
揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教案

系（部）： 化工系

讲授课程： 基础化学

任课教师： 江贵波

专业班级： 化妆品技术（3+证书）251

授课学期： 2025-2026 学年第一学期

揭阳职业技术学院化工系

2025年9月

基础化学课程综述

一、本课程的主要内容

本课程是根据高等职业院校技能型人才的培养目标而定的，以“必需、够用”为原则，精心遴选“四大化学”的知识点，有机整合而成的。内容包括物质结构基础、气体和分散系统、化学热力学基础，化学反应速率和化学平衡、酸碱平衡与酸碱滴定、沉淀溶解平衡与沉淀滴定、配位平衡与配位滴定、氧化还原平衡与氧化还原滴定、脂肪烃、环烃和杂环化合物、含卤和含氮有机化合物、含氧有机化合物以及氨基酸、蛋白质和糖等。

二、本课程与其他课程的关系

基础化学是高职高专化妆品技术专业和精细化学品生产技术专业的第一门化学基础课。也是一门必修理论基础课。为学生的后续专业课程的学习提供必需、够用的化学理论基础；并为学生树立理论联系实际的观点，培养实践能力、创新意识和创新能力，培养高技能人才奠定坚实雄厚的基础。

三、本课程的现状

通过对该课程的学习要求学生初步掌握化学反应热力学、动力学、各种平衡、电化学等基本原理。培养学生具有对一般化学问题进行理论分析和计算的能力。

基础化学课程是高等职业教育化工类化妆品技术专业、精细化学品生产技术、应用化工技术等相关专业重要的职业技术核心课程之一。本课程是我校精细化学品生产技术专业、应用化工技术专业的职业群专业版块课，是学生在具备必要的数学、物理、高中化学等基础知识之后必修课。

四、本课程的发展

着力于培养学生具有宽广的基础知识和熟练的基本技能、能够适应未来社会发展需要的专业人才。使学生在高中化学知识的基础上，进一步学习化学基础理论、基本知识，掌握化学反应的一般规律和基本化学计算方法；加强化学反应现象的理解；使学生具备高素质的劳动者和本专业所必须的化学基础知识和基本的实验技能；培养学生树立爱国主义和辩证唯物主义世界观；培养学生分析问题和解决问题的能力并为后续课程的学习、职业资格证书的考取及从事化工技术工作打下比较巩固的基础。

授课日期

第 4-6 周, 星期一, 1-2; 星期三, 5-6

教案编号

课程名称	基础化学 (含实训)	专业班级	化妆品技术 (3+证书) 251
教材名称	基础化学		
授课题目	第一章 绪论 第二章 物质结构基础知识 (10 学时)		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	(1) 了解核外电子的运动特征; (2) 掌握基态原子核外电子分布规律和主族元素性质的周期性变化规律; (3) 能书写 1~36 号元素原子和离子的核外电子分布式、原子实表示式、价电子构型和轨道表示式; (4) 能根据元素周期律比较、判断主族元素单质及其化合物性质的差异; (5) 理解离子键和共价键的本质、特征及共价键的类型; (6) 能指出 sp 型杂化方式与分子空间构型的关系; (7) 了解分子间力的类型与存在, 掌握分子间力对物质性质的影响规律。会判断分子的极性, 会解释分子间力对物质物理性质影响; (8) 理解氢键的形成、本质、特征及其对物质性质的影响规律。会解释氢键对物质物理性质的影响。		
教学重点	(1) 掌握基态原子核外电子分布规律; (2) 能书写 1~36 号元素原子和离子的核外电子分布式、原子实表示式、价电子构型和轨道表示式; (3) 理解离子键和共价键的本质、特征及共价键的类型; (4) 能指出 sp 型杂化方式与分子空间构型的关系; (5) 掌握分子间力对物质性质的影响规律。会判断分子的极性, 会解释分子间力对物质物理性质影响; (6) 理解氢键的形成、本质、特征及其对物质性质的影响规律。		
教学难点	(1) 能指出 sp 型杂化方式与分子空间构型的关系; (2) 能根据元素周期律比较、判断主族元素单质及其化合物性质的差异; (3) 掌握分子间力对物质性质的影响规律。会判断分子的极性, 会解释分子间力对物质物理性质影响。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	第一节 核外电子的运动状态 (1 学时) 第二节 原子核外电子分布 (1 学时) 第三节 元素性质的周期性变化 (1 学时) 第四节 化学键 (1 学时) 第五节 杂化轨道理论 (2 学时) 第六节 分子间力与氢键 (2 学时)		
思考题	P ₂₄		
作 业	作业 (P ₂₄ 填空题 2、3)		
教学后记			

讲稿

说明：

- 1、标题使用小4号黑体，小标题使用5号黑体，正文用5号宋体，所有段落均用1.5倍行距。
- 2、插图使用适当比例嵌入文档，在图下标注图题，图题编号按章节内统一编码。
- 3、图表一般居中排列，表题放在表前，图题编号章节内统一编码，表中文字行距不作具体规定。

第1章 绪论

第一节 化学的起源与发展

一、化学的定义

化学是一门在原子、分子或离子层次上研究物质的组成、结构、性质、变化及其内在联系和外界变化条件的科学。

二、化学的起源与发展

- (1)古代化学——15世纪前的化学史
- (2)近代无机化学的建立
- (3)现代无机化学的发展

第二节 学习基础化学的必要性

- 一.化学是一门中心的科学
- 二.化学是一门实用的科学
- 三.化学是提高人类生存质量和安全的有效保障

第三节 如何学习基础化学

- 一、化学特点
- 二、学习方法

第2章 物质结构基础

第一部分 原子结构

第一节 原子核外电子的运动状态

质子、电子、中子、阴极射线、X-射线的发现以及卢瑟福的有效核原子模型的建立，正确地回答了原子的组成问题，然而对于原子中核外电子的分布规律和运动状态等问题的解决以及近代原子结构理论的确立，则是从氢原子光谱实验开始的。

1-1 氢原子光谱

氢原子光谱是最简单的一种原子光谱，原子是稳定存在的而且原子光谱不是连续光谱而是线状光谱。

1-2 玻尔理论

1、玻尔假设：

(1) 在原子中，电子只能沿着一定能量的轨道运动，这些轨道称为稳定轨道。电子运动时所处的能量状态称为能级。轨道不同，能级也不同。

(2) 电子只有从一个轨道跃迁到另一个轨道时，才有能量的吸收或放出。

2、玻尔理论优点

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱，阐明了谱线的波长与电子在不同轨道之间跃迁时能级差的关系，因而在原子结构理论的发展过程中作出了很大贡献。

3、不足

不能解释多电子原子光谱、氢原子光谱的精细结构等新的实验事实。

4、原因

玻尔理论没有完全摆脱经典力学的束缚，电子在固定轨道上绕核运动的观点不符合微观粒子的运动特点。

1-3 微观粒子的波粒二象性

1、电子的波粒二象性

德布罗意预言：电子具有波粒二象性

$$\lambda = h / mv = h / p$$

波动性和微粒性由 h 联系起来

电子衍射实验验证了电子具有波动性

2、海森堡测不准原理

关系式：

$$\Delta x \times \Delta p \approx h/2\pi$$

其中： x 为微观粒子在空间某一方向位置坐标； Δx 为了确定粒子位置时的不准量； Δp 为了确定粒子动量时的不准量。

此关系式说明对于微观粒子不能同时测得其位置和动量的准确量。

1-4 波函数和原子轨道

1、薛定谔方程—微观粒子的波动方程

描述核外电子运动状态的数学方程。

2、表达式

$$\partial^2\psi/\partial x^2 + \partial^2\psi/\partial y^2 + \partial^2\psi/\partial z^2 + 8\pi^2m/h^2(E-V)\psi = 0$$

3、特点

薛定谔方程把作为粒子特征的质量 (m)、位能 (V) 和系统的总能量 (E) 与其运动状态的波函数 (ψ) 列在一个数学方程式中，即体现了波动性和粒子性的结合。

4、求解薛定谔方程 (求 ψ 和 E)

(1) $\psi(x, y, z)$: 包含三个常数项: n, l, m

(2) 薛定谔方程改写为: $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$

(3) 合理解: 要求 n, l, m 有一定取值。

(4) 量子数: 在量子力学中, 把这类有取值要求的特定常数称作量子数。

(a) 主量子数 (n)

(b) 角量子数 (l): $l=0$ 的状态称为 s 态; $l=1$ 的状态称为 p 态; $l=2$ 的状态称为 d 态; $l=3$ 的状态称为 f 态。

(c) 磁量子数 (m)

(d) 自旋量子数 (m_s)

(5) 一组特定的 n, l, m 就是一个相应的波函数 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$, 每一个 $\psi_{n,l,m}(x, y, z)$ 表示核外电子的一种运动状态。

5、原子轨道

量子力学借用经典力学描述宏观物体运动的轨道概念, 把波函数 ψ 称为原子轨道函数或原子轨道, 甚至就叫原子轨道。

注意: 原子轨道绝无宏观物体固定轨道的含义, 它只是反映了核外电子运动状态表现出的波动性和统计性规律。

(1) 用波函数 ψ 描述原子轨道的处理方法:

将 x, y, z 表示的直角坐标转换成用 r, θ, Φ 表示的球坐标, 而后把 $\psi(r, \theta, \Phi)$ 分解为用 r 表示的径向分布函数 $R(r)$ 和仅包含角度变量 θ 和 Φ 的角度分布函数 $Y(\theta, \Phi)$ 。

(2) 角度分布图 (见课本)

s 态: 圆形; p 态: 哑铃形 (p_x, p_y, p_z); d 态: 花瓣形 ($d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}, d_{z^2}$); f 态: 花瓣形。

1-5 概率密度与电子云

1、波函数 (ψ)

无明确的、直观的物理意义。

2、 $|\psi|^2$

有明确的物理意义, 表示电子在原子核外空间某点附近微体积内出现的概率。

3、概率密度

对于原子核外高速运动的电子, 并不能肯定某一瞬间在空间所处的位置, 只能用统计方法推算出在空间各处出现的概率, 或者是电子在空间单位体积内出现的概率, 即概率密度。

4、电子云:

(1) 定义: 用小黑点表示电子在原子中的概率密度分布情况的图像。

(2) 电子云的角度分布图 (图 5-4)

(3) 与相应原子轨道的角度分布图的区别与联系:

(a) 图形基本相似;

(b) 原子轨道的角度分布图带有正、负号, 而电子云的角度分布图均为正值, 通常不标出;

(c) 电子云的角度分布的图形比较“瘦”些。

1-6 四个量子数

1、主量子数 (n)

(1) 取值: 从 1 开始的正整数。

(2) 意义:

(a) 表示电子离核的平均距离, n 越大, 电子离核的平均距离越远, 电子的能量越高;

(b) 代表电子层:

n	1	2	3	4	5	6	7
电子层	第一层	第二层	第三层	第四层	第五层	第六层	第七层
符号	K	L	M	N	O	P	Q
能量	K <	L <	M <	N <	O <	P <	Q

2、角量子数 (l)

(1) 定义：是用来描述不同亚层的量子数。

(2) 取值：受 n 的制约：(0~n-1 的正整数)

n	1	2	3	4
l	0	0, 1	0, 1, 2	0, 1, 2, 3
	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s, 4p, 4d, 4f

s: 球形; p: 哑铃形; d: 花瓣形; f: 花瓣形

(3) 能量: $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$

(4) 能级：每一个亚层具有的能量。

3、磁量子数 (m)

(1) 定义：描述原子轨道在空间的伸展方向。

(2) 取值: $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$

m 的取值个数=2l+1

(3) 等价轨道或简并轨道

4、自旋量子数 (ms)

(1) 定义：描述电子自旋运动的量子数。

(2) 取值: $+1/2, \uparrow; -1/2, \downarrow$ 。

1-7 多电子原子轨道的能级

1、近似能级图

用图示法近似表示原子中各原子轨道能级的高低的图形。

2、鲍林的近似能级图

(1) 原则：按能量由低到高的顺序排列。

(2) 能级组：将能量相近的能级划归为一组，称为能级组。

(3) 特点：能级组的划分与周期表中周期的划分一致。(6 个能级组, 6 个周期)

(4) 图 5-5

(a) 同一原子中的同一电子层内: $ns < np < nd < nf$

(b) 同一原子中的不同电子层内: $1s < 2s < 3s \dots$

(c) 同一原子中的第三层以上的电子层中:

$4s < 3d < 4p, 5s < 4d < 5p, 6s < 4f < 5d < 6p$

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

(1) 定义：自然界任何体系总是能量越低，所处状态越稳定，这个规律称为能量最低原理。

(2) 电子排布原则：随着原子序数的递增，电子优先进入能量最低的能级，可依鲍林近似能级图逐级填入。

注意：原子在失去电子时的顺序与填充时的并不对应，基态原子外层电子填充顺序为 $ns \rightarrow (n-2)f \rightarrow (n-1)d \rightarrow np$ ；而基态原子失去外层电子的顺序为 $np \rightarrow ns \rightarrow (n-1)d \rightarrow (n-2)f$ 。

2、泡利不相容原理

(1) 原则：在同一轨道上最多只能容纳 2 个自旋方向相反的电子。

(2) 应用：应用泡利不相容原理，可以推算出每一电子层上电子的最大容量：

s: 2 个； p: 6 个； d: 10 个； f: 14 个

3、洪德规则

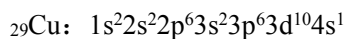
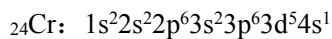
(1) 原则：

(a) 在同一亚层的等价轨道上，电子将尽可能占据不同的轨道，且自旋方向相同。

(b) 等价轨道在全满、半充满或全空的状态是比较稳定的。

(2) 示例：

铬和铜原子核外电子的排布式：



2-2 基态原子中的电子排布：

详见 p111，表 5-2。

第三节 原子核外电子排布与元素周期律

定义：元素以及由其形成的单质与化合物的性质，随着原子序数（核电荷数）的递增，呈现周期性的变化，这一规律称为周期律；元素周期律的图表形式称为元素周期表。

3-1 周期与能级组

1、周期：

(1) 特短周期：第 1 周期，2 种元素；

(2) 短周期：第 2、3 周期，各 8 种元素；

- (3) 长周期：第 4、5 周期，各有 18 种元素；
- (4) 特长周期：第 6 周期，32 种元素；
- (5) 不完全周期：第 7 周期，预测 32 种，只发现了 23 种。

2、能级组：

鲍林近似能级图，有 6 个能级组：1s; 2s, 2p; 3s, 3p; 4s, 3d, 4p; 5s, 4d, 5p; 6s, 4f, 5d, 6p

3、周期与能级组的关系：

- (1) 各周期的元素数目是与其对应的能级组中的电子数目相一致（各周期的元素数目等于该能级组中各轨道所能容纳的电子总数）；
- (2) 每建立一个新的能级组，就出现一个新的周期；
- (3) 周期数等于能级组数或核外电子层数；
- (4) 每一周期中的元素随着原子序数的递增，总是从活泼的碱金属开始（第 1 周期例外），逐渐过渡到稀有气体为止，对应于其电子结构的能级组则总是从 ns¹ 开始到 np⁶ 结束。在长周期或特长周期中，其电子层结构还夹着(n-1)d 或(n-2)f。
- (5) 元素划分为周期的本质在于能级组的划分，元素性质周期性的变化，是原子核外电子层结构周期性变化的反映。

3-2 族与价层电子构型：

1、有关概念：

价电子：原子参加化学反应时，能用于成键的电子。

价电子层（价层）：价电子所在的亚层。

价电子构型：价层电子的排布式，它能反映出该元素原子在电子层结构上的特征。

2、主族元素：

- (1) 定义：凡原子核外最后一个电子填入 ns 或 np 亚层上的元素，都是主族元素。
- (2) 主族：I A~VIII A 共 8 个主族。
- (3) 价层电子构型：ns¹⁻² 或 ns²np⁶

3、副族元素：

- (1) 定义：凡是原子核外最后一个电子填入(n-1)d 或(n-2)f 亚层上的元素，都是副族元素，也称过渡元素（最后一个电子填在(n-2)f 亚层上的元素，称内过渡元素）。
- (2) 副族：IIIB~VIII B~IIB 共 8 个副族。
- (3) 价层电子构型：(n-1)d¹⁻¹⁰ns¹⁻²

3-3 周期表元素分区：

- 1、s 区：I A、II A 族元素；
- 2、d 区：IIIB~VIII B 族元素；
- 3、ds 区：IB、IIB 族元素；
- 4、p 区：IIIA~VIIIA 族元素；
- 5、f 区：镧系、锕系元素（内过渡元素）。

第四节 元素性质的周期性

4-1 有效核电荷 (Z^*)

1、屏蔽效应

内层电子和同层电子对某一电子的排斥作用，势必削弱原子核对该电子的吸引，这种作用称为屏蔽效应。

2、屏蔽常数 (σ)

屏蔽作用的大小。

3、有效核电荷 (Z^*)

(1) 定义：电子实际上受到的核电荷，屏蔽效应的结果，使电子实际上受到的核电荷的引力比原子序数 (Z) 所表示的核电荷的引力要小。

(2) 表达式： $Z^* = Z - \sigma$

4、有效核电荷与原子序数的关系：

(1) 有效核电荷随原子序数增加而增加，并呈周期性变化；

(2) 同一周期的主族元素，从左到右随原子序数的增加， Z^* 有明显的增加；而副族元素 Z^* 增加的幅度要小得多。

(3) 同族元素由上到下，虽然核电荷增加得较多，但上、下相邻两元素的原子依次增加一个电子层，屏蔽常数较大，故有效核电荷增加得并不多。

4-2 原子半径 (r)

1、金属半径

金属晶体看成是由金属原子紧密堆积而成，两相邻金属原子核间距离的一半，称为该金属原子的金属半径。

2、共价半径

同种元素的两个原子以共价键结合时，测得它们核间距离的一半，称为该原子的共价半径。

3、范德华半径

在分子晶体中，分子间以范德华力相结合，这时相邻分子间两个非键结合的同种原子，其核间距离的一半，称为该原子的范德华半径。

4、原子半径的周期性

(1) 同一周期的主族元素其电子层数相同，而有效核电荷 Z^* 从左到右依次明显递增，原子半径则随之递减；

(2) 过渡元素的 Z^* 增加缓慢，原子半径减小也较缓慢；

(3) 镧系元素从镧到镱因增加的电子填入靠近内层的 f 亚层，而使有效核电荷 Z^* 增加得更为缓慢，故镧系元素的原子半径自左而右的递减也更趋缓慢。

5、镧系收缩

(1) 定义：镧系元素原子半径的这种缓慢递减的现象称为镧系收缩。

(2) 镧系收缩效应：由于镧系收缩，以致使其后的几个第 6 周期副族元素与对应的第 5 周期同族元素的原子半径十分接近，这种效应称为镧系收缩效应。

4-3 电离能 (I)

1、定义

(1) 第一电离能：单位物质的量的基态气态原子失去第一个电子成为气态 1 价阳离子所需要的能量称为该元素的第一电离能，以 I_1 表示，SI 的单位为 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(2) 第二电离能：从气态 1 价阳离子再失去一个电子成为气态 2 价阳离子所需要的能量，称为第二电离能，以 I_2 表示，SI 的单位为 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2、电离能的特点

(1) 通常对同一气态原子： $I_1 < I_2 < I_3 < \dots$

(2) 电离能有加和性： $I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots$

(3) 电离能的大小反映原子失电子的能力，I 越大，原子失电子越难

3、电离能的周期性

(1) 同一周期的主族元素，有效核电荷从左到右逐渐增加，原子半径逐渐增大，电离能明显增大，反常：N、P 等， np^3 半充满，较稳定。

(2) 过渡元素 I 升高比较缓慢。

(3) 同一主族从上到下有效核电荷增加不明显，但原子的电子层数相应增多，原子半径增大显著，因此，对核外外层电子的引力逐渐减弱，电子移去就较为容易，故电离能逐渐减小。

4-4 电子亲和能 (Y)

1、定义

单位物质的量的基态气态原子得到一个电子成为气态 1 价阴离子所放出的能量称为电子亲和能，以 Y 表示，SI 的单位为 $\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

2、电子亲和能的特点

(1) 通常对同一气态原子： Y_1, Y_2, Y_3, \dots

(2) 通常： $Y_1 < 0, Y_2 > 0$

(3) 电离能的大小反映原子获得电子的难易。

3、电子亲和能的周期性

(1) 同一周期的主族元素，电子亲和能越来越负，放出能量越来越多，表明原子越来越容易结合电子形成阴离子，但也表现出了与电离能相似的波浪形变化。

(2) 同一主族从上到下，原子结合电子放出能量总的趋势逐渐减小，表明结合电子的能力逐渐减弱。

4-5 电负性 (x): 综合表征原子得失电子的能力。

1、定义

是指在分子中原子吸收成键电子的能力，他指定最活泼的非金属氟的电负性为 4.0，然后通过计算出其他元素电负性的相对值。电负性越大，表示该元素原子在分子中吸收成键电子的能力越强。

2、电负性的周期性

(1) 同一周期的主族元素的电负性从左到右逐渐增大。

(2) 同一主族从上到下电负性逐渐减小。

(3) 过渡元素电负性的变化没有明显规律。

4-6 元素的金属性与非金属性

1、元素的金属性是指原子失去电子成为阳离子的能力，用 I 来衡量。

2、元素的非金属性是指原子得到电子成为阴离子的能力，用 Y 来衡量。

3、综合衡量依据：元素的电负性，金属： $x < 2$ ，非金属： $x > 2$ 。

4、同一周期的主族元素从左到右金属性逐渐减小，非金属性逐渐增强。

5、同一主族元素从上到下金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。

4-7 元素的氧化值

1、定义

指某元素一个原子的荷电数，该荷电数是假定把每一个化学键中的电子指定给电负性大的原子而求得的。

2、最高氧化值呈周期性变化

对于主族元素，元素的最高氧化值等于价电子总数，也等于所属族数。

第二部分 分子结构与晶体结构

第一节 共价键理论

一、共价键概念的提出

1916年，路易斯，基本观点：在 H_2 ， O_2 ， N_2 等分子中，两个原子是由于共用电子对吸引两个相同的原子核而结合在一起的，电子成对并共用之后，每个原子都达到稳定的稀有气体原子的8电子结构。这种通过共用电子对形成的键叫做共价键。一般来说，电负性相差不大的元素原子之间常形成共价键。

二、共价键形成的本质

1927年由海特勒和伦敦提出。

三、共价键理论：价键理论和分子轨道理论

1-1 共价键的形成

1、假设

对于由两个H原子形成 H_2 分子的系统，两种假设情况：

(1) 两个H原子中电子的自旋方向相反

当两个H原子相互靠近时，每个H原子核除吸引自身的1s电子外，还可以吸引另一H原子的1s电子，即发生两个1s轨道的重叠。从电子出现的概率密度分布来看，由于轨道的重叠，使在两核间的概率密度增大，形成了高电子密度的区域，从而增强了核对其的吸引，同时部分抵消了两核间的排斥，此时系统能量降低到最低，从而形成了稳定的化学键。

(2) 两个H原子中电子的自旋方向相同

当它们相互靠近时，两原子核间的电子概率密度几乎为零，两核的正电荷互斥，使系统能量升高，处于不稳定状态，不能形成化学键。

1-2 价键的要点

1、电子配对原理

两个键合原子相互接近时，各提供一个自旋方向相反的电子彼此配对，形成共价键，故价键理论又称电子配对法。

2、最大重叠原理

成键电子的原子轨道重叠越多，则两核间的电子概率密度越大，形成的共价键越牢固。

1-3 共价键的特征

1、饱和性

根据自旋方向相反的两个未成对电子，可以配对形成一个共价键，推知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，即原子所能形成共价键的数目受未成对电子数所限制。这一特征称为共价键的饱和性。

2、方向性

原子在形成共价键时，只有当成键原子轨道沿合适的方向相互靠近时，才能达到最大程度的重叠，形成稳定的共价键，共价键具有方向性，称为共价键的方向性。

1-4 共价键的类型

1、根据原子轨道重叠方式，将共价键分为 σ 键和 Π 键。

(1) σ 键

原子轨道沿两原子核的连线（键轴），以“头顶头”方式重叠，重叠部分集中于两核之间，通过并对称于键轴，这种键称为 σ 键，形成 σ 键的电子称为 σ 电子。

(2) Π 键

原子轨道垂直于两核连线，以“肩并肩”方式重叠，重叠部分在键轴的两侧并对称于与键轴垂直的平面，这样形成的键称作 Π 键，形成 Π 键的电子称为 Π 电子。 Π 键没有 σ 键稳定。

2、根据共价键的极性情况，可分为极性共价键和非极性共价键。

(1) 非极性共价键

对于同原子的双原子分子，由于元素的电负性相同，电子云在两核中间均匀分布（并无偏向），这类共价键称为非极性共价键。

(2) 极性共价键

像 HCl, H₂O, NH₃, CH₄ 等分子中的共价键由于元素的电负性不同，对电子对的吸引能力也不同，所以共用电子对偏向电负性较大的元素的原子，电负性较大的元素原子一端电子云密度大，带部分负电荷而显负电性；电负性较小的一端，则呈正电性，于是在共价键的两端出现了电的正极和负极，这样的共价键称为极性共价键。

(3) 极性大小的衡量

用两元素电负性的差值大小来衡量，即 Δx 。差值越大，键的极性越强。

(4) 极性大小的表示

用离子性来表示。离子性：把完全得失电子而构成的离子键定为离子性 100%；把非极性共价键定为离子性 0%；一种化学键的离子性与两元素的电负性差值有关，差值越大，离子性越多。实际上，绝大多数的化学键，既不是纯粹的离子键，也不是纯粹的共价键，它们都具有双重性。

3、配位共价键（配位键）

(1) 形成

由一个原子单方面提供一对电子而与另一个有空轨道的原子（或离子）共用。

(2) 电子给予体

提供电子对的原子。

(3) 电子接受体

接受电子的原子。

(4) 符号

“ \rightarrow ”，电子给予体 \rightarrow 电子接受体

1-5 键参数

1、定义

表征共价键的基本性质的一些物理量。

2、键长(l)

分子中成键的两原子核间的平衡距离（核间距）。单位： pm 。一般情况下，键合原子的半径越小，成键的电子对越多，共价键越短，键能越大，共价键越牢固。

3、键能(E)

(1) 定义：在一定温度和标准压力下，断裂气态分子的单位物质的量的化学键，使它变成气态原子或原子团时所需要的能量，称为键能。

(2) 符号： E ，单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) 大小：(a) 对双原子分子：键能在数值上等于键离解能（ D ）；(b) 对于多原子分子：平均键能。

4、键角(α)

(1) 定义：在分子中键与键的夹角，是反映分子几何构型的重要因素之一。

(2) 一些分子的键长、键角与分子几何构型的关系，见表 6-2。

第二节 杂化轨道理论与分子几何构型

价键理论部分说明了分子中共价键的形成，而像 HgCl_2 ， BF_3 ， CH_4 等分子的成键情况却不能很好的说明，并且往往不能圆满地解释分子的几何构型。为了说明这一问题，有人提出激发成键的概念，例： CH_4 分子，在化学反应中，C 原子的 2 个 s 电子，其中有 1 个跃迁到 2p 轨道上去，使价电子层内具有 4 个未成对电子，如书中图所示。但由于 s 轨道和 p 轨道能级不同，这四个 C-H 键的键能和键角不应相同。而实验测知 CH_4 分子中的键长，键角却是相同的， CH_4 分子的构型是正四面体，解决这一矛盾的理论：杂化轨道理论。

2-1 杂化理论概要

1、过程：

(1) 原子在成键时，将其价层的成对电子中的 1 个电子激发到邻近的空轨道上，以增加能成键的单个电子，每多激发 1 个电子，便可多形成 2 个键。

(2) 多成键后释放出的能量远比激发电子所需的能量多，故系统的总能量降低。

(3) 与此同时，同一原子中一定数目，能量相近的几个原子轨道重新组合成相同数目的等价新轨道。这一过程称为原子轨道的杂化，简称杂化，所组成的新轨道称为杂化轨道。

(4) 轨道杂化后，其角度分布及形状均发生了变化，形成的杂化轨道形状一头大，一头小，大的一头与另一原子成键时，原子轨道可以得到的重叠，成键能力比未杂化前更强，系统能量降低得更多，生成的分子更稳定（图 6-7）

2、电子激发和轨道杂化的关系：

(1) 电子激发和轨道杂化虽都可使成键系统的能量降低，但前者是由于多成了键，轨道能量不相同，后者是因为成的键更强，重叠程度更大，二者并不相同。

(2) 原子在成键时，既可以同时发生电子激发和轨道杂化，也可以只进行轨道杂化。

2-2 杂化轨道类型与分子几何构型的关系：

1、sp 杂化

(1) 定义：sp 杂化是同一原子的 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道之间进行的杂化，形成 2 个等价的 sp 杂化轨道。

