

## 第一章 物质及其变化

### 第一节 物质的聚集状态

各种物质总是以一定的聚集状态存在的。

常温、常压下，通常有气、液、固三种聚集状态，各具特征，在一定条件下可相互转化。

1、气体(g)：分子间作用力小，无一定的体积和形状，具有扩散性和可压缩性。

2、液体(l)：分子间作用力介于气体和固体之间，有一定的体积，无固定的形状，具有流动性。

3、固体(s)：具有一定体积、一定形状，及一定程度的刚性。

#### 1.1 气体

气体的存在状态主要由体积  $V$ 、压力  $P$ 、温度  $T$  和物质的量  $n$  四个因素决定，称为气体的状态函数。

##### 1. 理想气体状态方程式

只有位置而没有大小，且气体分子之间没有相互作用力的气体，称为理想气体。显然理想气体是一种假设的情况，真实气体当压力不太高且温度不太低时可看作是理想气体。描述理想气体体积、压力、温度和物质的量之间关系的方程式称为理想气体状态方程式。

当体积和温度一定时，理想气体的压力与其物质的量成正比： $p \propto n$ ；

当压力和温度一定时，理想气体的体积与其物质的量成正比： $V \propto n$ ；

一定物质的量的理想气体的压力或体积都与温度成正比： $p \propto T$ ；或  $V \propto T$ 。

我们将这几个式子合并在一起，得：

$$pV = nRT \quad (\text{理想气体状态方程式})$$

式中：

	$p$ (压力)	$V$ (体积)	$n$ (物质的量)	$T$ (温度)	$R$ (常数)
标准单位	Pa	$\text{m}^3$	mol	K	8.314

$R$  是一个与气体种类无关的常数，称为摩尔气体常数或简称气体常数。当式中各量单位取国际单位制：压力(Pa)、体积( $\text{m}^3$ )、 $n$ (mol)时， $R$ 数值可由



标准状况下 1mol 理想气体的状态函数值求得：

$$\begin{aligned} R &= \frac{pV}{nT} = \frac{101325 \text{ Pa} \times 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{1.000 \text{ mol} \times 273.15 \text{ K}} \\ &= 8.314 \text{ N} \cdot \text{m} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

## 2. 气体分压定律

1) 混合气体(如空气)和组分气体(如组成空气的氧气、氮气等)：

2) **分压力**：各组分气体占有与混合气体相同的体积时所产生的压力叫做该组分气体的分压力 ( $p_i$ )。混合气体的压力称为总压。

3) **道尔顿分压定律**：英国科学家道尔顿于 1801 年通过大量的实验总结出：

**混合气体的总压等于各组分气体的分压之和。**

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \cdots + p_i$$

混合气体的状态同样可用理想气体状态方程式来描述：

$$p_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT$$

对于每一种组分气体，都有

$$p_i V = n_i RT$$

则

$$p_i / p_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}}$$

$$p_i = p_{\text{总}} \times n_i / n_{\text{总}}$$

我们把  $n_i / n_{\text{总}}$  叫做混合气体中组分气体 i 的摩尔分数， $p_i / p_{\text{总}}$  叫做组分气体 i 的压力分数。

**例 1.** 在  $0.0100 \text{ m}^3$  容器中含有  $2.50 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$ ， $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol He}$  和  $3.00 \times 10^{-4} \text{ mol Ne}$ ，在  $35^\circ\text{C}$  时总压为多少？

解：

$$p(\text{H}_2) = \frac{n(\text{H}_2)RT}{V} = \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} = 640 \text{ Pa}$$

$$p(\text{He}) = \frac{n(\text{He})RT}{V} = \frac{1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} = 256 \text{ Pa}$$

$$p(\text{Ne}) = \frac{n(\text{Ne})RT}{V} = \frac{3.00 \times 10^{-4} \text{ mol} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 35) \text{ K}}{0.0100 \text{ m}^3} = 76.8 \text{ Pa}$$

$$p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{He}) + p(\text{Ne}) = 640 + 256 + 76.8 = 973 \text{ (Pa)}$$

## 3. 气体的分体积定律



当组分气体的压力和温度与混合气体相同时，组分气体单独存在时所占有的体积称为各组分气体的分体积，则混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。

$$V = V_1 + V_2 + V_3 + \cdots + V_i$$

则

$$V_i / V_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}}$$

$$V_i = V_{\text{总}} \times n_i / n_{\text{总}}$$

$P_{\text{总}}$  可通过压力表测出， $P_i$  则很难被直接测出，可通过分析、计算求得：

$$P_i V = n_i RT \quad (1) \quad P_{\text{总}} V = n_{\text{总}} RT \quad (2)$$

由 (1) ÷ (2)，得：

$$P_i / P_{\text{总}} = n_i / n_{\text{总}} = X_i \text{ (摩尔分数)}$$

$$\therefore P_i = X_i P_{\text{总}}$$

计算分压的关键在于如何求得组分气体的摩尔分数。

求混合气体的摩尔分数，常用的方法是通过混合气体进行气体分析，测得各组分气体的体积分数  $V_i / V_{\text{总}}$ 。

## 1.2 液体

### 1. 液体的蒸汽压：

当液体的蒸发速率与其气体的凝聚速率相等时，达到动态平衡。此时，液面上方该种液体的蒸汽为饱和蒸汽，饱和蒸汽的压力为该温度下的饱和蒸汽压。

液体的饱和蒸汽压（简称蒸汽压）与液体的性质有关，可表示液体挥发能力的大小。饱和蒸汽压越大，液体的挥发能力越强。

饱和蒸汽压与温度有关：温度越高，饱和蒸汽压越大。如水的饱和蒸汽压在  $0^\circ\text{C}$  为 611.3 Pa，在室温  $25^\circ\text{C}$  为 3.173 kPa，在  $100^\circ\text{C}$  时为 101.325 kPa。

**例 2.** 如果在  $25^\circ\text{C}$  时用排水集气法由锌和盐酸制备氢气： $\text{Zn(s)} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2(\text{g})$ ，总压（实验室大气压）为 98.6 kPa（已知  $25^\circ\text{C}$  时水的饱和蒸汽压为 3.17 kPa），收集的气体体积为  $2.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ 。求：

- (1) 试样中氢的分压；
- (2) 收集到的氢的质量；
- (3) 若经干燥剂干燥后能得到多少体积的干燥氢气？（由学生自己做）
- (4) 干燥剂共吸收了多少体积的水蒸汽？（由学生自己做）

解：



(1) 在实验室中用排水集氢法收集的气体的总压等于氢气的分压与水蒸汽的分压之和，同时也等于实验室的大气压。所以：

$$p_{\text{总}} = p(\text{H}_2) + p(\text{H}_2\text{O})$$

$$p(\text{H}_2) = p_{\text{总}} - p(\text{H}_2\text{O}) = 98.6 \text{ kPa} - 3.17 \text{ kPa} = 95.4 \text{ kPa}$$

$$(2) \quad m(\text{H}_2) = \frac{p(\text{H}_2)VM(\text{H}_2)}{RT}$$

$$= \frac{95.4 \times 10^3 \text{ Pa} \times 0.00250 \text{ m}^3 \times 2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = 0.194 \text{ g}$$

(3) 此问题可有多种解法：

$$V(\text{H}_2) = \frac{m(\text{H}_2)RT}{Pv}$$

$$= \frac{0.194 \text{ g} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}}{98.6 \times 10^3 \text{ Pa} \times 2.02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 2.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

(4) 水蒸汽的摩尔分数：

$$n(\text{H}_2\text{O})/n(\text{总}) = p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{总}) = 3.17 \div 98.6 = 3.22\%$$

$$V(\text{H}_2\text{O}) = 2.50 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \times 3.22\% = 8.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3$$

在这个问题中已经使用了一个混合气体的分体积概念。当组分气体具有与混合气体相同的温度和压力时的体积就称为该组分气体的分体积，上题中氢气的分体积是  $2.41 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ ，而水蒸汽的分体积是  $8.04 \times 10^{-5} \text{ m}^3$ 。并且混合气体的总体积等于各组分气体的分体积之和。

$$V(\text{总}) = V_1 + V_2 + \cdots + V_i$$

并且：  $V_i/V(\text{总}) = n_i/n(\text{总})$

## 2. 液体的沸点：

当液体的饱和蒸汽压等于外界压力时，液体沸腾，此时的温度为沸点。

外压降低，沸点也降低。

在 101325 Pa 的大气压下，液体的沸点为正常沸点。如水的 bp 为 100℃，乙醇的为 78.4℃。

## 3. 固体

固体的升华及气体的凝华(下霜)

晶体的特征：有一定的几何外形、固定的熔点、各向异性。

## 第二节 化学反应中的质量关系和能量关系



## 2.1 质量守恒定律：

化学反应前后物质的总质量相等。

## 2.2 反应的热效应：焓变

化学反应的实质是化学键的重组。键的断裂和生成过程会有能量变化，能量变化常以热能的形式表现。键的断裂需吸收热量；而键的生成会放出热量。

一般的反应常在恒压条件下（在敞口容器中）或恒容条件下（密闭容器中）进行。

在恒温下不做非体积功的化学反应过程中吸收或放出的热量，叫做该化学反应的热效应（反应热）。

在恒容条件下的反应热是与体系的内能的变化有关：

$$Q_V = U_1 - U_2 = \Delta U$$

在恒压条件下一个化学反应的热效应可用体系的一个状态函数——焓（ $H$ ）的变化值来表示：

$$Q_p = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H$$

当  $\Delta H > 0$  时，为吸热反应，当  $\Delta H < 0$  时，为放热反应。

## 2.3 热化学方程式：

表示化学反应及其热效应的化学方程式称为热化学方程式。

写热化学方程式时，除标出热效应外，还应注意：

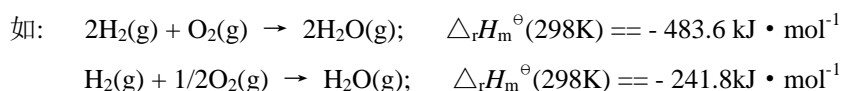
1. 注明各物质的温度和压力，在 298K 下可不注明；温度和压力不同，反应热数值也不同。
2. 注明各物质的聚集状态：气、液、固。



式中的“r”是指“reaction”，以区别于某种物质的焓变；右上标表示“标准”是指标准压力 100KPa；右下标“m”是指反应进度是以摩尔为单位的。

在写热化学反应方程式时还应注意：

反应的热效应与反应方程式的计量系数有关。



## 2.4 热化学定律



1. 化学反应热与反应的方向有关。

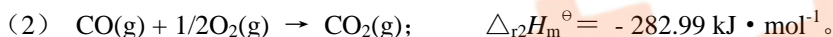
在相同情况下，正、逆反应的焓变数值相等，但符号相反。

2. 黑斯（Hess）定律：

化学反应无论是一步完成还是分几步完成，其总反应的热效应总是等于各分步反应的热效应之和。

实质是：化学反应的热效应只与始态和终态有关，而与反应的途径无关，即可以把一个总的变化看成是一系列化学反应的总结果。它是能量守恒定律的特殊表现形式。

例：已知 298K 时，



求反应：(3)  $\text{C(s)} + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO(g)}$  的热效应  $\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$ 。

解：

反应 (1) 等于反应 (2) + (3)，

$$\therefore \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} + \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus}$$

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} - \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = -110.52 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

黑斯定律的重要意义，在于能使热化学方程式像代数方程式一样进行加、减运算，从而求出那些难于测量或无法测量的反应热效应。

## 2.5 生成热（生成焓）

焓是与压力、体积、温度一样的状态函数，每一种物质在一定的状态下都有一个确定的焓值。我们规定：

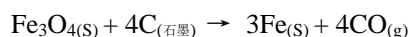
在标准压力和一定温度下（通常为 298K），由最稳定单质生成 1mol 某种化合物时的热效应，叫做该化合物的标准摩尔生成热，简称生成热或生成焓。以  $\Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus}$  表示，其单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

据上述定义，最稳定单质的标准摩尔生成热为 0， $\text{O}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{Br}(\text{l})$ 、 $\text{I}_2(\text{s})$  在 298.15K，100KPa 时的标准摩尔生成热为 0；石墨是 C 元素的最稳定单质。

由生成热的数据可很方便地计算一个化学反应的热效应：

$$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\ominus} = (\sum \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus})_{\text{生成物}} - (\sum \Delta_{\text{f}}H_{\text{m}}^{\ominus})_{\text{反应物}}$$

例：求下列反应的标准反应热：



解：



查得  $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$  的标准生成热分别为  $-1117.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $-110.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\begin{aligned} \therefore \Delta_r H_m^\ominus &= (3 \times 0 + 4 \times (-110.54)) - (1 \times (-1117.3) + 4 \times 0) \\ &= 679.97 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

## 第二章 化学反应速率和化学平衡

### 第一节 化学反应速率

#### 1.1 反应速率的表示方法：

任一化学反应的反应速率都可以用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示，为使反应速率是正值，当用反应物浓度的减少来表示时，要在反应物浓度的变化值  $\Delta C$  前加一个负号。

例如，对于化学反应： $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{Y} + \text{Z}$ ，

其反应速率  $v = \Delta c(\text{Y}) / \Delta t$ ，或  $v = -\Delta c(\text{A}) / \Delta t$ 。

浓度单位通常用  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，时间单位常用 s、min、h 等，反应速率单位则为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$  或  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  等。

例：在一定条件下，与一恒容容器中氮气与氢气反应而合成氨，各物质的浓度变化如下：

	$\text{N}_{2(\text{g})}$	$+ 3\text{H}_{2(\text{g})}$	$\rightarrow$	$2\text{NH}_{3(\text{g})}$
开始浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	1.0	3.0		0
第二秒末浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.8	2.4		0.4

计算反应开始后 2 秒钟内的平均速率。

$$\text{解：} v_{\text{N}_2} = -(0.8-1.0) / 2 = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{H}_2} = -(2.4-3.0) / 2 = 0.30 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$v_{\text{NH}_3} = (0.4-0) / 2 = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

#### 1.2 平均反应速率与瞬时速率：

1. 平均速率  $v = |\Delta c_B / \Delta t|$

2. 瞬时速率  $v = |dc_B / dt|$

P18 图 2-1 是五氧化二氮在四氯化碳中分解时其浓度随时间的变化曲线。在

带格式的：字体：（默认）黑体，（中文）黑体

带格式的：缩进：首行缩进：1 字符

带格式的：字体：（默认）黑体，（中文）黑体



两个时刻之间的浓度变化与时间变化之比就是在此时间间隔中的平均速率。在某一时时刻刻曲线上的切线斜率就是该时刻的瞬时速率。

## 第二节 影响化学反应速率的因素

影响反应速度的因素:反应物的本性,此外,还受浓度、温度、催化剂等外界条件影响。

### 2.1 浓度对反应速率的影响

#### 1. 基元反应和非基元反应:

根据反应机理,一步就能完成的反应为基元反应,分几步进行的反应为非基元反应。

#### 2. 基元反应的速率方程——质量作用定律

当温度一定时,基元反应的反应速率与反应物浓度系数次方的乘积成正比,这一规律称为质量作用定律。对于一般的基元反应:

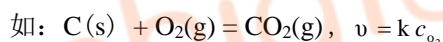


其速率方程式为:  $v = k c_A^a \cdot c_B^b$

若为气体反应:其速率方程式也可为:  $v = k' p_A^a \cdot p_B^b$

**注意:** ①质量作用定律只适用于基元反应。

②多相反应中,固态反应物浓度不写入速率方程。



#### 3. 非基元反应的速率方程由实验决定

### 2.2 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响显著,温度升高,一般都使反应速率加快。

对多数反应而言,温度升高 10 度,反应速率大约增加到原来的 2-4 倍。

### 2.3 催化剂对反应速率的影响

催化剂:能显著加快反应速率,而本身在反应前后组成、性质、质量都不发生改变的物质。

正催化:加速反应速率;负催化:减慢反应速率

催化剂的特点:(1)反应前后组成、性质、质量都不发生改变

(2) 催化剂具有选择性。不同的反应常采用不同的催化剂,



同样的反应物用不同的催化剂可得到不同的产物。

当一个反应可能有几个平行反应时，使用高选择性的催化剂来增大某个指定反应的速率，对副反应加以抑制。

催化剂的作用主要是改变了反应的历程，降低了反应的活化能，从而使反应速率增大。

## 2.4 影响反应速率的其他因素

非均匀系统中的反应，还与反应物接触面的大小和接触机会有关。

## 第三节 活化能

### 3.1 碰撞理论 活化能

#### 1. 碰撞理论

主要论点：

(1) 反应物分子间的相互碰撞是化学反应进行的先决条件，

(2) 碰撞中部分能发生反应的分子首先必须具备足够的能量，以克服分子无限接近时电子云之间的斥力，从而使分子中的原子重排，即发生化学反应。这种具有足够能量的分子称为活化分子。

(3) 活化分子之间的碰撞还必须在取向适当的方位上才能发生有效碰撞。

1. 有效碰撞：能发生反应的碰撞。

2. 活化分子：能发生有效碰撞的分子叫做活化分子。

3.  $E_{22}$  图 2-4 气体分子能量分布曲线：  $E_{\text{活化}}$  是活化分子应具有的最低能量，

$E_{\text{活化平均}}$  是活化分子的平均能量。

4. 活化能：活化分子具有的最低能量与分子的平均能量之差。

$$E_a = E_{\text{活化}} - E_{\text{平均}}$$

或：活化分子所具有的平均能量与分子的平均能量之差。

$$E_a = E_{\text{活化平均}} - E_{\text{平均}}$$

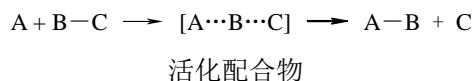
通常活化能越高，反应越慢。

### 3.2 过渡状态理论简介

理论认为：化学反应并不是通过反应物分子的简单碰撞完成的，在反应物到



产物的转变过程中，必须通过一种过渡状态，即反应物分子活化形成活化配合物的中间状态：



活化配合物的势能形成一个能峰；活化配合物具有的最低能量与反应物能量之差称为活化能。活化能越大，能峰越高，反应速率越小。

## 第四节 化学平衡

### 4.1 可逆反应与化学平衡

只能向一个方向进行的反应叫做不可逆反应，同时能向正、逆两个方向进行的反应叫做可逆反应。

平衡状态是化学反应进行的最大限度。

### 4.2 标准平衡常数

#### 1. 标准平衡常数表达式：

若都是溶液反应： $aA + bB \rightarrow yY + zZ$ ，其平衡常数的表示式为：

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

在标准平衡常数表达式中使用的都是浓度与标准浓度之比，或分压与标准压力之比，因此标准平衡常数是一个量纲为 1 的量（它们的单位都互相抵消）。

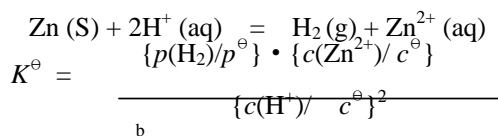
注意：

（1）平衡常数表达式中使用的必须是平衡态值。

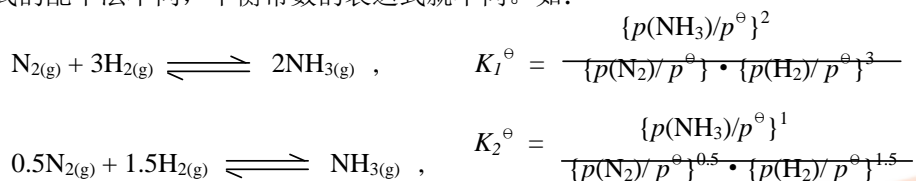
（2）若有气相参与，用其分压（ $p/p^{\ominus}$ ）代替浓度（ $c/c^{\ominus}$ ），其中的  $p^{\ominus}$  为 100 kPa， $c^{\ominus}$  为  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ；若有纯固相、纯液相参与，其浓度看作 1。在稀溶液中进行反应，如反应有水参加，水的浓度可以视为常数，也不写在平衡常数表达式中。但在非水溶液中的反应，反应若有水参加，则水的浓度不可以视为常数，必须写在平衡常数表达式中。

如：对于复相反应





(3) 平衡常数表达式与化学反应方程式呈一一对应关系。同一化学反应方程式的配平法不同，平衡常数的表达式就不同。如：



$$\text{显然, } K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

(4) 平衡常数仅由温度决定。

平衡常数的意义：

① 平衡常数数值的大小是反应完全程度的标志，平衡常数值越大，反应进行得越完全。

② 判断反应方向。

$$\text{反应熵 } Q = \frac{\{c(\text{Y})/c^\ominus\}^y \cdot \{c(\text{Z})/c^\ominus\}^z}{\{c(\text{A})/c^\ominus\}^a \cdot \{c(\text{B})/c^\ominus\}^b}$$

式中各量为平衡或非平衡状态下的值。

$Q < K^\ominus$  反应正向进行； $Q = K^\ominus$  平衡； $Q > K^\ominus$ ，反应逆向进行。

**例 1.** 目前我国合成氨工业多采用中温（500℃）、中压（ $2.03 \times 10^4$  kPa）操作。已知此条件下反应： $\text{N}_{2(\text{g})} + 3\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{NH}_{3(\text{g})}$  的  $K^\ominus = 1.57 \times 10^{-5}$ 。若反应进行至某一阶段时取样分析，其组分的体积比为  $\text{NH}_3$  14.4%； $\text{N}_2$  21.4%， $\text{H}_2$  64.2%，试判断此时的合成氨反应是否已完成？

解：先计算各组分的分压：

$$p(\text{NH}_3) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 14.4\% = 2.92 \times 10^3 \text{ kPa};$$

$$p(\text{N}_2) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 21.4\% = 4.34 \times 10^3 \text{ kPa}$$

$$p(\text{H}_2) = 2.03 \times 10^4 \text{ kPa} \times 64.2\% = 1.30 \times 10^4 \text{ kPa}$$

$$\begin{aligned} Q &= \frac{\{p(\text{NH}_3)/p^\ominus\}^2}{\{p(\text{N}_2)/p^\ominus\} \cdot \{p(\text{H}_2)/p^\ominus\}^3} \\ &= \frac{(2.92 \times 10^3 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^2}{(4.34 \times 10^3 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})(1.30 \times 10^4 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})^3} = 8.94 \times 10^{-6} \end{aligned}$$



因为:  $Q < K^\ominus$ , 所以反应还没完成。

### 4.3 平衡常数与平衡转化率

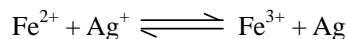
平衡转化率

$$\alpha = \frac{\text{反应物已转化的量}}{\text{反应物未转化前的总量}} \times 100\%$$

若反应前后体积不变,反应物的量也可用浓度表示:

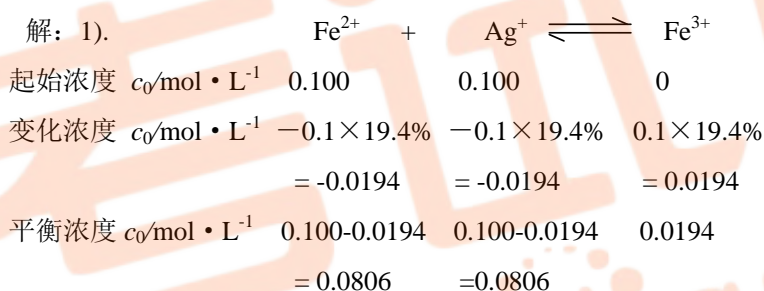
$$\alpha = \frac{\text{反应物起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}}{\text{反应物起始浓度}} \times 100\%$$

例 2. 硝酸银和硝酸亚铁两种溶液发生下列反应:



在 25 度时,将硝酸银和硝酸亚铁溶液混合,开始时溶液中银离子和亚铁离子浓度都为  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 达到平衡时银离子的转化率为 19.4%。求:

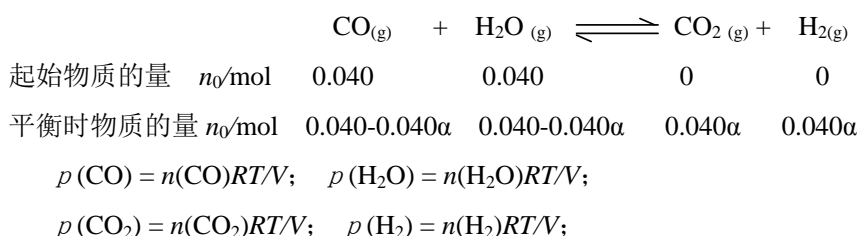
1) 衡时  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的浓度; 2) 该温度下的平衡常数。



$$2) \quad K^\ominus = \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\ominus}{\{c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus\} \cdot \{c(\text{Ag}^+)/c^\ominus\}} = \frac{0.0194}{(0.0806)^2} = 2.99$$

例 3. 水煤气的转化反应为:  $\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$  在 850 时, 平衡常数  $K^\ominus=1.0$  在该温度下于 5.0 升密闭容器中加入 0.040 mol CO 和 0.040 mol 的水, 求该条件下 CO 的转化率和达到平衡时的各组分的分压。

解: 设 CO 的转化率为  $\alpha$





$$K^{\ominus} = \frac{\{p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}\} \cdot \{p(\text{H}_2)/p^{\ominus}\}}{\{p(\text{CO})/p^{\ominus}\} \cdot \{p(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus}\}} = \frac{\{n(\text{CO}_2)RT/V\} \{n(\text{H}_2)RT/V\}}{\{n(\text{CO})RT/V\} \{n(\text{H}_2\text{O})RT/V\}}$$

$$= \frac{n(\text{CO}_2) \cdot n(\text{H}_2)}{n(\text{CO}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})} = \frac{(0.040\alpha)^2}{0.040^2(1-\alpha)^2} = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2} = 1.0 \therefore \alpha = 50\%$$

$$p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CO})RT/V$$

$$= [0.040(1-0.50) \times 8.314 \times 1123] \div (5.0 \times 10^{-3}) = 37.3 \text{ kPa};$$

$$p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = n(\text{CO})RT/V$$

$$= [(0.040 \times 0.50) \times 8.314 \times 1123] \div (5.0 \times 10^{-3}) = 37.3 \text{ kPa}.$$

