psi_a - C_b \psi_b \end{aligned}$$

式中 C_a , C_b 是两个与原子轨道的重叠有关的参数,对同核双原子分子: $C_a = C_b$, $C_a = C_b$ 。两个原子轨道重叠相加时所形成的分子轨道如 ψ_+ , 由于两核间概率

量子力学处理原子轨道组合成分子轨道的一种方法。

密度增大,其能量低于原子轨道的能量,该分子轨道称为成键轨道(bonding orbital);而另一个分子轨道()由于两核间概率密度减小,其分子轨道的能量高于原子轨道的能量,称为反键轨道(anti-bonding orbital),可用图 7 - 18 表示。图中 E_a , E_b 为两个 H 原子轨道的能量, E , E 分别为成键和反键轨道的能量。

3. 组成有效分子轨道的条件

并不是原子间任意的原子轨道都能组成分子轨道的。为了有效地组成分子轨道,参与组成该分子轨道的原子轨道必须满足能量相近、轨道最大重叠和对称性匹配三个条件。当参与组成分子轨道的原子轨道能量相近时,可以有效地组成分子轨道;当两个原子轨道能量相差悬殊时,组成的分子轨道则近似于原来的原子轨道即不能有效地组成分子轨道,这就是能量相近条件。由两个原子轨道组成分子轨道时,成键分子轨道的能量下降的多少近似地正比于两原子轨道的重叠程度。为了有效地组成分子轨道,参与成键的原子轨道重叠程度愈大愈好,这就是轨道最大重叠条件。所谓对称性匹配,是指两个原子轨道具有相同的对称性,且重叠部分的正负号相同时,才能有效地组成分子轨道。在以上三个条件中,对称性匹配是首要的,它决定原子轨道能否组成分子轨道,而能量相近和最大重叠则决定组合的效率问题。

图 7 - 18 分子轨道的形成

4. 分子轨道能级图

分子轨道的能级顺序目前主要是由光谱实验数据确定的。将分子轨道按能级的高低排列起来,就可获得分子轨道的能级图。第 2 周期元素形成的同核双原子分子的分子轨道能级图见图 7 - 19。比较图 7 - 19 中的 a, b 能级图,可看到两图的 $2p$ 和 $2p$ 能级次序不同。a 图中 $2p$ 的能级比 $2p$ 低,适用于 O_2 , F_2 分子;而 N_2 , C_2 , B_2 等分子的分子轨道能级顺序则如 b 图所示, $2p$ 能级比 $2p$ 能级高。图中的一个短横表示一个原子轨道或一个分子轨道。分子轨道的名称(,)与分子轨道的对称性有关。图中分子轨道的符号上带“ * ”号的是反键轨道,不带“ * ”号的是成键轨道。注意分子轨道的数目和组成分子的原子轨道的数目相同,即 2 个 $2s$ 原子轨道组成 $2s$ 和 $2s^*$ 2 个分子轨道,6 个 $2p$ 原子轨道组成的 6 个分子轨道中,2 个是 轨道即 $2p$ 和 $2p^*$, 4 个是 分子轨道即 $2p_y$, $2p_z$ 和 $2p_y^*$, $2p_z^*$ 。 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道的形状相同,能量相等,称为简并分子轨道,同样 $2p_y^*$ 和 $2p_z^*$ 也是简并分子轨道。

图 7 - 20 是由 $2s$ 和 $2p$ 原子轨道形成的各种分子轨道的图形。图中成键轨道为两个原子轨道的 相加所得的结果,反键轨道则为两个原子轨道的 相减

图 7 - 19 同核双原子分子轨道能级示意图

图 7 - 20 $n = 2$ 的原子轨道与分子轨道的示意图

的结果。

分子轨道波函数的平方也表示电子的概率密度,在成键轨道中核间的概率密度大,而在反键轨道中,核间的概率密度小。

分子中的电子被逐个填入分子轨道时,其填充顺序所遵循的规则与电子填

入原子轨道时所遵循的规则相同。例如, H_2 分子由两个 H 原子组成, 每个 H 原子的 $1s$ 轨道上有一个 $1s$ 电子, 两个 $1s$ 原子轨道组成两个分子轨道, 根据电子填入规则, 两个 $1s$ 电子进入能量较低的 $1s$ 分子轨道, 形成了 H_2 分子, 如图 7 - 21 所示。

O_2 分子由两个氧原子组成。氧原子核外有 8 个电子, 一个 O_2 分子共 16 个电子, 按图 7 - 19a 中的能级顺序将电子填入 O_2 分子的分子轨道, 如图 7 - 22 所示(内层 $1s$ 和 $1s^*$ 未画出)。在排满 $2p$ 的两个成键分子轨道后, 还有两个电子, 根据洪特规则, 两个电子分别排在了两个 $2p^*$ 反键轨道上, 并且自旋平行。 O_2

图 7 - 21 H_2 分子轨道能级示意图

分子有两个自旋方式相同的未成对电子, 这一事实成功地解释了 O_2 分子的顺磁性。不难看出, 排在 $2s$ 和 $2s^*$ 上的电子数相同, 成键分子轨道上电子的能量低于电子原来在原子轨道上的能量, 反键分子轨道上电子的能量则高于电子原来在原子轨道上的能量, 对分子稳定性的贡献互相抵消。真正对成键有贡献的是 $(2p_x)^2$ 和 $(2p_y)^2$, $(2p_z)^2$, 所以 O_2 分子是叁键结构, 而并非双键结构。但是, 由于在 $2p^*$ 的反键轨道上还各有一个电子, 其能量高于 $2p$ 原子轨道, 从而抵消了部分 $(2p_y)^2$ 和 $(2p_z)^2$ 形成的键键能。考虑到这一点, O_2 分子中的两个键已不同于双电子键, 而是一个由两个成键电子和一个反键电子组成的三电子键, 该键不及双电子键牢固。 N_2 分子也是同核双原子分子, 共有 14 个电子, 依次填入图 7 - 19b 中的分子轨道, 如图 7 - 23 所示(内层 $1s$ 和 $1s^*$ 未画出)。

图 7 - 22 O_2 分子的分子轨道能级示意图

图 7 - 23 N_2 分子的分子轨道能级示意图

在 N_2 分子中对成键有贡献的是 $(2p_y)^2$, $(2p_z)^2$ 和 $(2p_x)^2$ 三对电子, 所以 N_2 分子是叁键结构。

5. 分子轨道电子分布式

正如原子核外电子的排布可以用电子构型表示, 分子中电子的排布也可以用分子轨道电子分布式表示。如 N_2 分子的分子轨道电子分布式可表示为

$$N_2 [(1s)^2(1s)^*(2s)^2(2s)^*(2p_z)^2(2p_y)^2(2p_x)^2]$$

在 N_2 分子中, 由于 $n = 1$ 时, 成键分子轨道和反键分子轨道上的电子都已排满, 对分子的成键没有实质上的贡献, 可以用组成分子的原子的相应电子层符号表示。因此其分子轨道式可表示为 $N_2 [KK(2s)^2(2s)^*(2p_y)^2(2p_z)^2(2p_x)^2]$ 。

例 7-7 写出 O_2 , O_2^- , O_2^{2-} 的分子轨道电子分布式, 说明它们是否能稳定存在, 并指出它们的磁性。

解: $O_2 [(1s)^2(1s)^*(2s)^2(2s)^*(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2(2p_y)^1(2p_z)^1]$

从 O_2 分子中的电子在分子轨道上的分布可知, O_2 分子有一个 键, 两个三电子 键, 所以该分子能稳定存在。它有两个未成对的电子, 具有顺磁性。

$$O_2^- [(1s)^2(1s)^*(2s)^2(2s)^*(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2(2p_y)^2(2p_z)^1]$$

O_2^- 分子离子比 O_2 分子多一个电子, 这个电子应分布在 $2p_y$ 分子轨道上, 该分子离子尚有一个 键, 一个三电子 键, 所以能稳定存在。由于仍有一个未成对电子, 有顺磁性。

$$O_2^{2-} [(1s)^2(1s)^*(2s)^2(2s)^*(2p_x)^2(2p_y)^2(2p_z)^2(2p_y)^2(2p_z)^2]$$

O_2^{2-} 分子离子比 O_2 分子多两个电子, 使其 $2p$ 轨道上的电子也都配对, 它们与 $2p$ 轨道上的电子对成键的贡献基本相抵, 该分子离子有一个 键, 无未成对电子, 为抗磁性。

7.3.4 共价键的类型

1. 原子轨道和分子轨道的对称性

自然界普遍存在着对称性。利用对称性原理探讨分子的结构和性质, 是人们认识分子的重要途径。这里将介绍原子轨道和分子轨道的某些对称性。

原子轨道的对称性 以原子轨道的角度分布讨论原子轨道的对称性。如前所述, 原子轨道的角度分布在空间有一定的伸展方向, 可以用角度分布图表示。例如 3 个 p 轨道在空间分别向 x , y , z 三个方向伸展, 若将它们以 x 轴为对称轴旋转 180° , 便会出现以下两种情况:

- 旋转前后的轨道完全不可区分, 即 $Y(\theta, \phi)$ 的值和符号均不变 (p_x);
- 旋转前后的轨道在形状上不可区分, 但 $Y(\theta, \phi)$ 的符号与旋转前相反 (p_y, p_z)。

第一种情况称为该原子轨道有 对称性。而后一种情况的原子轨道有 对称性。显然, s 原子轨道属 对称。而 d 轨道则与 p 轨道类似, 有 对称和 对称之分。以 x 坐标轴为对称轴时, d_{z^2} , $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{yz} 轨道为 对称, d_{xy} 和 d_{xz} 轨

道为 对称。

以坐标原点为对称中心 i , 将原子轨道上所有的点与对称中心 i 用一直线连接起来, 并将此点通过对称中心 i 移到直线延长线上对称中心 i 另一侧等距离处, 又可以得到两种情况: 一种是轨道在变化前后完全不可区分, 变化前后的 $Y(\quad, \quad)$ 值和符号均不变, 称此类原子轨道是中心对称的(以符号 g 表示), 例如 s, d 轨道; 另一种情况是轨道的形状不变, 但符号相反, 此类原子轨道对对称中心是反对称的(以符号 u 表示), 如 p 轨道。

分子轨道的对称性 以分子轨道的核间联线为对称轴, 具有 对称性的分子轨道称为 分子轨道, 具有 对称性的分子轨道则为 分子轨道。如果是同核双原子分子, 以核间联线的中点为对称中心, 分子轨道也可分为中心对称(g)和中心反对称(u)。对照图 7 - 20 中的分子轨道图, 可以看出 成键轨道是中心对称的, 反键轨道则是中心反对称的; 而 轨道则相反, 成键的 轨道呈中心反对称, 反键的 轨道呈中心对称。

原子轨道和分子轨道还有其他对称形式, 也可能存在其他的对称轴、对称面, 这里不再介绍。

2. 共价键的类型

根据对称性的不同, 共价键可分为 键和 键。

如果原子轨道沿核间联线方向进行重叠形成共价键, 具有以核间联线(键轴)为对称轴的 对称性, 则称为 键。如图 7 - 24 中的 a, b, c 。它们的共同特点是: “头碰头”方式达到原子轨道的最大重叠。重叠部分集中在两核之间, 对键轴呈圆柱形对称。

形成的共价键若对键轴呈 对称, 则称为 键, 如图 7 - 24 中 d, e 所示。它们的共同的特点是两个原子轨道“肩并肩”地达到最大重叠。重叠部分集中在键轴的上方和下方, 对通过键轴的平面呈镜面反对称, 在此平面上 $Y_{n,l} = 0$ (称为节面)。如果三个或三个以上用 键联接起来的原子处于同一平面, 其中的每个原子有一个 p 轨道且互相平行, p 轨道上的电子总数 m 小于轨道数 n 的两倍, 这些 p 轨道相互重叠形成的 键称为大 键, 记作 $\frac{m}{n}$ 。如 NO_2 分子的三个

图 7 - 24 键和 键示意图

原子在同一个平面上,N 原子分别与两个 O 原子形成一个 键,各自还有一个垂直于分子平面且有未成对电子的 p 轨道,形成了 $\frac{3}{2}$ 键。

两个原子间形成的若是单键,则成键时通常轨道是沿核间联线方向达到最大重叠,所以形成的都是 键;若形成双键,两键中有一个是 键,另一个一定是 键;若是叁键,则其中一个 键,其余两个都是 键,例如 N₂ 分子,见图7 - 25。

从分子轨道理论看,具有 对称性的分子轨道称为 分子轨道。由两个 2s 轨道线性组合的分子轨道分别称为 2s 成键分子轨道和 2s^{*} 反键分子轨道。当两个 2p_x 轨道沿 x 方向重叠时,两个 2p_x 轨道线性组合的 轨道分别称为 2p_x 和 2p_x^{*}。2p_y 和 2p_z 则分别组成具有 对称性的 分子轨道,由 2p_y, 2p_z 组成的成键分子轨道分别用 2p_y, 2p_z 表示,反键 分子轨道用 2p_y^{*}, 2p_z^{*} 表示。 分子轨道参与形成的共价键称为 键, 分子轨道参与形成的共价键为 键。 轨道上的电子称为 电子,在成键轨道上的 电子使分子稳定,称为成键 电子;反键轨道上的 电子有使分子解离的倾向,称为反键 电子。由一个 电子构成

图 7 - 25 N₂ 分子中化学键示意图

的叫单电子键。例如 H_2^+ 分子离子中只有一个电子, 占据成键 $1s$ 分子轨道, 形成单电子键。 H_2 分子中有两个电子, 都进入成键 $1s$ 轨道, 形成一个键。由一对电子和一个^{*}电子构成的键称为三电子键, 例如 He_2^+ 分子离子共有三个电子, 其中两个电子占据了 $1s$ 轨道, 另一个电子则进入 $1s^*$ 轨道。在^{*}轨道上的电子称为^{*}电子。同样根据^{*}电子数是一个、两个还是三个, 分别称为单电子键、键(双电子键)和三电子键。

7.3.5 共价键参数

共价键具有一些表征其性质的物理量, 如键长, 键角, 键能, 键级等, 这些物理量统称为键参数(parameter of bond)。

1. 键级

键级(bond order)是一个描述键的稳定性的物理量。

在价键理论中, 用成键原子间共价单键的数目表示键级。如 $\text{Cl}-\text{Cl}$ 分子中的键级 = 1; $\text{N} \equiv \text{N}$ 分子中的键级 = 3。

在分子轨道理论中键级的定义为

键级 =
$$\frac{\text{成键轨道上的电子数} - \text{反键轨道上的电子数}}{2}$$

对于同核双原子分子, 由于内层分子轨道上都已充填了电子, 成键分子轨道上的电子使分子系统的能量降低, 与反键分子轨道上的电子使分子系统的能量升高基本相同, 互相抵消, 可以认为它们对键的形成没有贡献, 所以, 键级也可用下式计算:

键级 =
$$\frac{\text{外层成键轨道上的电子数} - \text{外层反键轨道上的电子数}}{2}$$

例如 O_2 分子的分子轨道式为 $[\text{KK}(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$, 键级 = $(8 - 4)/2 = 2$ 。

分子的键级越大, 表明共价键越牢固, 分子也越稳定。 He_2 分子的键级为 0, 说明它不能稳定存在。

例 7 - 8 试分别计算例 7 - 7 中的分子和离子的键级, 并比较它们的键的强弱。

解: 根据上面的讨论, 可知

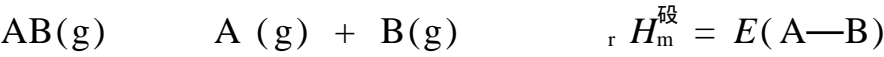
$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ 分子的键级} &= 2 \\ \text{O}_2^- \text{ 分子离子的键级} &= (8 - 5)/2 = 3/2 \\ \text{O}_2^{2-} \text{ 分子离子的键级} &= (8 - 6)/2 = 1 \end{aligned}$$

键级由大到小的顺序是 $\text{O}_2, \text{O}_2^-, \text{O}_2^{2-}$ 。键级越大键越强, 所以键由强到弱的顺序为 $\text{O}_2,$

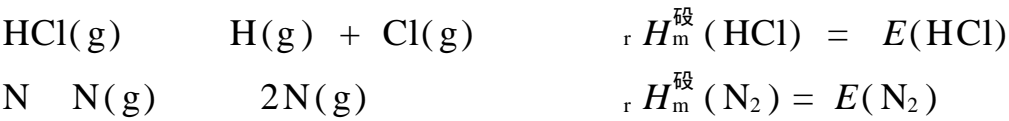
O_2^- , O_2^{2-} 。

2. 键能

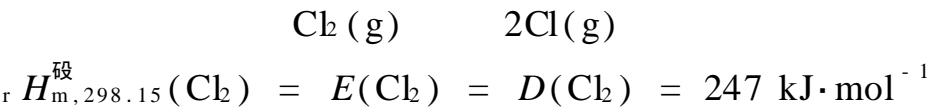
键能(bond energy)是从能量因素衡量化学键强弱的物理量。其定义为在标准状态下,将气态分子 $\text{AB}(\text{g})$ 解离为气态原子 $\text{A}(\text{g})$, $\text{B}(\text{g})$ 所需要的能量,用符号 E 表示,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。键能的数值通常用一定温度下该反应的标准摩尔反应焓变表示。如不指明温度,应为 298.15 K。即



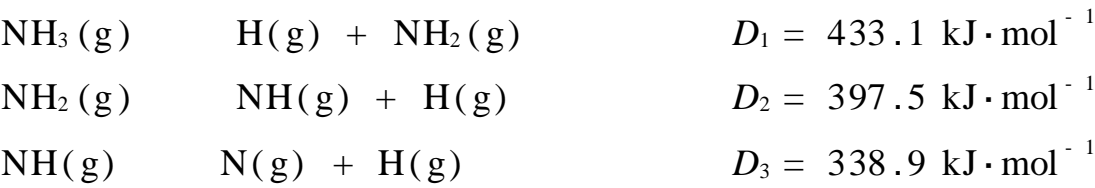
A 与 B 之间的化学键可以是单键、双键或叁键。例如:



对于双原子分子,键能 $E(\text{A—B})$ 等于键的解离能 $D(\text{A—B})$,可直接从热化学测量中得到。例如:



对于多原子分子,键能主要取决于成键原子的本性,但分子中的其他原子对其也有影响。把一个气态多原子分子分解为组成它的全部气态原子时所需要的能量叫原子化能,应该恰好等于这个分子中全部化学键键能的总和。如果分子中只含有一种键,且都是单键,键能可用键解离能的平均值表示。如 NH_3 含有三个 N—H 键:



所以 $\text{NH}_3(\text{g})$ 中

$$\begin{aligned} E(\text{N—H}) &= D(\text{N—H}) = (D_1 + D_2 + D_3)/3 \\ &= (433.1 + 397.5 + 338.9) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / 3 \\ &= 389.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

一般说来键能越大,化学键越牢固。双键的键能比单键的键能大得多,但不等于单键键能的两倍;同样叁键键能也不是单键键能的三倍。表 7 - 15 中列出了一些键的键能数值。

3. 键长

当两原子间形成稳定的共价键时,两个原子间保持着一定的平衡距离,这距离叫做键长(bond length),符号 l ,单位 m 或 pm。理论上用量子力学近似方法

可以算得键长,实际上对复杂分子往往是通过电子衍射、分子光谱等实验测定的。由实验结果得知,在不同分子中,两原子间形成相同类型的化学键时,键长相近,即共价键的键长有一定的守恒性。通过实验测定各种共价化合物中同类型共价键键长,求出它们的平均值,即为共价键键长数据。一些共价键的键长也列在表 7 - 15 中。键长数值越大,表明两原子间的平衡距离越远,原子间相互结合的能力越弱。如 H—F, H—Cl, H—Br, H—I 的键长依次增长,键的强度依次减弱,热稳定性逐个下降。

表 7 - 15 某些键能和键长的数据(298.15 K)

共价键	键能 kJ·mol ⁻¹	键长 pm	共价键	键能 kJ·mol ⁻¹	键长 pm
H—H	436.00	74.1	F—F	156.9 ± 9.6	141.2
H—F	568.6 ± 1.3	91.7	Cl—Cl	242.95	198.8
H—Cl	431.4	127.5	Br—Br	193.87	228.1
H—Br	366 ± 2	141.4	I—I	152.55	266.6
H—I	299 ± 1	160.9	C—C	346	154
O—H	462.8	96	C C	610.0	134
S—H	347	134	C C	835.1	120
N—H	391	101.2	O O	497.31 ± 0.17	120.7
C—H	413	109	S S	424.6 ± 6	188.9
Si—H	318	148	N N	948.9 ± 6.3	109.8
Na—H	201 ± 21	188.7	C N	889.5	116

4. 键角

键角(bond angle)是反映分子空间结构的重要参数。分子中相邻的共价键之间的夹角称为键角,通常用符号 表示,单位为“°”、“°”。其数据可以用分子光谱和 X 射线衍射法测得。

如果知道了某分子内全部化学键的键长和键角的数据,那么这些分子的几何构型便可确定。一些例子列在表 7 - 16 中。

表 7 - 16 一些分子的化学键的键长、键角和几何构型

分子	键长/ pm	键角	分子构型
NO ₂	120	134 °	V 形(或角形)
CO ₂	116.2	180 °	直线形
NH ₃	100.8	107.3 °	三角锥形
CCl ₄	177	109.5 °	正四面体形

5. 键的极性与键矩

当两个电负性不同的原子之间形成化学键时,由于它们吸引电子的能力不同,使共用电子对部分地或完全偏向于其中一个原子,两个原子核正电荷中心和

原子的负电荷中心不重合,键具有了极性(polarity),称为极性键(polar bond)。由此可见,两个同元素原子间形成的共价键不具有极性,称为非极性键(nonpolar bond)。两个成键原子间的电负性差越大,键的极性越大。离子键是最强的极性键,电子由一个原子上完全转移到了另一个原子上。不同元素的原子之间形成的共价键都不同程度地具有极性。键的极性的大小可以用键矩(bonding moment)来衡量,键矩的定义为

$$\mu = ql$$

式中的 q 为电量, l 通常取两个原子的核间距。键矩是矢量,其方向是从正电荷中心指向负电荷中心,其值可由实验测得。 μ 的单位为库仑·米($\text{C}\cdot\text{m}$)。如经测定, $\mu_{\text{HCl}} = 3.57 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m}$, 由此可以计算得出电量:

$$q = \mu / l = 3.57 \times 10^{-30} \text{C}\cdot\text{m} / (127 \times 10^{-12} \text{m}) = 2.81 \times 10^{-20} \text{C}$$

已知元电荷(一个电子所带电量) = $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$, 则

$$= 2.81 \times 10^{-20} \text{C} / (1.602 \times 10^{-19} \text{C}) = 0.18 (\text{单位电荷})$$

这表明在 $\text{H}-\text{Cl}$ 键中含有 18% 的离子键成分。也就是说极性共价键可以看成是含有小部分离子键成分和大部分共价键成分的中间类型的化学键。当极性键向离子键过渡时,共价键成分(又称共价性)逐渐减小,而离子键成分(又称离子性)逐渐增大。同样,即使是比较典型的离子型化合物中,也会有部分共价性。例如 CsF 中共价性约为 8%。

成键原子间电负性差值的大小一定程度上反映了键的离子性的大小。电负性差值大的元素之间化合生成离子键的倾向较强,电负性差值小的或电负性差值为零的非金属元素间以共价键结合,电负性差值小的或电负性差值为零的金属元素间则以金属键形成金属单质或合金。

7.4 多原子分子的空间构型

7.4.1 价层电子对互斥理论

正如上面所述,多原子分子的空间构型是由实验测得的键长键角确定的。有人对简单无机小分子的空间构型提出了预测的方法,这就是价层电子对互斥理论(valence - shell electron - pair repulsion),简称为 VSEPR 理论。该理论最初是在 1940 年由西奇维克(Sidgwick N V)和鲍威尔(Powell H M)提出的,后经吉

利斯皮(Gillespie R J)和尼霍姆(Nyholm R S)的发展而形成,是一种较为简单又能比较正确地判断分子几何构型的理论。现将这一理论的基本要点介绍如下。

1. VSEPR 理论基本要点

价层电子对互斥理论认为:

在共价分子(或离子)中,中心原子价电子层(简称价层)中的电子对(包括成键电子对和未成键的孤电子对)倾向于尽可能地远离,以使彼此间相互排斥作用为最小。

VSEPR 理论把分子中中心原子的价电子层视为一个球面。因而价电子层中的电子对(称价电子对,包括键电子对和孤电子对)按能量最低原理排布在球面,从而决定分子的空间构型。价电子对的排布方式见表 7 - 17 和图 7 - 26。

表 7 - 17 中心原子价电子对排布方式

价电子对数 VP	2	3	4	5	6
价电子对排布方式	直线形	平面三角形	正四面体形	三角双锥形	正八面体形

图 7 - 26 中心原子 A 周围价电子对的排布

在考虑价电子对排布时,还应考虑成键电子对与孤电子对的区别。成键电子对受两个原子核吸引,电子云比较紧缩;而孤电子对只受中心原子的吸引,电子云比较“肥大”,对邻近的电子对的斥力就较大。所以不同的电子对之间的斥力(在夹角相同情况下,一般考虑 90°夹角)大小顺序为

孤电子对与孤电子对 > 孤电子对与键电子对 > 键电子对与键电子对

为使分子处于最稳定的状态,分子构型总是保持价电子对间的斥力为最小。

此外,分子若含有双键、叁键,由于重键电子较多,斥力也较大,对分子构型也有影响。

2. 推测 AX_mE_n 分子空间构型的步骤

通常共价分子(或离子)可以通式 AX_mE_n 表示,其中 A 为中心原子, X 为配位原子或含有一个配位原子的基团(同一分子中可有不同的 X), m 为配位原子的个数(即中心原子的键电子对数), E 表示中心原子 A 的价电子层中的孤电子对, n 为孤电子对数。

如以 VP 表示中心原子 A 的价电子对数,则

$$VP = m + n$$

其中 m 可由分子式直接得到, n 为中心原子 A 的孤电子对数,可由下式得出:

$$n = \frac{\text{中心原子 A 的价电子总数} - m \text{ 个基态配位原子的未成对电子数}}{2} \quad (7-19)$$

若计算结果不为整数,则应进为整数。例如 NO_2

$$n = (5 - 2 \times 2) / 2 = 1/2 \quad \text{应取 } n = 1$$

若 AX_mE_n 为共价型离子,还需考虑离子电荷,此时

$$n = \frac{\text{中心原子 A 的价电子总数} \pm \begin{matrix} \text{负} \\ \text{正} \end{matrix} \text{离子电荷数} - m \text{ 个基态配位原子的未成对电子数}}{2} \quad (7-20)$$

确定 m 和 n 值后,就有了确定的 VP 值,再从表 7-17 或图 7-26 中查找合适的价电子对空间排布。

最后,确定分子的空间构型。如果中心原子 A 没有孤对电子($n=0$),价电子对的空间排布就是分子的空间构型。若中心原子有孤电子对,则须考虑孤电子对的位置。孤电子对可能会有几种排布方式,对比这些排布方式中电子对排斥作用的大小,斥力最小的排布方式,即为分子具有的稳定构型(见例 7-12)。

现将根据 VSEPR 理论推测的 AX_mE_n 型分子的空间构型列于表 7-18。

必须注意,在考虑分子空间构型时,孤电子对不考虑在内。

例 7-9 求 H_3O^+ 和 SO_4^{2-} 的孤电子对数 n 和价电子对数 VP ,并推测其分子空间构型。

$$\text{解: } \text{H}_3\text{O}^+ \quad n = (6 - 1 - 3 \times 1) / 2 = 1 \quad VP = m + n = 3 + 1 = 4$$

价电子对 VP 的排布为正四面体形,其中一对为孤电子对,所以分子空间构型为三角锥形。

$$\text{SO}_4^{2-} \quad n = (6 + 2 - 4 \times 2) / 2 = 0 \quad VP = m + n = 4 + 0 = 4$$

价电子对 VP 的排布为正四面体形,无孤电子对,所以分子空间构型也是正四面体形。

表 7 - 18 根据 VSEPR 推测的 AX_mE_n型分子的空间构型

AX _m E _n	m	n	分子构型	实例	AX _m E _n	m	n	分子构型	实例
AX ₂	2	0	直线形	BeCl ₂ HCN					
AX ₃	3	0	平面三角形	NO ₃ ⁻ SO ₃	AX ₄ E	4	1	变形四面体	SF ₄
AX ₂ E	2	1	V 形	NO ₂	AX ₃ E ₂	3	2	T 形	ClF ₃ BrF ₃
AX ₄	4	0	四面体形	CH ₄ SO ₄ ²⁻	AX ₂ E ₃	2	3	直线形	ICl ₂ ⁻ I ₃ ⁻
AX ₃ E	3	1	三角锥形	NH ₃ SO ₃ ⁻	AX ₆	6	0	八面体形	SF ₆ AlF ₆ ³⁻
AX ₂ E ₂	2	2	V 形	H ₂ O H ₂ S	AX ₅ E	5	1	四方锥形	IF ₅
AX ₅	5	0	三角双锥形	PF ₅ SF ₄ O	AX ₄ E ₂	4	2	平面正方形	ICl ₄ ⁻

例 7 - 10 用 VSEPR 理论预测 CH₄, H₂O, NH₃ 分子的空间构型,并判断它们键角的相对大小。

解: CH₄

$n = (4 - 4 \times 1) / 2 = 0$

$VP = m + n = 4 + 0 = 4$

CH₄ 分子构型为正四面体形。

$$\text{H}_2\text{O} \qquad n = (6 - 2 \times 1) / 2 = 2 \qquad VP = m + n = 2 + 2 = 4$$

H₂O 的价电子对应为正四面体排布,其中两对为孤电子对,所以分子构型应为 V 形。

$$\text{NH}_3 \qquad n = (5 - 3 \times 1) / 2 = 1 \qquad VP = m + n = 3 + 1 = 4$$

NH₃ 的价电子对应为正四面体排布,其中一对为孤电子对,所以分子构型应为三角锥形。

CH₄, H₂O, NH₃ 分子的价电子对排布均为正四面体形,价电子对间的夹角按理应为 109.5°,由于 NH₃ 分子有一对孤电子对, H₂O 分子有两对孤电子对,孤电子对对键电子对有较大斥力,使键电子对之间的夹角减小。所以三个分子的键角从大到小的顺序是 CH₄, NH₃, H₂O。

例 7 - 11 试判断 Cl₂C=O 的空间构型及 ClCCl 和 ClCO 的相对大小。

解: Cl₂C=O 分子的中心原子为 C 原子。

$$n = (4 - 2 \times 1 - 1 \times 2) / 2 = 0 \qquad VP = m + n = 3 + 0 = 3$$

因为 $n = 0$,所以价电子对排布与分子空间构型一致,为平面三角形。

由于 C 和 O 之间是双键,其斥力大于单键斥力,所以 ClCCl 受挤压,角度小于 120°,而 ClCO 应大于 120°。

例 7 - 12 根据 VSEPR 理论判断 SF₄ 的空间构型。

解:
$$n = (6 - 4 \times 1) / 2 = 1 \qquad VP = m + n = 4 + 1 = 5$$

价电子对排布为三角双锥形,其中有一对孤电子对,这对孤电子对有两种排布方式,如下图所示。

两种排布方式中最小夹角为 90°,电子对间斥力最大,所以考虑 90° 夹角。

- a. 孤电子对与成键电子对成 90° 有三对 (lp ~ bp 3); 成键电子对与成键电子对成 90° 有三对 (bp ~ bp 3);
- b. 孤电子对与成键电子对成 90° 有两对 (lp ~ bp 2); 成键电子对与成键电子对成 90° 有四对 (bp ~ bp 4);

因为孤电子对斥力大于成键电子对,所以结构 b 能量更低更稳定, SF₄ 应为结构 b, 为变形四面体。

7.4.2 杂化轨道理论

根据价键理论,共价键是成键原子通过电子配对形成的。例如 H₂O 分子的空间构型,根据价键理论两个 H—O 键的夹角应该是 90°,但实测结果是 104.5°。

又如 C 原子,其价电子构型为 $2s^2 2p^2$,按电子配对法,只能形成两个共价键,且键角应为 90° ;显然,与实验事实不符。如何解释这种矛盾呢?鲍林和斯莱特 (Slater J C)于 1931 年提出了杂化轨道理论。

1. 杂化轨道理论要点

杂化轨道理论认为在原子间相互作用形成分子的过程中,同一原子中能量相近的不同类型的原子轨道(即波函数)可以相互叠加,重新组成同等数目、能量完全相等而成键能力更强的新的原子轨道,这些新的原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。杂化轨道的形成过程称为杂化(hybridization)。杂化轨道在某些方向上的角度分布更集中,因而杂化轨道比未杂化的原子轨道成键能力强,使形成的共价键更加稳定。不同类型的杂化轨道有不同的空间取向,从而决定了共价型多原子分子或离子的不同的空间构型。

2. 杂化轨道的类型

参与杂化的原子轨道可以是 s 轨道和 p 轨道,也可以有 d, f 轨道参加。在此介绍由 s 和 p 轨道参与组成的杂化轨道的几种类型。

sp 杂化 由同一原子的一个 ns 轨道和一个 np 轨道线性组合得到的两个杂化轨道称为 sp 杂化轨道。每个杂化轨道都包含着 $1/2$ 的 s 成分和 $1/2$ 的 p 成分,两个杂化轨道的夹角为 180° ,其剖面图如图 7 - 27 所示。例如,实验测得 BeH_2 是直线形共价分子,Be 原子位于分子的中心位置,可见 Be 原子应以两个能量相等成键方向相反的轨道与 H 原子成键,这两个轨道就是 sp 杂化轨道。从基态 Be 原子的电子层结构看($1s^2 2s^2$),Be 原子没有未成对电子,所以,Be 原子首先必须将一个 $2s$ 电子激发到空的 $2p$ 轨道上去,再以一个 $2s$ 原子轨道和一个 $2p$ 原子轨道形成 sp 杂化轨道,与 H 成键:

图 7 - 27 sp 杂化轨道

sp^2 杂化 sp^2 杂化是一个 ns 原子轨道与两个 np 原子轨道的杂化,每个杂化轨道都含 $1/3$ 的 s 成分和 $2/3$ 的 p 成分,轨道夹角为 120° ,轨道的伸展方向指向平面三角形的三个顶点,见图 7 - 28a。 BF_3 分子结构就是这种杂化类型的例子。硼原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^1$,为了形成 3 个 键,硼的 1 个 $2s$ 电子要

先激发到 $2p$ 的空轨道上去,然后经 sp^2 杂化形成三个 sp^2 杂化轨道:

硼以三个 sp^2 杂化轨道与氟的 $2p$ 轨道重叠,形成 3 个等价的 键,所以 BF_3 分子的空间构型是平面三角形,见图 7 - 28b。

图 7 - 28 sp^2 杂化轨道与 BF_3 分子结构

sp^3 杂化 sp^3 杂化是由一个 ns 原子轨道和三个 np 原子轨道参与杂化的过程。 CH_4 中碳原子的杂化就属此种杂化。碳原子的价电子层构型是 $2s^2 2p^2$ 。和前面的分析一样,碳原子也经历激发、杂化过程,形成了 4 个 sp^3 杂化轨道:

每一个 sp^3 杂化轨道都含有 $1/4$ 的 s 成分和 $3/4$ 的 p 成分。这 4 个杂化轨道在空间的分布如图 7 - 29a 所示,轨道之间的夹角为 109.5° 。4 个氢原子的 s 轨道分别与碳原子的 4 个 sp^3 杂化轨道形成 4 个等价的 (C—H) 键,键角为 109.5° ,见图 7 - 29b。

在一些高配位的分子中,还常有部分 d 轨道参加杂化。例如, PCl_5 中 P 的价电子构型是 $3s^2 3p^3$,要形成 5 个 键,就必须将 1 个 $3s$ 电子激发到 $3d$ 空轨道上

图 7 - 29 4 个 sp^3 杂化轨道和 CH_4 分子结构

去,组成 sp^3d 杂化轨道参与成键。有 d 轨道参加的杂化轨道在配合物中很普遍。

3. 不等性杂化

参与杂化的每个原子轨道均有未成对的单电子,杂化后每个轨道的 s, p 成分均相同的杂化称为等性杂化。当参与杂化的原子轨道不仅包含未成对的单电子原子轨道而且也包含成对电子的原子轨道时,这种杂化称为不等性杂化。如 N, O 等原子,在形成分子时通常以不等性杂化轨道参与成键。氮原子的价电子层结构为 $2s^2 2p^3$,在形成 NH_3 分子时,氮的 2s 和 2p 轨道首先进行 sp^3 杂化。因为 2s 轨道上有一对孤电子对,因此,有一个 sp^3 杂化轨道包含了较多的 s 成分,与其他含 s 成分较少的 3 个等性 sp^3 杂化轨道不同。由于含孤电子对的杂化轨道对成键轨道的斥力较大,使成键轨道受到挤压,成键后键角小于 109.5° ,分子呈三角锥形,见图 7 - 30。

图 7 - 30 氨分子的空间结构图

由不等性 sp^3 杂化轨道与两个 H 的 1s 轨道成键,组成 H_2O 分子。由于氧原子

的价电子层中有两对孤电子，它们占据的两个 sp^3 杂化轨道含有更多的 s 成分，占有了较大的空间，对成键轨道的斥力更大，使 H_2O 分子的键角减小到 104.5° ，形成 V 形结构，见图 7 - 31。 H_2S ， OF_2 ， SCl_2 等分子也都具有类似的结构。

图 7 - 31 水分子的空间结构

杂化轨道理论很好地说明了共价分子中形成的化学键以及共价分子的空间构型。但是,对于一个新的或人们不熟悉的简单分子,其中心原子原子轨道的杂化形式往往是未知的,因而就无法判断其分子空间构型。这时,人们往往先用 VSEPR 理论预测其分子空间构型,而后通过价电子对的空间排布确定中心原子杂化类型,再确定其成键状况。

例 7 - 13 判断下列分子的空间构型和中心原子的杂化轨道类型： NH_4^+ ， PCl_3 ， SO_2 和 BrF_2^+ 。

解：

分子	NH_4^+	PCl_3	SO_2	BrF_2^+
孤电子对 n	$(5 - 1 - 4 \times 1) / 2 = 0$	$(5 - 3 \times 1) / 2 = 1$	$(6 - 2 \times 2) / 2 = 1$	$(7 - 1 - 2 \times 1) / 2 = 2$
$VP = m + n$	4	4	3	4
VP 空间排布	正四面体形	正四面体形	平面三角形	正四面体形
杂化轨道类型	sp^3	sp^3	sp^2	sp^3
分子空间构型	正四面体形	三角锥形	V 形	V 形

7.5 共价型物质的晶体

自然界的固体物质原子排列的有序程度分为晶体 (crystal) 与无定形物质 (amorphous solid)。晶体具有一定的几何形状,是由组成晶体的质点(原子、离子或分子等)在空间周期性地排列而构成的,如氯化钠、金刚石、石英等均为晶体。

无定形物质则没有规则的几何形状,其内部的质点排列是没有规律的,如玻璃、石蜡、橡胶等。气态、液态物质和无定形物质在一定条件下也可以转变成晶体,因此对于晶体的研究具有极大的重要性。

常见的晶体中,除离子晶体外,原子晶体、分子晶体和金属晶体中原子之间的相互作用都表现为以共价性为主,但晶体内部质点间的作用力却不相同。原子晶体中质点间的作用力全是共价键,而金属晶体和分子晶体中质点间的作用力分别是金属键和分子间力。在 7.3 中已对共价键作了较详细的介绍。本节首先介绍几种常见的晶体类型,而后简要介绍金属晶体的能带理论,重点介绍分子晶体及分子间作用力和氢键。

7.5.1 晶体的类型

1. 晶体的特征

晶体内部质点呈有规律排布,并贯穿于整个晶体,为长程有序性。晶体内部的这种长程有序性,使得晶体具有区别于无定形体的一些共同的特征。晶体的特征之一是各向异性(anisotropy),即在晶体的不同方向上具有不同的物理性质,如光学性质、电学性质、力学性质和导热性质等在晶体的不同方向上往往是各不相同的,而无定形体则是各向同性(isotropy)的。如石墨特别容易沿层状结构方向断裂成薄片,石墨在与层平行方向的电导率要比与层垂直方向上的电导率高一万倍以上。晶体的另一重要特征是它具有一定的熔点,而无定形体则没有固定的熔点,只有软化温度范围(如玻璃、石蜡、沥青等)。晶体还有一些其他的共性,如晶体具有规则的几何外形,具有均匀性,即一块晶体内各部分的宏观性质(如密度、化学性质等)相同。

此外,还有一些物质如炭黑,虽然无固定形状,但它是由极微小的晶粒组成的,这些晶粒比一般晶体小千百倍,所以这种物质也叫微晶体。

值得指出,晶体与无定形体之间并无绝对严格的界限,在一定的条件下它们可以相互转化。例如,自然界中的二氧化硅,可形成石英晶体,也可形成无定形体石英玻璃等,若适当改变固化条件,非晶态可转化为结晶态。

X 射线研究结果表明,晶体是由在空间排列得很有规则的结构单元(可以是离子、原子或分子等)组成的。人们把晶体中具体的结构单元抽象为几何学上的点称结点,把它们连接起来,构成不同形状的空间网格,称晶格,见图 7-32。晶格中的格子都是六面体。设想将晶体结构截裁成一个个彼此互相并置而且等同的平行六面体的最基本单元,这些基本单元就是晶胞(unit cell)。换言之,整个

图 7-32 晶格

晶体就是由这些基本单元(晶胞)在三维空间无间隙地堆砌构成的,所以晶胞是晶格的最小基本单位。晶胞是一个平行六面体。同一晶体中其相互平行的面上结构单元的种类、数目、位置和方向相同。但晶胞的三条边的长度不一定相等,也不一定互相垂直,晶胞的形状和大小用晶胞参数表示,即用晶胞三个边的长度 a , b , c 和三个边之间的夹角 α , β , γ 表示,如图 7 - 33 所示。

2. 晶体的分类

按晶体的对称性分类 尽管自然界晶体有成千上万种,但根据晶胞形状即晶胞的边长和夹角(晶胞参数)的不同,可归结为 7 大类,即 7 个晶系。表 7 - 19 列出了 7 个晶系的名称、晶胞参数的特征和实例。

图 7 - 33 晶胞

表 7 - 19 七个晶系

晶 系	晶 胞 类 型	实 例
立方晶系	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	NaCl, CsCl, CaF ₂ , 金属 Cu
四方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	SnO ₂ , TiO ₂ , NiSO ₄ , 金属 Sn
六方晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$	AgI, 石英(SiO ₂), ZnO, 石墨
菱形晶系	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta \neq \gamma, 90^\circ < \alpha < 120^\circ$	方解石(CaCO ₃), Al ₂ O ₃ , As, Bi
斜方晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	HIO ₃ , NaNO ₂ , MgSiO ₄ , 斜方硫
单斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, \gamma > 90^\circ$	KClO ₃ , KNO ₂ , 单斜 S
三斜晶系	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma$	CuSO ₄ · 5H ₂ O, K ₂ Cr ₂ O ₇ , 高岭土

按结构单元间作用力分类 晶体的性质不仅和结构单元的排列规律有关,更主要的还和结构单元间结合力的性质有密切关系。根据晶胞结构单元间作用力性质的不同,又可把晶体分成四个基本类型:离子晶体、原子晶体、金属晶体和分子晶体。

离子晶体 离子晶体(ionic crystal)中晶胞的结构单元上交替排列着正负离子,例如 NaCl 晶体是由正离子 Na⁺ 和负离子 Cl⁻ 组成的。破坏离子晶体时,要克服离子间的静电引力。由于离子间的静电引力比较大,所以离子晶体具有较高的熔点和较大的硬度,而多电荷离子组成的晶体则更为突出。离子晶体是电的不良导体,因为离子都处于固定位置上(仅有振动),离子不能自由运动。不过当离子晶体熔化时(或溶解在极性溶剂中)能变成良好导体,因为此时离子能自由运动了。一般离子晶体比较脆,机械加工性能差。

原子晶体 原子晶体中组成晶胞的结构单元是中性原子,结构单元间以强大的共价键相联系。由于共价键有高度的方向性,往往阻止这些物质取得紧密堆积结构。例如金刚石中,C原子以 sp^3 杂化轨道成键,每个C原子周围形成4个C—C共价键,见图7-34。破坏原子晶体时必须破坏原子间的共价键,因此原子晶体具有很高的熔点和硬度。原子晶体是不良导体,即使在熔融时导电性也很差,在大多数溶剂中都不溶解。石英(SiO_2)也是原子晶体,它有多种晶型。其中 α -石英俗称水晶,具有旋光性,是旋光仪的主要光学部件材料。常见的原子晶体还有碳化硅(SiC)、碳化硼(B_4C)和氮化铝(AlN)等。

图 7 - 34 金刚石晶胞

分子晶体 分子晶体中晶胞的结构单元是分子,这些分子通过分子间的作用力相结合,此作用力要比分子内的化学键力小得多,因此分子晶体的熔点和硬度都很低,分子晶体多数是电的不良导体,因为电子不能通过这类晶体而自由运动。非金属单质、非金属化合物分子和有机化合物大多数形成分子晶体。例如硫、磷、碘、萘、非金属硫化物、氢化物、卤化物、尿素、苯甲酸等。

金属晶体 金属晶体中晶胞的结构单元上排列着的是中性原子或金属正离子,结构单元间靠金属键相结合。

7.5.2 金属晶体

1. 金属晶体的特性

金属晶体靠金属键结合。由于金属原子只有少数价电子能用于成键,这样少的价电子不足以使金属原子间形成正常的共价键。因此金属在形成晶体时倾向于组成极为紧密的结构,使每个原子拥有尽可能多的相邻原子,这样原子轨道可以尽可能多的发生重叠,使少量的电子自由地在较多原子、离子之间运动,将这些金属原子或金属离子结合起来。金属的物理性质是最丰富多彩的:金属的熔点、沸点一般较高,熔点最高的金属是钨($3410^\circ C$),位于第6周期ⅥB族,ⅥB族的其余金属的熔点也都是同周期中最高的。也有部分金属熔点较低,ⅠA族除锂以外的金属熔点都不超过 $100^\circ C$,如铯的熔点为 $28.5^\circ C$ 。熔点最低的是汞仅为 $-38.84^\circ C$ 。一般金属的硬度不太大,也有少数金属的硬度很大,如铬的莫氏硬度为9。由于金属晶体内拥有自由电子,所以它具有良好的导电和导热能力,导电能力ⅠB族的铜、银、金最佳。金属 also 具有很好的机械加工性和延展性。

X射线衍射分析测定证明,大多数金属单质都是具有较简单的等径圆球密堆积结构,即使每个原子拥有尽可能多的相邻的原子(往往是8或12个),这样

电子能级可以取得尽可能多的重叠,从而形成金属键。在金属中最常见的三种特有晶格是配位数为 8 的体心立方晶格、配位数为 12 的面心立方密堆积晶格和配位数为 12 的六方堆积晶格。

2. 金属键理论

金属键是一种非定域键,可用分子轨道理论来描述。分子轨道可由原子轨道线性组合而成,得到的分子轨道数与参与组合的原子轨道数相等。若一个金属晶粒中有 N 个原子,这些原子的每一种能级相同的原子轨道,通过线性组合可得到 N 个分子轨道,它是一组扩展到整块金属的离域轨道。由于 N 值很大(例如 6 mg 的锂晶粒内 $N = 6.02 \times 10^{20}$),所形成的分子轨道之间的能级差就非常微小,实际上这 N 个能级构成一个具有一定上限和一定下限的连续能量带,称能带(energy band)。每个能带具有一定的能量范围,由于原子内层轨道间的有效重叠少,形成的能带较窄,价层原子轨道重叠大,形成的能带(叫价带)也较宽。各能带按照能量的高低排列起来成为能带结构。图 7 - 35 是金属钠和镁的能带结构示意图。由已充满电子的原子轨道组成的低能量能带叫满带;由未充满电子的能级所形成的能带叫导带;没有填入电子的空能级组成的能带叫空带。在具有不同能量的能带之间通常有较大的能量差,以致电子不能从一个较低能量的能带进入相邻的较高能量的能带,这个能量间隔区称为禁区,又叫禁带,在此区间内不能充填电子。例如金属钠的 2p 能带上的电子不能跃迁到 3s 能带上去,因为这两个能带之间有一个禁带。但 3s 能带上的电子却可以在接受外来能量后从能带中较低能级跃迁到较高能级上。

金属中相邻近的能带也可以相互重叠。例如镁原子的价电子是 $3s^2$,形成的

图 7 - 35 钠和镁的能带示意图

图 7 - 36 导体、绝缘体和半导体的能带

3s 能带是一个满带,如果 3s 电子不能越过禁带进入 3p 能带,镁就不会表现出导电性。但由于 3s 能带和 3p 能带发生了重叠,3s 能带上的电子得以进入 3p 能带。一个满带和一个空带相互重叠的结果如同形成了一个范围较大的导带,镁的价电子有了自由活动的空间(图 7 - 35 右)。所以镁和其他碱土金属都是良导体。根据能带结构中禁带宽度和能带中电子填充状况,可把物质分为导体、绝缘体和半导体,见图 7 - 36。

导体的特征是价带是导带,在外电场作用下,导体中的电子便会在能带内向高能级跃迁,因而导体能导电。绝缘体的能带特征是价带是满带,与能量最低的空带之间有较宽的禁带,能隙 $E_g = 0.80 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。在一般外电场作用下,不能将价带的电子激发到空带上去,从而不能使电子定向运动,即不能导电。半导体的能带特征是价带也是满带,但与最低空带之间的禁带则较窄,能隙 $E_g < 0.48 \times 10^{-18} \text{ J}$ 。当温度升高时,通过热激发电子可以较容易地从价带跃迁到空带上,使空带中有了部分电子,成了导带,而价带中电子少了,出现了空穴。在外加电场作用下,导带中的电子从电场负端向正端移动,价带中的电子向空穴运动,留下新空穴,使材料有了导电性。

金属的导电性和半导体的导电性不同,在温度升高时,由于系统内质点的热运动加快,增大了电子运动的阻力,所以温度升高时金属的导电性是减弱的。

能带理论能很好地说明金属的共同物理性质。能带中的电子可以吸收光能,并也能将吸收的能量发射出来,这就导致了金属具有光泽。金属的价层能带是导带,所以在外加电场的作用下可以导电,电子也可以传输热能,表现了金属的导热性。由于金属晶体中的电子是非定域的,当给金属晶体施加机械应力时,一些地方的金属键被破坏,而另一些地方又可生成新的金属键,因此金属具有良好的延展性和机械加工性能。

7.5.3 分子晶体

分子晶体中晶格的结构单元是小分子,而粒子间的作用力是分子间存在的弱吸引力——分子间力(包括氢键),如 Cl_2 , N_2 , CO_2 , H_2O 等。分子间力不仅存在于分子晶体中,当分子相互接近到一定程度时,就存在分子间力。气体分子能凝聚成液体、固体主要是靠这种作用力,其作用力虽小,但对物质的物理性质如熔点、溶解度等的影响却很大。

1. 分子极性 偶极矩

在任何一个分子中都可以找到一个正电荷中心和一个负电荷中心,根据两个电荷中心是否重合,可以把分子分为极性分子和非极性分子。正负电荷中心不重合的分子叫极性分子(polar molecule),正负电荷中心重合的分子叫非极性分子(nonpolar molecule)。

对同核双原子分子,由于两个原子的电负性相同,两个原子之间的化学键是非极性键,分子是非极性分子;如果是异核双原子分子,由于电负性不同,两个原子之间的化学键为极性键,即分子的正电荷中心和负电荷中心不会重合,分子是极性分子,如 HCl,CO 等。

对于复杂的多原子分子来说,如果是相同原子组成的分子,分子中只有非极性键,那么分子通常是非极性分子,单质分子大都属此类,如 P₄,S₈ 等。如果组成原子不相同,那么分子的极性不仅与元素的电负性有关,还与分子的空间结构有关。例如,SO₂和 CO₂都是三原子分子,都是由极性键组成,但 CO₂的空间结构是直线形,键的极性相互抵消,分子的正负电荷中心重合,分子为非极性分子。而 SO₂的空间构型是角形,正负电荷重心不重合,分子为极性分子。

分子极性的大小常用偶极矩 (dipole moment) μ 来量度。偶极矩的概念是德拜(Debye P J W)在 1912 年提出的。在极性分子中,正负电荷中心的距离称偶极长,用符号 d 表示,单位为米(m);正负电荷所带电量为 $+q$ 和 $-q$,单位为库仑(C);系统偶极矩 μ 的大小等于 q 和 d 的乘积,见图 7 - 37:

图 7 - 37 分子的偶极矩

$$\mu = qd$$

偶极矩是个矢量,它的方向规定为从正电荷中心指向负电荷中心。偶极矩的 SI 单位是库仑·米 (C·m),实验中常用德拜(D)来表示:

$$1\text{D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$$

例如 H₂O 的偶极矩 $\mu(\text{H}_2\text{O}) = 6.17 \times 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m} = 1.85 \text{D}$ 。

实际上,偶极矩是通过实验测得的。根据偶极矩大小可以判断分子有无极性,比较分子极性的大小。 $\mu = 0$,为非极性分子; μ 值愈大,分子的极性愈大。表 7 - 20 列出了一些物质分子的偶极矩实验数据。

表 7 - 20 一些物质分子的偶极矩和分子的几何构型

分 子	$\mu/10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$	几 何 构 型	分 子	$\mu/10^{-30}\text{C} \cdot \text{m}$	几 何 构 型
H ₂	0.0	直线形	HF	6.4	直线形
N ₂	0.0	直线形	HCl	3.4	直线形
CO ₂	0.0	直线形	HBr	2.6	直线形
CS ₂	0.0	直线形	HI	1.3	直线形
CH ₄	0.0	正四面体	H ₂ O	6.1	角形
CCl ₄	0.0	正四面体	H ₂ S	3.1	角形
CO	0.37	直线形	SO ₂	5.4	角形
NO	0.50	直线形	NH ₃	4.9	三角锥形

偶极矩还可帮助判断分子可能的空间构型。例如 NH_3 和 BCl_3 都是由四个原子组成的分子,可能的空间构型有两种,一种是平面三角形,一种是三角锥形。实验测得它们的偶极矩 μ 分别是 $\mu(\text{NH}_3) = 5.00 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$, $\mu(\text{BCl}_3) = 0.00 \text{ C}\cdot\text{m}$ 。由此可知, BCl_3 分子是平面三角形构型,而 NH_3 分子是三角锥形构型。

2. 分子变形性 极化率

在外电场作用下,分子内部的电荷分布将发生相应的变化,非极性分子在外电场作用下会产生偶极,成为极性分子;而极性分子在外电场作用下本来就具有的偶极(称固有偶极)会增大,分子极性进一步增大,见图 7 - 38。这种在外电场作用下,正负电荷中心距离增大的现象,称为变形极化,所形成的偶极称为诱导偶极(induced dipole)。电场愈强分子变形愈大,诱导出来的偶极长度也愈长。若取消外电场,诱导偶极即消失。所以诱导偶极与外电场强度 E 成正比:

$$\mu_{\text{诱导}} = \epsilon E$$

式中 ϵ 为比例常数,称为极化率(polarizability)。如果外电场强度一定,则极化率愈大, $\mu_{\text{诱导}}$ 愈大,分子的变形性也愈大,所以极化率可表征分子的变形性。

图 7 - 38 分子在外电场中的变形

对于极性分子,它们本身存在着偶极矩,称为永久偶极矩(亦称固有偶极)。当受到外电场作用时,极性分子要顺着电场方向取向。这一现象称为取向极化。同时电场也使分子正负电荷中心距离增大,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。

3. 分子间的吸引作用

分子的变形不仅在电场中发生,在相邻分子间也会发生。分子的极性和变形性,是产生分子间力的根本原因。分子间力一般包括三种力:色散力、诱导力和取向力。

也称范德华(van der Waals)力。

色散力 任何分子由于其电子和原子核的不断运动,常发生电子云和原子核之间的瞬间相对位移,从而产生瞬间偶极(图 7 - 39)。瞬间偶极之间的作用力称为色散力 (dispersion force)。色散力必须从量子力学原理才能正确理解其来源与本质。由于从量子力学导出的色散力的理论公式与光的色散公式相似,因而把这种力叫色散力。

图 7 - 39 非极性分子间的相互作用

量子力学计算表明,色散力与分子的变形性有关。分子的变形性愈大,色散力愈大。分子中原子或电子数愈多,分子愈容易变形,所产生的瞬间偶极矩就愈大,相互间的色散力愈大。不仅在非极性分子中会产生瞬间偶极,极性分子中也会产生瞬间偶极。因此色散力不仅存在于非极性分子间,同时也存在于非极性分子与极性分子之间和极性分子与极性分子之间。所以色散力是分子间普遍存在的作用力。

诱导力 当极性分子与非极性分子相邻时,极性分子就如同一个外电场,使非极性分子发生变形极化,产生诱导偶极。极性分子的固有偶极与诱导偶极之间的这种作用力称为诱导力(induced force)。诱导力的本质是静电引力,极性分子的偶极矩愈大,非极性分子的变形性愈大,产生的诱导力也愈大;而分子间的距离愈大,则诱导力愈小。诱导力与温度无关。由于在极性分子之间也会相互诱导产生诱导偶极,所以极性分子之间也会产生诱导力,见图 7 - 40c。

取向力 极性分子与极性分子之间,由于同性相斥、异性相吸的作用,使极性分子间按一定方向排列而产生的静电作用力称为取向力(orientation force),见图 7 - 40b。取向力的本质是静电作用,可根据静电理论求出取向力的大小。偶极矩越大,取向力越大;分子间距离越小,取向力越大。同时,取向力与热力学温度成反比。

也称伦敦力(London force)。

图 7 - 40 极性分子间的相互作用

总体来讲,分子间力具有如下特点:

不同情况下分子间力的构成情况不同。极性分子与极性分子之间的作用力由取向力、诱导力和色散力三部分组成;极性分子与非极性分子间只存在诱导力和色散力;非极性分子之间仅存在色散力。在多数情况下,色散力占分子间力的绝大部分,表 7 - 21 中的数据证明了这一点。从表中可看到,即使 HCl 这样的强极性分子之间的作用力中,色散力仍占 83%,一般情况下,分子的体积或相对分子质量愈大,则分子的极化率(变形性)愈大,分子间的色散力也愈大,分子间力愈大(H₂O, NH₃和 HF 等强极性分子除外)。

表 7 - 21 分子间力的组成($T = 298.15\text{ K}$, $d = 500\text{ pm}$)

分子式	$\mu / 10^{-30}\text{ C}\cdot\text{m}$	$V / 10^{-30}\text{ m}^3$	取向力 10^{-22} J	诱导力 10^{-22} J	色散力 10^{-22} J	总作用力 10^{-22} J	色散力占总作用力分数/ %
He	0.00	0.203	0.00	0.00	0.05	0.05	100
Ar	0.00	1.63	0.00	0.00	2.9	2.9	100
Xe	0.00	4.01	0.00	0.00	18	18	100
CCl ₄	0.00	—	0.00	0.00	116	116	100
HI	1.40	5.20	0.021	0.10	33	33	100
HBr	2.67	3.49	0.39	0.28	15	16	94
HCl	3.50	2.56	1.2	0.36	7.8	9.4	83
NH ₃	4.94	2.34	5.2	0.63	5.6	11.4	49
H ₂ O	6.14	1.59	11.9	0.65	2.6	15.2	17

分子间力与化学键不同。分子间力的本质基本上属静电作用,因而它既无方向性,也无饱和性。分子间力是一种永远存在于分子间的作用力,随着分子间距离的增加,分子间力迅速减小,其作用力的大小约比化学键小 1 ~ 2 个数量级,在几到几百焦耳每摩尔之间。

化学键力主要影响物质的化学性质,而分子间力主要影响物质的物理性质,如物质的熔点、沸点等。例如, HX 的相对分子质量依 HCl HBr HI 顺序增加,则分子间力(主要是色散力)也依次增加,故其熔沸点依次增高。然而它们化

学键的键能依次减小,所以其热稳定性依次减小。此外分子间力愈大,它的气体分子愈容易被吸附。例如防毒面具中利用活性炭的吸引作用,将比空气中氧气重的毒气(如 COCl_2 , Cl_2 气等)吸附除去,就是因为毒气与活性炭的分子间作用力较 O_2 与活性炭间的作用力大。

4. 氢键

根据上面分子间力的讨论,分子间力一般随相对分子质量的增大而增大。p 区同族元素氢化物的熔、沸点从上到下升高,而 NH_3 , H_2O 和 HF 却例外。如 H_2O 的熔、沸点比 H_2S , H_2Se 和 H_2Te 都要高。 H_2O 还有许多反常的性质,如特别大的介电常数和比热容以及密度等。又如实验证明,有些物质的分子不仅在液相,甚至在气相都处于紧密的缔合状态中。例如 HF 分子气相为二聚体 $(\text{HF})_2$, HCOOH 分子气相也为二聚体 $(\text{HCOOH})_2$ 。根据甲酸二聚体在不同温度的解离度,可求得它的解离能为 $59.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这个数据显然远远大于一般的分子间力。对 $(\text{HF})_2$ 和甲酸二聚体的结构测定表明它们具有如图 7 - 41 结构。这些反常的现象除与分子间力有关外,还存在另外一种力,这就是在这些反常分子间还存在氢键(hydrogen bond)。

图 7 - 41 $(\text{HF})_2$ 与 $(\text{HCOOH})_2$ 中的氢键

当氢与电负性很大、半径很小的原子 X(X 可以是 F, O, N 等高电负性元素)形成共价键时,共用电子对强烈偏向于 X 原子,因而氢原子几乎成为半径很小、只带正电荷的裸露的质子。这个几乎裸露的质子能与电负性很大的其他原子(Y)相互吸引,也可以和另一个 X 原子相互吸引,形成氢键。形成氢键的条件是:

- 氢原子与电负性很大的原子 X 形成共价键;
- 有另一个电负性很大且具有孤对电子的原子 X(或 Y)。

一般在 $\text{X}-\text{H} \cdots \text{X}(\text{Y})$ 中,把 $\text{H} \cdots \text{X}(\text{Y})$ 之间的键称作氢键。在化合物中,容易形成氢键的元素有 F, O, N, 有时还有 Cl, S。氢键的强弱与这些元素的电负性大小、原子半径大小有关,这些元素的电负性愈大,氢键愈强;这些元素的原子半径愈小,氢键也愈强。氢键的强弱顺序为



表 7 - 22 列出了常见氢键的键长和键能。

表 7 - 22 一些无机物中常见氢键的键长和键能

氢 键 类 型	键 长/ pm	键 能/ kJ·mol ⁻¹	化 合 物
F—H F	270	28.0	固体 HF
	255	28.0	(HF) _n , n = 5 蒸气
O—H O	276	18.8	H ₂ O(s)
	285	18.8	H ₂ O(l)
N—H F	268	20.9	NH ₄ F
N—H N	338	5.4	NH ₃
N C—H N	320	13.7	(HCN) ₂

氢键的键能一般在 40 kJ·mol⁻¹ 以下,比化学键的键能小得多,和范德华力处于同一数量级。但氢键有两个与范德华力不同的特点,那就是它的饱和性和方向性。氢键的饱和性表示一个 X—H 只能和一个 Y 形成氢键,这是因为氢原子半径比 X,Y 小得多,如果另有一个 Y 原子接近它们,则受到 X 和 Y 原子的排斥力比受氢原子的吸引力大得多,所以 X—H Y 中的 H 原子不可能再形成第二个氢键。氢键的方向性是指 Y 原子与 X—H 形成氢键时,其方向尽可能与 X—H 键轴在同一方向,即 X—H Y 尽可能保持 180°。因为这样成键可使 X 与 Y 距离最远,两原子的电子云斥力最小,形成稳定的氢键。

氢键可以分为分子间氢键和分子内氢键两大类。前面的例子都是分子间氢键。HNO₃ 分子,以及在苯酚的邻位上有一—NO₂,—COOH, —CHO, —CONH₂等基团时都可以形成分子内氢键,如图 7 - 42 所示。分子内氢键由于分子结构原因通常不能保持直线形状。

图 7 - 42 硝酸与邻硝基苯酚中的分子内氢键

冰是分子间氢键的一个典型。

由于分子必须按氢键的方向性排列,所以它的排列不是最紧密的,因此冰的密度小于液态水。同时,因为冰有氢键,必须吸收大量的热才能使其断裂,所以其熔点大于同族的 H₂S。

氢键的形成对物质的物理性质有很大影响。分子间形成氢键时,使分子间结合力增强,使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、粘度等增大,蒸气压则减小。例如 HF 的熔、沸点比 HCl 高,H₂O 的熔、沸点比 H₂S 高,分子间氢键还是分子缔合的主要原因。分子内氢键的形成一般使化合物的熔点、沸点、熔化热、汽化热、升华热减小。氢键的形成还会影响化合物的溶解度。当溶质和溶剂分子间形成氢键时,使溶质的溶解度增大;当溶质分子间形成氢键时,在极性溶剂中的溶解度下降,而在非极性溶剂中的溶解度增大。当溶质形成分子内氢键时,

在极性溶剂中的溶解度也下降,而在非极性溶剂中的溶解度则增大。例如邻硝基苯酚易形成分子内氢键,比其间、对硝基苯酚在水中的溶解度更小,更易溶于苯中。

此外,氢键在生物大分子如蛋白质、DNA、RNA 及糖类等有重要作用。蛋白质分子的 α -螺旋结构就是靠羰基(C=O)上的 O 原子和氨基(-NH)上的 H 原子以氢键(C=O...H-N)结合而成。DNA 的双螺旋结构也是靠碱基之间的氢键连接在一起的。氢键在人类和动植物的生理、生化过程中也起着十分重要的作用。

7.6 离子型晶体

7.6.1 离子的电子层结构

由元素的第一电离能的周期性变化规律可知,稀有气体元素的电离能和同一周期元素相比最大,表明原子形成完全充满的电子层时,处于最稳定结构,称为八隅体。

实验和理论计算都表明,当金属原子失去电子或非金属原子获得电子时,也都趋于形成八隅体结构。例如 A 族的碱金属,最外电子层构型是 ns^1 ,在参加化学反应时易失去一个电子达到最稳定的八隅体结构,形成带一个正电荷的 M^+ 离子;又如 A 族的卤素,最外电子层构型是 $ns^2 np^5$,在参加化学反应时易得到一个电子达到八隅体结构,形成带一个负电荷的 X^- 离子。

表 7-23 正离子的电子层构型

正离子电子层构型	外层电子分布	实 例	电子构型
无电子	$1s^0$	H^+	$1s^0$
2 电子构型	$1s^2$	Li^+, Be^{2+}	$1s^2$
8 电子构型(八隅体)	$ns^2 np^6$	Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}	$2s^2 2p^6$
		K^+, Ca^{2+}	$3s^2 3p^6$
18 电子构型	$ns^2 np^6 nd^{10}$	Cu^+, Zn^{2+}, Ga^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^{10}$
		Ag^+, Cd^{2+}, In^{3+}	$4s^2 4p^6 4d^{10}$
		Au^+, Hg^{2+}, Tl^{3+}	$5s^2 5p^6 5d^{10}$
(18+2) 电子构型	$(n-1)s^2 (n-1)p^6$	In^+, Sn^{2+}, Sb^{3+}	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$
	$(n-1)d^{10} ns^2$	Tl^+, Pb^{2+}, Bi^{3+}	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$
(9~17) 电子构型	$ns^2 np^6 nd^{1\sim 9}$	Fe^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^5$
		Cr^{3+}	$3s^2 3p^6 3d^3$
		Pt^{4+}	$5s^2 5p^6 5d^6$

简单负离子都是稀有气体结构,即八隅体结构,而正离子除八隅体结构以外,还有其他多种结构类型,见表 7 - 23。

离子的电子层构型对化合物的性质有一定影响。例如 A 族碱金属元素和 B 族铜族元素,都能形成 + 1 价离子,如 Na^+ , K^+ , Cu^+ , Ag^+ 等,但由于它们的电子构型不同, Na^+ , K^+ 属 8 电子构型,而 Cu^+ , Ag^+ 为 18 电子构型,因此它们的化合物在性质上就有显著的不同。如 NaCl 易溶于水,而 CuCl , AgCl 则难溶。

7.6.2 离子晶体

由离子键形成的化合物叫离子型化合物。离子型化合物虽然在气态可以形成离子型分子,但主要还是以晶体状态出现。例如氯化钠、氯化铯晶体,它们晶格结点上排列的是正离子和负离子,晶格结点间的作用力是离子键。许多离子晶体的结构可以按密堆积结构理解。一般负离子半径较大,可看成是负离子的等径圆球作密堆积,而正离子有序地填在四面体孔隙或八面体孔隙中。最简单的 AB 型离子晶体,有如下三种典型的晶体结构。

1. NaCl 型

如图 7 - 43a 所示, NaCl 型晶体属于立方晶系,是 AB 型离子晶体中最常见的一种晶体构型。可看成负离子(Cl^-)的面心立方密堆积与正离子(Na^+)的面心立方密堆积的交错重叠,重叠方式为一个面心立方格子的结点为另一面心立方格子的中点。从图上可以看出,在每个 Na^+ 的周围最接近的有 6 个 Cl^- ,而每个 Cl^- 周围最接近的有 6 个 Na^+ 。通常把分子或晶体中任一原子周围最接近的原子(或离子)数目叫做配位数,那么在 NaCl 晶体中, Na^+ 的配位数是 6, Cl^- 的配位数也是 6,它们的配位比是 6 6。