(2) 分子构型：直线形，键角 180° 。

(3) 示例：HgCl₂ 分子的形成过程（图 6-8）。

(4) 类似：BeCl₂ 以及 II B 族元素的其他 AB₂ 型直线形分子的形成过程与上述过程相似。

2、sp² 杂化

(1) 定义：sp² 杂化是同一原子的 1 个 s 轨道和 2 个 p 轨道之间进行杂化，形成 3 个等价的 sp² 杂化轨道。

(2) 分子构型：平面三角形，键角 120° 。

(3) 示例：BF₃ 分子的形成过程。

(4) 类似：BeCl₂ 以及 II B 族元素的其他 AB₂ 型直线形分子的形成过程与上述过程相似。

3、sp³ 杂化

(1) 定义：sp³ 杂化是同一原子的 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道之间进行杂化，形成 4 个等价的 sp³ 杂化轨道。

(2) 分子构型：正四面体，键角 109.5° 。

(3) 示例： CH_4 分子的形成过程。

(4) 类似： BeCl_2 以及 II B 族元素的其他 AB_2 型直线形分子的形成过程与上述过程相似。

以上三种杂化轨道类型，每种类型形成的各个杂化轨道的形状和能量完全相同，所含 s 轨道和 p 轨道的成分也相等，这类杂化称为等性杂化。

4、不等性杂化

(1) 定义：当几个能量相近的原子轨道杂化后，所形成的各杂化轨道的成分不完全相等时，即为不等性杂化。

(2) 示例： NH_3 分子的形成过程。

(3) 类似： H_2O 分子的形成过程。

第三节 分子间力与分子晶体

3-1 分子的极性和变形性

1、分子的极性

任何以共价键结合的分子中，都存在带正电荷的原子核和带负电荷的电子。尽管整个分子是电中性的，但可设想分子中的两种电荷集中于一点，各称为正电荷中心和负电荷中心。即：“+”极和“-”极。

(1) “+”极：分子中的正电荷中心。

“-”极：分子中的负电荷中心。

(2) 偶极：如果两个电荷中心之间存在一定的距离，即形成偶极。

(3) 极性分子：具有偶极的分子。

(4) 非极性分子：“+”、“-”电荷中心重合的分子。

(5) 小结：

(a) 对于双原子分子，分子的极性和化学键的极性一致。如 H_2 、 O_2 、 N_2 、 Cl_2 等。

化学键：非极性化学键 → 非极性分子；

极性化学键 → 极性分子。

(b) 对于多原子分子，分子的极性与化学键的极性和分子的几何构型有关，即分子有无极性，由分子的组成和结构而定。例如： CO_2 分子，化学键具有极性，但键的极性相互抵消，分子无极性；而 H_2O 分子，化学键具有极性，分子也具有极性。

(6) 分子极性大小的测定（偶极距）

(a) 定义：偶极距(μ)为分子中正电荷中心或负电荷中心上的荷电量(q)与正、负电荷中心间距离(d)的乘积。

(b) 表达式： $\mu = q \cdot d$

(c) 单位：C·m，矢量，方向：从正极到负极。

(d) 分子极性与 μ 的关系：

$\mu=0$ ，非极性分子； $\mu \neq 0$ ，极性分子，并且 μ 越大，分子的极性越强。

2、分子的变形性

(1) 分子的变形：

(a) 非极性分子：当分子受到外加电场的作用，分子内部电荷的分布因同电相斥、异电相吸的作用，使分子中带正电荷的核被吸向负极，带负电的电子云被吸向正极，从而使正、负电荷中心发生位移而产生偶极，使整个分子发生变形，称为分子的变形性，这种偶极称为诱导偶极。外加电场消失时，诱导偶极也随之消失。

(b) 极性分子：分子具有固有偶极，当受到外加电场作用时，固有偶极的正极转向负电场，负极转向正电场，进行定向排列（取向）。在电场的持续作用下，分子的正、负电荷中心也随之发生位移而使偶极距离增长，即固有偶极加上诱导偶极，使分子极性增加，分子发生变形，外加电场消失时，诱导偶极消失，固有偶极不变。

(2) 分子的极化：

非极性分子或极性分子受到电场作用而产生诱导偶极的过程。

(3) 分子的变形性：

分子受极化后外形发生改变的性质。一般情况下，外加电场越强，分子的变形性越大；分子越大，所含电子越多，变形性越大；分子越小，所含电子越少，极化力越强。

(4) 极化率(α):

分子在外电场作用下的变形程度。一些分子的极化率见表 6-4。

3-2 分子间力（范德华力）

1、色散力：

(1) 定义：对于非极性分子，在某一瞬间，正、负电荷中心发生相对位移，使分子产生偶极，从而发生异极相吸的作用，这种由于瞬时偶极而产生的相互作用力，称为色散力。

(2) 特点：短暂，瞬现即逝，但对整个分子，这种作用力一直存在。

(3) 作用对象：非极性分子之间，极性分子之间。

(4) 影响色散力大小的因素：与分子的变形性或极化率有关，极化率越大，色散力越强，物质的溶沸点越高。

2、诱导力：

(1) 定义：由于形成诱导偶极而产生的作用力，称为诱导力。

(2) 作用对象：非极性分子与极性分子之间。

(3) 影响因素：与分子极性和变形性有关。

3、取向力：

(1) 定义：当两个极性分子充分靠近时，由于极性分子中存在固有偶极，就会发生同极相斥，异极相吸的取向（或有序）排列，取向后，固有偶极之间产生的作用力，称为取向力。

(2) 作用对象：极性分子与极性分子之间。

(3) 影响因素：决定于极性分子放入偶极距，偶极距越大，取向力越大。

4、小结：

(1) 非极性分子之间存在的力：色散力。

(2) 极性分子与非极性分子之间存在的力：诱导力，色散力。

(3) 极性分子与极性分子之间存在的力：取向力，诱导力，色散力。

(4) 在三种作用力中，色散力存在于一切分子之间，一般也是分子间的主要作用力，取向力次之，诱导力最小。

5、范德华力对物质性质的影响：

(1) 在周期表中，由同族元素生成的单质或同类化合物，其熔点或沸点往往随着相对分子质量的增大而升高。

(2) 稀有气体按 He—Ne—Ar—Kr—Xe 的顺序，相对分子质量增加，分子体积增大，变形性或极化率升高，色散力随之增大，熔沸点依次升高。

(3) 卤素单质从上到下，色散力依次升高。

(4) 卤化氢分子按 HCl—HBr—HI 顺序，分子的偶极距递减，极化率递减，分子间的取向力和诱导力依次下降，色散力明显上升，致使这几种物质的熔沸点依次升高。

3-3 氢键

1、定义：

图 6-20 为 VIA—VIIA 各元素的氢化物的沸点递变情况，从图中可以看出，HF、H₂O 和 NH₃ 有着反常高的熔、沸点，说明这些分子除了普遍存在的分子间力外，还存在着另一种作用力，这种力就是氢键。例如：在 HF 分子中，由于 F 原子半径小，电负性大，共用电子对强烈偏向于 F 原子一方，

使 H 原子的核几乎“裸露”出来。这种半径很小，又无内层电子的带正电荷的氢核，能和相邻 HF 分子中 F 原子的孤对电子像吸引，这种静电吸引力称为氢键。

2、氢键作用的结果：

由于氢键的形成，使简单 HF 分子缔合。

3、氢键组成的表示方法：

$X-H \cdots Y$ （其中 X、Y 代表电负性大，半径小，具有孤对电子的原子，一般是 F，O，N 等原子）

4、氢键组成的形成形式：

分子间氢键

分子内氢键，例如， HNO_3 或 H_3PO_4 等分子，另外还有一些有机分子。

5、氢键特性：

饱和性：每一个 $X-H$ 只能与一个 Y 原子相互吸引形成氢键；

方向性：Y 与 H 形成氢键时，尽可能采取 $X-H$ 键键轴的方向，使 $X-H-Y$ 在一直线上。

6、氢键的键能：

比化学键小得多，又比分子间作用力大很多。

7、氢键的影响（要求会解释一些现象）

(1) 为什么 HF、 H_2O 、 NH_3 的熔沸点出现反常？

(2) 为什么 NH_3 在水中有较大的溶解度？

3-4 分子晶体

1、晶体的特征：

(1) 有固定的几何外形；(2) 有固定的熔点；(3) 有各向异性。

2、晶体的结构：

(1) 晶格：

组成晶体的微粒在空间呈有规则的排列，而且每隔一定间距便重复出现，有明显的周期性。这种排列状态或点阵结构在结晶学上称为结晶格子，简称晶格。

(2) 晶胞：

晶格中最小的重复单元或者说能体现晶格一切特征的最小单元称为晶胞。

(3) 结点：

微粒所占据的点叫做晶格的结点，结点按照不同方式排列，即构成不同类型的晶格。

3、晶体的类型：

主要取决于结点上所排列的微粒种类和微粒间的相互作用。

(1) 离子晶体：晶格上的结点是正、负离子，作用力是离子键。

(2) 原子晶体：晶格上的结点是原子，作用力是共价键。

(3) 分子晶体：晶格上的结点是极性分子或非极性分子，作用力是共价键。

(4) 金属晶体：晶格上的结点是金属原子或金属正离子，作用力是金属键。

4、分子晶体：

(1) 定义：晶体的晶格结点上排列的微粒是分子即为分子晶体。

(2) 分子间作用力：范德华力。(3) 特点：熔、沸点低，硬度小。

(4) 示例： H_2 、 O_2 、 N_2 、 CO_2 等分子。

第四节 离子键与离子晶体

4-1 离子键的形成和特征：

1、形成过程：

当电负性相差较大的两种元素的原子相互靠近时，电子从电负性小的原子转移到电负性大的原子，从而形成了阳离子和阴离子，相邻的阴阳离子之间的吸引作用即为离子键。

2、离子键的特征：

(1) 离子键具有强极性。

(2) 离子键无方向性，离子的电场分布是球形对称的，可以从任何方向吸引带异号电荷的离子。

(3) 离子键无饱和性。

4-2 离子的结构特征：

1、离子的电荷：

简单离子的电荷是由原子获得或失去电子形成的，其电荷的绝对值为得到或失去的电子数。

2、离子的电子构型：

(1) 阴离子构型：所有简单阴离子的电子构型都是 8 电子型，并与其相邻稀有气体的电子构型相同，例如， $F(2s^2 2p^6)$ ， $O^{2-}(2s^2 2p^6)$ 与 $Ne(2s^2 2p^6)$ 相同；。

(2) 阳离子构型：

(a) 2 电子型：例如， Li^+ ， Be^{2+} ($1s^2$)；

(b) 8 电子型：例如， K^+ ， Ba^{2+} ($ns^2 np^6$)；

(c) 18 电子型：例如， Ag^+ ， Zn^{2+} ， Sn^{4+} 等 ($ns^2 np^6 nd^{10}$)；

(d) 18+2 电子型：例如， Sn^{2+} ， Bi^{3+} 等 ($ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^2$)；

(e) 9~17 电子型：例如， Fe^{2+} ， Fe^{3+} ， Cu^{2+} ， Pt^{2+} 等 ($ns^2np^6nd^{1\sim 9}$)；

3、离子半径：

离子半径规律：

(1) 阳离子的半径小于其原子半径，简单阴离子的半径大于其原子半径。如 $r(\text{Na}) > r(\text{Na}^+)$ ， $r(\text{F}^-) > r(\text{F})$ 。

(2) 同一周期电子层结构相同的阳离子的半径随离子电荷的增加而减小。如 $r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$ 。

(3) 同族元素离子电荷数相同的阴或阳离子的半径随电子层数的增多而增大。如 $r(\text{Cl}^-) > r(\text{F}^-)$ ， $r(\text{K}^+) > r(\text{Na}^+)$ 。

(4) 同一元素形成不同离子电荷的阳离子时，电荷数高的半径小。如 $r(\text{Sn}^{2+}) > r(\text{Sn}^{4+})$ ， $r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$ 。

4-3 离子晶体：

1、概况：

(1) 定义：由阴阳离子按一定规则排列在晶格结点上形成的晶体称为离子晶体。

(2) 结构特点：不存在独立的分子，整个晶体就是一个巨型分子。

(3) 组成表示：化学式。

(4) 示例： NaCl 晶体， CsCl 晶体等。

2、离子晶体的特征：

(1) 阴阳离子间的作用力为库仑引力（离子键），较强烈。

(2) 离子晶体的熔沸点较高，常温下均为固体。

(3) 硬度大。

(4) 强极性，易溶于极性较强的溶剂。

(5) 一般情况下不导电，但在熔融状态下或水溶液中，离子能自由移动，在外电场作用下可导电。

3、离子晶体的晶格能 (U)：表征离子晶体稳定性的物理量。

(1) 定义：相互远离的气态阴、阳离子在标准状态下，结合成 单位物质的量的离子晶体时所释放的能量。

(2) 表示方法： U ；国际单位制： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；放热 $U > 0$ ，吸热 $U < 0$ 。

(3) 晶格能变化特点：晶格能随离子电荷数的增多和离子半径减小而增大。

(4) 晶格能越大，晶体越稳定，其熔沸点越高，硬度也越大。

第五节 离子极化

在离子晶体中，晶格结点上排列的是阴阳离子，阴阳离子间强烈的静电作用会相互作为电场使彼此的原子核和电子云发生相对位移，即发生与分子极化类似的离子极化作用，从而影响离子化合物的某些性质。

5-1 离子在电场中的极化：

1、示意图（见书中图 6-24）

2、定义：

离子在电场的作用下，正极吸引核外电子云，排斥原子核，负极吸引原子核，排斥核外电子云，使离子中的电荷分布发生相对位移，离子变形，产生诱导偶极，这种现象称为离子极化。

3、离子极化大小的影响因素：

- (1) 外电场 E 越强，离子受到的极化作用越强，离子的变形程度越大，产生的诱导偶极也越长。
- (2) 在外电场相同的情况下，离子半径越大，外层电子离核越远，离子也就越容易变形。

4、离子极化率：

- (1) 定义：离子极化率是衡量离子变形性大小的一个量度。
- (2) 表 6-9 一些离子的极化率
- (3) 规律：

- (a) 同族元素离子，从上到下离子半径增大，离子的变形性增大，极化率增大；
- (b) 阴离子的极化率要比阳离子的大得多，说明阴离子要比阳离子容易变形。

5-2 离子间的相互极化：

离子都带有电荷，每个离子都可以看做是一个微小的电场。在离子晶体中，阴阳离子靠得很近，就有可能互相极化，使离子具有以下双重性质：

1、极化力：

- (1) 定义：离子作为电场，可使周围的带异号电荷离子受到极化而变形，这种作用称为极化作用，离子使异号离子极化的能力称为极化力。
- (2) 影响因素：离子半径，电荷和电子构型。
 - (a) 半径越小，电荷越多，离子的极化力就越强。例： $\text{Na}^+ > \text{K}^+$ ， $\text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ， $\text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Na}^+$ 。
 - (b) 当电荷相同，半径相近时，极化力则决定于电子构型。通常 8 电子构型（如 Ca^{2+} ） $<$ 9~17 电子型（如 Mn^{2+} ， Fe^{2+} 等） $<$ 18, 18+2 电子型（如 Cu^{2+} ， Cd^{2+} ， Pb^{2+} 等）。

2、变形性：

(1) 定义：离子作为被极化对象，其外层电子与核会发生相对位移而变形的性质。

(2) 影响因素：离子半径，电荷和电子构型。

(a) 如果电子构型相似，电荷相同（如 X^- ），则离子半径越大，核对外层电子吸引力越弱，离子越易变形。

(b) 当离子半径相近，电荷相同时，则变形性决定于电子构型。通常 8 电子构型 < 8~18 电子型 < 18 电子型 < 18+2 电子型。

3、小结：

(1) 阳离子和阴离子都具有极化力和变形性双重性质，影响因素也相近。但是，由于阳离子半径通常比阴离子半径小，表现出极化力强，变形性小，故一般以对阴离子的极化作用为主。反之，阴离子半径大，变形性大，极化力弱，一般以变形性为主。

(2) 附加极化作用：

(a) 定义：一些 18 电子或 18+2 电子构型的阳离子，它们的极化力和变形性都很强，在它使阴离子极化的同时，本身又会被阴离子所极化。阴、阳离子相互极化的结果，使彼此变形性增大，诱导偶极增大，导致彼此的极化作用进一步加强。这种相互极化而增加的极化能力称为附加极化力，这种效应称为附加极化作用。

(b) 示意图（见书中图 6-25）

(c) 影响结果：

每个离子的总极化力等于该离子固有极化力和附加极化力之和。极化和附加极化作用的结果，对化学键和化合物的性质的影响更为显著。

5-3 离子极化对物质的结构和性质的影响：

1、键的极性减小

(1) 原因：在离子晶体中，如果离子间相互极化作用很强，引起离子变形后，阴、阳离子的电子云会发生重叠，致使阴、阳离子的核间距离缩短，键的离子性降低而共价性增加，离子间相互极化作用越强，电子云重叠程度越大，键的共价性越强，就有可能由离子键过渡为共价键。

(2) 示意图（见书中图 6-26）

(3) 示例：AgF、AgCl、AgBr、AgI：化学键从 AgF 的离子键逐渐过渡为 AgI 的共价键。

2、溶解度减小

离子化合物大都易溶于水，离子相互极化引起键型过渡后，导致化合物溶解度减小。例：溶解度自 AgF—AgCl—AgBr—AgI 依次明显减小。

3、化合物颜色加深

相互极化作用越强，化合物的颜色越深。

4、晶体的熔点降低

离子化合物的熔点一般都比较高，共价化合物形成的分子晶体的熔点较低。当化合物由离子键向共价键过渡后，其熔点也会相应降低。

第六节 其他类型晶体

6-1 原子晶体：

1、定义：

晶格结点上排列的是原子，原子之间通过共价键结合而成的晶体。

2、示例：

金刚石 (C)，单质硅 (Si)，单质硼 (B)，碳化硅 (SiC)，石英 (SiO₂) 等。

3、结合方式：

很强的共价键。

4、特点：

熔点高，硬度大，不溶于一切溶剂，熔融状态下不导电。

5、与分子晶体的异同：

(1) 相同：都存在共价键。

(2) 不同点：原子晶体晶格结点是原子，晶格是以原子间的共价键维系的；分子晶体晶格结点是分子，晶格是以分子间力维系的，与其分子内的共价键多少和强弱无关。

6-2 金属键与金属晶体：

1、金属键：

(1) 定义：是金属晶体中的金属原子，金属离子跟维系它们的自由电子间产生的结合力。

(2) 特点：无方向性核饱和性；是电和热的良导体；有较好的延展性；有一定的强度。

2、金属晶体：有较高的熔点，沸点和硬度。

3、小结：四种晶体的结构与性质，见书中表 6-12。

6-3 混合型晶体：

1、定义：晶格结点上粒子间的作用力并不完全相同，这种晶体称为混合型晶体。

2、示例：石墨，在石墨晶体中既有共价键，又有分子间力。

授课日期

第 7-8 周, 星期一, 1-2; 星期三, 5-6

教案编号

课程名称	基础化学 (含实训)	专业班级	化妆品技术 (3+证书) 251
教材名称	基础化学		
授课题目	第三章 定量分析基础		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (<input type="checkbox"/>); 见习 (<input type="checkbox"/>); 实训 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
教学目的	1、知识目标: 理解准确度与精密度的概念。 掌握有效数字及运算规则。 熟悉标准滴定溶液的制备方法以及具体应用。 2、能力目标: 能正确记录实验中的数据。 会分析实验中误差产生的主要原因及减少误差应采取的方法。 会制备常用的标准滴定溶液。		
教学重点	掌握有效数字及运算规则。 熟悉标准滴定溶液的制备方法以及具体应用。		
教学难点	掌握有效数字及运算规则。 熟悉标准滴定溶液的制备方法以及具体应用。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
	无 (<input type="checkbox"/>)		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input type="checkbox"/>); 标本 (<input type="checkbox"/>); 实物 (<input type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	第一节 误差与分析数据的处理 (2 学时) 第二节 滴定分析基础知识 (2 学时)		
思考题			
作业			
教学后记			

第3章 定量分析基础

第一节 分析化学概述

一、分析化学的任务和作用

1、分析化学定义：

(1) 经典分析化学定义：分析化学是研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科，是化学学科的一个重要分支。

(2) 现代分析化学含义：现代分析化学是化学物质的表征与测量，是化学信息学科，是分析科学。

(3) 分析化学定义：分析化学是人们获得物质化学组成和结构信息的科学。

2、分析化学的任务与作用：

(1) 任务：

研究物质组成—
 ┌ 鉴定组分-----定性分析
 └ 测定含量-----定量分析
研究物质结构 ----- 结构分析

(2) 作用：

国民经济：

工业：资源勘探和开发、工业产品开发生产

农业：土壤普查；化肥、农药、农副产品质检、作物营养评价

商贸：商检

环保：环境检测、环境评价

国防建设：

国防：核武器研制

公安：缉毒、侦破

科研：

化学学科：无机、有机、物理化学

其他学科：生物学、医学、药学

新兴学科：生命科学、材料科学、能源科学、环境科学

(3) 特点：

应用性：分析化学是一门实践性很强的学科，庞大的分析检验队伍涉及各个领域。

渗透性：新兴学科、交叉学科的发展，是分析化学具有强大生命力的力量所在。考研是最好的例子。

反作用性：考古分析（无损分析）、免疫分析（微区分析）。

二、分析化学的分类

分析化学可以按分析任务、分析对象、测定原理、操作方法等不同着眼点进行分类。

1、定性分析和定量分析

分析化学按分析任务分为定性分析与定量分析。

2、无机分析和有机分析

分析化学按分析对象分为无机分析和有机分析。

3、化学分析和仪器分析

凡主要依赖化学反应进行分析的分析方法称为化学分析法。化学分析法是最早采用的分析方法，是分析化学的基础，故又称经典分析法。化学分析法主要有重量分析法（gravimetric analysis）和滴定分析法（titration analysis）。

除化学分析法外的一些分析方法，以物质的物理和物理化学性质为基础，测定时往往需要借助于一些比较特殊的仪器设备，习惯上把这类分析方法称为仪器分析法。仪器分析法主要的特点是灵敏度高，适用于微量、痕量组分的定性、定量分析和结构分析。分析操作简便、快速，易于实行自动化、高速化分析，是现代分析化学的发展方向。主要的仪器分析方法有：光学分析法（spectrometric analysis），电化学分析法，色谱分析法和质谱分析法等。

4、常量分析、半微量分析和微量分析

5、例行分析、快速分析和仲裁分析

三、分析化学的发展趋势

1、发展简史：

分析化学学科的发展经历了三次巨大变革：

（1）第一次变革：本世纪初，分析化学基础理论的建立，以分析化学从一门技艺发展成一门学科为标志。

（2）第二次变革：本世纪四十年代后期，电子学和物理学的发展，以仪器分析的发展为标志。

（3）第三次变革：本世纪末，新兴学科的发展，可以说分析化学的发展达到了崭新的境界。

2、发展趋势和特点：

现代分析化学学科的发展趋势和特点归纳为八个方面：

（1）提高灵敏度：ppt (10^{-12}) 到 10^{-20} --- 10^{-22} mol/l/L,使检测单个原子或单个分子成为可能。

（2）解决复杂体系的分离和提高分析方法的选择性：化合物已超过 1000 万种，且新的化合物快速

增长。

(3) 扩展时空多维信息：现代 NMR、MS 的发展，可提供有机物分子的精细结构、空间排列构型及瞬态等变化信息。

(4) 微型化及微环境表征与测定。

(5) 形态分析及表征。

(6) 生物大分子及生物活性物质的表征与测定。

(7) 非破坏性检测及遥测。

(8) 自动化及智能化。

第二节 定量分析的误差

定量分析的任务是要准确地解决“量”的问题，但是定量分析中的误差是客观存在的，因此，必须寻找产生误差的原因并设法减免，从而提高分析结果的可靠程度，另外还要对实验数据进行科学的处理，写出合乎要求的分析报告。

一、误差的表征——准确度与精密度

1、准确度与误差

准确度表示分析结果与真实值接近的程度。准确度的大小用绝对误差或相对误差表示。

(1) 绝对误差

测量值与真实值之差称为绝对误差： $\delta = x - \mu$

(2) 相对误差

绝对误差与真值的比值称为相对误差： $\frac{\delta}{\mu} \times 100\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$

若真实值未知，但 δ 已知，也可表示为 $\frac{\delta}{x} \times 100\%$

(3) 真值与标准参考物质

理论真值：如某化合物的理论组成等。

约定真值：如国际计量大会上确定的长度、质量、物质的量单位等。

相对真值：如标准参考物质的含量。

标准参考物质：经权威机构鉴定并给予证书的，又称标准试样。

实际工作中，常把最有经验的人用最可靠的方法对标准试样进行多次测定所得结果的平均值作为真值的替代值。

2、精密度与偏差

精密度表示平行测量的各测量值之间互相接近的程度。精密度的大小可用偏差、相对平均偏差、

标准偏差和相对标准偏差表示。

$$(1) \text{ 偏差: } d = x_i - \bar{x}$$

$$(2) \text{ 平均偏差: } \bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n}$$

$$(3) \text{ 相对平均偏差: } \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% = \frac{\sum_{i=1}^n (|x_i - \bar{x}|) / n}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$(4) \text{ 标准偏差 (标准差): } S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

$$(5) \text{ 相对标准偏差 (变异系数): } RSD = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\%$$

3、准确度与精密度的关系

精密度是保证准确度的前提条件。只有在消除了系统误差的情况下，才可用精密度表示准确度。

二、误差的分类及减免

1、系统误差 (可定误差)

(1) 定义: 由某种确定的原因引起, 一般有固定的方向, 大小在试样间是恒定的, 重复测定时重复出现。

(2) 按系统误差的来源分类: 方法误差、仪器或试剂误差、操作误差。

① 方法误差: 滴定分析反应进行不完全、干扰离子的影响、滴定终点与化学计量点不符、副反应的发生、沉淀的溶解、共沉淀现象、灼烧时沉淀的分解或挥发。

② 仪器或试剂误差: 砝码、容量器皿刻度不准、试剂中含有被测物质或干扰物质。

③ 操作误差: 称样时未注意防止吸湿、洗涤沉淀过分或不充分、辨别颜色偏深(浅)、读数偏高(低)。

(3) 按系统误差的数值变化规律分类: 恒定误差、比例误差。

系统误差可用加校正值的方法予以消除。

2、偶然误差 (随机误差、不可定误差)

由于偶然的原因如温度、湿度波动、仪器的微小变化、对各份试样处理时的微小差别等引起, 其大小和正负都不固定。

偶然误差服从统计规律, 可用增加平行测定次数加以减免。

第三节 有效数字及其运算规则

一、有效数字

1、定义

有效数字是指实际能测量到的数字，只允许数据的末位数欠准。

2、保留有效数字位数的原则

- (1) 1~9 均为有效数字，0 既可以是有效数字，也可以作定位用的无效数字。
- (2) 变换单位时，有效数字的位数不变。
- (3) 首位是 8 或 9 时，有效数字可多计一位。
- (4) pH、lgK 或 pK_a 等对数值，有效数字仅取决于小数部分数字的位数。
- (5) 常量分析一般要求四位有效数字，以表明分析结果的准确度为 1‰。

二、运算法则

1、加减运算

加减运算，有效数字以小数点后位数最少的数据为准。

2、乘除运算

乘除运算，有效数字以有效数字位数最少的数据为准。

三、数字修约规则

- 1、四舍六入五留双，如 3.35、3.25、3.1522
- 2、不能分次修约，如 3.1462
- 3、运算过程中可先多保留一位有效数字
- 4、修约的结果应使准确度的估计值变差
- 5、在作统计检验时，标准偏差可多保留 1~2 位参加运算，计算结果的统计量可多保留一位数字与临界值比较
- 6、表示标准偏差和 RSD 时，通常取一位有效数字即可，最多取二位。

第四节 滴定分析基础知识

一、基本概念

滴定分析法(titrimetric analysis):将一种已知其准确浓度的试剂溶液(标准溶液-standard solution)通过滴定管滴加到待测组分的溶液中,直到所加标准溶液和待测组分恰好完全定量反应为止,(这时加入标准溶液物质的量与待组分的物质的量符合反应式的化学计量关系),然后根据标准溶液的浓度和所消耗的体积,算出待测组分的含量。

标准溶液:已知准确浓度的试剂溶液。

滴定:滴加溶液的操作过程。

滴定剂:滴加的溶液

化学计量点(stoichiometric point):当滴加的标准溶液与待测组分恰好定量反应完全时的一点。

指示剂(indicator):为判断理论终点的到达而加入的一种辅助试剂。

滴定终点(end point of the titration):指示剂变色而停止滴定操作的这一点。

终点误差(end point error/滴定误差):滴定终点与化学计量点不吻合而引起的误差。

二、滴定分析法分类

1、按化学反应类型及使用的溶剂不同分类

- 酸碱滴定法
- 配位滴定法(络合滴定法)
- 氧化还原滴定法
- 沉淀滴定法
- 非水溶液滴定

2、按滴定方式分类

- 直接滴定法
- 间接滴定法
- 返滴定法
- 置换滴定法:

3、滴定分析法特点

- (1) 用于组分含量在 1%以上的常量组分的分析;
- (2) 快速、简便、准确度高(相对误差 $<0.2\%$);
- (3) 应用范围广。

三、滴定反应的条件与滴定方式

1、滴定反应的条件

滴定反应对化学反应的要求：

- (1) 反应必须定量进行，反应完全的程度达到 99.9%以上；
- (2) 反应必须迅速完成，对速度慢的反应有加快措施；
- (3) 反应必须按一定的反应式进行，反应具有确定的化学计量关系，且无副反应发生；
- (4) 有合适的确定滴定终点的方法。

2、滴定的主要方式

1)、直接滴定法

利用标准溶液直接滴定待测物质。

2)、返滴定法（回滴定法）

在待测试液中准确加入适当过量的滴定剂（标准溶液），待反应完全后，再用另一种标准溶液返滴剩余的第一种标准溶液。例如，用盐酸测定固体碳酸钙。

返滴定法特点：用于反应速度慢或反应物是固体，加入滴定剂后不能立即定量反应或没有适当指示剂的滴定反应。

3)、置换滴定法

先加入适当的试剂与待测组分定量反应，生成另一种可被滴定的物质，再用标准溶液滴定反应物。用于不按确定的反应式进行（伴有副反应）反应的物质。例如： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 反应。

4)、间接滴定法

被测定组分不能与标准溶液直接反应时，将试样通过一定的反应后，再用适当的标准溶液滴定反应物。例如： KMnO_4 测定 Ca^{2+} 。

四、基准物质和标准溶液

1、基准物质

1)、定义

基准物质是指直接配制或标定标准溶液的物质。

2)、基准物质应具备的条件

- (1) 纯度高，一般要求在 99.9%以上，杂质总含量小于 0.1%；
- (2) 组成与化学式相符，包括结晶水；
- (3) 性质稳定，在空气中不吸湿，加热干燥时不分解，不与空气中的二氧化碳、氧气等作用；

(4) 易溶解;

(5) 具有较大的摩尔质量, 以减少称量误差。

表 2-1 常用的基准物质

名称	化学式	使用前的干燥条件
碳酸钠	Na ₂ CO ₃	270-300℃干燥 2-2.5h
邻苯二甲酸氢钾	KHC ₈ H ₄ O ₄	110-120℃干燥 1-2h
重铬酸钾	K ₂ Cr ₂ O ₇	100-110℃干燥 3-4h
草酸钠	Na ₂ C ₂ O ₄	130-140℃干燥 1-1.5h
氧化锌	ZnO	800-900℃干燥 2-3h
氯化钠	NaCl	500-650℃干燥 40-45min
硝酸银	AgNO ₃	在浓硫酸干燥器中干燥至恒重

2、标准溶液的配制

1)、直接法

在分析天平上准确称取一定量已干燥的基准物质, 溶解后定量转移到已校正的容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 充分摇匀。

2)、标定法(间接法)

标定 (standardization): 用基准物质或已知准确浓度的溶液来确定标准溶液浓度的操作过程。

直接标定 (用基准物质进行标定): 准确称取一定量的基准物质, 溶于水后用待测的标准溶液滴定, 直至反应完全。

间接标定: 用另一已知浓度的标准溶液标定待测的标准溶液。

比较: 用基准物直接标定标准溶液的浓度后, 采用比较法进行验证。

五、标准溶液浓度的表示方法

1、物质的量及其单位——摩尔

物质的量 (n) 的单位为摩尔 (mol), 它是一系统的物质的量, 该系统中所包含的基本单元数与 0.012kg C-12 的原子数目相等。

基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他基本粒子, 或是这些基本粒子的特定组合。

物质 B 的物质的量 (n_B) 与质量 (m_B) 的关系是

$$n_B = \frac{m_B}{M_B}$$

式中 M_B 为物质 B 的摩尔质量。

2、物质的量浓度

1)、定义

物质的量浓度是指单位体积溶液中所含溶质 B 的物质的量。

2)、公式

$$c_B = n_B / V_B$$

$$m_B = c_B V_B M_B$$

单位: c_B —— mol/L

n_B —— mol

V_B —— L

M_B —— g/mol

3、滴定度

1)、定义:

每毫升标准溶液相当于被测物质的质量 (g 或 mg), 以符号 $T_{B/A}$ 表示, 单位为 g/mL。

2)、表示方法:

(1) 以每毫升标准溶液中所含溶质的质量表示。

例如: $T_{HCl} = 0.003646 \text{ g/mL}$, 表示 1 mL HCl 溶液中含溶质 0.003646g。

(2) 以每毫升标准溶液所能滴定的被测物质的质量表示。

例如: $T_{KMnO_4/Fe} = 0.005585 \text{ g/mL}$, 表示每 mL $KMnO_4$ 恰好与 0.005585g Fe 完全反应。

(3) 如果固定试样的质量, T 可直接表示 1 mL 滴定剂相当于被测物质的百分含量。

例如: 用含硫量为 0.051% 的标准钢样来标定碘溶液, 如果固定试样质量为 0.5000g, 滴定时消耗 I_2 溶液 11.80 mL, 试用滴定度表示出硫的百分含量。

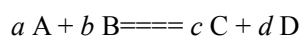
$$T_{I_2/S} = \frac{0.5000 \times \frac{0.051}{100}}{11.8} = 0.000022 \text{ g/mL}$$

表示百分含量:

$$T_{I_2/S} = \frac{0.051\%}{11.8} = 0.0043\% / \text{mL}$$

六、滴定分析法计算

1、滴定分析计算的依据和常用公式



当反应定量完成达到计量点时, $n_B : n_A = b : a$

即 $c_B V_B : c_A V_A = b : a$

可得: $c_A V_A = (a/b) c_B V_B$

$$m_A/M_A = (a/b) c_B V_B$$

2、滴定分析法的有关计算

1)、标准溶液的配制 (直接法)、稀释与增浓

公式: $m_B = c_B V_B M_B$

$$c_A V_A = c_A' V_A'$$

原则: 稀释或增浓前后总溶质的量不变。

2)、标定溶液浓度的有关计算

公式: $m_A/M_A = (a/b) c_B V_B$

其中 A 代表基准物质。

该公式可计算:

- (1) 待标定溶液中溶质 B 的浓度。
- (2) 估算基准物质的称量范围。
- (3) 估算滴定剂的体积。

3)、物质的量浓度与滴定度之间的换算

$$(1) T_{B/A} = m_A/V_B$$

其中: B 为标准溶液 (滴定剂) 中溶质的化学式, A 为被测物质的化学式。 m_A 的单位为 g, V_B 的单位为 mL。

(2) 物质的量浓度与滴定度之间的换算公式

$$c_B = \frac{10^3 \times T_{B/A}}{M_A} \cdot \frac{b}{a} \quad (b/a \text{ 反应摩尔比})$$

$$T_{B/A} = c_B \times \frac{a}{b} \times \frac{M_A}{1000}$$

4)、被测物质的质量和质量分数的计算

公式: $m_A = (a/b) c_B V_B M_A$

$$\omega_A = \frac{m_A}{m_S} = \frac{(a/b) c_B V_B M_A}{m_S}$$

授课日期

第 9-10 周, 星期一, 1-2; 星期三, 5-6

教案编号

课程名称	基础化学 (含实训)	专业班级	化妆品技术 (3+证书) 251
教材名称	基础化学		
授课题目	第 4 章 化学反应速率		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (<input type="checkbox"/>); 见习 (<input type="checkbox"/>); 实训 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
教学目的	1、了解化学反应速率的概念和表示方法。 2、掌握浓度、压力、温度、催化剂对化学反应速率的影响。		
教学重点	掌握浓度、压力、温度、催化剂对化学反应速率的影响。		
教学难点	掌握浓度、压力、温度、催化剂对化学反应速率的影响。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input checked="" type="checkbox"/>); 示教 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
	无 (<input type="checkbox"/>)		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input type="checkbox"/>); 标本 (<input type="checkbox"/>); 实物 (<input type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学过程 时间安排	第一节 化学反应速率的表示 (2 学时) 第二节 影响化学反应速率的因素 (4 学时)		
思考题			
作 业			
教学后记			

第4章 化学反应速率

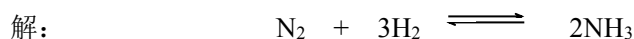
第一节 化学反应速率

化学反应速率定义：用单位时间内反应物浓度的减少或生成物的浓度增加来表示。若浓度用物质的量（ c ）来表示，单位为： mol/L ，时间用 t 来表示，单位为：秒（s）或分（min）或小时（h）来表示，则化学反应速率的数学表达式为：

$$v = \Delta c / t$$

单位是： $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ 或 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{min})$ 或 $\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{h})$

【例题】在 2L 的密闭容器中，加入 1mol 和 3mol 的 H_2 和 N_2 ，发生 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ，在 2s 末时，测得容器中含有 0.4mol 的 NH_3 ，求该反应的化学反应速率。



起始量（mol）： 1 3 0

2s 末量（mol）： 1-0.2 3-0.6 0.4

变化量（mol）： 0.2 0.6 0.4

则 $v_{\text{N}_2} = 0.2/2 \times 2 = 0.05 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$ $v_{\text{H}_2} = 0.6/2 \times 2 = 0.15 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

$v_{\text{NH}_3} = 0.4/2 \times 2 = 0.1 \text{ mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$

【明确】理解化学反应速率的表示方法时应注意的几个问题：

- 1、上述化学反应速率是平均速率，而不是瞬时速率。
- 2、无论浓度的变化是增加还是减少，一般都取正值，所以化学反应速率一般为正值。
- 3、对于同一个反应来说，用不同的物质来表示该反应的速率时，其数值不同，但每种物质都可以用来表示该反应的快慢。
- 4、在同一个反应中，各物质的反应速率之比等于方程式中的系数比。即：

$$v_{\text{N}_2} : v_{\text{H}_2} : v_{\text{NH}_3} = 1 : 3 : 2$$

5、对于在一个容器中的一般反应 $a\text{A} + b\text{B} = c\text{C} + d\text{D}$ 来说有：

$$v_{\text{A}} : v_{\text{B}} : v_{\text{C}} : v_{\text{D}} = \Delta c_{\text{A}} : \Delta c_{\text{B}} : \Delta c_{\text{C}} : \Delta c_{\text{D}} = \Delta n_{\text{A}} : \Delta n_{\text{B}} : \Delta n_{\text{C}} : \Delta n_{\text{D}} = a : b : c : d$$

6、用化学反应速率来比较不同反应进行得快慢或同一反应在不同条件下反应的快慢时，应选择同一物质来比较。例如：

可逆反应 $\text{A}(\text{g}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ ，在四种不同情况下的反应速率如下，其中反应进行得最快的是（ ）

A、 $v_{\text{A}} = 0.15 \text{ mol}/\text{L}\cdot\text{min}$ ； B、 $v_{\text{B}} = 0.6 \text{ mol}/\text{L}\cdot\text{min}$ ； C、 $v_{\text{C}} = 0.4 \text{ mol}/\text{L}\cdot\text{min}$ ； D、 $v_{\text{D}} = 0.01 \text{ mol}/\text{L}\cdot\text{s}$

对化学反应速率要注意以下几个问题：

- 1、物质浓度是物质的量浓度以 mol/L 为单位，时间单位通常可用 s、min、h 表示，因此反应速率的与常见单位一般为 mol/(l·s)、mol/(l·mon)或 mol/(l·h)。
- 2、化学反应速率可用反应体系中一种反应物或生成物浓度的变化来表示，一般是以最容易测定的一种物质表示之，且应标明是什么物质的反应速率。
- 3、用不同的物质表示同一时间的反应速率时其数值可能不同，但表达的意义是相同的，各物质表示的反应速率的数值有相互关系，彼此可以根据化学方程式中的各化学计量数进行换算：

对于反应 $mA(g) + nB(g) = pC(g) + qD(g)$ 来说，则有 $\frac{V_A}{m} = \frac{V_B}{n} = \frac{V_C}{p} = \frac{V_D}{q}$ 。

- 4、一般说在反应过程中都不是等速进行的，因此某一时间内的反应速率实际上是这一段时间内的平均速率。

第二节 影响反应速率的因素

2-1 浓度对反应速率的影响

1、元反应和非元反应

元反应：一步就能完成的反应；

非元反应：分几步进行的反应。

2、经验速率方程式

(1) 对于元反应 $aA + bB \rightarrow yY + zZ$

$$v = k \{c(A)\}^a \cdot \{c(B)\}^b; \quad v = k' \{p(A)\}^a \cdot \{p(B)\}^b$$

3、在其它条件不变的情况下，浓度对化学反应速率的影响

【表征性抽象】当其它条件不变时，增加反应物的浓度，可以增大反应的速率。

【原理性抽象】为什么增大反应物的浓度会影响反应速率呢？

(明确) 当增加反应物的浓度时，活化分子的数量增加，有效碰撞的频率增大，导致反应速率增大。

【对结论的再理解】

(1) 一个反应的速率主要取决于反应物的浓度，与产物的浓度关系不大；

(2) 对于可逆反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 来说，正反应的速率只取决于 A、B 两种物质的浓度，与 C、D 两种物质的浓度关系不大。而逆反应的速率只取决于 C、D 两种物质的浓度，与 A、B 两种物质的浓度关系不大。增加 A 或 B 的浓度只可以使正反应的速率增大，不会影响逆反应的速率；

(3) 固体和纯液体的浓度是一个常数，所以增加这些物质的量，不会影响反应的速率。

【应用】

- 1、用饱和食盐水代替水制乙炔，以减缓太快的反应速率。
- 2、制 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 时，通过降低 NaOH 溶液的含氧量（给溶液加热）来降低 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被氧化的速率。

2-2 在其它条件不变的情况下，压强对化学反应速率的影响

【提出问题】压强是怎样对化学反应速率进行影响的？

【收集事实】途径：已有的实验知识

（提出以下几个实验）对比

- 1、10ml、0.1mol/L 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液与 0.1 摩/升的硫酸 10 毫升反应的实验。
- 2、 CaO 固体与 SiO_2 固体在高温下反应生成 CaSiO_3 。
- 3、 SO_2 与 O_2 在一密闭容器内反应生成 SO_3 。

（讨论）给上述三个反应的容器加压，三个反应的反应物的浓度是怎样变化的？

【事实的处理】

列表比较

编号	反应物的状态	加压后反应物浓度变化	加压后反应的速率变化
1			
2			
3			

【表征性抽象】对于有气体参加的反应来说，当温度一定时，增大体系的压力，反应速率会加大。

【原理性抽象】为什么增大压强会影响有气体参加的化学反应的速率？

- 1、一定量气体的体积与其所受的压强成正比。这就是说，如果气体的压强增大到原来的 2 倍，气体的体积就缩小到原来的一半，单位体积内的分子数就增多到原来的 2 倍，即体系中各个物质的浓度都增加，所以化学反应速率增大。相反，减小压强，气体的体积就扩大，浓度减小，因而反应速率减小。
- 2、如果参加反应的物质是固体、液体或溶液时，由于改变压强对它们的体积改变很小，因而它们的浓度改变也很小，可以认为压强与它们的反应速率无关。

【结论的再理解】

- 1、压强对反应速率的影响是通过改变浓度而影响反应速率的。我们在分析压强对反应速率的影响时，应最终落实到浓度上，将压强问题转化为浓度问题。
- 2、对于那些反应物和生成物都有气体参加的可逆反应来说，增大体系的压强，反应物和生成物的浓度都增加，所以，正反应的速率和逆反应的速率都增大。

2-3 在其它条件不变的情况下，温度对化学反应速率的影响

【提出问题】温度是怎样对化学反应速率进行影响的？

【收集事实】途径：1、观察演示实验。 2、回顾过去已有的化学知识和所掌握的实验事实。

【演示实验】10ml 同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液分别在不同温度下与 0.1 摩/升的硫酸 10 毫升反应的对比实验。

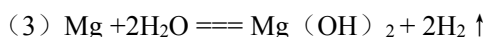
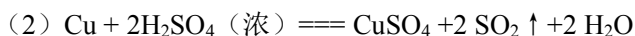
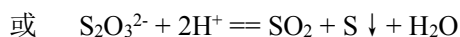
【复习回顾】

1、Cu 与浓硫酸在常温条件下和在加热条件下反应情况的对比。

2、Mg 条分别与冷水和沸水的反应情况的对比。

【实验事实的处理】

1、化学用语化（写方程式）



2、表格化

(1) 同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液在不同温度下与 0.1 摩/升的硫酸 10 毫升反应的对比表

编号	0.1mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.1mol/L H_2SO_4	反应温（℃）	反应中出现浑浊的时间（秒）
1	10ml	10ml	冷水	
2	10ml	10ml	热水	

(2) Cu 与浓硫酸在常温条件下和在加热条件下反应情况对比表

编号	Cu 与浓硫酸在常温条件下反应	Cu 与浓硫酸在加热条件下反应
1		
2		

(3) Mg 条分别与冷水和沸水的反应情况对比表

编号	Mg 条与冷水反应	Mg 条与热水反应
1		
2		

【表征性抽象】在其它条件不变的情况下，升高温度，化学反应要加快。经过实验测定，温度每升高 10℃，反应速率通常要增大到原来的 2~4 倍。

【原理性抽象】为什么升高温度会使反应速率加快？

（明确）当反应物浓度一定时，分子总数一定，升高温度，反应物分子的能量增高，是活化分子的百分比增大，因而活化分子数量增多，有效碰撞频率增大，所以，反应速率加大。

【对结论的再理解】对于可逆反应来说，升高体系的温度，反应物和生成物中的活化分子数都增加，所以，正反应的速率和逆反应的速率都增大。

【应用】1、在实验室进行化学反应时，常常通过给反应物加热来增大反应的速率。

2、合成氨工业中，是在 500℃ 的条件下进行反应，以加快反应进行的速度。

3、为防止食品变质，我们将食品放入冰箱中保存，以降低食品变质的速率。

2-4 催化剂对化学反应速率的影响

【提出问题】催化剂是怎样影响化学反应速率的？

【收集事实】途径：1.观察演示实验。2.回顾已有知识

（演示实验）过氧化氢分解的对比实验

（复习回顾）用 KClO_3 制氧气的实验

【实验事实的处理】

1、写化学方程式



2、列表对比

(1) 过氧化氢分解实验的对比表

编号	无催化剂时的反应情况	有催化剂时的反应情况
1		
2		

(2) 用 KClO_3 制氧气实验的对比表

编号	无催化剂时的反应情况	有催化剂时的反应情况
1		
2		

【表征性抽象】催化剂能加快化学反应速率。

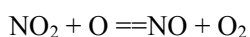
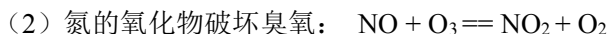
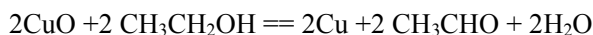
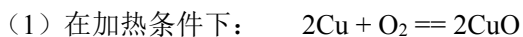
【原理性抽象】为什么催化剂能加快化学反应速率？

（明确）当温度和反应物浓度一定时，使用催化剂可使反应途径发生改变，从而降低了反应的活化

能，使得活化分子的百分比增大，因此活化分子的数目增多，有效碰撞频率增大，故化学反应速率加大。

【对结论的再认识】

1、催化剂改变化学反应速率的原因仅仅是改变始态到终态的途径，不改变反应的结果。例：



2、能加快反应速率的催化剂叫正催化剂；能减慢化学反应速率的催化剂叫负催化剂。

3、对可逆反应而言，正催化剂使正、逆反应速率都加快，且加快的程度相同。相反，负催化剂使正、逆反应速率都减小，且减小的程度相同。

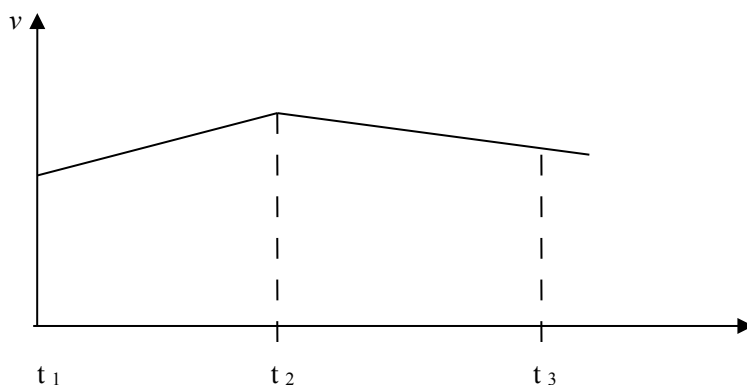
【应用】催化剂在现代化学和化工生产中占有极为重要的地位。大约 85% 的反应需要催化剂。尤其是现代大型化工业、石油工业中，很多反应还必须使用性能良好的催化剂。例：接触法制硫酸工业。

【课堂练习】1、要使得在容积恒定的密闭容器中进行的可逆反应 $2\text{A}_{(\text{气})} + \text{B}_{(\text{固})} \rightleftharpoons 2\text{C}_{(\text{气})} + \text{Q}$ ($\text{Q} > 0$) 的正反应速率显著加快，可采用的措施是（不考虑固、气态间的接触面积）（ ）

A. 降温 B. 加入 B C. 增大体积使压强减小 D. 加入 A

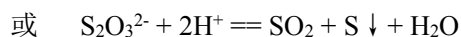
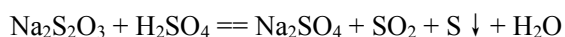
2、把除去氧化膜的镁条放入一定浓度的稀盐酸的试管中，发现 H_2 的生成速度 v 随时间 t 变化如图。

其中 t_1 — t_2 速度变化的原因是 _____ ； t_2 — t_3 速度变化的原因是 _____。



【实验事实的处理】

1、写化学方程式或离子方程式



2、列表对比

不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液与 0.1 摩/升的硫酸反应的对比实验表

编号	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液	水	硫酸	出现浑浊的时间(秒)
1	10ml	0	10ml	
2	5ml	5ml	10ml	

第5章 化学热力学基础

一、化学反应中的质量关系（质量守恒定律）

从宏观上看，化学反应是由反应物转变成生成物，既是旧的物质消耗，又有新的物质生成；

从微观上看，则是物质内部的分子、离子或原子团的重新排列和组合，亦即化学键的重组。

质量守恒定律：参与化学反应前各种物质的总质量等于反应后全部生成物的总质量，这是化学反应的一个基本定律。

二、化学反应中的能量关系

专门研究能量相互转换规律的一门科学——热力学。

利用热力学的基本原理研究化学反应的学科——化学热力学。

（一）基本概念和术语

1、体系和环境

体系——作为研究对象的那部分物质或空间。

环境——体系之外与体系密切联系的其它物质或空间。

按照体系和环境间能量和物质的交换情况，可将体系分为以下三类：

敞开体系——体系与环境间既有物质交换，又有能量交换。

封闭体系——体系与环境间，没有物质交换但有能量交换

孤立体系——体系与环境间，物质与能量均不发生交换。

2、状态和状态函数

体系的状态——指体系中一切客观性质的综合。如确定一瓶气体的状态，可用 p 、 V 、 T 和气体物质的量 n 来描述。

当体系的所有性质都有确定值时，该体系处于一定状态，反过来，若体系状态确定了，则体系中一切宏观性质也就有了确定的数值。

如果体系中某种或几种性质发生变化，则体系状态也就发生了变化。

这种能够表征体系特征的每个个别的宏观性质，称为体系的状态函数。

体系与环境中的某些物理量如功和热并不是状态函数。

状态函数的特征是：体系状态发生变化时，状态函数的改变量，只与体系的始态和终态有关，而与状态变化的具体途径无关。

例如：1mol 理想气体

	$P_1 \longrightarrow P_2$	
始态 I	$T_1 \longrightarrow T_2$	II 终态
$p_1=101325\text{Pa}$		$p_2=1013250\text{Pa}$
	$\Delta p = p_2 - p_1 = 911925\text{Pa}$	
$V_1=22.414 \times 10^{-3}\text{m}^3$		$V_2=4.48 \times 10^{-3}\text{m}^3$
	$\Delta V = V_2 - V_1 = -17.92 \times 10^{-3}\text{m}^3$	
$T_1=273\text{K}$		$T_2=546\text{K}$
	$\Delta T = T_2 - T_1 = 273\text{K}$	

3、热和功

热和功是体系状态发生变化时与环境交换或传递能量的两种不同形式。

热——体系与环境间因温度不同（因而存在温差）而传递的能量。

功——除热以外，其它各种形式被传递的能量都称为功。功有多种形式，如机械手作的机械功，电能作的电功，化学反应作体积功等等。

在化学反应中涉及较广的是体积功，即由于化学反应发生引起体系体积变化反抗外力作用而与环境交换的功，称为体积功；其他功统称非体积功。

通常热量—— Q ，功—— W ，单位均为焦耳(J)或千焦(kJ)。

它们数值的正负号使用是人为规定的，根据国际最新规定，以体系的能量得失为标准：

(1) 若体系能量增加（即从环境得到能量）：

$Q > 0$ （体系吸热）， $W > 0$ （环境对体系做功）；

(2) 若体系能量减少（即体系损失能量）： $Q < 0$ （体系放热）， $W < 0$ （体系对环境做功）。

注意：由于热和功是体系发生状态的某过程中改变与环境间交换能量的两种形式，因此热和功途径有关不仅与体系的始、终态有关，而且还与过程的具体，所以它们不是状态函数。

4、热力学能

体系内部所有能量的总和，称热力学能（曾称内能），符号为“ U ”，体系内部的能量很多，如体系内分子、原子、离子等的内动能；分子、原子、离子间的相互作用能（含位能和化学键）；分子内部各种微粒如原子、原子核，电子等运动的能量与粒子间的相互作用等等。由于这些内部质点

运动和相互作用的复杂性，因而到目前为止（任何）体系的热力学能的绝对值难以测定。

但它是体系自身的属性，体系在一定状态下，其热力学能应有一定的值，故 U 是状态函数，因为“ U ”是状态函数，其改变量 U 只与体系的始、终态有关，而与变化过程的途径无关。

5、能量守恒

在孤立体系中能量不会自生自灭，但可从一种形式变为另一种形式，其总量不变，这个经验规律即称能量守恒定律。

若一个封闭体系，体系从环境吸热 (Q)，又从环境得功（即环境对体系做功）(W)，则热力学能从 U_1 变到 U_2 的状态。 $\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W$ 此即为热力学第一定律的数学表达式，含义是：封闭体系热力学能 U 的变化等于体系吸收的热和体系从环境所得的功的总和。即能量守恒定律在热、功传递过程中的具体表述。

（二）反应热和反应焓变

1、恒压反应热和反应焓变

反应热——化学反应时，若体系不做非体积功，且反应终态的温度恢复反应始态的温度时体系吸收或放出的热量。

通常化学反应是在恒压条件下进行的（如敞口进行的化学反应），如果体系不做非体积功，终态温度等于始态温度，这过程的反应热称为恒压反应热 Q_p 。

对于有气体参加或生成的反应，可能会引起体积变化 (ΔV)，则体系对环境做功，

$$W = -P(V_2 - V_1) = -P \cdot \Delta V$$

对于封闭体系，体系只作体积功的恒压过程，由热力学第一定律可得到：

$$\Delta U = Q_p + W = Q_p - P\Delta V = Q_p - P(V_2 - V_1)$$

$$Q_p = (U_2 - U_1) + P(V_2 - V_1) = U_2 + PV_2 - U_1 - PV_1 = (U_2 + PV_2) - (U_1 + PV_1)$$

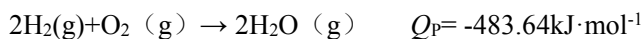
令 $H = U + pV$ ， H 称为焓，因 U 、 p 、 V 均为状态函数，所以 H 也是状态函数。

显然 H 的绝对值目前也难测到。其能测定并有实际意义的则是状态改变时焓的改变值 ΔH ，称焓变。

$$\text{由上式可得： } Q_p = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = \Delta H$$

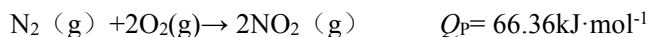
即：在恒压及反应始、终态温度相等条件下，反应热等于生成物与反应物的焓差，即恒压反应热等于体系的焓变。

如：恒压（298.15K）下



体系的焓值减小，表明此反应为放热反应。

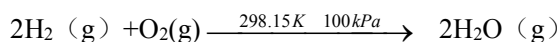
恒压 (298.15K) 下



体系的焓值增加，表明此反应为吸热反应。

2、热化学反应方程式

表示化学反应与热效应 (反应热) 关系的方程式，称为热化学反应方程式。



$$Q_p = \Delta_r H_m^\theta = -483.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

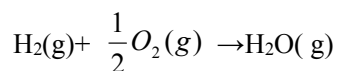
此式表示：在 298.15K, 100kPa (p) 下，当反应进度为 1mol 时，放出 483.64kJ 的热量， $\Delta_r H_m^\theta$ 称摩尔反应焓变。

书写热化学方程式应注意以下几点：

(1) 要注明反应的温度和压力，如果是 100 kPa, 298.15K 可略去不写。严格说， T 对 ΔH 是有影响的，但一般影响不大，故计算在其它温度下仍可按 298.15K 时处理。

(2) 必须按物质的聚集状态，气 g(gas)，液 l (liquid)，固 s (solid)，若上式中 H_2O 为 l，则 $Q_p = -571.66\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(3) 同一反应，化学计量方程式不同， Q_p 也不同，例如



$$Q_p = \Delta_r H_m = -241.82\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(4) 正逆反应的 Q_p 绝对值相同，但符号相反。

3、赫斯定律

反应热一般可通过实验测出，但有的反应热难测定，如 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的 Q_p ?

