



# 期末帮《普通化学》课程讲义

## 第一章 绪论

### (一) 什么是化学?

#### 1. 研究内容

化学是研究物质的组成、结构、性质和化学变化及其能量变化规律的科学。

#### 2. 突出特点

化学学科最突出的特点合成并研究新物质。

**例题 1:** 化学的研究内容是什么?

**解:** 化学是研究物质的组成、结构、性质和化学变化及其能量变化规律的科学。

**例题 2:** 化学最突出的特点是\_\_\_\_\_

**解:** 合成并研究新物质

### (二) 化学变化的特征

#### 1. 化学变化的实质

化学变化涉及化学键的断裂和形成,即反应过程中各个原子之间的重新组合。

化学变化的实质是化学键的变化以及分子结构的相应变化,涉及电子和化学基团的迁移。化学键、原子结构和分子结构是化学的核心概念。因此化学变化是一种质变。



## 2. 化学变化的水平层级

在原子水平上，不涉及原子核的变化（核化学除外），在化学反应前后物质的总量守恒，没有原子的消失与生成。

**例题 3：**化学变化的实质是一种完全的量变过程。请问这种说法正确吗？

**解：**错误。化学变化的实质是化学键的断裂和形成，是一种质变过程。

**例题 4：**化学变化发生在\_\_\_\_\_水平上，\_\_\_\_\_涉及原子核的变化。

**解：**原子 核化学

**例题 5：**破坏原有化学键需要吸收能量，形成新的化学键会放出能量。

**解：**√



## 第二章 气体

### (一) 理想气体状态方程

#### 1. 理想气体

忽略了分子体积和分子间作用力的气体。(实际是不存在的,只是一种假设)

特征: ① 气体分子间距离很大, 分子间吸引力可以忽略不计。

② 气体分子自身很小, 分子所占体积可忽略不计。

**例题 1:** 理想气体状态方程中做出的假设是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。

**解:** 气体分子间距离很大, 分子间吸引力可以忽略不计; 气体分子自身很小, 分子所占体积可忽略不计。

#### 2. 理想气体状态方程 (又称 Clapeyron 方程)

##### (1) 理想气体状态方程

$$pV=nRT$$

##### (2) 理想气体定律中各物理量的单位

① 压力 (又称压强) 单位的换算

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 1 \times 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$$

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa} = 101.3 \text{ kPa}$$

② R 的不同取值 (R 的取值与 p、V 的单位有关)

$$R = \frac{pV}{nT}$$

$$R = 0.082 \text{ atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 0.0831 \text{ bar} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 62.4 \text{ mmHg} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$



### (3) 理想气体状态方程的应用

① 求分子量 (摩尔质量)  $M$

$$n = \frac{m}{M}$$

$$pV = \frac{mRT}{M}$$

$$M = \frac{mRT}{pV}$$

$$M = \frac{\rho RT}{p}$$

② 求密度  $\rho$

$$\rho = \frac{m}{V}$$

$$p(m/\rho) = nRT$$

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

**例题 2:** 一个体积为  $40.0 \text{ dm}^3$  的氮气钢瓶 (黑色), 在  $22.5^\circ\text{C}$  时, 使用前压力为  $12.6 \text{ MPa}$ , 使用后压力降为  $10.1 \text{ MPa}$ , 估计总共用了多少千克氮气。

$$\begin{aligned} \text{解: } n &= n_{\text{前}} - n_{\text{后}} = \frac{p_{\text{前}}V}{RT} - \frac{p_{\text{后}}V}{RT} = \frac{(p_{\text{前}} - p_{\text{后}})}{RT} \\ &= \frac{(12.6 - 10.1) \text{ MPa} \times 10^3 \text{ kPa/MPa} \times 40.0 \text{ dm}^3}{8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 295.7 \text{ K}} \\ &= 41 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$m(N_2) = 41 \text{ mol} \times 28.0 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} = 1.1 \text{ kg}$$

**例题 3:** 实验测定在  $310^\circ\text{C}$ 、 $101 \text{ kPa}$  时单质气态磷的密度是  $2.64 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 求磷的分子式。

$$\text{解: } M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.64 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 583 \text{ K}}{101 \text{ kPa}} = 127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

分子中磷的原子数:  $\frac{127 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{31 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 4$ , 故磷的分子式为  $P_4$



## (二) 道尔顿分压定律

### 1. 道尔顿 (Dalton) 分压定律表述

(1) 在温度和体积恒定时, 混合气体的总压力等于各组分气体分压力之和。

以二组分混合气体为例, 混合气体总压等于各气体分压之和:

$$p_{\text{total}} = p_1 + p_2$$

同理, 二组分混合气体的总体积等于各组分气体分体积之和:

$$V_{\text{total}} = V_1 + V_2$$

(2) 某气体分压等于总压力乘该气体摩尔分数或体积分数。

混合气体中某种气体的分压力等于该组分气体独占总体积时的压力:

$$p_1 = \frac{n_1 RT}{V_{\text{total}}}$$

同理, 混合气体中某气体的分体积等于该组分气体在总压力下的体积:

$$V_1 = \frac{n_1 RT}{p_{\text{total}}}$$

**例题 4:**  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的混合气体,  $V=10.0 \text{ L}$ ,  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $p=93.3 \text{ kPa}$  ,  $p(\text{O}_2)=26.7 \text{ kPa}$ ,  $m(\text{CO}_2)=5.00 \text{ g}$ , 试计算  $p(\text{CO}_2)$  和  $p(\text{N}_2)$  。

解:  $m(\text{CO}_2) = \frac{m(\text{CO}_2)}{M(\text{CO}_2)} = \frac{5.00 \text{ g}}{44.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 0.114 \text{ mol}$

$$p(\text{CO}_2) = \frac{n(\text{CO}_2)RT}{V} = \frac{0.114 \times 8.314 \times 303.15}{10.0} \text{ kPa} = 28.7 \text{ kPa}$$

$$p(\text{N}_2) = p - p(\text{O}_2) - p(\text{CO}_2) = 93.3 \text{ kPa} - 26.7 \text{ kPa} - 28.7 \text{ kPa} = 37.9 \text{ kPa}$$

**例题 5:** 在  $20^\circ\text{C}$  及恒定外压的条件下, 若有  $1.00 \text{ dm}^3$  含饱和水蒸气的空气通过焦性没食子酸溶液后, 其中  $\text{O}_2$  全部被吸收, 求剩余气体的总体积。(干燥空气的体积分数:  $\text{O}_2$  为  $21\%$ ,  $\text{N}_2$  为  $79\%$ ; 忽略焦性没食子酸对水蒸气压的影响。)

解: 湿空气通过焦性没食子酸后, 其中  $\text{O}_2$  被吸收了。因总压不变, 总体积缩小后, 为了保持  $20^\circ\text{C}$  的恒定饱和水蒸气压, 会有部分水蒸气凝结为水。湿



空气中只有  $N_2$  分子数没有变化，故可以对  $N_2$  应用分压定律，从而求得剩余气体总体积 ( $V_x$ )：

$$\text{解: } [p_{\text{总}} - p(H_2O)] \times 0.79 \times 1.00 \text{ dm}^3 = [p_{\text{总}} - p(H_2O)V_x]$$

$$\text{解得 } V_x = 0.79 \text{ dm}^3$$

**例题 6:** 在 293 K 和 101.3 kPa 条件下，有 1.00 dm<sup>3</sup> 干燥空气（设其体积分数为：O<sub>2</sub> 21.0%，N<sub>2</sub> 79.0%）通过盛水气瓶后，饱和湿空气的总体积应是多少？湿空气中各气体的分压又是多少？

$$\text{解: } V_{\text{总}} = \frac{p_{\text{总}} V (O_2, N_2)}{p (O_2, N_2)} = \frac{101.3 \text{ kPa} \times 1.00 \text{ dm}^3}{101.3 \text{ kPa} - 2.34 \text{ kPa}} = 1.02 \text{ dm}^3$$

$$\text{湿空气中: } p(H_2O) = 101.3 \text{ kPa} - 2.34 \text{ kPa} = 99.0 \text{ kPa}$$

$$p(O_2) = p(O_2, N_2) \times 21.0\% = 99.0 \text{ kPa} \times 0.210 = 20.8 \text{ kPa}$$

$$p(N_2) = p(O_2, N_2) \times 79.0\% = 99.0 \text{ kPa} \times 0.790 = 78.2 \text{ kPa}$$

### （三）实际气体和 van der Waals 方程

#### 1. 实际气体的压缩系数 Z

意义：比较实际气体的实验值与理想值之间的偏差。

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

#### 2. van der Waals 气体方程

意义：对理想气体状态方程的一种修正。

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

**例题 7:** 40.0°C 时 1.00 mol CO<sub>2</sub>(g) 在 1.20 dm<sup>3</sup> 容器中，实验测定其压力为 1.97 MPa。试分别用理想气体状态方程和 van der Waals 方程计算 CO<sub>2</sub> 的压力。

$$\text{解: } p_{\text{理}} = \frac{nRT}{V} = \frac{1.00 \text{ mol} \times 8.31 \text{ kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313 \text{ K}}{1.20 \text{ dm}^3} \\ = 2.17 \times 10^3 \text{ kPa} = 2.17 \text{ MPa}$$



按 van der Waals 方程计算：<sup>2</sup>

$$\left[ p + \frac{(1.00\text{mol})^2 \times 365.8 \text{ dm}^3 \cdot \text{kPa} \cdot \text{mol}^{-2}}{(1.20\text{dm}^3)^2} \right] \times (1.20 - 0.0429) \text{ dm}^3$$

$$= 1.00\text{mol} \times 8.31\text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 313\text{K}$$

$$\text{故 } p = 1.99 \times 10^3 \text{kPa} = 1.99 \text{ MPa}$$



## 第三章 相变·液态

### (一) 气体的液化·临界现象

#### 1. 临界现象的产生

##### (1) 气体的两种倾向

一种是由于气体分子热运动而使气体具有扩散膨胀的倾向，另一种是由于气体分子之间相互吸引而使气体具有凝聚的倾向。以上两种倾向相互作用的结果是使气体产生临界现象。

##### (2) 临界现象的特征

- ① 在气体的临界温度  $T_c$  以上，无论怎样增加压力，都不能使气体液化。
- ② 气体在临界温度下液化所需的压力称为临界压力  $p_c$ ，气体在临界温度和临界压力下所具有的体积称为临界体积  $V_c$ 。

#### 2. 永久气体、可凝聚气体、液体、超临界流体

##### (1) 永久气体

沸点和临界温度都低于室温的气体。

##### (2) 可凝聚气体

沸点低于室温而临界温度高于室温的气体。

##### (3) 液体

沸点和临界温度都高于室温的物质，在常温常压下就是液体。

##### (4) 超临界流体 (SCF)

气体在临界温度以上，无论怎么加压都不会液化。

**例题 1：**超临界流体 (Supercritical Fluid) 是物质介于气态和液态之间的一种新的状态。超临界二氧化碳可作为溶剂、发泡剂取代某些有机溶剂。下列有关



说法中错误的是（ ）

- A. 超临界二氧化碳就是干冰
- B. 超临界二氧化碳与其气态或液态之间的转化是物理变化
- C. 二氧化碳属于氧化物
- D. 超临界二氧化碳的大量使用也会加剧温室效应

解： A

## （二）液体的蒸发·蒸气压

### 1. 饱和蒸气压（简称蒸气压）

当温度恒定时，密闭容器里的液体可以与其蒸气形成气-液平衡，此时液体的蒸发和气体的冷凝处于动态平衡过程。与液相处于动态平衡的气体称为饱和蒸气；它的压力称为饱和蒸气压，简称蒸气压。

### 2. Clapeyron-Clausius 方程(描述液体蒸气压与温度关系)

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

其中， $p_1$  和  $p_2$  分别为液体在温度  $T_1$  和  $T_2$  的蒸气压， $\Delta H_{vap}$  为液体的摩尔蒸发热， $R$  为摩尔气体常数。

### 3. 沸点与过热现象

#### （1）沸点

当液体的蒸气压等于外压时，液体出现沸腾现象，此时的温度称为沸点。

#### （2）过热现象：

在实际情况下，液体经常在沸点以上才会沸腾，这种现象称为过热现象。过热现象的出现是由于液体气化需要气化中心。在液体中加入沸石或者搅拌，都可以减少过热现象。



**例题 2:** 已知丙酮的正常沸点是  $56.5^{\circ}\text{C}$ ，摩尔蒸发热是  $30.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试求在  $20.0^{\circ}\text{C}$  时，丙酮的蒸气压。

$$\text{解: } \lg\left(\frac{p_2}{101.3 \text{ kPa}}\right) = \frac{30.3 \times 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}}{2.303 \times 8.31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}} \left( \frac{293.2 \text{ K} - 329.7 \text{ K}}{293.2 \text{ K} \times 329.7 \text{ K}} \right)$$

解得  $p_2 = 25.6 \text{ kPa}$

### (三) 液体的凝固·固体的熔化

#### 1. 过冷现象

液体的凝固和固体的熔化互为相反过程。由于液体凝固的过程需要有成核中心，成核中心有助于克服成核过程的能量。因此，液体凝固过程中有时会出现过冷现象，即当温度降低到凝固点以下，才有晶体析出的现象。

#### 2. 三相点

在凝固点(也称熔点)处，固、液两相处于平衡状态。“三相点”是特殊的凝固点，此时固、液、气三相平衡，固、液两相的蒸气压相等，即  $p_{\text{液}} = p_{\text{固}}$ 。

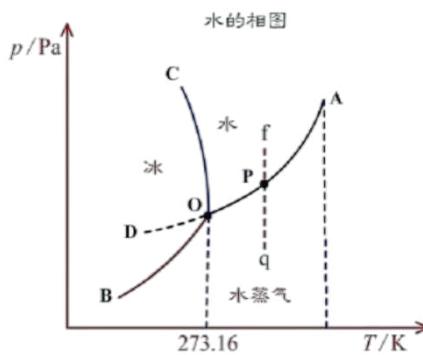
**例题 3:** “ $0^{\circ}\text{C}$  以下,  $100^{\circ}\text{C}$  以上,  $\text{H}_2\text{O}$  都不能以液态存在。”这种说法对吗？

**解:**  $\times$

纯组分物质以何种状态存在，不只是取决于温度，还取决于压力。此外，还可以有过冷液体和过热液体。

### (四) 水的相图

在相图中，三相点代表三相共存，而曲线代表两相共存，平面区域分别代表各单相区。其中，气液线不是无限延长的，它的终点是临界点。水的临界点为  $t_c = 374^{\circ}\text{C}$ ,  $p_c = 2.21 \times 10^4 \text{ kPa}$ 。水的三相点为  $T_t = 273.16 \text{ K}$ ,  $p_t = 0.611 \text{ kPa}$ 。

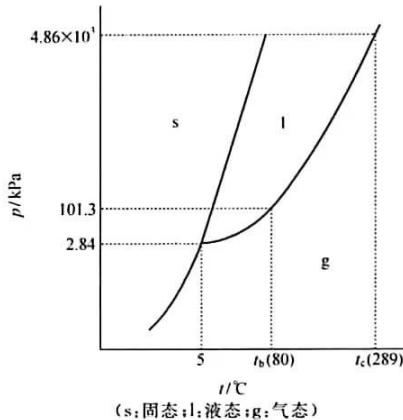


**例题 4:** 国际单位制里, 热力学温标选水的三相点为标准, 而不用  $\text{H}_2\text{O}$  的冰点和沸点, 为什么?

**解:** 因为三相点是纯  $\text{H}_2\text{O}$  的气、液、固三相共存状态, 这是个稳定不变的状态; 而冰点或沸点则是在 101.3kPa 被空气饱和的水的凝固点或沸腾的温度, 其数值会因外界条件的不同而略有差异。显然 应该把稳定不变的状态选为标准点。

**例题 5:** 已知苯的临界点是 289 °C, 4.86 MPa, 沸点是 80°C; 三相点是 5°C, 2.84 kPa。在 三相点液态苯的密度是 0.894 g·cm<sup>-3</sup>, 固态苯的密度是 1.005 g·cm<sup>-3</sup> 根据上述数据, 画出苯在 0~300°C 范围内的相图。(坐标可以不按比例)

**解:** 如图所示: s-固态; l-液态; g-气态



## (五) 液体和液晶

### 1. 液体

完全无序且各向同性



## 2. 晶体

有序固体且通常各向异性

## 3. 液晶

有序流体的总称，它介于液体和晶体之间，可以像液体一样有流动性，同时也具有晶体的各向异性性质：在某一方向上长程有序，而在其他方向上短程有序，因此被称为液态晶体(liquid crystal)，简称液晶。

**例题 6：**液晶是有序流体，是各向同性的。

解： ×



## 第四章 溶液

### (一) 溶液的基本性质

#### 1. 浓度的表示方式

##### (1) 质量分数 $w$

$$w = (\text{溶质质量}/\text{溶液质量}) \times 100\%$$

##### (2) 摩尔分数 $x$

$$x = \text{溶质的物质的量}/\text{溶液的物质的量}$$

##### (3) 质量摩尔浓度 $m$

$$m = \text{溶质的物质的量}/\text{溶剂的质量}$$

##### (4) 物质的量浓度 $c$

$$c = \text{溶质的物质的量}/\text{溶液体积}$$

**例题 1:** 现需  $2.2 \text{ dm}^3$ 、浓度为  $2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的盐酸。应该取多少  $\text{cm}^3$  的  $20\%$ 、密度为  $1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的浓盐酸来配制？

$$\text{解: } 2.2 \text{ dm}^3 \times 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 36.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = V \times 1.10 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 20\%$$

$$\text{解得 } V = 7.3 \times 10^2 \text{ cm}^3$$

#### 2. 溶解度

##### (1) 定义

溶解度是在一定温度和压力下，溶质在溶剂中的饱和浓度。

固体溶于溶液，与温度有关；气体溶于液体，同时与温度和压力有关。

##### (2) 过饱和现象

在饱和溶液中，溶质的溶解和析出形成动态平衡。由于溶质析出需要晶核，因此在某些情况下会出现过饱和现象。过饱和现象是一种亚稳态，在受到外部扰



动时，过剩的溶质会很快析出，使溶液恢复平衡状态。

**例题 2：**过饱和现象是一种亚稳态，是由于溶质析出需要晶核所导致的。

解：√

## (二) 非电解质稀溶液的依数性

### 1. 依数性定义

溶质的溶解会引起溶剂的某些物理性质发生变化，有些性质只与溶液的浓度有关，而与溶质的种类无关，因此被称为溶液的依数性。

### 2. 非挥发性电解质溶液的依数性

#### (1) 蒸气压下降 (Raoult 定律)

溶液的蒸气压的相对降低值 ( $\Delta p$ ) 与溶质的摩尔分数 ( $x_2$ ) 成正比，即

$$\Delta p = p_0 x_2$$

**例题 3：**将 101mg 胰岛素溶于 10.0 cm<sup>3</sup> 水，该溶液在 25.0°C 时的渗透压是 4.34 kPa，求：

(1) 胰岛素的摩尔质量

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

解：(1)  $M = \frac{mRT}{\pi V} = \frac{101\text{mg} \times \left(\frac{10^{-3}\text{g}}{\text{mg}}\right) \times 8.31\text{kPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K}}{4.34\text{kPa} \times 10.0\text{cm}^3 \times \left(\frac{10^{-3}\text{dm}^3}{\text{cm}^3}\right)} = 5.8 \times 10^3\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $x(\text{胰岛素}) = \frac{\frac{101 \times 10^{-3}\text{g}}{5.8 \times 10^3\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}}{\frac{101 \times 10^{-3}\text{g}}{5.8 \times 10^3\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} + \frac{10.0\text{g}}{18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}} = 3.1 \times 10^{-5}$

$$\Delta p = p_0 x(\text{胰岛素}) = 3.17\text{kPa} \times 3.1 \times 10^{-5} = 9.8 \times 10^{-5}\text{kPa}$$



## (2) 沸点升高

溶液沸点的升高 ( $\Delta T_b$ ) 与质量摩尔浓度 ( $m$ ) 成正比, 其比值  $K_b$  为摩尔沸点升高常数, 单位为  $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 即

$$\Delta T_b = K_b m$$

**例题 4:** 烟草中有害尼古丁的最简化学式是  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$ 。今将 496mg 尼古丁溶于 10.0g 水, 所得溶液在 101kPa 下的沸点是 100.17°C。求尼古丁的分子式。

解:  $\Delta T_b = K_b m$

$$0.17\text{K} = 0.513\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{496 \times 10^{-3}\text{g}}{M} \times \frac{1000}{10.0}\text{kg}^{-1}$$

$$\text{解得, } M = 1.5 \times 10^2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$  的式子量为 81, 故尼古丁的分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$

## (3) 凝固点下降

溶液凝固点的降低 ( $\Delta T_f$ ) 与溶液的质量摩尔浓度 ( $m$ ) 成正比, 其比值  $K_f$  为摩尔凝固点降低系数, 单位为  $\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 即

$$\Delta T_f = K_f m$$

**例题 5:** 估算 10kg 水中需加多少甲醇, 才能保证它在-10°C不结冰?

解:  $\Delta T_f = K_f m$

$$10\text{K} = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{m}{32\text{g} \times 10^{-3}\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1}{10\text{kg}}$$

$$\text{解得, } m = 1.7\text{kg}$$

## (4) 渗透压

在一定温度下, 渗透压 ( $\Pi$ ) 与溶液的浓度 ( $c$ ) 成正比, 即

$$\Pi/c = \text{常数} \text{ 或 } \Pi V = nRT$$



其中,  $V$  为溶液的体积。

**例题 6:** 若海水的浓度与  $0.70\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的  $\text{NaCl}$  水溶液相近, 粗略计算其渗透压是多少?

**解:**  $\Pi = cRT$

$$\begin{aligned} &= 2 \times 0.70\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 0.00831\text{MPa} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} \\ &= 3.5\text{MPa} \end{aligned}$$

### (三) 电解质溶液的依数性与导电性

#### 1. 电离学说与电离度

##### (1) Arrhenius 电离学说

- ① 由于溶剂的作用, 电解质在溶液中自动解离成带电质点(离子)的现象叫做电离。
- ② 正、负离子不停地运动, 相互碰撞时又可结合成分子, 所以在溶液里电解质只是部分电离, 电离的百分率叫电离度。
- ③ 电离是在溶解过程中发生的, 电解质溶液之所以能导电是因为有离子存在, 而不是导入电流才形成离子, 电流的效应是使离子发生迁移、发生电极反应, 溶液单位体积里离子越多, 导电的能力越强。

##### (2) 电离度

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}$$

其中,  $\lambda$  为溶液的当量电导率,  $\lambda_{\infty}$  为溶质完全电离时(通常指无限稀的溶液)的当量电导率。



## 2. 活度和活度系数

### (1) 活度

Lewis 提出有效浓度概念，认为非理想溶液不符合 Raoult 定律，将有效浓度命名为活度，用  $a$  表示。

### (2) 活度系数

用以校正有效浓度的因子，常用符号  $\gamma$  表示。

$$a = \gamma c$$

**例题 7：**活度是对理想溶液提出的。

**解：**  $\times$

## (四) 胶体溶液

### 1. 胶体溶液的定义

分散相粒子大小介于真溶液和粗分散体系之间（尺寸  $1\sim1000\text{nm}$ ）的溶液。

### 2. 胶体溶液的分类

液态的胶体溶液主要包括溶胶、大分子溶液和缔合胶体三类。

#### (1) 溶胶

- ① 定义：固体胶体粒子分散于液态介质中形成溶胶。
- ② 制备溶胶的方法：分散法（胶体磨研磨、超声波撕碎、分散剂胶溶）和凝聚法（将溶液中的分子或离子凝聚成胶体粒子的方法）
- ③ 溶胶的性质

热力学不稳定性：溶胶中，分散的粒子有很大的表面积，表面有剩余分子间的作用力，相碰撞有自动聚集趋势。



动力学稳定性：胶体粒子具有很大的表面积，容易吸附离子而带电荷，胶体粒子间的电排斥，保持了溶胶的相对稳定性。

#### ④ 胶体分散粒子的胶束结构（以 $\text{Fe(OH)}_3$ 为例）

胶束的核心是  $m$  个  $\text{Fe(OH)}_3$  粒子， $m$  约为  $10^3$ ，胶核外依次吸附着水中的  $\text{FeO}^+$ ，以及相反电荷的  $\text{Cl}^-$ ，形成一个随胶核运动的吸附层；胶核和吸附层称为胶粒，胶粒带正电称正电胶体；胶粒外带有相反电荷的  $\text{Cl}^-$  形成扩散层，胶粒与扩散层形成胶束，也称胶团。胶束保持电中性。

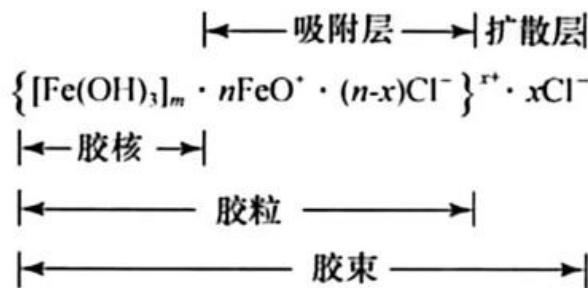


图  $\text{Fe(OH)}_3$  胶束结构

例题 8： $\text{As}_2\text{S}_3$  溶胶胶粒带负电，称负电胶体。

解：√

### (2) 大分子溶液

① 定义：橡胶、动物胶、植物胶、蛋白质、淀粉溶于水或其他溶剂称为大分子溶液，大分子溶液也是一种胶体溶液。

#### ② 性质

当大分子尺寸处于溶胶范围时，与溶胶有许多相似的性质，但也存在不同的地方。

一般，大分子溶液不带电，其稳定性是高度溶剂化造成的，又称亲液胶体。实际上它是一个均匀体系，溶解和沉淀是可逆的，也称可逆胶体。

### (3) 表面活性剂与缔合胶体

#### ① 表面活性剂

表面活性剂是能够显著降低水的表面张力的一类物质，由亲水的极性基和亲油的非极性基组成，有负离子型、正离子型、两性和非离子型等。



## ② 缔合胶体

表面活性剂溶于溶剂（水）中，许多表面活性剂分子结合形成胶体大小的团粒，形成胶束，在水中，胶束中非极性基团相互吸引向内包藏，亲水的极性基朝外与水分子接触形成稳定的亲水结构，称缔合胶体溶液。

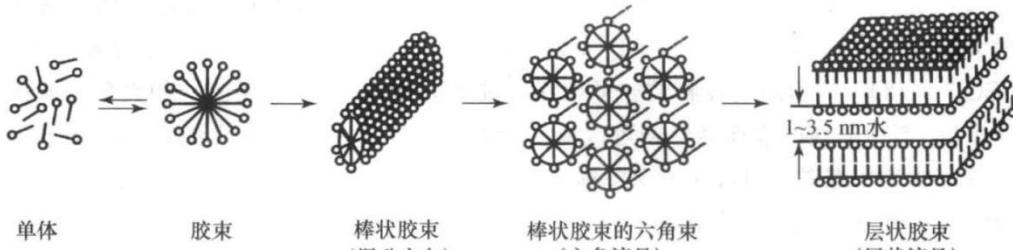


图 表面活性剂溶液中胶束的结构

## 3. 胶体溶液的性质

### （1）光学性质——Tyndal 效应

当一束强光源通过胶体溶液，在光线行进侧面黑暗背景上，可以看到微弱闪光集合而成的光柱，这现象就是 Tyndal 效应。

### （2）电泳

溶胶在电场作用下，带电胶粒向异性电极的运动。正电溶胶向负极运动，负电溶胶向正极运动。

### （3）渗析

半透膜能让分子、离子自由通过，而不让体积较大的胶粒通过，称为渗析。在外加电场的帮助下，则叫电渗析。

### （4）聚沉

往溶胶中加入适量电解质使带电胶粒吸附相反电荷，破坏了胶粒间的排斥作用，溶胶则有块状或絮状沉淀形成，称为聚沉。

对负电胶体的聚沉作用随电解质正电荷的增大而加强，如  $\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Al}^{3+}$ ；对正电胶体，随电解质负电荷的增大而加强，如  $\text{Cl}^- < \text{SO}_4^{2-} < \text{PO}_4^{3-}$ 。