图 7 - 43 NaCl , CsCl 和 ZnS (立方)的晶胞

属于 NaCl 型结构的离子晶体有碱金属的大多数卤化物、氢化物和碱土金属的氧化物、硫化物, AgCl 也属此类型。

2. CsCl 型

如图 7 - 43b 所示, CsCl 型的晶体结构属于立方晶系。正负离子均作简单立方堆积, 两个简单立方格子平行交错, 交错方式为一个简单立方格子的结点位于另一个简单立方格子的体心。配位数比是 8 8, 每个晶胞中所含的 Cs^+ 与 Cl^- 之比是 1 1。

属于 CsCl 型结构的离子晶体有 CsCl, CsBr, CsI, RbCl, ThCl, TlCl, NH_4Cl , NH_4Br 等。

3. ZnS 型

ZnS 的晶体结构有两种形式, 立方 ZnS 型和六方 ZnS 型。这两种形式的化学键的性质相同, 基本上为共价键型, 其晶体应为共价型晶体。但有一些 AB 型离子晶体具有立方 ZnS 型的晶体结构(正离子处于 Zn 的位置, 负离子处于 S 的位置), 所以结晶化学中以 ZnS 晶体结构作为一种离子晶体构型的代表。Zn 与 S 原子均形成面心立方格子, 但平行交错的方式较为复杂, 是一个面心立方格子的结点位于另一个面心立方格子的体对角线的 $1/4$ 处, 如图 7 - 43c; 属立方晶系, 配位比为 4 4。

属立方 ZnS 型的离子晶体有 BeO, BeS, BeSe 等。

4. 离子半径

根据量子力学计算, 离子电子云的分布是无限的, 因此严格地讲, 一个离子没有确定的半径。但是在晶体中相邻正负离子之间存在着静电吸引作用和离子外层电子的排斥作用, 当两种作用达到平衡时, 离子间保持一定的接触距离, 所以离子可近似看作具有一定半径的弹性球, 弹性球的半径即称为离子半径(ionic radius)。两个相互接触的球形离子的半径之和等于核间的平均距离。利用 X 射线可以精确测定出此值。推算各种离子的半径是一项比较复杂的问题, 目前已有三套数据, 因推算方法不同, 数据上有些不同。本书引用的离子半径一般是由鲍林推算出的离子半径, 表 7 - 24 是一些常见离子的离子半径。

表 7 - 24 一些常见离子的离子半径

离子	半径/ pm	离子	半径/ pm	离子	半径/ pm	离子	半径/ pm
Li^+	68	Ni^{2+}	72	Ba^{2+}	135	C^{4-}	260
Na^+	95	Sn^{2+}	102	Cu^{2+}	72	N^{5+}	11
K^+	133	Pb^{2+}	120	Zn^{2+}	74	N^{3-}	171
Rb^+	148	Sn^{4+}	71	Fe^{3+}	64	O^{2-}	140
Cs^+	169	Pb^{4+}	84	Cr^{3+}	64	S^{2-}	184
Cu^+	96	Be^{2+}	31	Mn^{2+}	80	F^-	136
Ag^+	126	Mg^{2+}	65	B^{3+}	20	Cl^-	181
Fe^{2+}	76	Ca^{2+}	99	Al^{3+}	50	Br^-	196
Co^{2+}	75	Sr^{2+}	113	C^{4+}	15	I^-	216

周期表中元素的离子半径有以下规律性：

周期表中同周期核外电子数相同的正离子半径随正电荷的增加而减小，例如：

$$r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$$

周期表 s 区和 p 区各族元素中，同族元素的离子半径自上而下增加，例如：

$$r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+); r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$$

周期表中处于相邻的左上方和右下方对角线上的正离子，半径近似相等，例如：

$r(\text{Li}^+) = 68\text{pm}$	$r(\text{Mg}^{2+}) = 65\text{ pm}$
$r(\text{Na}^+) = 95\text{ pm}$	$r(\text{Ca}^{2+}) = 99\text{ pm}$
$r(\text{Cu}^+) = 96\text{ pm}$	$r(\text{Cd}^{2+}) = 97\text{ pm}$

正离子的半径通常较小，约为 10 ~ 170 pm。同一元素的正离子半径均小于该元素的原子半径，且随正离子的电荷增加而减小。例如：

$$\begin{aligned} r(\text{Fe}^{3+})(64\text{ pm}) < r(\text{Fe}^{2+})(76\text{ pm}) < r(\text{Fe})(124\text{ pm}) \\ r(\text{Cu}^{2+})(72\text{ pm}) < r(\text{Cu}^+)(96\text{ pm}) < r(\text{Cu})(128\text{ pm}) \\ r(\text{Pb}^{4+})(84\text{ pm}) < r(\text{Pb}^{2+})(120\text{ pm}) < r(\text{Pb})(175\text{ pm}) \end{aligned}$$

同一元素的负离子半径则较该元素的原子半径大，约在 130 ~ 250 pm 之间。例如：

$$r(\text{Cl}^-)(181\text{pm}) > r(\text{Cl})(99\text{ pm})$$

5. 正负离子半径比与配位数

在离子型晶体中只有当正负离子完全紧密接触时，晶体才是稳定的。因此，单从静电作用出发，正负离子的相对大小是决定离子晶体结构的重要因素，对离子的配位数和配位形式起重要作用。现以六配位的 NaCl 晶型为例，说明正负离子半径比与配位数的关系。

NaCl 晶体中， Na^+ 处于 Cl^- 的八面体空隙中，离子间的接触有三种可能。图 7 - 44a 表示正负离子相互接触，负离子与负离子也相互接触。此时静电吸引与静电排斥达到平衡，晶体稳定。 $2(r_+ + r_-)^2 = (2r_-)^2$ ，即 $r_+/r_- = 0.414$ 。图 7 - 44b 表示正负离子相互接触，而负离子与负离子互不接触。很显然，此时静电吸引大于静电排斥，晶体结构稳定， $r_+/r_- > 0.414$ 。但是，另一方面，在正离子周围的负离子越多，即配位数越大，总静电吸引越强，晶体在这种情况下

有增加配位数的倾向。根据计算,当 r_+/r_- 达到 0.732 时,在正离子周围的配位数就可以增至 8 个,正离子进入负离子的立方体空隙中。图 7 - 44c 表示负离子与负离子相互接触,而正负离子之间却不接触,此时 $r_+/r_- < 0.414$ 。正负离子间的静电吸引力小于负离子间的静电排斥力。要改变此种状态,只有减小配位数,才能使晶体稳定。根据计算,必须使配位数降到 4,正离子进入负离子的四面体空隙。

图 7 - 44 八面体配位中正负离子的接触情况

根据上面的计算与推理,可得表 7 - 25 所示的正负离子半径比与配位数的关系。

表 7 - 25 正负离子半径比与配位数的关系

r_+/r_-	配位数	晶体构型
0.225 ~ 0.414	4	ZnS 型
0.414 ~ 0.732	6	NaCl 型
0.732 ~ 1.00	8	CsCl 型

正负离子半径比只是影响晶体结构的一种因素,在复杂多样的离子晶体中,还有其他因素影响晶体的结构,例如离子的电子层结构、原子间轨道的重叠,还有外界条件的改变等。所以,往往会出现离子半径比与晶型不符的情况。

7.6.3 离子极化作用

离子极化是离子键向共价键过渡的重要原因。在 7.5.3 中介绍了分子的极化,分子在电场的影响下,正负电荷中心发生了相对移动,产生诱导偶极。当一个离子孤立存在时,可以看成是一个刚球,正负电荷的中心是重合的。但当一个离子被放在外电场中时,正负电荷中心也会发生位移,产生诱导偶极,这一过程称为离子的极化。

通常正离子由于带有多余的正电荷,一般其半径较小,它对相邻的负离子会产生诱导作用,使其变形极化;而负离子由于带有负电荷,一般半径较大,易被诱

导极化,变形性较大。因此,通常考虑离子极化作用时,一般考虑正离子对负离子极化能力的大小和负离子在正离子极化作用下变形性的大小。若正离子的极化能力愈大、负离子的变形性愈大,则离子极化作用愈强。

1. 离子的极化能力与变形性

离子极化能力的大小取决于离子的半径、电荷和电子构型。离子电荷愈高,半径愈小,极化能力愈强。此外,正离子的电子构型对极化能力也有影响,其极化能力大小顺序为

$$18, (18 + 2) \text{ 及 } 2 \text{ 电子构型 } > (9 \sim 17) \text{ 电子构型 } > 8 \text{ 电子构型}$$

离子的半径愈大,变形性愈大。用极化率 表示离子的变形性大小。表 7 - 26列出了一些离子的极化率和离子半径。由表可知:离子半径越大,极化率越大。因为负离子的半径一般比较大,所以负离子的极化率一般比正离子大;正离子的电荷数越高,极化率越小;负离子的电荷数越高,极化率越大。在常见离子中 S^{2-} 和 I^{-} 是很易被极化的。

表 7 - 26 离子的极化率

离子	$\frac{\text{极化率}}{10^{-40} \text{C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1}}$	半径/ pm	离子	$\frac{\text{极化率}}{10^{-40} \text{C} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1}}$	半径/ pm
Li^{+}	0.034	68	Y^{3+}	0.61	93
Na^{+}	0.199	95	La^{3+}	1.16	104
K^{+}	0.923	133	C^{4+}	0.0014	15
Rb^{+}	1.56	149	Si^{4+}	0.0184	41
Cs^{+}	2.69	169	Ti^{4+}	0.206	68
Ag^{+}	1.91	121	Ce^{4+}	0.81	101
Be^{2+}	0.009	31	F^{-}	1.16	136
Mg^{2+}	0.105	65	Cl^{-}	4.07	181
Ca^{2+}	0.52	99	Br^{-}	5.31	196
Sr^{2+}	0.96	113	I^{-}	7.90	216
Ba^{2+}	1.72	135	O^{2-}	4.32	140
Hg^{2+}	1.39	110	S^{2-}	11.3	184
B^{3+}	0.0033	20	Se^{2-}	11.7	198
Al^{3+}	0.058	50	Te^{2-}	15.6	221
Sc^{3+}	0.318	81			

离子的变形性也与离子的电子构型有关。通常有如下规律:

$$18, (18 + 2) \text{ 电子构型 } > (9 \sim 17) \text{ 电子构型 } > 8 \text{ 电子构型}$$

例如 K^{+} , Ag^{+} 的电荷相同、半径相近,而 Ag^{+} 的极化率比 K^{+} 的极化率大得多。

在负离子被正离子极化的同时,正离子也有被极化的可能。当负离子被极

化后,在一定程度上增强了负离子对正离子的极化作用,结果使正离子也变形极化;正离子被极化后又反过来增强了它对负离子的极化作用。这种加强的极化作用称为附加极化作用。每个离子的总极化作用应是它原来的极化作用和附加极化作用之和。通常离子的 d 电子数愈多,电子层数愈多,附加极化作用也愈大。

在讨论离子的极化作用时,一般情况下只须考虑正离子的极化能力和负离子的变形性。只有在遇到如 Ag^+ , Hg^{2+} 等变形性很大的正离子以及极化能力较大的负离子时,才考虑离子的附加极化作用。

2. 离子极化对晶体键型的影响

从上面的分析可知,离子的极化作用主要指正离子使负离子变形极化。由于电子构型为 18, (18 + 2) 的正离子极化力和变形性都比较大,当它们与变形性较大的负离子结合时,在使负离子变形极化的同时,它们本身又会受到负离子极化而变形,从而产生附加极化作用,加强了正负离子间的极化作用。例如 Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^{2+} 与 I^- , S^{2-} 间的极化作用就很强,以致正负离子的电子云产生较大变形,发生了电子云的相互重叠,如图 7 - 45 所示。此时离子键已转变成了共价键,离子晶体转变为共价型晶体。

图 7 - 45 离子的极化

离子发生极化后,正负离子相互靠近,缩短了两核间的距离,或者说键长缩短了。把实测的键长和正负离子半径之和作一比较,可以大致判断键型的变化。键长与正负离子半径之和基本一致的是离子型,键长与正负离子半径之和差别显著的,基本上是共价型,差别不很大的则是过渡型,见表 7 - 27。

表 7 - 27 离子型晶体与共价型晶体的判别

晶体	实测键长 pm	离子半径之和 pm	键型	晶体	实测键长 pm	离子半径之和 pm	键型
NaF	231	231	离子型	AgF	246	257	离子型
MgO	210	205	离子型	AgCl	277	302	过渡型
AlN	187	221	共价型	AgBr	288	320	过渡型
SiC	189	301	共价型	AgI	299	337	共价型

由于离子间距离缩短,往往也会引起晶体中离子配位数的减少,实际上导致了晶体构型的改变。例如 AgI ,按正负离子半径比为 0.56,应属 NaCl 型晶体,而实际晶体属 ZnS 型。又例如 NaCl , MgCl_2 , AlCl_3 , SiCl_4 均为第 3 周期的氯化物,由于 Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} 的正电荷依次递增而半径减小,离子的极化力依次增强,引起 Cl^- 的变形程度也依次增大,致使 $\text{M}-\text{Cl}$ 键的共价成分依次增大, $\text{Si}-\text{Cl}$ 键已是共价键,相应的晶体类型也由 NaCl 的离子晶体转变为 MgCl_2 , AlCl_3 的过渡型晶体,最后转变为 SiCl_4 的分子晶体。

3. 离子极化对化合物性质的影响

溶解度 离子极化作用的结果使化合物的键型从离子键向共价键过渡。根据相似相溶的原理,离子极化的结果必然导致化合物在水中的溶解度下降。例如在卤化银 AgX 中, Ag^+ 为 18 电子构型,极化能力和变形性均很大,而 X^- 随 F^- , Cl^- , Br^- , I^- 顺序离子半径依次增大,变形性也随之增大。所以除 AgF 为离子化合物溶于水外, AgCl , AgBr , AgI 均为共价化合物,并且共价程度依次增大,水中溶解度依次降低。

颜色 在通常情况下,如果组成化合物的两种离子都是无色的,该化合物也无色,如 NaCl , K_2SO_4 等;如果其中一种离子无色,则另一种离子的颜色就是该化合物的颜色,如 K_2CrO_4 呈黄色。但有时无色离子也能形成有色化合物,例如, Ag^+ 和卤素离子都是无色的,但 AgBr , AgI 却是黄色的;又如 AgCrO_4 是砖红色而不是黄色。这都与离子极化作用有关。一般化合物的极化程度越大,化合物的颜色越深。所以 AgBr 是浅黄,而 AgI 是黄色的。无机化合物的颜色虽然不能完全归因于离子极化作用,但离子极化作用是一个重要的因素。

熔、沸点 在 BeCl_2 , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 等化合物中,由于 Be^{2+} 离子半径最小,又是 2 电子构型,所以有很大的极化能力。它使 Cl^- 发生显著的变形, Be^{2+} 与 Cl^- 之间的键有很大的共价成分,因而 BeCl_2 具有较低的熔、沸点。

A 碱土金属离子的氯化物随着金属离子半径的逐渐增大,极化能力逐渐下降,化合物的共价成分依次下降,熔、沸点逐渐升高。又如 HgCl_2 , Hg^{2+} 为 18 电子构型,极化能力与变形性都很大, HgCl_2 中正负离子的相互极化使其键具有显著的共价性,基本上为共价键型。因此, HgCl_2 的熔、沸点都很低,且容易升华,故又称升汞。

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。同时在无机化合物中,离子型化合物也只占一部分,所以在应用这一理论时应注意到它的局限性。同时,即使是离子型化合物,也得考虑是典型离子型化合物还是具有离子极化作用的过渡键化合物。对典型离子型化合物应用晶格

能来判断其物性。如 CaF_2 , Ca^{2+} 为 8 电子构型,极化能力很小,而 F^- 半径很小,变形性很小,所以不存在离子极化作用,是典型离子晶体。但 CaF_2 在水中又是难溶的,这是因为 CaF_2 的晶格能太大所致。

7.7 多键型晶体

有一些晶体在结构单元之间存在着几种不同的作用力,晶体的结构不再属于前面介绍的某一种基本晶体类型。这类晶体称为多键型晶体,也称混合键型晶体。典型的例子是石墨,见图 7 - 46。

石墨为层状结构,同层的每个碳原子以 sp^2 杂化轨道与相邻的三个碳原子形成 共价键,键角为 120° ,连接成无限的六角形的蜂巢状片层结构,键长为 142pm 。此外,每个碳原子 sp^2 杂化后都还有一个垂直于层平面(sp^2 杂化平面)的 p 轨道,每个 p 轨道上都有一个自旋方向相同的单电子。这些 p 轨道相互平行,肩并肩重叠,形成了有多个原子轨道参加的

键,称为大 键。由于大 键的形成,这些电子可以在整个石墨晶体的层平面上运动,相当于金属晶体中的自由电子,这是石墨具有金属光泽和导电、导热性的原因。石墨层与层之间的距离远大于 C—C 键长达 340pm 。它们以分子间力互相结合,这种结合要比同层碳原子间的结合弱得多,所以当石墨晶体受到平行于层结构的外力时,层与层间会发生滑动,这是石墨作为固体润滑剂的原因。在同一层中的碳原子之间是共价键,所以石墨的熔点很高,化学性质很稳定。由此可见,石墨晶体是兼有原子晶体、金属晶体和分子晶体的特征,是一种多键型晶体。

图 7 - 46 石墨的层状晶体结构

具有多键型结构的晶体还有云母、黑磷、BN(石墨型)等。

思 考 题

- 1. 试区别：
 - (1) 线状光谱与连续光谱
 - (2) 基态与激发态
 - (3) 概率与概率密度
 - (4) 电子云与原子轨道
- 2. 试述下列名词的意义：

- (1) 能级交错 (2) 量子化 (3) 波粒二象性 (4) 简并轨道 (5) 泡利原理
(6) 洪特规则 (7) 屏蔽效应 (8) 电离能 (9) 电负性 (10) 镧系收缩

3. 电子等实物微粒运动有何特性? 电子运动的波粒二象性是通过什么实验得到证实的?

4. 试述四个量子数的意义及它们的取值规则。

5. 试述原子轨道与电子云的角度分布的含义有何不同? 两种角度分布的图形有何差异?

6. 多电子原子核外电子的填充依据什么规则? 在能量相同的简并轨道上电子如何排布?

7. 什么叫电离能? 它的大小与哪些因素有关? 它与元素的金属性有什么关系?

8. 原子半径通常有哪几种? 其大小与哪些因素有关?

9. 试举例说明元素性质的周期性递变规律? 短周期与长周期元素性质的递变有何差异? 主族元素与副族元素的性质递变有何差异?

10. 化学键的本质是什么? 一般有几种类型? 原子在分子中吸引电子能力的大小用什么来衡量?

11. 根据元素的电负性及在周期表中的位置, 指出哪些元素间易形成离子键, 哪些元素间易形成共价键?

12. 共价键的强度可用什么物理量来衡量? 试比较下列各物质的共价键强度, 并按由强到弱排列。



13. 区别下列名词与术语。

- (1) 孤对电子与键对电子 (2) 有效重叠与无效重叠 (3) 原子轨道与分子轨道
(4) 成键轨道与反键轨道 (5) 键与 键 (6) 极性键与非极性键
(7) 单键与单电子键 (8) 叁键与三电子键 (9) 共价键与配位键
(10) 键能与键级 (11) 氢键与化学键 (12) 极性分子与非极性分子
(13) 固有偶极、诱导偶极与瞬时偶极 (14) 偶极矩与极化率
(15) 杂化轨道与分子轨道 (16) sp , sp^2 , sp^3 杂化

14. 下列叙述是否正确? 若不正确则改正。

- (1) s 电子与 s 电子间形成的是 键, p 电子与 p 电子间形成的是 键;
(2) sp^3 杂化轨道指的是 $1s$ 轨道和 $3p$ 轨道混合形成 4 个 sp^3 杂化轨道。

15. 常见晶体有几种类型? 各类晶体性质如何?

16. AB 型离子晶体有哪几种常见构型? 用什么方法判断?

17. 什么叫离子极化? 离子极化作用对离子晶体的性质有何影响?

18. 解释下列现象。

- (1) 实验测定 AgI 晶体的配位数为 4, 与其半径比结果不一致;
(2) 石灰石易敲碎, 而 Al , Ag , Cu 等金属能打成薄片;
(3) MgO 可作耐火材料, 石墨可作固体润滑剂, Cu(s) 能作导体;
(4) BaSO_4 难溶于水, BaI_2 易溶于水, HgI_2 难溶于水, NH_3 易溶于水, CCl_4 难溶于水;

(5) HF 沸点高于 HCl, HCl 沸点低于 HI。

19. 下列说法是否正确？为什么？

- (1) 极性分子之间只存在取向力, 极性分子与非极性分子之间只存在诱导力, 非极性分子之间只存在色散力；
 - (2) 氢键就是氢与其他元素间形成的化学键；
 - (3) 极性键构成极性分子, 非极性键构成非极性分子；
 - (4) 偶极矩大的分子, 正负电荷中心离得远, 所以极性大。
20. 从电子排布指出价带、导带、禁带、满带和空带的区别。

习 题

- 1. 计算氢原子核外电子从第三能级跃迁到第二能级时产生的谱线 H 的波长与频率。
- 2. 计算基态氢原子的电离能为多少？
- 3. 下列各组量子数哪些是不合理的？为什么？

	<i>n</i>	<i>l</i>	<i>m</i>
(1)	2	1	0
(2)	2	2	- 1
(3)	2	3	+ 2

4. 用合理的量子数表示：

- (1) 3d 能级 (2) 4s¹ 电子

5. 分别写出下列元素基态原子的电子排布式, 并分别指出各元素在周期表中的位置。

₉F ₁₀Ne ₂₅Mn ₂₉Cu ₂₄Cr ₅₅Cs ₇₁Lu

6. 以(1)为例, 完成下列(2) ~ (4)题。

- (1) Na (*z* = 11) [Ne] 3s¹ (3) _____ (*z* = 24) [?] 3d⁵ 4s¹
- (2) _____ 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p³ (4) Kr (*z* = ____) [?] 3d¹⁰ 4s² 4p⁶

7. 写出下列离子的最外层电子排布式。

S²⁻ K⁺ Pb²⁺ Ag⁺ Mn²⁺ Co²⁺

8. 试完成下表。

原子序数	价电子构型	各层电子数	周期	族	区
11					
21					
35					
48					
60					
82					

- 9. 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 5。
 - (1) 写出 A, B 元素原子的电子排布式；

(2) 根据电子分布,指出它们在周期表中的位置(周期、区、族)。

10. 有第 4 周期的 A, B, C 三种元素,其价电子数依此为 1, 2, 7, 其原子序数按 A, B, C 顺序增大。已知 A, B 次外层电子数为 8, 而 C 次外层电子数为 18, 根据结构判断:

(1) C 与 A 的简单离子是什么?

(2) B 与 C 两元素间能形成何种化合物? 试写出化学式。

11. 指出第 4 周期中具有下列性质的元素。

(1) 最大原子半径 (2) 最大电离能 (3) 最强金属性

(4) 最强非金属性 (5) 最大电子亲和能 (6) 化学性质最不活泼

12. 元素的原子其最外层仅有一个电子, 该电子的量子数是 $n = 4$, $l = 0$, $m = 0$, $m_s = +1/2$ 。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排布式, 并指出在周期表中的位置。

13. 在下面的电子构型中, 通常第一电离能最小的原子具有哪一种构型?

(1) $ns^2 np^3$ (2) $ns^2 np^4$ (3) $ns^2 np^5$ (4) $ns^2 np^6$

14. 某元素的原子序数小于 36, 当此元素原子失去 3 个电子后, 它的角动量量子数等于 2 的轨道内电子数恰好半满:

(1) 写出此元素原子的电子排布式;

(2) 此元素属哪一周、哪一族、哪一区? 元素符号是什么?

15. 已知 $H_2O(g)$ 和 $H_2O_2(g)$ 的 ${}_f H_m^{\text{键}}$ 分别为 $-241.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $-136.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $H_2(g)$ 和 $O_2(g)$ 的解离能分别为 $436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $493 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。求 H_2O_2 中 O—O 键的键能。

16. 已知 $NH_3(g)$ 的 ${}_f H_m^{\text{键}} = -46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $H_2N—NH_2(g)$ 的 ${}_f H_m^{\text{键}} = 95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E(H—H) = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E(N—N) = 946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算 $E(N—H)$ 和 $E(H_2N—NH_2)$ 。

17. 写出 O_2 分子的分子轨道表达式, 据此判断 O_2^+ , O_2 , O_2^- , O_2^{2-} 各有多少单电子, 将它们按键的强度由强到弱的顺序排列起来, 并推测各自的磁性。

18. 据电负性差值判断下列各对化合物中键的极性大小。

(1) FeO 和 FeS (2) AsH_3 和 NH_3 (3) NH_3 和 NF_3 (4) CCl_4 和 $SiCl_4$

19. 用杂化轨道理论解释为何 PCl_3 是三角锥形, 且键角为 101° ; 而 BCl_3 却是平面三角形的几何构型。

20. 第 2 周期某元素的单质是双原子分子, 键级为 1 是顺磁性物质。

(1) 推断出它的原子序号;

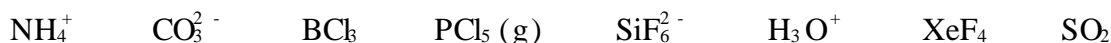
(2) 写出分子轨道中的排布情况。

21. 下列双原子分子或离子, 哪些可稳定存在? 哪些不可能稳定存在? 请将能稳定存在的双原子分子或离子按稳定性由大到小的顺序排列起来。

H_2 He_2 He_2^+ Be_2 C_2 N_2 N_2^+

22. 实验测得 H—F 键的偶极矩 $\mu = 6.37 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试计算 F 原子所带电量, 并分析 H—F 键的离子性。

23. 试用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的空间构型。



24. 用 VSEPR 理论和杂化轨道理论推测下列各分子的空间构型和中心原子杂化轨道类型。

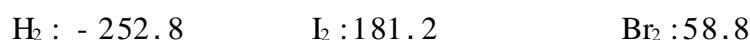
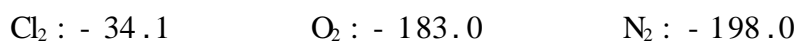


25. 离子键无饱和性和方向性,而离子晶体中每个离子有确定的配位数,二者有无矛盾?

26. 写出下列离子的外层电子排布式,并指出电子构型。



27. 试由下列各物质的沸点推断它们分子间力的大小。列出分子间力由大到小的顺序,这一顺序与相对分子质量的大小有何关系?



28. 指出下列各组物质熔点由大到小的顺序。



29. 已知 NH_3 , H_2S , BeH_2 , CH_4 的偶极矩分别为 $4.90 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $3.67 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$, $0 \text{ C} \cdot \text{m}$, $0 \text{ C} \cdot \text{m}$ 。试说明下列问题:

(1) 分子极性的大小;

(2) 中心原子的杂化轨道类型;

(3) 分子的几何构型。

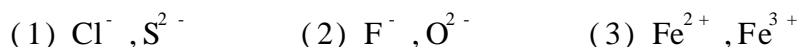
30. 下列化合物中哪些可能有偶极矩?



31. 根据离子半径比,推测下列离子晶体属何种类型。



32. 比较下列各对离子极化率的大小,简单说明判断依据。



33. 将下列离子按极化力从大到小的顺序排列。



34. 判断下列各组分子之间存在着什么形式的分子间作用力。



35. 从离子极化讨论下列问题:

(1) AgF 在水中溶解度较大,而 AgCl 则难溶于水;

(2) Cu^+ 的卤化物 CuX 的 $r_+/r_- > 0.414$,但它们都是 ZnS 型结构;

(3) Pb^{2+} , Hg^{2+} , I^- 均为无色离子,但 PbI_2 呈金黄色, HgI_2 呈朱红色。

36. 根据下列数据计算氧原子接受两个电子变成 O^{2-} 的电子亲和能 $A(A_1 + A_2)$ 。

MgO 的标准生成焓 = $-601.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\text{O}_2(\text{g})$ 的解离能 = $497 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

MgO 的晶格能 = $3824 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; Mg 的升华热 = $146.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

Mg(g) 的电离能 $I_1 = 737.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $I_2 = 1451 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

37. 根据理论计算公式, 计算 KBr 的晶格能。

38. 试分析温度对导体和半导体的导电性的影响。

39. 试说明石墨的结构是一种多键型的晶体结构。利用石墨作电极或作润滑剂各与它的哪一部分结构有关?

40. 一价铜的卤化物 CuF, CuCl, CuBr, CuI 按 r_+/r_- 均应归于 NaCl 型晶体, 但实际上都是 ZnS 型, 为什么?

41. (1) Write the possible values of l when $n = 5$;

(2) Write the allowed number of orbitals (a) with the quantum numbers $n = 4, l = 3$; (b) with the quantum numbers $n = 4$; (c) with the quantum numbers $n = 7, l = 6, m = 6$; (d) with the quantum numbers $n = 6, l = 5$.

42. How many unpaired electrons are in atoms of Na, Ne, B, Be, Se and Ti?

43. What is electronegativity? Arrange the members of each of the following sets of elements in order of increasing electronegativities:

(1) B, Ga, Al, In (2) S, Na, Mg, Cl (3) P, N, Sb, Bi (4) S, Ba, F, Si

44. Write the electron configuration beyond a noble gas core for (for example, F, $(\text{He})2s^2 2p^5$) Rb, La, Cr, Fe^{2+} , Cu^{2+} , Tl, Po, Gd, Sn^{2+} , Ti^{3+} and Lu.

45. Predict the geometry of the following species (by VSEPR theory): SnCl_2 , I_3^- , $[\text{BF}_4]^-$, IF_5 , SF_6 , SO_4^{2-} , SiH_4 , NCl_3 , AsCl_5 , PO_4^{3-} , ClO_4^- .

46. Use the appropriate molecular orbital energy diagram to write the electron configuration for each of the following molecules or ions, calculate the bond order of each, and predict which would exist.

(1) H_2^+ (2) He_2 (3) He_2^+ (4) H_2^- (5) H_2^{2-}

47. Which of these species would you expect to be paramagnetic?

(1) He_2^+ (2) NO (3) NO^+ (4) N_2^+ (5) CO (6) F_2^+ (7) O_2

48. The boiling points of HCl, HBr and HI increase with increasing molecular weight. Yet the melting and boiling points of the sodium halides, NaCl, NaBr and NaI, decrease with increasing formula weight. Explain why the trends opposite.

49. For each of the following pairs indicate which substance is expected to be:

(1) More covalent:

MgCl₂ or BeCl₂

CaCl₂ or ZnCl₂

CaCl₂ or CdCl₂

TiCl₃ or TiCl₄

SnCl₂ or SnCl₄

CdCl₂ or CdI₂

ZnO or ZnS

NaF or CuCl

FeCl₂ or FeCl₃

(2) higher melting point:

NaF or NaBr

Al₂O₃ or Fe₂O₃

Na₂O or CaO

化学视窗

纳米化学

纳米材料(nanostructured substances)是近年来受到人们极大重视的一个领域。虽然目前人们对这种材料的认识还并不完全一致,但大多数人认为,这种材料指的是其基本颗粒的大小在 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 范围内的材料。

作为这类材料的科学基础,出现了纳米科学。由于纳米科学与许多分支学科有关,于是就出现了纳米化学、纳米物理学、纳米生物学、纳米电子学、纳米技术、纳米工艺等等。这些学科为纳米材料的发展提供了科学基础,而纳米化学是其中一个重要的分支,是其他纳米分支学科的基础。近年来,纳米化学受到很大重视,在美国化学文摘每年摘录的文章中,带有“nano_”的文章不下 5000 篇。纳米颗粒的特点最早是由物理学家发现的,他们在 20 世纪 60 年代从理论上、90 年代在实验上证实,当金属或半导体的颗粒尺寸减小到纳米范围时,其电学性质会发生突变,同时磁性、光学性质、光电性质一般也会有特殊的表现。开始时,化学家并未参与这一问题的研究。后来发现,他们多年研究的许多物质其基本颗粒也是纳米级的,如许多金属氧化物催化剂。此外,化学家们合成的许多大分子的尺寸也已达到纳米范围。

1. 纳米物质的制备方法

(1) 物理制备法

早期的工作主要用“由上到下”的方法,即将较粗的物质破碎。如低温粉碎法、超声波粉碎法、水锤粉碎法、高能球磨法、喷雾法、冲击波粉碎法等等。还有“由下到上”的蒸气快速冷却法、蒸气油面冷却法、分子束外延法等等。

近年也出现了一些新的物理方法,如用旋转涂层法将聚苯乙烯微球涂敷到基片上,由于转速不同,可以得到不同的空隙度。然后用物理气相沉积法在其表面沉积一层银膜,经过热处理,即可得银纳米颗粒的阵列。最小的颗粒只包含 4×10^4 个银原子,其形状像金字塔,底边长 4 nm ,高 21 nm 。中科院物理所开发了对玻璃态合金进行压力下纳米晶化的方法。例如,ZrTiCuNiBeC 玻璃态合金在 6 GPa , 623 K 进行晶化,可以制备出颗粒尺寸小于 5 nm 的纳米晶。

(2) 化学制备法

化学法主要是“由下而上”的方法,即通过合适的化学反应,从分子、原子出发制备纳米颗粒物质。

液相反应法 这是使用最多的方法。最常见的是在溶液中由不同的分子或离子进行反应,产生固体产物。适当控制反应物的浓度、温度和搅拌速度,就能

使固体产物的颗粒尺寸达到纳米级。可以是单组分的沉淀,也可以是多组分的共沉淀。其反应也是多种多样的,常用的有:复分解反应、水解反应、还原反应、配位反应、聚合反应等。

有关水解反应,其中有一种溶胶 - 凝胶法,这是一个老方法,近年又有新的进展。开始主要是用金属的醇氧化物进行水解制备无机材料,例如陶瓷材料的前体。所用的原料为 $M(OR)_n$, M 可以是 Si, Ti, Zr, Al, B 等, R 为烷基。部分水解后再进行缩合反应,可得具有三维网格结构的凝胶。将其中的低相对分子质量化合物除去后,体积大大收缩,即可得到纳米尺寸的颗粒。近年来用此法制备了许多有机 - 无机复合化合物。

水热法也是一种很老的方法,近年来也有不少新的进展。如用碳 - 水 - 镍的系统,在 1.4×10^8 Pa, 800 °C 下可以生成细颗粒的金刚石。最近,有人用水热法制备纳米物质,例如以 $Na_4Ge_4S_{10}$ 和 $MnCl_2$ 为原料,在水热反应条件下制备出锰 - 锗硫化物纳米棒状颗粒。

还原法也是一种常用的方法。用氢、碱金属以及硼氢化物都可以把金属离子还原为金属颗粒。例如,用 $NaGe$ 还原 $GeCl_4$, 制备出尺寸为 2 ~ 9 nm 的 Ge 颗粒。又如用金属钠还原 CCl_4 可制备出纳米金刚石等。

气相反应法 是一种常用的方法。用两种或多种气体或蒸气相互反应,控制适当的温度、浓度和混合速率,就能生成纳米尺寸的固体颗粒。

固相反应法 固相反应以前较少用,近年也日益受到重视。人们用金属有机化合物热分解,可以制备出纳米金属颗粒。

(3) 近年来发展的新方法

模板法 多在液相反应进行。以纳米多孔材料的纳米孔或纳米管道为模板,使前体进入自己反应或者与管壁反应生成纳米颗粒、纳米棒或纳米管。这类模板也可以看作是一种纳米尺寸的反应器。纳米反应器也是纳米技术的一个领域。事实上生物界的许多重要反应就是在细胞这种纳米反应器中进行的。有人进行模拟用磷脂制成了微型反应器,在其中可以进行电化学反应和生物化学反应。作为这种微型反应器的发展方向,是在微型芯片上进行快速分析反应和合成反应。有人提出,努力目标是在一个芯片上实现化学实验室 (chem._lab_on_a_chip)。

自组装法 包括两类方法,一类是化学家用于合成有机化合物的以分子为单元的组装法。可以用简单分子进行组装,生成结构有序的大分子。另一类是在适当的基材上,用有机和无机化合物通过自组装反应生成具有有序结构的薄膜。用此法可制造中空纳米球或纳米管。

其他新方法 一种是利用 DNA 或细菌的方法。利用 DNA 特异的排序功能制备纳米颗粒,是把 DNA 看作一个特殊的模板。例如将 Cd^{2+} 加入到 DNA 溶

液中,再加入 Na_2S ,可得到直径只有 $5 \sim 6 \text{ nm}$ 的 CdS 颗粒。另一种独特的方法是以硫代钼酸盐为原料,用电化学方法将 MoS_2 沉积到受超声波处理的电极上,可将硫化钼转变为具有富勒烯结构的直径几十纳米的颗粒。

2. 纳米物质的性质和应用

纳米物质的主要性质自然是量子尺寸效应(电子能级变为离散)和表面效应(比表面积大,表面原子所占比例大)。物理学家主要研究前一个效应,对它们的电学、磁学、光学性质已经进行了相当详细的研究。可以说,纳米物质在物理方面的应用是令人鼓舞的。最有希望的是:在磁记录材料上的应用,可能大幅度提高信息的存储密度和速度;有可能制备出新一代的微电子器件,对计算机工业和信息工业将会有很大的促进作用。而化学家则主要研究纳米物质的表面效应及其有关的性质与应用。

(1) 催化性质及应用

化学家研究纳米物质一开始就把注意力放在催化方面。作为催化剂首先考虑的是纳米颗粒的巨大表面积和表面原子占很大比例这些特点。近年来,不少人研制出了催化活性很高的纳米催化剂,尤其是一些配体稳定化的金属纳米颗粒,可用于均相催化。

由于光催化涉及电子的跃迁和转移,纳米催化剂显示出独特的性质。如纳米 TiO_2 涂在高速公路照明设备的玻璃罩表面,由于其光催化活性很高,表面沾的油污可以被分解掉,因而可以保持表面良好的透光性。

类似的另一个用途是作传感材料。纳米尺寸的 SiO_2 气凝胶(比表面积 $870 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)经表面化学修饰,可成为良好的传感材料,可制成氧气的快速传感器。

纳米陶瓷材料是一种良好的生物医学材料。颗粒尺寸分别为 23 nm 和 32 nm 的 Al_2O_3 和 TiO_2 对成骨细胞的附着力大大高于分别为 62 nm 的 Al_2O_3 和 $2 \mu\text{m}$ 的 TiO_2 ,可成为矫形科和牙科手术的良好材料。

(2) 力学性质

由于纳米物质的巨大表面,纳米物质的力学性能也表现出许多特点。例如 SiC 纳米棒的强度比纳米碳管更高,是极好的增强填料,有人认为可能是世界上已发现的材料中力学性能最强的材料。

纳米摩擦学是一新兴学科。某些纳米颗粒或纳米膜具有良好的润滑性能和减磨性能,使磨损量大大减小,部件的使用寿命可提高许多倍。

近年来开发的纳米碳管具有特别优异的机械性能,强度高、密度小,是复合材料中理想的增强填料,已开始实际应用。由于其刚性极限和弹性极限都很高,已成功地用单根纳米管建立了纳米秤。在电镜中观察碳管荷载时的歪曲情况,据报道,最小可称量到 $2 \times 10^{-16} \text{ g}$ 。此外,由于碳纳米管内外层带有不同电荷,在电解质溶液中施加一定电压时会发生歪曲。这与肌肉的动作有相似之处。据

测定,施加 1 V 电压,可以产生 0.4 mm 的位移。用这种效应已制成了可以夹住纳米颗粒的纳米钳。此外,新近的研究发现纳米碳管还有很多性质:

纳米碳管在导电性方面有特点,可能成为量子线,实现一维导电。已发现在低温下可成为超导体,有可能在微电子学中起重要作用;

利用纳米碳管的尖端作为扫描探针显微镜的针尖,提高仪器分辨率;

纳米碳管可作优秀的化学传感器;

将纳米碳管加入到发光高分子中,可显著改善高分子的发光性能;

纳米碳管可作储氢材料,这将大大促进氢能的开发、利用;

将纳米碳管沉积在硅片上,经热处理,可生成 SiC,用于制造微电子元件;

纳米碳管还能被衍生化,成为可溶性物质,溶于有机溶剂,与其他单体共聚,制备新型共聚材料;

纳米碳管具有优异的场电子发射性能,有可能成为制造场电子发射平面显示器的电子发射材料之一。

纳米物质的化学性能具有一定的特色,但至今还没有被充分研究。一种新材料被发现后,只有对其性质充分认识后才能使之得到充分利用。目前,纳米材料虽已得到初步应用,但由于对其性质的认识有限,因此对其应用途径的开发也是远远不够的。在众多的纳米材料中,可能首先得到大规模应用的品种有:纳米磁性材料,纳米陶瓷材料,纳米润滑材料,纳米碳管储氢材料,纳米光催化剂等。可以肯定,纳米材料是一个发展前景十分广阔的领域,在不久的将来,就有可能开发出许多具有特殊功能的新材料,对国民经济和国防建设,特别是对高技术的发展,起到重要的推动作用。

第八章 配位化合物与配位滴定

(*Coordination Compound and Complexometry*)

学习要求：

1. 掌握配位化合物的定义、组成、命名和分类。
 2. 掌握配位化合物价键理论,简要了解晶体场理论的基本要点。
 3. 掌握配位平衡和配位平衡常数的意义及其有关计算,理解配位平衡的移动及与其他平衡的关系。
 4. 了解螯合物形成的条件和特殊稳定性。
 5. 理解配位滴定的基本原理,配位滴定所允许的最低pH和酸效应曲线,金属指示剂。
 6. 掌握配位滴定的应用。
-

配位化合物(coordination compound)简称配合物,是组成复杂、应用广泛的一类化合物,大约 75% 左右的无机化合物属于配位化合物。现代生物化学的研究发现,配合物在生物体中有着重要的作用,例如动物体中血红素是卟吩衍生物与铁的配合物,它与呼吸作用有密切关系;植物体中的叶绿素是卟吩衍生物与镁的配合物,它是进行光合作用的关键色素;动物体内的各种酶分子几乎都是以配合物的形态存在的。

配位反应不仅在生物体系中具有重要意义,而且在化学分析、水的软化、医学、染料、催化合成、电镀、金属防腐、湿法冶金等方面都有着重要的应用。目前,配位化合物化学已成为无机化学中十分活跃的领域,是无机化学的一个重要分支。随着科学技术的发展,它将更广泛地渗透到生物化学、有机化

学、分析化学、量子化学等领域中去。

8.1 配位化合物的基本概念

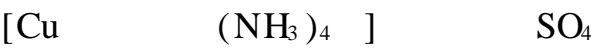
8.1.1 配位化合物的组成

在硫酸铜溶液中加入氨水,开始生成蓝色的 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 沉淀。当加入过量的氨水时,则蓝色沉淀消失,生成深蓝色溶液:



实验证明,在此溶液中主要含有 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} ,几乎检查不出有 Cu^{2+} 和 NH_3 的存在。在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中,每个氨分子中的氮原子提供一对孤对电子,填入 Cu^{2+} 的空轨道,形成四个配位键。现代价键理论把这种化合物称为配位化合物,其中 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 部分称为配离子。多数配合物都存在配离子,但有的配合物本身就是一个中性配位分子,如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$,氨分子中的氮原子和 Cl^- 各提供一个电子对与 Co^{3+} 形成六个配位键。通常对这两类配合物并不作严格区分,有时把配离子也称配合物。所以配合物包括含有配离子的化合物和电中性配合物。

在配合物中,有一个阳离子(或中性原子)位于它们的几何中心,称为中心离子(或称为配合物形成体)。与中心离子直接以配位键结合的阴离子或中性分子叫配位体。中心离子与配位体构成配合物的内界(inner),这是配合物的特征部分,写化学式的时候用方括号括起来。距中心离子较远的其他离子称为外界离子,构成配合物的外界(outer),通常写在方括号外面。现以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例:



中心离子 配位原子 配位体 配位数 外界离子

1. 中心离子或原子

中心离子(central ion)主要是一些过渡金属,如铁、钴、镍、铜、银、金、铂等金属元素的离子。但像硼、硅、磷等一些具有高氧化数的非金属元素的离子也能作为中心离子,如 $\text{Na}[\text{BF}_4]$ 中的 $\text{B}(\quad)$, $\text{K}_2[\text{SiF}_6]$ 中的 $\text{Si}(\quad)$ 和 $\text{NH}_4[\text{PF}_6]$ 中的 $\text{P}(\quad)$ 。也有不带电荷的中性原子作形成体的,如 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ 中的 Ni , Fe 都是中性原子。

2. 配位体和配位原子

在内界中与中心离子结合的、含有孤电子对的中性分子或阴离子叫做配位体

(ligand), 如 NH_3 , H_2O , CN^- , X^- (卤素阴离子) 等。配位体围绕着中心离子按一定空间构型与中心离子以配位键结合。

配位体中具有孤电子对的, 直接与中心离子以配位键结合的原子称为配位原子, 常见的配位体及配位原子有:

含氮配位体	NH_3 , NCS^-	含氧配位体	H_2O , OH^-
含卤素配位体	F^- , Cl^- , Br^- , I^-	含碳配位体	CN^- , CO
含硫配位体	SCN^-		

根据一个配位体所提供的配位原子的数目, 可将配位体分为单基配位体 (unidentate ligand) 和多基配位体 (multidentate ligand)。只以一个配位原子和中心离子 (或原子) 配位的配位体称单基配位体。有两个或两个以上的配位原子同时跟一个中心离子 (或原子) 配位的配位体称多基配位体, 如乙二胺 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (简写为 en), 草酸根 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (简写为 ox) 等。

3. 配位数

与中心离子直接以配位键结合的配位原子数称为中心离子的配位数 (coordination number)。如果是单基配位体, 那么中心离子的配位数就是配位体的数目, 如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中, 配位数就是配位体 NH_3 分子的数目 4。若配位体是多基的, 那么配位数则是配位体的数目与配位原子数的乘积, 如乙二胺是双基配位体, 在 $[\text{Pt}(\text{en})_2]^{2+}$ 中, Pt^{2+} 的配位数为 $2 \times 2 = 4$ 。

中心离子的配位数一般为 2, 4, 6, 8 等, 最常见的是 4 和 6。配位数的多少决定于中心离子和配位体的电荷、体积、彼此间的极化作用以及配合物生成时的条件 (如温度、浓度) 等。一般说来, 中心离子的电荷高, 对配位体的吸引力较强, 有利于形成配位数较高的配合物。比较常见的配位数与中心离子的电荷有如下的关系:

中心离子电荷: + 1	+ 2	+ 3	+ 4
常见配位数: 2	4 (或 6)	6 (或 4)	6 (或 8)

中心离子的半径越大, 其周围可容纳的配位体就越多, 配位数越大。如 Al^{3+} 与 F^- 可以形成 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 配离子, 而体积较小的 B () 原子就只能形成 $[\text{BF}_4]^-$ 配离子。配位体的半径越大, 在中心离子周围可容纳的配位体数目就越少。例如, Al^{3+} 与离子半径大的 Cl^- 形成 $[\text{AlCl}_4]^-$, 与离子半径小的 F^- 则形成配位数 6 的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 。

此外, 增大配位体浓度, 降低反应的温度有利于形成高配位数的配合物。

4. 配离子的电荷

配离子的电荷等于中心离子电荷与配位体总电荷的代数和。例如:

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$ 配离子电荷数 = $(+3) + 0 \times 2 + (-1) \times 4 = -1$

由于配合物必须是中性的, 因此也可以从外界离子的电荷来决定配离子的电

荷。如 $K_2[PtCl_4]$ 中,外界有 2 个 K^+ ,所以配离子的电荷一定是 - 2,从而可推知中心离子是 $Pt()$ 。

8.1.2 配位化合物的命名

由于配合物的组成比较复杂,它的命名比简单化合物困难得多,名称也较繁琐,现仅介绍一些较简单的配合物命名的一般原则。在含配离子的化合物中,都是阴离子名称在前,阳离子名称在后。若为配位阳离子化合物,则叫“某化某”或“某酸某”;若为配位阴离子化合物,则在配位阴离子与外界之间用“酸”字连接。对于配合物内界配离子的命名方法,通常可照如下顺序:[阴离子配体、中性分子配体—合一中心离子(用罗马数字表示氧化数),用二、三、四等数字表示配位体数。如果有几种阴离子或中性分子,一般都按先简单后复杂的顺序命名。不同配位名称之间用圆点“·”分开。

阴离子次序为简单离子—复杂离子—有机酸根离子。

中性分子则按配位原子元素符号的拉丁字母顺序排列。

下面举一些实例来说明。

1. 配位阴离子配合物

$K_2[SiF_6]$ 六氟合硅()酸钾

$K[PtCl_5(NH_3)]$ 五氯·氨合铂()酸钾

2. 配位阳离子配合物

$[Co(NH_3)_6]Br_3$ 三溴化六氨合钴()

$[CoCl_2(NH_3)_3H_2O]Cl$ 一氯化二氯·三氨·水合钴()

$[Co(NH_3)_2(en)_2](NO_3)_3$ 硝酸二氨·二(乙二胺)合钴()

3. 中性配合物

$[PtCl_2(NH_3)_2]$ 二氯·二氨合铂()

$[Ni(CO)_4]$ 四羰基合镍

某些在命名上容易混淆的配位体,需按配位原子不同分别命名。例如:

—ONO: 亚硝酸根,—NO₂: 硝基,—SCN: 硫氰酸根,—NCS: 异硫氰酸根。

8.2 配位化合物的化学键理论

在配位化合物中,中心离子和配位体间靠什么力量结合在一起?它们的空

间结构怎样？为什么有的配位化合物稳定,而有的则不稳定？这类问题促使人们对配位化合物的结构进行研究,从而发展了配位化合物的结构理论。本节将介绍价键理论和晶体场理论。

8.2.1 配位化合物的价键理论

配位化合物的价键理论(valence bond theory)是美国化学家鲍林把杂化轨道理论应用到配合物结构而形成的。价键理论的主要内容如下：

配合物的中心离子 M 同配位体 L 之间以配位键结合。配位体提供孤对电子,是电子给予体(donor)。中心离子提供空轨道,接受配位体提供的孤对电子,是电子对的接受体(accepter)。两者之间形成配位键,一般表示为 M L。例如配离子 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中,就是六个 NH_3 各提供一对孤对电子与 Co^{3+} 形成六个配位键。

为了增强成键能力,中心离子用能量相近的轨道(如第一过渡金属元素 3d,4s,4p,4d)杂化,以杂化的空轨道来接受配位体提供的孤对电子形成配位键。配位离子的空间结构、配位数、稳定性等,主要决定于杂化轨道的数目和类型。

一些配合物的杂化轨道和空间构型见表 8 - 1。

表 8 - 1 配合物的杂化轨道和空间构型

配 位 数	杂 化 轨 道 类 型	空 间 构 型	配 离 子 类 型	实 例
2	sp	直 线 形	外 轨 型	$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$, $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$
3	sp^2	平 面 三 角 形	外 轨 型	HgI_3^- , CuCl_3
4	sp^3	正 四 面 体 形	外 轨 型	$\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$
4	dsp^2	平 面 正 方 形	内 轨 型	PtCl_4^{2-} , $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$
6	sp^3d^2	正 八 面 体	外 轨 型	$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, FeF_6^{3-}
6	d^2sp^3	正 八 面 体	内 轨 型	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, $\text{Cr}(\text{NH}_3)_6^{3+}$

根据轨道参加杂化的情况,配合物可分为外轨型和内轨型。有些配合物的中心离子是以 $(n - 1)\text{d ns np}$ 轨道组成杂化轨道的,由于 $(n - 1)\text{d}$ 是内层轨道,故这种配合物称为内轨型配合物(inner orbital coordination compounds)。另一些配合物的中心离子是以 ns np nd 轨道组成杂化轨道的,由于 nd 与 ns , np 属于同一外电子层,故这类配合物称为外轨型配合物(outer orbital coordination compounds)。

配位原子电负性较小,如 C (在 CN^- , CO 中), N (在 NO_2^- 中)等,较易给出孤电子对,对中心离子的影响较大,使其结构发生变化。 $(n - 1)\text{d}$ 轨道上的成单电子被强行配对,空出内层能量较低的空轨道来接受配位体的孤电子对,形成内

轨型配合物。例如 Fe^{3+} 与 CN^- 生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 时,由于 CN^- 是一种强的配位剂,给出电子的能力强,当 CN^- 接近 Fe^{3+} 时,迫使 Fe^{3+} 3d 轨道中的 5 个电子排成两对,重排后空出两个内层的空 d 轨道,连同外层的 4s,4p 轨道形成 $d^2 sp^3$ 杂化轨道而与 6 个 CN^- 成键,形成内轨型配合物,呈八面体构型。形成内轨型配离子时,配位体提供的孤对电子进入到中心离子的内层轨道成键,结合得牢固,因此内轨型配合物的键能大,较稳定,在水中不易解离。

如果配位原子的电负性很大,如卤素、氧等,不易给出孤电子对,中心离子的结构不发生变化,仅用其外层的空轨道 ns, np, nd 与配位体结合,形成外轨型配合物。例如, Fe^{3+} 与 F^- 相遇形成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 时,由于 F^- 不是强给电子体,所以 Fe^{3+} 的电子排布没有发生变化,只是其最外层能级相近的 4s,4p 和 4d 空轨道形成了 6 个等同的 $sp^3 d^2$ 杂化轨道。当 F^- 沿着一定的方向接近 Fe^{3+} 时, F^- 的孤对电子所在的轨道与杂化轨道很好地形成配位键,形成外轨型配合物,呈八面体构型。这类外轨型配合物的键能小,不稳定,在水中易解离。

此外,中心离子利用哪些空轨道进行杂化,还与中心离子的电荷、中心离子的价层结构有关。一般来说,中心离子的电荷越多,配位原子孤电子对所受的吸引力就越强,越容易进入到中心离子的内层空轨道成键,形成内轨型配合物。例如, Co^{2+} 和 Co^{3+} 在与 NH_3 形成配离子时,前者形成的是外轨型的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,而后者则形成内轨型的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。对于具有 8 电子构型、18 电子构型和 $(18+2)$ 电子构型的中心离子,由于其内层已为电子充满, $(n-1)d$ 轨道不能参与杂化成键,故这些构型的离子与配位体只能形成外轨型配合物。具有不饱和电子构型的离子,既可能形成内轨型也可能形成外轨型配合物。若用价键理论还不能准确判断一个配合物究竟是内轨型还是外轨型,则可通过对配合物磁矩的测定来确定。因为原子或离子的磁矩与其未成对电子数 n 有关,两者之间具有下列近似关系式:

$$\frac{m}{\mu_B} = n(n+2) \tag{8-1}$$

式中 m 为磁矩, SI 单位为 $\text{A} \cdot \text{m}^2$; n 为分子中未成对电子数; μ_B 为玻尔磁子,是衡量磁矩值的物理常量, $\mu_B = 9.274\,078 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ 。

在形成外轨型配合物时,中心离子的电子层结构在生成配合物前后未发生电子的重新配对,未成对单电子较多,磁矩较大(成单电子多,顺磁性大)。而形成内轨型配合物时,中心离子的电子层结构大多发生变化,使未成对单电子数减少,相应的磁矩也变小。如果配合物分子中配位体没有未成对电子,则其磁矩为零。将测得磁矩的实验值与理论值(见表 8-2)比较,就可知道过渡金属离子形成的配离子的未成对电子数,从而作出判断。

表 8 - 2 磁矩的理论值与未成对电子数的关系

未成对电子数	m/μ_B	未成对电子数	m/μ_B
0	0	3	3.87
1	1.73	4	4.90
2	2.83	5	5.92

例如,测得 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的磁矩 $m = 5.45 \times 10^{-23} \text{ A}\cdot\text{m}^2$, 则

$$\frac{m}{\mu_B} = \frac{5.45 \times 10^{-23} \text{ A}\cdot\text{m}^2}{9.27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2} = 5.88$$

查表 8 - 2 可知其中心离子有 5 个未配对电子。

又如测得 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的磁矩 $m = 2.13 \times 10^{-23} \text{ A}\cdot\text{m}^2$, 则

$$\frac{m}{\mu_B} = \frac{2.13 \times 10^{-23} \text{ A}\cdot\text{m}^2}{9.27 \times 10^{-24} \text{ A}\cdot\text{m}^2} = 2.3$$

与相当于 1 个未成对电子的理论值基本相符。 Fe^{3+} 在 3d 轨道上有 5 个未配对电子,比较后可确定 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子是外轨型的。 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中 Fe^{3+} 的 3d 电子进行了重排,只有一个未配对电子,因而是内轨型的。

价键理论解释中心离子和配位体之间的化学键问题是比较明确的,容易接受,尤其是对中心离子和配位体结合力的本质,中心离子的配位数以及配合物的几何构型等问题的阐述都比较成功。但该理论仍存在不少缺点,如不能很好地解释配合物的光学性质和稳定性的规律等。这些问题在晶体场理论中得到了较好的解释。

8.2.2 晶体场理论简介

1928 年,皮塞(Bethe)首先提出晶体场理论(crystal field theory)。该理论认为过渡金属离子与配位体的结合完全是依靠静电引力作用,由带负电荷的配位体或极性分子配位体(如 H_2O , NH_3)对中心离子所产生的静电场叫做晶体场。它在解释配离子的光学、磁学性质方面是很成功的。

1. 晶体场理论的主要内容

中心离子处于带负电荷的配位体(阴离子或极性分子)所形成的晶体场时,中心离子与配位体之间的结合是完全靠静电作用,不形成共价键。中心离子的 d 轨道在配位体静电场的影响下会发生分裂,即原来能量相同的 5 个 d 轨道会分裂成两组或两组以上的能量不同的轨道。分裂的情况主要决定于中心离子和配位体的本质,以及配位体的空间分布。

根据 d 轨道角度分布的极大值在空间的取向不同,可分 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} ,

$d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 等 5 种。在自由离子状态, 这 5 个 d 轨道的能量是相等的。如果这个离子处在球形对称的负静电场的球心上, d 电子因受到负电场的排斥使 d 轨道的能量有所增高, 由于每个 d 轨道受到的斥力是相等的, 能级并没有分裂。当配位体所形成的晶体场作用于这个离子时, 由于静电场不是球形对称的, 每个 d 轨道的空间分布不同, 受到的斥力不相等, 因而 d 轨道的能量变化不相同, 造成 d 轨道的能级分裂, 见图 8 - 1。现以配位数为 6, 空间构型为八面体的配合物为例说明。

图 8 - 1 d 轨道在正八面体场内的能级分裂

从图 8 - 2 可看出, $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 轨道是沿着 x , y , z 轴方向伸展, 与配位体刚好迎头相“顶”。在这些轨道上的电子显然受到配位体较大的静电排斥作用, 能量要升高, 即这两个轨道的能级要升高。而对 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} 轨道, 由于它们是沿着轴分角线的方向分布, 刚好与配位体相错开。显然在这些轨道上的电子受到的斥力比在 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} 轨道上要小得多, 因此这三个轨道的能量升高值比前二个轨道要少, 但仍比中心离子处于自由状态时为高。这样五个 d 轨道在八面体场中分裂为二组, 一组是能量较高的 $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2} , 称为 e_g 轨道; 另一组是能量较低的 d_{xy} , d_{yz} , d_{xz} , 称为 t_{2g} 轨道。

d 轨道在不同几何构型的配合物中, 因为晶体场的对称性不同, 其能级分裂的情况也不同。分裂后最高能级 e_g 和最低能级 t_{2g} 之间的能量差叫做晶体场分裂能 (crystal field splitting), 用 Δ_o 或 $10 D_q$ 表示。 Δ_o 的 SI 单位为 J, 也可用波数表示。它相当于一个电子由 t_{2g} 轨道跃迁到 e_g 轨道所需要的能量。这个能量通常由配合物的光谱实验来确定。

e 表示二重简并, 脚标 g 表示轨道对八面体的中心呈对称性。
 t 表示三重简并, g 的含义同 e 。

图 8 - 2 八面体场中的 d 轨道

分裂能越大,说明配位体对中心离子的影响越大。以对于相同的中心离子生成相同构型的配离子而言,不同的配位体大致按下列顺序影响 Δ_o 值:

$$\begin{aligned} \text{I}^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- \sim \text{SCN}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{C}_2\text{O}_4^{2-} < \text{H}_2\text{O} \\ < \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{SO}_3^{2-} < \text{CN}^- \sim \text{CO} \end{aligned}$$

这个顺序称为光谱化学序,即晶体场强度的顺序。配位体场越强, Δ_o 值越大。通常将 CO , CN^- 等称为强场配位体,而 I^- , Br^- , Cl^- 等称为弱场配位体。对于相同的配位体,同一金属原子高价离子的 Δ_o 值要比低价离子的 Δ_o 值大,例如 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 的 Δ_o 值分别为 $13\,700\text{ cm}^{-1}$ 和 $10\,400\text{ cm}^{-1}$ 。

在配位体和金属离子的价态相同时, Δ_o 值还与金属离子所在的周期数有关。 Δ_o 值排序如下:第一过渡元素 < 第二过渡元素 < 第三过渡元素。

d 电子在分裂的 d 轨道上重新排布,配合物体系能量降低,这个总能量的降低值称为晶体场稳定化能(crystal field stabilization energy, CFSE),其值越大,配合物体系越稳定。

根据能量守恒原理,d 轨道在分裂前后的能量应保持不变。以分裂前的球形场中的离子为标准,设轨道的总能量为 0,则在八面体场中两个 e_g 轨道升高的总能量 $2E(e_g)$ 和三个 t_{2g} 轨道降低的总能量 $3E(t_{2g})$ 相等,即

$$2E(e_g) + 3E(t_{2g}) = 0$$

又由于

$$E(e_g) - E(t_{2g}) = \Delta_o$$

解联立方程得

$E(e_g) = +3/5 \Delta_o$ $E(t_{2g}) = -2/5 \Delta_o$

这表明在八面体场中, e_g 轨道能量比分裂前升高 $3/5 \Delta_o$, 而 t_{2g} 轨道能量比分裂前降低了 $2/5 \Delta_o$ 。

根据 e_g 和 t_{2g} 的相对能量和进入其中的电子数, 就可计算八面体配合物的晶体稳定化能。设进入 e_g 的电子数为 n_e , 进入 t_{2g} 轨道的电子数为 n_t , 则八面体配合物的稳定化能可由下式计算:

$$\begin{aligned} \text{CFSE(八面体)} &= -2/5 \Delta_o n_t + 3/5 \Delta_o n_e \\ &= -(0.4 n_t - 0.6 n_e) \Delta_o \end{aligned} \tag{8-2}$$

可以看出, 八面体配合物的稳定化能, 既和 Δ_o 的大小有关, 又和 n_t 和 n_e 的多少有关。当 Δ_o 一定时, 进入低能轨道的电子数越多, 则稳定化能越大, 配合物越稳定。表 8-3 列出了 d 电子数不同的中心离子在八面体场中的强场和弱场的晶体场稳定化能。

表 8-3 中心离子 d 电子在八面体场中的分布及其对应的晶体场稳定化能

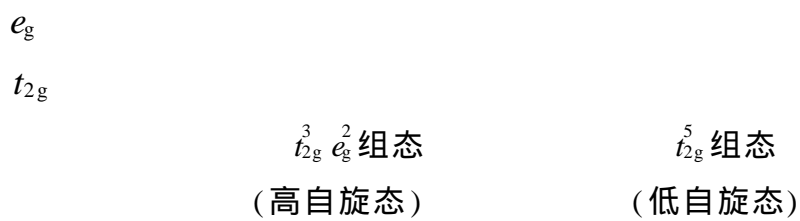
d ⁿ	弱 场				强 场			
	<i>t</i> _{2g}	<i>e</i> _g	未成对电子数	CFSE	<i>t</i> _{2g}	<i>e</i> _g	未成对电子数	CFSE
d ¹			1	- 0.4 Δ _o			1	- 0.4 Δ _o
d ²			2	- 0.8 Δ _o			2	- 0.8 Δ _o
d ³			3	- 1.2 Δ _o			3	- 1.2 Δ _o
d ⁴			4	- 0.6 Δ _o			2	- 1.6 Δ _o
d ⁵			5	0.0 Δ _o			1	- 2.0 Δ _o
d ⁶			4	- 0.4 Δ _o			0	- 2.4 Δ _o
d ⁷			3	- 0.8 Δ _o			1	- 1.8 Δ _o
d ⁸			2	- 1.2 Δ _o			2	- 1.2 Δ _o
d ⁹			1	- 0.6 Δ _o			1	- 0.6 Δ _o
d ¹⁰			0	0.0 Δ _o			0	0.0 Δ _o

2. 晶体场理论的应用

晶体场理论对于过渡元素配合物的许多性质, 如磁性、结构、颜色、稳定性等有较好的解释。

配合物的磁性 在八面体场中 d¹, d², d³ 型离子, 按洪特规则, 其 d 电子只能分占三个简并的 t_{2g} 低能轨道, 即只能有一种 d 电子的排布方式。对于 d⁸, d⁹ 型离子, 在八面体场中也只可能有一种排布方式, 即六个 d 电子排在三个 t_{2g} 轨道上, 另二个或三个 d 电子排在 e_g 轨道上。而 d⁴, d⁵, d⁶, d⁷ 型离子则有两种电子排布的可能性, 现以 d⁵ 型离子为例说明。

d⁵ 型离子的 5 个 d 电子在八面体场中有如下两种排布的方式:



高自旋态是指电子尽量分占不同轨道而具有最多自旋平行的成单电子的状态,低自旋态是指电子尽量先进入低能轨道,而且自旋成对使成单电子数处于最少的状态。当一个电子从低能级轨道进入能级较高的轨道时,需要供给能量,这种能量就是前面所说的分裂能 Δ_o 。分裂能越大,电子越不易跃迁到高能级的轨道中去。当一个轨道已有一个电子时,它会对进入该轨道的第二个电子起排斥作用,因此需要供给一定的能量来克服这种排斥作用,第二个电子才能进入同一轨道和第一个电子成对。这种能量叫成对能,用符号 P 表示。成对能越大,电子越不易成对。所以在形成配离子时,中心离子电子的组态主要取决于 P 和 Δ_o 的相对大小。如果 $P > \Delta_o$,成对需要较高的能量,d 电子不易成对,而尽可能保留较多的平行自旋单电子,结果是形成高自旋型的分布,显示很强的磁性。当 $\Delta_o > P$ 时,电子不易从低能级的轨道跃迁到高能级的轨道,电子尽可能配对,结果形成低自旋型的分布,显示很弱的磁性。

在弱场配体(如 F^-)中, Δ_o 比较小,而成对需较高的能量,则 $P > \Delta_o$,结果 d 电子尽可能保留较多的自旋平行电子,形成高自旋配合物。 $[FeF_6]^{3-}$ 就属此种类型,显示很强的磁性。而 CN^- 的配位场强度很大,对中心离子影响大,则分裂能 Δ_o 值相当大,使 $\Delta_o > P$,结果是 d 电子尽可能占有能量较低的轨道,形成低自旋配合物。 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 就属于这种类型,磁性很弱。

配合物的颜色 金属离子形成的配合物常带有特殊的颜色,这也可用晶体场理论加以解释。可见光是各种波长的复合光,凡是不吸收可见光而将其完全透射的物质为无色;将其全部反射的物质为白色;将可见光全部吸收的物质的颜色为黑色;吸收部分可见光,而将其余的反射或透射的物质的颜色为混合色。反射或透射的可见光就是该物质的颜色,例如某物质吸收黄色,透射的光为蓝色,所以观察到的颜色主要为蓝色。

含 d^1 到 d^9 的过渡金属离子的配合物一般是有颜色的。例如它们中的一些水合离子的颜色分别为

d^1 $Ti(H_2O)_6^{3+}$ 紫红	d^2 $V(H_2O)_6^{3+}$ 绿	d^3 $Cr(H_2O)_6^{3+}$ 紫	d^4 $Cr(H_2O)_6^{2+}$ 天蓝	d^5 $Mn(H_2O)_6^{2+}$ 肉红
d^6 $Fe(H_2O)_6^{2+}$ 淡绿	d^7 $Co(H_2O)_6^{2+}$ 粉红	d^8 $Ni(H_2O)_6^{2+}$ 绿	d^9 $Cu(H_2O)_4^{2+}$ 蓝	

晶体场理论认为,这些配离子由于 d 轨道没有充满,电子会吸收光能在 t_{2g} 和 e_g 轨道之间发生电子跃迁,这种跃迁称为 d - d 跃迁。d - d 跃迁所吸收的能量恰好等于 t_{2g} 与 e_g 轨道之间的分裂能,与所吸收的光的波长()、波数()的关系为

$$\Delta_0 = E_r(e_g) - E(t_{2g}) = h\nu = hc/\lambda = hc/\sigma$$

式中 $h\nu$ 为吸收的光能, h 为普朗克常量, c 为光速。因 h 和 c 都是常数,故光能与吸收光的波数(单位为 cm^{-1})成正比。因此,可用波数来表示光能($1 \text{ cm}^{-1} = 1.986 \times 10^{-23} \text{ J}$)。

过渡金属配离子吸收的能量,一般在 $10\,000 \sim 30\,000 \text{ cm}^{-1}$ 之间,基本在可见光($13\,200 \sim 25\,000 \text{ cm}^{-1}$)范围内。例如 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 在可见光区有一最大的吸收峰,相当于 20400 cm^{-1} 。表明它吸收了蓝绿色的光,而对紫区和红区的光吸收最少,因此显紫红色。晶体场理论认为这是由于 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 中的 d 电子在吸收光能后,由 t_{2g} 轨道跃迁到 e_g 轨道,这种跃迁所吸收的能量恰好等于 t_{2g} 与 e_g 轨道之间的分裂能 Δ_0 。

配合物的颜色变化与 Δ_0 大小有关。例如对同一金属,当配位体相同,但中心离子的价态不同时,由于高价离子的 Δ_0 比低价离子的 Δ_0 大,吸收峰向短波长方向移动。例如 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 和 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 的 Δ_0 分别为 $13\,700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $10\,400 \text{ cm}^{-1}$,故在浓度相同时,呈现不同的颜色,前者为淡黄色,后者为淡绿色。

对于同一价态的相同金属离子来说,不同的配位体也会引起配离子颜色的变化,这主要是由于不同的配位体有着不同的 Δ_0 值。例如 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 显蓝色,吸收峰约在 $12\,600 \text{ cm}^{-1}$ 处(吸收橙红色光为主),而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 显很深的蓝紫色,吸收峰约在 $15\,100 \text{ cm}^{-1}$ 处(吸收橙黄色光为主)。由光谱化学序可知, NH_3 是比 H_2O 更强的配位体,故 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的吸收区向波长较短的黄绿色移动,从而显出更深的蓝紫色。晶体场理论在解释配合物的磁性、稳定性、颜色等方面是非常有说服力的。但由于它忽视了中心离子和配位体间存在着一定程度的共价键成分,因此它对直接与共价有关的作用和现象就完全不能解释。这些都要用配位场理论加以解释,限于篇幅,本章对此不做介绍。

8.3 配离子在溶液中的解离平衡

一般配合物在水溶液中完全解离为配离子和普通离子(外界离子)两部分。例如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体溶于水中时,完全解离如下:



如将少量 NaOH 溶液加入溶液中,这时没有 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。若加入 Na_2S 溶液,则可得黑色 CuS 沉淀,显然在溶液中存在着少量的 Cu^{2+} 。这就说明了在溶液中不仅有 Cu^{2+} 与 NH_3 分子的配位反应,同时还存在着配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的解离反应,这两种反应最终建立平衡:



这种平衡称为配离子的配位平衡(coordination equilibrium)。配离子越难解离,这种配离子就越稳定。在本小节中,将讨论配合物的稳定性以及影响配位平衡的因素。

8.3.1 配位平衡常数

1. 稳定常数

根据化学平衡的原理, Cu^{2+} 与 NH_3 分子形成配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的平衡常数为

$$K_{MY}^{\text{稳}} = \frac{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+}) c^4(\text{NH}_3)} \tag{8 - 3}$$

式中 $K_{MY}^{\text{稳}}$ 为配合物的稳定常数 (stability constant), 又称形成常数。 $K_{MY}^{\text{稳}}$ 越大, 配离子越稳定, 因此配离子的稳定常数是配离子的一种特征常数。一些常见配离子的稳定常数见附录。

2. 不稳定常数

除了可用 $K_{MY}^{\text{稳}}$ 表示配离子的稳定性外, 也可从配离子的解离程度来表示其稳定性。如配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 在水中的解离平衡为



其平衡常数表达式为

$$K_d^{\text{稳}} = \frac{c(\text{Cu}^{2+}) c^4(\text{NH}_3)}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})} \tag{8 - 4}$$

$K_d^{\text{稳}}$ 为配合物的不稳定常数 (instability constant) 或解离常数。 $K_d^{\text{稳}}$ 越大表示配离子越容易解离, 即越不稳定。很明显

$$K_{MY}^{\text{稳}} = \frac{1}{K_d^{\text{稳}}}$$

3. 逐级稳定常数

金属离子 M 能与配位剂 L 形成 ML_n 型配合物,这种配合物是逐步形成的。因此,每一步都有配位平衡和相应的稳定常数,这类稳定常数称为逐级稳定常数 (stepwise stability constant)。

$M + L \rightleftharpoons ML$, 第一级逐级稳定常数为

$$K_1^{\text{级}} = \frac{c(ML)}{c(M) c(L)}$$

$ML + L \rightleftharpoons ML_2$, 第二级逐级稳定常数为

$$K_2^{\text{级}} = \frac{c(ML_2)}{c(ML) c(L)}$$

...