但 $\text{C}(\text{s})$ 燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ (恒温、恒压下) 可按两种不同途径完成。

1840 年俄籍瑞士人，G.H.Hess，根据大量的实验结果总结出一条规律：一个化学反应如果分几步完成，则总反应热等于各步反应的反应热之和，称赫斯定律。

$$Q_p = Q_{p1} + Q_{p2}$$

从热力学观点，化学反应的 $\Delta_r H_m$ 只取决于反应的始、终态，与反应途径无关，且恒温恒压下：

$$Q_p = \Delta H$$

故赫斯定律为： $\Delta_r H_m = \Delta H_1 + \Delta H_2$

则 $Q_{p1} = \Delta H_1 = \Delta_r H_m - \Delta H_2 = [(-393.51) - (-282.98)]\text{kJ} = -110.53\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

应用此定律，不仅可计算某些恒压反应热 $\Delta_r H_m$ ，从而可以减少大量实验测定工作，且还可计算

难以或无法用实验测定的某些反应的反应热。

(三) 应用 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算

1、标准状态

出于理论研究的需要，化学热力学规定了物质的标准状态（简称标准态）。

气体—— $p^\theta = 100\text{kPa}$ 下纯气体的状态

液体、固体—— p^θ 下，最稳定的纯液体、纯固体的状态

液液中的溶质—— p^θ 下，质量摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ （常近似为 $C^\theta = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）时的状态

（ p^θ 的具体数值 1993 年国际标准化组织统一采用 101.325kPa —— 100kPa ，数值改动后除对某些热力学常数有微小变动外，一般影响不大。）

物质标准态并无温度的规定。

2、标准摩尔生成焓（ $\Delta_f H_m^\theta$ ）

$\Delta_f H_m^\theta$ ——在标准态下，由最稳定的纯态单质

生成单位物质的量的某物质时的焓变或恒压反应热（ Q_p ），称为该物质的标准摩尔生成焓。其单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， T 通常为 298.15K 。

如 $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow[298.15\text{K}]{p^\theta} \text{CO}_2(\text{g})$

$$Q_p = \Delta_r H_m^\theta = -393.51\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} = \Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g})$$

$\Delta_r H = H_2(\text{生成物}) - H_1(\text{反应物})$ ，显然根据 $\Delta_f H_m^\theta$ 的定义，

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{最稳定纯态单质}) = 0。$$

3、利用 $\Delta_f H_m^\theta$ 计算

对一般的化学反应： $c\text{C} + d\text{D} \rightarrow y\text{Y} + z\text{Z}$ 各物均处于温度为 T （通常用 298.15K ）的标准状态下，则

$$\Delta_r H_m^\theta = [y\Delta_f H_m^\theta(\text{Y}) + z\Delta_f H_m^\theta(\text{Z})] - [c\Delta_f H_m^\theta(\text{C}) + d\Delta_f H_m^\theta(\text{D})]$$

第6章 气体和分散体系

第一节 物质的聚集状态

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

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

对任何物质来说，当改变外界条件(如温度，压力等)时，其存在状态亦发生变化。尽管这种变化

是物理变化，但它常与化学变化相伴随，进而对物质的化学行为产生影响。因此，学习和了解物质各种存在状态的内在规律，不仅可以说明许多物理现象，而且可以解决众多的化学问题。

1-1 气体

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

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

一、理想气体状态方程

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

$$pV = nRT$$

此式称为理想气体状态方程。式中 R 叫做摩尔气体常数，其值等于 1 mol 任何理想气体的 pV/T 值，其数值可根据阿伏加德罗定律来求得。 $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

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

二、混合气体分压定律（道尔顿分压定律，阿马格分容定律）

由于理想气体分子之间没有作用力，一种气体的压强不因其它气体的存在与否而改变。因此，理想气体状态方程与气体的分子组成无关。1801 年，道尔顿(J.Dalton)提出：“混合气体的总压等于各组分气体的分压之和”。这就是混合气体的分压定律。所谓分压，就是指在混合气体中每一种组分气体单独占有与整个混合气体相同体积时的压强。 $p = p(1) + p(2) + \dots + p(i)$ 式中， p 为混合气体的总压强， $p(i)$ 组分气体的分压。

分压定律可由理想气体状态方程直接导出。如果将理想气体状态方程分别应用于整个混合气体的 i 组分气体，则有： $p_i = x_i \times p$

其中为 i 组分气体物质的量分数。混合气体中组分的分压等于该组分的物质的量分数与总压力的乘积。这是分压定律的另一种表达形式。

在实际应用中，混合气体的组成常用各组分气体的体积百分数来表示。在恒温下，把混合气体分离成各个单独组分，并使其与混合气体具有相同的压力，此时该组分气体所占有的体积称为该组分的分体积。

1-2 液体

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

不同种液体相互混合时，有的可以完全互溶，有的只能部分互溶，有的甚至基本不互溶，这说明不同种液体分子间的相互作用很不相同。一般来说，在不发生化学反应的情况下，不同类的液体混合时，它们之间的分子相互作用愈相近（似），则互溶得愈好，反之，则不互溶。显然，液体的性质介于气体与固体之间。因为对液体的结构了解甚少，因此，对液体性质的研究还有待深入。

一、气—液平衡

当对某一气体逐步增大压力时，气体分子间的距离不断减小，分子间力（见后面有关章节）不断增大，最后当分子间力超过由于分子热运动使分子相互离开的趋势时，气体就转化成液体，这个过程叫做凝聚（或液化）。对于一定的物质而言，分子间力是有一定大小的，所以分子间力能否克服分子热运动的逃逸能力，不仅取决于施加压力的大小以使分子间距离缩短的程度，而且还取决于温度的高低。只有当气体冷却到某一温度 T_c 或更低时，才能用加压的办法使气体液化。每一种气体都有一特征的 T_c ，称为临界温度。例如氨（ NH_3 ）的 T_c 是 405.6 K，二氧化碳是 304.2 K，氧气是 154.8 K，氦为 5.2 K。

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

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

二、蒸气压

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

蒸气压是液体的重要特性之一，它是温度的函数。液体蒸气压随温度有明显的变化，当温度升高时，分子的动能增加，表面层分子逸出液面的机会增加，随之气体分子返回液面的数目也逐渐增多，直到建立起一个新平衡状态，这个过程的结果是蒸气压增大。若将蒸气压对温度作图，则可得到一条曲线，叫做蒸气压曲线。

三、沸点

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

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

四、液体的表面张力

液体内部的分子与表层分子所受的作用力是不相同的。在液体内部，分子受周围其它分子的吸引力是对称的，而表层分子受周围其它分子的吸引力是不对称的。因为表面层分子是处在气体与液体的界面上，气相分子对它吸引力较小，而液体内部分子对它的吸引力较大，因此，表层分子有朝液体内部迁移的趋势，所以液体表面常显示出自动收缩的现象。

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

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

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

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

1-3 固体

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

晶体与非晶体有些相似之处，但有更多的不同特征：

- (1) 晶体具有规则的几何形状，非晶体则没有。
- (2) 晶体具有固定的熔点，这些物质在熔点以上呈流体，熔点以下是固态，在熔点时液态和固态共存。非晶体无固定的熔点，如玻璃受热时只是慢慢软化而成液体，没有固定的熔点。
- (3) 晶体显各向异性，非晶体显各向同性。

在容器中加热晶体，温度的升高使晶体中的粒子能量增大，振动加剧。在一定的温度和压力下，粒子的动能增大到足以克服它们之间的相互作用，粒子能够自由移动时，固体开始变成液体，达到液—固态动态平衡。这时温度不再升高，一直到全部固体变成液体，这一过程叫做固体的熔化，而

相反的过程则称为凝固。在一定条件下，固体与其气体也可达到动态平衡。例如把冰放入密闭容器中，可测得一定温度下的冰与水蒸气平衡时的蒸气压。温度升高，冰的蒸气压增大。在一定条件下，固体越过熔化阶段直接变成气体的现象叫做升华，如寒冬的冰雪可也接变成水蒸气，而气体不经过液化阶段直接变为固体的过程叫做凝华，如晚秋初冬时的降霜即为一例。固体的性质与其晶体结构密切相关。

某此物质因其具有很大的有序排列特征，以致其结晶受热变成液体的过程分为两个阶段：第一阶段只失去晶体的周期性，但仍保持其各向异性，这个中间状态叫做液态晶体（简称液晶）；第二阶段失去各向异性后变成各向同性的真正液体。液晶在外观上看是半透明或混浊的流体，它的力学性质像液体，可以自由流动，但其光学性质却像晶体有各向异性。液晶有一些奇特性质，如向列型液晶随电压变化透明性不同，加电压后变成透明，液晶数码显示器就是利用了它的这种性质。现在已发现几千种有机化合物能呈液态晶体，它们多为芳香族化合物。

第二节 稀溶液的依数性

一、溶液的一般概念

1. 分散系及其分类

物质除了以气态、液态和固态的形式单独存在以外，大多数是以一种（或几种）物质分散在另一种物质中构成混合体系的形式存在的。例如：氯化钠分散在水中形成生理盐水，粘土微粒分散在水中形成泥浆，奶油、蛋白质和乳糖分散在水中形成牛奶，水滴分散在空气中就形成了雾。这些混合体系称为分散系。在分散系中，被分散了的物质称为分散质，它是不连续的；容纳分散质的物质称为分散剂，它是连续的。如生理盐水，氯化钠是分散质，水是分散剂。在分散系内，分散质和分散剂可以是气体、液体和固体三种聚集状态中的任何一种，这样就可以组成多种不同的分散系。按分散质和分散剂的聚集状态不同，分散系可分为以下几类，见表 1-1。

表 1-1 分散系按聚集状态的分类

分散质	分散剂	举 例
气	气	空气、煤气
气	液	汽水、泡沫
气	固	木炭、海棉、泡沫塑料
液	气	云、雾
液	液	石油、豆浆、牛奶、白酒、一些农药乳浊液
液	固	硅胶、冻肉、珍珠
固	气	烟、灰尘

固	液	泥浆、糖水、溶胶、油漆
固	固	有色玻璃、合金、矿石

按分散质粒子直径的大小，常把液态分散系分为三类：低分子或离子分散系、胶体分散系和粗分散系，见表 1-2。

表 1-2 分散系按分散质粒子直径大小的分类

分散系类型	低分子、离子分散系 (溶液)	胶体分散系 (溶胶、高分子溶液)	粗分散系 (乳浊液、悬浊液)
分散质粒子直径	<1 nm	1~100 nm	>100 nm
分散质	小分子或离子	大分子、分子的小聚集体	分子的大聚集体
主要性质	透明、均匀、最稳定；能透过滤纸与半透膜，扩散速度快；普通显微镜还是超显微镜都看不见。	透明、不均匀，稳定；能透过滤纸但不能透过半透膜，扩散速度慢；普通显微镜看不见，超显微镜下可分辨。	不透明，不稳定；不能透过滤纸，扩散很慢；普通显微镜下可能看见。
实例	生理盐水	氢氧化铁、碘化银溶胶	泥浆、牛奶、农药乳剂

2. 溶液的一般概念

(1) 定义：

是一种物质以分子、原子或离子状态分散在另一种物质中所形成的均匀而稳定的体系(分散系)。

(2) 组成：溶剂和溶质。

(2) 溶液的特征：均一、稳定。

(3) 溶液的分类：

根据溶质的溶解情况可分为饱和溶液和不饱和溶液。饱和溶液：在一定温度、一定量的溶剂中，溶质不能再溶解的溶液。不饱和溶液：在一定温度、一定量的溶剂中，溶质可以继续溶解的溶液。

(4) 溶解度：

一定温度下，某固体物质在 100 克溶剂中达到饱和时所溶解的质量，叫做这种物质在该溶剂中的溶解度。影响因素：溶质的本性，温度，溶剂的种类等。

二、溶液浓度的若干表示方法

在一定量的溶液或溶剂中所含溶质的量叫溶液的浓度。我们用 A 表示溶剂，用 B 表示溶质，在化学上常用的浓度表示法有物质的量浓度、质量摩尔浓度、摩尔分数、质量分数等。现简介如下：

1. 质量分数

混合系统中，某组分 B 的质量 (m_B) 与混合物总质量 (m) 之比，称为组分 B 的质量分数。用符号 ω_B 来表示，其量纲为 1。质量分数是不随温度变化而变化的。

$$\omega_B = \frac{m_B}{m}$$

质量分数，以前常称质量百分浓度（用百分率表达则再乘以 100%）。

2. 物质的量浓度

物质的量浓度是指单位体积溶液中含有溶质 B 的物质的量。常用符号 c_B 表示。

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

式中， n_B 为溶质的物质的量，单位 mol； V 为溶液体积，单位 L 或 dm^3 。 c_B 为物质 B 的物质的量浓度，单位 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ；B 是溶质的基本单元。

由于溶液的体积随温度而变，所以物质的量浓度也随温度变化而改变。为了避免温度对数据的影响，常使用不受温度影响的浓度表示方法，如：质量摩尔浓度、摩尔分数、质量分数等。

3. 质量摩尔浓度

质量摩尔浓度是指每千克溶剂中所含溶质的物质的量。用符号 b_B 表示。

$$b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

式中， n_B 为溶质的物质的量，单位为 mol； m_A 为溶剂的质量，单位为 kg。所以，质量摩尔浓度的单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。由于物质的质量不受温度的影响，所以质量摩尔浓度是一个与温度无关的物理量。常用于稀溶液依数性的研究。对于较稀的水溶液来说，质量摩尔浓度近似地等于其物质的量浓度。

4. 摩尔分数

所谓溶液某组分的摩尔分数是该组分的物质的量占溶液中所有物质总的物质的量的分数，也叫物质的量分数。用 x 来表示，其量纲为 1。

对于多组分系统溶液来说，某组分 A 的摩尔分数为： $x_A = \frac{n_A}{\sum n_i}$ ， n_i 为系统中物质 i 的物质的量。

对于双组分系统的溶液来说，若溶质的物质的量为 n_B ，溶剂的物质的量为 n_A ，则其摩尔分数分别为：

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

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

则 $x_A + x_B = 1$ ，对于多组分系统来说有 $\sum x_i = 1$ 。

三、稀溶液的依数性

1. 水的物理、化学性质

水的物理性质

(1) 常温常压下，水是一种无色无味的液体；标准压力下，水的凝固点为 0°C ，沸点为 100°C ； 4°C 时，水的密度为 1 g/cm^3 。

(2) 水的反常膨胀性。

(3) 水的比热容比较大。

(4) 水的良好分散性。

水的化学性质

水是一种具有反应活性的物质，即使在室温下它也容易参加许多不同类型的化学反应。另外，水还能使许多的化合物或离子水解；也可以与许多物质形成结晶水合物。

2. 稀溶液的依数性

溶液的性质既不同于纯溶剂，也不同于纯溶质。溶液的性质可分两类：一类性质与溶质的本性及其和溶剂的相互作用有关，如溶液的颜色、密度、气味、导电性等。第二类性质与溶质的本性无关，只取决于溶液中溶质的粒子数目，如稀溶液的蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低和渗透压等。这些与溶质的性质无关，只与溶液的浓度（即溶液中溶质的粒子数）有关的性质称为稀溶液的依数性。在非电解质的稀溶液中，溶质粒子之间及溶质粒子与溶剂粒子之间的作用很微弱，因此这种依数性呈现明显的规律性变化，溶液越稀这种依数性越强。在浓溶液中，由于粒子之间的作用较明显，溶液的性质受到溶质的影响，因此情况比较复杂。本节我们主要讨论难挥发的非电解质形成的稀溶液的依数性。

(1) 溶液的蒸气压下降

若将液体置于密闭的容器中，液体中的一部分分子会克服其他分子对它的吸引而逸出，成为蒸气分子，这个过程叫做蒸发。同时，液面附近的蒸气分子又可能被液体分子吸引重新回到液体中，这个过程叫凝聚。开始时，因为空间没有蒸气分子，蒸发速度较快，但随着蒸发的进行，凝聚的速度逐渐加快。一定时间后，蒸发速度和凝聚速度会相等，此时液体和它的蒸气处于动态平衡状态，此时的蒸气称为饱和蒸气，饱和蒸气所产生的压力称为饱和蒸气压，简称蒸气压。蒸气压的单位为 Pa 或 kPa。越是容易挥发的液体，它的蒸气压就越大。在一定温度下，每种液体的蒸气压是固定的。

例如，20℃时，水的蒸气压为 2.33 kPa，酒精的蒸气压为 5.85 kPa。因为蒸发时要吸热，所以温度升高时，将使液体和它的蒸气之间的平衡向生成蒸气的方向移动，使单位时间内变成蒸气的分子数增多，因而液体蒸气压随温度的升高而增大。

实验证明，液体中溶解有难挥发的溶质时，液体的蒸气压便下降，因此，在同一温度下，溶液的蒸气压总是低于纯溶剂的蒸气压。因为难挥发的溶质的蒸气压一般都很小，所以在里所指的溶液的蒸气压，实际上是指溶液中溶剂的蒸气压。纯溶剂蒸气压与溶液蒸气压之差，称为溶液的蒸气压下降 (Δp)。

蒸气压下降的原因是由于溶剂中溶入溶质后，溶液的一部分表面被溶质分子占据，而使单位面积上的溶剂分子数减少，同时溶质分子和溶剂分子的相互作用，也能阻碍溶剂的蒸发。因此，在单位时间内从溶液中蒸发出来的溶剂分子要比纯溶剂少。因此在蒸发和凝聚达到平衡时，溶液的蒸气压必然比纯溶剂的蒸气压小。

1887 年，法国物理学家拉乌尔 (F. Raoult) 根据大量实验结果提出：“在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压等于纯溶剂的蒸气压乘以溶剂在溶液中的摩尔分数。”这种定量关系称为拉乌尔定律，其数学表达式为：

$$p = p^* x_A$$

式中， p^* 为纯溶剂的饱和蒸气压， p 为溶液的蒸气压， x_A 为溶剂的摩尔分数。因为 $x_A + x_B = 1$ (x_B 为溶质的摩尔分数) 则：

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

$$\Delta p = p^* - p = p^* x_B$$

换句话说，在一定温度下，稀溶液的蒸气压下降和溶质的摩尔分数成正比。

在稀溶液中， $n_A \gg n_B$ ， n_A 为溶剂的物质的量， n_B 为溶质的物质的量。因此：

$$\text{由 } x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} \text{ 知 } x_B \approx \frac{n_B}{n_A}, \text{ 所以 } \Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A}$$

在一定温度下，对于一种溶剂来说， p^* 为定值。若溶剂为 1000 g，溶剂的摩尔质量为 M_A ，有：

$$\Delta p \approx p^* \frac{n_B}{n_A} = p^* \frac{M_A n_B}{1000} = K b_B \quad (\text{令 } p^* M_A = K)$$

K 是一个常数，其物理意义是 $b_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时溶液的蒸气压下降值。所以拉乌尔定律也可以表

示为：在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降和溶液的质量摩尔浓度 b_B 成正比。

(2) 溶液的沸点升高

当液体的蒸气压等于外界大气压时，液体沸腾，此时的温度就是该液体的沸点。例如在 373.15 K (100 °C) 时，水的蒸气压与外大气压 (101.3 kPa) 相等，所以水的沸点是 373.15 K (100 °C)。

如果在水中溶有难挥发的溶质，溶液的蒸气压会下降，要使溶液的蒸气压和外界大气压相等，就必须升高溶液的温度，所以溶液的沸点总是高于纯溶剂沸点，其升高值为 Δt_b ，见图 1-1。如在常压下海水的沸点高于 373.15 K 就是这个道理。

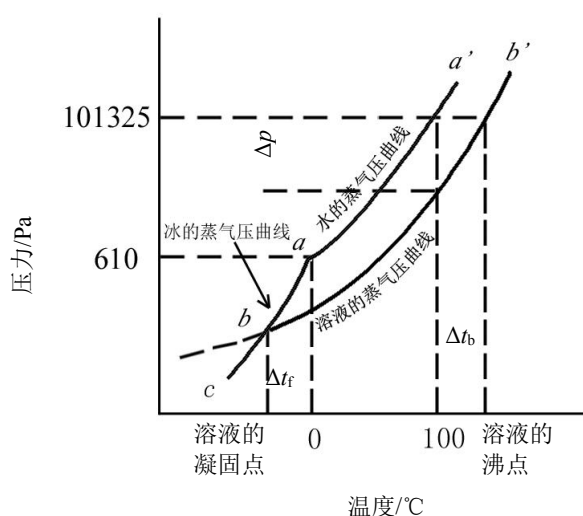


图 1-1 水、冰和溶液的蒸气压曲线图

若用 t_b^* ， t_b 分别表示纯溶剂的沸点和溶液的沸点，则沸点升高值 Δt_b 为 $\Delta t_b = t_b^* - t_b$ ，和溶液的蒸气压下降一样，也可导出：

$$\Delta t_b = K_b b_B$$

式中， K_b 为溶剂摩尔沸点升高常数，单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ ； K_b 只取决于溶剂本身的性质，而与溶质无关，不同溶剂的 K_b 值不同。书中表 1-6 列出了几种常用溶剂的摩尔沸点升高常数。

(3) 溶液的凝固点降低

固体也或多或少地蒸发，因而也具有一定的蒸气压。在一般情况下，固体的蒸气压都很小。和液体一样，在一定温度下，固体的饱和蒸气压也为一个定值。固体的蒸发也要吸热，所以固体的蒸气压随温度的升高而增大。

0 °C 时，水和冰共存，这时水和冰的蒸气压都是 0.61 kPa。物质的液态和固态的蒸气压相等时的温度（或物质的液相和固相共存时的温度）称为该物质的凝固点。

当在 0 °C 的冰水两相平衡共存系统中，加入难挥发的非电解质后，会引起液相水的蒸气压下降，而固相冰的蒸气压则不会改变，所以冰的蒸气压高于水的蒸气压，于是冰就要通过融化成水来增加液相水的蒸气压，从而使系统重新达到平衡。在固相融化的过程中，要吸收系统的热量，因此，新平衡点的温度就要比原平衡点的温度低，溶液的凝固点总是低于纯溶剂的凝固点，其降低值为 Δt_f ，见图 1-1。

与此溶液的沸点升高一样，溶液凝固点下降也与溶质的含量有关，即：

$$\Delta t_f = K_f b_B$$

式中 K_f 为摩尔凝固点下降常数，单位为 $K \cdot kg \cdot mol^{-1}$ ，可以把它们看作在 1000 g 某溶剂中加入 1 mol 的难挥发的非电解质的溶质时，溶液凝固点下降的热力学温度值。书中表 1-6 中列出了几种常见溶剂的 K_f 值。

溶液凝固点降低的理论在实际中有很重要的应用。冬天为防止汽车水箱冻裂，常在水箱中加入少量甘油或乙二醇，以降低水的凝固点。食盐和冰的混合物是常用的致冷剂。在冰的表面撒上食盐，盐就溶解在冰表面上少量的水中，形成溶液，此时溶液的蒸气压下降，凝固点降低，冰就要融化，吸收大量的热，故盐冰混合物的温度降低，温度可降至 251 K (−22 °C)。若用 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和冰的混合物，温度可降至 218 K (−55 °C)。因此，冰盐混合而成的冷冻剂，广泛的应用在水产品和食品的保存和运输中。在冬季，建筑工人经常在泥浆中加入食盐或氯化钙，也是利用这个道理。

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

(4) 参透压

如果把一杯浓蔗糖溶液和一杯水混合，片刻后就得到均匀的稀蔗糖溶液，这种现象被称为扩散。但如果在浓蔗糖溶液和水之间用半透膜（如动物的膀胱膜、肠衣、植物的表皮层、人造羊皮纸、火胶棉等）分开，这种半透膜仅允许水分子通过，而蔗糖分子却不能通过。如果刚开始使两边液面高度相等，经过一段时间后，我们将发现，蔗糖溶液的液面会逐渐升高，而水的液面将逐渐下降，直到液面高度差为 h 时为止，见图 1 - 2。

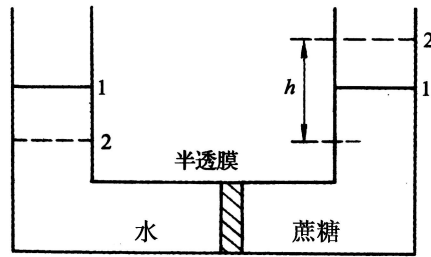


图 1-2 渗透压示意图

这是因为水分子既可以从纯水中向溶液中扩散，也可以从溶液向纯水中扩散，扩散速度与浓度有关，在单位体积内，纯水中水分子的数目比蔗糖溶液中的多一些，所以在单位时间内，进入蔗糖溶液中的水分子数目要比由蔗糖溶液进入纯水中的多，结果使蔗糖溶液的液面升高。如果用半透膜把两种浓度不同的溶液隔开，水会从稀溶液渗入到浓溶液中。这种溶剂分子由一个液相通过半透膜向另一个液相扩散的过程叫渗透。随着渗透作用的进行，两边液面高度差逐渐增大，蔗糖溶液的静水压不仅使水分子从溶液进入纯水的速度加快，也使纯水中的水进入溶液的速度减慢。当蔗糖溶液的液面上升到一定程度时，水分子向两个方向的扩散速度相等，系统建立起一个动态平衡，称为渗透平衡。这时蔗糖溶液液面比纯水液面高出 h ，这段液面高度差所产生的压力称为该溶液的渗透压。如果要维持两边液体液面的高度不发生变化，即要阻止渗透作用的发生，就要在蔗糖溶液液面上施加相当于 h 高水柱静压力大小的额外压力，这种为阻止渗透作用的发生而施加于液面上的最小压力即为该溶液的渗透压。

1886 年荷兰物理学家范特霍夫 (Van't Hoff) 指出非电解质稀溶液的渗透压与溶液的物质的量浓度及温度成正比，而与溶质的本性无关。

$$\Pi = c_B RT$$

Π 为溶液的渗透压； R 为气体常数，数值为 $8.314 \text{ kPa} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ； T 为热力学温度，单位为 K 。对于很稀的水溶液， $c_B \approx b_B$ ，因此 $\Pi = b_B RT$ 。

测定渗透压的主要用途是求大分子（如血红素、蛋白质、高聚物等）的摩尔质量。

凡是溶液都有渗透压，不同浓度的溶液具有不同的渗透压，当存在半透膜时，溶液浓度越高，溶液的渗透压就越大。如果半透膜两边是浓度不同的两种溶液，其中浓度大的溶液称为高渗溶液；浓度较低的溶液称为低渗溶液。如果半透膜两边溶液的浓度相同，则它们的渗透压相等，这种溶液称为等渗溶液。

渗透现象在动植物的生理过程中起着重要作用。细胞膜是一种半透膜，水进入细胞中产生相当大的压力，能将细胞稍微绷紧，这就是植物的茎、叶、花瓣等都具有一定弹性的原因。如果割断植

物，则由于水的蒸发，细胞液的体积缩小，细胞膜便萎缩，植物因此枯萎，但只要将刚开始枯萎的植物放在水中，渗透作用立即开始，细胞膜重新绷紧，植物便基本恢复原状。植物的生长发育和土壤溶液的渗透压有关，只有土壤溶液的渗透压低于细胞液的渗透压时，植物才能不断从土壤中吸收水分和养分进行正常的生长发育，如果土壤溶液的渗透压高于植物细胞液的渗透压，植物细胞内的水分就会向外渗透导致植物枯萎。盐碱地不利于作物生长就是这个原因。给作物喷药或施肥时，溶液的浓度不能过大，否则会引起烧苗现象，这也是由于水从植物体内向外渗透的结果。现在广泛使用的地膜覆盖保苗，也是为了保持土壤胶体的渗透压。

临床实践中，对患者输液常用 0.9%生理盐水和 0.5%葡萄糖溶液，这是由于注射液与血液是等渗溶液，如为高渗溶液，则血液细胞中的水分就会通过细胞膜将向外渗透，甚至能引起血红细胞收缩并从悬浮状态中沉降下来，导致血球发生胞浆分离；如为低渗溶液，则水分将向血球中渗透，引起血球细胞的胀破，产生溶血现象。当吃咸的食物时就有口渴的感觉，这是由于组织中渗透压升高，喝水后可以使渗透压降低。眼药水必须和眼球组织中的液体具有相同的渗透压，否则会引起疼痛。淡水鱼和海水鱼不能交换环境生活，这也是由于河水和海水的渗透压不同。

