



新世纪课程教材

Textbook Series of New Century

全国高等医药院校教材 • 供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

基础化学

第五版 主 编 魏祖期

副主编 祁嘉义



人民卫生出版社



新世纪课程教材

责任编辑 郝巨为 赵永昌 ● 封面设计 赵京津

ISBN 7-117-04246-X



9 787117 042468 >

定价：25.00 元

新世纪课程教材

全国高等医药院校教材

供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

基础化学

第五版

主编 魏祖期

副主编 祁嘉义

编者 (以姓氏笔画为序)

牛正中 (西安交通大学理学院)

伍莉萍 (四川大学华西药学院)

祁嘉义 (南京医科大学)

李荣昌 (北京大学医学部)

林志红 (华中科技大学同济医学院)

罗一帆 (中山医科大学)

顾国耀 (上海第二医科大学)

路生满 (中国医科大学)

魏祖期 (华中科技大学同济医学院)

秘书 孙雅量 (华中科技大学同济医学院)

人民卫生出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学/魏祖期主编. - 5版. - 北京:
人民卫生出版社, 2001
ISBN 7-117-04246-X

I. 基… II. 魏… III. 化学-医学院校-教材
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 042483 号

**基础化学
第五版**

117-04246-X/06

主 编: 魏 祖 期
出版发行: 人民卫生出版社(中继线 67616688)
地 址: (100078)北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼
网 址: [http://www. pmph. com](http://www.pmph.com)
E - mail: [pmph @ pmph. com](mailto:pmph@pmph.com)
印 刷: 北京人卫印刷厂
经 销: 新华书店
开 本: 850×1168 1/16 印张: 20
字 数: 420 千字
版 次: 1978 年 7 月第 1 版 2001 年 9 月第 5 版第 32 次印刷
印 数: 739 016—819 015
标准书号: ISBN 7-117-04246-X/R·4247
定 价: 25.00 元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究
(凡属质量问题请与本社发行部联系退换)

全国高等医药院校五年制临床医学专业

第五轮教材修订说明

为适应我国高等医学教育改革和发展的需要,经卫生部临床医学专业教材评审委员会审议,卫生部教材办公室决定从1998年开始进行临床医学专业教材第五轮修订。在总结第四轮教材编写质量、使用情况的基础上,提出第五轮修订要面向21世纪,遵循培养目标,适用于本科五年制教学需要;突出教材三基(基础理论、基本知识和基本技能)、五性(思想性、科学性、先进性、启发性和适用性)的特点,注重教材的整体优化及编写的标准化、规范化。同时决定第五轮教材的修订分两批进行,第二批修订是由全国高等医药教材建设研究会和卫生部教材办公室共同组织的。全套教材共50种,第五轮修订40种,新增10种,并有26种是五、七年制共用教材。随着学科发展的需要,教材名称以及必修课与选修课的科目也有所调整。

五年制五轮教材目录

必修课教材

- | | | | |
|------------------|---------|-----------------|---------|
| △1. 《医用高等数学》第三版 | 主编 张逸群 | 15. 《病理生理学》第五版 | 主编 金惠铭 |
| △2. 《医学物理学》第五版 | 主编 胡新猷 | 16. 《药理学》第五版 | 主编 金有豫 |
| △3. 《基础化学》第五版 | 主编 魏祖期 | △17. 《医学心理学》第三版 | 主编 姜乾金 |
| | 副主编 祁嘉义 | △18. 《法医学》第三版 | 主编 王保捷 |
| △4. 《有机化学》第五版 | 主编 吕以仙 | 19. 《诊断学》第五版 | 主编 陈文彬 |
| | 副主编 陆阳 | | 副主编 王友赤 |
| △5. 《医学生物学》第五版 | 主编 左伋 | 20. 《医学影像学》第四版 | 主编 吴恩惠 |
| △6. 《系统解剖学》第五版 | 主编 柏树令 | 21. 《内科学》第五版 | 主编 叶任高 |
| 7. 《局部解剖学》第五版 | 主编 彭裕文 | | 副主编 陆再英 |
| 8. 《组织学与胚胎学》第五版 | 主编 邹仲之 | 22. 《外科学》第五版 | 主编 吴在德 |
| △9. 《生物化学》第五版 | 主编 周爱儒 | | 副主编 郑树 |
| | 副主编 查锡良 | 23. 《妇产科学》第五版 | 主编 乐杰 |
| 10. 《生理学》第五版 | 主编 姚泰 | 24. 《儿科学》第五版 | 主编 王慕逖 |
| | 副主编 乔健天 | 25. 《神经病学》第四版 | 主编 王维治 |
| 11. 《医学微生物学》第五版 | 主编 陆德源 | | 副主编 罗祖明 |
| △12. 《人体寄生虫学》第五版 | 主编 詹希美 | 26. 《精神病学》第四版 | 主编 郝伟 |
| △13. 《医学免疫学》第三版 | 主编 陈慰峰 | 27. 《传染病学》第五版 | 主编 彭文伟 |
| 14. 《病理学》第五版 | 主编 杨光华 | 28. 《眼科学》第五版 | 主编 惠延年 |

- | | | | |
|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 29. 《耳鼻咽喉科学》第五版 | 主编 田勇泉
副主编 孙爱华 | 34. 《卫生学》第五版 | 主编 仲来福
副主编 刘移民 |
| △30. 《口腔科学》第五版 | 主编 张志愿 | 35. 《预防医学》第三版 | 主编 叶莘莘 |
| △31. 《皮肤性病学》第五版 | 主编 张学军 | △36. 《中医学》第五版 | 主编 郑守曾 |
| △32. 《核医学》第五版 | 主编 李少林
副主编 张永学 | △37. 《计算机应用基础》第二版 | 主编 邹赛德
副主编 杨长兴 |
| 33. 《流行病学》第五版 | 主编 王建华 | △38. 《体育》第二版 | 主编 裴海泓 |

选修课教材

- | | | | |
|----------------|--------|----------------|--------|
| △39. 《细胞生物学》 | 主编 凌诒萍 | 45. 《临床流行病学》 | 主编 王家良 |
| △40. 《医学分子生物学》 | 主编 冯作化 | △46. 《康复医学》第二版 | 主编 南登崑 |
| △41. 《医学遗传学》 | 主编 陈竺 | △47. 《医学文献检索》 | 主编 方平 |
| 42. 《临床药理学》第二版 | 主编 徐叔云 | △48. 《卫生法》 | 主编 赵同刚 |
| 43. 《医学统计学》第三版 | 主编 马斌荣 | △49. 《医学导论》 | 主编 文历阳 |
| △44. 《医学伦理学》 | 主编 丘祥兴 | △50. 《全科医学概论》 | 主编 杨秉辉 |

注：画△者为五、七年制共用教材

全国高等医药院校临床医学专业 第四届教材评审委员会

主任委员 裘法祖

副主任委员 杨光华

委员

(以姓氏笔画为序)

方 圻 (特邀)	卢永德	乐 杰	许积德
朱元珏	朱学骏	乔健天	吴恩惠
陈文彬	陆美芳	武忠弼 (特邀)	郑 树
周 申	周东海	金有豫	金惠铭
南 潮	钟世镇	谈一飞	彭文伟
董永绥			

第五版前言

根据全国高等医药教材建设研究会和卫生部教材办公室关于组织编写五年制临床医学专业第五轮第二批规划教材通知的精神,在认真总结《基础化学》第四版教材使用经验的基础上,编写第五版。

教材编写的指导思想是面向 21 世纪医学教育的发展,体现“思想性、科学性、先进性、启发性和适用性”的要求。根据临床医学专业培养目标,反映基础理论、基本知识和基本技能的内容,与教学改革和人才素质培养相适应。

本版对第四版的内容进行了修订。对反映基础理论的知识进行整合,使内容更具系统性;结合医学应用和学科发展前沿增加了知识介绍。教材力求内容适当,条理清楚,语言简洁,循序渐进。每章增加了小结、列出参考读物、书后附中英文索引,便于学生阅读和思考。每章配有一定量的典型习题并在书末附计算题参考答案。

全书采用国家法定计量单位,遵守新近公布的国家标准(GB3100~3102—93),选用最新的国际通用数据,规范了化学名词和术语。教材注意与后续相关课程的衔接,适合五年制和七年制基础、预防、临床、口腔医学类专业使用。

考虑到当前各校教学时数的差异,为增加教材更广泛的适用性,提高了小字的比例作为选学内容,便于取舍。本版共 13 章,理论课参考学时为 50~66 学时,其中:绪论 2 学时,稀溶液的依数性 3 学时,电解质溶液 5~6 学时,缓冲溶液 3~4 学时,酸碱滴定法 3~5 学时,化学反应热及化学反应的方向和限度 5~7 学时,化学反应速率 4~5 学时,氧化还原反应与电极电位 5~7 学时,原子结构和元素周期律 4~6 学时,共价键与分子间力 5~7 学时,配位化合物 4~6 学时,可见分光光度法和紫外分光光度法 3 学时,胶体溶液 4~5 学时。

衷心感谢四版主编杨秀岑教授对本版教材编写的关心和指导。限于编者水平,敬希广大教师和同学对书中不妥和错误之处批评指正。

编者

2001 年 4 月

第四版前言

基础化学第四版是在认真总结第三版使用经验的基础上,根据1993年在济南召开的卫生部规划教材评审委员会和第四轮教材主编会议进行编写的。

编写的指导思想是:在全面贯彻提高教材的思想性、科学性、启发性、先进性和适用性的基础上,特别强调教材要以培养目标为依据,与教学时数相适应。临床医学专业五年制本科生教育是培养临床医师的基本医学教育,而不是各学科的专业人才,教材应反映基础理论、基本知识和基本技能的内容,应有别于参考书。

本版减少了第三版中加深加宽的内容,适当增加了生物无机化学和色谱分析的内容,但小字(选学)的比例扩大,全书的难度有所减小,以适应当前各医学院校化学课时不多而且相差较大的情况。第四版采用国家统一公布的计量单位、符号和化学名词,严格遵守有效数字计算规则,习题中的计算题在书末附有答案。

本版共分13章,理论课的参考学时定为55~70学时,分配如下:绪论1学时,稀溶液通性4学时,电解质溶液6~7学时,缓冲溶液3~4学时,酸碱滴定法3~5学时,化学反应的能量变化、方向和限度5~7学时,化学反应速率4~5学时,氧化还原和电极电位6~7学时,原子结构和元素周期律4~6学时,共价键和分子间力6~7学时,配位化合物6~7学时,分光光度法3~4学时,胶体溶液4~6学时。

限于编者水平,书中不妥和错误之处,敬希批评指正。

编者

1994年3月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 基础化学课程的地位和作用	1
一、化学是一门中心科学	1
二、怎样学好基础化学	2
第二节 我国的法定计量单位	3
第三节 溶液的组成标度	4
一、物质的量	4
二、物质的量浓度	5
三、摩尔分数和质量摩尔浓度	6
(一) 摩尔分数	6
(二) 质量摩尔浓度	6
本章小结	7
参考读物	7
习题	7
第二章 稀溶液的依数性	9
第一节 溶液的蒸气压下降	9
一、蒸气压	9
二、溶液的蒸气压下降	10
第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低	12
一、溶液的沸点升高	12
(一) 液体的沸点	12
(二) 溶液的沸点升高	12
二、溶液的凝固点降低	13
(一) 纯液体的凝固点	13
(二) 溶液的凝固点降低	13
第三节 溶液的渗透压力	14
一、渗透现象和渗透压力	14
二、溶液的渗透压力与浓度及温度的关系	15
三、渗透压力在医学上的意义	16
(一) 电解质溶液的依数性	16
(二) 渗透浓度	17
(三) 体液渗透压力的测定	18
(四) 等渗、高渗和低渗溶液	19

(五) 晶体渗透压力和胶体渗透压力	20
本章小结	20
参考读物	21
习题	21
第三章 电解质溶液	23
第一节 强电解质溶液理论	23
一、强电解质和弱电解质	23
二、强电解质溶液理论要点	24
三、离子的活度和活度因子	24
第二节 酸碱的质子理论	27
一、质子酸碱的概念	27
(一) 酸碱的定义	27
(二) 酸碱反应的实质	28
(三) 酸碱质子传递平衡和平衡常数	29
二、水的质子自递平衡	29
(一) 水的质子自递平衡和水的离子积	29
(二) 水溶液的 pH	30
三、酸碱的强度	30
(一) 酸和碱的解离平衡常数	31
(二) 共轭酸碱解离平衡常数的关系	32
(三) 平衡移动	33
第三节 酸碱溶液 pH 的计算	35
一、酸碱溶液 pH 计算的一般方法	35
(一) 酸碱溶液中的基本关系式	35
(二) pH 精确计算公式	36
二、一元弱酸或弱碱溶液	36
三、多元酸碱溶液	38
四、两性物质溶液	39
(一) 两性阴离子溶液	39
(二) 由弱酸和弱碱组成的两性物质溶液	40
(三) 氨基酸型两性物质溶液	40
(四) 关于两性物质溶液中 $[H^+]$ 计算公式的推导	40
第四节 酸碱的电子理论	41
第五节 难溶强电解质的沉淀溶解平衡	42
一、溶度积和溶度积规则	42
(一) 溶度积	42
(二) 溶度积规则	44
二、沉淀平衡的移动	44
(一) 沉淀的生成	44

(二) 分级沉淀	46
(三) 沉淀的溶解	46
本章小结	47
参考读物	48
习题	49
第四章 缓冲溶液	51
第一节 缓冲溶液及缓冲机制	51
一、缓冲溶液的缓冲作用和组成	51
二、缓冲机制	51
第二节 缓冲溶液的 pH	53
一、缓冲溶液 pH 的计算公式	53
二、缓冲溶液 pH 计算公式的校正	54
第三节 缓冲容量和缓冲范围	55
一、缓冲容量	55
二、缓冲范围	57
第四节 缓冲溶液的配制	58
一、缓冲溶液的配制方法	58
二、标准缓冲溶液	60
第五节 血液中的缓冲系	61
本章小结	63
参考读物	64
习题	64
第五章 酸碱滴定法	66
第一节 滴定分析概述	66
一、滴定分析基本概念及几个常用术语	66
二、滴定分析的类型和一般过程	66
三、滴定分析反应的条件和要求	67
第二节 酸碱指示剂	67
一、酸碱指示剂的变色原理	67
二、酸碱指示剂的变色范围和变色点	69
第三节 滴定曲线和指示剂的选择	69
一、强酸与强碱的滴定	70
(一) 滴定曲线	70
(二) 指示剂的选择	71
(三) 突跃范围与酸碱浓度的关系	71
二、一元弱酸的滴定	72
(一) 滴定曲线	72

(二) 滴定曲线的特点和指示剂的选择	72
(三) 滴定突跃与弱酸强度的关系	73
三、一元弱碱的滴定	73
四、多元酸、多元碱的滴定	74
第四节 酸碱标准溶液的配制与标定	76
一、常用化学试剂的分类	76
二、酸标准溶液	77
三、碱标准溶液	77
第五节 酸碱滴定法的应用	78
一、食醋中总酸度的测定	78
二、小苏打片中碳酸氢钠含量的测定	78
三、含氮量的测定	79
四、乙酰水杨酸(阿司匹林)的测定	80
第六节 分析结果的误差和有效数字	80
一、误差产生的原因和分类	80
(一) 系统误差	80
(二) 偶然误差	81
(三) 过失误差	81
二、误差的表示方法	81
(一) 误差与准确度	81
(二) 偏差与精密度	82
三、提高分析结果准确度的方法	82
(一) 分析方法的选择	82
(二) 减小测量误差	83
(三) 增加平行测定次数	83
(四) 对照试验	83
(五) 空白试验	83
(六) 校准仪器	83
四、有效数字及其运算规则	83
(一) 有效数字	83
(二) 有效数字的修约	84
本章小结	85
参考读物	85
习题	85
第六章 化学反应热及化学反应的方向和限度	87
第一节 热力学系统和状态函数	87
一、系统、环境和过程	87
二、状态函数	88

三、热和功	88
(一) 热和功	88
(二) 体积功、可逆过程与最大功	89
第二节 能量守恒和化学反应热	90
一、内能和热力学第一定律	90
(一) 内能	90
(二) 热力学第一定律	91
(三) 等容反应热与系统的内能变化	91
二、系统的焓和等压反应热	92
三、反应进度与热化学方程式	93
(一) 反应进度	93
(二) 热化学方程式	94
四、Hess 定律和反应热的计算	95
(一) 由已知的热化学方程式计算反应热	95
(二) 由标准摩尔生成热计算反应热	96
(三) 由标准摩尔燃烧热计算反应热	98
第三节 熵和 Gibbs 自由能	99
一、自发过程及其特征	99
(一) 自发过程及其特征	99
(二) 自发的化学反应的推动力	100
二、系统的熵	100
(一) 熵的概念	100
(二) 熵增加原理	102
三、系统的自由能	102
(一) 用自由能判断化学反应方向	102
(二) 自由能的计算	103
第四节 化学反应的限度和平衡常数	107
一、化学反应的限度与标准平衡常数	107
二、用标准平衡常数判断自发反应方向	108
三、实验平衡常数	109
四、多重平衡	109
五、化学平衡的移动	110
(一) 浓度对化学平衡的影响	110
(二) 压力对化学平衡的影响	110
(三) 温度对化学平衡的影响	111
(四) Le Chatelier 原理	112
本章小结	112
参考读物	113
习题	113

第七章 化学反应速率	116
第一节 化学反应速率的表示方法	116
一、化学反应速率	116
二、化学反应的平均速率	117
三、化学反应的瞬时速率	117
第二节 反应机制和元反应	118
一、简单反应与复合反应	118
二、元反应和反应分子数	118
三、质量作用定律与速率方程式	119
(一) 质量作用定律	119
(二) 速率方程式	119
(三) 速率常数与反应级数	120
第三节 具有简单级数的反应及其特点	121
一、一级反应	121
二、二级反应	123
三、零级反应	123
第四节 化学反应速率理论简介	124
一、碰撞理论与活化能	124
(一) 有效碰撞与弹性碰撞	124
(二) 活化分子与活化能	125
二、过渡态理论简介	126
(一) 活化络合物	126
(二) 活化能与反应热	126
第五节 温度对化学反应速率的影响	127
一、Arrhenius 方程式	127
二、温度对化学反应速率影响的原因	128
第六节 催化剂对化学反应速率的影响	129
一、催化剂及催化作用	129
(一) 催化剂	129
(二) 催化剂的特点	129
二、催化作用理论	130
(一) 均相催化理论-中间产物学说	130
(二) 多相催化理论——活化中心学说	130
三、生物催化剂——酶	131
本章小结	132
参考读物	133
习题	133
第八章 氧化还原反应与电极电位	135

第一节 氧化还原反应	135
一、氧化值	135
二、氧化还原反应	136
(一) 氧化还原反应	136
(二) 半反应和氧化还原电对	136
三、氧化还原反应方程式的配平	137
第二节 原电池与电极电位	138
一、原电池	138
(一) 原电池的概念	138
(二) 电极类型和电池组成式	139
二、电极电位	140
三、标准电极电位	140
(一) 标准氢电极	140
(二) 标准电极电位	141
(三) 标准电极电位表	142
第三节 电池电动势与化学反应 Gibbs 自由能	143
一、电池电动势与化学反应 Gibbs 自由能的关系	143
二、电池标准电动势和平衡常数	144
第四节 电极电位的 Nernst 方程式及影响电极电位的因素	146
一、Nernst 方程式	146
二、电极溶液中各物质浓度对电极电位的影响	148
(一) 酸度对电极电位的影响	148
(二) 沉淀的生成对电极电位的影响	148
(三) 生成弱酸 (或弱碱) 对电极电位的影响	149
第五节 电位法测定溶液的 pH	150
一、常用参比电极	150
(一) 甘汞电极	150
(二) AgCl/Ag 电极	151
二、指示电极	151
(一) 玻璃电极	151
(二) 复合电极	152
三、电位法测定溶液的 pH	152
第六节 电化学和生物传感器	153
一、传感器概述	153
二、传感器的一般基本原理	153
(一) 表面吸附	153
(二) 界面电位	153
(三) 分子识别	154
三、电化学传感器应用举例	154

(一) K^+ 传感器	154
(二) 葡萄糖传感器	155
第七节 氧化还原滴定法	155
一、高锰酸钾法	155
(一) 高锰酸钾标准溶液的配制	156
(二) 高锰酸钾溶液的标定	156
(三) 高锰酸钾法应用举例	156
二、碘量法	157
(一) 碘标准溶液的配制和标定	157
(二) 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	158
(三) 碘量法应用举例	158
本章小结	159
参考读物	160
习题	160
第九章 原子结构和元素周期律	162
第一节 核外电子运动状态及特性	162
一、原子结构的认识史	162
二、电子的波粒二象性	163
三、测不准原理	164
四、薛定谔方程—电子运动的波动方程式	165
第二节 氢原子的波函数	166
一、波函数	166
二、量子数	167
三、概率密度和电子云	168
四、原子轨道的图形	168
(一) 氢原子轨道的角度分布图	169
(二) 电子云的角度分布图	170
五、径向分布函数图	170
第三节 多电子原子的原子结构	171
一、鲍林多电子原子能级和徐光宪公式	172
二、核外电子排布的规律	173
(一) 能量最低原理	173
(二) Pauli 不相容原理	173
(三) Hund 规则	174
第四节 原子的电子组态与元素周期表	175
一、核外电子排布与周期表	175
(一) 周期与能级组	175
(二) 族与原子的电子组态	176

(三) 元素在周期表中的分区	176
二、元素性质的周期变化规律	177
(一) 有效核电荷	177
(二) 原子半径	177
(三) 元素电负性	178
第五节 元素和人体健康	179
一、必需元素和非必需元素	179
二、必需元素的生物功能简介	181
三、环境污染中对人体有害的元素	182
本章小结	182
参考读物	183
习题	183
第十章 共价键与分子间力	185
第一节 现代价键理论	185
一、氢分子的形成	185
二、现代价键理论的要点	186
三、共价键的类型	187
(一) σ 键和 π 键	187
(二) 正常共价键和配位共价键	188
四、键参数	188
(一) 键能	188
(二) 键长	189
(三) 键角	189
(四) 键的极性	189
第二节 杂化轨道理论	190
一、杂化轨道理论的要点	190
二、轨道杂化类型及实例	190
(一) sp 型和 spd 型杂化	190
(二) 等性杂化和不等性杂化	193
第三节 价层电子对互斥理论	194
第四节 分子轨道理论简介	195
一、分子轨道理论的要点	196
二、同核双原子分子的分子轨道能级图	198
三、分子轨道理论应用实例	198
(一) 应用分子轨道理论分析几个同核双原子分子的结构	198
(二) 自由基简介	200
第五节 分子间的作用力	202
一、分子的极性与分子的极化	202

(一) 分子的极性	202
(二) 分子的极化	202
二、van der Waals 力	203
(一) 取向力	203
(二) 诱导力	203
(三) 色散力	204
三、氢键	204
本章小结	206
参考读物	207
习题	207
第十一章 配位化合物	209
第一节 配位化合物的基本概念	209
一、什么是配位化合物	209
二、配合物的组成	210
(一) 内层和外层	210
(二) 中心原子	210
(三) 配体和配位原子	210
(四) 配位数	211
(五) 配离子的电荷	211
三、配合物的命名	212
第二节 配合物的化学键理论	213
一、配合物的价键理论	213
(一) 价键理论的基本要点	213
(二) 外轨配合物和内轨配合物	213
(三) 实例	214
(四) 配合物的磁矩	215
二、晶体场理论	216
(一) 晶体场理论的基本要点	216
(二) 在八面体配位场中中心原子 d 轨道能级分裂	216
(三) 分裂能及其影响因素	217
(四) 八面体场中中心原子的 d 电子排布	218
(五) 晶体场稳定化能	219
(六) d-d 跃迁和配合物的颜色	220
第三节 配位平衡	221
一、配位平衡常数	222
二、配位平衡的移动	222
(一) 溶液酸度的影响	223
(二) 沉淀平衡的影响	223
(三) 与氧化还原平衡的关系	224

(四) 其他配位平衡的影响	226
第四节 螯合物和生物配体	227
一、螯合效应	227
二、影响螯合物稳定性的因素	228
(一) 螯合环的大小	228
(二) 螯合环的数目	229
三、生物配体	229
(一) 卟啉类化合物	229
(二) 蛋白质	230
(三) 核苷酸	230
第五节 螯合滴定	231
一、滴定时溶液酸度的控制	231
二、其他配位剂的影响	231
三、滴定终点的判断	232
四、标准溶液的配制与标定	232
五、应用示例——含钙药物中钙含量的测定	232
本章小结	233
参考读物	234
习题	234
第十二章 可见分光光度法和紫外分光光度法	236
第一节 物质的吸收光谱	236
一、物质对光的选择性吸收	236
二、物质的吸收光谱	237
第二节 分光光度法基本原理	237
一、透光率和吸光度	237
二、Lambert-Beer 定律	238
第三节 可见分光光度法	239
一、分光光度计	239
二、测定方法	241
(一) 标准曲线法	241
(二) 标准对照法	242
(三) 比吸光系数比较法	242
(四) 差示分光光度法	242
第四节 提高测量灵敏度和准确度的方法	243
一、分光光度法的误差	243
(一) 溶液偏离 Beer 定律引起的误差	243
(二) 仪器测定误差	243
(三) 主观误差	244

二、选择适当的显色剂	244
三、选择合适的测定条件	244
(一) 波长的选择	244
(二) 显色剂的用量	244
(三) 溶液的酸度	244
(四) 显色时间和温度	245
四、共存离子的干扰及其消除	245
第五节 紫外分光光度法简介	245
一、751-G 型分光光度计	246
二、紫外分光光度法的应用	246
(一) 定性鉴别	246
(二) 定量测定	247
(三) 有机化合物的结构研究	247
本章小结	248
参考读物	248
习题	248
第十三章 胶体溶液	250
第一节 分散系统和胶体分散系	250
一、分散系统及其分类	250
二、胶体分散系	251
第二节 溶胶	252
一、溶胶的基本性质	252
(一) 溶胶的光学性质	252
(二) 溶胶的动力学性质	252
(三) 溶胶的电学性质	253
二、胶团结构及溶胶的稳定性	254
(一) 胶粒带电的原因	254
(二) 胶粒的双电层结构	254
(三) 溶胶的稳定因素	255
(四) 溶胶的聚沉现象	256
三、气溶胶	257
第三节 高分子溶液	258
一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成	258
(一) 高分子化合物的结构	258
(二) 高分子化合物的柔性与分子的内旋转	259
(三) 高分子溶液的形成	259
(四) 高分子溶液的渗透压	260
二、聚电解质溶液	260
三、高分子溶液稳定性的破坏	261

四、凝胶和膜平衡	262
(一) 凝胶及其性质	262
(二) 膜平衡	263
第四节 表面活性剂和乳状液	264
一、表面活性剂	264
(一) 溶液表面的吸附	264
(二) 表面活性剂的结构	265
二、缔合胶体	266
三、乳状液	267
第五节 胶体与医学	268
一、人工肝与人工肺	268
二、医用高分子材料的血液相容性	268
三、控制释放给药与靶向给药	269
本章小结	269
参考读物	271
习题	271
附录	272
附录一 我国的法定计量单位	272
附录二 一些物理和化学的基本常数	274
附录三 平衡常数表	275
附录四 一些物质的基本热力学数据	279
附录五 一些还原半反应的标准电极电位 φ^\ominus (298.15K)	282
附录六 希腊字母表	283
习题参考答案	284
索引	289
元素周期表	299

第一章 绪 论

第一节 基础化学课程的地位和作用

一、化学是一门中心科学

自然界是由物质组成的。物质有两种基本形态,即实物(substance)和场(field)。实物具有静止质量,如分子、原子和电子等。场没有静止质量,如电场、磁场等。化学(chemistry)的研究对象主要是实物,习惯上实物也称为物质。化学是一门在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

化学的历史发展大致可以分为三个时期。17世纪中叶以前的古代和中古时期,人类的化学知识来源于以实用为目的的具体工艺过程的体验,如炼金术、炼丹术、医药学等,化学作为一门科学尚未诞生。17世纪后半叶到19世纪末的近代化学时期,科学元素论和原子-分子论相继提出,元素周期律被发现,形成了比较完整的无机化学体系和化学理论体系。同时,碳的四面体结构和苯的六元环结构的建立,使有机化学得以发展。借助于物理学的成就建立起了物理化学理论。原子量(现称为相对原子质量)的测定和物质成分的分析促进了分析化学的发展。这一时期无机化学、有机化学、物理化学和分析化学四大基础学科相继建立,化学实现了从经验到理论的重大飞跃,真正被确立为一门独立的科学。从20世纪开始,是现代化学时期。这一时期,无论在化学的理论、研究方法、实验技术以及应用方面都发生了深刻的变化,原有的四大基础学科已容纳不下新发展的事物,从而衍生出了新的分支,如高分子化学、核化学和放射化学、生物化学等。化学学科在其发展过程中还与其他学科交叉形成多种边缘学科,如环境化学、农业化学、医化学、材料化学、地球化学、计算化学等等。化学与其他学科的联系也愈来愈密切,它对农业、电子学、生物学、药学、环境科学、计算机科学、工程学、地质学、物理学、冶金学,以及其他的许多领域,都有重大贡献。化学已被公认为是一门中心科学(central science)。^{*}

化学与医学的关系很密切。早在16世纪,欧洲化学家就提出化学要为医治疾病制造药物。1800年,英国化学家Davy H发现了一氧化二氮的麻醉作用。后来乙醚的更加有效的麻醉作用被发现,使无痛外科手术和牙科手术成为可能。自那以后,又发明了许多更好的麻醉剂,包括像普鲁卡因(procaine)这样的局部麻醉剂。没有这些麻醉剂,现代的外科手术是不可能实现的。1932年,德国科学家Domagk G找到一种偶氮磺胺染料prontosil,使一位患细菌性败血症的孩子得以康复。在此启发下,化学家制备了许

^{*}1993年国际纯粹与应用化学联合会(International Union of Pure and Applied Chemistry Association,缩写IUPAC)在北京召开第34届学术大会,中心议题是“化学—21世纪的中心科学”。

多新型的磺胺药物,并开创了今天的抗生素领域。

现代化学和现代医学的关系更加密切。医学的主要任务是研究人体中生理、心理和病理现象的规律,从而寻求预防、诊断和治疗疾病的有效方法,以保障人类健康。这些都离不开化学。例如,研究生命活动的生物化学就是从无机化学、有机化学和生理学发展起来的。它利用化学的原理和方法,研究人体各组织的组成、亚细胞结构和功能、物质代谢和能量变化等生命活动。近几十年来,作为化学方面的重大进展之一,是对生物高分子(主要是核酸和蛋白质)的了解取得了突破,由此形成了一门新学科—分子生物学。分子生物学的发展使人们对生命的了解深入到分子水平,对医学和其他相关的生物学科产生了重大影响。例如,化学家证明了作为生物遗传因子的基因(gene)就是脱氧核糖核酸分子(DNA)。人们用新的化学方法来测定基因的分子结构,通过改变这些结构以制造不同的基因。这一成就应用于医学后,对人类遗传性疾病可以作出分子水平的解释,人们对这个领域在利用化学于健康方面的进展给予了很高的期望。另外,化学中发展起来的各种色谱分离技术(chromatography)给化学和医学提供了强有力的方法,起了极大的推动作用。

美国化学家 Breslow R 指出,“考虑到化学在了解生命中的重要性和药物化学对健康的重要性,在医务人员的正规教育中包括不少化学课程一事就不足为奇了。……今天的医生需要为化学在人类健康中起着更大作用的明天作好准备。”在高等医学教育中,不论我国和国外,历来都将化学作为重要的基础课之一,基础化学则是我国高等医学院校一年级的第一门化学课。基础化学的内容是根据医学专业的特点选定的,它主要包括各种水溶液的性质、有关理论和应用,化学反应的规律性及其应用,物质结构与性质的关系,滴定分析和分光光度法等。基础化学的任务是给一年级学生提供与医学相关的现代化学基本概念、基本原理及其应用的知识,在上述相关领域打下较广泛和较深入的基础。还要通过实验课的训练,让学生掌握基本实验技能,建立定量概念,培养学生动手能力。基础化学的目的,一方面是有利于学生学习后续课程,如有机化学、生物化学、生理学等,另一方面是帮助学生提高独立思考的能力、提供学生将来从事专业工作的更多思路和方法,启发学生的创新精神。

二、怎样学好基础化学

大学课程的安排较之中学课程有较大差异,学习方法与中学不尽相同。一年级学生应尽快适应大学的课程内容和教学规律,掌握学习的主动权。在掌握各学科课程的基础知识和基本技能的同时,养成高效率的学习方法,培养较强的自学能力,提高发现问题、分析问题和解决问题的能力。

基础化学提炼和融会了高等医学教育中所需的溶液理论、物理化学和胶体化学原理、物质结构的基础知识、容量分析和仪器分析部分方法等化学知识,覆盖面宽,内容浓缩紧凑。要学好基础化学,必须做好预习。在每一章教学之前,最好通篇浏览一下整章内容,以求对这章全貌有一些认识,对内容的重点和知识的难点有一定了解。学习从一开始就要争取主动,安排好学习计划,提高学习效率。

课堂听讲十分关键。教师授课包含有其教学经验,内容经过了精心组织、以利突

出重点和化解难点。有些讲授内容、比拟、分析推理和归纳会很生动和深刻,对理解很有帮助。听课时要紧跟教师的思路,积极思考,产生共鸣。特别要注意弄清基本概念,弄清基本原理。还要注意教师提出问题、分析问题和解决问题的思路和方法,从中受到启发。听课时还应适当做些笔记,重点地记下讲课内容,以备复习、回味和深入思考。

课后的复习是消化和掌握所学知识的重要过程。本门课程的特点是理论性强,有的概念比较抽象,不能企图一听就懂、一看就会。要经过反复的思考并应用一些原理去说明或解决一些问题,才能逐渐加深对基本理论和基本要领的理解和掌握。做练习有利于深入理解、掌握和运用课程内容。要重视书本例题和解习题过程中的分析方法和技巧,努力培养独立思考和分析问题、解决问题的能力。

处理好理解和记忆的关系。要学会善于运用分析对比和联系归纳的方法,搞清弄懂概念、原理、公式和方法的涵义、特点、联系和区别,应用条件和使用范围。在理解的基础上,记忆一些基本概念和基本原理的重点和重要公式,努力做到熟练掌握、灵活运用,融会贯通。

提倡学生进行自主学习,培养自学能力。除预习、复习、做练习外,阅读参考书刊是自学的重要内容之一,也是培养学生综合能力的创造精神的极好方法。只读教材课本,思路难免受到限制,如能查阅参考文献和书刊,不但可以加深理解课程内容,还可以扩大知识面,活跃思想,提高学习兴趣。大学阶段一定要养成这个习惯。

必须提及,实验课是基础化学课程的重要组成部分,是理解和掌握课程内容,学习科学实验方法,培养动手能力的重要环节。学生在实验前要预习实验内容,做到实验中原理清楚,目的性强、步骤明确。实验完毕要认真处理实验的数据、分析实验现象和问题,得出正确结论,做好实验报告。通过实验,培养严谨求实的科学态度,锻炼科学研究的基本技能。鼓励学生的创新性探索。

第二节 我国的法定计量单位

计量制度的产生和发展是与社会文明程度和科学发展水平紧密相关的。国际单位制是全世界几千年生产和科学技术发展的综合结果。1875年,17个国家在巴黎签署“米制公约”,成立国际计量委员会(CIPM),设立了国际计量局。截止到1992年1月,米制公约成员国已有47个,我国于1977年加入该组织。

1948年第9届国际计量大会(CGPM)责成CIPM创立一种使所有米制公约国都能接受的科学、简明的实用单位制。1954年第10届CGPM决定采用米、千克、秒、安培、开尔文、坎德拉作为新制的基本单位。1960年第11届CGPM将以这六个基本单位为基础的单位制命名为“国际单位制”,并用国际符号“SI”表示(SI是法文le Systeme International d' Unites的缩写)。1971年第14届CGPM又决定增加第7个基本单位摩尔(mole)。至此,国际单位制基本构成了现在的完整的形式。

国际单位制由SI单位和SI单位的倍数单位组成。其中SI单位分为SI基本单位和SI导出单位两大部分。SI单位的倍数单位由SI词头加SI单位构成。SI基本单位、

SI 导出单位和 SI 词头列入本书附录一中表 1、表 2、表 3。在实际应用中,基本单位、导出单位以及它们的倍数是单独或交叉或混合或组合使用的。因而,构成了可以覆盖整个科学技术领域的计量单位体系。

我国从 1984 年开始全面推行以国际单位制为基础的法定计量单位。一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位。根据我国的实际情况,在法定计量单位中还明确规定采用了若干可与国际单位制并用的非国际单位制单位。法定计量单位是适用于当今我国文化教育、经济建设以及科学技术各个领域的简单、科学、实用、先进的计量单位体系。本书附录一中表 4 收录了可与国际单位制并用的我国法定计量单位。

为了在各学科中具体地、正确地使用国家法定计量单位,“全国量和单位标准化技术委员会”于 1983 年制定了有关量和单位的 15 项国家标准,即 GB(GB 是汉语拼音 Guojia Biaozhun 的缩写)。后经 1986 年和 1993 年两次修订。这套新标准的代号是 GB3100~3102-93,于 1994 年 7 月 1 日开始实施。它是我国非常重要的基础性强制标准,各学科工程技术人员、大专院校师生等必须贯彻执行。本书所用量和单位均遵照这套标准编写。

第三节 溶液的组成标度

一、物质的量

物质的量(amount of substance)是表示物质数量的基本物理量。物质 B 的物质的量用符号 n_B 表示。物质的量的基本单位是摩尔(mole),单位符号为 mol。摩尔的定义是:“摩尔是一系统的物质的量,该系统中所包含的基本单元(elementary entity)数与 0.012kg 碳 12 的原子数目相等。在使用摩尔时,基本单元应予以指明,可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或这些粒子的特定组合。”