$ML_{n-1} + L \rightleftharpoons ML_n$, 第 n 级逐级稳定常数为

$$K_n^{\text{级}} = \frac{c(ML_n)}{c(ML_{n-1}) c(L)}$$

一些配离子的逐级稳定常数的对数值见表 8 - 4。

表 8 - 4 某些配离子的逐级稳定常数(对数值)

配 离 子	$\lg K_1^{\text{级}}$	$\lg K_2^{\text{级}}$	$\lg K_3^{\text{级}}$	$\lg K_4^{\text{级}}$	$\lg K_5^{\text{级}}$	$\lg K_6^{\text{级}}$
$Zn(NH_3)_4^{2+}$	2.37	2.44	2.50	2.15		
$Hg(NH_3)_4^{2+}$	8.8	8.7	1.0	0.78		
$Zn(en)_3^{2+}$	5.77	5.05	3.28			
$Ag(NH_3)_2^+$	3.24	3.81				
$Cu(NH_3)_4^{2+}$	4.31	3.67	3.04	2.30		
$Cu(en)_2^{2+}$	10.67	9.33				
$Ni(NH_3)_6^{2+}$	2.80	2.24	1.73	1.19	0.75	0.03
AlF_6^{3-}	6.10	5.05	3.85	2.75	1.62	0.47

由表 8 - 4 可知,配离子的逐级稳定常数之间一般差别不大。除少数例外,常是均匀地逐级减少,这就使得计算配离子溶液中各种成分的浓度比较复杂。在实际工作中,一般总含有过量的配位剂,这时平衡向生成配合物的方向移动。可以认为这种溶液中绝大部分成分是最高配位数的离子,而将其他低配位数的离子忽略不计。所以在有关计算中,除特殊情况外,一般都用总稳定常数来进行计算。

4. 累积稳定常数

将逐级稳定常数依次相乘,可得到各级累积稳定常数 $K_n^{\text{级}}$ (cumulative stability constant)。

$$\begin{aligned} K_1^{\text{稳}} &= K_1^{\text{稳}} = \frac{c(\text{ML})}{c(\text{M}) c(\text{L})} \\ K_2^{\text{稳}} &= K_1^{\text{稳}} K_2^{\text{稳}} = \frac{c(\text{ML}_2)}{c(\text{M}) c^2(\text{L})} \\ &\dots \\ K_n^{\text{稳}} &= K_1^{\text{稳}} K_2^{\text{稳}} \dots K_n^{\text{稳}} = \frac{c(\text{ML}_n)}{c(\text{M}) c^n(\text{L})} \end{aligned} \quad (8-5)$$

最后一级累积稳定常数就是配合物的总的稳定常数。一些常见配离子的累积稳定常数见附录。利用配合物的稳定常数,可计算配合物中有关物质的浓度,以及讨论配位平衡与其他平衡之间的关系等。

例 8 - 1 比较 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液和含有 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 的 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中 Ag^+ 的浓度。

解: 设 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液中 Ag^+ 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。根据配位平衡, 有如下关系:

	Ag^+	+	2NH_3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0		0	0.1
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	x		$2x$	$0.1 - x$

由于 $c(\text{Ag}^+)$ 较小, 所以 $(0.1 - x) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将平衡浓度代入稳定常数表达式得

$$\begin{aligned} K^{\text{稳}} &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) c^2(\text{NH}_3)} = \frac{0.1}{x(2x)^2} = 1.12 \times 10^7 \\ x &= 1.31 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

设在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 存在下, Ag^+ 的浓度为 $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则

	Ag^+	+	2NH_3	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$
起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0		0.2	0.1
平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	y		$0.2 + 2y$	$0.1 - y$

由于 $c(\text{Ag}^+)$ 较小, 所以 $(0.1 - y) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.2 + 2y \approx 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 将平衡浓度代入稳定常数表达式得

$$\begin{aligned} K^{\text{稳}} &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c(\text{Ag}^+) c^2(\text{NH}_3)} = \frac{0.1}{y \times 0.2^2} = 1.12 \times 10^7 \\ y &= 2.23 \times 10^{-7} \end{aligned}$$

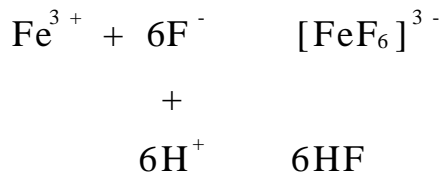
由此可知, 在 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 存在下, Ag^+ 的浓度比较小, 说明在配位剂过量时, 配合物比较稳定。

8.3.2 配位平衡的移动

配位平衡与其他化学平衡一样,如果平衡体系的条件(如浓度、酸度等)发生改变,平衡就会发生移动,例如向存在平衡 $M^{n+} + xL^- \rightleftharpoons ML_x^{(n-x)-}$ 的溶液中加入某种试剂使金属离子 M^{n+} 生成难溶化合物,或者改变 M^{n+} 的氧化态,都可使平衡向左移动。改变溶液的酸度使配位体 L^- 生成难电离的弱酸,同样也可以使平衡向左移动。此外,如加入某种试剂能与 M^{n+} 生成更稳定的配离子时,也可以改变上述平衡,使 $ML_x^{(n-x)-}$ 遭到破坏。下面将分别讨论改变溶液的 pH、沉淀反应、氧化还原反应对配位平衡移动的影响,以及配离子的转化。

1. 酸度的影响

在配位平衡中存在着配离子、游离的金属离子和配位体,溶液酸度的改变对这些存在形式都会产生不同程度的改变,因此酸度对配位平衡有较大的影响。从酸碱质子理论的观点来看,一些常见的配位体都可以认为是碱。例如常见的 NH_3 和 CN^- , F^- 等,可与 H^+ 结合而生成相应的共轭酸,反应的程度决定于配位体碱性的强弱,碱性越强就越易与 H^+ 结合。当配离子溶液中 H^+ 浓度增加时,配位体的浓度降低了,使配位平衡向解离的方向移动。例如在酸性介质中, F^- 能与 Fe^{3+} 生成 $[FeF_6]^{3-}$ 配离子。但当酸度过大 ($c(H^+) > 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时,由于 H^+ 与 F^- 结合生成了 HF 分子,降低了溶液中 F^- 浓度,使 $[FeF_6]^{3-}$ 配离子大部分解离成 Fe^{3+} ,因而被破坏。反应如下:



上式表明,酸度增大会引起配位体浓度下降,导致配合物的稳定性降低。这种现象通常称为配位体的酸效应。

上述总反应为

$$[FeF_6]^{3-} + 6H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6HF$$

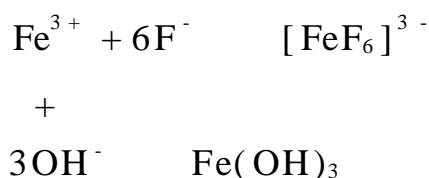
$$K^{\text{酸}} = \frac{c(Fe^{3+}) c^6(HF)}{c([FeF_6]^{3-}) c^6(H^+)} = \frac{c(Fe^{3+}) c^6(HF)}{c([FeF_6]^{3-}) c^6(H^+)} \cdot \frac{c^6(F^-)}{c^6(F^-)} = \frac{1}{K_{MY}^{\text{酸}} (K_a^{\text{酸}})^6}$$

显然, $K_{MY}^{\text{酸}}$ 越小,即生成的配合物稳定性越小; $K_a^{\text{酸}}$ 越小,即生成的酸越弱, $K^{\text{酸}}$ 就越大。

(问题:在 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 溶液中加入 HNO_3 ,由于酸效应, $[Ag(NH_3)_2]^+$ 被破坏,请写出反应式及反应的平衡常数式。)

过渡元素的金属离子,尤其在高氧化态时,都有显著的水解作用。例如在形

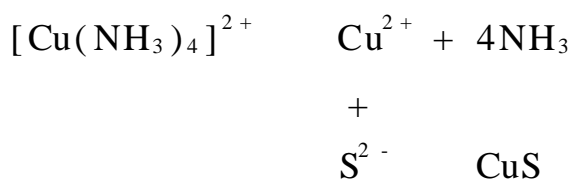
成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 的配位平衡中,如果酸度太低即 pH 较大时,由于 Fe^{3+} 的水解反应,使溶液中游离金属离子浓度降低,使配位平衡朝着解离的方向移动,导致配合物的稳定性降低,这种现象通常称为金属离子的水解效应。例如:



故从防止金属离子水解的角度来看,增大溶液的酸度可抑制水解,防止游离金属离子浓度的降低,从而有利于配离子的形成。因此酸度对配位平衡影响是多方面的,既要考虑配位体的酸效应,又要考虑金属离子的水解效应,但通常以酸效应为主。

2. 沉淀反应对配位平衡的影响

沉淀反应与配位平衡的关系,可看成是沉淀剂和配位剂共同争夺中心离子的过程。在配合物溶液中加入某种沉淀剂,它可与该配合物中的中心离子生成难溶化合物,该沉淀剂或多或少地导致配离子的破坏。例如,在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中加入 Na_2S 溶液,就有 CuS 沉淀生成,配离子被破坏,其过程可表示为

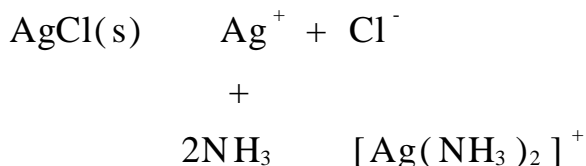


总反应为

$$\begin{aligned} & [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{S}^{2-} \rightleftharpoons \text{CuS} + 4\text{NH}_3 \\ K^{\text{破}} &= \frac{c^4(\text{NH}_3)}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) c(\text{S}^{2-})} = \frac{c^4(\text{NH}_3)}{c([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) c(\text{S}^{2-})} \times \frac{c(\text{Cu}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})} \\ &= \frac{1}{K^{\text{破}}([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}) K_{\text{sp}}^{\text{破}}(\text{CuS})} \\ &= \frac{1}{2.1 \times 10^{13} \times 6.3 \times 10^{-36}} = 7.6 \times 10^{21} \end{aligned}$$

平衡常数很大,说明该反应可以进行得很完全。也就是说生成了 CuS 沉淀,而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 被破坏。从 $K^{\text{破}} = 1/(K_{\text{MY}}^{\text{破}} K_{\text{sp}}^{\text{破}})$,可知 $K_{\text{MY}}^{\text{破}}$ 越小, $K_{\text{sp}}^{\text{破}}$ 越小,则生成沉淀的趋势越大,反之则生成沉淀的趋势越小。

同样,也可以用配位反应来破坏沉淀平衡,用加入配位剂的方法来促使沉淀的溶解。例如用浓氨水可将氯化银溶解。这是由于沉淀物中的金属离子与所加的配位剂形成了稳定的配合物,导致沉淀的溶解,其过程为



例 8-2 1 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液中,加入 1 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液,产生 AgCl 沉淀。加入足够的氨水可使沉淀溶解,问氨水的最初浓度应该是多少?

解:假定 AgCl 溶解全部转化为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,若忽略 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的解离,则平衡时 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cl^- 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应为

$$\begin{aligned} \text{AgCl} + 2\text{NH}_3 & \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{Cl}^- \\ K^{\text{稳}} &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{NH}_3)} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) c(\text{Cl}^-)}{c^2(\text{NH}_3)} \cdot \frac{c(\text{Ag}^+)}{c(\text{Ag}^+)} \\ &= K^{\text{稳}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) K_{\text{sp}}^{\text{稳}}(\text{AgCl}) = 1.12 \times 10^7 \times 1.8 \times 10^{-10} \\ &= 2.02 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

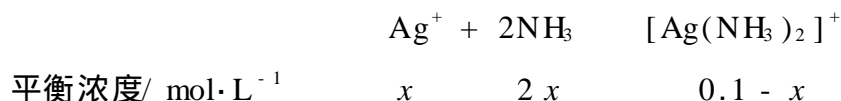
$$c(\text{NH}_3) = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) c(\text{Cl}^-)}{2.02 \times 10^{-3}} = \frac{0.1 \times 0.1}{2.02 \times 10^{-3}} = 2.22 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

在溶解的过程中要消耗氨水的浓度为 $2 \times 0.1 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,所以氨水的最初浓度为 $(2.22 + 0.2) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2.42 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

显然,配位反应可促进沉淀的溶解,沉淀的生成也可以破坏配合物的形成,二者相互影响、相互制约。沉淀能否被溶解,配合物能否被破坏,主要取决于沉淀物的 $K_{\text{sp}}^{\text{稳}}$ 和配合物 $K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 的大小。而能否实现还取决于所加的配位剂和沉淀剂的用量。

例 8-3 在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子溶液中加入 KBr 溶液,使 KBr 浓度达到 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,有无 AgBr 沉淀生成?已知 $K^{\text{稳}}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.12 \times 10^7$, $K_{\text{sp}}^{\text{稳}}(\text{AgBr}) = 5.0 \times 10^{-13}$ 。

解:设 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子解离所生成的 $c(\text{Ag}^+) = x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 解离度较小,故 $0.1 - x \approx 0.1$,代入 $K^{\text{稳}}$ 表达式得

$$K^{\text{稳}} = \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c^2(\text{NH}_3) c(\text{Ag}^+)} = \frac{0.1}{x(2x)^2} = 1.12 \times 10^7$$

解得 $x = 1.31 \times 10^{-3}$,即 $c(\text{Ag}^+) = 1.31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

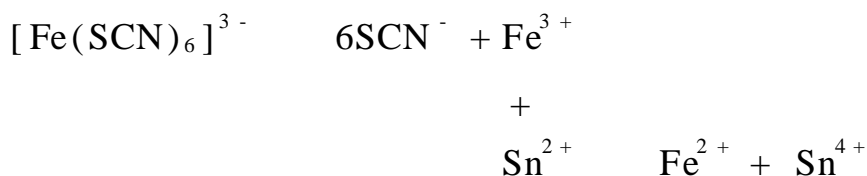
$$c(\text{Ag}^+) c(\text{Br}^-) = 1.31 \times 10^{-3} \times 0.01 = 1.31 \times 10^{-5} > K_{\text{sp}}^{\text{稳}}(\text{AgBr})$$

所以有 AgBr 沉淀产生。

3. 氧化还原反应与配位平衡

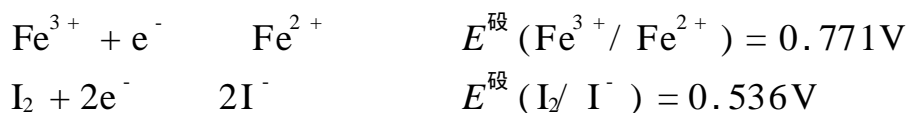
在配位平衡体系中如果加入能与中心离子起作用的氧化剂或还原剂反应,降低了金属离子的浓度,从而降低了配离子的稳定性。例如,在含配离子

$[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 的溶液中加入 SnCl_2 后,溶液的血红色消失,这是由于 Sn^{2+} 将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , Fe^{3+} 浓度减小,从而引起 $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 的解离,即

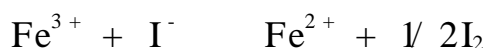


总反应为 $2[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + 12\text{SCN}^- + \text{Sn}^{4+}$

另外,如果金属离子在溶液中形成了配离子,金属离子的氧化还原性往往会发生变化。如果电对中氧化态金属离子形成较稳定的配离子,由于氧化态金属离子的减少,则电极电势会减小。例如:



由电极电势可知, Fe^{3+} 可以把 I^- 氧化为 I_2 , 其反应为



如果向该反应体系中加入 F^- , Fe^{3+} 立即与 F^- 形成了 $[\text{FeF}_6]^{3-}$, 降低了 Fe^{3+} 浓度, 因而减弱了 Fe^{3+} 的氧化能力, 使上述氧化还原平衡向左移动。 I_2 又被还原成 I^- 。总反应为



利用稳定常数可以计算金属与配离子之间的标准电极电势。

例 8-4 计算 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$ 的标准电极电势。

解: 查表得 $K^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.12 \times 10^7$, $E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799\text{V}$

(1) 求配位平衡时 $c(\text{Ag}^+)$

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 & \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \\ K^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{c^2(\text{NH}_3)c(\text{Ag}^+)} \\ c(\text{Ag}^+) &= \frac{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)}{K^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c^2(\text{NH}_3)} \end{aligned}$$

根据题意要求标准电极电势, 此时 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = c(\text{NH}_3) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 所以

$$c(\text{Ag}^+) = \frac{1}{K^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1}{1.12 \times 10^7} = 8.92 \times 10^{-8}$$

(2) 求 $E^{\ominus}([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag})$

$$\begin{aligned} E(\text{Ag}^+/\text{Ag}) &= E^{\ominus}(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.059\text{V}}{n} \times \lg c(\text{Ag}^+) \\ &= 0.799\text{V} + 0.059\text{V} \lg(8.92 \times 10^{-8}) = 0.382\text{V} \end{aligned}$$

根据标准电极电势的定义, $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = c(\text{NH}_3) = 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $E(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 就是

电极反应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$ 的标准电极电势。即

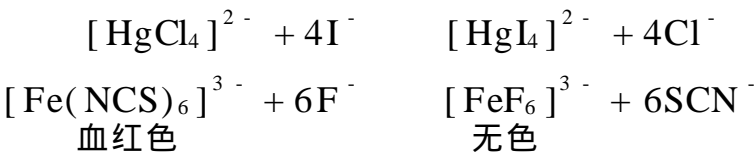
$$E^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ / \text{Ag}) = 0.382\text{V}$$

从此题看出, 由于 Ag^+ 生成了配离子, 电极电势降低了。

4. 配离子的转化

在配位反应中, 一种配离子可以转化成更稳定的配离子, 即平衡向生成更难解离的配离子方向移动。

如 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 与 I^- 反应生成 $[\text{HgI}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 与 F^- 反应生成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$, 其反应式如下:



这是由于, $K^\ominus([\text{HgI}_4]^{2-}) > K^\ominus([\text{HgCl}_4]^{2-})$; $K^\ominus([\text{FeF}_6]^{3-}) > K^\ominus([\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-})$ 之故。

例 8-5 计算反应 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + 2\text{NH}_3$ 的平衡常数, 并判断配位反应进行的方向。

解: 查表得, $K^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.12 \times 10^7$; $K^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 1.0 \times 10^{21}$

$$\begin{aligned} K &= \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)} = \frac{c([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) \cdot c^2(\text{NH}_3)}{c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot c^2(\text{CN}^-)} \cdot \frac{c(\text{Ag})}{c(\text{Ag})} \\ &= \frac{K^\ominus([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-)}{K^\ominus([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1.0 \times 10^{21}}{1.12 \times 10^7} = 9.09 \times 10^{13} \end{aligned}$$

反应朝生成 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 的方向进行。

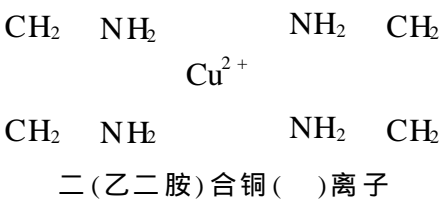
通过以上讨论可以知道, 形成配合物后, 物质的溶解性、酸碱性、氧化还原性、颜色等都会发生改变。在溶液中, 配位解离平衡常与沉淀溶解平衡、酸碱平衡、氧化还原平衡等发生相互竞争。利用这些关系, 使各平衡相互转化, 可以实现配合物的生成或破坏, 以达到科学实验或生产实践的需要。

8.4 螯合物

除了无机化合物的分子或离子可作配位体形成配合物外, 许多有机化合物的分子或酸根离子也能与金属离子形成配合物。由于它们往往同时存在两个或多个提供孤电子对的原子, 所以它们形成的配合物具有环状结构。这种由中心离子与多基配位体键合而成, 并具有环状结构的配合物称为螯合物(chelate compound)。

8.4.1 螯合物的形成

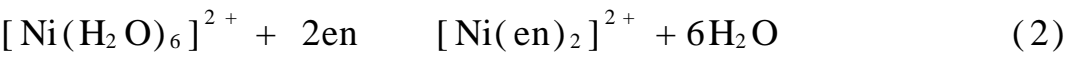
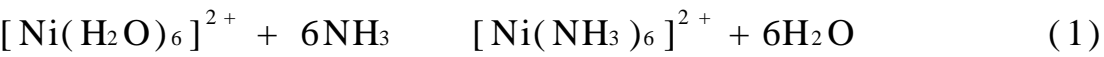
乙二胺 $\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—NH}_2$ (简称为 en) 具有两个可提供孤电子对的 N 原子, 是一个多基配位体。当 Cu^{2+} 与 en 进行配位反应时, 就形成了具有环状结构的螯合物:



在结构式中常用箭头表示金属与不带电荷的原子间的配位键, 以实线表示金属离子与带电荷的原子间的配位键。螯合物中, 中心离子与螯合剂分子(或离子)数目之比称为螯合比, 上例螯合物的螯合比为 1 2。螯合物的环上有几个原子, 就称为几元环, 上例中螯合物含有两个五元环。但是, 并不是所有的多基配位体均可形成螯合物。多基配位体中两个或两个以上能给出孤电子对的原子应间隔两个或三个其他原子, 这样才有可能形成稳定的五原子环或六原子环。例如联氨分子 $\text{H}_2\text{N—NH}_2$, 虽然有两个配位氮原子, 但中间没有间隔其他原子, 它与金属离子配位后只能形成一个三原子环, 环的张力很大故不能形成螯合物。

8.4.2 螯合效应

螯合物与具有相同数目配位原子的一般配合物相比, 具有特殊的稳定性。这种特殊稳定性是由于环状结构的形成而产生的。由于整环的形成而使螯合物具有的特殊的稳定性称为螯合效应。例如在下列的反应中:



Ni^{2+} 分别与氨和乙二胺形成非螯合与螯合配离子, 它们的 $K^\text{稳}$ 分别为 9.1×10^7 和 3.9×10^{18} 。由此可见, 无环的 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 稳定性低, 两个乙二胺分子与 Ni^{2+} 配位形成两个五元环, 稳定性显著增加。

螯合效应可从螯合物生成过程中体系的熵值增大来解释。根据标准吉布斯函数变和平衡常数的关系:

$$\begin{aligned} G^\text{稳} &= - RT \ln K_{\text{MY}}^\text{稳} \\ G^\text{稳} &= H^\text{稳} - T S^\text{稳} \end{aligned}$$

所以 $\ln K_{\text{MY}}^\text{稳} = S^\text{稳} / R - H^\text{稳} / RT$

可见在一定的温度下, 稳定常数的大小决定于 $S^\text{稳}$ 和 $H^\text{稳}$ 。 $H^\text{稳}$ 决定于

反应前后键能的变化。上述两个反应中都是六个 $O-Ni$ 配位键断裂,形成六个 $N-Ni$ 配位键,因此 $H^{\text{解}}$ 相差不大。但两个反应熵值变化有很大的差别。金属离子在水溶液中都为水合离子,在一般配合物的形成中,每个配位体只取代一个水分子,因此在反应(1)中,六个 NH_3 取代了六个水分子,反应前后可自由运动的独立粒子的总数不变,故体系的熵值变化不大。而发生螯合反应(2)时,每个螯合剂分子或离子可以取代两个以上的水分子,即 $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ 与乙二胺形成螯合物时,反应前后溶液中可自由运动的粒子总数增加了,体系的熵值相应增大,其稳定常数就大,故乙二胺螯合物比氨配合物稳定得多。螯合物之所以比一般配合物稳定,就是由于螯合反应熵值增加之故,因而螯合效应实际上是熵效应。

8.5 配位滴定法

在分析化学的定性检出和定量测定中都经常用到配位化学的原理。一些螯合剂与某些金属离子生成有色难溶的螯合物,因此可以作为检验离子的特效试剂。利用有色配离子的形成,使仪器分析中分光光度法的应用范围大大地扩展。此外,常利用金属离子与某些配位剂生成配合物的反应来测定某一成分的含量。这种利用形成配合物的反应进行滴定分析的方法称为配位滴定法(complexometry)。

8.5.1 配位滴定法的特点

配位滴定法常用来测定多种金属离子或间接测定其他离子。用于配位滴定的反应必须符合完全、定量、快速和有适当指示剂来指示终点等要求。因此配位滴定要求在一定的反应条件下,形成的配合物要相当稳定,配位数必须固定,即只形成一种配位数的配合物。无机配位剂(如氨、卤素离子、硝基等)能与中心离子形成配合物的反应虽很多,但能用于配位滴定的并不多。这是由于大多数的无机配合物的稳定性不够高;反应过程较复杂,往往有分级配位现象,同时生成好几种配位数的配合物,使被测离子与配位剂间没有确定的计量关系;有些反应找不到合适的指示剂,难以判断终点。现在已合成了许多有机配位剂,由于有机配位剂中常含有两个以上配位原子,能与被测金属离子形成稳定的而且组成一定的螯合物,因此在分析化学中得到广泛的应用。目前使用最多的是氨基羧配位剂,这是一类以氨基二乙酸基团 $[-N(CH_2COOH)_2]$ 为基体的有机化合物,其分子中含有氨基和羧基两种配位能力很强的配位原子,可以和许多金属离子形成

图 8 - 3 EDTA 各种型体的分布分数与溶液 pH 的关系

为 2.67 ~ 6.16 的溶液中,主要以 H_2Y^{2-} 存在;在 pH 为 6.16 ~ 10.26 的溶液中,主要以 HY^{3-} 存在;在 pH = 12 的溶液中,才主要以 Y^{4-} 存在。

8.5.3 乙二胺四乙酸与金属离子的配位平衡

EDTA 分子中含有两个氨基和四个羧基,属于多基配体。由于具有六个配位原子,它有很强的配位能力,能与绝大多数的金属离子配位,生成具有五个五元环的螯合物。由于多数金属离子配位数不超过 6,所以在一般情况下 EDTA 与中心离子都是以 1 : 1 的配位比相结合,没有分级配位的现象,不会生成几种具有不同配位数的螯合物,反应定量地进行。只有少数高价金属离子与 Y^{4-} 螯合时,不是以 1 : 1 形成螯合物。例如,五价钼形成的螯合物 $(\text{MoO}_2)_2\text{Y}^{2-}$ 是以 2 : 1 螯合的。图 8 - 4 为 EDTA 与 Ca^{2+} 形成的螯合物的立体结构图。

EDTA 与金属离子形成可溶性的配合物。与无色金属离子形成的配合物也是无色的,而与有色金属离子形成配合物的颜色一般加深。例如, Cu^{2+} 显浅蓝色,而 CuY^{2-} 为蓝色; Ni 显浅绿色,而 NiY^{2-} 为蓝绿色; Co^{2+} 显粉红色,而 CoY^{2-} 为紫红色。

金属离子 M^{n+} 与 Y^{4-} 形成配合

图 8 - 4 EDTA - Ca 螯合物的立体结构

物的稳定性大小可由该配合物的稳定常数来表示,略去电荷,配位平衡可简写为

$$M + Y \rightleftharpoons MY$$

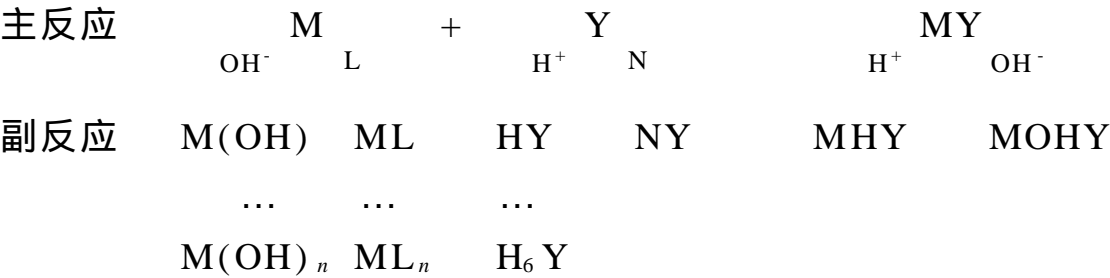
故

$$K_{MY}^{\text{稳}} = \frac{c(MY)}{c(M) c(Y)} \tag{8 - 6}$$

一些常见金属离子与 EDTA 的配合物的稳定常数见附录 。

8.5.4 乙二胺四乙酸配合物的条件稳定常数

配位滴定中所涉及的化学平衡体系是比较复杂的。除了被测金属离子与 EDTA 的主反应外,还存在许多副反应,使形成的配合物不稳定,它们之间的平衡关系可用下式表示:



如果反应的产物 MY 发生副反应,生成酸式配合物 MHY 或碱式配合物 MOHY,这对滴定反应是有利的,但这类副反应的程度很小,一般都忽略不计。金属离子 M 和配位剂 Y 的副反应都不利于滴定反应。其中起主要作用的是由 H⁺ 引起的酸效应和 L 引起的配位效应,现分别讨论如下。

1. 酸效应

在 EDTA 的多种型体中,只有 Y⁴⁻ 可以与金属离子进行配位。随着酸度的增加,Y⁴⁻ 的分布分数减小,EDTA 的配位能力减小,这种现象称为酸效应(pH effect)。酸效应的大小用酸效应系数 {Y(H)}来衡量,它是指未参加配位反应的 EDTA 各种存在型体的总浓度 c(Y) 与能直接参与主反应的 Y⁴⁻ 的平衡浓度 c(Y⁴⁻)之比,即

$$\begin{aligned} \{Y(H)\} &= \frac{c(Y)}{c(Y^{4-})} \\ &= \frac{c(Y^{4-}) + c(HY^{3-}) + c(H_2Y^{2-}) + \dots + c(H_6Y^{2+})}{c(Y^{4-})} \\ &= 1 + \frac{c(HY^{3-})}{c(Y^{4-})} + \frac{c(H_2Y^{2-})}{c(Y^{4-})} + \dots + \frac{c(H_6Y^{2+})}{c(Y^{4-})} \\ &= 1 + c(H^+) \cdot \alpha_1 + c^2(H^+) \cdot \alpha_2 + \dots + c^6(H^+) \cdot \alpha_6 \end{aligned} \tag{8 - 7}$$

从式(8 - 7)可知,随着溶液的酸度升高,酸效应系数 {Y(H)}增大,由酸效应引起的副反应也越大,EDTA与金属离子的配位能力就越小。表 8 - 5 列出了 EDTA 在不同 pH 条件时的酸效应系数。

表 8 - 5 EDTA 在不同 pH 条件时的酸效应系数

pH	lg {Y(H)}	pH	lg {Y(H)}	pH	lg {Y(H)}	pH	lg {Y(H)}
0.0	23.64	3.8	8.85	7.4	2.88	11.0	0.07
0.4	21.32	4.0	8.44	7.8	2.47	11.5	0.02
0.8	19.08	4.4	7.64	8.0	2.27	11.6	0.02
1.0	18.01	4.8	6.84	8.4	1.87	11.7	0.02
1.4	16.02	5.0	6.45	8.8	1.48	11.8	0.01
1.8	14.27	5.4	5.69	9.0	1.28	11.9	0.01
2.0	13.51	5.8	4.98	9.4	0.92	12.0	0.01
2.4	12.19	6.0	4.65	9.8	0.59	12.1	0.01
2.8	11.09	6.4	4.06	10.0	0.45	12.2	0.005
3.0	10.60	6.8	3.55	10.4	0.24	13.0	0.0008
3.4	9.70	7.0	3.32	10.8	0.11	13.9	0.0001

2. 配位效应

如果滴定体系中存在其他的配位剂 L，这些配位剂可能来自指示剂、掩蔽剂或缓冲剂，它们也能和金属离子发生配位反应。由于配位剂 L 与金属离子的配位反应而使主反应能力降低，这种现象叫配位效应 (complex effect)。配位效应的大小用配位效应系数 {M(L)} 来表示，它是指未与滴定剂 Y⁴⁻ 配位的金属离子 M 的各种存在型体的总浓度 c(M) 与游离金属离子浓度 c(M) 之比，即

$$\begin{aligned} \{M(L)\} &= \frac{c(M)}{c(M)} \\ &= \frac{c(M) + c(ML_1) + c(ML_2) + \dots + c(ML_n)}{c(M)} \\ &= 1 + \frac{c(ML_1)}{c(M)} + \frac{c(ML_2)}{c(M)} + \dots + \frac{c(ML_n)}{c(M)} \\ &= 1 + c(L)_1 + c^2(L)_2 + \dots + c^n(L)_n \end{aligned} \tag{8 - 8}$$

在低酸度的情况下，OH⁻ 的浓度较高，OH⁻ 也可以看作一种配位剂，能和金属离子形成羟基配合物而引起副反应，其羟合效应系数 {M(OH)} 可表示为

$$\begin{aligned} \{M(OH)\} &= \frac{c(M)}{c(M)} \\ &= \frac{c(M) + c\{M(OH)_1\} + c\{M(OH)_2\} + \dots + c\{M(OH)_n\}}{c(M)} \\ &= 1 + c(OH)_1 + c^2(OH)_2 + \dots + c^n(OH)_n \end{aligned} \tag{8 - 9}$$

一些金属离子在不同 pH 的 lg {M(OH)} 值见附录 。如果溶液中其他的配位剂 L 和 OH⁻ 同时与金属离子发生副反应，其配位效应系数可表示为

$$(M) = \{M(L)\} + \{M(OH)\} \tag{8 - 10}$$

例 8 - 6 计算 pH = 11.0，c(NH₃) = 0.10 mol·L⁻¹ 时的 (Zn)。

解：根据式 (8 - 7)，

$$\begin{aligned}\{\text{Zn}(\text{NH}_3)^+\} &= 1 + c(\text{NH}_3)_1 + c^2(\text{NH}_3)_2 + c^3(\text{NH}_3)_3 + c^4(\text{NH}_3)_4 \\ &= 1 + 10^{2.37-1.0} + 10^{4.81-2.0} + 10^{7.31-3.0} + 10^{9.46-4.0} = 10^{5.49}\end{aligned}$$

根据附录, pH=11 时, $\{\text{Zn}(\text{OH})\} = 10^{5.4}$

所以 $(\text{Zn}) = \{\text{Zn}(\text{NH}_3)\} + \{\text{Zn}(\text{OH})\} - 1 = 10^{5.49} + 10^{5.4} - 1 \approx 10^{5.7}$

3. 配合物的条件稳定常数

在配位滴定中, 由于副反应的存在, 配合物的实际稳定性下降, 配合物的稳定常数不能真实反映主反应进行的程度。应该用未与滴定剂 Y^{4-} 配位的金属离子 M 的各种存在型体的总浓度 $c(\text{M})$ 来代替式(8-6)中的 $c(\text{M})$, 用未参与配位反应的 EDTA 各种存在型体的总浓度 $c(\text{Y})$ 代替 $c(\text{Y})$, 这样配合物的稳定性可表示为

$$\begin{aligned}K_{\text{MY}}^{\text{稳}} &= \frac{c(\text{MY})}{c(\text{M})c(\text{Y})} = \frac{c(\text{MY})}{\{\text{M}(\text{L})\}c(\text{M})\{\text{Y}(\text{H})\}c(\text{Y})} \\ &= \frac{K_{\text{MY}}^{\text{稳}}}{\{\text{M}(\text{L})\}\{\text{Y}(\text{H})\}}\end{aligned}\quad (8-11)$$

$$\text{即} \quad \lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}} = \lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}} - \lg \{\text{M}(\text{L})\} - \lg \{\text{Y}(\text{H})\} \quad (8-12)$$

在一定条件下, $\{\text{M}(\text{L})\}$ 和 $\{\text{Y}(\text{H})\}$ 的值为定值, 所以 $K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 在一定条件下是一常数, 称为配合物的条件稳定常数 (conditional stability constant)。显然, 副反应系数越大, $K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 越小。这说明了酸效应和配位效应越大, 配合物的实际稳定性越小。

例 8-7 计算在 pH=2 和 pH=5 时, ZnY 的条件稳定常数。

解: 已知 $\lg K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) = 16.36$

查表可知, pH=2.0 时, $\lg \{\text{Y}(\text{H})\} = 13.51$, $\lg \{\text{Zn}(\text{OH})\} = 0$

$$\begin{aligned}\text{所以} \quad \lg K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) &= \lg K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) - \lg \{\text{Y}(\text{H})\} - \lg \{\text{Zn}(\text{OH})\} \\ &= 16.36 - 13.51 - 0 = 2.85\end{aligned}$$

$$K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) = 10^{2.85}$$

pH=5.0 时, $\lg \{\text{Y}(\text{H})\} = 6.45$, $\lg \{\text{Zn}(\text{OH})\} = 0$

$$\begin{aligned}\text{所以} \quad \lg K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) &= \lg K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) - \lg \{\text{Y}(\text{H})\} - \lg \{\text{Zn}(\text{OH})\} \\ &= 16.36 - 6.45 - 0 = 9.91\end{aligned}$$

$$K^{\text{稳}}(\text{ZnY}) = 10^{9.91}$$

8.6 配位滴定曲线

8.6.1 配位滴定曲线

在配位滴定中, 随着滴定剂 EDTA 的不断加入, 由于金属离子配合物的生

成,使溶液中金属离子 M 的浓度逐渐减小,在化学计量点附近, pM 发生急剧变化。如果以 pM 为纵坐标,以加入标准溶液的量 $c(Y)$ 为横坐标作图,则可得到与酸碱滴定曲线相类似的配位滴定曲线。

现以 EDTA 溶液滴定 Ca^{2+} 溶液为例,讨论滴定过程中金属离子浓度的变化情况。已知 $c(Ca^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $V(Ca^{2+}) = 20.00 \text{ mL}$, $c(Y) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pH = 10$, 体系中不存在其他的配位剂。

查表可知, $\lg K^{\text{稳}}(CaY) = 10.7$, $\lg \{Y(H)\} = 0.45$ 。所以

$$\lg K^{\text{稳}}(CaY) = \lg K^{\text{稳}}(CaY) - \lg \{Y(H)\} = 10.7 - 0.45 = 10.25$$

即

$$K^{\text{稳}}(CaY) = 1.8 \times 10^{10}$$

滴定前 $c(Ca^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$, $pCa = 2.0$

滴定开始至化学计量点前 近似地以剩余 Ca^{2+} 浓度来计算 pCa 。

加入乙二胺四乙酸标准溶液 18.00 mL (即被滴定 90.00%) 时,

$$c(Ca^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times \frac{2.00 \text{ mL}}{(20.00 + 18.00) \text{ mL}} = 5.3 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pCa = 3.3$$

加入乙二胺四乙酸标准溶液 19.98 mL (即被滴定 99.90%) 时,

$$c(Ca^{2+}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times \frac{0.02 \text{ mL}}{(20.00 + 19.98) \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$pCa = 5.3$$

化学计量点时 由于 CaY 配合物比较稳定,所以在化学计量点时, Ca^{2+} 与加入的标准溶液几乎全部配位成 CaY 配合物。即

$$c(CaY) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times \frac{20.00 \text{ mL}}{(20.00 + 20.00) \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

化学计量点时 $c(Ca^{2+}) = c(Y)$, 所以

$$K^{\text{稳}}(CaY) = \frac{c(CaY)}{c(Ca^{2+}) \cdot c(Y)} = \frac{c(CaY)}{c^2(Ca^{2+})}$$

$$c(Ca^{2+}) = \frac{c(CaY)}{K^{\text{稳}}(CaY)} = \frac{0.005000}{1.8 \times 10^{10}} = 5.3 \times 10^{-7} (\text{mol} \cdot L^{-1})$$

化学计量点后 当加入的滴定剂为 22.02 mL 时, EDTA 过量 0.02 mL , 其浓度为

$$c(Y) = 0.01000 \text{ mol} \cdot L^{-1} \times \frac{(22.02 - 20.00) \text{ mL}}{(20.00 + 22.02) \text{ mL}} = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

同时,可近似认为 $c(CaY) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot L^{-1}$, 所以

$$\begin{aligned} c(\text{Ca}^{2+}) &= \frac{c(\text{CaY})}{K^{\text{稳}}(\text{CaY}) c(\text{Y})} = \frac{5.0 \times 10^{-3}}{1.8 \times 10^{10} \times 5.0 \times 10^{-6}} \\ &= 5.6 \times 10^{-8} (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) \\ \text{pCa} &= 7.3 \end{aligned}$$

如此逐一计算,以 pCa 为纵坐标,加入 EDTA 标准溶液的百分数(或体积)为横坐标作图,即得到用 EDTA 标准溶液滴定 Ca^{2+} 的滴定曲线。同理得到不同 pH 条件下的滴定曲线,如图 8 - 5 所示。

图 8 - 5 EDTA 滴定 Ca^{2+} 的滴定曲线

图 8 - 6 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 对滴定曲线的影响

从图 8 - 5 可知,滴定曲线突跃范围随溶液 pH 大小而变化,这是由于 CaY 配合物的条件稳定常数随 pH 而改变的缘故。pH 越大,滴定突跃越大,pH 越小,滴定突跃越小。当 pH = 6 时, $\lg K^{\text{稳}}(\text{CaY}) = \lg K^{\text{稳}}(\text{CaY}) - \lg \{ \text{Y}(\text{H}) \} = 10.7 - 4.8 = 5.9$,图中滴定曲线就几乎看不出突跃了。

条件一定时,MY 配合物的条件稳定常数越大,滴定曲线上的突跃范围也越大(见图 8 - 6)。决定 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 大小的因素首先是其稳定常数 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$,溶液的酸度、其他配位剂的配位作用等也有很大影响。酸效应、配位效应越大,则 $\lg K_{\text{MY}}^{\text{稳}}$ 就越小。最后还应指出一点,金属离子

图 8 - 7 金属离子浓度对滴定曲线的影响

的起始浓度大小对滴定突跃也有影响,这和酸碱滴定中酸(碱)浓度影响突跃范围相似。金属离子起始浓度越小,滴定曲线的起点越高,因而其突跃部分就越短(见图 8 - 7),从而使滴定突跃变小。

根据终点误差理论可知,要想用乙二胺四乙酸成功滴定 M (即误差 0.1 %),则必须 $c(M) K_{MY}^{\text{稳}} \geq 10^6$ 。当金属离子浓度 $c(M) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,此配合物的条件稳定常数必须等于或大于 10^8 ,即

$$K_{MY}^{\text{稳}} \geq 10^8 \tag{8 - 13}$$

8.6.2 配位滴定所允许的最低 pH 和酸效应曲线

酸度对配位滴定的影响非常大,主要表现在配位剂的配位能力及生成配合物的稳定性上。因为与金属离子直接配位的是 Y^{4-} ,而溶液酸度的大小控制着 Y^{4-} 的浓度,所以溶液的 pH 是影响乙二胺四乙酸配位能力的重要因素。不同金属离子与 Y^{4-} 形成配合物的稳定性是不相同的,配合物稳定性大小又与溶液酸度有关。所以当用乙二胺四乙酸滴定不同的金属离子时,对稳定性高的配合物,溶液酸度稍高一点也能准确地进行滴定,但对稳定性稍差的配合物,酸度若高于某一数值时,就不能准确地滴定。因此,滴定不同的金属离子,有不同的最高酸度(最低 pH),小于这一最低 pH,就不能进行准确滴定。

若金属离子没有发生副反应, $K_{MY}^{\text{稳}}$ 仅决定于 $\{Y(H)\}$,即仅由酸度就可求得滴定的最高酸度(最低 pH)。

已知 $\lg K^{\text{稳}} = \lg K_{MY}^{\text{稳}} - \lg \{Y(H)\}$,根据配位滴定对条件稳定常数的要求(式 8 - 13), $\lg K_{MY}^{\text{稳}} \geq 8$,代入上式可得

$$\begin{aligned} \lg K^{\text{稳}} - \lg \{Y(H)\} &\geq 8 \\ \text{即} \quad \lg \{Y(H)\} &\leq \lg K^{\text{稳}} - 8 \end{aligned} \tag{8 - 14}$$

由此式可算出各种金属离子的 $\lg \{Y(H)\}$ 值,再查表即可查出其相应的 pH,这个 pH 即为滴定某一金属离子所允许的最低 pH。例如:

$$\begin{aligned} \lg K^{\text{稳}}(\text{MgY}) &= 9.12, \quad \lg \{Y(H)\} \leq 9.12 - 8 = 1.12, \quad \text{最低 pH 为 } 9.7 \\ \lg K^{\text{稳}}(\text{CaY}) &= 11.0, \quad \lg \{Y(H)\} \leq 11.0 - 8 = 3, \quad \text{最低 pH 为 } 7.3 \\ \lg K^{\text{稳}}(\text{FeY}) &= 24.23, \quad \lg \{Y(H)\} \leq 24.23 - 8 = 16.23, \quad \text{最低 pH 为 } 1.3 \end{aligned}$$

若以不同的 $\lg K_{MY}^{\text{稳}}$ 值对相应的最低 pH 作图,就得到酸效应曲线,见图 8 - 8。此曲线可以说明以下问题。

从曲线上可以找出单独滴定某一金属离子所需的最低 pH。例如滴定 Fe^{3+} , pH 必须大于 1.3;滴定 Zn^{2+} , pH 必须大于 4。

从曲线上可以看出,在一定 pH 时,哪些离子被滴定,哪些离子有干扰,从

而可以利用控制酸度,达到分别滴定或连续滴定的目的。

图 8 - 8 EDTA 的酸效应曲线

在通常情况下,乙二胺四乙酸可以不同的形式存在于溶液中,因此配位滴定时会不断释放出 H^+ , 例如:

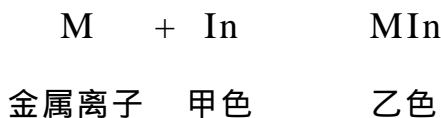


这就使溶液酸度不断增高,从而降低 $K_{MY}^{\text{稳}}$, 影响到反应的完全程度。因此,配位滴定中常加入缓冲剂控制溶液的酸度。例如,用乙二胺四乙酸滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时就要加入 pH 为 10 的 $NH_3 - NH_4^+$ 缓冲溶液。

8.7 金属指示剂

8.7.1 金属指示剂的变色原理

配位滴定指示终点的方法很多,其中最常用的是使用金属指示剂来指示终点。金属指示剂 (metallochromic indicator) 也是一种配位剂,它能与金属离子形成与其本身颜色显著不同的配合物而指示滴定终点。由于它能够指示出溶液中金属离子浓度的变化情况,故称金属离子指示剂,简称金属指示剂。金属指示剂的变色可用下式表示(为了书写方便,省略去电荷):



滴定前, 先将指示剂加到被测金属离子的溶液中, 这时少部分金属离子 M 与指示剂 In 形成配合物 MIn, 显乙色, 而大部分金属离子仍处于游离的状态。滴定开始后, 随着乙二胺四乙酸的滴入, 没有与指示剂配位的金属离子首先被配位。当快到化学计量点时, 已与指示剂配位的金属离子被 Y^{4-} 夺去, 释放出指示剂, 引起溶液颜色的变化, 由原来 MIn 的乙色变为指示剂 In 的甲色, 指示终点的到达。其反应为



作为金属指示剂应该具备以下条件:

金属离子与指示剂形成配合物的颜色与指示剂的颜色有明显的区别, 这样终点变化才明显, 便于眼睛观察。

金属离子与指示剂生成的配合物应有足够的稳定性才能测定低浓度的金属离子。但其稳定性应小于 Y^{4-} 与金属离子所生成配合物的稳定性, 这样在接近化学计量点时, Y^{4-} 才能较迅速地夺取与指示剂结合的金属离子, 而使指示剂游离出来, 溶液显示出指示剂的颜色。

指示剂与金属离子的显色反应要灵敏、迅速、有一定的选择性。在一定条件下, 只对某一种(或某几种)离子发生显色反应。

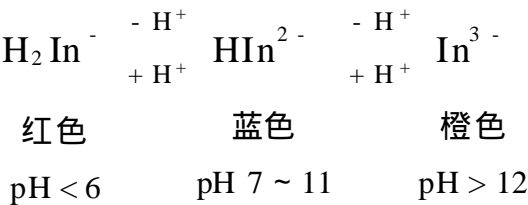
此外, 指示剂与金属离子配合物应易溶于水, 指示剂比较稳定, 便于贮藏和使用。

8.7.2 常用的金属指示剂

常用的金属指示剂很多, 下面介绍两种最常见的金属指示剂。

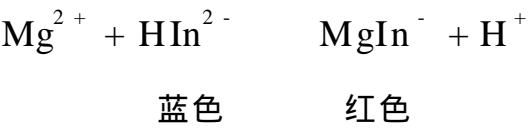
1. 铬黑 T(EBT)

铬黑 T 是弱酸性偶氮染料, 其化学名称是 1 - (1 - 羟基 - 2 - 萘偶氮) - 6 - 硝基 - 2 - 萘酚 - 4 - 磺酸钠。铬黑 T 的钠盐为黑褐色粉末, 带有金属光泽。为方便计, 用 NaH_2In 表示。在溶液中存在下列平衡:



以用铬黑 T 作指示剂应控制 pH 在此范围内;当 pH > 12 时,显橙色,与红色的色差也不够明显。实验证明,以铬黑 T 作指示剂,用乙二胺四乙酸进行直接滴定时 pH 在 9 ~ 10.5 最合适。

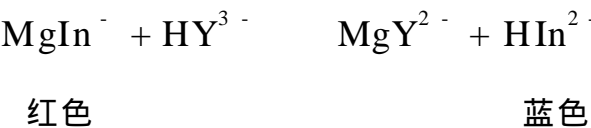
铬黑 T 可作 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Mg^{2+} , Hg^{2+} 等离子的指示剂,它与金属离子以 1 : 1 配位。例如,以铬黑 T 为指示剂用乙二胺四乙酸滴定 Mg^{2+} (pH = 10), 滴定前溶液显红色:



滴定开始后, Y^{4-} 先与游离的 Mg^{2+} 配位;



滴定终点时, Y^{4-} 夺取 MgIn^{-} 中的 Mg^{2+} , 由 MgIn^{-} 的红色转变为 HIn^{2-} 的蓝色:



在整个滴定过程中,颜色变化为红色 紫色 蓝色。

因铬黑 T 水溶液不稳定,很易聚合,一般与固体 NaCl 以 1 : 100 比例相混,配成固体混合物使用。也可配成三乙醇胺溶液使用。

2. 钙指示剂

钙指示剂的化学名称是 2 - 羟基 - 1 - (2 - 羟基 - 4 - 磺酸基 - 1 - 萘偶氮) - 3 - 萘甲酸,也称钙红。此指示剂的水溶液在 pH < 8 时为酒红色,在 pH 为 8.0 ~ 13.7 时为蓝色,而在 pH 为 12 ~ 13 时与 Ca^{2+} 形成酒红色的配合物。可用于 Ca^{2+} , Mg^{2+} 共存时作为测定 Ca^{2+} 的指示剂 (pH = 12.5)。在 pH > 12 时, Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀,在 Mg^{2+} 量不很大时,不影响测定结果,但应先调节溶液 pH 至约 13, 让 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成后,再加入钙指示剂。

钙指示剂纯品为黑紫色粉末,很稳定,但水溶液和乙醇液不稳定,一般取固体试剂与干燥的 NaCl 以 1 : 100 相混后使用。

8.7.3 使用指示剂时存在的问题

1. 指示剂的封闭现象

某些金属离子与指示剂形成的配合物 (MIn) 比相应的金属离子与乙二胺四乙酸配合物 (MY) 更稳定,显然此指示剂不能用作滴定该金属离子的指示剂。但在滴定其他金属离子时,若溶液中存在这些金属离子,则溶液一直呈现这些金属离子与指示剂形成的配合物 MIn 的颜色,即使到了化学计量点也不变色,这

种现象称为指示剂的封闭现象(blocking)。例如在 $\text{pH} = 10$ 时以铬黑 T 为指示剂滴定 Ca^{2+} , Mg^{2+} 总量时, Al^{3+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 会封闭铬黑 T, 使终点无法确定。这时就必须将它们分离或加入少量三乙醇胺(掩蔽 Al^{3+} , Fe^{3+}) 和 KCN (掩蔽 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), 以消除干扰。

2. 指示剂的僵化现象

有些指示剂本身或金属离子与指示剂形成的配合物在水中的溶解度太小, 使滴定剂与金属 - 指示剂的配合物交换缓慢, 终点拖长, 这种现象称为指示剂的僵化。解决办法是加入有机溶剂或加热以增大其溶解度, 从而加快反应速率, 使终点变色明显。

3. 指示剂的氧化变质现象

金属指示剂大多为含有双键的有色化合物, 易被日光、氧化剂、空气所分解, 在水溶液中不稳定, 日久会变质。如铬黑 T 在 $\text{Mn}(\quad)$, $\text{Ce}(\quad)$ 存在下, 会很快被分解褪色。为了克服这一缺点, 常配成固体混合物, 加入还原性物质如抗坏血酸、羟胺等, 或临用时才配制。

8.8 配位滴定的应用

8.8.1 滴定方式

1. 直接滴定

当金属离子与乙二胺四乙酸的反应满足滴定要求时就可以直接进行滴定, 直接滴定法有方便、快速的优点, 可能引入的误差也较少。这种方法是将分析溶液调节至所需酸度, 加入其他必要的辅助试剂及指示剂, 直接用乙二胺四乙酸进行滴定, 然后根据消耗标准溶液的体积, 计算试样中被测组分的含量。这是配位滴定中最基本的方法。

2. 返滴定

当被测离子与乙二胺四乙酸反应缓慢, 被测离子在滴定的 pH 下会发生水解, 被测离子对指示剂有封闭作用, 又找不到合适的指示剂而无法直接滴定时, 应改用返滴定法。例如, 用乙二胺四乙酸滴定 Al^{3+} 时, 由于 Al^{3+} 与 Y^{4-} 配位缓慢, 在酸度较低时, Al^{3+} 发生水解, 使之与乙二胺四乙酸配位更慢, Al^{3+} 又封闭指示剂, 因此不能用直接法滴定, 这时应用返滴法测定 Al^{3+} 。测定时, 先将过量的乙二胺四乙酸标准溶液加到酸性 Al^{3+} 溶液中, 调节 $\text{pH} = 3.5$, 煮沸溶液。此时酸度较高, 又有过量乙二胺四乙酸存在, Al^{3+} 不会水解, 煮沸又加速 Al^{3+} 与

Y^{4-} 的配位反应。然后冷却溶液,并调节 pH 为 5~6,以保证配位反应定量进行。再加入二甲酚橙指示剂,过量的乙二胺四乙酸用 Zn^{2+} 标准溶液进行返滴定至终点。从标准溶液消耗的净值求出被测离子的含量。

3. 置换滴定

以金属离子 N 的配合物作试剂,与被分析离子 M 发生置换反应。置换出的金属离子 N 用乙二胺四乙酸滴定。如下式所示:



例如, Ag^+ 与 Y^{4-} 的配合物稳定性较小,不能用乙二胺四乙酸直接滴定 Ag^+ 。若加过量的 $[Ni(CN)_4]^{2-}$ 于含 Ag^+ 的试液中,则发生如下置换反应:



此反应进行得很完全,置换出的 Ni^{2+} 可用乙二胺四乙酸滴定。

4. 间接滴定

有些金属离子与 Y^{4-} 形成的配合物不稳定,而非金属离子则不与 Y^{4-} 形成配合物。在这种情况下,也可利用间接法测定它们。若被测离子能定量地沉淀为有固定组成的沉淀,而沉淀中另一种金属离子能用乙二胺四乙酸滴定,这样可通过滴定后者来间接求得检测离子的含量。

例如 K^+ 可沉淀为 $K_2Na[Co(NO_2)_6] \cdot 6H_2O$,沉淀经过滤、洗涤、溶解后,通过乙二胺四乙酸滴定 Co^{2+} 的量,可计算求得 K^+ 的量。又如 PO_4^{3-} 可沉淀为 $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$,沉淀经洗涤后溶解于 HCl 溶液,加过量的乙二胺四乙酸标准溶液,并调至氨性,用 Mg^{2+} 标准溶液返滴过量的乙二胺四乙酸。这样通过测定 Mg^{2+} 可以间接求得 PO_4^{3-} 的量。

8.8.2 提高配位滴定选择性的方法

乙二胺四乙酸配位剂具有相当强的配位能力,能与大多数金属离子生成稳定的配合物。如果溶液中存在着多种金属离子,而要用乙二胺四乙酸溶液滴定其中的一种离子,其他离子的存在往往干扰比较大。因此,提高选择性是这类滴定中的重要问题。其方法有以下几种。

1. 控制酸度

前面已讲到,溶液的酸度对乙二胺四乙酸配合物的稳定性有很大影响。故在某些情况下,适当控制酸度常常可以提高滴定的选择性。例如 Fe^{3+} 和 Zn^{2+} 共存,可在 pH=2 时以磺基水杨酸为指示剂,用乙二胺四乙酸直接滴定 Fe^{3+} ,此时 Zn^{2+} 不与 Y^{4-} 形成稳定的配合物。同样的道理 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 共存时,可在 pH 为 5~6 时用二甲酚橙作指示剂直接滴定 Zn^{2+} ,此时 Mg^{2+} 也不与 Y^{4-} 形成

稳定的配合物。一般两种离子的 $\lg K_{MY}^{\text{稳}}$ 相差 6 以上,就可以用控制酸度的方法来达到选择性测定某一离子的目的。

2. 掩蔽法

加入一种试剂,使干扰离子生成更为稳定的配合物,或发生氧化还原反应以改变干扰离子的价态,或生成微溶沉淀以消除干扰,这些方法称为掩蔽法(masking method)。加入的试剂称为掩蔽剂(masking agent),按照所用反应类型不同,可分类如下。

配位掩蔽法 利用配位反应降低干扰离子的浓度以消除干扰的方法叫做配位掩蔽法。这是用得最广泛的方法。例如,用乙二胺四乙酸测定水中的 Ca^{2+} , Mg^{2+} 时, Fe^{3+} , Al^{3+} 等离子的存在对测定有干扰,可加入三乙醇胺作为掩蔽剂,使 Fe^{3+} , Al^{3+} 与掩蔽剂生成配合物。此配合物比它们与 Y^{4-} 的配合物还要稳定,这样就可消除它们对 Ca^{2+} , Mg^{2+} 测定的干扰。常用的无机掩蔽剂有 NaF , NaCN 等;有机掩蔽剂有柠檬酸、酒石酸、草酸、三乙醇胺、二巯基丙醇等;氨羧配位剂本身也可用作掩蔽剂。

氧化还原掩蔽法 利用氧化还原反应来改变干扰离子的价态,以消除干扰的方法叫做氧化还原掩蔽法。例如, $\lg K^{\text{稳}}(\text{FeY}^-) = 24.23$, $\lg K^{\text{稳}}(\text{FeY}^{2-}) = 14.33$, 后者比前者稳定性差得多。在 $\text{pH} = 1$ 时滴定 Bi^{3+} , 如有 Fe^{3+} 存在,就会干扰滴定。此时可用抗坏血酸(维生素 C)等还原剂将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 可消除 Fe^{3+} 的干扰。

沉淀掩蔽法 利用沉淀反应降低干扰离子浓度以消除干扰的方法叫做沉淀掩蔽法。例如,在 Ca^{2+} , Mg^{2+} 共存的溶液中加入 NaOH , 使溶液的 $\text{pH} > 12$ 。此时 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而不干扰 Ca^{2+} 的滴定。由于一些沉淀反应不够完全,特别是过饱和现象使沉淀效率不高,沉淀会吸附被测离子而影响测定的准确度。一些沉淀颜色深、体积庞大妨碍终点观察,因此只有在以上方法都不适用时才用此法。

3. 解蔽法

所谓解蔽是指被掩蔽物质从其掩蔽形式中释放出来,恢复其参与某一反应的能力。例如 Zn^{2+} , Mg^{2+} 共存时,可在 $\text{pH} = 10$ 的缓冲溶液中加入 KCN , 使 Zn^{2+} 形成 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子而被掩蔽。先用乙二胺四乙酸单独滴定 Mg^{2+} , 然后在滴定过 Mg^{2+} 的溶液中加入甲醛溶液,以破坏 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子,使 Zn^{2+} 释放出来而解蔽。其反应如下:



反应中释放出来的 Zn^{2+} , 可用乙二胺四乙酸继续滴定。这里 KCN 是 Zn^{2+} 的掩蔽剂, HCHO 是一种解蔽剂。

8.8.3 配位滴定的应用

1. 乙二胺四乙酸标准溶液的配制和标定

常用的乙二胺四乙酸标准溶液浓度为 $0.01 \sim 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。经精制的乙二胺四乙酸二钠盐,可用直接法配制标准溶液。配好的标准溶液应当贮存在聚乙烯塑料瓶或硬质玻璃瓶中。若贮存于软质玻璃瓶中,会不断溶解玻璃中的 Ca^{2+} 形成 CaY^{2-} ,致使浓度不断降低。

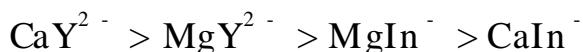
由于精制手续较麻烦,而水和其他试剂中又常含有金属离子,降低滴定剂的浓度,故乙二胺四乙酸标准溶液常采用间接法配制。先配成近似所需的浓度,再用基准物质金属锌, ZnO , CaCO_3 或 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 等来标定它的浓度。最好用被测金属或金属盐的基准物质来进行标定,这样使标定的条件与测定的条件尽可能接近,误差可以抵消,提高测定的准确度。

2. 水中钙镁的测定

含有钙、镁盐类的水称为硬水(hard water)。水的硬度通常分为总硬度和钙、镁硬度。总硬度(total hardness)指钙镁的总量,钙、镁硬度则是指钙、镁各自的含量。水的总硬度是将水中的钙、镁均折合为 CaO 或 CaCO_3 计算的。每升水含 1 mg CaO 称为 1 度,每升水含 10 mg CaO 称为一个德国度。总硬度可以通过消耗乙二胺四乙酸的总量而求得。

乙二胺四乙酸测定水中钙、镁常用的方法是先测定钙、镁总量,再测定钙量,然后由钙、镁总量和钙的含量,求出镁的含量。

钙、镁总量的测定 取一定体积水样,调节 $\text{pH} = 10$,加铬黑 T 指示剂,然后用乙二胺四乙酸滴定。铬黑 T 和 Y^{4-} 分别都能和 Ca^{2+} , Mg^{2+} 生成配合物。它们的稳定性顺序为



被测试液中先加入少量铬黑 T,它首先与 Mg^{2+} 结合生成酒红色的 MgIn^- 配合物。滴入的乙二胺四乙酸先与游离 Ca^{2+} 配位,其次与游离 Mg^{2+} 配位,最后夺取 MgIn^- 中的 Mg^{2+} 而游离出 EBT。溶液由红经紫到蓝色,指示终点的到达。

钙的测定 取同样体积的水样,用 NaOH 溶液调节到 $\text{pH} = 12$,此时 Mg^{2+} 以 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀析出,不干扰 Ca^{2+} 的测定。再加入钙指示剂,此时溶液呈红色。再滴入乙二胺四乙酸,它先与游离 Ca^{2+} 配位,在化学计量点时夺取与指示剂配位的 Ca^{2+} ,游离出指示剂。溶液转变为蓝色,指示终点的到达。从消耗标准溶液的体积和浓度计算 Ca 的量。

思考题

1. 配合物的组成有何特征?举例说明。

2. 举例说明下列术语的含义。

- (1) 配位体与配位原子 (2) 配位数与配位比
(3) 单基配位体与多基配位体 (4) 螯合物与螯合剂

3. 配合物价键理论的要点是什么? 该理论如何说明配合物的稳定性和空间构型? 举例说明。

4. 试用晶体场理论说明 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 $\text{Cr}(\quad)$ 的 d 轨道电子的分布情况。如果用 Br^- 代换 NH_3 , 情况将如何? 分裂能增大还是减小?

5. 什么叫配离子的稳定常数和不稳定常数? 二者关系如何?

6. 什么叫配合物的逐级稳定常数和配合物累积稳定常数? 二者关系如何?

7. 螯合物与普通配合物有什么区别? 形成螯合物的条件是什么?

8. 用难溶物质的溶度积的大小和配离子稳定常数的大小解释: 在氨水中 AgCl 能溶解, AgBr 微溶; 而在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中 AgCl 和 AgBr 都能溶解。

9. 乙二胺四乙酸与金属离子的配位反应有什么特点? 为什么无机配位剂很少在滴定中应用?

10. 何谓配合物的条件稳定常数? 它是如何通过计算得到的? 它对判断能否准确滴定有何意义?

11. 酸效应曲线是怎样绘制的? 它在配位滴定中有什么用途?

12. 何谓金属指示剂? 作为金属指示剂应具备哪些条件? 它们怎样来指示配位滴定终点? 试举一例说明。

13. $\text{pH} = 10$ 时, 镁和乙二胺四乙酸配合物的条件稳定常数是多少(不考虑水解等反应)? $\text{pH} = 10$ 时能否用乙二胺四乙酸溶液滴定 Mg^{2+} ?