**例题 9：**丁达尔效应是由于散射现象造成的。

**解：**√





# 第五章 化学热力学

## (一) 基本概念与术语

### 1. 环境与体系

(1) 系统(体系): 被研究的对象整体。

分类: 敞开系统(既有物质交换、也有能量交换)

封闭系统(没有物质交换、只有能量交换)

隔离系统(既无物质交换、也无能量交换)

(2) 环境

除去体系以外的一切事物,一般指与体系密切相关且相互影响的部分。

### 2. 体系的性质

(1) 强度性质

强度性质只取决于体系自身的特性而与体系中物质的量无关的性质。相应的物理量称为强度量,不具有加和性。如密度( $\rho$ )、温度( $T$ )、压力( $p$ )等等。

(2) 广度性质

广度性质与体系中物质的量相关的性质。相应的物理量称为广度量,与物质的量成正比,在一定条件下具有加和性。如体积( $V$ )、质量( $m$ )、内能( $U$ )、焓( $H$ )等等。

### 3. 状态与状态函数

(1) 状态

状态是系统的宏观性质的综合表现,即体系的物理性质和化学性质(如质量、温度、压力、体积、密度等)的总和。当这些性质不发生变化时,体系处于一定



的状态；若任一性质发生变化，则体系的状态也随之改变。

变化前称始态，变化后的状态称终态。

## （2）状态函数

状态函数是仅由体系状态决定的函数，在定态下有定值。其改变量仅取决于体系的始态和终态，而与变化的路径无关。如温度、压力、体积、内能（U）、焓（H）、熵（S）和 Gibbs 自由能（G）等等。

功和热与变化的路径有关，不是状态函数。

**例题 1：**当体系的状态一定时，所有的状态函数有定值。当体系的状态发生变化时，所有的状态函数的数值亦随之而变。这种说法对吗？为什么？

解：×

状态变，必有某些状态函数发生变化，但不一定是全部都变。

## 4. 可逆过程与不可逆过程

### （1）可逆过程

体系发生某一过程后，若能沿该过程的反方向变化而使体系和环境都恢复到原来的状态而不留下任何影响，则该过程为可逆过程。可逆过程最经济、效率最高。

当体系对外做功时，它做最大功；当环境对体系做功时，只需做最小功。可逆过程是一种科学抽象的理想过程，实际过程变化速度无限慢时可趋近它。

### （2）不可逆过程

不可逆过程若体系和环境发生变化后，不能恢复到原状或者恢复原状后会引起其他变化，则相应的过程为不可逆过程。

## 5. 自发过程与非自发过程

### （1）自发过程

自发过程是指某一过程一旦引发，无需外力便可以自动进行下去，直到达到



与此条件相应的限度。

## (2) 非自发过程

非自发过程是自发过程的反过程，需要借助外界作用才能实现和进行。

**例题 2：** 气体向真空扩散，水在-10°C结冰都是自发过程。

解：√

## (二) 热力学状态函数的意义与关系

### 1. 内能 (U)

#### (1) 定义

内能是物质的一种属性，指体系内物质所含分子及原子的动能、势能、核能、电子能等能量的总和。内能不包括体系宏观运动的动能和体系在外力场中的势能。化学反应的内能变化也不涉及与核反应相关的能量。

#### (2) 计算

一定量物质的内能是无法直接测定的，但在化学变化的过程中，体系内能的变化 ( $\Delta U = U_{\text{终}} - U_{\text{始}}$ ) 可以准确得到。

根据热力学第一定律，体系内能的改变等于体系与环境之间交换的热量 (Q) 与功 (W) 的加和：

$$\Delta U = Q + W$$

其中，功又可分为体积功 ( $W_e$ ) 与其他功 ( $W'$ )，除体积功以外的功，如电功)：

$$W = W_e + W'$$

当体系在等压条件下变化且只做体积功 ( $W_e = -pV$ ) 时，则

$$\Delta U = Q_p - p \Delta V$$

当体系在等容条件下变化且不做其他功 ( $\Delta V = 0$ ,  $W_e = 0$ ,  $W' = 0$ )，则

$$\Delta U = Q_v$$

化学反应在密闭的氧弹中进行时，所测定的反应热即为恒容反应热  $Q_v$ 。



**例题 3:** 大豆所含脂肪、蛋白质、碳水化合物和水分的组成如下，它们的发热量也一并列出。计算 100 g 大豆在人体代谢过程中的总发热量。

	脂肪	蛋白质	碳水化合物	水 分
质量分数 $w_b/(\%)$	17.2	37.0	28.0	17.8
发热量 $Q/(kJ \cdot g^{-1})$	38	17	17	—

**解:** 100 g 大豆总发热量为

$$17.2g \times 38 kJ \cdot g^{-1} + 37.0g \times 17 kJ \cdot g^{-1} + 28.0g \times 17 kJ \cdot g^{-1} = 1.8 \times 10^3 kJ$$

**例题 4:** 在 78.3 °C 及 1.00 atm (1 atm=101 kPa) 下, 1.00g 乙醇蒸发变成 626 cm<sup>3</sup> 乙醇蒸气时, 吸热 204 cal, 求内能变化是多少焦耳。

**解:** 本题所给单位既不规范也不一致, 计算时要进行换算。

已知 1 cal = 4.18 J, 1 dm<sup>3</sup>·atm=101 J, 则体系吸收热量

$$Q = 204 \text{ cal} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1} = +853 \text{ J}$$

体系所做的功是指液态乙醇气化时所做的恒压体积膨胀功(忽略液态乙醇所占体积)

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

此处为体系对环境做体积膨胀功, W 为负值。

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

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

**例题 5:** 已知某弹式量热计常数 C=826 J·°C<sup>-1</sup>, 505 mg 萘(C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)和过量 O<sub>2</sub>在钢弹中燃烧所放热量使温度由 25.62°C 升高到 29.06°C, 水浴中盛有 1215 g 水。求萘燃烧反应的ΔU。

**解:** 0.505g 萘燃烧放热:

$$\begin{aligned} Q &= -(Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}) \\ &= -[1215 \text{ g} \times 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{°C}^{-1} \times (29.06 - 25.62) \text{ °C} + 826 \text{ J} \cdot \text{°C}^{-1} \times (29.06 - 25.62) \text{ °C}] \\ &= -20.3 \times 10^3 \text{ J} = -20.3 \text{ kJ} \end{aligned}$$

萘燃烧反应: C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>(s) + 12O<sub>2</sub>(g) → 10CO<sub>2</sub>(g) + 4H<sub>2</sub>O(l)

$$\Delta n_g = 10 - 12 = -2$$

$$\Delta U = Q_v = \frac{-20.3 \text{ kJ}}{0.505 \text{ g} / (128 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = -5.15 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## 2. 焓 (H)

### (1) 定义

焓是一种与内能相联系的物理量。

### (2) 计算

根据其热力学定义  $H=U+pV$ , 可得在等压条件下, 焓变

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

又知当体系在等压条件下只做体积功时,  $\Delta U = Q_p - p \Delta V$

$$\Delta H = Q_p$$

当化学反应在恒压下进行时, 反应热为恒压反应热  $Q_p$

一定温度下, 若化学反应过程中有气体参与, 且反应前后气体的物质的量变化为  $\Delta n$ , 若将气体按理想气体处理, 则有

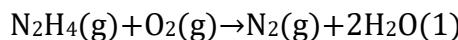
$$\Delta H = \Delta U + \Delta (pV) = \Delta U + \Delta nRT$$

反应的等压热效应与等容热效应的关系为

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT$$

**例题 6:** 1.00 g 可作为火箭燃料的联氨( $N_2H_4$ )在氧气中完全燃烧(等容)时, 放热 20.7 kJ (25°C)。试求 1 mol  $N_2H_4$  在 25°C 燃烧时的内能变化和等压反应热。

**解:** 联氨燃烧反应方程式



1 mol  $N_2H_4$  在等容下燃烧时放热

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

体系内能变化等于  $Q_v$ ,  $\Delta U = Q_v = -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 燃烧时体系放热, 所以体系内能降低。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta nRT$$

$$\begin{aligned} &= -662 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (1 - 2) \times 0.00831 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (273 + 25) \text{ K} \\ &= -665 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$



### 3. 熵 (S)

#### (1) 定义

熵是另一种热力学状态函数，可以形象地把熵看做体系混乱度（或有序度）的量度。混乱度与体系中可能存在的微观状态的数目有关。一个确定的宏观状态可以有许许多多微观状态，微观状态数目越多，熵值越大。

#### (2) 计算

热力学第三定律指出，理想晶体在热力学零度时熵等于零。因此，可以按统计热力学的方法计算体系在一定状态时熵的大小，也可以根据实验数据进行推算。可逆过程体系的熵变 ( $dS$ ) 可由该过程的热量 ( $Q_r$ ) 除以温度得到

$$dS = \frac{Q_r}{T}$$

熵即由其定义“热温商”而得名。

#### (3) 熵值变化规律

- (1) 同一物质的熵值，随温度的升高而增大，气态>液态>固态。
- (2) 气态多原子分子的熵值比单原子的大。
- (3) 同类物质，摩尔质量越大，熵值越大。
- (4) 摩尔质量相同的不同物质，结构越复杂，熵值越大。
- (5) 压力对固态、液态物质的熵值影响较小，而对气态物质的熵值影响较大。压力越大，熵值越小。

**例题 7：**孤立体系有自发倾向于混乱度增加（即熵增）的趋势。

**解：**  $\checkmark$

### 4. Gibbs 自由能 (G)

#### (1) 定义

Gibbs 自由能 (G) 是从热力学第二定律出发，将  $H$  和  $S$  归并起来而得到的热力学状态函数。



$$G = H - TS$$

## (2) 计算

在等温变化过程中

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (\text{Gibbs-Helmholtz 方程})$$

该方程把 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 及温度联系在一起，可作为化学反应自发进行方向的判据：

$$\Delta G < 0 \quad \text{反应正向自发}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{反应处于动态平衡}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{反应逆向自发}$$

在等温等压可逆过程中，可以导出

$$\Delta G = W'$$

即 Gibbs 自由能的变化等于等温等压条件下体系所能做的最大其他功。

## (三) 热力学数据的应用

### 1. $\Delta_r H_m^\theta$ 、 $\Delta_r G_m^\theta$ 、 $\Delta_r S_m^\theta$ 的计算

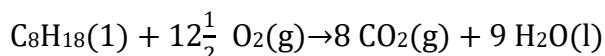
U、H、S、G 均为状态函数，体系状态发生变化后，其变化值只与最终状态和起始状态决定，与变化路径无关。

$$\Delta_r H_m^\theta(T) = \sum v_i \Delta_f H_m^\theta(T, \text{生成物}) - \sum v_i \Delta_f H_m^\theta(T, \text{反应物})$$

$$\Delta_r S_m^\theta(T) = \sum v_i S_m^\theta(T, \text{生成物}) - \sum v_i S_m^\theta(T, \text{反应物})$$

$$\Delta_r G_m^\theta(T) = \sum v_i \Delta_f G_m^\theta(T, \text{生成物}) - \sum v_i \Delta_f G_m^\theta(T, \text{反应物})$$

**例题 8：**辛烷( $C_8H_{18}$ )是汽油的主要成分，它的燃烧反应如下，试计算 100 g 辛烷燃烧时放出的热量(298 K)。



**解：**先由 298 K 的标准生成焓计算摩尔反应热



$$\begin{aligned}\Delta H^\theta &= 8 \Delta H_f^\theta(\text{CO}_2, \text{ g}) + 9 \Delta H_f^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{ l}) - \Delta H_f^\theta(\text{C}_8\text{H}_{18}, \text{ l}) - 12.5 \\ \Delta H_f^\theta(\text{O}_2, \text{ g}) \\ &= [8 \times (-394) + 9 \times (-286) - (-250) - 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -5476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$\text{C}_8\text{H}_{18}$  的摩尔质量是  $114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 所以  $100 \text{ g} \text{ C}_8\text{H}_{18}$  燃烧时所热量

$$Q = -5476 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times \frac{100 \text{ g}}{114 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = -4.80 \times 10^3 \text{ kJ}$$

## 2. 利用 Gibbs-Helmholtz 方程判断化学反应的自发性

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

### (1) 反应自发性

根据化学反应焓变 $\Delta H$  和熵变 $\Delta S$  的正负号不同, 化学反应正向自发性随温度不同的改变如下:

类别	$\Delta H$	$\Delta S$	$\Delta G$	化学反应正向自发性
1	-	+	-	任意温度自发
2	+	-	+	任意温度不自发
3	+	+	HT- LT+	高温自发 低温不自发
4	-	-	HT+ LT-	高温不自发 低温自发

HT: 高温; LT: 低温。

### (2) 转变温度

在处理实际问题时, 常见的一种反应类型为 (+, +) 型, 当 $\Delta G=0$  时, 有

$$T = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$

对应的温度称为转变温度  $T_{\text{转}}$ 。

$T < T_{\text{转}}$  反应正向不自发

$T > T_{\text{转}}$  反应正向可自发进行

例题 9:  $\text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Cl}(\text{g})$  断开化学键吸热, 这类反应需要在高温下发生。



解:  $\checkmark$

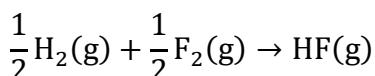
### 3. 由键焓计算焓变

键焓(也称键能) BE, 键焓指温度 T 和标准压力时, 气态分子断开 1mol 化学键的焓变。其中, 键能是指一定温度 T 和标准状态下气态分子断开 1mol 化学键时的焓变, 键能是平均数据。

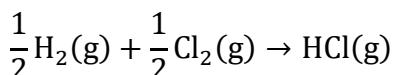
$$\Delta H = \sum \text{BE(反应物)} - \sum \text{BE(生成物)}$$

**例题 10:** 能否由键焓直接求  $\text{HF(g)}$ ,  $\text{HCl(g)}$ ,  $\text{H}_2\text{O(l)}$  以及  $\text{CH}_4(\text{g})$  的标准生成焓?

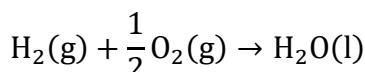
**解:** 先写出由稳定态单质变为化合物的反应方程式, 并计算化学键改组的焓变。



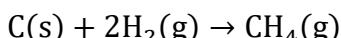
$$\begin{aligned}\Delta H^\theta &= -\Delta(\Sigma \text{BE}) = -[\text{BE}(\text{H} - \text{F}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{F} - \text{F}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{H} - \text{H})] \\ &= -(570 - \frac{1}{2} \times 159 - \frac{1}{2} \times 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



$$\begin{aligned}\Delta H^\theta &= -\Delta(\Sigma \text{BE}) = -[\text{BE}(\text{H} - \text{Cl}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{Cl} - \text{Cl}) - \frac{1}{2}\text{BE}(\text{H} - \text{H})] \\ &= -(431 - \frac{1}{2} \times 243 - \frac{1}{2} \times 436) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$



不能从 BE 直接计算反应热, 因为  $\text{H}_2\text{O}$  是液态。



不能由 BE 直接计算反应热, 因为 C 是固态。

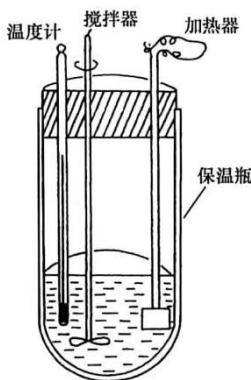
### 4. 反应热的测量

#### (1) 保温杯式量热计

装置如图所示, 分为保温和测温两部分。保温的目的是保证反应过程中不与



外界发生热的交换。可以测量中和热、溶解热以及其他溶液反应的热效应。



反应所放的热  $Q$  等于量热计和反应后溶液升温所需的热量，即

$$Q = cV\rho \Delta t = (cV\rho + C) \Delta t$$

其中， $\Delta t$  是溶液温度升高值， $c$  为溶液比热容， $V$  为反应后溶液总体积， $\rho$  为溶液密度， $C$  叫做量热计常数，代表量热计各部分热容量综合，即量热计每升高  $1^{\circ}\text{C}$  所需的热量。

**例题 11：**利用保温杯式量热计进行实验，测定摩尔中和热。

(1) 量热计常数测定：量取温度分别为  $22.10^{\circ}\text{C}$  的冷水和  $34.55^{\circ}\text{C}$  的热水各  $100 \text{ cm}^3$ ，倒入保温杯中，测得混合后体系温度为  $28.00^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 倒出杯中水，使保温杯温度降至室温。

(3) 分别量取浓度为  $1.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCl}$  溶液和  $1.03 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NaOH}$  溶液各  $100 \text{ cm}^3$ ，倒入保温杯中，两溶液起始温度均为  $t_1=22.30^{\circ}\text{C}$ 。反应后，体系的温度升至  $t_2 = 29.00^{\circ}\text{C}$ 。已知水的密度为  $1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，比热容  $C = 4.03 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ ，实验所得  $\text{NaCl}$  溶液密度  $\rho = 1.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，计算  $\text{HCl}$  和  $\text{NaOH}$  反应的摩尔中和热。

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

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

求得量热计常数

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



代入

$$Q = cV\rho \Delta t = (cV\rho + C) \Delta t$$

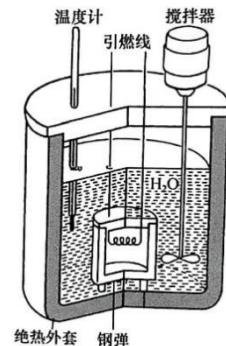
则有

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

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

## (2) 弹式量热计

弹式量热计适用于测量燃烧热，装置如下图所示，在实验前需要向钢弹中通入一定量燃烧反应所需的高压氧气，也称为“氧弹”。



样品燃烧时所放热量等于水浴中水所吸收的热量和钢弹、搅拌器、器壁所吸收热量之综合，测定的热效应为恒容反应热  $Q_v$ 。

$$Q_{\text{放}} = Q_{\text{吸}}, Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} = C_{\text{水}} m \Delta t + C_{\text{量热计}} \Delta t$$

其中，水的比热容为  $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{C}^{-1}$

**例题 12：** 1.01 g 苯甲酸在盛有 2.80 kg 水的弹式量热计中燃烧时，温度由 23.44 °C 升高到 25.42 °C，求弹式量热计常数 C。

**解：** 利用  $Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} = C_{\text{水}} m \Delta t + C_{\text{量热计}} \Delta t$  求 C

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

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

2.80 kg 水所吸收的热



$$Q_{\text{水}} = 4.18m \Delta t = 4.18 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1} \cdot {}^{\circ}\text{C}^{-1} \times 2.80 \times 10^3 \text{ g} \times (25.42 - 23.44) {}^{\circ}\text{C}$$
$$= 23.2 \text{ kJ}$$

量热计部件所吸收的热量

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

代入  $Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}} = C_{\text{水}} m \Delta t + C_{\text{量热计}} \Delta t$ , 得

$$Q_v = Q_{\text{水}} + Q_{\text{弹}}, 26.7 \text{ kJ} = 23.2 \text{ kJ} + 1.98 \text{ C} {}^{\circ}\text{C}$$

$$C = 1.8 \text{ kJ} \cdot {}^{\circ}\text{C}$$

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



# 第六章 化学平衡

## (一) 化学平衡与平衡常数

### 1. 化学平衡的特点

#### (1) 化学平衡是动态平衡。

达平衡时反应并没有停止，只是正向反应速率与逆向反应速率相等。

#### (2) 化学反应达到平衡后，体系的各种性质保持不变。

#### (3) 反应体系可以从不同方向达到平衡。

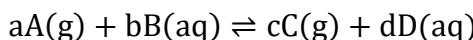
由于起始条件的不同，平衡时各物质的浓度（压力）也不同，但生成物浓度（压力）幂的乘积与反应物浓度（压力）幂的乘积之比为常数，即为平衡常数。

**例题 1：**达到化学平衡后，反应不再发生。

**解：** ×

### 2. 化学平衡常数的表达

平衡常数  $K$  的大小表明反应进行的限度， $K$  越大，反应进行得越完全，对于化学反应

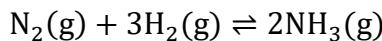


当反应达到平衡时，生成物浓度（压力）幂的乘积与反应物浓度（压力）幂的乘积之比为常数，即为平衡常数  $K$ ：

$$K = \frac{[p_c]^c [c_D]^d}{[p_A]^a [c_B]^b}$$

式中  $p_A$ 、 $p_c$  分别表示气体 A、C 的分压， $c_B$ 、 $c_D$  分别表示溶质 B、D 的浓度，  
[ ] 表示反应处于平衡状态。由实验数据求算得到的平衡常数称为实验平衡常数。

对于气相反应，平衡常数可以用  $K_p$ （平衡时各物质分压的关系）或  $K_c$ （平衡时各物质浓度的关系）表示。以合成氨反应为例，有





$$K_p = \frac{p^2(NH_3)}{p(N_2)p^3(H_2)}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

不同表述形式的平衡常数之间的关系为

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

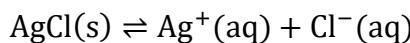
其中,  $\Delta n$  为化学反应式中生成物与反应物的计量系数之差。对上述合成氨反应而言,  $\Delta n = 2 - (1 + 3) = -2$ 。一定温度下,  $K_p$  和  $K_c$  为常数。此外, 在进行计算时要注意, 压力应取以 bar 为单位的数值, 常数 R 取 0.0831, T 为热力学温度。

通常, 对于气相反应, 平衡常数用  $K_p$  表示; 对于溶液反应, 平衡常数用  $K_c$  表示; 对于既有气体参与又涉及溶液的反应, 则用混合平衡常数  $K$  表达, 其中气体采用分压, 而溶液中的溶质采用浓度。决定化学反应进行的限度——化学平衡状态的根本原因仍是化学热力学, 因此, 平衡常数可以由热力学数据 (标准 Gibbs 自由能变) 求算。

**例题 2:** 纯固体和液体不计入平衡常数的书写中。

解:  $\checkmark$

**例题 3:** 写出下列反应的平衡常数表达式



解:  $K_c = [Ag^+][Cl^-]$

**例题 4:** 已知  $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$ ,  $K_p^{\text{bar}}(1000K) = 3.46$ 。试求在 1000 K 及 1.22 bar( $1.22 \times 10^5$  Pa) 下的  $K_c$ 。

解:

$$K_c = K_p(RT)^{-\Delta n} = 3.46 \times (0.0831 - 1000)^{-1} = 288$$

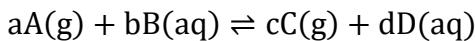
### 3. 化学平衡常数与 Gibbs 自由能变

一定温度下, 若反应在非标态下进行, 此时反应的  $\Delta G(T)$  与  $\Delta G^\theta(T)$  的关系符合 van't Hoff 等温式:



$$\Delta G(T) = \Delta G^\theta(T) + 2.30RT\lg Q$$

式中,  $Q$  为反应商。对于以下反应:



$$Q = \frac{(p_c/p_c^\theta)^c (c_D/c_D^\theta)^d}{(p_A/p_A^\theta)^a (c_B/c_B^\theta)^b}$$

式中  $p_A$ 、 $p_c$  分别表示气体 A、C 的分压;  $c_B$ 、 $c_D$  分别表示溶质 B、D 的浓度;  $p_A^\theta$ 、 $p_c^\theta$  分别表示气体 A、C 的标准分压, 均为 1 bar;  $c_B^\theta$ 、 $c_D^\theta$  分别表示 B、D 的标准浓度, 均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

当反应达平衡时,  $\Delta G(T) = 0$ , 可得

$$\Delta G^\theta(T) = -2.30RT\lg K^\theta$$

或

$$\lg K^\theta = -\frac{\Delta G^\theta(T)}{2.30RT}$$

即通过热力学数据可以求出反应的平衡常数, 通常称之为标准平衡常数:

$$K^\theta = \frac{([p_c]/p_c^\theta)^c ([c_D]/c_D^\theta)^d}{([p_A]/p_A^\theta)^a ([c_B]/c_B^\theta)^b}$$

式中,  $[p_A]$ 、 $[p_c]$  分别表示平衡时气体 A、C 的分压,  $[c_B]$ 、 $[c_D]$  分别表示平衡时溶质 B、D 的浓度。由于  $p_A^\theta = p_c^\theta = 1 \text{ bar}$  ( $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa} = 100 \text{ kPa}$ ),  $c_B^\theta = c_D^\theta = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 上式可简化为

$$K = \frac{([p_c])^c ([c_D])^d}{([p_A])^a ([c_B])^b}$$

此处  $p_A$ 、 $p_c$  已是无量纲的相对分压,  $c_B$ 、 $c_D$  也是无量纲的相对浓度。

上式将实验平衡常数与标准平衡常数自然地关联起来。通过合理选择压力和浓度的单位 (单位为 bar, 度的单位为  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), 实验平衡常数与标准平衡常数的数值可以完全相同。实验可以测得平衡常数的根源就在于客观存在着标准平衡常数。实际使用时, 除非特别指明, 一般均用标准平衡常数, 简称为“平衡常数”, 无量纲。

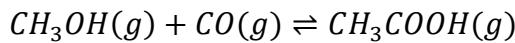
**例题 5:** 根据以下数据, 计算甲醇和一氧化碳化合生成醋酸反应的  $K^\theta$



(298K)。

	$CH_3OH(g)$	$CO(g)$	$CH_3COOH(g)$
$\Delta H_f^\theta / (kJ \cdot mol^{-1})$	-200.8	-110.5	-435
$S^\theta / (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	+238	+198	+293

解：



$$\Delta H^\theta = [-435 - (-200.8) - (-110.5)] kJ \cdot mol^{-1} = -124 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S^\theta = (293 - 238 - 198) J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} = -143 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

$$\Delta G^\theta = [-124 - 298 \times (-143 \times 10^{-3})] kJ \cdot mol^{-1} = -81 kJ \cdot mol^{-1}$$

$$\lg K^\theta = \frac{-\Delta G^\theta}{2.30RT} = \frac{-(81 \times 10^3 J \cdot mol^{-1})}{2.30 \times 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298 K} = 14.2$$

$$K^\theta = 2 \times 10^{14}$$

例题 6：某反应  $A(s) + B(s) \rightleftharpoons C(g)$ , 已知  $\Delta G^\theta(298K) = +40.0 kJ \cdot mol^{-1}$ 。