第三节 相平衡

（一）相律

吉布斯在 1876 年首先提出了相律，相律反映了多相平衡中最有普遍性的规律。利用它可以确定多相平衡系统中独立的强度变量数。

1. 相数

系统内部物理性质和化学性质完全均匀的部分称为相。相与相之间在指定的条件下有明显的界面，在界面上，从宏观的角度来看，性质的改变是突跃式的。系统内相的数目称为相数，相数用符号 ϕ 表示。通常任何气体均能无限混合，所以系统内不论有多少种气体都只有一个气相。液体则按其互溶程度通常可以是一相、两相或三相共存。例如，水和甲醇互溶为一相，而水与苯不互溶称为两相。对于固体，一般是有一种固体便有一个相（不论它们的质量和大小。一整块 CaCO_3 的结晶是一个相，如果把它们粉碎为小颗粒，它依然是一个相，因为它们的物理和化学性质是一样的。）又如面粉和白糖，尽管表面上看来色泽和细度都很均匀，用肉眼无法区分，但用 X 射线分析可得出两种不同的衍射图样，故是两个相。但固态溶液是一个相。在固态溶液中粒子的分散程度和在液态溶液中是相似的，例如金属合金系统。没有气相的系统和不予考虑气相的系统称为“凝聚系统”。

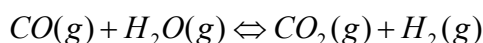
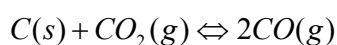
2. 组分数

系统中存在的化学物质数目称为物种数，物种数用符号 S 表示。例如，水和水蒸气的两相平衡

系统中只含有一种纯物质，即 H_2O ，故物种数 $S=1$ 。在食盐晶体与其饱和溶液的平衡系统中只含有二种化学纯物质，即 H_2O 和 $NaCl$ ，物种数 $S=2$ 。系统中有几种物质，则物种数就有几种。系统中如有化学平衡存在，则设该系统的独立的化学计量式数目为 R 。例如由 PCl_5 ， PCl_3 及 Cl_2 三种物质组成的系统，由于有下列化学平衡：



该系统的 $R=1$ 。必须注意“独立”二字，例如系统中含有 $C(s)$ ， $CO(g)$ ， $H_2O(g)$ ， $CO_2(g)$ 和 $H_2(g)$ 等五种物质，在它们之间有三个化学计量式：



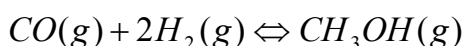
但是，这三个反应并不是独立的，只要有任意两个化学平衡存在，则第三个化学平衡必然成立，因此该系统的 $R=2$ ，而不是 3。

除此之外，还有一些特殊的情况。例如，在上述 PCl_5 的分解反应中，一开始只存在 PCl_5 ，则平衡时 PCl_3 与 Cl_2 的比例必定是 1:1。这些特殊的情况称为不同物种组成间的独立关系数目，用符号 R' 表示，此例中 $R'=1$ 。应当注意，这种关系只有物质在同一相中才存在，而不同相之间不存在。例如， $CaCO_3(s)$ 的分解反应 $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$ ，虽然分解产物 CaO 和 CO_2 的物质的量相同，但是由于它们不在同一相中，所以 $R'=0$ 。

系统的（独立）组分数用符号 C 来表示，其定义为

$$C \stackrel{def}{=} S - R - R' \quad (6-1)$$

例如，在 $CO(g)$ ， $H_2(g)$ 和 $CH_3OH(g)$ 所构成的系统中，如果各物质之间没有化学变化，此时组分数 $C=S=3$ 。如果在一定温度和压力下发生了化学变化，建立了如下的化学平衡：



则 $S=3$ ， $R=1$ ， $C=2$ 。如果在指定温度和压力下，使 $CH_3OH(g)$ 分解而建立了上述化学平衡，这时系统中 CO 和 H_2 的物质的量之比是 1:2，那么系统的 $S=3$ ， $R=1$ ， $R'=1$ ， $C=1$ 。

还应指出，一个系统的物种数 S 可因考虑问题的角度不同而异，但平衡系统中的组分数 $C=1$ 却是固定不变的。例如 $NaCl$ 水溶液，若不考虑 $NaCl$ 的解离，其 $C=S=2$ ；若考虑到 $NaCl$ 的解离，则 $S=4(H_2O, NaCl, Na^+, Cl^-)$ ，然而由于存在一个化学计量式 $(NaCl(s) \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-)$ ， $R=1$ ，而且 Na^+ 和 Cl^- 的

物质的量必须相等，所以 $R'=1$ ，那么 $C=S-R-R'=2$ ，仍然不变。

3. 自由度

在不改变系统中原有平衡相数的条件下，确定系统的平衡状态所需的独立强度变量（温度、压力、组成等）称为系统的自由度，这种变量的数目称为自由度，用符号 f 表示。例如对于单相的液态水来说，我们可以在一定的范围内任意改变液态水的温度，同时任意地改变压力，而仍能保持水为单相（液相）。因此，我们说该系统有两个独立可变的因素，即它的自由度 $f=2$ 。当水与水汽两相平衡时，则在温度和压力两个变量之中只有一个是独立变动的，指定了温度就不能再指定压力（即平衡蒸气压），压力由温度决定而不能任意变动。反之，指定了压力就不能指定温度，此时 $f=1$ 。

由此可见，系统的自由度是指系统的独立可变因素（如温度、压力、组成等强度变量）的数目，这些因素的数值在一定的范围内可以任意地改变而不会引起相的数目的改变。既然这些因素在一定范围内是可以任意变动的，所以如果我们不指定它，则系统的状态便不能确定。

4. 吉布斯相律

设有一个多相平衡系统包含 S 种物质，分布在 Φ 个相中。对于其中某一个相，例如 α 相，除了它的物质的量 n^α 外，还必须知道温度 T^α 、压力 p^α 和各组分的组成 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, \dots, x_{S-1}^\alpha$ ，才能确定 α 相的状态，一共有 $(S-1)+2=S+1$ 个强度性质。此平衡系统中共有 Φ 个相，描述平衡系统的总变量数为 $\Phi(S+1)$ 。但由于系统处于热力学平衡状态，必须满足下列平衡条件：

(i) 热平衡条件：各相温度相等，即 $T^1=T^2=\dots=T^\Phi$ ，共有 $\Phi-1$ 个独立的等式。

(ii) 力学平衡条件：各相压力相等，即 $p^1=p^2=\dots=p^\Phi$ ，共有 $\Phi-1$ 个独立的等式。

(iii) 相平衡条件：每种物质在各相的化学势相等，即

$$\mu_1^1=\mu_1^2=\dots=\mu_1^\Phi$$

$$\mu_2^1=\mu_2^2=\dots=\mu_2^\Phi$$

.....

$$\mu_S^1=\mu_S^2=\dots=\mu_S^\Phi \quad \text{共有 } S(\Phi-1) \text{ 个独立的等式。}$$

(iv) 化学平衡条件：设有 R 个独立的化学反应计量式数目 R 。另外，如果系统中还存在 R' 个独立组成关系数目，以上总共有 $2(\Phi-1)+S(\Phi-1)+R+R'=(\Phi-1)(S+2)+R+R'$ 个等式。

根据系统自由度的定义：

f = 平衡系统的总变量数 - 平衡时变量间必须满足的关系式的数目

$$\text{所以} \quad f = \Phi(S+1) - [(\Phi-1)(S+2) + R + R']$$

$$\text{即} \quad f = (S - R - R') - \phi + 2 \quad (6-2)$$

$$\text{或者} \quad f = C - \phi + 2 \quad (6-3)$$

这就是著名的吉布斯相律。

关于相律有几点应当注意：

(i) 相律只适用于相平衡系统。对单组分两相平衡，按相律自由度 $f=1$ 。而由碳的两种不同晶体石墨和金刚石形成的单组分系统，在常温常压范围内，温度、压力均可独立变化而仍是两相，这种与相律不一致的原因是由于石墨和金刚石并未达到相平衡。

(ii) 式(6-3)中数字“2”是由于假定外界条件只有温度和压力影响系统的平衡状态而来的。对于凝聚系统，外压力对相平衡系统的影响不大，此时可以看作只有温度是影响平衡的外界条件。因此相律可以写作：

$$f' = C - \phi + 1$$

可以把 f' 称之为“条件自由度”。

(iii) 在有些系统中，除 T, p 外，考虑到其他因素（如磁场、电场、重力场等）的影响，因此可以用“ b ”代替“2”， b 是能够影响系统平衡状态的外界因素的个数，则相律可写作最一般的形式：

$$f = C - \phi + b \quad (6-4)$$

（二）单组分系统相图

单组分系统就是由纯物质所组成的系统。如果系统内没有化学反应发生，则对于这种系统， $C=1$ ，根据相律：

$$f = C - \phi + 2 = 3 - \phi$$

可能有下列三种情况：

当 $\phi=1$ 时， $f=2$ ，称为双变量系统；

当 $\phi=2$ 时， $f=1$ ，称为单变量系统；

当 $\phi=3$ 时， $f=0$ ，称为无变量系统。

由此可知，单组分系统最多只能有三个相平衡共存，而自由度最多等于 2。下面以中常压下水的相图为例。

1. 水的相平衡实验数据

水(H_2O)在中常压力下，可以呈汽（水蒸气）、液（水）、固（冰）三种不同相态存在。通过实验测出这三种两相平衡的温度和压力的数据，如表 6-1 所示。

表 6-1 水的相平衡数据

温度 $t/^\circ\text{C}$	系统的饱和蒸气压 p/kPa		平衡压力 p/kPa
	水=水蒸气	冰=水蒸气	
-20	0.126	0.103	193.5×10^3
-10	0.287	0.260	110.4×10^3
0.01	0.61062	0.61062	0.61062
20	2.338		
60	19.916		
99.65	100.000		
200	1554.4		
300	8590.3		
374.2	22119.247		

2. 水的相图

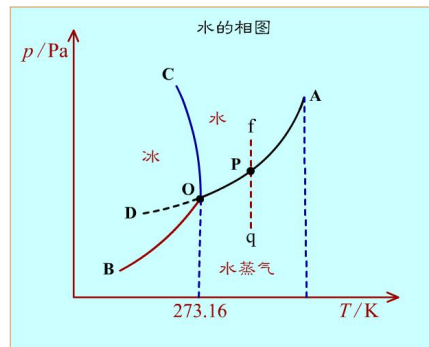


图 6-1 水的相图

(i) 在水、冰、水蒸气三个区域内（其相态分别用符号 l, s 和 g 表示），系统都是单相， $\Phi=1$ ，所以 $f=2$ 。在该区域内可以有限度地独立改变温度和压力，而不会引起相的改变。我们必须同时指定温度和压力这两个变量，然后系统的状态才能完全确定。

(ii) 图 6-1 中三条实线是两个区域的交界线。在线上的任意点 $\Phi=2$ ，是两相平衡， $f=1$ ，指定了温度就不能再任意指定压力，压力应由系统自定，反之亦然。 OA 是水蒸气 and 水的平衡曲线，即水在不同温度下的蒸气压曲线。 OB 是冰和水蒸气两相的平衡线（即冰的升华曲线）， OB 线在理论上可延长到绝对零度附近。 OC 线为冰和水的平衡线， OC 线不能无限向上延长，大约从 $2.03 \times 10^8 \text{Pa}$ 开始，相图变得比较复杂，有不同结构的冰生成。 OA 线也不能任意延长，他终止于临界点 $A(647.4\text{K}, 2.21 \times 10^8 \text{Pa})$ 。在临界点液体的密度与蒸气的密度相等，液态和气态之间界面消失。如从 A 点对 T 轴作垂线，则垂

线以左与 AO ，及从 B 点对 T 轴所作的垂线包围的区域叫做汽相区（意味着气体可以加压或降温液化为水），而在垂线以右的区域则叫做气相区，因为它高于临界温度，不可能用加压的办法使气体液化。 OA ， OB ， OC 三条曲线的斜率均可由克劳修斯-克拉贝龙方程式或克拉贝龙方程式求得。

(iii) OD 是 OA 的延长线，是水和水蒸气的介稳平衡线，代表过冷水的饱和蒸气压与温度的关系曲线。 OD 线在 OB 线之上，它的蒸气压比同温度下处于稳定状态的冰的蒸气压大，因此过冷的水处于不稳定状态。

(iv) 对于任一分界线上的点，例如 p 点，可能有三种情况：(a) 从 f 点起，在恒温下使压力降低，在无限趋近于 p 点之前，气相尚未生成，系统仍是一个液相，系统有两个自由度， $f=1+2-1=2$ 。由于 p 点是液相区的一个边界点，若要维持液相，则只允许升高压力和降低温度。(b) 当有气相出现，系统是气、液两相平衡， $f=1+2-2=1$ ，即当两相共存时，温度一定相应地就有一定的饱和蒸气压。(c) 当液体全部变为蒸气时， p 点成为气相区的边界点。若要维持气相则只允许降低压力和升高温度 ($f=2$)。在 p 点虽有上述三种情况，但由于通常我们只注意相的转变过程，所以常以第二种情况来代表边界线上的相变过程。

(v) O 点是三条线的交点，称为三相点，在该点三相共存， $\Phi=3$ ， $f=0$ 。三相点的温度和压力皆有系统自定，而不能任意改变。三相点的温度为 273.16K ，压力为 610.62Pa 。必须指出，不要把水的三相点（指气、液、固三相平衡共存的系统点，见图 6-1 中的 O 点）与冰点相混淆。水的冰点是指在 101.325kPa 下空气所饱和了的水（已不是单组分系统）与冰呈平衡的温度，即 0°C ；而三相点是纯水、冰及水汽三相平衡的温度，即 0.01°C 。在冰点，系统所受压力为 101.325kPa ，它是空气和水蒸气的总压力；而三相点时，系统的压力是 610.62Pa ，它是与冰、水平衡的水蒸气的压力，水的冰点比三相点低 0.01K （根据压力对凝固点的影响以及溶液的凝固点下降的原理计算出两者共使水的冰点比三相点低 0.0098°C ，故国际上规定水的三相点为 273.16K ，即 0.01°C ）。

第四节 表面化学

在多相系统中，相与相之间存在着相界面，称为界面。通常界面有五种类型，即气液、气固、液液、液固和固固相界面。习惯上，把气液和气固界面称为表面。界面层只有几个分子层厚，当界面面积不大时，界面效应可忽略不计，若系统界面面积很大，则必须考虑界面效应。胶体系统、多相催化系统和电化学系统都具有很大的相界面和界面效应。

由于界面两侧不同相中分子间作用力不同，因而界面层中的分子处于一种不对称的立场之中，受力不均匀。液体的内部分子受周围分子的引力是对称的，各个方向的引力彼此抵消，总的受力效果是合力为零，但处于表面层的分子受周围分子的引力是不均匀的、不对称的。气相分子由于分子

稀薄，其对液体表面层分子的引力小于液体表面层分子受本体相分子的引力，故液体表面层分子所受合力不为零，而是受到一个指向液体内部的拉力，力图把表面分子拉入液体内部，因而表现出液体表面有自动收缩的趋势。另一方面，由于界面上不对称力场的存在，使得界面层分子有自发与外来分子发生化学或物理结合的趋势，借以补偿力场的不对称性。许多重要的现象，如毛细现象、润湿作用、液体过热、蒸气过饱和、吸附作用等均与上述两种趋势相关。

物质分散成细小微粒的程度称为分散度。通常采用体积表面（或质量表面）来表示分散度的大小，其定义为：单位体积（或单位质量）的物质所具有的表面积，用符号 A_V （或 A_m ）表示，即

$$A_V \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A_s}{V} \quad (9-1)$$

$$A_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{A_s}{m} \quad (9-2)$$

式(9-1)和式(9-2)中 A_s , V , m 分别为该物质的表面积、体积和质量。 A_V 的单位为 m^{-1} , A_m 的单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

高度分散的物质系统具有巨大的表面积。例如，将边长为 10^{-2}m 的立方体物质颗粒分割成边长为 10^{-9}m 的小立方体微粒时，其总面积和体积表面将增加 1000 万倍。高度分散、具有巨大表面积的物质系统，往往产生明显的界面效应，因此必须充分考虑界面效应对系统性质的影响。

1. 表面功及表面张力

由于表面层分子受到一个指向体相的引力，因此如果要把一个分子从体相移到界面（或者说增大表面积）时，就必须克服系统内部分子间的引力而对系统做功。在温度、压力和组成恒定时，可逆地使表面积增加 dA_s ，环境对系统作的功称为表面功，表示为

$$\delta W'_r = \sigma dA_s \quad (9-3)$$

式(9-3)中的比例常数称为表面张力或界面张力。表面张力 σ 的单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ ，它的物理意义是：在 T , p 和组成恒定的条件下，增加单位表面积时必须对系统作的可逆非体积功。即

$$\sigma = \left(\frac{\delta W'_r}{dA_s} \right)_{T, p, n_B} \quad (9-4)$$

2. 表面张力的作用方向

书中图 9-2 所示为一个由铂丝做成的框，另一根铂丝可在框架上滑动。框中沾有一层肥皂膜，如果不在可移动的铂丝上施加图示方向的外力，肥皂膜将由于表面张力的作用而自动收缩。所以，只有施加一定的外力 F ，才能使肥皂膜稳定存在。若 σ 表示表面张力，可移动的铂丝长度为 l ，由于

肥皂膜有两个表面，因此边缘的总长度为 $2l$ 。当达到平衡时，有

$$F = 2\sigma l \quad (9-5)$$

由图可见，表面张力 σ 是沿着表面的切线方向，垂直地作用于单位长度的表面边缘，并指向表面中心力图使表面积收缩的力。表面张力 σ 的单位也可以表示为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ ($1\text{N}\cdot\text{m}^{-1}=1\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$)。

3. 高度分散系统的热力学基本方程与单位表面吉布斯函数

(1) 高度分散系统的热力学基本方程

高度分散系统具有巨大的表面积，并存在着除压力外的其他广义力即表面张力，会产生明显的表面效应，因此必须考虑系统表面积对系统状态函数的贡献。于是，对组成可变的高度分散系统，当考虑表面效应时，其热力学基本方程为

$$dG = -SdT + Vdp + \sigma dA_s + \sum_B \mu_B dn_B \quad (9-6)$$

(2) 高度分散系统的单位表面吉布斯函数

由式(9-6)有

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,p,n_B} \quad (9-7)$$

由此可见，表面张力 σ 是在等温、等压和定组成的情况下，每增加单位表面积时，系统吉布斯函数的增量。因此，表面张力 σ 也被称为单位表面吉布斯函数。单位表面吉布斯函数的物理意义是在等温、等压和定组成的情况下，系统吉布斯函数随表面积的变化率。

在等温、等压和定组成下，由式(9-6)有

$$dG_{T,p,n_B} = \sigma dA_s \quad (9-8)$$

$dG_{T,p,n_B} < 0$ 的过程是自发过程，所以凡是使 A_s 变小（表面收缩）或使 σ 下降（表面吸附）的过程都会自发进行，这就是产生界面现象的热力学原因。

4. 影响表面张力的因素

(1) 表面张力与物质本性的关系

表面张力与物质的本性有关，即与分子间力有关。分子之间的作用力越大，表面张力也越大。一般说来，固态物质的表面张力大于液态物质的表面张力，极性物质的表面张力大于非极性物质的表面张力。处于相同的凝聚态下，物质的表面张力与其分子间力或化学键力的关系如下：

$$\sigma(\text{金属键}) > \sigma(\text{离子键}) > \sigma(\text{极性共价键}) > \sigma(\text{非极性共价键})$$

(2) 表面张力与接触相间的关系

在一定条件下，同一种物质与不同物质的其他物质接触时，表面层分子所处的力场不同，表面

(界面) 张力则会出现明显的差异。

(3) 表面张力与温度的关系

当温度升高时物质的体积膨胀, 分子间的距离增加, 使分子之间的相互作用力减弱, 所以当温度升高时, 大多数物质的表面张力都是逐渐地减小。当温度接近临界温度 T_c 时, 液相与气相的界限逐渐消失, 表面张力最终降为零。表面张力和温度的关系常可用经验公式表示, 例如, 拉姆齐和希尔茨公式:

$$\sigma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{\frac{2}{3}} = k(T_c - T - 6K) \quad (9-9)$$

式(9-9)中, M , ρ 和 T_c 是液体的摩尔质量、体积质量及临界温度, k 是经验常量。对于非极性液体, 经验常量 k 的数值约为 $2.2 \times 10^{-7} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

第五节 胶体

1. 溶胶的光学性质

(1) 丁铎尔效应

胶体分散系统同小分子真溶液和高分子化合物真溶液都属于分散系统, 但在光学性质上仍有明显的区别。以悬浮液和乳状液与真溶液作比较, 前者光不能完全通过, 表现浑浊, 后者往往透明。然而高度分散的溶胶能够通过光线, 所以也是透明的。因此, 很难从表观上来区别溶胶与真溶液。但是, 让一束会聚的光线透过溶胶, 在侧面可看到一个发光的圆锥体, 这一现象在 1869 年被丁铎尔 (Tyndall J) 所发现, 故称为丁铎尔效应 (见图 10-1)。后来的研究发现真溶液和高分子溶液也能产生这种丁铎尔效应, 但是强度十分微弱。

可见光射入分散系统可以有三种不同的作用。第一种为光的吸收, 如硫酸铜溶液呈现蓝色与铜离子吸收橙黄色的光有关; 第二种为光的反射, 当分散粒子的大小大于光的波长时则发生反射, 例如悬浮体和乳状液; 第三种情况, 当分散粒子的大小小于光的波长时发生的不再是反射而是散射现象, 光可以绕过粒子向各个方向传播。一般溶胶的胶粒大小不超过 10^{-6}m , 小于可见光和紫外光的波长。因此, 对溶胶来说应以散射为主, 对有色溶胶 (如氢氧化铁溶胶) 则除散射作用外尚有光的选择吸收作用存在。

(2) 瑞利公式

瑞利 (Rayleigh Lord J W) 研究了光散射现象。当强度为 I_0 、波长为 λ_0 的光作用于球形粒子 (其大小约为 $\lambda_0/20$) 时, 若入射光是非偏振光, 粒子之间无相互作用, 则在与它成 θ 角的方向上距粒子为 l 处十五散射光强度 I 可表示为

$$I = \frac{9\pi V^2 n}{2\lambda_0^4 l^2} \left(\frac{n_2^2 - n_0^2}{n_2^2 + 2n_0^2} \right)^2 (1 + \cos^2 \theta) I_0 \quad (10-1)$$

式中， V 为分散相单个粒子的体积； n 为体积粒子数（ $n \stackrel{def}{=} N/V$ ， N 为体积 V 中的粒子数）； n_2 与 n_0 分别为分散相与分散介质的折射率。式(10-1)就是瑞利公式。上式表明，散射光强度与入射光波长 λ 的四次方成正比，入射光的波长越短，则散射越强。此外，散射光强度还与粒子的体积 V 的平方及体积粒子数 n 成正比。

用丁铎尔效应可鉴别小分子溶液、高分子溶液和溶胶。小分子溶液无丁铎尔效应，高分子溶液的丁铎尔效应微弱，而溶胶的丁铎尔效应强烈。

2. 溶胶的动力性质

动力性质主要指溶胶中粒子的不规则运动以及由此而产生的扩散、渗透压以及在重力场下体积粒子数随高度的分布平衡等性质。

(1) 扩散与布朗运动

① 布朗运动

1827年，植物学家布朗(Brown)用显微镜观察到悬浮在水面上的花粉不断地作无规则的运动，后来人们称这种运动为布朗运动。1903年由于发明了超显微镜，用超显微镜可以观察到溶胶粒子不断地作不规则“之”字形的连续运动（图10-2），此即布朗运动，它是由于分散介质的分子热运动碰撞溶胶粒子的合力不为零而引起的。布朗运动是溶胶重要的动力学性质之一。1905年，爱因斯坦(Einstein)创立了关于布朗运动的理论，他假定胶粒运动与分子热运动完全类似，即溶胶中每个粒子的平均动能和液体介质分子一样，对于球形胶粒导得下列公式：

$$\langle x \rangle = \sqrt{\frac{RT}{L} \frac{t}{3\pi\eta r}} \quad (10-2)$$

式中， $\langle x \rangle$ 是粒子在 t 时间内沿 x 轴方向的平均位移； r 为粒子半径； η 为介质黏度； L 为阿伏加德罗常数。式(10-2)称为爱因斯坦公式。

当用超显微镜观察溶胶粒子的运动时，还可以发现涨落现象，在一个较大的体积范围内，观察到溶胶粒子的分布是均匀的，但观察一个有限的小体积元时会发现，胶粒的数目时多时少，这种现象是布朗运动的结果。

② 扩散

由于存在体积粒子数梯度而引起的物质由高体积粒子数区域向低体积粒子数区域的定向迁移现象称为扩散。扩散遵从费克(Fick)（第一）扩散定律：

$$\frac{dN}{dt} = -DA \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_T \quad (10-3)$$

式中， dN/dt 为单位时间内通过截面积 A 扩散的粒子数； $(\partial n / \partial x)_T$ 为等温下体积粒子数梯度； D 为扩散系数，其单位为 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。对于液相为溶液的液固两相系统，费克（第一）扩散定律可表示为

$$\frac{dn}{dt} = -DA \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_T \quad (10-4)$$

式中， n 为物质的量； c 为浓度。

溶胶中的分散相粒子的扩散遵守费克定律。溶胶中分散相粒子的扩散作用是由布朗运动引起的。

(2) 沉降作用

沉降与扩散是两个相对抗的过程：沉降使质点集中，扩散则使质点在介质中均匀分布。因此，在分散系统中存在三种情形：当质点很小、力场较弱时，主要表现为扩散；质点较大或力场很强时，表现为沉降运动；这两种作用的强弱相近时构成沉降平衡。

溶胶中的分散相由于受自身的重力作用而下沉的过程称为沉降。分散相在分散介质中的沉降速度由下式表示：

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2r^2(\rho_B - \rho_0)g}{9\eta} \quad (10-5)$$

式中， dx/dt 为沉降速度； r 为分散相粒子半径； ρ_B 和 ρ_0 分别为分散相及分散介质的体积质量； g 为重力加速度； η 为分散介质的黏度。

分散相粒子本身的重力使粒子沉降，而介质的黏度及布朗运动引起的扩散作用阻止粒子下沉，两种作用相当时达到平衡，称之为沉降平衡。贝林(Perrin)推导出在重力场下达到沉降平衡时，体积粒子数随高度而变化的高度分布定律，对于溶胶则为

$$\ln \frac{n_2}{n_1} = \frac{M_B g}{RT} \left(\frac{\rho_0}{\rho_B} - 1 \right) (h_2 - h_1) \quad (10-6)$$

式中， n_1 及 n_2 分别为在高度 h_1 及 h_2 截面上的体积粒子数； ρ_B 和 ρ_0 分别为胶团粒子及介质的体积质量； M_B 为胶团粒子的摩尔质量； R 为摩尔气体常数； g 为重力加速度。

胶体分散系统由于分散相的粒子很小，在重力场下沉降的速度极为缓慢，无法测定其沉降速度。可用离心机增加沉降速度，这样就大大扩大了测定沉降速度的范围，可把它应用在测定溶胶胶团的摩尔质量或高分子化合物的摩尔质量中。

$$M_B = \frac{2RT \ln \frac{n_1}{n_2}}{\left(1 - \frac{\rho_0}{\rho_B}\right) \omega^2 (x_2^2 - x_1^2)} \quad (10-7)$$

式中， ω 为离心机旋转的角速度； x 为从旋转轴到溶胶中某一平面的距离。

3. 溶胶的流变性质

流变性质是指物质（液体或固体）在外力作用下流动与变形的性质。液体流动时表现出黏性，固体变形时显示弹性。

以液体在管道中进行层流时的情况为例，如图 10-3 所示。

由图可知，管中液体沿 x 方向流动时，由于摩擦阻力的存在，不同流层上的液体流速 v_x 在 y 方向上存在梯度分布，称为层速梯度或切变梯度，以 D 表示，则两液层间产生的摩擦阻力 F 为

$$F = \eta AD \quad (10-8)$$

式中， A 为两液层的接触面积； η 为比例系数，称为牛顿黏度，单位为 $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ 或 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ 。由刚性的球形质点构成的稀溶胶，其黏度可由下式计算：

$$\eta = \eta_0(1+2.5\Phi) \quad (10-9)$$

式(10-9)称为爱因斯坦公式，式中 η_0 为分散介质的黏度； Φ 为粒子的体积总和与溶胶系统总体积之比。式(10-8)和式(10-9)只适用于层流，符合该式的流体叫牛顿流体，许多大分子溶液、溶胶都是非牛顿流体。

黏度是血液学中的一项重要指标，如脑血管病、心血管病、糖尿病都和血液黏度有重要关系。

4. 溶胶的电学性质

(1) 胶团的结构

利用 X 射线、电子显微镜对胶体进行微观结构研究，发现胶粒的内部是由许多分散相分子或原子构成的胶核，这种胶核通常具有晶体结构；胶核的外面是由双电层（离子的吸附层和扩散层）所组成。由胶核和吸附层所组成的粒子称为胶粒，胶粒和其周围的扩散层统称为胶团。整个溶胶是电中性的。在外电场作用下，胶团在吸附层和扩散层之间的界面上发生分离，胶粒向某一电极移动，而扩散层中的反离子则向另一电极移动。因此，胶团在电场作用下的行为与电解质很相似。