习 题

1. 写出下列配合物的名称、中心离子及其价态、配离子的电荷。



2. AgNO_3 能从 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_4$ 溶液中将所有的氯沉淀为 AgCl , 但在 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_4$ 中仅能沉淀 $1/4$ 的氯。试根据这些事实写出这两种配合物的结构式。

3. 已知有两种钴的配合物, 它们具有相同的分子式 $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{BrSO}_4$ 。其间的区别在于第一种配合物的溶液中加入 BaCl_2 时产生 BaSO_4 沉淀, 但加 AgNO_3 时不产生沉淀; 而第二种配合物则与此相反。写出这两种配合物的化学式, 并指出钴的配位数和氧化数。

4. 根据配合物的价键理论, 指出下列配离子的中心离子的电子排布、杂化轨道的类型和配离子的空间构型。



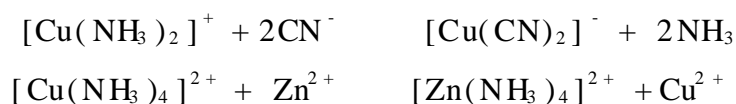
5. 试确定下列配合物是内轨型还是外轨型, 说明理由, 并以它们的电子层结构表示之。

(1) $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ 测得磁矩 $m/\mu_B = 2.00$

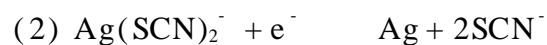
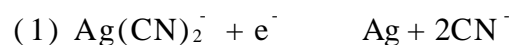
(2) $(\text{NH}_4)_2[\text{FeF}_5(\text{H}_2\text{O})]$ 测得磁矩 $m/\mu_B = 5.78$

6. 在 1.0 L 氨水中溶解 0.10 mol AgCl, 问氨水的最初浓度是多少?

7. 根据 $K_{MY}^{\text{稳}}$ 值判断下列反应进行的方向, 并作简要说明。



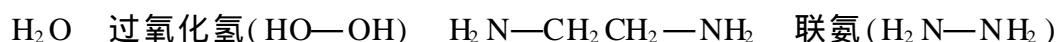
8. 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ 的 $E^{\text{稳}} = 0.799 \text{ V}$, 试用 $K_{MY}^{\text{稳}}$ 计算下列电对的标准电极电势。



9. 50 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液, 加入密度为 $0.932 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 含 NH_3 18.24% 的氨水 30 mL, 加水稀释到 100 mL, 求这溶液中 Ag^+ 的浓度。

10. 在第 9 题的混合液中加 10 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KBr 溶液, 有没有 AgBr 沉淀析出? 如果欲阻止 AgBr 沉淀析出, 氨的最低浓度是多少?

11. 下列化合物中哪些可能作为有效的螯合剂?



12. 回答下列问题:

(1) 在含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的溶液中滴加盐酸时会发生什么现象? 为什么?

(2) $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 的稳定性比 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 小, 为什么在酸性溶液中 $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$ 可以存在, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 却不能存在?

13. 计算在 1 L $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCN 溶液中, 可溶解多少 AgCl 固体。

14. 计算用二乙胺四乙酸溶液滴定 Zn^{2+} 时允许的最高酸度。

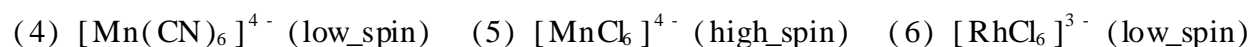
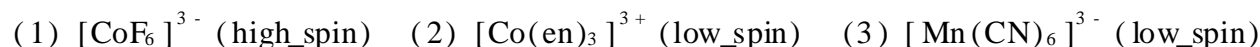
15. 称取分析纯 CaCO_3 0.4206 g, 用 HCl 溶液溶解后, 稀释成 500.0 mL。取出该溶液 50.00 mL, 用钙指示剂在碱性溶液中以乙二胺四乙酸滴定, 用去 38.84 mL。计算乙二胺四乙酸标准溶液的浓度。配制该浓度的乙二胺四乙酸 1.000 L, 应称取 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 多少克?

16. 取水样 100.00 mL, 在 $\text{pH} = 10.0$ 时, 用铬黑 T 为指示剂, 用 $c(\text{H}_4\text{Y}) = 0.01050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液滴定至终点, 用去 19.00 mL。计算水的总硬度。

17. 称取含磷试样 0.1000 g, 处理成溶液, 并把磷沉淀为 MgNH_4PO_4 。将沉淀过滤洗涤后再溶解, 然后用 $c(\text{H}_4\text{Y}) = 0.01000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准溶液滴定, 共消耗 20.00 mL。求该试样中 P_2O_5 的质量分数。

18. 分析铜锌合金。称取 0.5000 g 试样, 用容量瓶配成 100.0 mL 试液。吸取该溶液 25.00 mL, 调至 $\text{pH} = 6.0$, 以 PAN 作指示剂, 用 $c(\text{H}_4\text{Y}) = 0.05000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液滴定 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} , 用去 37.30 mL。另外又吸取 25.00 mL 试液, 调至 $\text{pH} = 10$, 加 KCN 以掩蔽 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 。用同浓度的 H_4Y 溶液滴定 Mg^{2+} , 用去 4.10 mL。然后再加甲醛以解蔽 Zn^{2+} , 又用同浓度的 H_4Y 溶液滴定, 用去 13.40 mL。计算试样中 Cu^{2+} , Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 的含量。

19. How many unpaired electrons are present in each of the following?



20. Assume that you have a complex of a transition metal ion with a d^6 configuration. Can you

tell whether the complex is octahedral or tetrahedral if measuring the magnetic moment establishes that it has no unpaired electrons ?

21. Calculate the concentration of free copper ion that is present in equilibrium with $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ and $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$.

22. The formation constant for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ is 1.0×10^{44} ; that for $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ is 1.0×10^{37} . Is this consistent with the difference in CFSE between the two complexes? CN^- is a strong field ligand in both complexes.

23. A 25.00 mL sample of unknown containing Fe^{3+} and Cu^{2+} required 16.06 mL of $0.05083 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA for complete titration. A 50.00 mL sample of the unknown was treated with NH_4F to protect the Fe^{3+} . Then the Cu^{2+} was reduced and masked by addition of thiourea. Upon addition of 25.00 mL of $0.05083 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, the Fe^{3+} was liberated from its fluoride complex and formed an EDTA complex. The excess EDTA required 19.77 mL of $0.01883 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ to reach an endpoint using xylene orange. Find the concentration of Cu^{2+} in the unknown.

化学视窗

配位化学的应用

配位化学的应用极为普遍,它已渗透到自然科学的各个领域,无论在实践和理论的意义上都极为重要,下面作一些简单的介绍。

湿法冶金 从矿石提炼金属常采用在高温条件下的冶炼,即火法冶金。这种方法往往操作条件恶劣,而且消耗大量燃料。目前有一种湿法冶金的方法,这种方法主要直接将矿石与适当的配位剂溶液接触,把矿石中的金属以配合物的形式浸取出来,再用适当的还原剂还原成金属。例如,将 NiS 等矿石在加压下的氨溶液中浸取,随后在加压下用氢还原得镍粉。又如,利用金 Au 和 CN^- 配位生成 $\text{Au}(\text{CN})_2^-$,再以 Zn 还原成单质金,来提取矿物中的金。湿法冶金便于连续生产和自动控制,许多有色金属和稀有金属的冶炼往往采用这种方法。

稀有金属的分离提纯 在制备高纯度的稀有金属时,由于这些金属在矿物中共生,性质又极为相似,给分离提纯带来许多困难。常利用生成配合物来扩大一些性质上的差别,从而达到分离提纯的目的。例如原子能工业中需要的锆 Zr 和铪 Hf,二者生成的配合物 K_2ZrF_6 和 K_2HfF_6 在 $100\text{ g } 0.125\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HF}$ 水溶液中的溶解度分别为 1.86 g 和 3.74 g (20 $^\circ\text{C}$),后者为前者的二倍。可利用这种差别用分级结晶法制取无铪的锆。对于较难分离的三价稀土元素,也可利用它们和含氧螯合剂螯合能力的不同,用萃取分离的方法将它们分离。

电镀 加入配合剂,使电镀液中的金属离子形成配合物,以降低金属离子的浓度。使得金属离子慢慢地镀在金属表面,这样就可以得到光滑、均匀、附着力强的金属镀层。常用的配合剂有氰化钾、酒石酸、柠檬酸等。

此外,工业生产中的染色、鞣革、硬水软化、矿石浮选等工艺过程,以及激光材料、超导体的研究等,都和配位化学密切相关。

生命科学中的应用 人们已经普遍注意到金属元素在人体及动植物内部起着重要的作用,研究表明这些有特殊功能的微量元素往往是以配合物的形态存在的,是生物分子中的关键部分。因此配位化学在生命科学研究中已起着越来越大的作用,并与生物化学交叉融合,形成了生物无机化学这一门新兴边缘学科。

土壤科学的研究表明,在微量元素向植物根系的迁移中天然螯合物起了重要的作用。很多天然有机化合物通过螯合作用溶解岩石和矿物中的金属,使该金属从难溶化合物转化为能溶于水的螯合物。螯合的金属离子被某些配位体所包围成为阴离子,它被带负电荷的土壤胶体排斥,这样便于金属离子向根系迁

移。农业上正研究用金属配合物作为微量元素的来源,在土壤 pH 偏高的情况下,许多金属元素包括铁形成了较难以溶解的碳酸盐和氢氧化物,使植物无法吸收。在这种条件下,施用螯合态微量元素比相应的简单的无机盐类更有效,而且与其他肥料成分反应的可能性也较小,但这种肥料的价格昂贵,因此需要研制价格低廉的螯合剂或寻找天然的有机螯合剂。近年来开始研究用价廉的腐殖酸代替人工螯合剂制成螯合态肥料。

金属元素对动物体营养作用的影响已经引起畜牧工作者的重视,微量元素已经成为饲料营养性添加剂的三大基本组成之一。研究表明配合物的形成对许多微量元素的吸收、运输和代谢活性是十分重要的。氨基酸尤其是半胱氨酸和组氨酸是特殊的金属配位体,它们把金属元素贮存到动物体的各个部位。EDTA和类似的合成配位剂也可增进金属元素的生物有效性。在预防家畜微量元素缺乏病时,在饲料中加入强螯合剂和经特殊制备的微量元素螯合剂,可增加饲料中微量元素的吸收,提高饲料利用率,促进畜禽生长,改善畜产品质量。

在各种生物学过程中,金属离子起着极其重要的生理与生化功能,微量金属元素大多是维持许多酶活性必不可少的,或为一些具有极其重要生命功能的蛋白质的关键成分。因此常采用金属配位化合物作为药物,或者通过服用对人体有益的或人体所必需的生命元素及有关配体以补充体内某种生命元素含量的不足。有时,利用金属离子的置换作用,排除体内过多的或有害的元素,来保护人体的正常代谢作用。因此,模拟生物配位化合物,寻找新药物,是配位化学在医药科学中的应用之一。目前已被采用的金属配位化合物主要用作抗癌药、配位解毒剂、抗菌剂和抗微生物剂。钯、铑、铜的一些低价配合物被证实具有抗癌活性,铂的一些配合物已作为抗癌药物进行临床使用。治疗血吸虫病的酒石酸锑钾、治疗糖尿病的胰岛素(锌螯合物)和治疗恶性贫血的维生素 B_{12+} (钴螯合物)等药物都是一些配合物。一些配位剂能与细菌生存所必需的金属离子结合成稳定的配合物,使细菌不能生存繁殖。二巯基丙醇是一种很好的解毒剂,它可以和砷、汞、金等离子形成稳定的螯合物而排出体外。EDTA 也是排除体内 U, Th, Pu 等放射性元素的高效解毒剂。

第九章 紫外 - 可见分光光度法

(*Ultraviolet and Visible Spectrophotometry*)

学习要求：

1. 了解物质颜色与光的吸收关系。
 2. 了解紫外 - 可见分光光度法的仪器及测量误差和测量条件的选择。
 3. 了解显色反应及其影响因素。
 4. 熟悉紫外 - 可见分光光度法的实际应用。
 5. 掌握朗伯 - 比尔定律及其偏离的原因。
 6. 掌握紫外 - 可见分光光度法的测定方法。
-

分光光度法 (spectrophotometry) 是基于物质分子对光的选择性吸收而建立起来的分析方法。按物质吸收光的波长不同,分光光度法可分为可见分光光度法、紫外分光光度法及红外分光光度法(又称红外光谱法)。

分光光度法的灵敏度较高,适用于微量组分的测定。其灵敏度一般能达到 $1 \sim 10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的数量级。但该方法的相对误差较大,一般可达到 $2\% \sim 5\%$ 。

紫外 - 可见分光光度法具有操作方便、仪器设备简单、灵敏度和选择性较好等优点,目前已成为常规的仪器分析方法。在药物分析、卫生分析、生化检验等诸多领域都有极广泛的应用。本章主要讨论紫外 - 可见分光光度法的基本原理、常用仪器设备及若干基本应用。

9.1 概述

9.1.1 光的基本性质

光是一种电磁波。所有电磁波都具有波粒二象性,可用能量、波长、频率和速度等物理量来描述这些性质。

光的衍射、折射、偏振和干涉等现象,就明显地表现了波动性。光的波长、频率与光速 c 的关系为

$$\lambda \nu = c \tag{9 - 1}$$

光速在真空中等于 $2.9979 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

光同时具有粒子性。它是由一定能量的“光微粒子”(光子或光量子)所组成。通过光电效应、光压现象以及光的化学作用,可确证其粒子性。光子的能量与波长的关系为

$$E = h \nu = hc/\lambda \tag{9 - 2}$$

式中 E 为光子的能量; h 为普朗克常量,为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

若将光按波长或频率排列,则可得到如表 9 - 1 所示的电磁波谱表。波长范围在 200 ~ 400 nm 的光称为紫外光,波长范围在 400 ~ 750 nm 的光,可被人们的视觉所辨别,称为可见光。

表 9 - 1 电磁波谱范围表

波 谱 名 称	波 长 范 围	跃 迁 类 型	分 析 方 法
X 射线	$10^{-1} \sim 100\text{nm}$	K 和 L 层电子	X 射线光谱法
远 紫 外 光	$100 \sim 200\text{nm}$	中层电子	真空紫外光度法
近 紫 外 光	$200 \sim 400\text{nm}$	外层电子	紫外光度法
可 见 光	$400 \sim 750\text{nm}$		比色及可见光度法
近 红 外 光	$0.75 \sim 2.5\mu\text{m}$	分子振动	近红外光谱法
中 红 外 光	$2.5 \sim 5.0\mu\text{m}$		中红外光谱法
远 红 外 光	$5.0 \sim 1000\mu\text{m}$	分子转动和低位振动	远红外光谱法
微波	$0.1 \sim 100\text{cm}$	分子转动	微波光谱法
无线电波	$1 \sim 1000\text{m}$	核的自旋	核磁共振光谱法

9.1.2 物质的颜色与光的关系

只具有一种波长的光称为单色光(monochromatic light),由两种以上波长组成的光为混合光。白光就是混合光,它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等各种色光按一定比例混合而成的。如果把两种适当颜色的光按一定的强度比例混合也可以得到白光,这两种光就叫互补色光。

物质的颜色是由于物质对不同波长的光具有选择性的吸收作用而产生的。例如:硫酸铜溶液因吸收白光中的黄色光而呈蓝色;高锰酸钾溶液因吸收白光中的绿色光而呈紫色。因此,物质呈现的颜色和吸收的光颜色之间是互补关系,如图 9 - 1 和表 9 - 2 所示。图 9 - 1 中处于一条直线的两种色光都是互补色光。

图 9 - 1 互补色光示意图

表 9 - 2 物质颜色和吸收光颜色的关系

物 质 颜 色	吸 收 光 颜 色	吸 收 光 波 长/ nm
黄 绿	紫	400 ~ 450
黄	蓝	450 ~ 480
橙	绿 蓝	480 ~ 490
红	蓝 绿	490 ~ 500
紫 红	绿	500 ~ 560
紫	黄 绿	560 ~ 580
蓝	黄	580 ~ 600
绿 蓝	橙	600 ~ 650
蓝 绿	红	650 ~ 760

以上只是粗略地用物质对各种色光的选择性吸收来说明物质呈现的颜色。如果测定某种物质对不同波长单色光的吸收程度,以波长为横坐标,吸光度为纵坐标作图可得一条曲线,称为吸收光谱(absorption spectrum)或吸收曲线,它清楚地描述了物质对光的吸收情况。如图 9 - 2 所示。

从图 9 - 2 可以看出,KMnO₄溶液对波长 525 nm 附近的绿色光吸收最强,而对紫色光吸收最弱。光吸收程度最大处的波长叫做最大吸收波长,用 λ_{max} 表

示。不同浓度的 KMnO_4 溶液所得的吸收曲线都相似,其最大吸收波长不变,只是相应的吸光度大小不同。从上面的讨论可以看出有色溶液呈现的颜色,正是它所选择吸收光的互补色。吸收愈多,则互补色的颜色愈深。比较颜色的深浅,实质上是比较溶液对于吸收光的吸收程度之强弱。

吸收曲线可作为分光光度分析中选择波长的依据,测定时一般选择最大吸收波长的单色光作为光源。这样即使被测物质浓度较低,也可得到较大的吸光度,因而提高了分析的灵敏度。

图 9 - 2 KMnO_4 溶液的光吸收曲线

9.2 光的吸收定律——朗伯 - 比尔定律

9.2.1 朗伯 - 比尔定律

朗伯(Lambert)和比尔(Beer)分别于 1760 年和 1852 年研究了光的吸收与液层宽度及浓度的定量关系,二者结合称为朗伯 - 比尔定律,也称为光的吸收定律。

当一束平行的单色光照射到有色溶液时,光的一部分将被溶液吸收,一部分透过溶液,还有一部分被器皿表面所反射。由于在实际测量时,都是采用同样质料及厚度的比色皿,因而反射光的强度基本不变,故其影响可以不予考虑。设入射光强度为 I_0 ,透过光强度为 I_t ,溶液的浓度为 c ,液层厚度为 b ,如图 9 - 3 所示。经实验表明它们之间有下列关系:

图 9 - 3 光吸收示意图

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = kcb$$

$\lg \frac{I_0}{I_t}$ 值愈大,说明光被吸收得愈多,故通常把 $\lg \frac{I_0}{I_t}$ 称为吸光度(absorbance),

用 A 表示。上式可写成

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = kcb \quad (9-3)$$

式(9-3)即朗伯 - 比尔定律的数学表示式。它表明:当一束单色光通过有色溶液时,其吸光度与溶液浓度和厚度的乘积成正比。

通常还把透过光 I_t 和入射光 I_0 的比值 $\frac{I_t}{I_0}$ 称为透射比或透光度 (transmittance), 以 T 表示, 其数值可用小数或百分数表示。溶液的透射比越大, 表示它对光的吸收越小。

透射比、吸光度与溶液浓度及液层厚度的关系为

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \lg \frac{1}{T} = kcb \quad (9-4)$$

由此看出,溶液浓度与厚度的乘积只与吸光度成正比,而不与透射比成正比。以上两式中 k 是比例系数,与入射光波长、溶液的性质及温度有关。当入射光波长和溶液温度一定时, k 代表单位浓度的有色溶液放在单位厚度的比色皿中的吸光度,其值由溶液浓度和厚度采用的单位所决定。 k 值随 b 和 c 的单位而不同。当 c 的单位为 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, b 的单位为 cm 时, k 以 a 表示,称为吸收系数 (absorption coefficient), 其单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 此时式(9-3)变为

$$A = abc \quad (9-5)$$

如果式(9-3)中浓度 c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, b 的单位为 cm , 这时 k 常用表示。称为摩尔吸收系数 (molar absorptivity), 其单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。它表示吸光质点的浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 溶液的厚度为 1 cm 时, 溶液对光的吸收能力。越大, 表示吸光质点对某波长的光吸收能力愈强, 光度测定的灵敏度越高。因此是吸光质点特性的重要参数, 也是衡量光度分析方法灵敏度的指标。一般在 10^3 以上即可进行分光光度法测定, 高灵敏度的分光光度法可达到 $10^5 \sim 10^6$ 。式(9-3)可写成为

$$A = bc \quad (9-6)$$

与 a 的关系为

$$= Ma \quad (9-7)$$

式中 M 为吸光物质的摩尔质量。

例 9-1 浓度为 $25.0 \text{ } \mu\text{g} \cdot (50 \text{ mL})^{-1}$ 的 Cu^{2+} 溶液用双环己酮草酰二脲分光光度法测定, 于波长 600 nm 处, 用 2.0 cm 比色皿测得 $T = 50.1\%$, 求 a 和 k 。已知 $M(\text{Cu}) = 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

解: 已知 $T = 0.501$, 则 $A = -\lg T = 0.300$, $b = 2.0 \text{ cm}$

$$c = \frac{25.0 \times 10^{-6} \text{ g}}{50.0 \times 10^{-3} \text{ L}} = 5.00 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据朗伯 - 比尔定律 $A = abc$, 则

$$\begin{aligned} a &= \frac{A}{bc} = \frac{0.300}{2.0 \text{ cm} \times 5.00 \times 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}} \\ &= 3.00 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= Ma \\ &= 64.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 3.00 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \\ &= 1.92 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \end{aligned}$$

例 9 - 2 某有色溶液, 当用 1 cm 比色皿时, 其透射比为 T , 若改用 2 cm 比色皿, 则透射比应为多少?

解: 由 $A = -\lg T = abc$ 可得

$$T = 10^{-abc}$$

$$\text{当 } b_1 = 1 \text{ cm 时, } T_1 = 10^{-ac} = T$$

$$\text{当 } b_2 = 2 \text{ cm 时, } T_2 = 10^{-2ac} = T^2$$

光度分析的灵敏度除用 S 表征之外, 还常用桑德尔 (Sandell) 灵敏度 S 来表征。桑德尔灵敏度本来是人眼对有色质点在单位截面积液柱内能够检出的物质最低量, 以 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为单位。将此概念推广到各种光度仪器, 则规定当仪器所能测出最小吸光度 $A = 0.001$ 时, 单位截面积光程内所检测出来的吸光物质的最低量, 单位是 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 S 和 c 的关系推导如下:

$$A = 0.001 = cb$$

$$\text{故 } cb = \frac{0.001}{c} \quad (9 - 8)$$

c 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{mol} \cdot (1000 \text{ cm}^3)^{-1}$, b 的单位是 cm , 则 cb 单位为 $\text{mol} \cdot (1000 \text{ cm}^2)^{-1}$, 再乘以吸光物质摩尔质量 $M(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$ 就是单位截面积光程内吸光物的质量, 即为 S , 所以

$$S = \frac{cb}{1000} \times M \times 10^6 = cbM \times 10^3$$

将式(9 - 8)代入, 得

$$S = \frac{M}{c} \quad (9 - 9)$$

例 9 - 3 用氯磺酚法测定铌, 50 mL 溶液中含铌 $50.0 \mu\text{g}$, 用 2.0 cm 比色皿测得吸光度为 0.701 , 求桑德尔灵敏度。

解: 已知 $A = 0.701$, $b = 2.0 \text{ cm}$, $M(\text{Nb}) = 92.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$c = \frac{50.0 \times 10^{-6} \text{ g}}{50.0 \times 10^{-3} \text{ L} \times 92.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.08 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

根据朗伯 - 比尔定律可得

$$= \frac{A}{bc} = \frac{0.701}{2.0 \text{ cm} \times 1.08 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 3.25 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

根据式(9 - 9),桑德尔灵敏度 S 为

$$S = \frac{M}{3.25 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = \frac{92.9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{3.25 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} = 2.86 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

9.2.2 偏离朗伯 - 比尔定律的原因

定量分析时,通常液层厚度是相同的,按照比尔定律,浓度与吸光度之间的关系应该是一条通过直角坐标原点的直线。但在实际工作中,往往会偏离线性而发生弯曲,见图 9 - 4 中的虚线。若在弯曲部分进行定量,将产生较大的测定误差。

偏离朗伯 - 比尔定律的原因很多,但基本上可分为物理方面的原因和化学方面的原因两大类。物理方面的原因主要是入射的单色光不纯所引起的。化学方面的原因主要是溶液本身的化学变化所引起的。

图 9 - 4 对比尔定律的偏离情况

1. 单色光不纯所引起的偏离

朗伯 - 比尔定律只对一定波长的单色光才能成立。但在实际工作中,目前各种方法都无法获得纯的单色光,即使质量较好的分光光度计所得的入射光,仍然具有一定波长范围的波带宽度。在这种情况下,吸光度与浓度并不完全成直线关系,因而导致了对朗伯 - 比尔定律的偏离。所得入射光的波长范围越窄,即“单色光”越纯,则偏离越小,标准曲线的弯曲程度也就越小或趋近于零。

2. 由于溶液本身的原因所引起的偏离

溶液本身的原因引起的偏离主要有以下几方面。

朗伯 - 比尔定律表达式中的吸收系数与溶液的折光指数有关。溶液的折光指数随溶液浓度的改度而变化。实践证明,溶液浓度在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或更低时,折光指数基本上是一个常数,说明朗伯 - 比尔定律只适用于低浓度的溶液,浓度过高会偏离朗伯 - 比尔定律。

朗伯 - 比尔定律是建立在均匀、非散射的溶液这个基础上的。如果介质不均匀,呈胶体、乳浊、悬浮状态,则入射光除了被吸收外,还会有反射、散射的损失,因而实际测得的吸光度增大,导致对朗伯 - 比尔定律的偏离。

溶质的解离、缔合、互变异构及化学变化也会引起偏离。其中有色化合物的解离是偏离朗伯 - 比尔定律的主要化学因素。例如,显色剂 KSCN 与 Fe^{3+} 形成红色配合物 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$, 存在下列平衡:



溶液稀释时, 上述平衡向右, 解离度增大。所以当溶液体积增大一倍时, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的浓度不止降低一半, 故吸光度降低一半以上, 导致偏离朗伯 - 比尔定律。

9.3 紫外 - 可见分光光度计及测定方法

9.3.1 分光光度计

1. 分光光度计的基本构造

测定溶液吸光度或透射比所用的仪器是分光光度计。一般都包括光源、单色光器、吸收池、检测器、显示器五大部分。

光源 (light source) 可见分光光度计都以钨灯作光源, 钨灯丝发出 320 ~ 3200 nm 的连续光谱, 其最适宜的波长范围是 360 ~ 1000 nm。钨灯是 6 ~ 12 V 的钨丝灯泡, 仪器装有聚光透镜使光线变成平行光。为保证光强度恒定不变, 配有稳压电源。紫外 - 可见分光光度计中除有钨灯外, 其光源还有氢灯, 氢灯发射 150 ~ 400 nm 波长的光, 适用于 200 ~ 400 nm 波长范围的紫外分光光度法测定。

单色器 (monochromator) 又称波长控制器, 其作用是把光源辐射的复合光分解成按波长顺序排列的单色光。它包括狭缝和色散元件及准直镜三部分。色散元件用棱镜或光栅制成, 棱镜有玻璃棱镜和石英棱镜。玻璃棱镜的色散波段一般在 360 ~ 700 nm, 主要用于可见分光光度计中。石英棱镜的色散波段一般在 200 ~ 1000 nm, 可用于紫外 - 可见分光光度计中。有些较好的分光光度计用光栅做色散元件, 其特点是工作波段范围宽, 适用性强, 对各种波长色散率几乎一致。

吸收池 (absorption cell) 吸收池 (比色皿) 是由无色透明的光学玻璃或熔融石英制成, 用于盛装试液或参比溶液, 形状一般是长方形。在可见光范围内使用玻璃吸收池, 在紫外光范围内使用石英吸收池。一般分光光度计都配有一套不同宽度的吸收池, 通常有 0.5 cm, 1 cm, 2 cm, 3 cm 和 5 cm, 可适用于不同浓度范围的试样测定。同一组吸收池的透光率相差应小于 0.5 %, 使用时应保护其透

光面,不要用手直接接触。

检测器(detector) 检测器是把透过吸收池后透射光强度转换成电讯号的装置。检测系统应具有灵敏度高、对透过光的响应时间短、且响应的线性关系好,对不同波长的光具有相同的响应可靠性。在分光光度计中常用光电管和光电倍增管等做检测器。

光电管是一种二极管,它是在玻璃或石英管内装有两个电极,阳极通常是镍环或镜片封装于真空管中,阴极为一个半圆形金属片涂上一层光敏物质,如氧化铯。这种光敏物质受光照射可以放出电子,向阳极流动形成光电流。光电流的大小和照射到它上面的光强度成正比。由于光电管产生的光电流比较小,所以需要放大装置将其放大后才能用微安表检测。目前一些较高级的分光光度计中广泛用光电倍增管作为检测器,其灵敏度要比光电管约高 200 倍,适用于测量较微弱的光。

显示器(display) 显示器是将检测器检测的信号显示和记录下来的装置。在分光光度计中常用的是微安表、数码显示管等。简单的分光光度计多用微安表。在标尺上有透射比(T)和吸光度(A)两种刻度,由于吸光度和透射比是负对数关系,因此透射比的刻度是均匀的,而吸光度的刻度是不均匀的,如图 9 - 5 所示。现代精密的分光光度计多带有微机,能在屏幕上显示操作条件、各项数据并可对光谱图像进行数据处理,测定准确而可靠。

图 9 - 5 吸光度与透射比标尺

2. 常用的分光光度计

紫外 - 可见分光光度计分为单波长和双波长分光光度计两类。单波长分光光度计又分为单光束和双光束分光光度计。

单波长单光束分光光度计因其结构简单、使用方便而被广泛地应用于科研和生产等领域。其中最具代表性的是 721 型分光光度计和 751 型分光光度计。

721 型分光光度计 721 型分光光度计其工作范围是 360 ~ 800 nm,采用光电管、晶体管放大线路和电表直读的结构,使仪器的灵敏度和稳定性在整个可见光区都比较好。图 9 - 6 为 721 型分光光度计光学系统示意图。图中,由光源发出的连续辐射光线射到聚光镜上,经过平面镜转角 90°反射到入射狭缝,由此入

射到单色光器内,狭缝正好位于球面准直镜的焦面上。当入射光经过准直镜反射后,聚在出光狭缝上,经过聚光透镜聚光后进入比色皿,经溶液吸收后的透射光通过光门照射到光电管上,这时光能转换为电能,经放大后,输入检流计,即可测得吸光度。在 721 型基础上又有了 722 型分光光度计,其主要特点是用光栅代替棱镜作色散器,用数码管显示测定结果,同时在吸光度与透射比之间能方便地转换,使测定结果更为精确。

图 9 - 6 721 型分光光度计光学系统示意图

1 . 光源; 2 . 聚光透镜; 3 . 棱镜; 4 . 准直镜; 5 . 光学保护玻璃; 6 . 入射狭缝;
7 . 平面镜; 8 . 聚光透镜; 9 . 比色皿; 10 . 光门; 11 . 保护玻璃; 12 . 光电管

751 - G 型紫外 - 可见分光光度计 这是我国普及的一种紫外 - 可见分光光度计,适用波长范围在 200 ~ 1000 nm。其光学系统如图 9 - 7 所示。

图 9 - 7 751 - G 型紫外 - 可见分光光度计光学系统

751 - G 型紫外 - 可见分光光度计和 721 型分光光度计相比,其不同之处在于光源有钨灯和氢灯两种,可见光用钨灯(300 ~ 1000 nm),紫外光用氢灯(200

~ 300 nm);另外还具有二只光电管,一只为红敏光电管,在阴极表面涂有银和氧化铯,适用波长为 625 ~ 1000 nm 范围;一只为蓝敏光电管,在阴极表面涂有铯和铯,适用波长为 200 ~ 625 nm 范围。由于仪器结构精密,单色光纯度高,此型分光光度计的选择性和灵敏度都很高。此外亦有 751 - GW 型紫外 - 可见分光光度计,用数字显示表示测定结果,输入标准溶液的浓度后,可直接读出试样的浓度。

单波长双光束分光光度计原理如图 9 - 8 所示。它将光源的光束分为两路,并分别射入参比池和样品池,这样消除了单光束受光源强度变化的影响。即

图 9 - 8 双光束分光光度计原理图

$$A = A_S - A_R = \lg \frac{I_0}{I_S} - \lg \frac{I_0}{I_R} = \lg \frac{I_R}{I_S}$$

可见 A 值与光源强度无关。

双波长分光光度计的工作原理见图 9 - 9。它采用两个单色器,将同一光源的光分为两束,分别经单色器后得到两束不同波长的单色光,经切光器使两束单色光以一定频率交替照射同一试样,然后经过检测器显示出两个波长下的吸光度差值 A。

$$A = A_2 - A_1 = (\epsilon_2 - \epsilon_1) bc$$

图 9 - 9 双波长分光光度计原理图

双波长分光光度计不仅可测多组分混合试样、混浊试样,而且还可测得导数光谱。测量时使用同一吸收池和同一光源,因而误差小、灵敏度高。

9.3.2 分光光度测定的方法

1. 标准曲线法

标准曲线法是吸光光度法中最经典的定量方法,此法尤其适用于单色光不纯的仪器。其方法是先配制一系列浓度不同的标准溶液,用选定的显色剂进行

显色,在一定波长下分别测定它们的吸光度 A 。以 A 为纵坐标,浓度 c 为横坐标,绘制 $A - c$ 曲线。若符合朗伯 - 比尔定律,则得到一条通过原点的直线,称为标准曲线,如图 9 - 10。然后用完全相同的方法和步骤测定被测溶液的吸光度,便可从标准曲线上找出对应的被测溶液浓度或含量,这就是标准曲线法。在仪器、方法和条件都固定的情况下,标准曲线可以多次使用而不必重新制作,因而标准曲线法适用于大量的经常性的测定。

图 9 - 10 标准曲线

也可用直线回归的方法,求出回归的直线方程,再根据试液所测得的吸光度,从回归方程求得试液的浓度。在带有微机的分光光度计上,这些工作都能自动完成。

2. 标准对照法

标准对照法又称直接比较法。其方法是将试液和一个标准溶液在相同条件进行显色、定容,分别测出它们的吸光度,按下式计算被测溶液的浓度:

$$\frac{A_{\text{测}}}{A_{\text{标}}} = \frac{c_{\text{测}} b_{\text{测}}}{c_{\text{标}} b_{\text{标}}}$$

在相同入射光及用同样比色皿测量同一物质时

$$b_{\text{标}} = b_{\text{测}}$$

所以

$$c_{\text{测}} = \frac{A_{\text{测}}}{A_{\text{标}}} c_{\text{标}}$$

标准对照法要求 A 与 c 线性关系良好,试液与标准溶液浓度接近,以减少测定误差。由于该法仅用一份标准溶液即可计算出试液的含量或浓度,这给非经常性分析工作带来方便,操作亦简单。

3. 吸收系数法

在没有标准品可供比较测定的条件下,可查阅文献,找出被测物质的吸收系数,然后按文献规定条件测定被测物的吸光度,从试样的配制浓度、测定的吸光度及文献查出的吸收系数即可计算试样的含量,这种方法在有机化合物的紫外分析时有较大应用价值。

因为

$$a_{\text{样}} = \frac{A}{c \cdot b}$$

则
$$\text{试样含量} = \frac{a_{\text{样}}}{a_{\text{标}}} = \frac{\frac{A}{c \cdot b}}{\frac{A}{c \cdot b}}$$

例 9 - 4 已知维生素 B₁₂ 在 361 nm 条件下 $a_{\text{标}} = 20.7 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。精确称取试样 30 mg, 加水溶解稀释至 1000 mL。在波长 361 nm 下, 用 1.00 cm 吸收池测得溶液的吸光度为 0.618。计算试样维生素 B₁₂ 的含量。

解: $A = a_{\text{样}} bc$

则
$$a_{\text{样}} = \frac{A}{bc} = \frac{0.618}{(30/1000) \times 1} = 20.6 (\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1})$$

$$\text{维生素 B}_{12} \text{ 的含量} = \frac{20.6 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{20.7 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \times 100\% = 99.5\%$$

9.4 显色反应及其影响因素

9.4.1 显色反应及显色剂

有些被测物质的溶液颜色很淡或者根本没有颜色, 这表明这些物质对可见光的吸收较弱, 常常无法使测量的仪器有足够的响应信号。因此需要在被测溶液中加入某些物质, 使被测物质转变为颜色较深的有色物质, 便于在可见光范围内进行测定。这种被测元素在某种试剂的作用下, 转变成有色化合物的反应叫显色反应(color reaction), 所加入试剂称为显色剂(color reagent)。

常见的显色反应大多数是生成配合物的反应, 少数是氧化还原反应和增加吸光能力的生化反应。应用时应选择合适的反应条件和显色剂, 以提高显色反应的灵敏度和选择性。

显色反应一般要满足下列要求。

选择性好 所谓选择性好就是所用的显色剂仅与被测组分显色而与其他共存组分不显色, 或其他组分干扰少。否则须进行分离或掩蔽后才能进行测定。通常是选用干扰少或干扰容易消除的显色反应进行显色。

灵敏度要足够高 由于光度法一般用于微量组分的测定, 故要求显色反应中所生成的有色化合物有大的摩尔吸收系数, 一般应有 $10^4 \sim 10^5$ 数量级, 才有足够的灵敏度。摩尔吸收系数越大, 表示显色剂与被测物质形成有色物质的颜色越深, 被测物质在含量较低的情况下也能测出。

有色配合物的组成要恒定 显色剂与被测物质的反应要定量进行, 生成有色配合物的组成要恒定, 即符合一定化学式。否则, 由于组成的改变而引起色调的变化, 将会出现误差。

生成的有色配合物稳定性好 即要求配合物有较大的稳定常数,这样显色反应进行得比较完全。同时要求有色配合物不易受外界环境条件的影响,亦不受溶液中其他化学因素的影响。这样才能有较好的重现性,结果才准确。

色差大 有色配合物与显色剂之间的颜色差别要大,这样试剂空白小,显色时颜色变化才明显。

9.4.2 影响显色反应的因素

分光光度法是测定显色反应达到平衡时溶液的吸光度,因此,必需严格控制反应条件,使显色反应趋于完全和稳定,以提高测定的灵敏度和重现性。影响显色反应的主要因素如下。

1. 显色剂的用量

显色反应一般可表示为



根据化学平衡原理,有色配合物 MR 的稳定常数越大,显色剂 R 的用量越多,越有利于显色反应的进行。但有时过多的显色剂反而对测定不利。因此,在实际工作中,常根据实验结果来确定显色剂的用量。实验的方法是固定待测组分的浓度和其他条件,加入不同量的显色剂,显色后分别测定不同显色剂用量时的吸光度,绘制 $A - c(R)$ 关系曲线。通常可得到如图 9 - 11 所示的三种情况:a 在显色剂用量达到某一值时,吸光度达到最大,并趋于稳定,随后,曲线呈水平状;b 与 a 不同的是当显色剂用量超过某一值时,溶液的吸光度反而下降;c 的情况是在不断增加显色剂用量时,溶液的吸光度一直在增大,并不出现平坦的情况。对 a,b 曲线,显色剂的用量应该在显色稳定、曲线平坦的范围内选择,但要防止过量太多。对 c 曲线情况就须严格控制显色剂的用量,以保证结果的准确。

图 9 - 11 吸光度和显色剂用量曲线

2. 溶液的酸度

许多显色剂都是有机弱酸或有机弱碱,溶液的酸度会直接影响显色剂的解

离程度。对某些能形成逐级配合物的显色反应,产物的组成会随介质酸度的改变而改变,从而影响溶液的颜色。另外,某些金属离子会随着溶液酸度的降低而发生水解,甚至产生沉淀,使稳定性较低的有色配合物的解离程度增大,颜色变浅甚至消失,影响测定。显色反应通常是通过实验来确定最适宜的酸度条件,并常采用缓冲溶液来保持其恒定。

3. 显色温度

显色反应的进行与温度有关,有些反应需要加热才能进行完全。但有些显色剂或有色配合物在较高温度下易分解褪色。此外温度对光的吸收及颜色深浅也有影响,因此同样可通过实验结果来选择相应的最适温度。一般情况下显色反应在室温条件下进行,要求标准溶液和被测溶液在测定过程中温度一致。

4. 显色时间

有些反应瞬时完成,溶液的颜色很快即达到稳定,并在较长的时间内保持不变。有的反应进行缓慢,溶液须经过一段时间,颜色才能稳定。还有的有色配合物容易褪色,因此不同的显色反应需放置不同的时间,并在一定的时间范围内进行比色测定。

5. 副反应的影响

显色反应应该尽可能地进行完全,但是,当溶液中有各种副反应存在时,便会影响主反应的完全程度。例如,被测金属离子 M 与显色剂 R 反应,生成有色配合物 MR_n ,此时,若 M 有配位效应, R 有酸效应,则由于 R 的酸效应会影响 M 配位反应的完全程度。通常,当金属离子有 99% 以上被配位时,就可认为反应基本上是完全的。

6. 溶液中共存离子的影响

如果共存离子本身有颜色或共存离子与显色剂生成有色配合物,会使吸光度增加,造成正干扰。如果共存离子与被测组分或显色剂生成无色配合物,则会降低被测组分或显色剂的浓度,从而影响显色剂与被测组分的反应,引起负干扰。

9.5 紫外 - 可见分光光度法的误差和测量条件的选择

9.5.1 分光光度法的误差

分光光度法的误差指系统误差,主要来源于下列四个方面。

1. 溶液偏离朗伯 - 比尔定律所引起的误差

如 9.2.2 中所述,偏离朗伯 - 比尔定律的原因主要为物理因素和化学因素两大类。在实际工作中,可以利用标准曲线的直线段来测定被测溶液的浓度,从而减少由入射光为非单色光引起的误差;也可以利用试剂空白和确定适宜的浓度范围来减少由溶液本身所引起的误差。

2. 光度测量误差

在分光光度计中,吸光度与透射比是负对数关系,故吸光度的标尺刻度是不均匀的。对于一台仪器,透射比读数的误差是均匀的,基本上是一定值。对 A 来说其读数误差就不再为定值,这可由图 9 - 5 吸光度与透射比的标尺上看出。在标尺左端,由于吸光度刻度较密,同样的读数误差,引起的测定误差就较大,而在标尺右端,吸光度刻度较疏,虽然读数误差所引起的测定误差较小,但由于测定的浓度较低,所以测定的相对误差还是较大。因此一般来说吸光度为 $0.2 \sim 0.7$ (透射比为 $20\% \sim 65\%$) 时,浓度测量的相对误差都不太大,这就是分光光度分析中比较适宜的吸光度范围。

3. 仪器误差

仪器误差包括机械误差和光学系统的误差,如比色皿的质量,检流计的灵敏度都属于机械误差。对于光学系统来说,光源不稳定、棱镜的性能、安装条件及光电管的质量等都可以使分析产生误差。

4. 操作误差

操作误差由分析人员所采用的实验条件与正确的条件有差别所引起的,如显色条件和测量条件掌握得不好等。这类误差是分光光度法分析中最普遍存在的。因而其影响因素在实验中需严格控制。

9.5.2 分光光度法测量条件的选择

为了提高分光光度分析法的灵敏度和准确度,除了选择高效的显色剂外,还必须选择适当的测定条件。

1. 入射光波长的选择

入射光波长选择的依据是吸收曲线,一般以最大吸收波长 λ_{\max} 为测量的入射光波长。这是因为在此波长处摩尔吸收系数最大,测定的灵敏度最高,而且在此波长处吸光度有一较小的平坦区,能够减少或消除由于单色光的不纯而引起的对朗伯 - 比尔定律的偏离,提高测定的准确度。

若被测物质存在干扰物,且干扰物在 λ_{\max} 处也有吸收,则根据“吸收大、干扰小”的原则,在干扰最小的条件下选择吸光度最大的波长。有时为了消除其他离子的干扰,也常常加入掩蔽剂。

2. 吸光度读数范围的选择

任何分光光度计都有一定的测量误差,这是由于光源不稳定,读数不准确等

因素造成的。一般来说,透射比读数误差 T 是一个常数,但在不同的读数范围内所引起的浓度的相对误差却是不同的。

由朗伯 - 比尔定律 $A = - \lg T = bc$ 微分可得

$$- d \lg T = - 0.434 d \ln T = - \frac{0.434}{T} d T = b d c$$

整理后得
$$\frac{d c}{c} = \frac{0.434}{T \lg T} d T$$

积分得
$$\frac{c}{c} = \frac{0.434}{T \lg T} T \quad (9 - 10)$$

式中 $\frac{c}{c}$ 为浓度的相对误差, T 为透射比绝对误差。

若 $T = 0.5\%$, 根据式 (9 - 10) 作 $\frac{c}{c} - T$ 关系曲线, 见图 9 - 12。由关系曲线可以看出, 浓度的相对误差 $\frac{c}{c}$ 的大小与透射比 (或吸光度) 读数范围有关。

当 T 为 $20\% \sim 65\%$ 时, $\frac{c}{c} < 2\%$, 当 $T = 36.8\%$ 时, $\frac{c}{c} = 1.32\%$, 浓度相对误差最小。

图 9 - 12 浓度测量的相对误差与透射比的关系

因此, 为了减小浓度的相对误差, 提高测量的准确度, 一般应控制被测液的吸光度在 $0.2 \sim 0.7$ (透射比为 $65\% \sim 20\%$)。当溶液的吸光度不在此范围时, 可以通过改变称样量、稀释溶液以及选择不同厚度的比色皿来控制吸光度。

3. 参比溶液的选择

选择参比溶液的总的原则是使试液的吸光度能真正反映待测物的浓度。通常利用空白试验来消除因溶剂或器皿对入射光反射和吸收带来的误差。参比溶液的选择方法如下。

纯溶剂空白 当试液、试剂、显色剂均为无色时, 可直接用纯溶剂 (或蒸馏水) 作参比溶液。

试剂空白 试液无色, 而试剂或显色剂有色时, 可在同一显色反应条件下, 加入相同量的显色剂和试剂 (不加试样溶液), 稀至同一体积, 以此作为参比溶液。

试液空白 试剂和显色剂均无色, 试液中其他离子有色时, 可采用不加显色

剂的溶液作参比溶液。

9.6 紫外 - 可见分光光度法应用实例

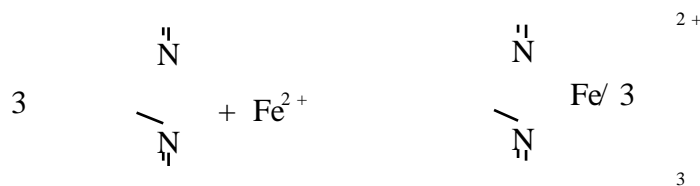
分光光度法在许多领域都有广泛的应用。除可测量试样微量组分之基本功能外,还可用以测定配合物的组成及稳定常数、弱酸的解离常数、化学反应的速率常数、催化反应的活化能等。此外,还可根据分子的紫外或红外光谱数据确定分子结构。本节择其主要加以介绍。

9.6.1 单组分含量测定

对于在选定波长下只有待测单一组分有吸收的试样,可用 9.3 中所述的三种方法(前二种方法在可见分光光度法中更常用)计算含量。由于某一组分可用多种显色剂使其显色,因而又会有多种方法测定该组分。如铁的测定有硫代氰酸盐法、磺基水杨酸法和 1,10 - 邻二氮菲法等。不同方法测定的条件、灵敏度、选择性等是不同的,应根据实际情况选择一种合格的方法。

1. 1,10 - 邻二氮菲法测定微量铁

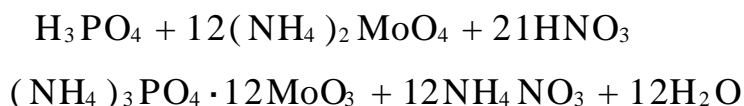
1,10 - 邻二氮菲是有机配位剂之一。它与 Fe^{2+} 能形成 3 : 1 的红色配离子:



其最大吸收波长 $\lambda_{\text{max}} = 512 \text{ nm}$, 为 $1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 pH 为 3 ~ 9 范围内,反应能迅速完成,且显色稳定。在铁含量 $0.5 \sim 8 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 范围内,浓度与吸光度符合朗伯 - 比尔定律。被测溶液用 $\text{pH} = 4.5 \sim 5.0$ 的缓冲液保持其酸度,并用盐酸羟胺还原其中的 Fe^{3+} ,同时防止 Fe^{2+} 被空气氧化。一般用标准曲线法进行测定。

2. 磷钼蓝法测定全磷

磷是构成生物体的重要元素,也是土壤肥效的要素之一,在工农业生产及生命科学研究中常会遇到磷的测定。测定时先用浓硫酸和高氯酸(HClO_4)处理试样,使磷的各种形式转变为 H_3PO_4 ,然后在 HNO_3 介质中, H_3PO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 反应形成磷钼黄杂多酸 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$ 。反应如下:



用适当的还原剂如维生素 C 将其中的 Mo(V) 还原为 Mo(IV) , 即生成蓝色的磷钼蓝, 其最大吸收波长为 $\lambda_{\text{max}} = 660 \text{ nm}$, 用标准曲线法可测得试样的全磷含量。

9.6.2 多组分含量测定

在含有多组分的体系中, 各组分对同一波长的光可能都有吸收。这时, 溶液的总吸光度等于各组分的吸光度之和:

$$A = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n$$

这就是吸光度的加和性。因此, 常可在同一溶液中进行多组分含量的测定, 其测定的结果往往可以通过计算求得。

现以双组分混合物为例, 根据吸收峰相互重叠的情况, 可按下列两种情况进行定量测定。

1. 吸收峰互不重叠

如图 9 - 13a, A, B 两组分的吸收峰相互不重叠, 则可分别在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$, $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ 处用单组分含量测定的方法测定组分 A 和 B。

图 9 - 13 多组分的吸收曲线

2. 吸收峰相互重叠

如图 9 - 13b, A, B 两组分的吸收峰相互重叠, 即 A 在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ 处, B 在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ 处也有吸收。这时可分别在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ 和 $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ 处测出 A, B 两组分的总吸光度 A_1 和 A_2 , 然后根据吸光度的加和性列联立方程:

在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ 处 $A_1 = \epsilon_1^{\text{A}} bc(\text{A}) + \epsilon_1^{\text{B}} bc(\text{B})$

在 $\lambda_{\text{max}}^{\text{B}}$ 处 $A_2 = \epsilon_2^{\text{A}} bc(\text{A}) + \epsilon_2^{\text{B}} bc(\text{B})$

式中 ϵ_1^{A} , ϵ_1^{B} 分别为 A 和 B 在波长 $\lambda_{\text{max}}^{\text{A}}$ 处的摩尔吸收系数, ϵ_2^{A} , ϵ_2^{B} 分别为 A 和 B

在波长 λ_{\max}^B 处的摩尔吸收系数。

解上述联立方程,即可求得 A,B 两组分的浓度 $c(A)$ 和 $c(B)$ 。

在实际应用中,常限于 2~3 个组分体系,对于更复杂的多组分体系,可用计算机处理测定结果。

9.6.3 配合物组成的测定

分光光度法可用来研究配合物的组成,下面简单介绍测定配合物组成的两种常用方法。

1. 摩尔比法

摩尔比法是固定一种组分如金属离子 M 的浓度,改变配位剂 R 的浓度,得到一系列 c_R/c_M 不同的溶液,以相应的试剂空白作参比溶液,分别测定其吸光度。以吸光度 A 为纵坐标,配位剂与金属离子的浓度比值为横坐标作图。当配位剂减少时,金属离子没有完全被配合。随着配位剂的增加,生成的配合物便不断增多。当金属离子全部被配位剂配合后,再增加配位剂,其吸光度亦不会增加了,如图 9 - 14 所示。图中的转折点不敏锐,这是由于配合物解离造成的。利用外推法可得一交叉点 D, D 点所对应的浓度比值就是配合物的配合比。对于解离度小的配合物,这种方法简单快速,可以得到满意的结果。

图 9 - 14 摩尔比法

图 9 - 15 连续变化法

2. 连续变化法

连续变化法是在金属离子和配位剂的物质的量之和保持恒定时,连续改变它们之间相对比率,配制一系列溶液。这些溶液中,有的金属离子过量,有的配位剂过量,它们的配合物浓度都不是最大值。只有金属离子与配位剂物质的量之比和配离子组成一定时,配合物浓度才最大。设配位反应为



M 为金属离子, R 为配位剂。并设 c_M 和 c_R 为溶液中 M 和 R 两组分的浓度:

$$c_M + c_R = c(\text{常数})$$

金属离子和配位剂的摩尔分数分别为

$$x_M = \frac{c_M}{c_M + c_R}$$

$$x_R = \frac{c_R}{c_M + c_R}$$

配制一系列不同 x_M (或 x_R) 的溶液, 溶液中配合物浓度随 x_M 而改变, 当 x_M (或 x_R) 与形成的配合物组成相当时, 即金属离子和配位剂物质的量之比和配合物组成一致时, 配合物的浓度最大。如果选择某一波长的光, M 和 R 对这波长的光基本不吸收, 仅是 MR_n 吸收, 测定各溶液的吸光度 A , 以吸光度 A 为纵坐标, x_M (或 x_R) 为横坐标, 即可得配合物浓度的连续变化法曲线, 如图 9 - 15 所示。由图 9 - 15 可见, MR_n 最大吸光度为 A , 但由于配合物有一部分解离, 其浓度要稍小些, 实测得最大吸光度在 B 处, 即吸光度为 A , 根据与最大吸光度对应的 x 值, 即可求出 n 。

$$n = \frac{x_R}{x_M} = \frac{c_R}{c_M}$$

如 $x_R = x_M = 0.5$, $n = 1$ 即生成 MR 配合物; 如 $x_R = 0.67$, $x_M = 0.33$, $n = 2$ 即生成 MR_2 配合物。

9.6.4 紫外分光光度法定性分析简介

紫外分光光度法不仅可以进行定量分析、测定某些化合物的物理化学参数, 而且还可以对一些有机化合物尤其是不饱和有机化合物进行定性分析。

一般定性分析有两种方法, 一是比较吸收光谱曲线; 二是先用经验规则计算最大吸收波长 λ_{max} , 然后与实测值进行比较。

不饱和有机化合物 (特别是含共轭体系的有机化合物) 既含有未共享的 n 电子又含有 π 电子, 其中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱带和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁吸收谱带属于紫外 - 可见特征吸收光谱。目前, 已有多种以实验结果为基础的各种有机化合物的紫外 - 可见光谱标准谱图。因此, 可以将相同条件下测得的未知物的吸收光谱与标准谱图进行比较来作定性分析。如果吸收光谱的形状, 包括吸收光谱的 λ_{max} , λ_{min} , 吸收峰的数目、位置、拐点以及 ϵ_{max} 等完全一致, 则可以初步认为是同一化合物。

此外,在判断某化合物几种可能结构时,常根据伍德沃德(Woodward)规则和斯科特(Scott)规则来计算最大吸收波长 λ_{\max} ,并与实验值进行比较来确认物质的结构。

伍德沃德 - 菲泽(Woodward-Fieser)规则是计算共轭二烯、多烯烃及共轭烯酮类化合物 λ_{\max} 的经验规则。该规则主要以类丁二烯结构作为母体得到一个最大吸收的基数,然后对连接在母体上的不同取代基以及其他结构因素加以修正,得到一个化合物的总 λ_{\max} 值。但该规则不适合于芳香族化合物。因此,必需用斯科特规则来计算芳香族羰基衍生物和取代苯的 λ_{\max} 。其方法类似于伍德沃德 - 菲泽规则。

应该指出,仅靠一个紫外光谱或仅以经验规则求得的 λ_{\max} 来确定一个未知物结构是不现实的,还必需配合红外光谱、核磁共振波谱法和质谱法来进行定性鉴定和结构分析。但是,紫外光谱法仍不失为一种非常有用的定性分析辅助方法。

思 考 题

- 1. 什么是吸收曲线?有何实际意义?
- 2. 朗伯 - 比尔定律的物理意义是什么?
- 3. 吸光度与透射比有什么关系?
- 4. 摩尔吸收系数的物理意义是什么?它与哪些因素有关?
- 5. 分光光度计有哪些部件?各有什么作用?
- 6. 分光光度法测定中,参比溶液的作用是什么?选择参比溶液的原则是什么?
- 7. 用于光度测定的显色反应应满足什么要求?
- 8. 偏离朗伯 - 比尔定律的原因主要有哪些?
- 9. 什么是标准曲线?有何实际意义?
- 10. 物质溶液的颜色与光的吸收有何关系?

习 题

- 1. 某有色溶液置于 1 cm 比色皿中,测得吸光度为 0.30,则入射光强度减弱了多少?若置于 3 cm 比色皿中,入射光强度又减弱了多少?
- 2. 用 1.0 cm 比色皿在 480 nm 处测得某有色溶液的透射比为 60%。若用 5.0 cm 比色皿,要获得同样的透射比,则该溶液的浓度应为原来浓度的多少倍?
- 3. 准确称取 1.00 mmol 指示剂 HIn 5 份,分别溶解于 1.0 L 不同 pH 的缓冲溶液中,用 1.0 cm 比色皿在 615 nm 波长处测得吸光度如下。试求该指示剂的 pK_a 。

pH	1.00	2.00	7.00	10.00	11.00
A	0.00	0.00	0.588	0.840	0.840

4. 某苦味酸胺试样 0.0250 g, 用 95% 乙醇溶解并配成 1.0 L 溶液, 在 380 nm 波长处用 1.0 cm 比色皿测得吸光度为 0.760。试估计该苦味酸胺的相对分子质量为多少? (已知在 95% 乙醇溶液中的苦味酸胺在 380 nm 时 $\lg \epsilon = 4.13$)

5. 有一溶液, 每毫升含铁 0.056 mg。吸取此试液 2.0 mL 于 50 mL 容量瓶中定容显色, 用 1.0 cm 比色皿于 508 nm 处测得吸光度 $A = 0.400$ 。试计算吸收系数 a , 摩尔吸收系数和桑德尔灵敏度 S 。($M(\text{Fe}) = 56 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

6. 称取钢样 0.500 g, 溶解后定量转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度。从中移取 10.0 mL 试液置于 50 mL 容量瓶, 将其中的 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- , 用水稀至刻度, 摇匀。于 520 nm 处用 2.0 cm 比色皿测得吸光度为 0.50, 试求钢样中锰的质量分数。(已知 $\epsilon_{520} = 2.3 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, $M(\text{Mn}) = 55 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。)

7. 有一化合物在醇溶液中的 λ_{max} 为 240 nm, 其 ϵ 为 $1.7 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 摩尔质量为 314.47 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试问配制什么样的浓度范围最为合适?

8. 有一 A 和 B 两种化合物混合溶液, 已知 A 在波长 282 nm 和 238 nm 处的吸收系数分别为 $720 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 和 $270 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而 B 在上述两波长处吸光度相等。现把 A 和 B 混合液盛于 1 cm 吸收池中, 测得 λ_{max} 为 282 nm 处的吸光度为 0.442, 在 λ_{max} 238 nm 处的吸光度为 0.278, 求化合物 A 的浓度。

9. 用纯品氯霉素 ($M = 323.15 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) 2.00 mg 配制成 100 mL 溶液, 以 1 cm 吸收池在其最大吸收波长 278 nm 处测得透射比为 24.3%。试求氯霉素的摩尔吸收系数。

10. 精密称取 0.0500 g 试样, 置 250 mL 容量瓶中, 加入 HCl 溶液稀释至刻度。准确吸取 2 mL 试液, 稀释至 100 mL。以 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液为空白, 在 263 nm 处用 1.0 cm 吸收池测得透射比为 41.7%, 其 ϵ 为 $12000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 被测物摩尔质量为 $100.0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算 263 nm 处的吸收系数 a 和试样的含量。

11. A solution containing 1.00 mg iron (as the thiocyanate complex) in 100 mL was observed to transmit 70.0% of the incident light compared to an appropriate blank. (1) What is the absorbance of the solution at this wave length? (2) What fraction of light would be transmitted by a solution of iron four times as concentrated?

12. Amines (weak base) form salts with picric acid (trinitrophenol), and all amine picrates exhibit an absorption maximum at 359nm with a molar absorptivity of 1.25×10^4 . A 0.200 g sample of aniline, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, is dissolved in 500 mL water. A 25.0 mL aliquot is reacted with picric acid in a 250.0 mL volumetric flask and diluted to volume. A 10.0 mL aliquot of this is diluted to 100 mL and the absorbance read at 359 nm in a 1.0 cm cell. If the absorbance is 0.425, what is the percent purity of the aniline?

13. Potassium dichromate and potassium permanganate have overlapping absorption spectra in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ has an absorption maximum at 440 nm, and KMnO_4 has a band at 545 nm. A mixture is analyzed by measuring the absorbance at these two wavelengths with the following result: $A_{440} = 0.405$, $A_{545} = 0.712$ in a 1.00 cm cell (approximate; exact length not known). The absorbances of pure solution of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) and KMnO_4 ($2.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) in $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, using the same cell gave the following results:

$A_{\text{Cr},440} = 0.374$, $A_{\text{Cr},545} = 0.009$, $A_{\text{Mn},440} = 0.019$, $A_{\text{Mn},545} = 0.475$. Calculate the concentrations of dichromate and permanganate in the sample solution.

化学视窗

分光光度法测定蛋白质含量

蛋白质是人体中重要的一类生物大分子,它不仅对于维持生命是十分重要和必不可少的,同时与生命遗传密码的翻译、信息的转录、DNA 的复制等都有密切关系。因此,蛋白质的分析测定在生化、药物、食品及临床分析中有着重要的作用。某些生命物质如多肽、酶、激素等的分离提纯更是离不开蛋白质的定量。某些疾病的诊断也要依赖于蛋白质含量的测定,如尿液中蛋白质含量的明显升高是诊断肾脏病变的重要依据之一。

测定蛋白质的方法很多,有凯氏定氮法、双缩脲法、有机染料结合分光光度法、液相色谱法等。其中分光光度法尤其是有机染料结合分光光度法因其仪器简单、操作方便、选择性好、灵敏度高等特点成为目前国内外倍受重视的蛋白质测定方法。

· 有机染料结合分光光度法 该方法的基础是在酸性介质中,蛋白质的肽键亚胺和 N 端氨基质子化成阳离子,若有阴离子染料存在时,由于静电作用,蛋白质便与染料结合沉淀或改变结合染料的光吸收特性、借染料颜色的变化程度来测定蛋白质的含量。这些染料有酸性橙红、考马斯亮蓝 G - 250、溴甲酚绿、溴甲酚紫、埃铬青 R 和溴酚蓝等。

· 金属离子 - 有机染料结合分光光度法 金属离子与含有—OH 或—C=O 的有机染料相遇时,氧原子中的孤对电子可顺利进入杂化轨道,形成稳定的配合体系,在酸性条件下,该体系遇到结构不对称的蛋白质分子时,互相极化产生静电作用,而结合成新的大分子团,改变了原体系的光谱性能,从而能定量测定蛋白质的含量。目前,研究较多的金属离子是 Mo(), Ti(), V() 等,而且在测定中为增大染料与蛋白质的溶解度,一般都需加入表面活性剂或乳化剂。这一方法具有灵敏度高、线性范围广、干扰离子少、操作简单快速及适用于常规应用等特点,倍受人们关注。

第十章 现代仪器分析法选介

(*Selected Methods of Modern Instrumental Analysis*)

学习要求：

1. 掌握电位分析法的基本原理、指示电极和参比电极的含义。了解甘汞电极、pH 玻璃电极、氟离子选择性电极的结构和机理。
 2. 掌握测定溶液 pH 的方法。掌握直接电位法测定离子浓度的方法。掌握电位滴定终点的确定方法。
 3. 掌握原子吸收光谱分析的基本原理和定量分析方法。了解原子吸收分光光度计的主要构造和应用范围。
 4. 掌握色谱分离的原理、分类和定性、定量方法。了解气相色谱仪、高效液相色谱仪的构造和各自的应用范围。
-

从 20 世纪中叶开始, 仪器分析方法得到迅速的发展。目前, 仪器分析法已广泛应用于现代科学技术的各个领域。仪器分析法的种类很多。第九章已对其中最为常用的紫外 - 可见分光光度法作了详细介绍。限于篇幅, 本章只介绍电位分析法、原子吸收分光光度法、气相色谱法和液相色谱法这四种常用的仪器分析法。

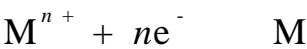
10.1 电位分析法

10.1.1 概述

1. 电位分析法的基本原理和分类

电位分析法是通过测定包括待测物溶液在内的化学电池的电动势,求得溶液中待测组分活(浓)度的一种电化学分析方法。

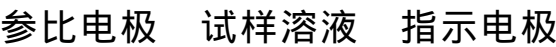
从第六章的学习中已经知道,半电池反应的电极电势与溶液中对应离子活度的关系服从能斯特方程。例如,对于金属与溶液中对应离子所形成的半电池反应:



该金属电极的电极电势与溶液中对应金属离子活度的关系符合:

$$E_{M^{n+}/M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M} = E_{M^{n+}/M}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln a_{M^{n+}} \quad (10-1)$$

式中 $E_{M^{n+}/M}^{\circ}$ 为该半电池反应的标准电极电势, $a_{M^{n+}}$ 为溶液中对应金属离子的活度, a_M 为金属的活度, 定义为 1。从式(10-1)可知, 如果可以测得该金属电极的电势 E , 就可以求得溶液中对应金属离子的活(浓)度。然而单个电极的电势是无法测量的。因此, 需要有一支电势固定不变的电极(参比电极)与上述待测离子的金属电极(指示电极)及待测溶液一起, 组成一个工作电池:



通过测量该工作电池的电动势:

$$E_{\text{emf}} = E_{M^{n+}/M} - E_{\text{参}} \quad (10-2)$$

求得待测离子的金属电极的电势 $E_{M^{n+}/M}$, 就可求得待测金属离子的活(浓)度。电位分析的基本装置见图 10-1。

电位分析法可以分成两类。通过测量电极电势及其与待测离子间的能斯特关系,求得待测离子的活(浓)度的方法称为直接电位法。另一种方法是通过测量滴定过程中电极电势的变化,进而确定滴定的终点,通过滴定反应的化学计量关系,求得待测离子的浓度,这种方法称为电位滴定法。

2. 指示电极和参比电极

在电位法测定中要用到两种功能不同的电极。其中电极电势能响应待测离

子活度的电极称为指示电极(indicating electrode), 而电极电势固定不变的电极称为参比电极(reference electrode)。

指示电极 指示电极的基本要求是其电极电势与试样溶液中待测离子活度之间的关系符合能斯特方程。常用的指示电极有金属基电极和离子选择性膜电极。

金属基指示电极是以金属得失电子为基础的半电池反应来指示相应离子活度的。最基本的金属基指示电极是基于金属与该种金属离子所组成的半电池反应来响应该种金属离子活度的电极。例如, 将一根银丝插入 Ag^+ 溶液, 就构成了一支能响应溶液中 Ag^+ 活度的银指示电极, 它的半电池反应和电极电势表达式为

图 10 - 1 电位法的基本装置
1. 磁力搅拌器; 2. 搅拌子; 3. 指示电极;
4. 参比电极; 5. 测量仪表(离子计)

$$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$$
$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^{\text{碲}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{RT}{nF} \ln a(\text{Ag}^+) \tag{10 - 3}$$

在电位分析中, 能斯特方程习惯用常用对数来表示, 此时式(10 - 3)可写成

$$E(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = E^{\text{碲}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + \frac{2.303 RT}{nF} \lg a(\text{Ag}^+)$$
$$= E^{\text{碲}}(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) + S \lg a(\text{Ag}^+) \tag{10 - 4}$$

式中 S 称为电极反应的斜率。25℃ 时, 对于 $n = 1$ 的一价离子, $S = 0.0592 \text{ V}$; 对于 $n = 2$ 的二价离子, $S = 0.0296 \text{ V}$, 依次类推。这一类金属基电极常被称为第一类金属基电极。

金属基电极除了可直接指示该种金属离子的活度外, 在适当的条件下还可以指示某些阴离子的活度。例如, 在有 AgCl 沉淀存在的 Cl^- 溶液中, 银电极就能指示 Cl^- 的活度。其半电池反应和电极电势的能斯特关系如下:

$$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$$
$$E(\text{AgCl} / \text{Ag}) = E^{\text{碲}}(\text{AgCl} / \text{Ag}) - S \lg a(\text{Cl}^-) \tag{10 - 5}$$

对于由金属、该金属的难溶盐、此难溶盐的阴离子所组成的指示该阴离子的金属基指示电极, 电极反应和能斯特响应式可用以下通式表示:

$$\begin{aligned} M_n X_m + m e^- & \rightleftharpoons n M + m X^{n-} \\ E_{M_n X_m / M} &= E_{M_n X_m / M}^{\text{碲}} - S \lg a_{X^{n-}} \end{aligned} \quad (10 - 6)$$

这类金属基电极常被称为第二类金属基电极。

对于像 $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ 的半电池反应,其电极电势指示的是溶液中两种离子的活(浓)度比。这时,可以将一根惰性的铂丝作为电极,插入含有 Fe^{3+} , Fe^{2+} 的溶液,它的电势为

$$E(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) = E^{\text{碲}}(\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}) + S \lg \frac{a(\text{Fe}^{3+})}{a(\text{Fe}^{2+})} \quad (10 - 7)$$

这时,铂丝自身并没有电子的得失,它只是提供了 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 交换电子的场所。这类金属基电极常称为零类电极。

[问题:25 时,式(10 - 5),(10 - 6)和(10 - 7)中的 S 值各是多少?]