## 第五节 化学平衡的移动

因外界条件的改变而使已达平衡状态的可逆反应被破坏，引起反应系统中各物质的量随之改变，从而达到新的平衡状态的过程称为化学平衡的移动。

### 5.1 浓度对化学平衡的影响

在平衡常数的表达式中，反应物浓度项在分母上而生成物浓度项在分子上。在一定温度下，平衡常数不随浓度变化。因此，当增加已达平衡的体系反应物浓度时，生成物浓度也必然增大，则平衡向正向移动。若反应物及生成物浓度都有改变时，可通过比较反应熵  $Q$  与平衡常数的大小，来判断平衡移动的方向。

$Q < K^{\ominus}$  平衡向右移动； $Q = K^{\ominus}$ ，平衡不变； $Q > K^{\ominus}$ ，平衡向左移动。

在其他条件不变的情况下，增加反应物的浓度或减少生成物的浓度，化学平衡朝正反应方向移动；增加生成物浓度或减少反应物的浓度，化学平衡向逆反应方向移动。有气体参加的反应，改变分压与改变浓度一样。

**例 1.** 在例 2 讨论的平衡体系中，在恒温下将  $\text{Fe}^{2+}$  浓度增至  $0.181 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时，问：

1) 平衡向哪个方向移动？ 2) 求新平衡后各物质浓度 3)  $\text{Ag}^+$  的转化率？

解：

1) 因为在原有的平衡体系中仅增加了反应物浓度，所以平衡向正向移动；

2) 设达到新平衡时将有  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的亚铁离子被银离子氧化，则





$$K^\ominus = \frac{c(\text{Fe}^{3+})/c^\ominus}{\{c(\text{Fe}^{2+})/c^\ominus\} \cdot \{c(\text{Ag}^+)/c^\ominus\}} = \frac{0.0194 + x}{(0.181-x)(0.0806-x)} = 2.99$$

$$x = 0.0139$$

$$c(\text{Fe}^{2+}) = (0.181 - 0.0139) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.167 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$c(\text{Ag}^+) = (0.0806 - 0.0139) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0667 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$c(\text{Fe}^{3+}) = (0.0194 + 0.0139) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.0333 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$3) \quad \alpha(\text{Ag}^+) = \frac{(0.100 - 0.0667) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 33.3\%$$

对于任何可逆反应，提高某一反应物的浓度或降低某一产物的浓度，都能使平衡向着增加生成物的方向移动。在生产中，常采取以下方法：

为了充分利用某一原料，常常加大另一反应物的量，以提高其转化率；

不断分离出生成物，使平衡持续向右移动，使反应进行得较彻底。

## 5-2. 压力对化学平衡的影响

压力只对反应前后气体分子总数发生变化的反应有影响。

$$\Delta n = \sum n(\text{g})_{\text{生成物}} - \sum n(\text{g})_{\text{反应物}}$$

1. 当  $\Delta n > 0$ ，增大压力，平衡向左移动，如： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) (\text{无色}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g}) (\text{红棕})$
2. 当  $\Delta n < 0$ ，增大压力，平衡向右移动，如： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
3. 当  $\Delta n = 0$ ，改变压力平衡不移动，如： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

结论：

(1) 压力变化只对那些反应前后气体分子数目有变化的反应有影响；在恒温下，增大总压力，平衡向气体分子总数减小的方向移动，减小总压力，平衡向气体分子总数增加的方向移动。

(2) 反应前后气体分子数不变的反应，压力变化时将对化学平衡不产生影响。压力对固相或液相的平衡没有影响。

**例 2.** 在  $1000^\circ\text{C}$  及总压力为  $3\,000\text{ kPa}$  下，反应： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

达到平衡时， $\text{CO}_2$  的摩尔分数为  $0.17$ 。求：1) 该温度下此反应的平衡常数；

2) 压减至  $2000\text{ kPa}$  时， $\text{CO}_2$  的摩尔分数为多少？

3) 由此可得出什么结论？

解：1) 先求平衡常数，在原有的平衡时：

$$p(\text{CO}_2) = 3000 \text{ kPa} \times 0.17 = 510 \text{ kPa};$$

$$p(\text{CO}) = 3000 \text{ kPa} \times (1 - 0.17) = 2490 \text{ kPa};$$



$$K^{\ominus} = \frac{\{p(\text{CO})/p^{\ominus}\}^2}{p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}} = \frac{(2490/100)^2}{510/100} = 122$$

2) 在 2000 kPa 总压下的新平衡中, 设  $\text{CO}_2$  的摩尔分数为  $x$ , 则  $\text{CO}$  的摩尔分数为  $(1-x)$ :

$$p(\text{CO}_2) = 2000 \text{ kPa} \cdot x; \quad p(\text{CO}) = 2000 \text{ kPa} \times (1-x);$$

$$K^{\ominus} = \frac{\{p(\text{CO})/p^{\ominus}\}^2}{p(\text{CO}_2)/p^{\ominus}} = \frac{\{2000(1-x)/100\}^2}{2000 \cdot x / 100} = 122$$

$$20(1-x)^2 = 122x, \quad 10x^2 - 20x + 10 - 61x = 0, \quad 10x^2 - 81x + 10 = 0,$$

$$x^2 - 8.1x + 1 = 0, \quad x = (8.1 - 7.85)/2 = 0.13$$

3) 可见, 当总压减小时, 平衡向着  $\text{CO}_2$  减少的方向(向右)移动, 或者说向着体积增大的方向移动。

### 5.3 温度对化学平衡的影响

在平衡体系中, 升高温度, 平衡向吸热反应的方向移动; 降低温度, 平衡向放热反应的方向移动。

### 5.4 平衡移动原理—吕·查德里 (Le Châtelier) 原理

对于平衡移动的规律, 法国科学家吕·查德里归纳为: 若改变平衡体系的条件之一(如浓度、温度、或压力), 平衡就会向着减弱这个改变的方向移动。

**注意:** 这一平衡移动原理只适用于已达平衡的体系, 而不是用于非平衡体系。

平衡体系是一种阻尼体系, 就像阻尼天平中的阻尼盒系统那样, 它总是在削弱体系的变动。这样的系统还有物理学上的电磁感应定律。

### 5.5 催化剂与化学平衡

催化剂能同时加快正、逆两个反应方向的反应速率, 能缩短达到平衡的时间, 但不会使平衡发生移动。

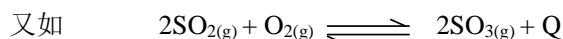
## 第六节 反应速率与化学平衡的综合应用

应用平衡移动原理: 如在水煤气转换反应中使廉价的水蒸气过量; 再如在许



多化工生产中都是不断将生成物移走等。

实际生产中必须兼顾反应的程度和速率问题。如合成氨是放热反应，从平衡的角度看，温度越低，越有利于氨的生成；但是由速率的观点看，温度越低，反应越慢，达到平衡所需要的时间越长。为解决这一矛盾，一般采用催化剂。不过为了保证催化剂的活性，必须有一定的活化温度。所以，要综合考虑反应速率和化学平衡两方面的问题。



综合考虑各种因素，一般采取以下措施：

- (1) 加大反应物中  $\text{O}_2$  的量；
- (2) 多次转化，多次吸收；
- (3) 控制适当的温度。

### 第三章 电解质溶液和离子平衡

#### 第一节 强电解质溶液

1.1 常根据电离度的大小电解质相应的分为强电解质和弱电解质。

1. **电解质**：在水溶液中或在熔化状态下能导电的化合物叫做电解质。

2. **强电解质**：在水溶液中能全部离解成离子的电解质叫强电解质。

3. **弱电解质**：在水溶液中只一部分离解的电解质叫做弱电解质。

#### 4. 离子氛

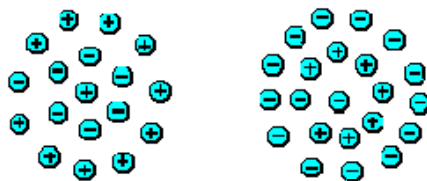
1923 年，德拜和休格尔提出强电解质理论。其要点：

① 强电解质在水中是完全电离的。

如离子型化合物： $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{NaOH}$ 、 $\text{KOH}$  等

强极性键化合物： $\text{HCl}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $\text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$ ) 等

② 离子之间相互作用，使离子的行动并不自由。离子在溶液中的运动受到周围离子氛的牵制。阳离子周围有阴离子氛，阴离子周围有阳离子氛，并非完全自由。离子氛示意图





5. **表观电离度**: 由于离子间的互相牵制, 实验测得的离解度(通常都小于 100%)。如 KCl 为 86%。通常强电解质的表观电离度大于 30%。

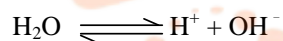
电 解 质	电 离 式	表观电离度%
氯 化 钾	$\text{KCl} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Cl}^-$	86
硫 酸 锌	$\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$	40
盐 酸	$\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$	92
硝 酸	$\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{NO}_3^-$	92
硫 酸	$\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HSO}_4^-$	61
氢氧化钠	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$	91
氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ba}^{2+} + 2\text{OH}^-$	81

## 第二节 水的电离和溶液的 pH 值

### 2.1 水的离解平衡

实验表明, 纯水也有微弱的导电性

#### 1. 水的离解平衡:



$$K^\ominus = \frac{\{c(\text{H}^+)/c^\ominus\} \cdot \{c(\text{OH}^-)/c^\ominus\}}{\{c(\text{H}_2\text{O})/c^\ominus\}} = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{OH}^-)}{c'(\text{H}_2\text{O})}$$

式中:  $c'$  为物种浓度  $c$  与标准浓度  $c^\ominus$  的比值, 其量纲为 1; 而  $c$  的量纲为  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

#### 2. 水的离子积:

因为水的浓度为:  $c(\text{H}_2\text{O}) = (1000\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) / (18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 55.6 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

所以:  $K_w^\ominus = K^\ominus \cdot c'(\text{H}_2\text{O}) = c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{OH}^-)$

又因为  $\text{H}_2\text{O}$  的电离极弱, 电离掉的水分子数与总的水分子数相比微不足道, 故水的浓度可视为常数, 合并入平衡常数。

$$\therefore [\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_{[\text{H}_2\text{O}]} = K_w \quad K_w: \text{常数}$$



水的离子积随温度升高而稍有增加,其数值列于 P<sub>44</sub> 的表 3-2 中, 在 25℃时,

$$K_w^\ominus = 1.00 \times 10^{-14}.$$

也就是说, 在 25℃时, 在 1 升水中仅有  $1.00 \times 10^{-7} \text{ mol}$  的水发生了离解。

## 2.2 溶液的酸碱性和 pH

### 1. 溶液的 pH 与酸性:

溶液酸碱性的 pH 表示法:

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) \quad \text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

$$25^\circ\text{C} \text{ 时, } \text{pH} + \text{pOH} = \text{p}K_w = 14 \quad (25^\circ\text{C})$$

$[\text{H}^+] \leq 1 \text{ mol/L}$ ,  $[\text{OH}^-] \leq 1 \text{ mol/L}$  时:

$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$  时, 中性,  $[\text{H}^+] = 10^{-7}$ ,  $\text{pH} = 7$

$[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$  时, 酸性,  $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ ,  $\text{pH} < 7$

$[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$  时, 碱性,  $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ ,  $\text{pH} > 7$

### 2. 对纯水或在纯水中加入酸、碱或其它物质 (浓度较稀) 都适用。

在纯水中加入酸,  $[\text{H}^+] \uparrow$ ,  $[\text{OH}^-] \downarrow$ ,

在纯水中加入碱,  $[\text{OH}^-] \uparrow$ ,  $[\text{H}^+] \downarrow$ , 而  $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$  不变

例 1: 已知  $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , 则  $\text{pH} = 5 - \lg 5.6 = 4.25$

已知  $\text{pH} = 0.25$ , 则  $[\text{H}^+] = 10^{-0.25} = 0.562 \text{ mol/L}$

例 2:  $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 溶液的 pH 和 pOH.

解:  $\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ ,  $c(\text{H}^+) \leq 0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 0.050 = -[-2 + 0.70] = 1.30.$$

$$\text{pOH} = \text{p}K_w^\ominus - \text{pH} = 14.00 - 1.30 = 12.70.$$

## 2.3 酸碱指示剂

酸碱指示剂是一种有机染料, 为有机弱酸或弱碱, 它们的分子或离子在不同的 pH 值时, 因为本身结构变化而呈现不同的颜色。

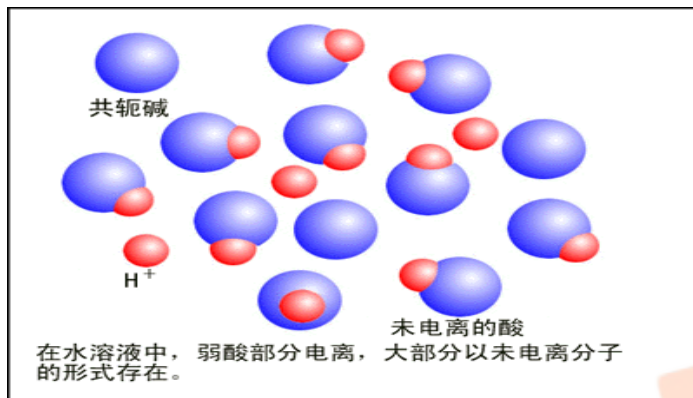
P<sub>45</sub> 的图 3-2 列出了: 甲基橙(红 3.1~橙~4.4 黄)、甲基红(红 4.4~橙~6.2 黄)、石蕊(红 5.0~紫~8.0 蓝)、酚酞(无 8.2~粉红~10.0 红)等 4 种酸碱指示剂的变色范围

## 第三节 弱酸弱碱的电离平衡

### 3.1 一元弱酸、弱碱的离解平衡



### 3.1.1 离解常数



以一元弱酸 HA 为例，其离解平衡式及其标准离解常数为：

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

$$K_a^\ominus = \frac{\{c(H^+)/c^\ominus\} \cdot \{c(A^-)/c^\ominus\}}{c(HA)/c^\ominus} = \frac{c'(H^+) \cdot c'(A^-)}{c'(HA)}$$

若以 BOH 表示弱碱，则：

$$BOH \rightleftharpoons B^+ + OH^-$$

$$K_b^\ominus = \frac{\{c(B^+)/c^\ominus\} \cdot \{c(OH^-)/c^\ominus\}}{c(BOH)/c^\ominus} = \frac{c'(B^+) \cdot c'(OH^-)}{c'(BOH)}$$

$K_a^\ominus$  可用来表示酸的强弱.  $K_a^\ominus$  越大，该弱酸的酸性越强，

HA	$K_a$
HCOOH	$1.77 \times 10^{-4}$
HAc	$1.75 \times 10^{-5}$
HClO	$2.80 \times 10^{-8}$
HCN	$6.20 \times 10^{-10}$

### 3.1.2 离解度

对于弱电解质来说,除了用离解常数表示电解质的强弱外,还可用**离解度( $\alpha$ )**来表示其离解的程度:

$$\alpha = \frac{\text{已离解的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质的起始浓度}} \times 100\%$$

以一元弱酸 HA 为例,其离解度  $\alpha$ , 离解常数  $K_a^\ominus$  和浓度  $c$  之间的关系推导如下:





$$\begin{array}{ccc} \text{平衡浓度 } c & c(1-\alpha) & c\alpha \quad c\alpha \\ K_a^\ominus = \frac{c^\ominus(\text{H}^+) \cdot c^\ominus(\text{A}^-)}{c^\ominus(\text{HA})} = \frac{c^\ominus\alpha \cdot c^\ominus\alpha}{c^\ominus(1-\alpha)} = \frac{c^\ominus\alpha^2}{1-\alpha} \end{array}$$

1. 精确公式: 也就是说,  $c^\ominus\alpha^2 + K_a^\ominus\alpha - K_a^\ominus = 0$ ,

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{-K_a^\ominus + \sqrt{(K_a^\ominus)^2 + 4c^\ominus K_a^\ominus}}{2c^\ominus} \\ c(\text{H}^+) = c\alpha &= c^\ominus \cdot \frac{-K_a^\ominus + \sqrt{(K_a^\ominus)^2 + 4c^\ominus K_a^\ominus}}{2c^\ominus} \\ &= \frac{-K_a^\ominus + \sqrt{(K_a^\ominus)^2 + 4c^\ominus K_a^\ominus}}{2} \cdot c^\ominus \end{aligned}$$

2. 近似公式: 当  $1-\alpha \approx 1$  时, 或  $c/K_a^\ominus > 500$  时,  $K_a^\ominus = c^\ominus\alpha^2$   
 $\alpha = \sqrt{K_a^\ominus/c^\ominus} \quad c^\ominus(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c^\ominus}$

上式也称为稀释定律: 电离度  $\alpha$  与浓度的平方根成反比, 与离解常数的平方根成正比。

对于一元弱碱的电离将得到同样形式的公式:

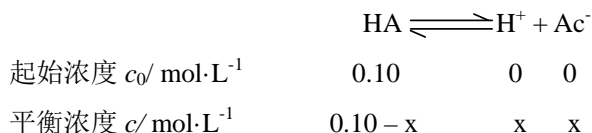
$$\alpha = \sqrt{K_b^\ominus/c^\ominus} \quad c^\ominus(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b^\ominus \cdot c^\ominus}$$

### 3.1.3 一元弱酸、弱碱溶液中离子浓度及 pH 的计算

**例 3. (1)** 已知  $25^\circ\text{C}$  时,  $K_a^\ominus(\text{HAc}) = 1.75 \times 10^{-5}$ 。计算该温度下  $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中  $\text{H}^+$ 、 $\text{Ac}^-$  离子的浓度以及溶液的 pH, 并计算该浓度下 HAc 的离解度;

(2) 如将此溶液稀释至  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 求此时溶液的  $\text{H}^+$  浓度、pH 及离解度。

**解: (1)** 醋酸的离解平衡式如下, 并设达平衡时有  $x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的醋酸离解



$$K_a^\ominus = \frac{c^\ominus(\text{H}^+) \cdot c^\ominus(\text{Ac}^-)}{c^\ominus(\text{HAc})} = \frac{x \cdot x}{0.10 - x}$$



$$\because c/K_a^\ominus = 0.10 \div (1.75 \times 10^{-5}) > 500, \therefore \text{可用近似公式} \quad c'(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c}$$

$$x = c'(\text{H}^+) = c'(\text{Ac}^-) = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg c'(\text{H}^+) = -\lg 1.3 \times 10^{-3} = 2.88$$

$$\alpha = (1.3 \times 10^{-3} / 0.10) \times 100\% = 1.3\%$$

$$(2) \because c/K_a^\ominus = 0.010 \div (1.75 \times 10^{-5}) > 500, \therefore \text{仍可用近似公式}$$

$$x = c'(\text{H}^+) = \sqrt{K_a^\ominus \cdot c} = \sqrt{1.75 \times 10^{-5} \times 0.010} = 4.2 \times 10^{-4}$$

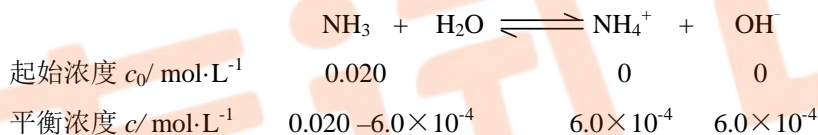
$$\text{pH} = -\lg c'(\text{H}^+) = -\lg 4.2 \times 10^{-4} = 3.38$$

$$\alpha = (4.2 \times 10^{-4} / 0.010) \times 100\% = 4.2\%$$

**例 4.** 25℃时, 实验测得 0.020 mol · L<sup>-1</sup> 氨水溶液的 pH 为 10.78, 求它的离解常数和离解度.

**解:** pH = 10.78, pOH = 14.00 - 10.78 = 3.22,  $c(\text{OH}^-) = 6.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

氨水的离解平衡式为



$$K_b^\ominus(\text{NH}_3) = \frac{c'(\text{NH}_4^+) \cdot c'(\text{OH}^-)}{c'(\text{NH}_3)} = \frac{(6.0 \times 10^{-4})^2}{0.020} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$\alpha = \frac{c'(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3)} \times 100\% = \frac{6.0 \times 10^{-4}}{0.020} \times 100\% = 3.0\%$$

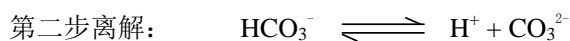
### 3.2 多元弱酸的离解平衡

多元弱酸在水中的离解是分步进行的。此处以碳酸和磷酸为例。

1. 碳酸分两步离解:



$$K_{a1}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{HCO}_3^-)}{c'(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 4.4 \times 10^{-7}$$



$$K_{a2}^\ominus(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{CO}_3^{2-})}{c'(\text{HCO}_3^-)} = 4.7 \times 10^{-11}$$

2. 磷酸分三步离解:

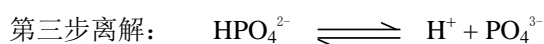




$$K_{a1}^{\ominus}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{H}_2\text{PO}_4^-)}{c'(\text{H}_3\text{PO}_4)} = 7.1 \times 10^{-3}$$



$$K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{HPO}_4^{2-})}{c'(\text{H}_2\text{PO}_4^-)} = 6.3 \times 10^{-8}$$



$$K_{a3}^{\ominus}(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{PO}_4^{3-})}{c'(\text{HPO}_4^{2-})} = 4.2 \times 10^{-13}$$

3. 对于多元弱酸的分步离解, 因为  $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus}$ , 其氢离子浓度主要来自第一级电离, 当求氢离子浓度时可当作一元弱酸来处理。

**例 5.** 室温时, 碳酸饱和溶液的浓度为  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 求此溶液中的  $\text{H}^+$ 、 $\text{HCO}_3^-$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  离子浓度。

**解:** 1). 先求氢离子浓度, 因  $K_{a1}^{\ominus} \gg K_{a2}^{\ominus}$ , 且  $c/K_{a1}^{\ominus} > 0.040/(4.4 \times 10^{-7}) > 500$ ,

$$c'(\text{H}^+) = c'(\text{HCO}_3^-) = \sqrt{K_{a1}^{\ominus} \cdot c} = \sqrt{4.4 \times 10^{-7} \times 0.040} = 1.3 \times 10^{-4}$$

2). 再求碳酸根离子浓度:

$$K_{a2}^{\ominus}(\text{H}_2\text{CO}_3) = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{CO}_3^{2-})}{c'(\text{HCO}_3^-)} = c'(\text{CO}_3^{2-}) = 4.7 \times 10^{-11}$$

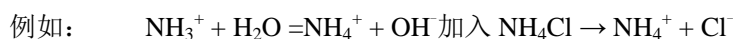
二元弱酸的酸根离子浓度刚好等于其二级离解常数。

## 第四节 同离子效应和缓冲溶液

本节主要介绍弱电解质溶液平衡移动原理

### 4.1 同离子效应

在弱电解质溶液中, 当加入含有相同离子的易溶强电解质时使弱电解质离解度降低的现象叫做**同离子效应**。



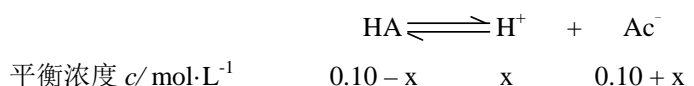
平衡将向左移动。

**例 1.** 向  $1.0 \text{ L}$  浓度为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{HAc}$  溶液中加入  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  固体醋酸



钠(假设溶液体积不变)时,计算此时溶液中的氢离子浓度,并与例 2(1)的结果进行比较.

**解:** 因为醋酸钠在水溶液中全部电离。醋酸的离解平衡式如下,并设达平衡时有  $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的醋酸离解



$$K_a^\ominus = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{Ac}^-)}{c'(\text{HAc})} = \frac{x \cdot (0.10 + x)}{0.10 - x}$$

$$\because 0.10 + x \approx 0.10, 0.10 - x \approx 0.10, \therefore x = K_a^\ominus = 1.75 \times 10^{-5}.$$

$$\therefore c(\text{H}^+) = 1.75 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\alpha = (1.75 \times 10^{-5} / 0.10) \times 100\% = 0.0175\%$$

在例 2(1)中醋酸的离解度为 1.3%, 可见降低了 74.2 倍.