以 KI 溶液加至 AgNO_3 溶液中形成的 AgI 溶胶为例，其胶团结构可用图 10-4 表示。

如图 10-4，包括胶核与紧密层在内的胶粒是带电的，胶粒与分散介质（包括扩散层和溶液本体）间存在着滑动面，滑动面两侧的胶粒与介质之间作着相对运动。扩散层带的电荷与胶粒带电的符号相反，整个溶胶是电中性的。胶团式中 m 为胶核中 AgI 的分子数，此值一般很大； n 为胶核所吸附

的离子数， n 的数值比 m 小很多， $(n-x)$ 是包含在吸附层中的反离子数目， x 为扩散层中的反离子数。图 10-5 中的小圈表示胶核，第二圈表示由胶核和吸附层所组成的胶粒，最外面的圈表示扩散层的范围与整个胶团。从上述胶团结构的示意图可以看出，由于同一溶胶中胶粒的大小是不同的，所以 m 是一不确定的数值。

(2) 电动现象

由于胶粒是带电的，在电场作用下或在外加压力、自重力作用下流动、沉降时，它会产生电动现象，表现出溶胶的电学性质。

① 电泳

在外加电场作用下，带电的分散相粒子在分散介质中向相反符号电极移动的现象称为电泳，如图 10-6 所示。外加电势梯度越大，胶粒带电越多，介质的黏度越小，则电泳速度越大。

溶胶的电泳现象证明了胶粒是带电的。实验还证明，若在溶胶中加入电解质，则对电泳会有显著影响。随溶胶中外加电解质的增加，电泳速度常会降低以致变为零，甚至改变胶粒的电泳方向，外加电解质可以改变胶粒带电的符号。

利用电泳现象可以进行分析鉴定或分离操作。例如，对于生物胶体，常用纸上电泳方法对其成分加以鉴定，还可以利用电泳分离人体血液中的血蛋白、球蛋白和纤维蛋白原等。

② 电渗

在外加电场作用下，分散介质（由过剩反离子所携带）通过多孔膜或极细的毛细管移动的现象称为电渗。如图 10-7 所示。电渗时带电的固相不动。

和电泳一样，溶胶中外加电解质对电渗速度的影响也很显著。随电解质的增加，电渗速度降低，甚至会改变液体流动的方向。通过测定液体的电渗速度可推算溶胶胶粒与介质之间的总电势。

③ 流动电势

在外加压力下，迫使液体流经相对静止的固体表面（如多孔膜）而产生的电势称为流动电势，如图 10-8 所示。流动电势是电渗的逆现象。

流动电势的大小与介质的电导率成反比。碳氢化合物的电导通常比水溶液要小好几个数量级，这样在泵送此类液体时产生的流动电势相当可观，高压下极易产生火花，加上这类液体易燃，因此必须采取相应的防护措施，以消除由于流动电势的存在而造成的危险。例如，在泵送汽油时规定必须接地，而且常加入油溶性电解质，以增加介质的电导，降低或消除流动电势。

④ 沉降电势

由于固体粒子或液滴在分散介质中沉降使流体的表面层与底层之间产生的电势差称为沉降电势，如图 10-9 所示。沉降电势是电泳的逆现象。

与流动电势的存在一样，沉降电势的存在也需引起充分的重视。例如，贮油罐中的油中常含有水滴，由于油的电导率很小，水滴的沉降常形成很高的沉降电势，甚至达到危险的程度。常采用加入有机电解质的办法增加介质的电导，从而降低或消除沉降电势。

(3) 带电界面的双电层结构及 ζ 电势

大多数固体物质与极性介质接触后，在界面上会带点（电荷可能来源于：离子吸附、固体物质的电离、离子溶解），从而形成双电层。

1924年，斯特恩(Stern)提出：(i) 离子有一定大小，离子中心与质点表面的距离不能小于粒子半径。(ii) 离子与质点表面之间除经典相互作用外，还有范德华作用力。斯特恩模型用图 10-10 来表示。若固体表面带正电荷，则双电层的溶液一侧由两层组成，第一层为吸附在固体表面的水化反离子层（与固体表面所带电荷相反），称为斯特恩层，因水化反离子与固体表面紧密靠近，又称为紧密层，其厚度近似于水化反离子的直径，用 δ 表示；第二层为扩散层，它是自第一层（紧密层）边界开始至溶液本体由多渐少扩散分布的过剩水化反离子层。由斯特恩层中水化反离子中心线所形成的假想面称为斯特恩面；在外加电场作用下，带着紧密层的固体颗粒与扩散层间作相对位移，其间的界面称为滑动面。

由固体表面至溶液本体间的电势差 ϕ_e 称为热力学电势；由斯特恩面至溶液本体间的电势差 ϕ_δ 称为斯特恩电势；而由滑动面至溶液本体间的电势差称为动电电势，也称为 ζ 电势。

ζ 电势随着溶剂化层中离子的浓度而改变，少量外加电解质对 ζ 电势的数值会有显著的影响，随着电解质浓度的增加其数值降低。当电解质浓度足够大时，可使 ζ 电势降为零，这时称为等电点。如果外加电解质中反离子的价数很高，或者其吸附能力特别强，则在溶剂化层内可能吸附了过多的反离子，这样就使 ζ 电势改变符号。

第7章 化学平衡

第一节 化学平衡

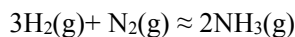
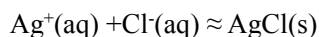
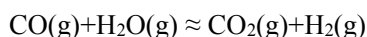
6-1 可逆反应与化学平衡

一、可逆反应

在众多的化学反应中，仅有少数反应能进行“到底”，即反应物几乎能完全转变为生成物，而在同样条件下，生成物几乎不能转回成反应物。见书中反应例子。这种只能向一个方向进行的反应，称为不可逆反应。

对于多数反应来说，在一定的条件下，一个化学反应可按方程式从左到右进行（正反应），又可从右到左进行（逆反应）。这种同时能向正、逆两个方向进行的反应，称为可逆反应。化学反应可逆

性是普遍存在的，只是反应的程度不同而已。例如反应：



二、化学平衡

以可逆反应 $2\text{NO(g)} + \text{O}_2\text{(g)} \approx 2\text{NO}_2\text{(g)}$ 为例进行说明。在可逆反应中，正反应和逆反应的速率相等时反应物和生成物的浓度不再随时间而改变的状态称为化学平衡。此时，宏观上，各种物质的浓度或分压不再改变，达到平衡状态；微观上，反应并未停止，正、逆反应仍在进行，只是二者速率相等而已，故化学平衡是一种动态平衡。

如： $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \approx \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

正逆反应达到动态平衡，即： $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，就可以说该反应已经达到化学平衡了。

注意：化学平衡是有条件的、相对的和可以改变的。当平衡条件改变时，系统内各物质的浓度或分压就会发生变化，原平衡状态随之破坏。

6-2 实验平衡常数的概念

1、假设，正逆反应都是基元反应： $k_{\text{正}} C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} = k_{\text{逆}} C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}$

$$k_{\text{正}}/k_{\text{逆}} = C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}$$

- ① 平衡时，生成物浓度积比反应物浓度积——是常数；
- ② 该常数只与反应温度有关；
- ③ 对非基元反应，当达到平衡时，浓度比同样存在这样一个常数。

2、经验平衡常数

经过大量的实验，归纳总结出作为平衡特征的经验平衡常数

① 对于液相中的平衡系统

例如： $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \approx \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

其平衡常数为以化学计量数为指数的反应物平衡浓度的乘积除生成物平衡浓度的乘积所得的商，即 $K_1 = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$ ，也称 K_1 为浓度平衡常数 (K_c)。

② 对于气相平衡系统

例如： $3\text{H}_2\text{(g)} + \text{N}_2\text{(g)} \approx 2\text{NH}_3\text{(g)}$

其平衡常数为以化学计量数为指数的反应物平衡分压（或平衡浓度）的乘积除生成物平衡分压（或平衡浓度）的乘积所得的商，即 $K_2 = \frac{\{p(\text{NH}_3)\}^2}{\{p(\text{H}_2)\}^3 \cdot p(\text{N}_2)}$ ；或 $K_2' = \frac{\{c(\text{NH}_3)\}^2}{\{c(\text{H}_2)\}^3 \cdot c(\text{N}_2)}$ 。此时平衡常数 K_2 为压力平衡常数 (K_p)。

根据理想气体分压与浓度的关系： $p = nRT/V = cRT$

$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}$ (Δn 为气态生成物的总计量数与气态反应物总计量数之差)。

③ 对于由固相、水溶液和气体共存的平衡系统，例如： $\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{HCl} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2(\text{g})$

$K_3 = c(\text{MnCl}_2) \cdot p(\text{Cl}_2) / \{c(\text{HCl})\}^4$ ， K_3 有时也称混合平衡常数。

6-3 标准平衡常数（热力学平衡常数 K^\ominus ）

1、标准平衡常数表达式

对于一般方程： $a\text{A}(\text{s}) + b\text{B}(\text{aq}) \rightleftharpoons d\text{D}(\text{aq}) + f\text{H}_2\text{O} + e\text{E}(\text{g})$

平衡时， $K^\ominus = \{c(\text{D})/c^\ominus\}^d \cdot \{p(\text{E})/p^\ominus\}^e / \{c(\text{B})/c^\ominus\}^b$ ，即以配平后的化学计量数为指数的反应物的 c/c^\ominus （或 p/p^\ominus ）除以生成物的 c/c^\ominus （或 p/p^\ominus ）的乘积所得的商。新规定 $p^\ominus = 100\text{kPa}$ ， c^\ominus 为标准浓度。

2、标准平衡常数与经验平衡常数差别：

- (1) K^\ominus 表达式中的平衡浓度是相对浓度，如 p/p^\ominus ， c/c^\ominus ；
- (2) K^\ominus 没有单位，与物质的平衡浓度单位无关； K 有量纲，且量纲随反应而时有不同；
- (3) K^\ominus 无压力平衡常数和浓度平衡常数之分。以后各章节涉及到的平衡常数均为 K^\ominus 。

3、书写和应用平衡常数须注意以下几点：

(1) 写入平衡常数表达式中的各物质的浓度或分压，必须是在系统达到平衡状态时相应的值，生成物为分子项，反应物为分母项，式中各物质浓度或分压的指数，就是反应方程式相应的化学计量数。气体只可用分压表示，而不能用浓度表示，这与气体规定的标准状态有关；

(2) 平衡常数表达式必须与计量方程式相对应，同一化学反应以不同计量方程式表示时，平衡常数表达式不同，其数值也不同，见书中例子。

(3) 反应式中若有纯固态、纯液态，它们的浓度在平衡常数表达式中不必列出。例如，碳酸钙固体在高温下的反应和四氧化三铁与氢气的反应。

在稀溶液中进行的反应，如反应有水参加，水的浓度可视为常数，合并入平衡常数，不必出现在平衡关系中，例如氨的水解。

(4) 由于化学反应的平衡常数随温度而改变，使用时须注意相应的温度。

4、平衡常数的意义

(1) 平衡常数为一个可逆反应的特征常数，是一定条件下可逆反应进行的标度。对同类反应而言， K^\ominus 值越大，反应朝正方向进行的程度越大，反应进行的越完全。

(2) 由平衡常数可以判断反应是否平衡态和反应处于非平衡态时反应进行的方向。例：

若在容器内置入任意量的 A，B，Y，Z 四种物质，在一定温度下进行可逆反应：



反应商 Q ，是在一定温度下对于可逆反应（包括平衡态或非平衡态），将其各物质的浓度或分压按平衡常数的表达式列成的分式。

对溶液中的反应： $Q = \{c(Y)/c^\ominus\}^y \cdot \{c(Z)/c^\ominus\}^z / \{c(A)/c^\ominus\}^a \cdot \{c(B)/c^\ominus\}^b$

对气体反应： $Q = \{p(Y)/p^\ominus\}^y \cdot \{p(Z)/p^\ominus\}^z / \{p(A)/p^\ominus\}^a \cdot \{p(B)/p^\ominus\}^b$

$Q < K^\ominus$ 时，反应将正向进行；

$Q > K^\ominus$ 时，反应将逆向进行；

$Q = K^\ominus$ 时，系统处于平衡状态。

5、多重平衡的平衡常数

在一个化学过程中若由多个平衡同时存在，并且一种物质同时参与几种平衡，这种现象叫做多重平衡。

多重平衡的规则：在相同条件下，如有两个反应方程式相加（或相减）得到第三个反应方程式，则第三个反应方程式的平衡常数为前两个反应方程式平衡常数之积（或商）。

6、平衡常数与平衡转化率

（1）转化率：是指反应达到平衡时，反应物转化为生成物的百分率，以 a 表示。

$$a = (\text{反应物已转化的量} / \text{反应物未转化之前的总量}) \times 100\%$$

若反应前后体积不变，反应物的量又可用浓度表示：

$$a = \{ (\text{反应物起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}) / \text{反应物起始浓度} \} \times 100\%$$

转化率越大，表示向右进行的程度越大。

（2）转化率与平衡常数的区别与联系：

- ① 转化率与平衡常数都能表示反应进行的程度；
- ② 可以已知其一求另一个；
- ③ 平衡常数与系统的起始状态无关，只与反应温度有关，转化率除与温度有关外还与系统起始状态有关，并须指明是哪种反应物的转化率，反应物不同，转化率的数值往往不同。

第二节 化学平衡的移动

化学平衡的移动：因外界条件（如温度，压力，浓度等）改变使可逆反应从一种平衡状态向另一种平衡状态转变的过程。

6-1 浓度对化学平衡的影响

1、可逆反应： $aA + bB \rightleftharpoons yY + zZ$

达到平衡时：

(1) 若增加 A 的浓度, $V_{正} > V_{逆}$, 反应向正方向进行, 随着反应的进行, 生成物 Y 和 Z 的浓度不断增加, A 和 B 的浓度不断减小, $V_{正} \downarrow$, $V_{逆} \uparrow$, 直到 $V_{正} = V_{逆} \rightarrow$ 新的平衡。

在新的平衡中, 各组分的浓度均已改变, 但比值 $\{c(Y)/c^\ominus\}^y \cdot \{c(Z)/c^\ominus\}^z / \{c(A)/c^\ominus\}^a \cdot \{c(B)/c^\ominus\}^b$ 不变。

(2) 若增加 Y 和 Z 的浓度, 平衡左移。

(3) 若将生成物从平衡系统中取出, 平衡右移。

2、用反应商判断系统是否处于平衡状态及平衡移动的方向:

$Q = K^\ominus$, 系统处于平衡状态

$Q > K^\ominus$, 平衡左移

$Q < K^\ominus$, 平衡右移

(讲解例 4) 启发: 在化工生产中, 为了充分利用某一反应物, 常常让另一反应物过量, 以提高前者的转化率。若从系统中不断移出生成物, 也能使平衡向右移动, 提高转化率。例如: $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

6-2 压力对化学平衡的影响 (对液态或固态反应影响甚微, 对有气体参加或有气体生成的反应影响较大)

对可逆反应: $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons y\text{Y}(\text{g}) + z\text{Z}(\text{g})$

条件: 密闭容器中, 处于平衡状态, T 恒定, 若将系统的体积缩小至原来的 $1/x$ ($x > 1$), 则系统的总压力为原来的 x 倍, 各组分气体的分压增至原来的 x 倍。

$$\begin{aligned} Q &= \{xp(\text{Y})/p^\ominus\}^y \cdot \{xp(\text{Z})/p^\ominus\}^z / \{xp(\text{A})/p^\ominus\}^a \cdot \{xp(\text{B})/p^\ominus\}^b \\ &= K^\ominus \cdot x^{(y+z)-(a+b)} \\ &= K^\ominus \cdot x^{\Delta v} \quad \{\Delta v = (y+z) - (a+b)\} \end{aligned}$$

(1) 当 $\Delta v > 0$, 生成物分子数大于反应物分子数时, $Q > K^\ominus$, 平衡左移。

例: $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$

(无色) (红棕色)

(2) 当 $\Delta v < 0$, 生成物分子数小于反应物分子数时, $Q < K^\ominus$, 平衡右移。

例: $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$

(3) 当 $\Delta v = 0$, 生成物分子数等于反应物分子数时, $Q = K^\ominus$, 平衡不移动。

例: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$

结论:

(1) 压力变化只对反应前后气体分子数有变化的反应系统有影响。

(2) 在恒温下增大压力, 平衡向气体分子数减小的方向移动; 减小压力, 平衡向气体分子数增加的方向移动。

方向移动。

另外，若在恒温系统条件下加入不参与反应的其他气态物质（如稀有气体），则（两种情况）：

（3）若体积不变，但系统的总压增加，这种情况下无论 $\Delta v > 0$ ， < 0 或 $= 0$ ，平衡不移动。原因：总压增加，各物质的分压并无改变， $Q = K^\ominus$ 。

（4）若总压不变，则系统体积增大（相当于系统原来的压力减小），此时，若 Δv 不等于 0，平衡将移动。

例：一密闭容器中含 1.0mol N_2O_4 ，反应： $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ ，在 25℃、100kPa 下达到平衡时 N_2O_4 的 $\alpha = 50\%$ ，计算：(1)反应的 K^\ominus ；(2) 25℃、1000kPa 下达到平衡时 N_2O_4 的 α ， N_2O_4 和 NO_2 的分压。

解：(1) $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$

起始： 1 0

平衡时： 1- α 2 α

$p(\text{N}_2\text{O}_4) = (1-\alpha)/(1+\alpha)p_{\text{总}}$ ， $p(\text{NO}_2) = 2\alpha/(1+\alpha)p_{\text{总}}$

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

$= \{4.0\alpha^2/(1-\alpha^2)\} \{p_{\text{总}}/p^\ominus\}$

$= 1.3$

(2) T 不变， K^\ominus 不变

$K^\ominus = \{4.0\beta^2/(1-\beta^2)\} \{p_{\text{总}}/p^\ominus\} = \{4.0\beta^2/(1-\beta^2)\} \{1000/100\} = 1.3$

$\beta = 0.18 = 18\%$ 。

总压由 100kPa 增至 1000kPa， N_2O_4 的 α 由 50% 降至 18%，说明平衡向左方向移动，即向气体分子数少的方向移动。

6-3 温度对化学平衡的影响（与浓度，压力不同， K^\ominus 发生改变）

分析表 2-6 和表 2-7 的数据变化，得出结论：

对于放热反应（ $\Delta H < 0$ ），温度升高，平衡常数减小，此时反应商大于平衡常数，平衡左移；对于吸热反应（ $\Delta H > 0$ ），温度升高，平衡常数增加，此时反应商小于平衡常数，平衡右移。

也就是说，温度升高，平衡向吸热反应方向移动；降低温度，平衡向放热反应方向移动。

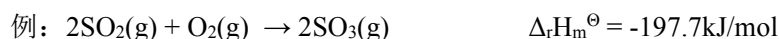
6-4 催化剂与化学平衡

1、催化剂不影响化学平衡状态

对可逆反应来说，由于反应前后催化剂的化学组成、质量不变，因此无论是否使用催化剂，反应的始终态都是一样的，即反应的 K^\ominus 不变，则催化剂不会影响化学平衡状态。

2、催化剂能改变反应速率，可缩短到达平衡的时间，有利于生产效率的提高。

6-5 平衡移动原理



- (1) 若在平衡系统中增大反应物浓度，平衡就会向着减小反应物浓度的方向移动；
- (2) 在有气体参加反应的平衡系统中，增大系统的压力，平衡就会向着减小气体分子数，即向减小系统压力的方向移动；
- (3) 升高温度，平衡向吸热反应方向，即向降低系统温度的方向移动。

平衡移动的规律：吕·查德里原理

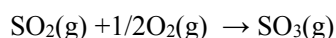
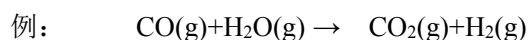
当体系达到平衡后，若改变平衡状态的任一条件(如浓度、压力、温度)，平衡就向着能减弱其改变的方向移动。此原理既适用于化学平衡体系，也适用于物理平衡体系。

注意：平衡移动原理只适用于已达平衡的体系，而不适用于非平衡体系。

第三节 反应速率与化学平衡的综合应用

如何应用吕·查德里原理，选用反应条件？

- (1) 让一种价廉易得的原料过量，以提高另一种原料的转化率。

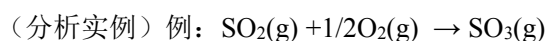


注意：一种原料的过量应适可而止，如过量太多会使另一种原料的浓度变得太小，影响反应速率和产量。此外，对气相反应，要注意原料气的性质，防止它们的配比进入爆炸范围。

- (2) 对于气体反应，压力升高，反应速率增大，对分子数减小的反应能提高转化率。但是增加压力，会提高对设备材质的要求，应综合考虑。例如合成氨反应，采用中压（ $200 \times 101.3\text{kPa}$ ）。

- (3) 升高温度，反应速率增大，对于吸热反应能提高转化率。注意：温度过高，会使反应物或生成物分解，加大能源的消耗。

- (4) 选用催化剂时，需注意催化剂的活化温度；对容易中毒的催化剂需注意原料的纯化，还须考虑催化剂的价格。



- (1) 原料配比 SO_2 7%， O_2 11%；
- (2) 多次转化和多次吸收；
- (3) 采用五氧化二钒为催化剂，温度大约为 500°C 。

第8章 酸碱平衡

第一节 电解质的离解平衡

一、强电解质

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

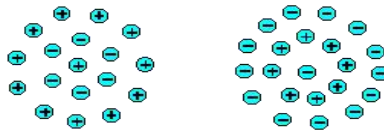
1923年，德拜和休格尔提出强电解质理论。其要点：

(1) 强电解质在水中是完全电离的。

如离子型化合物： NaCl 、 KCl 、 NaOH 、 KOH 等

强极性键化合物： HCl 、 H_2SO_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

6、活度

由于离子间的相互牵制，致使离子的有效浓度表现得比实际浓度要小，通常把有效浓度称为活度 (a)。活度与实际浓度 (c) 的关系为：

$$a = f c$$

式中， f 为活度系数。一般情况下， $a < c$ ，故 f 常常小于 1。

(1) 溶液中的离子浓度越大，离子间相互牵制程度越大， f 越小。

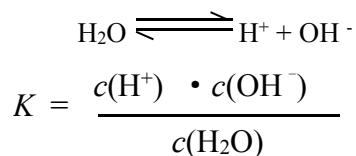
(2) 离子所带的电荷越大，离子间的相互作用也越大，同样会使 f 减小。

但是，在弱电解质及难溶强电解质溶液中，由于离子浓度很小，离子间的距离较大，相互作用较弱，此时，活度系数 $f \rightarrow 1$ ，离子浓度与活度几乎相等，故在近似计算中用离子浓度代替活度，不会引起大的误差。

二、弱电解质

1、水的电离和溶液的酸碱性

实验表明，纯水也有微弱的导电性，水是一种极弱的电解质。



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

又因为 H_2O 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，在 25°C 时， $K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ ，也就是说，在 25°C 时，在 1 升水中仅有 $1.00 \times 10^{-7}\text{mol}$ 的水发生了离解。

3、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:

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

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

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

(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。

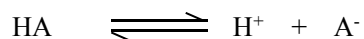
例 1: 已知 $[\text{H}^+] = 5.6 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, 则 $\text{pH} = 5 - \lg 5.6 = 4.25$

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

4、一元弱酸 (碱) 的离解平衡

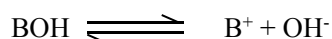
(1) 离解常数:

以一元弱酸 HA 为例, 其离解平衡式及其标准离解常数为:



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

若以 BOH 表示弱碱, 则:



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

K_a , K_b 分别表示弱酸、弱碱的离解常数。对于具体的酸或碱的离解常数, 则在 K 的后面注明酸或碱的分子式或化学式。例如: $K(\text{HAc})$, $K(\text{NH}_3)$ 等。

与其他平衡常数一样, 离解常数与温度有关, 与浓度有关。

离解常数的大小表示弱电解质的离解程度, K 值越大, 该弱电解质相对地较强。 K_a 可用来表示酸的强弱。 K_a 越大, 该弱酸的酸性越强。

同样, K_b 可用来表示碱的强弱。 K_b 越大, 该弱碱的碱性越强。

中强电解质: $10^{-2} \leq K \leq 10^{-3}$; 弱电解质: K 小于 10^{-4} ; 极弱电解质: K 小于 10^{-7} 。

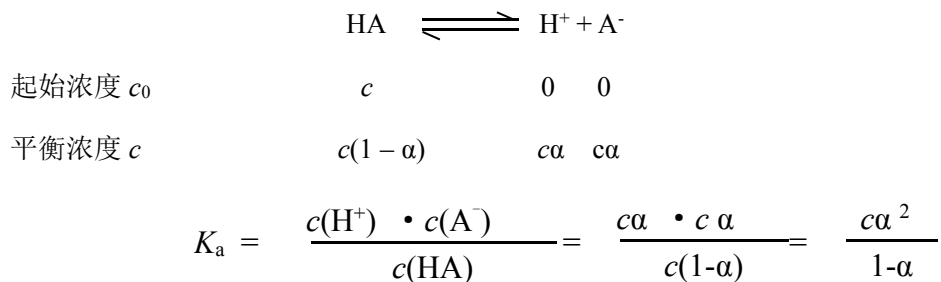
(2) 离解度:

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(α)来表示其离解的程度:

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

在温度、浓度相同的条件下，离解度大，表示该弱电解质相对较强。离解度与离解常数不同，它与溶液的浓度有关。故在表示离解度时必须指出酸或碱的浓度。

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



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

$$\alpha = \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4cK_a}}{2c}$$

$$c(\text{H}^+) = c\alpha = c \cdot \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4cK_a}}{2c}$$

$$= \frac{-K_a + \sqrt{(K_a)^2 + 4cK_a}}{2}$$

(2) 近似公式： 当 $1-\alpha \approx 1$ 时，或 $c/K_a > 500$ 时， $K_a = c\alpha^2$

$$\alpha = \sqrt{K_a/c} \qquad c(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c}$$

对于一元弱碱的电离将得到同样形式的公式：

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

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

对某一指定的弱电解质而言，当浓度越稀时，离解度越大。但 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 并不因浓度稀释、离解度增加而增大。

三、多元弱酸（碱）的离解平衡

1、氢硫酸分两步离解：

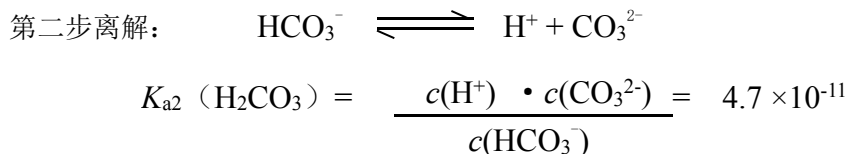
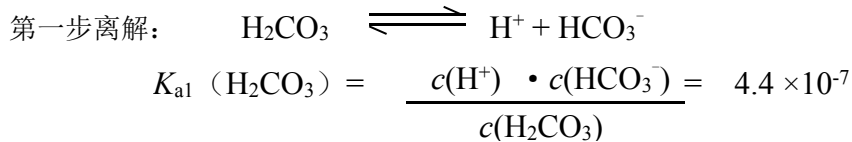


$$K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.32 \times 10^{-7}$$

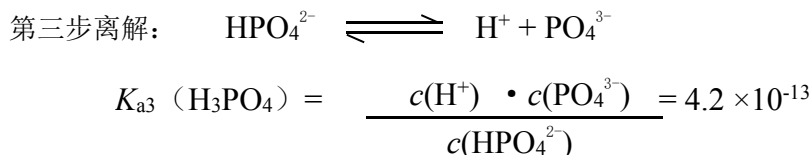
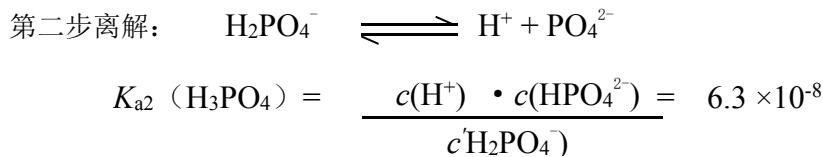
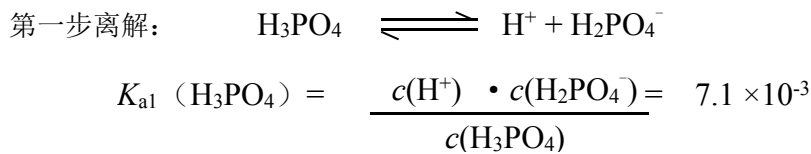


$$K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.10 \times 10^{-15}$$

2、碳酸分两步离解：



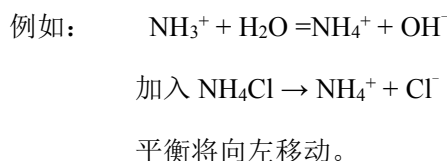
3、磷酸分三步离解：



从所列数据看出，对于多元弱酸的分步离解，因为 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$ ，其氢离子浓度主要来自第一级。由于各级离解常数相差甚大，当求氢离子浓度时可当作一元弱酸来处理。