金属基指示电极结构简单,制作方便,是金属离子和某些阴离子的常用指示电极。

有关离子选择性膜电极的构造和原理,将在 10.1.2 中介绍。

参比电极 参比电极的基本要求是电极电势恒定,不受试样溶液组成变化的影响。在电化学分析中,最常用的参比电极是甘汞电极。它由汞、氯化亚汞(Hg_2Cl_2)沉淀、 Cl^- 组成,半电池反应为



其电极电势为

$$\begin{aligned} E(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) &= E^{\text{碲}}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2 / \text{Hg}) \\ &\quad - S \lg a(\text{Cl}^-) \end{aligned} \quad (10 - 8)$$

可见甘汞电极实际上是一种能响应 Cl^- 活度的第二类金属基电极。但是,如果将电极反应所涉及的 Cl^- 浓度保持恒定,根据式(10 - 8),在确定的温度下,甘汞电极的电势就是一个定值。甘汞电极的结构如图 10 - 2 所示,汞、甘汞与电极内部的 KCl 溶液接触,形成半电池。电极内部一定浓度的 KCl 溶液借助电极下部的多孔陶瓷形成一个 KCl 盐桥,使甘汞电极与外部的试

图 10 - 2 甘汞电极的结构示意图
1. 导线; 2. 塑料帽; 3. 加液口;
4. 内部电极; 5. 氯化钾溶液; 6. 多孔陶瓷

样溶液接触形成导电回路,但内部溶液不会与外部试样溶液发生混合而使内部的 KCl 浓度改变。甘汞电极因内充 KCl 溶液的浓度不同而有不同的电势值,常用的甘汞电极内充的 KCl 溶液浓度有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 饱和溶液三种,其中最常用的是内充饱和 KCl 溶液的饱和甘汞电极 (saturated calomel electrode, SCE), 它在 25℃ 时的电极电势为 0.242 V。

Ag - AgCl 电极也是常用的参比电极。在温度较高 ($> 80^\circ\text{C}$) 的条件下使用时, Ag - AgCl 电极的电势较甘汞电极稳定。25℃ 时, 内充饱和 KCl 溶液的 Ag - AgCl 电极的电势为 0.199 V。

10.1.2 离子选择性电极

1. 离子选择性电极和膜电势

离子选择性电极 (ion selective electrode, ISE) 是 20 世纪 60 年代后迅速发展起来的一种电位分析法的指示电极。离子选择性电极的响应机理与上述的金属基电极完全不同, 电势的产生并不是基于电化学反应过程中的电子得失, 而是基于离子在溶液和一片被称为选择性敏感膜之间的扩散和交换, 如此产生的电势就叫做膜电势 (membrane potential)。选择性敏感膜可以由对特定离子具有选择性交换能力的材料 (如玻璃、晶体、液膜等) 制成。国际上, 离子选择性电极是按敏感膜材料的性质分类的。例如, 用晶体敏感膜制作的晶体电极 (如用氟化镧单晶制成的氟离子选择性电极, 用氯化银多晶制成的氯离子选择性电极), 用玻璃膜和流动载体 (液膜) 制成的非晶体电极 (前者如 pH 玻璃电极, 后者如流动载体钙离子选择性电极) 等。本节以 pH 玻璃电极和氟离子选择性电极为例, 介绍离子选择性电极的基本结构和响应原理。

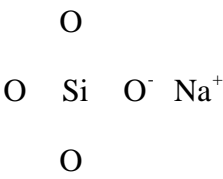
2. pH 玻璃电极

pH 玻璃电极是对溶液中的 H^+ 活度具有选择性响应的离子选择性电极, 它主要用于测定溶液的 pH。pH 玻璃电极的构造见图 10 - 3。它的关键部分为电极下部由特殊组成 (以摩尔分数表示: Na_2O , 22% ; CaO ,

图 10 - 3 pH 玻璃电极的结构示意图

- 1. 玻璃膜; 2. 厚玻璃外壳;
- 3. $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$; 4. Ag - AgCl 内参比电极; 5. 绝缘套; 6. 电极引线; 7. 电极插头

6% ; SiO₂, 72%)制成的球泡形玻璃膜,该膜的厚度为 0.03 ~ 0.1 mm。在玻璃泡内装有 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液,其中插入一支 Ag - AgCl 参比电极。Ag - AgCl 内参比电极和溶液中的 Cl⁻ 所组成的内参比电极系统与玻璃膜形成了可靠的电接触。pH 玻璃电极对于溶液中 H⁺ 的选择性响应源于其泡状玻璃膜的内部结构。石英是纯 SiO₂,硅和氧以共价键结合成网络状的结构没有可供离子交换的电荷点位。而在掺有 Na₂O 的 SiO₂玻璃膜中,硅氧网络结构中的一部分硅氧键断裂,形成带负电荷的硅 - 氧骨架,骨架上这些固定的负电荷点位具有离子交换的功能,通常它们与带正电荷的 Na⁺ 形成离子键,可表示为



pH 玻璃电极在使用前必须在水中浸泡一段时间后才具有响应 H⁺ 的功能,这一过程称为玻璃膜的水化。水化使玻璃膜的外表面形成厚度为 10⁻⁵ ~ 10⁻⁴ mm 的水化层(玻璃膜的内表面由于装有 HCl 溶液,已经形成水化层),其中的 Na⁺ 与溶液中 H⁺ 发生离子交换:



$E_{膜} = E_{试} - E_{内}$

图 10 - 4 玻璃电极膜电势形成的示意图

由于硅氧骨架上的负电荷点位对于 H⁺ 具有很大的亲和作用,因此上述反应的平衡常数非常大,即水化层中的负电荷点位几乎全被 H⁺ 所占据。这时,pH 玻璃电极具备了响应溶液中 H⁺ 的能力。当浸泡活化后的 pH 玻璃电极插入待测试样时,由于玻璃膜外表面水化层中的 H⁺ 离子活度(a_{H⁺},试)与待测溶液中的

H^+ 离子活度($a_{H^+, 试}$)不同,在两相的界面上会由于 H^+ 的扩散迁移而建立起相间电势。例如当 $a_{H^+, 试} > a_{H^+, 玻}$ 时,电极外部溶液中的 H^+ 就会向玻璃膜外表面的水化层扩散(溶液中的负离子由于受到硅酸盐骨架上负电荷的排斥无法进入水化层),在玻璃外表面和溶液界面形成一双电层,产生了一定的相间电势,如图 10 - 4 所示。该相间电势的大小符合能斯特方程:

$$E_{试} = E_{试}^{玻} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{H^+, 试}}{a_{H^+, 玻}} = E_{试}^{玻} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, 试}}{a_{H^+, 玻}} \quad (10 - 9)$$

式中 z 为响应离子的电荷数,因 H^+ 带一个正电荷,所以 $z = 1$ 。同样,对于玻璃膜的内表面,也存在着由于 H^+ 的扩散迁移而建立起相间电势,可表示为

$$E_{内} = E_{内}^{玻} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, 内}}{a_{H^+, 玻}} \quad (10 - 10)$$

式中 $a_{H^+, 内}$ 和 $a_{H^+, 玻}$ 分别表示玻璃膜内表面水化层中 H^+ 活度和玻璃泡内部所装溶液的 H^+ 活度。如果,玻璃膜的内外表面的结构完全一致,那么 $E_{内}^{玻} = E_{试}^{玻}$, $a_{H^+, 试} = a_{H^+, 内}$ 。于是,将式(10 - 9)减式(10 - 10),得到

$$E_{膜相} = \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+, 试}}{a_{H^+, 内}}$$

$E_{膜相}$ 表示玻璃膜内外表面处的相间电势的代数和。因为玻璃泡内装溶液的 H^+ 活度是固定的,因此,上式可改写为

$$E_{膜相} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, 试} \quad (10 - 11)$$

实际上,玻璃膜内部(非水化层)还存在着离子扩散造成的扩散电势,在玻璃膜结构匀称的情况下,如将扩散电势忽略不计,那么 $E_{膜相}$ 可以看成为横跨整个玻璃膜的膜电势 $E_{膜}$ 。实际上玻璃电极的膜电势是通过电极内部的 Ag - AgCl 内参比电极测量的,因此,整个 pH 玻璃电极的电极电势为

$$\begin{aligned} E_{玻璃} &= E(\text{AgCl} | \text{Ag}) + E_{膜} \\ &= E(\text{AgCl} | \text{Ag}) + K + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, 试} = K + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+, 试} \end{aligned}$$

或写成

$$E_{玻璃} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_{试} \quad (10 - 12)$$

当在 25℃ 时,上式可写为

$$E_{玻璃} = K - 0.059 \text{pH}_{试} \quad (10 - 13)$$

即 pH 玻璃电极的电极电势与待测试样的 pH 有线性关系。

普通 pH 玻璃电极测定溶液酸度的适用范围是 pH 为 1 ~ 10。当 pH 高于 10 时,测得的 pH 比实际值要低,见图 10 - 5 中的曲线 3, 4。这种现象称为 pH 玻璃电极的“碱差”(alkaline error)。碱差的根本原因是玻璃膜并非是对 H^+ 的专属性膜,它除了对 H^+ 具有选择性响应的能力之外,对溶液中的其他阳离子如 Na^+ , K^+ 等离子也会有一定的响应。当被测试样的 pH 较低时,溶液中 H^+ 有相当的活度,电极响应 H^+ 所产生的膜电势较电极响应 Na^+ , K^+ 等离子所产生的膜电势高得多,因此察觉不到这些阳离子干扰。当试液碱度较高如 $pH > 10$ 时,溶液中 H^+ 活度相对于 Na^+ , K^+ 等其他阳离子已经很低,在这种情况下,电极响应 Na^+ , K^+ 等离子所产生的膜电势就相当可观,表现出来的结果是 pH 玻璃电极“测到”了比实际上多的 H^+ (比实际 pH 低)。因此所谓“碱差”是 pH 玻璃电极在碱度较高的溶液中响应 Na^+ , K^+ 等离子的缘故。改变玻璃膜的成分,可以扩大 pH 玻璃电极在碱性区的使用范围。例如用 Li_2O 代替玻璃膜中的绝大部分 Na_2O , 则可减小膜对 Na^+ 的亲合作用,从而使用范围扩大到 pH 为 0 ~ 14。pH 玻璃电极在酸性大($pH < 1$)的溶液中测得的 pH 会高于实际值,这种误差被称为“酸差”(acid error)。一种对“酸差”的解释是:膜电势只有在水的活度为 1 时,才符合能斯特方程。在高酸度下,相当部分的水分子由于质子的溶剂化,使水的活度小于 1,从而使测得的 pH 会高于实际值。

(问题:当试样溶液的酸度 < 1 或 > 14 时,可用什么方法测定?)

由 pH 玻璃电极的“碱差”现象可知,除了 H^+ 外,玻璃膜还能响应其他阳离子。如果改变玻璃膜的成分,使它对其他阳离子如 Na^+ 或 K^+ 具有较高的选择性,那么该玻璃电极实际上成为一支测定 Na^+ (或 K^+) 的玻璃电极。例如,一种商品 pNa 玻璃电极的玻璃膜成分为(用质量分数表示) $Na_2O: 11\%$; $Al_2O_3: 18\%$; $SiO_2: 71\%$ 。

3. 氟离子选择性电极

图 10 - 5 pH 玻璃电极的“碱差”和“酸差”

- 1. Corning 015 玻璃电极, H_2SO_4 ;
- 2. Corning 015 玻璃电极, HCl ;
- 3. Corning 015 玻璃电极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}Na^+$;
- 4. Beckman - GP 玻璃电极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}Na^+$;
- 5. L & N Black Dot 玻璃电极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}Na^+$;
- 6. Beckman Type E 玻璃电极, $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}Na^+$

氟离子选择性电极对溶液中的游离 F^- 具有选择性响应能力。它的构造见图 10 - 6。氟电极的关键部分是电极下部的一片氟化镧(LaF_3)单晶膜。电极内充有含有 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 的溶液,并通过 $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 内参比电极与外部的测量仪器相联。为降低氟化镧单晶膜的内阻,氟化镧单晶中掺有少量氟化铕(EuF_2)。氟化铕的引入破坏了氟化镧完整无缺的晶格结构,在晶体内部产生了少量空穴。当氟电极浸入含有 F^- 的待测试液时,溶液中的 F^- 会与氟化镧单晶膜上的 F^- 发生离子交换。如果试样溶液中的 F^- 活度较高,溶液中的 F^- 通过扩散迁移进入晶体膜的空穴中;反之,晶体表面的 F^- 扩散转移到溶液,在膜的晶格中留下一个 F^- 点位的空穴。如此,在晶体膜和溶液的相界面上形成了双电层,产生膜电势。膜电势的大小与试样溶液中 F^- 活度关系符合能斯特方程:

$$E_{\text{膜}} = K - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-, \text{试}}$$

加上内参比电极的电势,氟离子电极在活度为 $a_{F^-, \text{试}}$ 的 F^- 试液中的电极电势为

图 10 - 6 氟离子选择性电极的结构示意图

1. 氟化镧单晶膜; 2. 内充液($0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaF}$ 和 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$); 3. $\text{Ag} - \text{AgCl}$ 内参比电极

$$E_{\text{氟电极}} = K - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-, \text{试}} \tag{10 - 14}$$

因此可以通过测量氟离子选择性电极的电势,测定试样溶液中 F^- 的活度。

氟离子选择性电极测定 F^- 的浓度(浓度和活度转换关系见 10.1.3)范围一般在 $10^{-1} \sim 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间。用氟离子选择性电极测定 F^- 浓度时,溶液的酸度应控制在 pH 为 $5 \sim 6$ 之间。这是因为,当 $\text{pH} < 5$ 时,溶液中的 H^+ 会与游离的 F^- 结合生成弱酸 HF ,它们不会被氟化镧单晶膜响应;当 $\text{pH} > 6$ 时,溶液中的 OH^- 能与膜表面的 LaF_3 反应:



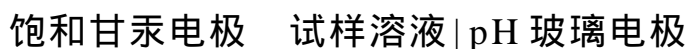
由于生成的 $\text{La}(\text{OH})_3$ 沉积在晶体膜表面使膜表面性质发生变化,而置换出来的 F^- 又使电极表面附近的试样溶液中 F^- 浓度增大,因此对测定 F^- 浓度产生干扰。

10.1.3 直接电位法

直接电位法(direct potentiometry)是通过测量指示电极的电极电势,并根据电势与待测离子间的能斯特关系,求得待测离子的活(浓)度的方法。

1. 溶液 pH 的测定

最常用的直接电位法是用酸度计测定溶液的 pH。测定时,用 pH 玻璃电极作为指示电极,甘汞电极为参比电极,与待测溶液组成一个测量电池:



该电池的电动势为

$$E = E_{\text{玻璃}} - E_{\text{甘汞}}$$

将玻璃电极的电势表达式(10 - 13)代入上式得到

$$E_{\text{emf}} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH} - E_{\text{甘汞}}$$

由于甘汞电极的电势在一定条件下是一个常数,可与 K 合并,得到

$$E_{\text{emf}} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH} \quad (10 - 15)$$

上式表明,只要测得电池的电动势,即可求出待测溶液的 pH。

实际测定时,采取与已知 pH 的标准缓冲溶液比较的方法来确定待测溶液的 pH。假如,测得标准缓冲溶液的电动势为

$$E_{\text{emf},s} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_s \quad (10 - 16)$$

测得待测溶液的电动势为

$$E_{\text{emf},x} = K - \frac{2.303 RT}{F} \text{pH}_x \quad (10 - 17)$$

将式(10 - 17)减式(10 - 16)得到

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_{\text{emf},s} - E_{\text{emf},x}}{2.303 RT / F} \quad (10 - 18)$$

式(10 - 18)所示的与标准 pH 缓冲溶液比较而得到的待测液 pH 称为 pH 的实

用定义。

应该注意的是,并不是任何缓冲溶液都可以用作标准缓冲溶液。实验室中最常用的几种标准缓冲溶液的组成及它们在不同温度下的 pH 见表 10 - 1。

表 10 - 1 标准缓冲溶液的 pH

温度	草酸氢钾 (0.05 mol·L ⁻¹)	酒石酸氢 (25 , 饱和)	邻苯二甲酸氢钾 (0.05 mol·L ⁻¹)	KH ₂ PO ₄ - Na ₂ HPO ₄ (各 0.025 mol·L ⁻¹)	硼砂 (0.01 mol·L ⁻¹)	氢氧化钙 (25 , 饱和)
0	1.666	—	4.003	6.984	9.464	13.423
10	1.670	—	3.998	6.923	9.332	13.003
20	1.675	—	4.002	6.881	9.225	12.627
25	1.679	3.557	4.008	6.865	9.180	12.454
30	1.683	3.552	4.015	6.853	9.139	12.289
35	1.688	3.549	4.024	6.844	9.102	12.133
40	1.694	3.547	4.035	6.838	9.068	11.984

2. 离子浓度的测定

用离子选择性电极测定离子活度时,是以离子选择性电极作为指示电极,以甘汞电极作为参比电极,与待测溶液一起组成一个测量电池,测量其电动势。例如,用氟离子选择性电极测定试样溶液中的 F⁻ 时,就可以组成以下工作电池:

饱和甘汞电极 | 试样溶液 | 氟离子选择性电极

该电池的电动势为

$$E_{emf} = E_{\text{氟}} - E_{\text{甘汞}}$$

将式(10 - 14)代入,得到

$$E_{emf} = K - \frac{2.303 RT}{F} \lg a(\text{F}^-) - E_{\text{甘汞}} = K - \frac{2.303 RT}{F} \lg a(\text{F}^-)$$

(10 - 19)

将式(10 - 19)扩大到一般的情况,可以写为

$$E_{emf} = K + \frac{2.303 RT}{z_i F} \lg a_i$$

(10 - 20)

式中 a_i 为离子 i 的活度, z_i 为该离子所带的电荷数。式(10 - 20)表示,所测得的电动势与待测离子活度的对数有线性关系,这便是定量分析的基础。应用这个关系式进行定量分析的具体方法有以下几种。

标准曲线法 本法与分光光度法中的标准曲线法相似。配制一系列已知浓度的待测物标准溶液,用相应的离子选择性电极和甘汞电极测定对应的电动势,然后以测得的 E_{emf} 对相应的 $\lg c_i$ 作标准曲线。在相同的条件下测出待测试样溶液的 E_{emf} 值,从标准曲线上查出待测离子的 $\lg c_i$ 值,再换算成待测离子的浓度。

用标准曲线法定量分析时,还要设法解决浓度与活度之间的差异问题。从式(10 - 20)可以看到,工作电池的电动势是与待测离子活度(并非浓度)的对数成线性关系。在有些情况下,测定离子的活度确有重要意义。例如 Ca^{2+} 的生理作用就是与其活度有关。但是,在更多情况下,要求测定的是浓度而非活度。浓度与活度的关系为 $a_i = \gamma_i c_i$, γ_i 是 i 离子的活度系数,它是溶液的离子强度(由溶液中各种离子的浓度和及所带的电荷所决定)的函数。只有在极稀的溶液中, γ_i

1,这时,离子的浓度和活度才近似相等。而在稍浓一些的溶液中, $\gamma_i < 1$,待测离子的活度总是小于浓度,加上活度系数与待测离子的浓度间不存在简单的线性关系,于是,用 E_{emf} 对 $\lg c_i$ 作图时,浓度稍高即会使标准曲线偏离线性(见图 10 - 7),这就给浓度的测定带来了困难。

解决这一问题并不是通过求解 γ_i 将标准曲线上的活度校正为浓度,而是设法控制各标准溶液和待测溶液的离子强度为一个确定值,既不受待测离子浓度的影响,也不受试样溶液组成的影响,从而使活度系数 γ_i 成为一个不随试样变化而变化的常数。由于离子强度并不只取决于待测离子,而是由溶液中所有的离子所决定的(参见 4.1.2)。因此,为了使标准溶液和试样溶液的离子强度保持一致,可以向各标准溶液和试样溶液中加入一种对测定没有干扰的强电解质,所加入的浓度应该一致而且要远高于试样溶液中的背景电解质和待测离子的浓度。这样,不论是标准溶液还是试样溶液,它们的离子强度都为这种外加的、固定浓度的强电解质所控制,从而使各待测溶液中待测组分的活度系数保持一致。在这种条件下:

$$E_{\text{emf}} = K + \frac{2 \cdot 303 \cdot R \cdot T}{z_i F} \lg a_i = K + \frac{2 \cdot 303 \cdot R \cdot T}{z_i F} \lg \gamma_i + \frac{2 \cdot 303 \cdot R \cdot T}{z_i F} \lg c_i$$

式中第二个等号右边的第二项成为一个常数,使测得的电动势与待测离子浓度的对数保持线性关系,完全可以通过直线形的标准曲线来定量。这种人为加入的强电解质称为离子强度调节剂。例如,测定茶叶或牙膏中的氟离子含量时,在氟离子标准溶液和试样溶液中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 作为离子强度调节剂以控制待测溶液的离子强度。

在以标准曲线法测定待测离子的浓度时,除了上述离子强度的问题以外,有时还需要对待测溶液的酸度加以控制,对可能存在的干扰离子加以掩蔽。例如,

图 10 - 7 以浓度或活度变量的
标准曲线的对比
1. 以活度为变量; 2. 以浓度为变量

用氟离子选择性电极测定 F^- 浓度时,需要用 $HAc - NaAc$ 缓冲溶液控制试液的 pH 在 5.0 左右;试样中存在的 Fe^{3+} , Al^{3+} 等能与 F^- 形成配合物的离子对测定的干扰需用柠檬酸钠来掩蔽。这种在测定 F^- 浓度时必须加入试液中的由离子强度调节剂、缓冲剂、掩蔽剂所组成的混合试剂,称为总离子强度调节缓冲剂 (total ion strength adjustment buffer, TISAB)。

标准曲线法的优点是用一条标准曲线可以对多个试样进行定量分析,因此操作比较简便。通过加入 TISAB,可以在一定程度上消除由于离子强度、干扰组分等所引起的干扰。因此标准曲线法适用于试样组成较为简单的大批量试样的测定。

标准加入法 对于成分较为复杂的试样,难以用标准曲线法定量时,可以采用标准加入法定量。标准加入法的基本思路是:向待测的试样溶液中加入一定量的小体积待测离子的标准溶液,通过加入标准溶液前后电动势的变化与加入量之间的关系,对原试样溶液中的待测离子浓度进行定量。

设待测试样溶液的体积为 V_x ,其中待测离子的浓度为 c_x ,它在待测溶液中的活度系数为 γ_x ,测得的电动势为 $E_{emf,1}$

$$E_{emf,1} = K + \frac{2.303 RT}{zF} \lg c_x \tag{10 - 21}$$

加入浓度为 c_s (c_s 的浓度最好是 c_x 的 50 ~ 100 倍),体积为 V_s (V_s 最好是 V_x 的 1/ 50 ~ 1/ 100) 的待测离子标准溶液后测得的电动势为 $E_{emf,2}$

$$E_{emf,2} = K + \frac{2.303 RT}{zF} \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_x + V_s} \tag{10 - 22}$$

由于所加入的标准溶液的体积很小,对试样溶液组成影响可以忽略不计,因此式(10 - 21)和式(10 - 22)中用了相同的 K 和 γ_x 。用式(10 - 22)减式(10 - 21),得到

$$E = E_{emf,2} - E_{emf,1} = \frac{2.303 RT}{zF} \lg \frac{c_x V_x + c_s V_s}{c_x (V_x + V_s)}$$

由于 $V_s \ll V_x$,所以 $V_s + V_x \approx V_x$ 。将这一近似代入上式,经变换可以得到

$$c_x = \frac{c_s V_s}{V_x} (10^{E/S} - 1)^{-1} \tag{10 - 23}$$

式中 $S = 2.303 RT / zF$, E 用两电动势差的绝对值代入。这就是标准加入法的计算式。

标准加入法可以克服由于标准溶液组成与试样溶液不一致所带来的定量困难,也能在一定程度上消除共存组分的干扰。但标准加入法每个试样测定的次

数增加了一倍,使测定的工作量增加许多。

3. 直接电位法的特点

直接电位法操作简单,分析速度快,不破坏试样溶液,可以测定有色甚至浑浊的试样溶液。但是直接电位法的准确度欠高。究其原因,是因为电动势测定的一个微小误差,通过反对数关系传递到浓度后所产生较大的浓度误差,而且这种误差随着离子所带电荷数的增加而增大。例如,电动势测量 1 mV 的误差,对于带一个电荷的离子,所产生的相对误差约为 4%,而对于带两个电荷的离子,所产生的相对误差约为 8%。

10.1.4 电位滴定法

电位滴定法 (potentiometric titration) 是以电位法确定滴定终点的一种滴定分析方法。简易的电位滴定装置是在图 10 - 1 所示装置的基础上,用滴定管向盛有待测溶液的烧杯中滴加滴定剂,并用磁力搅拌机自动搅拌溶液。随着滴定剂的滴入,待测离子(或滴定剂所含的与待测离子发生反应的离子)的浓度不断发生变化,所测得的指示电极的电极电势也跟着发生变化。在化学计量点附近,电极电势发生突跃,指示滴定终点的到达。根据滴定剂的消耗量,求得试样中待测离子的浓度。

1. 电位滴定终点的确定

电位滴定终点的确定是根据滴定过程中指示电极的电极电势的变化来确定终点的。一般是每加一次滴定剂后,读一次电势值,直到明显超过化学计量点为止。这样就可得到一组消耗的滴定剂体积 V 和相应的电势 E 的数据,见表 10 - 2。如表

图 10 - 8 电位滴定曲线

中所示,在远离化学计量点时,每次加入的滴定剂体积可以是 5 ~ 10 mL,甚至更大。但在化学计量点前后 1 ~ 2 mL 区间内,每次滴入 0.05 ~ 0.1 mL 即应读一次电势值,而且为了方便滴定结束后终点的求算,在这段区间内每次滴入的体积最好相等。滴定终点的确定有三种方法。

表 10 - 2 以 AgNO₃ 溶液滴定 NaCl 溶液的数据

AgNO ₃ 溶液 体积/ mL	<i>E</i> (vs.SCE)/ mV	<i>V</i>	<i>E</i>	<i>E'</i> - <i>V</i>	² <i>E'</i> - <i>V</i> ²
5.00	62	10.00	23	2.3	
15.00	85	5.00	22	4.4	
20.00	107	2.00	16	8	
22.00	123	1.00	15	15	
23.00	138	0.50	8	16	
23.50	146	0.30	15	50	
23.80	161	0.20	13	65	
24.00	174	0.10	9	90	
24.10	183	0.10	11	110	
24.20	194	0.10	39	390	200
24.30	233	0.10	83	830	2800
24.40	316	0.10	24	240	4400
24.50	340	0.10	11	110	- 5900
24.60	351	0.10	7	70	- 1300
24.70	358	0.30	15	50	- 400
25.00	373	0.50	12	24	
25.50	385	0.50	11	22	
26.00	396	2.00	30	15	
28.00	426				

E - *V* 曲线法 以表 10 - 2 的数据为例,将表中第一栏滴定剂体积为横坐标、第二栏相应的电势为纵坐标,作 *E* - *V* 滴定曲线(见图 10 - 8a)。曲线上的拐点即为化学计量点,对应的滴定剂体积可用作作为终点体积。*E* - *V* 曲线法求算终点的方法较为简单。但若终点突跃较小,确定的终点就会有较大的误差。

E' - *V* - *V* 曲线法 也称一级微商法。*E'* - *V* 为加入一次滴定剂后所引起的电势变化值与所对应的加入滴定剂体积之比。如表 10 - 2 中,在 24.10 mL 和 24.20 mL 之间:

$$\frac{E}{V} = \frac{194 - 183}{24.20 - 24.10} = 110$$

与该微商值所对应的滴定剂体积为 $(24.10 + 24.20) \text{ mL} / 2 = 24.15 \text{ mL}$ 。依次类推,可以求得一系列对应的 $E' - V$ 值。然后以 V 为横坐标、 $E' - V$ 为纵坐标作图,得到两段一级微分曲线,将它们外推相交后的交点可以认为是一级微分曲线的极大点,所对应的滴定剂体积即为终点体积(见图 10 - 8b)。

用一级微商法确定终点准确度较高,即使 $E - V$ 曲线上的终点突跃较小,仍能得到满意的结果。计算也不十分复杂,是较为常用的确定终点的方法。

$^2 E' - V^2 - V$ 法 也称二级微商法。一级微商为极大的地方,二级微商值等于零。这样,通过求解二级微商的零点,即可求得滴定终点所对应的滴定剂体积。具体的计算方法如下。对应于滴定至 24.30 mL 时,二级微商值为

$$\frac{^2 E'}{V^2} = \frac{\frac{E}{V_{24.35 \text{ mL}}} - \frac{E}{V_{24.25 \text{ mL}}}}{V_{24.35 \text{ mL}} - V_{24.25 \text{ mL}}} = \frac{830 - 390}{24.35 - 24.25} = 4400$$

同理,对于 24.40 mL 有

$$\frac{^2 E'}{V^2} = \frac{240 - 830}{24.45 - 24.35} = -5900$$

由于二级微商值从 24.30 mL 的 +4400 变化为 24.40 mL 的 -5900,因此,化学计量点(二级微商值为零)一定在 24.30 mL 和 24.40 mL 之间。在化学计量点附近,有理由认为二级微商值对滴定剂体积的关系是线性的,因此可以通过线性插值的方法计算终点的体积。设终点的滴定剂体积为 $(24.30 + x) \text{ mL}$,则 x 值可以通过以下比例式求出:

$$\frac{4400 - (-5900)}{24.40 - 24.30} = \frac{4400 - 0}{(24.30 + x) - 24.30}$$
$$x = 0.10 \text{ mL} \times \frac{4400}{10300} = 0.04 \text{ mL}$$

所以终点的滴定剂体积应为 24.34 mL。

二级微商法可以克服一级微商需用外推法求终点可能引起的误差。随着计算机的普及,可利用相关软件方便地确定终点。例如,可将滴定剂的体积和相应的电动势数据输入 Excel 表格,利用“插入图表”功能,以“XY 散点图”的方式作电位滴定曲线和一级微商曲线,从而确定终点。

以上介绍的确定终点方法均需经过人工滴定、记录数据、计算和绘制滴定曲线等步骤才能获得,工作量较大而且费时。随着科学技术的发展,目前商品化的

自动或半自动的电位滴定仪已大量涌现。电位滴定仪可以自动描绘出滴定曲线以确定终点,有的还具有输出二次微商信号并在二次微商改号时自动停止滴定的功能。采用自动(半自动)电位滴定,还可以采用预设终点的方法,使滴定仪在滴定到预先设定的终点电势时停止滴定(某个滴定体系的预设终点电势一般可以通过待测物标准溶液的预滴定试验而得到),在分析大量试样时,较为方便。

2. 电位滴定法的特点及应用

电位滴定法是一种滴定分析法,相比于直接电位法,它的最大优点是准确度高。直接电位法的误差可达到百分之几,而电位滴定将误差控制在千分之几以内并不困难。需要指出的是,电位滴定法是一种常量分析法,它不适用于微量分析。直接电位法则是一种微量分析法。

与采用指示剂确定终点的滴定分析法相比较,电位滴定法由于采用电位法指示终点,它既不受指示剂的限制,也不受试样溶液是否有色或浑浊的限制。而且,对于某些滴定突跃较小、用指示剂很难确定终点的滴定体系,用电位法确定滴定终点就不那么困难。由于电位滴定法能将滴定曲线直观地记录描绘出来,滴定突跃的大小和区间一目了然,因此它也是选择滴定指示剂的重要工具。

电位滴定可应用于各类滴定体系。用于酸碱滴定时,可采用 pH 玻璃电极作为指示电极;氧化还原滴定的指示电极可用金属基零类电极(最常用的是铂电极);用于以银量法为基础的沉淀滴定时,可用金属银电极,也可使用如氯离子、碘离子选择性电极作为指示电极;用于 EDTA 配位滴定时,可以采用金属离子选择性电极等。

10.2 原子吸收分光光度法

10.2.1 概述

原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrophotometry, AAS)又称原子吸收光谱法,是基于原子蒸气对于特定波长的光的吸收作用来进行定量分析的一种现代仪器分析方法。它的分析流程示意图 10 - 9。假如需要测定试样溶液中微量铜的含量,可将含铜的试液在原子化系统中雾化成为气溶胶送入火焰,气溶胶微细雾粒中的铜盐在火焰中经历干燥、蒸发、解离等过程后,最终成为铜原子蒸气。从铜空心阴极灯辐射出的波长为 324.7 nm 的光穿过火焰中的铜蒸气时,其中一部分被铜的基态原子吸收而使透过火焰的该波长的光减弱。透过光通过单色器并由检测器测定其强度,根据透过光强度减弱的程度,即可求得试

液中铜的浓度。

图 10 - 9 原子吸收分光光度分析的流程示意图

由此可见,原子吸收分光光度分析与第九章中所介绍的紫外 - 可见分光光度法有许多相似之处。首先,这两种方法都是基于物质对光的选择性吸收作用而建立的方法。但所不同的是,紫外 - 可见分光光度法的吸光主体是分子(或离子),所产生的吸收光谱为分子吸收光谱。由于分子吸收光谱是一种宽带吸收光谱,不同分子的光谱往往因为相互重叠而发生干扰。原子吸收分光光度法的吸光主体是气态的原子。由于原子吸收光谱是一条条不连续的线状光谱,不同种元素间吸收光谱重叠的机会非常少,因此原子吸收分光光度法元素间的干扰较少。其次,两种分析方法的基本流程和仪器结构也有许多相似之处。

本节对原子吸收分光光度法的基本原理、仪器结构、定量分析方法和应用范围作一简单的介绍。

10.2.2 基本原理

从第七章的学习可知,原子具有多种能级状态,原子在两个能级之间的跃迁总是伴随着能量的发射或吸收。在通常情况下,原子的外层电子处在基态。当受到热能激发时,其最外层的电子可以跃迁到高能级而处于激发态。处于激发态的原子很不稳定,在很短的时间内要跃迁回低能级而释放出能量,如果能量是以光的形式释放,则就产生一定波长的线状光谱。由于每种元素的原子结构不同,发出的线状光谱的波长也各不相同,因此往往称之为该元素的特征谱线。在元素的特征谱线中,从各激发态跃迁到基态的那些特征谱线称为共振发射线(图 10 - 10 中的 3 和 4),其中从最低激发态跃迁到基态的那条特征谱线称为第一共振发射线(图 10 - 10 中的 3)。同样,当处在基态的气态原子,接受一定波长

的光的辐照,气态原子会吸收其中特定波长的光从基态跃迁到激发态而产生特征的吸收光谱。使原子外层电子从基态跃迁到激发态所产生的吸收谱线称为共振吸收线(图 10 - 10 中的 1 和 2)。同一元素相互对应的共振发射线和共振吸收线的波长是相同的,统称为共振线(resonance line)。在原子吸收分析中,就是利用处于基态的原子蒸气对从光源辐射的共振(发射)线的吸收进行分析测定的。

原子吸收定量分析的基础是朗伯 - 比尔定律。假定从光源辐射出光强为 I_0 的某元素的共振线,通过该元素的原子蒸气层时,透过光的强度减弱为 I ,则原子蒸气中基态原子的浓度 C ,原子蒸气层厚度 L ,与共振线入射和透过强度的关系符合:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = KLC \quad (10 - 24)$$

由于在一般的原子化温度下(2500 ~ 3000 K),原子蒸气中的绝大多数原子都处在基态,因此式(10 - 24)中的基态原子的浓度 C 可以用原子蒸气中的总原子浓度 C 代替,而 C 值又与试样溶液中待测元素的浓度 c 存在着严格的正比关系,因此引入一新的比例系数 k ,式(10 - 24)可以改写为

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = kLc \quad (10 - 25)$$

式(10 - 25)表示,原子吸收分光光度计测得的吸光度与试样溶液中的被测元素的浓度成正比。因此,可以通过做标准曲线的方法,对待测试样进行定量分析。

10.2.3 原子吸收分光光度计

原子吸收分光光度计由光源、原子化器(吸收池)、光学系统、检测和显示系统四部分所组成。图 10 - 11 为一最简单的单光束原子吸收分光光度计的结构示意图。将其与第九章的图 9 - 6 和 9 - 7 相比较可以发现,原子吸收分光光度计的结构与紫外 - 可见分光光度计十分相似。其中的一个最主要的区别是:紫外 - 可见光度计的吸收池(比色皿)位于单色器之后,而原子吸收分光光度计的吸收池(原子化器)位于单色器之前。原子吸收分光光度计所以这样排列,是为了避免原子化器(如火焰)发出的连续光进入检测器,干扰检测器对共振线光强的测量。

图 10 - 10 原子吸收和原子发射光谱所伴随的电子能级跃迁
1, 2. 共振原子吸收; 3, 4, 5. 原子发射, 其中 3 和 4 为共振原子发射; 6. 非辐射跃迁

图 10 - 11 原子吸收分光光度计的结构示意图

1. 光源

光源的作用是发射待测元素的共振线供原子蒸气吸收。共振线的波长和待测元素的共振吸收线波长应完全重合。在原子吸收分光光度计中最常用的光源是空心阴极灯。空心阴极灯的阴极采用待测元素的同种金属制成,与由钨棒制成的阳极一起密封在充有惰性气体的玻璃管内。为消除玻璃对紫外光的吸收,共振线处在紫外区的空心阴极灯嵌有石英窗口。空心阴极灯的结构见图 10 - 12。使用时,在阴阳极之间施加一定的电压,即开始辉光放电,电子从阴极射向阳极,途中与惰性气体原子发生碰撞并使之电离为正离子。带正电的惰性气体离子在电场作用下,飞速撞击阴极内壁,使阴极表面的金属原子发生溅射。溅射出来的金属原子再与高速运动的电子、离子流发生碰撞而激发,发射出该金属元素的特征谱线。因为空心阴极灯的阴极是用待测元素相同的金属制作的,因此所发出的谱线中,一定含有供待测元素吸收的共振线(除共振线外,还有该元素的其他特征谱线以及内充惰性气体所发射的谱线)。也正是因为这个原因,原子吸收测什么元素,就要用什么元素做的空心阴极灯,即测一个元素就要换一个灯。

图 10 - 12 空心阴极灯示意图

2. 原子化器

原子化器的作用是使试样溶液中的待测元素转变成原子(基态)蒸气。原子

化器的工作状态对于原子吸收法的灵敏度、精密度和受干扰程度有非常大的影响,是原子吸收测定的关键。根据原子化方式的不同,原子化器可分为火焰原子化器、电热石墨炉原子化器和氢化物原子化器。多数原子吸收分光光度计的原子化器是可卸式的,可以根据分析任务,将适用的原子化器装入光路。本节重点介绍火焰原子化器和电热石墨炉原子化器。

火焰原子化器 火焰原子化利用火焰的能量使试样中待测元素的原子实现原子化,是最常用的原子化方式之一。火焰原子化器的结构较为简单,由雾化器、雾室和燃烧头组成,见图 10 - 13,再加上乙炔钢瓶、空压机(或助燃气钢瓶)、气体流量计等外部设备。工作时,压缩空气(最常用的助燃气)以较高的流速通过雾化器的喷嘴时产生一定负压,在该负压的作用下,试样溶液被吸入雾化器,在高速气流的作用下被分散成气溶胶(雾粒),气溶胶在雾室中与乙炔(燃气)混合,其中较大的雾粒凝结在雾室的内壁并从雾室下方的废液口排出,而较细的雾粒则被混合气携带到燃烧头,进入火焰后原子化。

图 10 - 13 火焰原子化器

1. 毛细管; 2. 空气入口; 3. 撞击球; 4. 雾化器; 5. 空气补充入口; 6. 燃气入口;
7. 排废液口; 8. 预混合室; 9. 燃烧器; 10. 火焰; 11. 试样溶液; 12. 扰流器

火焰原子化器最常用的火焰是空气 - 乙炔火焰。这种火焰的温度可以达到 2250℃ 左右,可用于测定钾、钠、钙、镁、铜、铁、镍、钴、锌、镉、锰、铬、金、银、铂、钯等常见的三十几种金属元素。还有一种氧化亚氮(N_2O , 助燃气) - 乙炔火焰,它的温度可以达到 2950℃,可用于测定铝、铍、钒、硼、硅和镧系元素等高温原子化元素。但氧化亚氮 - 乙炔火焰的安全性不如空气 - 乙炔火焰。

火焰原子化器的特点是结构简单,使用方便,测定的精密度好(相对标准偏差 2% 左右),干扰较少。但是由于原子化效率不高(只有百分之几的试样溶液进入火焰被原子化),因此灵敏度欠高,测定的下限一般在零点几至几 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间。

电热石墨炉原子化器 电热石墨炉原子化器是利用大电流快速加热石墨炉产生高温,使置于炉内的小体积试样溶液在一瞬间转变为原子蒸气的电热原子化装置。图 10 - 14 a 是石墨炉原子化器的示意图。它的主体为一个内径为 6.5 mm 长度为 28 mm 的石墨管。管壁中央的小孔是进样孔。石墨管的周围和内部通有惰性气体 Ar,以保护高温下的石墨管不被氧化而烧毁;石墨炉的夹套中通有冷却水,以便一次测定后很快使石墨管冷却至接近室温,可进行下一个试样的进样(图 10 - 14a 中未画出惰性气体和冷却水系统)。

图 10 - 14 a. 电热石墨炉原子化器结构示意图 b. 石墨炉原子化的升温曲线

测定时可用微量取样器(也可用自动机械加样装置)吸取 20 ~ 100 μL 试样溶液加入石墨管中央。然后按预设的升温程序,经过干燥(使溶剂挥发)、灰化(除去易挥发或灰化的干扰物质,如有机物)、原子化、清洗(除去残留在石墨管中的耐高温物质)四个步骤,完成一次测定。图 10 - 14b 为升温程序的示意图,每一步的具体温度和时间由测定对象的性质和试样基体所决定。升温程序是石墨炉原子吸收测定的关键实验条件。

电热石墨炉原子化的最大特点是灵敏度高,一般要比火焰原子化高 2 ~ 3 个数量级,是测定金属元素灵敏度最高的常规分析方法之一。但石墨炉原子化器设备复杂,价格昂贵,测定的精密度较火焰原子化逊色(相对标准偏差 5% ~ 10%),而且容易受到共存元素的干扰。

3. 光学系统

原子吸收分光光度计的光学系统由外光路聚光系统和分光系统两部分组成。外光路的作用是将空心阴极灯发出的光会聚在原子蒸气浓度最高的位置,并将透过原子蒸气的光聚焦在分光器的狭缝上。分光系统的功能是将共振线与其他波长的光(如来自光源的非共振线和原子化器中的火焰发射)分开,仅允许共振线的透过光投射到光电倍增管上。分光系统由入射狭缝、准光镜、光栅、投

影物镜、出射狭缝所组成(见图 10 - 11)。当测定不同的元素时,可以根据该元素共振线的波长,通过旋转光栅转角,选择测定波长。

4. 检测和显示系统

检测和显示系统的功能是将原子吸收的光信号转换为吸光度值并在显示器上显示。该系统由检测器、放大器和对数转换器、显示器三部分所组成。原子吸收分光光度计中的检测器一般采用光电倍增管,它可将较弱的透过光转换成电信号。由光电倍增管输出的微弱光电流经放大器放大、对数转换器转换成吸光度值后,由显示装置显示出读数。现代的原子吸收分光光度计往往联有微机数据处理系统,经过简单的人机对话,计算机可以画出标准曲线,并直接打印出试样的分析结果。

10.2.4 定量分析方法

原子吸收分析法常用的定量方法有标准曲线法和标准加入法。

1. 标准曲线法

标准曲线法的测定步骤和紫外 - 可见光度法中介绍的基本相同。在一定的待测元素的浓度范围内,配制一组标准溶液,分别测定该标准系列溶液的吸光度。然后以待测元素的浓度为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线。再在相同的实验条件下测定试样溶液的吸光度,根据该吸光度值,从标准曲线中查出所对应的浓度即为试样溶液中待测元素的浓度。标准曲线法适用于试样基体较为简单的大批量试样,这样用同一条标准曲线可以对多个试样进行定量,工作效率高。使用标准曲线法应该注意以下问题。

试液和标准系列溶液应该采用相同的制备方法,以确保两者具有相同的介质,减少由于介质不同所引起的误差。例如,在测定土壤中的可溶性钙时,为了防止磷酸根的干扰,在向试液中加入一定量的硝酸锶溶液的同时,也要向标准系列溶液中加入同样量的硝酸锶溶液。

原子吸收分析法的标准曲线线性范围较小,因此制作标准曲线时,要注意到它的线性范围。

试液和标准系列溶液的测定应在相同的实验条件下进行。仪器熄火后重新启动,应重新制作标准曲线,或对原曲线进行检验。

2. 标准加入法

当分析某些基体较为复杂的试样时,很难使标准系列溶液的组成与试样溶液基本匹配,若仍然采用标准曲线法进行定量,就很可能由于介质组成不一而产生干扰,引起定量误差。在这种情况下可以采取标准加入法定量。

标准加入法是向待测的试样溶液中加入一定量的待测元素的标准溶液,通过测定加入后分析信号的增量,对原试样中的待测元素进行定量测定。由于原

子吸收法的吸光度与待测物浓度成正比关系,因此标准加入法的计算关系比电位分析中的标准加入法简单得多。具体的做法是:移取相同体积的试液两份分别于同容积的容量瓶甲和乙,然后移取一定量的待测元素标准溶液于容量瓶乙,用相同的介质将容量瓶甲和乙分别稀释到刻度,摇匀后,先后测定甲、乙两试液的吸光度。设容量瓶甲中待测元素的浓度为 c_x ,则容量瓶乙中待测元素的浓度为 $(c_0 + c_x)$,甲、乙两试液的吸光度分别为 A_x, A_{x+0} ,于是可以得到:

$$\begin{aligned} A_x &= kc_x \\ A_{x+0} &= k(c_0 + c_x) \end{aligned}$$

由于容量瓶甲中的 c_x 与容量瓶乙中的 $(c_0 + c_x)$ 处在几乎完全相同的介质之中,因此上两式中的比例系数相同,即不存在由于试样介质不匹配而产生的响应误差。合并上两式得到

$$c_x = \frac{A_x}{A_{x+0} - A_x} c_0 \tag{10 - 26}$$

通过式(10 - 26)求出的 c_x 可以进一步计算得到原试样中待测元素的含量。

标准加入法还可以通过作图法求解。具体的做法为:移取四份体积相同的试液于四只同样的容量瓶中(设定容后待测元素的浓度为 c_x),然后除第一只容量瓶外,分别加入一定量的待测元素标准溶液于另三只容量瓶,定容后四只容量瓶中的待测元素总浓度分别为 $c_x, c_x + c_0, c_x + 2c_0$ 和 $c_x + 3c_0$,测得的吸光度分别为 A_x, A_1, A_2, A_3 。以吸光度为纵坐标,标准溶液的加入浓度为横坐标作图,得到如图 10 - 15 所示的直线。将此直线外推,与横坐标轴的交点处浓度值的负值即为待测元素的浓度 c_x 。作图法由于采用了多点校正,准确度要优于上述算法。很明显,标准加入法可消除由于介质组成不匹配所造成的定量误差,但却增大了定量分析的工作量。使用标准加入法应注意以下问题。

图 10 - 15 标准加入法

加入的标准溶液的量应在原试样待测元素浓度的 50% ~ 200 % 之间,且应使加入后的总浓度仍落在线性范围之内。

如果标准曲线不经过原点(即不含待测元素的空白试样的吸光度不为 0),则不宜采用标准加入法定量。

10.2.5 原子吸收法的特点和应用

原子吸收分光光度分析法的主要特点是灵敏度高、选择性好、干扰相对较少、测定的精密度高,可以测定七十多种元素(主要为金属元素)。加上仪器设备并不很复杂,操作方便,目前已成为一种常规的微(痕)量金属元素的定量分析方法。在地矿、冶金、环境、建材、化工、生物医药、食品等行业中得到了广泛的应用。

10.3 色谱分析法

10.3.1 概述

色谱法(chromatography)是一类针对复杂试样的分离技术的总称。色谱分离总是在两相间进行的,其中流动的一相叫流动相(mobile phase),固定的一相叫固定相(stationary phase)。当流动相携带着混合物流过固定相时,由于各组分在流动相和固定相之间的分配平衡(或吸附平衡等)的差异,使得性质不同的各个组分随流动相移动的速度产生了差异,经过一段距离的移动之后,混合物中的各组分被一一分离开来。在经典色谱分离中,分离以后的组分常被分别收集于容器中,或用于进一步的分析,或作为纯化后的产物使用。而现代色谱分析将分离和分析(检测)过程集成于一台既能分离又能检测的功能齐全的分析仪器之中,成为一种分离能力较强、检测灵敏度较高、可实现自动化操作的仪器分析法。

色谱分析法的种类很多,可以从不同的角度加以分类。

按流动相和固定相的物态分,色谱法可分为气(指流动相的物态)固(指固定相的物态)色谱、气液色谱、液固色谱、液液色谱;将使用气体作流动相的统称为气相色谱(gas chromatography, GC),而将用液体作流动相的统称为液相色谱(liquid chromatography, LC)。

按操作形式分,可分为柱色谱法、纸色谱法、薄层色谱法,后两者又可称为平面色谱法。

按分离的机理分,可分为分配色谱法、吸附色谱法、离子交换色谱法、空间排阻色谱法和亲和色谱法等。

现代色谱分析法作为一大类用于复杂试样的分离分析方法,在科研、生产和社会生活中有着非常广泛的应用。它所涉及的分离分析对象包括大至高聚物和生物大分子,小至汽油、无机离子在内的许许多多多种有机、无机化合物。在有机化合物中的同系物、异构体(如手性化合物)等难分离物质的分离分析中尤其见长。

本节主要介绍作为仪器分析法的气相色谱法和液相色谱法。

10.3.2 色谱分析法的原理

1. 分配平衡和差速迁移

色谱分离过程,实质上是试样中各组分在流动相和固定相之间的分配平衡(或吸附平衡、离子交换平衡,以下讨论中以分配平衡为例)的差异所造成的。各组分按其在两相间溶解能力的大小,以一定的比例分配在流动相和固定相之间。在一定的温度下,组分在两相之间分配达到平衡时的浓度比称为分配系数(partition coefficient) K :

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} = \frac{c_s}{c_M} \quad (10-27)$$

在一定的温度下,各组分在两相间的分配系数是不相同的。分配系数小的组分每次达到分配平衡后,在固定相中的浓度小而在流动相中的浓度大,分配系数大的组分则反之。在色谱分离过程中,各组分要经历数千上万次这样的分配,于是分配系数小的组分(图 10-16 中的 B 组分)由于更易溶解在流动相中,它们随流动相流动的速度就要比分配系数大、更易溶解在固定相中的组分(图 10-16 中的 A 组分)快,见图 10-16a,于是形成了分配系数不同的组分之间的差速迁移。只要分配的次数足够多,就可以将分配系数有微小差别的组分一一分离,当分离后的组分由流动相携带进入检测器时,就得到了一个一个的色谱峰。图 10-16b 示意一对分配系数不同($K_A > K_B$)的组分经历色谱分离分析的全过程。

2. 色谱图和色谱峰参数

流动相携带组分进入色谱检测器后,由检测器响应并记录得到的一条信号-时间曲线称为色谱图,色谱图由基线(无信号处的平直线部分)和若干色谱峰所组成,见图 10-17a。色谱图记录了一些与分离分析相关的色谱参数,分别讨论如下。

保留时间(retention time) t_R 指从进样开始到检测器测到某组分信号最大

图 10 - 16 a. 分配平衡的差异造成的不同组分间的差速迁移
b. 色谱分离分析的全过程示意图

图 10 - 17 色谱图和色谱峰参数示意图

值(即流动相中该组分的浓度最大值)时所需的时间,如图 10 - 17b。

死时间(dead time) t_M 指完全不溶解于固定相因而不被固定相所保留的组分从进样到该组分信号最大值出现时所需要的时间。

校正保留时间(corrected retention time) t_R 某组分的保留时间减去死时间即为该组分的校正保留时间。

相对保留(relative retention value) r_{21} 两组分的校正保留时间之比,可以证明也就是两组分的分配系数之比,即

$$r_{21} = \frac{t_{R_2}}{t_{R_1}} = \frac{K_2}{K_1} \tag{10 - 28}$$

峰高(h) 从基线到组分峰最大值(峰顶)间的距离所代表的信号值。

峰底宽度(Y) 自色谱峰上升沿和下降沿的拐点所作切线在基线上的截距。

半峰宽 ($Y_{1/2}$) : 峰高一半处的色谱峰宽度。注意, $Y = 1.70 Y_{1/2}$ 。

色谱图中的上述色谱参数具有以下用途:

根据色谱峰的保留值可以进行定性鉴定;

根据色谱峰的峰高或峰面积可以进行定量测定;

根据色谱峰的保留值和峰宽参数可以评价色谱的分离效率。

3. 柱效和分离度

如前所述,组分分配系数的差异决定了组分在色谱柱内迁移速度的差别,也就决定了色谱图上两组分峰之间的距离。这是色谱分离系统对组分的选择性的表现,是由体系的热力学性质(r_{21})所决定的。但是,组分分子在随流动相向柱尾迁移时,还不可避免地会发生扩散,从而使原本较窄的组分区带变宽,在色谱图上表现为一个增宽了的峰。如果组分峰变宽得较为显著,那么即使两组分由于化学性质的差异而在色谱图上拉开了距离,但仍然会相互重叠,不能完全分开,见图 10 - 18b。因此,在色谱分离中,希望组分区带在迁移过程中尽量不扩散即色谱峰尽量不变宽,见图 10 - 18a,这就是色谱分析中常说的色谱柱的柱效(column efficiency)要高。柱效用理论塔板数(number of the theoretical plates) N 来表示。理论塔板数可以用色谱峰参数计算得到:

图 10 - 18 色谱峰变宽对
色谱分离的影响

$$N = 5.54 \frac{t_R^2}{Y_{1/2}^2} = 16 \frac{t_R^2}{Y^2} \tag{10 - 29}$$

注意,式中的 t_R 和 $Y_{1/2}$, Y 应用相同的单位表示,如时间或距离的单位。同一组分在不同的色谱条件下得到不同的色谱峰参数,若用某条件下的参数计算得到的 N 值大,则说明该实验条件下色谱柱的柱效高。

色谱柱的柱效仅仅表示色谱柱的分离效率,它还不能定量地表示一对性质相似的难分离组分经过色谱柱后所能达到分离的程度。衡量相邻峰的分离程度是用分离度(resolution) R 来表示的:

$$R = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{1/2(Y_2 + Y_1)} \tag{10 - 30}$$

当色谱峰对称呈正态分布时,从色谱峰参数计算得到的 $R = 1$ 时,两相邻峰的分离程度达到 98%;当 $R = 1.5$ 时,分离程度达到 99.7%。因而可以用 $R = 1.5$ 作为相邻两峰完全分离的标志。分离度一方面与色谱分离系统对两个组分的选择性有关(r_{21}),另一方面也与色谱柱的柱效(N)有关。例如,图 10 - 18a 表示的色谱分离系统对组分 1 和 2 有适中的选择性,由于柱效高,两组分得到了基线分离;图 10 - 18b 的色谱分离系统对组分 1 和 2 的选择性与图 a 相似,但由于柱效低,两组分未能达到基线分离;图 10 - 18c 的色谱分离系统对组分 1 和 2 的选择性很高,虽然柱效较低,但两组分仍能达到基线分离。

10.3.3 色谱定性和定量分析

1. 定性分析

色谱定性分析的目的是确定未知试样色谱图中各色谱峰所代表的化合物是什么。一般而言,在一定的色谱条件下,各种化合物有其特征的保留时间,色谱定性分析正是以保留时间为依据,通过与标准物色谱峰的对照来实现的。具体的做法可以在相同的色谱条件下,分别将未知试样和标准试样进样分离,然后将未知物色谱图中的峰与标准试样的色谱图加以对照,未知试样中保留值与某标准物相同的即可初步确定为同种化合物。这种直接比较法会因实验条件的波动引起保留时间变化而影响定性的可靠性,采用受实验条件影响较小的相对保留值 r_{21} 定性则可靠性高得多。

值得指出的是,色谱保留值的特征性并不很强。有时,不同的化合物在一种色谱条件下会具有相近甚至相同的保留值,给定性分析造成困难。因此依靠保留值的色谱定性分析仅适合于组成较为简单的试样中的指定化合物分析。对于组成复杂的未知化合物的定性分析,往往要借助于色谱与质谱、光谱的联用才能获得较为可靠的定性鉴定结果。

2. 定量分析

色谱定量分析是要确定试样中某(几)种化合物的含量有多少。色谱定量分析的基本依据是,在一定的色谱条件下,待测组分 i 的质量(或在流动相中的浓度)与检测器的响应信号(表现为色谱图上的峰面积或峰高)成正比,即

$$m_i = f_i A_i \tag{10 - 31}$$

从式(10 - 31)不难看出,要求得待测组分 i 的质量 m_i ,需要知道它的色谱峰的面积 A_i 和它的定量校正因子 f_i ,另外,还需要有一定的定量校正方法。

峰面积的测量 色谱峰峰面积可以通过测量峰高和半峰宽后计算。对于峰

形对称的峰,峰面积的计算式为

$$A = 1.065 h Y_{1/2} \tag{10 - 32}$$

不对称峰峰面积的近似计算公式为

$$A = 0.5 h (Y_{0.15} + Y_{0.85}) \tag{10 - 33}$$

式中 $Y_{0.15}$ 和 $Y_{0.85}$ 分别为峰高 0.15 和 0.85 处的峰宽。

现代色谱仪中都带有自动积分设备,能准确、迅速地将峰面积测量出来。

定量校正因子 色谱定量分析是基于待测物质的量与其峰面积的正比例关系。但由于检测器对不同的组分有不同的响应灵敏度,两个组分在流动相的浓度即使相同,它们的峰面积也不一定相等,这样不同组分间峰面积的大小并不一定反映组分含量的高低,因而需经校正因子校正后方可定量。式(10 - 31)中的 f_i 即为校正因子,它的意义是单位峰面积所代表的 i 组分的质量(或浓度,视 m_i 所表示的物理量而定)。在实际分析中,往往选用一物质(通常是苯)为基准,求得待测物质的相对校正因子。具体做法为:准确称量待测组分和基准物质的标准物,混匀后,在选定的色谱条件下进样分离,测得待测组分和基准物的峰面积后按下式计算相对校正因子:

$$f_i = \frac{f_{m,i}}{f_{m,s}} = \frac{m_i/A_i}{m_s/A_s} \tag{10 - 34}$$

定量计算方法

归一法(normalization method) 当试样中的所有组分都能流出色谱柱并在色谱图上得到对应的色谱峰时,采用归一定量最为方便简单。它的基本原理是试样中所有组分(包括溶剂)的含量之和为 100%。如果试样中有 n 个组分,它们的质量分别为 m_1, m_2, \dots, m_n , 各组分质量之和为 m , 则组分 i 在试样中的质量分数 w_i 可按下式计算:

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{A_i f_i}{A_1 f_1 + A_2 f_2 + \dots + A_i f_i \dots + A_n f_n} \tag{10 - 35}$$

归一法的特点是简单、准确、对进样量的要求不高。但当试样中有组分不能从色谱柱中流出或虽能流出但检测器不能响应而无色谱峰时,则不能使用。

内标法(internal standard method) 当只需测定试样中一个或少数几个组分时,可采用此法定量。内标法定量是选择一种试样中不存在的物质作为内标物,将一定量的内标物加入到准确称量的试样之中,混匀后取一定体积进样分析,根据待测组分和内标物的峰面积比,求出待测组分的含量。假如质量为 m 的试样中待测组分 i 的质量为 m_i , 加入内标物的质量为 m_s , 进样分离后可以得

到

$$\frac{m_i}{m_s} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s}$$

其中待测物的质量可以表达为

$$m_i = \frac{f_i A_i}{f_s A_s} m_s$$

于是,待测物在试样中的质量分数 w_i 的计算式可以写为

$$w_i = \frac{m_i}{m} = \frac{f_i A_i}{f_s A_s} \frac{m_s}{m} \tag{10 - 36}$$

可见内标法是通过外加的内标物与待测物的峰面积、校正因子之间的比例关系,通过内标物的量来确定待测物的量的。它不受试样中的各组分是否都出峰的限制,但却可以消除由于进样量和其他实验条件的波动对定量的影响。内标法的缺点是每一个试样均需加入一定量的内标物,增加了测定的工作量。

外标法(external standard method) 又称标准曲线法。它与其他仪器分析法中所使用的标准曲线法基本一样,即用待测组分的标准物制备成一系列标准溶液,在选定的色谱条件下取一定体积的标准溶液进样分离,用待测组分的峰面积对浓度做标准曲线。分析试样时,在相同的色谱条件下取同样体积的试样进样分离,测得试样中待测组分的峰面积,从标准曲线上查得待测组分的含量。

外标法操作简单,适合大批量试样的分析。但是,进样量等实验条件对测定的准确度有很大的影响。

10.3.4 气相色谱仪及气相色谱法的特点

1. 气相色谱仪

气相色谱仪的结构示意图 10 - 19,它由载气系统、进样系统、分离系统、检测和记录系统等部分所组成。

载气系统 载气系统的作用是向色谱仪的分离、检测系统提供纯度高、流速稳定的气体流动相。载气系统由气源(一般为 N_2 , H_2 钢瓶)、气体净化器、载气流量调节阀和流量表所组成。

需要说明的是,气相色谱中的流动相之所以被称之为载气,是因为它们对被分离的组分仅仅起到运载作用,而没有任何特殊的选择性作用。气相色谱的分离作用主要依靠固定相对组分的选择性作用。

进样系统 进样系统由进样口、气化室和微量注射器所组成。进样时,由微量注射器吸取一定体积的试样溶液,然后将注射器针尖刺穿进样口的硅橡胶隔

图 10 - 19 气相色谱仪的结构示意图

1. 载气钢瓶; 2. 压力调节器; 3. 净化器; 4. 稳压阀;
5. 转子流量计; 6. 进样口; 7. 色谱柱; 8. 检测器

膜, 迅速将溶液推入气化室。由于气化室的温度一般控制在试样的沸点左右, 因此试样迅速气化为气体, 由进入气化室的载气携带进入色谱柱。

分离系统 分离系统由色谱柱组成, 是色谱分离的关键部分。气相色谱的色谱柱一般使用内径为 4 ~ 6 mm 长度为 1 ~ 4 m 的圆盘形不锈钢管或玻璃管, 内部填充有色谱固定相。气相色谱往往需要在高于室温的温度下进行分离, 因此色谱柱均放置在一个可以控制温度的恒温箱中。

气相色谱的固定相是组分赖以分离的唯一相。如果色谱分离的机理是分配型色谱, 那么固定相由一些高沸点的有机化合物(固定液)涂渍在多孔的担体(最常用的担体是硅藻土担体)之上所形成的液体固定相。由于气相色谱分离的对象多种多样, 因此可供选择的固定液也有很多种, 应根据分析任务合理选择。对于气体的分离, 常用一些固体吸附剂(如 Al_2O_3 、硅胶、分子筛等)作为固体固定相使用, 此时色谱的分离机理为吸附色谱。

检测记录系统 检测、记录系统的作用是将经色谱柱分离并在载气携带下从色谱柱后流出的一个个组分的浓度转换成一定的响应信号并记录为色谱图。气相色谱仪中最常用的检测器有热导池检测器和氢火焰离子化检测器。前者是根据待测组分和载气在导热能力上的差异设计成的一种通用型检测器。后者则根据有机化合物在氢火焰中燃烧时能产生少量的离子而设计成的一种离子化检测器, 它的灵敏度较热导池检测器高, 但只能响应有机化合物。

色谱仪的记录系统是必不可少的。最简单的可以使用记录仪记录色谱图。现代的气相色谱仪均采用微机控制和数据处理。微机中配有色谱工作站, 负责色谱图的记录和保留值、峰高、峰面积的计算和记录, 并能直接报告分析结果。

2. 气相色谱法的特点和应用

气相色谱法的特点如下。

分离效率高。一般一根 1 ~ 2 m 的色谱柱,理论塔板数可达数千片。

分析速度快。通常,气相色谱在几分到几十分钟时间内就可以完成一个试样中多种组分的分离与分析。

灵敏度高。气相色谱中所使用的检测器灵敏度高,可以检测出 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ g 的物质。因此它可以直接用以测定试样中的微(痕)量物质。

设备不太复杂,操作费用也比较低。

气相色谱法只能分析气体和比较容易气化的化合物。

气相色谱主要用于分析相对分子质量较小(< 400)的低沸点(< 500)化合物,如炼油厂的低沸点油类、化学品中的痕量杂质、环境中的有机污染物、饮料中的成分、食品中的农药残留、化妆品中的香料等等,被广泛地应用于石油、化工、环保、轻工、医药卫生、食品饮料等行业。

10.3.5 高效液相色谱仪及高效液相色谱法的特点

1. 高效液相色谱仪

现代液相色谱分析法一般称为高效液相色谱法(high performance liquid chromatography, HPLC)。之所以这样称呼,是因为它与经典的液相色谱法相比较,由于采用了极细的固定相,柱效大大提高了。

高效液相色谱仪的基本流程见图 10 - 20。一般由储液器、高压泵、进样系统、分离系统、检测和记录系统等部分组成。

图 10 - 20 高效液相色谱的基本流程

流动相供应和驱动系统 由储液器 and 高压泵组成。由于色谱柱内填充了极细的固定相,柱的渗透性差,因此需要高压泵对流动相施加高压方可使其通过色谱柱。目前高效液相色谱仪上用的高压泵大多是机械式往复柱塞泵,可以产生几百个大气压的压力。

与气相色谱不同,液相色谱的流动相对组分具有很强的选择性,可以根据具体的分析任务选择极性、酸度、离子强度各异的溶剂与一定的固定相配合,形成最佳的分离体系。目前功能较好的高效液相色谱仪中往往配有两个高压泵,可以分别驱动两种不同的溶剂(如甲醇和水)以一定的比例混合成具有一定洗脱强度的流动相,当用计算机以预设的程序控制两个泵的流量时,就可自动地得到洗脱强度随时间变化的流动相,用以提高柱效和分离速度。这样的装置称为梯度洗脱装置。

进样系统 由注射器和进样阀组成。高效液相色谱的柱压高,不能用注射器直接进样,往往用注射器取样后,先将试样注入到色谱仪进样阀的采样环中,然后切换进样阀,将一定体积的试样注入到色谱柱的柱头。

分离系统 色谱柱组成高效液相色谱的分离系统。高效液相色谱的色谱柱采用内径为 3.9 ~ 4.5 mm,长度为 15 ~ 30 cm 的直形不锈钢管,内充极细(粒径 5 ~ 10 μm)的固定相。最常用的固定相是表面经不同化合物改性后的硅胶,例如用 18 个碳的烷烃改性的 C_{18} 硅胶固定相是液液分配高效液相色谱中最常用的一种固定相。

检测记录系统 常用的高效液相色谱的检测器有折光指数检测器和紫外吸收检测器。前者是利用连续测定流动相的折光率(取决于流动相组成)变化来测定试液浓度的原理制成的一种通用型检测器;而后者适用于有紫外吸收的化合物的检测。

2. 高效液相色谱法的特点和应用

高效液相色谱可以根据所要分离的化合物性质的不同,选择不同分离机理的分离模式。常见的分离模式有液液分配色谱、液固吸附色谱、离子交换色谱、空间排阻色谱(基于分子体积大小而分离)等。采用不同的分离模式,除了固定相和流动相有所不同外,仪器的其他部分和操作方法则大同小异。不论采用何种分离模式,一般说来,高效液相色谱具有以下特点。

柱效高。理论塔板数一般可达 30000 左右。

高速。分离分析一个试样中的几个组分一般只要几到几十分钟。

高灵敏度。采用常用的紫外检测器时,最低检测量为 $10^{-7} \sim 10^{-12}$ g 数量级。

适用面广。液相色谱不再受组分是否易挥发的限制,加上高效液相色谱有多种分离模式可以选择,因此它的适用面非常广泛。化学品、合成药物和天然

化合物、高聚物、生物大分子、无机离子、金属有机化合物等均可采用高效液相色谱法分析。

仪器设备相对较贵,操作费用较高。

由于高效液相色谱可以分析的试样很广泛,因此它被普遍地应用于化工、制药、医院、卫生、生物、食品、轻工等行业。

思 考 题

1. Describe the principle of potentiometry.
2. Make a comparison in principle, instrument and applicable areas between UV and visible spectrophotometry and atomic absorption spectrophotometry.
3. Describe the basic principle underlying all chromatographic processes.
4. Classify four different types of chromatography, describing the stationary and mobile phases.
5. pH 玻璃电极为什么会对溶液中的 H^+ 活度有选择性响应? pH 玻璃电极膜电势的形成是否包含电子得失过程?
6. pH 玻璃电极使用前为什么要在水中浸泡一昼夜? pH 玻璃电极测量溶液的 pH 时的适用范围是多少?
7. 用氟离子选择性电极测量氟离子浓度需向待测试液中加入 TISAB。TISAB 指的是什么? 它由哪些成分组成? 加入 TISAB 的目的是什么? 除试样溶液中要加入 TISAB 外,标准系列溶液中是否也要加入?
8. 简述原子吸收分光光度法的原理和仪器结构。
9. 试比较火焰原子化和电热石墨炉原子化的工作原理和分析特点。
10. 标准曲线法和标准加入法在做法上有何区别? 各适用于什么场合?
11. 简述色谱法的原理、分类和特点。作为现代仪器分析法的气相色谱和高效液相色谱法,与经典色谱分离法相比较,有何特点?
12. 试比较气相色谱和高效液相色谱在仪器、应用范围等方面的异同。

习 题

1. 直接电位法和电位滴定法各有什么优缺点?
2. 确定电位滴定法终点的方法有哪几种? 与使用指示剂确定终点的滴定分析相比较,电位滴定法有何特点?
3. 25℃ 时,用电池 $\text{SCE} \mid \text{H}^+ \mid \text{玻璃电极}$ 测量溶液的 pH。
用 $\text{pH} = 4.00$ 的缓冲液测得电动势为 0.209 V 。用未知溶液测得的电动势分别为 0.312 V , 0.088 V , 试计算未知溶液的 pH。
4. 25℃ 时,用氟离子选择性电极测定水样中的氟。取水样 25.00 mL ,加 TISAB 溶液 25

mL,测得氟电极相对于 SCE 的电势(即工作电池的电动势)为 0.1372 V;再加入 1.00×10^{-3} mol·L⁻¹ 标准氟溶液 1.00 mL,测得其电势为 0.1170 V(相对于 SCE)。忽略稀释影响,计算水样中氟离子的浓度。

5. What would be the observed potentials at 25 °C if the following half-cell were connected with a saturated calomel electrode ?