## 4.2 缓冲溶液

缓冲溶液及缓冲作用的原理

### 4.2.1 缓冲溶液的组成

弱酸-弱酸盐  $[\text{H}^+] = K_a C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}}$

弱碱-弱碱盐  $[\text{OH}^-] = K_b C_{\text{碱}} / C_{\text{盐}}$

编号		加入 1.0mol/L 的 HCl 溶液 1.0mL	加入 1.0mol/L 的 NaOH 溶液 1.0mL
1	1.0L 纯水	pH: 7.0 → 3.0 $\Delta \text{pH} = 4.0$	pH: 7.0 → 11.0 $\Delta \text{pH} = 4.0$
2	1.0L 溶液中含有 0.1mol HAc 和 0.1mol NaAc	pH: 4.76 → 4.75 $\Delta \text{pH} = 0.01$	pH: 4.76 → 4.77 $\Delta \text{pH} = 0.01$
3	1.0L 溶液中含有 0.1mol $\text{NH}_3$ 和 0.1mol $\text{NH}_4\text{Cl}$	pH: 9.26 → 9.25 $\Delta \text{pH} = 0.01$	pH: 9.26 → 9.27 $\Delta \text{pH} = 0.01$



向体积为 1.0 升的纯水、0.1 的醋酸和醋酸钠溶液、0.1 的氨水和氯化铵溶液中分别加入 1.0 毫升  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的盐酸, 它们的 pH 变化分别为:  $7.0 \rightarrow 4.0$ ,  $4.76 \rightarrow 4.75$ ,  $9.26 \rightarrow 9.25$ . 说明三个溶液对酸的抵抗能力不同。

这种能够抵抗外加的少量强酸或强碱而使其 pH 基本保持不变的溶液叫做缓冲溶液, 缓冲溶液的这种缓冲作用叫做缓冲作用。

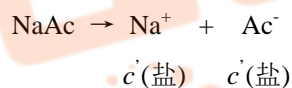
缓冲作用原理: 缓冲对。缓冲溶液的组成:

#### 4.2.2 缓冲溶液 pH 的计算

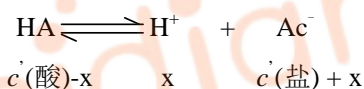
**例 2.** 在  $0.10 \text{ L } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HAc 溶液中含有  $0.010 \text{ mol}$  的 NaAc, 求该溶液的 pH. ( $K_a^\ominus = 1.75 \times 10^{-5}$ . 或  $\text{p}K_a^\ominus = 4.76$ )

**解:** 先计算在此溶液中醋酸钠的浓度:  $0.010 \times 0.10 \text{ L} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . 这些醋酸完全电离, 生成的醋酸根离子抑制了醋酸的电离, 所以醋酸和醋酸根离子浓度近似等于  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

由盐的离解:



平衡时  $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ :



一是因为  $K_a^\ominus$  很小, 二是因为同离子效应. 所以  $x$  很小.

$$c'(\text{酸}) - x \approx c'(\text{酸}); \quad c'(\text{盐}) + x \approx c'(\text{盐})$$

$$K_a^\ominus = \frac{c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{盐})}{c'(\text{酸})} \qquad c'(\text{H}^+) = \frac{K_a^\ominus \cdot c'(\text{酸})}{c'(\text{盐})}$$

$$\text{pH} = -\lg c'(\text{H}^+) = -\lg K_a^\ominus + \lg \frac{c'(\text{盐})}{c'(\text{酸})} = \text{p}K_a^\ominus + \lg \frac{c'(\text{盐})}{c'(\text{酸})}$$

$$\therefore \text{pH} = 4.76 + \lg(0.10/0.10) = 4.76.$$

**例 3.** 在  $1.000 \text{ L } 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水溶液中加入  $0.050 \text{ mol}$  的硫酸铵固体, 求该溶液的 pH. 将此溶液分为两份, 分别加入  $1.00 \text{ mL } 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的 HCl 和 NaOH 溶液, 问 pH 又各为多少? ( $K_b^\ominus = 1.8 \times 10^{-5}$ .)

**解:** 1).  $c(\text{NH}_3) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c(\text{NH}_4^+) = 0.050 \times 2 = 0.100 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,



$$\text{pOH} = \text{p} K_{\text{b}}^{\ominus} + \lg [c'(\text{NH}_4^+)/c'(\text{NH}_3)] = 4.74 + \lg 1.00 = 4.74$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.74 = 9.26$$

2). 当加入 1.00 mL 1.00 mol · L<sup>-1</sup> 的 HCl 后,  $\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$

$$c(\text{NH}_3) = (0.100 \times 0.500 - 0.00100 \times 1.00) / 0.501 = 0.098 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)},$$

$$c(\text{NH}_4^+) = (0.100 \times 0.500 + 0.00100 \times 1.00) / 0.501 = 0.102 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

$$\text{pOH} = \text{p} K_{\text{b}}^{\ominus} + \lg [c'(\text{NH}_4^+)/c'(\text{NH}_3)] = 4.74 + \lg (0.102/0.098) = 4.76$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.76 = 9.24;$$

3). 当加入 1.00 mL 1.00 mol · L<sup>-1</sup> 的 NaOH 后,  $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

$$c(\text{NH}_3) = (0.100 \times 0.500 + 0.00100 \times 1.00) / 0.501 = 0.102 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)},$$

$$c(\text{NH}_4^+) = (0.100 \times 0.500 - 0.00100 \times 1.00) / 0.501 = 0.098 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}.$$

$$\text{pOH} = \text{p} K_{\text{b}}^{\ominus} + \lg [c'(\text{NH}_4^+)/c'(\text{NH}_3)] = 4.74 + \lg (0.098/0.102) = 4.72$$

$$\text{pH} = 14.00 - 4.72 = 9.28;$$

讨论: 下列各对溶液以等体积混合, 指出哪些可以作为缓冲溶液? 为什么?

(1) 0.1mol/L HCl 与 0.2mol/L NaAc

	HCl	+	NaAc	→	NaCl	+	HAc
反应	0.1/2=0.05		0.2/2=0.1		0		0
前浓度							
反应	0		0.1-0.05		0.05		0.05
后浓度							

∴ 反应后得到 HAc(0.05mol/L)-NaAc(0.05mol/L)混合溶液, 可作为缓冲溶液;

(2) 0.1mol/L HCl 与 0.05mol/L NaNO<sub>2</sub>

	HCl	+	NaNO <sub>2</sub>	→	NaCl	+	HNO <sub>2</sub>
反应	0.1/2=0.05		0.05/2=0.025		0		0



前  
浓  
度  
反  
应  
后  
浓  
度

0.025

0

0.025

0.025

∴ 反应后得到 HCl(0.025mol/L)-HNO<sub>2</sub>(0.025mol/L)混合溶液，不可作为缓冲溶液；

4.2.3 缓 冲 溶 液 的 应 用

1. 人体血浆就是个很好的缓冲体系，其 pH 正常值为 7.35-7.45，若低于 7.0 或高于 7.8，其后果将是致命性的.主要由碳酸-碳酸氢根，磷酸一氢根-磷酸二氢根等组成.

2. 土壤也是含有这些缓冲对的缓冲体系，适宜作物生长的 pH 范围在 5~8.

3. 在制药工业，大多数药物都有自己稳定的 pH 范围. 例如配制氯霉素眼药水时,要加入硼酸缓冲溶液，保持在 7.0 左右.

4. 在化学化工的实验和生产中许多离子的分离、提纯以及分析检验时也大量用到缓冲溶液。可有选择性地除去杂质离子。

4.2.4 总结：

1. 基本原理：同离子效应

2. 缓冲溶液本身的 pH 值主要取决于 Ka 或 Kb

$$[H^+] = K_a C_{\text{酸}} / C_{\text{盐}} \quad [OH^-] = K_b C_{\text{碱}} / C_{\text{盐}}$$

3. 缓冲溶液控制 pH 值，体现在 C<sub>酸</sub>/C<sub>盐</sub> 或 C<sub>碱</sub>/C<sub>盐</sub>，加入少量酸或碱，比值变化小。

4. 缓冲溶液的缓冲能力，取决于加入酸或碱后，C<sub>酸</sub>/C<sub>盐</sub> 或 C<sub>碱</sub>/C<sub>盐</sub> 比值变化尽量小。

∴ C<sub>酸</sub>/C<sub>盐</sub> 或 C<sub>碱</sub>/C<sub>盐</sub> = 1，缓冲能力大。通常选择在 0.1-10



5. 一定范围内发挥作用 ( $\pm 1$ )；否则 pH 值偏离 1 后，加入酸碱变化较大。
6. 适当稀释时，pH 变化不大。

## 第五节 盐类的水解

某些盐类溶于水会呈现出一定的酸碱性：

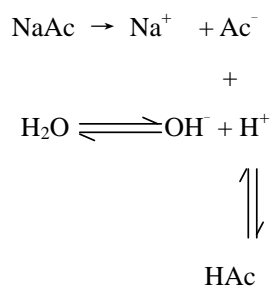
盐的类型	0.1mol/L 溶液	pH 值
强酸强碱盐	NaCl	7
弱酸强碱盐	NaAc	8.88
弱碱强酸盐	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.96
	NH <sub>4</sub> Ac	7
弱酸弱碱盐	NH <sub>4</sub> CO <sub>2</sub> H	6.5
	NH <sub>4</sub> CN	9.3

其中:弱酸弱碱盐的 pH 值由弱酸和弱碱的离子强度决定。盐本身不具有 H<sup>+</sup> 或 OH<sup>-</sup>，但呈现一定酸碱性，说明发生了盐的水解作用，即盐的阳离子或阴离子和水电离出来的 H<sup>+</sup>或 OH<sup>-</sup> 结合生成弱酸或弱碱，使水的电离平衡发生移动。

**盐类水解：**由于盐电离出的离子与水中的氢离子或氢氧根离子结合成弱酸或弱碱而使水离解的过程。

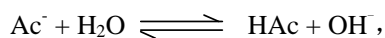
### 5.1 盐的水解 水解常数 水解度

1. 强酸强碱盐在水中完全电离形成水合离子而不水解
2. 弱酸强碱盐的水解



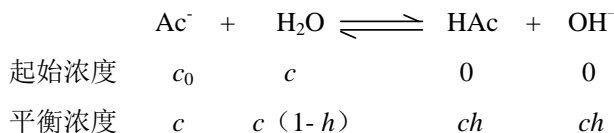
$$K_h^\ominus = \frac{c'(\text{HAc}) \cdot c'(\text{OH}^-)}{c'(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$





$$h = \frac{\text{已水解的浓度}}{\text{盐的起始浓度}} \times 100\%$$

水解度  $h$ 、水解常数  $K_h^\ominus$  和盐浓度  $c$  之间的关系:

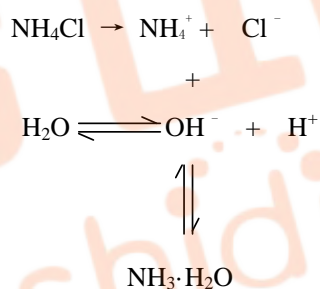


$$K_h^\ominus = \frac{c'(\text{HAc}) \cdot c'(\text{OH}^-)}{c'(\text{Ac}^-)} = \frac{c'h \cdot c'h}{c'(1-h)}$$

当  $K_h^\ominus$  较小时,  $1-h \approx 1$ , 则有  $K_h^\ominus = c'h^2$ ,

$$h = \sqrt{K_h^\ominus / c'} = \sqrt{K_w^\ominus / (K_a^\ominus \cdot c')}$$

### 3. 强酸弱碱盐的水解



$$\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+, \quad K_h^\ominus = \frac{c'(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c'(\text{H}^+)}{c'(\text{NH}_4^+)} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus}$$

$$h = \frac{\text{已水解的浓度}}{\text{盐的起始浓度}} \times 100\%$$

水解度  $h$ 、水解常数  $K_h^\ominus$  和盐浓度  $c$  之间的关系:

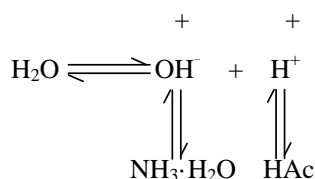
当  $K_h^\ominus$  较小时,  $1-h \approx 1$ , 则有  $K_h^\ominus = c'h^2$ ,

$$h = \sqrt{K_h^\ominus / c'} = \sqrt{K_w^\ominus / (K_b^\ominus \cdot c')}$$

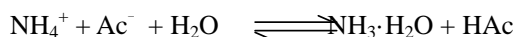
### 4. 弱酸弱碱盐的水解







$\text{NH}_4\text{Ac}$  的水解方程式:



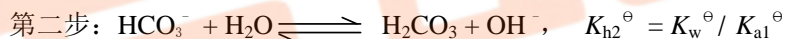
$$K_h^\ominus = \frac{c'(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c'(\text{HAc})}{c'(\text{NH}_4^+) \cdot c'(\text{Ac}^-)}$$

$$= \frac{c'(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c'(\text{HAc}) \cdot c'(\text{OH}^-) \cdot c'(\text{H}^+)}{c'(\text{NH}_4^+) \cdot c'(\text{OH}^-) \cdot c'(\text{H}^+) \cdot c'(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w^\ominus}{K_a^\ominus \cdot K_b^\ominus}$$

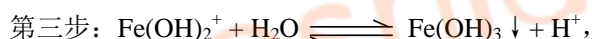
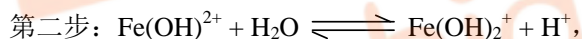
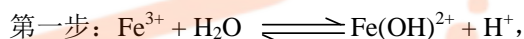
可见弱酸弱碱盐的水解能相互促进,使水解进行的更彻底。而溶液的酸碱性决定于弱酸和弱碱的相对强度。

## 5.2 多元弱酸或多元弱碱盐的水解

1. 多元弱酸盐的分步水解以碳酸钠为例:



2. 多元弱碱盐的水解以氯化铁为例:

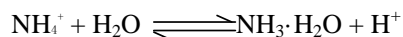


三价铁的水解实际上是一个比较复杂的过程,是一个含水合离子的水解过程。即便生成的氢氧化铁也往往是以水合胶体沉淀的形式。

## 5.3 盐溶液 pH 的简单计算

**例 1.** 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  溶液的 pH.

**解:** 硫酸铵为强电解质,



起始浓度 $c_0 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.10 \times 2$	0	0
---	-----------------	---	---

平衡浓度 $c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.20 - x$	$x$	$x$
---	------------	-----	-----

$$K_h^\ominus = K_w^\ominus / K_b^\ominus(\text{NH}_3) = 1.0 \times 10^{-14} / (1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^{-10}$$



$$= \frac{c'(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) \cdot c'(\text{H}^+)}{c'(\text{NH}_4^+)} = x^2 / (0.20 - x) \approx x^2 / 0.20$$

$$c'(\text{H}^+) = x = \sqrt{K_h^\ominus \cdot c'} = \sqrt{5.6 \times 10^{-10} \times 0.20} = 1.1 \times 10^{-5}$$

$$\therefore \text{pH} = -\lg c'(\text{H}^+) = -\lg (1.1 \times 10^{-5}) = 4.96.$$

例 2. 比较  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaAc 与  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCN 溶液的 pH 和水解度.

解: 1)  $\because K_h^\ominus = K_w^\ominus / K_a^\ominus (\text{HAc}) = 1.0 \times 10^{-14} \div (1.76 \times 10^{-5}) = 5.7 \times 10^{-10}$

$$c'(\text{Ac}^-) / K_h^\ominus = 0.10 \div (5.7 \times 10^{-10}) = 1.76 \times 10^8 > 500,$$

$\therefore$  可用近似公式:

$$c'(\text{OH}^-) = \sqrt{K_h^\ominus \cdot c'} = \sqrt{5.7 \times 10^{-10} \times 0.10} = 7.5 \times 10^{-6}$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 + \lg 7.5 \times 10^{-6} = 14.00 - 5.12 = 8.88$$

$$h = (7.5 \times 10^{-6} / 0.10) \times 100\% = 7.5 \times 10^{-3} \%$$

2)  $\because K_h^\ominus = K_w^\ominus / K_a^\ominus (\text{HCN}) = 1.0 \times 10^{-14} \div (6.2 \times 10^{-10}) = 1.6 \times 10^{-5}$

$$c'(\text{CN}^-) / K_h^\ominus = 0.10 \div (1.6 \times 10^{-5}) = 6.3 \times 10^3 > 500,$$

$\therefore$  可用近似公式:

$$c'(\text{OH}^-) = \sqrt{K_h^\ominus \cdot c'} = \sqrt{1.6 \times 10^{-5} \times 0.10} = 1.3 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 14.00 - \text{pOH} = 14.00 + \lg 1.3 \times 10^{-3} = 14.00 - 2.89 = 11.11$$

$$h = (1.3 \times 10^{-3} / 0.10) \times 100\% = 1.3 \%$$

例 3: 计算  $0.1 \text{ mol/L}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的 pH 值。

解:  $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$  (按一元弱酸强碱盐计算)

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{C_{\text{盐}} \frac{K_w}{K_{a2}}} = \sqrt{0.1 \times \frac{10^{-14}}{4.7 \times 10^{-11}}} = 4.6 \times 10^{-3} \text{ mol/L} \quad h = \sqrt{\frac{K_h}{C_{\text{盐}}}} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{C_{\text{盐}} K_h}$$

$$\text{pH} =$$

$$14 - (-\lg 4.6 \times 10^{-3}) = 11.66$$

## 5.4 水解平衡的移动

### 1. 浓度的影响

对于同一种盐,  $K_a$ 、 $K_b$ 、 $K_w$ 、 $K_h$  都是常数



$\therefore C_{\text{盐}} \downarrow, h \uparrow, [H^+] \downarrow;$

同样对于 $[OH^-]$ : 稀释溶液, 有 $[OH^-] \downarrow$

$\therefore$  稀释盐溶液, 会促进盐的水解。

浓度对  $K_h$  无影响, 对  $h$  有影响。

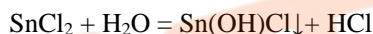
## 2. 温度的影响

盐的水解一般是吸热反应,  $T \uparrow$ , 平衡右移, 促进水解。

如: 将  $FeCl_3$  溶于大量沸水中, 生成  $Fe(OH)_3$  溶胶

## 3. 酸度的影响

盐类水解能改变溶液的酸度, 那么根据平衡移动原理, 可以调节溶液酸度, 控制水解平衡。



配制  $SnCl_2$  时, 会水解生成沉淀,  $\therefore$  配制时, 先用较浓的  $HCl$  溶解固体  $SnCl_2$ , 然后再加水稀释到所需浓度, 即加入  $HCl$  使平衡左移。

另  $FeCl_3$  溶液常用酸来配制。

原因  $FeCl_3 + 3H_2O = Fe(OH)_3 \downarrow + 3HCl$

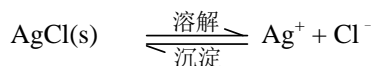
## 5.5 盐类水解平衡的移动及其应用

许多弱酸的酸根离子易水解, 高价金属阳离子也易水解。如硫酸铝、三氯化铁等可用作净水剂; 明矾与纯碱可于炸油条、灭火器。在配制溶液时, 为防止高价阳离子的水解, 可加入适量的酸抑制水解。

## 第六节 沉淀和溶解平衡

### 6.1 溶度积

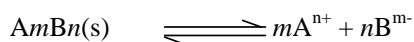
通常把溶解度小于  $0.01g/100g$  水的电解质叫做难溶电解质。在难溶电解质的饱和溶液中存在着多相离子平衡——沉淀溶解平衡。



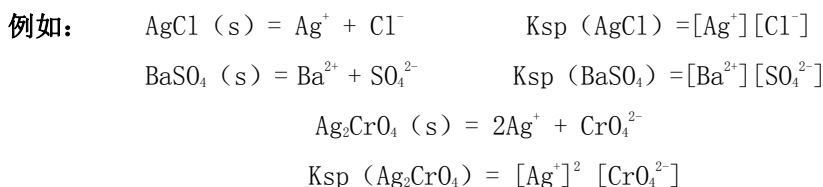
$$K_{sp}^{\ominus} = \{c(Ag^+)/c^{\ominus}\} \cdot \{c(Cl^-)/c^{\ominus}\} = c^{\ominus}(Ag^+) \cdot c^{\ominus}(Cl^-)$$

式中的  $K_{sp}^{\ominus}$  称为溶度积常数, 简称溶度积应注意, 溶度积中的溶解度单位为  $mol \cdot L^{-1}$ , 与常用的溶解度单位不同。现用通式来表示:





$$K_{sp}^{\ominus}(AmBn) = \{c(A^{n+})/c^{\ominus}\}^m \cdot \{c(B^{m-})/c^{\ominus}\}^n = \{c'(A^{n+})\}^m \cdot \{c'(B^{m-})\}^n$$



## 6.2 溶解度和溶度积的相互换算

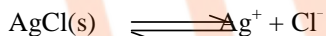
两者都可以表示物质的溶解能力,相互可以换算,但要注意浓度单位。

$K_{sp}$  的浓度以 mol/L 表示溶解度 S: g/L, g/100g 水, mol/L

例 1. 已知 25℃ 时,  $AgCl$  的溶解度为  $1.92 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}$ , 试求其  $K_{sp}^{\ominus}$ 。

解:  $M(AgCl) = 143.4 g \cdot mol^{-1}$ , 设其溶解度为  $x mol \cdot L^{-1}$ ,

$$x = 1.92 \times 10^{-3} / 143.4 = 1.34 \times 10^{-5}, \text{ 则有}$$



平衡浓度  $c/mol \cdot L^{-1}$ :

$$x \quad x$$

$$K_{sp}^{\ominus} = c'(Ag^{+}) \cdot c'(Cl^{-}) = x^2 = (1.34 \times 10^{-5})^2 = 1.80 \times 10^{-10}.$$

例 2. 已知室温下,  $Ag_2CrO_4$  的溶度积为  $1.1 \times 10^{-12}$ , 试求其溶解度。

解: 设其溶解度为  $x mol \cdot L^{-1}$ , 则:



平衡浓度  $c/mol \cdot L^{-1}$ :

$$2x \quad x$$

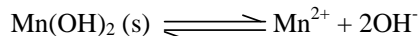
$$K_{sp}^{\ominus} = \{c'(Ag^{+})\}^2 \cdot c'(CrO_4^{2-}) = 4x^3 = 1.1 \times 10^{-12}.$$

$$X = (K_{sp}^{\ominus} / 4)^{1/3} = (1.1 \times 10^{-12} / 4)^{1/3} = 6.5 \times 10^{-5}$$

答: 铬酸银的溶解度为  $6.5 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ 。

例 3. 已知室温下,  $Mn(OH)_2$  的溶解度为  $3.6 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$ , 求其溶度积。

解:



$$c(Mn^{2+}) = 3.6 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}, \quad c(OH^{-}) = 7.2 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

$$K_{sp}^{\ominus} = c'(Mn^{2+}) \cdot \{c'(OH^{-})\}^2 = 3.6 \times 10^{-5} \times (7.2 \times 10^{-5})^2 = 1.9 \times 10^{-13}.$$

答: 氢氧化锰的溶度积为  $1.9 \times 10^{-13}$ 。

## 6.3 溶度积仅适用于难溶的强电解质:



即：① 溶解度小于 0.01g/100g 水

② 溶解后全部以离子状态存在，而溶液中没有未离解的分子(MA)或离子对( $M^+A^-$ )，也没有显著水解。

③ 同类型的能溶化合物，可由其  $K_{sp}$  比较其溶解能力。

AB 型	溶解度 S (mol/L)
AgCl, BaSO <sub>4</sub> , CaCO <sub>3</sub>	$S = \sqrt{K_{sp}}$
AgBr, BaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub>	
AB <sub>2</sub> 或 A <sub>2</sub> B 型	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$
PbI <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> S	
Mn(OH) <sub>2</sub> , Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	$S = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{27}}$
AB <sub>3</sub> 或 A <sub>3</sub> B 型	
Fe(OH) <sub>3</sub> , Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
Cr(OH) <sub>3</sub> , Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	

④ 不同类型的电解质，不能直接由  $K_{sp}$  比较溶解能力的大小；

如

AgCl 与 Ag <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	溶解度 (mol/L)
$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$	$S = \sqrt{K_{sp}} = 1.3 \times 10^{-5}$
$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 6.510^{-5}$

## 第七节 溶度积规则及其应用

### 7.1 溶度积规则

判断沉淀生成和溶解的准则

当不同浓度的试剂混合， $[\text{Ag}^+] + [\text{Cl}^-]$

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] < K_{sp}(\text{AgCl})$ ，未饱和，无沉淀

$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K_{sp}(\text{AgCl})$ ，饱和，无沉淀



$[Ag^+][Cl^-] > K_{sp}(AgCl)$ ，有沉淀析出，达饱和

规定  $[Ag^+][Cl^-] =$  离子积  $Q$

离子积：若在溶度积公式中的浓度以溶液中的任意浓度代入时（不一定平衡浓度）所得之乘积称为**离子积**，以  $Q$  表示。溶度积规则可表示如下：

- 1)  $Q > K_{sp}^\ominus$ ，溶液呈过饱和态，将有沉淀析出；
- 2)  $Q < K_{sp}^\ominus$ ，溶液处于不饱和态，沉淀将溶解；
- 3)  $Q = K_{sp}^\ominus$ ，为饱和溶液，处于沉淀和溶解的动态平衡状态。



## 7.2 沉淀的生成

### 1. 生成沉淀的条件——离子积大于溶度积

**例 1.** 根据溶度规则，判断当将等体积的都为  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯化钙溶液与碳酸钠溶液混合后，是否有碳酸钙沉淀生成？( $K_{sp}^\ominus = 6.7 \times 10^{-9}$ )

**解：**先求混合后的浓度：

$$c'(Ca^{2+}) = 0.020/2 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \quad c'(CO_3^{2-}) = 0.020/2 = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$\therefore Q = 0.010^2 = 1.0 \times 10^{-4} > K_{sp}^\ominus = 6.7 \times 10^{-9},$$

$\therefore$  有碳酸钙沉淀生成。

**例 2.** 向  $0.50 \text{ L}$  的  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氨水中加入等体积的  $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯化镁溶液，问：(1)是否有氢氧化镁沉淀生成？(2)若想溶液中的镁离子不被沉淀，应至少加入多少克固体氯化铵(设加入固体氯化铵溶液体积不变)？( $K_{sp}^\ominus = 1.8 \times 10^{-11}$ )