试问：该反应在 298 K 时的  $K_p^\theta = ?$

解：

$$\lg K_p^\theta = -\frac{\Delta G^\theta(T)}{2.30RT} = -\frac{40.0 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}}{2.30 \times 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298 K} = -7.02$$

$$\text{解得 } K_p^\theta(298K) = 9.5 \times 10^{-8}$$

例题 7：氧化银遇热分解： $2Ag_2O(s) \rightleftharpoons 4Ag(s) + O_2(g)$ 。已知 298K,  $Ag_2O(s)$  的  $\Delta H_f^\theta = -31.1 kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $\Delta G_f^\theta = -11.2 kJ \cdot mol^{-1}$ 。求在 298K,  $Ag_2O - Ag$  体系的  $p(O_2)$

解： $\Delta G^\theta = -2 \times \Delta G_f^\theta(Ag_2O, s) = -2 \times (-11.2) kJ \cdot mol^{-1} = 22.4 kJ \cdot mol^{-1}$

$$\lg K^\theta = -\frac{22.4 \times 10^3 J \cdot mol^{-1}}{2.30 \times 8.31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298 K} = -3.93,$$

$$\text{解得 } K^\theta = 1.2 \times 10^{-4}$$

设  $p(O_2) = x \text{ bar}$ , 则  $K^\theta = x$ , 解得  $x = 1.2 \times 10^{-4}$

$$p(O_2) = 1.2 \times 10^{-4} \text{ bar} = 1.2 \times 10^{-2} \text{ kPa}$$



## 4. 反应方向的判断

将平衡常数代入 van't Hoff 等温式子，可得

$$\Delta G^\theta(T) = 2.30RT \lg \frac{Q}{K}$$

可见，通过反应商与反应平衡常数的比较，也可以判断化学反应进行的方向：

$Q < K$  反应正向进行

$Q > K$  反应逆向进行

$Q = K$  反应处于平衡状态

**例题 8：**某反应  $A(s) + B(s) \rightleftharpoons C(g)$ ，已知  $\Delta G^\theta(298K) = +40.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

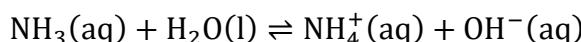
试问：当  $p_c = 1.0 \text{ Pa} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ bar}$  时，该反应是否能正方向自发进行？

**解：**由例题 5， $K_p^\theta(298K) = 9.5 \times 10^{-8}$

$$\begin{aligned} \Delta G &= 2.30RT \lg \frac{Q_p}{K_p} = 2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K} \times \lg \frac{1.0 \times 10^{-5}}{9.5 \times 10^{-8}} \\ &= +11.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

以上计算结果说明：当  $\Delta G^\theta = +40.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时， $K_p^\theta = 9.5 \times 10^{-8}$ ，反应进行的限度相当小，可以认为该反应不能自发进行。即使当产物 C 的分压由标态降低为 1.0 Pa 时， $\Delta G$  仍为正值，未能改变反应的方向，也就是说，即使  $Q$  值降低 5 个量级也未影响  $\Delta G$  的正负号。

**例题 9：**计算下列反应的  $K_c^\theta$



$$\begin{aligned} \text{解：} \Delta G^\theta(298K) &= \Delta G_f^\theta(\text{NH}_4^+, \text{aq}) + \Delta G_f^\theta(\text{OH}^-, \text{aq}) - \Delta G_f^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta G_f^\theta(\text{NH}_3, \text{aq}) \\ &= (-79.3 - 157.2 + 237.1 + 26.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = +27.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

代入

$$\Delta G^\theta(298K) = -2.30RT \lg K_c^\theta$$

$$\lg K_c^\theta = -\frac{\Delta G^\theta}{2.30RT} = -\frac{27.1 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298 \text{ K}} = -4.75$$

$$\text{解得 } K_c^\theta = 1.8 \times 10^{-5}$$



## (二) 化学平衡的移动

### 1. Le Chatelier 原理

当处于平衡状态的体系的某一物理量发生改变时, 体系总是要向使这种改变减小的方向移动 Le Chatelier 原理是有关化学平衡移动方向的一种定性描述, 是把握移动方向的原则。

几种具体的变化情况:

- (1) 温度升高, 反应向吸热方向进行; 温度降低, 反应向放热方向进行。
- (2) 压力增大, 反应向气体物质的量减少的方向进行; 压力降低, 反应向气体物质的量增加的方向进行。
- (3) 反应物浓度增大, 反应向产生更多生成物的方向移动(正向进行); 生成物浓度增大, 反应向产生更多反应物的方向移动(逆向进行)。

**例题 10:**  $\text{H}_2$ 、 $\text{I}_2$ 、 $\text{HI}$  的起始浓度都等于  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时,  $Q < K$ ,  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  化合反应能正向自发进行, 即平衡向右移动, 计算平衡浓度。

**解:** 设有  $x\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$ , 则平衡浓度

$$\begin{aligned} [\text{H}_2] &= [\text{I}_2] = 1.00 - x, [\text{HI}] = 1.00 + 2x \\ K &= \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2][\text{I}_2]} = \frac{(1.00 + 2x)^2}{(1.00 - x)(1.00 + x)} = 50.3 \\ \text{解得 } x &= 0.67 \end{aligned}$$

$$[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1.00 - x = 0.33, [\text{HI}] = 1.00 + 2x = 2.34$$

即有 67% 的  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  转化为  $\text{HI}$  时, 体系达到平衡状态, 此时  $\text{H}_2$  和  $\text{I}_2$  的平衡浓度为  $0.33\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $\text{HI}$  的平衡浓度为  $2.34\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 。平衡常数式中, 浓度项都按相对浓度(无量纲)进行运算。

### 2. 浓度、压力对反应方向的影响

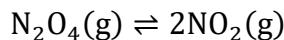
可利用  $\Delta G^\theta(T) = 2.30RT\lg\frac{Q}{K}$ , 通过比较反应商和平衡常数来判断。

**例题 11:** 已知在 325 K 与 100 kPa 时, 反应  $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$  中  $\text{N}_2\text{O}_4$  的



摩尔分解率为 50.2%。若保持温度不变，压力增加为 1000 kPa， $\text{N}_2\text{O}_4$  的分解率是多少？

解：设有 1mol  $\text{N}_2\text{O}_4$ ，它的分解率为  $\alpha$ ，则



起始 n/mol	1.0	0
平衡 n/mol	1.0- $\alpha$	$2\alpha$

$$\text{达到平衡状态时} \quad \frac{n_{\text{总}}}{\text{mol}} = (1 - \alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$$

设平衡状态总压力为  $p$ ，那么  $\text{N}_2\text{O}_4$  的分压力  $p(\text{N}_2\text{O}_4) = p(\frac{1-\alpha}{1+\alpha})$ ，而  $\text{NO}_2$  的分压力  $p(\text{NO}_2) = p(\frac{2\alpha}{1+\alpha})$ 。代入  $K_p$  式，则

$$K_p = \frac{p^2(\text{NO}_2)}{p(\text{N}_2\text{O}_4)} = \frac{p^2(\frac{2\alpha}{1+\alpha})}{p(\frac{1-\alpha}{1+\alpha})} = p \frac{4\alpha^2}{(1-\alpha)(1+\alpha)} = p \frac{4\alpha^2}{1-\alpha^2}$$

已经在 325K，当  $p = 100\text{kPa} = 1.00\text{bar}$  时， $\alpha = 0.502$ ，代入上式求  $K_p$

$$K_p = 1.00 \times \frac{4 \times (0.502)^2}{1 - (0.502)^2} = 1.35$$

因  $K_p$  不随压力变化，所以当  $p = 1000\text{kPa} = 10.00\text{bar}$  时， $\alpha$  即可由  $K_p$  式求算

$$10.00 \times \left( \frac{4\alpha^2}{1 - \alpha^2} \right) = 1.35$$

$$\text{解得 } \alpha = 0.181$$

### 3. 温度对反应方向的影响

温度对化学平衡的影响关系式为

$$\begin{aligned} \lg K^\theta &= -\frac{\Delta G^\theta(T)}{2.30RT} \\ &= -\frac{\Delta H_T^\theta - T\Delta S_T^\theta}{2.30RT} \\ &= -\frac{\Delta H_T^\theta}{2.30RT} + \frac{\Delta S_T^\theta}{2.30R} \end{aligned}$$

当焓变  $\Delta H^\theta$  和熵变  $\Delta S^\theta$  随温度变化不大时，平衡常数与温度关系可以表示为



$$\lg\left(\frac{K_2}{K_1}\right) = -\frac{\Delta H^\theta}{2.30R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) = \frac{\Delta H^\theta}{2.30R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right)$$

例题 12: 已知  $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$  ,  $\Delta H^\theta = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 298K

时  $K_{p_1}(298\text{K}) = 5.8 \times 10^5$ , 求合成氨反应在 473 K、673 K 的平衡常数。

解:

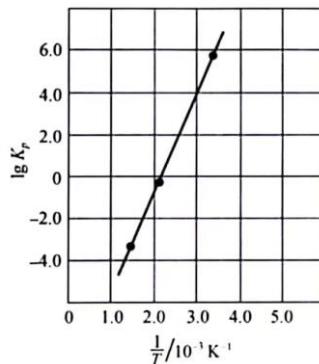
$$\lg\left(\frac{K_{p_2}}{5.8 \times 10^5}\right) = \frac{-91.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{473 - 298}{473 \times 298}\right) \text{ K}^{-1} = -5.96$$

$$\text{解得 } K_{p_2}(473\text{K}) = 5.8 \times 10^5 \times 1.1 \times 10^{-6} = 6.4 \times 10^{-1}$$

$$\lg\left(\frac{K_{p_3}}{5.8 \times 10^5}\right) = \frac{-91.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{2.30 \times 8.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{673 - 298}{673 \times 298}\right) \text{ K}^{-1} = -8.98$$

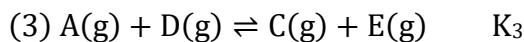
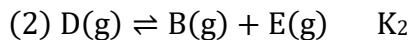
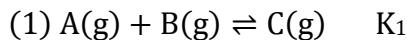
$$\text{解得 } K_{p_3}(673\text{K}) = 5.8 \times 10^5 \times 1.05 \times 10^{-9} = 6.1 \times 10^{-4}$$

计算结果说明, 当温度由 298K 升高到 473K 或 673K 时, 合成氨反应的  $K_p$  由  $5.8 \times 10^5$  降低为  $6.4 \times 10^{-1}$  或  $6.1 \times 10^{-4}$ 。拟合  $\lg K_p$ - $T^{-1}$  曲线如下图所示, 即合成氨反应放热, 温度越高  $K_p$  越小。



### (三) 多重平衡

若在某一体系中存在相互关联的多个化学反应, 当体系达平衡时, 每种物质的浓度或分压只可能是某一定值, 各反应的平衡常数存在一定的关系。例如对于以下反应:

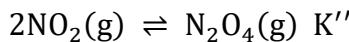
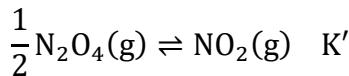




各反应之间的关系为: (1) + (2) = (3), 则反应平衡常数的关系为

$$K_3 = K_1 K_2$$

例题 13: 已知  $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$   $K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 0.36$ , 试求  $K'$ 、 $K''$



解:  $K' = \frac{[NO_2]}{[N_2O_4]^{1/2}} = 0.36^{1/2} = 0.6 \quad K'' = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{1}{0.36} = 2.8$

## 第七章 化学反应速率

### (一) 反应速率

#### 1. 反应速率的意义

对于反应  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ , 反应物 A 在某一时刻 t 的瞬时反应速率定义为

$$v_A = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{c(A) - c(A)}{\Delta t} = -\frac{dc(A)}{dt}$$

在此,  $c(A)$  代表反应物 A 在 t 时刻的浓度, 也可用  $c(A)$  来表示。

若将上述反应速率除以反应方程式中的计量系数, 则同一反应中各物种具有统一的反应速率:

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

例题 1: 对于同一反应中各物质的反应速率数值若不同, 表示的意义也不同。

解: ×

#### 2. 反应速率的特点

化学反应具有可逆性, 实际测定的反应速率为正反应速率与逆反应速率之差, 称为净反应速率。当反应刚开始的瞬间, 逆反应速率为零, 故此时的净反应速率



等于正反应速率。当体系达到平衡时，正、逆反应速率相等，净反应速率为零。

**例题 2：**当体系达到平衡时，正、逆反应速率相等且为 0。

**解：** ×

## (二) 浓度与反应速率

### 1. 基元反应与非基元反应

**基元反应：**化学反应速率与反应路径有关，有些反应可以一步完成，这些反应称为基元反应。

**非基元反应：**而另外一些反应则相对复杂，通常要经过几步甚至很多步才能完成，这些反应称为非基元反应。

### 2. 质量作用定律

基元反应服从质量作用定律，即反应速率与反应物的浓度的幂的乘积成正比。以基元反应  $aA + bB \rightarrow cC$  为例，反应速率与反应物浓度的关系为

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d(C)}{dt} = k(A)^a (B)^b$$

其中  $k$  为反应速率常数，主要与反应的温度有关。上式又称为微分反应速率方程。

若  $aA + bB \rightarrow cC$  是非基元反应，则

$$v = k(A)^m (B)^n$$

其中， $m$  和  $n$  由实验确定。

**例题 3：**对于同一反应来说，反应速率常数随温度的变化而变化。

**解：** √



## (三) 反应级数

### 1. 反应级数

#### (1) 反应级数的定义

对于基元反应  $aA + bB \rightarrow cC$ , 微分反应速率方程可写为

$$v = k(A)^a(B)^b$$

其中  $a$  称为反应物  $A$  的反应级数,  $b$  称为反应物  $B$  的反应级数, 总反应级数为  $a+b$ 。

若上述反应为非基元反应, 则

$$v = k(A)^m(B)^n$$

$A$  的反应级数为  $m$ ,  $B$  的反应级数为  $n$ , 总反应级数为  $m+n$ 。

**例题 4:** 反应  $A+B \rightarrow C+D$  的速率方程为  $r=k[A][B]$ , 则反应

- A. 是二分子反应
- B. 是二级反应但不一定是二分子反应
- C. 不是二分子反应
- D. 是对  $A$ 、 $B$  各为一级的二分子反应

**解:** B

#### (2) 反应级数的计算

反应级数的计算公式为

$$n = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{c_2}{c_1}} = 1 + \frac{\ln (t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln (c_{A,0}/c'_{A,0})}$$

**例题 5:**  $\text{NO}_2$  热分解, 测得初始浓度为  $0.0445 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  时, 瞬时速度为  $0.0132 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ , 初始浓度为  $0.034$  时, 瞬时速度为  $0.0065 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}\cdot\text{s}^{-1}$ , 求反应级数。

**解:**  $n = \frac{\ln \frac{v_2}{v_1}}{\ln \frac{c_2}{c_1}} = \frac{\frac{\ln 0.0065}{\ln 0.0132}}{\frac{\ln 0.0324}{\ln 0.0455}} \approx 2$



即反应为二级反应

**例题 6:** 某温度下某物质在溶液中进行反应, 初始浓度分别是: 0.50, 1.10, 2.48 mol·dm<sup>-3</sup> 时, 测得其半衰期分别是 4280, 885, 174s, 求反应级数。

$$\text{解: } n = 1 + \frac{\ln(t_{1/2}/t'_{1/2})}{\ln(c_{A,0}/c'_{A,0})} = 1 + \frac{\ln(885/4280)}{\ln(0.50/1.10)} = 3$$

$$n = 1 + \frac{\ln(174/4280)}{\ln(0.50/2.48)} = 3$$

即反应为三级

## 2. 常见级数的反应

### (1) 一级反应

① 常见的一级反应: 放射性元素衰变、分子内部重排及异构化反应、药物在体内的代谢、文物元素测定

② 对于一级反应  $A \rightarrow P$ , 微分反应速率方程为

$$-\frac{d(A)}{dt} = k(A)$$

上式可改写为

$$-\frac{d(A)}{(A)} = kdt$$

对上式两边积分, 可得到一级反应的积分反应速率方程:

$$\ln(A) - \ln(A)_0 = -kt$$

或

$$\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30}t$$

半衰期是指反应进行一半所需的时间, 一级基元反应的半衰期公式为

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k}$$

**例题 7:** 在 300K, 氯乙烷的一级分解反应速率常数是  $2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ 。如果初始浓度为 0.40 mol·dm<sup>-3</sup>, 问:

- (1) 反应进行 8h 之后, 氯乙烷浓度剩多少?
- (2) 氯乙烷浓度由 0.40 mol·dm<sup>-3</sup> 降为 0.010 mol·dm<sup>-3</sup> 需要多少时间?
- (3) 氯乙烷分解一半需要多少时间?



解：对于一级反应

$$\lg(A) = \lg(A)_0 - \frac{k}{2.30} t$$

代入数据，

$$\begin{aligned}\lg(C_2H_5Cl) &= \lg(C_2H_5Cl)_0 - \frac{k}{2.30} t = \lg 0.40 - \frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times 8 \times 60 \text{ min}}{2.30} \\ &= -0.92\end{aligned}$$

$$(C_2H_5Cl) = 0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

即反应进行 8h 之后，氯乙烷浓度剩  $0.12 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$(2) \lg \frac{0.010}{0.40} = -\frac{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \times t}{2.30}, \text{ 解得 } t = 1.5 \times 10^3 \text{ min} = 25 \text{ h}$$

$$(3) \text{ 半衰期 } t_{\frac{1}{2}} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{2.50 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}} = 277 \text{ min} = 4.62 \text{ h}$$

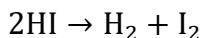
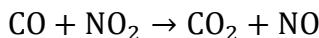
**例题 8：**某反应，反应物反应掉  $5/9$  所需要的时间是它反应掉  $1/3$  所需时间的 2 倍，这个反应是：

- A. 一级反应      B. 二级反应      C. 零级反应      D. 约 1.5 级反应

解：A. 一级反应

## (2) 二级反应

凡是反应速率与反应物浓度二次方成正比的都是二级反应，如



对于二级反应  $2B \rightarrow P$ ，其速率方程式

$$v = -\frac{d(B)}{dt} = -k(B)^2$$

对上式两边积分，可得到二级反应的积分反应速率方程：

$$\frac{1}{(B)} = \frac{1}{(B)_0} + kt$$

**例题 9：**对二级反应来说，反应物转化同一百分数时，若反应物的初始浓度愈低，则所需时间愈短。

解：×

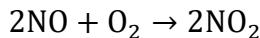
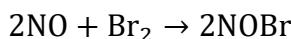
**例题 10：**某反应速率常数  $k$  的量纲为 [浓度] $^{-1}$  [时间] $^{-1}$ ，则该反应为几级反应？

解：二级反应



### (3) 三级反应

凡是反应速率与反应物浓度三次方成正比的都是三级反应，如



对于三级反应  $3\text{C} \rightarrow \text{P}$ ，其速率方程式

$$v = -\frac{d(C)}{dt} = -k(C)^3$$

对上式两边积分，可得到三级反应的积分反应速率方程：

$$\frac{1}{(C)^2} = \frac{1}{(C)_0^2} + 2kt$$

**例题 11：**三级反应速率常数  $k$  的量纲为 [浓度] $^{-2}$  [时间] $^{-1}$ 。

**解：**  $\checkmark$

### (4) 零级反应

凡是反应速率与浓度无关均属零级反应，常见为表面上发生的多相反应，如  $\text{N}_2\text{O}$  在金 (Au) 粉表面热分解。

对于零级反应  $\text{D} \rightarrow \text{P}$ ，其速率方程式

$$v = -\frac{d(D)}{dt} = -k(D)^0 = k$$

对上式两边积分，可得到零级反应的积分反应速率方程：

$$(D) - (D_0) = -kt$$

**例题 12：**对反应  $\text{A} \rightarrow \text{P}$ ，如果反应物  $\text{A}$  的浓度减少一半， $\text{A}$  的半衰期也缩短一半，则该反应的级数为( )

- A. 零级反应
- B. 一级反应
- C. 二级反应
- D. 三级反应

**解：** A



## (四) 温度与反应速率·活化能

### (1) Arrhenius 经验公式

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

其中,  $k$  为反应速率常数,  $E_a$  为实验活化能,  $R$  为摩尔气体常数,  $T$  为热力学温度。

活化能(或称实验活化能)为活化分子与反应物分子之间的平均能量差。关于活化能的理论解释, 有碰撞理论和过渡态理论两种。

### (2) 碰撞理论

碰撞理论建立在气体分子运动论的基础之上。通过对气体分子反应的统计分析, 可以导出质量作用定律以及 Arrhenius 经验公式。

从碰撞理论出发, 可以导出基元反应  $A + B \rightarrow C$  的速率方程:

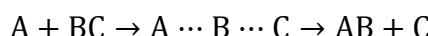
$$v = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = Z_0 P e^{-\frac{E_c}{RT}} (A)(B) = k(A)(B)$$

其中, 速率常数  $k = Z_0 P e^{-\frac{E_c}{RT}}$

$E_c$  是有效碰撞相向平动能的临界值, 近似于反应的活化能;  $Z_0$  是单位浓度时的碰撞频率;  $P$  是反应的方位因子。

### (3) 过渡态理论

过渡态理论建立在量子力学的基础之上。根据过渡态理论, 在反应物生成产物之前, 必然经历一个活化络合物的过渡态, 即



过渡态

反应物与活化络合物的能量之差为反应的活化能。

**例题 13:** 实验测定了在不同温度下反  $S_2O_8^{2-} + 3I^- \rightarrow 2SO_4^{2-} + I_3^-$  的反应速率常数, 见下表。试求:

- (1) 反应的实验活化能;
- (2) 在 298 K 的速率常数  $k$ 。



T/K	273	283	293	303
$k/(mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1})$	$8.2 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$4.1 \times 10^{-3}$	$8.3 \times 10^{-3}$

解：设在  $T_1$  的速率常数  $k_1$ ，在  $T_2$  的速率常数是  $k_2$ 。

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.30R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$$

代入数据，

$$\lg \frac{4.1 \times 10^{-3}}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{2.30 \times 8.31 \times 10^3 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \left( \frac{293 - 273}{293 \times 273} \right) K^{-1}$$

$$E_a = 53.4 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$$

代入 298K 时数据，

$$\lg \frac{k}{8.2 \times 10^{-4}} = \frac{53.4 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}}{2.30 \times 8.31 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}} \left( \frac{298 - 273}{298 \times 273} \right) K^{-1}$$

解得  $k = 5.9 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot dm^3 \cdot s^{-1}$

## (五) 催化剂

### 1. 催化剂

催化剂是能改变反应历程，但自身性质在反应前后不发生变化的物质。催化剂的特点是：

- (1) 可以显著地改变反应的速率，但本身的量、组成、化学性质不变；
- (2) 不可实现热力学上判定不能发生的反应，不能使化学平衡发生移动；
- (3) 催化剂可以改变反应历程，降低活化能；
- (4) 催化剂有选择性，易中毒，可再生。

### 2. 酶催化，锁钥模型

酶催化的基本原理是德国化学家 Emil Fischer 提出的锁钥模型，即“一把钥匙开一把锁”的专一催化模型，即允许在反应过程中酶的结构发生柔性变化，以适应反应底物的结构。

酶催化的特点：



- (1) 高度的选择性；
- (2) 催化效率高；
- (3) 常温常压下可以使反应进行。

### 3. 均相催化与非均相催化

均相催化是指反应物与催化剂同处一相，均相催化可以是气相或者液相的；而非均相催化则指反应物与催化剂分处两相，通常情况下催化剂为固体而反应物为气体或液体。

**例题 14：**若基元反应  $A \rightarrow 2B$  的活化能为  $E_a$ ，而  $2B \rightarrow A$  的活化能为  $E_a'$ 。问：

- (1) 加催化剂后  $E_a$  和  $E_a'$  各有何变化？ $\Delta H$  有何变化？
- (2) 不同的催化剂对  $E_a$  的影响是否相同？
- (3) 提高反应温度， $E_a$  和  $E_a'$  各有何变化？
- (4) 改变起始浓度后， $E_a$  有何变化？

**解：**

- (1)  $E_a$  和  $E_a'$  同时降低相同的值， $\Delta H$  不变；
- (2) 不同；
- (3) 基本不变
- (4) 无变化。



# 第八章 酸碱平衡

## (一) 酸碱电离理论

### 1. 酸碱电离理论要点

凡是在水溶液中电离出的阳离子皆为  $H^+$ 的物质叫做酸，电离出的阴离子皆为  $OH^-$ 的物质叫做碱。

### 2. 酸碱电离理论的缺陷

实际上并不是只有含  $OH^-$ 的物质才具有碱性，如  $Na_2CO_3$ 、 $Na_3PO_4$  等的水溶液也显碱性，可作为碱来中和酸。 $Al_2(SO_4)_3$ 、 $NH_4Cl$ 、 $FeCl_3$  等盐的水溶液呈酸性，本身并不含有可电离的  $H^+$ 。

## (二) 酸碱质子理论

### 1. 酸碱质子理论

①在反应中，凡是能给出质子的分子或离子都是质子给体，称为酸；如  $HCl$ 、 $HNO_3$ 、 $NH_4^+$  等，能给出质子，因此是酸；

②凡是能接受质子的分子或离子都是质子受体，称为碱。如  $OH^-$ 、 $CO_3^{2-}$  等，能接受质子，因此是碱。

③而  $HCO_3^-$  既可以接受一个质子生成  $H_2CO_3$ ，也可以失去一个质子形成  $CO_3^{2-}$ ，因此属于两性物。

④酸与其失去一个质子后的物种（碱）互为共轭酸碱对，如  $HCl$  和  $Cl^-$ ， $NH_4^+$  与  $NH_3$  等。

例题 1： $NH_3$  在酸碱质子理论的定义中属于两性物。

解：√

例题 2： $NH_2^-$  和  $NH_3$  互为共轭酸碱对。

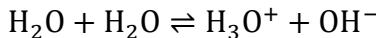


解: √

## 2. 水的自耦电离平衡—溶剂间的质子传递

### (1) 水电离平衡常数

在水中, 存在如下电离平衡:



该平衡被称为水的自耦电离平衡。常温下其平衡常数为  $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ , 称为水的离子积。

由于水的电离为吸热反应, 所以温度越高,  $K_w$ 越大。

### (2) 溶液 pH

25°C下, 由于  $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所以纯水的  $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 7.00$ , 此时体系为中性。

因此,  $\text{pH} < 7$  时, 溶液为酸性;  $\text{pH} > 7$  时, 溶液为碱性。

例题 3: 在常温下,  $\text{pH} + \text{pOH} = K_w$ ,  $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ 。

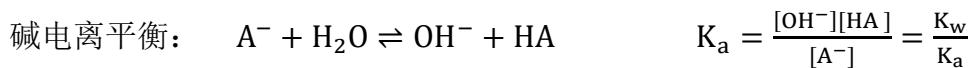
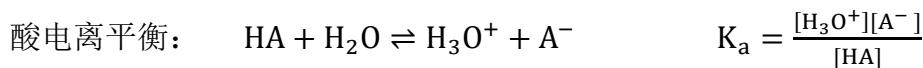
解: √

## (三) 弱酸弱碱电离平衡--溶剂和溶质间的质子传递

### 1. 弱酸弱碱电离平衡

#### (1) 酸碱电离平衡常数

酸碱的强弱通常用酸碱的电离平衡常数来表示:



电离平衡常数可以由实验测定, 也可以由热力学数据计算:

$$\lg K_a = \frac{-\Delta G^\theta(298\text{K})}{2.303\text{RT}}$$



## (2) 电离度

此外，电解质的相对强弱也用电离度 $\alpha$ 来表示：

$$\alpha = \frac{\text{已电离的电解质分子数}}{\text{溶液中原有的电解质分子总数}}$$

电离度的大小与浓度有关，而电离常数与浓度无关，所以 $K$ 比 $\alpha$ 能更准确地表明酸碱强弱。

## (3) 一元弱酸、弱碱的电离平衡

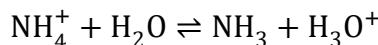
对于一元弱酸的电离反应 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ ，若溶液中 $\text{HA}$ 的初始浓度为 $c$ （单位： $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ），平衡常数为 $K_a$ ，则有

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c - [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

当 $\frac{c}{K_a} > 400$ 时，上式可近似为

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_a c}$$

按照酸碱质子理论，水解反应也是酸碱电离平衡，如



$$K = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \times \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_w}{K(\text{NH}_4^+)}$$

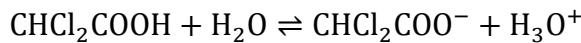
同理，对于一元弱碱的电离反应

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c}$$

**例题 4：**计算 $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二氯代乙酸( $\text{CHCl}_2\text{COOH}$ )溶液中的氢离子浓度。已知该酸的 $K$ 为 $4.5 \times 10^{-2}$ 。

**解：**根据 $\frac{c}{K_a} = \frac{0.010}{4.5 \times 10^{-2}} \ll 400$ 判断，计算此溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 不能用简化法。

设溶液中该酸已电离的部分为 $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则



平衡浓度/ ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )	$0.010 - x$	$x$	$x$
---	-------------	-----	-----



$$\frac{[\text{CHCl}_2\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CHCl}_2\text{COOH}]} = \frac{x^2}{0.010 - x} = 4.5 \times 10^{-2}$$

$$x^2 + 4.5 \times 10^{-2}x - 4.5 \times 10^{-4} = 0$$

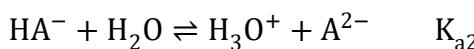
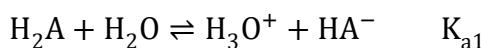
解此一元二次方程, 得  $x = 8.4 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

$$\alpha = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c} \times 100\% = \frac{8.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times 100\% = 84\%$$

可见  $0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的二氯代乙酸的电离度相当大。

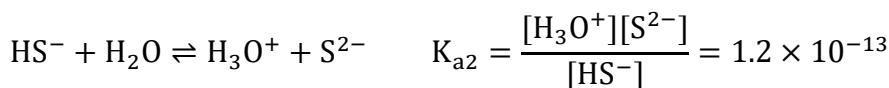
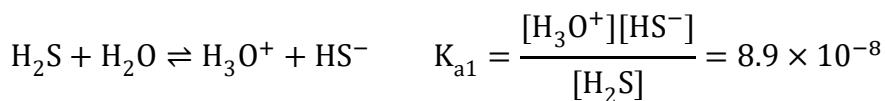
#### (4) 多元弱酸、弱碱的电离平衡

二元弱酸有如下两级电离平衡:



通常二元弱酸的电离常数  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , 所以在计算多元弱酸的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  时, 可以忽略第二步及其后的电离。

**例题 5:** 计算  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{S}$  水溶液的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  和  $\text{S}^{2-}$  以及  $\text{H}_2\text{S}$  的电离度。在  $\text{H}_2\text{S}$  溶液中有两步电离平衡:



**解:** 比较上述  $\text{H}_2\text{S}$  两步电离平衡常数  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , 而且  $c/K_{a1} \gg 400$ , 因此溶液中  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  只需按第一步电离平衡简化计算。设  $[\text{H}_3\text{O}^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$x = \sqrt{K_{a1}c} = \sqrt{8.9 \times 10^{-8} \times 0.10} = 9.4 \times 10^{-5}$$

$$\text{即 } [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{HS}^-] = 9.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ pH} = 3.97$$

而  $[\text{S}^{2-}]$  则需按第二步电离平衡求算, 结合多重平衡原则,  $\text{H}_2\text{S}$  水溶液两步电离平衡表达式中的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  都是代表溶液中总的氢离子浓度, 又因  $[\text{HS}^-]$  电离的  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  可以忽略, 则

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{HS}^-]$$



设 $[S^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 那么由第二步电离平衡常数式

$$x = K_{a2} = 1.2 \times 10^{-13}, \text{ 即} [S^{2-}] = 1.2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

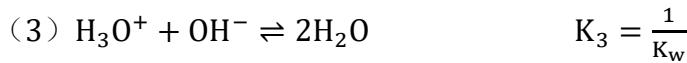
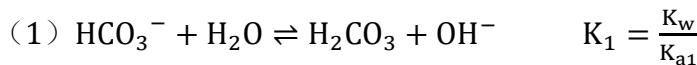
$$\text{电离度} \alpha = \frac{9.4 \times 10^{-5}}{0.10} = 0.94 \times 10^{-3} \text{ 或 } 0.09\%$$

## (5) 两性物质的酸碱性

两性物质在水溶液中既可以进行酸式电离，也可以进行碱式电离。判断两性物质水溶液的酸碱性，就需要看它的 $K_a$ 和 $K_b$ 哪个更大， $K$ 大者占优。

**例题 6：**通过计算判断 $\text{HCO}_3^-$ 水溶液的酸碱性，已知 $\text{H}_2\text{CO}_3$ 的 $K_{a1} = 4.5 \times 10^{-7}$ ,  $K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11}$ 。

**解：**在 $\text{HCO}_3^-$ 水溶液中，存在以下三个平衡关系



在水溶液中，一种离子可以同时参与多个平衡，浓度皆相同，所以式(1) + 式(2) + 式(3)，可得 $2\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3^{2-}$   $K = K_1 K_2 K_3 = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$

结合平衡计算，

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} = \sqrt{4.5 \times 10^{-7} \times 4.7 \times 10^{-11}} = 4.6 \times 10^{-9}$$

则  $\text{pH} = -\lg[\text{H}_3\text{O}^+] = 8.34$ ,  $\text{HCO}_3^-$ 水溶液呈碱性

## 2. 酸碱电离平衡的移动

### (1) 同离子效应

当外界条件改变时，电离平衡也会发生移动。在弱电解质（例如 $\text{HA}$ ）溶液中加入同一种离子（ $\text{H}^+$ 或 $\text{A}^-$ ）的强电解质时，平衡会向反向移动，从而降低弱电解质的电离度，称为同离子效应。

**例题 7：**若向 $1.0 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  $\text{HAc}$ 溶液中加入一定量固体 $\text{NaAc}$ ，使溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 变为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。计算该 $\text{HAc}$ 和 $\text{NaAc}$ 混合溶液的 $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 和 $\text{HAc}$



的电离度，其中  $K_a(HAc) = 1.7 \times 10^{-5}$ 。

**解：**若  $HAc$  溶液中含有大量  $Ac^-$ ，由于同离子效应， $HAc$  电离度是很小的。所以， $HAc$  电离平衡浓度可以忽略其电离部分，而等于其起始浓度，即

$$[HAc] = c(HAc) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, [Ac^-] = c(Ac^-) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

设  $[H_3O^+] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则

$$x = \frac{c(HAc)}{c(Ac^-)} \times K_a = \frac{0.10}{1.0} \times 1.7 \times 10^{-5} = 1.8 \times 10^{-6}$$

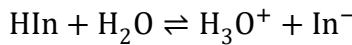
$$[H_3O^+] = 1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$pH = -\lg [H_3O^+] = 5.74$$

$$\text{电离度 } \alpha = \frac{1.8 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{ 或 } 0.0018\%$$

## (2) 酸碱指示剂

酸碱指示剂是一类有机弱酸碱，弱酸的通式写为  $HIn$ 。在水溶液里，酸碱指示剂具有如下电离平衡：



$$K(HIn) = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]}$$

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K(HIn)}{[H_3O^+]}$$

因此，溶液中  $\frac{[In^-]}{[HIn]}$  之比依赖于溶液的  $[H_3O^+]$ 。由于酸碱指示剂的共轭酸碱对具有明显的颜色差别，因此可以用于检验溶液的酸碱性，特别是用于指示酸碱滴定的终点。

**例题 8：**调节弱酸(碱)溶液的酸度可以改变溶液中共轭酸碱对浓度。反之，调节溶液中共轭酸碱对的比值，也可控制溶液的酸(碱)度。

**解：**√



### 3. 缓冲溶液

由弱酸或弱碱的共轭酸碱对( $\text{HA}$ 和 $\text{A}^-$ )组成的混合溶液能缓解外加少量酸、碱或水的影响，从而可以保持溶液的pH不发生显著变化，这种溶液称为缓冲溶液。

配制缓冲溶液需要考虑的因素为：

- (1) 要选用 $\text{pK}_a$ 等于或接近目标pH的共轭酸碱对；
- (2) 弱酸及其共轭碱的最佳浓度比为1:1；
- (3) 适当提高缓冲溶液的浓度。

**例题9：** 血液中的主要缓冲体系是 $\text{H}_2\text{CO}_3 - \text{HCO}_3^-$ 。

解：√

**例题10：** 欲配制 $\text{pH} = 9.20$ ,  $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的缓冲溶液500  $\text{cm}^3$ , 问如何用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和固体 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 配制？

解：如 $\text{pH} = 9.20$ , 则 $\text{pOH} = 4.80$ , 相应

$$[\text{OH}^-] = 1.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\frac{[\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]}{[\text{NH}_4^+]} = \frac{[\text{OH}^-]}{K_b} = \frac{1.6 \times 10^{-5}}{1.8 \times 10^{-5}} = 0.89$$

$$\text{若} [\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}] = 1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{则} [\text{NH}_4\text{Cl}] = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.89} = 1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

配制 $500 \text{ cm}^3 (0.50 \text{ dm}^3)$ 溶液, 应称取固体 $\text{NH}_4\text{Cl}$  (摩尔质量为 $53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$0.50 \text{ dm}^3 \times 1.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 53.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 29 \text{ g}$$

浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 浓度为 $15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所需体积

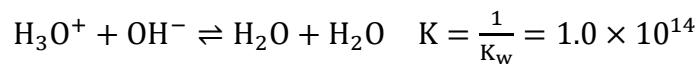
$$V(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = \frac{1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \times 500 \text{ cm}^3}{15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} = 33 \text{ cm}^3$$



故配制方法为称取 29 g 固体 NH<sub>4</sub>Cl 溶于少量水中, 加入 33 cm<sup>3</sup> 浓 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 溶液, 然后加水至 500 cm<sup>3</sup>。

#### 4. 酸碱中和反应—溶质间的质子传递

弱酸与弱碱的电离平衡的共同特点是平衡常数 K 很小, 而酸碱中和反应的 K 都很大。如强酸与强碱的中和反应, 其实就是水的自耦电离的逆反应:



同样, 强酸与弱碱、强碱与弱酸以及某些弱酸与弱碱的反应也属于酸碱中和反应, 它们的 K 值也很大。

**例题 11:** 强酸强碱的中和反应是水的自耦电离的逆反应。

解: √

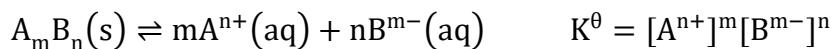


# 第九章 沉淀溶解平衡

## (一) 溶度积

### 1. 溶度积定义

难溶电解质在水溶液中具有如下的电离平衡：



难溶电解质的平衡常数  $K^\theta$  称为溶度积，常写为  $K_{sp}$ ，可通过  $K_{sp}$  求解溶解度  $s$ 。

**例题 1：** 难溶电解质  $Mg(OH)_2$  的  $K_{sp}$  表达式为  $[Mg^{2+}]^2 [OH^-]$ 。

**解：** ×

### 2. 溶度积与溶解度的关系

(1) 溶解度和溶度积都是难溶物的特征性质，同类型的难溶物越小溶解度越小。

(2) 有一些难溶物溶解之后不完全电离，如  $HgCl_2$  溶解的部分主要以  $HgCl_2$  分子形式存在于水中，只有少量的  $Hg^{2+}$  和  $Cl^-$ ，不可以用溶解度的幂的乘积来计算  $K_{sp}$ 。

(3) 一些弱酸、弱碱生成的盐类难溶物，如  $BaCO_3$ ， $PbS$  中的  $CO_3^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $Pb^{2+}$ ，在水溶液中会发生酸式或碱式电离(水解)生成  $HCO_3^-$ 、 $HS^-$ 、 $Pb(OH)^+$  等离子。因此，溶解度  $s$  与  $K_{sp}$  也会偏离相应关系式。

**例题 2：**  $SrSO_4$  和  $AgBr$  都是  $AB$  型难溶物， $s$  与  $K_{sp}$  的关系式相同， $AgBr$  的  $K_{sp}$  小，溶解度亦小。

**解：** √

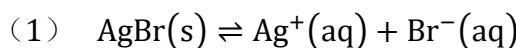
**例题 3：**  $SrSO_4$  与  $Mg(OH)_2$  分别是  $AB$  型和  $AB_2$  型，它们的  $s$  与  $K_{sp}$  关系式不同，尽管两者溶解度差不多，但  $Mg(OH)_2$  的  $K_{sp}$  却小得多。



解:  $\checkmark$

例题 4: 已知在室温  $\text{AgBr}$  和  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  的溶度积分别为  $5.35 \times 10^{-13}$  和  $5.61 \times 10^{-12}$ , 求它们的溶解度  $s$ 。

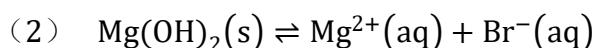
解: 设溶解度  $s = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则



$$\begin{array}{ccc} x & & x \end{array}$$

$$K_{\text{sp}}(\text{AgBr}) = [\text{Ag}^+][\text{Br}^-] = 5.35 \times 10^{-13}$$

$$x = \sqrt{5.35 \times 10^{-13}} = 7.31 \times 10^{-7}, s = 7.31 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\begin{array}{ccc} x & & 2x \end{array}$$

设  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  在水溶液中进一步电离, 则

$$K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = (x)(2x)^2 = 5.61 \times 10^{-12}$$

$$x = \sqrt[3]{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{4}} = 1.2 \times 10^{-4}, s = 1.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

例题 5: 下列饱和溶液中,  $\text{SO}_4^{2-}$  离子浓度最小的是(括号内为溶度积)

A.  $\text{BaSO}_4(1.1 \times 10^{-10})$       B.  $\text{CaSO}_4(9.1 \times 10^{-6})$

C.  $\text{PbSO}_4(1.6 \times 10^{-8})$       D.  $\text{Ag}_2\text{SO}_4(1.4 \times 10^{-5})$

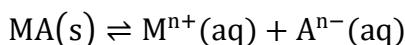
解: A

## (二) 沉淀溶解平衡及其移动

### 1. 沉淀的生成条件

#### (1) 溶度积规则

对于下列平衡:



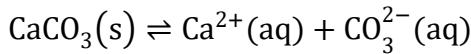
反应商  $Q$  代表离子浓度乘积, 用溶度积规则可表示为:

- ①  $Q = K_{sp}$  体系处于平衡状态;
- ②  $Q > K_{sp}$  逆向反应自发进行, 沉淀析出;
- ③  $Q < K_{sp}$  正向反应自发进行, 沉淀溶解;

**例题 5:** 根据溶度积判断在下列条件下是否有沉淀生成(可忽略体积的变化)。在  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  溶液中通入  $\text{CO}_2$  气体至饱和。

**解:** 饱和  $\text{CO}_2$  水溶液中

$$[\text{CO}_3^{2-}] = K_{a2} = 4.7 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\text{起始浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad 1.0 \quad 4.7 \times 10^{-11}$$

$$Q = (\text{Ca}^{2+})(\text{CO}_3^{2-}) = (1.0)(4.7 \times 10^{-11}) = 4.7 \times 10^{-11}$$

$$Q < K_{sp} (= 3.36 \times 10^{-9})$$

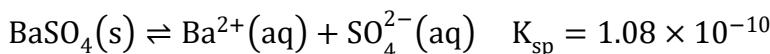
因此, 不会析出  $\text{CaCO}_3$  沉淀。

## (2) 沉淀完全的条件

定量分析中, 沉淀完全的条件一般是溶液中剩余离子的浓度  $\leq 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

**例题 6:** 若往  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{BaCl}_2$  溶液中加入等物质的量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂 (即  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液) 试问溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子是否沉淀完全?

**解:** 等物质的量的反应物作用后生成等物质的量的产物, 反应达到平衡后, 溶液中残留  $\text{Ba}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子的浓度相等, 可通过  $K_{sp}$  求得, 设  $[\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则





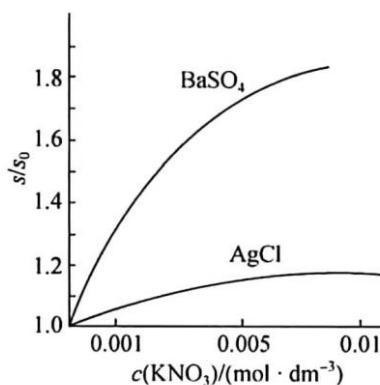
$$x = \sqrt{K_{sp}} = 1.04 \times 10^{-5}, \quad [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

浓度超过  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 所以不能认为  $\text{Ba}^{2+}$  离子已经沉淀完全。

## 2. 盐效应和同离子效应

### (1) 盐效应

在难溶盐溶液中加入强电解质(具有不同离子)后, 沉淀的溶解度增加, 这种现象称为盐效应。例如: 盐效应对  $\text{BaSO}_4$  和  $\text{AgCl}$  溶液度的影响。



盐效应的起因是难溶盐电离后的离子被强电解质中的异性电荷包围, 形成离子氛, 因而难于沉淀。

**例题 7:**  $\text{CaF}_2$  在  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  溶液中的溶解度与水中的溶解度相比, 属于下列哪一种 ( )

- A. 增大      B. 减小      C. 相同      D. 无法判断

**解:** A

### (2) 同离子效应

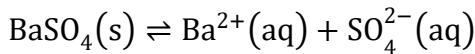
在沉淀物  $\text{MA}$  的饱和溶液中加入同一离子(如  $\text{A}^-$ )的强电解质时, 平衡会反向移动, 从而使  $\text{MA}$  进一步沉淀并使  $\text{M}^+$  在溶液中浓度更小, 此为沉淀反应的同离子效应。

**例题 8:** 若往  $10.0 \text{ cm}^3 0.020 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{BaCl}_2$  溶液中加入过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂 ( $10.0 \text{ cm}^3 0.040 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )。试问溶液中  $\text{Ba}^{2+}$  离子是否沉淀完全?



**解：**如加入过量的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  沉淀剂，因溶液中存在过量的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子，由于同离子效应而使  $\text{Ba}^{2+}$  离子沉淀完全。

$$[\text{SO}_4^{2-}] = \frac{(10.0 \times 0.020) \text{ mmol}}{20.0 \text{ cm}^3} = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$



$$\text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad x \quad x + 0.010 \approx 0.010$$

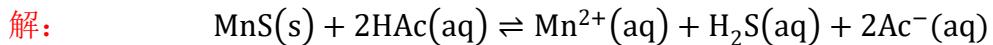
$$x = \frac{K_{\text{sp}}}{[\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{1.08 \times 10^{-10}}{0.010} = 1.1 \times 10^{-8}$$

溶液中残留的  $\text{Ba}^{2+}$  离子浓度为  $1.1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，可以认为  $\text{Ba}^{2+}$  离子沉淀完全。

### 3. 沉淀的溶解

促使沉淀溶解有很多种方式，如加入过量溶剂或加入或更换其他溶剂（溶剂效应），或改变温度（温度效应）。还可以使沉淀平衡与其他平衡如酸碱平衡、络合平衡、氧化还原平衡偶联，此方法的特点是：溶液中的阴离子或阳离子与加入试剂反应，从而浓度降低，促使平衡移动，沉淀溶解。该方法要求偶联反应的  $K$  要足够大。

**例题 9：**要溶解 0.010mmol  $\text{MnS}$ ，需用  $1.0 \text{ cm}^3$  多大浓度的  $\text{HAc}$ ？



$$\text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad x \quad 0.010 \quad 0.010 \quad 0.020$$

$$K = \frac{(0.010)^2 (0.020)^2}{x^2} = \frac{K_{\text{sp}}(\text{MnS}) K^2(\text{HAc})}{K_{\text{a1}}(\text{H}_2\text{S}) K_{\text{a2}}(\text{H}_2\text{S})}$$

$$= \frac{2.5 \times 10^{-13} \times (1.75 \times 10^{-5})^2}{1.1 \times 10^{-20}} = 7.0 \times 10^{-3}$$

$$x = 0.002, [\text{HAc}] = 0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

溶解 0.010mmol  $\text{MnS}$  所需  $\text{HAc}$  的浓度为

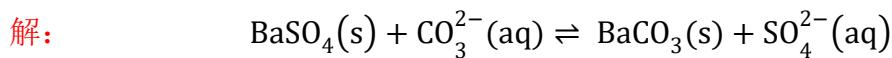


$$c(\text{HAc}) = (0.020 + 0.002)\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.022\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

## 4. 沉淀的转化

沉淀之间可以发生相互转化。沉淀转化的程度取决于沉淀转化前后溶度积的相对大小以及转化试剂的浓度和转化次数，一般来说，沉淀会从溶解度小的转化成溶解度更小的。

**例题 10:** 有 0.20 mmol 的  $\text{BaSO}_4$  沉淀，每次用  $1.0 \text{ cm}^3$  饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液(浓度为  $1.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )处理。若使  $\text{BaSO}_4$  沉淀全部转化到溶液中，需要反复处理几次？



$$\text{平衡浓度}/(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}) \quad 1.6 - x \quad x$$

$$\frac{[\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{x}{1.6 - x} = \frac{1}{24}, \text{ 解得 } x = 0.064$$

故用新鲜饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液按上法重复处理该量  $\text{BaSO}_4$  沉淀时，每次可转化的  $\text{BaSO}_4$  为 0.064 mmol, 那么至少需要 3 次( $0.20 \text{ mmol}/0.064 \text{ mmol} \cdot \text{次}^{-1} \approx 3$  次)。

**例题 11:** 在含有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  离子的浓度均为  $0.012 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的混合溶液中，逐渐加  $\text{AgNO}_3$  溶液使离子产生沉淀，沉淀析出的先后次序为\_\_\_\_\_ (已知  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$  的溶度积分别为  $1.8 \times 10^{-10}$ 、 $5.0 \times 10^{-13}$ 、 $8.3 \times 10^{-17}$ )

- A.  $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$
- B.  $\text{AgI}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgCl}$
- C.  $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgI}$ 、 $\text{AgCl}$
- D.  $\text{AgI}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgCl}$

解： D



## 5. 分布沉淀

分步沉淀(或称选择性沉淀)是指通过控制 pH 和沉淀剂浓度, 使其中一种离子首先完全沉淀, 而此时另一种离子还未开始沉淀, 然后在另一条件下将第二种离子完全沉淀的过程。两种离子的  $K_{sp}$  相差越大, 也就越好分离。

**例题 12:** 在某混合溶液中  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  离子浓度均为  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 若通入一定量的  $H_2S$  气体, 哪种离子先沉淀? 溶液 pH 应控制在什么范围可以使这两种离子完全分离?

**解:**  $ZnS$  和  $MnS$  的  $K_{sp}$  分别为  $1.6 \times 10^{-24}$ , 和  $2.5 \times 10^{-13}$ , 两者相差较大, 所以适当控制  $S^{2-}$  浓度可以使  $Zn^{2+}$  和  $Mn^{2+}$  分离。在饱和  $H_2S$  水溶液中,  $[H_2S]$  为  $0.$

$10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 其中  $[S^{2-}]$  随  $[H_3O^+]$  而变,  $[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a1}K_{a2}[H_2S]}{[S^{2-}]}}$ , 其中  $K_{a1}K_{a2} = 1.1 \times 10^{-20}$ 。

设  $MnS$  开始沉淀的  $[S^{2-}] = x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则  $[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Mn^{2+}]}$ , 解得  $x = 2.5 \times 10^{-12}$

此时  $H_3O^+$  浓度为  $ymol \cdot dm^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-21}}{2.5 \times 10^{-12}}} = 2.1 \times 10^{-5}, \text{ 则 } [H_3O^+] = 2.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ pH} = 4.68$$

只要控制溶液的  $[H_3O^+]$  略大于  $2.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (或 pH 略低于 4.68),  $MnS$  就不会沉淀析出, 但为保证  $ZnS$  沉淀完全,  $[H_3O^+]$  也不宜太高。若  $[Zn^{2+}] \leq 1.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $[S^{2-}]$  和  $[H_3O^+]$  分别是  $x$  和  $y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$[S^{2-}] = \frac{K_{sp}}{[Zn^{2+}]}, \text{ 解得 } x = 1.6 \times 10^{-18}$$

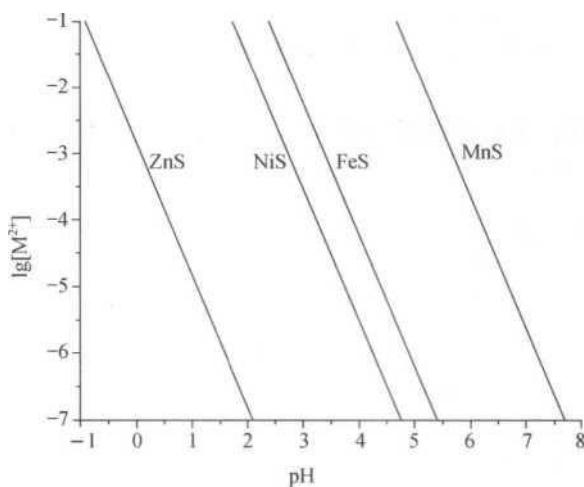
$$y = \sqrt{\frac{1.1 \times 10^{-21}}{1.6 \times 10^{-18}}} = 2.6 \times 10^{-2}, \text{ 则 } [H_3O^+] = 2.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, \text{ pH} = 1.59$$

由此可见, 只要将溶液中 pH 控制在 1.59-4.68 之间, 就能保证  $ZnS$  沉淀完



全, 而  $\text{MnS}$  又不析出。实验室分离两者最佳  $\text{pH}$  是在 3.5 左右。

按上述方法, 可计算不同浓度金属离子生成硫化物沉淀的  $\text{pH}$ , 绘制出金属硫化物的溶解度- $\text{pH}$  关系图, 如下所示。



**例题 13:** 若某酸性溶液中  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$ , 离子浓度都是  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 它们都可以生成氢氧化物沉淀, 根据它们的  $K_{\text{sp}}$  也可计算出两者分离的  $\text{pH}$  范围。

**解:** 根据  $K_{\text{sp}}(\text{Fe}(\text{OH})_3) = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 2.79 \times 10^{-39}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  开始沉淀的  $[\text{OH}^-] = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Fe}^{3+}]}} , x = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 6.5 \times 10^{-13}$$

$$\text{pOH} = 12.19, \text{ pH} = 1.81$$

$\text{Fe}(\text{OH})_3$  完全沉淀的  $[\text{OH}^-] = y \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt[3]{\frac{2.79 \times 10^{-39}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 1.4 \times 10^{-11}$$

$$\text{pOH} = 10.85, \text{ pH} = 3.15$$

根据  $K_{\text{sp}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 5.61 \times 10^{-12}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  开始沉淀的  $[\text{OH}^-] = x \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 则