6. Describe the following terms: indicating electrode, reference electrode, the alkaline error of a pH glass electrode, retention time, dead time, corrected retention time, number of the theoretical plate, resolution.

7. 色谱定性分析的依据是什么?采用相对保留值定性时有何优点?

8. 色谱定量分析的基本依据是什么?有哪些定量方法?各有什么特点?

化学视窗

MICROELECTRODES INSIDE LIVING CELLS

To understand how nerve and muscle cells work, an accurate knowledge of the intracellular(细胞内) ionic composition is necessary. The figure below shows the design of a microelectrode used to make intercellular measurement of K^+ and Cl^- . The glass tip is drawn out to microscopic dimensions. Inside this tip a droplet of liquid ion exchanger is held by capillary action. To make a measurement, the cell must be impaled with this electrode and also with a reference electrode of similar dimensions.

pH MEASUREMENT OF BLOOD

Because the equilibrium constants of the blood buffer systems change with temperature, the pH of blood at the body temperature of 37 °C is different than at room temperature. Hence, to obtain meaningful blood pH measurements that can be related to actual physiological conditions, the measurements should be made at 37 °C and the samples should not be exposed to the atmosphere.

Generally, venous(静脉) blood is taken for pH measurement, although arterial(动脉) blood may be required for special applications. The 95% confidence limit range(置信区间) for arterial blood pH is 7.31 ~ 7.45(mean 7.40) for all ages and sexes. A range of 7.37 to 7.42 has been suggested for subjects at rest. Venous blood may differ from arterial blood by up to 0.03 pH unit and may vary with the

vein sampled. Intracellular erythrocyte(红细胞) pH is about 0.15 to 0.3 unit lower than that of plasma(血浆).

第十一章 元素化学

(*Chemistry of Element*)

学习要求：

1. 了解元素的分布及其分类。
2. 熟悉重要元素及其化合物的性质。
3. 掌握 s 区、p 区、d 区、ds 区元素性质的一般规律。
4. 了解元素化学的一些新进展。

元素化学是研究元素所组成的单质和化合物的制备、性质及其变化规律的一门学科,它是各门化学学科的基础。元素及其化合物性质研究对工农业生产及人类生活产生着巨大的影响,因此,学习元素化学具有现实意义。本章仅对各区元素的性质作一概述,并对一些重要元素及其化合物作简要介绍。

11.1 元素概述

11.1.1 元素分布

迄今为止,人类已经发现的元素和人工合成的元素共 112 种,其中地球上天然存在的元素有 92 种。元素在地壳中的含量称为丰度,常用质量分数来表示。

地壳包括岩石圈、水圈、大气圈,约占地球总质量的 0.7%。地壳中含量居前十位的元素见表 11 - 1。

由表可知,这 10 种元素占了地壳总质量的 99.2%。而且轻元素含量较高,重元素含量较低。

表 11 - 1 地壳中主要元素的质量分数

元素	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	H	Ti
质量分数/ %	48.6	26.3	7.73	4.75	3.45	2.74	2.47	2.00	0.76	0.42

海洋是元素资源的巨大宝库,人类一直在探索、开发海洋资源。表 11 - 2 列出海水中含量较大的前 17 种元素(不包括 H,O)。

表 11 - 2 海水中元素含量 *

元 素	质量分数/ %	元 素	质量分数/ %
Cl	1.8980	B	0.00046
Na	1.0561	Si	~ 0.0004
Mg	0.1272	C(有机)	~ 0.0003
S	0.0884	Al	~ 0.00019
Ca	0.0400	F	0.00014
K	0.0380	N(硝酸盐中)	~ 0.00007
Br	0.0065	N(有机物中)	~ 0.00002
C(无机)	0.0028	Rb	0.00002
Sr	0.0013	Li	0.00001
		I	0.000005

* 未计入水和溶解气体量。

除上表所列元素外,海水中尚含有微量的 U,Zn,Cu,Mn,Ag,Au,Ra 等,共约 50 余种元素。这些元素大多与其他元素结合成无机盐的形式存在于海水中。由于海水的总体积(约 $1.4 \times 10^9 \text{ km}^3$)十分巨大,虽然某些元素的含量极低,但在海水中的总含量却十分惊人,如 I_2 总量达 $7.0 \times 10^{13} \text{ kg}$ 。因此,海洋是一个巨大的物资库。

大气也是元素的重要自然资源,世界上向大气索取的 O_2 , N_2 ,稀有气体等物资,每年数以万吨计。表 11 - 3 列出了大气的主要成分(未计入水蒸气的量)。

表 11 - 3 大气的成分

气 体	体 积 分 数/ %	质 量 分 数/ %	气 体	体 积 分 数/ %	质 量 分 数/ %
N_2	78.09	75.51	CH_4	0.00022	0.00012
O_2	20.95	23.15	Kr	0.00011	0.00029
Ar	0.934	1.28	N_2O	0.0001	0.00015
CO_2	0.0314	0.046	H_2	0.00005	0.000003
Ne	0.00182	0.00125	Xe	0.0000087	0.000036
He	0.00052	0.000072	O_3	0.000001	0.000036

11.1.2 元素分类

根据研究目的的不同,元素的分类常见的有三种。

1. 金属与非金属

根据元素的性质进行分类,分为金属(metal)与非金属(nometal)。

在元素周期表中,以 B—Si—As—Te—At 和 Al—Ge—Sb—Po 两条对角线为界,处于对角线左下方元素的单质均为金属,包括 s 区、ds 区、d 区、f 区及部分 p 区元素;处于对角线右上方元素的单质为非金属,仅为 p 区的部分元素;处于对角线上的元素称为准金属,其性质介于金属和非金属之间,大多数的准金属可作半导体。

2. 普通元素和稀有元素

根据元素在自然界中的分布及应用情况,将元素分为普通元素(general element)和稀有元素(rare element)。稀有元素一般指在自然界中含量少,或被人们发现得较晚,或对它们研究得较少,或提炼它们比较困难,以致在工业上应用也较晚的元素。前四周期(Li, Be, 稀有气体除外), ds 区元素为普通元素,其余为稀有元素。通常稀有元素也可继续分为轻稀有金属、高熔点稀有金属、分散稀有元素、稀有气体、稀土金属、放射性稀有元素等。

3. 生命元素与非生命元素

根据元素的生物效应不同,又分为有生物活性的生命元素和非生命元素。

生命元素又可根据在人体中的含量及作用再进行细分,可分为人体必需元素(essential element)(包括宏量元素和微量元素)和有毒元素(toxic element)。

11.2 s 区元素

11.2.1 s 区元素的通性

s 区元素位于元素周期表中的 IA 族和 IIA 族,分别称为碱金属和碱土金属。IA 族除 H 外,有 Li, Na, K, Rb, Cs, Fr 共 6 个元素; IIA 族有 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra 共 6 个元素。其中 Fr 和 Ra 为放射性元素。表 11 - 4 列出了 s 区元素的一些特性常数。

1. 电子构型

s 区元素(除 H 外)的价电子构型分别为 ns^1 , ns^2 。在同周期中,它们具有较小的电离能、较大的原子半径,易失去外层电子,表现出金属性,其稳定氧化值为 +1(IA)和 +2(IIA)。它们的化合物除 Li, Be 外均为离子型化合物。

2. 物理性质

s 区元素(除 H 外)的单质均为金属,具有金属光泽。它们的金属键较弱,因

表 11 - 4 s 区元素的特性

元 素	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
价电子层构型	2s ¹	3s ¹	4s ¹	5s ¹	6s ¹	2s ²	3s ²	4s ²	5s ²	6s ²
共价半径/	1.23	1.57	2.03	2.16	2.35	0.89	1.36	1.74	1.92	1.98
离子半径/	1.52	1.54	2.27	2.48	2.65	1.11	1.60	1.97	2.15	2.17
熔点/	180	97.8	73.2	39.0	28.6	1285	650	851	774	859
沸点/	1336	883	758	2700	670	2970	1117	1487	1366	1537
密度/ g·cm ⁻³	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90	1.85	1.74	1.55	2.63	3.62
莫氏硬度	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2	4	2.0	1.5	1.8	/
第一电离能/ kJ·mol ⁻¹	502.3	495.9	418.9	403.0	375.7	899.5	737.8	589.8	549.5	502.9
第二电离能/ kJ·mol ⁻¹	/	/	/	/	/	1757.2	1450.7	1145.4	1064.3	965.3
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
标准电极电势/ V	- 3.04	- 2.70	- 2.931	- 2.925	- 2.923	- 1.85	- 2.375	- 2.76	- 2.89	- 2.90

此,具有熔点低、硬度小、密度小等特点。另外,s 区元素还具有良好的导电性能和传热性质。

3. 化学性质

s 区元素(除 H 外)的电负性和电离能均较小,表现出典型的金属性。在同周期中,它们是最活泼的金属;在同族中,其金属活泼性从上到下依次增大,即还原性依次增强。它们可以与氧、卤素、氢、水和酸等多种物质发生反应,在反应中,它们均是强还原剂。

碱金属与具有相同电子层的碱土金属相比,碱金属的核电荷少,原子半径大,原子核吸引外层电子的能力弱,最外层电子更易失去,即碱金属的还原性比碱土金属的还原性强。

11.2.2 重要元素及其化合物

1. 金属钠

在自然界中,钠元素都以化合物的形式存在。金属钠常用电解熔融的氯化钠或氢氧化钠的方法制得。

金属钠质软可切,呈银白色,是电、热的良导体。在潮湿的空气中,金属钠会马上失去金属光泽。钠比水轻,可以浮在水的表面与水发生剧烈反应,并放出大量的热。它还可与酸、卤素、氧、氢、醇等剧烈反应。因此,金属钠通常存放于煤油中。

2. 氢氧化钠(钾)

氢氧化钠(钾)俗称苛性钠(钾),也称烧碱,工业上通常是电解氯化钠(钾)溶液而制得。NaOH(KOH)是白色固体,极易吸水和空气中的 CO₂,吸收 CO₂后变成 Na₂CO₃(K₂CO₃),所以固体 NaOH 是常用的干燥剂。NaOH(KOH)的水溶液

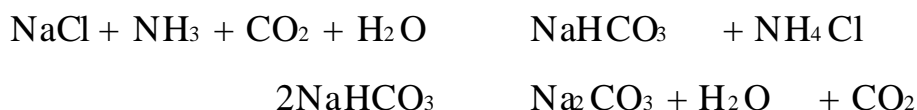
呈强碱性,可以与酸反应,也可与许多金属和非金属的氧化物反应生成钠(钾)盐。 NaOH (KOH)既是重要的化学实验试剂,也是重要的化工生产原料。主要用于精炼石油、肥皂、造纸、纺织、洗涤剂生产。

3. 碳酸钠与碳酸氢钠

碳酸钠俗称纯碱或苏打,通常是含 10 个结晶水的白色晶体 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$,在空气中易风化而逐渐碎裂为疏松的粉末,易溶于水,其水溶液有较强的碱性,可在不同反应中作碱使用,这也是人们称其为纯碱的原因。

碳酸钠是一种基本化工原料,大量用于玻璃、搪瓷、肥皂、造纸、纺织、洗涤剂的生产和有色金属的冶炼中,它还是制备其他钠盐或碳酸盐的原料。

工业上常用氨碱法生产碳酸钠:



碳酸氢钠俗称小苏打,白色粉末,可溶于水,但溶解度不大,其水溶液呈弱碱性。主要用于医药和食品工业中。

4. 氯化钠

氯化钠俗称食盐,是日常生活和工业生产中不可缺少的化合物。氯化钠也是制造其他钠、氯化物的常用原料。在自然界中,氯化钠资源非常丰富,海水、内陆盐湖、地下卤水及盐矿都蕴藏着丰富的盐资源。

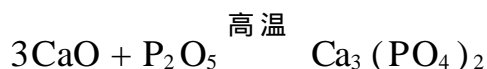
氯化钠为透明晶体,味咸,易溶于水,其溶解度受温度影响较小。它是人和动物所必需的物质,在人体中 NaCl 的含量约占 0.9%。 NaCl 可作食品调味剂和防腐剂,其冰盐混合物还可作致冷剂。它是制取金属 Na , NaOH , Na_2CO_3 , Cl_2 和 HCl 等多种化工产品的基本原料。

5. 氧化镁与氧化钙

氧化镁俗称苦土,是一种白色粉末,具有碱性氧化物的通性,难溶于水,熔点约为 2850 ,可作耐火材料,制备坩埚、耐火砖、高温炉的衬里等。医学上将纯的 MgO 用作抑酸剂,以中和过多的胃酸,还可作轻泻剂。含有 MgO 的滑石粉 ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 广泛用于造纸、橡胶、颜料、纺织、陶瓷等工业,也作为机器的润滑剂。

氧化钙俗称生石灰,是一种白色块状或粉末状固体,熔点为 2615 ,也可作耐火材料。氧化钙吸湿性强,可作干燥剂。它微溶于水,并与水作用生成 $\text{Ca}(\text{OH})_2$,放出大量的热。氧化钙也具有碱性氧化物的通性,高温下能与 SiO_2 , P_2O_5 等化合:





在冶金工业中,利用这两个反应,可将矿石中的 Si, P 等杂质以炉渣形式除去。氧化钙还广泛地用于制造漂白粉、电石及建筑方面。

氧化镁与氧化钙通常都用煅烧相应的碳酸盐矿的方法来制备。

6. 氯化镁与氯化钙

氯化镁常以 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 形式存在,为无色晶体,味苦,易吸水。 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 受热到 530 以上,分解为 MgO 和 HCl 气体:

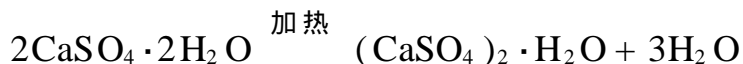


因此,欲得到无水 MgCl_2 , 必须在干燥的 HCl 气流中加热 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 使其脱水。无水 MgCl_2 是制取金属镁的原料。纺织工业中用 MgCl_2 保持棉纱的湿度而使其柔软。从海水中制得不纯 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的盐卤块,工业上常用于制造 MgCO_3 和其他镁的化合物。

氯化钙极易溶于水,也溶于乙醇。将 $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加热脱水,可得到白色多孔的无水 CaCl_2 。无水 CaCl_2 有很强的吸水性,实验室常用作干燥剂,但不能干燥 NH_3 气及酒精,因为它们会形成 $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$, $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 等。 CaCl_2 水溶液的冰点很低(当质量分数为 32.5% 时,其冰点为 -50°C),它是常用的冷冻液,工业上称其为冷冻盐水。

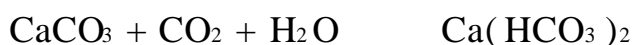
7. 硫酸钙和碳酸钙

硫酸钙常含结晶水, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 俗称石膏,为无色晶体,微溶于水,将其加热到 120 左右,部分脱水转变为熟石膏:



此为可逆反应,若将熟石膏加水混合成糊状后放置一段时间,又会变成 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 逐渐硬化并膨胀,故用以制模型、塑像、粉笔和石膏绷带。还用于生产水泥和轻质建筑材料。

碳酸钙为白色粉末,难溶于水,溶于酸和 NH_4Cl 溶液。碳酸钙也很容易溶解在含有二氧化碳的水中。形成易溶于水的碳酸氢钙:



而在一定条件下,含有 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的水流经岩石又会分解:



石灰岩溶洞及钟乳石的形成就是基于上述反应。碳酸钙常用于制 CaO , CO_2 , 发酵粉和涂料等,建筑工业中俗称“老粉”,有轻质和重质之分。

11.3 p 区元素

11.3.1 p 区元素的通性

p 区元素包括 A 至 A 6 个主族,目前共有 31 个元素,是元素周期表中唯一包含金属和非金属的一个区。因此,该区元素具有十分复杂的性质。

1. 电子构型

p 区元素价电子构型为 $ns^2 np^{1\sim 6}$ 。在同周期元素中,由于 p 轨道上电子数的不同而呈现出明显不同的性质,如 13 号元素铝是金属,而 16 号元素硫却是典型的非金属。在同一族元素中,原子半径从上到下逐渐增大,而有效核电荷只是略有增加。因此,金属性逐渐增强,非金属性逐渐减弱。

2. 物理性质

p 区元素由于其电子构型的特殊性,因而既包含有金属固体、非金属固体,也有非金属液体及非金属气体。因此,它们的物理性质差异很大。一般地,同周期元素中,熔、沸点从左到右逐渐减小,同族元素中,熔、沸点从上到下逐渐增大。

3. 化学性质

p 区元素的电负性较 s 区元素的大,所以,p 区元素在许多化合物中常以共价键结合。

p 区元素大多具有多种氧化值,其最高正氧化值等于其最外层电子数(即族数)。除此之外,还可显示可变氧化值,且正氧化值彼此之间的差值为 2,例如,硫原子的正氧化值分别为 +2, +4, +6 等。由于 ns^2 电子的稳定性由上到下依次增大,使 p 区元素同一族中元素的低氧化值的稳定性逐渐增加,如 A 族中,B,Al,Ga 的主要氧化值为 +3,而 Tl 则是 +1。

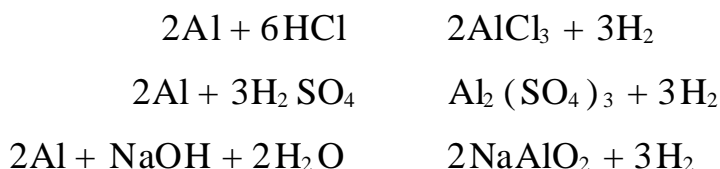
p 区非金属元素(除稀有气体外),在单质状态以非极性共价键结合。当非金属元素的原子半径较小,成单价电子数较小时,可形成独立的少原子分子,如 Cl_2 , O_2 , N_2 等;而当非金属元素的原子半径较大,成键电子较多时,则形成多原子的巨形分子,如 C, Si, B 等。

p 区金属元素由于其电负性相对 s 区元素要大,所以其金属性比碱金属和碱土金属要弱。某些元素甚至表现出两性,如 Si, Al 等。

11.3.2 重要元素及其化合物

1. 铝

铝是典型的两性金属,具有银白色光泽,质软。具有良好的导电导热和延展性能。铝的电离能较小,电负性为 1.5。铝的标准电极电势为 -1.66V ,但却不能从水中置换出氢气,因为它与水接触时表面易生成一层难溶解的氢氧化铝。铝与氧气的结合能力很强,铝曝露在空气中,其表面会形成一层致密的氧化膜。铝在冷的浓 H_2SO_4 , 浓 HNO_3 中呈钝化状态,因此常用铝制品贮运浓 H_2SO_4 , 浓 HNO_3 。但铝可与稀 HCl 溶液、稀 H_2SO_4 及碱发生反应放出氢气:



铝是一种很重要的金属材料,广泛用来作导线、结构材料和日用器皿。特别是铝合金质轻而又坚硬,大量用于飞机制造和其他构件上。

2. 氧化铝

氧化铝可由氢氧化铝加热脱水而制得。在不同的温度条件下制得的 Al_2O_3 可以有不同的形态和不同的用途。一般常用希腊字母分别表示 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$...。氧化铝是离子晶体,具有很高的熔点和硬度。自然界存在的结晶氧化铝是 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 称为刚玉, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 热分解得到的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 称人造刚玉。 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于水,也不溶于酸,常用作催化剂的载体。含有少量杂质的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 常呈鲜明的颜色。如红宝石就是含极微量 Cr_2O_3 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 常用作制造耐磨的微型轴承(如手表中的“钻”)。蓝宝石则是含铁和钛氧化物的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是一种多孔性物质,有很大的表面积,并有优异的吸附性、表面活性 and 热稳定性,因而常常被用作催化剂的活性成分,又称活性氧化铝。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 不溶于水,但能溶于稀酸。

3. 二氧化碳

CO_2 为无色、无臭的气体。大气中含有约 0.03% (体积分数) 的 CO_2 , 它主要来自于生物的呼吸,有机化合物的燃烧,动植物的腐败分解等。同时又通过植物的光合作用、碳酸盐岩石的形成等而消耗。目前,世界各国工业生产的迅速发展使空气中 CO_2 浓度逐渐增加,这已被认为是造成“温室效应”的主要原因之一。

固态 CO_2 是分子晶体,它的熔点很低 (-78.5°C), 固态 CO_2 会直接升华,故称干冰。干冰常用作致冷剂,其冷冻温度可达 -70°C 到 -80°C 。干冰还常被用于易腐食品的保存和运输中。

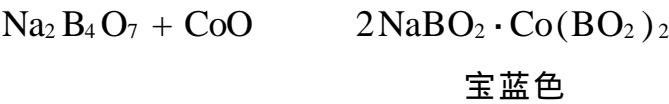
CO_2 不能自燃,又不助燃。密度比空气大,可使物质与空气隔绝,所以常用作灭火剂,也可作为防腐剂和灭虫剂。

CO_2 还是一种重要的化工原料。如 CO_2 与盐可制成碱; CO_2 与氨可制成尿素、碳酸氢铵; CO_2 也可用于制甲醇等。

CO₂可溶于水,溶于水的 CO₂ 部分与水作用生成碳酸。因而敞口贮放的蒸馏水会因溶入空气中的 CO₂ 而显微酸性。

4. 硼砂

硼砂为无色透明晶体,在空气中容易失去部分水而风化,加热至 380 ~ 400 ,完全失水成为无水盐 Na₂B₄O₇,若加热到 878 ,则熔化为玻璃状物。溶化的硼砂能溶解许多金属氧化物,生成具有特征颜色的偏硼酸的复盐。例如:



硼砂的这一性质用在定性分析上鉴定某些金属离子,称为硼砂珠试验。

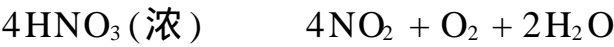
硼砂易溶于水,水解而呈碱性,20 时,硼砂溶液的 pH 为 9.24。

硼砂是一种用途很广的重要化工原料,大量用在陶瓷、玻璃工业中,还作为硼肥,在农业生产上起着重要作用。硼砂是硼在自然界主要的矿石,它是制造单质硼和其他硼化物的主要原料。

5. 硝酸

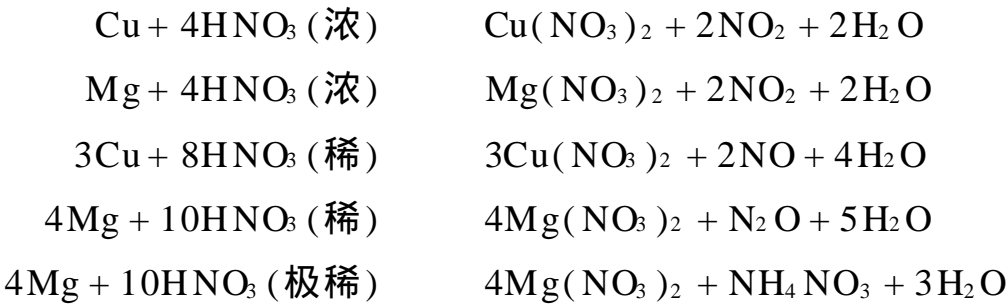
纯硝酸为无色液体,熔点为 - 42 ,沸点为 83 。溶有过多 NO₂ 的浓 HNO₃ 叫发烟硝酸。

硝酸可以任何比例与水混合,稀硝酸较稳定,浓硝酸见光或加热会按下式分解:



分解产生的 NO₂ 溶于浓硝酸中,使它的颜色呈现黄色到红色。

硝酸是一种强氧化剂,其还原产物相当复杂,不仅与还原剂的本性有关,还与硝酸的浓度有关。硝酸与非金属硫、磷、碳、硼等反应时,不论浓、稀硝酸,它被还原的产物主要为 NO。硝酸与大多数金属反应时,其还原产物常较复杂,浓硝酸一般被还原到 NO₂,稀硝酸可被还原到 NO, N₂O 直到 NH₄⁺。一般地硝酸愈稀,金属愈活泼,硝酸被还原的程度愈大。例如:



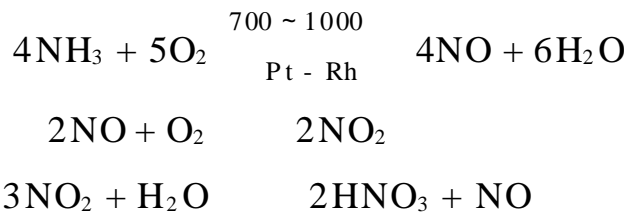
1 体积浓硝酸与 3 体积浓盐酸的混合物称为王水,可溶解金、铂等惰性贵金属。这是王水中大量存在的 Cl⁻ 与金属离子结合成配离子的缘故。

硝酸是强酸,在稀溶液中完全电离。硝酸和碱作用生成硝酸盐,其水溶液没

有氧化性。

硝酸是工业上重要的三酸(盐酸、硫酸、硝酸)之一。它是制造化肥、炸药、染料、人造纤维、药剂、塑料和分离贵金属的重要化工原料。

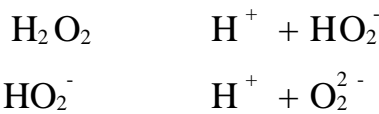
硝酸主要通过氨空气氧化路线生产：



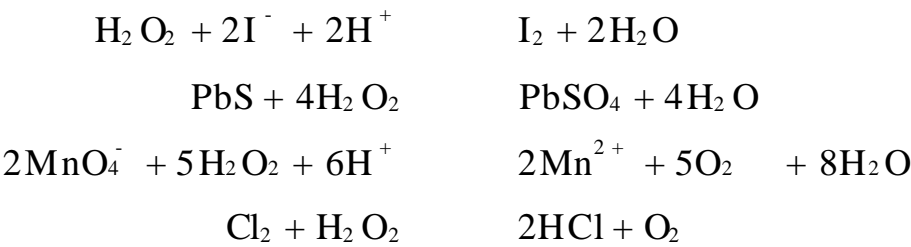
6. 过氧化氢

纯过氧化氢为无色粘稠液体,在 0.40 凝固,151 沸腾,沸腾时伴有爆炸分解。过氧化氢在液态和固态时,由于氢键的存在而产生分子的缔合,这也是其沸点较高的原因。

过氧化氢可以与水以任何比例混溶,其水溶液俗称双氧水,在水溶液中表现为一种极弱的二元酸：



过氧化氢的化学性质除了其弱酸性外,主要表现为氧化还原性。 H_2O_2 既可作氧化剂,也可作还原剂：



过氧化氢的分解反应也是一个氧化还原反应,而且是一个歧化反应：



过氧化氢是重要的无机化工原料,也是实验室常用试剂。由于其氧化还原产物为 O_2 或 H_2O ,使用时不会引入其他杂质,所以过氧化氢是一种理想的氧化还原试剂。过氧化氢能将有色物质氧化为无色,所以可用来作漂白剂。它还具有杀菌作用,3% 的溶液在医学上用作消毒剂和食品的防霉剂。90% 的 H_2O_2 曾作为火箭燃料的氧化剂。

7. 硫酸

纯硫酸是无色油状液体,凝固点和沸点分别为 10.4 和 338 ,化学上常利用其高沸点性质将挥发性酸从其盐溶液中置换出来。例如,浓 H_2SO_4 与硝酸盐

作用,可制得易挥发的 HNO_3 :



硫酸的化学性质主要表现在以下三个方面。

吸水性 浓硫酸能和水结合为一系列的稳定水化物,因此它具有极强的吸水性,常用作干燥剂。它还能从有机化合物中夺取水分子而具脱水性。这一性质常用于炸药、油漆和一些化学药品的制造中。

氧化性 浓硫酸是一种相当强的氧化剂,特别是在加热时它能氧化很多金属和非金属,而其本身被还原为 SO_2 , S 或 S^{2-} 。铁和铝易被浓硫酸钝化,可用来运输硫酸。不过,稀硫酸没有氧化性,金属活泼性在氢以前的金属与稀硫酸作用产生氢气。

酸性 硫酸是二元酸,稀硫酸能完全解离为 H^+ 和 HSO_4^- ,其二级解离较不完全, $K_{a_2}^{\text{酸}} = 1.2 \times 10^{-2}$ 。

硫酸是化学工业最重要的产品之一,它的用途极广,硫酸大量用以制造化肥,也大量用于炸药生产、石油炼制上。硫酸还用来制造其他各种酸、各种矾类及颜料、染料等。

8. 卤素单质

卤素的单质都是以双原子分子存在的,以 X_2 表示,通常指 F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 。

卤素单质的熔、沸点较低,按 F_2 Cl_2 Br_2 I_2 的次序依次增高。 Cl_2 易液化,常压下冷却到 -35°C 或加压到 $6 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时,变成黄绿色油状液体。 I_2 在常压下加热会发生升华,常利用此性质提纯碘。

卤素在水中的溶解度不大(F_2 与 H_2O 剧烈反应除外), Cl_2 , Br_2 , I_2 的水溶液分别称为氯水、溴水和碘水,颜色分别为黄绿色、橙色和棕黄色。卤素单质在有机溶剂中的溶解度比在水中的溶解度要大得多。如 Br_2 可溶于乙醚、氯仿、乙醇、四氯化碳、二硫化碳等溶剂中。另外, I_2 由于能与 I^- 形成 I_3^- 而易溶于水:



卤素单质均有刺激性气味,强烈刺激眼、鼻、气管等粘膜,吸入少量时,会引起胸部疼痛和强烈咳嗽;吸入较多蒸气会发生严重中毒,甚至造成死亡。

卤素单质均为活泼的非金属,氧化性较强,能与金属、非金属、水和碱等发生反应,并且卤素的氧化性越强,所发生的反应就越剧烈。卤素单质的化学性质比较见表 11 - 5。

卤素的用途非常广泛。 F_2 大量用来制取有机氟化物,如高效灭火剂(CF_2ClBr , CBr_2F_2 等)、杀虫剂(CCl_3F)、塑料(聚四氟乙烯)等。氟碳化合物代红细胞制剂可作为血液代用品应用于临床。此外,液态 F_2 还是航天燃料的高能氧

表 11 - 5 卤素单质化学性质的比较

卤素单质		F ₂	Cl ₂	Br ₂	I ₂
与 H ₂ 反应	反应条件及现象	低温、暗处, 剧烈, 爆炸	强光, 爆炸	加热, 缓慢	强热, 缓慢, 同时发生分解
	HX 的稳定性	很稳定	稳定	较不稳定	不稳定
与水反应	反应现象	剧烈、爆炸	歧化反应, 较慢	歧化反应, 缓慢	歧化反应, 很慢
	生成物	HF 和 O ₂	HCl 和 HClO (Cl ₂)	HBr 和 HBrO (Br ₂)	HI 和 HIO (I ₂)
与金属反应		能氧化所有金属	能氧化除 Pt、Au 以外的金属	能与多数金属化合, 有的需加热	可与多数金属化合, 有的需加热或催化剂
X ₂ 的氧化性		逐渐减弱			
X ⁻ 的还原性		逐渐增强			

化剂。

Cl₂是一种重要的化工原料,主要用于盐酸、农药、炸药、有机染料、有机溶剂及化学试剂的制备,用于漂白纸张、布匹等。

Br₂是制取有机和无机化合物的工业原料,广泛用于医药、农药、感光材料、含溴染料、香料等方面。它也是制取催泪性毒气和高效低毒灭火剂的主要原料。用 Br₂制取的二溴乙烷(C₂H₄Br₂)是汽油抗震剂中的添加剂。

I₂在医药上有重要用途,如制备消毒剂(碘酒)、防腐剂(碘仿 CHI₃)、镇痛剂等。碘还用于制造偏光玻璃,在偏光显微镜、车灯、车窗上得到应用。碘化银为照相工业的感光材料,还可作人工降雨的“晶种”。当人体缺碘时,会导致甲状腺肿大、生长停滞等病症。

9. 盐酸

盐酸是氢卤酸中最重要的一种酸。纯净的盐酸是无色透明液体,有刺激性气味。工业品因含有铁离子而显黄色。市售的浓盐酸中 HCl 的质量分数为 36 % ~ 38 %,密度是 1.19g·cm⁻³,工业浓盐酸含 HCl 仅 32 % 左右。

盐酸是三大强酸之一,具有酸的通性,它可以跟活泼金属、金属氧化物、碱等反应。此外,盐酸还具有一定的还原性,它可以跟强氧化剂(如 KMnO₄)反应:



盐酸是一种重要的工业原料和化学试剂,在医药、化工、机械、电子、冶金、纺织、皮革及食品工业中,都有着广泛的用途。例如,在食品工业上常用来制造葡萄糖、酱油、味精等;在机械热加工中,常用于钢铁制品的酸洗以除去铁锈;在化学工业中,盐酸常用于制备多种氯化物及其他各种含氯产品。

盐酸是通过将制得的氯化氢溶于水中而制备得到的。氯化氢的制备在工业

上通常采用直接化合法,即将氯碱工业的副产品氢气和氯气,通入合成炉中,让氢气流在氯气中平稳地燃烧生成氯化氢。实验室中通常是用浓硫酸与氯化钠在加热条件下制备氯化氢:



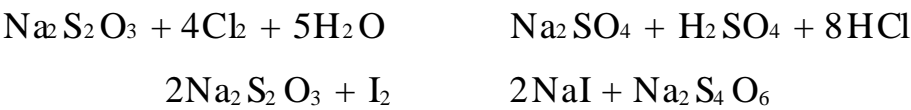
10. 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠常含结晶水, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗名海波或大苏打。它是无色晶体,无臭,有清凉带苦的味道,易溶于水,在潮湿的空气中潮解,在干燥空气中易风化。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 晶体热稳定性高,在中性或碱性水溶液中也很稳定,但在酸性溶液中易分解:



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 具有还原性,是中等强度的还原剂,例如:

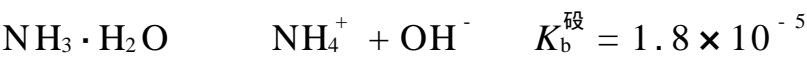


因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在纺织、造纸等工业中用作除氯剂;在分析化学中用来测定碘含量。

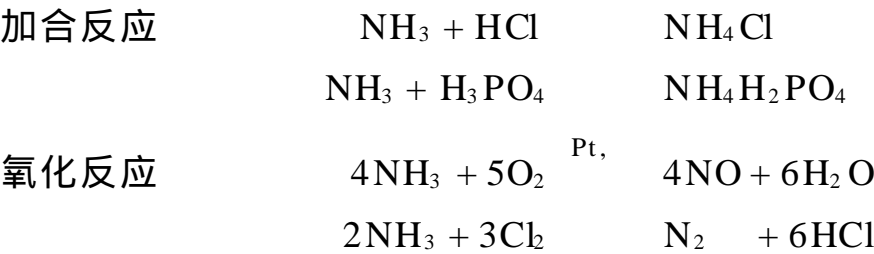
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的应用非常广泛,除了上述应用外,在照相业中作定影剂,在采矿业中用来从矿石中萃取银,在三废治理中用于处理含 CN^- 的废水,在医药行业中用来做重金属、砷化物、氰化物的解毒剂。另外,它还应用于制革、电镀、饮水净化等方面,也是分析化学中常用的试剂。

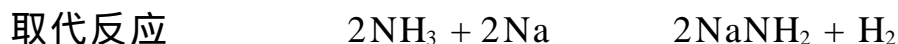
11. 氨

氨是无色有强烈刺激性臭味的气体,比空气轻,沸点为 -33°C ,熔点为 -77°C 。氨易溶于水,常温常压下 1 体积水可溶解 700 体积氨。氨的水溶液叫氨水($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$),氨水不稳定,易分解为氨与水。氨水会部分电离,相当于弱碱:



氨的化学性质很活泼,可以与许多物质发生化学反应,其反应类型包括加合、氧化与取代三种。





工业上,在高温、高压、催化剂的条件下,由 N_2 和 H_2 直接合成 NH_3 :



实验室中,通常采用加热 NH_4Cl 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的混合物的方法制取 NH_3 :



氨有着广泛的用途,它是氮肥工业的基础原料,也是制造硝酸、铵盐、纯碱等化工产品的基本原料。氨也是有机合成(如合成纤维、塑料、染料、尿素等)常用的原料,也用于医药(如安乃近,氨基比林等)的制备。液氨还是常用的致冷剂。

11.4 d 区元素

11.4.1 d 区元素的通性

d 区元素包括 B ~ B 族所有元素,又称过渡系列元素,四、五、六周期分别称为第一、第二、第三过渡系列。

1. 电子构型

d 区元素的价电子构型一般为 $(n-1)d^{1\sim 8}ns^{1\sim 2}$ 。与其他四区元素相比,其最大特点是具有未充满的 d 轨道(Pd 除外)。由于 $(n-1)d$ 轨道和 ns 轨道的能量相近,d 电子可部分或全部参与化学反应。而其最外层只有 1~2 个电子,较易失去,因此,d 区元素均为金属元素。

2. 物理性质

由于 d 区元素中的 d 电子可参与成键,单质的金属键很强。金属单质一般质地坚硬,色泽光亮,是电和热的良导体,其密度、硬度、熔点、沸点一般较高。在所有元素中,铬的硬度最大(9),钨的熔点最高(3407 °C),铀的密度最大($22.61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),铯的沸点最高(5687 °C)。

3. 化学性质

d 区元素因其特殊的电子构型,从而表现出以下几方面特性。

多种氧化值 由于 $(n-1)d$, ns 轨道能量相近,不仅 ns 电子可作为价电子, $(n-1)d$ 电子也可部分或全部作为价电子。因此,该区元素常具有多种氧化值,一般从 +2 到和元素所在族数数值相同的最高氧化值。

较强的配位性 由于 d 区元素的原子或离子具有未充满的 $(n-1)d$ 轨道及 ns , np 空轨道,并且有较大的有效核电荷;同时其原子或离子的半径又较主族

元素为小,因此它们不仅具有接受电子对的空轨道,同时还具有较强的吸引配位体的能力。因而它们有很强的形成配合物的倾向。例如,它们易形成氨配合物、氰基配合物、草酸基配合物等。除此之外,多数元素的中性原子能形成羰基配合物,如 $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 等,这是该区元素的一大特性。

离子的颜色 d 区元素的许多水合离子、配离子都呈现颜色,这主要是由于电子发生 d - d 跃迁所致。具有 d^0 , d^{10} 构型的离子,不可能发生 d - d 跃迁,因而是无色的,而具有其他 d 电子构型的离子一般具有一定的颜色。

11.4.2 重要元素及其化合物

1. 钛及其合金

金属钛为银白色,外观似钢。钛在地壳中的含量为第十位(0.42 %),属于含量较为丰富的金属元素。钛的熔点为 1680 ,沸点 3260 ,密度为 $4.5\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。钛具有特强的抗腐蚀作用,无论在常温或加热下,或在任意浓度的硝酸中均不被腐蚀。

钛的优异性能使之成为理想的结构材料和特殊的功能材料,从而广泛地应用于现代科技与工业的各个领域。钛或钛合金具有强度高、质量轻(仅为钢材的 57 %)、抗腐蚀、耐高低温等优异性能,不仅广泛用于超音速飞机、导弹、运载火箭和航天器上,也大量应用于石油化工、纺织、冶金机电设备等方面。

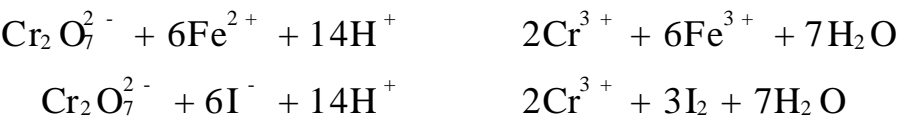
钛或钛合金的密度与人的骨骼相近,对体内有机物不起化学反应,且亲和力强,易为人体所容纳,对任何消毒方式都能适应,因而常用于接骨、制造人工关节等。

此外,钛或钛合金还具有特殊的记忆功能、超导功能和储氢功能等。

2. 重铬酸钾

重铬酸钾是铬的重要盐类,为橙红色晶体,俗称红钾矾。重铬酸钾不含结晶水,低温时溶解度小,易提纯,所以常用作定量分析中的基准物质。

重铬酸钾在酸性溶液中有强氧化性,能氧化 H_2S , H_2SO_3 , KI , FeSO_4 等许多物质,本身被还原为 Cr^{3+} ,是分析化学中常用的氧化剂之一,例如:



用重铬酸钾与浓硫酸可配成铬酸洗液,它具有强氧化性,是玻璃器皿的高效洗涤剂,多次使用后,转变为绿色(Cr^{3+})而失效。

重铬酸钾不仅是常用的化学试剂,在工业上还大量用于鞣革、印染、电镀和医药等方面。

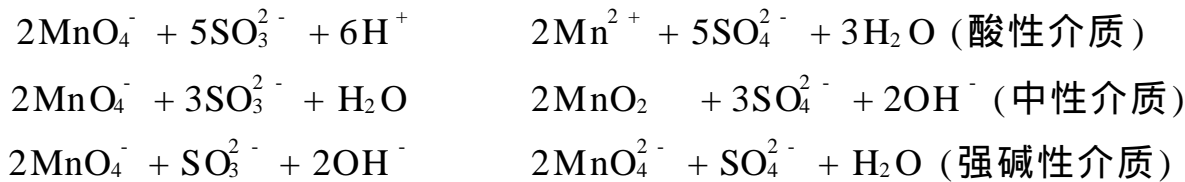
3. 高锰酸钾

高锰酸钾为紫黑色固体,易溶于水,呈现 MnO_4^- 的特征颜色即紫红色。其受热或见光易分解:

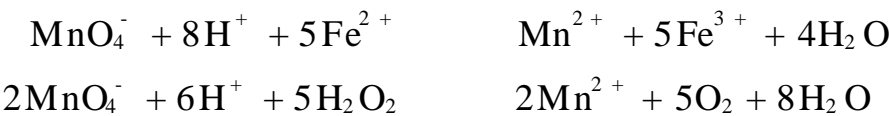


因此 KMnO_4 固体或配好的 KMnO_4 溶液应保存在棕色瓶中,置阴凉处。

高锰酸钾具有氧化性,其氧化能力随介质的酸碱性减弱而减弱,其还原产物也因介质的酸碱性不同而变化,如 KMnO_4 与 Na_2SO_3 的反应:



高锰酸钾的氧化性广泛应用于分析化学中的定量分析,如测定 Fe^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, H_2O_2 , SO_3^{2-} 等:



高锰酸钾在化学工业中用于生产维生素 C、糖精等,在轻化工业用作纤维、油脂的漂白和脱色,医疗上用作杀菌消毒剂和防腐剂。在日常生活中可用于饮食用具、器皿、蔬菜、水果等消毒。

4. 铁

纯净的铁是光亮的银白色金属,密度为 $7.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点为 1539°C ,沸点为 2500°C 。铁能被磁铁吸引,在磁场的作用下,铁自身也能具有磁性。铁可以与碳及其他一些元素互熔形成合金。

纯铁耐蚀能力较强。在干燥的空气中加热到 150°C 也不与氧作用,灼烧到 500°C 时形成 Fe_3O_4 ,在更高温度时,可形成 Fe_2O_3 。铁在 570°C 左右才能与水蒸气作用,但是,铁在潮湿的空气中即使室温条件也易生锈。

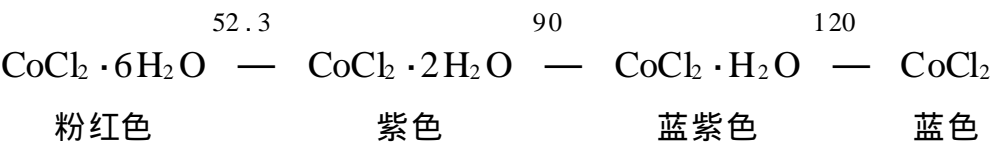
铁是中等活泼金属,能溶于稀盐酸和稀硫酸中,形成 Fe^{2+} 并放出氢气。冷的浓硝酸和浓硫酸能使其钝化。热的稀硝酸与铁反应时,若稀硝酸过量,则生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, NO 或 NH_4^+ ;若铁过量,则生成 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ 。在高温条件下,铁可以与氯、硫、磷等非金属直接化合。在 1200°C 时,铁与碳形成 Fe_3C ,这是钢铁中碳的主要存在形式。

铁及其合金是最基本的金属结构材料,在工农业生产以及日常生活的各个领域都有非常广泛的应用。钢铁的年产量是一个国家工业化程度的标志之一。

5. 氯化钴

氯化钴常含结晶水,最常见的 $\text{Co}(\quad)$ 盐是 $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。干燥的 CoCl_2 具有

较强的吸水性,吸水量达饱和时即为粉红色的 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。而其一旦受热,又会失去结晶水变为蓝色的 CoCl_2 :



因此,利用这种性质将 CoCl_2 与硅胶制成变色硅胶,常用作实验室中的干燥剂。

11.5 ds 区元素

11.5.1 ds 区元素的通性

ds 区元素包括 B, B 族元素,主要指铜族(Cu, Ag, Au)和锌族(Zn, Cd, Hg)六种元素,该区元素处于 d 区和 p 区之间,其性质有其独特之处。

1. 电子构型

ds 区元素的价电子构型为 $(n - 1)d^{10} ns^{1 \sim 2}$,其最外层电子构型与 s 区相同,但是它们的次外层电子数却不同。s 区元素只有最外层是价电子,原子半径较大;而 ds 区元素的最外层 s 电子和次外层部分的 d 电子都是价电子, np, nd 有空的价电子轨道,原子半径较小。

2. 物理性质

ds 区元素都具有特征的颜色,铜呈紫色,银呈白色,金呈黄色,锌呈微蓝色,镉和汞呈白色。

由于 $(n - 1)d$ 轨道是全充满的稳定状态,不参与成键,单质内金属键比较弱,因此与 d 区元素比较,ds 区元素有相对较低的熔、沸点。这种性质锌族尤为突出,汞(Hg)是常温下惟一的液态金属,气态汞是单原子分子。

另外,ds 区元素大多具有高的延展性、导热性和导电性。金是一切金属中延展性最好的,如 1 g 金既能拉成长 3 km 的丝,也能压成 1.0×10^{-4} mm 厚的金箔。银在所有金属中具有最好的导电性、导热性和最低的接触电阻。

3. 化学性质

铜族元素的原子半径小,其 ns^1 电子的活泼性远小于碱金属的 ns^1 电子,因此具有极大的稳定性,且单质的稳定性以 Cu, Ag, Au 的顺序增大。铜族元素具有多种氧化值,即它们失去 ns 电子后,还能继续失去 $(n - 1)d$ 电子,如 Cu^{2+} , Au^{3+} 等。

铜在干燥的空气中很稳定,有 CO_2 及潮湿的空气时,则在表面生成绿色碱式

碳酸铜,俗称铜绿。高温时,铜能与氧、硫、卤素直接化合。铜不溶于非氧化性稀酸,但能与 HNO_3 及热的浓 H_2SO_4 溶液作用。

银在空气中稳定,但银与含硫化氢的空气接触时,表面因生成一层 Ag_2S 而发暗,这是银币和银首饰变暗的原因。

金是铜族元素中最稳定的,在常温下它几乎不与任何其他物质反应,只有强氧化性的“王水”才能溶解它。因此,金是最好的金属货币。

锌族元素的性质既不同于铜族元素又不同于碱土金属。

锌族元素的氧化值一般为 +2,只有汞有 +1 氧化值的化合物,但以双聚离子 Hg_2^{2+} 形式存在,如 Hg_2Cl_2 。锌族元素的化学活泼性比碱土金属要低得多,依 $\text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$ 顺序依次降低。

锌与铝相似,具有两性,既可溶于酸,也可溶于碱中。在潮湿的空气中,锌表面易生成一层致密的碱式碳酸锌而起保护作用。锌还可与氧、硫、卤素等在加热时直接化合。

汞俗称水银,常温下很稳定,加热至 300 时才能与氧作用,生成红色的 HgO 。汞与硫在常温下混合研磨可生成无毒的 HgS 。汞还可与卤素在加热时直接化合成卤化汞。汞不溶于盐酸或稀硫酸,但能溶于热的浓硫酸和硝酸中。汞还能溶解多种金属,如金、银、锡、钠、钾等形成汞的合金,叫汞齐,如钠汞齐、锡汞齐等。

必须指出,无论是铜族元素还是锌族元素,它们都能与卤素离子、氰根等形成稳定程度不同的配离子,其配位数通常是 4 或 2。

11.5.2 重要化合物

1. 硫酸铜

硫酸铜 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗名胆矾,是蓝色斜方晶体,其水溶液也呈蓝色,故也有蓝矾之称。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 可逐步失水,在 250 时可失水变为无水硫酸铜。无水硫酸铜为白色粉末,不溶于乙醇和乙醚,其吸水性很强,吸水后即显出蓝色。可以利用这一性质来检验乙醚、乙醇等有机溶剂中的微量水分,并可做干燥剂使用。

CuSO_4 的水溶液由于水解而呈酸性。为防止水解,配制铜盐溶液时,常加入少量相应的酸:



硫酸铜通常是用热的浓硫酸溶解金属铜而制得



硫酸铜是制备其他铜化合物的重要原料。在电镀、电池、印染、染色、木材保存、颜料、杀虫剂等工业中都大量使用硫酸铜。在农业上将硫酸铜与石灰乳混合制得波尔多液,可用于防治或消灭植物的多种病虫害,加入贮水池中可以防止藻类生长。

2. 硝酸银

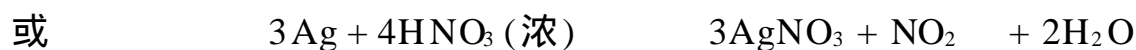
硝酸银是最重要的可溶性银盐,其晶体的熔点为 208°C ,在 440°C 时分解。若受日光照射或有微量有机物存在时,也逐渐分解。因此,硝酸银晶体或溶液都应装在棕色玻璃瓶内。



固体硝酸银或其溶液都是氧化剂,即使在室温条件下,许多有机物都能将它还原成黑色的银粉。例如硝酸银遇到蛋白质即生成黑色的蛋白银,所以皮肤或布与它接触后都会变黑。

在硝酸银的氨溶液中,加入有机还原剂如醛类、糖类或某些酸类,可以把银缓慢地还原出来生成银镜。这个反应常用来检验某些有机物,也用于制镜工业。

硝酸银的制法通常是:将银溶于硝酸,然后蒸发、结晶,即可得到无色的斜方晶体硝酸银:



硝酸银对有机物有破坏作用,在医药上常用 10% 的 AgNO_3 作为消毒剂或腐蚀剂。大量的硝酸银用于制造照相底片上的卤化银。此外,硝酸银也是一种重要的分析试剂。

3. 氯化锌

无水氯化锌是白色、容易潮解的固体。它的溶解度是固体盐中最大的,10 时,100g 水中可溶解 333g 的 ZnCl_2 ;它的吸水性很强,在有机化学中常用作去水剂和催化剂。

ZnCl_2 的浓溶液能形成配位酸而具有显著的酸性,因此该溶液也能溶解金属氧化物:



因此 ZnCl_2 的浓溶液通常称为焊药水,俗名“熟镪水”,在焊接金属时用它溶解、清除金属表面上的氧化物而不损害金属表面,便于焊接。 ZnCl_2 水溶液还可用作木材防腐剂,浓的 ZnCl_2 水溶液能溶解淀粉、丝绸和纤维素,因此不能用纸过滤

氯化锌。

$\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的糊状物, 由于生成 $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ 而迅速硬化, 所以可用作牙科粘合剂。

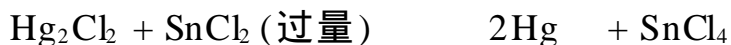
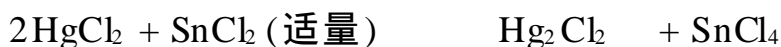
ZnCl_2 可通过 Zn 或 ZnO 与盐酸反应而制得。但是, 由于 ZnCl_2 的水解而通过蒸发 ZnCl_2 溶液无法制备无水 ZnCl_2 , 一般在干燥 HCl 气流中加热脱水来制备。

4. 氯化汞和氯化亚汞

氯化汞为针状晶体, 可溶于水, 有剧毒。氯化汞为共价型分子, 熔融时不导电, 它的熔点很低 (549 K) 易升华, 故俗称升汞。

HgCl_2 在水中稍有水解, 在氨水中氨解生成白色的氨基氯化汞沉淀。

在酸性溶液中, HgCl_2 是个较强的氧化剂, 例如可以被还原剂 SnCl_2 还原成氯化亚汞的白色沉淀或单质汞:



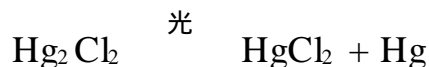
因此此反应也常用来检验 Hg^+ 或 Sn^{2+} 。

HgCl_2 的 1 : 1000 稀溶液常用于手术刀剪的消毒。 HgCl_2 也是生产聚氯乙烯中常用的催化剂。

高温下汞和氯气直接反应, 或用 HgO 溶于盐酸, 都可制得 HgCl_2 。通常也可利用其升华特性而通过 HgSO_4 和 NaCl 的混合物加热制备。

氯化亚汞是不溶于水的白色固体, 无毒, 因味略甜, 俗称甘汞, 医药上用作轻泻剂、利尿剂; 化学上常用作甘汞电极。

Hg_2Cl_2 加热或见光易分解:



故需贮存在棕色瓶中。

思 考 题

1. 元素通常可以分为哪几类? 金属和非金属在周期表中是如何划分的?
2. s 区元素有什么通性? IA 和 IIA 族元素的金属性递变规律如何?
3. p 区元素有什么特性?
4. 硼和碳为何易形成多原子单质分子?
5. d 区元素有什么通性?
6. 铜族元素、锌族元素各有什么特性?
7. “温室效应”的产生原因和后果是什么?

8. 变色硅胶作为干燥剂的原理是什么 ?
9. 焊接金属时,为什么常先用浓 ZnCl_2 溶液处理表面 ?

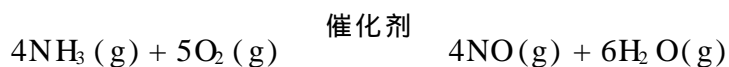
习 题

1. H_2O_2 既可作氧化剂又可作还原剂,试举例写出有关的化学方程式。
2. 写出下列反应的离子方程式。
 - (1) 锌与氢氧化钠的反应;
 - (2) 铜与稀硝酸的反应;
 - (3) 高锰酸钾在酸性溶液中与亚硫酸钠反应;
 - (4) 硼砂在水中水解;
 - (5) 氢氧化钠加入氯水中。

3. 解释下列现象,写出有关化学方程式。

- (1) 配制 SnCl_2 溶液时,常加入盐酸溶液;
- (2) 由 $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 制备无水 ZnCl_2 时,通常不用直接加热法制备;
- (3) 银器在含 H_2S 空气中变黑;
- (4) 铜器在潮湿的空气中会生成“铜绿”;
- (5) 浓 NaOH 瓶口,常有白色固体生成;
- (6) 碘难溶于水,却易溶于 KI 溶液中。

4. 氨催化氧化生成一氧化氮是生产硝酸的关键步骤:



- (1) 根据有关热力学数据,证明该反应常温下可自发进行;
- (2) 生产上一般选择反应温度为 800°C 左右,为什么 ?

5. 试分别比较碱金属元素与铜族元素、碱土金属元素与锌族元素之间的异同点。

6. 某 H_2O_2 溶液 20.00mL 酸化后与足量的 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液反应,用 $0.5000\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定生成的 I_2 ,用去 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液 40.00mL 。求 H_2O_2 溶液的浓度。

7. 浓 H_2SO_4 , $\text{NaOH}(\text{s})$, 无水 CaCl_2 , P_2O_5 都是常用的干燥剂。若要干燥 NH_3 ,应选用上述哪种干燥剂?为什么?

8. 卤素单质的氧化性有何递变规律?与原子结构有什么关系?

9. 完成下列各题。

- (1) 如何鉴别纯碱、烧碱和小苏打?
- (2) 有四种白色粉末,分别是 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCl_2 和 CaSO_4 ,试用化学方法鉴别;
- (3) 如何鉴别稀的 Br_2 水和 I_2 水(均为橙黄色);
- (4) 如何鉴别三种白色固体 NaCl , NaBr , NaI ?

10. How could you quickly distinguish between the following pairs of white solid substances ?

Write chemical reaction for each:

- (1) MgCl_2 and BaCl_2 ;

(2) NaHCO_3 and Na_2CO_3 ;

(3) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO ;

(4) NaHCO_3 and NaHSO_4 ;

(5) NaCl and NaI .

11. Chlorine gas can be prepared by adding dilute $\text{HCl}(\text{aq})$ dropwise onto potassium permanganate crystals, KMnO_4 . The KMnO_4 is reduced to $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$. What volume (in liters) of $1.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}(\text{aq})$ is required to react with 12.0 g KMnO_4 ?

化学视窗

新型陶瓷

陶瓷通常是氧化物(如 MgO , Al_2O_3 , ZrO_2 等)或由金属元素与非金属元素组成的非氧化物(如碳化物、硼化物、氮化物、硅化物等)。陶瓷材料在性能上有其独特的优越性,在热和机械性能方面,有耐高温、高硬度、耐磨损等;在电性能方面,有绝缘性、半导体性、磁性等;在化学方面有耐腐蚀、催化吸附等功能;在生物方面,具有一定生物相容性能等,但其缺点是韧性差。因此,研究开发性能更佳的新型陶瓷是当前材料科学中的一个重要领域。

1. 结构陶瓷

目前常见的有氮化硅(Si_3N_4)、碳化硅(SiC)、二氧化锆(ZrO_2)、三氧化铝(Al_2O_3)等。这些材料具有耐高温、耐磨、耐腐蚀、高硬度、质轻、脆性等特点,常用于作涡轮机的叶片、火箭喷嘴、轻质防弹用品、航天器外壳等。为改变其脆性的缺点,有研究者将不同配比的原材料和包埋有石墨或聚合物纤维的陶瓷复合材料制成纳米级原材料,经烧结后可大大提高其韧性。因此这类材料有望成为刀具、模具、汽车与火箭发动机的新型结构材料。

2. 超硬陶瓷

作为“天然陶瓷”的金刚石,其硬度高,但高温抗氧化性能较差。而新型陶瓷氮化硼材料,硬度仅次于金刚石,其高温抗氧化性能却比金刚石好得多。金刚石在 800 开始氧化,而立方晶系氮化硼在 1200 才开始氧化,这使其在耐高温超硬陶瓷材料方面有了良好的应用前景,如用于火箭喷嘴、高温电极、冶炼坩埚等。

3. 热敏陶瓷

半导体热敏陶瓷(PTC)是具有正温度系数的一种新型陶瓷,即温度上升到相变温度时,电阻急剧增大,这类陶瓷现已广泛用作各种温控元件,如电热器、电饭煲、烤箱、干燥器等。另外,湿敏元件 $\text{ZnO} - \text{Li}_2\text{O} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ 等已用在空调机上。

4. 生物陶瓷

生物陶瓷与生物的相容性极佳,可用来修补和代替骨骼、牙齿、心脏瓣膜等组织。它可分为生物惰性陶瓷和生物活性陶瓷二类。生物惰性陶瓷在人体中几乎不发生变化,包括 C , $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Si}_3\text{N}_4$, TiO_2 , $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ 等稳定的材料;生物活性陶瓷会造成分解、吸收、反应及沉淀作用,它们包括羟基磷灰石、磷酸三钙、 $\text{CaO} - \text{P}_2\text{O}_5$ 系等。

碳纤维具有强度大、挠性好、抗血栓性好、对组织刺激小、与人体组织亲和性

好等优点,已用作人工心脏瓣膜、血管、尿管、支气管、胆管、韧带、牙根及关节等。而单晶氧化铝因其具有相当高的抗弯强度、耐磨性及耐热性,已用于人工骨、牙根、关节及螺栓。用单晶氧化铝螺栓有不生锈、不溶解出有害离子、不需取出体外的优点,其缺点是难与骨产生骨性结合。

与生物惰性陶瓷相比,生物活性陶瓷具有更加优异的生物相容性,能与骨形成骨性界面,结合强度高、稳定性好,植入骨内还具有诱导骨细胞生长、逐渐参与代谢的能力,甚至可以完全与天然骨齿合成一体。它们既可以用来接合脊椎骨,也可以当作假牙植入材料、生物硬组织的修复和替换材料,如目前已推广使用的人工骨等。

新型合金

金属与金属复合即构成合金。作为新的功能材料,随着研究的深入,合金种类越来越多,应用也更加广泛。

1. 非晶合金

非晶合金与一般非晶固体一样,在结构上具长程无序而短程有序,在热力学上具亚稳定性。相对于金属材料,非晶合金具有如下一些特性,从而在许多新领域获得应用。

高强度、高韧性 非晶合金的抗拉强度及硬度为相应晶态合金的 5 ~ 20 倍。因此常用于制作玻璃钢、轮胎、传送带、高压管道、压力容器及火箭外壳等的增强纤维,也用于制作飞机构件、切削刀具、保安刀片和体育用品等。

高耐蚀性 非晶合金的耐蚀性比不锈钢要好得多。若在铁基、镍基和钴基合金中,铬含量达一定值时,可使腐蚀速率为零。目前已用于制造耐腐蚀管道、电池电极、海底电缆屏蔽、污水处理系统中的零件等。

软磁特性 非晶合金中没有晶粒,不存在磁晶各向异性,故磁特性极软。因此,可用作磁芯材料、磁头材料、磁泡材料及磁致伸缩材料等。

2. 记忆合金

记忆合金即具有形状记忆效应的合金。由于外界温度的提高,导致合金的晶体发生相变从而使材料自动恢复原来形态。它们具有高弹性、金属橡胶性能、高强度等特点,如 Ni - Ti, Ag - Cd, Cu - Cd, Cu - Al - Ni, Cu - Al - Zn 等合金,可用作调节装置的弹性元件(如离合器、节流阀、温控元素等)、热引擎材料、医疗材料(牙齿矫正材料)等。

3. 贮氢合金

氢是一种发热高、无污染、无公害、取之不尽、用之不竭的理想能源。但由于氢又是一种易燃易爆的气体,要在 - 253 °C 才液化,给氢的利用带来极大不便。

1968 年,美国首先发现 Mg - Ni 合金具有贮氢功能,1974 年,日本松下电器研究人员也发现 Ti - Mn 合金具有贮氢功能,随后,对贮氢合金的研究成为世界各国的热门课题之一。

过渡金属生成金属氢化物是其吸氢的原因,而过渡金属对氢的吸收和释放在一定条件下是可逆的,因而可用来贮氢。贮氢合金中最具代表性的是 LaNi_5 , 吸氢后生成 LaNi_5H_6 , 其贮氢密度超过了液态氢。可用于汽车、燃料电池等。但是,新型贮氢合金的研究和实际应用,还有待于人们继续努力。

4. 超耐热合金

Ni - Co 合金能耐 1200 ,用于喷气发动机和燃气轮机的构件,Ni - Cr - Fe 非磁性耐热合金在 1200 时仍具有高强度、韧性好的特点,可用于航天飞机的部件和原子反应堆的控制棒等。寻找耐高温、耐腐蚀、高强度、长寿命等要求的新型合金材料,仍是今后研究的方向。

第十二章 分离与富集

(*Separation and Preconcentration*)

学习要求：

1. 了解复杂物质分离与富集的目的和意义。
 2. 掌握各种常用分离与富集方法的基本原理。
-

在定量分析中,当试样组成比较简单时,将它处理成溶液后,便可直接进行测定。但在实际工作中,常遇到组成比较复杂的试样,测定时各组分之间往往发生相互干扰,这不仅影响分析结果的准确性,有时甚至无法进行测定。因此,必须选择适当的方法来消除其干扰。

控制分析条件或采用适当的掩蔽剂是消除干扰简单而有效的方法。但在很多情况下,仅仅通过控制条件和采用掩蔽法不能完全消除干扰,而必须将待测组分与干扰组分分离后才能进行测定。

有时,试样中待测组分含量极微,而测定方法的灵敏度不够,这时必须先将待测组分进行富集,然后进行测定。例如,汞及其化合物属剧毒物质,我国饮用水标准 Hg^{2+} 的含量不能超过 $1\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,这样低的含量常低于测定方法的检测限而难以测定,因此,需通过适当的方法分离富集后才能进行测定。富集过程往往也就是分离过程。

在分析化学中,常用的分离(separation)和富集(preconcentration)方法有沉淀分离法、液-液萃取分离法、离子交换分离法、色谱分离法、蒸馏和挥发分离法等。

12.1 沉淀分离法

沉淀分离法 (precipitation) 是利用沉淀反应进行分离的方法。在试液中加入适当的沉淀剂, 使待测组分沉淀出来, 或将干扰组分沉淀除去, 从而达到分离的目的。沉淀分离法的主要依据是溶度积原理。下面讨论几种较重要的沉淀分离方法。

12.1.1 无机沉淀剂沉淀分离法

1. 氢氧化物沉淀分离

多数金属离子都能生成氢氧化物沉淀, 由于各种氢氧化物的溶度积有很大差别, 因此可通过控制酸度的方法使某些金属离子形成氢氧化物沉淀而另一些金属离子不形成沉淀, 达到分离的目的。氢氧化物沉淀分离时常用下列试剂来控制溶液的酸度。

氢氧化钠 通常利用 NaOH 作沉淀剂, 使两性金属离子 (如 Al^{3+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 等) 与非两性离子进行分离。两性离子形成含氧酸根阴离子留在溶液中, 非两性离子则生成氢氧化物沉淀。

氨和氨缓冲液 利用它可将溶液的 pH 控制在 9 左右, 使高价金属离子与大部分一、二价金属离子进行分离。此时 Fe^{3+} , Al^{3+} 等形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀, Ag^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等与 NH_3 形成稳定的配合物而留在溶液中。

此外, 可利用其他缓冲液如醋酸 - 醋酸钠、六亚甲基四胺及其共轭酸等分别控制一定的 pH, 以进行沉淀分离。还可利用某些难溶化合物的悬浮液 (如 ZnO , MgO , CaCO_3 等) 来调节和控制溶液的 pH, 以达到沉淀分离的目的。

氢氧化物沉淀分离法的选择性欠好, 而且所得的沉淀为胶状沉淀, 共沉淀现象较为严重, 分离效果较差。为改善沉淀的性能, 减少共沉淀现象, 常采用“小体积沉淀法”, 即在尽量小的体积和尽量高的浓度, 同时在加入大量无干扰作用的盐的情况下进行沉淀。这样形成的沉淀含水分较少, 结构紧密, 而且大量无干扰作用的盐的加入, 减少沉淀对其他组分的吸附, 提高分离效率。

2. 硫化物沉淀分离

能形成硫化物沉淀的金属离子有 40 多种。由于各种金属硫化物的溶度积差异较大, 因此可通过控制溶液的酸度来控制溶液中硫离子的浓度, 使金属离子彼此分离。硫化氢是硫化物沉淀分离中的主要沉淀剂。强酸条件即 $0.3 \text{ mol} \cdot$

L^{-1} 的 HCl 溶液中通入 H_2S 时, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , As^{3+} 等能生成硫化物沉淀而与其他离子分离。弱酸性条件通入 H_2S 下, 除上述离子外, pH 为 2 左右时, Zn^{2+} 等形成硫化物沉淀; pH 为 5 ~ 6 时, Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} 等离子被沉淀。

硫化物沉淀分离的选择性不高, 大多数沉淀也是胶状沉淀, 共沉淀现象严重, 而且有时还存在后沉淀现象。如果用硫代乙酰胺作为沉淀剂, 利用其在酸性或碱性条件下水解反应产生的 H_2S 或 S^{2-} 进行均匀沉淀, 可使沉淀性质和分离效果得到改善。

12.1.2 有机沉淀剂沉淀分离法

由于利用有机沉淀剂进行沉淀分离具有选择性较好、灵敏度较高、生成的沉淀性能好等优点, 因此得到迅速的发展。表 12 - 1 列举了几种常见的有机沉淀剂及其分离应用。

表 12 - 1 几种常见的有机沉淀剂及其分离应用

有机沉淀剂	分 离 应 用
草酸	用于 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $Th()$, 稀土金属离子与 Fe^{3+} , Al^{3+} , $Zr()$, $Nb()$, $Ta()$ 等离子的分离, 前者形成草酸盐沉淀, 后者生成可溶性配合物
铜铁试剂 (N - 亚硝基苯胍铵盐)	用于在 1 : 9 H_2SO_4 介质中沉淀 Fe^{3+} , $Ti()$, $V()$ 而与 Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等离子的分离
铜试剂 (二乙基胺二硫代甲酸钠)	用于沉淀除去重金属, 使其与 Al^{3+} , 稀土和碱金属离子分离

12.1.3 共沉淀分离和富集

在试样中加入某种离子, 与沉淀剂形成沉淀, 利用该沉淀作为载体 (carrier), 将痕量组分定量地共沉淀下来, 然后将沉淀溶解在少量溶剂中, 以达到分离和富集的目的, 这种方法称为共沉淀 (coprecipitation) 分离法。在重量分析中, 共沉淀现象是一种消极因素, 在分离富集中, 却能利用共沉淀现象来分离和富集微量组分。常用的共沉淀剂有无机共沉淀剂和有机共沉淀剂两类。