摩尔的定义中的第一句话指明,摩尔是物质的量的单位,不是质量(mass)的单位。质量的单位是千克,单位符号 kg。按定义,只要系统中基本单元 B 的数目与 0.012kg ^{12}C 的原子数目一样多,B 的物质的量就是 1mol。0.012kg ^{12}C 的原子数目是阿伏加德罗常数(Avogadro constant)的数值,阿伏加德罗常数 $L = (6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23} \text{mol}^{-1}$,这个数的精确程度是随测量技术水平提高而提高的。可见,摩尔的定义是绝对定义,不随测量技术而改变。

摩尔定义中的第二句话指出:使用摩尔时,基本单元必须同时指明。基本单元应该用粒子符号、物质的化学式或它们的特定组合表示。例如,我们说 H、 H_2 、 H_2O 、 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ 、 $\frac{1}{2}\text{SO}_4^{2-}$ 、 $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$ 等的物质的量都是可以的。但是,如果说硫酸的物质的量,含义就不清了,因为没有指明基本单元的化学式,它们可能是 H_2SO_4 或是 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的物质的量。我们说 1mol 的 H_2SO_4 具有质量 98g,1mol 的 $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 具有质量 49g,1mol 的 $(\text{H}_2$

+ $\frac{1}{2}\text{O}_2$)具有质量 18.015g 都是正确的。

“物质的量”是一个整体的专用名词,文字上不能分开使用和理解。

物质 B 的物质的量可以通过 B 的质量和摩尔质量(molar mass)求算。B 的摩尔质量 M_B 定义为 B 的质量 m_B 除以 B 的物质的量 n_B ,即

$$M_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B/n_B \quad (1.1)$$

摩尔质量的单位是千克每摩,符号为 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。当以 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 为单位时,某原子的摩尔质量的数值等于其相对原子质量 A_r ,某分子的摩尔质量的数值等于其相对分子质量 M_r 。相对原子质量和相对分子质量的单位是一(one)。

式(1.1)中符号 $\stackrel{\text{def}}{=}$ 意为“按定义等于”,在书写定义式时须以此注明。

例 1-1 0.53g Na_2CO_3 的物质的量是多少?

$$\text{解 } n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{0.53\text{g}}{106\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.0050\text{mol}$$

二、物质的量浓度

物质的量浓度(amount-of-substance concentration)定义为物质 B 的物质的量 n_B 除以混合物的体积。对溶液而言,物质的量浓度定义为溶质的物质的量除以溶液的体积,即

$$c_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B/V \quad (1.2)$$

式中 c_B 为 B 的物质的量浓度, n_B 是物质 B 的物质的量, V 是溶液的体积。

物质的量浓度的单位是摩每立方米,符号为 $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由于立方米单位太大,物质的量浓度的单位常以摩每立方分米代替,符号为 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,也可以使用摩每升、毫摩每升及微摩每升这样一些单位,符号分别为 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。本书常采用后三种单位和符号。

物质的量浓度可简称为浓度(concentration)。本书采用 c_B 表示 B 的浓度,而用 $[B]$ 表示 B 的平衡浓度。

在使用物质的量浓度时,必须指明物质的基本单元。如 $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+}) = 4\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 等。括号中的化学式符号表示物质的基本单元。

物质的量浓度在医学上也推广使用。世界卫生组织提议凡是已知相对分子质量的物质在体液内的含量均应用物质的量浓度表示。例如人体血液葡萄糖含量正常值,过去习惯表示为 70~100mg%,意为每 100ml 血液含葡萄糖 70~100mg,按法定计量单位应表示为 $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 3.9\sim 5.6\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。对于未知其相对分子质量的物质 B 则可用质量浓度(mass concentration)表示。B 的质量浓度 ρ_B 定义为 $\rho_B \stackrel{\text{def}}{=} m_B/V$,式中 m_B 为 B 的质量、 V 是溶液的体积。质量浓度的单位为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 等。

例 1-2 正常人血浆中每 100ml 含 Na^+ 326mg、 HCO_3^- 164.7mg、 Ca^{2+} 10mg,它们的物质的量浓

度(单位 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)各为多少?

$$\text{解 } c(\text{Na}^+) = \frac{326\text{mg}}{23.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1000}{100\text{ml}} = 142 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HCO}_3^-) = \frac{164.7\text{mg}}{61.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1000}{100\text{ml}} = 27.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Ca}^{2+}) = \frac{10\text{mg}}{40\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1000}{100\text{ml}} = 2.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

例 1-3 市售浓硫酸密度为 $1.84\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$, H_2SO_4 的质量分数为 96%, 计算物质的量浓度 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)$ 和 $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4)$, 单位用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

解 H_2SO_4 的摩尔质量为 $98\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的摩尔质量为 $49\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$c(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{96 \times (1.84 \times 1000)\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}{98\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 100} = 18 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{96 \times (1.84 \times 1000)\text{g}\cdot\text{L}^{-1}}{49\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \times 100} = 36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

三、摩尔分数和质量摩尔浓度

(一) 摩尔分数

摩尔分数(mole fraction)又可称为物质的量分数或物质的量比。B 的摩尔分数定义为 B 的物质的量与混合物的物质的量之比, 符号为 x_B , 单位是一(one)。即

$$x_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / \sum_A n_A \quad (1.3)$$

式中, n_B 为 B 的物质的量, $\sum_A n_A$ 为混合物的物质的量。

设溶液由溶质 B 和溶剂 A 组成, 则溶质 B 的摩尔分数为

$$x_B = n_B / (n_A + n_B)$$

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, n_A 为溶剂 A 的物质的量。同理, 溶剂 A 的摩尔分数为

$$x_A = n_A / (n_A + n_B)$$

显然 $x_A + x_B = 1$ 。

(二) 质量摩尔浓度

溶质 B 的质量摩尔浓度(molarity)定义为溶质 B 的物质的量除以溶剂的质量, 符号为 b_B , 即

$$b_B \stackrel{\text{def}}{=} n_B / m_A \quad (1.4)$$

式中 n_B 为溶质 B 的物质的量, m_A 为溶剂 A 的质量。 b_B 的单位是 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。溶质 B 的质量摩尔浓度也可以使用符号 m_B , 为避免与质量符号 m 混淆, 本书中使用符号 b_B 。

由于摩尔分数和质量摩尔浓度与温度无关, 因此在物理化学中广为应用。

例 1-4 将 7.00g 结晶草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)溶于 93.0g 水中, 求草酸的质量摩尔浓度 $b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 和摩尔分数 $x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 。

解 结晶草酸的摩尔质量 $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 126\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 而 $M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = 90.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故 7.00g 结晶草酸中草酸的质量为

$$m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{7.00\text{g} \times 90.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{126\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.00\text{g}$$

溶液中水的质量为

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 93.0\text{g} + (7.00 - 5.00)\text{g} = 95.0\text{g}$$

则

$$b(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5.00\text{g} \times 1000}{90.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 95.0\text{g}} = 0.585\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$x(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) = \frac{5.00\text{g}/90.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{(5.00\text{g}/90.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) + (95.0\text{g}/18.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 0.0104$$

本章小结

化学是一门在原子、分子层次研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。化学与医学的关系十分密切,因此,化学课程是高等医学教育的重要基础课。

基础化学根据医学专业的特点,以水溶液的性质、有关理论及应用,化学反应的规律性及其应用,物质结构与性质的关系,滴定分析和分光光度法等作为课程内容。学好基础化学,掌握与医学相关的必要化学知识,有利于后续课程的学习和学生能力的培养。

我国法定计量单位是建立在国际单位制(SI)基础上的计量制度。国际单位制的单位由 SI 基本单位、导出单位、倍数单位构成。在文化教育、经济建设和科学技术各领域必须贯彻执行国家法定计量单位。

摩尔是 SI 基本单位之一。在基础化学中用到的溶液的组成标度有物质的量浓度、质量浓度、摩尔分数和质量摩尔浓度等,它们都是国家法定计量单位。

参考读物

1. 华彤文等译. (美)布里斯罗 R 著. 化学的今天和明天——一门中心的、实用的和创造性的科学. 北京:科学出版社,1998
2. 唐有祺,王夔主编. 化学与社会. 北京:高等教育出版社,1997
3. 傅献彩主编. 大学化学(上). 北京:高等教育出版社,1999
4. 国家技术监督局计量司标准司组织编写. 量和单位国家标准实施方案. 北京:中国标准出版社,1996

习 题

1. 为什么说化学是一门中心科学? 试举几例说明化学和医学的关系。
2. SI 单位制由哪几部分组成? 请给出 5 个 SI 倍数单位的例子。
3. 求 0.01kg NaOH 、 $0.100\text{kg}(\frac{1}{2}\text{Ca}^{2+})$ 、 $0.100\text{kg}(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3)$ 的物质的量。
4. 20°C , 将 350g ZnCl_2 溶于 650g 水中, 溶液的体积为 739.5ml , 求此溶液的物质的量浓度和质量摩尔浓度。
5. 每 100ml 血浆含 K^+ 和 Cl^- 分别为 20mg 和 366mg , 试计算它们的物质的量浓度, 单位用 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示。
6. 如何用含结晶水的葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$)配制质量浓度为 $50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液 500ml ? 设

溶液密度为 $1.00\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$, 该溶液的物质的量浓度和葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的摩尔分数是多少?

7. 某患者需补充 Na^+ 5.0g , 如用生理盐水补充 ($\rho(\text{NaCl})=9.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 应需多少?

8. 溶液中 KI 与 KMnO_4 反应, 假如最终有 0.508g I_2 析出, 以 $(\text{KI} + \frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 为基本单元, 所消耗的反应物的物质的量是多少?

(魏祖期)

第二章 稀溶液的依数性

溶解是一个物理化学过程。溶解作用的结果不仅使溶质的性质发生了变化,也使溶剂的一些性质发生改变,如蒸气压下降、沸点升高、凝固点降低以及渗透现象等。这些性质只与溶质、溶剂微粒数的比值有关,而与溶质的本性无关。物理化学之父—德国的 Ostwald FW 把这些性质称为**依数性**(colligative properties)。稀溶液的依数性有明显的规律。稀溶液的依数性,尤其是溶液的渗透压力对生命科学极为重要。本章主要介绍难挥发的非电解质稀溶液的依数性,电解质溶液的依数性以及渗透压力在医学上的意义。

第一节 溶液的蒸气压下降

一、蒸 气 压

在密闭容器中注入纯水,在一定温度下,一部分动能较高的水分子将自水面逸出,扩散到水面上部的空间,形成气相(研究系统中物理性质和化学性质都相同的组成部分成为一相),这一过程称为**蒸发**(evaporation)。同时,气相的水分子也会接触到水面并被吸引到液相中,这一过程称为**凝结**(condensation)。开始阶段,蒸发过程占优势,但随着水蒸气密度的增加,凝结的速率增大,最后蒸发速率与凝结速率相等,气相和液相达到平衡:



式中 l 代表**液相**(liquid phase), g 代表**气相**(gas phase)。这时水蒸气的密度不再改变,它具有的压力也不再改变。我们将与液相处于平衡时的蒸气所具有的压力称为该温度下的**饱和蒸气压**,简称**蒸气压**(vapor pressure),用符号 p 表示,单位是 Pa(帕)或 kPa(千帕)。

蒸气压与液体的本性有关,不同的物质有不同的蒸气压。如在 20℃,水的蒸气压为 2.34 kPa,而乙醚却高达 57.6kPa。

蒸气压随温度的变化而改变。液体的蒸发是吸热过程,因此当温度升高时,式(2.1)表示的液相与气相间的平衡将向右移动,即蒸气压将随温度升高而增大。水的蒸气压与温度的关系见表 2-1。

图 2-1 反映了乙醚、乙醇、水、聚乙二醇等液体的蒸气压随温度升高而增大的情况。

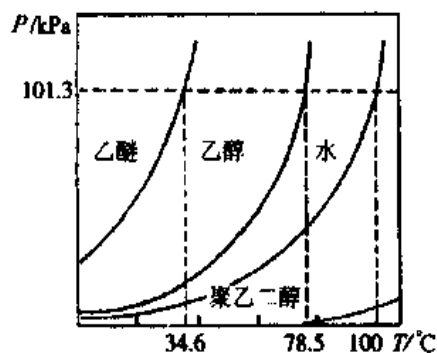


图 2-1 几种液体蒸气压与温度的关系

固体也能直接蒸发为气体,称为升华(sublimation),因而固体也具有一定的蒸气压。大多数固体的蒸气压都很小,但冰、碘、樟脑、萘等均有较显著的蒸气压。固体的蒸气压也随温度升高而增大。表 2-2 给出了不同温度下冰的蒸气压。

表 2-1 不同温度下水的蒸气压

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

表 2-2 不同温度下冰的蒸气压

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

无论是固体或是液体,蒸气压大的称为易挥发性物质,蒸气压小的称为难挥发性物质。本章讨论溶液依数性时忽略难挥发性的溶质自身的蒸气压,只考虑溶剂的蒸气压。

二、溶液的蒸气压下降

在图 2-2 的实验装置中,左管装水,右管装葡萄糖水溶液,两管由 U 型水银压力计连接,置于 56℃ 恒温浴中。实验开始时,U 型管两臂水银液面高度相等。数分钟后 U 型管两臂出现水银液面高度差,与葡萄糖溶液连接的一端水银液面升高,而与蒸馏水连接的一端水银液面降低。实验表明在相同温度下,水的蒸气压大于葡萄糖溶液的蒸气压。

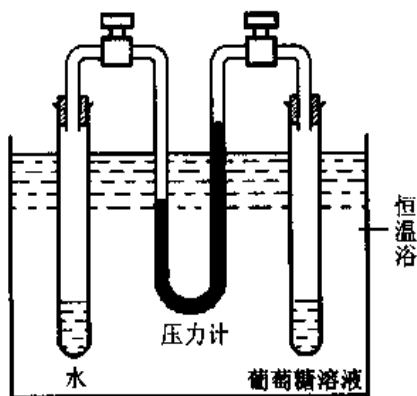


图 2-2 溶液的蒸气压下降

大量的实验证明,含有难挥发性溶质溶液的蒸气压总是低于同温度纯溶剂的蒸气压。由于溶质是难挥发性的,因此溶液的蒸气压是指溶液中溶剂的蒸气压。溶液中,溶质分子要占据部分液面,使单位时间内逸出液面的溶剂分子数相应地要比纯溶剂时少,其结果是溶液中溶剂的蒸发速率比全为溶剂时小。根据平衡移动原理,溶剂中加入难挥发性溶质后,液相中溶剂的摩尔分数下降,式(2.1)表示的液相与气相间的平衡向左移动,导致溶剂的蒸气压下降(vapor pressure lowering)。显然,溶液中

难挥发性溶质浓度愈大,溶剂的摩尔分数愈小,蒸气压下降愈多。

1887 年代法国化学家 Raoult FM 根据大量实验结果,对于难挥发性的非电解质稀溶液,得出了如下规律:

$$p = p^0 x_A \quad (2.2)$$

式中 p^0 为纯溶剂的蒸气压, p 为同温度下稀溶液上面溶剂的蒸气压, x_A 为溶液中溶剂的摩尔分数。由于 x_A 小于 1, 所以 p 必然小于 p^0 。对于只有一种溶质的稀溶液, 因为 $x_A = 1 - x_B$, 式(2.2)可以写做

$$\Delta p = p^0 - p = p^0 x_B \quad (2.3)$$

式中 Δp 是溶液蒸气压的下降, x_B 为溶质的摩尔分数。式(2.2)称为 Raoult 定律, 式(2.3)是为 Raoult 定律的另一种表达形式。

由 Raoult 定律可推导出稀溶液蒸气压下降与溶质的质量摩尔浓度 b_B 的关系:

$$\Delta p = p^0 - p \approx K b_B \quad (2.4)$$

比例系数 K 在一定温度下是一个常数, 它取决于 p^0 和溶剂的摩尔质量 M_A 。式(2.4)表明, 温度一定时, 难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降与溶质的质量摩尔浓度 b_B 成正比, 而与溶质的本性无关。

只有稀溶液^{*}的溶剂才较准确地符合 Raoult 定律。因为在稀溶液中溶剂分子之间的引力受溶质分子的影响很小, 与纯溶剂几乎相同, 所以溶剂的饱和蒸气压仅取决于单位体积内溶剂的分子数。溶液浓度变大时, 溶质对溶剂分子之间的引力有显著的影响, 溶液的蒸气压就不符合 Raoult 定律, 出现较大的误差。

稀溶液蒸气压下降的关系式推导如下:

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

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

$$\text{又} \quad b_B = \frac{n_B}{m_A}$$

$$\text{所以} \quad x_B \approx b_B M_A$$

代入式(2.3), 得

$$\Delta p = p^0 x_B \approx p^0 M_A b_B = K b_B$$

例 2-1 已知 293K 时水的饱和蒸气压为 2.338kPa, 将 6.840g 蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)溶于 100.0g 水中, 蔗糖溶液的质量摩尔浓度是多少, 蒸气压是多少?

解 蔗糖的摩尔质量为 $342.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 所以溶液的质量摩尔浓度为

$$b_B = \frac{6.840\text{g}}{342.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times \frac{1000\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}}{100.0\text{g}} = 0.2000\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$$

水的摩尔分数为

$$x_A = \frac{\frac{1000\text{g}}{18.02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{\frac{1000\text{g}}{18.02\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} + 0.2000\text{mol}} = \frac{55.49\text{mol}}{(55.49 + 0.2000)\text{mol}} = 0.9964$$

*稀溶液一般指 $b_B \leq 0.2\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 的溶液。

蔗糖溶液的蒸气压为： $p = p^0 x_A = 2.338\text{kPa} \times 0.9964 = 2.330\text{kPa}$ 。

第二节 溶液的沸点升高和凝固点降低

一、溶液的沸点升高

(一) 液体的沸点

液体的沸点(boiling point)是液体的蒸气压等于外压时的温度。液体的正常沸点(normal boiling point)是指外压为 101.3kPa 时的沸点。例如水的正常沸点是 373.15K 。没有专门注明压力条件的沸点通常都是指正常沸点。

根据液体沸点与外压有关的性质,在提取和精制对热不稳定的物质时,常采用减压蒸馏或减压浓缩的方法以降低蒸发温度,防止高温加热对这些物质的破坏。而对热稳定的注射液和对某些医疗器械的灭菌时,则常采用热压灭菌法,即在密闭的高压消毒器内加热,通过提高水蒸气的温度来缩短灭菌时间并提高灭菌效果。

(二) 溶液的沸点升高

实验表明,溶液的沸点要高于纯溶剂的沸点,这一现象称之为溶液的沸点升高(boiling point elevation)。

溶液沸点升高的原因是溶液的蒸气压低于纯溶剂的蒸气压。在图 2-3 中,横坐标表示温度,纵坐标表示蒸气压。AA'表示纯水的蒸气压曲线,BB'表示稀溶液的蒸气压曲线。从图中可以看出,溶液中水的蒸气压在任何温度下都低于同温度下的纯水的蒸气压,所以 BB'处于 AA'的下方。纯水的蒸气压等于外压 101.3kPa 时,温度 $T_b^0 = 373\text{K}$,这是水的正常沸点。此温度时溶液中水的蒸气压仍小于 101.3kPa ,只有升高温度达到 T_b 时,溶液中水的蒸气压等于外压而沸腾。溶液的沸点升高为 ΔT_b , $\Delta T_b = T_b - T_b^0$ 。

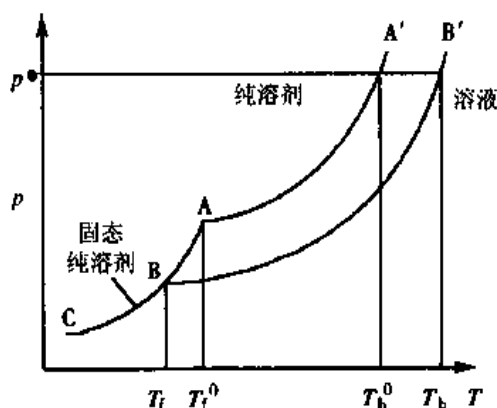


图 2-3 稀溶液的凝固点下降和沸点升高的示意图

这里要注意,纯溶剂的沸点是恒定的,但溶液的沸点却不断在变动。因为随着沸腾的进行,溶剂不断蒸发,溶液浓度不断增大,其蒸气压不断下降,沸点不断升高。直到形成饱和溶液时,溶剂在蒸发,溶质也在析出,浓度不再改变,蒸气压也不改变,此时沸点才恒定。因此,溶液的沸点是指溶液刚开始沸腾时的温度。

溶液的沸点升高 ΔT_b 与溶质的质量摩尔浓度 b_B 的关系为

$$\Delta T_b = T_b - T_b^0 = K_b b_B \quad (2.5)$$

式中 K_b 为溶剂的质量摩尔沸点升高常数,它只与溶剂的本性有关。从式(2.5)可以看出,难挥发的非电解质稀溶液的沸点升高只与溶质的质量摩尔浓度有关,而与溶质的本性无关。

表 2-3 列出了一些溶剂的沸点及 K_b 值。

表 2-3 常见溶剂的沸点(T_b)及质量摩尔沸点升高常数(K_b)
和凝固点(T_f)及质量摩尔凝固点降低常数(K_f)

溶剂	$T_b^0/^\circ\text{C}$	$K_b/(\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$	$T_f^0/^\circ\text{C}$	$K_f/(\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1})$
乙酸	118	2.93	17.0	3.90
水	100	0.512	0.0	1.86
苯	80	2.53	5.5	5.10
乙醇	78.4	1.22	-117.3	
四氯化碳	76.7	5.03	-22.9	32.0
乙醚	34.7	2.02	-116.2	1.8
萘	218	5.80	80.0	6.9

二、溶液的凝固点降低

(一) 纯液体的凝固点

图 2-4 是水和溶液的冷却曲线图。曲线(1)为纯水的理想冷却曲线。从 a 点处无限缓慢地冷却,达到 b 点(273K)时,水开始结冰。在结冰过程中温度不再变化,曲线上出现一段平台 bc,此时液体和晶体平衡共存。如果继续冷却,全部水将结成冰后,温度再下降。在冷却曲线上,这个不随时间而变的平台相对应的温度 T_f^0 称为该液体的凝固点(freezing point)。凝固点是物质的固相纯溶剂的蒸气压与它的液相蒸气压相等时的温度(即图 2-3 中 A 点对应的温度)。水的凝固点又称为冰点。

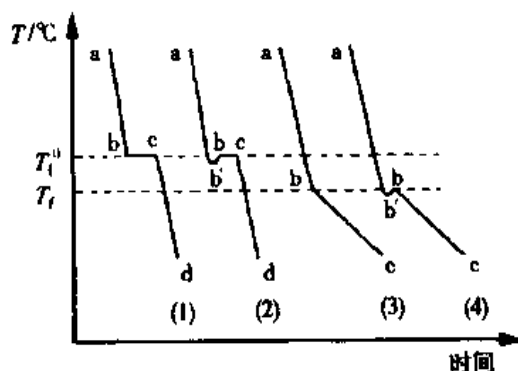


图 2-4 水和溶液的冷却曲线

曲线(2)是实验条件下的水的冷却曲线。因为实验做不到无限慢地冷却,而是较快速强制冷却,在温度降到 T_f^0 时不凝固,出现过冷现象。一旦固相出现,温度又回升而出现平台。

(二) 溶液的凝固点降低

图 2-4 中的曲线(3)是溶液的理想冷却曲线。与曲线(1)不同,当温度由 a 处冷却,达到 T_f 时,溶液中才开始结冰。 $T_f < T_f^0$ 。随着冰的析出,溶液浓度不断增大,溶液的凝固点也不断下降,于是 bc 并不是一段平台,而是一段缓慢下降的斜线。因此,溶液的凝固点是指刚有溶剂固体析出(即 b 点)的温度 T_f 。

曲线(4)是实验条件下的溶液冷却曲线,可以看出,适当的过冷使溶液凝固点的观察变得容易(温度降到 T_f 以下 b' 点又回升的最高点 b)。

难挥发性非电解质溶液的凝固点总是比纯溶剂凝固点低。这一现象被称为溶液的凝固点降低(freezing point depression)。这是由于溶液的蒸气压比纯溶剂的蒸气压低造成的,如图 2-3 所示,AC 表示固态水的蒸气压曲线,AA' 与 AC 相交于 A 点,此时冰和水

两相平衡共存,其蒸气压均为 0.610 6kPa。A 对应的温度即水的凝固点 $T_f^0 = 273\text{K}$ 。这时溶液的蒸气压要低于 0.610 6kPa,溶液和冰就不能平衡共存。由于冰的蒸气压比溶液中溶剂的蒸气压高,冰就会熔化。如果进一步降低温度到 B 点,冰的蒸气压曲线与溶液的蒸气压曲线相交,溶液中溶剂的蒸气压与冰的蒸气压相等,这时溶液和冰能平衡共存,这一温度就是溶液的凝固点。

和沸点升高一样,对难挥发性的非电解质稀溶液来说,凝固点降低正比于溶液的质量摩尔浓度,而与溶质的本性无关,即

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = K_f b_B \quad (2.6)$$

式中 K_f 称为溶剂的质量摩尔凝固点降低常数。 K_f 只与溶剂本性有关。几种溶剂的凝固点及 K_f 值列于表 2-3 中。

利用溶液的沸点升高和凝固点降低都可以测定溶质的相对分子质量,但是大多数溶剂的 K_f 值大于 K_b 值,因此同一溶液的凝固点降低值比沸点升高值大,因而灵敏度高、实验误差小;而且溶液的凝固点测定是在低温下进行的,即使多次重复测定也不会引起生物样品的变性或破坏,溶液浓度也不会变化。因此,在医学和生物科学实验中凝固点降低法的应用更为广泛。

例 2-2 将 0.638g 尿素溶于 250g 水中,测得此溶液的凝固点降低值为 0.079K,试求尿素的相对分子质量。

解 水的 $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 因为

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

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

式中 m_A 和 m_B 分别为溶剂和溶质的质量, M_B 为溶质的摩尔质量($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)。代入有关数值得

$$M(\text{CON}_2\text{H}_4) = \frac{1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.638\text{g}}{250\text{g} \times 0.079\text{K}} = 0.060\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1} = 60\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

所以,尿素的相对分子质量为 60。

溶液凝固点降低的性质还有许多实际应用。例如盐和冰的混合物可用作冷却剂。冰的表面总附有少量水,当撒上盐后,盐溶解在水中成溶液,此时溶液的蒸气压下降,当它低于冰的蒸气压时,冰就会融化。冰融化时将吸收大量的热,于是冰盐混合物的温度就会降低。采用 NaCl 和冰,温度可降到 -22°C ,用 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和冰,可降到 -55°C 。在水产事业和食品贮藏及运输中,广泛使用食盐和冰混合而成的冷却剂。

第三节 溶液的渗透压力

一、渗透现象和渗透压力

人在淡水中游泳,会觉得眼球胀痛;施过化肥的农作物,需要立即浇水,否则化肥会“烧死”植物;淡水鱼和海水鱼不能互换生活环境;因失水而发蔫的花草,浇水后又可重新复原等等,这些现象都和细胞膜的渗透现象有关。

若用一种只允许溶剂(如水)分子透过而溶质(如蔗糖)分子不能透过的半透膜(semi-permeable membrane)把溶液和纯溶剂隔开[如图 2-5(a)],由于膜两侧单位体积内溶剂分子数不等,单位时间内由纯溶剂进入溶液中的溶剂分子数要比由溶液进入纯溶剂的多,其结果是溶液一侧的液面升高[如图 2-5(b)]。溶液液面升高后,静水压力增大,驱使溶液中的溶剂分子加速通过半透膜,当静水压增大至一定值后,单位时间内从膜两侧透过的溶剂分子数相等,达到渗透平衡。

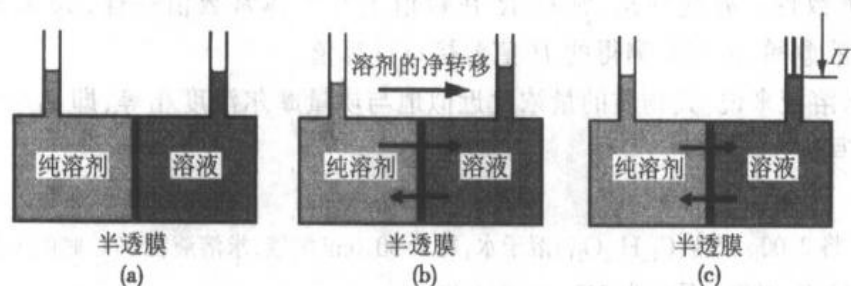


图 2-5 渗透压渗透现象和渗透压力

半透膜的存在和膜两侧单位体积内溶剂分子数不相等是产生渗透现象的两个必要条件。渗透的方向总是溶剂分子从纯溶剂一方往溶液一方,或是从单位体积内溶剂分子数多的一方往溶剂分子数少的一方。

半透膜的种类是多种多样的,通透性也不同。人工制备的火棉胶膜、玻璃纸及羊皮纸等,不仅溶剂(水)分子可以通过,溶质小分子、离子也可缓慢透过,但高分子化合物不能透过。在生化实验中应用的透析袋(dialysis tubing)和超滤膜(ultra-filtration membrane)也是用半透膜制成的,它们有不同规格(如微孔大小不同),可以阻止大于某个相对分子质量的溶质分子透过。至于生物膜(如萝卜皮、肠衣、细胞膜、毛细血管壁等)其透过性能就更为特殊和复杂。

如图 2-5(c)所示,为了使渗透现象不发生,必须在溶液面上施加一超额的压力。国家标准规定:为维持只允许溶剂通过的膜所隔开的溶液与溶剂之间的渗透平衡而需要的超额压力称为渗透压力(osmotic pressure)。渗透压力的符号为 Π ,单位为 Pa 或 kPa。渗透压力是溶液的又一种依数性。

若半透膜隔开的是浓度不等的两个非电解质溶液,渗透的方向则是溶剂分子从稀溶液一方往浓溶液一方进行,从而缩小膜两边溶液的浓度差。为了防止渗透现象发生,必须在浓溶液液面上施加一超额压力,但此压力并不等于任一溶液的渗透压力,它仅仅是两溶液渗透压力之差。

若选用一种高强度且耐高压的半透膜把纯溶剂和溶液隔开,此时如在溶液上施加的外压大于渗透压力,则溶液中将有更多的溶剂分子通过半透膜进入溶剂一侧。这种使渗透作用逆向进行的过程称为反向渗透(reverse osmosis)。反向渗透常用于从海水中快速提取淡水,成本仅为城市自来水的三倍。反向渗透还可用于废水治理中除去有毒有害物质。

二、溶液的渗透压力与浓度及温度的关系

1866年,荷兰化学家 van't Hoff 提出与理想气体方程相似的稀溶液的渗透压力方

程式:

$$\Pi V = nRT \quad (2.7)$$

$$\Pi = c_B RT \quad (2.8)$$

式中 n 为溶液中非电解质的物质的量, V 为溶液的体积, c_B 为物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), T 为绝对温度。式(2.8)称为 van't Hoff 定律。它表明稀溶液渗透压力的大小仅与单位体积溶液中溶质质点数的多少有关,而与溶质的本性无关。因此,渗透压力也是溶液的依数性。有趣的是,常数 R 在数值上与气体常数值一样,为 $8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。溶液愈稀,由实验测得的 Π 值愈接近计算值。

对稀水溶液来说,其物质的量浓度近似地与质量摩尔浓度相等,即 $c_B \approx b_B$,因此式(2.8)可改写为

$$\Pi \approx RTb_B \quad (2.9)$$

例 2-3 将 2.00g 蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶于水,配成 50.0ml 溶液,求溶液在 37°C 时的渗透压力。

解 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 的摩尔质量为 $342 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则

$$c(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = \frac{n}{V} = \frac{2.00\text{g}}{342\text{g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.0500\text{L}} = 0.117\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\Pi = c_B RT = 0.117\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310\text{K} = 302\text{kPa}$$

从这个例子可以看出, $0.117\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的蔗糖($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)溶液在 37°C 可产生 302kPa 的渗透压力,相当于 30.8 米的水柱高的压力。这一点表明渗透压力是一种强大的推动力,要用普通半透膜精确测定渗透压力是较困难的,除非这种膜有很高的机械强度,否则难以胜任。

利用稀溶液的依数性可以测定溶质的相对分子质量,但是测定小分子溶质的相对分子质量用测定渗透压力的方法则相当困难,多用凝固点降低法测定。而测定蛋白质等高分子化合物的相对分子质量时,用渗透压力法要比凝固点降低法灵敏得多,见下例。

例 2-4 将 1.00g 血红蛋白溶于适量纯水中,配置成 100ml 溶液,在 20°C 时测得溶液的渗透压力为 0.366kPa,求血红蛋白的相对分子质量。

解 根据 van't Hoff 公式,

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

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

式中 M_B 为血红蛋白的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), m_B 为血红素质量(g), V 为溶液体积(L),代入相应数值,得

$$M_B = \frac{1.00\text{g} \times 8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 293\text{K}}{0.366\text{kPa} \times 0.100\text{L}} = 6.66 \times 10^4 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

血红蛋白的浓度仅为 $1.50 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,凝固点下降仅为 $2.79 \times 10^{-4} \text{°C}$,故很难测定。但此溶液的渗透压力相当于 37.4mmH₂O,因此完全可以准确测定。

三、渗透压力在医学上的意义

(一) 电解质溶液的依数性

以上讨论的是蔗糖、尿素、蛋白质等非电解质溶液的依数性。但是在人体体液中存

在大量的强电解质,如氯化钠、碳酸氢钠等,我们必须懂得强电解质稀溶液的依数性计算。

强电解质溶液的依数性的实验值与按非电解质公式即按浓度计算所得结果的差异极大。表 2-4 列出了 NaCl、MgSO₄ 水溶液凝固点降低值。

表 2-4 一些电解质水溶液的凝固点降低值

b_B $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\Delta T_f(\text{实验值})/\text{K}$		$\Delta T_f(\text{计算值})/\text{K}$
	NaCl	MgSO ₄	
0.01	0.036 03	0.030 0	0.018 58
0.05	0.175 8	0.129 4	0.092 90
0.10	0.347 0	0.242 0	0.185 8
0.50	1.692	1.018	0.929 0

由表中数据可以看出, ΔT_f 的实验值都比计算值大。如 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,按 $\Delta T_f = K_f b_B$ 计算,应等于 0.1858 K ,实验值却是 $0.347 0$,偏高 87% ,实验值是计算值的 1.87 倍。因此,计算强电解质稀溶液的依数性时,必须引入一个校正因子 i ,沸点升高、凝固点降低和渗透压力的公式应该改写为

$$\Delta T_b = i K_b b_B \quad (2.10)$$

$$\Delta T_f = i K_f b_B \quad (2.11)$$

$$\Pi = i c_B RT \approx i b_B RT \quad (2.12)$$

这里校正因子 i 是一“分子”电解质解离出的粒子个数,在近似处理的情况下,A-B 型强电解质(如 KCl、CaSO₄、NaHCO₃ 等)及 A-B₂ 或 A₂-B 型强电解质如(MgCl₂、Na₂SO₄ 等)的校正因子 i 分别为 2 和 3 。

在研究 van't Hoff 的依数性定律不适用于电解质溶液的原因中,瑞典化学家 Arrhenius SA 大胆地提出了电离理论,指出强电解质在稀溶液中全部解离,所以近似认为单位体积内的粒子数(离子)是同浓度的非电解质溶液粒子数(分子数)的整数倍,阐明了 i 的物理意义,指出它与解离度 α 的关系: $\alpha = i - 1$ 。 i 为什么比整数倍小一些的问题,后来由强电解质溶液理论作出解释。

例 2-5 临床上常用的生理盐水是 $9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 溶液,求溶液在 37°C 时的渗透压力。

解 NaCl 在稀溶液中完全解离, i 近似等于 2 ,NaCl 的摩尔质量为 $58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

根据 $\Pi = i c_B RT$ 有:

$$\Pi = \frac{2 \times 9.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \times 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 310 \text{ K}}{58.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 7.9 \times 10^2 \text{ kPa}$$

(二) 渗透浓度

由于渗透压力是依数性,它仅与溶液中溶质粒子的浓度有关,而与粒子的本性无关。我们把溶液中产生渗透效应的溶质粒子(分子、离子)统称为渗透活性物质。根据 van't Hoff 定律,在一定温度下,对于任一稀溶液,其渗透压力应与渗透活性物质的物质的量浓度成正比。因此,也可以用渗透活性物质的物质的量浓度来衡量溶液渗透压力的大小。

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

例 2-6 计算医院补液用的 $50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 葡萄糖溶液和 $9.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液(生理盐水)的渗透浓度(以 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示)。

解 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)的摩尔质量为 $180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 溶液的渗透浓度为

$$c_{os} = \frac{50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \times 1000\text{mmol/mol}}{180\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 278\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

NaCl 的摩尔质量为 $58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, NaCl 溶液中渗透活性物质为 Na^+ 和 Cl^- , 因此, $9.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液的渗透浓度为:

$$c_{os} = \frac{9.00\text{g}\cdot\text{L}^{-1} \times 1000\text{mmol/mol}}{58.5\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 2 = 308\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$$

表 2-5 列出了正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度。

表 2-5 正常人血浆、组织间液和细胞内液中各种渗透活性物质的渗透浓度

渗透活性物质	血浆中浓度	组织间液中浓度	细胞内液中浓度
	$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
Na^+	144	137	10
K^+	5	4.7	141
Ca^{2+}	2.5	2.4	
Mg^{2+}	1.5	1.4	31
Cl	107	112.7	4
HCO_3^-	27	28.3	10
HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^-	2	2	11
SO_4^{2-}	0.5	0.5	1
磷酸肌酸			45
肌肽			14
氨基酸	2	2	8
肌酸	0.2	0.2	9
乳酸盐	1.2	1.2	1.5
三磷酸腺苷			5
一磷酸己糖			3.7
葡萄糖	5.6	5.6	
蛋白质	1.2	0.2	4
尿素	4	4	4
$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	303.7	302.2	302.2