**解：**(1)：混合后，

$$c(Mg^{2+}) = 0.50/2 = 0.25 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}), \quad c(NH_3) = 0.100/2 = 0.050 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1});$$

$$c'(OH^-) = [K_b^\ominus \cdot c'(NH_3)]^{1/2} = [1.8 \times 10^{-5} \times 0.05]^{1/2} = 9.5 \times 10^{-4},$$

$$Q = c'(Mg^{2+}) \cdot c'(OH^-)^2 = 0.25 \times (9.5 \times 10^{-4})^2 = 2.3 \times 10^{-7} > K_{sp}^\ominus = 1.8 \times 10^{-11},$$

所以有氢氧化镁沉淀生成。

(2)：要想没有氢氧化镁沉淀生成，

$$c'(OH^-) \leq [K_b^\ominus / c'(Mg^{2+})]^{1/2} = [1.8 \times 10^{-5} / 0.25]^{1/2} = 8.5 \times 10^{-6}$$

$$K_b^\ominus(NH_3) = \frac{c'(NH_4^+) \cdot c'(OH^-)}{c'(NH_3)}$$

$$c'(NH_4^+) = K_b^\ominus(NH_3) \cdot c'(NH_3) / c'(OH^-) = 1.8 \times 10^{-5} \times 0.050 / (8.5 \times 10^{-6}) = 0.11$$

$$\therefore m(NH_4Cl) = M(NH_4Cl) \times c(NH_4^+) = 53.5 \times 0.11 = 5.9 \text{ (g)}$$



答：要想不生成氢氧化镁沉淀，至少需加入 5.9g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体。

## 2. 沉淀的完全程度

在一定温度下， $K_{\text{sp}}$  为一常数，故溶液中没有一种离子的浓度等于 0，即没有一种沉淀反应是绝对完全的。

分析化学中，认为残留在溶液中离子浓度  $< 10^{-5} \text{ mol/L}$ ，可认为沉淀完全。

## 3. 同离子效应

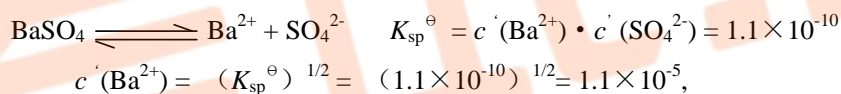
沉淀-溶解平衡中的同离子效应：当向难溶强电解质溶液中加入含有相同离子的易溶强电解质时，能使其溶解度降低。

**例 3：**向溶液中加入硫酸根离子作沉淀剂可除去钡离子，问下列情况能否将钡离子完全除去？(可查得  $K_{\text{sp}}^{\ominus} = 1.1 \times 10^{-10}$ )

(1) 0.10L 的  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$  + 0.10L 的  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ;

(2) 0.10L 的  $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$  + 0.10L 的  $0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 。

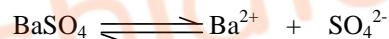
**解：(1)** 混合后，由于所加的两种离子的物质的量相等，沉淀生成后溶液中残留的钡离子浓度等于与硫酸钡处于平衡时的浓度。因此：



因为  $c'(\text{Ba}^{2+}) = 1.1 \times 10^{-5} > 1.0 \times 10^{-5}$ ，所以，可认为还没有沉淀完全。

**(2)** 因为硫酸根过量，计算反应后剩余的硫酸根浓度：

$$c(\text{SO}_4^{2-}) = (0.10 \times 0.040 - 0.10 \times 0.020) / 0.20 = 0.010 \text{ (mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)};$$



$$\text{平衡浓度: } c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \quad \quad x \quad \quad \quad 0.010+x$$

$$\because 0.10+x \approx 0.10,$$

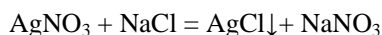
$$\therefore c'(\text{Ba}^{2+}) = K_{\text{sp}}^{\ominus} / c'(\text{SO}_4^{2-}) = 1.1 \times 10^{-10} / 0.010 = 1.1 \times 10^{-8},$$

所以可认为钡离子已沉淀完全。

## 4. 盐效应

在含有与难溶强电解质不相同的离子的易溶强电解质时，都会使难溶强电解质的溶解度增大，这种现象称之为盐效应。

$\text{AgCl}$  在  $\text{NaNO}_3$  中的溶解度比在纯水中要大，



这是由于离子间相互作用，使离子与沉淀表面碰撞次数减少，沉淀速率减小，



平衡向左移动。并不是沉淀剂加入越多越好。

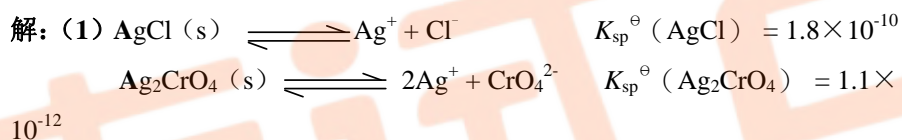
### 7.3 分步沉淀

若向含有多种离子的溶液中加入沉淀剂，各种沉淀会相继生成，这种现象称为分步沉淀。

**例 4.** 在分析化学上用铬酸钾作指示剂的银量法称为“莫尔法”。工业上常用莫尔法分析水中的氯离子含量。此法是用硝酸银作滴定剂，当在水中逐滴加入硝酸银时，生成白色氯化银沉淀析出。继续滴加硝酸银，当开始出现砖红色的铬酸银沉淀时，即为滴定的终点。假定开始时水样中， $c(\text{Cl}^-) = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 试解释为什么氯化银比铬酸银先沉淀？

计算当铬酸银开始沉淀时，水样中的氯离子是否已沉淀完全？



若开始生成氯化银沉淀所需要的银离子浓度为：

$$c_1'(\text{Ag}^+) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / c'(\text{Cl}^-) = 1.8 \times 10^{-10} / (7.1 \times 10^{-3}) = 2.5 \times 10^{-8},$$

若开始生成铬酸银沉淀所需要的银离子浓度为：

$$\begin{aligned} c_2'(\text{Ag}^+) &= [K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / c'(\text{CrO}_4^{2-})]^{1/2} \\ &= [1.1 \times 10^{-12} / (5.0 \times 10^{-3})]^{1/2} = 1.5 \times 10^{-5}. \end{aligned}$$

(2) 当铬酸银刚开始出现沉淀时的氯离子浓度已达：

$$c'(\text{Cl}^-) = K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) / c'(\text{Ag}^+) = 1.8 \times 10^{-10} / (1.5 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-5},$$

此时氯离子浓度已接近  $10^{-5}$ ，可近似认为已基本沉淀完全。

**例 5.** 已知某溶液中含有  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Ni}^{2+}$  和  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Fe}^{3+}$ ，试问能否通过控制 pH 的方法达到分离二者的目的？由附录表 2 可查得：

$$K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ni}(\text{OH})_2) = 2.0 \times 10^{-15}, \quad K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3) = 4. \times 10^{-38}.$$

**解：**先求若生成氢氧化镍沉淀所需的最低氢氧根浓度：

$$c_1'(\text{OH}^-) = [K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Ni}(\text{OH})_2) / c'(\text{Ni}^{2+})]^{1/2} = (2.0 \times 10^{-15} / 0.10)^{1/2} = 1.4 \times 10^{-7}.$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\lg 1.4 \times 10^{-7}) = 14.00 - 6.85 = 7.15$$

再求生成氢氧化铁沉淀所需的最低氢氧根浓度：

$$c_2'(\text{OH}^-) = [K_{\text{sp}}^\ominus(\text{Fe}(\text{OH})_3) / c'(\text{Fe}^{3+})]^{1/3} = (4.0 \times 10^{-38} / 0.10)^{1/3} = 7.4 \times 10^{-13}.$$

$$\text{pH} = 14.00 - (-\lg 7.4 \times 10^{-13}) = 14.00 - 12.13 = 1.87$$



因为生成氢氧化铁所需要的氢氧根离子浓度低,所以氢氧化铁先沉淀。那么再计算当氢氧化铁沉淀完全时的氢氧根离子浓度和溶液的  $pH$ 。

$$c_3^-(OH^-) = [K_{sp}^{\ominus} (Fe(OH)_3) / c^-(Fe^{3+})]^{1/3} = [4.0 \times 10^{-38} / (1.0 \times 10^{-5})]^{1/3} = 1.6 \times 10^{-11}.$$

$$pH = 14.00 - (-\lg 1.6 \times 10^{-11}) = 14.00 - 10.80 = 3.20$$

从中可以看出: 当  $pH > 1.87$  时铁离子开始生成氢氧化铁沉淀, 当  $pH = 3.20$  时, 镍离子还没有开始沉淀, 铁离子已经沉淀完全了. 只要控制  $pH$  在  $3.2 \sim 7.2$  就能使二者分离。

#### 7.4 沉淀的溶解.

##### 1. 转化成弱电解质:

- (1) 生成弱酸: 如硫化亚铁在盐酸中因生成硫化氢而溶解。
- (2) 生成弱碱: 如氢氧化镁在铵盐溶液中因生成氨水而溶解。
- (3) 生成水: 如氢氧化镁在盐酸中因生成水而溶解。

##### 2. 发生氧化还原反应

如硫化铜不溶于盐酸, 但溶于硝酸: 被氧化为单质硫并有一氧化氮生成。

##### 3. 生成难离解的配离子: 如溴化银溶于硫代硫酸钠溶液。

##### 4. 因转化成另一种沉淀而溶解: 如硫酸钙在碳酸钠溶液中转化为碳酸钙。

## 第四章 氧化和还原

### 4.1 氧化还原反应的基本概念

一种物质被氧化, 同时另一种物质被还原的反应, 叫做氧化还原反应。例:  $C + O_2 \rightarrow O=C=O$  电子偏移电 (转移)。还有一类虽无氧参加, 但反应前后元素的化合价发生了升降, 也是氧化还原反应。例:  $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$  氧化还原反应的本质是: 反应前后发生了电子的转移 (得失或电子对偏移) 使化合价改变。

#### 4.1.1 氧化值

由于在实际问题中电子对偏移的程度较难确定, 所以在研究氧化还原反应时引入了氧化值概念。

1. 氧化值: 是指某元素一个原子的荷电数, 该荷电数是假定把每个化学键中的电子指定给电负性大 (即吸电子能力强) 的原子而求得的。(得到电子为负价, 失去电子为正价)



电负性：不同元素在分子中吸引电子的能力。

电负性↑，吸引电子能力↑，其中 F 最强， $\chi=4.0$

2.确定氧化值的一般原则：

- (1) 单质中，元素的氧化数为 0；如：O<sub>2</sub>，Cl<sub>2</sub>，Fe
- (2) 离子中，元素的氧化数=离子的电荷数；如：Na<sup>+1</sup>Cl<sup>-1</sup>
- (3) H：一般为+1 价，但在 NaH，KH 中为-1 价；
- (4) O：一般为-2 价，但在过氧化物（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>，Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>）中为-1 价；
- (5) 中性分子，各氧化数代数和为零。
- (6) 多原子离子，各氧化数代数和=电荷数

例：计算 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中硫和铁的氧化值。

解：在 Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中， $2 \times 1 + 2 \times x + 3 \times (-2) = 0$ ， $x = +2$

在 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 中， $3 \times x + 4 \times (-2) = 0$ ， $x = +8/3$

#### 4.1.2 氧化还原电对

1.失电子为氧化过程，简称**氧化**；得电子为还原过程，简称**还原**。被氧化的物质是**还原剂**，被还原的物质是**氧化剂**。

2.失电子，化合价升高，被氧化，为还原剂

得电子，化合价降低，被还原，为氧化剂

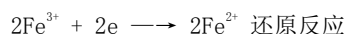
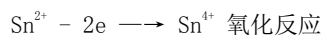
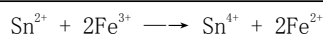
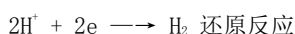
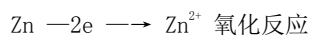
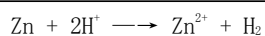
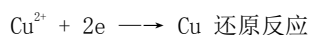
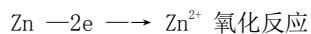
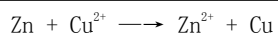
#### 3.氧化还原电对：

可把一个氧化还原反应表示为两个半反应，每个半反应中包含了同一种物质的两种氧化态。

如  $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$  以铜离子与锌反应为例，锌离子和锌、铜离子氧化值大的为**氧化型**，低的为**还原型**。氧化型  $\xrightarrow{ne^-}$  还原型、

氧化型 / 还原型（氧化数高 / 氧化数低）

Zn<sup>2+</sup>/Zn，Cu<sup>2+</sup>/Cu，H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>，Sn<sup>4+</sup>/Sn<sup>2+</sup>，Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>等





#### 4.1.3 常见的氧化剂和还原剂

P<sub>79</sub> 中的表 4-1 列出了一些常见的氧化剂和还原剂。

#### 4.1.4 氧化还原反应方程式的配平

常用的氧化还原方程式的配平方法有氧化值法和离子-电子法。

##### 1. 氧化值法

(1) 写出分子式，氧化数变化。

氧化剂氧化数降低总数=还原剂氧化数升高总数。

原子总数不变(质量守恒定律)，配平反应前后氧化态未发生变化的原子数。

(2) 关键：

①确定产物分子式(以实验为依据)

②确定氧化剂、还原剂前的系数

以氯酸与磷反应为例，说明用氧化数法配平氧化还原反应式的步骤：

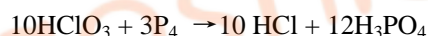
(1) 写出基本反应式



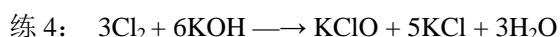
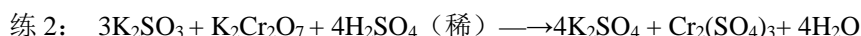
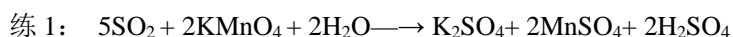
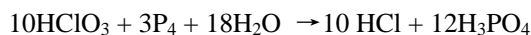
(2) 找出氧化剂中原子氧化数降低的数值和还原剂中原子氧化数升高的数值。

(3) 调整系数，使氧化数升高的总数等于氧化数降低的总数。

(4) 在氧化剂和还原剂的化学式前，各乘以相应的系数。并使方程式两边相应的原子数相等。



(5) 配平反应前后氧化数未发生变化的原子数。首先检查反应方程式两边的氢原子数目，找出参加反应的水分子数。最后核对氧原子数。由于右边多 36 个氢原子和 18 个氧原子，左边应加 18 个水分子，得到配平了的氧化还原方程式。



2、离子—电子法(适用于溶液中的反应)



配平的原则是：离子方程式的得、失电子数相等；原子数及离子电荷数要相平。  
根据溶液的酸碱性，增补  $\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$ 。

例 1:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$  (如上例 2)

①写出离子方程式:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Cr}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$

②写出两个半反应

③分别配平 (原子数及电荷数)

$14\text{H}^+ + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$  (涉及到 O 的增加  $\times 3$ )

$\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3^{2-} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$  或减少时, P123。

④得失电子数相等, 乘以系数后相加

例 2:  $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$  (稀)  $\longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

离子式:  $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$

半反应:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$\times 5$   $\text{Fe}^{2+} - \text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{3+}$

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$2\text{KMnO}_4 + 10\text{FeSO}_4 + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow 2\text{MnSO}_4 + 5\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$

例 3:  $2\text{Cl}_2 + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{Ca}(\text{ClO})_2 + \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

半反应:  $\text{Cl}_2 + 4\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$

$2\text{Cl}_2 + 4\text{OH}^- \longrightarrow 2\text{ClO}^- + 2\text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$

## 4.2 氧化还原反应与原电池

### 4.2.1 原电池

1. 定义: 借助氧化还原反应产生电流的装置。化学能转化为电能。

丹尼尔电池: 铜锌原电池

$\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \longrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

电子的转移, 离子的运动 **无序** 热能 (即由化学能  $\rightarrow$  热能)

组成电池后, 使电子定向移动 (化学能 **有序** 电能)

2. 原电池的组成:

(1) 半电池和电极

锌半电池: 锌片, 锌盐

铜半电池: 铜片, 铜盐

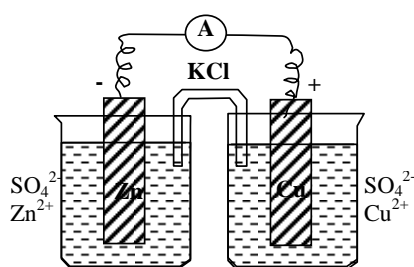
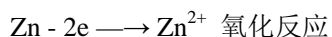


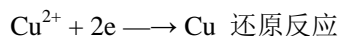
图 4-1 铜锌原电池



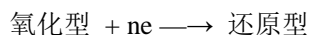
负极：锌片，给出电子，



正极：铜片，得到电子，



氧化还原反应在电极表面进行，电极反应为：



正负极也可以是惰性电极，如：Pt、石墨等，只起导电作用。

## (2) 外电路

用金属导线把一个灵敏电流计与两个半电池中的电极串连起来。

电子由锌  $\rightarrow$  铜，电流由铜  $\rightarrow$  锌。

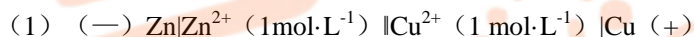
## (3) 盐桥（是一种电解质溶液）

加入盐桥，才能使电流完整，产生电流。

作用：沟通电路，使溶液中体系保持中性。

制作：称取 30g KCl 和 2g 琼脂，放在 100ml 蒸馏水中浸泡过夜，再用小火（或温水浴）加热至琼脂几近溶解，趁热把此溶液充入盐桥管，将此盐桥浸在饱和 KCl 中备用。

## 4.2.2 原电池表示方法

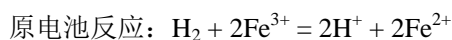
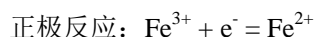
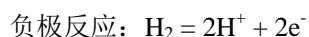


负极在左边，正极在右边。

固相和溶液要有分界线。

盐桥 电极

若有气体参加应注明其分压；及惰性电极



(2) 原电池的电动势用  $E$  表示，若为标准态下则用  $E^\ominus$  表示。

## 4.3 电极电势

### 4.3.1 标准电极电势及其测定

(一) 电极电势的概念



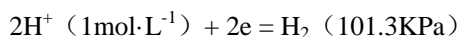
电流产生的原因：两极之间有电势差（电动势  $E$ ）（如水自然流动的水位差）

电势差产生的原因：参与氧化还原反应的物质得失电子的能力不同。

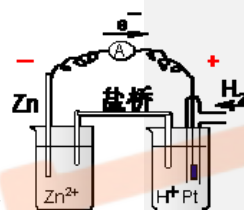
单个电极的电势无法测定，而电动势可用电位计测定。选定某种标准电极，人为规定它的电势值为 0，那么，它和另一电极所构成的原电池的电动势就是另一电极的电势（ $E$ ）。

### （1）标准氢电极

1953 年瑞典会议选定标准氢电极电势 = 0



规定 298.15K 时， $E^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  [ $E^\ominus$ （氧化型/还原型）]



（2）标准电极电势：电对在标准态(1000 kPa 或  $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )时的电极电势。

（3）标准电极电势的测定：在标准态下与标准氢电极组成原电池，测其电动势。再根据电流方向确定该标准电势的符号。某一电极和标准氢电极组成原电池的电动势

例：当测锌电对的标准电极电势时，测得电流方向是从氢到锌，所以以锌作负极。

原电池：

（—） $\text{Zn}|\text{Zn}^{2+} (1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})||\text{H}^+ (1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})|\text{H}_2 (101.3\text{KPa}), \text{Pt} (+)$  标准氢电极： $E_{298.15\text{K}}^\ominus (\text{H}^+/\text{H}_2) = 0 \text{ V}$

$$E^\ominus = E^\ominus_+ - E^\ominus_-$$

$$\therefore E^\ominus (\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.00 - 0.763\text{V} = -0.763\text{V}.$$

再比如：铜电对的标准电极电势为+0.337V. 铜电极为正极.

（二）标准电极电势表： $P_{86}$  表 4-2 列出了一些电对的标准电极电势.(分酸表和碱表，中性形式的列于酸表中)

格式：氧化型 +  $ne$  -----还原型  $E^\ominus$ （氧化型/还原型）

注意：

（1）本书采用的是还原电势（+ $ne$ ，被还原），与氧化电势数值相同，符号相反。

（2）酸碱介质有别：酸性介质，有  $\text{H}^+$  出现， $E^\ominus_{\text{A}}$ 。碱性介质，有  $\text{OH}^-$  出现， $E^\ominus_{\text{B}}$ ，表中用“\*”表示。介质酸碱性使物质存在形式不同， $E^\ominus$  不同。

（3） $E^\ominus$  与电子得失多少无关，即与计量数无关。

（4）标准电极电势为强度性质；



(5) 仅适用水溶液。

(6)  $E^\ominus$ :

①  $E^\ominus$  指给定电极与  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$  组成原电池的  $E^\ominus$ ;

②  $E^\ominus$  正值越大, 表示在电极反应中吸收电子能力越强, 氧化性强;

反之,  $E^\ominus$  负值越大, 表示在电极反应中失电子能力越强, 还原性强。

### (三) 电极的种类

#### (1) 金属—金属离子电极

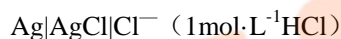


#### (2) 气体—离子电极



Pt: 较常用, 固体导体, 不起反应

#### (3) 金属—金属难溶盐—阴离子电极



(Pt)  $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-(1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}) \rightarrow$  甘汞电极, 稳定性好, 使用方便

#### (4) 氧化还原电极

Pt 插入同一元素不同氧化数的二种离子的溶液中。

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.771\text{V} \quad \varphi^\ominus(\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}) = 0.154\text{V}$$

$$\varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33\text{V} \quad \varphi^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$$

①  $E^\ominus$  指给定电极与  $E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$  组成原电池的  $E^\ominus$ ;

②  $E^\ominus$  正值越大, 表示在电极反应中吸收电子能力越强, 氧化性强;

反之,  $E^\ominus$  负值越大, 表示在电极反应中失电子能力越强, 还原性强。

#### 4.3.2 影响电极电势的因素: —Nernst 方程

影响电对的电极电势的主要因素是浓度和温度, 而温度的影响通常较小。

浓度对电极电势的影响可由奈因斯特方程式表示: 影响电对的电极电势的主要因素是浓度和温度, 而温度的影响通常较小。

浓度对电极电势的影响可由奈因斯特方程式表示:

E: 电对在某一浓度时的电极电势

R: 气体常数,  $8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

F: 法拉第常数,  $96486\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$  C 库仑

T: 热力学温度, 一般用  $298.15\text{K}$

Z: 电极反应式中转移的电子数



对于电极反应:  $b \text{ 氧化态} + z e^- \rightleftharpoons a \text{ 还原态}$

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{\{c'(\text{氧化态})\}^a}{\{c'(\text{还原态})\}^b} \quad (4-1)$$

代入法拉第常数( $96486 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $T = 273.15 \text{ K}$

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592}{z} \lg \frac{\{c'(\text{氧化态})\}^a}{\{c'(\text{还原态})\}^b} \quad (4-2)$$

如:  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  电对的奈斯特方程式为:

$$E = E^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) + \frac{0.0592}{1} \lg \frac{c'(\text{Fe}^{3+})}{c'(\text{Fe}^{2+})}$$

再如: 对于电对  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) + \frac{0.0592}{6} \lg \frac{c'(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) \cdot c'(\text{H}^+)^{14}}{c'(\text{Cr}^{3+})^2}$$

例 1. 计算  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.00100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的  $E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ .

解.  $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ ,

$$\begin{aligned} E &= E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + \frac{0.0592}{2} \lg \frac{c'(\text{Cu}^{2+})}{1} \\ &= 0.337 + 0.0296 \lg 0.00100 = 0.337 - 0.0888 = 0.248(\text{V}) \end{aligned}$$

例 2. 计算在  $c'(\text{H}^+) = 1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $c'(\text{H}^+) = 1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  时的

$E(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+})$ , 设  $c'(\text{MnO}_4^-) = 1.00$ ,  $c'(\text{Mn}^{2+}) = 1.00$ .

解. 查 P328 附表-3, 在 P332 找到,  $E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ V}$ .



$$1). E = E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{c'(\text{MnO}_4^-) \cdot c'(\text{H}^+)^8}{c'(\text{Mn}^{2+})}$$

$$= 1.51 + 0.0118 \lg 1.00^8 = 1.51 + 0.00 = 1.51 (\text{V})$$

$$2). E = E^\ominus(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{c'(\text{MnO}_4^-) \cdot c'(\text{H}^+)^8}{c'(\text{Mn}^{2+})}$$

$$\begin{aligned} &= 1.51 + 0.0118 \lg (1.00 \times 10^{-3})^8 = 1.51 - 0.0118 \times 24 \\ &= 1.51 - 0.28 = 1.23 (\text{V}) \end{aligned}$$

可见溶液的酸度对电极反应中含有氢离子或氢氧根离子的电对的电势都具有



较明显的影响.

例 3. 根据  $E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.799 \text{ V}$ , 求算  $E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})$ .

解. 比较这两个电对的电极反应:

$$\begin{aligned} \text{Ag}^+ + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Ag}; & \text{AgCl} + \text{e}^- &\rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{Ag} \\ c(\text{Ag}^+) &= 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, & c(\text{Cl}^-) &= 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \\ E^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) &= E(\text{AgCl}/\text{Ag}) = E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg c'(\text{Ag}^+) \\ &= E^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.0592 \lg [K_{\text{sp}}(\text{AgCl})/c'(\text{Cl}^-)] \\ &= 0.799 + 0.0592 \lg [(1.8 \times 10^{-10})/1.00] = 0.799 - 0.58 = 0.22 \text{ (V)}. \end{aligned}$$

## 第一节 电极电势的应用

### 4.1 氧化剂和还原剂的相对强弱

标准电极电势表,  $E^\ominus$  正值越大, 氧化性越强;  $E^\ominus$  负值越大, 还原性越强

实验室或工业上:

氧化剂:  $E^\ominus > 1.0 \text{ V}$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  等

还原剂:  $E^\ominus \leq 0 \text{ V}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{H}_2$  等

例 1 根据标准电极, 判断氧化剂或还原剂的强弱:  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ;  $\text{I}_2/\text{I}^-$ .