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{sp}}}{[\text{Mg}^{2+}]}} , x = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-2}}} = 2.4 \times 10^{-5}$$

$$\text{pOH} = 4.62, \text{ pH} = 9.38$$



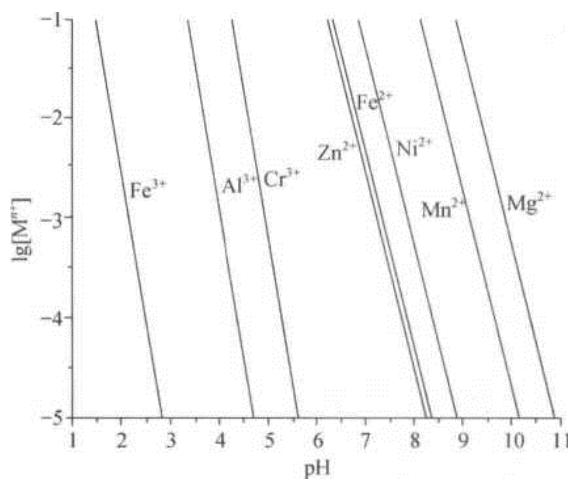
$Mg(OH)_2$  完全沉淀的  $[OH^-] = y \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 则

$$y = \sqrt{\frac{5.61 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-6}}} = 2.4 \times 10^{-3}$$

$$pOH = 2.62, \quad pH = 11.38$$

由此可见, 只要控制 pH 在 3.2-9.4 之间就可使  $Fe^{3+}$  沉淀完全, 而  $Mg^{2+}$  不沉淀; 若控制  $pH < 1.8$ , 两者均不沉淀; 而当  $pH > 11.4$  时, 它们都完全沉淀。

同样, 可以计算出其他难溶金属氢氧化物在不同浓度时沉淀的 pH。一些金属氢氧化物溶解度与 pH 关系图如下图所示。





# 第十章 氧化还原·电化学

## (一) 氧化还原反应

### 1. 定义

#### (1) 电化学

研究化学能与电能相互转换及其转化规律的科学。

#### (2) 电解池

电解池：工业生产上利用电解、电镀工艺来制备加工产品，使电能转化为化学能的装置。

#### (3) 氧化还原反应

反应前后元素氧化数有变化的反应。例： $2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MgO}(\text{s})$

#### (4) 氧化数

氧化数是物质中原子氧化程度的度量，反映电子转移或偏移的数目，例如  $\text{H}_2\text{O}$  中，O 的氧化数为-2，H 的氧化数为+1。

确定氧化数的基本规则：

(a) 元素在单质中的氧化数等于 0。

(b) 在二元离子化合物中，各元素的氧化数等于该离子的电荷数；在共价化合物中，将成键电子对人为分配给电负性大的元素，这些元素的原子带负电荷。

(c) 在中性分子中，所有元素氧化数的代数和等于零；在离子团中，所有元素氧化数的代数和等于该离子团的电荷数。

(d) 某一元素在一个化合物中的氧化数一般取平均值。

**例题 1：**判断  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  和  $\text{Na}_4\text{S}_4\text{O}_6$  中 S 的氧化数

**解：** +2 价    +2.5 价



Na 一般为 +1 价, O 在离子团中一般为 -2 价, 根据元素化合物化合价为 0, S 的价态分别为 +2 价和 +2.5 价。

## 2. 氧化反应与还原反应

### (1) 反应特点

还原反应--元素氧化数降低的反应

氧化反应--元素氧化数升高的反应

氧化剂—氧化数降低, 被还原, 发生还原反应

还原剂—氧化数升高, 被氧化, 发生氧化反应

### (2) 反应规律

氧化还原反应的实质 1: 元素的氧化数发生变化是由于反应时物质之间发生了电子的转移, 由还原剂转移给了氧化剂。

氧化还原反应实质 2: 电子有得就有失, 氧化数有升高就有降低, 氧化反应和还原反应是同时发生, 同时存在的。

例题 2: 氧化还原反应的实质是电子的转移。

解: √

## 3. 氧化还原电对

氧化反应中还原剂与其氧化产物, 还原反应中氧化剂与其还原产物分别是同一元素不同氧化数的两种形态。其中, 氧化数高的形态为该元素的氧化态, 氧化数低的形态为该元素的还原态, 氧化还原电对用氧化态/还原态表示。

例:  $\text{Zn}(\text{s}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) = \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2(\text{g})$

氧化还原电对: 锌电对, 用符号  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  表示; 氢电对, 用符号  $\text{H}^+/\text{H}_2$  表示

例题 3: 水的分解反应:  $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ , 两对氧化还原电对是  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  和  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$



解:  $\checkmark$

## 4. 氧化还原方程式的配平方法

### (1) 氧化数法和离子-电子法

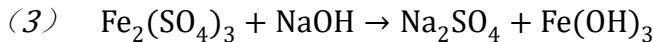
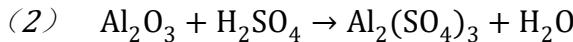
氧化数法: 依据氧化数降低的总数等于氧化数升高的总数。

离子-电子法: 依据氧化还原反应是由氧化和还原两个半反应组成, 其本质是在氧化还原电对之间的电子得失。

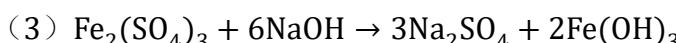
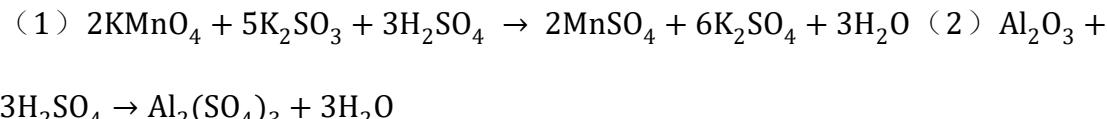
### (2) 配平步骤

- ① 写出反应物与生成物的化学式, 将氧化数变化的离子写成未配平的离子方程式。
- ② 找出两个氧化还原电对, 并写出两个半反应 (未配平)。
- ③ 根据原子守恒、电荷守恒配平两个半反应, 先配原子数, 再加适当电子配平电荷数。
- ④ 根据氧化剂获得的电子总数等于还原剂失去的电子总数, 将两个半反应乘以相应的系数, 然后相加, 得配平的离子方程式。
- ⑤ 加上原来未参加氧化还原的离子, 写出分子方程式。

例题 4: 试配平以下反应



解:





## (二) 原电池

### 1. 定义及组成

#### (1) 原电池

可将氧化还原反应中的化学能转化为电能，并能通过电流表直观地反应出氧化还原反应中的电子转移方向和大小的装置称为原电池。

#### (2) 组成

- ① 两个电极（电极的电极电势不同）
- ② 电解质溶液（氧化还原反应的介质）
- ③ 内电路（盐桥，维持两极之间的电荷平衡，电路闭合）
- ④ 外电路（负载，电线）

#### (3) 负极与正极

负极：电子流出的电极，发生氧化反应

正极：电子流入的电极，发生还原反应

#### (4) 盐桥的作用

- ① 减小因溶液直接接触而形成的液体接界电势
- ② 正负离子移动，使电解质溶液保持中性
- ③ 连接两半电池，开辟电池内的电荷移动通路

**例题 5：**盐桥可以消除液接电势。

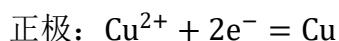
**解：** ×

### 2. 电极反应

**半电池反应：**原电池工作中，每个半电池分别发生氧化反应或者还原反应。

例如，铜锌原电池：

负极：  $Zn = Zn^{2+} + 2e^-$



### 3. 原电池的书写

#### (1) 书写通式

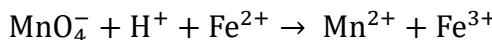
原电池通式: (-)还原型|氧化型||氧化型|还原型(+)



#### (2) 书写原则

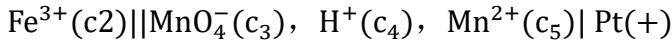
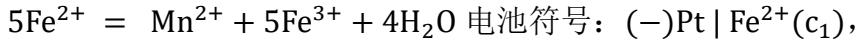
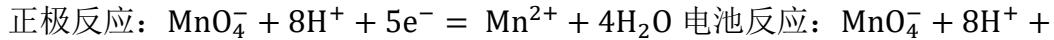
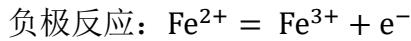
- ① 负极写在左边, 右边表示正极;
- ② 两电极之间用盐桥隔开, 盐桥用符号“||”表示;
- ③ 若氧化型、还原型之间有界面, 则用“|”分开; 若无界面, 则用逗号分开, 并写出聚集状态;
- ④ 电极电对若无导电材料, 则应加辅助电极。

**例题 6:** 在稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中,  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{FeSO}_4$  发生以下反应:

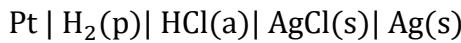


将此反应设计为原电池, 写出正、负极的反应, 电池反应和电池符号。

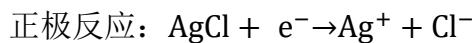
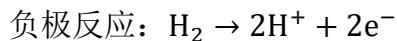
**解:** 此为离子电极, 即将一金属铂片插入到含有  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  溶液中, 另一铂片插入到含有  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  及  $\text{H}^+$  的溶液中, 组成负极和正极;



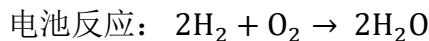
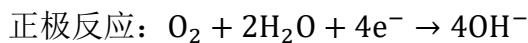
**例题 7:** 已知电池符号, 写出原电池的电极反应和电池反应。



**解:**



解:



### (三) 平衡电极电势

#### 1. 电极电势

水溶液中各氧化还原电对的标准电极电势 ( $E^\theta$ ) 是以标准氢电极电势为零得到的一组数据。例如,  $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+} \quad E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) = +0.77\text{V}$

#### 2. 氧化还原反应与电池电动势

##### (1) 氧化还原反应的吉布斯自由能变与电池电动势关系

在等温等压条件下, 体系吉布斯自由能的减少, 等于体系所做的最大有用功(非膨胀功)。因此, 在等温等压条件下, 氧化还原反应所组成的原电池所做的最大电功等于电池反应过程中吉布斯自由能的减少。

$$W = nF \cdot E = -\Delta G$$

标准吉布斯自由能变与标准电池电功势关系:

$$\Delta G_m^\theta = -nF \cdot E_{\text{电池}}^\theta$$



## (2) 氧化还原反应的平衡常数与电池电动势关系

由热力学可知，反应的标准摩尔吉布斯自由能变与标准平衡常数存在下列关系：

$$\Delta G_m^\theta = -RT\ln K^\theta = -nF \cdot E_{\text{电池}}^\theta$$

$$E_{\text{电池}}^\theta = RT/nF\ln K^\theta = 2.303RT/nF\lg K^\theta$$

当温度为 298.15K 时：  $\lg K^\theta = nE^\theta/0.059V$

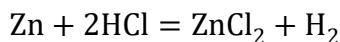
氧化还原反应本质是两对氧化还原电对间的电子转移，

$$E_{\text{电池}} = E_{\text{氧化剂}} - E_{\text{还原剂}}，$$

当氧化剂电对的电极电势与还原剂电对的电极电势相等时， $E_{\text{电池}} = 0$ ，此时达到氧化还原反应平衡。

由此，也可以根据能斯特方程推导出  $\lg K^\theta = nE^\theta/0.059V$

**例题 8：**试根据标准电极电势数值，求下列反应的 $\Delta_r G_m^\theta$



**解：**查表得：

$$E^\theta\left(\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}}\right) = -0.76V \quad E^\theta\left(\frac{\text{H}^+}{\text{H}_2}\right) = 0.00V$$

按方程式写法，该反应电子得失数  $n=2$ ，则根据公式

$$\begin{aligned} -\Delta_r G_m^\theta &= nFE^\theta = -2 \times 96485 \text{c} \cdot \text{mol}^{-1} \times (0.00V + 0.76V) \\ &= -1.47 \times 10^5 \text{V} \cdot \text{c} \cdot \text{mol}^{-1} = -147 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

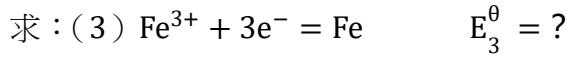
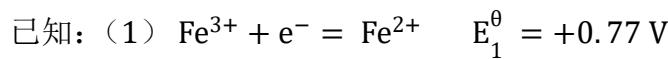
### 3. 电极电势的间接计算

电极电势也可以由其他的 $E^\theta$ 间接计算。需要特别注意的是，电极电势是强度量，而非广度量，因此不能直接进行加和，必须首先转化为 $\Delta G^\theta$ ，然后进行



计算。

例题 9：以 Fe 的电对为例。



解：尽管(1)+(2)=(3), 但不能直接利用  $E_1^\theta + E_2^\theta$ , 而要根据下式求算：

$$\Delta G^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}} \right) = \Delta G^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) + \Delta G^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}} \right)$$

因此，

$$3 \Delta E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}} \right) = \Delta E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) + 2 \Delta E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{2+}}{\text{Fe}} \right)$$

$$\text{所以} \Delta E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}} \right) = \frac{0.77\text{V} + 2 \times (-0.45)\text{V}}{3} = -0.043\text{V}$$

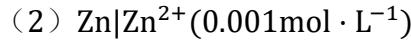
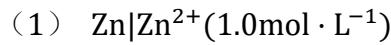
#### (四) 电极电势的应用

##### 1. 判断原电池的正负极

正极发生还原，电位高；负极发生氧化，电位低。电池电动势

$$E = E_+ - E_-$$

例题 10：电池由下列电极构成：



指出正、负极，并计算电动势

解：电极 (1)  $E_1 = \left( \frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Zn}} \right) = E^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg 0.001 = -8506\text{V}$

$E_2 < E_1$ , 电极 1 为正极，电极 2 为负极



电池电动势:  $E = E_+ - E_- = E_1 - E_2 = 0.089V$

## 2. 比较氧化剂和还原剂的相对强弱

电极电位本质上是电极双电层的电位差, 代表了电对物种得失电子的能力, 电极电位越大的电对中的氧化型的氧化能力越强, 还原型的还原能力越小。

**例题 11:** 下面三个电对:  $I_2/I^-$        $Br_2/Br^-$        $Fe^{3+}/Fe^{2+}$

$E^\theta/V:$       0.5355      1.066      0.771

判断其氧化性和还原性强弱。

**解:**

氧化型物质氧化能力下降顺序:  $Br_2 —— Fe^{3+} —— I_2$

还原型物质还原能力下降顺序:  $I^- —— Fe^{2+} —— Br^-$

氧化剂如  $KMnO_4$  与它们作用的容易程度下降顺序:  $I^- —— Fe^{2+} —— Br^-$

还原剂如锌与它们作用的容易程度下降顺序:  $Br_2 —— Fe^{3+} —— I_2$

**例题 12:** 试确定金属 Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Zn、Pb 在水溶液中的活动性顺序。

**解:** 查标准电极电势表得:

$E^\theta(Fe^{2+}/Fe) = -0.440V$      $E^\theta(Co^{2+}/Co) = -0.277V$      $E^\theta(Ni^{2+}/Ni) =$

$-0.246V$      $E^\theta(Cr^{3+}/Cr) = -0.74V$      $E^\theta(Mn^{2+}/Mn) = -1.18V$      $E^\theta$

$(Zn^{2+}/Zn) = -0.763V$      $E^\theta(Pb^{2+}/Pb) = -0.126V$  由以上数据可知, 活动

性顺序为:  $Mn > Zn > Cr > Fe > Co > Ni > Pb$

**例题 13:** 一含有  $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$  的混合溶液, 欲使  $I^-$  氧化为  $I_2$ , 而  $Br^-$  和  $Cl^-$  不发生变化。在常用的氧化剂  $H_2O_2$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$  和  $KMnO_4$  中选择哪一种合适?



$$\text{解: } E^\theta (\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.36\text{V} \quad E^\theta (\text{Br}_2/\text{Br}^-) = 1.07\text{V}$$

$$E^\theta (\text{I}_2/\text{I}^-) = 0.54\text{V} \quad E^\theta (\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.51\text{V}$$

$$E^\theta (\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0.77\text{V} \quad E^\theta (\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2) = 1.77\text{V}$$

由电极电势表得: 选择  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , 因为其电极电势为 0.77V, 恰好可以氧化碘离子, 而溴离子和氯离子不发生变化。

### 3. 判断氧化还原反应进行的方向

热力学上我们学过利用吉布斯自由能变可以判断一个化学反应自发进行的方向, 吉布斯自由能变小于零反应即可正向进行。对氧化还原反应, 可以直接计算电对的电极电位或电池电动势来直接判断氧化还原反应自发进行的方向。

① 方法 A: 用电池电动势来判断, 按方程写法找出正极(氧化剂), 负极(还原剂), 两电极之间用盐桥隔开, 盐桥用符号“||”表示;

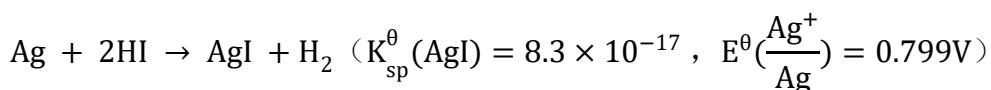
$$E_{\text{电池}} = E_{\text{氧化剂}} - E_{\text{还原剂}}$$

若  $E_{\text{电池}} > 0$ , 则氧化还原反应的自发方向为正反应方向;

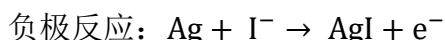
若  $E_{\text{电池}} < 0$ , 则氧化还原反应的自发方向为逆反应方向;

或认为该氧化还原反应是非自发的

例题 14: 银是惰性元素, 它不能与稀硫酸或稀盐酸作用产生氢气。若银与  $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{HI}$  反应, 计算说明如下反应的方向及反应进行的程度。



$$\text{解: 正极反应: } 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \quad E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00\text{V}$$



$$E^\theta(\text{AgI/Ag}) = E^\theta(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + \frac{0.0592}{1} \lg K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgI}) = -0.15\text{V}$$

$$\therefore E^\theta(\text{AgI/Ag}) < E^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$$



$\therefore E > 0$ , 反应可自发向右进行, 有氢气释放

② 方法 B: 可依据氧化还原反应中两个电对的电极电位大小直接来判断氧化还原反应的自发方向。电极电位高的作为正极, 应该发生还原反应, 电位低的做负极, 应该发生氧化反应, 如果方程式的写法一致, 则反应自发进行。反之, 反应逆向自发进行。

**例题 15:** 判断反应  $2\text{Fe}^{3+} + \text{Cu} = 2\text{Fe}^{2+} + \text{Cu}^{2+}$  能否自发向左向右进行?

解:  $E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) = 0.771\text{V}$      $E^\theta \left( \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} \right) = 0.337\text{V}$

因为  $E^\theta \left( \frac{\text{Fe}^{3+}}{\text{Fe}^{2+}} \right) > E^\theta \left( \frac{\text{Cu}^{2+}}{\text{Cu}} \right)$ , 还原性  $\text{Cu} > \text{Fe}^{2+}$ , 氧化性  $\text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+}$ , 反应可由左向右自发进行

**例题 16:** 已知  $E^\theta \left( \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \right) = -0.1375\text{V}$ ,  $E^\theta \left( \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \right) = -0.1262\text{V}$

$c(\text{Pb}^{2+}) = 0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 预测反应方向:  $\text{Pb}^{2+} + \text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + \text{Pb}$

解: 按方程式写法: 正极为铅电极, 负极为锡电极, 利用能斯特方程式:

$$E \left( \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \right) = E^\theta + \frac{0.0592}{2} \lg \left[ \text{Pb}^{2+} \right] = -0.1262 + \frac{0.0592}{2} \lg 0.1 = -0.1262\text{V} - 0.0296\text{V} = -0.1558\text{V}$$

$$E \left( \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \right) = E^\theta \left( \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \right) = -0.1375\text{V}$$

$$\therefore E \left( \text{Pb}^{2+}/\text{Pb} \right) < E \left( \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} \right)$$

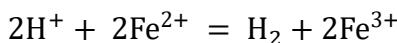
实际:  $\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}$  做正极,  $\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}$  做负极

故反应从右向左自发进行

## 4. 预测氧化还原反应进行的程度

通过能斯特方程计算标准平衡常数, 预测氧化还原反应进行的程度

**例题 17:** 已知  $\lg K^\theta = nE^\theta / 0.0592$ , 计算如下氧化还原反应的平衡常数:





解:  $E^\theta(H^+/H_2) = 0V$      $E^\theta(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.771V$

$$E^\theta_{\text{电池}} = -0.771V \quad \lg K^\theta = \frac{nE^\theta_{\text{电池}}}{0.0592} = 2 \times \frac{-0.771}{0.0592} = -26.05$$

$$\text{解得: } K^\theta = 8.91 \times 10^{-27}$$

## (五) 分解电势和超电势

### 1. 电解池与原电池的差别

- (1) 原电池反应为自发反应, 而电解池为非自发反应。
- (2) 原电池着眼于外电路电势的高低, 电势高的为正极, 电势低的为负极; 而电解池着眼于电极反应, 发生氧化反应的为阳极, 发生还原反应的为阴极。电解池的理论分解电压等于电池电动势。但是, 实际分解电压总是高于理论值, 这是由于电解池存在超电势( $\eta$ )。

### 2. 超电势产生的原因

- (1) 导线、电解质都有电阻。
- (2) 浓差极化。以电解水为例, 电极附近的  $[H^+]$ 、 $[OH^-]$  低于标准浓度, 使  $E_+$  提高,  $E_-$  下降。
- (3) 电化学极化 (动力学原因, 有气体参与的电极反应活化能较大, 与电极表面状态、电流密度、体系温度有关)。

**例题 18:** 各种电极的超电势与电极材料的性质、表面状态、电解池温度、电流密度等有关。

解:  $\checkmark$



# 第十一章 原子结构

## (一) 经典核原子模型

### 1. 三大实验

经典核原子模型的建立基于一系列重要的实验发现：

- ① Thomson 阴极射线实验测定了电子的荷质比；
- ② Millikan 油滴实验测定了电子的电荷；
- ③ Rutherford  $\alpha$ 粒子散射实验建立了原子的经典核型结构。

例题 1：（ ）实验测定了电子的电荷。

- A. Thomson 阴极射线实验 B. Millikan 油滴实验 C. Rutherford  $\alpha$ 粒子散射实验

解： B

### 2. 核型原子和核电荷数

Rutherford 通过 $\alpha$ 粒子散射实验认识到了原子核的存在，提出核型原子模型——原子中心有一个原子核，它集中了原子全部正电荷和几乎全部质量，而带负电的电子在核外空间绕核高速运动。原子核内的正电荷数，也就是周期表中的原子序数。

例题 2：\_\_\_\_\_通过\_\_\_\_\_实验认识到了原子核的存在，并提出了核型原子模型。

解： Rutherford  $\alpha$ 粒子散射实验

### 3. 量子概念

①Plank 量子学说：能量像物质微粒一样是不连续的，能量包含着大量微小分立的能量单位，称为量子。能量是量子化的。

$$E = nhv$$



其中,  $h$  称为 Plank 常数, 其值为  $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ;  $n$  为正整数 ( $1, 2, 3, \dots$ );  $v$  为黑体辐射频率。

②Einstein 光电效应: 一束光是由具有粒子特征的光子所组成, 每一个光子的能量与光的频率成正比, 即

$$E_{\text{光子}} = hv$$

在光电效应中这些光子在与电子碰撞时传递能量, 每一次碰撞, 一个光子将其能量传给一个电子。下式可以表示电子吸收能量 ( $hv$ ) 后, 一部分用于克服金属对它的束缚所需要的最小能量 ( $hv_0$ , 又称脱出功  $W$ ), 其余部分则变为光电子的动能 ( $E_k$ )

$$hv = W + E_k = hv_0 + \frac{1}{2}mv^2$$

**例题 3:** 光和实物微粒具有波粒二象性的实验基础各是什么?

**解:** 光具有波粒二象性的实验基础为光的干涉衍射实验和光电效应实验, 实物粒子具有波粒二象性的实验基础为电子衍射实验。

**例题 4:** 光解作用使  $\text{NO}_2$  分解为  $\text{NO}$  和原子氧。分解所吸收的能量为  $304 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  问此能量相当于波长是多少的电磁波?

$$\text{解: } \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s} \times 2.998 \times 10^17 \text{nm}\cdot\text{s}^{-1}}{304 \times 10^3 \text{J}\cdot\text{mol}^{-1} / (6.023 \times 10^{23} \text{mol}^{-1})} = 394 \text{nm}$$

**例题 5:** 计算波长为  $401400 \text{ pm}$  相当于钾的紫光的光子的质量和能量。

$$\text{解: } P = mc = \frac{h}{\lambda}, m = \frac{h}{c\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}}{3.0 \times 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1} \times 401400 \times 10^{-12} \text{m}} = 5.5 \times 10^{-36} \text{kg}$$

$$E_{\text{光子}} = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s} \times 3.0 \times 10^8 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}{401400 \times 10^{-12} \text{m}} = 5.0 \times 10^{-19} \text{J}$$

## (二) 氢原子光谱和 Bohr 氢原子理论

### 1. Bohr 氢原子结构模型

模型的提出基于下述重要的实验现象及对实验的解释:



- ① 黑体辐射 Planck 能量量子化假说;
- ② 光电效应 Einstein 光子假说;
- ③ 氢原子的线状光谱 Rydberg 经验式:

$$\tilde{v} = \frac{1}{\lambda} = R_H \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

其中,  $R_H$  为 Rydberg 常数;  $n_1$  和  $n_2$  为正整数, 并且  $n_2 > n_1$ 。

## 2. 氢原子结构模型的三个假设

在此基础上, Bohr 从 Rutherford 原子模型出发, 提出了氢原子结构模型的三个假设:

- ① 定态假设

核外电子只能在具有确定半径 ( $r$ ) 和能量 ( $E$ ) 的特定轨道上围绕原子核运动, 电子在这些轨道上运动时并不辐射出能量。若电子的质量为原子核电荷数为  $Z$ , 电子电荷为  $e$ , 电子在轨道上的运动速度为  $v$ , 根据经典电磁学, 存在如下关系:

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 mv^2} \quad (\epsilon_0 \text{ 为真空介电常数})$$

- ② 角动量量子化假设

核外电子在上述轨道上运动时, 角动量 ( $L$ ) 是量子化的:

$$L = n \frac{h}{2\pi} \quad (n = 1, 2, 3, 4 \dots)$$

即角动量等于  $\frac{h}{2\pi}$  的整数倍。这里,  $n$  称为量子数,  $h$  是 Planck 常数。

在圆形轨道运动的电子, 其角动量为

$$L = mvr$$

从而可求得电子绕核运动的轨道半径 ( $r$ ) 和能量 ( $E$ ):

$$r = \frac{\epsilon_0 n^2 h^2}{\pi m Z e^2}, \quad E = -\frac{m e^4}{8\epsilon_0^2 h^2} \frac{Z^2}{n^2}$$

代入相关的常数, 可得电子运动的轨道半径:

$$r = 52.93 n^2 / Z \text{ (pm)}$$

以及电子在轨道上运动的能量:



$$E = -B \frac{Z^2}{n^2}, \quad B = -\frac{13.6 \text{ eV}}{\text{电子}} = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J/电子}$$