(三) 体液渗透压力的测定

由于直接测定溶液的渗透压力比较困难,而测定溶液的凝固点降低比较方便,因此,临床上对血液、胃液、唾液、尿液、透析液、组织细胞培养液的渗透压力的测定通常是用“冰点渗透压力计”通过测定溶液的凝固点降低值来推算。

冰点渗透压力计的主要部件有半导体制冷装置、高精度测温系统、过冷引晶装置。

渗透压力的测定步骤:

1. 在冷槽中加入 40ml 不冻液,打开冷却半导体制冷装置发热端的水管;
2. 开电源,预热 20min;
3. 用 $300\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $800\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaCl 标准溶液校正仪器;

4. 取 1ml 体液样品置于试管,放入冷槽,测定渗透压力,仪器液晶自动显示结果。

例 2-7 测得人体血液的凝固点降低值 $\Delta T_f = 0.56^\circ\text{C}$, 求在体温 37°C 时的渗透压力。

解 $\Delta T_f = K_f b_B \quad b_B = \Delta T_f / K_f$

$$\Pi = b_B RT = \frac{\Delta T_f}{K_f} RT = \frac{0.56\text{K}}{1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}} \times 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \times (273 + 37)\text{K} = 7.8 \times 10^2 \text{kPa}$$

所以人体血液在体温 37°C 时的渗透压力为 $7.8 \times 10^2 \text{kPa}$ 。

(四) 等渗、高渗和低渗溶液

溶液渗透压力的高低是相对的,半透膜两边溶液那一个渗透压力高,它就是高渗溶液。医学上的等渗、高渗和低渗溶液是以血浆的渗透压力为标准确定的。从表 2-5 可知,正常人血浆的渗透浓度为 $303.7\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。实验求得血浆的凝固点下降值为 0.553°C , 据此求得血浆的渗透浓度为 $297\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。所以临床上规定渗透浓度在 $280 \sim 320\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液为等渗溶液。如生理盐水、 $12.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaHCO_3 溶液等是等渗溶液 (isotonic solution)。渗透浓度 $c_{os} > 320\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的称高渗溶液 (hypertonic solution), 渗透浓度 $c_{os} < 280\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的称低渗溶液 (hypotonic solution)。在实际应用时,略低于(或略超过)此范围的溶液,在临床上也看做等渗溶液,如 $50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖溶液。

在临床治疗中,当为病人大剂量补液时,要特别注意补液的渗透浓度,否则可能导致机体内水分调节失常及细胞的变形和破坏。如人红细胞的形态与其所处的介质渗透压力有关,这可以从红细胞在不同浓度的 NaCl 溶液中的形态加以说明(见图 2-6)。

若将红细胞置于 $9.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl (生理盐水)中,在显微镜下观察,看到红细胞的形态没有什么改变[图 2-6(a)]。这是因为生理盐水与红细胞内液的渗透压力相等,细胞内外液处于渗透平衡状态。

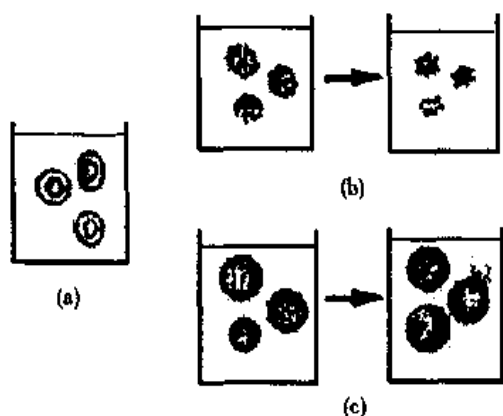


图 2-6 红细胞在不同含量的 NaCl 溶液中的形态示意图
(a) 在生理盐水中 (b) 在较浓的 NaCl 溶液中
(c) 在较稀的 NaCl 溶液中

若将红细胞置于较浓的 NaCl 溶液(如 $15\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中,在显微镜下可见红细胞逐渐皱缩[图 2-6(b)],皱缩的红细胞互相聚结成团。若此现象发生于血管内,将产生“栓塞”。产生这些现象的原因是红细胞内液的渗透压力低于浓 NaCl 溶液,红细胞内的水向外渗透引起。

若将红细胞置于稀 NaCl 溶液(如 $3.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)中,在显微镜下观察可见红细胞先是逐渐胀大,最后破裂[图 2-6(c)],释放出红细胞内的血红蛋白使溶液染成红色,医学上称之为溶血(hemolysis)。产生这种现象的原因是细胞内溶液的渗透压力高于外液,外液的水

向细胞内渗透所致。

临床医师根据体液渗透压力的测定数据,可以对病人的水与电解质平衡状况作出估计。

(五) 晶体渗透压力和胶体渗透压力

血浆等生物体液是电解质(如 NaCl 、 KCl 、 NaHCO_3 等)、小分子物质(如葡萄糖、尿素、氨基酸等)和高分子物质(蛋白质、糖类、脂质等)溶解于水而形成的复杂的混合物。在医学上,习惯把电解质、小分子物质统称为晶体物质,由它们产生的渗透压力称**晶体渗透压力**(crystalloid osmotic pressure);而把高分子物质称为胶体物质,由它们产生的渗透压力称**胶体渗透压力**(colloidal osmotic pressure)。血浆中高分子胶体物质的质量浓度约为 $70\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,小分子晶体物质约为 $7.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。虽然高分子胶体物质含量高,但由于它们的相对分子质量大,单位体积血浆中的质点数少,产生的渗透压力小,37℃ 仅为 2.9~4.0kPa;小分子晶体物质含量虽少,但由于它们的相对分子质量小,有的又可解离成离子,单位体积血浆中的质点数多。因此,人体血浆的渗透压力主要来源于晶体渗透压力(约占 99.5%),胶体渗透压力只占极少一部分。

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

血浆胶体渗透压力虽小,但在调节血容量(人体血液总量)及维持血浆和组织间液之间的水平衡方面却有着重要的作用。这是因为当血液流经毛细血管时,血浆中的水和晶体小分子物质均可自由通过毛细血管壁,晶体小分子物质在血浆和组织间液中的浓度基本相同。因此,血浆晶体渗透压力虽大,但对水进出毛细血管并不起任何调节作用。然而,间隔血浆和组织间液的毛细血管壁对于蛋白质等高分子胶体物质不表现通透性,在正常情况下,血浆中的蛋白质浓度比组织间液高,因此,由蛋白质等高分子所产生的胶体渗透压力得以充分表现。而机体也正是依靠这一特点,一方面使毛细血管从组织间液“吸取”水分(水从组织间液向毛细血管渗透),另一方面又可对抗血流动力学的静压(由于心脏收缩产生),以阻止血管内水分过分渗到组织间液中,从而维持着血管内外水的相对平衡,使血容量得以保持。如果由于某种原因,造成血浆中蛋白质减少,血浆胶体渗透压力降低,血浆中的水就会过多的通过毛细血管壁进入组织间液,造成血容量降低而组织间液增多,这是形成水肿的原因之一。临床上对大面积烧伤或由于失血过多而造成血容量降低的患者进行补液时,除补以生理盐水外,同时还需要输入血浆或右旋糖酐等代血浆,以恢复血浆的胶体渗透压力并增加血容量。

细胞和它的外环境的一切联系都必须通过细胞膜。细胞膜是生物半透膜,功能极其复杂。它将细胞内液和外液隔开。细胞膜不仅不允许蛋白质等高分子自由通过,也不允许 Na^+ 、 K^+ 等小分子晶体物质自由通过。由于晶体渗透压力远大于胶体渗透压力,因此,晶体渗透压力是决定细胞间液和细胞内液水分转移的主要因素。如果人体由于某种原因而缺水时,细胞外液中盐的浓度将相对升高,晶体渗透压力增大,于是使细胞内液的水分子通过细胞膜向细胞外液渗透,造成细胞失水。如果大量饮水或输入过多的葡萄糖溶液(葡萄糖在血液内氧化而逐渐失去渗透活性),则使细胞外液盐浓度降低,晶体渗透压力减少,细胞外液的水分子向细胞内液中渗透,严重时可产生水中毒。

本章小结

难挥发性非电解质稀溶液的依数性只与溶质、溶剂微粒数的比值有关,而与溶质的

本性无关,不管溶质是葡萄糖还是尿素,只要质量摩尔浓度相同,溶液中溶剂的蒸气压下降、溶液的沸点升高和凝固点降低以及溶液的渗透压力就相同。

Raoult FM研究了溶液的蒸气压下降,Raoult定律可表示为

$$p = p^0 x_A \text{ 或 } \Delta p = p^0 x_B \approx p^0 M_A b_B = K b_B$$

由于溶液的蒸气压下降导致溶液的沸点升高和凝固点降低:

$$\Delta T_b = K_b b_B; \Delta T_f = K_f b_B$$

渗透压力是溶液的内在特性,等于“超额压力”。溶液都有渗透压力,但不一定发生渗透现象。渗透现象产生的条件,一是有半透膜存在,二是膜两边存在渗透浓度差。渗透的方向是溶剂分子从溶剂一方通过膜进入溶液,或由稀溶液进入浓溶液。

van't Hoff公式是 $\Pi = c_B RT$,它指出了渗透压力与温度、浓度的关系。

电解质溶液的依数性公式为

$\Delta T_b = iK_b b_B, \Delta T_f = iK_f b_B, \Pi = icRT \approx ib_B RT$ 。 i 称为校正因子,NaCl、NaHCO₃的 $i=2$,CaCl₂、Na₂SO₄的 $i=3$ 。

渗透压力与医学关系密切。在一定温度下要使膜两边的溶液达到渗透平衡,两溶液的渗透浓度必须相等。医学将渗透浓度为 $280 \sim 320 \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液称为等渗溶液,细胞在等渗溶液中形态不发生改变。

四种依数性之间关系密切,测出一种依数性则可以求出另一种依数性。

利用依数性如凝固点降低或溶液的渗透压力可以测定物质的相对分子质量。

参 考 读 物

1. 谢高阳译。(美)Nash L K著. 稀溶液依数性定律. 化学通报,1982,(10):49-52
2. 高执棣. 渗透平衡的三种效应及渗透温概念. 大学化学,1991,6(4):17-19
3. 傅献彩. 大学化学(上册). 北京:高等教育出版社,1999,64-69,77
4. 华彤文,杨骏英,陈景祖等. 普通化学原理. 第二版. 北京大学出版社,1993. 55-70

习 题

1. 水在 20°C 时的饱和蒸气压为 2.34kPa 。若于 100g 水中溶有 10.0g 蔗糖 ($M_r = 342$),求此溶液的蒸气压。
2. 甲溶液由 1.68g 蔗糖 ($M_r = 342$)和 20.00g 水组成,乙溶液由 2.45g $M_r = 690$ 的某非电解质和 20.00g 水组成。
 - (1)在相同温度下,哪份溶液的蒸气压高?
 - (2)将两份溶液放入同一个恒温密闭的钟罩里,时间足够长,两份溶液浓度会不会发生变化,为什么?
 - (3)当达到系统蒸气压平衡时,转移的水的质量是多少?
3. 现有碳的质量分数 $\omega(\text{C}) = 0.944$ 的某种难挥发碳氢化合物 2.00g 。在 20°C 时将它溶解在 100g 苯中,使苯的蒸气压从 9.9538kPa 降低到 9.8672kPa ,试求此碳氢化合物的化学式。
4. 将 2.80g 难挥发性物质溶于 100g 水中,该溶液在 101.3kPa 下,沸点为 100.51°C 。求该溶质的相对分子质量及此溶液的凝固点。($K_b = 0.512 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$, $K_f = 1.86 \text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)
5. 烟草有害成分尼古丁的实验式是 $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}$,今将 538mg 尼古丁溶于 10.0g 水,所得溶液在 101.3kPa 下的沸点是 100.17°C 。求尼古丁的分子式。

6. 溶解 3.24g 硫于 40.0g 苯中, 苯的凝固点降低 1.62°C 。求此溶液中硫分子是由几个硫原子组成的? ($K_f = 5.12\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

7. 试比较下列溶液的凝固点的高低:(苯的凝固点为 5.5°C , $K_f = 5.12\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, 水的 $K_f = 1.86\text{K}\cdot\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)

(1) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 蔗糖的水溶液; (2) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇的水溶液;

(3) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲醇的苯溶液; (4) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氯化钠水溶液。

8. 试排出在相同温度下下列溶液渗透压力由大到小的顺序:

(1) $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (2) $c[(1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3] = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

(3) $c[(1/3)\text{Na}_3\text{PO}_4] = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; (4) $c(\text{NaCl}) = 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

9. 今有一氯化钠溶液, 测得凝固点为 -0.26°C , 下列说法哪个正确, 为什么?

(1) 此溶液的渗透浓度为 $140\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$;

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

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

(4) 此溶液的渗透浓度为 $7153\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

10. 100ml 水溶液中含有 2.00g 白蛋白, 25°C 时此溶液的渗透压力为 0.717kPa 求白蛋白的相对分子质量。

11. 测得泪水的凝固点为 -0.52°C , 求泪水的渗透浓度及 37°C 时的渗透压力。

12. 今有两种溶液, 一为 1.50g 尿素 ($M_r = 60.05$) 溶于 200g 水中, 另一为 42.8g 某非电解质溶于 1000g 水中, 这两种溶液在同一温度下结冰, 试求该非电解质的相对分子质量。

(祁嘉义)

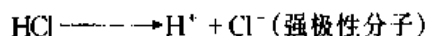
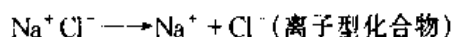
第三章 电解质溶液

电解质(electrolyte)是溶于水或熔融状态下能导电的化合物,这些化合物的水溶液称为电解质溶液。人体体液如血浆、胃液、泪水和尿液等都含有许多电解质离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 HPO_4^{2-} 、 H_2PO_4^- 、 SO_4^{2-} 等离子是维持人体体液渗透浓度和 pH 必需的成分。它们在体液中所存在的状态及含量,关系到体液渗透平衡和体液的酸碱度,并对神经、肌肉等组织的生理、生化功能起着重要的作用。因此,掌握电解质溶液的基本理论、基本特性和变化规律等知识,对医学科学的学习是十分重要的。

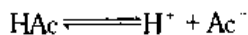
第一节 强电解质溶液理论

一、强电解质和弱电解质

电解质可分为强电解质和弱电解质两类。在水溶液中能完全解离成离子的化合物就是强电解质(strong electrolyte),如 NaCl 、 CuSO_4 等物质,它们的晶体是由离子组成的,因而在熔融状态下也能导电。弱电解质(weak electrolyte)在水溶液中只能部分解离成离子,如 HAc 、 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等物质在水溶液中只有很少部分解离成离子,它们大部分还是以分子的形式存在溶液中,这些物质都是弱电解质。从结构上区分,强电解质包括离子型化合物(如氯化钠,氢氧化钾)和强极性分子(如氯化氢)。它们在水溶液中完全解离成离子,不存在解离平衡。例如



弱电解质在水溶液中只有部分分子解离成离子,这些离子又互相吸引,一部分重新结合成分子,因而解离过程是可逆的,在溶液中建立一个动态的解离平衡。例如醋酸的解离



电解质的解离程度可以定量地用解离度来表示,解离度(degree of dissociation) α 是指电解质达到解离平衡时,已解离的分子数和原有的分子总数之比。

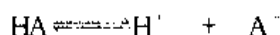
$$\alpha = \frac{\text{已解离的分子数}}{\text{原有分子总数}} \quad (3.1)$$

解离度的单位为—(one),习惯上也可以百分率来表示。

解离度 α 可通过测定电解质溶液的依数性如 ΔT_f 、 ΔT_b 或 Π 等求得。

例 3-1 某一弱电解质 HA 溶液,其质量摩尔浓度 $b(\text{HA})$ 为 $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,测得此溶液的 ΔT_f 为 0.21°C ,求该物质的解离度。

解 设该物质的解离度为 α ,HA 在水溶液中达到解离平衡时,则有



平衡时 $0.1 - 0.1\alpha$ 0.1α 0.1α

HA 达到解离平衡后,溶液中所含未解离部分和已解离成离子部分的总浓度为

$$\begin{aligned} [\text{HA}] + [\text{H}^+] + [\text{A}^-] &= [(0.1 - 0.1\alpha) + 0.1\alpha + 0.1\alpha] \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ &= 0.1(1 + \alpha) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

根据 $\Delta T_f = K_f b$ 得

$$\begin{aligned} 0.21\text{K} &= 1.86\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.1(1 + \alpha) \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \\ \alpha &= 0.125 = 12.5\% \end{aligned}$$

因此 HA 的解离度为 12.5%。

对于不同的电解质,由于其本性不同,它们的解离度的差别也很大。通常按解离度的大小,把质量摩尔浓度为 $0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的电解质溶液中解离度大于 30% 的称为强电解质,解离度小于 5% 的称为弱电解质,而解离度介于 5% ~ 30% 的称为中强度电解质。

强电解质在水溶液中是完全解离的,它们不存在分子,全部都以离子的形式存在。理论上,它们的解离度应为 100%。但从一些实验结果表明,其解离度并不是 100%。对强电解质溶液而言,实验求得的解离度称为表观解离度。如何来解释这种相互矛盾的现象呢?这是强电解质溶液理论需要解决的问题。

二、强电解质溶液理论要点

1923 年 Debye P 和 Hückel E 提出了电解质离子相互作用理论(ion interaction theory)。其要点为:①强电解质在水中是全部解离的;②离子间通过静电力相互作用,每一个离子都被周围电荷相反的离子包围着,形成所谓离子氛(ion atmosphere)。

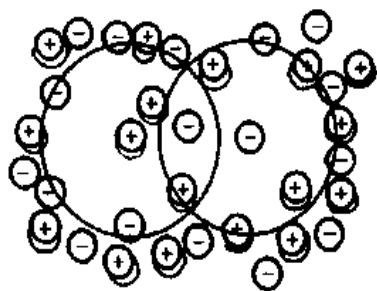


图 3-1 离子氛示意图

离子氛是一个平均统计模型,虽然一个离子周围的电荷相反离子并不均匀,但统计结果作为球形对称分布处理。如图 3-1 所示,每一个离子氛的中心离子同时又是另一个离子氛的反电荷离子的成员。由于离子氛的存在,离子间相互作用而互相牵制,强电解质溶液中的离子并不是独立的自由离子,不能完全自由运动,因而不能百分之百地发挥离子应有的效能。

Debye-Hückel 理论用于 1-1 价型电解质的稀溶液比较成功。现在已知,在强电解质溶液中,特别是浓度不低时,正、负离子会部分缔合成离子对作为独立单位而运动,使溶液中自由离子的浓度降低。

三、离子的活度和活度因子

由于离子氛和离子对的存在,实验测得强电解质溶液的解离度低于 100%,溶液的依数性数值也比全以自由离子存在时要小。溶液离子浓度愈大,离子价数愈高,这种偏差也愈大。因此,实验测出的解离度,并不代表强电解质在溶液中的实际解离度,故称“表观解离度”。表观解离度小于理论解离度,因此离子的有效浓度(即表观浓度)总比理论浓度要小,这个有效浓度就是活度(activity),它是电解质溶液中实际上能起作用的

离子浓度,通常用 a 表示,它的单位为—(one)。对于液态和固态的纯物质以及稀溶液中的溶剂(如水),其活度均视为 1。活度 a_B 与溶液浓度 c_B 的关系为

$$a_B = \gamma_B \cdot c_B / c^\ominus \quad (3.2)$$

式中 γ_B 称为溶质 B 的活度因子(activity factor), c^\ominus 为标准态的浓度(即 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)。一般来说,由于 $a_B < c_B$,故 $\gamma_B < 1$ 。溶液愈稀,离子间的距离愈大,离子间的牵制作用愈弱,离子氛和离子对出现的机会愈少,活度与浓度间的差别就愈小。因此

(1)当溶液中的离子浓度很小,且离子所带的电荷数也少时,活度接近浓度,即 $\gamma_B \approx 1$ 。

(2)溶液中的中性分子也有活度和浓度的区别,不过不像离子的区别那么大,所以,通常把中性分子的活度因子视为 1。

(3)对于弱电解质溶液,因其离子浓度很小,一般可以把弱电解质的活度因子也视为 1。

在电解质溶液中,由于正、负离子同时存在,目前单种离子的活度因子不能由实验测定,但可用实验方法来求得电解质溶液离子的平均活度因子 γ_{\pm} 。对 1-1 价型电解质的离子平均活度因子定义为阳离子和阴离子的活度因子的几何平均值,即 $\gamma_{\pm} = \sqrt{\gamma_+ \cdot \gamma_-}$,式中 γ_+ 和 γ_- 分别是正、负离子的活度因子。而离子的平均活度等于阳离子和阴离子活度的几何平均值,即 $a_{\pm} = \sqrt{a_+ \cdot a_-}$ 。表 3-1 列出了 25℃ 时一些强电解质的离子平均活度因子。

表 3-1 一些强电解质的离子平均活度因子(25℃)

$b_i / (\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1})$	0.001	0.005	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
HCl	0.966	0.928	0.904	0.803	0.796	0.753	0.809
KOH	0.96	0.93	0.90	0.82	0.80	0.73	0.76
KCl	0.965	0.927	0.901	0.815	0.769	0.651	0.606
H ₂ SO ₄	0.830	0.637	0.544	0.340	0.265	0.154	0.130
Ca(NO ₃) ₂	0.88	0.77	0.71	0.54	0.48	0.38	0.35
CuSO ₄	0.74	0.53	0.41	0.21	0.16	0.068	0.047

离子的活度因子,是溶液中离子间作用力的反映,与溶液中的离子浓度和所带的电荷有关。为此人们引入了离子强度(ionic strength)的概念,其定义为*

$$I \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} \sum b_i Z_i^2 \quad (3.3)$$

式中, b_i 和 z_i 分别为溶液中第 i 种离子的质量摩尔浓度和该离子的电荷数,近似计算时,也可以用 c_i 代替 b_i 。 I 的单位为 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

例 3-2 计算下列溶液的离子强度:(1) $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaNO₃ 溶液;(2) $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ Na₂SO₄ 溶液;(3) $0.020\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ KBr + $0.030\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ZnSO₄ 溶液。

*根据我国国家标准 GB3102.8-93 的规定,离子强度的定义如式(3.3)。以前标准项也有用物质的量浓度 c 者, $I = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$ 。在计算活度因子时,无论使用质量摩尔浓度还是物质的量浓度,其差别甚微。

$$\text{解 (1)} I = \frac{1}{2} [b(\text{Na}^+) z^2(\text{Na}^+) + b(\text{NO}_3^-) z^2(\text{NO}_3^-)] = \frac{1}{2} [(0.10 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(+1)^2 + (0.10 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(-1)^2] = 0.10 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(2) I = \frac{1}{2} [b(\text{Na}^+) z^2(\text{Na}^+) + b(\text{SO}_4^{2-}) z^2(\text{SO}_4^{2-})] = \frac{1}{2} [(0.20 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(+1)^2 + (0.1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(-2)^2] = 0.30 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

$$(3) I = \frac{1}{2} [b(\text{K}^+) z^2(\text{K}^+) + b(\text{Br}^-) z^2(\text{Br}^-) + b(\text{Zn}^{2+}) z^2(\text{Zn}^{2+}) + b(\text{SO}_4^{2-}) z^2(\text{SO}_4^{2-})] = \frac{1}{2} [(0.020 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(+1)^2 + (0.020 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(-1)^2 + (0.030 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(+2)^2 + (0.030 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})(-2)^2] = 0.14 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$$

离子强度 I 反映了离子间作用力的强弱, I 值愈大, 离子间的作用力愈大, 活度因子就愈小; 反之, I 值愈小, 离子间的作用力愈小, 活度因子就愈大。Debye-Hückel 从理论上导出某离子的活度因子与溶液的离子强度关系如下

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \sqrt{I} \quad (3.4)$$

式中 z_i 为离子 i 的电荷数, A 为常数, I 是以 $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 为单位时离子强度的值, 在 298.15K 的水溶液中 A 值为 0.509。

若求电解质离子的平均活度因子时, 上式可改为下列形式:

$$\lg \gamma_{\pm} = -A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} \quad (3.5)$$

z_+ 和 z_- 分别是正、负离子所带的电荷数。上式只适用于离子强度小于 $0.01 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的极稀溶液。

对于较高离子强度的溶液, Debye-Hückel 方程可修正为

$$\lg \gamma_i = \frac{-A z_i^2 \sqrt{I}}{1 - \sqrt{I}}$$

或

$$\lg \gamma_{\pm} = \frac{-A |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I}}{1 - \sqrt{I}}$$

此式对离子强度高达 $0.1 \sim 0.2 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的 1-1 价型电解质, 均可得到较好的结果。

本书除特别申明外, 对稀溶液一般不考虑活度因子的校正。但在生物体中, 电解质离子以一定的浓度和一定的比例存在于体液中, 离子强度对酶、激素和维生素的功能影响不能忽视。

例 3-3 试计算 $0.010 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液在 25℃ 时的离子强度、活度因子、活度和渗透压。

$$\begin{aligned} \text{解 } I &= \frac{1}{2} \sum_i b_i z_i^2 \\ &= \frac{1}{2} [0.010 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (+1)^2 + 0.010 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \times (-1)^2] = 0.010 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \end{aligned}$$

由计算可知, 对于 1-1 价型的强电解质, 其离子强度在数值上等于浓度。

$$\lg \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ \cdot z_-| \sqrt{I} = -0.509 \times |(+1) \times (-1)| \times \sqrt{0.010} = -0.051$$

$$\gamma_{\pm} = 0.89$$

$$a_{\pm} = \gamma_{\pm} \cdot c = 0.89 \times 0.010 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} = 0.0089$$

根据

$$\Pi = iaRT, i = 2$$

$$\Pi = 2 \times 0.0089 \times 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15 \text{K} = 4.41 \times 10^4 (\text{Pa}) = 44.1 \text{kPa}$$

实验测得 Π 值为 43.1kPa, 与上述用离子活度计算的 Π 值比较接近, 与不考虑活度时的计算值 (49.6kPa) 相差较大。

第二节 酸碱的质子理论

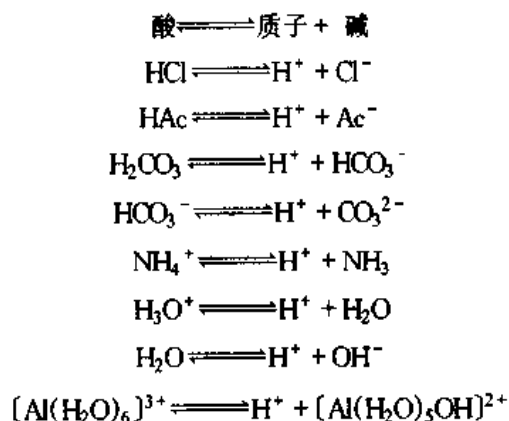
酸和碱是两类重要的电解质。人们在研究酸碱物质的性质与组成及结构的关系方面, 有 Arrhenius SA 的电离理论、Brønsted JN 与 Lowry TM 的质子理论和 Lewis GN 的电子理论等酸碱理论。电离理论已在中学介绍过, 本节将介绍酸碱质子理论。

一、质子酸碱的概念

Arrhenius 的电离理论把酸碱反应只限于水溶液中, 把酸碱范围也限制在能解离出 H^+ 或 OH^- 的物质。这种局限性就必然产生许多与化学事实相矛盾的现象。有些物质如 NH_4Cl 水溶液呈酸性, Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 等物质的水溶液呈碱性, 但前者自身并不含 H^+ , 后者也不含有 OH^- , 为此, 又提出了许多酸碱理论。酸碱的质子理论就是其中的一种。

(一) 酸碱的定义

酸碱质子理论 (proton theory of acid and base) 认为: 凡能给出质子 (H^+) 的物质都是酸 (acid), 凡能接受质子的物质都是碱 (base)。即酸是质子的给体, 碱是质子的受体。酸和碱不是孤立的, 酸给出质子后所余下的部分就是碱, 碱接受质子后即成为酸。酸与碱的关系可用下式表示为



关系式左边的物质都是酸, 它可以是分子、阳离子或阴离子; 右边的物质是碱和 H^+ , 碱也可以是分子、阳离子或阴离子。

上述的关系式又称为酸碱半反应 (half reaction of acid-base) 式, 酸碱半反应两边的酸碱物质称为共轭酸碱对 (conjugated pair of acid-base)。一种酸释放一个质子后形成其共轭碱 (conjugate base), 或者说一种碱结合一个质子后而形成其共轭酸 (conjugate acid)。酸比它的共轭碱多一个质子。由此可见, 酸和碱相互依存, 又可以互相转化。若酸给出质子的倾向愈强, 则其共轭碱接受质子的倾向愈弱; 若碱接受质子的倾向愈强, 则其共轭酸给出质子的倾向愈弱。

从质子酸碱的概念可以看出:

(1) 有的物质在某个共轭酸碱对中是酸, 但在另一个共轭酸碱对中却是碱, 这种物

质就称为两性物质(amphoteric substance)。例如: H_2O 对 OH^- 是酸,但对 H_3O^+ 却是碱; HCO_3^- 对 CO_3^{2-} 是酸,但对 H_2CO_3 却是碱。因此, H_2O 、 HCO_3^- 等都是两性物质。

(2) Na_2CO_3 , 在 Arrhenius 电离理论中称为盐,但酸碱质子理论则认为 CO_3^{2-} 是碱,而 Na^+ 是非酸非碱物质,它既不给出质子,又不接受质子。

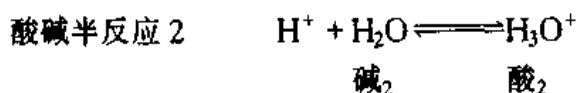
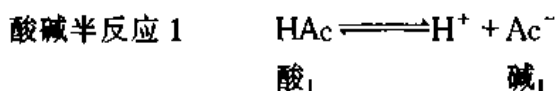
(3) 酸碱质子理论体现了酸和碱这对矛盾相互转化和相互依存的关系,并且大大地扩大了酸碱物质的范围。而且酸愈强,其共轭碱愈弱;反之亦然。

(二) 酸碱反应的实质

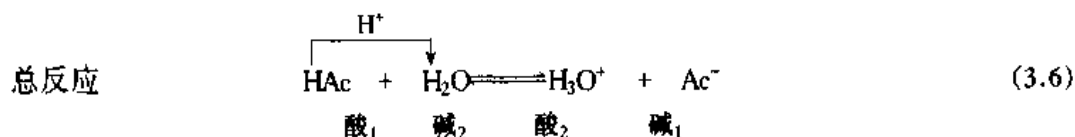
酸碱半反应式,即



仅仅是酸碱共轭关系的表达形式,并不是一种实际反应式,质子(H^+)非常小,电荷密度非常大,在溶液中不能单独存在;在酸给出质子的瞬间,质子必然迅速与另一个质子受体(碱)结合。例如在 HAc 水溶液中,存在着两个酸碱半反应。



两式相加得



由式(3.6)可见,两个共轭酸碱对半反应的净结果是 HAc 把质子 H^+ 传递给了 H_2O 。如果没有酸碱半反应 2 的存在,没有 H_2O 接受 H^+ ,则 HAc 就不能发生在水中的解离。

从以上反应可以看出:一种酸和一种碱(酸₁和碱₂)的反应,总是导致一种新酸和一种新碱(酸₂和碱₁)的生成。并且酸₁和生成的碱₁组成一对共轭酸碱对,碱₂和生成的酸₂组成另一对共轭酸碱对。这说明酸碱反应的实质是两对共轭酸碱对之间的质子传递反应(protolysis reaction)。这种质子传递反应,既不要求反应必须在溶液中进行,也不要求先生成独立的质子再加入到碱上,而只是质子从一种物质(酸₁)转移到另一种物质(碱₂)中去。因此,反应可在水溶液中进行,也可在非水溶剂中或气相中进行。

在质子传递反应中,存在着争夺质子的过程。其结果必然是强碱夺取强酸的质子,强碱转化为它的共轭酸——弱酸;强酸转化为它的共轭碱——弱碱。也就是说,酸碱反应总是由较强的酸和较强的碱作用,向着生成较弱的酸和较弱的碱的方向进行,相互作用的酸和碱愈强,反应就进行得愈完全。例如



因 HCl 的酸性比 NH_4^+ 的强, NH_3 的碱性比 Cl^- 的强,故上述反应强烈地向右方进行。

又如



因 HAc 的酸性比 H_2O 的强, OH^- 的碱性比 Ac^- 的强,故上述反应明显地偏向左方。

(三) 酸碱质子传递平衡和平衡常数

酸(HA)与碱(B⁻)的质子传递反应,生成A⁻和HB,达到平衡后反应物和产物的浓度都不变,则有



这是HA与B⁻的质子传递平衡。

达到平衡时,产物浓度的乘积与反应物浓度的乘积之比则为其质子传递平衡常数*,即

$$K = \frac{[\text{A}^-][\text{HB}]}{[\text{HA}][\text{B}^-]} \quad (3.7)$$

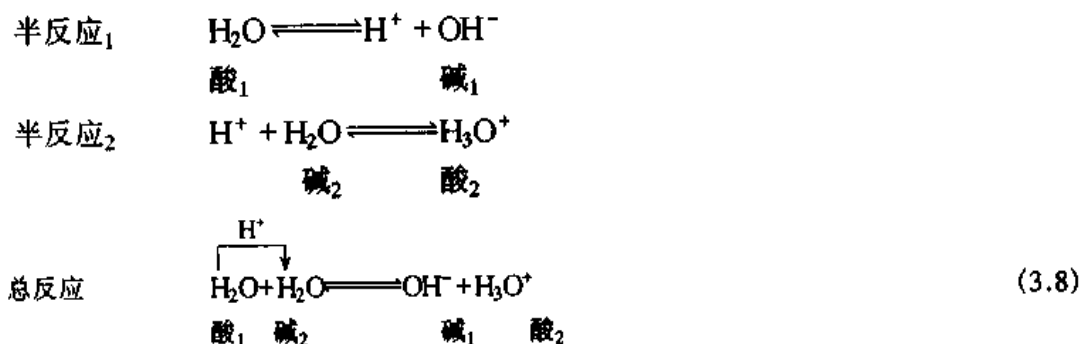
K是酸碱质子传递平衡常数。在一定温度下,其值一定。K值愈大,表示质子从HA中转移给B⁻的能力愈强。

酸碱质子理论的优点很多,归纳起来,主要有:①与电离理论相比,扩大了酸和碱的范围。如NH₄Cl与NaAc,在电离理论中认为是盐,而质子理论认为NH₄⁺是酸,NaAc中的Ac⁻是碱。②酸碱反应是质子传递过程,符合这种要求的反应都可划归为酸碱反应,从而扩大了酸碱反应的范围。③建立了酸碱强度和质子传递反应的辩证关系,把酸或碱的性质和溶剂的性质联系起来。如HAc在水中是弱酸,而在液氨中却是强酸;HNO₃在水中是强酸,而在冰醋酸中却是弱酸。

二、水的质子自递平衡

(一) 水的质子自递平衡和水的离子积

水分子是一种两性物质,它既可给出质子,又可接受质子。于是在水分子间也可发生质子传递反应,称为水的质子自递反应(proton self-transfer reaction):



式(3.8)的平衡常数表达式为

$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{H}_2\text{O}]}$$

式中的[H₂O]可以看成是一常数,将它与K合并,则

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

为简便起见,用H⁺代表水合氢离子H₃O⁺,则有

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (3.9)$$

*平衡常数K有标准平衡常数和实验平衡常数的不同定义,将在第六章详细讨论。

K_w 称为水的质子自递平衡常数 (proton self-transfer constant), 又称水的离子积 (ion product of water), 其数值与温度有关 (见附录三表 1)。例如在 0°C 时为 1.10×10^{-15} , 25°C 时为 1.00×10^{-14} , 100°C 时为 5.50×10^{-13} 。在 25°C 的纯水中

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_w} = 1.00 \times 10^{-7.00} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

水的离子积不仅适用于纯水, 也适用于所有稀水溶液。因为水溶液中的 H^+ 浓度和 OH^- 浓度的乘积是一个常数, 只要知道溶液中的 H^+ 浓度, 就可以根据式 (3.9) 计算其中的 OH^- 浓度。

(二) 水溶液的 pH

在水溶液中同时存在 H^+ 和 OH^- , 它们的含量不同, 溶液的酸碱性也不同。即

$$\text{中性溶液中 } [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{酸性溶液中 } [\text{H}^+] > 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > [\text{OH}^-]$$

$$\text{碱性溶液中 } [\text{H}^+] < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < [\text{OH}^-]$$

在生产和科学研究中, 经常使用一些 H^+ 浓度很小的溶液, 如血清中 $[\text{H}^+] = 3.98 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 书写十分不便。为此, 定义 pH 即氢离子活度 a_{H^+} 的负对数值来表示

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

在稀溶液中, 浓度和活度的数值十分接近, 用浓度的数值代替活度。则有

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$$

溶液的酸碱性也可用 pOH 表示, pOH 是 OH^- 离子活度的负对数值

$$\text{pOH} = -\lg a_{\text{OH}^-}$$

或

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-]$$

在 298.15K 时, 水溶液中 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, 故有 $\text{pH} + \text{pOH} = 14$ 。

当溶液中的 H^+ 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 10^{-14} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, pH 值范围在 $1 \sim 14$ 。如果溶液中的 H^+ 浓度或 OH^- 浓度大于 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 可直接用 H^+ 或 OH^- 的浓度来表示。人体的各种体液都有各自的 pH 范围, 生物体中的一些生物化学变化, 只能在一定的 pH 范围内才能正常进行, 各种生物催化剂——酶也只有在一一定的 pH 时才有活性, 否则将会降低或失去其活性。表 3-2 列出了正常人各种体液的 pH 范围。

表 3-2 人体各种体液的 pH

体 液	pH	体 液	pH
血清	7.35~7.45	大肠液	8.3~8.4
成人胃液	0.9~1.5	乳汁	6.0~6.9
婴儿胃液	5.0	泪水	~7.4
唾液	6.35~6.85	尿液	4.8~7.5
胰液	7.5~8.0	脑脊液	7.35~7.45
小肠液	~7.6		