解: 附录表 3:  $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $E^\ominus = 1.51 \text{ V}$ ;

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ ;  $E^\ominus = 0.771 \text{ V}$ ;

$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ ;  $E^\ominus = 0.535 \text{ V}$ .

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ .

### 4.2 氧化还原反应进行的方向

当外界条件一定, 且皆取标准态, 反应方向一般是:

强氧化型 1 + 强还原型 2 = 弱还原型 1 + 弱氧化型 2

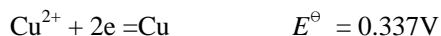
在标准电极电势表中, 氧化型 (左边) 越往下, 氧化能力越强; 还原型 (右边) 越往上还原能力越强。

∴ 反应发生方向: 左下方的氧化型物质与右上方的还原型物质反应, 即“对角线方向相互反应”。

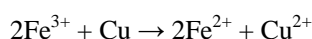


可根据标准电极电势判断一个氧化还原反应的方向：其电动势大于零在标准态时能正向进行，若大于 0.2V 则在非标准态时也能正向进行。

例 2:  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  判断反应方向



∴ Fe 高价 + Cu 低价



例 3: 判断  $\text{Fe}^{3+}$ , I 能否共存



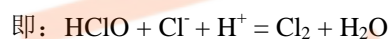
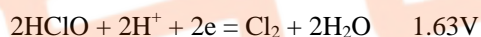
∴  $\text{Fe}^{3+}$  和 I 能起反应，不能共存。

例 4: 根据  $\varphi^\ominus$  比较下列各电对中物质的氧化性、还原性相对强弱，找出最强的氧化剂、还原剂，并写出它们之间的反应式。

	$\text{HClO}/\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$	$\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$
$E^\ominus (\text{V})$	1.63	1.36	1.51

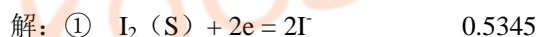
E 值越大，其氧化型的氧化能力越强， $\varphi$  值越小，其还原型的还原能力越强。

∴  $\text{HClO}$  的氧化能力最强， $\text{Cl}^-$  的还原能力最强。

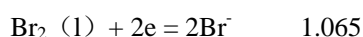
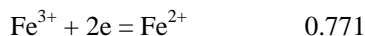
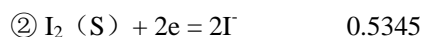


例 5: 在一含有  $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$  的混合液中，逐步通入  $\text{Cl}_2$ ，哪一种先游离出来？

要使  $\text{I}_2$  游离，而  $\text{Br}_2$  不游离，应选择  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  还是  $\text{KMnO}_4$  的酸性溶液？



∴  $\text{I}^-$  比  $\text{Br}^-$  的还原性强， $\text{I}_2$  先游离出来。



应选择  $E^\ominus$  在  $\text{I}_2/\text{I}^-$  和  $\text{Br}_2/\text{Br}^-$  之间



∴应选择  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

### 4.3 氧化还原反应进行的程度

对于一个氧化还原反应, 当其电动势为零时即达到平衡. 因此可根据标准电极电势求一个氧化还原反应的平衡常数.

例 6. 计算铜-锌原电池反应的平衡常数.

解. 铜-锌原电池的反应式为:  $\text{Cu}^{2+} + \text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$

$$K^\ominus = c'(\text{Zn}^{2+})/c(\text{Cu}^{2+})$$

$$\text{正极: } E(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (0.0592/2) \lg c'(\text{Cu}^{2+})$$

$$\text{负极: } E(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0.0592/2) \lg c'(\text{Zn}^{2+})$$

平衡时:  $E_{\text{正}} = E_{\text{负}}$ , 所以:

$$E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) + (0.0592/2) \lg c'(\text{Cu}^{2+}) = E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) + (0.0592/2) \lg c'(\text{Zn}^{2+})$$

$$(0.0592/2) \lg [c'(\text{Zn}^{2+})/c'(\text{Cu}^{2+})] = E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$$

$$\lg K^\ominus = (2/0.0592) [E^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - E^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})]$$

$$= (2/0.0592) [0.337 - (-0.763)] = 37.2$$

$$K^\ominus = 1.6 \times 10^{37}$$

对于一般关系, 有:

$$\lg K^\ominus = (z/0.0592) [E^\ominus_{\text{正}} - E^\ominus_{\text{负}}]$$

注意:

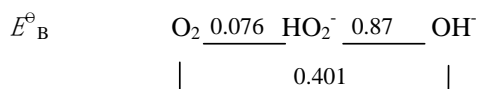
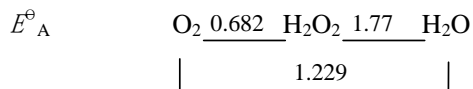
①  $K$  与浓度无关, 只决定于标准电极电势的大小, 两值相差越大, 反应进行得越完全;

② 标准电极电势从热力学观点来衡量氧化还原反应进行的可能性和进行程度, 但不能预测反应速度; 而实际反应中必须同时考虑。

### 4.4 元素电势图应用

将同种元素的不同氧化态按氧化值由高到低的顺序自左向右排列成行, 在相邻的两物种间连一直线表示电对, 并在此直线上方标明该电对的标准电极电势值, 由此则构成元素电势图。

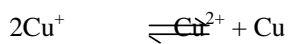
如氧的常见氧化态为 0、-1、和 -2 的  $\text{O}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、和  $\text{H}_2\text{O}$ 。



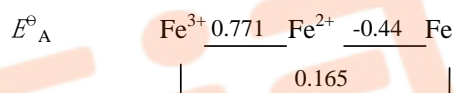
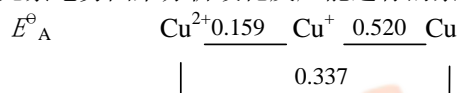


## 1. 判断某物质能否发生歧化反应

在氧化还原反应中,若由某元素的一种中间氧化态同时向较高氧化态和较低氧化态转化,我们称其为歧化反应。如:



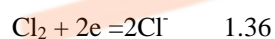
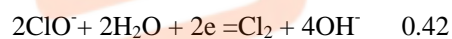
这是两个我们熟悉的反应,前者是歧化反应,后者是倒歧化反应,或逆歧化反应。由它们的元素电势图来分析歧化反应能进行的条件。



歧化反应能进行的条件是:  $E^\ominus_{\text{右}} > E^\ominus_{\text{左}}$ 。



$E^\ominus_B$



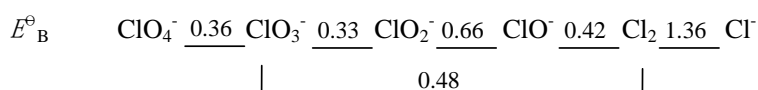
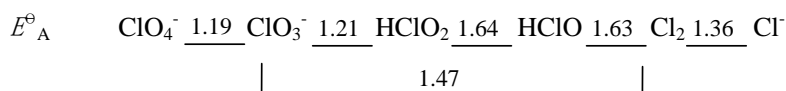
∴ 歧化反应能够进行。

A B C

$\phi^\ominus_{\text{左}} < \phi^\ominus_{\text{右}}$ ,  $\text{B} \longrightarrow \text{A} + \text{C}$ , 歧化反应

$\phi^\ominus_{\text{左}} > \phi^\ominus_{\text{右}}$ ,  $\text{A} + \text{C} \longrightarrow \text{B}$ , 歧化反应的逆反应

## 2. 综合评价元素及其化合物的氧化还原性质





## 第五章 原子结构与元素周期律

### 第一节 原子核外电子的运动状态

#### 1-1. 电子的波粒二象性

##### 波函数与原子轨道

1. 薛定谔方程的解
2. 波函数
3. 原子轨道
4. s,p,d 轨道的角度分布图

#### 1-2. 概率密度与电子云

1. 概率密度
2. 电子云
3. 基态氢原子中径向电子概率密度分布或其电子云的径向分布图(P106 图 5-3).
4. s,p,d 电子云的角度分布图

#### 1-4 四个

- 1.

图 5-1 基态氢原子中电子概率密度分布及电子云

K,M,N,O,P...

f, 九道或简并轨道

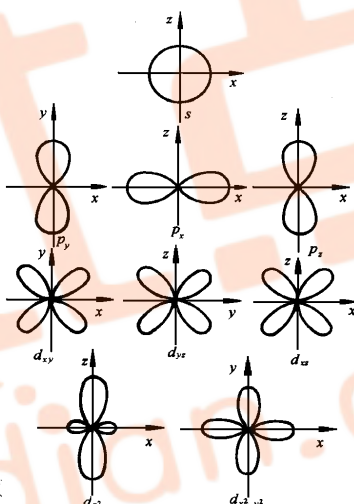


图 5-2 s,p,d 电子云角度分布图

例 1. 对于某多电子原子, 试问在其第三电子层中:

- 1). 亚层数是多少? 并用符号表示各亚层.
- 2). 各亚层上的轨道数是多少? 该电子层上的轨道总数是多少?
- 3). 哪些是等价轨道?

解. 第三层为 N, 其主量子数  $n = 3$ .

1). 亚层数是由角量子数的取值数所决定的,  $l = 0, 1, 2$ . 所以有三个亚层, 3s, 3p, 3d.

2). 各亚层的轨道数由磁量子数决定,

$n = 3, l = 0, m = 0$  1 个 3s 轨道;

$n = 3, l = 1, m = 0, +1, -1$ . 3 个 3p 轨道;

$n = 3, l = 2, m = 0, +1, -1, +2, -2$ . 5 个 3d 轨道.

此电子层上共有 9 个轨道.

3). 3 个 3p 轨道是等价轨道; 5 个 3d 轨道也是等价轨道.

#### 1-3. 多电子原子轨道的能级



鲍林 (Pauling L) 的近似能级图 (P164 图 5-5), 横坐标为电子层 (主量子数), 纵坐标为能量。他把他的能级图中能量相近的能级划归为一组, 称为能级组, 以虚线框起来。从第二能级组开始, 每组都是从 s 能级开始, 至 p 能级终止。各能级组号数等于原子的核外电子层数。能级组的划分与周期表中周期的划分一致。

1. 同一主层中各亚层的能级顺序:

$$ns < np < nd < nf$$

2. 同一亚层在不同电子层中的能级顺序:

$$1s < 2s < 3s$$

3. 同一原子中第三层以外的电子层中常出现能级交错:

$$4s < 3d < 4p; \quad 5s < 4d < 5p; \quad 6s < 5d < 4f < 6p; \quad ns < (n-1)d < (n-2)f < np.$$

## 第二节 原子中电子的排布

### 2-1 基态原子中电子的排布原理

#### 1. 能量最低原理

体系的能量越低, 其状态越稳定。

#### 2. 泡利不相容原理

在同一个原子中不可能有四个量子数完全相同的 2 个电子。

#### 3. 洪德规则

电子将平行自旋分占尽可能多的等价轨道。

特例: 全满、半满和全空的等价轨道最稳定。

### 2-2. 基态原子中的电子排布: P112 的表 5-2.

## 第三节 原子核外电子排布与元素周期律

### 3-1. 周期与能级组:

周期: 一特短、两短、两长、一特长和一个不完全的特长周期。

现已合成到 112 号元素。

### 3-2. 族与价层电子构型:

价电子: 参加化学反应时能用于成键的电子; 价电子层: 价电子所在的亚层。

同周期的元素的电子层数相同, 同族中的元素的价电子构型基本相同。

主族:

副族:

### 3-3. 周期表的元素分区:

s 区、d 区 (ds 区)、p 区、f 区。

## 第四节 元素性质的周期性

### 4-1 原子半径(r):

1. 共价半径
2. 金属半径
3. 范德华半径: P119 表 5-5

### 4-2 电离能(I)

元素的第一电离能: 由元素的基态的气态原子去掉一个电子成为气态的一价阳离子时所需要的能量。P120 表 5-6

### 4-3 电负性(x)

为衡量元素的得失电子的综合能力。元素的电负性是指在分子中原子吸引成键电子的能力。见 P121 表 5-7。

### 4-5 元素的金属性与非金属性



元素的金属性可用电离能来衡量，是元素的原子失电子成为阳离子的有力。  
元素的非金属性可用电子亲和能来衡量。元素的金属性和非金属性可用电负性来综合衡量。

#### 4-7 元素的氧化值

元素的最高氧化值随价层电子构型的周期性重复，也呈周期性的变化。通常元素的最高氧化值等于其价电子总数，也等于其族数。如 P122 表 5-8。  
但也有例外：VIII A 和 VIII B，IB 族（Cu 为+2；Ag、Au 为+3）。

## 第六章 分子结构与晶体结构

分子结构包括：

1. 分子的化学组成。
2. 分子的构型：即分子中原子的空间排布，键长，键角和几何形状等。
3. 分子中原子间的化学键。

化学上把分子或晶体中相邻原子（或离子）之间强烈的相互吸引作用称为化学键。化学键可分为：离子键、共价键、金属键。

### 第一节 共价键理论

1916 年，路易斯提出共价键理论。

靠共用电子对，形成化学键，得到稳定电子层结构。

定义：原子间借用共用电子对结合的化学键叫做共价键。

对共价键的形成的认识，发展提出了现代价键理论和分子轨道理论。



### 1.1 共价键的形成

#### 1.1.1 氢分子共价键的形成和本质（应用量子力学）

当两个氢原子（各有一个自旋方向相反的电子）相互靠近，到一定距离时，会发生相互作用。每个 H 原子核不仅吸引自己本身的 1s 电子还吸引另一个 H 原子的 1s 电子，平衡之前，引力>排斥力，到平衡距离 d，能量最低：形成稳定的共价键。

H 原子的玻尔半径：53pm，说明 H<sub>2</sub> 分子中两个 H 原子的 1S 轨道必然发生重叠，核间形成一个电子出现的几率密度较大的区域。这样，增强了核间电子云对两核的吸引，削弱了两核间斥力，体系能量降低，更稳定。（核间电子在核间同时受两个核的吸引比单独时受核的吸引要小，即位能低，∴能量低）。





## 1.1.2 价键理论要点

- ① 要有自旋相反的未配对的电子  
 $H\uparrow + H\downarrow \rightarrow H\uparrow\downarrow H$  表示:  $H:H$  或  $H-H$
- ② 电子配对后不能再配对 即一个原子有几个未成对电子, 只能和同数目的自旋方向相反的未成对电子成键。 如:  $N: 2s^2 2p^3$ ,  $N\equiv N$  或  $NH_3$   
 这就是共价键的饱和性。
- ③ 原子轨道的最大程度重叠  
 (重叠得越多, 形成的共价键越牢固)

## 1.1.3 共价键的类型

### ① $\sigma$ 键和 $\pi$ 键 (根据原子轨道重叠方式不同而分类)

$s-s$  :  $\sigma$  键, 如:  $H-H$

$s-p$  :  $\sigma$  键, 如:  $H-Cl$

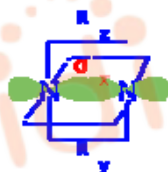
$p-p$  :  $\sigma$  键, 如:  $Cl-Cl$   $\pi$  键,

单键:  $\sigma$  键

双键: 一个  $\sigma$  键, 一个  $\pi$  键

叁键: 一个  $\sigma$  键, 两个  $\pi$  键

例:  $N\equiv N$



$\sigma$  键的重叠程度比  $\pi$  键大,  $\therefore \pi$  键不如  $\sigma$  键牢固。

	$\sigma$ 键	$\pi$ 键
原子轨道重叠方式	头碰头	肩并肩
	能单独存在	不能单独存在
沿轴转 $180^\circ$	符号不变	符号变
牢固程度	牢固	差
含共价双键和叁键的化合物的重键容易打开, 参与反应。		



## ② 非极性共价键和极性共价键

根据共价键的极性分（电子云在两核中的分布），由同种原子组成的共价键为非极性共价键。

例：H<sub>2</sub>，O<sub>2</sub>，N<sub>2</sub>等

一般来说，不同种原子组成的共价键为极性共价键。

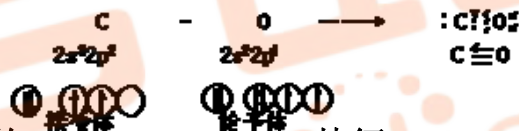
例：HCl，H<sub>2</sub>O，NH<sub>3</sub>等

共价键极性的强弱，可由成键原子的电负性的大小来表示。极性共价键是非极性共价键和离子键的过渡键型。

例：	H-F	H-Cl	H-Br	H-I
$\chi$	2.1	2.1	2.1	2.1
$\Delta \chi$	1.9	0.9	0.7	0.4

极性减小 →

③ 配位共价键(配位键)：原子或离子有空轨道，有孤对电子。



### 1.1.4 共价键的特征

饱和性：一个原子有几个未成对电子，就只能和同数目的自旋方向相反的未成对电子配对成键。

方向性：共价键尽可能沿着原子轨道最大重叠的方向形成。

如形成 HCl 时，只有氢原子沿着 X 轴与氯原子的 P 轨道成键时，轨道重叠最多。

## 1.2、 键参数

表征共价键的物理量叫键参数。

键能：共价键的强度

键长、键角：以共价键形成的分子的空间构型（几何构型）



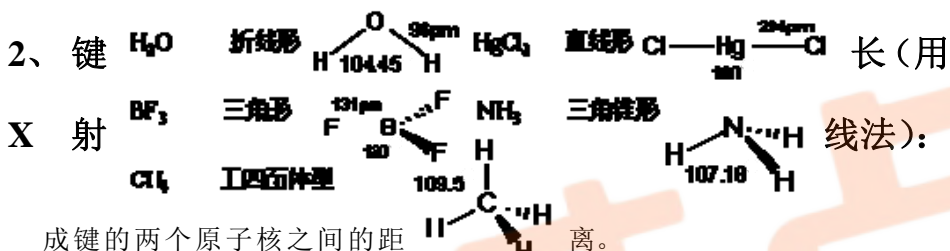
## 1、 键能：衡量共价键强弱的物理量。

指 298.15K, 101.3KPa 条件下,

$AB(g) \rightarrow A(g) + B(g)$  所需的  $E$  (KJ/mol)

双原子分子, 其键能 = 离解能  $D$ , 如  $Cl_2$ ,  $HCl$

多原子分子, 指的是平均键能:



## 3、键角

键长和键角确定, 分子构型就确定了。

价键理论比较简明地阐述了共价键的形成过程和本质, 并成功地解释了共价键的饱和性和方向性, 但在解释分子的空间构型(结构)方面发生一定困难。

## 第二节 杂化轨道理论和分子的几何构型

$CH_4$ , C 的四价问题

1931 年, Pauling、Slater 在价键理论的基础上, 提出杂化轨道理论。

### 一、 杂化轨道的概念

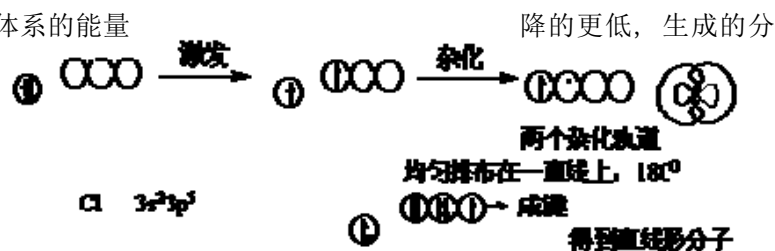
1. 什么叫杂化轨道?

能量相近的原子轨道混合起来, 重新组成一组能量相同的轨道, 这一过程, 称原子轨道杂化, 组成的新轨道叫杂化轨道。

2. 原子轨道杂化后, 使一头大, 电子云分布更集中, 成键能力更强。



3. 杂化后, 体系的能量  
子也更稳定。

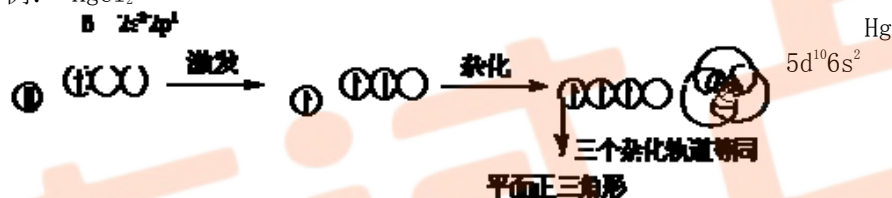


## 二、 杂化轨道的类型和体系分子的几何构型

1. SP 杂化和分子的几何构型

一个 S 轨道和一个轨道 P 之间进行的杂化。

例:  $\text{HgCl}_2$

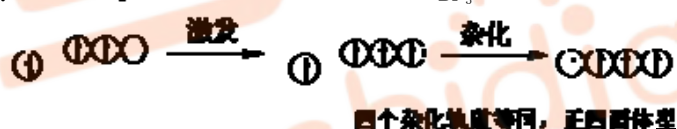


$\text{BeCl}_2$ , IIB 族形成的  $\text{AB}_2$  型分子都为直线形。

2.  $\text{SP}^2$  杂化和分子的几何构型

一个 S 轨道和二一个轨道 P 之间进行的杂化。

例:  $\text{C}$   $2s^22p^2$



3.  $\text{SP}^3$  杂化和分子的几何构型

一个 S 轨道和三个轨道 P 之间进行的杂化。

例:  $\text{CCl}_4$

如  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{CCl}_4$  等



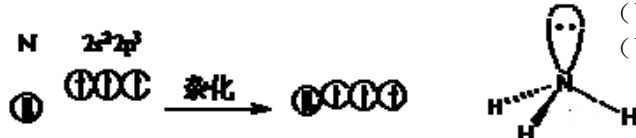
## 三、 不等性杂化

1、 有孤对电子参加的不等性杂化



### ①H<sub>2</sub>O 分子的几何构型

孤对电子不成键，能量较低，对成键电子云排斥更大，使两个 O-H 键角压缩成 104.5°，（而正四面体型（两孤对电子之间夹角 > 109.5°）

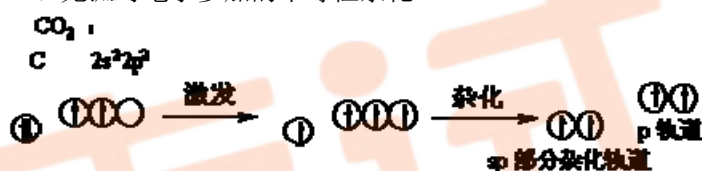


斥力：

孤对电子-孤对电子 > 孤对电子-成键电子 > 成键电子-成键电子

### ②NH<sub>3</sub>的几何构型

### 2、无孤对电子参加的不等性杂化



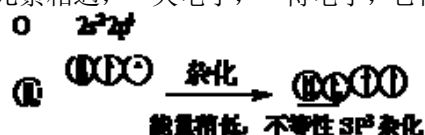
电子对数	构型	实例
2	直线型	BeCl <sub>2</sub> 、HgCl <sub>2</sub>
3	平面三角形	BF <sub>3</sub> 、BCl <sub>3</sub>
4	正四面体	CH <sub>4</sub> 、NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 、CCl <sub>4</sub> 、SiCl <sub>4</sub> 、
5	三角双锥	PCl <sub>5</sub> 、PF <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> 、SbCl <sub>5</sub>
6	正八面体	SF <sub>6</sub> 、MoF <sub>6</sub>

## 第三节 离子键

### 一、 离子键的形成和特征

#### 1.离子键的形成

电负性相差大的元素相遇，一失电子，一得电子，它们之间以静电引力相结合，形成离子键。





阴阳离子间具有静电引力，两原子的电子云间存在排斥力，两原子核间存在相互吸引力，当两原子接近到一定距离，引力=斥力，（此时整个体系能量最低），形成离子键。

分类	构型通式	实例
2. 2e型	$(n-1)s^2$	$Li^+, Be^{2+}$
8e型	$(n-1)s^2 (n-1)p^6$	$Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}$
阴、(9-17)e型	$(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^0$	$Ti^{4+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}$
间的18e型	$(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}$
引力(18-2)e型	$(n-1)s^2 (n-1)p^6 (n-1)d^{10}ns^2$	$Sr^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}$
② 无方		

离子键的特征

① 本质：阳离子静电

向性、饱和性

只要空间允许，尽可能多地吸引带相反电荷的离子（任何方向，尽可能多）。但总体来说，有一定比例。

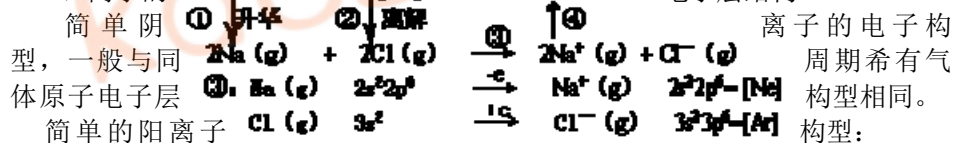
## 二. 离子的特性

### 1、离子的电荷

简单离子的电荷由原子得到或失去形成的，其电荷绝对值为得失的电子数。

离子化合物  $AmBn$ :  $A^{n+}, B^{m-}$

### 2、离子的电子层结构



### 3、离子半径

将阴阳离子看成是保持着一定距离的两个球体。



$$d = r_+ + r_- \text{ 单位: pm (} 10^{-12}\text{m)}$$

规律:

① 同一元素:

负离子半径 > 原子半径 > 正离子半径

低价负离子半径 > 高价负离子半径

低价正离子半径 > 高价正离子半径

例:

② 同一周期

从左到右, 阳离子: 正电荷数↑, 半径↓

阴离子: 负电荷数↓, 半径↓

③ 同一主族

电荷数基本相同, 从上到下, 半径↑ (∵ 电子层增加)

离子半径↓, 离子间引力↑, 离子键强度↑, 熔、沸点↑, 硬度↑

## 第四节 分子间力和分子晶体

一. 分子间力

1、 分子的极性

任何以共价键结合的分子中, 存在带正电荷的原子核、带负电荷的电子。

∴ 分子中 **对称结构** 存在正电荷中心 (“+”极)、负电荷中心 (“-”极)。  
 $\text{CH}_4$ 、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{CO}_2$  等 **非极性分子** 合, 整个分子无极性, 称为非极性分子;  
 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$  等 **极性分子** 两中心不重合, 整个分子有极性, 称为极性分子。

① 由共价键结合的双原子分子, 键的极性和分子极性一致;

例:  $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  非极性键, 非极性分子。

$\text{HI}$ 、 $\text{HBr}$  极性键, 极性分子。

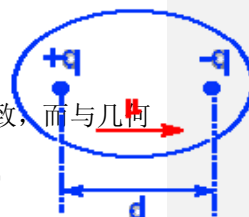
② 由共价键结合的多原子分子, 键的极性与分子极性不完全一致, 而与几何构型有关

原子或离子半径 (pm)	O 66 (共价半径)	$\text{O}^-$ 176	$\text{O}^{2-}$ 140
		>	

③ 的大小

原子或离子半径 (pm)	Fe 116 (共价半径)	$\text{Fe}^{2+}$ 74	$\text{Fe}^{3+}$ 64
		>	

极矩来度量。



分子极性  
通常用偶极矩来度量。



$$\mu = q \times d$$

$\mu$ : 偶极矩, 由实验测得; 是矢量, 方向从正极到负极

$q$ : 原子的正或负中心, 一端的电荷量, 单位: 库仑 (C),

1 个电子的电量 =  $1.602 \times 10^{-19} \text{C}$

$d$ : 正负电荷中心间距离, 单位: 米 (m), 其数量级相当于原子距离,  $\approx 10^{-11} \text{m}$

$\mu \approx 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$

测定  $\mu$ , ①可判断分子极性大小; ②可判断多原子分子是否具有对称结构。

## 2. 分子的变形性

① 什么叫分子的变形性?