### ③ 光子的吸收与辐射

电子在不同轨道之间跃迁时，原子会吸收或辐射出光子。吸收或辐射出的光子能量取决于跃迁前后两个轨道的能量之差：

$$\Delta E = |E_2 - E_1| = h\nu = hc/\lambda$$

基于如上假设，Bohr 建立了原子核外电子运动的模型，通常称为 Bohr 原子模型。

**例题 6：**根据 Bohr 理论计算第五个 Bohr 轨道半径(nm)和电子在此轨道上的能量。

**解：** n=5 时

$$r = 53 \text{ pm} \times n^2 = 53 \text{ pm} \times 5^2 = 1.3 \times 10^3 \text{ pm} = 1.3 \text{ nm}$$

$$E = \frac{-B}{n^2} = \frac{-2.18 \times 10^{-18} \text{ J}}{5^2} = -8.7 \times 10^{-20} \text{ J}$$

## (三) 微观粒子特性及其运动规律

### 1. 波粒二象性

法国物理学家 de Broglie 提出电子等实物粒子也具有波动性，即实物粒子的波粒二象性。给出了 de Broglie 关系式：

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{mv} \quad P = mv$$

式中， $\lambda$  为物质波的波长； $h$  为 Planck 常数； $P$  为实物粒子的动量。

**例题 7：**如果一束电子的 de Broglie 波长为 1 nm，则其速度应该是多少？

**解：**

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$v = \frac{h}{m\lambda} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^{-9} \text{ m}} = 7 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$



## 2. 不确定性关系

Heisenberg 提出测不准关系，也称不确定性关系：

$$\Delta x \cdot \Delta P \geq \frac{h}{4\pi}$$

其中， $\Delta x$  和  $\Delta P$  分别代表实物粒子位置的不确定性和动量的不确定性。此式表明，不可能同时确定微观粒子的位置和动量。

**例题 8：**设子弹质量为  $10\text{g}$ ，速度为  $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。根据 de Broglie 式和不确定性关系式，用计算说明宏观物质主要表现为粒性，它们的运动服从经典力学规律（设子弹速度的不确定程度为  $\Delta v_x = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ）。

解： $\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-35} \text{ m} = 6.6 \times 10^{-26} \text{ nm}$

$\gamma$  射线是最短的电磁波，其  $\lambda = 1.0 \times 10^{-5} \text{ nm}$ ；子弹的波长  $6.6 \times 10^{-26} \text{ nm}$ ，根本无法测量，可忽略。子弹等宏观物质主要表现为粒性。

或  $\Delta x \cdot \Delta P = h$ ，又  $\Delta P_x = m \Delta v_x$ ，则

$$\Delta x = \frac{h}{m \Delta v_x} = \frac{6.6 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}}{1.0 \times 10^{-2} \text{ kg} \times 1.0 \times 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-29} \text{ m}$$

位置的不确定性很小，可忽略，说明子弹可有确定的运动轨道。

## （四）氢原子的量子力学模型

### 1. 波函数

原子轨道：为描述原子中电子的波动性，Schrodinger 提出了波动力学方程式，方程的解是描述电子在原子轨道上运动的波函数  $\varphi$ ，又称为原子轨道。

波函数 ( $\varphi$ ) 没有直观的物理意义，而波函数的平方 ( $\varphi^2$ ) 的物理意义是电子在空间某点出现的概率密度。

**例题 9：**原子轨道就是原子核外电子运动的轨道，这与宏观物体运动轨道的含义相同。

解： $\times$



**例题 10:** 以电子概率密度表示的空间图像即为原子轨道, 波函数的空间图像即为电子云。

解:  $\times$

**例题 11:** 波函数 ( $\varphi$ ) 表明微观粒子运动的波动性, 其数值可大于零也可小于零,  $|\varphi|^2$  表示电子在原子核外空间出现的概率密度。

解:  $\checkmark$

## 2. 量子数

一个原子轨道由三个量子数决定, 分别是主量子数  $n$ 、角量子数  $l$ 、磁量子数  $m$ ; 而一个电子的状态由四个量子数决定, 除以上三个量子数之外, 还有自旋量子数  $m_s$ 。

对于氢原子以及类氢离子, 决定原子轨道能量的参数是主量子数  $n$ ; 而对于多电子原子, 原子轨道能不仅取决于  $n$ , 还依赖于角量子数  $l$ 。

各个量子数之间的取值范围为:  $n$  为正整数,  $l$  为 0 到  $n-1$  之间的正整数,  $m$  为  $-l$  到  $+l$  之间的整数,  $m_s$  为  $+1/2$  或  $-1/2$ 。

**例题 12:** 用原子轨道符号表示下列各套量子数:

(1)  $n=2, l=1, m=-1$ ;

(2)  $n=4, l=0, m=0$ ;

(3)  $n=5, l=2, m=0$ ;

解: (1)  $2p_{-1}$  (由  $2p_1$  和  $2p_{-1}$  组合成  $2p_x$  和  $2p_y$ )

(2)  $4s$

(3)  $5d_z^2$

**例题 13:** 量子力学怎样描述电子在原子中的运动状态, 一个原子轨道要用哪几个量子数来描述? 说明各量子数的物理意义、取值要求和相互关系。

解:

(1) 量子力学描述电子在原子中的运动状态的方法为: 量子力学通过电子云来形象直观描述核外电子运动状态, 电子云的密集程度表达了出现概率的大小。



(2) 一个原子轨道要 4 个量子数来描述, 分别为主量子数  $n$ 、角量子数、磁量子数  $m$ 、自旋量子数  $m_s$ 。

(3) 各量子数的物理意义、取值要求和相互关系如下:

① 各量子数的物理意义

- a. 主量子数  $n$  决定体系能量的高低;  $n$  越大, 电子能量越高;
- b. 角量子数  $l$  规定了电子在空间角度的分布情况;
- c. 磁量子数  $m$  决定角动量在磁场方向上的分量;
- d. 自旋量子数  $m_s$  表示轨道中的电子的两种不同运动状态。

② 各量子数的取值要求

- a. 主量子数  $n$  可取 1, 2, 3, 4, 5,  $n$  等正整数, 相应的电子层称为 K, L, M, N, O, P;
- b. 角量子数的取值为 0, 1, 2, 3, ...,  $(n-1)$ , 共  $n$  个数值; 相应的电子称为 s, p, d, f 电子;
- c. 磁量子数  $m$  取值范围为 0,  $\pm 1$ ,  $\pm 2$ , ... 共  $2l+1$  个值;  $l$  相同的电子归为同一“亚层”;
- d. 自旋量子数  $m_s$  的取值为  $+1/2$  或  $-1/2$ , 常用正、反箭头来表示。

## (五) 多电子原子结构与周期律

### 1. 多电子原子的轨道能级

由于多电子体系电子之间的相互作用, 产生了原子能级的分裂和能级交错现象。例如, 不同主量子数原子轨道的能级关系为

$$E_{1s} < E_{2s} < E_{3s} < E_{4s}; \quad E_{2p} < E_{3p} < E_{4p}; \dots$$

相同主量子数、不同角量子数的多电子原子轨道的能量关系为

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

由于能级分裂, 因此不同主量子数的原子轨道还会发生能级交错, 即



$$E_{4s} < E_{3d} < E_{4p}; \quad E_{5s} < E_{4d} < E_{5p}; \quad E_{6s} < E_{4f} < E_{5d} < E_{6p}; \quad \dots$$

## 2. 屏蔽效应和钻穿效应

可以用屏蔽效应和钻穿效应解释轨道能量简并、能级的分裂和交错等现象。

### ① 屏蔽效应

在单电子体系中，电子受到的唯一作用就是带正电的核的吸引。在多电子体系里，除了原子核对电子的吸引力之外，电子之间还存在着相互排斥作用，表现为外层电子会受到内层电子的屏蔽作用。由于这种屏蔽，客观上降低了原子核对外层电子的吸引力，因此外层电子感受到的核电荷有所下降，称之为有效核电荷 $Z^*$ ，即

$$Z^* = Z - \sigma$$

式中， $Z$ 为核电荷； $\sigma$ 为屏蔽常数。屏蔽常数可以用 Slater 规则估算。

因此，多电子体系的原子轨道能量 (eV) 公式可以修改为

$$E_i = -13.6 \frac{(Z^*)^2}{n^2}$$

根据光谱实验资料可得出屏蔽常数 $\sigma$ 近似值。若将原子的电子层结构用括号分成下列各个小组

$$(1s)(2s, 2p)(3s, 3p)(3d)(4s, 4p)(4d)(4f)(5s, 5p)$$

则有 Slater 规则：

- (1) 在某小组 [以( )表示] 右边任何小组内的电子对该组电子的屏蔽效应可忽略不计；
- (2) 在各小组之中的每一个电子屏蔽同组价电子的程度是 0.35(如果同在 1s 层上则为 0.30)；
- (3) 相邻两组中，内组对外组 s 和 p 电子的屏蔽常数为 0.85，对 d 和 f 电子的屏蔽常数为 1.00；
- (4) 再向内的各组对外组 s,p,d,f 各电子的屏蔽常数为 1.00。



## ② 钻穿效应

钻穿效应主要是指  $n$  相同、 $l$  不同的轨道，由于电子云径向分布不同，电子穿过内层钻穿到核附近回避其他电子屏蔽的能力不同，从而使其能量不同的现象。

钻穿效应与屏蔽效应是相互联系的， $n$  相同、 $l$  不同的各个电子，钻穿回避内层电子的能力一般是

$$ns > np > nd > nf$$

$$E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$$

**例题 14：**利用 Slater 规则估计电子在不同轨道上的能量，以 Na 原子为例。

**解：**已知 Na 的原子序数为 11，其电子结构为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ ，各价电子能量计算如下所示：

价电子	$Z - \sigma = Z^*$	$E = -13.6 \text{ eV} \times \frac{(Z^*)^2}{n^2}$
1s 电子	$11 - (1 \times 0.30) = 10.7$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (10.7)^2}{1^2} = -1557 \text{ eV}$
2s 或 2p 电子	$11 - [(7 \times 0.35) + (2 \times 0.85)] = 6.85$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (6.85)^2}{2^2} = -160 \text{ eV}$
3s 或 3p 电子	$11 - [(8 \times 0.85) + (2 \times 1.00)] = 2.20$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (2.20)^2}{3^2} = -7.3 \text{ eV}$
3d 电子 <sup>..</sup>	$11 - (10 \times 1.00) = 1$	$-\frac{13.6 \text{ eV} \times (1.0)^2}{3^2} = -1.5 \text{ eV}$

<sup>..</sup> 指 Na 原子的 3s 电子被激发到 3d 轨道上

**例题 15：**什么叫屏蔽效应和钻穿效应？试解释第三电子层最多可容纳 18 个电子，而为什么第三周期不是 18 种元素而只有 8 种元素？

**解：**

- (1) 屏蔽效应是指核外电子云抵消部分核电荷的作用。钻穿效应是指  $n$  相同、 $l$  不同的轨道，由于电子云径向分布不同，电子穿过内层钻穿到核附近回避其他电子屏蔽的能力不同，从而使其能量不同的现象。
- (2) 第三周期只有 8 种元素的原因为：K, L, M 能层中又分 s, p, d, f 亚层，电子一般是进入能量最低轨道原子最稳定，根据能级交错可知，当 3p 轨道排满时再加入电子就会进入 4s 轨道，也就是说当核外电子为 19 时就进入了第四周期，所以常态下第三周期只有八种元



素。

### 3. 核外电子排布的基本原则

#### ① Pauli 不相容原理

在同一原子中没有两个 4 个量子数完全相同的电子，即同一原子轨道仅可容纳自旋相反的两个电子。

#### ② 能量最低原理

核外电子在各个原子轨道的排布方式应使整个原子处于最低的能态。

#### ③ Hund 规则

电子在能量相同的轨道上分布时，总是尽可能以自旋相同的方向分占不同的轨道。

根据以上规则，可以写出各种元素原子的核外电子的排布，确定其在周期表中的位置。

**例题 16：**用 s、p、d、f 等符号表示 Al 和  $\text{Fe}^{3+}$  的核外电子构型，判断它们属于第几周期、第几主族（或副族）的元素。

**解：** Al       $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$       属于第三周期 IIIA 族

$\text{Fe}^{3+}$      $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$     属于第四周期 VIII 族

**例题 17：**氢原子中 4s 和 3d 哪一个状态能量高？在 19 号元素钾和 26 号元素铁中 4s 和 3d 哪一个状态能量高？说明理由。

**解：** 氢原子中 4s 状态能量高，因为对于氢原子，根据公式  $E = -13.6/n^2$ ， $n$  越大能量越高；钾原子中 3d 状态能量高，因为根据能量最低原理，电子总是先进入能量较低的轨道。

### （六）元素基本性质的周期性变化规律

#### 1. 原子半径

原子半径的变化规律：同一主族由上至下，原子半径一般是增大的；同一



短周期，由左至右，原子半径减小；过渡元素，从左至右，半径也呈减小的趋势，但减小幅度比主族元素的小。

**镧系收缩效应：**镧系 15 种元素随着原子序数的增加，原子半径收缩的总效果使镧系以后的第三过渡系和第二过渡系同族元素的半径相近因而性质相似的现象。

**例题 18：** Zr 与 Hf, Nb 与 Ta, Mo 与 W 原子半径相近，性质相似是镧系收缩效应的结果。

解：√

## 2. 电离能

**第一电离能定义：**基态的气体原子失去最外层第一个电子所需的能量，符号为  $I$ 。依次还有第二电离能、第三电离能等等。

**第一电离能的变化规律：**同一主族中自上而下，随原子半径增加电离能减小；同一周期中从左至右，电离能一般是增大的，增大幅度随周期数的增大而减小。具有半充满价电子构型的元素都有比较大的电离能，例如 N 的电离能大于 0。

## 3. 电子亲和能

**原子的电子亲和能定义：**一个气态原子得到一个电子所放出的能量，符号为  $E_{ea}$ 。通常，元素的第一电子亲和能为正值。

**原子的电子亲和能变化规律：**与电离能相似，即具有较高电离能的元素也具有较大电子亲和能。由于第二周期非金属元素原子半径较小，电子之间排斥力较强，以至于电子亲和能较小，故一般第二周期元素的电子亲和能小于第三周期元素。

**例题 19：**计算：

(1) 1.00g 气态 Cl 原子完全转化为气态  $\text{Cl}^-$  离子所释放出的能量(以 kJ 为单位表示)。已知 Cl 原子的电子亲和能为  $3.6\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ 。



(2) 氢原子的电离能, 试根据氢原子能级图的数据并以  $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$  为单位表示之。

解: (1)  $\text{Cl(g)} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-(\text{g})$  电子亲和能  $E = +3.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$

1.00g 气态 Cl 原子完全转化为气态 Cl<sup>-</sup>离子所释放出的能量

$$= +3.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ atom} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1.60 \times 10^{-22} \text{ kJ} \\ \cdot \text{eV}^{-1} \times \frac{1}{35.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \times 1.00 \text{ g} = 10 \text{ kJ}$$

$$(2) \Delta E = E_f - E_i = E_\infty - E_1 = 0 - \frac{-B}{n^2} = \frac{B}{1^2} = B \\ = 2.179 \times 10^{-18} \text{ J} \cdot \text{atom}^{-1} \\ = 13.6 \text{ eV} \cdot \text{atom}^{-1}$$

例题 20: 为什么电离能都是正值, 而电子亲和能却有正有负?

解:

(1) 电离能指的是我们把电子从原子中拉出来需要的能量。电子带正电荷原子核带负电荷, 两者有静电引力。在原子核的电场中, 电子有负的静电势能。如果想把电子从原子拉出来, 需要注入能量, 打破两者的吸引力, 把静电势能填满, 变为 0。因为静电势能指的是把电子从无限远的距离移动到原子核这一点的功, 因为是负功所以能量是负的。我们需要注入能量, 把电子再移动到无限远的地方, 也就是电离了。所以电离能总是正的。

(2) 电子亲合能指的是把电子放入原子中的能量变化。刚开始的时候往往是负的, 因为电子放入原子核的正电场后有负的势能, 放热, 能量变化为负。但是当电子变多了, 电子和电子之间会同性相斥, 当相斥影响大于核和电子相互作用时我们就得注入能量, 所以能量变化为正, 电子亲和能有正有负。

## 4. 电负性

电负性定义: 分子中原子对成键电子吸引能力的量度。

电负性的变化规律: 同族元素由上到下电负性依次减小; 同一周期元素从左向右电负性增大。

例题 21: 电负性越大非金属性越强, 否则非金属性越弱, 即金属性越强。



解:  $\sqrt{}$



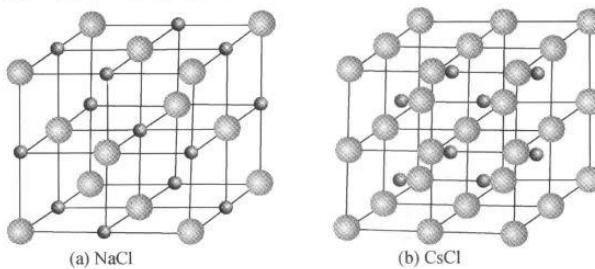
## 第十二章 化学键与分子结构

### (一) 离子键理论

离子键的本质：正负离子之间的静电吸引力。

离子键的特点：既没有方向性，也没有饱和性。

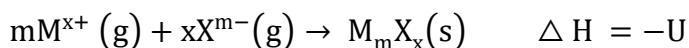
离子化合物是由正负离子通过离子键交替连接而构成的晶体物质。如 NaCl 与 CsCl 晶体：



### 1. 晶格能

离子键的强度可用晶格能，也称点阵能的大小来衡量。

晶格能的定义：气态正离子与负离子结合形成 1 mol 离子晶体时所释放出来的能量。



晶格能的实验测量比较困难，晶格能数值的大小常用来比较离子键的强度和晶体的稳定性。依据 Hess 定律，可利用 Born-Haber 循环就可以从其他热力学数据计算晶体的晶格能。

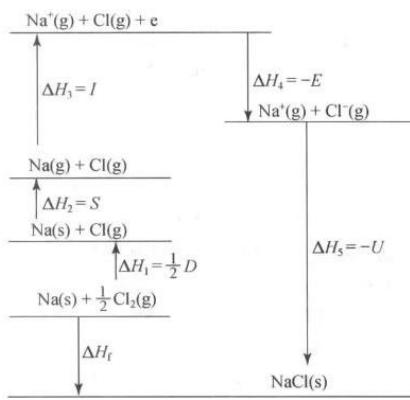
**例题 1：**晶格能可以衡量离子键的强度。

**解：**√

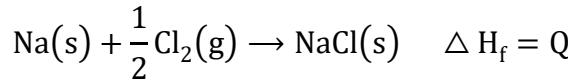
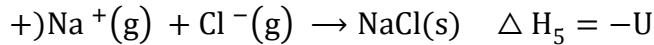
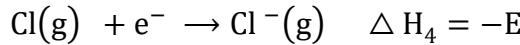
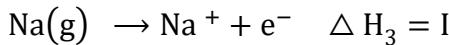
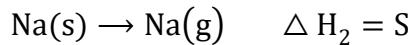
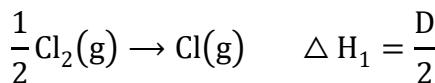
**例题 2：**设 NaCl 晶体参与如下图的热循环：其中 D 代表离解热， $D/2$  表示 0.5 mol 气态氯分子离解为 1 mol 气态氯原子所吸收的能量( $121.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )；S 是升华热，即 1 mol 固态金属钠升华成气态钠原子所吸收的能量( $107.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )；I 为气态钠原子的电离能( $495.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )；E 为气态氯原子的电子亲和



能( $348.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )； $U$  为氯化钠晶体的晶格能。



解：根据热化学 Hess 定律，以上五步能量变化的总和应该等于  $1 \text{ mol}$  固态金属钠和( $1/2$ )  $\text{mol}$  氯气分子直接化合，生成  $1 \text{ mol}$  固态  $\text{NaCl}$  释放出的能量，即  $\text{NaCl}$  的生成焓  $\Delta H_f$  ( $-411.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。以上 Born-Haber 循环中的热化学方程式表示如下：



$$\Delta H_f = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = \frac{D}{2} + S + I + (-E) + (-U)$$

所以， $U = -\Delta H_f + \frac{D}{2} + S + I - E$ ，即  $\text{NaCl}(\text{s})$  的晶格能

$$U = (411.2 + 121.5 + 107.5 + 495.8 - 348.6) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 787.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



## 2. 离子半径

### ① 离子半径的定义

离子半径的大小，主要是由核电荷对核外电子吸引的强弱所决定的。在晶体中，正负离子间保持一定的平衡核间距离（ $r_0$ ）。显示出离子有一定的大小。将正负离子看做一个个有一定半径的带电小球，它们堆积在一起构成晶体。因此可以把离子半径看做是一种接触半径，它反映离子在晶体中显现出来的大小。晶体中相邻正负离子间的平衡距离  $r_0$  可由 X 射线衍射法测定。

### ② 离子半径变化规律

(1) 配位数相同晶体中，负离子的半径一般比正离子大。例如  $\text{Na}^+$  和  $\text{F}^-$  的总电子数相等，配位数为 6 的  $\text{Na}^+$  半径是 102 pm， $\text{F}^-$  半径是 133 pm。就同一元素不同价态的正离子而言，离子电荷越少的离子其半径越大，例如

$$r(\text{Fe}^{2+}) > r(\text{Fe}^{3+})$$

(2) 同族元素离子半径从上而下递增，例如

碱金属离子半径  $r(\text{Li}^+) < r(\text{Na}^+) < r(\text{K}^+) < r(\text{Rb}^+) < r(\text{Cs}^+)$

卤离子半径  $r(\text{F}^-) < r(\text{Cl}^-) < r(\text{Br}^-) < r(\text{I}^-)$

同一周期的离子半径随离子电荷增加而减小，例如

$$r(\text{Na}^+) > r(\text{Mg}^{2+}) > r(\text{Al}^{3+})$$

(3) 周期表中某元素与其紧邻的右下角或左上角元素的离子半径相近，也称对角规则，例如  $\text{Li}^+$  和  $\text{Mg}^{2+}$ 。

**例题 3：** 可由 X 射线衍射法测定晶体中相邻正负离子间的平衡距离  $r_0$ 。

**解：** √

**例题 4：** 可用对角规则解释  $\text{Sc}^{3+}$  和  $\text{Zr}^{4+}$  离子半径相近。

**解：** √

**例题 5：** “离子键没有饱和性和方向性”和“离子在一定晶体中有一定配位数，而且配位的异电荷离子位置一定（有四面体向和八面体向等）”。这两种说法是否矛盾？

**解：** 两种说法不矛盾。离子键无饱和性和方向性是由离子特征决定的。只



要自带有不同的电荷就会有库仑作用，无论周围的空间有多少带有相异电荷的离子，都会产生库仑吸引力，这就决定了离子键的不饱和性，而电荷相异的离子在任意方向的这种作用依然存在。即没有固定方向，不存在方向性。而离子在离子晶体中，由于空间条件及离子本身大小的限制，使一个离子周围只能有确定数目的异电荷离子，即配位数一定。但相邻的离子间库仑引力依然存在，故两者不矛盾。

## （二）经典 Lewis 学说

### 1. Lewis 学说要点

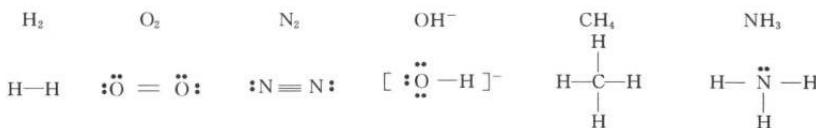
原子通过共用电子对而形成的化学键称为共价键。

- (1) 电子，特别是外层价电子在化学结合中起根本作用。
- (2) 某些情况下，电子可以从一个原子转移到另一个原子上而形成正负离子，正负离子相互吸引而结合，形成离子键。
- (3) 原子之间也可以通过共享（一对或多对）电子对而结合，形成共价键。
- (4) 电子转移或共享的推动力在于倾向于形成惰性气体电子构型。

由于惰性气体最外层的电子构型除 He 为 2 电子外，其余均为 8 电子，因此又称八隅律。

### 2. Lewis 学说的应用

由于离子键的形成比较简单，所以 Lewis 理论更多应用于讨论原子通过共享电子对，即通过共价键而形成分子，也就是常说的 Lewis 结构--核心是 8 电子规则。八隅体规则能够比较好地解释某些主族元素化合物，特别是第二周期元素化合物的成键情况。如果用黑点代表原子的价电子（即最外层 s, p 轨道上的电子），则可以用下面的 Lewis 结构图描述分子的形成情况：



其中，一根横线代表一对共享价电子，表示原子间的共价成键，两根短线代表共享两对电子形成双键，三根短线代表参键。分子中两原子间共享电子对的对数叫做键级，原子中未参与成键的电子对称为孤对电子。

八隅体规则的局限性在于：

- (1) 不能说明共价键的本质；
- (2) 无法解释 $\text{PCl}_5$ 等分子的形成；
- (3) 不能解释某些分子体系的现象，如 $\text{O}_2$ 的顺磁性。

**例题 6：**画出甲醛  $\text{HCHO}$  的 Lewis 结构。

**解：**(1) 计算总价电子数： $n = 1 + 4 + 1 + 6 = 12$ ；

(2) 画出结构骨架，原子间成键用短线连接：

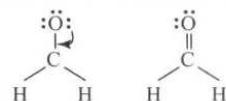
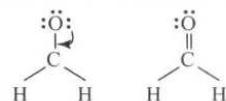


(3) 计算结构骨架原子之间连接所用电子数： $m = 3 \times 2 = 6$ ；

剩余电子数为 $(12-6) = 6$ ，将这 3 对 6 个电子分配给端基的氧原子：



(4) 计算各原子周围的电子数，O 有 8 个，H 有 2 个，满足要求；但 C 只有 6 个，不满足 8 电子要求。将 O 的一对电子移到 O 和 C 之间，即 O 和 C 之间形成了双键。



至此，便画出了甲醛  $\text{HCHO}$  的 Lewis 结构。

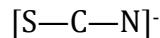
**例题 7：**画出  $\text{SCN}^-$  离子的 Lewis 结构。

**解：**

(1) 计算总价电子数： $n = 6 + 4 + 5 + 1 = 16$ ；

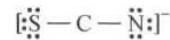


(2) 画出结构骨架, 原子间成键用短线连接:



(3) 计算结构骨架原子之间连接所用电子数:  $m = 2 \times 2 = 4$ ;

剩余电子数为  $(16-4) = 12$ , 将这 12 个电子分配给端基的氮原子和硫原子:



(4) 计算各原子周围的电子数, N 和 S 均有 8 个, 满足要求; 但 C 只有 4 个, 不满足 8 电子要求。可见, 需要从 N 和 S 上将电子对移到 N-C 或 S-C 之间。这里, 如何移动电子对有不同的方法, 较为合理的两种办法是:

从 N 和 S 上各移一对电子, 得到结构式 (a):



S 的电子不动, 从 N 上移两对电子, 得到结构式 (b) :



这两种结构都符合 Lewis 规则, 哪种更合理?