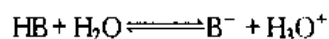
三、酸碱的强度

根据质子酸碱理论, 酸或碱的强度是指它们给出或接受质子的能力。在水溶液中, 酸的强度取决于酸将质子传递给水的能力, 碱的强度取决于碱从水中取得质子的能力。

强酸强碱在水溶液中发生完全的质子传递,弱酸和弱酸碱的强度可以用解离平衡常数来衡量。

(一) 酸和碱的解离平衡常数

在水溶液中,酸 HB 与水的质子传递反应达到平衡时,可用下式表示



其平衡常数为

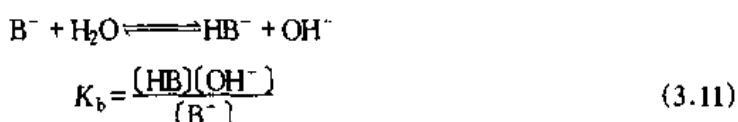
$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}][\text{H}_2\text{O}]}$$

在稀溶液中, $[\text{H}_2\text{O}]$ 可看成是常数,上式可改写为

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{B}^-]}{[\text{HB}]} \quad (3.10)$$

K_a 称为酸的解离平衡常数(dissociation constant of acid)。在一定温度下,其值一定。 K_a 是水溶液中酸强度的量度,它的大小表示酸在水中释放质子能力的大小,其值大于 10^7 时为强酸,例如 HCl 、 HClO_4 、 HNO_3 、 H_2SO_4 等都是强酸,而它们的共轭碱都很弱,几乎不能获取质子。 K_a 值愈大,酸性愈强,反之亦然。例如 HAc 、 NH_4^+ 和 HCN 的 K_a 分别为

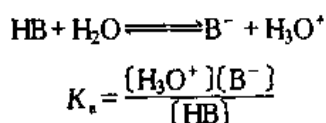
类似地,碱 B^- 在水溶液中有下列平衡



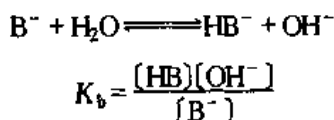
K_b 为碱的解离平衡常数(dissociation constant of base)。 K_b 值的大小同样可以表示该碱在水中接受质子能力的大小, pK_b 是碱的解离平衡常数的负对数。 K_b 值愈大,碱性愈强。一种碱的强弱可用与酸类似的方法去衡量。

(二) 共轭酸碱解离平衡常数的关系

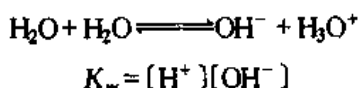
酸的解离平衡常数 K_a 与其共轭碱的解离平衡常数 K_b 之间有确定的对应关系。如设酸 HB 的质子传递平衡



而其共轭碱的质子传递平衡



又因为溶液中同时存在水的质子自递平衡



以 K_a, K_b 代入,得

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (3.12)$$

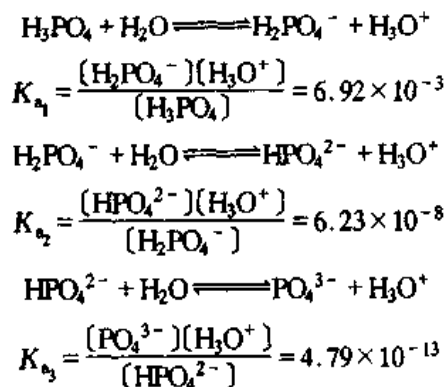
式(3.12)表示, K_a 与 K_b 成反比,说明酸愈弱,其共轭碱愈强;碱愈弱,其共轭酸愈强。若已知酸的解离平衡常数 K_a ,就可求出其共轭碱的解离平衡常数 K_b ,反之亦然。书后的数据附表中给出一些酸物质的 pK_a 值,它们的共轭碱的解离平衡常数可用公式(3.12)求得。

例 3-4 已知 NH_3 的 K_b 为 1.79×10^{-5} ,试求 NH_4^+ 的 K_a 。

解 NH_4^+ 是 NH_3 的共轭酸,故

$$K_a = K_w / K_b = 1.00 \times 10^{-14} / (1.79 \times 10^{-5}) = 5.59 \times 10^{-10}$$

对于多元弱酸(或多元弱碱)在水中的质子自递反应是分步进行的,情况复杂一些。例如 H_3PO_4 ,其质子传递分三步进行,每一步都有相应的质子传递平衡



H_3PO_4 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 都为酸, 它们的共轭碱分别为 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} , 其质子传递平衡常数为



$$K_{b_1} = K_w / K_{a_3} = 2.09 \times 10^{-2}$$



$$K_{b_2} = K_w / K_{a_2} = 1.61 \times 10^{-7}$$



$$K_{b_3} = K_w / K_{a_1} = 1.44 \times 10^{-12}$$

例 3-5 已知 H_2CO_3 的 $K_{a_1} = 4.46 \times 10^{-7}$, $K_{a_2} = 4.68 \times 10^{-11}$, 求 CO_3^{2-} 的 K_{b_1} 和 K_{b_2} 。

解 CO_3^{2-} 与 HCO_3^- 为共轭酸碱对

$$K_{b_1} K_{a_2} = K_w$$

$$K_{b_1} = K_w / K_{a_2} = 1.0 \times 10^{-14} / (4.68 \times 10^{-11}) = 2.14 \times 10^{-4}$$

而 HCO_3^- 与 H_2CO_3 为共轭酸碱对

$$K_{b_2} K_{a_1} = K_w$$

$$K_{b_2} = K_w / K_{a_1} = 1.0 \times 10^{-14} / (4.46 \times 10^{-7}) = 2.24 \times 10^{-8}$$

(三) 平衡移动

质子自递平衡会受到外界因素的影响而发生移动, 这些因素有浓度, 同离子效应和盐效应。

1. 浓度对平衡移动的影响 弱酸 HB 在水中的质子自递平衡为

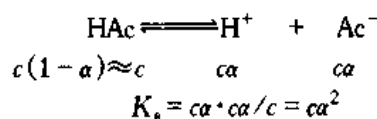


平衡建立后, 若增大溶液中 HB 的浓度, 则平衡被破坏, 向着 HB 解离的方向移动, 即 H_3O^+ 和 B^- 的浓度增大。

例 3-6 试计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的解离度 α 及 $[\text{H}^+]$ 。

解 已知 HAc 的 $K_a = 1.74 \times 10^{-5}$

根据



得

$$\alpha = \sqrt{K_a / c} = \sqrt{1.74 \times 10^{-5} / 0.100} = 1.32 \times 10^{-2} = 1.32\%$$

$$[\text{H}^+] = c\alpha = (0.100 \times 1.32\%) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

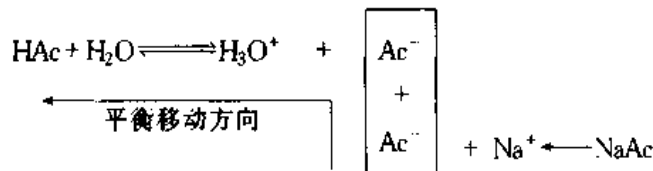
表 3-4 中列出不同浓度 HAc 的解离度 α 和 $[\text{H}^+]$ 的数据, 结果表明增大 $c(\text{HAc})$ 的

表 3-4 不同浓度 HAc 的 α 和 $[\text{H}^+]$

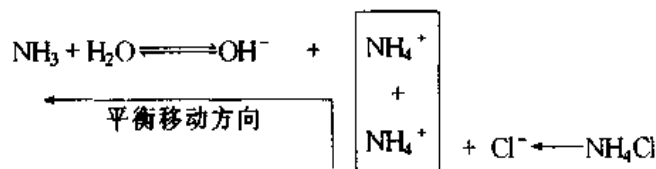
$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\alpha (\%)$	$[\text{H}^+] / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
0.020	2.95	5.90×10^{-4}
0.100	1.32	1.32×10^{-3}
0.200	0.932	1.86×10^{-3}

浓度, $[H^+]$ 浓度增大, 但解离度 α 却是减少的。这是因为 HAc 的解离度是一个比值, 即 $\alpha = [H_3O^+] / c(\text{HAc})$ 。 α 与 $[H_3O^+]$ 及 $c(\text{HAc})$ 都有关。

2. 同离子效应 在 HAc 溶液中, 加入少量含有相同离子的 NaAc, 由于 NaAc 是强电解质, 在水溶液中全部解离为 Na^+ 和 Ac^- , 使溶液中 Ac^- 的浓度增大, HAc 在水中的质子自递平衡向左方向移动, 从而降低了 HAc 的解离度。即

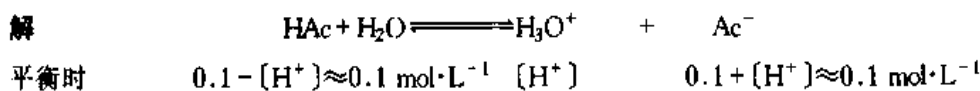


同理, 在 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 若加入少量含有相同离子的强电解质 NH_4Cl (或 NaOH), 则弱碱在水中的质子传递平衡将向着生成 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分子的方向移动, 导致 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离度降低。即



这种在弱酸或弱碱的水溶液中, 加入与弱酸或弱碱含有相同离子的易溶性强电解质, 使弱酸或弱碱的解离度降低的现象称为同离子效应 (common ion effect)。

例 3-7 在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中加入固体 NaAc, 使其浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (设溶液体积不变), 计算溶液的 $[H^+]$ 和解离度。



根据 $[H^+][\text{Ac}^-] / [\text{HAc}] = K_a$

$$\begin{aligned} [H^+] &= K_a \cdot [\text{HAc}] / [\text{Ac}^-] = (1.74 \times 10^{-5} \times 0.10 / 0.10) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \alpha &= [H^+] / c(\text{HAc}) = 1.74 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} / 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 1.74 \times 10^{-4} = 0.0174\% \end{aligned}$$

$0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液 $\alpha = 1.32\%$, $[H^+] = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (见例 3-6)。可见, 由于同离子效应, $[H^+]$ 和 HAc 的解离度降低约 76 倍。因此, 利用同离子效应可控制溶液中某离子浓度和调节溶液的 pH, 对生产实践和科学实验都具有实际意义。

3. 盐效应 若在 HAc 溶液中加入不含相同离子的强电解质如 NaCl, 则因离子强度增大, 溶液中离子之间的相互牵制作用增大, 使 HAc 的解离度略有增大, 这种作用称为盐效应 (salt effect)。例如在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液中加入 NaCl 使其浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则溶液中的 $[H^+]$ 由 $1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增大为 $1.82 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, HAc 的解离度由 1.32% 增大为 1.82%。

产生同离子效应时, 必然伴随有盐效应, 但同离子效应的影响比盐效应要大得多, 所以一般情况下, 不考虑盐效应也不会产生显著影响。

第三节 酸碱溶液 pH 的计算

一、酸碱溶液 pH 计算的一般方法

(一) 酸碱溶液中的基本关系式

酸碱平衡常数表达了各物种平衡浓度间的关系,许多变量可以通过物料平衡,电荷平衡和质子平衡来进行计算,这是酸碱溶液 pH 计算的基本关系式。

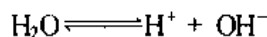
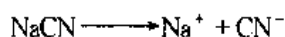
1. 物料平衡 物料平衡(material balance)是指在平衡状态下,某组分的分析浓度(即该组分在溶液中的总浓度)等于该组分各物种的平衡浓度的总和。例如,对于浓度为 $c(\text{HAc})$ 的 HAc 溶液,其物料平衡为

$$c(\text{HAc}) = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

又如,浓度为 $c(\text{H}_3\text{PO}_4)$ 的 H_3PO_4 溶液的物料平衡为

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{PO}_4^{3-}]$$

2. 电荷平衡 电荷平衡(charge balance)是指溶液必须保持电中性,即溶液中所有正离子电荷的总和与所有负离子电荷的总和相等。例如浓度为 $c(\text{NaCN})$ 的 NaCN 溶液,有下列反应

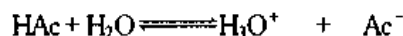


由于溶液是电中性的,正负电荷的量相等,由此得到

$$[\text{H}^+] + [\text{Na}^+] = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-] \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] + c = [\text{CN}^-] + [\text{OH}^-]$$

3. 质子平衡 根据酸碱质子理论,酸碱反应的本质是质子的传递,当反应达到平衡时,酸失去的质子和碱得到的质子的物质的量必然相等,称为质子平衡(proton balance)。要得到质子平衡,首先选择适当的物质作为考虑质子传递的参照物,通常选择那些在溶液中大量存在并参与质子传递的物质,如溶剂和溶质本身,这些物质称为参考水准(reference level)或零水准(zero level)。然后,从参考水准出发,根据质子得失数相等的原则,列出质子平衡。

例如 HAc 溶液, HAc 和 H_2O 之间的质子传递反应



H_2O 分子间的质子自递反应



由于 HAc 和 H_2O 存在的量较多,可选作参考水准。 H_2O 得到质子的产物为 H_3O^+ ,失去质子的产物为 OH^- ; HAc 失去质子的产物为 Ac^- 。将所有得到质子产物的浓度写在等号的一边,所有失去质子产物的浓度写在等号的另一边,就得到了质子平衡:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-] \quad \text{或简写成} \quad [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Ac}^-]$$

对 Na_2HPO_4 溶液,可选 HPO_4^{2-} 和 H_2O 为参考水准。

参考水准物	得质子的产物	失质子后的产物
HPO_4^{2-}	H_2PO_4^-	PO_4^{3-}
	H_3PO_4 (得 2 个 H^+)	
H_2O	H_3O^+	OH^-

质子平衡

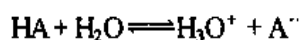


注意从参考水准物 HPO_4^{2-} 得到 2 个 H^+ 后才能形成 H_3PO_4 , 故 $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ 应乘以系数 2。

在选择参考水准时, 不能把共轭酸碱对中的两个组分都选作参考水准, 而只能选择其中的任何一种。因为共轭酸碱对互为得失质子, 若同时选作参考水准物, 其作用互相抵消。

(二) pH 精确计算公式

设弱酸 HA 溶液的浓度为 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$, 它在水溶液中有下列解离平衡



参考水准为 HA 和 H_2O , 质子平衡为

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

根据解离平衡, 得到 $[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] = \frac{K_a[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}$

或
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a[\text{HA}] + K_w} \quad (3.13)$$

式中 $[\text{HA}]$ 并不知道。根据物料平衡, 有

$$[\text{HA}] = c(\text{HAc}) - [\text{A}^-] \quad (3.13a)$$

又根据电荷平衡, 有

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = [\text{H}^+] - K_w/[\text{H}^+] \quad (3.13b)$$

将式(3.13b)代入式(3.13a)得

$$[\text{HA}] = c_a - [\text{H}^+] + K_w/[\text{H}^+] \quad (3.13c)$$

将(3.13c)式代入(3.13)式, 整理得

$$[\text{H}^+]^3 + K_a[\text{H}^+]^2 - (K_a c_a + K_w)[\text{H}^+] - K_a K_w = 0 \quad (3.14)$$

这是计算一元弱酸溶液 H^+ 浓度的精确公式, 若直接用代数法求解, 数学处理十分麻烦, 更主要的是在实际工作中也没有必要。通常根据计算 H^+ 浓度时的允许误差, 视弱酸的 K_a 和 c_a 值的大小, 采用近似方法进行计算。

二、一元弱酸或弱碱溶液

一元弱酸或弱碱水溶液 pH 的计算, 在误差允许范围内, 可运用简化公式。例如, 在弱酸 HA 的水溶液中, 存在着两种质子传递平衡。



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



$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-]$$

H_3O^+ 、 A^- 、 OH^- 和 HA 四种粒子的浓度都是未知的, 要精确求得 $[\text{H}_3\text{O}^+]$, 计算相当麻烦。因此, 我们可考虑采用下面的近似处理。

(1) 当 $K_a \cdot c_a \geq 20K_w$ 时, 可以忽略水的质子自递平衡, 只须考虑弱酸的质子传递平衡



平衡时

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c_a \alpha \cdot c_a \alpha}{c_a(1-\alpha)} = \frac{c_a \alpha^2}{1-\alpha} \quad (3.15)$$

由此近似公式,由此可先求得 α^* ,再由 $[\text{H}^+] = c_a \alpha$ 求 $[\text{H}^+]$ 。

(2)当弱酸的 $c_a/K_a \geq 500$ 或 $\alpha < 5\%$,已解离的酸极少, $1 - \alpha \approx 1$,式(3.15)变为

$$K_a = c_a \alpha^2, \quad \text{或} \quad \alpha = \sqrt{K_a/c_a}$$

由此计算

$$[\text{H}^+] = c_a \alpha, \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} \quad (3.16)$$

式(3.16)是求算一元弱酸溶液中 $[\text{H}^+]$ 的最简式。

一般来说,当 $K_a \cdot c_a \geq 20K_w$,且 $c_a/K_a \geq 500$ 时,即可采用最简式计算,误差不大于 5%^{**}。

对一元弱碱溶液, $K_b \cdot c_b \geq 20K_w$,且 $c_b/K_b \geq 500$ 时,同理可以得到简化式

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

例 3-8 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液的 pH。

解 已知 $K_a = 1.74 \times 10^{-5}$, $c_a = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a c_a = 1.74 \times 10^{-6} \geq 20K_w$,

又因 $c_a/K_a = 0.100/(1.74 \times 10^{-5}) > 500$,可用简化式(3.16)进行计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{1.74 \times 10^{-5} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 $\text{pH} = 2.88$

必须注意仅当弱酸(或弱碱)的 $K_a c_a$ (或 $K_b c_b$) $\geq 20K_w$,并且同时满足 c_a/K_a (或 c_b/K_b) ≥ 500 或 $\alpha < 5\%$ 时,才能使用简化式进行计算,否则将造成较大的误差。

例 3-9 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_2ClCOOH (一氯乙酸)溶液的 pH。

解 已知 $c_a = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_a = 1.40 \times 10^{-3}$, $K_a c_a = 1.40 \times 10^{-3} \times 0.100 = 1.40 \times 10^{-4} \geq 20K_w$,

且 $c_a/K_a = 0.100/(1.40 \times 10^{-3}) < 500$,

故应采用近似式(3.15)计算

$$K_a = c_a \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

$$1.40 \times 10^{-3} = 0.100 \alpha^2 / (1 - \alpha)$$

得 $\alpha = 11.1\%$

$$[\text{H}^+] = c_a \alpha = 1.11 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{pH} = 1.95$$

例 3-10 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Cl 溶液的 pH。

解 因 $\text{NH}_3 \cdot \text{NH}_4^+$ 为共轭酸碱对,已知 $K_b(\text{NH}_3) = 1.79 \times 10^{-5}$,则

*若先不求 α ,直接求 $[\text{H}^+]$,则可用下列推导的公式计算 $[\text{H}^+]$ 。

因 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{A}^-]$, $[\text{HA}] \approx c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]$,故 $K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}{c_a - [\text{H}_3\text{O}^+]}$

$$[\text{H}_3\text{O}^+]^2 + K_a[\text{H}_3\text{O}^+] - K_a c_a = 0 \quad [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_a}}{2}$$

**当 $\frac{c_a}{K_a} = 500$ 时,按最简式 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{500K_a^2} = 22.4K_a$

近似式
$$[\text{H}^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4 \times 500K_a^2}}{2} = 21.9K_a$$

按最简式计算的相对误差约为 $\frac{22.4K_a - 21.9K_a}{21.9K_a} \times 100\% \approx +2.2\%$ 。

$$K_a c_a \geq 20K_w, c_a/K_a = 0.100/(5.59 \times 10^{-10}) > 500,$$

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_a} = \sqrt{5.59 \times 10^{-10} \times 0.100} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.48 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 $\text{pH} = 5.13$

例 3-11 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 溶液的 pH 值。

解 已知 $K_a(\text{HAc}) = 1.74 \times 10^{-5}$, $K_b(\text{Ac}^-) = K_w/K_a(\text{HAc}) = 1.00 \times 10^{-14}/(1.74 \times 10^{-5}) = 5.75 \times 10^{-10}$ 。

由于 $K_b c_b \geq 20K_w, c_b/K_b = 0.100/(5.75 \times 10^{-10}) > 500,$

则 $[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_b} = \sqrt{5.75 \times 10^{-10} \times 0.100} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 7.58 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$[\text{H}^+] = K_w/[\text{OH}^-] = [1.00 \times 10^{-14}/(7.58 \times 10^{-6})] \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

即 $\text{pH} = 8.88$

三、多元酸碱溶液

多元弱酸的水溶液是一种复杂的酸碱平衡系统,其质子传递反应是分步进行的。例如二元酸 H_2A ,其第一步质子传递反应为



$$K_{a_1} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

第二步的反应为 $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

水的质子自递平衡为 $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]$$

在上述三个平衡中, $[\text{H}_3\text{O}^+]$ 是同一个值。

(1) 当 $K_{a_2} c_a \geq 20K_w$, 可忽略水的质子自递平衡。

(2) 当 $K_{a_1}/K_{a_2} > 10^2$ 时, 其水溶液中 $[\text{H}^+]$ 或其他离子浓度的计算, 可忽略第二步的质子传递反应所产生的 H^+ , 当作一元弱酸处理, 则

$$[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-], [\text{H}_2\text{A}] \approx c(\text{H}_2\text{A}).$$

(3) 若 $c_a/K_{a_1} \geq 500$, 则 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}[\text{H}_2\text{A}]} = \sqrt{K_{a_1} c(\text{H}_2\text{A})}$

该式是忽略了多元酸的第二级解离和水的解离, 近似地按一元弱酸处理, 计算 $[\text{H}^+]$ 的近似公式, 而 $[\text{HA}^-] \approx [\text{H}^+]$ 。

A^{2-} 是第二步质子传递反应的产物, 即

$$K_{a_2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

因多元酸的第二级解离很弱 (K_{a_2} 很小), 溶液中的 $[\text{H}^+]$ 主要是第一级解离, 按一元弱酸计算所得, 所以 $[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-]$, 故 $[\text{A}^{2-}] \approx K_{a_2}$, $[\text{OH}^-] = K_w/[\text{H}^+]$ 。

例 3-12 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 邻苯二甲酸 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$) 溶液的 pH, 并求 $[\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4^-]$, $[\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4^{2-}]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 。

解 已知 $K_{a_1} = 1.3 \times 10^{-3}$, $K_{a_2} = 3.9 \times 10^{-6}$, $c_a = c(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 $K_{a_1}/K_{a_2} > 10^2$, $c_a/K_{a_1} < 500$, 可按一元酸的近似式 (3.15) 计算: $K_{a_1} = c_a \alpha^2 / (1 - \alpha)$

$$1.3 \times 10^{-3} = 0.100\alpha^2 / (1 - \alpha)$$

解一元二次方程,得

$$\alpha = 10.8\%$$

则

$$[\text{H}^+] = c_a \alpha = 1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{pH} = 1.96$$

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4^-] = [\text{H}^+] = 1.08 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4^{2-}] = K_{a2} = 3.9 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = K_w / [\text{H}^+] = 9.3 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

因此,对于多元弱酸溶液可以归纳为

(1) 当多元弱酸的 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$, $K_{a1}/K_{a2} > 10^2$ 时,可当作一元弱酸处理,求 $[\text{H}^+]$ 。

(2) 多元弱酸第二步质子传递平衡所得的共轭碱的浓度近似等于 K_{a2} ,与酸的浓度关系不大,如 H_3PO_4 溶液中, $[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2}$ 。

(3) 多元弱酸第二步及以后各步的质子传递平衡所得的相应共轭碱的浓度都很低。多元弱碱在溶液中的分步解离与多元弱酸相似,根据类似的条件,可按一元弱碱溶液计算其 $[\text{OH}^-]$ 。

例 3-13 计算 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液的 pH。

解 Na_2CO_3 溶液是多元弱碱 CO_3^{2-} 溶液

$$K_{b1} = K_w / K_{a2} = 1.0 \times 10^{-14} / (4.68 \times 10^{-11}) = 2.14 \times 10^{-5}$$

而 HCO_3^- 与 H_2CO_3 为共轭酸碱对

$$K_{b2} = K_w / K_{a1} = 1.0 \times 10^{-14} / (4.46 \times 10^{-7}) = 2.24 \times 10^{-8}$$

因 $K_{b1}/K_{b2} > 10^2$, $c_b/K_{b1} > 500$,故可按最简式计算

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_{b1} c_b} = \sqrt{2.14 \times 10^{-5} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 4.63 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 2.33 \quad \text{pH} = 14.00 - 2.33 = 11.67$$

四、两性物质溶液

两性物质有 HCO_3^- 、 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 、 NH_4Ac 和氨基酸(以 $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CHR} \cdot \text{COO}^-$ 为代表)等,它们在溶液中既能给出质子又能接受质子,其质子传递平衡十分复杂,根据具体情况分三种类型。

(一) 两性阴离子溶液

以 NaHCO_3 中的 HCO_3^- 为例, HCO_3^- 作为酸,在水中的质子传递反应为



HCO_3^- 作为碱,在水中的质子传递反应为



根据数学推导(见后),当 $cK_{a2} > 20K_w$, 且 $c > 20K_{a1}$ 时,水的质子传递反应可以忽略,又当两性物质溶液的浓度不很小,溶液中 $[\text{H}^+]$ 的近似计算公式为

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (3.17)$$

式中 K_{a1} 和 K_{a2} 分别是 H_2CO_3 的一级和二级解离常数。对于其他两性阴离子水溶液的酸度,也可以类推得到近似计算公式。

例如,对于 H_2PO_4^- 溶液 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a1} K_{a2}}$ 或 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$

对于 HPO_4^{2-} 溶液 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_2}K_{a_3}}$ 或 $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_2} + \text{p}K_{a_3})$

从这些近似计算公式可以看到,这些两性阴离子溶液的 pH 与浓度无关。

例 3-14 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 溶液的 pH。已知 H_3PO_4 的 $\text{p}K_{a_1} = 2.16, \text{p}K_{a_2} = 7.21, \text{p}K_{a_3} = 12.32$ 。

解 因 $cK_{a_2} > 20K_w$, 且 $c > 20K_{a_1}$ 符合近似公式计算条件,可接近似公式(3.17)计算

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) = \frac{1}{2}(2.16 + 7.21) = 4.68$$

(二) 由弱酸和弱碱组成的两性物质溶液

以 NH_4Ac 为例,它在水中发生下列质子传递平衡



为了区别,我们以 K_a 表示阳离子酸(NH_4^+)的解离常数, K_a' 表示阴离子碱(Ac^-)的共轭酸(HAc)的解离常数。当 $cK_a > 20K_w$, 且 $c > 20K_a'$ 时,这类两性物质溶液的 H^+ 浓度可用类似于(3.17)式计算,即

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K_a'} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_a') \quad (3.18)$$

例 3-15 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{CN}$ 溶液的 pH。已知 NH_4^+ 的 K_a 为 5.59×10^{-10} , HCN 的 K_a' 为 6.17×10^{-10} 。

解 由于 $cK_a > 20K_w$, 且 $c > 20K_a'$, 故 NH_4CN 溶液的 pH 为

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_a') = \frac{1}{2}(9.25 + 9.21) = 9.23$$

(三) 氨基酸型两性物质溶液

氨基酸的通式为 $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CHR} \cdot \text{COO}^-$, 式中 $-\text{NH}_3^+$ 基团可给出质子, 显酸性; $-\text{COO}^-$ 基团可以接受质子, 显碱性, 故是两性物质。

以甘氨酸($\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$)为例,它在水溶液中的质子传递平衡为



$$K_a = 1.56 \times 10^{-10}$$



$$K_b' = 2.24 \times 10^{-12}$$

计算氨基酸水溶液中 H^+ 浓度的近似式与计算 NH_4Ac 的相似, 即 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K_a'}$, 式中 K_a' 表示甘氨酸作为碱时($\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}^-$)的共轭酸 $\text{NH}_3^+ \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ 的解离常数, 可由 K_b' 求出, 即

$$K_a' = K_w / K_b' = 1.0 \times 10^{-14} / (2.24 \times 10^{-12}) = 4.46 \times 10^{-3}$$

则甘氨酸水溶液中,

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a K_a'} = \sqrt{1.56 \times 10^{-10} \times 4.46 \times 10^{-3}} = 8.34 \times 10^{-7} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$\text{pH} = -\lg(8.34 \times 10^{-7}) = 6.08$$

(四) 关于两性物质溶液中 $[\text{H}^+]$ 计算公式的推导

假设二元弱酸的酸式盐为 NaHA , 其浓度为 c , 在此溶液中, 可选择 HA^- , H_2O 为质子参考水准, 得质子后产物为 H_2A , H^+ , 失质子后产物为 A^{2-} , OH^- , 其质子条件为

$$[\text{H}^+] + [\text{H}_2\text{A}] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] = [\text{A}^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}_2\text{A}]$$

根据二元弱酸 H_2A 的解离平衡关系, 得到

$$[\text{H}^+] = \frac{K_{a_2}[\text{HA}^-]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} - \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{K_{a_1}}$$

$$[\text{H}^+]^2 = K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w - \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}^-]}{K_{a_1}}$$

整理后, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}[\text{HA}^-] + K_w)}{K_{a_1} + [\text{HA}^-]}} \quad (3.19)$$

这是计算两性物质溶液 $[\text{H}^+]$ 的精确式。一般情况下, HA^- 的酸式解离和碱式解离的倾向都很小。因此, 溶液中 HA^- 消耗甚少, (3.19) 式中 HA^- 的平衡浓度近似等于其原始浓度 c ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 即 $[\text{HA}^-] \approx c$, 代入 (3.19) 式, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}(K_{a_2}c + K_w)}{K_{a_1} + c}} \quad (3.20)$$

当 $K_{a_2}c > 20K_w$ 时, (3.20) 式中 K_w 可忽略, 得到

$$[\text{H}^+] = \sqrt{\frac{K_{a_1}K_{a_2}c}{K_{a_1} + c}} \quad (3.21)$$

当 $c > 20K_{a_1}$, 则 (3.21) 式中 $K_{a_1} + c \approx c$, 得到

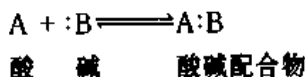
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a_1}K_{a_2}} \quad \text{或} \quad \text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a_1} + \text{p}K_{a_2}) \quad (3.22)$$

(3.20) 式和 (3.21) 式分别是计算酸式盐溶液中 H^+ 浓度的精确式和近似式, (3.22) 式则是最简式。应该注意, 最简式只有在两性物质的浓度不是很小, $c > 20K_{a_1}$, 且水的解离可以忽略的情况下才能应用。

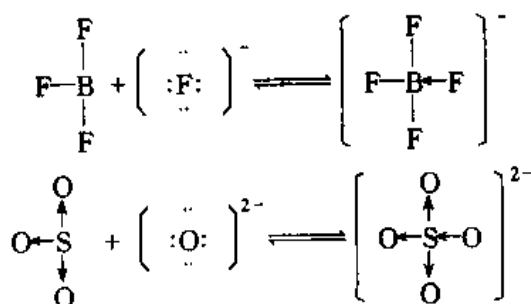
第四节 酸碱的电子理论

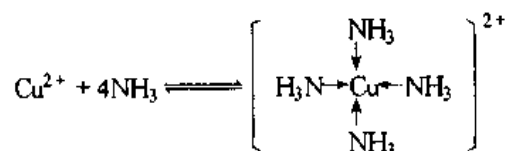
酸碱质子理论的优点很多, 但它的突出缺点是把酸只限于给出质子的物质, 而早已为实验证实的酸性物质如 SO_3 、 BF_3 等却被排除在酸的行列之外。

1923 年, Lewis GN 提出酸碱的电子理论 (electron theory of acid and base)。按照这个理论的定义, 酸是能够接受电子对的物质, 又称电子对的受体, 碱是能够给出电子对形成配位键的物质, 又称电子对的给体。其基本反应为



由上述反应可知, 酸与具有孤对电子的物质成键, 所以酸又称为亲电试剂; 碱与酸中电子不足的原子核 (atomic kernel) 共享电子对, 因此碱又称为亲核试剂。例如



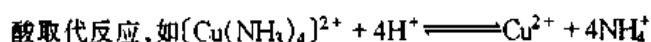
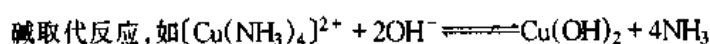


F⁻ (如 KF)、O²⁻ (如 CaO)、NH₃ 都是电子对给体,是碱,也是亲核试剂;BF₃、SO₃、Cu²⁺ (如 CuSO₄) 都是电子对受体,是酸,也是亲电试剂;反应产物称为酸碱配合物。

由于化合物中普遍存在配位键,所以 Lewis 酸碱范围相当广泛,酸碱配合物几乎无所不包。可以说,金属离子皆是酸,与金属离子结合的阴离子或中性分子皆是碱。所有按照 Arrhenius 理论所谓的盐类、金属氧化物和各种配合物都是酸碱配合物。许多有机化合物也可看作是酸碱配合物。例如乙醇,其中乙基离子(C₂H₅⁺)是酸,羟基离子(OH⁻)是碱;又如乙酸乙酯,其中乙酰离子(CH₃CO⁺)是酸,乙氧离子(C₂H₅O⁻)是碱。甚至烷烃也可想像为 H⁺ 和烃阴离子(R⁻)所形成的酸碱配合物。

由此可见,酸碱电子理论所定义的酸碱包罗的物质种类极为广泛。远非其他酸碱理论可比。因此,为了区别它们,一般把酸碱电子理论所定义的酸和碱,分别称为 Lewis 酸和 Lewis 碱,又称广义酸和广义碱。

根据酸碱电子理论,可把酸碱反应分为以下四种类型



Lewis 酸碱可以与氧化还原反应联系。酸与氧化剂是反应中能接受电子的物质,称为亲电物质,所以酸取代反应又称亲电取代反应。碱与还原剂是反应中给出电子的物质,称为亲核物质,所以碱取代反应又称亲核取代反应。

酸碱电子理论扩大了酸碱的范围,并可把酸碱概念用于许多有机反应和无溶剂系统,这是它的优点。而带来的缺点是酸碱概念过于笼统,同时,对酸碱的强弱也不能给出定量的标准。

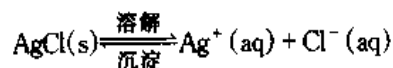
第五节 难溶强电解质的沉淀溶解平衡

在强电解质中,有一类溶解度较小,例如 AgCl、CaCO₃、PbS 在水中的溶解度很小,但它们在水中溶解的部分是全部解离的,这类电解质称为难溶性强电解质。它们在水溶液中存在一种沉淀溶解平衡。

一、溶度积和溶度积规则

(一) 溶度积

在水溶液中,Ag⁺ 和 Cl⁻ 作用产生白色的 AgCl 沉淀,但固态的 AgCl 并非绝对不溶于水,它仍能微量地溶解成为 Ag⁺ 和 Cl⁻。在一定条件下,当沉淀与溶解的速率相等时,便达到固体难溶电解质与溶液中离子间的平衡,AgCl 沉淀与溶液中的 Ag⁺ 和 Cl⁻ 之间的平衡表示为



平衡时, $K = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}(\text{s})]}$ 即 $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}(\text{s})]$

由于 $[AgCl(s)]$ 是常数,可并入常数项,得

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

K_{sp} 称为溶度积常数(solubility product constant),简称溶度积。它反映了难溶电解质在水中的溶解能力。对于 A_aB_b 型的难溶电解质



上式表明:在一定温度下,难溶电解质的饱和溶液中离子浓度幂之乘积为一常数。严格地说,溶度积应以离子活度幂之乘积来表示,但在稀溶液中,离子强度很小,活度因子趋近于1,故 $c = a$,通常就可用浓度代替活度。一些难溶电解质的 K_{sp} 值列于附录中。

一般情况下,溶度积和溶解度都可表示难溶电解质在水中的溶解能力的大小,它们之间有内在联系,在一定条件下,可以直接进行换算。

例 3-16 $AgCl$ 在 298.15K 时的溶解度为 $1.91 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}$, 求其溶度积。

解 已知 $AgCl$ 的摩尔质量 $M(AgCl)$ 为 $143.4 g \cdot mol^{-1}$, 则以 $mol \cdot L^{-1}$ 表示的 $AgCl$ 的溶解度为

$$\frac{1.91 \times 10^{-3} g \cdot L^{-1}}{143.4 g \cdot mol^{-1}} = 1.33 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$$

$AgCl$ 溶于水时, 1mol $AgCl$ 溶解产生 1mol Ag^+ 和 1mol Cl^- , 所以在 $AgCl$ 的饱和溶液中,

$$[Ag^+] = [Cl^-] = 1.33 \times 10^{-5} (mol \cdot L^{-1})$$

$$K_{sp}(AgCl) = [Ag^+][Cl^-]$$

$$= (1.33 \times 10^{-5})^2$$

$$= 1.77 \times 10^{-10}$$

例 3-17 Ag_2CrO_4 在 298.15K 时的溶解度为 $6.54 \times 10^{-5} mol \cdot L^{-1}$, 计算其溶度积。

解 $Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(aq) + CrO_4^{2-}(aq)$

在 Ag_2CrO_4 饱和溶液中, 每生成 1mol CrO_4^{2-} , 同时生成 2mol Ag^+ , 即

$$[Ag^+] = 2 \times 6.54 \times 10^{-5} (mol \cdot L^{-1}) \quad [CrO_4^{2-}] = 6.54 \times 10^{-5} (mol \cdot L^{-1})$$

$$K_{sp}(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

$$= (2 \times 6.54 \times 10^{-5})^2 (6.54 \times 10^{-5})$$

$$= 1.12 \times 10^{-12}$$

例 3-18 $Mg(OH)_2$ 在 298.15K 时的 K_{sp} 值为 5.61×10^{-12} , 求该温度时 $Mg(OH)_2$ 的溶解度。

解 $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$

设 $Mg(OH)_2$ 的溶解度为 S , 在饱和溶液中, $[Mg^{2+}] = S$, $[OH^-] = 2S$ 。

$$K_{sp}(Mg(OH)_2) = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3$$

$$= 5.61 \times 10^{-12}$$

$$S = \sqrt[3]{5.61 \times 10^{-12} / 4} = 1.12 \times 10^{-4} (mol \cdot L^{-1})$$