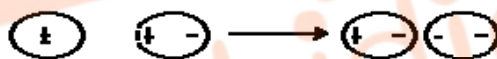
在外电场作用下, 分子中的正负电荷中心的位置发生改变, 产生“诱导偶极”, 这种现象称为分子的极化或变形极化。

分子受极化后, 分子外形发生改变, 称为分子的变形。

② 影响分子变形性的内在因素

分子中的原子数越多, 原子半径越大 (分子越大), 分子中电子数越多, 变形性越大。

③  $\text{Cl}_2 (\text{g}) \xrightarrow{\text{电场}} \text{Cl}_2^+ \text{Cl}_2^-$   $\text{Cl}_2 (\text{g}) \xrightarrow{-101^\circ \text{C}} \text{Cl}_2 (\text{l})$  分子在外电场作用下的变形程度, 用极化率  $\alpha$  来度量



## 3. 分子间力

① 分子间力

范德华, 1873 年首先提出, 又称为范德华力。

说明分子间距离很近时, 存在作用力。

a) 色散力 (一切分子之间)

一段时间内

某一瞬间

总的情况 (由于原子核、电子云的不断运动)

色散力与分子的变形性 (以极化率度量) 成正比, 与分子间距离  $R^6$  成反比。

色散力  $\uparrow$ , 熔、沸点  $\uparrow$ 。



b) 诱导力



极性分子 非极性分子 产生诱导偶极

诱导力与极性分子的  $\mu^2$  成正比；与被诱导分子的变形性成正比；与分子间距离的  $R^6$  成反比。

发生在非极性分子与极性分子之间及极性分子与极性分子之间。

c) 取向力 (极性分子与极性分子之间)

诱导力与极性分子的  $\mu^2$  成正比；与  $T$  成反比；与分子间距离的  $R^6$  成反比。

非极性分子之间，存在：色散力  $P_{224}$ ，表 8-5

极性分子与非极性分子间：色散力、诱导力

极性分子之间，存在：色散力、取向力、诱导力

② 分子间作用力的特性

a) 分子间作用力是存在于分子间的一种永久性吸引作用。

b) 是一种短程力，作用范围：300-500pm，因此，只有当分子之间距离很近时，才有分子间作用力。当距离很远时，这种力消失。

c) 没有方向性和饱和性。(分子间力实质为静电引力)

d) 强度为化学键的  $1/10 \sim 1/100$ 。

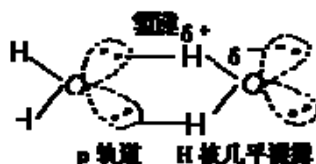
e) 除  $\mu$  很大的分子 (如  $H_2O$ ) 外，分子间作用力以色散力为主。

③ 分子间作用力对物质物理性质的影响

4、氢键

		$F_2(g), Cl_2(g), Br_2(L), I_2(S)$			
本族 电负性 ( $\alpha$ ) ↑ 键力 ↑ m.p., b.p.		↑	↑	↑	↑
氢化物	VIIA	HF	HCl	HBr	HI
b. p. ( $^{\circ}C$ )		19.5	-84.9	-67	-35.4
	VIA	$H_2O$	$H_2S$	$H_2Se$	$H_2Te$
	VA	$NH_3$	$PH_3$	$AsH_3$	$SbH_3$

① 氢键形成 的条件



O、N、F 电负性大，原子半径小，具有孤对电子，易形成氢键。

注意：







- (4) 主要以硫化物存在  
(5) 以阴离子形式存在，有些也以单质存在

### 1-3. 元素资源的存在形式和提取、利用：

1. 化学矿物：自然界 3000 余种，可利用的仅 150 来种，目前我国已发现的可有矿物有 136 种。分为金属矿物和非金属矿物。
2. 天然含盐水：包括海水、盐湖水、地下卤水和气井水等。
3. 大气：是游离是游离  $N_2$ ， $O_2$  和稀有气体的大本营。
4. 农副产品：可以用来提取无机物。
5. 工业废料：废水、废气和废渣含有大量的可用之物。

## 第二节 碱金属

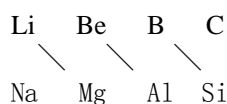
### 2-1. 碱金属元素概述：

1. 碱金属是周期表的是周期表的 IA 族，包括锂、钠、钾、铷、铯和钫
2. 电子层结构： $ns^1$
3. 金属性：同周期元素中，原子半径最大，电力能最低，表现出强烈的金属性。本族自上而下原子半径和离子半径依次增大，其活泼性有规律地增强。

表 7-2 碱金属的性质

	锂 Li	钠 Na	钾 K	铷 Rb	铯 Cs
原子序数	3.	11	19	37	55
价电子构型	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
金属半径 $r_{\text{met}} / \text{pm}$	152	190	227.2	247.5	265.4
电负性	1.0	0.9	0.8	0.8	0.7
电离能 $I / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	520	496	419	403	376
密度 $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	0.53	0.97	0.86	1.53	1.90
熔点 $t_m / ^\circ\text{C}$	180.54	97.8	63.2	39.0	2805
沸点 $t_b / ^\circ\text{C}$	1347	881.4	756.5	688	705
硬度 (金刚石 = 10)	0.6	0.4	0.5	0.3	0.2

4. 离子焰色：  
锂（红色） 钠（黄色） 钾（紫色） 铷（红紫色） 铯（蓝色）
5. 碱金属元素的化合物多为离子型
6. 对角线规则：在周期表中某一元素的性和它右下方的另一元素相似的现象。



7. 氢氧化物：锂、镁为中强碱，水溶性小，受热易分解为氧化物；锂和镁的氟化物、碳酸盐、磷酸盐等都难溶于水。其余的碱金属盐通常都易溶。

### 2-2. 金属钠和钾

钠和钾的性质十分相似，质软似蜡，易用小刀切开。

钠与水作用易引起燃烧和爆炸，钾比钠更活泼，制备、储存和使用时应更加小心。由于钠、钾的搞活破性和强传热性用以还原制备相应金属，作核反应堆得到热剂。

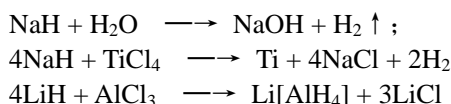


金属钠工业上由电解氯化钠的熔融盐制取。

金属钾因其沸点低，易挥发，难分离，而难以用电解其熔融盐法制取，通在熔融状态下用金属钠置换法制取，因此金属钾的价格约是钠的 10 倍。

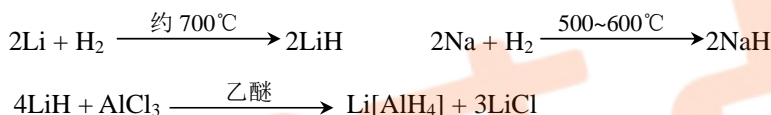
### 2-3. 碱金属的氢化物：

1. 性质和用途：主要有 LiH 和 NaH，皆为白色粉末，具有与碱金属卤化物相似的性质，受热分解为氢气和金属。它们都是离子型化合物，是很强的还原剂：



四氢铝锂是白色多孔的轻质粉末状复合氢化物，用于制备有机试剂、药物、香料。

2. 制备：由碱金属与热的氢气流反应制得：



### 2-4. 碱金属的氧化物和氢氧化物：

1. 氧化物：氧化物，过氧化物；超氧化物。  
碱金属在充足的空气中燃烧时，锂生成氧化锂  $\text{Li}_2\text{O}$ ，钠生成过氧化钠  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ，而钾、铷、铯则生成超氧化物  $\text{KO}_2$ ， $\text{RbO}_2$ ， $\text{CsO}_2$ 。  
过氧化钠：是淡黄色粉末或粒状物。与水或酸作用生成  $\text{H}_2\text{O}_2$   

$$\begin{aligned}\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} &\longrightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \\ \text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 (\text{稀}) &\longrightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \\ 2\text{H}_2\text{O}_2 &\longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow\end{aligned}$$
2. 氢氧化钠：烧碱、火碱、苛性碱。  
1) NaOH 有强碱性，除了与非金属及其氧化物作用外，还与一些两性金属及其氧化物作用，生成钠盐。  
2) 工业上用苛性法和电解盐溶液法制备。

### 2-5. 钠盐和钾盐：

1. 钠盐和钾盐的溶解性
2. 氯化钠：食用是人类赖以生存的物质，也是化学工业的基础。NaCl 广泛存在与海洋、盐湖和岩盐中。工业 NaCl 的精制通常采用重结晶法。纯晶体用于红外光谱仪作滤光材料。
3. 碳酸钠：又称纯碱、苏打、或碱面。有无水、一水、七水及十水结晶物。生产方法主要有氨碱法（苏尔维法）联碱法（侯氏制碱法）  
1) 氨碱法：  

$$\begin{aligned}\text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} &\longrightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 \\ \text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 &\longrightarrow \text{NaHCO}_3 \downarrow + \text{NH}_4\text{Cl} \\ 2\text{NaHCO}_3 &\longrightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow \\ 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 &\longrightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}\end{aligned}$$



- 2) 联碱法：是经冷冻结晶析出氯化铵，母液再用于溶解氯化钠循环使用。
4. 碳酸氢钠：小苏打。
5. 碳酸钾：工业上路布兰法是用  $K_2SO_4$  与碳和碳酸钙共烧制取。

## 第二节 碱土金属

### 3-1. 碱土金属元素概述：

碱土金属是周期表的 IIA 族元素。

表 7-3 碱土金属的性质

	铍 Be	镁 Mg	钙 Ca	锶 Sr	钡 Ba
原子序数	4	12	20	38	56
价电子构型	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
金属半径 $r_{\text{met}} / \text{pm}$	111.3	160	197.3	215.1	217.3
电负性	1.5	1.2	1.0	1.0	0.9
电离能 $I / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	900	738	590	549	502
密度 $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.85	1.74	1.55	2.63	3.62
熔点 $t_m / ^\circ\text{C}$	1287	649	839	768	727
沸点 $t_b / ^\circ\text{C}$	2500	1105	1494	1381	(1850)
硬度 (金刚石 = 10)	4	2.5	2	1.8	

碱土金属和碱金属两族元素性质的相似、差异：

- 1) 碱土金属元素的价电子构型为  $ns^2$
- 2) 碱土金属的活泼性略低于碱金属
- 3) 碱土金属也有焰色
- 4) 碱土金属和碱金属一样，也能形成氢化物
- 5) 碱土金属的盐类比碱金属的盐溶解度小

### 3-2. 碱土金属的氧化物和氢氧化物

1. 氧化镁 ( $\text{MgO}$ ):
2. 氧化钙 ( $\text{CaO}$ ) 和氢氧化钙  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$

### 3-3. 碱土金属的盐类：

#### 1. 碱土金属盐类的通性

- (1) 晶体类型：多数为离子晶体，卤化物的熔点依次升高：

氯化物	$\text{BeCl}_2$	$\text{MgCl}_2$	$\text{CaCl}_2$	$\text{SrCl}_2$	$\text{BaCl}_2$
熔点 $t_m / ^\circ\text{C}$	405	714	782	876	962

由于随半径增大，极化力减弱，离子性增强。

- (2) 溶解度：大多难溶。

除硝酸盐和氯化物外，钙、锶、钡的碳酸盐、硫酸盐草酸盐等皆难溶。

- (2) 热稳定性：

与碱金属相比，碱土金属含氧酸盐的热稳定性较差，绝大多数含氧酸盐的分解温随半径增大而升高。

#### 2. 由碱土金属矿制取相应的盐

- (1) 镁盐和钙盐：

天然存在的矿物多为碳酸盐，利用它们受热分解为氧化物，然后与酸反

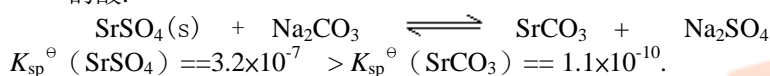


应；或使矿石直接与酸反应得相应的盐。

**氯化钙：**无水氯化钙可用作多种气体及多种有机试剂的干燥剂。但不能干燥氨和乙醇。因为易生成  $\text{CaCl}_2 \cdot 8\text{NH}_3$  和  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  加合物。二水氯化钙可用作致冷剂：其与冰的混合物可获得  $-55^\circ\text{C}$  的低温。食盐与冰可得  $-21^\circ\text{C}$ 。

**硫酸钙：**二水物为生膏，可作填料及豆腐凝固剂；在压力下有蒸汽加热脱水得  $\alpha$ -半水物，为建筑石膏；若在常压下加热脱水可得  $\beta$ -半水物，称之为熟石膏或烧石膏，可制模型。

(2) 锶盐：天青石中含有 65%~85% 的  $\text{SrSO}_4$ ，它不溶于水，也不溶于一般的酸。



工业上通过粉碎为极细的粉末制得水浆后，分批加入过量的碳酸钠使其转化为  $\text{SrCO}_3$ 。再用硝酸或盐酸溶解制取相应的盐。锶盐用于电视机显像管和玻璃工业。 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  可用于红色烟火及信号弹。

(3) 钡盐：硫酸钡  $\text{BaSO}_4$  是重晶石的主要成分， $\text{BaSO}_4$  具有强烈的阻止 X 射线的功能。

### 第三节 铝

#### 3-1. 金属铝

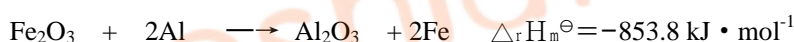
Al 是蕴藏最丰富的金属元素，主要以铝矾土 ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) 矿物存在。

##### 1. 铝的性质：

纯铝是银白色的轻金属，无毒，富有延展性，具有很高的导电、传热性和抗腐蚀性，无磁性，不发生火花放电。

**亲氧性：**能生成氧化膜 (约  $10^{-6}\text{cm}$  厚) 钝化；氧化物具有特高的生成热：

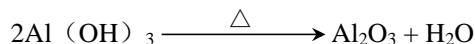
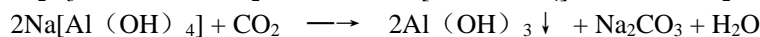
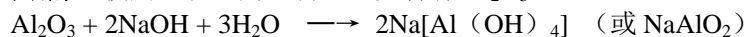
P192 表：生成热： $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $-822.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $-1669.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



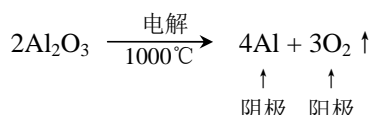
温度能升至  $3000^\circ\text{C}$ ，这种方法称为铝热冶金法。

**两性：**Al 是典型的两性金属，既能溶于强酸，也能溶于强碱，并放出  $\text{H}_2$  气。其氧化物及氢氧化物都具有两性。

##### 2. 铝的冶炼：使用铝矾土为原料，主要含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$



电解时需要加入助熔剂：2%~8% 的冰晶石 ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ) 和约 10% 的  $\text{CaF}_2$ 。



电解时以石墨为阳极。在阳极上氧负离子被氧化为单质氧气而被放出。由于石墨易与放出的氧气反应而慢慢消耗。



以铁槽为阴极，在阴极上铝离子得电被还原，成为熔融的单质铝从出口流出。

### 3-2. 氧化铝和氢氧化铝

1. **氧化铝**：为白色无定形粉末，为熔点高硬度大的离子晶体。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 有多种变体。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为自然界存在的刚玉。属六方紧密堆积构型晶体，其中  $\text{Al}^{3+}$ 和  $\text{O}^{2-}$ 两种离子间的吸引力很强，晶格能很大，故熔点高达  $2050^\circ\text{C}$ ，其硬度可达 8.8。天然品因含少量杂质而显不同眼色，所谓宝石就是这类矿石。红宝石是钢玉中含有少量三价铬，蓝宝石是含有微量二价和三价铁或四价钛的氧化铝。将任何一种水合氧化铝加热到  $1000^\circ\text{C}$  以上都能得到刚玉。例如掺入万分之三的三价铬能用于红宝石激光器；若含有少量四氧化三铁的称为刚玉粉。刚玉粉可用作腐蚀剂、抛光剂，也是优良的耐火材料和电的绝缘体。而刚玉可用于制造机器轴承和钟表中的钻石。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 是在  $450^\circ\text{C}$  左右加热分解  $\text{Al}(\text{OH})_3$  或铝铵矾： $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  制得，又称活性氧化铝，具有酸碱两性。它虽不溶于水，但能溶于酸或碱中。它是一种多孔性物质，具有很大的表面积， $1\text{g } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  的表面积可达  $200\text{--}600\text{ m}^2$ 。因此可用作吸附剂或催化剂载体。

#### 2. 氢氧化铝

氢氧化铝被广泛用于医药、玻璃和陶瓷工业。它是两性氢氧化物，既与酸也与碱反应。P195 的图 9-2 给出了氢氧化铝随溶液 pH 升高开始出现沉淀及沉淀又重新溶解的变化图。在低 pH 区它以三价铝离子的形式存在，在中 pH 区则生成氢氧化铝沉淀，在高 pH 区又以四羟合铝配离子的形式重新溶解。

### 3-3. 铝盐

1. **铝的卤化物**：铝的卤化物，除  $\text{AlF}_3$  是离子型化合物外，其余都是共价化合物。这是因为铝离子的强的极化力， $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{AlBr}_3$ 、 $\text{AlI}_3$  都是双聚分子。这此双聚分子的形成使它们的熔、沸点明显降低。见 P196 的表 9-3：三卤化铝的一些物理性质。

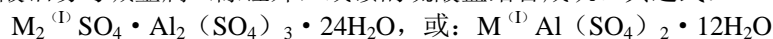
**无水三氯化铝** ( $\text{AlCl}_3$ ) 为白色粉末或颗粒状结晶。被大量用于有机合成的催化剂和合成有机铝化合物的原料。

**水合三氯化铝** ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 六水合氯化铝为无色结晶，主要用作精密铸造的硬化剂、净水剂、及木材防腐及医药等方面。

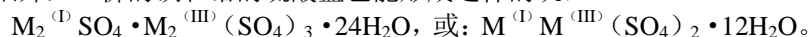
#### 2. 硫酸铝和矾：

**硫酸铝**：从水溶液中制得的是  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 。它是无色针状结晶。受热会逐渐失去结晶水，在  $250^\circ\text{C}$  能失去全部结晶水，成为白色粉末状的无水硫酸铝。硫酸铝易水解生成氢氧化铝胶体，并能以极细的分散态沉积在棉纤维上而牢固地吸附染料，因此是很好的媒染剂，也是常用的净水剂。

**矾**：硫酸铝易与碱金属（除锂外）或铵的硫酸盐结合成矾。其通式：



除铝外，三价的铁和铬的硫酸盐也能形成这样的矾：



铝钾矾  $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$  俗称明矾，易溶于水，被广泛用于水的净化、造纸业的上浆剂，印染业的媒染剂，以及医药上的防腐、收敛和止血剂。



## 第四节 锡 铅

### 4-1 锡和铅

Sn 在自然界中主要以锡石 (SnO<sub>2</sub>) 存在。Pb 主要以方铅矿 (PbS) 存在。

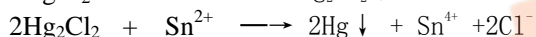
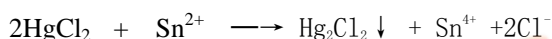
锡是银白色金属, 质软, 熔点低。虽然它的延性不佳, 但富有展性。锡箔曾是优良的包装材料。锡在空气中不易被氧化。锡有三种同素异形体, 即灰锡、白锡及脆锡。

铅也是很软的重金属, 用手指甲就能在铅上刻痕, 铅能挡住 X 射线和核裂变射线, 可作防护用品。铅及铅的化合物都是有毒物质, 进入人体后不易排出而导致积累性中毒。

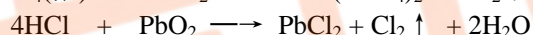
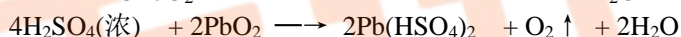
锡和铅被大量地用于制造合金、焊锡、保险丝等。铅锡合金用作铅字, 青铜为 Cu, Sn 合金, 铅锑合金用作蓄电池的极板。

### 4-2 锡和铅的氧化态:

Sn 的 4 价比 2 价稳定, 所以 SnCl<sub>2</sub> 是常用的还原剂;



Pb 的 +2 价比 +4 价稳定, 所以 PbO<sub>2</sub> 是强氧化剂。



### 4-3 铅的化合物

#### 1. 一氧化铅 (PbO)

俗称密陀僧, 有黄色和红色两种变体。

PbO 用于制造铅白粉、铅皂, 在油漆中作干燥剂。

#### 2. 二氧化铅 (PbO<sub>2</sub>)

PbO<sub>2</sub> 是棕黑色固体, 具有强氧化性。如上所述。

它是铅蓄电池的阳极材料, 也是火柴的制造原料。

#### 3. 四氧化三铅 (Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

俗称铅丹, 是鲜红色固体。铅丹的化学性质稳定, 常用作防锈漆, 水暖管工使用的红油也含有铅丹。

#### 4. 铅盐

二价铅盐多为难溶盐被广泛用作颜料: 如白色颜料: PbSO<sub>4</sub>、黄色颜料: PbI<sub>2</sub> 及铬黄 (PbCrO<sub>4</sub>)、红色颜料: 碱式铬酸铅 Pb<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 等。可溶性的铅 (II) 盐有硝酸铅和醋酸铅等。如醋酸铅试纸可检验硫化氢的存在。

## 第五节 砷 锑 铋

### 5-1 砷、锑、铋

氮族元素的 As, Sb, Bi 都是亲硫元素, 在自然界主要以硫化物存在。如雄黄 (As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>)、雌黄 (As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、辉锑矿 (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)、辉铋矿 (Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) 等, 我国锑的蕴藏量居世界第一位。

As, Sb, Bi 的化学性质不太活泼, 但与卤素能直接作用。在常见无机酸中只有 HNO<sub>3</sub> 和它们有显著的化学反应

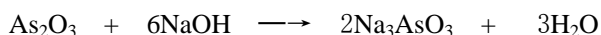
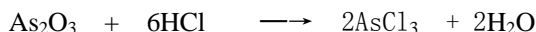
### 5-2 砷的化合物



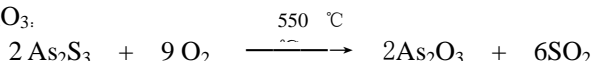
**1.三氧化二砷 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )**  $\text{As}_2\text{O}_3$  俗称砒霜, 白色粉末, 微溶于水, 剧毒(对人的致死量为 0.1~0.2g)。除用作防腐剂、农药外, 也用作玻璃、陶瓷工业的去氧剂和脱色剂。

$\text{As}_2\text{O}_3$  特征性质是两性(说明 As 为准金属)和还原性。

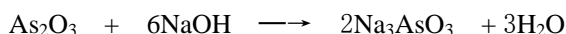
两性表现在  $\text{As}_2\text{O}_3$  既可与酸作用, 也可与碱作用:



工业上将  $\text{As}_2\text{S}_3$  矿(含  $\text{As}_2\text{S}_3$  24%~30%)粉碎, 经焙烧、除尘、沉降等过程, 可制得  $\text{As}_2\text{O}_3$ 。