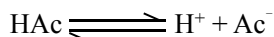
四、同离子效应

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。



例 1、向 1.0L 浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ R 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。

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。



平衡浓度 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $0.10 - x$ x $0.10 + x$

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

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

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

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

第二节 缓冲溶液

一、缓冲溶液及其组成

1、定义

为了说明缓冲作用，首先参看下列几组数据：

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 NH_3 和 0.1mol NH_4Cl	pH: 9.26 → 9.25 $\Delta\text{pH} = 0.01$	pH: 9.26 → 9.27 $\Delta\text{pH} = 0.01$

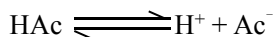
以上数据说明，纯水中加入少量的酸或碱，其 pH 发生显著的变化；而由 HAc 和 NaAc 或者 NH_3 和 NH_4Cl 组成的混合溶液，当加入纯水或加入少量的酸或碱时，其 pH 改变很小。这种能保持 pH 相对稳定的溶液称为缓冲溶液，这种作用称为缓冲作用。

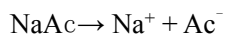
2、组成

缓冲溶液通常由弱酸及其盐或弱碱及其盐所组成。

二、缓冲作用的原理

现以 HAc-NaAc 混合溶液为例说明缓冲作用的原理。在 HAc-NaAc 混合溶液中存在以下离解过程：





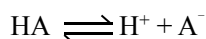
由于 NaAc 完全离解，所以溶液中存在着大量的 Ac⁻ 离子。弱酸 HAc 只有较少部分离解，加上 NaAc 离解出的大量 Ac⁻ 离子产生的同离子效应，使 HAc 的离解度变得更小，因此溶液中除大量的 Ac⁻ 离子外，还存在大量 HAc 分子。这种在溶液中同时存在大量弱酸分子及该弱酸根离子（或大量弱碱分子及该弱碱的阳离子），就是缓冲溶液组成上的特征。缓冲溶液中的弱酸及其盐（或弱碱及其盐）称为缓冲对。

当向此溶液中加入少量强酸时，溶液中大量的 Ac⁻ 离子将与加入的 H⁺ 离子结合而生成难离解的 HAc 分子，以致溶液的 H⁺ 离子浓度几乎不变。换句话说，Ac⁻ 起了抗酸的作用。当向溶液中加入强碱时，由于溶液中的 H⁺ 将与 OH⁻ 结合生成 H₂O，使 HAc 的离解平衡向右移动，继续离解出的 H⁺ 仍与 OH⁻ 结合，致使溶液中的 OH⁻ 浓度也几乎不变，因而 HAc 分子在这里起了抗碱的作用。由此可见，缓冲溶液同时具有抵抗外来少量酸或碱的作用，其抗酸、抗碱作用是由缓冲对的不同部分来担负的。

三、缓冲溶液 pH 值计算

1、由一元弱酸 HA 和相应的盐 MA 组成的缓冲溶液

设一元弱酸的浓度为 $c(\text{酸})$ ，盐的浓度为 $c(\text{盐})$ ，由 HA 解离得 $c(\text{H}^+) = x \text{ mol/L}$ 。



平衡时 $c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $c(\text{酸})-x$ x $c(\text{盐})+x$

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

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

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

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

这就是计算一元弱酸及其盐组成的缓冲溶液 H⁺ 浓度及 pH 的通式。

2、同样，也可以推导出一元弱碱及其盐组成的缓冲溶液 pH 的通式：

$$K_b = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{盐})}{c(\text{酸})} \quad c(\text{OH}^-) = K_b \cdot \frac{c(\text{碱})}{c(\text{盐})}$$

$$\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg K_b + \lg \frac{c(\text{盐})}{c(\text{碱})} = \text{p}K_b + \lg \frac{c(\text{盐})}{c(\text{碱})}$$

$$= p K_b - \lg\{c(\text{碱})/c(\text{盐})\}$$

四、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。

第三节 盐类水解

一、盐类水解的实质和类型

某些盐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 ₄) ₂ SO ₄	4.96
	NH ₄ Ac	7
弱酸弱碱盐	NH ₄ CO ₂ H	6.5
	NH ₄ CN	9.3

但其本身组成并不一定含 H⁺或 OH⁻。造成盐溶液具有酸、碱性的原因是盐类的阴离子或阳离子和水所解离出来的 H⁺或 OH⁻结合并生成了弱酸或弱碱，使水的离解平衡发生移动，导致溶液中 H⁺或 OH⁻浓度不相等，而表现出酸、碱性。这种作用称为盐的水解作用。

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。（中和反应的逆反应，吸热）

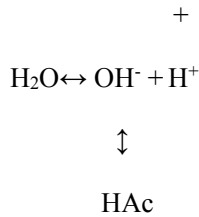
二、水解平衡、水解常数、水解度

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（如 NaAc，KCN，NaClO 等）的水解

例：NaAc 的水解：





当同时建立起 H₂O 和 HAc 的离解平衡时，溶液中 c(OH⁻)>c(H⁺)，即 pH>7，因此，溶液呈碱性。

Ac⁻的水解方程式为：Ac⁻ + H₂O ↔ HAc + OH⁻

强酸弱碱盐的水解，实质上是阴离子（酸根离子）发生水解。水解平衡的标准平衡常数称为水解常数 K_h，其表达式为：

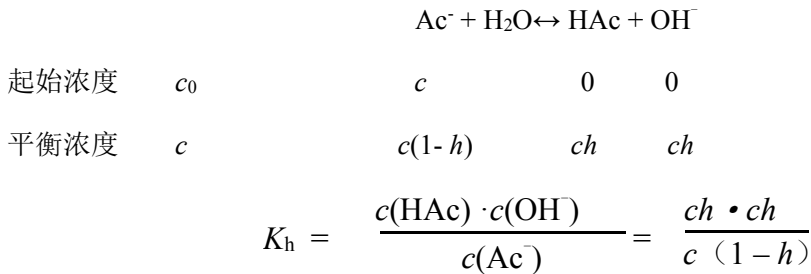
$$K_h = \frac{c(\text{HAc}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{Ac}^-)} = \frac{K_w}{K_a}$$

可见，组成盐的酸越弱，水解常数越大，相应盐的水解程度也越大。

水解度(h)：盐的水解程度也可以用水解度来表示：

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

水解度 h、水解常数 K_h^θ和盐浓度 c 之间的关系：

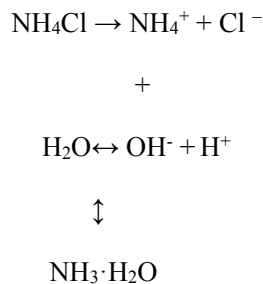


当 K 较小时，1-h ≈ 1，则有 K_h = ch²，

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

3、强酸弱碱盐的水解

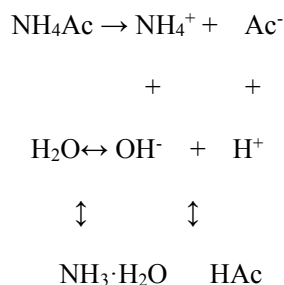
例：NH₄Cl 的水解：



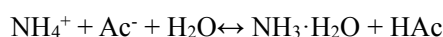
NH₄Cl 的水解方程式为：NH₄⁺ + H₂O ↔ NH₃·H₂O + H⁺

4、弱酸弱碱盐的水解

例：NH₄Ac 的水解：



NH₄Ac 的水解方程式为：



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。例如 NH₄Ac，pH=7；NH₄CO₂H，pH=6.5；NH₄CN，9.3。

三、影响盐类水解的因素

1、盐的本性

盐类水解时所生成的弱酸或弱碱的离解常数越小，水解程度越大。若水解产物为沉淀，则其溶解度越小，水解程度也越大。

2、浓度

对于同一种盐，K_a、K_b、K_w、K_h 都是常数

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

同样对于[OH⁻]：稀释溶液，有[OH⁻]↓

∴ 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。

3、温度

盐的水解一般是吸热反应，T↑，平衡右移，促进水解。

如：将 FeCl₃ 溶于大量沸水中，生成 Fe(OH)₃ 溶胶

4、酸碱度的影响

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 SnCl₂ 时，会水解生成沉淀，∴ 配制时，先用较浓的 HCl 溶解固体 SnCl₂，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。

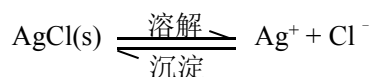
原因 $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{HCl}$

第 9 章 沉淀溶解平衡

一、溶度积的概念和规则

根据溶解度的大小,大体上可将电解质分为易溶电解质和难溶电解质,但它们之间没有明显的界限。通常把溶解度小于 $0.01\text{g}/100\text{g}$ 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固体电解质与由它溶解所生成的离子之间的平衡,称为多相离子平衡。

1、上述所说的沉淀-溶解平衡是一种动态平衡,即固体在不断溶解,沉淀也在不断生成。例如固体氯化银和氯化银饱和溶液之间的平衡可表示为:



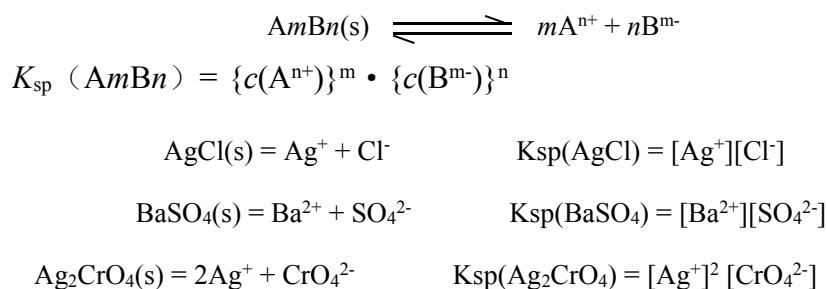
显然,这是一种多相离子平衡。与化学平衡一样,固体物质的浓度不列入平衡常数表达式中。其标准平衡常数为

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

式中的 K_{sp} 称为溶度积常数,简称溶度积。

- 2、 K_{sp} 也受温度的影响,但影响不太大,通常可采用常温下测得的数据。
- 3、 K_{sp} 仅适用于难溶电解质的饱和溶液,对中等或易溶的电解质不适用。
- 4、应注意,溶度积中的溶解度单位为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,与常用的溶解度单位不同。

现用通式来表示:



二、溶解度与溶度积的相互换算

1、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 , $\text{g}/100\text{g}$ 水, mol/L 。

2、溶度积与溶解度之间的简单仅适用于难溶的强电解质,即:

(1) 溶解度小于 $0.01\text{g}/100\text{g}$ 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 ₄ , CaCO ₃	$S = \sqrt{K_{sp}}$
AgBr, BaCO ₃ , CaSO ₄	
AB ₂ 或 A ₂ B 型	
PbI ₂ , Ag ₂ S	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}}$
Mn(OH) ₂ , Ag ₂ CrO ₄	
AB ₃ 或 A ₃ B 型	
Fe(OH) ₃ , Ag ₃ PO ₄	$S = \sqrt[4]{\frac{K_{sp}}{27}}$
Cr(OH) ₃ , Li ₃ PO ₄	

(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 ₂ CrO ₄	溶解度 (mol/L)
$K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$	$S = \sqrt{K_{sp}} = 1.3 \times 10^{-5}$
$K_{sp}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$	$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = 6.5 \times 10^{-5}$

三、溶度积规则

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。

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

此即溶度积规则，它是沉淀的生成和溶解的重要依据。

四、沉淀的生成和溶解在离子鉴定中的应用

1、同离子效应

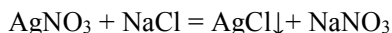
沉淀-溶解平衡中的同离子效应：当向难溶强电解质溶液中加入含有相同离子的易溶强电解质时，能使其溶解度降低。

2、盐效应

- (1) 实验证明，当含有其他易溶强电解质(无共同离子)时，难溶电解质的溶解度比在纯水中的要大。

这种由于加入易溶强电解质而使难溶电解质溶解度增大的效应称为盐效应。

AgCl 在 NaNO₃ 中的溶解度比在纯水中要大



(2) 产生盐效应的原因是由于易溶强电解质的存在, 使溶液中阴、阳离子的浓度大大增加, 离子间的相互吸引和相互牵制的作用加强, 妨碍了离子的自由运动, 使离子的有效浓度减小, 因而沉淀速率变慢。这就破坏了原来的沉淀-溶解平衡, 使平衡向溶解方向移动。

在沉淀操作中利用同离子效应的同时也存在盐效应。故应注意所加沉淀剂并不是越多越好。

(3) 盐效应实际上普遍存在。在无机试剂的制备中, 若在浓溶液中使杂质沉淀, 往往得不到预期的效果。

(4) 过量的沉淀剂除了产生盐效应外, 有时还会与沉淀发生化学反应, 导致沉淀的溶解度增加, 甚至完全溶解。

3、分布沉淀

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。运用溶度积规则可以判断沉淀生成的次序, 以及使混合离子达到分离。

例、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。

(1) 试解释为什么氯化银比铬酸银先沉淀?

(2) 假定开始时水样中, $c(\text{Cl}^-) = 7.1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{CrO}_4^{2-}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

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?

解: (1) $\text{AgCl}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \quad K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$

$\text{Ag}_2\text{CrO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \quad K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.1 \times 10^{-12}$

若开始生成氯化银沉淀所需要的银离子浓度为:

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

若开始生成铬酸银沉淀所需要的银离子浓度为:

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

从计算得知, 沉淀 Cl⁻所需 Ag⁺最低浓度比沉淀 CrO₄²⁻小得多, 故加入 AgNO₃ 时, AgCl 应先沉淀。随着 Ag⁺的不断加入, 溶液中 Cl⁻的浓度逐渐减小, Ag⁺的浓度逐渐增加。当达到 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Ag⁺与 CrO₄²⁻的离子积达到了 Ag₂CrO₄ 的 K_{sp}, 随即析出砖红色的铬酸银沉淀。

(2) 当铬酸银刚开始出现沉淀时的氯离子浓度已达：

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

此时氯离子浓度已接近 10^{-5} ，可近似认为已基本沉淀完全。

从上面例子看出：当一种试剂能沉淀溶液中几种离子时，生成沉淀所需试剂离子浓度最小者首先沉淀。即是说离子积首先达到其溶度积的难溶物先沉淀，这就是分步沉淀的基本原理。如果各离子沉淀所需试剂离子的浓度相差较大，借助分步沉淀就能达到分离的目的。

3、沉淀的溶解

(1) 转化成弱电解质

生成弱酸：如硫化亚铁在盐酸中因生成硫化氢而溶解。

生成弱碱：如氢氧化镁在铵盐溶液中因生成氨水而溶解。

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) 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 10 章 配位化合物

第一节 配位化合物的基本概念

一、配位化合物的基本概念

1、配合物定义：

配位单元：由中心原子（或离子）和几个配体分子（或离子）以配位键相结合而形成的复杂离子（亦称配离子）或分子。例： $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ， $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{3-}$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分别称作配阳离子、配阴离子、配位分子（即中性配位分子）。

配位化合物：凡是含有配位单元的化合物，简称配合物，也叫络合物。如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ， $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ， $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

2. 配合物与简单化合物区别：

- (1) 配合物中一定存在配位键。
- (2) 从实验入手，检测出离子的存在形式。
- (3) 配合物组成不符合经典的化学键理论。

二、配位化合物的组成

1、内界和外界：

内界：配合物中配体和中心离子通过配位键结合，成为配合物的特征部分（在配合物化学式中以方括号表明），称为配合物的内界。内界可以是配阳离子，也可以是配阴离子，还可以是中性分子。

外界：与配离子带有异种电荷的方括号外的那部分称为外界，外界是简单离子。如 $K_3[Cr(CN)_6]$ 之中，内界是 $[Cr(CN)_6]^{3-}$ ，外界是 K^+ 。

注意：配合物可以无外界（如 $Ni(CO)_4$ ），但不能没有内界。内界和外界之间以离子键结合，在水溶液中是完全电离的。

2、中心离子（或原子）：

中心离子（或原子）是配合物的核心部分，又称为配合物的形成体。形成体可以是①金属离子（尤其是过渡金属离子），如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中的 Cu^{2+} ；②中性原子，如 $Ni(CO)_4$ ， $Fe(CO)_5$ ， $Cr(CO)_6$ 中的 Ni ， Fe 和 Cr ；③少数高氧化态的非金属元素，如 $[BF_4]^-$ ， $[SiF_6]^{2-}$ ， $[PF_6]^-$ 中的 $B(III)$ 、 $Si(IV)$ 、 $P(V)$ 等。

3、配体、配位原子和配位数：

（1）配位体

定义：在配合物中与中心离子结合的阴离子或中性分子，简称配体。

特征：①能提供孤对电子或不定域（或 π 键）电子。如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 中的 NH_3 ；②能够提供 π 键电子的配体如有机分子 C_2H_4 ，乙二胺等。

（2）配位原子

定义：配体中给出孤对电子与中心离子（或原子）直接形成配位键的原子。常见的配位原子是 N 、 C 、 O 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 等。如果在一个配体中有两个原子都有孤对电子，其中电负性较小者为配位原子，如 $:C \equiv N:$ 中的 C 是配位原子。

分类：根据一个配体中所含配位原子数目的不同，可将配体分为单齿配体或多齿配体。单齿配体：只含有一个配位原子的配体，如 X^- 、 NH_3 、 CO 、 CN^- 等；多齿配体：含有两个或两个以上配位原子的配体。例如乙二胺（ $:NH_2-CH_2-CH_2-NH_2:$ ，用 en 表示）为双齿配体；乙二胺四乙酸（用 $EDTA$ 表示，结构式见图 7-1）为六齿配体，其中 2 个 N ，4 个 OH^- 中的 O 均可配位。

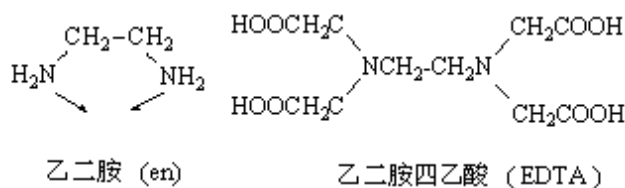


图 7-1 乙二胺和乙二胺四乙酸的分子结构式

(3) 配位数

定义：配位单元中，直接与中心离子（或原子）成键的配位原子的个数。

注意：配体的个数与配位数不是同一个概念。

对于单齿配位体的配合物，配位数等于配位体的总数；

对于多齿配位体的配合物，配位数等于每种配体数目与该配体的配位原子数之积。中心原子最常见的配位数为 6、4 和 2，也有极少数的配位数为 3、5、7、8 等。

4、配离子的电荷：

配离子的电荷等于中心离子电荷和配位体总电荷的代数和。

现以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 为例，以图表示配合物的组成关系如下。

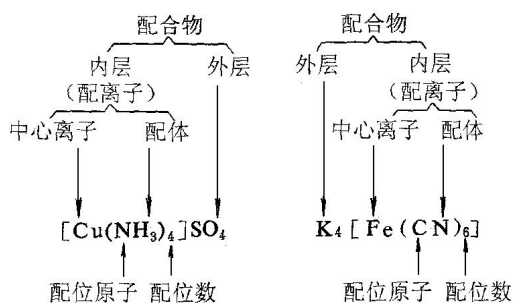


图 7-2 配合物的组成

三、配合物的命名

配合物的命名原则与一般无机化合物相同，所不同的只是对配离子的命名。

在配合物命名中先阴离子，后阳离子，阴阳离子之间加‘化’字或‘酸’字。

1、配位阳离子的配合物

若外界阴离子为简单离子的酸根（如 Cl^- ），叫某化某，如 $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}$ 一氯化二氯·四水合铬（III）；

若外界阴离子为复杂离子的酸根（如 SO_4^{2-} ），叫某酸某，如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 硫酸四氨合铜（II）；

若外界阴离子为 OH^- 离子，叫氢氧化某，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2](\text{OH})$ 氢氧化二氨合银（I）。

2、配位阴离子的配合物

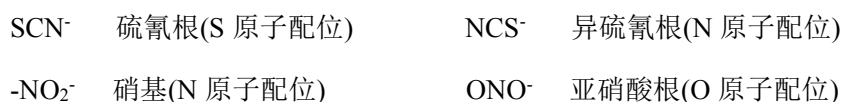
配位阴离子看成是酸根，如 $\text{Cu}_2[\text{SiF}_6]$ 叫六氟合硅（IV）酸亚铜；若外界为 H^+ ，在配位阴离子后加酸字，如 $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ 叫六氟合硅（IV）酸。

在配位单元中，具体命名顺序为：配位体数—配位体名称—合—中心原子名称—中心原子氧化值加括号，用罗马数字注明。

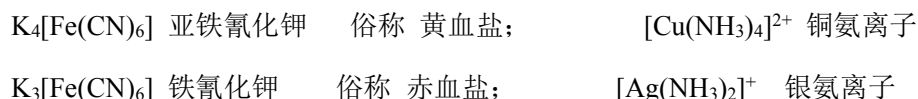
（1）先配体后中心离子，配体与中心离子之间加‘合’字。

- (2) 配体前面用 二、三、四 ... 表示该配体个数。
- (3) 几种不同的配体之间加‘·’隔开。
- (4) 中心原子后面加括号，括号内写罗马数字（I、II...等）表示中心原子的氧化值。
- (5) 若配离子中的配体不止一种，在命名时配体的先后顺序按如下规定：

- 1) 先无机配体后有机配体
- 2) 先阴离子类配体，后分子类配体
- 3) 同类配体中，按配位原子的元素符号在英文字母表中的次序排
- 4) 某些配体具有相同的化学式，但由于配位原子不同而有不同的命名，例如：



有些化合物还常用习惯名称或俗名，如



第二节 配位化合物的价键理论

1931 年，鲍林将杂化轨道理论用于配合物结构中，用以说明配合物的化学键性质及空间构型，逐渐形成了价键理论。

价键理论认为，中心原子与配体是通过杂化了的共价配键结合的。在形成配合物时，中心原子必须提供与配体孤电子对数相同的空轨道，接受配体提供的孤电子对，形成配位键（M←:L，其中，M 为中心原子或离子，L 为配体）。即中心原子空的杂化轨道同配位原子充满孤电子对的轨道相互重叠而形成配位键（这种配位键的本质是共价性的）。中心原子杂化轨道类型决定配离子的空间构型和稳定性。

一、杂化轨道和配合物空间构型的关系

1、sp 杂化

以 [Ag(NH₃)₂]⁺ 为例：

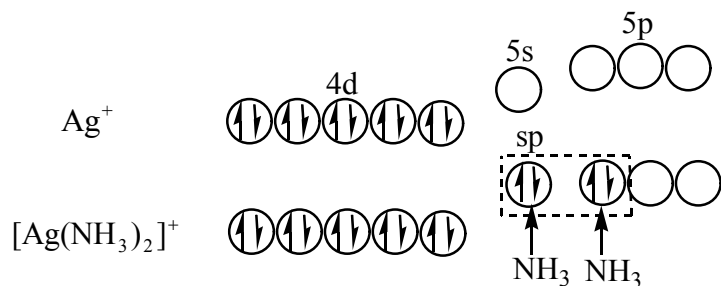


图 7-3 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 配离子的形成

sp 杂化轨道的夹角为 180° ，空间伸展方向为直线形，配位数为 2。

2、 sp^3 杂化

以 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 为例：

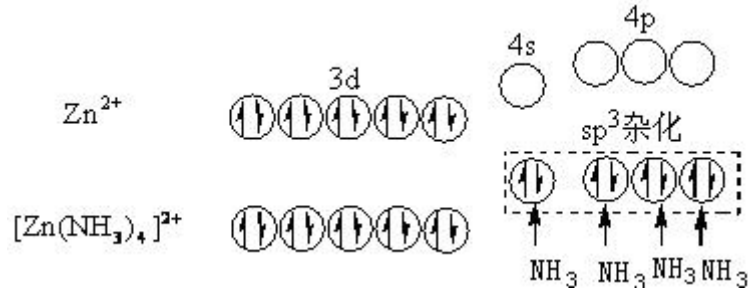


图 7-4 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 配离子的形成

sp^3 杂化轨道的夹角为 109.5° ，空间伸展方向指向正四面体的四个顶点，配离子的空间构型是正四面体，配位数为 4。

3、 dsp^2 杂化

以 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 为例：

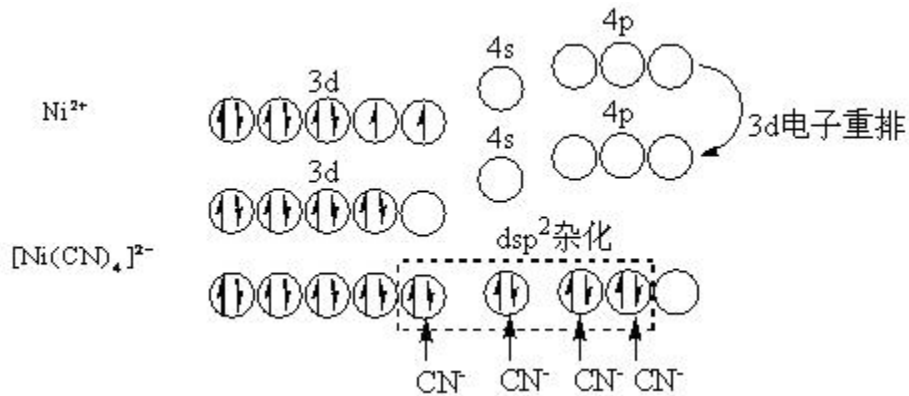


图 7-5 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 配离子的形成

dsp^2 杂化轨道的键角为 90° ，配离子的空间构型是平面正方形，配位数为 4。

4、 sp^3d^2 杂化

以 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 为例：

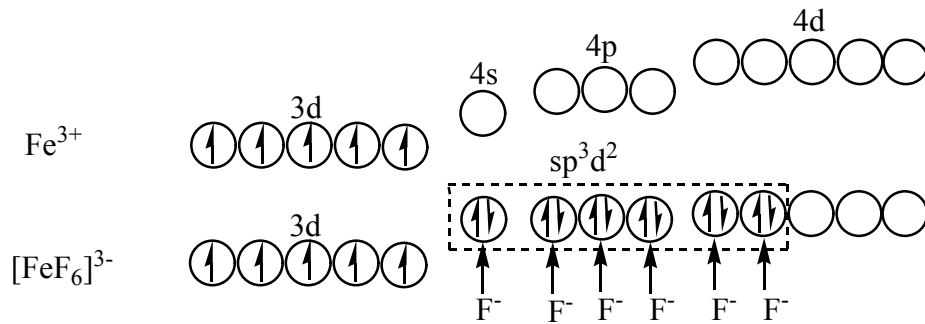


图 7-6 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 配离子的形成

以 sp^3d^2 杂化轨道形成的配离子为正八面体构型，配位数为 6。像 F^- 配体不能使中心离子的价电子重排，这样的配体称为弱配体。常见的弱配体有 F^- 、 Cl^- 、 H_2O 等。

5、 d^2sp^3 杂化

以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 为例：

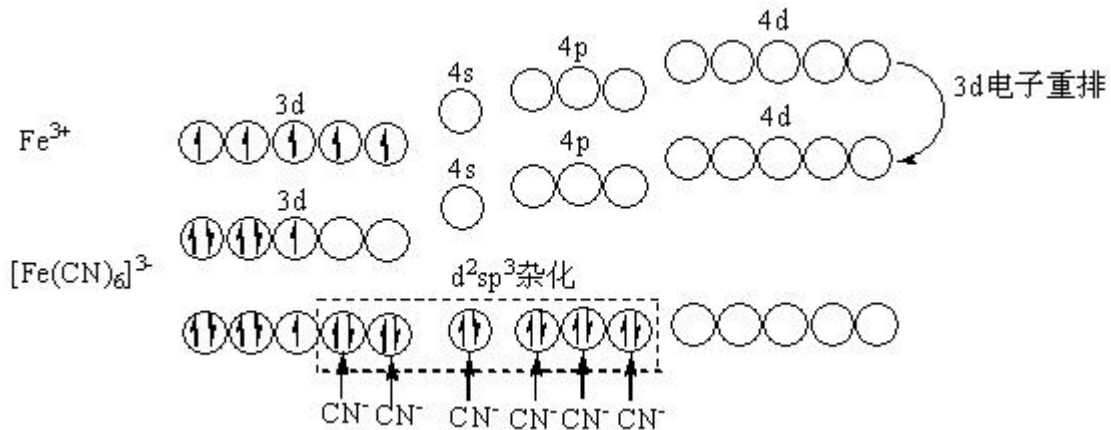


图 7-7 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 配离子的形成

以 d^2sp^3 杂化轨道形成的配离子为正八面体构型，配位数为 6。

像 CN^- 配体使中心离子的价电子发生重排，这样的配体称为强配体。常见的强配体有 CO 、 CN^- 、 NO_2^- 等。

二、外轨型配合物和内轨型配合物

中心原子使用空轨道接受配位体的孤对电子可有两种方式：

外轨型配合物：如果中心原子不改变原有的电子层构型，提供的都是最外层轨道（ ns 、 np 、 nd ），形成的配合物。如采用 sp 、 sp^3 、 sp^3d^2 杂化类型的配合物。