上述三道例题的计算结果可比较如下

电解质类型	难溶电解质	溶解度 / ($mol \cdot L^{-1}$)	溶度积
AB	$AgCl$	1.33×10^{-5}	1.77×10^{-10}
A_2B	Ag_2CrO_4	6.54×10^{-5}	1.12×10^{-12}
AB_2	$Mg(OH)_2$	1.12×10^{-4}	5.61×10^{-12}

对于同类型的难溶电解质,溶解度愈大,溶度积也愈大,例如 A_2B 型或 AB_2 型的难

溶电解质的溶解度与溶度积的关系为 $\frac{S_2}{S_1} = \frac{\sqrt[3]{K_{sp_2}/4}}{\sqrt[3]{K_{sp_1}/4}}$ 。

对于不同类型的难溶电解质,不能直接根据溶度积来比较溶解度的大小。例如 $AgCl$ 的溶度积比 Ag_2CrO_4 的大,但 $AgCl$ 的溶解度反而比 Ag_2CrO_4 的小。这是由于 Ag_2CrO_4 的溶度积的表示式与 $AgCl$ 的不同,前者与 Ag^+ 浓度的平方成正比。对于 A_aB_b 型难溶电解质的溶解度 S ,可通过其溶度积 K_{sp} 来计算

$$A_aB_b(s) \rightleftharpoons aA^{n+} + bB^{m-}$$

$$aS \quad bS$$

$$K_{sp} = [A^{n+}]^a [B^{m-}]^b = (aS)^a \cdot (bS)^b$$

$$S = \sqrt[a+b]{\frac{K_{sp}}{a^a \cdot b^b}}$$

由于影响难溶电解质溶解度的因素很多,因此,运用 K_{sp} 与溶解度之间的相互关系直接换算应注意。

(1)适用于离子强度很小,浓度可以代替活度的溶液。对于溶解度较大的难溶电解质(如 $CaSO_4$ 、 $CaCrO_4$ 等),由于离子强度较大,将会产生较大误差。

(2)适用于溶解后解离出的正、负离子在水溶液中不发生水解等副反应或副反应程度很小的物质。对于难溶的硫化物、碳酸盐、磷酸盐等,由于 S^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 的水解(阳离子 Fe^{3+} 等也易水解),就不能用上述方法换算。

(3)适用于已溶解部分全部解离的难溶电解质。对于 Hg_2Cl_2 、 Hg_2I_2 等共价性较强的化合物,溶液中还存在溶解了的分子与水合离子之间的解离平衡,用上述方法换算也会产生较大误差。

(二) 溶度积规则

离子浓度幂的乘积称为离子积 IP (ion product),它表示任一条件下离子浓度幂的乘积。 IP 和 K_{sp} 的表达形式类似,但其含义不同。 K_{sp} 表示难溶电解质的饱和溶液中离子浓度幂的乘积,仅是 IP 的一个特例。对某一溶液,当

1. $IP = K_{sp}$ 表示溶液是饱和的。这时溶液中的沉淀与溶解达到动态平衡,既无沉淀析出又无沉淀溶解。

2. $IP < K_{sp}$ 表示溶液是不饱和的。溶液无沉淀析出,若加入难溶电解质,则会继续溶解。

3. $IP > K_{sp}$ 表示溶液为过饱和。溶液会有沉淀析出。

以上三点称为溶度积规则,它是难溶电解质溶解沉淀平衡移动规律的总结,也是判断沉淀生成和溶解的依据。

二、沉淀平衡的移动

(一) 沉淀的生成

根据溶度积规则,当溶液中的 $IP > K_{sp}$ 时,就会生成沉淀。

例 3-19 判断下列条件下是否有沉淀生成(均忽略体积的变化):(1)将 $0.020 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液 10ml 与等体积同浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液相混合;(2)在 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CaCl}_2$ 溶液中通入 CO_2 气体至饱和。

解 (1)溶液等体积混合后, $[\text{Ca}^{2+}] = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $[\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = 0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 此时

$$IP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] = (1.0 \times 10^{-2})(1.0 \times 10^{-2}) = 1.0 \times 10^{-4}$$

$$> K_{\text{sp}}(\text{CaC}_2\text{O}_4) = 2.32 \times 10^{-9}$$

因此溶液中有 CaC_2O_4 沉淀析出。

$$(2) \text{饱和 } \text{CO}_2 \text{ 水溶液中 } [\text{CO}_3^{2-}] = K_{\text{a}2} = 4.68 \times 10^{-11} (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$$

$$IP(\text{CaC}_2\text{O}_4) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 1.0 \times (4.68 \times 10^{-11}) = 4.68 \times 10^{-11}$$

$$< K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3) = 2.32 \times 10^{-9}$$

因此 CaCO_3 沉淀不会析出。

例 3-20 分别计算 Ag_2CrO_4 (1)在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中的溶解度;(2)在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度(已知 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 1.12 \times 10^{-12}$)。

解 (1)在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液中的溶解度

因为溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 增大,产生同离子效应,达到平衡时,设 Ag_2CrO_4 的溶解度为 S ,



$$\text{平衡时} \quad 2S + 0.10 \approx 0.10S$$

$$S = [\text{CrO}_4^{2-}] = K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) / [\text{Ag}^+]^2 = (1.12 \times 10^{-12} / 0.10^2) \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ = 1.12 \times 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

在此情况下, Ag_2CrO_4 的溶解度比在纯水中 ($6.54 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) (见例 3-17) 小得多。

(2)在 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CrO}_4$ 溶液中的溶解度

在有 CrO_4^{2-} 离子存在的溶液中,沉淀溶解达到平衡时,设 Ag_2CrO_4 的溶解度为 S , 则



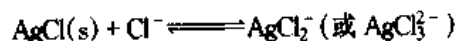
$$\text{平衡时} \quad 2S \quad 0.10 + S \approx 0.10$$

$$K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}] = (2S)^2(0.10) = 0.40S^2$$

$$S = \sqrt{K_{\text{sp}}/0.4} = \sqrt{1.12 \times 10^{-12}/0.4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

计算表明, Ag_2CrO_4 的溶解度比在纯水中降低了几十倍。

以上计算结果说明:在 Ag_2CrO_4 的沉淀平衡系统中,若加入含有共同离子 Ag^+ 或 CrO_4^{2-} 的试剂后,都会有更多的 Ag_2CrO_4 沉淀生成,致使 Ag_2CrO_4 溶解度降低。这种因加入含有共同离子的强电解质,而使难溶电解质的溶解度降低的效应称为沉淀平衡中的同离子效应(common ion effect)。要使溶液中 Ag^+ 完全沉淀,通常加入适当过量的沉淀剂(如 Na_2CrO_4),利用同离子效应,可使 Ag^+ 沉淀得更加完全。但是,沉淀剂的用量不是愈多愈好,因为加入过多,反而会使溶解度增大。例如 AgCl 沉淀可因与过量的 Cl^- 离子发生以下反应而溶解



同时,过量沉淀剂还因增大溶液的离子强度而使沉淀的溶解度增大。例如在 BaSO_4 和 AgCl 的饱和溶液中,若加入一定量的强电解质 KNO_3 时,这两种沉淀物的溶解度都比在纯水中的溶解度要大。这种因加入强电解质增大了离子强度而使沉淀溶解度略微增大的效应称为盐效应(salt effect)。

同离子效应与盐效应的效果相反,但前者比后者显著得多。当有两种效应时,可忽

略盐效应的影响。

(二) 分级沉淀

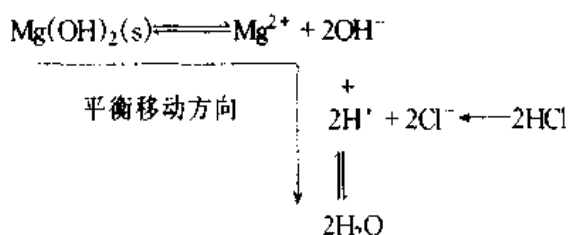
如果在溶液中有两种以上的离子可与同一试剂反应产生沉淀,首先析出的是离子积最先达到溶度积的化合物。这种按先后顺序沉淀的现象,称为**分级沉淀**(fractional precipitate)。例如在含有同浓度的 I^- 和 Cl^- 的溶液中,逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液,最先看到淡黄色 AgI 沉淀,至加到一定量 $AgNO_3$ 溶液后,才生成白色 $AgCl$ 沉淀,这是因为 AgI 的溶度积比 $AgCl$ 小得多,离子积最先达到溶度积而首先沉淀。利用分步沉淀可进行离子间的相互分离。

(三) 沉淀的溶解

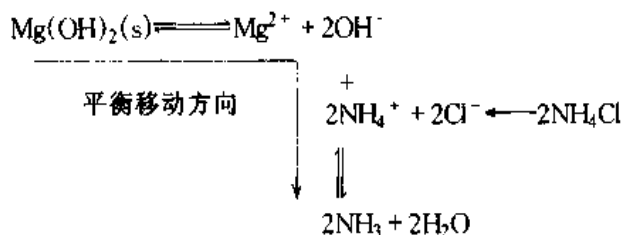
根据溶度积规则,要使处于沉淀平衡状态的难溶电解质向着溶解方向转化,就必须降低该难溶电解质饱和溶液中某一离子的浓度,以使其 $IP < K_{sp}$ 。减少离子浓度的方法有

1. 生成难解离的物质使沉淀溶解 这些难解离的物质是水、弱酸、弱碱、配离子和其他难解离的分子等。

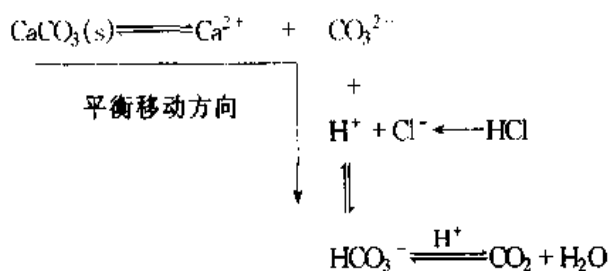
(1) 金属氢氧化物沉淀的溶解 氢氧化物中的 OH^- 是碱,与酸反应生成难解离的水。例如 $Mg(OH)_2$ 可溶于 HCl



加入 HCl 后,生成 H_2O , $[OH^-]$ 降低, $IP(Mg(OH)_2) < K_{sp}(Mg(OH)_2)$, 于是沉淀溶解。 $Mg(OH)_2$ 还可溶解在 NH_4Cl 溶液中,因为 NH_4^+ 也是酸,可降低 $[OH^-]$, 导致 $IP(Mg(OH)_2) < K_{sp}(Mg(OH)_2)$ 。



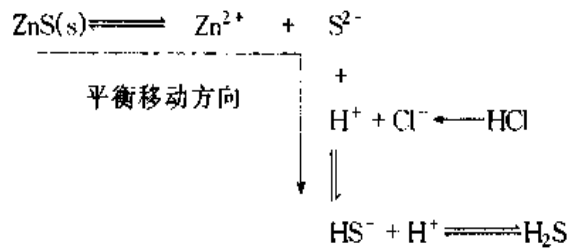
(2) 碳酸盐沉淀的溶解 碳酸盐中的 CO_3^{2-} 与酸生成难解离的 HCO_3^- , 甚至 CO_2 气体,例如 $CaCO_3$ 可溶于 HCl



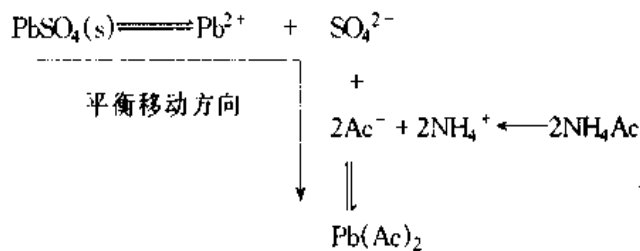
加入 HCl 后, H^+ 与溶液中的 CO_3^{2-} 反应生成难解离的 HCO_3^- 或 CO_2 气体和水,使

溶液中 $[\text{CO}_3^{2-}]$ 降低,导致 $IP(\text{CaCO}_3) < K_{sp}(\text{CaCO}_3)$,故沉淀溶解。

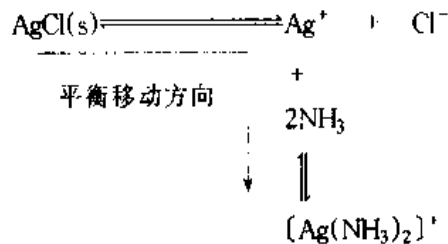
(3)金属硫化物沉淀的溶解 在 ZnS 沉淀中加入 HCl ,由于 H^+ 与 S^{2-} 结合生成 HS^- ,再与 H^+ 结合生成 H_2S 气体,使 ZnS 的 $IP(\text{ZnS}) < K_{sp}(\text{ZnS})$,沉淀溶解。



(4) PbSO_4 沉淀的溶解 在 PbSO_4 沉淀中加入 NH_4Ac ,能形成可溶性难解离的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$,使溶液中 $[\text{Pb}^{2+}]$ 降低,导致 PbSO_4 的 $IP(\text{PbSO}_4) < K_{sp}(\text{PbSO}_4)$,沉淀溶解。

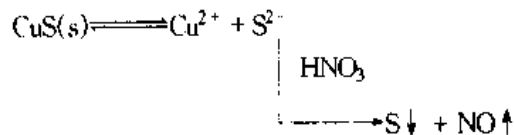


(5)形成难解离的配离子 如 AgCl 沉淀可溶于氨水



由于 Ag^+ 可以和氨水中的 NH_3 结合成难解离的配离子 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$,使溶液中 $[\text{Ag}^+]$ 降低,导致 AgCl 沉淀溶解。

2. 利用氧化还原反应使沉淀溶解 由于金属硫化物的 K_{sp} 值相差很大,故其溶解情况大不相同。像 ZnS 、 PbS 、 FeS 等 K_{sp} 值较大的金属硫化物都能溶于盐酸。而像 HgS 、 CuS 等 K_{sp} 值很小的金属硫化物就不能溶于盐酸。在这种情况下,只能通过加入氧化剂,使某一离子发生氧化还原反应而降低其浓度,达到溶解的目的。例如 CuS ($K_{sp} = 1.27 \times 10^{-36}$)可溶于 HNO_3 ,反应如下



总反应式为: $3\text{CuS} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{S} \downarrow + 2\text{NO} \uparrow + 4\text{H}_2\text{O}$

即 S^{2-} 被 HNO_3 氧化为单质硫,因而降低了 $[\text{S}^{2-}]$,导致 CuS 沉淀的溶解。

本章小结

电解质分为强电解质和弱电解质。强电解质在水溶液中完全解离成离子,然而其表观解离度却不是100%,这是因为电解质离子相互作用,在溶液中形成离子氛和离子

对,使离子不能完全自由地发挥应有的效能。因此有效浓度比理论浓度(c)要小,这个有效浓度就是活度 a , $a = \gamma c$, γ 是活度因子,它与离子强度 I 有关, $I = \frac{1}{2} \sum b_i z_i^2$ 。

酸碱质子理论认为:凡是给出质子(H^+)的物质是酸,凡是接受质子的物质是碱。由酸失去一个质子生成共轭碱或由碱得到一个质子生成共轭酸的反应是酸半反应或碱半反应。酸碱反应的实质是两个酸碱半反应的结合,是两对共轭酸碱对之间的质子传递反应,这种反应达到平衡时,产物浓度的乘积与反应物浓度的乘积之比为其质子传递平衡常数。

水是两性物质,其分子之间的质子传递反应称为水的质子自递反应,达到平衡时, $K_w = [H^+][OH^-]$, K_w 为水的离子积。在 $25^\circ C$ 时 K_w 为 1.0×10^{-14} ,此时任何水溶液中 $pH + pOH = 14$ 。

弱酸或弱碱在水溶液中的质子传递反应达到平衡时,其平衡常数则为酸或碱的解离平衡常数(K_a 或 K_b),根据 K_a 或 K_b 的大小,可以判断其酸或碱的强度,共轭酸碱对之间存在 $K_a \cdot K_b = K_w$ 。

在弱电解质溶液中,同离子效应会使弱电解质的解离度降低;盐效应则使其解离度略有增大。

一元弱酸或弱碱溶液,其 pH 通常采用简化来计算。(1)当 $K_a \cdot c_a \geq 20K_w$,由 $K_a = \frac{c_a \alpha^2}{1 - \alpha}$,求出 α ,则 $[H^+] = c_a \alpha$ 。(2)当弱酸的 $K_a \cdot c_a \geq 20K_w$,且 $c_a / K_a \geq 500$ 或 $\alpha < 5\%$ 时, $[H^+] = \sqrt{K_a c_a}$ 。

对一元弱碱溶液,可以采用类似方法进行简化计算。当 $K_b \cdot c_b \geq 20K_w$,且 $c_b / K_b \geq 500$ 时,同理可以得到简化式 $[OH^-] = \sqrt{K_b c_b}$ 。

多元酸碱溶液,其质子传递反应是分多步进行的,其 pH 可通过简化来求。对于 H_3A ,多元弱酸的 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$,当 $K_{a1} / K_{a2} > 10^2$ 时,可当作一元弱酸处理,求 $[H^+]$ 。若 $c_a / K_{a1} > 500$ 时,则

$$[H^+] = \sqrt{K_{a1} c}, [H_2A^-] \approx [H^+], [HA^{2-}] \approx K_{a2}, [A^{3-}] \approx \frac{K_{a2} \cdot K_{a3}}{[H^+]}$$

两性物质溶液,其质子传递平衡十分复杂,同样采用简化处理求 pH,无论哪种类型的两性物质,当 $cK_{a2} > 20K_w$,且 $c > 20K_{a1}$ 时, $pH = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2})$ 。

难溶电解质的沉淀溶解达到平衡时,溶液中离子浓度幂的乘积称为溶度积 K_{sp} ,它反映了难溶电解质在水的溶解能力,在一定温度下, K_{sp} 为常数。在任一条件下离子浓度幂的乘积,称为离子积 IP 。它与 K_{sp} 的明显差别是, K_{sp} 特指饱和条件下溶液的离子浓度幂乘积,是 IP 的一个特例。根据溶度积规则,可以判断沉淀的生成和沉淀的溶解。

参 考 读 物

1. 傅献彩. 大学化学(上册). 北京:高等教育出版社,1999
2. 武汉大学. 分析化学:第四版. 北京:高等教育出版社,2000
3. 华彤文,杨骏英,陈景祖等编. 普通化学原理. 第二版. 北京大学出版社,1994

4. 李博达,冯慈珍.普通化学.北京:人民教育出版社,1983

习 题

1. 计算 $0.10\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 溶液的离子强度。
2. 计算 $0.0050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KNO}_3$ 溶液在 25°C 的渗透压:①用浓度计算;②用活度计算,设 $\gamma_{\pm} = 0.92$ 。
3. 指出下列各酸的共轭碱: H_2O 、 H_3O^+ 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 、 NH_4^+ 、 $\text{NH}_3^+\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}^-$ 、 H_2S 、 HS^- 。
4. 指出下列各碱的共轭酸: H_2O 、 NH_3 、 HPO_4^{2-} 、 NH_2^- 、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$ 、 CO_3^{2-} 、 $\text{NH}_3^+\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COO}^-$ 。
5. 试用合适的方程式说明下列物质是两性物质: H_2O 、 HCO_3^- 、 HSO_4^- 、 H_2PO_4^- 。
6. 说明:① H_3PO_4 溶液中存在着哪几种离子?请按各种离子浓度的大小排出顺序。其中 H^+ 浓度是否为 PO_4^{3-} 浓度的 3 倍?② NaHCO_3 和 NaH_2PO_4 均为两性物质,但前者的水溶液呈弱碱性而后者的水溶液呈弱酸性,为什么?
7. 写出下列溶液的物料平衡和电荷平衡
 - (1) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaHCO}_3$ 溶液
 - (2) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液
 - (3) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 溶液
 - (4) $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液
8. 写出下列溶液的质子平衡
 - (1) $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
 - (2) $\text{HAc} + \text{H}_3\text{BO}_3$
 - (3) $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{HCOOH}$
 - (4) NH_4Ac
 - (5) Na_2HPO_4
 - (6) $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 - (7) $\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$
 - (8) H_2SO_4
9. 计算下列酸碱质子传递平衡常数,并判断反应偏向何方?
 - (1) $\text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{CN}^-(\text{aq}) = \text{HCN}(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq})$
 - (2) $\text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{NO}_2^-(\text{aq}) = \text{HNO}_2(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$
 - (3) $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq}) = \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HAc}(\text{aq})$
 - (4) $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{HSO}_4^-(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$
10. 实验测得某氨水的 pH 为 11.26,已知 NH_3 的 $K_b = 1.79 \times 10^{-5}$,求氨水的浓度。
11. 现有 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液,问:①如改变其 pH=4.0,应该加入 HAc 还是 NaAc?②如果加入等体积的 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 溶液,则混合溶液的 pH 是多少?③如果加入等体积的 $2.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液,则混合溶液的 pH 又是多少?
12. 取 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HB}$ 溶液 50.00ml,与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KOH}$ 溶液 20.00ml 混合,将混合溶液加水稀释至 100.0ml,测得其 pH 为 5.25,试求此弱酸(HB)的解离平衡常数。
13. 将 $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酸(HPr)溶液 125.0ml,加水稀释至 500.0ml,求稀释后溶液的 pH。
14. 计算下列溶液的 pH:① $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等体积混合;② $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 等体积混合;③ $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液等体积混合;④ $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 溶液等体积混合。
15. 根据同离子效应,计算下列溶液的 pH:① $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液与 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{PO}_4$ 等体积混合;② $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液与 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 溶液等体积混合。
16. PbI_2 和 PbSO_4 的 K_{sp} 值非常接近,两者饱和溶液中的 $[\text{Pb}^{2+}]$ 是否也非常接近,通过计算说明。 $(K_{sp}(\text{PbI}_2) = 9.8 \times 10^{-9}, K_{sp}(\text{PbSO}_4) = 2.53 \times 10^{-8})$
17. 假设溶于水中的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 完全解离,试计算:① $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在水中的溶解度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);② $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中的 $[\text{Mn}^{2+}]$ 和 $[\text{OH}^-]$;③ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液中的溶解度(假

如 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在 NaOH 溶液中不发生其他变化);④ $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 在 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnCl}_2$ 溶液中的溶解度。

18. 在 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{MnCl}_2$ 100.0ml 溶液中,加入含有 NH_4Cl 的 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液 100.0ml,为了不使 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 沉淀形成,需含 NH_4Cl 多少克?

19. 在 $1\text{L}0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中,加入 6g NaOH 固体,完全溶解后,设溶液体积不变,求①溶液的 pH;② 37°C 时溶液的渗透压;③在溶液中加入 18g 葡萄糖,其溶液的渗透浓度为多少?是否与血液等渗($300\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)? [$M(\text{NaOH}) = 40.0, M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$)]

(罗一帆)

第四章 缓冲溶液

许多反应,往往都需要在一定的 pH 条件下才能正常进行,例如,细菌培养、生物体内酶催化反应等。当溶液的 pH 不合适或反应过程中溶液的 pH 有了较大改变时,都会影响反应的正常进行。人体内的各种体液都具有一定的 pH 范围,如正常人血液的 pH 范围为 7.35~7.45,如超出这个范围,就会出现不同程度的酸中毒或碱中毒症状,严重时可危及生命。怎样才能使溶液(或体液)的 pH 基本恒定,这是一个在化学上和医学上都同样重要的问题。

第一节 缓冲溶液及缓冲机制

一、缓冲溶液的缓冲作用和组成

实验表明,分别在 1L $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液和 1L 含 HAc 和 NaAc 均为 0.10mol 的溶液中,加入 0.010mol 强酸(HCl)或 0.010mol 强碱(NaOH),NaCl 溶液的 pH 发生了显著变化(改变了 5 个 pH 单位),而 HAc 和 NaAc 混合溶液的 pH 改变很小(仅改变了不足 0.1 个 pH 单位)。如用水稍加稀释时,HAc 和 NaAc 混合溶液的 pH 随稀释而改变的幅度也很小。这说明 HAc 和 NaAc 混合溶液有抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释而保持 pH 基本不变的能力。我们把这种能抵抗外来少量强酸、强碱或稍加稀释,而保持其 pH 基本不变的溶液称为缓冲溶液(buffer solution)。缓冲溶液对强酸、强碱或稀释的抵抗作用称为缓冲作用(buffer action)。

较浓的强酸如 HCl 溶液或较浓的强碱如 NaOH 溶液,当加入少量强酸、强碱,其 pH 基本保持不变,所以它们也具有缓冲作用。但由于这类溶液的酸性或碱性太强,实用上很少当作缓冲溶液使用。我们通常所说的缓冲溶液一般是由足够浓度的共轭酸碱对的两种物质组成的。例如:HAc-NaAc、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 等。在实际应用中,往往还可采用酸碱反应的生成物与剩余的反应物组成缓冲系,如:

弱酸(过量) + 强碱: $\text{HAc(过量)} + \text{NaOH}$

强酸 + 弱酸的共轭碱(过量): $\text{HCl} + \text{NaAc(过量)}$

实际上它们形成的仍然是共轭酸碱对的两种物质。

组成缓冲溶液的共轭酸碱对的两种物质合称为缓冲系(buffer system)或缓冲对(buffer pair)。一些常见的缓冲系列在表 4-1 中。

二、缓冲机制

缓冲溶液为什么具有缓冲作用呢?以 HAc-NaAc 缓冲系为例来说明缓冲溶液的缓冲机制。

表 4-1 常见的缓冲系

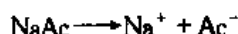
缓冲系	弱酸	共轭碱	质子转移平衡	pK_a (25°C)
HAc-NaAc	HAc	Ac^-	$HAc + H_2O \rightleftharpoons Ac^- + H_3O^+$	4.76
H_2CO_3 -NaHCO ₃	H_2CO_3	HCO_3^-	$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$	6.35
H_3PO_4 - NaH ₂ PO ₄	H_3PO_4	$H_2PO_4^-$	$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$	2.16
Tris·HCl-Tris ^①	Tris·H ⁺	Tris	$Tris \cdot H^+ + H_2O \rightleftharpoons Tris + H_3O^+$	7.85
$H_2C_6H_4O_4$ - KHC ₈ H ₄ O ₄ ^②	$H_2C_6H_4O_4$	$HC_8H_4O_4^-$	$H_2C_6H_4O_4 + H_2O \rightleftharpoons HC_8H_4O_4^- + H_3O^+$	2.89
NH ₄ Cl-NH ₃	NH_4^+	NH_3	$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$	9.25
$CH_3NH_3^+ Cl^-$ - CH_3NH_2 ^③	$CH_3NH_3^+$	CH_3NH_2	$CH_3NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_2 + H_3O^+$	10.63
NaH ₂ PO ₄ - Na ₂ HPO ₄	$H_2PO_4^-$	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$	7.21
Na ₂ HPO ₄ - Na ₃ PO ₄	HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+$	12.32

①三(羟甲基)胺盐酸盐-三(羟甲基)胺

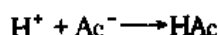
②邻苯二甲酸-邻苯二甲酸氢钾

③盐酸甲胺-甲胺

NaAc 是强电解质,在溶液中完全以 Na^+ 和 Ac^- 离子状态存在;HAc 是弱电解质,在溶液中只部分解离,并且因来自 NaAc 的 Ac^- 的同离子效应,使 HAc 几乎完全以分子状态存在于溶液中。所以在 HAc-NaAc 缓冲溶液存在有大量的 HAc 和 Ac^- ,且二者是共轭酸碱对,它们之间的质子转移平衡关系可用下式表示

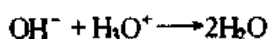


当在该溶液中加入少量强酸时,溶液中大量存在的碱 Ac^- 便发生如下反应



使 HAc 质子转移平衡左移,消耗掉外来的 H^+ 离子,因而溶液中的 H^+ 离子浓度没有明显升高,溶液的 pH 基本保持不变。可见,缓冲系中的共轭碱发挥抵抗外来强酸的作用,故称之为缓冲溶液的抗酸成分。

当溶液中加入少量强碱时,溶液中发生如下反应



使 HAc 质子转移平衡右移,补充消耗掉的 H_3O^+ 离子,因而溶液中的 H^+ 离子浓度没有明显降低,溶液的 pH 基本保持不变。缓冲系中的共轭酸发挥了抵抗外来的强碱的作用,故称之为缓冲溶液的抗碱成分。

当溶液稀释时,其中 H^+ 离子浓度虽然降低了,但 Ac^- 离子浓度同时也降低了。因而同离子效应减弱,促使 HAc 解离度增大。HAc 进一步解离所产生的 H^+ 离子可使溶液的 pH 基本保持不变。

总之,由于缓冲溶液中同时含有较大量的抗碱成分和抗酸成分,它们通过弱酸解离

平衡的移动以达到消耗掉外来的少量强酸、强碱,或对抗稍加稀释的作用,使溶液 H^+ 离子或 OH^- 离子浓度未有明显的变化,因此具有缓冲作用。

第二节 缓冲溶液的 pH

一、缓冲溶液 pH 的计算公式

以 HB 代表弱酸,并与 NaB 组成缓冲溶液。溶液中 HB 和 B^- 建立质子转移平衡



有

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HB]}{[B^-]}$$

等式两边各取负对数,则得

$$pH = pK_a + \lg \frac{[B^-]}{[HB]} = pK_a + \lg \frac{[\text{共轭碱}]}{[\text{共轭酸}]} \quad (4.2)$$

此式就是计算缓冲溶液 pH 的 Henderson-Hasselbalch 方程式。式中 pK_a 为弱酸解离常数的负对数, $[HB]$ 和 $[B^-]$ 均为平衡浓度。 $[B^-]$ 与 $[HB]$ 的比值称为缓冲比, $[B^-]$ 与 $[HB]$ 之和称为缓冲溶液的总浓度。

在式(4.1)平衡中, HB 的总浓度为 $c(HB)$, 其已解离部分的浓度为 $c'(HB)$, 则 HB 和 B^- 的平衡浓度分别为

$$\begin{aligned} [HB] &= c(HB) - c'(HB) \\ [B^-] &= c(NaB) + c'(HB) \end{aligned}$$

因 B^- (来自 NaB) 的同离子效应, 使 HB 解离很少, $c'(HB)$ 可以忽略, 故 $[HB]$ 和 $[B^-]$ 可分别用总浓度 $c(HB)$ 和 $c(B^-)$ 来表示, 所以式(4.2)又可表示为

$$pH = pK_a + \lg \frac{[B^-]}{[HB]} = pK_a + \lg \frac{c(\text{共轭碱})}{c(\text{共轭酸})} \quad (4.3)$$

因浓度等于溶质的物质的量除以溶液的体积, 以 $n(HB)$ 和 $n(B^-)$ 分别表示 V 体积的缓冲溶液中所含共轭酸碱的物质的量, 那么式(4.3)就可改写为

$$pH = pK_a + \lg \frac{n(B^-)/V}{n(HB)/V} = pK_a + \lg \frac{n(B^-)}{n(HB)} \quad (4.4)$$

此式是式(4.2)、式(4.3)的另一种表示形式。在实际计算中, 用此式可不必计算出在缓冲溶液中 $c(HB)$ 和 $c(B^-)$ 的实际浓度, 只需要计算出 $n(HB)$ 和 $n(B^-)$, 因此使计算更简便。

如使用相同浓度的弱酸及其共轭碱, 即 $c(HB) = c(NaB)$, 则式(4.4)可改写为

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(B^-) \cdot V(B^-)}{c(HB) \cdot V(HB)} = pK_a + \lg \frac{V(B^-)}{V(HB)} \quad (4.5)$$

由上面各式可知:

(1) 缓冲溶液的 pH 首先取决于弱酸的解离常数 K_a 值, 而 K_a 值又与温度有关, 所以温度对缓冲溶液 pH 有影响。但温度对缓冲溶液 pH 的影响, 不只是由于温度对 K_a

的影响,还包括温度对水的离子积常数 K_w 和溶液中离子活度因子的影响,所以温度对缓冲溶液的影响是比较复杂的,在这里不加以深入讨论。

(2)同一缓冲系的缓冲溶液, pK_a 值一定,其 pH 随着缓冲比的改变而改变。当缓冲比等于 1 时,缓冲溶液的 pH 值等于 pK_a 。

(3)缓冲溶液加水稀释时, $c(B^-)$ 与 $c(HB)$ 的比值不变,则由式(4.3)计算的 pH 也不变。但因稀释而引起溶液离子强度的改变,使 HB 和 B^- 的活度因子受到不同程度的影响,因此缓冲溶液的 pH 也随之有微小的改变。

缓冲溶液的 pH 随着稀释的变化,一般用稀释值表示,当缓冲溶液的浓度为 c 时,加入等体积纯水稀释,稀释后与稀释前的 pH 之差定义为稀释值,符号为 $\Delta pH_{1/2}$ 。用公式表示为

$$\Delta pH_{1/2} = (pH)_{c/2} - (pH)_c$$

稀释值 > 0 , 表明缓冲溶液的 pH 随稀释而增加; 稀释值 < 0 , 则表明缓冲溶液的 pH 随稀释而减少。下面将弱酸电荷数 (z) 不同的三种类型缓冲溶液 (pH 4.5~9.5) 的稀释值列于表 4-2 中, 供使用参考。

表 4-2 稀释值 $\Delta pH_{1/2}$ (pH 单位)

C_a ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$z = 0$ (如 $\text{HAc} \cdot \text{Ac}^-$)	$z = +1$ (如 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$)	$z = -1$ (如 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{HPO}_4^{2-}$)
0.1	0.028	-0.025	0.105
0.05	0.023	-0.023	0.096
0.025	0.019	-0.019	0.082
0.02	0.017	-0.017	0.079
0.01	0.013	-0.013	0.065
0.005	0.010	-0.010	0.047
0.0025	0.007	-0.007	0.040

例 4-1 计算 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 20ml 和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 15ml 混合溶液的 pH。

解 此混合溶液的缓冲系为 $\text{NH}_4^+ \cdot \text{NH}_3$, 查表知 $pK_a(\text{NH}_4^+) = 9.25$

代入式(4.4)得

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \lg \frac{n(\text{NH}_3)}{n(\text{NH}_4^+)} = 9.25 + \lg \frac{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20 \text{ ml}}{0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15 \text{ ml}} \\ &= 9.25 - 0.17 = 9.08 \end{aligned}$$

例 4-2 取 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KH}_2\text{PO}_4$ 10ml 与 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 1.0ml 混合, 求此混合溶液的 pH。

解 此混合溶液的缓冲系为 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \cdot \text{HPO}_4^{2-}$, 查表知 H_2PO_4^- 的 $pK_{a2} = 7.21$, 代入式(4.4)得

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 7.21 + \lg \frac{0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.0 \text{ ml}}{0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 10 \text{ ml}} \\ &= 7.21 - 0.70 = 6.51 \end{aligned}$$

二、缓冲溶液 pH 计算公式的校正

用式(4.2)、式(4.3)或式(4.4)计算缓冲溶液的 pH 只是近似值。为使计算值准确,并与测定值接近,应在式(4.2)中引入活度因子,即以 HB 和 B^- 的活度替代它们的平衡浓度,则式(4.2)可改写为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= pK_a + \lg \frac{a(B^-)}{a(HB)} \\ &= pK_a + \lg \frac{[B^-] \cdot \gamma(B^-)}{[HB] \cdot \gamma(HB)} = pK_a + \lg \frac{[B^-]}{[HB]} + \lg \frac{\gamma(B^-)}{\gamma(HB)} \end{aligned} \quad (4.6)$$

此式就是校正的缓冲溶液 pH 计算公式。式中 $\gamma(\text{HB})$ 和 $\gamma(\text{B}^-)$ 分别为溶液中 HB 和 B^- 的活度因子, $\lg \frac{\gamma(\text{B}^-)}{\gamma(\text{HB})}$ 为校正因数。活度因子与弱酸的电荷数和溶液的离子强度 (I) 有关, 故校正因数也与弱酸的电荷数和溶液的离子强度有关。离子强度可根据缓冲溶液中各离子的浓度进行计算。表 4-3 列出弱酸电荷数 z 不同的缓冲系的一些校正因数, 供参考。0°C ~ 30°C 的校正因数基本上与 20°C 时的相同。

表 4-3 不同 I 和 z 时缓冲溶液的校正因数(20°C)

I	$z = +1$	$z = 0$	$z = -1$	$z = -2$
0.01	+0.04	-0.04	-0.13	-0.22
0.05	+0.08	-0.08	-0.25	-0.42
0.10	+0.11	-0.11	-0.32	-0.53

已知缓冲溶液的 I 和弱酸的 z , 从表 4-3 查出校正因数, 并与按式(4.3)或式(4.4)计算所得的 pH 相加, 即得缓冲溶液的准确 pH。

例 4-3 取 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 和 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 各 50ml 混合组成缓冲溶液。假定混合后溶液的体积为 100ml, 求此缓冲溶液的近似和准确的 pH。

解 (1) 缓冲溶液的近似 pH: 当两种溶液混合时, H_2PO_4^- 的一部分与 OH^- 反应生成 HPO_4^{2-} , 形成 $\text{H}_2\text{PO}_4^- - \text{HPO}_4^{2-}$ 缓冲系。 H_2PO_4^- 的 $\text{p}K_{\text{a}2} = 7.21$, H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的物质的量分别为

$$n(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 50\text{ml} - 0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 50\text{ml} = 2.5\text{mmol}$$

$$n(\text{HPO}_4^{2-}) = 0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 50\text{ml} = 2.5\text{mmol}$$

代入式(4.4), 得

$$\text{pH} = 7.21 + \lg \frac{2.5\text{mmol}}{2.5\text{mmol}} = 7.21$$

(2) 缓冲溶液的准确 pH: 在缓冲溶液中 K^+ 、 Na^+ 、 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 的浓度分别为

$$c(\text{K}^+) = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} / 2 = 0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{Na}^+) = 0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} / 2 = 0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} / 100 = 0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HPO}_4^{2-}) = 2.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} / 100 = 0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