**2.亚砷酸钠 ( $\text{Na}_3\text{AsO}_3$ )**  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$  为白色粉末, 易溶于水, 溶液呈碱性。为警惕其毒性, 工业品常染上蓝色, 曾被用作除草剂。皮革防腐剂、有机合成的催化剂等。制备反应如下



### 5-3 锑的化合物

(1) 锑的氯化物  $\text{SbCl}_3$  为白色固体, 熔点  $79^\circ\text{C}$ , 烧蚀性极强, 沾在皮肤上立即起疱, 有毒。用作有机合成的催化剂、织物阻燃剂、媒染剂及医药等。

$\text{SbCl}_5$  为无色液体, 熔点  $3.5^\circ\text{C}$ , 在空气中发烟, 主要用作有机合成的氯化催化剂。

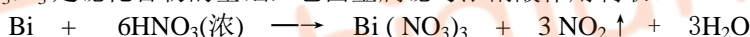
锑的氯化物都是由氯气和金属体制结合成

(2) 锑的氧化物 锑的氧化物有  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  两种, 都是微溶于水的白色粉末, 分别由  $\text{SbCl}_3$  和  $\text{SbCl}_5$  水解制得。

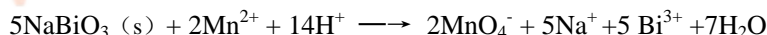
### 5-4 铋的化合物:

**1.硝酸铋 ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )** : 硝酸铋为无色晶体,  $75.5^\circ\text{C}$  时, 溶于自身的结晶水中, 同时水解为碱式盐, 配制溶液时可用 3mol/L 的硝酸来溶解其晶体。

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  是铋化合物的基础, 它由金属铋与浓硝酸作用制取。



**铋酸钠 ( $\text{NaBiO}_3$ )**: 亦称偏铋酸钠, 是黄色或褐色无定形粉末, 难溶于水, 强氧化剂。  $\text{NaBiO}_3$  在酸性介质中表现出强氧化性, 它能氧化盐酸放出  $\text{Cl}_2$ , 氧化  $\text{H}_2\text{O}_2$  放出  $\text{O}_2$ , 甚至能把  $\text{Mn}^{2+}$  氧化成  $\text{MnO}_4^-$ :



此反应常用来检验  $\text{Mn}^{2+}$  的存在。

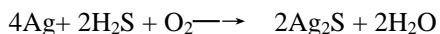
## 第六节 铜 锌

### 6-1. 铜副族元素的通性和单质

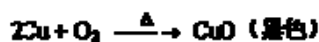
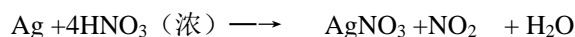
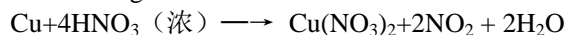
1. 铜副族即 IB 族, 包括铜、银、金价层电子构型:  $(n-1)d^{10}ns^1$ , 有+1、+2、+3
2. 氧化值;



3. 与碱金属相比：I B 与同周期的 I A 族的原子半径小；对最外层电子的吸引力强，电力能大，金属活泼性差。铜族元素都是不活泼的重金属，而碱金属都是活泼的轻金属。
4. 钱币金属，耐腐蚀，导电、导热性及延展性好。  
化学性质不活泼，化合物多为共价型，易形成配合物。



Cu、Ag 能与硝酸反应



Cu 在空气中 ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) 生成“铜绿”，成份： $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$

主要反应：

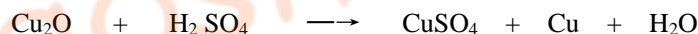
5. 自然界的铜、银主要以硫化物存在，如辉铜矿  $\text{Cu}_2\text{S}$ 、黄铜矿  $\text{CuFeS}_2$ ，孔雀石  $[\text{Cu}_2(\text{OH})\text{CO}_3]$  等，银有闪银矿  $\text{Ag}_2\text{S}$ 。金主要以单质形式分散于岩石或沙砾种。
6. 铜、银、金都有的很好的延展性、导电性和传热性。

## 6-2. 铜的化合物

### 1. 铜(I)化合物

1) 氧化亚铜( $\text{Cu}_2\text{O}$ )：暗红色固体，有毒，对热稳定，不溶于水，为碱性氧化物。 $\text{Cu}_2\text{O}$  是制造玻璃和搪瓷的红色颜料。它具有半导体性质，还用作船舶底漆及农业上的杀虫剂。

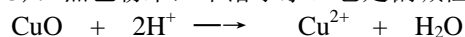
$\text{Cu}_2\text{O}$  是碱性氧化物。能溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  但立即歧化



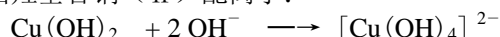
2) 氯化亚铜( $\text{CuCl}$ )：白色固体，不溶于水，为共价型化合物。在潮湿空气中迅速被氧化，由白色而变绿。它能溶于氨水、浓盐酸及  $\text{NaCl}$ ， $\text{KCl}$  溶液。形成相应的配合物。

### 2. 铜(II)化合物

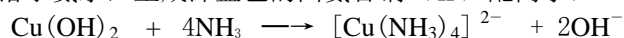
1) 氧化铜( $\text{CuO}$ )：黑色粉末，不溶于水。它是偏碱性氧化物，溶于稀酸：



2) 氢氧化铜 $[\text{Cu}(\text{OH})_2]$ ：浅蓝色粉末，难溶于水。60~80℃时逐渐脱水而成  $\text{CuO}$ ，颜色随之变暗。 $\text{Cu}(\text{OH})_2$  稍有两性，只溶于较浓的强碱，生成四羟基合铜(II)配离子：

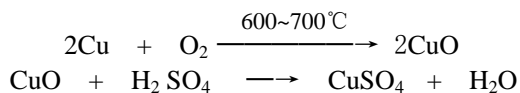


$\text{Cu}(\text{OH})_2$  易溶于氨水，生成深蓝色的四氨合铜(II)配离子：





- 3) 硫酸铜：无水  $\text{CuSO}_4$  为白色粉末，极易吸水，吸水后变成蓝色的水合物。故无水  $\text{CuSO}_4$  可用来检验有机物中的微量水分，也可用作干燥剂。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  为蓝色结晶，又名胆矾或蓝矾。在空气中慢慢风化，表面上形成白色粉状物。



硫酸铜有多种用途，如做媒染剂、蓝色颜料、船舶油漆、电镀、杀菌及防腐剂。它和石灰乳混合制得的“波尔多”液能消灭数目的害虫。 $\text{CuSO}_4$  和其他铜盐一样，有毒。

### 6-3 锌副族元素的通性和单质

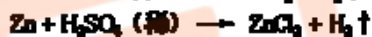
1. II B 族      Zn      Cd      Hg
2. 价层电子构型：(n-1)  $d^{10}ns^2$ ，共有的氧化值为+2；汞有+2 和+1： $\text{Hg}_2^{2+}$
3. 低熔性：汞是唯一液态金属；并且能与多种金属形成汞齐。

例：黄铜：Zn 和 Cu 的合金

Zn-Hg：用于催化氢化

Na-Hg：具有 Na 的性质，但比 Na 反应平缓

4. 单质的主要化学性质



**Zn 不但可溶于酸，还可溶于碱**



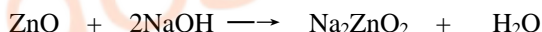
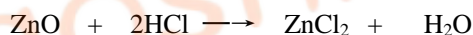
- 5.

### 6-4 锌的化合物

#### 1. 氧化锌和氢氧化锌

**氧化锌 ( $\text{ZnO}$ ):**

$\text{ZnO}$  为不溶于水的白色粉末，两性氧化物，既溶于酸又溶于碱



又称锌白或锌氧粉，因遇硫化氢不变黑，为优良的白色颜料。因无毒且具有收敛性和一定的杀菌能力，故常用作医用橡皮软膏。

**氢氧化锌 [ $\text{Zn(OH)}_2$ ]:**

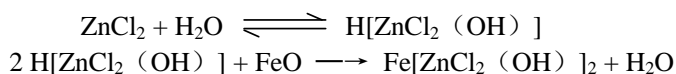
具有与氢氧化铝相类似的两性氢氧化物。随着 pH 的逐渐升高，在  $\text{pH} \approx 6.5$  时开始出现氢氧化锌沉淀；pH 在 8 时沉淀完全，升高到 11 左右时，又开始溶解，当  $\text{pH} \geq 12.6$  时完全溶解。

#### 2. 锌盐:

**氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ):**

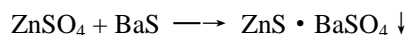
白色熔块，极易吸潮。无水氯化锌通常由金属锌与氯气直接合成。其浓溶液能形成配位酸而使溶液显酸性。





**硫酸锌** ( $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ):

俗称皓矾，被大量用作锌钡白(“立德粉”)。锌钡白是一种复盖力很强的白色颜料。实际上是  $\text{ZnSO}_4$  和  $\text{BaS}$  的混合物，可由  $\text{BaS}$  和  $\text{ZnSO}_4$  经复分解而得：



## 第七节 铬 锰 铁

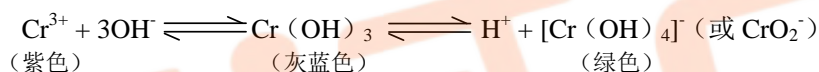
### 7-1. 铬

铬是银白色的最硬的金属，最常见的氧化值为+3 和+6。多用于电镀和不锈钢的生产。含铬大于 12% 的钢称为不锈钢。通常的不锈钢含：Fe, Cr, Ni。

#### 1. 铬的氧化物和氢氧化物：

(1) 三氧化二铬和氢氧化铬：两性：

a) 沉淀溶解平衡：



(2) 三氧化铬

向重铬酸钾溶液中加入浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，可以析出橙红色的三氧化铬晶体。



三氧化铬是强氧化剂，与酒精等有机物质接触时能着火。

三氧化铬也是铬酸的酸酐，工业上称为铬酐。铬酸仅存在于溶液中，是接近于硫酸的强酸。

三氧化铬被大量用于电镀工业。

#### 2. 铬(III) 盐

$\text{Cr}^{3+}$  易与  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  等形成六配位的配合物。

(1) 铬酸盐和重铬酸盐：铬酸钾、铬酸钠，红矾钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )、红矾钠 ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

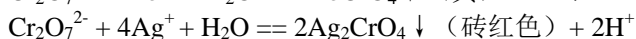
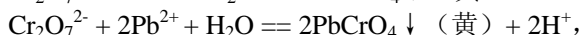
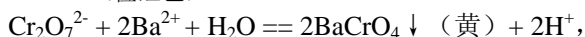
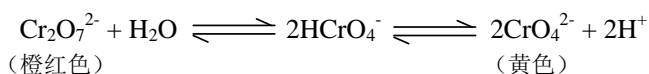
① 氧化性：②

酸性溶液中的电位为 1.33V，是常用的氧化剂。还原产物为三价铬离子。

② 盐的溶解性：

重铬酸盐大多溶于水，除钾、钠、铵外的铬酸盐一般难溶于水。

③ 铬酸根与重铬酸根间的溶液平衡：



### 7-2 金属锰：

在海底发现存在大量的锰结核，它是由能富集锰、铁等金属的海底浮游生物的尸体沉积而成。

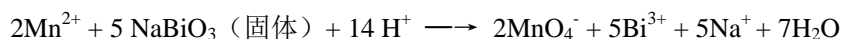
锰是一种灰色的似铁金属，锰钢具有坚硬、强韧、质轻的优良性能。被用于轧制铁轨和桥梁等。



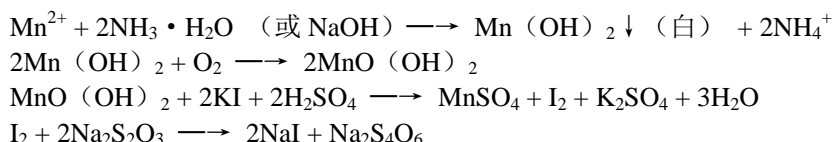
锰有正 2、3、4、6、7 多种价态，但只有+2、+4、+7 是三种最重要的氧化值。

### 1. 锰(II) 化合物 二价锰盐

(1)在酸性溶液中只有遇到强氧化剂才能被氧化为特征红色的高锰根：

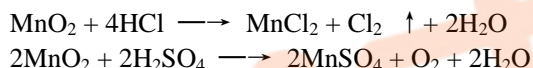


(2)在碱性介质中氢氧化锰很易被氧化，可用于测定水中溶解氧的含量：



### 2. 锰(IV) 化合物 二氧化锰：用于制造干电池、玻璃、陶瓷、火柴等。

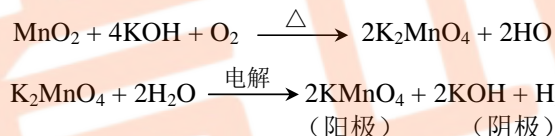
$\text{MnO}_2$  是黑色粉末，为两性氧化物。固态较稳定，在碱性介质中能被氧化为正 6 价的锰酸盐，在酸性介质中具有强的氧化性：氧化浓盐酸为氯气，与浓硫酸作用能还原为硫酸锰，并放出氧气：



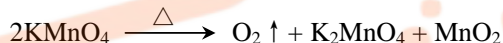
### 3. 锰(VII) 化合物 高锰酸钾（灰锰氧，PP 粉）

(1) 高锰酸钾的制备：

通常由软锰矿和氢氧化钾作原料，分为两步：



(2) 性质：酸性溶液中强氧化性。



$\text{KMnO}_4$  的还原产物：酸性溶液中一般为  $\text{Mn}^{2+}$ ；中性及弱碱性介质中为  $\text{MnO}_2$ ；强碱性介质中为  $\text{MnO}_4^{2-}$ 。

3. 用途：氧化剂，医用消毒剂：0.1%的稀溶液用于水果及饮具的消毒，5%的溶液可用于治疗烫伤。

## 7-3 铁、钴、镍的单质：

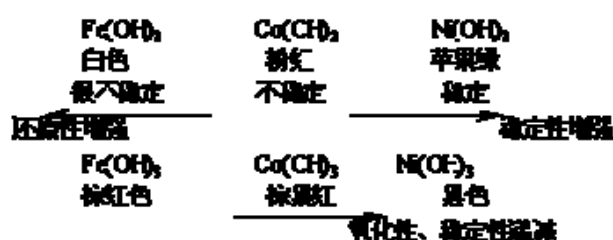
铁系元素的价电子结构： $3d^{6-8}4s^2$ ，氧化值为：Fe，+2、+3，Co、Ni 为+2、+3。铁、钴略有灰色，镍为银白色。都具有中等活泼的金属性，但遇浓的冷的硫酸、硝酸都发生钝化。

### 1. 铁系元素的氧化物和氢氧化物：

- (1)氧化物： $\text{FeO}$ （黑）， $\text{CoO}$ （灰绿）， $\text{NiO}$ （暗绿）；  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ （砖红）， $\text{Co}_2\text{O}_3$ （黑褐）， $\text{Ni}_2\text{O}_3$ （黑）。  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ，  
 $\text{Co}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，  
 $\text{Ni}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \longrightarrow 2\text{NiCl}_2 + \text{Cl}_2 \uparrow + 3\text{H}_2\text{O}$ ，  
 $2\text{Ni}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{NiSO}_4 + \text{O}_2 \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

(2)氢氧化物：





氢氧化高钴和氢氧化高镍与盐酸反应

## 2. 铁盐:

重要的盐: 绿矾, 三氯化铁,

## 3. 钴盐和镍盐

二氯化钴,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  粉红色,  $\text{CoCl}_2$  为蓝色。作变色硅胶指示剂。

硫酸镍,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

## 4. 铁系元素的配位化合物:

(1).  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  都易形成氨配合物;

(2)  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的氰配合物:

赤血盐, 黄血盐

(3)  $\text{Fe}^{3+}$  的硫氰配合物:  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ 。

(4) 羰基配合物:

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ;

(5) 铁、钴、镍在生物界中的作用:  $\text{B}_{12}$  中的钴, 叶绿素和血红素中的铁。

# 第八章 非金属

## 第一节 卤素

### 1-1. 卤素的性质

#### 1. 物理性质

表 8-1 卤素的性质

	氟	氯	溴	碘
原子序数	9	17	35	53
价电子构型	$2\text{S}^2 2\text{P}^5$	$3\text{S}^2 3\text{P}^5$	$4\text{S}^2 4\text{P}^5$	$5\text{S}^2 5\text{P}^5$
氧化值	-1	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7	-1, +1, +3, +5, +7
共价半径 $r_{\text{cor}} / \text{pm}$	64	99	114	127
电负性	4.0	3.0	2.8	2.5
电离能 $I / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	1681	1251	1140	1008
熔点 $t_m / ^\circ\text{C}$	-220	-101	-7.3	113
沸点 $t_b / ^\circ\text{C}$	-188	-34.5	59	183
物态	气体	气体	液体	固体
颜色	淡黄色	黄绿色	红棕色	紫黑色

#### 2. 化学性质

$\text{X}_2 + 2\text{e} = 2\text{X}^-$  氧化性:

$\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

(1) 与金属反应



F<sub>2</sub> 可与所有元素剧烈反应生成氟化物 (除 He、Ne、Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>);

Cl<sub>2</sub> 可与所有金属反应, 剧烈程度不如 F<sub>2</sub>;

Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub> 只与部分金属反应, 反应温度比与 Cl<sub>2</sub> 反应高。

例:  $\text{Fe} + \text{X}_2 \rightarrow \text{FeX}_3$

## (2) 与非金属反应

与 O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 不能直接化合

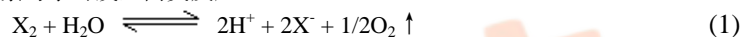
F<sub>2</sub>: 全部反应; Cl<sub>2</sub>: 多数; Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>: 部分

例:  $\text{X}_2 + \text{H}_2 = 2\text{HX}$

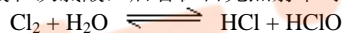
反应条件:  $\begin{matrix} +\text{H}_2 & \text{F}_2 & \text{Cl}_2 & \text{Br}_2 & \text{I}_2 \\ \text{在暗处爆炸} & \text{光照或点火} & \text{Pt 丝网, 500K} & \text{Pt 丝网, 500K} & \text{Pt 丝网, 700K} \end{matrix}$

## (3) 与水、碱的反应

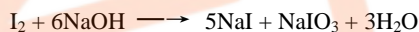
卤素与水可发生两类反应:



F<sub>2</sub> 与水的反应主要按 (1) 式进行, 能激烈的放出 O<sub>2</sub>。Cl<sub>2</sub> 与水主要按 (2) 式发生反应, 生成盐酸和次氯酸, 后者在日光照射下可以分解出 O<sub>2</sub>:



Br<sub>2</sub> 和 I<sub>2</sub> 与纯水的反应极不明显, 只是在碱性溶液中才能显著发生类似 (2) 的歧化反应:



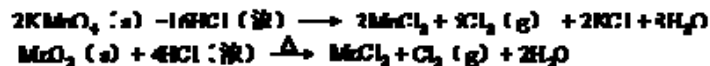
## 3. 卤素单质的制备

卤素大多以卤化物的形式存在, 一般制备卤素单质的方法是将卤离子氧化。

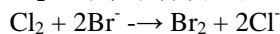
F<sub>2</sub> 氧化性强, F 还原性极弱, 目前还没有氧化剂可把它氧化成 F<sub>2</sub>, 只能用电解的方法, 无水条件下, 在溶有 HF 的 KF 熔盐中进行, 阳极析出氟气, 阴极析出氢气。

Cl<sub>2</sub>: 工业上: 电解食盐水。

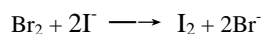
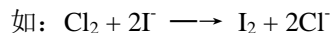
实验室用 MnO<sub>2</sub> 或 KMnO<sub>4</sub> 与 HCl 作用:



Br<sub>2</sub>: 海水中含溴, 在一定条件下, 通入 Cl<sub>2</sub> 置换出 Br<sub>2</sub>, 再纯化。



I<sub>2</sub>: 藻类植物中提取, I 还原性强, 许多氧化剂可将其氧化。





## 1-2. 卤化氢和氢卤酸

### 1. 卤化氢

(1) 性质： 无色，有刺激性气味的气体，极易溶于水。

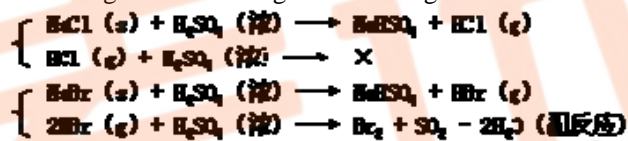
液态卤化氢不导电，说明它是共价型化合物。

① 热稳定性

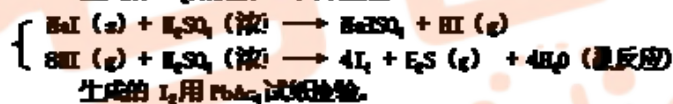
	$\text{H}_2\text{X}_2 + \text{H}_2\text{X}_2 (\text{g}) \rightleftharpoons \text{HX}$ $\Delta H^\circ$ 生成热			
	HF	HCl	HBr	HI
$\Delta H^\circ \text{KJ/mol}$	-271	-92.3	-36.4	26.6
1000℃分解百分率	不分解	$1.4 \times 10^{-5}\%$	0.06	33%

—————→ 热稳定性递减

② 还原性



生成的  $\text{Br}_2$  用淀粉 KI 试纸检验。



生成的  $\text{I}_2$  用  $\text{PbAc}_2$  试纸检验。

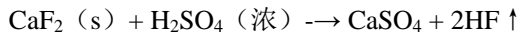
### 2. 制备

(1). 直接合成

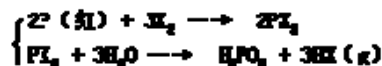


(2). 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 卤化物 (用高沸点酸取代低沸点酸)

$\text{CaF}_2$  或  $\text{NaCl}$  等, 但  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$  不能用此法

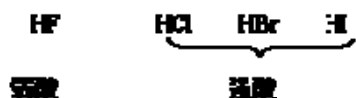


(3) 卤化物水解 (实验室) (主要制  $\text{HBr}$  和  $\text{HI}$ )



### 3. 氢卤酸





## 第二节 氧族元素

### 2-1. 通性

1. 价电子层结构  $ns^2np^4$ , 氧化态 -2、+2、+4、+6, 氧仅显 -2 价(除  $\text{H}_2\text{O}_2$  及  $\text{OF}_2$  外)。

2. 氧族元素原子最外层 6 个电子, 因而它们是非金属(钋除外), 但不及卤素活泼。

3. 随着原子序数增大, 非金属性减弱, 氧硫是非金属、硒、碲是半金属, 钋是典型金属。氧的电负性最高, 仅次于氟, 所以性质非常活泼, 与卤族元素较为相似。

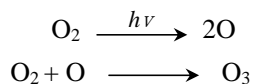
### 2-2 氧

氧是地壳中含量最多的元素, 约占总质量的 48.6%; 游离氧在空气中的体积分数约为 21%; 它的化合物广泛分布于地壳岩石和江、河、湖、海中。氧有  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  三种同位素, 能形成  $\text{O}_2$  和  $\text{O}_3$  两种单质。

### 2-3 臭氧

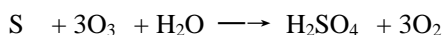
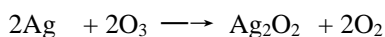
臭氧是浅蓝色气体, 因它有特殊的鱼腥臭味, 故名臭氧。 $\text{O}_3$  是  $\text{O}_2$  的同素异形体。空气中放电或电焊时, 都会有部分氧气转变成臭氧。

在距离地面 20~40 km 的天空中存在一个臭氧层。臭氧层能吸收来自太阳的强紫外辐射而保护场面的生物少受辐射的损害。



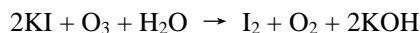
许多还原性气体, 尤其是 NO 和氟里昂 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ) 对臭氧层的破坏力最大。

臭氧是比氧气更强的氧化剂, 它能氧化硫化氢及单质硫成硫酸并放出氧气; 能被单质汞、银等还原为过氧化物和氧气;





能被碘化钾还原为氧气和氢氧化钾使湿润的 KI 的淀粉试纸变蓝，故可用此检出臭氧：

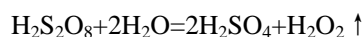


臭既具有强氧化能力，也有好的漂白能力，可用作纸浆、棉麻、油脂、面粉等的漂白剂，饮水的消毒剂及废水、废气的净化剂。

## 2-4 过氧化氢

现在国内市场有市售的 30% 和 3% 两种，后者多为医用双氧水。国外还有 60% 的高浓度商品。

1. 制备：电解 60%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液，减压蒸馏得  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ，水解可得  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。



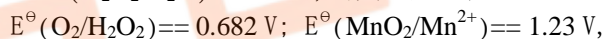
2. 性质：

过氧化氢俗称双氧水。纯品是无色粘稠液体，能合水以任意比例混合。

$\text{H}_2\text{O}_2$  的结构是  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ，中间部分的一  $\text{O}-\text{O}$  一称为过氧碱。

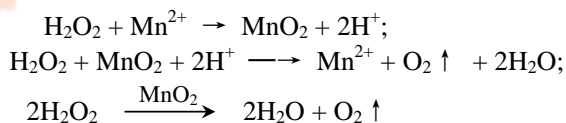
(1) 热不稳定性：易分解生成氧气和水， $150^\circ\text{C}$  以上猛烈分解。变价金属离子能起催化作用。如  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 。

其氧化电位： $E^\ominus(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.76 \text{ V}$ ，而其还原电位：