无机共沉淀剂主要利用表面吸附作用和生成混晶进行共沉淀。由于金属氢氧化物和硫化物沉淀都是胶状的非晶型沉淀, 沉淀比表面大, 吸附能力强, 有利于痕量组分的共沉淀富集, 因此是常用的表面吸附共沉淀载体。例如, 测定自来水中痕量 Pb^{2+} , 可先加入适量 Hg^{2+} , 再用 H_2S 作为沉淀剂, 利用生成的 HgS 作载体, 使 PbS 共沉淀而富集后再进行测定。利用表面吸附作用进行共沉淀通常选择性不高, 而且引入较多的载体离子, 对后续的分析有时会造成困难。在沉淀时, 若两种离子的半径相似, 所形成的沉淀晶体结构相同, 则它们极易形成混晶

而共同析出,如 $\text{BaSO}_4 - \text{PbSO}_4$, $\text{BaSO}_4 - \text{RaSO}_4$, $\text{CdCO}_3 - \text{SrCO}_3$ 等。利用生成混晶进行共沉淀的选择性较好。

目前分析上经常采用有机共沉淀剂。有机共沉淀剂通常是一些大分子,形成的沉淀表面吸附少,选择性高。沉淀剂本身相对分子质量大,分子体积大,形成沉淀的体积也较大,有利于痕量组分的共沉淀。另外,存在于沉淀中的有机共沉淀剂,经灼烧后可除去,不会影响后续的分析。它的作用机理与无机共沉淀剂不同,不是依靠表面吸附或形成混晶将待测组分载带下来,而是先把无机离子转化为疏水化合物,然后用与结构相似的有机共沉淀剂将其载带下来。例如, Ni^{2+} 与丁二酮肟生成难溶的螯合物,但当 Ni^{2+} 含量很低时,丁二酮肟不能将其沉淀下来。若再加入与其结构相似的丁二酮肟二烷酯的乙醇溶液,由于丁二酮肟二烷酯难溶于水,在水溶液中析出并将镍的丁二酮肟配合物共沉淀下来,不能与丁二酮肟生成难溶螯合物的其他离子仍留在溶液中,因此选择性高。丁二酮肟二烷酯与 Ni^{2+} 及其螯合物都不发生反应,故这类载体称为惰性共沉淀剂。常用的惰性共沉淀剂还有 - 萘酚、酚酞等。

12.2 液 - 液萃取分离法

液 - 液萃取(liquid - liquid extraction)分离法又称溶剂萃取(solvent extraction)分离法,是应用广泛的分离方法之一。这种方法是利用与水不相溶的有机溶剂与试液一起振荡,放置分层,这时,一些组分进入有机相,另一些组分仍留在水相中,从而达到分离富集的目的。萃取分离法所需的仪器设备简单,操作快速,分离富集效果好,既能用于大量元素的分离,又能用于微量元素的分离与富集。缺点是费时,工作量较大,而且萃取溶剂往往是有毒、易挥发、易燃的物质,因此在应用上受到一定的限制。

12.2.1 萃取分离的基本原理

1. 萃取过程的本质

根据相似相溶原理,一般无机盐如 NaCl , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 等都是离子型化合物,具有易溶于水而难溶于有机溶剂的性质,这种性质称为亲水性。许多有机化合物如油脂、苯、长链烷烃等,它们是共价化合物,是非极性或弱极性化合物,因此这类化合物具有难溶于水而易溶于有机溶剂的性质,这种性质称为疏水性或亲油性。萃取分离就是利用物质对水亲疏的不同,使组分在两相中分离。

欲从水相中把无机离子等亲水性物质萃取至有机相中,必须设法将其亲水

性转化为疏水性。例如, Ni^{2+} 在水溶液中以水合离子形式存在, 是亲水的。要使其转化为疏水性必须中和其电荷, 并且引入疏水基团取代水合分子, 使其形成疏水性的、能溶于有机溶剂的化合物。为此可在 pH = 9 的氨性溶液中, 加入丁二酮肟, 使其形成螯合物。此螯合物不带电荷, 而且 Ni^{2+} 被疏水性的丁二酮肟分子包围, 因而具有疏水性, 能被有机溶剂如氯仿萃取。因此可以说, 萃取的本质就是物质由亲水性转化为疏水性。

有时需要把有机相中的物质再转入水相, 这个过程称为反萃取(counter extraction)。如上述的 Ni^{2+} - 丁二酮肟螯合物, 被氯仿萃取后, 将水相更换为 $0.5 \sim 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液, 有机相中的螯合物被破坏, Ni^{2+} 又恢复了亲水性, 重新返回水相。萃取和反萃取配合使用, 能提高萃取分离的选择性。

2. 分配系数和分配比

物质在水相和有机相中都有一定的溶解度。亲水性强的物质在水相中的溶解度较大, 而在有机相中溶解度较小; 疏水性物质则相反。用有机溶剂从水相中萃取溶质 A 时, 溶质 A 就会在两相间进行分配, 如果溶质 A 在两相中存在的型体相同, 达到分配平衡时在有机相中的平衡浓度 $c(\text{A})_o$ 和在水相中的平衡浓度 $c(\text{A})_w$ 之比在一定温度下是一常数, 即

$$K_D = \frac{c(\text{A})_o}{c(\text{A})_w} \quad (12 - 1)$$

此式称为分配定律, K_D 为分配系数(distribution coefficient)。

实际上, 萃取过程常常伴随有解离、缔合或配位等多种化学作用, 溶质 A 在水相和有机相可能有多种存在形式, 这时分配定律就不适用了。于是又引入分配比(distribution ration)这一参数, 它是指溶质在有机相中的各种存在形式的总浓度 c_o 和在水相中的各种存在形式的总浓度 c_w 之比, 用 D 表示为

$$D = \frac{c_o}{c_w} \quad (12 - 2)$$

只有在最简单的萃取体系中, 溶质在两相中的存在形式完全相同时, $D = K_D$, 而在大多数情况下 $D \neq K_D$ 。当两相的体积相等时, 若 $D > 1$, 说明溶质进入有机相的量比留在水相中的量多。在实际工作中, 一般要求 D 至少大于 10。

3. 萃取率

在分析工作中, 常用萃取率(percentage extraction) E 表示萃取的完全程度。萃取率是物质被萃取到有机相中的百分率。

$$E = \frac{\text{溶质 A 在有机相中的总量}}{\text{溶质 A 的总量}} \times 100\%$$

$$= \frac{c_o V_o}{c_o V_o + c_w V_w} \times 100 \% \tag{12 - 3}$$

如果分子分母同除 $c_w V_o$, 则得

$$E = \frac{D}{D + \frac{V_w}{V_o}} \times 100 \% \tag{12 - 4}$$

式中 V_w / V_o 又称相比。该式表明萃取率由分配比和相比决定。一方面, 当相比一定时, 萃取率仅取决于分配比 D , D 越大, 萃取效率越高。例如, 用等体积的有机溶剂进行萃取即相比为 1 时, 式(12 - 4)可表示为

$$E = \frac{D}{D + 1} \times 100 \% \tag{12 - 5}$$

则不同 D 值的萃取率 E 如下:

D	1	10	100	1000
$E / \%$	50	91	99	99.9

若一次萃取要求萃取率达到 99.9% 时, D 必须大于 1000。另一方面, 如果 D 一定, 则通过减少相比 V_w / V_o , 即增加有机溶剂的用量, 也可提高萃取效率, 但效果不太显著, 而且增加有机溶剂的用量, 将使萃取后溶质在有机相中的浓度降低, 不利于进一步的分离和测定。因此在实际工作中, 若 D 较小, 常常采用连续多次萃取的方法提高萃取效率。

设体积为 V_w 的水溶液中含有被萃取的溶质质量 m_0 , 用体积为 V_o 的有机溶剂萃取, 一次萃取后水相中剩余溶质质量 m_1 , 则进入有机相的质量为 $(m_0 - m_1)$, 此时分配比为

$$D = \frac{c_o}{c_w} = \frac{(m_0 - m_1) / V_o}{m_1 / V_w}$$

则

$$m_1 = m_0 \frac{V_w}{D V_o + V_w}$$

不难导出, 当用体积为 V_o 的有机溶剂萃取 n 次, 水相中剩余溶质 m_n 为

$$m_n = m_0 \frac{V_w^n}{D^n V_o^n + V_w^n} \tag{12 - 6}$$

例 12 - 1 含 I_2 的水溶液 100 mL, 其中含 I_2 10.00 mg。用 90mL CCl_4 按下述两种方式进行萃取: (1) 90 mL 一次萃取; (2) 每次用 30 mL, 分三次萃取。试比较其萃取效率。 ($D = 85$)

解: (1) 用 90 mL CCl_4 一次萃取时

$$m_1 = 10.00 \text{ mg} \times \frac{100 \text{ mL}}{85 \times 90 \text{ mL} + 100 \text{ mL}} = 0.13 \text{ mg}$$

$$E = \frac{(10.00 - 0.13) \text{ mg}}{10.00 \text{ mg}} \times 100\% = 98.7\%$$

(2) 每次用 30 mL CCl₄, 分三次萃取时

$$m_3 = 10.00 \text{ mg} \times \frac{100 \text{ mL}}{85 \times 30 \text{ mL} + 100 \text{ mL}}^3 = 0.00054 \text{ mg}$$
$$E = \frac{(10.00 - 0.00054) \text{ mg}}{10.00 \text{ mg}} \times 100\% = 99.99\%$$

由此可见, 同样量的萃取溶剂, 分几次萃取的效率比一次萃取的效率。

12.2.2 重要的萃取体系

在无机分析中, 测定的元素大多以离子状态存在于水溶液中, 它们是亲水性的。如果用与水不混溶的有机溶剂将它们萃取分离, 必须在水中加入某种试剂, 使被萃取物质与该试剂结合, 设法将被萃取物质由亲水性转换为疏水性。通常这种试剂称为萃取剂, 而用于萃取的有机溶剂称为萃取溶剂。根据被萃取组分与萃取剂间反应类型的不同, 萃取体系主要有螯合物萃取体系和离子缔合物萃取体系。

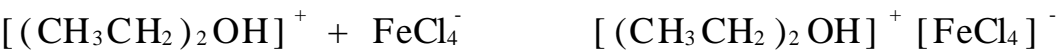
1. 螯合物萃取体系

螯合物萃取中使用的萃取剂(即螯合剂)一般是有机弱酸或弱碱, 它们能与待萃取的金属离子形成电中性的螯合物, 同时萃取剂本身应含有较多的疏水基团, 有利于有机溶剂的萃取。例如, Ni²⁺ 与丁二酮肟反应形成的螯合物不带电荷, 而且 Ni²⁺ 被疏水性的丁二酮肟分子所包围, 因此整个螯合物具有疏水性, 易被 CHCl₃, CCl₄ 等有机溶剂萃取。常见的螯合剂还有 8 - 羟基喹啉、双硫腙、乙酰丙酮等。

萃取效率与螯合物的稳定性、螯合物在有机相中的分配系数等有关。螯合剂与金属离子形成的螯合物越稳定, 螯合物在有机相的分配系数越大, 则萃取效率越高。由于不同金属离子所生成的螯合物稳定性不同, 螯合物在两相中的分配系数不同, 因此可选择适当的萃取条件, 如萃取剂和萃取溶剂的种类、溶液的酸度等, 就可使不同的金属离子通过萃取得以分离。

2. 离子缔合物萃取体系

阴离子和阳离子通过静电引力结合形成的电中性化合物称为离子缔合物 (ion association complexes)。缔合物具有疏水性, 能被有机溶剂萃取。例如, 在 6 mol·L⁻¹ HCl 溶液中, 用乙醚萃取 Fe³⁺ 时, Fe³⁺ 与 Cl⁻ 配合形成配阴离子 FeCl₄⁻, 溶剂乙醚与 H⁺ 结合形成阳离子 [(CH₃CH₂)₂OH]⁺, 该阳离子与配阴离子缔合形成中性分子, 可被乙醚所萃取:



这类萃取体系的特点是溶剂分子也参加到被萃取的分子中去,因此它既是萃取剂又是萃取溶剂。除醚类外,还有酮类如甲基异丁基酮、酯类如乙酸乙酯、醇类如环己醇等。

12.3 离子交换分离法

利用离子交换剂与溶液中离子发生交换反应而使离子分离的方法,称为离子交换分离法(ion exchange)。该方法分离效率高,既能用于带相反电荷离子间的分离,也能用于带相同电荷离子间的分离,尤其是它还能用于性质相近的离子间的分离以及微量组分的富集和高纯物质的制备。

离子交换剂的种类很多,可分为无机离子交换剂和有机离子交换剂。前者因交换能力低,化学性质不稳定和机械强度差,在应用上受到很大的限制。目前应用较多的是有机离子交换剂,如离子交换树脂。

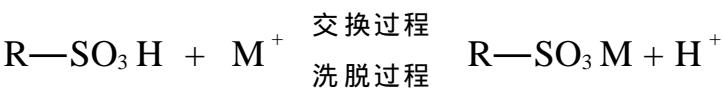
12.3.1 离子交换树脂的种类和性质

1. 离子交换树脂的种类

离子交换树脂(ion exchange resin)是一类具有网状结构的高分子聚合物,在水、酸和碱中难溶,对一般的有机溶剂、较弱的氧化剂和还原剂等具有一定的稳定性。在网状结构的骨架上有许多可以被交换的活性基团,根据这些活性基团的不同,离子交换树脂可分为

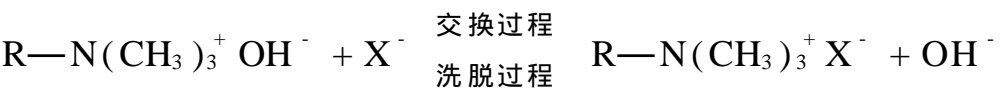
阳离子交换树脂—	弱酸型阳离子交换树脂
	强酸型阳离子交换树脂
离子交换树脂— 阴离子交换树脂—	弱碱型阴离子交换树脂
	强碱型阴离子交换树脂
螯合树脂	

阳离子交换树脂 这类树脂的活性基团为酸性基团,酸性基团上的 H^+ 可以与溶液中的阳离子发生交换作用。根据活性基团的强弱,可分为强酸型和弱酸型两类。强酸型交换树脂含有磺酸基($-SO_3H$),弱酸型交换树脂含有羧基($-COOH$)或酚羟基($-OH$)。强酸型阳离子树脂在酸性、碱性和中性溶液中都能使用,因此在分析化学中应用较多。弱酸型阳离子交换树脂在酸性溶液中不能使用。 $R-COOH$ 和 $R-OH$ 型树脂分别适用于 $pH > 4$ 和 $pH > 9.5$ 的溶液,因此应用范围受到一定的限制,但这类树脂的选择性高,可用来分离不同强度的有机碱。以强酸型离子交换树脂为例,其交换和洗脱过程可表示为



溶液中的 M^+ 进入树脂的网状结构中,而 H^+ 则交换进入溶液中。由于交换过程是可逆过程,如果以适当浓度的酸溶液处理已交换的树脂,反应将逆向进行,树脂中的阳离子 M^+ 又重新被 H^+ 所取代, M^+ 进入溶液,而树脂又恢复原状,这一过程称为洗脱过程或树脂的再生过程。再生后的树脂又可再次使用。

阴离子交换树脂 这类树脂的活性基团为碱性基团,碱性基团中的 OH^- 可以与溶液中的阴离子发生交换作用。根据活性基团的强弱,也可分为强碱型和弱碱型两类。强碱型交换树脂含有季铵基 $[\text{—N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}]$,弱碱型交换树脂含有伯氨基 (—NH_2) 、仲氨基 $[\text{—NH}(\text{CH}_3)]$ 、叔氨基 $[\text{—N}(\text{CH}_3)_2]$ 。树脂水合后分别成为 $\text{R—N}(\text{CH}_3)_3^+ \text{OH}^-$, $\text{R—NH}_3^+ \text{OH}^-$, $\text{R—NH}_2(\text{CH}_3)^+ \text{OH}^-$, $\text{R—NH}(\text{CH}_3)_2^+ \text{OH}^-$ 。因此,这些树脂中的 OH^- 可以与溶液中的阴离子发生交换,以强碱型离子交换树脂为例,其交换和洗脱过程可表示为

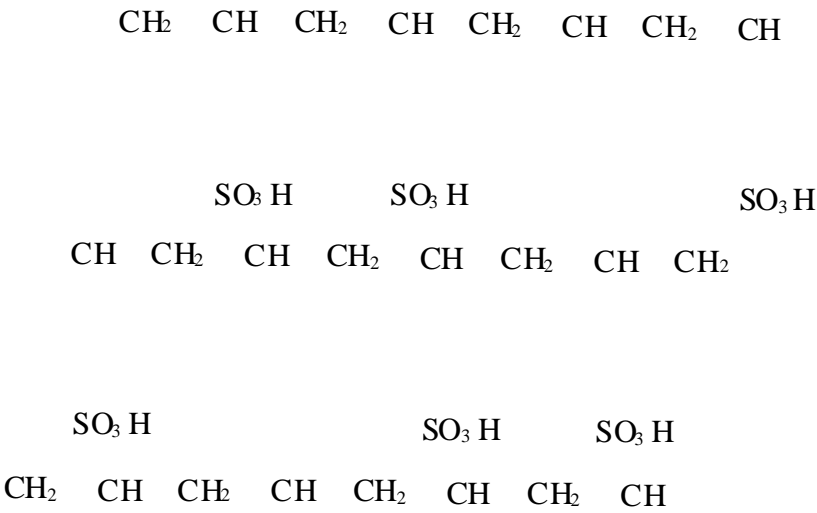


交换后的树脂经适当浓度的碱溶液处理后可以再生。

螯合树脂 这类树脂含有特殊活性基团,可与某些金属离子形成螯合物,在交换过程中能选择性地交换某种金属离子。如含有氨羧基 $[\text{—N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的螯合树脂,对 Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 等金属离子有很好的选择性螯合作用。从有机试剂的构效理论出发,可以根据需要,有目的地合成一些新的螯合树脂,解决某些性质相似的离子的分离与富集问题。

2. 离子交换树脂的结构

离子交换树脂是网状结构的高聚物。例如常用的聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂,是以苯乙烯和二乙烯苯聚合后经磺化制得的聚合物:



由碳链和苯环组成了树脂的骨架,整个树脂的结构中有可以伸缩的网状结构,树

脂上的磺酸基是活性基团,当树脂浸泡在水中时, $-\text{SO}_3\text{H}$ 中的 H^+ 与溶液中的阳离子发生交换。

3. 交联度和交换容量

交联度 (degree of cross_linking) 和交换容量 (exchange capacity) 是树脂的重要性质。在上述的聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂中是苯乙烯聚合成长链,而由二乙烯苯将各链状的分子联成网状结构,因此二乙烯苯称交联剂 (cross_linking reagent)。树脂中所含交联剂的质量百分数就是该树脂的交联度。

交联度的大小直接影响树脂的空隙度。交联度大,网眼小,树脂结构紧密,离子难以进入树脂相,交换反应速率慢,但选择性高;相反,交联度小,网眼大,交换反应速率快,但选择性差。在实际工作中,树脂的交联度一般在 $4\% \sim 14\%$ 为宜。

交换容量是指每克干树脂所能交换的物质的量,通常以 $\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 表示。它取决于树脂网状结构内所含活性基团的数目。交换容量可通过实验的方法测得,一般树脂的交换容量为 $3 \sim 6 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

12.3.2 离子交换亲和力

离子在树脂上的交换能力的大小称为离子交换的亲和力 (affinity)。这种亲和力的大小与水合离子半径、离子的电荷以及离子的极化程度有关。水合离子半径越小、电荷越高、极化度越高,其亲和力越大。实验表明,在常温下,稀溶液中,树脂对离子的亲和力顺序如下。

1. 强酸型阳离子交换树脂

不同价态的离子: $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Fe}^{3+} < \text{Th}(\quad)$

相同价态的离子: $\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$

$\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+}$

2. 强碱型阴离子交换树脂

$\text{F}^- < \text{OH}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCOO}^- < \text{Cl}^- < \text{NO}_2^- < \text{CN}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{HSO}_4^- < \text{I}^- < \text{CrO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-}$

由于树脂对离子的亲和力强弱不同,进行离子交换时,就有一定的选择性。如果溶液中离子的浓度相同,则亲和力大的离子先被交换,亲和力小的离子后被交换。选用适当的洗脱剂进行洗脱时,后被交换上去的离子被先洗脱下来,从而使各种离子得以分离。

12.3.3 离子交换分离操作过程

离子交换分离一般都是在交换柱上进行的,其操作过程如下。

1. 树脂的选择和处理

根据分离的对象和要求,选择适当类型和粒度的树脂。树脂先用水浸泡,再用 $4 \sim 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液浸泡以除去杂质,并使树脂溶胀,最后用水冲洗至中性,浸于水中备用。此时阳离子树脂已处理成 H 型,阴离子树脂已处理成 Cl 型。

2. 装柱

装柱时应避免树脂层中出现气泡现象,因此经过处理的树脂应该在柱中充满水的情况下装入柱中。树脂床的高度一般约为柱高的 90%。为防止树脂的干裂,树脂的顶部应保持一定的液面。

3. 交换

将待分离的试液缓慢地倾入柱中,并以适当的流速由上而下流经柱中进行交换。交换完成后,用洗涤液洗去残留的溶液及从树脂中被交换下来的离子。

4. 洗脱

将交换到树脂上的离子,用适当的洗脱剂置换下来。阳离子交换树脂常用 HCl 溶液作洗脱剂,阴离子交换树脂常用 HCl, NaOH 或 NaCl 作洗脱剂。

5. 树脂的再生

把柱内的树脂恢复到交换前的形式。多数情况下洗脱过程也就是树脂的再生过程。

12.3.4 离子交换分离法的应用

目前离子交换分离法已成为分析、分离各种无机离子和有机离子以及蛋白质、核酸、多糖之类大分子物质的极其重要的工具。它被广泛应用于科研、生产等方面。

1. 水的净化

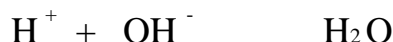
水中常含有可溶性的盐类,可用离子交换法进行净化。如果让自来水先通过 H 型强酸性阳离子交换树脂,则水中的阳离子可被交换除去:



然后再通过 OH 型强碱性阴离子交换树脂,则水中的阴离子可被交换除去:



同时交换下来的 H^+ 和 OH^- 结合形成 H_2O :



因此可方便地得到不含可溶性盐类的纯净水,通过这样得到的水称去离子水,可以代替蒸馏水使用。

2. 干扰离子的分离

对于不同电荷的离子,用离子交换分离的方法排除干扰最为简单方便。例

如,用 BaSO_4 重量法测定黄铁矿中硫的含量时,由于大量 Fe^{3+} , Ca^{2+} 的存在,会与 BaSO_4 共沉淀而使 BaSO_4 沉淀严重不纯,影响硫的含量的准确测定。若将含待测物的酸性溶液通过阳离子交换树脂,则 Fe^{3+} , Ca^{2+} 被树脂吸附, HSO_4^- 进入流出液,从而消除 Fe^{3+} , Ca^{2+} 的干扰。

对于相同电荷的离子,可以利用树脂对离子的亲和力不同而加以分离或将它们转化为不同电荷的离子后再进行分离。例如, Li^+ , Na^+ , K^+ 的分离,将含 Li^+ , Na^+ , K^+ 的混合液通过强酸型阳离子交换树脂,三种离子均被树脂吸附,由于树脂对这三种离子的亲和力大小顺序依次为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$,当用稀 HCl 溶液淋洗时, Li^+ 先被洗脱,然后是 Na^+ ,最后是 K^+ ,因此通过离子交换法同样也可使 Li^+ , Na^+ , K^+ 得到分离。再如,钢铁中微量铝的测定, Fe^{3+} 的干扰也可用离子交换法消除。将试样溶解后处理成 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液,此时,溶液中 Fe^{3+} 以 FeCl_4^- 形式存在,而 Al^{3+} 仍以阳离子形式存在,因此可通过阴离子树脂除去 FeCl_4^- ,消除 Fe^{3+} 的干扰。

3. 生化分离

在生化分离中,根据各种物质对树脂亲和力的不同,选用适当的洗脱剂,利用离子交换分离法可用于氨基酸混合物、核苷酸混合物、蛋白质等多种物质的分离。例如,用强酸性阳离子交换树脂 AG - 50W - X₄可有效地分离 AMP, CMP, GMP 和 UMP 四种核苷酸混合物。

4. 痕量组分的富集

离子交换法不仅可进行干扰组分的分离,而且也是痕量组分富集的有效方法之一。例如,采用含有氨羧基 $[-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2]$ 的螯合树脂,可将海水中微量的 Zn, Cu, Ni, Co 和 Cd 等金属离子富集到小柱上,用小体积的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 洗脱后用原子吸收光谱法进行测定。

12.4 薄层色谱分离法

这种方法是由一种流动相带着试样经过固定相,物质在两相之间进行反复的分配,由于不同的物质在两相中的分配系数不同,移动的速度也不同,从而达到相互分离的目的。色谱法的最大特点是分离效率高,能将各种性质极相似的组分彼此分离。

色谱分离法按其操作方式可分为柱上色谱法、纸上色谱法和薄层色谱法。薄层色谱法是柱上色谱法与纸上色谱法相结合发展起来的一种新技术。该方法具有设备简单、操作简便、分离速度快、效果好、灵敏度高等特点。近年来,薄层

色谱法的发展非常迅猛,在有机物的剖析、药物、农药残留量和生物大分子等的分离分析,有广泛的应用。

12.4.1 方法原理

薄层色谱分离法(thin_layer chromatography)是在一块平滑的玻璃板上均匀地涂布一层吸附剂(如硅胶、活性氧化铝、硅藻土、纤维素等)作为固定相,把少量的试液滴在薄层板的一端距边缘一定距离处(称为原点),然后将薄层板置于密闭、盛有展开剂的容器中,并使点有试样的一端浸入展开剂中,如图 12 - 1 所示。展开剂为流动相,由于薄层板的毛细作用,沿着吸附剂由下而上移动,遇到试样时,试样就溶解在展开剂中并随展开剂向上移动。在此过程中,试样中的各组分在固定相和流动相之间不断地发生溶解、吸附、再溶解、再吸附的分配过程。由于流动相和固定相对不同物质的吸附和溶解能力不同,当展开剂流动时,不同物质在固定相上移动的速度各不相同。易被吸附的物质移动速度慢,较难被吸附的物质移动速度快。经过一段时间后,不同物质在板上上升的距离不一样而彼此分开,在薄层板上形成相互分开的斑点。

通常用比移值(R_f)来衡量各组分的分离情况。比移值是指溶质在固定相上由原点移动至斑点中心的距离与展开剂由原点移动至溶剂前沿的距离之比。根据图 12 - 2 所示,比移值(R_f)可表示为

图 12 - 1 薄层色谱分离法示意图

图 12 - 2 比移值的计算

$$R_f = \frac{a}{b} \tag{12 - 7}$$

R_f 在 0 ~ 1 之间。若 $R_f = 0$,表明该组分基本上留在原点不动,该组分在流动相中的分配比非常小;若 $R_f = 1$,表明该组分随溶剂一起上升,该组分在流动相中的分配比非常大,而在固定相中的吸附非常小。根据物质的 R_f 值,可以判断各组分彼此能否用薄层色谱法分离。一般说, R_f 值只要相差 0.02 以上,就能彼此分离。

薄层色谱法的吸附剂和展开剂的一般选择原则是:非极性组分的分离,选用活性强的吸附剂和非极性展开剂;极性组分的分离,选用活性弱的吸附剂和极性展开剂。

12.4.2 薄层的制备和展开

在薄层色谱法中常用的固相吸附剂有硅胶、氧化铝、硅藻土、纤维素等。其中,硅胶是酸性物质,氧化铝是碱性物质,均具有活性,前者可用于吸附和分配色谱,后者主要用于吸附色谱。硅藻土不活泼,而纤维素无活性,可用作分配色谱的载体。吸附剂的粒度一般以 100 ~ 250 目较合适。使用时用蒸馏水将吸附剂粉末调制成浆状,然后均匀地涂布在表面平整光洁的玻璃板上。涂布后放置固化约半小时。用于吸附色谱的薄层需在 110 °C 下加热活化;而用于分配色谱的薄层,则无需干燥,固化后残留的水分起固定相作用。

在薄层板上用铅笔标记原点位置后,用毛细管把浓缩的试样和标准样品点在同一条起点线上。待试样溶剂蒸发干后将薄层板放入在底部有展开剂、内部充满展开剂蒸气的密闭玻璃容器中(按照图 12 - 1 所示)展开,直至溶剂的前沿上升至接近薄层上端时,停止操作。

12.4.3 薄层色谱法的定性和定量分析

从展开容器中取出薄层板,用铅笔标记溶剂前沿的位置,并且设法确定各种被分离组分的位置。如果是有色组分,则可简单地确定各个分离组分的位置;如果是无色组分,则可通过喷洒一种适当的试剂使各个被分离组分显色后,确定其位置。

在一定条件下, R_f 值是物质的特征值,可以利用 R_f 值作为定性分析的依据。但是由于影响 R_f 值的因素很多,进行定性判断时,最好用已知的标准物质作对照。

通过将试样产生的斑点和标准样斑点,进行斑点面积的大小和斑点颜色的深浅比较对照,进行半定量分析。或者将吸附剂上的斑点刮下,用适当溶剂将其溶解后,再用适当的方法进行定量测定。目前,最好的方法是利用薄层色谱扫描仪,通过荧光和放射对斑点进行测定。这种方法快速、自动而且准确。

12.5 新的分离和富集方法简介

近年来出现了许多新的分离与富集方法,如超临界萃取分离法、固相微萃取

分离法、膜分离、毛细管电泳分离法等。其中超临界萃取分离法和膜分离近些年来引起人们的重视,发展迅猛,下面简单介绍这两种分离方法。

12.5.1 超临界萃取分离法

超临界萃取 (supercritical extraction) 分离法是利用超临界流体 (supercritical fluid) 作为萃取剂的一种萃取分离方法。它是 20 世纪 80 年代出现的一种高效率、高选择性的分离技术。

1. 基本原理

图 12 - 3 是物质的相图。根据热力学原理,当物质所处的温度 T 大于其临界温度 T_c ,同时压力 p 大于其临界压力 p_c 时,该物质即处于超临界状态,在此状态下的流体即称为超临界流体,它是介于气液之间的一种既非气态又非液态的物态。由表 12 - 2 可见,一方面,超临界流体的密度较大,与液体相近,因此如同液体一样,它与溶质分子间的作用力很强,溶解能力大;另一方面,它的粘度较小,接近与气体,所以传质速率很快,而且表面张力小,渗透容易,因此可实现快速、高效地萃取分离。

超临界流体的密度对温度与压力的变化非常敏感,而其溶解能力在一定压力下与其密度成正比,因此可通过对温度和压力的控制改变物质的溶解度。特别是在临界点附近, T , p 的微小变化可导致溶质溶解度发生几个数量级的变化,这正是超临界萃取的依据。其操作方法如图 12 - 4 所示,即在高压条件下使

图 12 - 3 纯物质的相图

图 12 - 4 超临界萃取过程示意图

图 12 - 3 中 TA , TB , TC 线分别表示纯物质气 - 固平衡的升华曲线、液 - 固平衡的熔融曲线和气 - 液平衡的饱和液体的蒸气压曲线, T 点为气 - 液 - 固三相共存的三相点。当纯物质沿 TC 线升温并达到图中 C 点时,气 - 液的分界面消失,体系的性质变得均一,不再分为气体和液体,因此 C 点称为临界点。与 C 点对应的温度即称为临界温度,常用 T_c 表示。

C 点对应的压力称为临界压力,常用 p_c 表示。

表 12 - 2 液体、气体和超临界流体物理性质的比较

流体类型	密度/ $\text{kg} \cdot \text{L}^{-1}$	扩散系数/ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	粘度/ $\text{kPa} \cdot \text{s}$
气体	10^{-3}	10^{-5}	10^{-8}
超临界流体	0.3 ~ 0.8	$10^{-7} \sim 10^{-8}$	$10^{-8} \sim 10^{-7}$
液体	1	$< 10^{-9}$	10^{-6}

超临界流体与待分离的混合物(可以是固体也可以是液体)接触,控制系统的压力和温度使待分离的组分溶解在其中进行萃取,然后,降低压力,在低压系统中降低超临界流体的密度,使待分离组分与超临界流体进行分离。

2. 超临界流体的选择

在超临界萃取中萃取剂的选择按萃取对象的不同而改变。超临界流体的选择主要考虑它对被萃取物质的溶解能力,可根据‘相似相溶’的原则,即若被萃取物是非极性或弱极性的,则选择极性小的超临界流体,而若被萃取物是极性化合物,则选择极性大的超临界流体,在其临界温度和临界压力以上的条件下进行超临界萃取。表 12 - 3 列举了一些常见的萃取剂的临界温度和临界压力。通常用 CO₂作超临界流体萃取剂萃取分离弱极性和非极性的化合物;用氨作超临界流体萃取剂萃取分离极性较大的化合物。

表 12 - 3 一些常见萃取剂的临界参数

萃 取 剂	T_c / K	p_c / MPa	萃 取 剂	T_c / K	p_c / MPa
CO ₂	304	7.37	苯	562	4.83
氨	406	11.28	乙烷	305	4.88
水	647	22.05	丙烷	370	4.20
氟 利 昂 - 13 (CClF ₃)	302	3.92	环己烷	553	4.07
氟 利 昂 - 11 (CCl ₃ F)	471	4.41	乙烯	282	5.05
甲 苯	592	4.06	丙烯	365	4.56

另外在选择萃取剂时也应考虑被萃取物的用途,若用于医药、食品等,必须选用无毒的超临界流体,如 CO₂等。

3. 影响超临界萃取的因素

温度的影响 温度的改变会影响超临界流体的密度和溶质的蒸气压两个因素,从而影响萃取能力。通常,在低温区(仍在 T_c 以上),温度升高,流体密度下降,而溶质的蒸气压增加不大,因此,萃取能力降低;当温度进一步升高至高温区时,虽然超临界流体的密度进一步地下降,但溶质的蒸气压迅速增加,而且占主导作用,因此,萃取能力反而提高。

压力的影响 在临界点以上,压力稍有增加,超临界流体对溶质的溶解度急剧增加。超临界萃取正是利用这一特性,通过改变超临界流体的压力,把试样中

各组分按照它们在流体中溶解度的不同,先后被萃取分离出来。低压下溶解度大的组分先被萃取,随着压力的增加,溶解度小的各组分也先后被萃取分离。

助溶剂的影响 用单一超临界流体作萃取剂时,溶解度和选择性会受到一定的限制,如果在超临界流体中加入少量其他溶剂,可改变超临界流体对溶质的溶解能力,这些溶剂称为助溶剂。例如,用超临界 CO_2 流体萃取萘时,若将丙烷作为助溶剂,添加到超临界 CO_2 流体,可明显提高其萃取效率。

4. 应用

与一些传统的分离方法相比,超临界萃取分离法具有高效、快速、后处理简单的特点。超临界萃取分离法被广泛应用于从原料中提取少量有效成分,如茉莉花、玫瑰花等鲜花中提取天然香料;医药工业中,维生素、药草、鸦片、吗啡等药物有效成分的提取、浓缩和精制;从油子中提取油脂,从沙棘果中提取营养价值极高的沙棘油等。也可用于除去少量的杂质或有害成分,如从咖啡、茶叶中脱除对人体有害的兴奋剂——咖啡因;烟叶中脱除尼古丁;啤酒中除苦味素;从石油残渣油中除去沥青等。此外,它也可用于废水处理,如化学废水的空气氧化处理,吸附剂(如活性炭、分子筛)的活化与再生。

超临界萃取的另一特点是它能与其他分析方法联用,实现萃取 - 分析一体化,如超临界色谱。

12.5.2 膜分离

膜分离技术在近二十多年发展非常迅速,已从早期的脱盐发展到化工、食品、生物工程、医药、电子等工业的废水处理、产品分离以及高纯水生产等各个领域。与常规分离方法相比较,膜分离具有耗能低、分离效率高、操作过程简单、不污染环境等优点,是解决当代的能源、资源和环境问题的重要高新技术。

膜分离过程是以选择性透过膜为分离介质。当膜两侧存在某中推动力(如浓度差、压力差、电位差等)时,原料侧组分选择性地透过膜,从而达到分离、提纯的目的。实现一个膜分离过程必须具备膜和推动力这两个必要条件。通常膜原料侧称为膜上游,通过侧称为膜下游。不同的膜分离过程推动力不同,选用的膜也不同。

1. 膜的类型

膜(membrane)是膜分离技术的核心,膜材料的化学性质和结构对膜分离的性能起着决定性作用。因此,膜的选择是进行膜分离的关键,一张合适的膜必须具备以下特性:

严格的分子量截断,即膜能截断超过特定相对分子质量的所有分子,而让所有的较小分子通过;

对小的溶质分子、溶剂有良好的透过率;

有良好的热稳定性、化学和生物稳定性,能耐热、耐酸碱、微生物侵蚀和耐氧化等;

有良好的机械加工性能,易加工成膜。

膜通常可分为生物膜和人工合成膜,后者是指由有机高分子构成的,是膜分离技术中应用最广的一种膜。按照不同的分类方法,高分子膜可分为多种类型。从分离方法来分,可分为微孔膜、超滤膜、渗透膜、离子交换膜等;从膜的形状分,可分为平板膜、管状膜、螺旋卷膜和中空纤维膜;从膜的物理结构可分为对称膜、非对称膜、复合膜、致密膜、多孔膜、均质膜和非均质膜。下面简单介绍几种较常见的膜。

微孔膜(microporous membrane) 是高分子膜中最简单的一种膜,具有很多孔径分布均匀的微孔,孔径为 $1\text{ nm} \sim 0.03\text{ }\mu\text{m}$ 。其分离作用相当于过滤。孔隙率约为 40%。

致密膜(dense membrane) 其结构比较致密,空隙率小于 19%,孔径为 $0.5 \sim 1\text{ nm}$ 。

非对称膜(asymmetric membrane) 是各向异性的,沿膜厚度方向的内部结构不同,它是由上层极薄的致密的活化层($0.1 \sim 2\text{ }\mu\text{m}$)和下层大孔的支持层($100 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$)所组成。其中,支持层起增强膜机械强度的支撑作用。

复合膜(composite membrane) 它是由高选择性的活性超薄层和化学性质稳定、机械性能好的多孔的支撑膜复合而成的一类膜。

离子交换膜(ion exchange membrane) 即离子交换树脂膜,是一种膜状的离子交换树脂,其微观结构与离子交换树脂相同,带有活性基团。

2. 常见的膜分离过程及其基本原理

微滤 (microfiltration) 和超滤 (ultrafiltration) 微滤和超滤都是在压力差推动作用下进行的筛孔分离过程,如图 12 - 5 所示。在一定的压力推动作用下,当含有高分子溶质 A 和低分子溶质 B 的混合溶液流过膜表面时,溶剂和低分子溶质(如无机盐)透过膜,进入膜下游,而分子大于膜孔的高分子(如蛋白质)被膜截留,仍在膜上游,从而达到小分子、离子与大分子化合物的分离。通常,截留相对分子质量为 $500 \sim 10^6$ 的膜分离过程称为超滤,只能截

高分子
低分子

图 12 - 5 微滤和超滤工作原理示意图

留更大分子的膜分离过程称为微滤。

它们被广泛用于医药工业的过滤除菌、食品工业中牛奶脱脂、果汁的澄清等,也可用于高纯水的制备、废水处理等等。

渗析(dialysis) 渗析也称透析,是最早被发现和研究的膜分离现象。其分离的基础是离子或小分子从半透膜的一侧液相(料液)转入另一侧液相(渗析液)的迁移率之差。起到区分作用的是选择性薄膜,相转移的推动力是膜两侧中组分的浓度梯度。主要是用于诸如蛋白质、激素以及酶这一类物质的浓缩、脱盐和纯化。由于它在人工肾开发中的应用,渗析技术近年来重新引起人们的重视。通过渗析将肾衰竭病人血液中的新陈代谢废物排出体外,同时对血液进行水、电解质和酸碱平衡的调节,即为血液渗析(hemodialysis),这种渗析装置也称人工肾。

电渗析(electrodialysis) 电渗析是利用离子交换膜和直流电场的作用,从水溶液和其他不带电组分中分离荷电离子组分的一种电化学分离过程。电渗析过程如图 12 - 6 所示。阴、阳离子膜被交替排列在两电极之间,接上直流电后,阳离子向阴极移动,易通过阳膜却被阴膜阻挡而被截留在 2,4 单元;相反,阴离子向阳极移动,易通过阴膜却被阳膜阻挡而被截留在 2,4 单元。结果,在 2,4 单元离子浓度增加,而在 3 单元中流出的水成为淡水。因此,电渗析法被广泛用于咸水脱盐。

我国西沙永兴岛上的海水淡化站即采用这种方法,日产淡水 20 吨。

图 12 - 6 电渗析工作原理示意图

思 考 题

1. 简述分离富集在分析化学中的重要意义。
2. 试样含 Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 等离子,加入 NH_4Cl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,哪些离子以何种型体存在于溶液中? 哪些离子以何种型体存在于沉淀中? 分离是否完全?
3. 举例说明共沉淀现象对分析工作的不利因素和有利因素。
4. 分别说明分配系数和分配比的物理意义。在溶剂萃取分离中为什么必须引入分配比这一参数?
5. 叙述溶剂萃取过程的本质。举例说明重要的萃取体系。
6. 如何萃取分离 $\text{R}-\text{COOH}$, $\text{R}-\text{NH}_2$ 和 RCOR ?

7. 分析中常用的离子交换树脂有哪些类型 ?
8. 何谓离子交换树脂的交联度、交换容量 ?
9. 用 BaSO_4 重量法测定 SO_4^{2-} 时,大量 Fe^{3+} 会产生共沉淀。试问当分析硫铁矿 (FeS) 中的 S 时,如果用 BaSO_4 重量法进行测定,有什么办法可以消除 Fe^{3+} 的干扰 ?
10. 简述在分析工作中采用离子交换法制备去离子水的原理。
11. 比移值 R_f 在薄层色谱分离中有何重要作用 ?
12. 试比较微滤、渗析、电渗析等几种膜分离的分离机理,各有何用途 ?

习 题

1. 有一物质在氯仿和水之间的分配比为 9.6。50 mL 含有该物质浓度为 $0.150 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的水溶液用氯仿萃取如下: (1) 50.0 mL 萃取一次; (2) 每次 25.0 mL 萃取两次; (3) 每次 10.0 mL 萃取 5 次。试计算经不同方式萃取后,留在水溶液中该物质的浓度并比较萃取效率。
2. 饮用水中常含有痕量氯仿。实验表明,取 100 mL 水,用 1.0 mL 戊烷萃取时的萃取率为 53%。试问取 10 mL 水用 1.0 mL 戊烷萃取率为多少 ?
3. 苯甲酸的 $K_a^{\text{酸}} = 6.5 \times 10^{-5}$, 用等体积的乙醚溶液萃取时,它在乙醚和水中的分配系数 $K_D = 100$ 。求当溶液的 pH 为 5 时的分配比。
4. 称取 1.200 g H^+ 型阳离子交换树脂,装入交换柱后,用 NaCl 溶液冲洗至流出液使甲基橙呈橙色为止。收集所有洗脱液,用甲基橙作指示剂,以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定,用去 22.10 mL,计算树脂的交换容量。
5. 取 100.0 mL 水样,经过阳离子交换树脂后, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 被交换至树脂上,流出液用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 标准溶液滴定,用去 10.00 mL,试计算试样中水的硬度。
6. 称取 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 混合试样 1.0000 g,溶于水后通过 H^+ 型阳离子交换柱,流出液用 $0.5000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定,用去 30.00 mL。计算试样中 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的质量分数。
7. 用色谱法分离 Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 。以正丁醇 - 丙酮 - 浓 HCl 溶液为展开剂,若展开剂的前沿与原点的距离为 13 cm,斑点中心与原点的距离为 5.2 cm,则 Co^{2+} 的比移值 R_f 为多少 ?
8. 有两种性质相似的元素 A 和 B,共存于同一溶液中。用纸上色谱法分离时,它们的比移值 R_f 分别为 0.45 和 0.65。欲使分离后斑点中心之间相隔 2 cm。问薄层板至少应有多长 ?
9. If the distribution ratio for substance A is 9.0, what is the minimum number of the 5.00 mL portions of ether that must be used in order to extract 99.9% of substance A from 5.00 mL of an aqueous solution that contains 0.0400 g of substance A ? What weight of substance A is removed with each extraction ?
10. A 100 mL portion of a $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ aqueous solution of the weak acid HA is extracted with 50.00 mL of CCl_4 . After the extraction, a 25.0 mL aliquot of the aqueous phase was titrated with 10.00 mL of a $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH . Calculate the distribution ratio of HA.

11. A 50.00 mL sample of $y \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MgCl}_2$ was passed through a strongly acid cationic resin in the H^+ form. The eluent and washing were titrated with 30.70 mL of $0.0998 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$. Calculate the value of y .

化学视窗

绿色试样预处理技术

随着环境意识的增强,人们发现化学分析本身也是一种污染排放源。传统的试样处理技术,如液-液萃取等使用数量可观的有机溶剂,其中许多有机溶剂,如氯仿、四氯化碳、二氯甲烷、苯等,这些有机溶剂毒性很强,既危害环境又危害人体健康。大量使用有毒的有机溶剂不仅使分析工作者身受其害,而且增加了分析成本。至于有机溶剂的废液处理更是难题。化学分析的主要污染物来自试样处理,绿色试样预处理技术的研究与开发成为绿色分析技术研究的重点。下面介绍几种绿色分离富集技术:

固相萃取(Solid phase extraction, SPE) 它是 20 世纪 70 年代初发展起来的试样富集技术。当液体样品通过固相吸附层时,待测组分被选择性地吸附富集,然后用适当的少量溶剂洗脱。该技术特别适用于水样处理,被认为可取代常规的液-液萃取。我国在一些环境水样检测中已广泛采用 SPE 技术,分析的项目有残留农药、氯代烃、苯酚、苯胺等。从绿色化学的观点来看,SPE 技术仍需使用少量有机溶剂,还不是理想的绿色技术。

固相微萃取(Solid phase micro extraction, SPME) 固相微萃取于 1990 年由加拿大 Waterloo 大学 Pawliszyn 首创。这是一种新型的无机溶剂试样处理技术,它集萃取、富集和解吸于一体。与常规萃取等方法相比具有许多优点,如无需有机溶剂,不需要复杂的仪器设备,所需试样量少,操作简便快速。Pawliszyn 及其合作者介绍了 SPME 技术的原理,该技术利用涂有吸附剂(固定相)的石英纤维萃取头(fiber)吸附试样中的待测物,从而达到萃取的目的。固相微萃取实质上是一种待测物在基体试样和固定相之间取得平衡技术。在一定的条件下,待测物在固定相上有较高的分配系数时,可以将其定量萃取出来。该技术与色谱联用主要应用于测定环境试样中易挥发的有机物。被分析的环境污染物有杀虫剂、苯酚和少数无机物等。固相微萃取技术研究十分活跃,与 Pawliszyn 有所不同的新思路、新装置已见诸报道。我国在 SPME 技术的研究和应用方面已有一些进展。

液膜萃取(liquid membrane extraction, LME) 液膜萃取是一种新型的试样富集技术。其优点是选择性好,富集效率高,易与仪器联机(色谱和光谱类仪器等),可避免使用大量有机溶剂等。

吸附剂界面的膜萃取(Membrane extraction with a solvent interface, MESI) 它是把被测物从水相萃入气相。在 MESI 过程中载气流顺序通过浸入水相的

中空纤维膜细管、吸附剂界面单元和气相色谱仪。被测物从水相扩散进入纤维膜细管,再被带入吸附剂单元吸附富集,最后热脱附进入气相色谱分析单元。这是一种完全不用有机溶剂的绿色技术。这种技术现在主要应用于挥发性和半挥发非极性有机物的分析。MESI适用于连续监测、现场监测和在线的分析要求,具有良好的分析前景。

附录

附录 本书采用的法定计量单位

本书采用《中华人民共和国法定计量单位》,现将有关法定计量单位摘录如下。

1. 国际单位制基本单位

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
光强度	坎德拉	cd

2. 国际单位制导出单位(部分)

量的名称	单位名称	单位符号
面积	平方米	m ²
体积	立方米	m ³
压力	帕斯卡	Pa
能、功、热量	焦耳	J
电量、电荷	库仑	C
电势、电压、电动势	伏特	V
摄氏温度	摄氏度	

3. 国际单位制词冠(部分)

倍数	中文符号	国际符号	分数	中文符号	国际符号
10 ¹	十	da	10 ⁻¹	分	d
10 ²	百	h	10 ⁻²	厘	c
10 ³	千	k	10 ⁻³	毫	m
10 ⁶	兆	M	10 ⁻⁶	微	μ
10 ⁹	吉	G	10 ⁻⁹	纳	n
10 ¹²	太	T	10 ⁻¹²	皮	p

4. 我国选定的非国际单位制单位(部分)

	单 位 名 称	单 位 符 号
时 间	分	min
	[小]时	h
	天(日)	d
体 积	升	L
	毫 升	mL
能	电 子 伏 特	eV
质 量	吨	t

附录

基本物理常量和本书使用的一些常用量的符号与名称

基本物理常量			
量	符 号	数 值	单 位
摩尔气体常数	R	8.314510	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
阿伏加德罗常数	N_{A}	6.0221367×10^{23}	mol^{-1}
光速	c	2.99792458×10^8	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
普朗克常量	h	6.6260755×10^{-34}	$\text{J}\cdot\text{s}$
元电荷	e	1.60217722×10^{-19}	C
法拉第常数	F	96487.309	$\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 或 $\text{J}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
热力学温度	T	{ T } = { t } + 273.15(正确值)	K

本书使用的一些常用量的符号与名称					
符号	名称	符号	名称	符号	名称
a	活度	N_{A}	阿伏加德罗数	E_{a}	活化能
A_i	电子亲和能	p	压力	E	能量、误差、电动势
c	物质的量浓度	Q	热量、电量、反应商		副反应系数、极化率
d_i	偏差	r	粒子半径		累积平衡常数
D_i	键解离能	s	标准偏差		活度系数
G	吉布斯函数	S	熵、溶解度		分裂能
H	焓	T	热力学温度、滴定度		键角
I	离子强度、电离能	U	热力学能、晶格能	μ	真值、键矩、磁矩、偶极矩
k	速率常数	V	体积		密度
K	平衡常数	w	质量分数		反应进度
m	质量	W	功		屏蔽常数
M	摩尔质量	x_{B}	摩尔分数、电负性	E	电极电势
n	物质的量	$Y_{l,m}$	原子轨道的角度分布		波函数、原子(分子)轨道

附录

一些常见单质、离子及化合物的热力学函数

(298.15K, 100 kPa)

物质 B 化学式	状 态	$\frac{{}_fH_m^{\text{段}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{{}_fG_m^{\text{段}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{段}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Ag	cr	0	0	42.5
Ag ⁺	ao	105.579	77.107	72.68
AgBr	cr	- 100.37	- 96.90	107.1
AgCl	cr	- 127.068	- 109.789	96.2
AgCl ₂ ⁻	ao	- 245.2	- 215.4	231.4
Ag ₂ CrO ₄	cr	- 731.74	- 641.76	217.6
AgI	cr	- 61.84	- 66.19	115.5
AgI ₂ ⁻	ao	—	- 87.0	—
AgNO ₃	cr	- 124.39	- 33.41	140.92
Ag ₂ O	cr	- 31.05	- 11.20	121.3
Ag ₃ PO ₄	cr	—	- 879.	—
Ag ₂ S	cr(- 斜方)	- 32.59	- 40.69	144.01
Al	cr	0	0	28.33
Al ³⁺	ao	- 531.	- 485.	- 231.7
AlCl ₃	cr	- 704.2	- 628.8	110.67
AlO ₂ ⁻	ao	- 930.9	- 830.9	- 36.8
Al ₂ O ₃	cr(刚玉)	- 1675.7	- 1582.3	50.92
Al(OH) ₄ ⁻	ao[AlO ₂ ⁻ (ao) + 2H ₂ O(l)]	- 1502.5	- 1305.3	102.9
Al ₂ (SO ₄) ₃	cr	- 3440.84	- 3099.94	239.3
As	cr(灰)	0	0	35.1
AsH ₃	g	66.44	68.93	222.78
As ₄ O ₆	cr	- 1313.94	- 1152.43	214.2
As ₂ S ₃	cr	- 169.0	- 168.6	163.6
B	cr	0	0	5.86
BCl ₃	g	- 403.76	- 388.72	290.10
BF ₃	g	- 1137.00	- 1120.33	254.12
B ₂ H ₆	g	35.6	86.7	232.11
B ₂ O ₃	cr	- 1272.77	- 1193.65	53.97
B(OH) ₄ ⁻	ao	- 1344.03	- 1153.17	102.5
Ba	cr	0	0	62.8
Ba ²⁺	ao	- 537.64	- 560.77	9.6
BaCl ₂	cr	- 858.6	- 810.4	123.68
BaO	cr	- 553.5	- 525.1	70.42
BaS	cr	- 460.	- 456.	78.2
BaSO ₄	cr	- 1473.2	- 1362.2	132.2
Be	cr	0	0	9.50

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{fH_m^{\text{破}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{fG_m^{\text{破}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{破}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Be ²⁺	ao	- 382.8	- 379.73	- 129.7
BeCl ₂	cr()	- 490.4	- 445.6	82.68
BeO	cr	- 609.6	- 580.3	14.14
Be(OH) ₂	cr()	- 902.5	- 815.0	51.9
Bi ³⁺	ao	—	82.8	—
BiCl ₃	cr	- 379.1	- 315.0	117.0
BiOCl	cr	- 366.9	- 322.1	120.5
Bi ₂ S ₃	cr	- 143.1	- 140.6	200.4
Br ⁻	ao	- 121.55	- 103.96	82.4
Br ₂	l	0	0	152.231
Br ₂	ao	- 2.59	3.93	130.5
Br ₂	g	30.907	3.110	245.436
C	cr(石墨)	0	0	5.740
C	cr(金刚石)	1.895	2.900	2.377
CH ₄	g	- 74.81	- 50.72	186.264
CH ₃ OH	l	- 238.66	- 166.27	126.8
C ₂ H ₂	g	226.73	209.20	200.94
CH ₃ COO ⁻	ao	- 486.01	- 369.31	86.6
CH ₃ COOH	l	- 484.5	- 389.9	124.3
CH ₃ COOH	ao	- 485.76	- 396.46	178.7
CHCl ₃	l	- 134.47	- 73.66	201.7
CCl ₄	l	- 135.44	- 65.21	216.40
C ₂ H ₅ OH	l	- 277.69	- 174.78	160.78
C ₂ H ₅ OH	ao	288.3	- 181.64	148.5
CN ⁻	ao	150.6	172.4	94.1
CO	g	- 110.525	- 137.168	197.674
CO ₂	g	- 393.509	- 394.359	213.74
CO ₂	ao	- 413.80	- 385.98	117.6
C ₂ O ₄ ²⁻	ao	- 825.1	- 673.9	45.6
CS ₂	l	89.70	65.27	151.34
Ca	cr	0	0	41.42
Ca ²⁺	ao	- 542.83	- 553.58	- 53.1
CaCl ₂	cr	- 795.8	- 748.1	104.6
CaCO ₃	cr(方解石)	- 1206.92	- 1128.79	92.9
CaH ₂	cr	- 186.2	- 147.2	42.
CaF ₂	cr	- 1219.6	- 1167.3	68.87
CaO	cr	- 635.09	- 604.03	39.75
Ca(OH) ₂	cr	- 986.09	- 898.49	83.39
CaS	cr	- 482.4	- 477.4	56.5
CaSO ₄	cr()	- 1425.24	- 1313.42	108.4
Cd	cr	0	0	51.76

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{{}_f H_m^{\text{焓}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{{}_f G_m^{\text{焓}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{焓}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
Cd ²⁺	ao	- 75.9	- 77.612	- 73.2
Cd(OH) ₂	cr	- 560.7	- 473.6	96
CdS	cr	- 161.9	- 156.5	64.9
Cl ⁻	ao	- 167.159	- 131.228	56.5
Cl ₂	g	0	0	223.066
Cl ₂	ao	- 23.4	6.94	121.
ClO ⁻	ao	- 107.1	- 36.8	42.
ClO ₃ ⁻	ao	- 103.97	- 7.95	162.3
ClO ₄ ⁻	ao	- 129.33	- 8.52	182.0
Co	cr(六方)	0	0	30.04
Co ²⁺	ao	- 58.2	- 54.4	- 113.
Co ³⁺	ao	92.	134.	- 305.
CoCl ₂	cr	- 312.5	- 269.8	109.16
Co(NH ₃) ₄ ²⁺	ao	—	- 189.3	—
Co(NH ₃) ₆ ³⁺	ao	- 584.9	- 157.0	146
Co(OH) ₂	cr(蓝)	—	- 450.6	—
Co(OH) ₂	cr(桃红)	- 539.7	- 454.3	79.
Cr	cr	0	0	23.77
CrCl ₃	cr	- 556.5	- 486.1	123.0
CrO ₄ ²⁻	ao	- 881.15	- 727.75	50.21
Cr ₂ O ₃	cr	- 1139.7	- 1058.1	81.2
Cr ₂ O ₇ ²⁻	ao	- 1490.3	- 1301.1	261.9
Cs	cr	0	0	85.23
Cs ⁺	ao	- 258.28	- 292.02	133.05
CsCl	cr	- 443.04	- 414.53	101.17
CsF	cr	- 553.5	- 525.5	92.80
Cu	cr	0	0	33.150
Cu ⁺	ao	71.67	49.98	40.6
Cu ²⁺	ao	64.77	65.49	- 99.6
CuBr	cr	- 104.6	- 100.8	96.11
CuCl	cr	- 137.2	- 119.86	86.2
CuCl ₂ ⁻	ao	—	- 240.1	—
CuI	cr	- 67.8	- 69.5	96.7
Cu(NH ₃) ₄ ²⁺	ao	- 348.5	- 111.07	273.6
CuO	cr	- 157.3	- 129.7	42.63
Cu ₂ O	cr	- 168.6	- 146.0	93.14
CuS	cr	- 53.1	- 53.6	66.5
CuSO ₄	cr	- 771.36	- 661.8	109
F ⁻	ao	- 332.63	- 278.79	- 13.8
F ₂	g	0	0	202.78
Fe	cr	0	0	27.28
Fe ²⁺	ao	- 89.1	- 78.9	- 137.7

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{{}_fH_m^{\text{研}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{{}_fG_m^{\text{研}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{研}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
Fe ³⁺	ao	- 48.5	- 4.7	- 315.9
FeCl ₂	cr	- 341.79	- 302.30	117.95
FeCl ₃	cr	- 399.49	- 334.00	142.3
Fe ₂ O ₃	cr(赤铁矿)	- 824.2	- 742.2	87.4
Fe ₃ O ₄	cr(磁铁矿)	- 1118.4	- 1015.4	146.4
Fe(OH) ₂	cr(沉淀)	- 569.0	- 486.5	88.
Fe(OH) ₃	cr(沉淀)	- 823.0	- 696.5	106.7
Fe(OH) ₄ ²⁻	ao	—	- 769.7	—
FeS ₂	cr(黄铁矿)	- 178.2	- 166.9	52.93
FeSO ₄ ·7H ₂ O	cr	- 3014.57	- 2509.87	409.2
H ⁺	ao	0	0	0
H ₂	g	0	0	130.684
H ₃ AsO ₃	ao	- 742.2	- 639.80	195.0
H ₃ AsO ₄	ao	- 902.5	- 766.0	184
H[BF ₄]	ao	- 1574.9	- 1486.9	180.
H ₃ BO ₃	cr	- 1094.33	- 968.92	88.83
H ₃ BO ₃	ao	- 1072.32	- 968.75	162.3
HBr	g	- 36.40	- 53.45	198.695
HCl	g	- 92.307	- 95.299	186.908
HClO	g	- 78.7	- 66.1	236.67
HClO	ao	- 120.9	- 79.9	142
HCN	ao	107.1	119.7	124.7
H ₂ CO ₃	ao[CO ₂ (ao) + H ₂ O(l)]	- 699.65	- 623.08	187.4
HC ₂ O ₄ ⁻	ao	- 818.4	- 698.34	149.4
HF	ao	- 320.08	- 296.82	88.7
HF	g	- 271.1	- 273.2	173.779
HI	g	26.48	1.70	206.549
HIO ₃	ao	- 211.3	- 132.6	166.9
HNO ₂	ao	- 119.2	- 50.6	135.6
HNO ₃	l	- 174.10	- 80.71	155.6
H ₃ PO ₄	cr	- 1279.0	- 1119.1	110.50
HS ⁻	ao	- 17.06	12.08	62.8
H ₂ S	g	- 20.63	- 33.56	205.79
H ₂ S	ao	- 39.7	- 27.83	121
HSCN	ao	—	97.56	—
HSO ₄ ⁻	ao	- 887.34	- 755.91	131.8
H ₂ SO ₃	ao	- 608.81	- 537.81	232.2
H ₂ SO ₄	l	- 831.989	- 609.003	156.904
H ₂ SiO ₃	ao	- 1182.8	- 1079.4	109.
H ₄ SiO ₄	ao[H ₂ SiO ₃ (ao) + H ₂ O(l)]	- 1468.6	- 1316.6	180.
H ₂ O	g	- 241.818	- 228.575	188.825
H ₂ O	l	- 285.830	- 237.129	69.91

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{fH_m^{\text{焓}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{fG_m^{\text{焓}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{焓}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
H ₂ O ₂	l	- 187.78	- 120.35	109.6
H ₂ O ₂	g	- 136.31	- 105.57	232.7
H ₂ O ₂	ao	- 191.17	- 134.03	143.9
Hg	l	0	0	76.02
Hg	g	61.317	31.820	174.96
Hg ²⁺	ao	171.1	164.40	- 32.2
Hg ₂ ²⁺	ao	172.4	153.52	84.5
HgCl ₂	ao	- 216.3	- 173.2	155
HgCl ₄ ²⁺	ao	- 554.0	- 446.8	293.
Hg ₂ Cl ₂	cr	- 265.22	- 210.745	192.5
HgI ₂	cr(红色)	- 105.4	- 101.7	180
HgI ₄ ²⁻	ao	- 235.6	- 211.7	360.
HgO	cr(红色)	- 90.83	- 58.539	70.29
HgS	cr(红色)	- 58.2	- 50.6	82.4
HgS	cr(黑色)	- 53.6	- 47.7	88.3
I ⁻	ao	- 55.19	- 51.57	111.3
I ₂	cr	0	0	116.135
I ₂	g	62.438	19.327	260.69
I ₂	ao	22.6	16.40	137.2
I ₃ ⁻	ao	- 51.5	- 51.4	239.3
IO ₃ ⁻	ao	- 221.3	- 128.0	118.4
K	cr	0	0	64.18
K ⁺	ao	- 252.38	- 283.27	102.5
KBr	cr	- 393.798	- 380.66	95.90
KCl	cr	- 436.747	- 409.14	82.59
KClO ₃	cr	- 397.73	- 296.25	143.1
KClO ₄	cr	- 432.75	- 303.09	151.0
KCN	cr	- 113.0	- 101.86	128.49
K ₂ CO ₃	cr	- 1151.02	- 1063.5	155.52
K ₂ CrO ₄	cr	- 1403.7	- 1295.7	200.12
K ₂ Cr ₂ O ₇	cr	- 2061.5	- 1881.8	291.2
KF	cr	- 567.27	- 537.75	66.57
K ₃ [Fe(CN) ₆]	cr	- 249.8	- 129.6	426.06
K ₄ [Fe(CN) ₆]	cr	- 594.1	- 450.3	418.8
KHF ₂	cr()	- 927.68	- 859.68	104.27
KI	cr	- 327.900	- 324.892	106.32
KIO ₃	cr	- 501.37	- 418.35	151.46
KMnO ₄	cr	- 837.2	- 737.6	171.71
KNO ₂	cr(正交)	- 369.82	- 306.55	152.09
KNO ₃	cr	- 494.63	- 394.86	133.05
KO ₂	cr	- 284.93	- 239.4	116.7
K ₂ O ₂	cr	- 494.1	- 425.1	102.1

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{{}_fH_m^{\text{硃}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{{}_fG_m^{\text{硃}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{硃}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
KOH	cr	- 424.764	- 379.08	78.9
KSCN	cr	- 200.16	- 178.31	124.26
K ₂ SO ₄	cr	- 1437.79	- 1321.37	175.56
Li	cr	0	0	29.12
Li ⁺	ao	- 278.49	- 293.31	13.4
Li ₂ CO ₃	cr	- 1215.9	- 1132.06	90.37
LiF	cr	- 615.97	- 587.71	35.65
LiH	cr	- 90.54	- 68.05	20.008
Li ₂ O	cr	- 597.94	- 561.18	37.57
LiOH	cr	- 484.93	- 438.95	42.80
Li ₂ SO ₄	cr	- 1436.49	- 1321.70	115.1
Mg	cr	0	0	32.68
Mg ²⁺	ao	- 466.85	- 454.8	- 138.1
MgCl ₂	cr	- 641.32	- 591.79	89.62
MgCO ₃	cr(菱镁矿)	- 1095.8	- 1012.1	65.7
MgSO ₄	cr	- 1284.9	- 1170.6	91.6
MgO	cr(方镁石)	- 606.70	- 569.43	26.94
Mg(OH) ₂	cr	- 924.54	- 833.51	63.18
Mn	cr()	0	0	32.01
Mn ²⁺	ao	- 220.75	- 228.1	- 73.6
MnCl ₂	cr	- 481.29	- 440.59	118.24
MnO ₂	cr	- 520.03	- 466.14	53.05
MnO ₄ ⁻	ao	- 541.4	- 447.2	191.2
MnO ₄ ²⁻	ao	- 653.	- 500.7	59.
MnS	cr(绿色)	- 214.2	- 218.4	78.2
MnSO ₄	cr	- 1065.25	- 957.36	112.1
N ₂	g	0	0	191.61
NH ₃	g	- 46.11	- 16.45	192.45
NH ₃	ao	- 80.29	- 26.50	111.3
NH ₄ ⁺	ao	- 132.51	- 79.31	113.4
N ₂ H ₄	l	50.63	149.34	121.21
N ₂ H ₄	g	95.40	159.35	238.47
N ₂ H ₄	ao	34.31	128.1	138.0
NH ₄ Cl	cr	- 314.43	- 202.87	94.6
NH ₄ HCO ₃	cr	- 849.4	- 665.9	120.9
(NH ₄) ₂ CO ₃	cr	- 333.51	- 197.33	104.60
NH ₄ NO ₃	cr	- 365.56	- 183.87	151.08
(NH ₄) ₂ SO ₄	cr	- 1180.5	- 901.67	220.1
NO	g	90.25	86.55	210.761
NO ₂	g	33.18	51.31	240.06
NO ₂ ⁻	ao	- 104.6	- 32.0	123.0
NO ₃ ⁻	ao	- 205.0	- 108.74	146.4

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{{}_fH_m^{\text{碣}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{{}_fG_m^{\text{碣}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{碣}}}{\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}}$
N ₂ O ₄	l	- 19.50	97.54	209.2
N ₂ O ₄	g	9.16	97.89	304.29
N ₂ O ₅	cr	- 43.1	113.9	178.2
N ₂ O ₅	g	11.3	115.1	355.7
NOCl	g	51.71	66.08	261.69
Na	cr	0	0	51.21
Na ⁺	ao	- 240.12	- 261.905	59.0
NaAc	cr	- 708.81	- 607.18	123.0
Na ₂ B ₄ O ₇	cr	- 3291.1	- 3096.0	189.54
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	cr	- 6288.6	- 5516.0	586.
NaBr	cr	- 361.062	- 348.983	86.82
NaCl	cr	- 411.153	- 384.138	72.13
Na ₂ CO ₃	cr	- 1130.68	- 1044.44	134.98
NaHCO ₃	cr	- 950.81	- 851.0	101.7
NaF	cr	- 573.647	- 543.494	51.46
NaH	cr	- 56.275	- 33.46	40.016
NaI	cr	- 287.78	- 286.06	98.53
NaNO ₂	cr	- 358.65	- 284.55	103.8
NaNO ₃	cr	- 467.85	- 367.00	116.52
Na ₂ O	cr	- 414.22	- 375.46	75.06
Na ₂ O ₂	cr	- 510.87	- 447.7	95.0
NaO ₂	cr	- 260.2	- 218.4	115.9
NaOH	cr	- 425.609	- 379.494	64.455
Na ₃ PO ₄	cr	- 1917.4	- 1788.80	173.80
NaH ₂ PO ₄	cr	- 1536.8	- 1386.1	127.49
Na ₂ HPO ₄	cr	- 1478.1	- 1608.2	150.50
Na ₂ S	cr	- 364.8	- 349.8	83.7
Na ₂ SO ₃	cr	- 1100.8	- 1012.5	145.94
Na ₂ SO ₄	cr(斜方晶体)	- 1387.08	- 1270.16	149.58
Na ₂ SiF ₆	cr	- 2909.6	- 2754.2	207.1
Ni	cr	0	0	29.87
Ni ²⁺	ao	- 54.0	- 45.6	- 128.9
NiCl ₂	cr	- 305.332	- 259.032	97.65
NiO	cr	- 239.7	- 211.7	37.99
Ni(OH) ₂	cr	- 529.7	- 447.2	88
NiSO ₄	cr	- 872.91	- 759.7	92
NiSO ₄	ao	- 949.3	- 803.3	- 18.0
NiS	cr	- 82.0	- 79.5	52.97
O ₂	g	0	0	205.138
O ₃	g	142.7	163.2	238.9
O ₃	ao	125.9	174.6	146.
OF ₂	g	24.7	41.9	247.43

续表

物质 B 化学式	状 态	$\frac{f H_m^{\text{玻}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{f G_m^{\text{玻}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_B^{\text{玻}}}{\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$
OH ⁻	ao	- 229.994	- 157.244	- 10.75
P	白 磷	0	0	41.09
P	红 磷(三 斜)	- 17.6	- 121.1	22.80
PH ₃	g	5.4	13.4	210.23
PO ₄ ³⁻	ao	- 1277.4	- 1018.7	- 222
P ₄ O ₁₀	cr	- 2984.0	- 2697.7	228.86
Pb	cr	0	0	64.81
Pb ²⁺	ao	- 1.7	- 24.43	10.5
PbCl ₂	cr	- 359.41	- 314.10	136.0
PbCl ₃ ⁻	ao	—	- 426.3	—
PbCO ₃	cr	- 699.1	- 625.5	131.0
PbI ₂	cr	- 175.48	- 173.64	174.85
PbI ₄ ²⁻	ao	—	- 254.8	—
PbO ₂	cr	- 277.4	- 217.33	68.6
Pb(OH) ₃ ⁻	ao	—	- 575.6	—
PbS	cr	- 100.4	- 98.7	91.2
PbSO ₄	cr	- 919.94	- 813.14	148.57
S	cr(正 交)	0	0	31.80
S ²⁻	ao	33.1	85.8	- 14.6
SO ₂	g	- 296.830	- 300.194	248.22
SO ₂	ao	- 322.980	- 300.676	161.9
SO ₃	g	- 395.72	- 371.06	256.76
SO ₃ ²⁻	ao	- 635.5	- 486.5	- 29
SO ₄ ²⁻	ao	- 909.27	- 744.53	20.1
S ₂ O ₃ ²⁻	ao	- 648.5	- 522.5	67.
S ₄ O ₆ ²⁻	ao	- 1224.2	- 1040.4	257.3
SbCl ₃	cr	- 382.11	- 323.67	184.1
Sb ₂ S ₃	cr(黑)	- 174.9	- 173.6	182.0
SCN ⁻	ao	76.44	92.71	144.3
Si	cr	0	0	18.83
SiC	cr(- 立 方)	- 65.3	- 62.8	16.61
SiCl ₄	l	- 680.7	- 619.84	239.7
SiCl ₄	g	- 657.01	- 616.98	330.73
SiF ₄	g	- 1614.9	- 1572.65	282.49
SiF ₆ ²⁻	ao	- 2389.1	- 2199.4	122.2
SiO ₂	- 石 英	- 910.49	- 856.64	41.84
Sn	cr(白 色)	0	0	51.55
Sn	cr(灰 色)	- 2.09	0.13	44.14
Sn ²⁺	ao	- 8.8	- 27.2	- 17
Sn(OH) ₂	cr	- 561.1	- 491.6	155.
SnCl ₂	ao	- 329.7	- 299.5	172
SnCl ₄	l	- 511.3	- 440.1	258.6

续表				
物质 B 化学式	状 态	$\frac{f}{f^{\text{B}}_m} H^{\text{B}}_m$ kJ·mol ⁻¹	$\frac{f}{f^{\text{B}}_m} G^{\text{B}}_m$ kJ·mol ⁻¹	S^{B}_B J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
SnS	cr	- 100 .	- 98.3	77.0
Sr	cr()	0	0	52.3
Sr ²⁺	ao	- 545.80	- 559.48	- 32.6
SrCl ₂	cr()	- 828.9	- 781.1	114.85
SrCO ₃	cr(菱锶矿)	- 1220.1	- 1140.1	97.1
SrO	cr	- 592.0	- 561.9	54.5
SrSO ₄	cr	- 1453.1	- 1340.9	117.
Ti	cr	0	0	30.63
TiCl ₃	cr	- 720.9	- 653.5	139.7
TiCl ₄	l	- 804.2	- 737.2	252.34
TiO ₂	cr(锐钛矿)	- 939.7	- 884.5	49.92
TiO ₂	cr(金红石)	- 944.7	- 889.5	50.33
Zn	cr	0	0	41.63
Zn ²⁺	ao	- 153.89	- 147.06	- 112.1
ZnCl ₂	cr	- 415.05	- 396.398	111.46
Zn(OH) ₂	cr()	- 641.91	- 553.52	81.2
Zn(OH) ₄ ²⁻	ao	—	- 858.52	—
ZnS	闪 锌 矿	- 205.98	- 201.29	57.7
ZnSO ₄	cr	- 982.8	- 871.5	110.5

注:cr 为结晶固体; l 为液体; g 为气体; ao 为水溶液, 非电离物质, 标准状态, $b = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 或不考虑进一步解离时的离子。

数据摘自《NBS 化学热力学性质表》[美国]国家标准局, 刘天河, 赵梦月译. 北京: 中国标准出版社, 1998

附录

一些弱电解质在水中的解离常数(25)

物 质	化 学 式	级 数	$\text{p} K^{\text{B}}_i$	物 质	化 学 式	级 数	$\text{p} K^{\text{B}}_i$
铝酸	H ₃ AlO ₃	1	11.2	氰酸	HOCN		3.46
亚砷酸	HAsO ₂ 或 As(OH) ₄	1	9.22	硫氰酸	HSCN		0.85
砷酸	H ₃ AsO ₄	1	2.20	铬酸	H ₂ CrO ₄	1	- 0.98
		2	6.98			2	6.50
		3	11.50	氢氟酸	HF		3.18
硼酸	H ₃ BO ₃	1	9.24	次碘酸	HIO		10.64
		2	12.74	铵离子	NH ₄ ⁺	1	9.24
		3	13.80	亚硝酸	HNO ₂		3.29
次溴酸	HBrO		8.62	过氧化氢	H ₂ O ₂		11.65
碳酸	CO ₂ + H ₂ O	1	6.38	次磷酸	H ₃ PO ₂		11
		2	10.25	亚磷酸	H ₃ PO ₃	1	1.30
次氯酸	HClO		7.50			2	6.6
亚氯酸	HClO ₂		1.96	磷酸	H ₃ PO ₄	1	2.12
氢氰酸	HCN		9.21			2	7.20

续表

物 质	化 学 式	级 数	p $K_i^{\text{酸}}$	物 质	化 学 式	级 数	p $K_i^{\text{酸}}$
氢 硫 酸	H_2S	3	12.36	柠 檬 酸	H_4Y	3	2.0
		1	6.97		H_3Y^-	4	2.67
		2	12.90		H_2Y^{2-}	5	6.16
亚 硫 酸	$\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1	1.90		HY^{3-}	6	10.26
		2	7.20	酒 石 酸		1	3.13
硫 酸	H_2SO_4	2	1.92			2	4.76
硫代硫酸	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1	0.60			3	6.40
		2	1.4 ~ 1.7	氯 乙 酸		1	3.04
硅 酸	H_2SiO_3	1	9.77			2	4.37
		2	11.80	氨 水	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$		2.86
甲酸			3.75				4.76
醋酸	$\text{CH}_3\text{COOH}(\text{HAc})$		4.76	乙 二 胺	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	1	4.07
草 酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	1	1.27			2	7.15
EDTA	H_6Y^{2+}	1	0.9	吡 啶			8.82
	H_5Y^+	2	1.6				

注:附录 ~ 数据主要源于“ CRC Handbook of Chemistry and Physics 74th ”.