则此缓冲溶液的离子强度为

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2 = \frac{1}{2} \times [0.050 \times 1^2 + 0.025 \times 1^2 + 0.025 \times (-1)^2 + 0.025 \times (-2)^2] \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$= 0.10 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

此缓冲溶液的 I 为 $0.10 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 弱酸 H_2PO_4^- 的 z 为 -1 , 查表 4-3 得校正因数为 -0.32 。

因此, 缓冲溶液的准确 pH 为

$$\text{pH} = 7.21 + (-0.32) = 6.89$$

此准确计算值与实际测定值 6.86 相当接近。

第三节 缓冲容量和缓冲范围

一、缓冲容量

任何缓冲溶液的缓冲能力都是有一定限度的, 即当加入的强酸或强碱超过某一定

量时,缓冲溶液的 pH 将发生较大的变化,从而失去缓冲能力。不同的缓冲溶液,其缓冲能力是不同的。1922 年, Slyke V 提出用缓冲容量(buffer capacity) β 作为衡量缓冲能力大小的尺度。通常缓冲容量用单位体积缓冲溶液的 pH 改变 1 个单位时,所需加入一元强酸或一元强碱的物质的量表示,用微分式定义为

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{dn_{a(b)}}{V |dpH|} \quad (4.7)$$

式中 V 是缓冲溶液的体积,单位为 L 或 ml; $dn_{a(b)}$ 是缓冲溶液中加入微量的一元强酸(dn_a)或一元强碱(dn_b),单位是 mol 或 mmol; $|dpH|$ 为缓冲溶液 pH 的改变量。由式(4.7)可知, β 不可能是负值。在同样的 $dn_{a(b)}$ 和 V 的条件下, pH 改变值 $|dpH|$ 愈小,则 β 值愈大,缓冲溶液的缓冲能力愈强。

从式(4.7)可导出缓冲容量与缓冲溶液的总浓度($c_{\Sigma} = [HB] + [B^-]$)及 $[B^-]$ 、 $[HB]$ 的关系*:

$$\beta = \frac{dn_{a(b)}}{V |dpH|} = 2.303 \times [HB][B^-] / c_{\Sigma} \quad (4.8)$$

此式表明,缓冲容量随 c_{Σ} 及 $[B^-]$ 、 $[HB]$ 的改变而改变。由于 $[B^-]$ 及 $[HB]$ 决定的缓冲比影响缓冲溶液的 pH,所以缓冲容量随缓冲溶液 pH 的变化而变化。这种变化关系如图 4-1 所示。分析图中曲线,可以得到以下规律:

1. 缓冲溶液的总浓度对 β 值的影响 由式(4.8)右边的浓度项分式可知, c_{Σ} 增大时, $[B^-]$ 和 $[HB]$ 都以相同的倍数增大,分式的值也以相同的倍数增大,所以缓冲溶液的总浓度愈大,其 β 值愈大。图 4-1 中曲线(2)和(3)表明在 HAc-Ac⁻ 缓冲系中,总浓度增大一倍,缓冲容量也增大一倍。

2. 缓冲溶液的缓冲比对 β 值的影响 由弱酸及其共轭碱组成的缓冲溶液,如曲线(2)~(5),当总浓度一定时,缓冲容量是随着缓冲比的变化而变化的。这种变化关系可用表 4-4 所列实例说明。

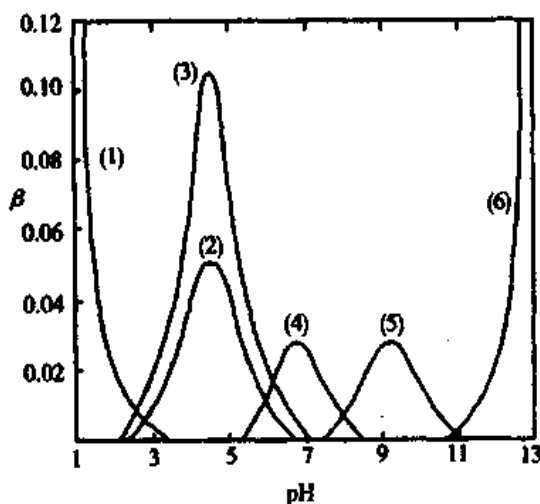


图 4-1 缓冲容量与 pH 的关系

(1) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc} + \text{NaOH}$
 (3) $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HAc} + \text{NaOH}$ (4) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH}$
 (5) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{BO}_3 + \text{NaOH}$
 (6) $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$

表 4-4 缓冲容量与缓冲比的关系

缓冲溶液	$\frac{[Ac^-]}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{[HAc]}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	缓冲比	$\frac{c_{\Sigma}}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$	$\frac{\beta}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}}$
I	0.095	0.005	19:1	0.1	0.010 9
II	0.09	0.01	9:1	0.1	0.020 7
III	0.05	0.05	1:1	0.1	0.057 6
IV	0.01	0.09	1:9	0.1	0.020 7
V	0.005	0.095	1:19	0.1	0.010 9

* 式(4.8)的推导较复杂,可参看参考读物。

表中数据表明,同一缓冲系的缓冲溶液,缓冲比愈接近 1,缓冲容量愈大;缓冲比愈远离 1(即 pH 愈远离 pK_a)时,缓冲容量愈小。缓冲比等于 1(即 $pH = pK_a$)时,缓冲容量最大,用 $\beta_{\text{最大}}$ 表示,如(2)~(5)等曲线的极大值。

从式(4.8)分析,运用 $c_{\text{总}} = [\text{HB}] + [\text{B}^-]$ 关系,公式可以写做

$$\begin{aligned}\beta &= 2.303 \times [\text{HB}][\text{B}^-] / c_{\text{总}} = 2.303 \times ([\text{HB}] / c_{\text{总}})([\text{B}^-] / c_{\text{总}}) \times c_{\text{总}} \\ &= 2.303 \times ([\text{HB}] / c_{\text{总}})(1 - [\text{HB}] / c_{\text{总}}) \times c_{\text{总}}\end{aligned}$$

当 $([\text{HB}] / c_{\text{总}})$ 增大, $(1 - [\text{HB}] / c_{\text{总}})$ 减小,反之,当 $([\text{HB}] / c_{\text{总}})$ 减小, $(1 - [\text{HB}] / c_{\text{总}})$ 增大。当 $[\text{HB}] = [\text{B}^-] = c_{\text{总}} / 2$ 时 $([\text{HB}] / c_{\text{总}})(1 - [\text{HB}] / c_{\text{总}})$ 取得最大值。将 $[\text{HB}] = [\text{B}^-] = c_{\text{总}} / 2$ 代入式(4.8),得最大缓冲容量计算公式

$$\beta_{\text{最大}} = 2.303 \times (c_{\text{总}} / 2)(c_{\text{总}} / 2) / c_{\text{总}} = 0.576c_{\text{总}} \quad (4.9)$$

3. 强酸(HCl)或强碱(NaOH)溶液虽然不属于我们所讨论的缓冲溶液类型,但它们的缓冲能力很强,甚至比普通的缓冲溶液的缓冲能力还要强。这是由于它们的溶液中 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 本来就很高,即使加入的强酸或强碱的物质的量是微小的,它们对溶液中的 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 改变的比例也不会大,即溶液的 pH 不会发生明显的改变。它们的曲线(1)和曲线(6)形状上没有极大值。

总之,缓冲溶液的总浓度和缓冲比是影响缓冲容量的两个重要因素。

例 4-4 今有总浓度为 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc-NaAc 缓冲溶液, HAc 的 $pK_a = 4.76$, 试求其 pH 为 4.45 时的缓冲容量。

解 根据式(4.3),则有

$$pH = pK_a + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$4.45 = 4.76 + \lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})}$$

$$\lg \frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = -1.69$$

$$\frac{c(\text{Ac}^-)}{c(\text{HAc})} = 0.50$$

同时有 $c(\text{HAc}) + c(\text{Ac}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 故得 $c(\text{HAc}) = 0.067 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{Ac}^-) = 0.033 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 代入式(4.8),得

$$\begin{aligned}\beta &= 2.303 \times 0.067 \times 0.033 / 0.10 \\ &= 0.051 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1})\end{aligned}$$

二、缓冲范围

由上面讨论可知,当缓冲溶液的总浓度一定时,缓冲比愈接近 1,缓冲容量愈大;缓冲比愈远离 1 时,缓冲容量愈小。当缓冲比大于 10:1 或小于 1:10 时,可认为缓冲溶液已基本失去缓冲作用的能力,如图 4-1 曲线(2)、(3)、(4)、(5)的两翼降得很低处;因此,一般认为 $pH = pK_a \pm 1$ 为缓冲作用的有效区间,称为缓冲溶液的缓冲范围(buffer effective range)。不同缓冲系,因各自弱酸的 pK_a 值不同,所以缓冲范围也各不相同。

第四节 缓冲溶液的配制

一、缓冲溶液的配制方法

在实际工作中,为使所配一定 pH 的缓冲溶液具有足够的缓冲能力,应按下述原则和步骤进行:

1. 选择合适的缓冲系 选择缓冲系要考虑两个因素。一个是使所需配制的缓冲溶液的 pH 在所选缓冲系的缓冲范围($pK_a \pm 1$)之内,并尽量接近弱酸的 pK_a 值,这样所配制的缓冲溶液可有较大缓冲容量。如配制 pH 为 4.8 的缓冲溶液,可选择 HAc-Ac⁻ 缓冲系,因 HAc 的 $pK_a=4.76$ 。另一个是所选缓冲系物质应稳定、无毒,不能与溶液中的反应物或生成物发生作用。例如硼酸-硼酸盐缓冲系有毒,不能用于培养细菌或用作注射液或口服液的缓冲溶液。另外,在加温灭菌和储存期内要稳定。例如碳酸-碳酸盐缓冲系因碳酸容易分解通常不采用。

2. 配制的缓冲溶液的总浓度要适当 总浓度太低,缓冲容量过小;总浓度太高,一方面离子强度太大或渗透压力过高而不适用,另一方面造成试剂的浪费。因此,在实际工作中,一般选用总浓度在 $0.05 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内。

3. 计算所需缓冲系的量 选择好缓冲系之后,就可根据式(4.2)、式(4.3)、式(4.4)或式(4.5)计算所需弱酸及其共轭碱的量或体积。一般为配制方便,常常使用相同浓度的弱酸及其共轭碱。

4. 校正 按照计算结果,分别量取体积为 $V(\text{HB})$ 的 HB 溶液和 $V(\text{B}^-)$ 的 B⁻ 溶液相混合,即得 V 体积的所需 pH 近似的缓冲溶液。如果对 pH 值要求严格的实验,还需在 pH 计监控下对所配缓冲溶液的 pH 加以校正。

例 4-5 如何配制 100ml pH 约为 5.00 的缓冲溶液?

解 (1) 选择缓冲系

由于 HAc 的 $pK_a=4.76$,接近所配缓冲溶液 pH 5.00,所以可选用 HAc-Ac⁻ 缓冲系。

(2) 确定总浓度

根据要求具备中等缓冲能力,并考虑计算方便,选用 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HAc 和 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液。应用式(4.5)可得

$$\text{pH} = pK_a + \lg \frac{V(\text{Ac}^-)}{V(\text{HAc})}$$

$$5.00 = 4.76 + \lg \frac{V \text{ ml}}{(100 - V) \text{ ml}}$$

$$\lg \frac{V}{100 - V} = 5.00 - 4.76 = 0.24$$

$$\frac{V}{100 - V} = 1.74$$

则

$$V = 64 \text{ ml},$$

$$100 \text{ ml} - 64 \text{ ml} = 36 \text{ ml}$$

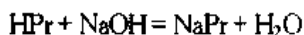
即将 36 ml $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液与 64 ml $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液混合就可配制 100ml pH 为

5.00 的缓冲溶液。如有必要,最后可用 pH 计校正。

例 4-6 用 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 中和 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酸(用 HPr 代表)的方法,如何配制 1000ml 总浓度为 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 5.00 的缓冲溶液。(已知丙酸的 $\text{p}K_{\text{a}}=4.86$)

解 (1)需丙酸溶液的体积

用 NaOH 中和部分丙酸生成丙酸钠的反应为



由反应式可知,1mol NaOH 中和 1mol HPr 生成 1mol 的 NaPr。所以 HPr 的量可根据缓冲溶液的总浓度和体积来计算。设需 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HPr 溶液为 $x\text{ml}$,则有

$$0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1000\text{ml} = 1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times x\text{ml}$$

$$x = 100\text{ml}$$

(2)需 NaOH 溶液的体积

缓冲溶液的总浓度为 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,所以 HPr 和 NaPr 在缓冲溶液中的浓度有如下关系

$$c(\text{HPr}) + c(\text{NaPr}) = 0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HPr}) = 0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - c(\text{NaPr})$$

已知 HPr 的 $\text{p}K_{\text{a}}=4.86$,应用式(4.3),得

$$5.00 = 4.86 + \lg \frac{c(\text{NaPr})}{0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - c(\text{NaPr})}$$

$$\lg \frac{c(\text{NaPr})}{0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - c(\text{NaPr})} = 0.14$$

$$\frac{c(\text{NaPr})}{0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - c(\text{NaPr})} = 1.38$$

$$c(\text{NaPr}) = 0.0580\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

由此可得丙酸钠在缓冲溶液中的物质的量为

$$n(\text{NaPr}) = 0.0580\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1000\text{ml}$$

由上述中和反应知,生成 1mol 的 NaPr 需要 1mol 的 NaOH。设需 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 的体积为 $y\text{ml}$,则有

$$0.0580\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times 1000\text{ml} = 1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \times y\text{ml}$$

$$y = 58.0\text{ml}$$

按计算结果,量取 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 丙酸溶液 100ml 和 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液 58.0ml 相混合,并用水稀释至 1000ml,即得总浓度为 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ pH 为 5.00 的丙酸缓冲溶液。

根据 Henderson-Hasselbalch 方程式配制的缓冲溶液,没有考虑由于溶液中离子间互吸所引起的偏差,所以其 pH 不是准确的。应用式(4.6),即利用表 4-3 中的校正因数配制缓冲溶液,可以提高其 pH 的准确度,但与实际结果还有距离。为了能准确而又方便地配制所需 pH 的缓冲溶液,科学家们曾对缓冲溶液的配制进行了精密的系统研究,并制订了许多配制准确 pH 缓冲溶液的配方,依照这些现成的配方进行配制,就可得到所需准确 pH 的缓冲溶液。在医学上广泛使用的缓冲溶液的配方列于表 4-5 和表 4-6,以便参考使用。

表 4-6 中,Tris 和 Tris·HCl 分别为三(羟甲基)甲胺及其盐酸盐的符号,它们的化学式为 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2$ 和 $(\text{HOCH}_2)_3\text{CNH}_2\cdot\text{HCl}$ 。在 Tris 缓冲溶液中加入 NaCl 是为了调节离子强度至 0.16,使其溶液与生理盐水等渗。

表 4-5 H_2PO_4^- 和 HPO_4^{2-} 组成的缓冲溶液(25℃)

50ml $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KH_2PO_4 + $x\text{ml}$ $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 稀释至 100ml					
pH	x	β	pH	x	β
5.80	3.6	—	7.00	29.1	0.031
5.90	4.6	0.010	7.10	32.1	0.028
6.00	5.6	0.011	7.20	34.7	0.025
6.10	6.8	0.012	7.30	37.0	0.022
6.20	8.1	0.015	7.40	39.1	0.020
6.30	9.7	0.017	7.50	41.1	0.018
6.40	11.6	0.021	7.60	42.8	0.015
6.50	13.9	0.024	7.70	44.2	0.012
6.60	16.4	0.027	7.80	45.3	0.010
6.70	19.3	0.030	7.90	46.1	0.007
6.80	22.4	0.033	8.00	46.7	—
6.90	25.9	0.033			

表 4-6 “Tris”和“Tris·HCl”组成的缓冲溶液

缓冲溶液组成/($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)			pH	
Tris	Tris·HCl	NaCl	25℃	37℃
0.02	0.02	0.14	8.220	7.904
0.05	0.05	0.11	8.225	7.908
0.006 667	0.02	0.14	7.745	7.428
0.016 67	0.05	0.11	7.745	7.427
0.05	0.05		8.173	7.851
0.016 67	0.05		7.699	7.382

二、标准缓冲溶液

应用 pH 计测定溶液 pH 时,必须用标准缓冲溶液校正。一些常用标准缓冲溶液的 pH 及温度系数列于表 4-7。

表 4-7 标准缓冲溶液

溶 液	浓度/($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH(25℃)	温度系数/ ($\Delta\text{pH}\cdot\text{℃}^{-1}$)
酒石酸氢钾 ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)	饱和, 25℃	3.557	-0.001
邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)	0.05	4.008	+0.001
KH_2PO_4 - Na_2HPO_4	0.025, 0.025	6.865	-0.003
KH_2PO_4 - Na_2HPO_4	0.008 695, 0.03 043	7.413	-0.003
硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	0.01	9.180	-0.008

表中温度系数 >0 时,表示缓冲溶液的 pH 随温度的升高而增大;温度系数 <0 ,则表示缓冲溶液的 pH 随温度的升高而减小。如酒石酸氢钾标准缓冲溶液的温度系数为 -0.001 ,则表示温度每升高 1°C ,其缓冲溶液的 pH 减小 0.001 pH 单位。如在 37°C 时,酒石酸氢钾标准缓冲溶液的 pH 应为 3.545 (即将 25°C pH= 3.557 用 -0.001×12 加以校正)。

在表 4-7 中,酒石酸氢钾、邻苯二甲酸氢钾和硼砂标准缓冲溶液,都是由一种化合物配制而成的。这些化合物溶液之所以具有缓冲作用,其情况不尽相同。一种情况是由于化合物溶于水解离出大量的两性离子所致。如酒石酸氢钾溶于水完全解离生成 K^+ 和 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$,而 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 是两性离子。 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 在溶液中同时存在接受质子和给出质子的平衡。 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 接受质子生成它的共轭酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$);给出质子生成它的共轭碱($\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$),形成 $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{-HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 和 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-\text{-C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ 两个缓冲系。在这两个缓冲系中, $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 和 $\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6^-$ 的 pK_a (分别为 2.98 和 4.30)比较接近,使它们的缓冲范围重叠,增强了缓冲能力,加之酒石酸氢钾饱和溶液中的抗酸、抗碱成分均有足够的浓度,因而用酒石酸氢钾一种化合物就可配成满意的缓冲溶液。邻苯二甲酸氢钾溶液的情况与酒石酸氢钾溶液相仿。另一种情况是化合物溶液的组成成分就相当于一对缓冲对。如硼砂溶液中, 1mol 的硼砂相当于 2mol 的偏硼酸(HBO_2)和 2mol 的偏硼酸钠(NaBO_2)。显然,在硼砂溶液中存有同浓度的 HBO_2 (弱酸)和 BO_2^- (共轭碱)成分。因此,用硼砂一种化合物也可配制满意的缓冲溶液。

在这五种标准缓冲物质中,在配制邻苯二甲酸氢钾和硼砂溶液时,只要按指定质量称取优级纯物质,使之溶解于高纯度的水中并稀释至所需体积即成。配制酒石酸氢钾的饱和溶液,则要称出过量的纯晶体盐,放在具有玻塞的瓶中,加纯水 $100\sim 300\text{ml}$ 并激烈振摇(保持在 $25^{\circ}\text{C}\pm 3^{\circ}\text{C}$)2小时以上,过量的盐必须过滤或倾倒入去。所得溶液的浓度大约是 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。酒石酸盐、邻苯二甲酸盐和磷酸盐均应在使用前于 110°C 干燥两小时。硼砂不能在高于常温下干燥。

在配制标准缓冲溶液时,水的纯度应很高(一般用重蒸馏水),配制碱性($\text{pH}>7$)的标准缓冲溶液,要用新排除 CO_2 的重蒸馏水。

第五节 血液中的缓冲系

人体内各种体液都有一定的较稳定的 pH 范围,离开正常范围差异太大,就可能引起机体内许多功能失调。在此仅介绍血液中的缓冲系。

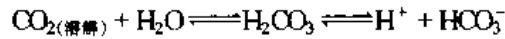
血液是由多种缓冲系组成的缓冲溶液,存在的缓冲系主要有

血浆中: $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{H}_n\text{P-H}_{n-1}\text{P}^-$ (H_nP 代表蛋白质)

红细胞中: $\text{H}_2\text{b-Hb}^-$ (H_2b 代表血红蛋白)、 $\text{H}_2\text{bO}_2\text{-HbO}_2^-$ (H_2bO_2 代表氧合血红蛋白)、 $\text{H}_2\text{CO}_3\text{-HCO}_3^-$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^- \text{-HPO}_4^{2-}$

在这些缓冲系中,以碳酸缓冲系在血液中浓度最高,缓冲能力最大,在维持血液正常 pH 中发挥的作用最重要。碳酸在溶液中主要是以溶解状态的 CO_2 形式存在,在 $\text{CO}_2(\text{溶解})$ ·

HCO₃⁻ 缓冲系中存在如下平衡



当[H⁺]增加时,抗酸成分 HCO₃⁻ 与它结合使上述平衡向左移动,使[H⁺]不发生明显改变。当[H⁺]减少时,上述平衡向右移动,使[H⁺]不发生明显改变。

如果 CO₂ 是溶解在离子强度为 0.16 的血浆中,并且温度为 37℃ 时,pK_a 应加以校正。pK_a 经校正后为 pK_a' ,其值为 6.10,所以血浆中的碳酸缓冲系 pH 的计算方程式为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \text{pK}_a' + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{溶解}}} \\ &= 6.10 + \lg \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]_{\text{溶解}}} \end{aligned} \quad (4.10)$$

正常人血浆中[HCO₃⁻]和[CO₂]_{溶解} 浓度分别为 0.024mol·L⁻¹和 0.001 2mol·L⁻¹,将其代入式(4.10),可得到血液的正常 pH

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 6.10 + \lg \frac{0.024\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.001\ 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \\ &= 6.10 + \lg \frac{20}{1} = 7.40 \end{aligned}$$

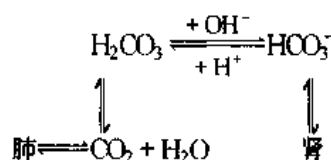
在体内,HCO₃⁻ 是血浆中含量最多的抗酸成分,在一定程度上可以代表血浆对体内所产生非挥发性酸的缓冲能力,所以将血浆中的 HCO₃⁻ 称为碱储。

正常血浆中 HCO₃⁻-CO_{2(溶解)} 缓冲系的缓冲比为 20:1,已超出体外缓冲溶液有效缓冲比(即 10:1~1:10)的范围,该缓冲系的缓冲能力应该很小。而事实上,在血液中它们的缓冲能力是很强的。这是因为体内缓冲作用与体外缓冲作用不尽相同的缘故。在体外,当 HCO₃⁻-CO_{2(溶解)} 发生缓冲作用后,HCO₃⁻ 或 CO_{2(溶解)} 的浓度的改变得不到补充或调节。尤其是 CO₂ 是挥发性气体,难于在溶液中保存,从而不能形成稳定的缓冲系。而体内是一个“敞开系统”,当 HCO₃⁻-CO_{2(溶解)} 发生缓冲作用后,HCO₃⁻ 或 CO_{2(溶解)} 的浓度改变可由呼吸作用和肾的生理功能获得补充或调节,使得血液中的 HCO₃⁻ 和 CO_{2(溶解)} 的浓度保持相对稳定。因此,血浆中的碳酸缓冲系总能保持相当强的缓冲能力,特别是抗酸的能力。

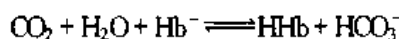
各种因素都能引起血液中酸度暂时的增加,如肺气肿引起的肺部换气不足,充血性心力衰竭和支气管炎、糖尿病和食用低碳水化合物和高脂肪食物引起代谢酸的增加,摄食过多的酸等都会引起血液中 H⁺ 的增加,然而身体首先通过加快呼吸的速度来排除多余的 CO₂,其次是加速 H⁺ 的排泄和延长肾里的 HCO₃⁻ 的停留时间,后者导致酸性尿。由于血浆内的缓冲系统和机体的补偿功能的作用,而把血液中的 pH 恢复到正常水平。但若在严重腹泻时丧失碳酸氢盐(HCO₃⁻)过多,或因肾功能衰竭引起 H⁺ 排泄的减少,缓冲系统和机体的补偿功能都不能有效地阻止血液的 pH 降低,则引起酸中毒。

在发高烧和气喘换气过速或摄入过多的碱性物质和严重的呕吐等,都会引起血液碱性增加。身体的补偿机制则通过降低肺部 CO₂ 的排出量和通过肾增加 HCO₃⁻ 的排泄来配合缓冲系统,使 pH 恢复正常,这时因尿中的 HCO₃⁻ 浓度增高便产生碱性尿。若通过缓冲系统和补偿机制还不能阻止血液中 pH 的升高,则引起碱中毒。

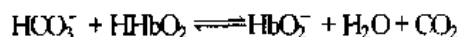
血浆中碳酸缓冲系的缓冲作用与肺、肾的调节作用的关系可用下式表示



在血液红细胞中以血红蛋白和氧合血红蛋白缓冲系最为重要。因为血液对体内代谢所产生的大量 CO_2 的缓冲作用和转运,主要是靠它们实现的。代谢过程产生的大量 CO_2 先与血红蛋白离子反应



反应产生的 HCO_3^- , 由血液运输至肺, 并与氧合血红蛋白反应



释放出的 CO_2 从肺呼出。这说明由于血红蛋白和氧合血红蛋白的缓冲作用, 在大量 CO_2 从组织细胞运送至肺的过程中, 血液的 pH 也不至于受到大的影响。

以上血液中的缓冲作用还将在后期课中详细讨论。

总之, 由于血液中多种缓冲系的缓冲作用和肺、肾的调节作用, 使正常人血液的 pH 维持在 7.35~7.45 的狭小范围。

本章小结

缓冲溶液是由足够浓度的共轭酸碱对组成, 其中共轭酸为抗碱成分, 共轭碱为抗酸成分。当加入少量强酸或强碱时, 抗碱成分和抗酸成分通过弱酸解离平衡移动来稳定溶液中的 pH。

利用 Henderson-Hasselbalch 方程式

$$\begin{aligned}
 \text{pH} &= \text{p}K_a + \lg \frac{[B^-]}{[HB]} = \text{p}K_a + \lg \frac{c(B^-)}{c(HB)} \\
 &= \text{p}K_a + \lg \frac{n(B^-)}{n(HB)}
 \end{aligned}$$

可计算缓冲溶液 pH 的近似值, 若将方程式中的浓度项校正成活度, 则计算的准确度提高。

缓冲容量取决于缓冲溶液的总浓度和缓冲比, 当缓冲对的总浓度一定时, 缓冲比愈接近 1, 缓冲容量愈大。当缓冲比等于 1 时, 可得到 $\beta_{\text{最大}}$ 值。当缓冲比相同时, 缓冲对的总浓度愈大, 缓冲容量也愈大。已知缓冲溶液的总浓度和缓冲比, 就可利用公式 $\beta =$

$$\frac{dn_{a(b)}}{V|dpH|} = 2.303 \times [HB][B^-]/c_{\Sigma} \text{ 计算出该 pH 时的缓冲容量。}$$

缓冲溶液的缓冲范围为 $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 1$, 超出此范围则缓冲容量太低。缓冲溶液的配制, 如无特殊要求, 可按表配制。配制的方式可采用弱酸 + 共轭碱、弱酸(过量) + 强碱或强酸 + 弱碱(过量)组成缓冲系。

有关血液中的缓冲系和缓冲作用原理, 是缓冲溶液在医学上很重要的应用。在血液中存在的主要缓冲对有 $H_2CO_3-HCO_3^-$ 、 $H_2PO_4^- - HPO_4^{2-}$ 、 $H_nP - H_{n-1}P^-$, 其中以碳酸缓冲系在血液中浓度最高, 缓冲能力最大, 在维持血液正常 pH 中发挥的作用最重要。虽然碳酸缓冲对浓度比为 20:1, 已超出体外缓冲溶液有效缓冲比(即 10:1~1:10)的范围。但人体是一个“敞开系统”, 当 $HCO_3^- - CO_2(\text{溶解})$ 发生缓冲作用后, HCO_3^- 或 $CO_2(\text{溶解})$ 的浓度改变可由呼吸作用和肾的生理功能获得补充或调节, 使得血液中的 HCO_3^- 和

CO_2 (溶解)的浓度保持相对稳定,从而发挥正常缓冲作用,使正常人血液的 pH 维持在 7.35~7.45 的狭小范围。

参 考 读 物

1. 华彤文,杨骏英,陈景祖等.普通化学原理.第二版.北京大学出版社,1994
2. 高鸿.分析化学.福州:福建科学技术出版社,1988
3. 人体体液是怎样维持其 pH 和物种浓度的.大学化学,1987,2(1):55

习 题

1. 什么是缓冲溶液?什么是缓冲容量?决定缓冲溶液 pH 和缓冲容量的主要因素各有哪些?
2. 试以 KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 缓冲溶液为例,说明为何加少量的强酸或强碱时其溶液的 pH 基本保持不变。
3. 已知下列缓冲溶液中弱酸 $\text{p}K_a$, 试求其缓冲溶液的缓冲范围。
 - (1) 硼酸 - NaOH, 弱酸(H_3BO_3)的 $\text{p}K_a = 9.27$
 - (2) 丙酸 - NaOH, 弱酸($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$)的 $\text{p}K_a = 4.86$
 - (3) 盐酸甲胺 - 甲胺, 弱酸(CH_3NH_3^+)的 $\text{p}K_a = 10.63$
4. 用 $0.067\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KH}_2\text{PO}_4$ 和 $0.067\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 两种溶液配成 pH 近似为 6.80 的缓冲溶液 100ml, 问需取上述溶液各多少毫升?
5. 在 H_3PO_4 溶液中加入合适量的 NaOH 可配成几种缓冲系不同的缓冲溶液? 它们的理论缓冲范围各是多少? 在 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 H_3PO_4 溶液中加入等体积的 NaOH 溶液后, 如 NaOH 的浓度各约为 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.15\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 试问它们的最大缓冲容量各是多少?
6. 用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 和 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 等体积混合配成缓冲溶液 500ml。此缓冲溶液的 pH 为多少? 当加入 0.005mol HCl 后, 此缓冲溶液的 pH 又为多少?
7. 柠檬酸(缩写 H_3Cit)及其盐为一种多质子酸缓冲系, 常用于配制供培养细菌的缓冲溶液。如用 500ml 的 $0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 柠檬酸, 须加入 $0.400\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液多少毫升, 才能配成 pH 为 5.00 的缓冲溶液? (已知柠檬酸的 $\text{p}K_{a1} = 3.14$, $\text{p}K_{a2} = 4.77$, $\text{p}K_{a3} = 6.39$)
8. 在浓度为 $0.25\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某一元弱酸 ($K_a = 5.0 \times 10^{-6}$) 和它的共轭碱组成的缓冲溶液 100ml 中, 加入 5.0mmol 固体 NaOH 后, pH 为 5.60, 计算加入 NaOH 前溶液中共轭碱的浓度。
9. 用 $0.025\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 和 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 配成近似 pH 为 7.40 的缓冲溶液 100ml, 试求所需 H_3PO_4 和 NaOH 溶液的体积比。
10. 临床检验测得三人血浆中 HCO_3^- 和溶解的 CO_2 的浓度如下:
甲 $[\text{HCO}_3^-] = 24.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{CO}_2]_{\text{溶解}} = 1.20\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
乙 $[\text{HCO}_3^-] = 21.6\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{CO}_2]_{\text{溶解}} = 1.34\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
丙 $[\text{HCO}_3^-] = 56.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $[\text{CO}_2]_{\text{溶解}} = 1.40\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
试求此三人血浆的 pH, 并判断何人属正常, 何人属酸中毒 ($\text{pH} < 7.45$), 何人属碱中毒 ($\text{pH} > 7.45$)。
11. 配制 $\text{pH} = 10.00$ 的缓冲溶液 100ml, (1) 今有缓冲系 HAc-NaAc 、 KH_2PO_4 - Na_2HPO_4 、 $\text{NH}_4\text{Cl-NH}_3$, 问选用何种缓冲系最好? (2) 如选用的缓冲系的总浓度为 $0.200\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 需要固体共轭酸多少克(假设不考虑体积的变化)和浓度为 $0.500\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的共轭碱多少 ml? (3) 该缓冲系的缓冲容量 β 为多少?