(5) 计算形式电荷:

对于结构式 (a), C 的形式电荷 =  $4 - 4 = 0$

N 的形式电荷 =  $5 - 4 - 2 = -1$

S 的形式电荷 =  $6 - 4 - 2 = 0$

对于结构式 (b), C 的形式电荷 =  $4 - 4 = 0$

N 的形式电荷 =  $5 - 2 - 3 = 0$

S 的形式电荷 =  $6 - 6 - 1 = -1$

从形式电荷看, 两种结构也都有合理性; 结合电负性进行比较, N 比 S 电负性大, 那么 (a) 更合理一些。在实际体系中, 随周围环境的不同, (b) 也有可能出现。例如, 当  $\text{SCN}^-$  离子用 N 和正离子结合时, 采用结构 (a); 当  $\text{SCN}^-$  离子用 S 和正离子结合时, 则采用结构 (b)。



### (三) 价键理论

#### 1. 价键理论的核心

##### ① 共价键的特点

A. 饱和性

共价键是由原子间轨道重叠、原子共有电子对形成的，每种元素原子所能提供的成键轨道的原子数目也就一定，这就是所谓共价键的饱和性。

B. 方向性

原子中 p、d、f 等原子轨道在空间有一定的取向 (s 轨道例外)。形成共价键时，各原子轨道总是尽可能沿着电子出现概率最大的方向重叠成键，以尽量降低体系能量，使得一个原子与周围原子形成的共价键就有一定的方向 (或角度)，这就是共价键的方向性。由于轨道重叠方向 不同，可以形成不同类型 的键，如 ( $\sigma$  键、 $\pi$  键)。

##### ② 价键理论的核心

原子之间由于静电吸引而相互靠近，具有未成对电子的原子轨道发生重叠；原子通过共用自旋相反的电子使能量降低而成键。

##### ③ 价键理论对于共价键本质的认识

共价键本质也是静电作用，是电子对占据原子轨道重叠 (波函数叠加) 而形成的新轨道。

**例题 8：**共价键和离子键相似，不具有饱和性和方向性。

**解：**  $\times$

**例题 9：**价键理论认为共价键的本质是正负离子的静电作用。

**解：**  $\times$

**例题 10：**共价键饱和性和方向性的根源是什么？

**解：** (1) 共价键饱和性是指每个原子成键的总数或以单键连接的原子数目是一定的，其根源为共价键是由原子轨道重叠和共用电子形成的，而每个原子能提供的轨道和成单电子数目是一定的。(2) 共价键方向性是指一个原子与周



围原子形成的共价键具有一定的方向、角度。其根源为原子轨道(s轨道除外)有一定的方向性,它和相邻原子的轨道重叠要满足最大重叠原理。

## 2. 杂化轨道理论

### ① 杂化轨道理论

同一原子中能量相近的不同类型轨道可以相互叠加,组成相同数目的、能量完全相同的杂化原子轨道。

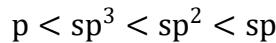
### ② 杂化轨道主要特征

常见杂化轨道的类型有  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$ 、 $sp^3d$ 、 $sp^3d^2$ 、 $dsp^2$  和  $d^2 sp^3$  等等。

A. 杂化轨道具有确定的方向性。如下图所示

杂化轨道	键角	分子几何构型	实例
2个 $sp$	$180^\circ$	直线形	$BeCl_2$
3个 $sp^2$	$120^\circ$	平面三角形	$BF_3$
4个 $sp^3$	$109.5^\circ$	四面体形	$CH_4$
5个 $sp^3d$	$90^\circ, 120^\circ$	三角双锥形	$PCl_3$
6个 $sp^3d^2$	$90^\circ$	正八面体形	$SF_6$

B. 杂化轨道随 s 成分增加, 键能增大, 键长减小。如



### ③ 杂化轨道理论应用

杂化轨道概念的引入可以很好地解释某些分子的结构,如 $CH_4$ 为四面体型。分子的形状与中心原子的杂化轨道相关。

**例题 11:** 为什么  $COCl_2$  是平面三角形结构? 试说明  $\angle ClCO > 120^\circ$ , 而  $\angle ClCCI < 120^\circ$ ?

**解:** (1)  $COCl_2$  是平面三角形结构的原因是在碳酰氯  $COCl_2$  分子中, C 原子和 O 原子是  $sp^2$  杂化, 成羰基(碳氧双键); 所有四个原子均在  $sp^2$  杂化平面上,  $sp^2$  杂化轨道键角  $120^\circ$

(2)  $\angle ClCO > 120^\circ$  而  $\angle ClCCI < 120^\circ$  的原因是氧原子孤对电子电子云较大, 排斥作用下压缩了 C-Cl 键角。

**例题 12:** 画出 Si、P、S 三元素在生成 (1)  $SiF_4$ ; (2)  $PCl_3$ ; (3)  $SF_4$  三种

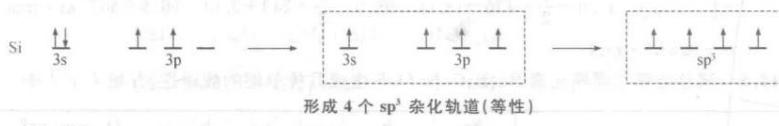


化合物时的杂化轨道类型（注明是等性或不等性）

解：

(1)  $\text{SiF}_4$

Si 用 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道(等性)与 4 个 F 成键。



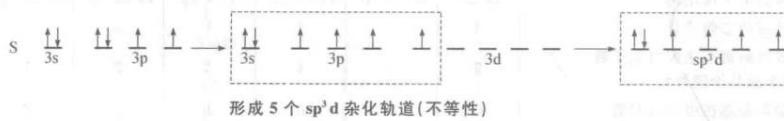
(2)  $\text{PCl}_3$

P 用 3 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道与 3 个 Cl 成键, 而另一个  $\text{sp}^3$  杂化轨道被孤对电子占据。



(3)  $\text{SF}_4$

S 用 4 个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道与 4 个 F 成键, 而另一个  $\text{sp}^3\text{d}$  杂化轨道被孤对电子占据。

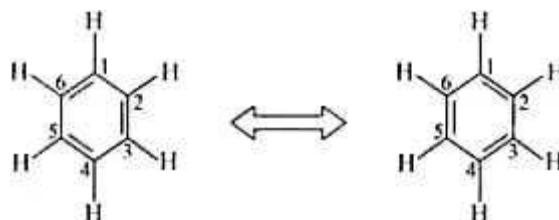


### 3. 共振论

共振的概念：某些分子的结构是两种或两种以上结构的共振体。

共振论的作用：价键理论从原子的价轨道的相互重叠形成考虑化学键的形成, 即化学键中电子是定域的。然而, 很多常见分子体系中化学键具有明显的离域性, 例如苯分子结构中 C—C 化学键 完全等同且介于单双键之间, 不存在单双键交替的现象。为此, 在价键理论中引入离域概念, 从而解释了这些体系中化学键等同的结构特征。

例如苯可看做是多种结构的共振体, 最典型的共振体是:



例题 13：写出  $\text{NO}_2^-$  可能存在的共振体。

解：



## (四) 分子轨道理论

分子轨道理论的要点：

(1) 分子轨道可由原子轨道线性组合而成，原子轨道组成分子轨道时，轨道数不变。例如，双原子分子的分子轨道可表达为两个原子轨道 $\varphi_1$ 和 $\varphi_2$ 的线性组合（此处，忽略了波函数 $\varphi_1$ 和 $\varphi_2$ 组合的系数）：

$$\varphi = \varphi_1 \pm \varphi_2$$

(2) 分子轨道的能量可以低于、等于或高于原子轨道，分别称为成键、非键和反键轨道。原子轨道组成分子成键轨道时，必须满足对称性匹配原则、能量近似原则和最大重叠原则。

(3) 电子在分子轨道上的排布与在原子轨道中的排布规则相同，仍然遵循三大原则，即能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。

电子在分子轨道排布后，所成化学键的键级 =  $\frac{\text{成键电子数}-\text{反键电子数}}{2}$ 。

**例题 14：**原子轨道组成分子轨道时，必须满足能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。

解： ×

**例题 15：**简述价键理论和分子轨道理论的基本要点。

解：

(1) 价键理论基本要点

- a. 两个原子的成单电子若自旋相反则可两两配对形成共价键；
- b. 共价键的形成是原子轨道的重叠，重叠程度越大，共价键越稳定；
- c. 共价键有方向性和饱和性。

(2) 分子轨道理论基本要点

- a. 分子轨道是由原子轨道线性组合而成。n 个原子轨道组合成 n 个分子轨



道。在组合形成的分子轨道中，比组合前原子轨道能量低的称为成键分子轨道，用 $\phi$ 表示；能量高于组合前原子轨道的称为反键分子轨道，用 $\psi^*$ 表示。

b. 原子轨道组合成分子轨道时，必须遵循对称性原则、能量近似原则和最大重叠原则。

## (五) 价层电子对互斥 (VSEPR) 理论

VSEPR 理论认为，分子中的价层电子对 [包括成键电子对 (键对, BP) 和孤对电子 (孤对, LP)] 之间因静电排斥趋向于尽可能远离。应用 VSEPR 理论判断分子形状的核心在于合理计算中心原子的键对和孤对，要点在于中心原子与端基成键时端基满足 8 电子。

(1) 计算键对和孤对的数目键对包括单键、双键、叁键，后两者均按一个键对处理。

对任一分子  $AX_m$ ，中心原子为 A，A 与 X 成键的键对数  $BP=m$ 。

$$\text{孤对 } LP=n=\frac{\text{中心原子的价电子数} - \text{周围原子为满足 } 8 \text{ 电子所需的电子数}}{2}。$$

### (2) 计算价电子对总数

$$\text{价电子对总数} = m+n$$

(3) 价电子对在中心原子周围分布时尽可能远离，即采取尽可能对称的分布。

### (4) 分子构型判断

不含孤对电子时，分子构型与价层电子对分布相同；当存在孤对电子时，分子的形状与孤对电子无关——但孤对和键对的相对分布位置影响分子形状。键对与孤对的分布需要考虑以下因素：

价电子对相互排斥作用： $LP-LP > LP-BP > BP-BP$ ；

价电子对之间的排斥随夹角不同的大小顺序为： $90^\circ \gg 120^\circ \gg 180^\circ$ ；

因此，尽量避免孤对相互成  $90^\circ$  的分布。

VSEPR 理论判断  $AX_mE_n$  型分子或离子的几何构型

价电子对 $m+n$	键对 $m$	孤对 $n$	表达式	价电子对 分布	分子构型	举 例
2	2	0	$AX_2$	直线形	直线形	$CO_2$ , $N_2O$ , $NO_2^+$ , $OCN^-$ , $N_3^-$
3	3	0	$AX_3$	三角形	三角形	$BF_3$ , $BO_3^{2-}$ , $CO_3^{2-}$ , $NO_3^-$ , $SO_3$ , $COCl_2$
	2	1	$AX_2E$		V 形	$O_3$ , $SO_2$ , $NO_2^-$
	4	0	$AX_4$	四面体形	四面体形	$B(OH)_4^-$ , $CX_4$ , $SiO_4^{4-}$ , $PO_4^{3-}$ , $SO_4^{2-}$ , $ClO_4^-$ , $SO_2Cl_2$
4	3	1	$AX_3E$		三角锥形	$SO_3^{2-}$ , $ClO_3^-$ , $XeO_3$
	2	2	$AX_2E_2$		V 形	$OF_2$ , $SF_2$
5	5	0	$AX_5$	三角双锥形	三角双锥形	$PCl_5$ , $StCl_5$
	4	1	$AX_4E$		变形四面体	$SF_4$ , $ShF_4^-$
	3	2	$AX_3E_2$		T 形	$ClF_3$
	2	3	$AX_2E_3$		直线形	$I_3^-$ , $ICl_2^-$
6	6	0	$AX_6$	八面体形	八面体形	$SF_6$ , $PCl_6^-$ , $AlF_6^-$
	5	1	$AX_5E$		四角锥形	$BrF_5$ , $IF_5$
	4	2	$AX_4E_2$		正方形	$ICl_4^-$ , $XeF_4$

\* E 代表孤对电子。

**例题 16:** 在  $OF_2$ 、 $NF_5$ 、 $XeF_4$  中, 可能存在的分子及其几何构型。已知  $N_2H_4$  分子具有极性,  $N$  原子以何种杂化轨道成键, 最多可有几个原子共面?

**解:**

(1) 由于  $N$  为第二周期元素, 最多只能以 4 个共价键与其他元素原子结合, 所以  $NF_5$  不能存在; 而  $OF_2$ 、 $XeF_4$  则能存在, 它们分别为 V 形和平面正方形。

(2)  $N$  原子以  $sp^3$  杂化, 最多有 4 个原子共平面。

## (七) 金属键理论

金属具有如下典型特征: 金属光泽、良导电性、良导热性和延展性。

**金属键定义:** 金属中这种自由电子与正离子间的作用力将金属原子胶合在一起而成为金属晶体, 这种作用力成为金属键。

关于金属键的理论, 有如下两种:

### 1. 自由电子模型

在金属中, 价电子处于自由运动状态, 而正离子浸泡在自由电子形成的海洋中。自由电子模型可以解释金属的良导电性、导热性以及金属的延展性。



## 2. 能带理论

能带理论基于分子轨道理论，从金属原子轨道的组合形成能带的角度分析金属的成键，对金属电子结构的描述更准确。

**例题 17：**试比较共价键和离子键、金属键的本质和特点。

**解：**

(1) 离子键是指正负离子间的静电吸引力。特点为：没有方向性和饱和性。离子化合物的晶格能较大，正负离子间结合力较强，相应晶体的熔点高、硬度大、热膨胀系数和压缩系数小。

(2) 共价键是指原子通过共用电子对而形成的化学键。特点为：具有饱和性和方向性。通常共价化合物的熔点、沸点较低、难溶于水、熔融状态下不导电、硬度较小。

(3) 金属键是指金属中自由电子与正离子间将金属原子胶合起来而成为金属晶体的作用力。特点为：没有饱和性与方向性。金属一般具有金属光泽、良好的导电性、传热性、延展性和可塑性。

## (八) 分子极性与分子间作用力和氢键

### 1. 分子间作用力

分子间作用力又称 van der Waals 力，是一种比化学键弱得多的相互作用。van der Waals 力有三种：

- (1) 取向力：分子固有偶极之间的静电相互作用。
- (2) 诱导力：分子固有偶极与诱导偶极之间的相互作用。
- (3) 色散力：瞬时诱导偶极之间的相互作用。

极性分子与极性分子之间同时存在以上三种力，极性分子与非极性分子之间存在诱导力和色散力，而非极性分子之间只有色散力。此外，对于变形性较大而极性弱的分子而言，色散力通常是分子间作用力中最重要的部分。

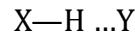
分子间作用力对于物质的物理性质有较大影响，如沸点、熔点、气化热、



熔化热、溶解度以及黏度等等。

## 2. 氢键

氢键是一种氢给体 (XH) 与氢受体 (Y) 之间通过氢原子的相互作用：



其中，X 与 Y 具有电负性高、半径小的特点，通常为 F、O、N 原子。氢键的强度介于 van der Waals 力和化学键之间。

氢键可以存在分子间，也可以存在分子内。氢键的存在，对于物质的熔点、沸点以及溶解度有很大影响。

## 3. 分子的极性

### ① 分子的极性定义

分子的极性由键的极性及分子的结构决定。当分子中正负电荷中心不重合时，分子为极性分子。同核双原子分子之间的键是非极性的，分子也是非极性的；而异核双原子分子的共价键有极性，分子亦是极性分子。多原子分子需要综合考虑键的极性与分子结构。

### ② 分子的极性强弱

分子的极性强弱可用偶极矩表示为

$$\mu = qd$$

其中，q 为偶极电荷量，d 为正负电荷重心的间距。偶极矩的单位为 Debye (德拜，D)， $1 D = 10^{-18} \text{ cm} \cdot \text{esu}$  ( $1 \text{ esu} = 3.336 \times 10^{-10} \text{ C}$ )。

**例题 18：**判断化合物中 HI、HCl、HF、HBr 中键的极性大小顺序。

**解：**键的极性大小一般根据电负性差值判断，电负性差值大，其极性一般就大。故极性大小顺序为：HF > HCl > HBr > HI。



# 第十三章 晶体与晶体结构

## (一) 晶体的特征

从宏观、外在的角度来看，晶体主要有以下几个特征：

- (1) 晶体通常具有自发形成的规则的几何外形；
- (2) 晶体具有固定的熔点，而非晶体没有固定熔点；
- (3) 晶体呈现各向异性。

**例题 1：**晶体的外形是否随生成条件的不同而有差异，其相应晶面的夹角是否也随之不同？

**解：**随着生成条件不同晶体的外形将有所不同，但根据晶面夹角守恒定律可知，相应晶面的夹角不随生成条件不同而变化。

**例题 2：**晶体的光学性质一定显各向异性。

**解：**×

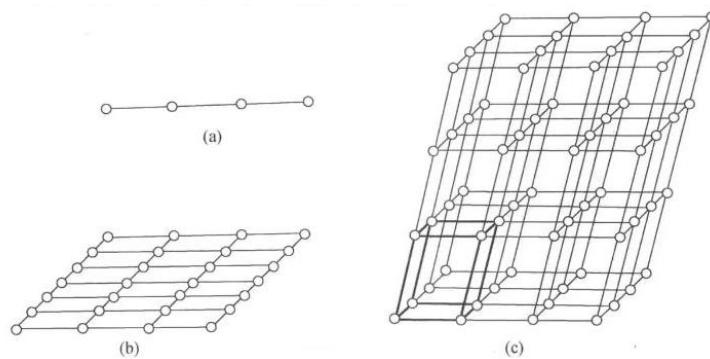
各向异性是晶体的重要特征，但也有例外，比如氯化钠是晶体，但由于其具有高度对称性，光在其中的传播速度显各向同性。

## (二) 晶体结构的周期性

### 1. 点阵与结构基元

将晶体结构中的每个重复单元在其相同的位置抽象为一个点所形成的三维空间阵列称为点阵，空间点阵的基本特性是周期性。点阵中每个点都具有完全相同的周围环境，每个点所代表的重复单元的具体内容，称为晶体的结构基元。点阵点连接起来可以形成空间格子，故点阵也称晶格。

晶体结构=点阵+结构基元



(a) 直线点阵；(b) 平面点阵,平面格子；(c) 空间点阵,空间格子

## 2. 晶格单位

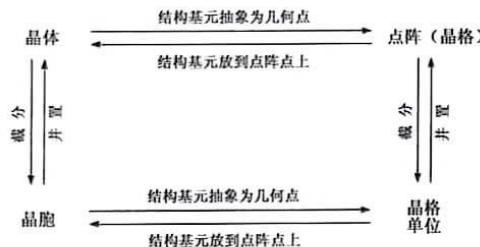
将点阵按一定方式划分,在点阵中以三维空间 3 个周期和  $a$ 、 $b$  和  $c$  为边长而形成的平行六面体格子, 也称点阵单位。

## 3. 晶胞

将组成晶体的结构基元置于晶格的结点上, 可以得到与晶格单位相对应的实际结构单元——晶胞。

晶胞在空间平移无间隙地堆砌而形成三维晶体结构。晶胞的大小和形状可用平行六面体的 3 个边长  $a$ 、 $b$ 、 $c$  及其所成的 3 个夹角  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  进行描述, 这 6 个参数总称为晶胞参数。

点阵、晶格、晶格单位和晶胞都是描述晶体周期性结构的方法。点阵、晶格、晶格单位是一种几何概念, 是从晶体结构中抽象出的简化的数学描述。晶胞是一个大小和形状与晶格单位相同的平行六面体。它代表晶体的基本重复单位, 既包括晶格单位的形式和大小, 也包括对应于点阵点的结构基元的内容。它们之间的相互关系可以表示如下:



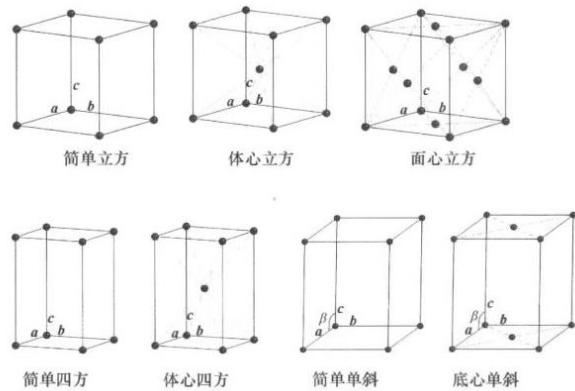
**例题 3:** 晶胞就是晶格。

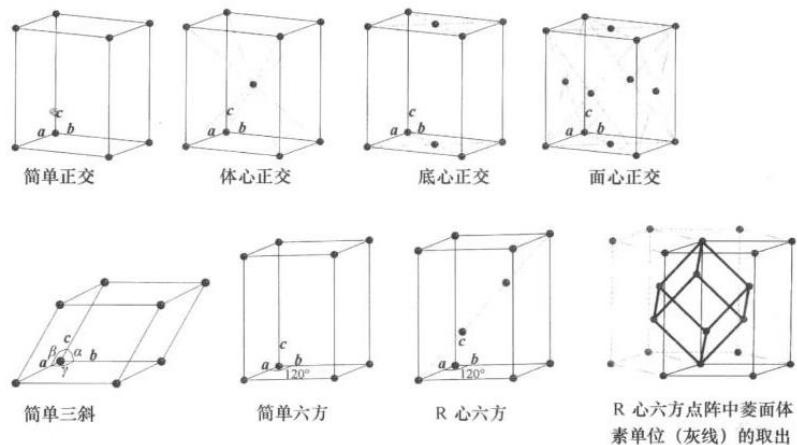
**解:**  $\times$

晶格是指原子在晶体中排列规律的空间格架；晶胞是指构成晶格的最基本的几何单元。两者具有本质区别。

#### 4. 晶系与点阵型式

按照结构中对称性特征的不同，晶体可分为 7 个晶系，14 种空间点阵型式，见下图。





其中，立方晶系有简单立方、体心立方、面心立方三种点阵型式；

**例题 4：**每个体心立方晶胞中含 9 个原子。

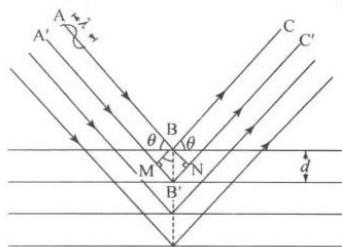
**解：**×

每个体心立方晶胞中含有 2 个原子，处于体心的原子被晶胞完全占有，而处于顶点的原子被 8 个晶胞同时占有，每个晶胞只占八分之一，所以每个体心立方晶胞中含有  $1 + 8 \times 1/8 = 2$  个原子。

## 5. 晶体的 X 射线衍射与 Bragg 方程

晶体由原子（或分子、离子等）有规则地排列而成，可以抽象成三维点阵结构。X 射线照射到晶体上，可以发生衍射现象，如下图所示，可用 Bragg 方程描述：

$$2d \sin \theta = n\lambda$$



式中， $d$  为晶面间距； $\lambda$  为入射 X 射线波长； $\theta$  为衍射角； $n$  为衍射级数，取正整数。不同物质各有其特征的 X 射线衍射图，故 X 射线衍射分析是鉴定物相、分析晶体结构的最快捷有效的方法。



**例题 5:** 铜靶产生的 X 射线波长为 154 pm, 射到 NaCl 晶体上, 对一组晶面能产生光波叠加的衍射角为:  $\theta = 15.85^\circ$  ( $n = 1$ ),  $\theta = 33.09^\circ$ , ( $n = 2$ ),  $\theta = 54.97^\circ$  ( $n = 3$ )。计算这组晶面间的距离。

**解:**

$$2d\sin\theta = n\lambda, d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}, \text{ 则}$$

$$n = 1, \theta = 15.85^\circ, d_1 = \frac{1 \times 154\text{pm}}{2\sin 15.85^\circ} = 282\text{pm}$$

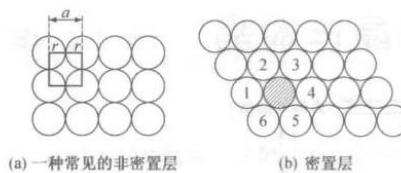
$$n = 2, \theta = 33.09^\circ, d_1 = \frac{2 \times 154\text{pm}}{2\sin 33.09^\circ} = 282\text{pm}$$

$$n = 3, \theta = 54.07^\circ, d_1 = \frac{3 \times 154\text{pm}}{2\sin 54.07^\circ} = 282\text{pm}$$

这组晶面间的距离为 282pm。

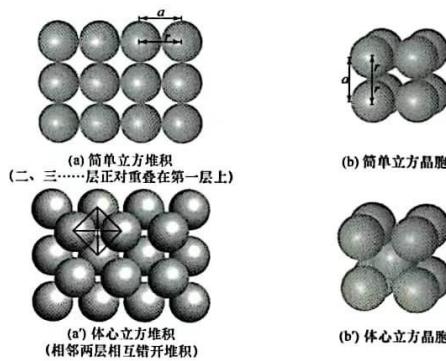
### (三) 等径圆球的堆积

将大小和形状相同的圆球在一个平面上排列时, 常见的有两种方式, 见下图: (a) 中圆球间的空隙较大, 称为非密置层; (b) 中球的排列则是最紧密的, 称为密置层。密置层中每个球周围有 6 个球, 同时有 6 个小空隙。将这些层在三维空间以一定方式堆积起来, 则可以形成不同的三维空间结构。



## 1. 简单立方堆积和体心立方堆积 (符号为 A2)

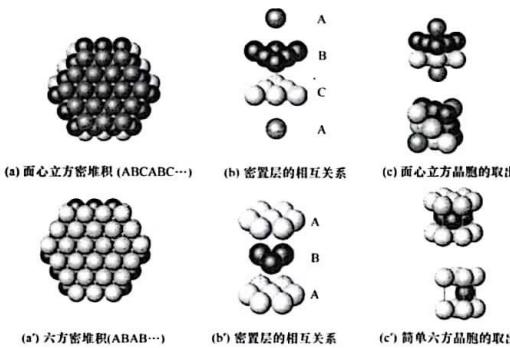
将非密置层 (a) 以球对球方式垂直地相互堆积在一起, 得到简单立方堆积结构, 这种堆积方式的空间利用率为 52%。将非密置层 (a) 内的原子适当拉开距离, 再将这种非密置层间相互错开放置, 各顶点圆球彼此并不接触, 而沿着立方体对角线方向的圆球互相接触, 则可形成体心立方堆积, 这种堆积的空间利用率为 68%。



## 2. 立方密堆积 (A1) 和六方密堆积 (A3)

等径圆球按密置层 (b) 相互错开的方式堆积, 可以形成最密堆积, 常见的有立方密堆积和六方密堆积两种形式。若密置层的相互位置关系为 ABCABC..., 三层为一重复周期, 形成的结构中可以划分出面心立方晶胞, 称为立方密堆积; 若密置层的相互位置关系为 ABAB..., 两层为一重复周期, 形成的结构中可以划分出六方晶胞, 称为六方密堆积。这两种密堆积的空间利用率均 74%。

等径球做密堆积时, 每个球的配位数均为 12。由  $N$  个等径球组成的三维结构中, 可形成  $2N$  个由 4 个球围成的“四面体空隙”、 $N$  个由 6 个球围成的“八面体空隙”。若圆球半径为  $r$ , 则四面体空隙可容纳半径为  $0.225r$  的小球, 八面体空隙可容纳半径为  $0.414r$  的小球。



**例题 6:** 金属 Ni 的晶格型式是面心立方, 密度为  $8.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。计算:

- (1) Ni 晶体中最邻近原子之间的距离。
- (2) 能放入到 Ni 晶体空隙中的最大原子半径是多少?