附录 一些配位化合物的稳定常数与金属离子的羟合效应系数

a . 一些配位化合物的累积稳定常数

	lg β_1	lg β_2	lg β_3	lg β_4	lg β_5	lg β_6
1. F^-						
Al()	6.10	11.15	15.00	17.75	19.37	19.84
Be()	5.1	8.8	12.6			
Fe()	5.28	9.30	12.06			
Th()	7.65	13.46	17.97			
Ti()	5.4	9.8	13.7	18.0		
Zr()	8.80	16.12	21.94			
2. Cl^-						
Ag()	3.04	5.04		5.30		
Au()		9.8				
Bi()	2.44	4.7	5.0	5.6		
Cd()	1.95	2.50	2.60	2.80		
Cu()		5.5	5.7			
Fe()	1.48	2.13	1.99	0.01		
Hg()	6.74	13.22	14.07	15.07		
Pb()	1.62	2.44	1.70	1.60		
Pt()		11.5	14.5	16.0		
Sb()	2.26	3.49	4.18	4.72		

续表

	lg ₁	lg ₂	lg ₃	lg ₄	lg ₅	lg ₆
Sn()	1.51	2.24	2.03	1.48		
Zn()	0.43	0.61	0.53	0.20		
3. Br ⁻						
Ag()	4.38	7.33	8.00	8.73		
Au()		12.46				
Cd()	1.75	2.34	3.32	3.70		
Cu()		5.89				
Cu()	0.30					
Hg()	9.05	17.32	19.74	21.00		
Pb()	1.2	1.9		1.1		
Pd()				13.1		
Pt()				20.5		
4. I ⁻						
Ag()	6.58	11.74	13.68			
Cd()	2.10	3.43	4.49	5.41		
Cu()		8.85				
Hg()	12.87	23.82	27.60	29.83		
Pb()	2.00	3.15	3.92	4.47		
5. CN ⁻						
Ag()		21.1	21.7	20.6		
Au()		38.3				
Cd()	5.48	10.60	15.23	18.78		
Cu()		24.0	28.59	30.30		
Fe()						35
Fe()						42
Hg()					41.4	
Ni()					31.3	
Zn()					16.7	
6. NH ₃						
Ag()	3.24	7.05				
Cd()	2.65	4.75	6.19	7.12	6.80	5.14
Co()	2.11	3.74	4.79	5.55	5.73	5.11
Co()	6.7	14.0	20.1	25.7	30.8	35.2
Cu()	5.93	10.86				
Cu()	4.31	7.98	11.02	13.32	12.86	
Fe()	1.4	2.2				
Hg()	8.8	17.5	18.5	19.28		
Ni()	2.80	5.04	6.77	7.96	8.71	7.74
Pt()						35.3
Zn()	2.37	4.81	7.31	9.46		
7. OH ⁻						
Ag()	3.96					

续表						
	lg ₁	lg ₂	lg ₃	lg ₄	lg ₅	lg ₆
Al()	9.27			33.03		
Be()	9.7	14.0	15.2			
Bi	12.7	15.8		35.2		
Cd	4.17	8.33	9.02	8.62		
Cr()	10.1	17.8		29.9		
Cu()	7.0	13.68	17.00	18.5		
Fe()	5.56	9.77	9.67	8.58		
Fe()	11.87	21.17	29.67			
Ni()	4.97	8.55	11.33			
Pb()	7.82	10.85	14.58		61.0	
Sb()		24.3	36.7	38.3		
Tl()	12.86	25.37				
Zn()	4.40	11.30	14.14	17.60		
8. P ₂ O ₇ ⁴⁻						
Ca()	4.6					
Cd()	5.6					
Cu()	6.7	9.0				
Ni()	5.8	7.4				
Pb()		5.3				
9. SCN ⁻						
Ag()		7.57	9.08	10.08		
Au()		23		42		
Cd()	1.39	1.98	2.58	3.6		
Co()	- 0.04	- 0.70	0	3.00		
Cr()	1.87	2.98				
Cu()	12.11	5.18				
Fe()	2.95	3.36				
Hg()		17.47		21.23		
Ni()	1.18	1.64	1.81			
Zn()	1.62					
10. S ₂ O ₃ ²⁻						
Ag()	8.82	13.46				
Cd()	3.92	6.44				
Cu()	10.27	12.22	13.84			
Hg()		29.44	31.90	33.24		
Pb()		5.13	6.35			
11. 草酸 H ₂ C ₂ O ₄						
Al()	7.26	13.0	16.3			
Fe()	2.9	4.52	5.22			
Fe()	9.4	16.2	20.2			
Mn()	3.97	5.80				

续表

	lg ₁	lg ₂	lg ₃	lg ₄	lg ₅	lg ₆
Ni()	5.3	7.64	8.5			
Zn()	4.89	7.60	8.15			
12. 乙酸 CH ₃ COOH						
Ag()	0.73	0.64				
Pb()	2.52	4.0	6.4	8.5		
13. 乙二胺 en						
Ag()	4.70	7.70				
Cd()	5.47	10.09	12.09			
Co()	5.91	10.64	13.94			
Co()	18.7	34.9	48.69			
Cr()	5.15	9.19				
Cu()		10.8				
Cu()	10.67	20.00	21.0			
Fe()	4.34	7.65	9.70			
Hg()	14.3	23.3				
Mn()	2.73	4.79	5.67			
Ni()	7.52	13.84	18.33			
Zn()	5.77	10.83	14.11			

b. 一些金属离子的羟合效应系数 lg {M(OH)}

金属 离子	离子 强度	pH													
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Al ³⁺	2					0.4	1.3	5.3	9.3	13.3	17.3	21.3	25.3	29.3	33.3
Bi ³⁺	3	0.1	0.5	1.4	2.4	3.4	4.4	5.4							
Ca ²⁺	0.1													0.3	1.0
Cd ²⁺	3									0.1	0.5	2.0	4.5	2.1	12.0
Co ²⁺	0.1								0.1	0.4	1.1	2.2	4.2	7.2	10.2
Cu ²⁺	0.1								0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7
Fe ²⁺	1									0.1	0.6	1.5	2.5	3.5	4.5
Fe ³⁺	3			0.4	1.8	3.7	5.7	7.7	9.7	11.7	13.7	15.7	17.7	19.7	21.7
Hg ²⁺	0.1			0.5	1.9	3.9	5.9	7.9	9.9	11.9	13.9	15.9	17.9	19.9	21.9
La ³⁺	3										0.3	1.0	1.9	2.9	3.9
Mg ²⁺	0.1											0.1	0.5	1.3	2.3
Mn ²⁺	0.1										0.1	0.5	1.4	2.4	3.4
Ni ²⁺	0.1									0.1	0.7	1.6			
Pb ²⁺	0.1							0.1	0.5	1.4	2.7	4.7	7.4	10.4	13.4
Th ⁴⁺	1				0.2	0.8	1.7	2.7	3.7	4.7	5.7	6.7	7.7	8.7	9.7
Zn ²⁺	0.1									0.2	2.4	5.4	8.5	11.8	15.5

c. 金属 - EDTA 配位化合物的稳定常数

M	Ag ⁺	Al ³⁺	Ba ²⁺	Be ²⁺	Bi ³⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	Co ²⁺	Co ³⁺	Cr ³⁺
lg K _{MY} ^稳	7.32	16.5	7.78	9.2	27.8	11.0	16.36	16.26	41.4	23.4
M	Cu ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Hg ²⁺	Mg ²⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	Sn ²⁺	Zn ²⁺
lg K _{MY} ^稳	18.70	14.27	24.23	21.5	9.12	13.81	18.5	17.88	18.3	16.36

d. 金属 - EDTA 配位化合物的条件稳定常数

当金属离子(M)和 EDTA(Y)由于副反应的影响而得到的稳定常数称条件稳定常数 $K_{MY}^{稳}$,或称表观稳定常数。如果忽略酸式或碱式配位化合物的影响,它与稳定常数的关系为:

$$\lg K_{MY}^{稳} = \lg K_{MY}^{稳} - \lg \alpha_{M-} - \lg \alpha_Y$$

本表列出的是在不同 pH 时 M - EDTA 配位化合物的条件稳定常数。除 Fe()、Hg()和 Al 的 EDTA 配位化合物的条件稳定常数考虑了碱式或酸式配位化合物的影响外,其余的则只考虑酸效应和羟基配位效应。

金属 离子	pH														
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Ag					0.7	1.7	2.8	3.9	5.0	5.9	6.8	7.1	6.8	5.0	2.2
Al			3.0	5.4	7.5	9.6	10.4	8.5	6.6	4.5	2.4				
Ba						1.3	3.0	4.4	5.5	6.4	7.3	7.7	7.8	7.7	7.3
Bi	1.4	5.3	8.6	10.6	11.8	12.8	13.6	14.0	14.1	14.0	13.9	13.3	12.4	11.4	10.4
Ca					2.2	4.1	5.9	7.3	8.4	9.3	10.25	10.6	10.7	10.4	9.7
Cd		1.0	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	15.0	15.5	14.4	12.0	8.4	4.5
Co		1.0	3.7	5.9	7.8	9.7	11.5	12.9	13.9	14.5	14.7	14.0	12.1		
Cu		3.4	6.1	8.3	10.2	12.2	14.0	15.4	16.3	16.6	16.6	16.1	15.7	15.6	15.6
Fe()			1.5	3.7	5.7	7.7	9.5	10.9	12.0	12.8	13.2	12.7	11.8	10.8	9.8
Fe()	5.1	8.2	11.5	13.9	14.7	14.8	14.6	14.1	13.7	13.6	14.0	14.3	14.4	14.4	14.4
Hg()	3.5	6.5	9.2	11.1	11.3	11.3	11.1	10.5	9.6	8.8	8.4	7.7	6.8	5.8	4.8
La			1.7	4.6	6.8	8.8	10.6	12.0	13.1	14.0	14.6	14.3	13.5	12.5	11.5
Mg						2.1	3.9	5.3	6.4	7.3	8.2	8.5	8.2	7.4	
Mn			1.4	3.6	5.5	7.4	9.2	10.6	11.7	12.6	13.4	13.4	12.6	11.6	10.6
Ni		3.4	6.1	8.2	10.1	12.0	13.8	15.2	16.3	17.1	17.4	16.9			
Pb		2.4	5.2	7.4	9.4	11.4	13.2	14.5	15.2	15.2	14.8	13.0	10.6	7.6	4.6
Sr						2.0	3.8	5.2	6.3	7.2	8.1	8.5	8.6	8.5	8.0
Zn		1.1	3.8	6.0	7.9	9.9	11.7	13.1	14.2	14.9	13.6	11.0	8.0	4.7	1.0

附录

溶度积常数(18~25)

物质	溶度积常数 K_{sp}^{\ominus}	$\text{p}K_{\text{sp}}^{\ominus}$	物质	溶度积常数 K_{sp}^{\ominus}	$\text{p}K_{\text{sp}}^{\ominus}$
AgBr	5.0×10^{-13}	12.30	BaS ₂ O ₃	1.6×10^{-5}	4.79
AgBrO ₃	5.3×10^{-5}	4.28	BeCO ₃ ·4H ₂ O	1×10^{-3}	3
AgCN	1.2×10^{-16}	15.92	Be(OH) ₂ (无定形)	1.6×10^{-22}	21.8
Ag ₂ CO ₃	8.1×10^{-12}	11.09	BiI ₃	8.1×10^{-19}	18.09
Ag ₂ C ₂ O ₄	3.4×10^{-11}	10.46	Bi(OH) ₃	4×10^{-30}	30.4
AgCl	1.8×10^{-10}	9.75	BiOBr	3.0×10^{-7}	6.52
Ag ₂ CrO ₄	1.1×10^{-12}	11.95	BiOCl	1.8×10^{-31}	30.75
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	2.0×10^{-7}	6.70	BiO(NO ₂)	4.9×10^{-7}	6.31
AgI	8.3×10^{-17}	16.08	BiO(NO ₃)	2.8×10^{-3}	2.55
AgIO ₃	3.0×10^{-8}	7.52	BiOOH	4×10^{-10}	9.4
AgNO ₂	6.0×10^{-4}	3.22	BiPO ₄	1.3×10^{-23}	22.89
AgOH	2.0×10^{-8}	7.71	Bi ₂ S ₃	1×10^{-97}	97
Ag ₃ PO ₄	1.4×10^{-16}	15.84	CaCO ₃	2.8×10^{-9}	8.54
Ag ₂ S	6.3×10^{-50}	49.2	CaC ₂ O ₄ ·H ₂ O	4×10^{-9}	8.4
AgSCN	1.0×10^{-12}	12.00	CaCrO ₄	7.1×10^{-4}	3.15
Ag ₂ SO ₃	1.5×10^{-14}	13.82	CaF ₂	2.7×10^{-11}	10.57
Ag ₂ SO ₄	1.4×10^{-5}	4.84	CaHPO ₄	1×10^{-7}	7.0
Al(OH) ₃ (无定形)	1.3×10^{-33}	32.9	Ca(OH) ₂	5.5×10^{-6}	5.26
AlPO ₄	6.3×10^{-19}	18.24	Ca ₃ (PO ₄)	2.0×10^{-29}	28.70
Al ₂ S ₃	2×10^{-7}	6.7	CaSO ₃	6.8×10^{-8}	7.17
AuCl	2.0×10^{-13}	12.7	CaSO ₄	9.1×10^{-6}	5.04
AuI	1.6×10^{-23}	22.8	Ca[SiF ₆]	8.1×10^{-4}	3.09
AuCl ₃	3.2×10^{-25}	24.5	CaSiO ₃	2.5×10^{-8}	7.60
AuI ₃	1×10^{-46}	46	Cd(OH) ₂	5.27×10^{-5}	14.28
Au(OH) ₃	5.5×10^{-46}	45.26	CdCO ₃	5.2×10^{-12}	11.28
BaCO ₃	5.1×10^{-9}	8.29	CdC ₂ O ₄ ·3H ₂ O	9.1×10^{-8}	7.04
BaC ₂ O ₄	1.6×10^{-7}	6.79	Cd ₃ (PO ₄) ₂	2.5×10^{-33}	32.6
BaC ₂ O ₄	2.3×10^{-8}	7.64	CdS	8.0×10^{-27}	26.1
BaCrO ₄	1.2×10^{-10}	9.93	CeF ₃	8×10^{-16}	15.1
BaF ₂	1.0×10^{-6}	5.98	CeO ₂	8×10^{-37}	36.1
BaHPO ₄	3.2×10^{-7}	6.5	Ce(OH) ₃	1.6×10^{-20}	19.8
Ba(NO ₃) ₂	4.5×10^{-3}	2.35	CePO ₄	1×10^{-23}	23
Ba(OH) ₂	5×10^{-3}	2.3	Ce ₂ S ₃	6.0×10^{-11}	10.22
Ba ₃ (PO ₄) ₂	3.4×10^{-23}	22.47	CoCO ₃	1.4×10^{-13}	12.84
BaSO ₃	8×10^{-7}	6.1	CoHPO ₄	2×10^{-7}	6.7
BaSO ₄	1.1×10^{-10}	9.96	Co(OH) ₂ (新制备)	1.6×10^{-15}	14.8

续表					
物质	溶度积常数 $K_{sp}^{\text{破}}$	$pK_{sp}^{\text{破}}$	物质	溶度积常数 $K_{sp}^{\text{破}}$	$pK_{sp}^{\text{破}}$
Co(OH) ₃	1.6×10^{-44}	43.8	K ₂ SiF ₆	8.7×10^{-7}	6.06
Co ₃ (PO ₄) ₂	2×10^{-35}	34.7	Li ₂ CO ₃	2.5×10^{-2}	1.60
- CoS	4.0×10^{-21}	20.4	LiF	3.8×10^{-3}	2.42
- CoS	2.0×10^{-25}	24.7	Li ₃ PO ₄	3.2×10^{-9}	8.5
Cr(OH) ₂	2×10^{-16}	15.7	MgCO ₃	3.5×10^{-8}	7.46
CrF ₃	6.6×10^{-11}	10.18	MgF ₂	6.5×10^{-9}	8.19
Cr(OH) ₃	6.3×10^{-31}	30.2	Mg(OH) ₂	1.8×10^{-11}	10.74
CuBr	5.3×10^{-9}	8.28	MgSO ₃	3.2×10^{-3}	2.5
CuCl	1.2×10^{-6}	5.92	MnCO ₃	1.8×10^{-11}	10.74
CuCN	3.2×10^{-20}	19.49	Mn(OH) ₂	1.9×10^{-13}	12.72
CuI	1.1×10^{-12}	11.96	MnS(无定形)	2.5×10^{-10}	9.6
CuOH	$1 \times 10^{-}$	14.0	MnS(晶状)	2.5×10^{-13}	12.6
Cu ₂ S	2.5×10^{-48}	47.6	Na ₃ AlF ₆	4.0×10^{-10}	9.39
CuSCN	4.8×10^{-15}	14.32	NiCO ₃	6.6×10^{-9}	8.18
CuCO ₃	1.4×10^{-10}	9.86	NiC ₂ O ₄	4×10^{-10}	9.4
CuC ₂ O ₄	2.3×10^{-8}	7.64	Ni(OH) ₂ (新制备)	2.0×10^{-15}	14.7
CuCrO ₄	3.6×10^{-6}	5.44	- NiS	3.2×10^{-19}	18.5
Cu ₂ [Fe(CN) ₆]	1.3×10^{-16}	15.89	- NiS	1.0×10^{-24}	24.0
Cu(IO ₃) ₂	7.4×10^{-8}	7.13	- NiS	2.0×10^{-26}	25.7
Cu(OH) ₂	2.2×10^{-20}	19.66	PbAc ₂	1.8×10^{-3}	2.75
Cu ₃ (PO ₄) ₂	1.3×10^{-37}	36.9	PbBr ₂	4.0×10^{-5}	4.41
CuS	6.3×10^{-36}	35.2	PbCO ₃	7.4×10^{-14}	13.13
FeCO ₃	3.2×10^{-11}	10.50	PbC ₂ O ₄	4.8×10^{-10}	9.32
Fe(OH) ₂	8.0×10^{-16}	15.1	PbCl ₂	1.6×10^{-5}	4.79
FeS	6.3×10^{-18}	17.2	PbCrO ₄	2.8×10^{-13}	12.55
Fe(OH) ₃	4×10^{-38}	37.4	PbF ₂	2.7×10^{-8}	7.57
FePO ₄	1.3×10^{-22}	21.89	PbI ₂	7.1×10^{-9}	8.15
Hg ₂ Br ₂	5.6×10^{-23}	22.24	Pb(IO ₃) ₂	3.2×10^{-13}	12.49
Hg ₂ (CN) ₂	5×10^{-40}	39.3	Pb(OH) ₂	1.2×10^{-15}	14.93
Hg ₂ CO ₃	8.9×10^{-17}	16.05	PbOHBr	2.0×10^{-15}	14.70
Hg ₂ C ₂ O ₄	2.0×10^{-13}	12.7	PbOHCl	2×10^{-14}	13.7
Hg ₂ Cl ₂	1.3×10^{-18}	17.88	Pb ₃ (PO ₄) ₂	8.0×10^{-43}	42.10
Hg ₂ I ₂	4.5×10^{-29}	28.35	PbS	1.3×10^{-28}	27.9
Hg ₂ (OH) ₂	2.0×10^{-24}	23.7	Pb(SCN) ₂	2.0×10^{-5}	4.70
Hg ₂ S	1.0×10^{-47}	47.0	PbSO ₄	1.6×10^{-8}	7.79
Hg ₂ (SCN) ₂	2.0×10^{-20}	19.7	PbS ₂ O ₃	4.0×10^{-7}	6.40
Hg ₂ SO ₃	1.0×10^{-27}	27.0	Pb(OH) ₄	3.2×10^{-66}	65.5
Hg ₂ SO ₄	7.4×10^{-7}	6.13	Pd(OH) ₂	1.0×10^{-31}	31.0
Hg(OH) ₂	3.0×10^{-26}	25.52	Sc(OH) ₃	8.0×10^{-31}	30.1
HgS(红色)	4×10^{-53}	52.4	Sn(OH) ₂	1.4×10^{-28}	27.85
HgS(黑色)	1.6×10^{-52}	51.8	SnS	1.0×10^{-25}	25.0
K ₂ [PtCl ₆]	1.1×10^{-5}	4.96	Sn(OH) ₄	1×10^{-56}	56

续表

物质	溶度积常数 $K_{\text{sp}}^{\text{碓}}$	$\text{p} K_{\text{sp}}^{\text{碓}}$	物质	溶度积常数 $K_{\text{sp}}^{\text{碓}}$	$\text{p} K_{\text{sp}}^{\text{碓}}$
CuI	1.1×10^{-12}	11.96	Ti(OH) ₃	1×10^{-40}	40
SrCO ₃	1.1×10^{-10}	9.96	ZnCO ₃	1.4×10^{-11}	10.84
SrC ₂ O ₄ ·H ₂ O	1.6×10^{-7}	6.80	ZnC ₂ O ₄	2.7×10^{-8}	7.56
SrCrO ₄	2.2×10^{-5}	4.65	Zn(OH) ₂	1.2×10^{-17}	16.92
SrF ₂	2.5×10^{-9}	8.61	- ZnS	1.6×10^{-24}	23.8
SrSO ₃	4×10^{-8}	7.4	- ZnS	2.5×10^{-22}	21.6
SrSO ₄	3.2×10^{-7}	6.49			

附录

标准电极电势(298.15 K)

a. 酸性介质

电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\text{碓}}/\text{V}$	电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\text{碓}}/\text{V}$
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-}$ Li	- 3.045	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Zn	- 0.763
$\text{K}^{+} + \text{e}^{-}$ K	- 2.925	$\text{TlI} + \text{e}^{-}$ Tl + I ⁻	- 0.752
$\text{Rb}^{+} + \text{e}^{-}$ Rb	- 2.925	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Cr	- 0.744
$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-}$ Cs	- 2.923	TiO ₂ (金红石) + 4H ⁺ + e ⁻	- 0.666
$\text{Ra}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Ra	- 2.916	Ti ³⁺ + 2H ₂ O	
$\text{Ba}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Ba	- 2.906	TlBr + e ⁻ Tl + Br ⁻	- 0.658
$\text{Sr}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Sr	- 2.888	TlCl + e ⁻ Tl + Cl ⁻	- 0.557
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Ca	- 2.866	Sb + 3H ⁺ + 3e ⁻ SbH ₃	- 0.510
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-}$ Na	- 2.714	H ₃ PO ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻	- 0.502
$\text{La}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ La	- 2.522	P(白) + 3H ₂ O	
$\text{Ce}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Ce	- 2.483	TiO ₂ (金红石) + 4H ⁺ + 2e ⁻	- 0.502
$\text{Y}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Y	- 2.372	Ti ²⁺ + 2H ₂ O	
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Mg	- 2.363	2CO ₂ + 2H ⁺ + 2e ⁻ H ₂ C ₂ O ₄	- 0.49
$\text{H}_2 + 2\text{e}^{-}$ 2H ⁻	- 2.25	SiO ₃ ²⁻ + 6H ⁺ + 4e ⁻ Si + 3H ₂ O	- 0.455
$\text{Sc}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Sc	- 2.077	H ₃ PO ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻	- 0.454
$\text{Be}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Be	- 1.847	P(红) + 3H ₂ O	
Ti ²⁺ + 2e ⁻ Ti	- 1.628	Fe ²⁺ + 2e ⁻ Fe	- 0.440
Al ³⁺ + 3e ⁻ Al	- 1.622	Cr ³⁺ + e ⁻ Cr ²⁺	- 0.408
Ti ³⁺ + 3e ⁻ Ti	- 1.21	Cd ²⁺ + 2e ⁻ Cd	- 0.403
V ²⁺ + 2e ⁻ V	- 1.186	Ti ³⁺ + e ⁻ Ti ²⁺	- 0.368
Mn ²⁺ + 2e ⁻ Mn	- 1.180	PbSO ₄ + 2e ⁻ Pb + SO ₄ ²⁻	- 0.359
Cr ²⁺ + 2e ⁻ Cr	- 0.913	Tl ⁺ + e ⁻ Tl	- 0.336
BeO ₂ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e ⁻ Be + 2H ₂ O	- 0.909	PbBr ₂ + 2e ⁻ Pb + 2Br ⁻	- 0.284
H ₃ BO ₃ + 3H ⁺ + 3e ⁻ B + 3H ₂ O	- 0.870	Co ²⁺ + e ⁻ Co	- 0.277
SiO ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ Si + 2H ₂ O	- 0.857	H ₃ PO ₄ + 2H ⁺ + 2e ⁻	- 0.276
H ₂ SiO ₃ + 4H ⁺ + 4e ⁻ Si + 3H ₂ O	- 0.84	H ₃ PO ₃ + H ₂ O	
V ³⁺ + 3e ⁻ V	- 0.835	PbCl ₂ + 2e ⁻ Pb + 2Cl ⁻	- 0.268
SnO ₂ + 4H ⁺ + 2e ⁻ Sn ²⁺ + 2H ₂ O	- 0.77	V ³⁺ + e ⁻ V ²⁺	- 0.256

续表

电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\text{玻}}/\text{V}$	电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\text{玻}}/\text{V}$
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Ni	- 0.250	$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ 2As + 3H ₂ O	0.234
$\text{VO}_2^{+} + 4\text{H}^{+} + 5\text{e}^{-}$ V + 2H ₂ O	- 0.25	$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Sb	0.24
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ HCOOH	- 0.199	饱和甘汞电极(饱和 KCl 溶液)	0.2412
$\text{CuI} + \text{e}^{-}$ Cu + I ⁻	- 0.185	$\text{PbO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ Pb + H ₂ O	0.248
$\text{AgI} + \text{e}^{-}$ Ag + I ⁻	- 0.152	$\text{N}_2 + 8\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ 2NH ₄ ⁺	0.26
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Sn	- 0.136	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-}$ 2Hg + 2Cl ⁻	0.268
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Pb	- 0.126	甘汞电极(1 mol KCl)	0.280
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ CO + H ₂ O	- 0.12	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-}$	0.29
$\text{P}(\text{红}) + 3\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$ PH ₃ (气)	- 0.111	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	
$\text{SnO}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ SnO + H ₂ O	- 0.108	$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Re	0.300
$\text{SnO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ Sn + H ₂ O	- 0.104	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Cu	0.337
$\text{S} + \text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ HS ⁻	- 0.065	$\text{AgIO}_3 + \text{e}^{-}$ Ag + IO ₃ ⁻	0.354
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{ }) + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$	- 0.051	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ S + 4H ₂ O	0.357
2Fe + 3H ₂ O		$\text{VO}^{2+} + 2\text{H}^{+} + \text{e}^{-}$ V ³⁺ + H ₂ O	0.359
$\text{VO}^{2+} + \text{e}^{-}$ VO ⁺	- 0.044	$\text{VO}_2^{+} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$ V ²⁺ + 2H ₂ O	0.360
$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^{-}$ Ti ³⁺	- 0.04	$\text{SbO}_3^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ SbO ₂ ⁻ + H ₂ O	0.363
$[\text{HgI}_4]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ Hg + 4I ⁻	- 0.038	$\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ 2Bi + 3H ₂ O	0.371
$\text{CuI}_2 + \text{e}^{-}$ Cu + 2I ⁻	0.0	$\text{SnO}_3^{2-} + 3\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	0.374
$\text{HSO}_3^{-} + 5\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ S + 3H ₂ O	0.0	HSnO ₂ ⁻ + H ₂ O	
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ H ₂	0.000	$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ Hg + 4Cl ⁻	0.38
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^{-}$ Sn	0.009	$[\text{PtI}_6]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ [PtI ₄] ²⁻ + 2I ⁻	0.393
$\text{CuBr} + \text{e}^{-}$ Cu + Br ⁻	0.033	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$	0.400
$\text{P}(\text{白}) + 3\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$ PH ₃ (气)	0.0637	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{AgBr} + \text{e}^{-}$ Ag + Br ⁻	0.071	$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Co	0.4
$\text{Si} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ SiH ₄	0.102	$\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^{+} + 10\text{e}^{-}$ 2As + 5H ₂ O	0.429
$\text{NiO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ Ni + H ₂ O	0.110	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ S + 3H ₂ O	0.450
$\text{CuCl} + \text{e}^{-}$ Cu + Cl ⁻	0.137	$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^{-}$ Ru	0.45
$\text{S} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ H ₂ S(水)	0.142	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$ 2S + 3H ₂ O	0.465
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^{+} + 8\text{e}^{-}$ S ²⁻ + 4H ₂ O	0.149	$\text{CO} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ CH ₄ + H ₂ O	0.497
$\text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ 2Sb + 3H ₂ O	0.150	$4\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$	0.51
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^{-}$ Sn ²⁺	0.151	$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$	
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^{-}$ Cu ⁺	0.153	$\text{Cu}^{+} + \text{e}^{-}$ Cu	0.521
$\text{BiOCl} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$	0.160	$\text{I}_2(\text{结晶}) + 2\text{e}^{-}$ 2I ⁻	0.536
Bi + Cl ⁻ + H ₂ O		$\text{I}_3^{-} + 2\text{e}^{-}$ 3I ⁻	0.536
$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ H ₂ SO ₃ + H ₂ O	0.172	$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^{-} + \text{e}^{-}$ CuCl	0.538
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-}$ Bi	0.2	$\text{AgBrO}_3 + \text{e}^{-}$ Ag + BrO ₃ ⁻	0.546
$2\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-}$ Cu ₂ O + 2H ⁺	0.203	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	0.56
$\text{SbO}^{+} + 2\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$ Sb + H ₂ O	0.204	HAsO ₂ + 2H ₂ O	
$\text{AgCl} + \text{e}^{-}$ Ag + Cl ⁻	0.222	$\text{CuO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$ Cu + H ₂ O	0.570
$[\text{HgBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ Hg + 4Br ⁻	0.223	$[\text{PtBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ Pt + 4Br ⁻	0.58
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	0.227	$\text{Sb}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$	0.581
HCOO ⁻ + H ₂ O		$2\text{SbO}^{+} + 3\text{H}_2\text{O}$	
$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^{+} + 6\text{e}^{-}$ S ²⁻ + 3H ₂ O	0.231	$[\text{PdCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^{-}$ Pd + 4Cl ⁻	0.591

续表

电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\ominus}/\text{V}$	电 极 反 应	$E_{\text{A}}^{\ominus}/\text{V}$
$[\text{PdBr}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \quad \text{Pd} + 4\text{Br}^-$	0.60	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.035
$2\text{HgCl}_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{Cl}^-$	0.63	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad 2\text{HNO}_2$	1.065
$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}^- \quad \text{CuBr}$	0.640	$\text{Br}_2(\text{液}) + 2\text{e}^- \quad 2\text{Br}^-$	1.065
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \quad 2\text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	0.654	$\text{NO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{HNO}_2$	1.07
$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.666	$\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad \text{I}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.085
$\text{VO}_2^+ + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{V}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.668	$\text{Br}_2(\text{水}) + 2\text{e}^- \quad 2\text{Br}^-$	1.087
$[\text{PtCl}_6]^{2-} + 2\text{e}^- \quad [\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.68	$\text{HVO}_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{VO}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.1
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{H}_2\text{O}_2$	0.682	$2\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$	1.116
$2\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.705	$\text{AuCl}_2^- + \text{e}^- \quad \text{Au} + 2\text{Cl}^-$	1.15
$\text{Tl}^{3+} + 3\text{e}^- \quad \text{Tl}$	0.71	$\text{AuCl} + \text{e}^- \quad \text{Au} + \text{Cl}^-$	1.17
$\text{SbO}_2^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{SbO}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0.720	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{SbO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{SbO}^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.720	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \quad \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$[\text{PtCl}_4]^{2-} + 2\text{e}^- \quad \text{Pt} + 4\text{Cl}^-$	0.73	$[\text{RhCl}_6]^{2-} + \text{e}^- \quad [\text{RhCl}_6]^{3-}$	1.2
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \quad \text{Fe}^{2+}$	0.771	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.21
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \quad 2\text{Hg}$	0.788	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \quad \text{Ag}$	0.799	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{NO}_3^- + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.80	$2\text{NO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{e}^- \quad \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.24
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- \quad \text{Rh}$	0.80	$\text{Ti}^{3+} + 2\text{e}^- \quad \text{Ti}^+$	1.25
$\text{AuBr}_4^- + 2\text{e}^- \quad \text{AuBr}_2^- + 2\text{Br}^-$	0.82	$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{VO}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	1.256
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Hg}$	0.854	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.29
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e}^- \quad \text{CuI}$	0.86	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0.864	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{NO}_3^- + 10\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O}$	0.864	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\text{e}^- \quad 1/2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.34
$\text{AuBr}_4^- + 3\text{e}^- \quad \text{Au} + 4\text{Br}^-$	0.87	$2\text{NO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.35
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Hg}_2^{2+}$	0.920	$\text{Cl}_2(\text{气}) + 2\text{e}^- \quad 2\text{Cl}^-$	1.358
$\text{AuCl}_4^- + 2\text{e}^- \quad \text{AuCl}_2^- + 2\text{Cl}^-$	0.926	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.38
$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.934	$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \quad \text{Au}^+$	1.40
$\text{AuBr}_2^- + \text{e}^- \quad \text{Au} + 2\text{Br}^-$	0.956	$\text{IO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \quad \text{I}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1.4
$\text{V}_2\text{O}_5 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad 2\text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	0.958	$2\text{HNO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \quad \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44
$\text{Pb}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad 3\text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$	0.972	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.45
$2\text{MnO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.98	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Pd}$	0.987	$2\text{HIO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.45
$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.99	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.455
$\text{VO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{VO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$	0.999	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \quad 1/2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.47
$\text{AuCl}_4^- + 3\text{e}^- \quad \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1.00	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.494
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^- \quad \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.00	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \quad \text{Au}$	1.498
$\text{NO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1.03	$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \quad \text{Mn}^{2+}$	1.51
$\text{VO}_4^{3-} + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad \text{VO}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.031	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \quad \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
		$\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \quad 3\text{H}_2\text{O}$	1.511
		$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \quad 1/2\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1.52

续表

电 极 反 应		$E_{\text{A}}^{\text{标}}/\text{V}$	电 极 反 应		$E_{\text{A}}^{\text{标}}/\text{V}$
$2\text{NO} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1.59	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{HClO} + \text{H}^{+} + \text{e}^{-}$	$1/2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.63	$\text{NaBiO}_3 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$		> 1.8
$\text{IO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{IO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$	1.653	$\text{BiO}^{+} + \text{Na}^{+} + 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{NiO}_2 + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.678	$\text{Co}^{3+} + \text{e}^{-}$	Co^{2+}	1.808
$2\text{NO} + 4\text{H}^{+} + 4\text{e}^{-}$	$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.68	$\text{Ag}^{2+} + \text{e}^{-}$	Ag^{+}	1.98
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$		1.682	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^{-}$	2SO_4^{2-}	2.01
$\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{O}_3 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2.07
$\text{Pb}^{4+} + 2\text{e}^{-}$	Pb^{2+}	1.69	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	2HSO_4^{-}	2.123
$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-}$	Au	1.691	$\text{MnO}_4^{2-} + 4\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$		2.257
$\text{MnO}_4^{-} + 4\text{H}^{+} + 3\text{e}^{-}$	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.692	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$		
$\text{BrO}_4^{-} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{BrO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$	1.763	$\text{F}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	2HF	3.035
$\text{N}_2\text{O} + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-}$	$\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.77			

b. 碱性介质

电 极 反 应	$E_{\text{B}}^{\text{标}}/\text{V}$	电 极 反 应	$E_{\text{B}}^{\text{标}}/\text{V}$
$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \quad \text{Al} + 3\text{OH}^-$	- 2.30	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	- 0.67
$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad \text{Si} + 6\text{OH}^-$	- 1.697	$\text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	
$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Mn} + 2\text{OH}^-$	- 1.55	$\text{Ag}_2\text{S} + \text{e}^- \quad 2\text{Ag} + \text{S}^{2-}$	- 0.66
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\text{e}^- \quad \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	- 1.5	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad \text{S} + 6\text{OH}^-$	0.66
$\text{Cr}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Cr} + 2\text{OH}^-$	- 1.41	$\text{Au}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \quad \text{Au} + 2\text{CN}^-$	- 0.611
$\text{ZnS} + 2\text{e}^- \quad \text{Zn} + \text{S}^{2-}$	- 1.405	$\text{PbO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad \text{Pb} + 2\text{OH}^-$	- 0.58
$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{e}^- \quad \text{Cr} + 3\text{OH}^-$	- 1.34	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	- 0.571
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\text{e}^- \quad \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	- 1.26	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	- 1.245	$\text{PbCO}_3 + 2\text{e}^- \quad \text{Pb} + \text{CO}_3^{2-}$	- 0.509
$\text{ZnO}_2^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad \text{Zn} + 4\text{OH}^-$	- 1.216	$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Ni} + 6\text{NH}_3$	- 0.49
$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \quad \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	- 1.15	$\text{NiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	- 0.490
$\text{NiS}(\text{ }) + 2\text{e}^- \quad \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	- 1.04	$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Zn} + 4\text{NH}_3$	- 1.04	$\text{S} + 2\text{e}^- \quad \text{S}^{2-}$	- 0.48
$\text{FeS} + 2\text{e}^- \quad \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	- 0.95	$2\text{S} + 2\text{e}^- \quad \text{S}_2^{2-}$	- 0.476
$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	- 0.93	$[\text{Cu}(\text{CN})_2]^- + \text{e}^- \quad \text{Cu} + 2\text{CN}^-$	- 0.429
$\text{PbS} + 2\text{e}^- \quad \text{Pb} + \text{S}^{2-}$	- 0.93	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0.358
$\text{HSnO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad \text{Sn} + 3\text{OH}^-$	- 0.909	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{e}^- \quad \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	- 0.31
$\text{CoS}(\text{ }) + 2\text{e}^- \quad \text{Co} + \text{S}^{2-}$	- 0.90	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Cu} + 2\text{OH}^+$	- 0.224
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	- 0.877	$\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \quad \text{NO} + 4\text{OH}^-$	- 0.14
$\text{SnS} + 2\text{e}^- \quad \text{Sn} + \text{S}^{2-}$	- 0.87	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	- 0.13
$\text{NiS}(\text{ }) + 2\text{e}^- \quad \text{Ni} + \text{S}^{2-}$	- 0.83	$\text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \quad [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	- 0.83	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \quad \text{Cu} + 2\text{NH}_3$	- 0.12
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0.828	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{e}^- \quad \text{Cu} + 4\text{NH}_3$	- 0.05
$\text{CuS} + 2\text{e}^- \quad \text{Cu} + \text{S}^{2-}$	- 0.76	$\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	- 0.05
$\text{Ni}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^- \quad \text{Ni} + 2\text{OH}^-$	- 0.72	$\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	
$\text{HgS}(\text{黑}) + 2\text{e}^- \quad \text{Hg} + \text{S}^{2-}$	- 0.69	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + \text{e}^-$	- 0.01
$\text{SbO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \quad \text{Sb} + 4\text{OH}^-$	- 0.675	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+ + 2\text{NH}_3$	

续表			
电 极 反 应		$E_{\text{B}}^{\text{碲}}/\text{V}$	
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$		0.01	
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		0.017	
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$		0.08	
$[\text{Co}(\text{NH})_6]^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH})_6]^{2+}$		0.108	
$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$		0.15	
$\text{Co}(\text{OH})_3 + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$		0.17	
$2\text{IO}_3^- + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 12\text{OH}^-$		0.21	
$\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{PbO} + 2\text{OH}^-$		0.247	
$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 6\text{OH}^-$		0.26	
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}(\text{OH})_2 + 6\text{OH}^-$		0.34	
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$		0.356	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$		0.373	
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$		0.401	
$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$		0.45	
$\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{CrO}_4^{2-}$		0.464	
$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{I}^- + 2\text{OH}^-$		0.485	
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^- \rightleftharpoons 1/2\text{Cl}_2 + 2\text{OH}^-$		0.49	
$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$		0.54	
$\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$		0.558	
$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$		0.56	
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$		0.603	
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$		0.61	
$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$		0.63	
$\text{FeO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$		0.72	
$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$		0.761	
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$		0.89	
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{CN}^- + \text{e}^- \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$		1.12	
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$		1.23	
$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$		1.24	
$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$		2.866	

附录

条件电极电势

电 极 反 应		$E^{\text{碲}}/\text{V}$	介 质
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$		0.792	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		0.228	1 mol·L ⁻¹ HCl
		0.59	1 mol·L ⁻¹ NaOH
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$		0.577	1 mol·L ⁻¹ HCl, HClO ₄
		0.07	1 mol·L ⁻¹ NaOH
		-0.16	5 mol·L ⁻¹ NaOH
$\text{Au}^{3+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}^+$		1.27	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄ (氧化金饱和)
		1.26	1 mol·L ⁻¹ HNO ₃ (氧化金饱和)
		0.93	1 mol·L ⁻¹ HCl
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}$		0.30	7~8 mol·L ⁻¹ NaOH
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$		1.70	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		1.71	2 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		1.75	4 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		1.82	6 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		1.87	8 mol·L ⁻¹ HClO ₄
		1.61	1 mol·L ⁻¹ HNO ₃
		1.62	2 mol·L ⁻¹ HNO ₃

续表

电 极 反 应	$E^{\text{破}} / \text{V}$	介 质
	1.61	4 mol·L ⁻¹ HNO ₃
	1.56	8 mol·L ⁻¹ HNO ₃
	1.44	1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.44	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.43	2 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.28	1 mol·L ⁻¹ HCl
Co ³⁺ + e ⁻ Co ²⁺	1.84	3 mol·L ⁻¹ HNO ₃
Cr ³⁺ + e ⁻ Cr ²⁺	- 0.40	5 mol·L ⁻¹ HCl
Cr ₂ O ₇ ²⁻ + 14H ⁺ + 6e ⁻ Cr ³⁺ + 7H ₂ O	0.93	0.1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.97	0.5 mol·L ⁻¹ HCl
	1.00	1 mol·L ⁻¹ HCl
	1.05	2 mol·L ⁻¹ HCl
	1.08	3 mol·L ⁻¹ HCl
	1.15	4 mol·L ⁻¹ HCl
	0.92	0.1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.08	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.10	2 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	1.15	4 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	0.84	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.10	0.2 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.025	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	1.27	1 mol·L ⁻¹ HNO ₃
CrO ₄ ²⁻ + 2H ₂ O + 3e ⁻ CrO ₂ ⁻ + 4OH ⁻	- 0.12	1 mol·L ⁻¹ NaOH
Cu ²⁺ + e ⁻ Cu ⁺	- 0.09	pH = 14
Fe ³⁺ + e ⁻ Fe ²⁺	0.73	0.1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.72	0.5 mol·L ⁻¹ HCl
	0.70	1 mol·L ⁻¹ HCl
	0.69	2 mol·L ⁻¹ HCl
	0.68	3 mol·L ⁻¹ HCl
	0.64	5 mol·L ⁻¹ HCl
	0.68	0.1 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	0.674	0.5 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	0.68	4 mol·L ⁻¹ H ₂ SO ₄
	0.735	0.1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	0.732	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	0.46	2 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄
	0.70	1 mol·L ⁻¹ HNO ₃
	- 0.68	10 mol·L ⁻¹ NaOH
	0.51	1 mol·L ⁻¹ HCl + 0.5 mol·L ⁻¹ H ₃ PO ₄
2 Hg ²⁺ + 2e ⁻ Hg ₂ ²⁺	0.920	1 mol·L ⁻¹ HClO ₄
	0.28	1 mol·L ⁻¹ HCl
Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ 2Hg	0.33	0.1 mol·L ⁻¹ KCl
	0.28	1 mol·L ⁻¹ KCl

续表

电 极 反 应	$E^{\text{玻}} / \text{V}$	介 质
	0.25	饱和 KCl
	0.66	$4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$
	0.274	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
$\text{I}_3^- + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 3\text{I}^-$	0.5446	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{I}_2(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.6276	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+}$	1.50	$7.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.45	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.41	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$
$\text{Sb}^{5+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sb}^{3+}$	0.82	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	0.75	$3.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.14	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	0.13	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	-0.16	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$
$\text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn} + 4\text{Cl}^-$	-0.19	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
$\text{SnCl}_6^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SnCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^-$	0.14	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	0.10	$5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	0.07	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$
	0.40	$4.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
$\text{Ti}^{4+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ti}^{3+}$	-0.05	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$
	-0.15	$5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$
	-0.24	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$
	-0.01	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$
	0.12	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$

主要参考书目

1. 华彤文,杨骏英,陈景和,刘淑珍. 普通化学原理. 第二版. 北京:北京大学出版社,1993
2. 傅献彩主编. 大学化学. 北京:高等教育出版社,1999
3. 呼世斌,黄蔷蔷主编. 无机及分析化学. 北京:高等教育出版社,2001
4. 大连理工大学无机化学教研室编. 无机化学. 第四版. 北京:高等教育出版社,2001
5. 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学. 第三版. 北京:高等教育出版社,1996
6. 董元彦主编. 无机及分析化学. 北京:科学出版社,2001
7. 武汉大学主编. 分析化学. 第四版. 北京:高等教育出版社,2000
8. 华东理工大学分析化学教研组,成都科学技术大学分析化学教研组. 分析化学. 第四版. 北京:高等教育出版社,1995
9. 武汉大学,吉林大学等校编. 曹锡章,宋天佑,王杏乔修订. 无机化学. 第三版. 北京:高等教育出版社
10. 宁开桂主编. 无机及分析化学. 北京:高等教育出版社,1999
11. 贾之慎主编. 普通化学. 北京:中国农业科技出版社,1995
12. 张仕勇主编. 无机及分析化学. 杭州:浙江大学出版社,2000
13. 韩振茂主编. 医用基础化学. 北京:高等教育出版社,1998
14. 李健美,李利民编著. 法定计量单位在基础化学中

的应用 . 北京:中国计量出版社, 2000

15. John W H . Chemistry for changing times . Eifth edition . New York: Macmillan Publishing Company, 1988

16. Moeller T, Bailar J C, et al . Chemistry with Inorganic Quantitative Analysis . New York: Academic Press Inc ., 1980

17. Skoog D A, West D M . Analytical Chemistry . 4th edition . Philadelphia: Saunders College Publishing, 1986

18. Holtzciaw H F, Bobinson W R, Odom J D . General Chemistry with Qualitative Analysis . Ninth edition . Lexington: D . C . heah and company, 1991

习题参考答案

第一章

- 1. $0.91 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,
 $0.88 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 0.016
- 2. 100.08 , 100.15
- 6. $\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_2$, $310.3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 7. 270.98 K , 373.76 K
- 8. 74.1 g
- 13. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- 15. 7.1% , $0.44 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$
- 3. -0.15 , 0.60%
- 5. 0.155 ± 0.004
- 7. 9.56 ± 0.19 ,
 9.56 ± 0.13
- 9. $w(\text{P}_2\text{O}_5): 8.47\%$,
 0.09% , 0.13% , 1.5% ,
 $(8.47 \pm 0.11)\%$, $(8.47 \pm 0.21)\%$;
 $w(\text{SiO}_2): 1.61\%$,
 0.08% , 0.10% , 6.2% ,
 $(1.61 \pm 0.10)\%$, 1.54% ,
 0.14% , 0.18% , 12% , $(1.54 \pm 0.30)\%$

第二章

- 1. 17 kJ
- 3. 425 g
- 5. $219.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 7. $r H_m^{\text{吸}}(\text{总}) =$
 $-1366.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 11. $T > 1110.3 \text{ K}$
- 15. 2.4×10^{-2}
- 17. 61.7% , 92%
- 19. 2.6×10^{-4} , 8.9×10^{-3}
- 21. 6.7×10^{43} , 2.5×10^{36}
- 23. $-317 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 25. $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$
- 27. $2.2 \times 10^{-2} \text{ h}^{-1}$
- 33. $-4.73 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- 35. $3.70 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}$, 676 K
- 13. $0.005080 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$
- 15. 0.03026
- 17. 91.41%
- 19. 56.08%
- 21. 31.60% ; 45.17% ;
 43.65%

第四章

- 3. 5×10^{-5}
- 11. 6.99
- 13. 7.21
- 19. 91.28% , 8.72%
- 23. 0.4918 , 0.2839
- 25. 3.4293 g
- 29. 8.88
- 31. 0.0582
- 33. $9.23 \times 10^{-21} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第三章

- 1. 0.2 g , 20 mL

第五章

4. 1.6×10^{-10}
5. $1.4 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
7. 有, 0.218 g
8. 9.9
9. 3.53 pH 6.90
12. CuCO_3
16. 0.7 g
17. 0.3165
19. 0.610
21. 12.34

第六章

7. 0.298 V
9. 0.736 V, 0.831 V
11. $0.58 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
13. 4.38×10^{15} , 3.93×10^4 , 1.59×10^5 , 1
17. 亚甲基蓝
18. 0.4711
19. $0.00672 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
21. 0.912
23. $0.0321 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第七章

1. $4.57 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, 656 nm
2. $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
15. $141 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
16. $391 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
22. 43.4 %
36. $638.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
37. $-660 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

第八章

6. $2.45 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$
8. (1) -0.48 V , (2) 0.352 V
9. $5.4 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$
10. $8.67 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$

14. 4
15. $0.01082 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 4.028 g
16. 111.9
17. 0.1420
18. 0.6251, 0.3406, 0.0399
21. $4.78 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
23. $0.01468 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第九章

1. 50 %, 87 %
3. $\text{p} K_{\text{a}} = 6.63$
5. $a = 1.8 \times 10^2 \text{ L} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-1}$,
 $= 1.0 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,
 $S = 5.6 \times 10^{-3} \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$
7. $0.0037 \sim 0.013 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
9. 1.0×10^4
11. 0.155, 24.0 %
13. $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = 1.01 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $c(\text{MnO}_4^-) = 2.95 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

第十章

3. 2.26, 6.05
4. $3.35 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
5. 0.446 V

第十一章

6. $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
11. 0.405 L

第十二章

1. $0.0142 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 90.6 % ;
 $0.00446 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 97.0 % ;
 $7.07 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 99.5 %
3. 13
7. 0.4
9. 3, 0.03996 g
11. $0.03064 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

索引

A			分散质	1 .1
			分散度	1 4 .1
	Ag - AgCl 电极	10 .1 .1	反离子	1 4 .2
			反渗透	1 3 .3
D			比表面积	1 4 .1
			化学反应计量方程式	2 .1 .1
ds 区元素	11 .5 .1		化学反应进度	2 .1 .1
			化学反应热效应	2 2 .1
d 区元素	11 .4 .1		化学反应速率	2 5 .1
			化学反应等温式	2 4 .4
P			化学计量数	2 .1 .1
			化学平衡	2 4 .2
pH 玻璃电极	10 .1 .2		反应	2 .1 .1
			反应历程	2 5 .2
pH 的实用定义	10 .1 .3		反应级数	2 5 .2
			反应商	2 4 .4
p 区元素	11 .3 .1		分析化学	3 .1
			化学分析法	3 2 .1
Q			化学计量点	3 .7
			分步沉淀	5 2 .4
Q 检验	3 .5 .3		无定形沉淀	5 3 .3
			元素标准电极电势图	6 5 .1
S			不连续光谱	7 .1 .2
			元素周期律	7 2 .2
s 区元素	11 .2 .1		分子轨道理论	7 3 .3
			不稳定常数	8 3 .1
一划			中心离子	8 .1 .1
			内轨型配合物	8 2 .1
乙二胺四乙酸	8 .5 .1		内界	8 .1 .1
			互补色光	9 .1 .2
二划			分光光度法	9 .1
丁达尔效应	1 .4 .3			
三划				
干冰	11 .3 .2			
四划				
分散系	1 .1			
分散剂	1 .1			

内标法	10 3 .3	生命元素	11 1 2
分离度	10 3 .2	电渗析	12 5 2
分配系数	10 3 .1	六划	
气相色谱法	10 3 .4	动力学稳定性	1 4 4
升汞	11 5 .2	扩散	1 3 3
王水	11 3 .2	吉布斯函数	2 3 2
五划		多相催化	2 5 4
半透膜	1 3 .3	多重平衡规则	2 4 2
布朗运动	1 4 .3	有效碰撞	2 5 3
电泳	1 4 .3	过渡状态理论	2 5 3
半衰期	2 5 .1	过程与途径	2 1 4
可逆反应	2 4 .1	光学分析法	3 2 2
平衡转化率	2 4 .3	色谱分析法	3 2 2
仪器分析法	3 2 .2	有效数字	3 6 1
电化学分析法	3 2 .2	共轭酸碱对	4 2 1
正态分布	3 4 .2	共沉淀	5 3 3
对照试验	3 4 .3	再沉淀	5 3 3
平均偏差	3 5 .1	后沉淀	5 3 3
平均值的置信区间	3 5 .2	多相离子平衡	5 1 1
可疑数据	3 5 .3	异相成核	5 3 3
包藏	5 3 .3	吸附指示剂	5 4 3
甘汞电极	6 3 .3	自动催化反应	6 6 2
电子云角度分布图	7 1 .4	价层电子对互斥理论	7 4 1
电子亲和能	7 2 .3	价键理论	7 3 2
电子衍射	7 1 .2	各向异性	7 5 1
电负性	7 2 .3	色散力	7 5 3
电离能	7 2 .3	共价键	7 3 2
外轨型配合物	8 2 .1	杂化轨道理论	7 4 2
外界	8 1 .1	同位素	7 1 1
电子给予体	8 2 .1	有效核电荷	7 2 3
半峰宽	10 3 .1	多基配位体	8 1 1
外标法	10 3 .3	光电管	9 3 1
归一法	10 3 .3	吸收系数	9 2 1
甘汞电极	10 1 .1	吸收系数法	9 3 2
电位分析法	10 1 .1	吸光度	9 2 1
电位滴定法	10 1 .4	吸收曲线	9 1 2
甘汞	11 5 .2	共振线	10 2 2

死时间	10 3 .2	质量摩尔浓度	1 2 2
色谱定性分析	10 3 .3	饱和蒸气压	1 3 .1
色谱定量分析	10 3 .3	环境	2 1 2
色谱法分析	10 3 .1	定性分析	3 .1
红宝石	11 3 .2	定量分析	3 .1
交换容量	12 3 .1	空白试验	3 4 3
交联度	12 3 .1	变异系数	3 5 .1
七划		参考水准	4 3 2
		质子平衡方程式	4 3 2
体系	1 .1	变色范围	4 3 .1
均相催化	2 5 .4	饱和溶液	5 1 .1
状态函数	2 1 .3	参比电极	6 3 3
系统	2 1 .2	歧化过程	6 5 2
阿仑尼乌斯方程	2 5 .4	表观电荷数	6 1 .1
系统误差	3 4 .2	定态	7 1 2
两性物质	4 2 .1	径向分布函数	7 1 4
均相成核	5 3 .3	泡利不相容原理	7 2 .1
沉淀	5 1 .1	波粒二象性	7 1 2
沉淀的转化	5 2 .4	波恩 - 哈伯循环	7 3 .1
沉淀滴定法	5 .4	线状光谱	7 1 .1
自动催化反应	6 6 .2	取向力	7 5 2
连续光谱	7 1 .2	单基配位体	8 1 .1
里德伯公式	7 1 .2	金属指示剂	8 7 .1
极化率	7 5 .3	单色光	9 1 2
条件稳定常数	8 5 .4	单色器	9 3 .1
连续变化法	9 6 .3	参比溶液	9 5 .1
卤素	11 3 .2	摩尔比法	9 6 3
沉淀分离法	12 2 .1	空白试验	9 5 .1
八划		参比电极	10 1 .1
		固定相	10 3 .1
乳化剂	1 5 .3	直接电位法	10 1 3
乳浊液	1 5 .3	变色硅胶	11 4 2
依数性	1 3 .1	九划	
沸点	1 3 .2		
物质的量浓度	1 2 .1	封闭系统	2 1 2
表面活性剂	1 5 .2	恒压反应热	2 2 .1
表面能	1 4 .1	恒容反应热	2 2 .1
质量分数	1 2 .4	标准平衡常数	2 4 2

标准状态	2 2 .3	指示电极	10 .1 .1
标准摩尔反应焓变	2 2 .5	柱效	10 3 2
标准摩尔生成吉布斯函数	2 3 .3	标准加入法	10 .1 3,10 2 4
标准摩尔生成焓	2 2 .4	标准曲线法	10 .1 3,10 2 4
标准摩尔燃烧焓	2 2 .5	氟离子选择性电极	10 .1 2
活化分子	2 5 .3	玻璃膜的水化	10 .1 2
活化络合物	2 5 .3	相对保留	10 3 2
活化能	2 5 .3	十划	
误差	3 4 .1	盐析	1 5 .1
绝对误差	3 4 .1	胶体	1 .1
相对误差	3 4 .1	胶体溶液	1 4
绝对偏差	3 5 .1	高分子化合物	1 5 .1
相对平均偏差	3 5 .1	热力学能	2 .1 6
标准偏差	3 5 .1	热力学第一定律	2 .1 6
相对标准偏差	3 5 .1	热和功	2 .1 5
总体平均值	3 5 .1	速率方程式	2 5 2
指示剂	3 .7	速率常数	2 5 2
标准溶液	3 .7 .3	准确度	3 4 .1
活度	4 .1 .2	随机误差	3 4 2
活度系数	4 .1 .2	离子氛	4 .1 2
重量分析	5 3 .1	离子积常数	4 2 2
标准氢电极	6 3 .3	原电池	6 3 .1
诱导反应	6 6 .2	氧化还原反应	6 .1
氢键	7 5 .3	氧化还原电对	6 3 .1
氢原子光谱	7 .1 .2	氧化还原滴定法	6 .7
洪特规则	7 2 .1	氧化剂	6 .1 2
诱导力	7 5 .3	氧化值	6 .1 .1
屏蔽效应	7 2 .3	离子键	7 3 .1
玻尔半径	7 .1 .1	离子半径	7 6 2
玻尔模型	7 .1 .2	离子晶体	7 5 .1
封闭现象	8 7 .3	原子半径	7 2 3
总硬度	8 8 .3	原子光谱	7 .1 2
显色反应	9 4 .1	原子轨道	7 .1 3
显色剂	9 4 .1	原子轨道角度分布图	7 .1 4
标准对照法	9 3 .2	核素	7 .1 .1
标准曲线法	9 3 .2	能带	7 5 2
保留时间	10 3 2	能级交错	7 2 .1
总离子强度调节缓冲剂	10 .1 .3		

能量最低原理	7 2 .1	累积稳定常数	8 3 .1
逐级稳定常数	8 3 .1	基线	10 3 2
配位化合物	8 .1	梯度洗脱	10 3 5
配位平衡	8 3 .1	理论塔板数	10 3 2
配位体	8 .1 .1	铜族元素	11 5 .1
配位效应	8 5 .4	液 - 液萃取分离法	12 2
配位数	8 .1 .1	萃取率	12 2 .1
朗伯 - 比尔定律	9 2 .1	离子交换分离法	12 3 .1
桑德尔灵敏度	9 2 .1	离子交换树脂	12 3 .1
透射比	9 2 .1	离子交换亲和力	12 3 2
原子吸收分光光度法	10 2 .1	十二划	
峰底宽度	10 3 2	等渗溶液	1 3 3
峰高	10 3 2	敞开系统	2 .1 2
校正因子	10 3 3	等压过程	2 .1 4
校正保留时间	10 3 2	等容过程	2 .1 4
流动相	10 3 .1	等温过程	2 .1 4
离子选择性电极	10 .1 .2	隔离系统	2 .1 2
离子强度调节剂	10 .1 .3	缓冲容量	4 4 3
高效液相色谱法	10 3 5	缓冲溶液	4 4
氨碱法	11 2 .2	晶形沉淀	5 3 3
十一划		晶核	5 3 3
渗透	1 3 3	斯莱脱规则	7 2 3
渗透压	1 3 3	量子化	7 .1 2
勒夏特列原理	2 4 .5	晶格能	7 3 .1
基元反应	2 5 .2	晶体	7 5
混乱度	2 3 .1	晶胞	7 5 .1
焓	2 2 .1	晶格	7 5 .1
盖斯定律	2 2 .2	最大重叠原理	7 3 2
偏差	3 4 .1	晶体场分裂能	8 2 2
基准物质	3 7 .3	晶体场理论	8 2 2
混合指示剂	4 3 .1	晶体场稳定化能	8 2 2
混晶	5 3 3	硬水	8 8 3
偶极矩	7 5 .3	温室效应	11 3 2
基态	7 .1 .2	稀有元素	11 .1 2
接受体	8 2 .1	锌族元素	11 5 .1
掩蔽剂	8 8 .2	液 - 液萃取分离法	12 2 .1
掩蔽法	8 8 .2	萃取率	12 2 .1

离子交换分离法	12.3	精密度	3.4.1
离子交换树脂	12.3.1	算术平均值	3.5.1
离子交换亲和力	12.3.2	滴定曲线	4.6.1
渗析	12.5.2	酸碱指示剂	4.3.1
十三划		酸碱滴定突跃	4.6.1
		磁性	7.3.3
溶液	1.1	磁矩	7.3.3
溶液沸点的升高	1.3.2	稳定常数	8.3.1
蒸气压的下降	1.3.1	酸效应	8.5.4
催化剂	2.5.4	碱土金属	11.2.1
碰撞理论	2.5.3	碱金属	11.2.1
置信度	3.5.2	膜分离	12.5.2
溶度积	5.1.1	十五划	
溶度积原理	5.2.1		
溶解	5.1.1	摩尔分数	1.2.3
概率波	7.1.2	摩尔反应焓变	2.2.3
概率密度	7.1.2	熵	2.3.1
简并轨道	7.2.1	德布罗依波	7.1.2
键长	7.3.5	摩尔吸光系数	9.2.1
键角	7.3.5	十六划	
键矩	7.3.5		
键能	7.3.5	凝固点	1.3.2
辐射能	7.1.2	凝固点下降	1.3.3
微滤	12.5.2	凝乳状沉淀	5.3.3
蓝宝石	11.3.2	激发态	7.1.2
十四划		十七划	
聚沉	1.4.4	薛定谔方程	7.1.3
聚结稳定性	1.4.4	螯合物	8.4
酶催化	2.5.4	碱差	10.1.2
滴定分析法	3.2	膜电位	10.1.2
滴定	3.7	酸差	10.1.2
滴定终点	3.7	薄层层析分离法	12.4
滴定误差	3.7	镧系收缩	7.2.3