内轨型配合物：如果在形成配合物时，中心原子内层电子进行重排，改变了原来的电子层构型，腾出一部分次外层轨道 $[(n-1)d]$ 参与杂化，形成的配合物。如采用 dsp^2 、 d^2sp^3 杂化类型的配合物。

影响内、外轨型配合物形成的主要因素：

配位原子的电负性:

电负性小的配位原子如 CN^- 、 CO 等强配体中的 C, 易提供孤对电子, 强迫中心离子的内层轨道电子发生重排, 腾出能量低的空轨道, 形成内轨型配合物;

电负性大的配位原子如 F^- 、 H_2O 等弱配体中的 F 和 O, 不易提供孤对电子, 对中心离子的内层轨道影响小, 易形成外轨型配合物。 NH_3 , Cl^- 等的配位原子电负性大小居中, 则两类都有。

中心离子 (电子构型、电荷):

具有 d^{10} 构型的离子, 如 Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ 无空 $(n-1)d$ 轨道, 只能用外层轨道形成外轨型配合物;

具有 d^8 构型的离子, 如 Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Pb^{2+} , 大多数情况下形成内轨型配合物; 具有 $d^4 \sim d^7$ 构型的离子, 既可形成内轨型, 也可形成外轨型配合物。

对于同一中心离子, 外轨型配合物所用的杂化轨道比内轨型配合物的能量要高, 形成的配位键的键能小, 不稳定。即内轨型配合物的稳定性比外轨型配合物的大。

三、价键理论的应用和局限性

优点: 简单明了, 易于理解和接受, 可以解释配离子的几何构型及某些化学性质和磁性等。

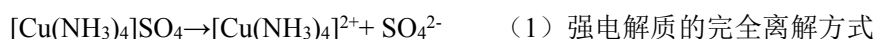
缺陷: 不能定量地说明配合物的性质。如不能解释配离子的颜色等。

第三节 配合物在水溶液中的性质—配位平衡

一、配合物的不稳定常数与稳定常数

1、配合物的不稳定常数

以配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例, 其离解分下列两种情况:



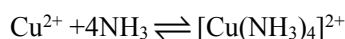
(2) 式离解反应 (配位反应的逆反应) 是可逆的, 象这样配离子在一定条件下达到 $v_{\text{离解}} = v_{\text{配位}}$ 的平衡状态, 称为配离子的离解平衡, 也称配位平衡。它有固定的标准平衡常数, 即:

$$K_{\text{不稳}}^{\ominus} = \frac{c'(\text{Cu}^{2+}) \{c'(\text{NH}_3)\}^4}{c'([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}$$

$K_{\text{不稳}}^{\ominus}$ 称为配离子不稳定常数或离解常数, 也可用 K_d^{\ominus} 表示。 $K_{\text{不稳}}^{\ominus}$ 愈大表示离解反应进行程度愈大, 配离子愈不稳定。

2、配合物的稳定常数

配离子的生成反应如:



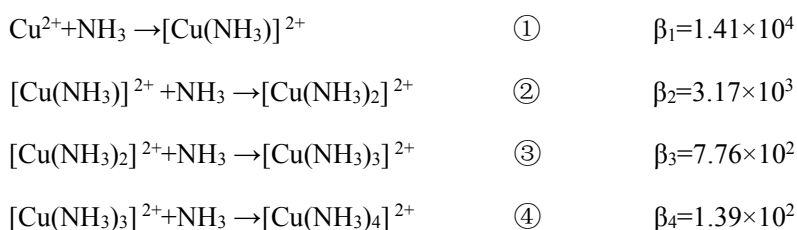
平衡常数为:

$$K_{\text{稳}}^{\ominus} = \frac{c'([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+})}{c'(\text{Cu}^{2+})\{c'(\text{NH}_3)\}^4}$$

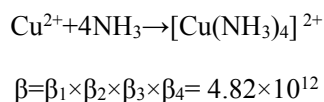
$K_{\text{稳}}^{\ominus}$ 称为配离子的稳定常数或生成常数, 也可用 β 或 K_f^{\ominus} 表示。 $K_{\text{稳}}^{\ominus}$ 愈大表示配合反应进行程度愈大, 配离子的稳定性愈大。

注意: $K_{\text{稳}}^{\ominus}$ 和 $K_{\text{不稳}}^{\ominus}$ 是表示同一事物的两个方面, 两者的关系互为倒数, 即 $K_{\text{稳}}^{\ominus} = 1/K_{\text{不稳}}^{\ominus}$, 二者概念不同, 使用时应注意不可混淆。

实际上, 配离子的生成或离解都是分步进行的, 如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$



根据多重平衡规则, 由方程式 ①+②+③+④ 可得:



其中, β 称为累积稳定常数, β_1 、 β_2 、 β_3 、 β_4 称为逐级稳定常数。

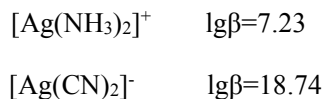
同理, 可推得总的离解常数与逐级离解常数的关系为:

$$K_{\text{不稳}}^{\ominus} = K_{\text{不稳}1}^{\ominus} K_{\text{不稳}2}^{\ominus} K_{\text{不稳}3}^{\ominus} K_{\text{不稳}4}^{\ominus}$$

二、稳定常数 (或不稳定常数) 的应用

1、应用配合物的稳定常数, 可以比较同种类型配合物的稳定性。

如:



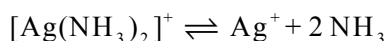
可见, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 比 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 稳定的多。

注意: 配离子类型必须相同才能比较, 否则会出错误。对于不同类型的配离子, 只能通过计算来比较。

2、应用配合物的稳定常数, 可以计算配合物体系中各组分的浓度。

【例 1】室温下, 将 0.010 mol 的 AgNO_3 固体溶解于 1.0L 浓度为 0.030 mol·L⁻¹ 的氨水中 (设体积不变)。求生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 后溶液中 Ag^+ 和 NH_3 的浓度。[已知: $\beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = 1.7 \times 10^7$]

解: 由于 β 值较大, 且 NH_3 过量较多, 可先认为 Ag^+ 与过量 NH_3 完全生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 浓度为 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 剩余的 NH_3 为 $(0.030-2\times 0.010) = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。而后再考虑 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的离解, 设达平衡时 $c(\text{Ag}^+) = y \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 离解了的 $c([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) = x \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; 离解出的 $c(\text{NH}_3) = z \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 则:



平衡浓度 $C_{\text{平}} / \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $0.010 - x$ y $0.010 + z$

因 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 是分步离解的, 故 $x \neq y$, $z \neq 2y$, 既然 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 很稳定, 离解很少, 故可近似处理:

$$0.010 - x \approx 0.010, \quad 0.010 + z \approx 0.010$$

则:

$$K_{\text{不稳}}^{\circ} = \frac{c'(\text{Ag}^+) \{c'(\text{NH}_3)\}^2}{c'([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)} = \frac{1}{\beta}$$

即

$$\frac{y(0.010)^2}{0.010} = \frac{1}{1.7 \times 10^7}$$

解上式得:

$$y = 5.9 \times 10^{-6}$$

即

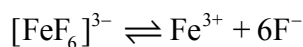
$$c(\text{Ag}^+) = 5.9 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{NH}_3) = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

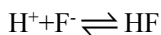
三、配位平衡的移动

1、配位平衡与酸碱平衡

配离子中的 L^- 若为弱酸根 (如 F^- , CN^- , SCN^- , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等), 它们能与外加的酸生成弱酸, 从而使配位平衡向离解的方向移动。例如, $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 溶液中存在着下列平衡:



当溶液中 $c(\text{H}^+) > 0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 由于生成弱酸 HF:

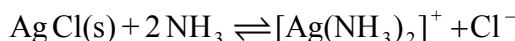


而使配位平衡向离解的方向移动, 甚至会全部离解。反之, 提高溶液的 pH 值, 即增大 OH^- 的浓度, HF 的平衡左移, F^- 的浓度增大, 使配合平衡向配合方向移动。换句话说, 配离子更加稳定。

2、配位平衡与沉淀溶解平衡

配位平衡与沉淀反应的关系, 是沉淀剂与配合剂争夺金属离子 M^{n+} 的过程。这与 K_{sp}° 、 $K_{\text{稳}}^{\circ}$ 的值有关。例如, 在 AgCl 沉淀中加入氨水, AgCl 沉淀会生成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 而溶解。这时配合剂 NH_3

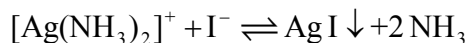
夺取了与沉淀剂 Cl^- 结合的 Ag^+ ，反应如下：



平衡常数为：

$$\begin{aligned} K_1^\ominus &= \frac{c'([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c'(\text{Cl}^-)}{\{c'(\text{NH}_3)\}^2} = \frac{c'([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c'(\text{Cl}^-)}{\{c'(\text{NH}_3)\}^2} \cdot \frac{c'(\text{Ag}^+)}{c'(\text{Ag}^+)} \\ &= \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+) \cdot K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl}) = 1.7 \times 10^7 \times 1.77 \times 10^{-10} \\ &= 3.0 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

在上述溶液中继续加入 KI ，则配离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 又会因生成沉淀 AgI 而离解。这时，沉淀剂 I^- 夺取了与 NH_3 结合的 Ag^+ ，反应如下：

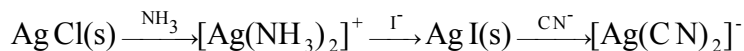


$$\begin{aligned} \text{平衡常数为：} K_2^\ominus &= \frac{\{c'(\text{NH}_3)\}^2}{c'([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c'(\text{I}^-)} = \frac{\{c'(\text{NH}_3)\}^2}{c'([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)c'(\text{I}^-)} \cdot \frac{c'(\text{Ag}^+)}{c'(\text{Ag}^+)} \\ &= \frac{1}{\beta \cdot K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})} = \frac{1}{1.7 \times 10^7 \times 8.52 \times 10^{-17}} = 6.9 \times 10^9 \end{aligned}$$

平衡常数如此之大，说明反应很容易进行，从而析出 AgI 沉淀。同理，在 AgI 中加入氰化物，则 AgI 沉淀又会生成更稳定的 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 而溶解 ($\beta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) = 5.6 \times 10^{18}$)。

以上事实说明，配离子与沉淀之间的转化，主要取决于沉淀的溶度积和配离子的稳定常数的大小。

由于 $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI}) < K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgCl})$ ， $\beta([\text{Ag}(\text{CN})_2]^-) > \beta([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+)$ ，才能实现这一转化过程：



3、配位平衡与氧化还原平衡

金属离子形成配合物以后，由于溶液中金属离子的浓度有所下降，从而使金属配离子/金属的电极电势随之降低。这种情况可用能斯特方程来说明：

$$\begin{aligned} \text{M}^{n+} + n\text{e}^- &\rightleftharpoons \text{M} \\ E &= E^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg c'(\text{M}^{n+}) \end{aligned}$$

当溶液中 $c(\text{M}^{n+}) \ll 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时，则 $E \ll E^\ominus$ 。故在简单金属离子溶液中加入配合剂 L 后，由于发生

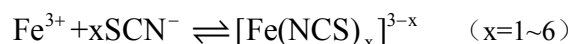
配合反应， $M^{n+} + xL^- \rightleftharpoons ML_x^{(n-x)+}$ ，溶液中 $c(M^{n+})$ 大为降低， E 随之降低。配合物越稳定，即 β 越大，则 $c(M^{n+})$ 越小， E 越小，配离子中金属的氧化态就越稳定（见课本表 7-5）。

总结：配离子的稳定常数与该配离子和金属组成的电对的电极电势之间有密切的关系。利用这一关系可以求算配离子和金属组成电对的电极电势。

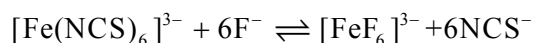
一些不活泼的金属如 Au，其电极电势很高，难溶于硝酸，但溶于王水。这是因为 Au⁺ 能与王水中的 Cl⁻ 结合生成 [AuCl₄]⁻ 配离子，大大降低了 [AuCl₄]⁻/Au 的电极电势。

4、配离子之间的转化

在含有 Fe³⁺ 离子的溶液中，加入 KSCN 会出现血红色，这是定性检验 Fe³⁺ 离子常用的方法。反应式如下：



如果在上述溶液中再加入足够的 NaF，血红色就会消失，这是由于 F⁻ 夺取了 [Fe(NCS)_x]^{3-x} 中的 Fe³⁺ 而生成了更稳定的 [FeF₆]³⁻。转化反应如下：



平衡常数表达式为：

$$\begin{aligned} K^\ominus &= \frac{c'([FeF_6]^{3-})\{c'(NCS^-)\}^6}{c'([Fe(NCS)_6]^{3-})\{c'(F^-)\}^6} = \frac{c'([FeF_6]^{3-})\{c'(NCS^-)\}^6}{c'([Fe(NCS)_6]^{3-})\{c'(F^-)\}^6} \cdot \frac{c'(Fe^{3+})}{c'(Fe^{3+})} \\ &= \frac{\beta([FeF_6]^{3-})}{\beta([Fe(NCS)_6]^{3-})} = \frac{2 \times 10^{15}}{1.3 \times 10^9} = 1.5 \times 10^6 \end{aligned}$$

K^\ominus 值很大，说明转化反应进行的相当完全。

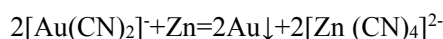
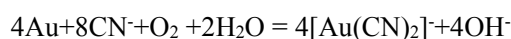
总结：在溶液中，配离子之间的转化总是向着生成更稳定的配离子的方向进行，转化程度取决于两种配离子的稳定常数。稳定常数相差越大，转化反应越完全。

第四节 配位化合物的应用

一、在无机化学方面的应用

1、湿法冶金

利用合适的配合剂从矿石中提取贵金属。例如在 NaCN 溶液中，由于 $E_{[Au(CN)_2]^-/Au}^\ominus$ 值比 E_{O_2/OH^-}^\ominus 值小得多，Au 的还原性增强，容易被 O₂ 氧化，形成 [Au(CN)₂]⁻ 而溶解，然后用锌粉从溶液中置换出金。



2、高纯金属的制备

工业上采用羰基化精炼技术制备高纯金属。先将含有杂质的金属制成羰基配合物并使之挥发以与杂质分离，然后加热分解制得纯度很高的金属。例如，制造铁芯和催化剂用的高纯铁粉，正是采用这种技术生产的。



由于金属羰基配合物大多剧毒、易燃，所以在制备和使用时应特别注意安全。

二、在分析化学方面的应用

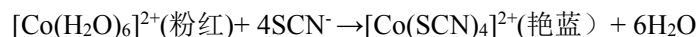
1、离子的鉴定

形成有色配离子：例如在溶液中 NH_3 与 Cu^{2+} 能形成深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， Fe^{3+} 与 NH_4SCN 作用生成血红色的 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ 配离子；

形成难溶有色配合物：丁二肟在弱碱性介质中与 Ni^{2+} 可形成鲜红色难溶的二(丁二肟)合镍(II)沉淀。

2、离子的掩蔽

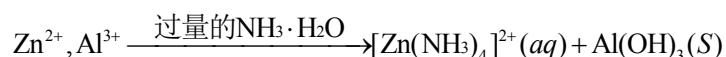
在定性分析中还可以利用生成配合物来消除杂质离子的干扰。例如用 NaSCN 鉴定 Co^{2+} 时， Co^{2+} 与配合剂将发生下列的反应：



但是，如果溶液中同时含有 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 也可与 SCN^- 反应，形成血红色的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ，妨碍了对 Co^{2+} 的鉴定。若事先在溶液中加入足量的配合剂 NaF (或 NH_4F)，使 Fe^{3+} 形成更稳定的无色配离子 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ ，这样就可以排除 Fe^{3+} 对 Co^{2+} 鉴定的干扰。在分析化学上，这种排除干扰的效应称为掩蔽效应，所用的配合剂称为掩蔽剂。

3、离子的分离

例如，在含有 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的溶液中加入过量的氨水：



可达到分离 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的目的。

三、在生物化学方面的应用

生物体内各种各样起特殊催化作用的酶，几乎都与有机金属配合物密切相关。例如，植物进行光合作用所必需的叶绿素，是以 Mg^{2+} 为中心的复杂配合物。植物固氮酶是铁、钼的蛋白质配合物。治疗糖尿病的胰岛素，治疗血吸虫病的酒石酸锑钾以及抗癌药顺铂、二氯茂钛等都属于配合物。现已证

实多种顺铂($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$)及其一些类似物对子宫癌、肺癌、睾丸癌有明显疗效

第 11 章 氧化还原与电化学

第一节 氧化还原反应

一、氧化值

1、定义：

在氧化还原反应中，由于电子转移（或共用电子对偏移）引起某些原子的价层电子结构发生变化，改变了这些原子的带电状态。为了表示化合物中各原子所带的电荷或形式电荷，引出了氧化值（也称氧化数）的概念。

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一个化学键中的电子指定给电负性大的原子而求得的。氧化值是一个有一定人为性，经验的概念。

2、确定氧化值的一般原则：

- (1) 单质的氧化值为零。
- (2) 在单原子离子中，元素的氧化值等于离子所带的电荷数。
- (3) 在多原子的中性分子中，所有元素氧化值的代数和为零；在多原子的离子中，氧化值等于离子所带的电荷数。
- (4) 氢在化合物中的氧化值一般为+1，只有在与活泼金属生成的氢化物（如 NaH, CaH₂）中，氢的氧化值为-1。
- (5) 氧在化合物中的氧化值一般为-2，在过氧化物(如 BaO₂ 等)中, 氧的氧化值为-1, 在超氧化物(如 KO₂)中, 氧的氧化值为-1/2, 在 OF₂ 中，氧的氧化值为+2。

3、与化合价的区别

(1) 化合价是一种元素一定数目的原子与其它元素一定数目的原子相互化合的性质，或者说是表示元素原子能够化合或置换一价原子（H）或一价基团（OH⁻）的数目。例：HCl, H₂O, NH₃ 和 PCl₅。同时它也表示化合物某原子成键的数目。例：CO, CO₂, NaCl。

矛盾：

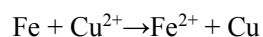
NH₄⁺：N 为-3 价，却结合 4 个氢。

(2) 化合价一般为整数，但是氧化值可以是整数，分数。

4、氧化值的写法：

- (1) 一种元素在化合物中的氧化值，通常是在该元素符号的右上方用+x 或-x 表示；
- (2) 写成罗马数字加上括号放在元素符号之后。

二、氧化还原电对：



反应式(a)、(b)都称为半反应。

从(a)、(b)中看出，每个半反应中包括着同一种元素的两种不同氧化态物种， Fe^{2+} 和 Fe ； Cu^{2+} 和 Cu ，它们分别被称为氧化还原电对。

半反应式：氧化型 + $n\text{e}^-$ \rightarrow 还原型

三、常见的氧化剂和还原剂：

氧化剂：在化学反应中元素氧化值降低的物质，含有高氧化态元素的物质；

还原剂：在化学反应中元素氧化值升高的物质，含有低氧化态元素的物质。

四、氧化还原反应方程式的配平：

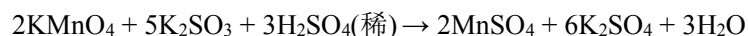
1、氧化值法：

步骤：

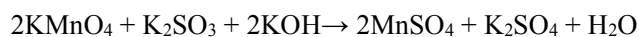
- (1) 根据实验结果写出反应物和生成物的化学式；
- (2) 求元素氧化值的变化值；
- (3) 调整系数，使氧化值变化相等；
- (4) 配平反应前后氧化值未发生变化的原子数。

练习：

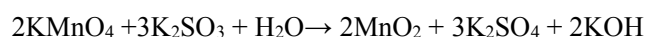
- (1) 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在酸性溶液中的配平方程式：



- (2) 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在碱性溶液中生成锰酸钾和硫酸钾的配平方程式：



- (3) 写出高锰酸钾与亚硫酸钾在中性溶液中生成二氧化锰和硫酸钾的配平方程式：



2、离子-电子法：

- (1) 配平的基本原则：

(a) 反应中氧化剂得到的电子总数，必须等于还原剂失去的电子总数。

(b) 根据质量守恒定律，方程式两边各种元素的原子总数必定相等。同时，方程式左右两边的离子

电荷总数也应相等。

(c) 难溶物或难离解的物质，写成分子式或化学式而不能写成离子。

(2) 在不同介质条件下，配平氧原子的经验规则：

介质条件	左边比右边多一个氧原子	左边比右边多一个氧原子
中性	左边加入一个 H_2O ，右边生成 2 个 OH^- ；	左边加入一个 H_2O ，右边生成 2 个 H^+
碱性	在多氧的一边加入 H_2O ，使之在另一边生成 OH^- 离子，每多一个氧原子就加一个 H_2O ，少氧的一边生成 2 个 OH^- 离子	
酸性	在多氧的一边加入 H^+ 离子，使之在另一边生成 H_2O ，加入 H^+ 离子的数目是氧原子 数目的 2 倍	

第二节 氧化还原反应与原电池

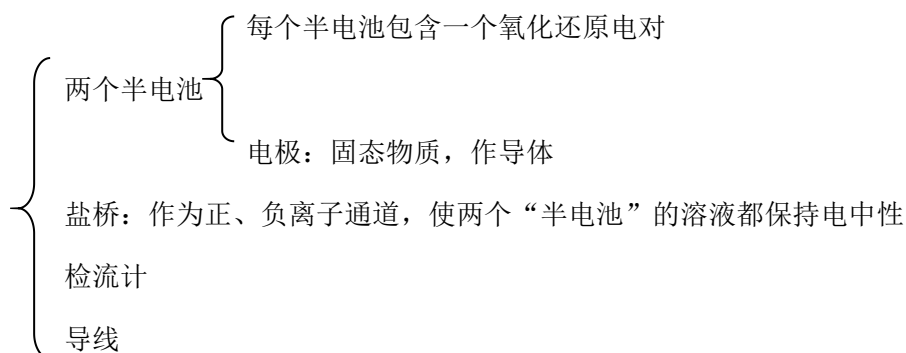
二、原电池的组成

1、原电池

氧化还原反应是电子转移（或共用电子对偏移）的反应，同一溶液内进行的氧化还原反应，如： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ ，在该氧化还原反应过程中，电子由还原剂直接传递给氧化剂，电子转移时无定向运动，不产生电流。

如果设计一种装置，使还原剂失去的电子定向地通过导体间接地传递给氧化剂，那么在外电路中就有电流产生。这种借助于氧化还原反应产生电流的装置称为原电池。

2、原电池的组成（例如：铜锌原电池装置）



3、原电池产生电流的原理（铜锌原电池）

Zn 比 Cu 活泼，易失去电子，而 Cu^{2+} 比 Zn^{2+} 易获得电子，所以当电路接通后，在锌半电池发生氧化半反应： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ ；在铜半电池发生还原半反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ ，这样一个完整的氧化还原反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 在两个区域内进行，电子通过导线定向移动形成电流。

4、电极反应（半电池反应）

(1) 负极及负极反应

在原电池中，给出电子的电极称为负极，发生氧化反应，对应于电池氧化还原反应的还原剂与其氧化产物。例如：锌负极，电极反应： $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ 。

(2) 接受电子的电极称为正极，发生还原反应，对应于电池氧化还原反应的氧化剂与其还原产物。例如：铜正极，电极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 。

(3) 原电池反应：正极反应+负极反应： $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 。

5、原电池的表示方法（电池符号）

例如：铜锌原电池

电池符号： $(-)\text{Zn} | \text{ZnSO}_4(\text{c}_1) || \text{CuSO}_4(\text{c}_2) | \text{Cu}(+)$

(1) 用电池符号表示原电池装置的一般原则：

(a) 负极写左边，正极写右边，(-)(+)有时可不写。

(b) “|”表示界面；“||”表示盐桥。

(c) 溶液需注明浓度；气体需注明压力；两种离子参与的电极反应，两种离子之间用逗号分开。

(d) 外加惰性电极需注明。

(2) 电极的类型：

(a) 金属-金属离子电极

例如：铜电极，锌电极

电极反应： $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$

符号： $\text{Cu}^{2+}(\text{c}) | \text{Cu}$ $\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(\text{c})$

(b) 气体-离子电极

例如：氢电极

电极反应： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

符号： $\text{Pt} | \text{H}_2(\text{p}) | \text{H}^+(\text{c})$

(c) 金属-金属难溶盐或氧化物-阴离子电极

例如：银-氯化银电极

电极反应： $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$

符号： $\text{Ag} - \text{AgCl}(\text{s}) | \text{Cl}^-(\text{c})$

(d) “氧化还原”电极

例如：由 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对组成的电极

电极反应： $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$

符号: $\text{Pt} | \text{Fe}^{3+}(\text{c}_1), \text{Fe}^{2+}(\text{c}_2)$

二、电极电势的概念、产生及标准电极电势

1、标准氢电极

电极反应: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$

条件: $c(\text{H}^+) = 1\text{mol/L}$, $p(\text{H}_2) = 100\text{kPa}$

规定: 在 298.15K 时, 标准氢电极的电极电势为零, 即:

$$E_{298.15\text{K}}^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0\text{V}$$

2、标准电极电势

(1) 任何电对处于标准状态时的电极电势, 称为该电对的标准电极电势, 符号也为 E^\ominus 。

(2) 测定方法: 将处在标准态下的该电极与标准氢电极组成一个原电池, 测定该原电池的电动势。

由电流方向判断出正、负极, 再按 $E^\ominus = E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus$ 的关系式, 即可求出被测电极的标准电极电势。

3、标准电极电势表

(1) 定义: 将所测得的 (或计算的) 各电极的标准电极电势, 连同电极反应 (规定以 “氧化型+ne=还原型” 表示), 按代数值从小到大的顺序排列成表, 即为标准电极电势表。

(2) 使用标准电极电势表的注意事项:

(a) 标准电极电势表表示电对中氧化型物质得电子能力的大小;

(b) 某些物种随介质的酸碱性不同而有不同的存在形式, 其 E^\ominus 值也不同;

(c) 电极电势 E^\ominus 与电子得失多少无关, 即与电极反应中的计量数无关;

(d) E^\ominus 是电极处于平衡状态时表现出来的特征值, 它与达到平衡的快慢即速率无关;

(e) E^\ominus 仅适用于水溶液, 对非水溶液、固相反应并不适用。

三、影响电极电势的因素

1、电对的本性; (主)

2、离子浓度的和温度

(1) 能斯特方程式:

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

$$\text{则: } E = E^\ominus - (RT/zF) \ln \{ [c'(\text{还原态})]^a / [c'(\text{氧化态})]^b \}$$

式中: E 为电对在某一温度、某一浓度时的电极电势;

E^\ominus 为电对的标准电极电势;

R 为气体常数 ($8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$);

F 为法拉第常数 ($96486\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$);

T 为热力学温度 (298.15K);

z 为电极反应式中转移的电子数;

c' (还原型)、 c (氧化型) 分别表示在电极反应中还原型一侧、氧化型一侧各物种浓度与标准浓度的比值, 气体则代入分压与标准压力之比值;

各物种的 c' 或 p' 的指数等于电极反应中相应物种的计量数 a 、 b ;

固态、纯液态物质或 H_2O 均不列入方程式。

有关常数带入得:

$$E = E^\ominus - (0.0592V/z) \lg \{ [c'(\text{还原态})]^a / [c(\text{氧化态})]^b \}$$

(2) 能斯特方程的应用 (见书中例子)

四、电极电势的应用

1、氧化剂和还原剂的相对大小

电极电势的代数值大, 表示电对氧化型物种得电子的能力大, 即其氧化性强, 为强氧化剂; 与其相对应的还原型物种则失电子能力小, 还原性弱, 为弱还原剂。相反, 电极电势的代数值小, 表示电对还原型物种失电子能力大, 即其还原性强, 为强还原剂; 与其相对应的氧化型物种则得电子能力小, 氧化性弱, 为弱氧化剂。

2、氧化还原反应进行的方向

(1) 根据标准电极电势值的相对大小, 比较氧化剂和还原剂的相对强弱, 就能预测氧化还原反应进行的方向。氧化还原反应总是电极电势值大的电对中的氧化型物种氧化电极电势值小的电对中的还原型物种。

(2) 或者说, 与氧化剂对应的电池正极的 $E_{\text{正}}^\ominus$ 的应大于还原剂对应的电池负极的 $E_{\text{负}}^\ominus$, 即二者之差 $\Delta E^\ominus > 0$; 如小于 0, 则反应会逆向进行。

(3) 当 ΔE^\ominus 足够大时, 不必考虑反应中各种离子浓度改变对 ΔE^\ominus 值正负或反应方向的影响; 但差值较小时, 溶液中离子浓度的改变可能会使反应方向发生逆转, 此时需按能斯特方程式求出非标准态时的 $E_{\text{正}}$ 和 $E_{\text{负}}$, 再进行比较, 以确定反应进行的方向。

3、氧化还原反应进行的程度

任一氧化还原反应的平衡常数和对应电对的 E^\ominus 差值之间的关系为:

$$\lg K^\ominus = z (E_{\text{正}}^\ominus - E_{\text{负}}^\ominus) / 0.0592$$

$$\text{或 } \lg K^\ominus = z E^\ominus / 0.0592$$