**解:** (1) 设晶胞参数为  $a$ , 加在一个面心立方晶胞中有 4 个 Ni 原子, 则



$$\frac{a^3 \times 8.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} \times 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}}{4} = 58.69 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$a = 3.53 \times 10^{-8} \text{ cm} = 353 \text{ pm}$$

$$\text{最近原子间的距离} = 2r = \frac{\sqrt{2}}{2} a = \frac{\sqrt{2}}{2} \times 353 \text{ pm} = 250 \text{ pm}$$

(2) 八面体空隙, 设其半径为  $r'$ , 则

$$a - \frac{\sqrt{2}}{2} a = 2r'$$

$$r' = 0.146a = 51.5 \text{ pm}$$

#### (四) 晶体的基本类型及其结构

##### 1. 金属晶体

金属键没有方向性, 每个金属原子通常倾向于与尽可能多的邻接金属原子堆积在一起, 以使体系能量最低。

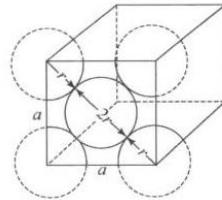
金属单质的结构多属于 A1 型、A2 型和 A3 型, 其中约有 2/3 的金属常温常压下采取配位数为 12 的密堆积结构。

**例题 7:** 金属铜的晶胞属于立方晶系, 为面心立方点阵型式, 其晶胞参数  $a=b=c=0.356 \text{ nm}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在这个晶胞中含有几个 Cu 原子? Cu 原子半径多大?

**解:** 如下图为金属铜的晶胞示意图, 这个立方体有 8 个顶角和 6 个面, 那么是不是含 14 个 Cu 原子呢? 不是。在顶角上的每个 Cu 原子实际为相邻的 8 个晶胞所共有, 对 1 个晶胞来说仅平均分摊到  $(1/8)$  个, 8 个顶角加在一起是  $8 \times (\frac{1}{8}) = 1$  个。即每个晶胞位于角上的 Cu 原子只有 1 个属于这个晶胞, 位于面心上的 Cu 原子被相邻两个晶胞共有, 对 1 个晶胞来说算  $(1/2)$  个, 6 个



面合在一起是  $6 \times \left(\frac{1}{2}\right) = 3$  个，即每个晶胞含有 3 个位于面心上的铜原子。角上的和面上的原子数加在一起总共是 4 个 Cu 原子。



Cu 原子的半径，就是把 Cu 原子看做球体，最近邻两个相接触的原子核间距离的一半即为金属 Cu 的原子半径。

$$(4r)^2 = a^2 + a^2 = 2a^2, \quad r = \frac{\sqrt{2}}{4}a$$

由实验直接测定铜的晶胞参数  $a = 0.356 \text{ nm}$ ，由此可以计算出它的原子半径  $r = \frac{\sqrt{2}}{4} \times 0.356 \text{ nm} = 0.126 \text{ nm}$

## 2. 离子晶体

离子晶体中正离子和负离子通过静电吸引结合在一起。离子键没有方向性和饱和性，所以离子在晶体中常常也趋向于采取尽可能紧密的堆积形式。

常见的 AB 型离子晶体类型有 NaCl 型、CsCl 型、立方 ZnS 型。

### ① NaCl 型

结构中负离子 (Cl<sup>-</sup>) 按面心立方密堆积排布，正离子 (Na<sup>+</sup>) 则处于负离子堆积形成的八面体空隙中，正负离子的配位数都是 6，记做 6:6，晶胞中有 4 个 NaCl 单位，即正负离子数均为 4。具有这种结构类型的典型 AB 型化合物有 KCl、CaO、BaS、MnO 等。

### ② CsCl 型

结构中负离子按简单立方堆积排列，正离子则占据由负离子所构成的立方体空隙，正负离子配位数都是 8，记做 8:8，晶胞中正负离子数各等于 10。具有



CsCl 型结构 的化合物有 RbCl、TlCl、CuCN 等。

### ③ 立方 ZnS 型

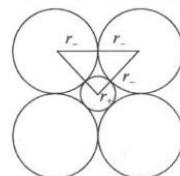
结构中负离子( $S^{2-}$ )采用面心立方密堆积的方式排列，阳离子( $Zn^{2+}$ ) 填充在半数的四面体空隙中，正负离子配位数都是 4，记做 4: 4。晶胞中正负离子数也各为 4。采用这种结构类型的 AB 型化合物有 BeS、CuCl、CuBr、ZnO、CdS 等。

**例题 8：**能否说  $NaCl$  是由  $Na^+$ 离子面心立方晶格和  $Cl^-$ 离子面心立方晶格相套而成？为什么？

**解：**可以说  $NaCl$  是由  $Na^+$ 离子面心立方晶格和  $Cl^-$ 离子面心立方晶格相套而成。因为氯化钠结构是由两个面心立方子晶格沿体对角线位移  $1/2$  的长度嵌套而成的复式格子。

**例题 9：**在配位数为 6 的  $NaCl$  型晶胞中，半径较大的负离子呈面心立方密堆积，较小的正离子位于负离子形成的八面体空隙中。若要保持正、负离子恰好相互接触，半径比  $r_+/r_-$ 的最小值是多少？

**解：**如下图，在八面体孔隙中的正离子和 4 个负离子位于同一平面上，负负离子相互接触时，形成的孔隙最小。若正离子恰好嵌入其中，保持正离子与负离子、负离子与负离子都能相互接触



则离子半径满足以下关系：

$$2(r_+ + r_-)^2 = (2r_-)^2$$

$$(r_+ + r_-)^2 = 2r_-^2$$

$$\frac{r_+}{r_-} = \sqrt{2 - 1} = 0.414$$

若半径比  $\frac{r_+}{r_-} < 0.414$ ，即正离子半径太小，正负离子不能接触，则结构不稳定；若半径比在  $0.414 \sim 0.732$  之间，正离子半径较大时，会将负离子撑开一些，但仍然保持正负离子的相互接触，结构可以稳定存在；而随着正离子半径增大到



一定程度至  $\frac{r_+}{r_-} > 0.732$ ，正离子周围就有较大的空隙，允许较多的负离子与其接触，相应的负离子就会采取配位数较高的堆积方式，如 CsCl 型。

故若要保持正、负离子恰好相互接触，半径比  $r_+/r_-$  的最小值是 0.414。

### 3. 分子晶体

分子晶体是指分子内部存在较强的共价键，而分子之间通过分子间作用力而规则排列所形成的晶体。

### 4. 共价晶体

共价晶体是指原子之间通过共价键相结合而形成由“无限”多的原子规则排列构成的晶体。可以将整个晶体看成一个巨大的分子。

由于共价键作用强，有方向性和饱和性，因此共价晶体不再以密堆积为特征，而具有配位数低、空间利用率低、密度小但硬度大、熔点高的特点。

**例题 10：**金刚石是典型的共价晶体，其配位数为 4，空间利用率为 34%，是已知硬度最大的晶体。

解：√

**例题 11：**说明导致下列各组化合物间熔点差别的原因：

(1) NaF (992°C), MgO (2800°C)

(2) BeO (2530°C), MgO (2800°C), CaO (2570°C), SrO (2430°C), BaO (1923°C)

解：

(1) NaF 和 MgO 都是 NaCl 型晶体，其熔点高低与晶格能大小有关，而晶格能与离子电价成正比，与正负离子间距离成反比。MgO 中的正负离子半径比 NaF 中的正负离子半径小，电荷高，晶格能大，故 MgO 的熔点高。

(2) MgO、CaO、SrO、BaO 同属 NaCl 型离子晶体，它们的负离子相同，电价相同；而由  $Mg^{2+} \rightarrow Ba^{2+}$  半径增大，晶格能减小，熔点依次降低。BeO 属 ZnS 型离子晶体，由于离子极化作用，BeO 中有共价成分，故熔点低于 MgO。



## (五) 化学键键型和晶体构型的变异

在实际晶体中，原子之间的成键往往不是单一键型，而存在一系列过渡性的键型，其中离子键与共价键的混合键型比较常见。



### 1. 离子的极化现象

#### ① 离子的极化

理想的离子键中，离子的电子云呈球形对称；而实际上，离子在周围异性电荷电场的作用下电子云会发生变形。电子云偏离球形后分布在正负离子之间，使键的共价成分增加。

#### ② 离子极化程度的衡量

极化程度的大小可以从离子的极化能力和变形性(被极化能力，又称可极化性)两个方面来考察。

**极化能力：**指离子周围电场的强度，离子所带电荷量越高，半径越小，则极化能力越强，通常正离子影响显著。

**离子的变形性：**电子云发生变形的能力，取决于核电荷对外层电子吸引的紧密程度。离子半径越大，负离子价数越高，正离子价数越低，则变形性越大，且负离子的变形性比正离子大得多，起主要作用。

### 2. 离子性计算

对于双原子分子，可由实验数据求算键的离子性大小：

$$\text{键的离子性} = \frac{\text{偶极矩}}{\text{离子电荷} \times \text{键长}} \times 100\%$$

Pauling 给出计算化学键离子性的经验公式：

$$\text{键的离子性} = 1 - \exp [-(\chi_A - \chi_B)^2 / 4]$$



$\Delta \chi = 1.7$ , 键的离子性为 48%, 为共价键-离子键混合键型;

$\Delta \chi < 1.7$ , 共价性为主;

$\Delta \chi > 1.7$ , 离子性为主。

化学键键型的变异会导致晶体构型的变异, 进而导致物质性质的变异。

**例题 12:** 实验测得 KBr、KCl 的偶极矩分别为  $3.47 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$  (10.41D)

和  $3.43 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m}$  (10.27D), 键长分别为 282 pm 和 267 pm。用计算说明哪种键的离子性强。

**解:** 离子性百分数 =  $\left( \frac{\mu_{\text{实}}}{\mu_{\text{计}}} \right) \times 100\% , \mu_{\text{计}} = eR$

$$\begin{aligned} \mu_{\text{计}} (\text{KBr}) &= eR = 1.60 \times 10^{-19} \text{C} \times 2.82 \times 10^{-10} \text{m} \\ &= 4.51 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m} (13.5 \text{ D}) \end{aligned}$$

$$\mu_{\text{计}} (\text{KCl}) = eR = 1.60 \times 10^{-19} \text{C} \times 2.67 \times 10^{-10} \text{m} = 4.27 \times 10^{-29} \text{C} \cdot \text{m} (12.8 \text{ D})$$

$$\text{KBr: } \frac{10.41}{13.5} \times 100\% = 77.1\%$$

$$\text{KCl: } \frac{10.27}{12.8} \times 100\% = 80.2\%$$

计算结果说明, KCl 比 KBr 具有更强的离子性。K 和 Cl 的电负性差值大于 K 和 Br 的差, K-Cl 化学键的离子性更强一些。

**例题 13:** 为什么  $\text{Ag}^+$  的半径 (115pm) 虽比  $\text{Na}^+$  的半径 (102pm) 大, 但  $\text{Ag}^+$  的极化能力却比  $\text{Na}^+$  强?

**解:**  $\text{Ag}^+$  的极化能力比  $\text{Na}^+$  强的原因是除了半径和电荷数之外电子构型也是影响离子极化能力的重要因素。与具有稀有气体 8 电子结构的离子如  $\text{Na}^+$  相比, 最外层含有 18 电子的过渡金属离子  $\text{Ag}^+$  具有更强的极化能力, 这是因为 d 电子的填入使得离子有效电荷数增加。

**例题 14:** 说明导致  $\text{CaCl}_2$  (782°C) 和  $\text{ZnCl}_2$  (215°C) 熔点差别的原因

**解:**  $\text{Zn}^{2+}$  的极化能力远比  $\text{Ca}^{2+}$  强,  $\text{ZnCl}_2$  有明显的共价性, 故熔点较低。



# 第十四章 配位化合物

## (一) 配位化合物及其组成

配位化合物：一类由中心金属离子(或原子)及其配体形成的化合物。配合物的中心体通常为过渡金属原子或离子，而配体则是可以提供孤对电子的分子或离子。

单齿配体：只有一个配位原子与中心原子相结合的配体。

多齿配体：有两个或两个以上配位原子与中心原子相结合的配体。

配合物可以分为内界和外界两个部分，中心离子(或原子)与配体共同形成内界，而平衡配离子的电荷离子则称为外界。

配位数：是指中心离子(或原子)接受电子对的数目。如果每个配体提供一对电子，配位数即等于配位原子的数目。

例题 1：配位数等于配位原子的数目。

解：×

## (二) 配位化合物的类型和命名

### 1. 配位化合物的类型

配位化合物可以分为简单配合物和螯合物两类。前者每个配体只提供一个配位原子给中心原子，如  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ ，而后者每个配体提供两个或两个以上配位原子，如  $[\text{Cu}(\text{en})]^{2+}$ 。常见的螯合配体有：乙二胺(en)、邻菲罗啉(o-phen)、乙二胺四乙酸(EDTA)等。

### 2. 配位化合物的命名法

对于含有多个配体的配合物，命名的原则是：

(1) 无机配体列前，有机配体列后，如



$\text{Na}[\text{SbCl}_5(\text{C}_6\text{H}_5)]$ , 五氯·苯基合锑 (V) 酸钠

(2) 先阴离子, 再中性, 后阳离子, 如

$[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ , 四氯·二氨合铂 (IV)

(3) 同类配体, 按照配位原子元素符号的英文字母顺序, 如

$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ , 一氯化二氯·二氨·二水合钴 (III)

(4) 若配位原子相同, 按配体原子数, 先少后多, 如

$[\text{PtNO}_2\text{NH}_3\text{NH}_2\text{OH}(\text{py})]\text{Cl}$ , 氯化硝基·氨·羟氨·吡啶合铂(II)

(5) 若配位原子相同, 配体中所含原子数目也相同, 按配体中与配位原子相邻原子的英文字母顺序, 如

$[\text{PtNH}_2\text{NO}_2(\text{NH}_3)_2]$ , 氨基·硝基·二氨合铂 (II)

**例题 2:** 指出下列配合物的中心离子及价数、配位体及配位数、配合离子的电荷和配合物名称。

(1)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  (2)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (3)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$

**解:**

(1)  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$  的中心离子是  $\text{Pt}^{4+}$ , 配位体为  $\text{Cl}^-$ , 配位数为 6, 配合离子电荷数-2, 名称为六氯合铂 (IV) 酸钾;

(2)  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  的中心离子是  $\text{Fe}^{2+}$ , 配位体为  $\text{CN}^-$ , 配位数为 6, 配合离子电荷数为-4, 名称为六氰合铂 (II) 酸钾;

(3)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  的中心离子是  $\text{Ag}^+$ , 配位体为  $\text{NH}_3$ , 配位数为 2, 配合离子电荷数为+1, 名称为一氯化二氨合银 (I)。

### (三) 配合物的价键理论

配合物价键理论认为: 中心原子与配体之间的结合时, 中心原子提供空轨道, 配体提供孤对电子, 配位键是共价键。

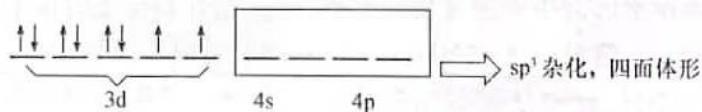
#### 1. 外轨型配合物

凡配体孤对电子填入中心原子外层杂化轨道所形成的配合物均称为外轨型



配合物。如 $[\text{NiCl}_4]^-$ ： $\text{Ni}^{2+}$ 具有充满 $3d^8$ 电子构型，当 $\text{Cl}^-$ 配位时， $\text{Ni}^{2+}$ 中的d轨道不参与成键，而采用外层 $sp^3$ 杂化轨道接受配体孤对电子，呈四面体形。

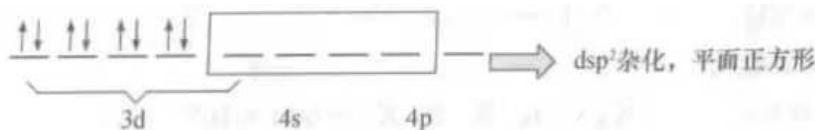
外轨型配合物中配体电子填充在外层，内层d电子会尽可能分占d轨道，它们的单电子多，顺磁矩大，故又称为高自旋配合物；



## 2. 内轨型配合物

内轨型配合物：凡配体孤对电子填入中心离子内层杂化轨道所形成的配合物均称为。如 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ，当 $\text{NH}_3$ 作配体时， $\text{Ni}^{2+}$ 中的d轨道参与成键，与外层的s与p轨道共同形成 $dsp^2$ 杂化轨道，呈平面正方形。

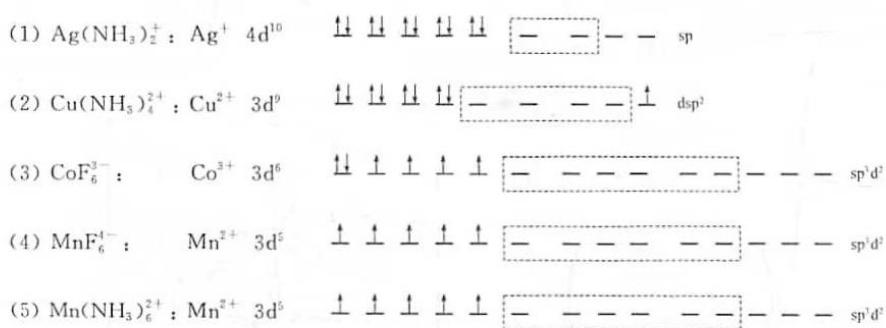
内轨型配合物，配体的电子对挤占中心原子内层轨道，促使d电子尽可能配对，单电子少，磁矩变小，甚至电子均成对而显抗磁性，故又称为低自旋配合物。



**例题3：**用价键模型绘出轨道图，以表示中心离子的电子结构，其中(3)–(5)是高自旋物质。

- (1)  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ；(2)  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ；(3)  $\text{CoF}_6^{3-}$ ；(4)  $\text{MnF}_6^{4-}$ ；  
(5)  $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$

**解：**





## （四）晶体场理论

### 1. 晶体场理论的要点

- (1) 配合物中的中心原子和配体之间通过静电相互吸引作用相互结合。
- (2) 在配体所形成的电场作用下，中心离子的 d 轨道发生分裂，即晶体场分裂。
- (3) 配合物的几何结构不同，晶体场的分裂也不同。

### 2. 晶体场理论的应用

#### (1) 高自旋与低自旋

当晶体场分裂能 ( $\Delta$ ) 大于电子配对能 ( $P$ ) 的时候，配合物形成低自旋配合物；而当电子配对能大于晶体场分裂能时，形成高自旋配合物。

#### (2) 配合物的颜色

第一过渡金属配合物的晶体场分裂能多处于可见光区，中心离子发生 d-d 跃迁，吸收可见光而显示出互补色，这是很多配合物显示颜色的原因。

**例题 4：**现有物种 (a) ~ (e)，请指出其中哪些可能会显示颜色？

- (a)  $[\text{CrCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
- (b)  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
- (c)  $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$
- (d)  $\text{K}[\text{Fe}(\text{en})(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl}_2]$
- (e)  $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{CN})_4]$

**解：**分析中心离子的 d 电子排布，若存在 d-d 跃迁，有跃迁时吸收可见光，物质会有颜色，故 (a) (b) (d) 有颜色。



# 第十五章 元素化学

## (一) s 区元素

s 区元素包括周期表中 I A 族的碱金属和 IIA 族的碱土金属元素。

### 1. 元素规律

s 区元素规律：

(1) 由于这些金属原子半径大，金属键较弱，碱金属具有软、轻和熔点较低的特点。

(2) s 区元素从上至下，原子半径、离子半径依次增大，电离能依次减小。

(3) s 区元素除氢外均为活泼金属元素，能与活泼的非金属如  $O_2$ 、 $F_2$  和  $Cl_2$  等剧烈反应。该区元素与水反应生成氢氧化物，其中多数为强碱。

(4) 在 s 区元素中，锂和铍具有特殊性，都有较小的原子半径、较大的单质硬度和较高的熔点，单质和化合物的性质也与同族元素差别较大。

**例题 1：**固态  $SmH_2$ 、 $LaH_2$  等能导电，而固态  $EuH_2$ 、 $LaH_3$  等不能导电，为什么？

**解：**因为固态  $EuH_2$ 、 $LaH_3$  为离子型氢化物，所以不能导电；而固态  $SmH_2$ 、 $LaH_2$  则为金属型氢化物，所以能导电。

## (二) p 区元素

周期表中 IIIA～VIIA 族以及零族属于 p 区。p 区元素价电子构型的通式为  $ns^2np^{1\sim 6}$ ，又常被分为两个部分，在 B、Si、As、Te 左下划线，右上方为非金属区，左下方为金属区。



## 1. p 区元素的含氧酸

### ① 命名

常见价态为“正”，氧化态比“正”氧化态高为“高”，低为“亚”，再低为“次”。例如， $\text{HClO}_3$ 为（正）氯酸， $\text{HClO}_4$ 为高氯酸， $\text{HClO}_2$ 为亚氯酸， $\text{HClO}$ 为次氯酸。

### ② 酸性

设含氧酸的通式为  $\text{MO}_m(\text{OH})_n$  代表非羟基氧的个数， $m$  表示羟基氧的个数。 $n$  表示羟基氧越多，含氧酸的酸性越强。因为非羟基氧可以很好地分散  $\text{H}^+$  离去后剩下的负电荷，稳定酸根离子。

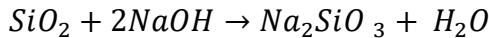
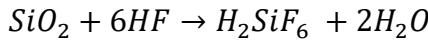
例如，氯的含氧酸的酸性顺序为  $\text{HClO}_4 > \text{HClO}_3 > \text{HClO}_2 > \text{HClO}$ 。

## 2. p 区元素单质的结构

P 区元素单质具有丰富的结构形式，有双原子分子（如  $\text{O}_2$ ），环状分子（ $\text{S}_8$ ），链形结（ $\text{Se}_6$ ），四面体（ $\text{P}_4$ ），层状结构（石墨），球体（ $\text{C}_{60}$ ），三维网状（金刚石）等等。

**例题 2：**硫酸、硝酸、盐酸都是强酸，不论是稀的还是浓的都可用玻璃瓶保存。为什么弱酸 HF 却不能储在玻璃瓶中？ $\text{NaOH}$  溶液可储于玻璃瓶中，但不能用玻璃塞，而必须用橡皮塞，这又是为什么？

**解：**玻璃中主要成分  $\text{SiO}_2$  不与强酸反应，但与氢氟酸或氢氧化钠起反应：



氢氟酸会腐蚀玻璃，所以不能用玻璃瓶储放氢氟酸。装有  $\text{NaOH}$  溶液的玻璃瓶，如果也用玻璃塞的话，由于  $\text{NaOH}$  对玻璃也有腐蚀作用，会使瓶塞和瓶口粘连而打不开，所以必须改用橡皮塞。

**例题 3：**固体  $\text{BeCl}_2$  被称为“缺电子化合物”，其中的 Be 采用四配位方式与氯结合，试推测  $\text{BeCl}_2$  中 Be-Cl 的连接方式。气态  $\text{AlCl}_3$  中存在的是二聚体  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$ ，写出其结构简式。



解：



### (三) d 区元素

d 区元素包括 IB~VIIIB 族和 VIII 族，全部都是金属元素。它们位于 s 区和 p 区之间，因此被称为过渡元素。IB 和 IIB 两族元素也常被单列为 ds 区。

d 区元素化合物具有丰富的颜色，这主要来自过渡元素的 d-d 跃迁。由于过渡元素离子的核外有较多能量相近的空轨道，可以形成多种杂化轨道形式，容易接受配位电子对，因此具有丰富的配位化学现象和反应。

例题 4：f-f 跃迁导致 d 区元素化合物具有丰富的颜色。

解：×

### (四) f 区元素

f 区元素由镧系元素和锕系元素组成，共有 30 种元素，位于周期表的下方，多数具有 f 电子。其中，镧系 15 种元素以及 IIIIB 族的钪 (Sc)、钇 (Y) 共计 17 种元素又被称为“稀土元素”。

镧系元素离子的颜色非常丰富。这主要来自于 f 轨道分裂，即 f-f 跃迁。镧系元素具有镧系收缩现象。由于镧系元素的电子几乎是依次填入内层的 4f 轨道而 f 轨道对外层电子的屏蔽效应显著，因此导致镧系元素的原子半径随原子序数增加而缓慢下降，单质和化合物性质也非常相似。

锕系元素都是放射性元素。它们的变化涉及原子核内中子和质子的重新组合。

例题 5：镧系收缩的结果是使得镧系元素的单质和化合物性质相似。

解：√



## (五) 元素在自然界的丰度

元素的丰度表示元素在自然界存在的多少，可以用质量分数或原子分数来表示，前者称质量克拉克，后者叫原子克拉克。

在地壳中，(质量) 丰度最高的 8 种元素(由高到低) 依次为

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, Mg, K

在大气中，(体积或原子) 丰度最高的 6 种元素(由高到低) 依次为

N, O, Ar, C, Ne, He

**例题 6：**地壳中丰度最高的金属元素是 Al。

**解：** ✓



# 第十六章 化学与社会发展

## （一）能源的综合利用

能源即提供能量的自然资源。

可再生能源，即清洁能源的开发与应用是从根本上解决能源危机的出路。

### 1. 煤及其综合利用

煤是一种固体燃料，其化学简式为  $C_{135}H_{96}O_9NS$ 。

#### ① 煤的气化

煤的气化是控制适当条件，让煤与气化剂(如空气、氧气、水蒸气等)作用而使之最大限度地转化为煤气的过程。煤气的有效成分主要有  $H_2$ 、 $CO$ 、 $CH_4$  等。

#### ② 煤的液化

煤的液化又称“人造石油”，要将煤转变为液体燃料，必须调整煤中的氢碳比，即要对煤进行加氢，促使其液化。

#### ③ 煤的焦化

煤的焦化也就是煤的干馏，俗称“炼焦”。煤在隔绝空气加热时，煤的结构随温度的提高而发生一系列的物理和化学变化，生成气态(煤气)、液态(焦油)和固态(半焦和焦炭)等一系列产物。煤的热解主要可以看做裂解和聚合两类反应。

### 2. 石油与石油化工

石油加工主要分为分馏、裂化、重整、精制等。

分馏是根据石油中多种烃类混合物沸点的差异，分离出不同沸点的馏分。

裂化是为了获得更多的汽油，可分为热裂化法(让长链的烃分子在加压隔绝空气加热，分子吸收热量，键被拉伸、活化，以至于断裂变成较小的分子)和催化裂化法(在催化剂存在下进行的热裂化过程)



催化重整是为了再塑分子结构，指在一定催化剂作用下，使烃类分子重新排列而形成新的分子结构的方法。

加氢精制是为了提高油品质量，是指各种油品在氢气中处理以进行质量改进的方法。

## (二) 功能材料

材料的纯度改进对其性能会造成影响，材料的结构会决定其性能，如钢铁既涉及组成，又有相结构的转变；

铁是第一金属，是用量最大的工程材料。

铝是地球上储量最多的金属元素。

钛是亲生物金属，常应用于生物医药领域，作为“人造骨骼”。

“没有可测得的电阻”的性能称为超导电性。

物质中的电子均已成对，则显示反磁性，指物质在外磁场作用下均产生与外磁场方向相反的磁效应。若物质中存在未成对电子，则显示出除反磁性以外的磁效应：其中，若不同原子上的未成对电子去向随机分布，物质具有顺磁性；若不同原子上的未成对电子取向平行，物质具有很大的总磁矩而呈现铁磁性。

**例题 1：**材料的磁性由其电子构型和晶体结构共同决定。

**解：** ✓

**例题 2：**超导往往与钙钛矿及其相关结构关联。

**解：** ✓

**例题 3：**光导纤维的制备核心是控制石英玻璃的纯度。

**解：** ✓