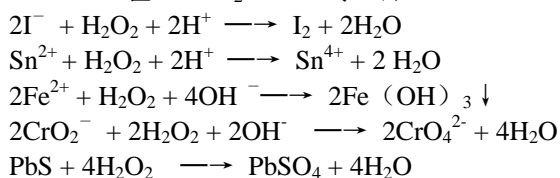


光照及少量金属离子存在都能促进分解。

(2) 氧化还原性：由于  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化数处于中间，既是强氧化剂，又是中等强度的还原剂：能被锰离子或二氧化锰催化分解。



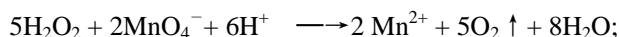
能被  $\text{I}^-$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、甚至  $\text{CrO}_2^-$ 、 $\text{PbS}$  等还原：



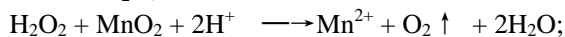
能被高锰酸钾、二氧化锰、氯气等氧化：

测定过氧化氢的含量：



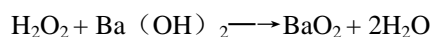


清除器皿上  $\text{MnO}_2$  污迹:



除去残留氯:  $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{O}_2 \uparrow + 2\text{HCl};$

(3)弱酸性: 与强碱如氢氧化钙、氢氧化钡等生成过氧化物, 过氧根能转移。



$\text{BaO}_2$  可看作是  $\text{H}_2\text{O}_2$  的盐。

### 3.用途:

- 1) 漂白: 用于棉、麻、毛、丝绸、纸、木制家具等的漂白;
- 2) 消毒: 3%的过氧化氢为外用医药消毒剂, 食品工业的消毒剂;

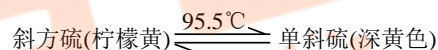
工业强氧化剂: 用于合成无机和有机过氧化物。如用于洗涤剂的过硼酸钠和过碳酸钠, 用于医药消毒的过氧乙酸; 用于合成维生素  $\text{B}_1$ 、 $\text{B}_2$  及激素类药物; 还用于燃料电池的燃料、防毒面具中的氧源及液体燃料推进剂等。

## 第三节 硫及其化合物

### 3-1 单质硫

#### 1. 物理性质及溶解性:

单质硫主要有斜方硫(菱形硫)、单斜硫和弹性硫三种同素异形体。



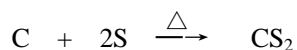
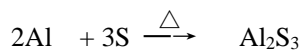
斜方硫和单斜硫都是环状  $\text{S}_8$  的分子晶体, 易溶于  $\text{CS}_2$  和  $\text{CCl}_4$  等有机溶剂。当加热熔融时成为浅黄色的液体,  $160^\circ\text{C}$  以上环发生断裂, 成为长链状分子。若将加热到大约  $200^\circ\text{C}$  时的熔融硫迅速倒入冷水中得到棕黄色的玻璃状弹性硫。弹性硫不溶于任何溶剂, 在室温下的空气中需要一年的时间才能慢慢转变为晶态硫。

#### 2. 化学性质:

与铝和碳在加热时生成三硫化二铝和二硫化碳;

在加热时能被浓硫酸氧化成二氧化硫, 被硝酸氧化生成硫酸和一氧化氮;

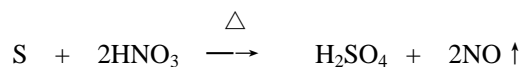
在碱中发生歧化反应生成硫化钠和亚硫酸钠。



硫还能与热的浓硫酸和硝酸反应







## 2-2 硫的氧化物和含氧酸

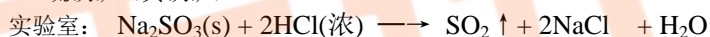
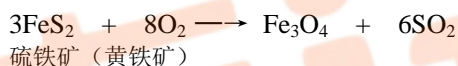
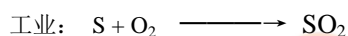
### 1. $\text{SO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_3$

二氧化硫是具有强刺激气味的无色气体。具有漂白作用。易溶于水生成亚硫酸，亚硫酸具有弱酸性，强的还原性。也是烟雾中的主要污染物。

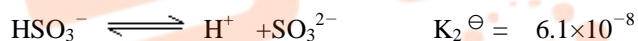
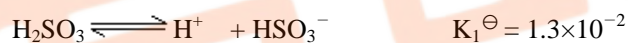
$\text{SO}_2$  极易液化 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $193\text{KPa}$ )

#### (1) 制备方法

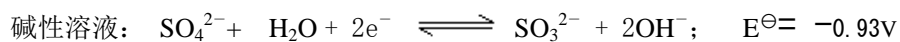
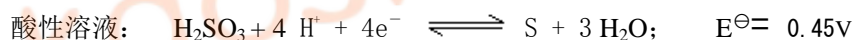
燃烧



$\text{H}_2\text{SO}_3$  为二元中强酸。



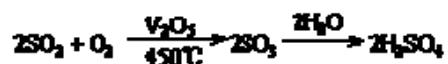
#### (2) 化学性质



### 2. $\text{SO}_3$ 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$



## (1) SO<sub>3</sub> 制备



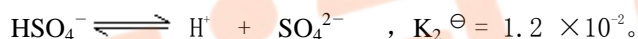
## (2) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 的性质

### ①物理性质

吸水性和脱水性：

②化学性质：浓硫酸能被铜、磷、碳还原为二氧化硫，被锌还原为 S 或 H<sub>2</sub>S。

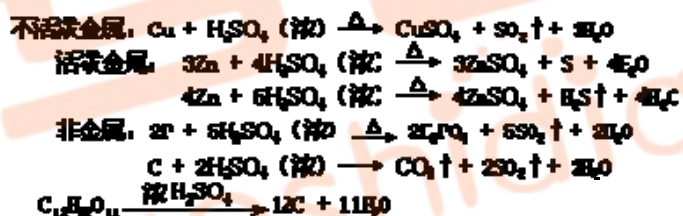
酸性：为二元强酸， $K_2^\ominus = 1.2 \times 10^{-2}$ 。



浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 具有吸水性，用作干燥剂。（放热）

浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 具有脱水性，（还能夺取 H、O 生成 H<sub>2</sub>O）

热的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 是强氧化剂



棉纤维、淀粉、糖脱水而炭化。

钝化作用

浓度 > 90% 的浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，在 Fe、Al 表面形成薄膜。

### ③制备

生产：用 98.3% 的浓硫酸吸收 SO<sub>3</sub> 生成发烟硫酸，再用稀硫酸稀释为 98% 的产品浓硫酸。若用水直接吸收则会生成难溶于水的 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 酸雾。

用途：是和要的三酸两碱之一酸，在化工、石油、轻工、纺织、冶金、医药等许多领域都有和要应用。



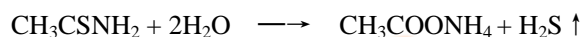
### 3. 硫的含氧酸盐

硫的含氧酸盐种类繁多，其相应的含氧酸多数只能存在于溶液中，但盐却比较稳定。P239 表 11-1 列出了一些主要类型的酸和盐。

#### 3-3 硫化氢



$\text{H}_2\text{S}$  是一种有毒气体，需在通风橱中制备。实验室中以硫代乙酰胺水解产生  $\text{H}_2\text{S}$ 。



2. 性质：

(1) 还原性：硫化氢水溶液不能长久保存，可被空气中的氧气氧化析出 S。

(2) 沉淀剂：由于大多数金属硫化物不溶于水，在定性分析中，以  $\text{H}_2\text{S}$  作为分离溶液中阳离子的沉淀剂。

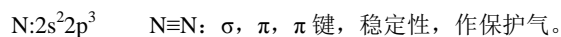
检验：以  $\text{Pb}(\text{Ac})_2$  试纸检验， $\text{H}_2\text{S}$  使试纸变黑：



(2) 硫化物

为什么大多数金属硫化物难溶于水，从结构观点来看，由于  $\text{S}^{2-}$  变形性大，如果阳离子的外电子构型是 18、18+2 或 8~18 电子构型，由于它们的极化能力大，变形性也大，与硫离子间有强烈的相互极化作用，由离子键向共价键过渡，因而生成难溶的有色硫化物。

### 第四节 氮的化合物

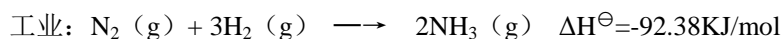




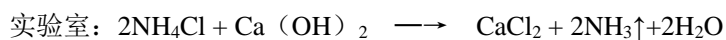
## 4-1 氨和铵盐

### 1. 氨

#### (1) 制备方法



增大压力, 降低温度,  $\therefore$  中温, 中压:  $2.03 \times 10^4 \text{ kPa}$ ,  $500^\circ\text{C}$ 。Fe 作催化剂。



#### (2) 结构和物性

电负性: N 3.0 H 2.1

极性分子, 易溶于水。溶于水后, 体积增大, 密度下降。

市售氨水: 25-28%, 0.9g/ml

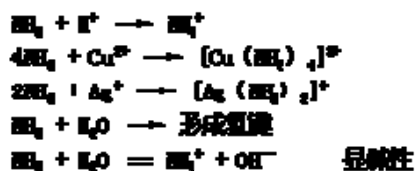
液氨: 缔合分子,  $-33^\circ\text{C}$  液化, 存在氢键。

液氨减压阀不能用 Cu, 易腐蚀。

气化热高,  $23.35 \text{ kJ/mol}$ , 致冷剂, 常温下 ( $25^\circ\text{C}$ )  $990 \text{ kPa}$  液化。

#### (3) 化学性质

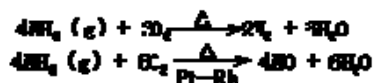
##### ① 加合性 (配位键)



##### ② 氧化反应

N: -3, 0, +2, +5,  $\text{NH}_3$  为 -3 价 2, 故具有还原性。





∴ 使用氨气时须注意明火，以防爆炸。

### ③ 取代反应

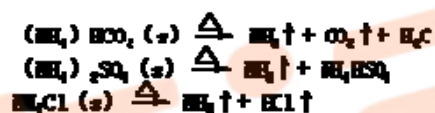
液氨+金属→NaNH<sub>2</sub> 氨基钠，Ag<sub>2</sub>NH 亚氨基银，Li<sub>3</sub>N 氮化锂

## 2. 铵盐

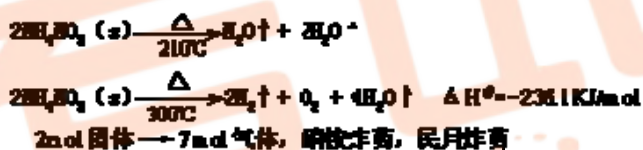
(1) 易溶于水，无色晶体

(2) 热稳定性差

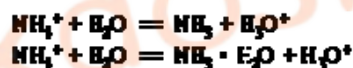
### ① 非氧化性酸的铵盐



### ② 氧化性酸的铵盐



(3) 水解性



## 4-2 硝酸和硝酸盐

### 1. 硝酸

三大强酸之一，主要用于染料、塑料、制硝酸盐及其它化工原料。

HNO<sub>3</sub>，N 为+5 价，具有强氧化性。

市售：试剂 68% d=1.42 16mol/L 为普通硝酸，实验室用。



工业：发烟  $\text{HNO}_3$ ，98%  $d > 1.5$ ，含少量  $\text{NO}_2$

红色发烟  $\text{HNO}_3$ ，100%  $\text{HNO}_3$  中溶过量  $\text{NO}_2$ ，用于军工。

## (1) 制法

工业：氨催化氧化法：

实验室： $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{浓}) \longrightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3 \uparrow$

## (2) 化学性质

①酸性（强酸）

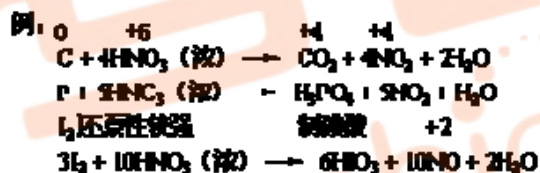
②纯  $\text{HNO}_3$  会缓慢分解（纯硝酸长久放置，为什么颜色发黄？）



红棕色的  $\text{NO}_2$  又溶于硝酸，使硝酸呈黄色到红色，实验室将硝酸存于棕色瓶中。

③氧化性

与非金属反应，生成相应的含氧酸



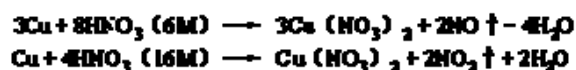
与金属反应 Fe、Al、Cr 在冷的浓  $\text{HNO}_3$  中钝化

其它： $\text{HNO}_3$  被还原的过程主要取决于  $\text{HNO}_3$  的浓度和金属的活泼性，还原产物不是单一的以某种为主。

12-16mol/L 浓硝酸与金属反应（不论是否活泼），都生成  $\text{NO}_2$ ；

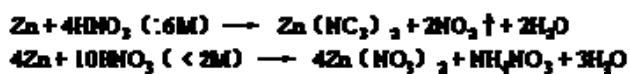
稀硝酸的主要还原产物是  $\text{NO}$ ，但如果是与活泼金属反应，其主要产物是  $\text{N}_2\text{O}$ ；极稀硝酸（ $< 2\text{mol/L}$ ）与活泼金属反应，还原产物是  $\text{NH}_4^+$ 。

A) 与不活泼金属



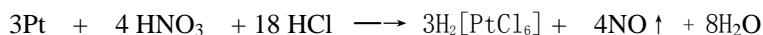
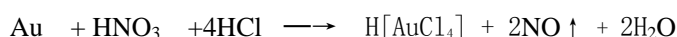
B) 与活泼金属



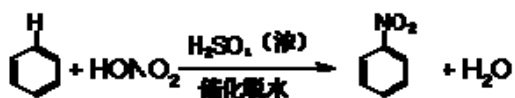


C) 与极不活泼金属

王水: 浓硝酸+浓盐酸, 体积比 1:3



④ 在有机工业中作硝化剂



硝基化合物大多为黄色, 皮肤接触浓硝酸后显黄色, 硝化作用的结果。

## 2. 硝酸盐

大多数为无色晶体, 易溶于水。固体在常温下稳定, 受热易分解。

分解形式:

(1) 活泼金属盐 (电势表  $\text{Mg}$  以上)



(2) 活泼性较小的金属盐 (电势表  $\text{Mg}-\text{Cu}$  之间)



(3) 活泼性更小 (电势表  $\text{Cu}$  以下)



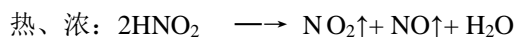
$\therefore$  都有  $\text{O}_2$  产生, 受热迅速燃烧甚至爆炸, 利用这一性质, 可用来做焰火。

如: 红色火焰:  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Mg}$ , 松香

## 4-3 亚硝酸和亚硝酸盐

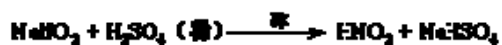
### 1. 亚硝酸的性质

(1) 弱酸, 极不稳定,  $K^\ominus = 7.2 \times 10^{-4}$



$\therefore$  只能以冷的稀溶液存在, 一般用  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$  当时制备。

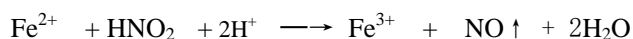
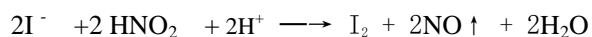




(2) 氧化还原性



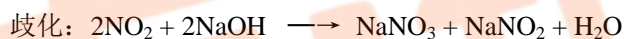
可见，在酸性溶液中  $\text{HNO}_2$  以氧化性为主。



## 2. 亚硝酸盐

除  $\text{AgNO}_2$  外，一般都易溶于水。

制备：利用生产硝酸的尾气（废气“黄烟”，公害，含  $\text{NO}$ ， $\text{NO}_2$ ）



经重结晶两次，可得 95-98% 的  $\text{NaNO}_2$

注意： $\text{NO}$ ， $\text{NO}_2$  不是  $\text{HNO}_2$  或  $\text{HNO}_3$  的“酸酐”。

亚硝酸盐有毒，致癌。

大量用于染料工业和有机合成工业。

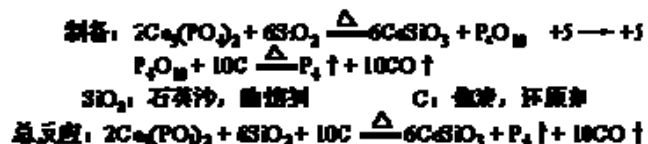
## 第五节 磷及其化合物

### 5-1 单质磷

在地壳中广泛分布：磷矿石  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ，磷灰矿石  $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$  也存在于人体或动物细胞、蛋白质、骨骼、牙齿中。

有许多同素异形

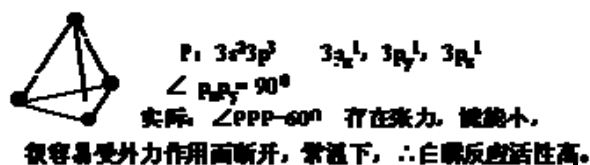
体，常见的有红磷、白磷





将制得的  $P_4$  导入水中，冷却→白磷（不稳定）→密闭容器， $300^\circ\text{C}$ →红磷（稳定）

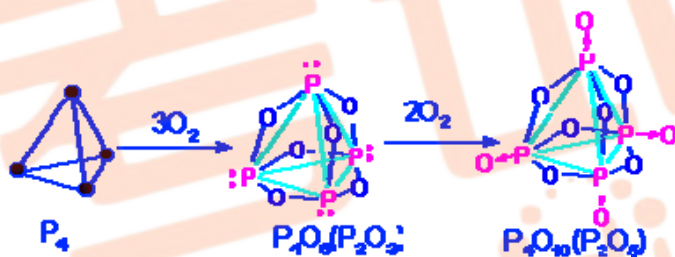
白磷晶体的基本单元： $P_4$ ，一般写作 P



- ① 纯白磷（白色蜡状固体）见光会部分氧化呈黄白色，故又称“黄磷”；
- ② 在潮湿空气中缓慢氧化，放出部分能量，在暗处产生“磷光”，甚至自燃；
- ③ 和氧化剂（ $O_2$ ，卤素，浓  $HNO_3$  等）反应非常剧烈。

红磷，黑磷是巨分子结构。

## 5-2 磷的氧化物

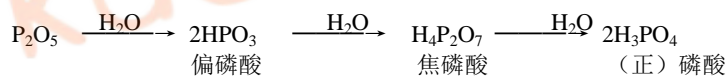


$P_2O_3$ : 亚磷酸酐  $P_2O_3 + 3H_2O \longrightarrow 2H_3PO_3$

歧化反应： $2P_2O_3 + 6H_2O(\text{热}) \longrightarrow 3H_3PO_4 + PH_3$ （磷，剧毒）

$P_2O_5$ : 磷酸酐  $P_2O_5 + 3H_2O(\text{热}) \longrightarrow 2H_3PO_4$

结构稳定，吸水性强，工业上称“无水磷酸”



## 5-3 磷的含氧酸及其盐

名称	正磷酸	焦磷酸	偏磷酸	亚磷酸	次磷酸
化学式	$H_3PO_4$	$H_4P_2O_7$	$(HPO_3)_n$	$H_3PO_3$	$H_3PO_2$
氧化数	+5	+5	+5	+3	+1
结构式	见 P255 表 11-6				
酸性强弱	三元酸, 中强酸,	四元酸,	一元酸	二元酸	一元酸



	$K_1^\ominus = 7.1 \times 10^{-3}$	$K_1^\ominus = 73.0 \times 10^{-2}$	$K_1^\ominus = 1.0 \times 10^{-1}$	$K_1^\ominus = 76.3 \times 10^{-2}$	$K_1^\ominus = 1.0 \times 10^{-2}$
化学性质	无氧化性 无挥发性 $\text{PO}_4^{3-}$ 强配位能力。大量用来生产肥料	在冷水中逐渐转变为 $\text{H}_3\text{PO}_4$	有 3 个或 3 个以上 $\text{PO}_4$ 四面体通过 O 连接成环状结构	$\text{P}_2\text{O}_3$ 在冷水中生成 $\text{H}_3\text{PO}_3$ ，在热水中歧化	还原性（酸及盐）没有相应酸酐
常见盐	$\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 易溶于水 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ $\text{Na}_3\text{PO}_4$ 除 I A 族、 $\text{NH}_4^+$ 外大多不溶于水	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$(\text{NaPO}_3)_4$  $(\text{NaPO}_3)_6$		

## 第六节 碳硅硼及其化合物

### 6-1 C 及其化合物

#### 1. 碳单质 IVA 族 $2s^2 2p^2$

同位素： $^{12}\text{C}$ ， $^{13}\text{C}$ ， $^{14}\text{C}$

同素异形体：

金刚石：原子晶体，每个 C 均以  $sp^3$  杂化轨道与其相邻的四个 C 原子以  $\sigma$  键结合，呈正四面体。所有单质中熔点最高，所有物质中，硬度最大。由于晶体内没有自由电子，所以不导电。

石墨：层状的混合型晶体。无定形碳，实际上是石墨的微晶体。

$\text{C}_{60}$ ：群集态。称作富勒烯（Fullerene）一方面具有石墨所固有的碳原子的平面结构，另一方面又从平面向立体过渡，形成 60 个 C 原子相结合的坚固外壳的球状物，中间是空的。与碱金属组成具有超导性能的化合物。



#### 2. CO:

C 与 O 通过一个  $\sigma$  键，二个  $\pi$  键相连，二个  $\pi$  键中有一个是由 O 原子提供一孤



对电子形成  $\pi$  配键。

CO 与血液中血红蛋白结合，破坏其输氧能力；

CO 用于燃料，还原剂

### 3. CO<sub>2</sub> : O=C=O, sp<sup>3</sup> 杂化, $\mu=0$ , 非极性

温室效应，对 CO<sub>2</sub> 进行综合利用，改变燃料结构（不用煤、汽油作燃料）

易液化，909KPa 液化，气化时吸收大量热，使一部分气化，余下部分凝固成雪花状固态，称作“干冰”。

溶于水生成 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>，极不稳定，弱酸，饱和时，PH=4

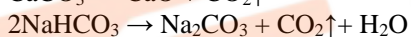
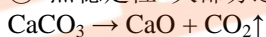
Ka1=4.4×10<sup>-7</sup>, Ka2=4.7×10<sup>-11</sup>

### 4. 碳酸盐

#### ① 溶解性

I A 族（除 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 外）、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的碳酸盐易溶  
难溶碳酸盐，相应酸式盐比正盐溶解度大一点；  
易溶碳酸盐，相应酸式盐比正盐溶解度小一点。

#### ② 热稳定性 大部分遇热易分解。

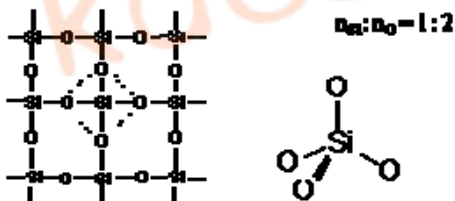


热稳定性：铵盐 < 过渡金属盐 < 碱土金属盐 < 碱金属碳酸盐 < 酸式盐 < 正盐

## 6-2 SiO<sub>2</sub> 和硅酸盐

### 1. SiO<sub>2</sub>

晶体 SiO<sub>2</sub> 称为石英，原子晶体



石英 → 1600℃熔化成粘稠液体 → 急速冷却 → 石英玻璃

### 2. 硅酸及其盐

硅酸不能由 SiO<sub>2</sub> 与水直接反应制得，而只能从相应的可溶性硅酸盐与酸反应制得。溶解度小。



硅胶，干燥剂，浸以氯化钴溶液烘干后，得变色硅胶。

除 I A 族的硅酸盐外，其余都不溶于水。

硅酸盐： $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ ，其中最简单的为  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  即“水玻璃”，工业上称“泡花碱”。

## 6-3 硼的化合物

### 1. 硼原子

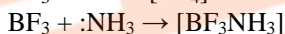
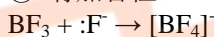
$2s^2 2p^1$  共价半径 80pm 小；电负性 2.0 又  $I_1=800.4\text{KJ/mol}$  大

$\therefore$  B 易生成的是共价型化合物，成键特性：

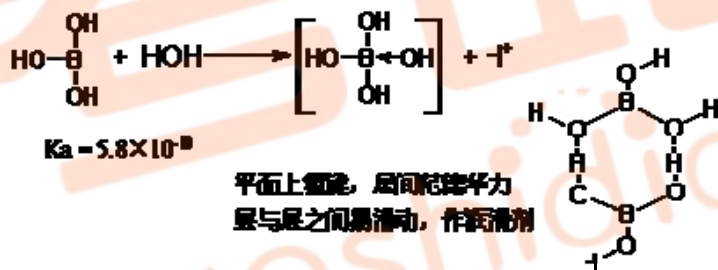


形成的  $\text{BF}_3$ 、 $\text{BCl}_3$  等称缺电子化合物， $sp^2$  杂化后，还有一条空轨道（轨道数多于电子对），使分子具有下列性质：

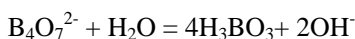
① 有加合性



②  $\text{H}_3\text{BO}_3$  为一元酸

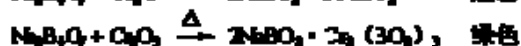
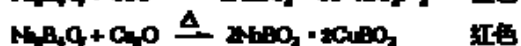
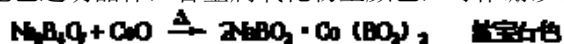


### 2. 硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$



酸性条件，平衡右移

无色透明晶体，含金属氧化物呈颜色，可作硼砂珠试验，鉴定金属离子：





考试点  
[kaoshidian.com](http://kaoshidian.com)