12. 今欲配制 37°C 时近似 pH 为 7.40 的缓冲溶液, 试问在 Tris 和 Tris·HCl 浓度分别为 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 及体积分别为 100ml 的溶液中, 需加 $0.0500 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 多少毫升? 在此溶液中需加入多少克 NaCl 才能配成与血浆等渗的溶液? (已知 Tris·HCl 在 37°C 时的 $\text{p}K_{\text{a}} = 7.85$; 假设此时 NaCl 溶液的平均活度因子 $\gamma_{\pm} = 0.74$)

(伍莉萍)

第五章 酸碱滴定法

酸碱滴定法(acid-base titration)又称中和滴定法,是利用酸碱反应即质子转移反应为基础的滴定分析法,也是应用最为广泛的分析方法之一。一般的酸、碱及能与酸、碱直接或间接进行质子转移反应的物质几乎都可以利用酸碱滴定法进行测定。在医药卫生方面,胃液、尿液、食品和水等的酸度,空气中 CO_2 、蛋白质的含氮量及酸性药物的含量都可利用酸碱滴定法测定。

第一节 滴定分析概述

一、滴定分析基本概念及几个常用术语

滴定分析是将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到一定体积的分析物溶液中,直到滴定反应定量完成为止,然后根据所加试剂溶液的浓度和体积,求算分析组分含量的一类分析方法。下面介绍几个常用术语。

标准溶液(standard solution)或**滴定剂**(titrant):已知准确浓度的试剂溶液。

试样(sample):被分析的物质。

滴定(titration):用滴定管把标准溶液逐滴加到分析组分的溶液中,直到滴入的标准溶液和分析组分反应完全即达到滴定终点并从滴定管读取消耗溶液的体积数的全部操作过程。

化学计量点(stoichiometric point):标准溶液与分析组分按滴定反应式所表示的化学计量关系恰好反应完全即达化学计量点,简称计量点,亦称滴定反应的理论终点。计量点可根据在它附近所发生易观察到的变化(如颜色的改变、沉淀的生成等)来确定。反应自身若无此变化,就须借助**指示剂**(indicator)的颜色变化来确定计量点的到达。

滴定终点(end point of the titration):滴定过程中,指示剂颜色变化时即终止滴定,此时称为滴定终点。滴定终点与计量点愈吻合,分析结果愈准确。

滴定误差(titration error):通常滴定终点和计量点不完全吻合,而造成分析误差。滴定分析误差的大小从分析方法本身来说,一方面取决于滴定反应的完全程度,另一方面也与指示剂的选择恰当与否有关。

二、滴定分析的类型和一般过程

根据滴定反应类型不同,滴定分析有以下四种方法:

1. **酸碱滴定法** 是以质子转移反应为基础的滴定分析法,可以用来测定酸碱的含量,也可测定能与酸碱反应的其他种类物质的含量。

2. **氧化还原滴定法** 是以氧化还原反应为基础的滴定分析法,可以用来测定具有

氧化性或还原性及某些不具有氧化性或还原性的物质的含量。

3. 沉淀分析法 是以沉淀反应为基础的滴定分析法,在滴定过程中有沉淀生成,可以用来测定 Ag^+ 、 CN^- 、 SCN^- 及卤素离子的含量。

4. 配位滴定法 是以配位化合物的生成反应为基础的滴定分析法,可以用来测定金属离子的含量。

这些滴定分析法简便(只需简单的玻璃仪器和试剂,操作简单)、快速、并有足够的准确度(对于常量分析,相对误差一般在 0.2% 以内),因而是一类广泛应用的分析方法,常在临床检验和医疗卫生分析中应用。

滴定分析的一般过程包括三个主要部分,即标准溶液的配制、标准溶液的标定和分析组分含量的测定。

滴定分析常用于测定常量组分,即分析组分的含量一般大于 1% 或取试样重量大于 0.1g,体积大于 10ml。

三、滴定分析反应的条件和要求

可用于滴定分析的化学反应必须具备以下条件:

1. 反应必须按一定的反应式所表示的化学计量关系完成,而且进行完全(要求达到 99.9% 以上)。

2. 在滴定过程中,反应必须能迅速完成。对于速率较慢的反应,有时可通过加热或加催化剂等方法来加速。

3. 无副反应发生或可采取适当方法消除副反应。

4. 必须有比较简便可靠的方法确定滴定终点。

凡能满足上述要求的反应,都能用标准溶液直接滴定分析组分,这类测定方式称为直接滴定法。例如,用盐酸标准溶液滴定氢氧化钠,用高锰酸钾标准溶液滴定过氧化氢,用 EDTA 标准溶液滴定水中钙和镁。这是滴定分析最基本的滴定方式。

但是,有些反应不能完全符合上述要求,因而不能采用直接滴定时,可选用返滴定法进行滴定。如当反应较慢或反应物是固体或反应没有合适的指示剂时,可先加过量的标准溶液,使反应完全后,再用另一种标准溶液滴定原先加入的标准溶液与分析组分完全反应后的剩余量。例如,用盐酸测定碳酸钙时,因碳酸钙的溶解度较小,它和盐酸的反应很慢而不宜采用直接滴定法。如果先加入一定量的过量的盐酸标准溶液并加热至碳酸钙完全溶解,然后用氢氧化钠标准溶液滴定盐酸的剩余量就可得到较好的结果。在此,标准溶液不是直接滴定分析组分而是滴定另一种标准溶液。

值得注意的是,返滴定法并不能提高滴定的准确度。

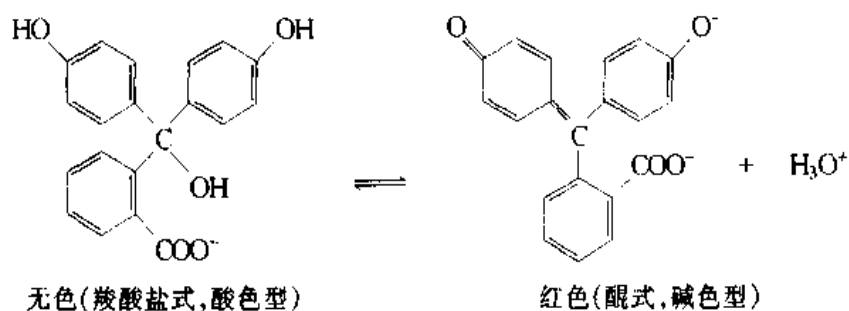
第二节 酸碱指示剂

一、酸碱指示剂的变色原理

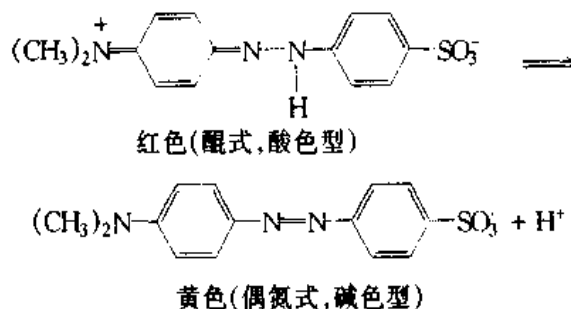
在酸碱滴定中外加的、能随着溶液 pH 的变化而改变颜色从而指示滴定终点的试

剂称为酸碱指示剂。酸碱指示剂(acid-base indicator)是一类在特定 pH 范围内发生自身结构变化而显示不同颜色的有机化合物。常用的酸碱指示剂都是一些弱的有机酸(如酚酞、石蕊等)或弱的有机碱(如甲基橙、甲基红等)。它们在溶液中都存在酸式(即弱酸结构)和碱式(即弱酸的共轭碱结构)两种形式,而且这两种形式具有不同的颜色。

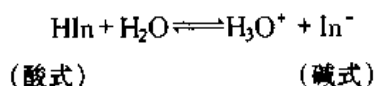
例如,酚酞是一种有机弱酸,在溶液中存在下列解离平衡



甲基橙是一种有机弱碱,在溶液中存在下列解离平衡



酸碱指示剂的酸式(用 HIn 代表)和碱式(用 In^- 代表)在溶液中存在如下质子转移平衡



酸式和碱式各具有特殊颜色,则为双色指示剂(如甲基橙);如果只其一有颜色,则为单色指示剂(如酚酞)。

由上述酸碱指示剂在溶液中的质子转移平衡,可得

$$K_{\text{HIn}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{In}^-]}{[\text{HIn}]}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{HIn}} \times \frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} \quad (5.1)$$

式中 K_{HIn} 是酸碱指示剂的酸解离常数,简称指示剂酸常数。

将式(5.1)两边各取负对数,则得

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} + \lg \frac{[\text{In}^-]}{[\text{HIn}]} \quad (5.2)$$

式中 $\text{p}K_{\text{HIn}}$ 为指示剂酸常数的负对数。

由上式可知, $[\text{In}^-]$ 与 $[\text{HIn}]$ 的比值,决定于溶液的 pH。因此,指示剂在溶液中显现的颜色是随着溶液 pH 的变化而变化的。这就是酸碱指示剂的变色原理。

二、酸碱指示剂的变色范围和变色点

由式(5.2)可知:

1. 当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] = 1$ 时,溶液的 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}}$ 称为指示剂的理论变色点(color change point)。可见,在变色点时,指示剂在溶液中显现的颜色是酸式和碱式两种显色成分等量混合的中间混合色。

2. 当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$ 偏离于1(即 pH 偏离于 $\text{p}K_{\text{HIn}}$)时,指示剂在溶液中显现的颜色也随之偏离中间混合色。一般认为,当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \geq 10$ 时,人的视觉只能察觉到 In^- 的颜色;当 $[\text{In}^-]/[\text{HIn}] \leq 0.1$ 时,人的视觉只能观察到 HIn 的颜色。这就是说,当溶液的 pH 在 $\text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 的范围内,人的视觉才能观察到指示剂在溶液中颜色的变化。因此,溶液的 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 称为指示剂的理论变色范围(color change interval)。如甲基橙的 $\text{p}K_{\text{HIn}} = 3.7$,其理论变色范围为 $\text{pH} 2.7 \sim 4.7$ 。但是,由于人的视觉对不同颜色的敏感程度不同,而使实际观察出来的变色范围并非与理论变色范围完全一致。如甲基橙的实际变色范围为 $\text{pH} 3.1 \sim 4.4$ 。多数指示剂的实际变色范围都不足2个 pH 单位。一些常用酸碱指示剂的变色范围及其变色情况列于表5-1。

表 5-1 常用酸碱指示剂

指示剂	变色范围 (pH)	酸色	过渡色	碱色	$\text{p}K_{\text{HIn}}$
百里酚蓝 (第一次变色)	1.2~2.8	红色	橙色	黄色	1.7
甲基橙	3.1~4.4	红色	橙色	黄色	3.7
溴酚蓝	3.1~4.6	黄色	蓝紫	紫色	4.1
溴甲酚绿	3.8~5.4	黄色	绿色	蓝色	4.9
甲基红	4.4~6.2	红色	橙色	黄色	5.0
溴百里酚蓝	6.0~7.6	黄色	绿色	蓝色	7.3
中性红	6.8~8.0	红色	橙色	黄色	7.4
酚酞	8.0~9.6	无色	粉红	红色	9.1
百里酚蓝 (第二次变色)	8.0~9.6	黄色	绿色	蓝色	8.9
百里酚酞	9.4~10.6	无色	淡蓝	蓝色	10.0

第三节 滴定曲线和指示剂的选择

在酸碱滴定中,必须选择适宜的指示剂,使滴定终点与计量点尽量吻合,以减少滴定误差。为此,应当了解滴定过程中溶液 pH 的变化情况,尤其是在计量点前后滴加少量酸或碱标准溶液所引起溶液 pH 的变化情况。以滴定过程中所加入的酸或碱标准溶液的量作为横坐标,以所得混合溶液的 pH 为纵坐标,所绘制的关系曲线称为酸碱滴定曲线(acid-base titration curve)。利用此曲线就可正确地选择指示剂,使所选用的指示剂的变色点与滴定反应的计量点尽量相符,才能用来确定滴定终点。下面分别讨论各种

类型酸碱滴定的曲线和指示剂的选择。

一、强酸与强碱的滴定

(一) 滴定曲线

现以 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 20.00 ml 为例,说明滴定过程中溶液 pH 的变化情况。

1. 滴定前,溶液的 $[\text{H}^+]$ 等于 HCl 的原始浓度

$$[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 1.00$$

2. 滴定开始至计量点前,溶液的酸度取决于剩余 HCl 的浓度。例如,当滴入 NaOH 溶液 18.00 ml 时,溶液的 $[\text{H}^+]$ 为

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.00 \text{ ml}}{20.00 \text{ ml} + 18.00 \text{ ml}} = 5.26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 2.28$$

当滴入 NaOH 溶液 19.98 ml 时,溶液的 $[\text{H}^+]$ 为

$$[\text{H}^+] = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ ml}}{20.00 \text{ ml} + 19.98 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 4.3$$

3. 计量点时,溶液的组成为 NaCl,溶液的 $[\text{H}^+]$ 由水的解离决定

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pH} = 7.00$$

4. 计量点后,溶液的组成为 NaCl + NaOH,溶液的 $[\text{H}^+]$ 取决于过量的 NaOH 的浓度。如当滴入 NaOH 溶液 20.02 ml 时,溶液的 $[\text{OH}^-]$ 为

$$[\text{OH}^-] = \frac{0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02 \text{ ml}}{20.00 \text{ ml} + 20.02 \text{ ml}} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{pOH} = 4.3$$

$$\text{pH} = 9.7$$

按上述方法计算出的溶液 pH,均列于表 5-2 中。

表 5-2 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ pH 的变化

加入 NaOH/ml	滴定百分数/%	剩余 HCl/ml	过量 NaOH/ml	pH
0.00	0.00	20.00		1.00
18.00	90.00	2.00		2.28
19.80	99.00	0.20		3.30
19.98	99.90	0.02		4.3
20.00	100	0.00		7.00
20.02	100.1		0.02	9.7
20.20	101.0		0.20	10.70
22.00	110.0		2.00	11.70
40.00	200.0		20.00	12.50

突跃范围

以 NaOH 加入量为横坐标, 所得混合溶液的 pH 为纵坐标作图, 即得强碱滴定强酸的滴定曲线, 如图 5-1(1) 所示。

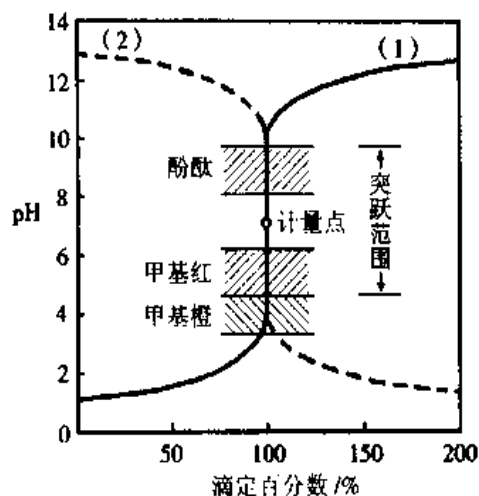


图 5-1 强酸和强碱的滴定曲线
(1) $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 20.00ml
(2) $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 20.00ml

由表 5-2 和图 5-1(1) 可看出:

1. 从滴定开始到加入 NaOH 溶液 19.98ml 时为止, 溶液 pH 从 1.00 增大到 4.3, 仅改变了 3.30 个 pH 单位, 所以曲线前段较平坦。

2. 计量点的 $\text{pH} = 7.00$, 在其附近仅仅从剩余的 0.02ml HCl 溶液到过量的 0.02ml NaOH 溶液, 溶液的 pH 则从 4.3 猛增到 9.7, 突然改变了 5.4 个 pH 单位。这种 pH 的急剧改变, 称为滴定突跃 (titration jump), 简称突跃。突跃所在的 pH 范围, 称为滴定突跃范围, 简称突跃范围。曲线中段近于垂直部分即是滴定突跃 ($\text{pH} 4.3 \sim 9.7$), 其中间点为 $\text{pH} 7.00$, 即此类滴定的计量点与中性点是一致的。

的。

3. 突跃后继续加入 NaOH 溶液, 溶液 pH 的变化比较缓慢, 所以曲线后段又转为平坦。

上述滴定如果反过来, 即用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 20.00ml 时, 则可得一条与上述滴定曲线的形状相同但位置对称的滴定曲线, 如图 5-1(2) 所示。

(二) 指示剂的选择

理想的指示剂应恰好在反应的计量点时变色, 但实际上这样的指示剂是很难找到的, 而且也是没有必要的。因为只要在突跃范围内能发生颜色变化的指示剂, 都能满足分析结果所要求的准确度。据此, 选择指示剂的原则是: 指示剂的变色范围在突跃范围内或至少占据突跃范围的一部分。根据这一原则, 由于强酸强碱滴定的 pH 突跃范围为 $4.3 \sim 9.7$, 所以, 甲基橙 ($3.1 \sim 4.4$)、酚酞 ($8.0 \sim 9.6$)、甲基红 ($4.4 \sim 6.2$) 等都可选作这一类滴定的指示剂。

在实际滴定工作中, 指示剂的选择, 还应考虑人的视觉对颜色变化的敏感性。如酚酞由无色变为粉红色, 甲基橙由黄色变为橙色容易辨别。即颜色由浅到深, 人的视觉较敏感。因此, 用强碱滴定强酸时, 常选用酚酞作指示剂; 而用强酸滴定强碱时, 常选用甲基橙指示剂指示滴定终点。

(三) 突跃范围与酸碱浓度的关系

突跃范围的宽窄, 与它们的浓度有关。例如, 用 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 分别滴定 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, 它们的突跃范围分别为 $\text{pH} 3.3 \sim 10.7$ 、 $4.3 \sim 9.7$ 和 $5.3 \sim 8.7$, 如图 5-2 所示。可见, 酸、碱的浓度降低 10 倍时, 突跃范围将减少 2 个 pH 单位, 因而在选择指示剂时

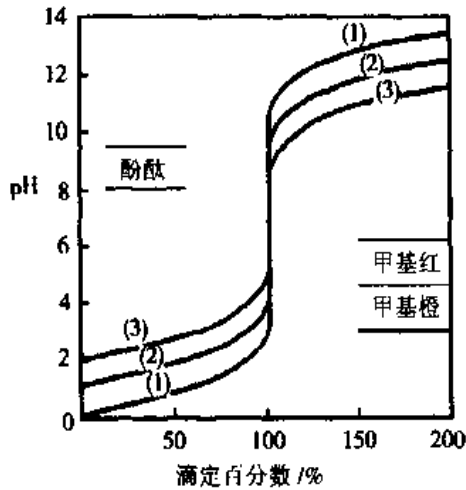


图 5-2 突跃范围与酸碱浓度的关系
用(1)1.000mol·L⁻¹(2)0.100 0mol·L⁻¹
(3)0.010 00mol·L⁻¹ NaOH 滴定相应浓
度的 HCl

也应考虑酸、碱浓度对突跃范围的影响。如上述酸碱的三种不同浓度的滴定,前两种浓度的滴定均可选用甲基橙作指示剂,而第三种浓度的滴定甲基橙却不能选用。

由实验和计算可知,如果酸、碱的浓度小于 10⁻⁴mol·L⁻¹时,其滴定突跃已不明显,无法用一般指示剂指示滴定终点,故不能准确进行滴定。酸、碱溶液愈浓,滴定突跃范围愈宽,愈有利于指示剂的选择,但每滴溶液中所含酸、碱的量却增多,而在计量点附近因多加或少加半滴标准溶液都可引起较大的误差。因此,在分析工作中,通常采用 0.1 mol·L⁻¹~0.5mol·L⁻¹酸、碱标准溶液。

二、一元弱酸的滴定

(一) 滴定曲线

弱酸只能用强碱来滴定,如以 0.100 0mol·L⁻¹NaOH 滴定 0.100 0mol·L⁻¹ HAc 20.00ml 为例,这类滴定过程中溶液 pH 的变化情况见表 5-3,并绘制滴定曲线如图 5-3。

表 5-3 0.100 0mol·L⁻¹ NaOH 滴定 20.00ml 0.100 0mol·L⁻¹ HAc 溶液的 pH

加入 NaOH/ml	滴定百分数/%	溶液组成	(H ⁺)计算公式	pH
0.00	0.0	HAc	$[H^+] = \sqrt{K_a c}$	2.88
10.00	50.0	HAc + Ac ⁻	$[H^+] = K_a \times \frac{[HAc]}{[Ac^-]}$	4.75
18.00	90.0	HAc + Ac ⁻		5.70
19.80	99.0	HAc + Ac ⁻		6.74
19.98	99.9	HAc + Ac ⁻		7.8
20.00	100.0	Ac ⁻	$[OH^-] = \sqrt{K_b c} = \sqrt{\frac{K_w}{K_a} c_{\#}}$	8.73
20.02	100.1	OH ⁻ + Ac ⁻	$[OH^-] = \frac{c(NaOH)V(NaOH)}{V(总)}$	9.7
20.20	101.9	OH ⁻ + Ac ⁻		10.70
22.00	110.0	OH ⁻ + Ac ⁻		11.68
40.00	200.0	OH ⁻ + Ac ⁻		12.50

突跃范围

(二) 滴定曲线的特点和指示剂的选择

比较图 5-3 和图 5-1,可以看出强碱滴定一元弱酸有以下特点:

1. 滴定曲线起点的 pH 在 2.88 而不在 1.00。这是因为 HAc 是弱酸,滴定前溶液中的(H⁺)不等于 HAc 的原始浓度。

2. 滴定开始至计量点前的曲线两端坡度较大,但其中部较平缓。滴定刚开始时,由于生成的 NaAc 抑制了 HAc 的解离,溶液中的(H⁺)降低较迅速,于是出现坡度较大

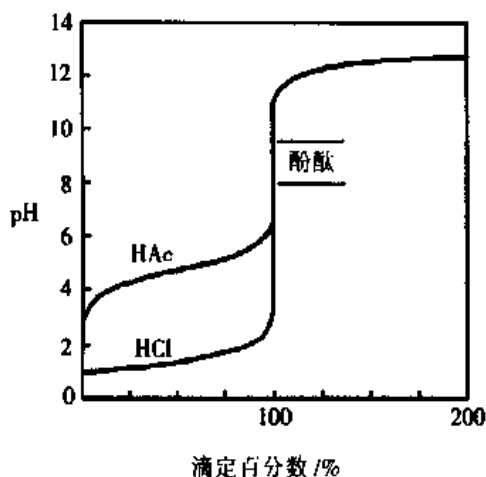


图 5-3 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 20.00 ml

的曲线部分；随着滴定的进行，形成缓冲溶液，且溶液中 $c(\text{Ac}^-)$ 与 $c(\text{HAc})$ 的比值愈来愈接近于 1，缓冲能力增大，使溶液的 pH 的变化幅度变小，从而出现较平坦的曲线部分；继续滴定，溶液中 $c(\text{Ac}^-)$ 与 $c(\text{HAc})$ 的比值经过等于 1 后又逐渐远离 1，缓冲能力减小，使溶液 pH 的变化幅度变大，因而又出现坡度较大的曲线部分；当滴定接近计量点时，溶液中的 $c(\text{HAc})$ 已很低。这时因滴加 1 滴 NaOH 溶液将会引起溶液 pH 较大的改变，因此出现坡度更大的曲线部分，即已临近滴定突跃。

3. 计量点时的 pH 在 8.73 而不在 7.00。滴定达计量点时， HAc 与 NaOH 恰好反应完全生成 NaAc ，而 Ac^- 是弱碱，所以溶液呈弱碱性而不是中性。

4. 突跃范围较窄，在 pH 7.8~9.7 之间。这个滴定突跃范围比相同浓度的强碱滴定强酸的突跃范围小得多，并且处在碱性范围内。

根据滴定突跃范围，此类滴定应选择在碱性范围内变色的指示剂。酚酞的变色范围为 8.0~9.6，所以它是这类滴定最合适的指示剂。

(三) 滴定突跃与弱酸强度的关系

在强酸、强碱滴定中已经知道，滴定突跃范围与酸、碱的浓度有关。在弱酸的滴定中，突跃范围的大小除与酸、碱的浓度有关外，还与弱酸的强度有关。如用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 各种不同强度的弱酸，其滴定曲线如图 5-4 所示。

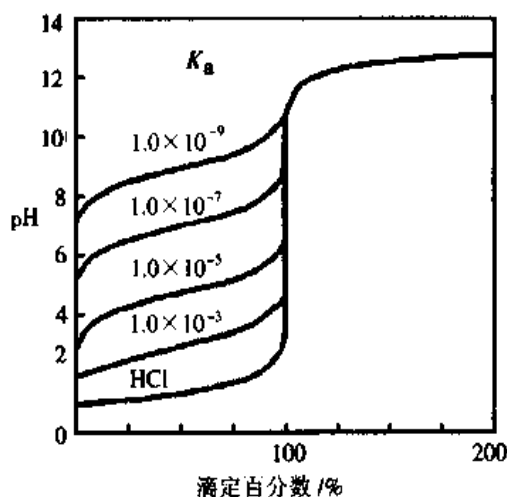


图 5-4 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 各种不同强度的弱酸 20.00 ml

从图 5-4 可看出，浓度相同而强度不同的弱酸， K_a 值愈小，突跃范围愈小。当弱酸的 $c(\text{A}) = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $K_a \leq 10^{-7}$ 时，其滴定突跃已不明显，用一般的指示剂是无法确定滴定终点的。因此，弱酸能否用强碱直接进行滴定是有条件的。实验证明，当弱酸的 $K_a c(\text{A}) \geq 10^{-8}$ 时，才能用强碱准确滴定弱酸。

三、一元弱碱的滴定

强酸滴定一元弱碱与强碱滴定一元弱酸的情况基本相仿。如用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 滴定 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 20.00 ml 的过程中，溶液 pH 变化的滴定曲线如图 5-5 所示。从图 5-5 可看出，强酸滴定一元弱碱的滴定曲线的形状与强碱滴定一元弱酸的形状相反；滴定突跃的 pH 范围为 4.3~6.3，在酸性范围内；计量点的 pH 为 5.28，与

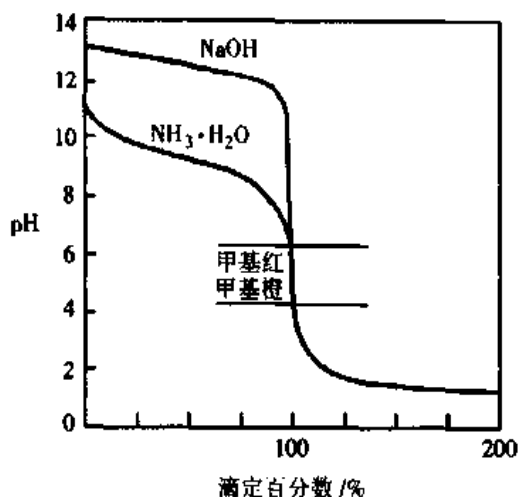


图 5-5 0.100 0mol·L⁻¹HCl 滴定
0.100 0mol·L⁻¹ NH₃·H₂O 20.00ml

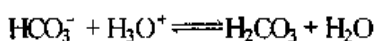
中性点不一致,溶液呈弱酸性。可见,这类滴定应选择在酸性范围内变色的指示剂,如甲基橙、甲基红等。

强酸滴定弱碱的突跃范围的大小也与弱碱的强度及其浓度有关。所以用强酸直接滴定弱碱时,通常也以 $K_b c(B) \geq 10^{-8}$ 作为能否用强酸直接准确滴定弱碱的依据。

弱酸与弱碱的滴定,由于无明显的滴定突跃,所以一般没有实用意义。

四、多元酸、多元碱的滴定

用强碱滴定多元酸或强酸滴定多元碱时,其滴定是分步进行的。滴定过程中,溶液的 pH 的计算比较复杂,通常采用 pH 计直接测定并记录其滴定过程中 pH 的变化,从而绘制滴定曲线。由于多元碱(如 Na₂CO₃ 和 Na₂B₄O₇ 等)应用得更为广泛,因此首先介绍它。如用 0.100 0mol·L⁻¹ HCl 滴定 0.050 0mol·L⁻¹ Na₂CO₃,其滴定反应分二步进行:



CO₃²⁻ 和 HCO₃⁻ 的解离常数分别为:

$$\begin{aligned} K_{b1} &= K_w / K_{a2} = 1.00 \times 10^{-14} / (4.68 \times 10^{-11}) \\ &= 2.14 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_{b2} &= K_w / K_{a1} = 1.00 \times 10^{-14} / (4.47 \times 10^{-7}) \\ &= 2.24 \times 10^{-8} \end{aligned}$$

其滴定曲线如图 5-6 所示。

对于多元碱的滴定,各步滴定反应是否有突跃,即能否用强酸直接进行滴定,也是有条件的。首先根据 $K_b c(B) \geq 10^{-8}$ 的原则,判断各步反应能否进行滴定,然后再从多元碱相邻 K_b 的比值是否大于 10⁴,来判断能否进行分步滴定。

从图 5-6 可看出,滴定曲线出现两个突跃,即有两个计量点。第一计量点时的产物为 NaHCO₃ 此时溶液的近似 pH 为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} \times (6.35 + 10.33) \\ &= 8.34 \end{aligned}$$

在这一步滴定中,可选择酚酞作指示剂。

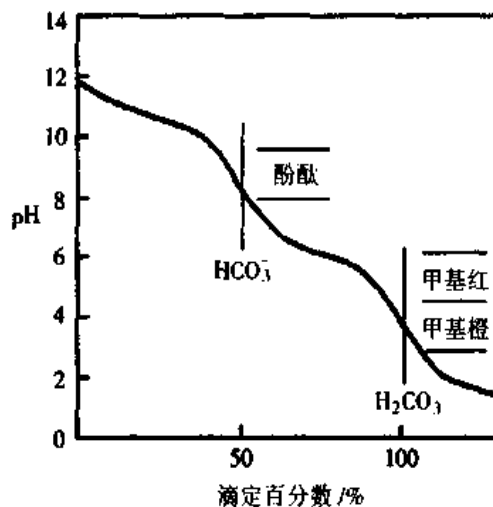


图 5-6 0.100 0mol·L⁻¹HCl 滴定
0.050 0mol·L⁻¹ Na₂CO₃

但 CO_3^{2-} 的 K_{a1} 与 K_{a2} 的比值接近于 10^4 , 加之 HCO_3^- 的缓冲作用, 所以突跃不太明显, 终点误差较大。如果采用甲酚红与百里酚蓝混合指示剂指示终点, 可减少误差。第二计量点时, 反应产物为 H_2CO_3 , 而它在溶液中主要是以溶解状态的 CO_2 形式存在, 其饱和和溶液的浓度(常温)为 $0.040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 所以这时溶液的酸度为

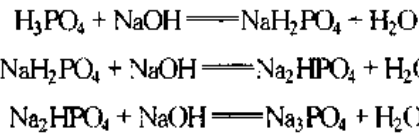
$$\begin{aligned} [\text{H}^+] &= \sqrt{K_{a1}c(\text{A})} \\ &= \sqrt{4.47 \times 10^{-7} \times 0.040 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}} \\ &= 1.34 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \\ \text{pH} &= 3.87 \end{aligned}$$

这一步滴定选用甲基橙作指示剂是适宜的。但溶液中剩余的 CO_2 易形成过饱和溶液, 使溶液的酸度稍增, 终点出现稍早。因此, 滴定快到终点时, 应剧烈摇动溶液, 最好是加热煮沸使 CO_2 逸出, 冷却后再继续滴定至终点。

多元酸的滴定与多元碱的滴定类似, 能否滴定的判断原则有两条:

1. $K_{a1}c(\text{A}) \geq 10^{-8}$, (判断是否能进行滴定)
2. $K_{a1}/K_{a2} > 10^4, K_{a2}/K_{a3} > 10^4, \dots$, (判断是否能分步滴定)

例如, 用 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4 , 其滴定反应分三步进行:



其滴定曲线如图 5-7 所示。

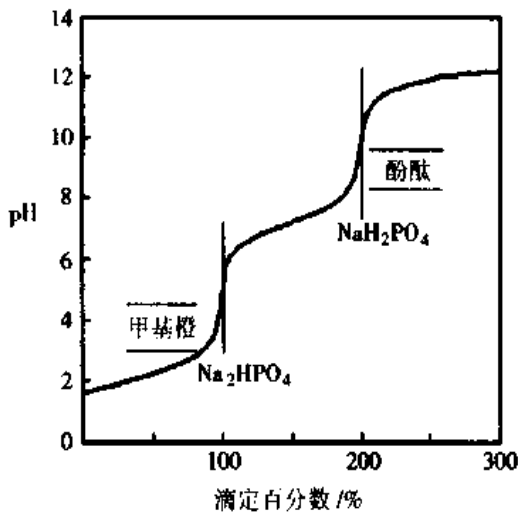


图 5-7 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 滴定 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_3PO_4

从图 5-7 可见曲线上的滴定突跃只有两个而不是三个。由于 H_3PO_4 的 $K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$, 其 $K_{a3}c(\text{A}) < 10^{-8}$, 所以得不到第三步反应的滴定突跃; 而 H_3PO_4 的 $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ 和 H_3PO_4 的 $K_{a2} = 6.23 \times 10^{-8}$, 其 $K_{a1}c_A$ 和 $K_{a2}c_A$ 大于和近似于 10^{-8} , 且 K_{a1}/K_{a2} 和 K_{a2}/K_{a3} 都大于 10^4 , 所以第一步和第二步的滴定反应都有较明显的突跃。

当达第一计量点时, 表明生成 NaH_2PO_4 的反应完成, 此时溶液的 pH 为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = \frac{1}{2} \times (2.16 + 7.21) \\ &= 4.68 \end{aligned}$$

据此, 这一步滴定可选用甲基红作指示剂。

当达第二计量点时, 表明生成 Na_2HPO_4 的第

二步滴定反应完成, 此时溶液的 pH 为

$$\begin{aligned} \text{pH} &= \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} + \text{p}K_{a3}) = \frac{1}{2} \times (7.21 + 12.32) \\ &= 9.76 \end{aligned}$$

据此, 这一步滴定可选用的指示剂是百里酚蓝。

第四节 酸碱标准溶液的配制与标定

一、常用化学试剂的分类

在滴定分析中,无论采用何种滴定法,都需要用标准溶液,其配制方法分为直接配制法和间接配制法。如果试剂稳定且纯度高,则用直接法配制,即准确称量一定量的标准试剂,溶解后转移至量瓶中,加水稀释至标线,即得准确浓度的标准溶液。能用于直接配制准确浓度溶液的物质,称为一级标准物质* (primary standard substance)(又称基准物质)。如果试剂不够纯或不稳定,则用间接法配制,即先配成近似于所需浓度的溶液,然后用一级标准物质测定其准确浓度。利用一级标准物质或已知准确浓度的溶液来确定标准溶液浓度的操作过程,称为标定(standardization)。

作为一级标准物质必须具备下列条件:

1. 物质的组成应与它的化学式完全符合,若有结晶水,结晶水的组成也必须与化学式相符合。
2. 物质纯度应很高(一般要求在 99.9% 以上),其中极少量的杂质应不影响分析的准确性,一般应为分析纯。
3. 物质应该很稳定,不易吸收空气中的水分和二氧化碳,也不易被空气氧化。
4. 物质参加反应时,应按化学反应式所表示的化学计量关系进行,没有副反应。
5. 物质最好应有较大的摩尔质量。这样可以减小称量的相对误差。

在滴定分析中,标准溶液(滴定剂)A与分析组分B发生如下反应



当滴定达到计量点时, $a \text{ mol}$ A恰好与 $b \text{ mol}$ B完全反应,生成 $d \text{ mol}$ D和 $e \text{ mol}$ E。此时,滴定剂A与分析组分B的物质的量之间的关系为

$$n(aA) = n(bB)$$

$$\text{或 } \frac{1}{a} n(A) = \frac{1}{b} n(B) \quad (5.3)$$

若被测物是溶液,其浓度和体积分别为 $c(B)$ 和 $V(B)$,在计量点时用去浓度为 $c(A)$ 的滴定剂的体积为 $V(A)$ 。则有

$$\frac{1}{a} c(A) V(A) = \frac{1}{b} c(B) V(B) \quad (5.4)$$

若被测物是固体,其质量和摩尔质量分别为 $m(B)$ 和 $M(B)$,在计量点时用去浓度为 $c(A)$ 的滴定剂的体积为 $V(A)$ 。则有

$$\frac{1}{a} c(A) V(A) = \frac{1}{b} \frac{m(B)}{M(B)} \quad (5.5)$$

*化学试剂的规格,一般分为四个等级:

一级品:优级纯 Guarantee Reagent(缩写 G. R)又称保证试剂,用绿色标签

二级品:分析纯 Analytical Reagent(缩写 A. R)又称分析试剂,用红色标签

三级品:化学纯 Chemical Pure(缩写 C. P),用蓝色标签

四级品:实验试剂 Laboratory Reagent(缩写 L. R),用黄色标签

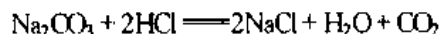
式(5.3)、(5.4)和式(5.5)为滴定反应的化学计量关系式,是滴定分析计算的依据。

二、酸标准溶液

用来配制酸标准溶液的强酸有盐酸和硫酸,盐酸最常用,因用盐酸滴定时,生成的氯化物大都溶于水的缘故。浓盐酸易逸出 HCl 气体,所以不能直接配成准确浓度的溶液,而是先配成近似于所需浓度(一般为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的溶液,然后用一级标准物质标定。

最常用来标定 HCl 溶液的一级标准物质是无水碳酸钠(Na_2CO_3)或硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$)。碳酸钠易制得纯品、价廉,但有吸湿性,且能吸收 CO_2 ,所以用前必须在 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 加热约 1 小时,稍冷后置于干燥器中冷至室温备用。硼砂的摩尔质量较大,但因含有结晶水,须保存在相对湿度为 60% 的恒湿器中。

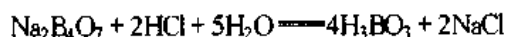
用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液时,选用甲基橙或甲基红作指示剂,其滴定反应为



由滴定反应可知,在计量点时,有如下关系式

$$\frac{1}{2}n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$
$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{2 \times m(\text{Na}_2\text{CO}_3)}{M(\text{Na}_2\text{CO}_3)}$$

若用硼砂标定 HCl 溶液时,其反应式为



根据反应式,在计量点时,则有

$$\frac{1}{2}n(\text{HCl}) = n(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})$$
$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{2 \times m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}$$

此滴定计量点的 $\text{pH} = 5.1$,所以可选用甲基红作指示剂。

例 5-1 称取分析纯 Na_2CO_3 1.335 0g,配成一级标准物质溶液 250.0ml,用来标定近似浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 溶液,测得一级标准物质溶液 25.00ml 恰好与 HCl 溶液 24.50ml 反应完全。试求此 HCl 溶液的准确浓度。

解 先求一级标准物质溶液 25.00ml 中 Na_2CO_3 的质量

$$m(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1.3350\text{g} \times 25.00\text{ml}}{250.0\text{ml}} = 0.1335\text{g}$$

根据用 Na_2CO_3 标定 HCl 溶液的计量关系式,得

$$c(\text{HCl}) = \frac{2 \times 0.1335\text{g}}{0.02450\text{L} \times 106.0\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.1028\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

即此 HCl 溶液的准确浓度为 $0.1028\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

三、碱标准溶液

常用来配制碱标准溶液的物质有氢氧化钠和氢氧化钾,因氢氧化钠价格较廉,所以用得最多。但它有很强的吸湿性,且易吸收空气中的 CO_2 ,所以也只能先配成近似于所需浓度(约为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)的溶液,然后进行标定。

标定 NaOH 溶液常用草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)作一级标准物质。后者易制得纯品、稳定,摩尔质量较大,所以是标定 NaOH 溶液较好的一级标准物质,其反应式为



在计量点时,溶液的 pH 约为 9.1,可选用酚酞作指示剂。

草酸相当稳定,但摩尔质量较小。草酸是二元酸,其 K_{a1} 和 K_{a2} 分别为 5.90×10^{-2} 和 6.46×10^{-5} , K_{a1} 与 K_{a2} 比值小于 10^4 ,因此用它标定 NaOH 溶液时只有一个突跃,反应式为



计量点时,溶液的 pH 约为 8.4,可选用酚酞指示剂指示滴定终点。

为了校核标定结果是否正确,可用分别标定过的酸、碱标准溶液互相滴定。如果滴定的结果与原先标定的结果相符,则可断定标定是正确的。

第五节 酸碱滴定法的应用

酸碱滴定法的应用非常广泛。下面仅举几个应用实例,说明测定原理和计算方法。

一、食醋中总酸度的测定

鉴定食醋的质量时,必须测定食醋的总酸度(total acidity)。食醋中含有醋酸、乳酸等有机酸,其中以醋酸含量(约为 $30\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \sim 50\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)最多,所以对食醋总酸度的测定结果以 HAc 来表示。

市售食醋经适当稀释后,用 NaOH 标准溶液滴定,其反应式如下



计量点时的 pH 为 8.73,可用酚酞作指示剂滴至溶液显现淡红色且在半分钟内不消失为止。

由滴定反应式可知,食醋中 HAc 的含量可按下列式计算

$$\rho(\text{HAc}) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{HAc})}{V(\text{食醋})}$$

式中 $\rho(\text{HAc})$ 为 HAc 的质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), $c(\text{NaOH})$ 和 $V(\text{NaOH})$ 为 NaOH 标准溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和体积(L), $M(\text{HAc})$ 为 HAc 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $V(\text{食醋})$ 为每次滴定所用市售食醋的实际用量(L)。

二、小苏打片中碳酸氢钠含量的测定

小苏打片为碳酸氢钠加淀粉等辅料压制而成。测定其 NaHCO_3 的含量时,用 HCl 标准溶液滴定,反应式为



计量点时,溶液的 pH 为 3.87,可用甲基橙作指示剂,溶液的颜色由黄变橙即达终点。

由滴定反应式知,小苏打片中 NaHCO_3 的含量可按下列式计算

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{小苏打片})}$$

式中 $\omega(\text{NaHCO}_3)$ 表示 NaHCO_3 的质量分数, $c(\text{HCl})$ 和 $V(\text{HCl})$ 为 HCl 标准溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和体积(L), $M(\text{NaHCO}_3)$ 为 NaHCO_3 的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), $m(\text{小苏打片})$ 表示每次滴定所用小苏打片

的质量(g)。

如果 HCl 标准溶液滴定过量,则可用 NaOH 标准溶液返滴定,此时 NaHCO_3 含量的计算式应为

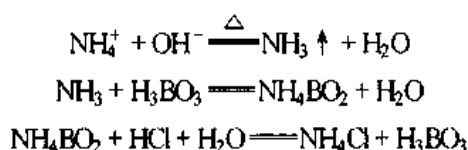
$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{[c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) - c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})] \cdot M(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{小苏打片})}$$

式中 $c(\text{NaOH})$ 和 $V(\text{NaOH})$ 为 NaOH 标准溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和体积(L)。

在血浆中加入过量的 HCl 标准溶液,以酚酞为指示剂,用 NaOH 标准溶液返滴定过剩的 HCl 溶液,则可测定血浆中 HCO_3^- 的浓度,这一测定在临床诊断上具有一定意义。

三、含氮量的测定

硫酸铵和氯化铵等溶液中,均有弱的阳离子酸 NH_4^+ 存在,但由于其酸性太弱,用碱直接滴定有困难,所以采用蒸馏法测定这些物质中氨态氮的含量。即先在试样中加入过量的浓 NaOH 溶液,加热将 NH_3 蒸馏出来,吸收入硼酸(H_3BO_3)溶液中,然后用 HCl 标准溶液滴定,其反应过程如下:



H_3BO_3 的酸性极弱,过量也不影响滴定,所用 H_3BO_3 溶液不需定量,它只起吸收 NH_3 的作用。反应达计量点时,溶液的 pH 约为 5,宜用甲基红或溴甲酚绿与甲基红混合指示剂指示滴定终点。反应过程中 1mol 的 HCl 相当于 1mol 的 N,故试样中 N 的质量分数为

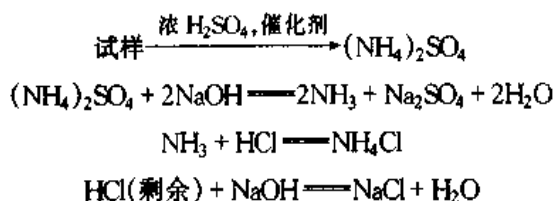
$$\omega(\text{N}) = \frac{c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) \cdot M(\text{N})}{m(\text{试样})}$$

此法准确可靠,但较为费时。

如果测血浆蛋白质等有机含氮化合物的总含氮量,则应先加浓 H_2SO_4 和催化剂 CuSO_4 于试样中,并加热消化分解,使含氮有机化合物的氮转化成 NH_4^+ ,然后加入浓 NaOH 溶液将 NH_3 蒸馏出来,以测定含氮量。这一测定方法称为 Kjeldahl 定氮法,在生物化学和食品分析中常用。

例 5-2 某试样的质量为 0.475 0g,用浓 H_2SO_4 和催化剂消化后,加过量 NaOH,将馏出的 NH_3 吸收于 25.00ml HCl 溶液中,剩余的 HCl 用 $0.07893 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定,计耗用 13.12ml,若 HCl 溶液 25.00ml 恰好与 NaOH 溶液 15.83ml 反应完全,试计算试样中氮的含量。

解 测定过程中的主要反应式如下:



设 HCl 溶液 25.00ml 中 HCl 物质的量为 n_1 ,用于吸收 NH_3 后剩余 HCl 物质的量为 n_2 ,由题意和反应式可知

$$\begin{aligned} n_1(\text{HCl}) &= 0.07893 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 15.83(\text{ml}) \\ n_2(\text{HCl}) &= 0.07893 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 13.12(\text{ml}) \\ n(\text{NH}_3) &= n_1(\text{HCl}) - n_2(\text{HCl}) \\ &= 0.07893 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (15.83\text{ml} - 13.12\text{ml}) \end{aligned}$$

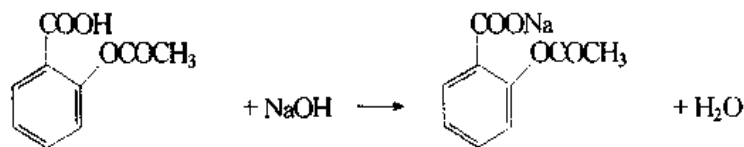
则试样中 N 的质量分数为

$$\omega(\text{N}) = \frac{0.07893 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (15.83\text{ml} - 13.12\text{ml}) \times 10^{-3} \times 14.01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.4750 \text{ g}}$$

$$= 6.31 \times 10^{-3}$$

四、乙酰水杨酸(阿司匹林)的测定

乙酰水杨酸是一种解热镇痛药,其分子中含有羧基,可用 NaOH 标准溶液直接滴定。滴定反应方程式为



称量一定质量的乙酰水杨酸试样,用蒸馏水溶解后,加入 2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 标准溶液进行滴定。当滴定至溶液由无色变成粉红色,并且 30 秒不退色,即为终点。根据试样的质量、NaOH 标准溶液的浓度和所消耗的 NaOH 溶液的体积,就可计算乙酰水杨酸的含量。

因乙酰水杨酸分子中有酯键($-\text{OCOCH}_3$),易发生水解,为防止乙酰水杨酸在滴定时发生水解而使测定结果偏高,滴定时要在乙醇溶液中进行,并且控制滴定温度在 10°C 以下。

例 5-3 称取 0.4122 g 乙酰水杨酸($\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$)样品,加 20 ml 乙醇溶解后,加 2 滴酚酞指示剂,在不超过 10°C 的温度下,用 $0.1032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液进行滴定。滴至终点时消耗 21.08 ml NaOH 溶液,计算该样品中乙酰水杨酸的质量分数。

解 根据滴定反应的化学方程式,NaOH 与乙酰水杨酸的计量关系为

$$n(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) = n(\text{NaOH}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

样品中乙酰水杨酸的质量分数为

$$\begin{aligned} \omega(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4) &= \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \cdot M(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4)}{m(\text{样品})} \\ &= \frac{0.1032 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 0.02108 \text{ L} \times 180.16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.4122 \text{ g}} \\ &= 0.9508 \end{aligned}$$

第六节 分析结果的误差和有效数字

定量分析的任务是准确测定试样中有关组分的含量,因此必须使分析结果具有一定的准确度。但实践表明,任何测量或测定的结果都不可能是绝对地“准确”,即使是技术很熟练的人员采用最可靠的分析方法和最精密的仪器,也不可能获得绝对准确的结果。对试样的分析测定还涉及到多个步骤和多种物理量的测量,加之受到费用、时间等诸多因素的制约,因此测量或测定的结果总是存在着或多或少的不可靠性和不确定性,即总是存在着或大或小的实验误差,简称“误差”(error)。因此必须对分析的结果进行评价和判断,检查产生误差的原因,以提高分析结果的准确度。

一、误差产生的原因和分类

根据误差的来源和性质,可将误差分为系统误差和偶然误差两大类。

(一) 系统误差

系统误差(systematic error)是由于分析时某些固定的原因造成的,在同一条件下重

复测定时,它会重复出现,其值的大小和正负可以测定,所以又称可测误差。产生系统误差的原因主要有以下几个方面:

1. 方法误差 由于分析方法不够完善而引起的误差。例如,在滴定分析中,反应未定量地完成或有干扰离子的影响,指示剂选择不当造成滴定终点与化学计量点相差较远等,都会产生方法误差。

2. 仪器试剂误差 由于测定时所用仪器不够准确而引起的误差为仪器误差。例如,分析天平两臂不等长、灵敏度欠佳、砝码生锈、容量仪器刻度不准等,都会产生此种误差。所用试剂或蒸馏水中含有微量杂质或干扰物质而引起的误差为试剂误差。

3. 操作误差 由于分析操作人员的主观因素而引起的误差。例如滴定管的读数偏高或偏低、辨别滴定终点颜色偏深或偏浅、在重复测定时下意识地使这一次的结果与先前的结果一致等而引起的误差。

(二) 偶然误差

偶然误差(accidental error)是由难以预料的某些偶然因素所造成的,它的数值的大小、正负都难以控制,所以又称不可定误差。如分析测定过程中,温度、湿度、气压的微小变动以及电压和仪器性能的微小改变等都会引起测定数据的波动,从而产生偶然误差。偶然误差是不能通过校正的方法来减小或消除的,但可通过增加平行测定次数来减小。在消除系统误差的前提下,可随着测定次数的增多,并采用统计的方法对测定结果的偶然误差作出正确的表述。

(三) 过失误差

在测定过程中,由于分析人员的粗心大意或不按操作规程所产生的误差,属于过失误差。如加错试剂、看错砝码、读错刻度、计算错误等。这类误差一般无规律可循,只有加强责任心,提高操作水平才能免除这类本可避免的差错,遇到这类结果应坚决弃去。

二、误差的表示方法

(一) 误差与准确度

准确度(accuracy)是指测定值(X)与真实值(T)符合的程度。准确度的高低用误差来衡量,误差愈小,表示分析结果的准确度愈高。

误差可分为绝对误差(E)和相对误差(RE),分别表示为

$$E = X - T \quad (5.6)$$

$$RE = \frac{E}{T} \times 100\% \quad (5.7)$$

相对误差能反映出误差在真实值中所占的分数,这对于比较测定结果的准确度更合理。因此,通常用相对误差来表示分析结果的准确度。

误差可有正值和负值,正值表示测定结果偏高,负值表示测定结果偏低。

例 5-4 用分析天平称取 Na_2CO_3 两份,其质量分别为 1.638 0g 和 0.163 8g 假如这两份 Na_2CO_3 的真实值分别为 1.638 1g 和 0.163 9g,试计算它们的绝对误差。

解 绝对误差

$$E_1 = 1.638 0\text{g} - 1.638 1\text{g} = -0.000 1\text{g}$$

$$E_2 = 0.163 8\text{g} - 0.163 9\text{g} = -0.0001\text{g}$$

而它们的相对误差分别为

$$RE_1 = \frac{-0.0001\text{g}}{1.6381\text{g}} \times 100\% = -0.006\%$$

$$RE_2 = \frac{-0.0001\text{g}}{0.1639\text{g}} \times 100\% = -0.06\%$$

由上例可见,两份 Na_2CO_3 质量称量的绝对误差相同,但称取质量较大的相对误差较小,即测定的准确度较高。

(二) 偏差与精密度

通常分析物含量的真实值是未知的,因而无法求得分析结果的准确度。因此,在实际工作中,用精密度(precision)来判断分析结果的可靠性。精密度是指几次平行测定结果相互接近的程度,它表示了测定结果再现性的好坏。精密度的高低用偏差(deviation)来衡量。某次测定值(X)与多次测定值的算术平均值(\bar{X})的差值,称为绝对偏差(d),即

$$d = X - \bar{X} \quad (5.8)$$

可见,偏差愈小,则表明分析结果的精密度愈高,测定结果的再现性愈好。

在实际分析工作中,常用绝对平均偏差(\bar{d})、相对平均偏差($R\bar{d}$)和标准偏差(S)来表示分析结果的精密度。用公式分别表示如下:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + |d_3| + \cdots + |d_n|}{n} \quad (5.9)$$

$$R\bar{d} = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (5.10)$$

$$S = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + \cdots + d_n^2}{n-1}} \quad (5.11)$$

上式中 $|d|$ 表示绝对偏差的绝对值, n 为测定次数。

滴定分析测定常量成分时,分析结果的相对平均偏差一般应小于0.2%。

精密度是指一系列平行测定数据之间相互接近的程度。在多次平行测定中可能由于某一固定因素而造成了恒定的结果偏高或偏低,尽管各平行测定值很接近,偏差很小,精密度很高,但偏离真实值较大,故精密度高不一定准确度就高。但高精密度是获得准确度的必要条件,即准确度高一定要求精密度高。若精密度低,说明测定结果不可靠。

必须指出,尽管误差和偏差含义不同,但由于任何物质含量的真实值实际上是无法知道的,因此,用这种相对的真实值计算所得误差严格说来仍是偏差。所以在实际工作中,有时并不严格区分误差和偏差。

三、提高分析结果准确度的方法

要提高分析结果准确度,只有减小或消除系统误差和偶然误差。而系统误差是引起分析结果不准确的主要原因,常采用下述方法提高分析结果的准确度。

(一) 分析方法的选择

不同的分析方法有不同的适用范围,因此选择分析方法必须恰当。滴定分析法准确度高,适合于质量分数 $\omega > 1\%$ 的常量分析,相对误差一般在千分之二以内,但是它们

的灵敏度低。对于 $\omega < 1\%$ 的微量组分则相对误差就较大,而需要采用准确度虽稍差,但灵敏度高的仪器分析方法。另外,从分析方法本身考虑,由于分析方法不完善引起的方法误差是系统误差最重要的来源,应尽可能地找出原因,设法减免。如在滴定分析中选择更合适的指示剂,减小终点误差,消除干扰离子的影响等。

(二) 减小测量误差

在定量分析中,不同的分析目的则要求有不同的准确度。为了不超过分析要求的允许误差,在整个分析过程中,必须控制各测定步骤的误差。使各步误差的总和不超过要求。例如,在使用万分之一分析天平称取试样时,其称量的绝对误差为 $\pm 0.0001\text{g}$ 。但用减量法称取试样时,需称量两次,其两次称量的最大误差可达 $\pm 0.0002\text{g}$ 。为使两次称量的相对误差不超过 0.1% ,则称取试样的质量至少应为 $0.0002\text{g}(\text{绝对误差}) \div 0.1\%(\text{相对误差}) = 0.2\text{g}$ (称准至小数点后第四位)。由此可见,为减小称量的相对误差,称取试样的质量不宜过小。如果需要相同物质的量的物质,其摩尔质量较大的所称取的质量就大,而引起称量的相对误差就小。这就是为什么要求一级标准物质最好应有较大摩尔质量的原因。又如,在滴定分析中,常量滴定管读数的绝对误差为 $\pm 0.01\text{ml}$,但测准溶液的体积需读数两次,其两次读数的误差可达 $\pm 0.02\text{ml}$ 。为使滴定管两次读数的相对误差小于 0.1% ,则由滴定管滴定的体积至少应为 20ml (读准至小数点后第二位)。

(三) 增加平行测定次数

偶然误差是随机的,不可预测,但可以通过增加平行测定次数来减小。对同一试样,通常要求平行测定 $3\sim 5$ 次,然后取其平均值,以首先获得高的精密度,从而获得较准确的分析结果。

(四) 对照试验

将已知准确含量的标准试样与被测试样按照相同的方法和条件进行分析称为对照试验。将对照试验测得的含量值与已知的含量值相比较,可得分析误差。利用此误差,不仅可判断在试样的测定中是否有系统误差及其大小,又可校正试样的测定值,从而使测定结果更接近真实值。

(五) 空白试验

在不加试样的情况下,按照分析试样同样的条件、方法、步骤进行分析称为空白试验,所得结果称为空白值。从试样的分析结果中扣除空白值,就能得到更准确的分析结果。空白试验可以消除或减小由试剂、蒸馏水带入的杂质以及实验器皿引起的误差。空白值一般不应很大,否则应提纯试剂或改换器皿。

(六) 校准仪器

由于仪器不准而引起的系统误差,可通过校准仪器来消除或减小。在精确的分析中砝码、滴定管和移液管等仪器都必须进行校准,并采取校准值计算分析结果。

四、有效数字及其运算规则

(一) 有效数字

在分析测量工作中,为了得到准确的分析结果,不仅要准确地测量,而且还要正确

地记录和计算。为此,就必须了解有效数字(significant figure)的概念。有效数字是指实际能测量到的具有实际意义的数字,它包括所有的准确数字和第一位可疑数字,可疑程度为 ± 1 。例如,用万分之一的分析天平称得某物质的质量为0.435 8g,这些数字中0.435是准确的,最后一位数字“8”是可疑的,它可能有 $\pm 0.000 1\text{g}$ 的误差,即其实际质量是在 $0.435 8\text{g} \pm 0.000 1\text{g}$ 范围内的某一数字。又如,从滴定管读出某溶液消耗的体积为24.23ml,这最后一位数“3”是读数时根据滴定管的刻度估计出来的,“3”是可疑的,它可能有 $\pm 0.01\text{ml}$ 的误差,溶液的实际体积应为 $24.23\text{ml} \pm 0.01\text{ml}$ 范围内的某一数字。

从0~9这10个数字,只有“0”作为定位时是非有效数字。例如,用滴定管测得某溶液的体积,以ml作单位时为20.50ml,若用L作单位时为0.020 50L,后者在2前的“0”只起定位作用,所以不是有效数字。由此可见,在第一个数字(1~9)前的“0”均为非有效数字,在数字(1~9)中间和小数点末尾的“0”均为有效数字。

此外应注意:

1. 如360 0这样的数值,是几位有效数字不好确定,它可能是两位、三位、四位有效数字,因为它可表示为 3.6×10^3 、 3.60×10^3 、 3.600×10^3 。

2. 在计算中常遇到倍数或分数关系,如碳酸钠若以 $[(1/2)\text{Na}_2\text{CO}_3]$ 为基本单元,摩尔质量为 $106.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 除以2,此处的2是自然数,不是由测量所得,所以它的数字的位数不受有效数字位数的限制。

3. 在化学中常见的pH、pK和lg等对数数值,其有效数字的位数,仅取决于小数部分数字的位数,因整数部分只说明该数指数形式的方次。如 $\text{pH} = 10.30$ 这个数的有效数字是两位而不是四位,因为它由 $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 5.0 \times 10^{-11}$ 而来。由于pH计只能测准小数点后一位,小数点后的第二位为可疑数字,故pH的有效数字为小数点后两位。

(二) 有效数字的修约

当各测定值和计算值的有效位数确定之后,要对它后面的多余的数字进行取舍,这一过程称为“修约”。通常按“四舍六入五留双”规则进行处理,即当可疑数字后面那一位数 ≤ 4 时,舍去;可疑数字后面那一位数 ≥ 6 时,进位;可疑数字后面那一位数=5,且其后为“0”时,若可疑数字后面的5前面那一位数是偶数则舍去,若可疑数字后面的5前面那一位数是奇数则进位;可疑数字后面那一位数=5,其后有非“0”的数字时,则一律进位。如0.256 64、0.632 66、15.645 0、11.235 0、和17.085 3几个数,均改为四位有效数字,则分别为0.256 6、0.632 7、15.64、11.24、和17.09。

几个数相加减时,以绝对误差最大的数为准,即以参加运算的数字中小数点后位数最少的数为依据。例如,0.536 2、0.001 4和0.25三个数相加,应先写成0.54、0.00和0.25,然后相加得0.79,为两位有效数字。

几个数相乘除时,应以相对误差最大的数为准,即以参加运算的数字中乘数或除数中有效数字位数最少的数为依据。例如,0.012 1、25.64和1.057 82三个数相乘,应先将各数改为三位有效数字后再相乘,即 $0.012 1 \times 25.6 \times 1.06 = 0.328$,最后结果仍为三位有效数字。

使用计算器处理结果时,不必对每一步计算进行修约,只要注意对最后结果的有效数字进行取舍,其结果的有效数字的位数,则根据题目中所给出的有效数字的位数来确定。

本章小结

酸碱滴定法是以质子转移反应为基础的滴定分析法,测定过程中的滴定终点利用酸碱指示剂来确定。

酸碱指示剂是一类在不同 pH 溶液中发生自身结构变化而显示特定颜色的有机化合物。这种颜色变化发生在某个 pH 范围可由人的视角分辨,称为指示剂的(实际)变色范围。其 $\text{pH} = \text{p}K_{\text{HIn}} \pm 1$ 为指示剂的理论变色范围。

酸碱滴定过程中,随着滴定剂的不断加入,溶液的 pH 不断变化,滴定曲线可反映这种变化。在计量点前后,溶液 pH 会发生突跃,其范围称为滴定突跃范围。指示剂的变色范围必须全部或部分在滴定突跃范围之内才能使用。

标准溶液或者通过一级标准物质直接配制,或者先配制近似浓度的溶液,再用一级标准物质来标定。

测定结果的准确度和精密度是既有联系又不相同的概念。测定结果与真实值之差叫误差,误差愈小说明分析结果的准确度高。因真实值一般并不知道,常以多次测定结果的平均值代替真实值。单次测定结果和平均值的差称为偏差,偏差愈小说明测定结果的精密度愈高。精密度也可用相对平均偏差表示,它为平均偏差与多次测定结果平均值之比,用百分数表示。

精密度高不一定准确度就高,但精密度高是保证准确度高的先决条件。

测定结果存在误差是不可避免的,在实际工作中要根据具体情况,设法减小误差,使分析结果达到一定的准确度。

有效数字是指实际能测量到的数字,它包括所有的准确数字和第一位可疑数字。所以分析工作中所记录的数字以及运算都要遵守有效数字的规则,适当取舍数字的位数。

参考读物

1. 王毓芳,徐钟隽. 滴定分析的可行性界限. 大学化学,1987,2(4):19
2. 王东援. 关于滴定弱酸判断准则的讨论. 大学化学,1991,6(1):52
3. 李克安. 多元酸分步滴定的可行性研究. 大学化学,1993,8(1):15

习 题

1. 化学计量点和滴定终点有何不同? 在各类酸碱滴定中,计量点、滴定终点和中性点之间的关系如何?

2. 下列各酸(假设浓度均为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 体积为 20.00 ml),哪些能用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 溶液直接滴定? 哪些不能? 如能直接滴定,应选用什么指示剂,各有几个滴定突跃?

(1) 蚁酸(HCOOH) $\text{p}K_{\text{a}} = 3.75$

(2) 琥珀酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$) $\text{p}K_{\text{a1}} = 4.16; \text{p}K_{\text{a2}} = 5.61$

(3) 顺丁烯二酸($\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$) $\text{p}K_{\text{a}1} = 1.83$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 6.07$

(4) 邻苯二甲酸($\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4$) $\text{p}K_{\text{a}1} = 2.89$; $\text{p}K_{\text{a}2} = 5.51$

(5) 硼酸(H_3BO_3) $\text{p}K_{\text{a}1} = 9.27$

3. 某一弱碱性指示剂的 $K_{\text{In}^-} = 1.3 \times 10^{-5}$, 此指示剂的变色范围是多少?

4. 已知柠檬酸 $\text{H}_3\text{Cit}(\text{H}_3\text{OHC}_6\text{H}_4\text{O}_6)$ 的三级解离常数分别为 $\text{p}K_{\text{a}1} = 3.14$, $\text{p}K_{\text{a}2} = 4.77$, $\text{p}K_{\text{a}3} = 6.39$, 浓度为 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸溶液, 用 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定时, 将有几个滴定突跃? 应选用什么指示剂?

5. 已知分析纯盐酸的密度为 $1.10 \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$, 质量分数为 37%, 取其 10ml 稀释到 100.0ml, 称取一级标准物质 Na_2CO_3 0.1528g, 用稀释后的盐酸溶液滴定, 以甲基橙为指示剂, 需盐酸 29.38ml, 试计算纯盐酸溶液的准确浓度 $c(\text{HCl})$ 为多少?

6. 某试样含纯 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 , 除此外无其他杂质。称取 0.5000g, 溶于水后, 用 $0.2000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定, 甲基橙为指示剂, 消耗 HCl 38.00ml, 求试样中 Na_2CO_3 和 K_2CO_3 的含量各为多少?

7. 标定浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 欲消耗 25ml 左右的 NaOH 溶液, 应称取一级标准物质草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 的质量约为多少? 能否将称量的相对误差控制在 $\pm 0.05\%$ 范围之内? 若改用邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), 结果又如何?

8. 下列数据, 各包括几位有效数字?

(1) 2.0321 (2) 0.0215 (3) $\text{p}K_{\text{HIn}} = 6.30$

(4) 0.01% (5) 1.0×10^{-5} (6) 2000

9. 两人分析同一试样中的含铜量, 其结果质量分数(ω)如下:

甲 0.3610 0.3612 0.3603

乙 0.3641 0.3642 0.3643

已知此试样中含铜量的真实值为 0.3606。试问何人所得结果的准确度高? 何人的结果精密度高? 为什么?

10. 根据有效数字的运算规则, 计算下列各式的结果。

(1) $0.0325 \times 5.103 \times 60.06 \div 139.8 =$

(2) $(1.276 \times 4.17) + (1.7 \times 10^{-4}) - (2.176 \times 10^{-3} \times 1.21 \times 10^{-2}) =$

(3) $(51.0 \times 4.03 \times 10^{-4}) + (2.512 \times 2.034 \times 10^{-3}) =$

11. 称取一级标准物质硼砂($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 0.5714g, 溶于 35.00ml HCl 溶液, 多余的 HCl 用 NaOH 溶液 2.10ml 返滴定, 已知 NaOH 的浓度为 HCl 溶液浓度的 1.04 倍, 求此 HCl 溶液和 NaOH 溶液的浓度各为多少?

12. 在用邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液的浓度时, 若在实验过程中发生下列过失的情况, 试说明每种情况下 NaOH 溶液所测得的浓度是偏大还是偏小。

(1) 滴定管中 NaOH 溶液的初读数应为 1.00ml, 误记为 0.10ml。

(2) 称量邻苯二甲酸氢钾的质量应为 0.3518g, 误记为 0.3578g。

13. 由于保存不当, 使一级标准物质 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 部分风化, 若用来标定 NaOH 溶液的浓度, 结果是偏高还是偏低?

14. 用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定 HAc 20.00ml 时, (1) 若采用在 $\text{pH} = 7.00$ 时变色的指示剂, 则滴定至终点时溶液中剩余的 HAc 的百分率是多少? (2) 当 NaOH 滴定的体积在多少毫升范围之内, 所形成的溶液具有有效的缓冲作用? (3) 在整个形成缓冲溶液的过程中, 其 $\beta_{\text{最大}}$ 为多少?

(伍莉萍)

第六章 化学反应热及化学 反应的方向和限度

在生产实践及化学研究中常常会提出如下一些问题:物质 A 与物质 B 能否发生化学反应生成新的物质 C? 如果反应能发生,它是放热反应还是吸热反应? 吸(或放)多少热? 这个反应进行到什么程度不再继续进行? 这些问题都属于化学热力学的研究范畴。

热力学(thermodynamics)是研究各种形式的能量(如热能、电能、化学能等)转换规律的科学。它建立在热力学第一定律和热力学第二定律基础之上。这两个定律不是推导出来的,是大量实践经验的总结。它们的正确性在于至今还没有违背热力学第一定律和第二定律的事件发生。热力学研究具有大量质点的宏观系统而不管其微观结构,热力学也不考虑时间因素,它只考察过程发生的可能性,而不管其过程实际上是否发生、怎样发生及过程进行的速率。

化学热力学是热力学原理在化学中的应用。本章介绍热力学的一些基本概念,着重研究化学反应的热效应、化学反应的方向及反应的限度问题。

第一节 热力学系统和状态函数

一、系统、环境和过程

在热力学中,把一部分物体根据研究的需要人为地与其余部分划分开来,作为研究的对象,被划作研究对象的这一部分物体称为**系统**(system)。系统是多种多样的,而我们所要研究的是系统中的能量变化及所发生的化学反应的方向等问题,都属于热力学的范畴,因此称为**热力学系统**(thermodynamic system),简称系统。系统以外并且与系统密切相关的部分称为**环境**(surrounding)。例如我们要研究烧杯中的盐酸和氢氧化钠溶液的反应,烧杯中的盐酸和氢氧化钠混合液称为系统,此溶液以外的部分称之为环境。

热力学系统可分为三类:如果系统与环境之间既有物质的交换,又有能量的传递,此类系统称为**敞开系统或开放系统**(open system)。如果系统与环境之间只有能量的交换而无物质的交换,此类系统称为**封闭系统**(closed system)。系统与环境之间既无物质的交换也无能量的交换,此类系统称为**孤立系统**(isolated system)。实际上,绝对孤立的系统是不存在的。

热力学系统中发生的一切变化都称为**热力学过程**,简称**过程**(process)。如气体的压缩与膨胀,液体的蒸发,化学反应等等都是热力学过程,因为它们都使系统的状态发生了变化。如果系统的变化是在等温条件下进行的,此变化称为**等温过程**(isothermal process)。如果系统的变化是在压强恒定的条件下进行的,此变化称为**等压过程**(isobar

process)。如果系统的变化是在体积恒定的条件下进行的,此变化称等容过程(isovolumic process)。如果系统的变化是在绝热的条件下进行的,此变化称为绝热过程(adiabatic process)。如果系统从某状态 A 出发,经过一系列变化后又回到状态 A,这种变化称为循环过程(cyclic process)。

二、状态函数

系统的状态(state)是由系统所有的物理性质和化学性质决定的,这些性质都是宏观的物理量,如温度(T)、压力(p)、体积(V)、物质的量(n)、密度(ρ)、粘度(η)等等。当系统的这些性质都具有确定的数值而且不随时间而变化时,系统就处在一定的状态。也可以说,系统的这些宏观性质与系统的状态间有一一对应的函数关系。描述系统状态的这些物理量被称为状态函数(state function)。前面提到的物理量 T 、 p 、 V 、 n 、 ρ 、 η 等都是状态函数。本章还将介绍一些新的状态函数。

状态函数可分为两类:一类为具有广度性质(extensive property)的物理量,如体积 V 、物质的量 n 、质量 m 及后面将介绍的热力学能、焓、熵、自由能等,这类性质具有加合性。例如 50ml 水与 50ml 水相混合其总体积为 100ml。另一类为具有强度性质(intensive property)的物理量,如温度、压力、密度等,这些性质没有加合性。例如 50℃ 的水与 50℃ 的水相混合水的温度仍为 50℃。

应该指出,描述一个系统所处的状态不必要把所有的状态函数都一一列出,因为这些状态函数间往往有一定的联系。例如,要描述一理想气体所处的状态,只要知道温度 T 、压力 p 、体积 V 就足够了,因为根据理想气体的状态方程 $pV = nRT$,此理想气体的物质的量 n 也就确定了。通常选择所研究的系统中易于测定的几个相互独立的状态函数来描述系统的状态。

最后要特别强调的是,状态函数有一基本性质:系统的状态发生变化,状态函数值就可能改变,但状态函数的变化值只取决于始态和终态,而与中间变化过程无关。例如 50g 50℃ 的水(始态)加热变为 50g 80℃ 的水(终态),其状态函数温度 T 的变化量 $\Delta T = T(\text{终态}) - T(\text{始态}) = 30^\circ\text{C}$ 。如果这 50g 50℃ 的水先降温后升温,或者经历其他一些更为复杂的中间过程,只要终态是 50g 80℃ 的水,其 ΔT 总是 30℃。

三、热和功

(一) 热和功

在热力学中,热(heat)是系统和环境之间由于温度差而交换的能量形式,常用符号 Q 表示。系统和环境之间除了热以外的一切能量交换形式称之为功(work),常用符号 W 表示,如膨胀功、电功等。

热力学规定:系统向环境放热, Q 为负值,即 $Q < 0$ 。系统从环境吸热, Q 为正值,即 $Q > 0$;系统对环境做功,功为负值,即 $W < 0$ 。环境对系统做功(即系统从环境得功),功为正值*,即 $W > 0$ 。

*有的教材对功的符号规定与此相反。

热和功都不是状态函数。我们不能说系统有多少热和多少功,而只能说系统发生变化时吸收(或放出)多少热,得到(或给出)多少功。热和功的数值与系统所经历的变化过程密切相关。例如山顶上的石头,沿着不同路径滚到山脚下,所作的功和因摩擦所生的热都是不同的。为了进一步说明热和功与系统所经历的过程有关,下面我们将以理想气体的等温膨胀说明。

(二) 体积功、可逆过程与最大功

如图 6.1 所示,有一导热性能极好的气缸置于温度为 T 的大环境中,由于环境极大,失去或得到少量的热 Q 不会导致温度改变,系统和环境的温度在变化过程中始终相同。而且活塞(截面积为 A)与气缸之间无摩擦力。气缸内充满理想气体。当理想气体作等温膨胀时,活塞反抗外压移动了 l 的距离。系统反抗外压 $p_{\text{外}}$ 对环境所作的功可以用式(6.1)计算:

$$W = -F \times l = -p_{\text{外}} \times A \times l = -p_{\text{外}} \Delta V \quad (6.1)$$

式中, ΔV 为气体膨胀的体积, F 为活塞受到的外压力。在热力学中,把因系统体积变化而对环境做功或环境对系统做功称为体积功。由于理想气体膨胀系统对环境做功, W 为负,所以式(6.1)右边加一负号。若理想气体的始态为 $p_{\text{始}} = 405.5\text{kPa}$, $V_{\text{始}} = 1.00\text{dm}^3$, $T_{\text{始}} = 273\text{K}$, 经不同途径等温膨胀到终态: $p_{\text{终}} = 101.3\text{kPa}$, $V_{\text{终}} = 4.00\text{dm}^3$, $T_{\text{终}} = 273\text{K}$ 。其不同膨胀途径如下图所示:

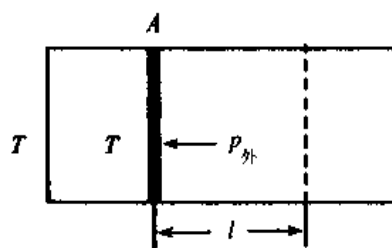
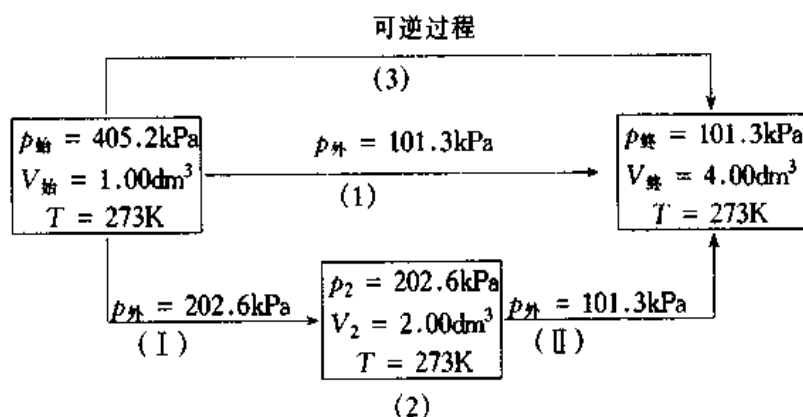


图 6-1 理想气体等温膨胀示意图
(图为 $3.12\text{cm} \times 4.97\text{cm}$)



(1) 当外压力从 405.2kPa (即非法定单位 4 大气压) 一次减小到 101.3kPa (1 大气压) 时, 气体处于非平衡态(其 p 、 V 、 T 间的关系不符合理想气体状态方程), 它将自动地(或自发地)迅速膨胀到终态。系统反抗外压对外做功为

$$W_1 = -p_{\text{外}} \Delta V = -101.3 \times 10^3 \text{Pa} \times (4 - 1) \times 10^{-3} \text{m}^3 = -304\text{J}$$

(2) 系统分两步膨胀到终态。第一步外压从 405.2kPa 一次减少到 202.6kPa , 气体将自动地膨胀到中间的平衡态: $p_2 = 202.6\text{kPa}$, $V_2 = 2.00\text{dm}^3$, $T = 273\text{K}$; 第二步, 再将外压从 202.6kPa 一次减小到 101.3kPa , 气体将自动膨胀到终态。两步膨胀系统对外作的总功为

$$\begin{aligned}
 W_2 &= -W_1 + (-W_{II}) = -202.6 \times 10^3 \text{Pa} \times (2-1) \times 10^{-3} \text{m}^3 - \\
 &101.3 \times 10^3 \text{Pa} \times (4-2) \times 10^{-3} \text{m}^3 \\
 &= -405 \text{J}
 \end{aligned}$$

进一步的计算将表明,如果膨胀步骤的次数愈多,系统对外做功愈大,但不可能无限大。

(3)可逆膨胀。如果每一步膨胀时,外压仅仅比内压相差无穷小 $d p$,这时,每一步膨胀过程系统都无限接近于平衡态,经过无穷个步骤达到终态。当然这种过程所需时间要无限地长。这种过程系统对外做的功最大,所做的功为

$$W_3 = W_r = - \int_{V_{始}}^{V_{终}} p_{外} dV = - \int_{V_{始}}^{V_{终}} \frac{nRT}{V} dV = - nRT \ln \frac{V_{终}}{V_{始}}$$

理想气体物质的量 n 可由理想气体状态方程求出:

$$n = \frac{p_1 V_1}{RT} = \frac{405.2 \times 10^3 \text{Pa} \times 1.00 \times 10^{-3} \text{m}^3}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{K}} = 0.178 \text{mol}$$

$$W_r = -0.178 \text{mol} \times 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 273 \text{K} \ln \frac{4.00 \text{dm}^3}{1.00 \text{dm}^3} = -560 \text{J}$$

以上理想气体等温膨胀做功的计算结果具体地说明了功不是状态函数,它的数值与所经历的过程有关。在上面讨论的三种膨胀途径中(1)和(2)代表的是自发的(即自动进行的)过程,而(3)代表的是可逆过程(reversible process),所作的功常用符号 W_r 表示(下标“r”表示“可逆”)。可逆过程系统对外作的功最大,而自发过程系统对外作的功相对较小。

由于理想气体等温膨胀是通过系统从环境吸热来实现的,因此,热 Q 也不是状态函数,也与过程有关,可逆过程系统从环境吸收的热 Q_r 也比自发过程要大。

可逆过程是一个理想的过程。上面虽然讨论的是理想气体的等温可逆膨胀,但它具有一般等温可逆过程的共同特征:①等温可逆过程系统对外做功最大。②由于可逆过程中的每一步都无限接近于平衡态,因此,若沿可逆过程系统由始态变到终态,而沿同样的路线,还可由终态变为始态,不仅使系统复原,环境也同时复原。③可逆过程是一个时间无限长的,不可能实现的理想过程。

第二节 能量守恒和化学反应热

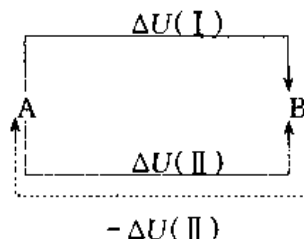
一、内能和热力学第一定律

(一) 内能

热力学能(thermodynamic energy)又称内能^{*}(internal energy)。内能是系统内部一切能量形式的总和,常用符号 U 表示。它包括平动动能,分子间吸引和排斥产生的

*在1993年公布的GB中,热力学能和内能是作为同义词使用的。

势能,分子内部的振动能和转动能,电子运动能,核能等等。但不包括系统整体的动能和整体的位能。由于微观粒子运动的复杂性,至今我们仍无法确定一个系统内能的绝对值。但可以肯定的是,处于一定状态的系统必定有一个确定的内能值,即内能是状态函数,这可以从下面得到证明:



如上图所示,系统从始态 A 经途径 (I) 变为状态 B,其内能的变化为 $\Delta U(\text{I})$, 而经另外任意一条途径 (II) 由状态 A 变化为状态 B,其内能变化为 $\Delta U(\text{II})$ 。如果系统由始态 A 经途径 (I) 到 B,再由 B 沿途径 (II) 逆向回到始态 A,完成了一个循环过程。这个循环过程的内能变化为:

$$\Delta U = \Delta U(\text{I}) + [-\Delta U(\text{II})] = \Delta U(\text{I}) - \Delta U(\text{II})$$

如果 $\Delta U(\text{I}) > \Delta U(\text{II})$, $\Delta U > 0$, 即系统经一个循环过程回到原来的状态 A 后凭空增加了能量,这违背了能量守恒定律;相反,如 $\Delta U(\text{I}) < \Delta U(\text{II})$, 则 $\Delta U < 0$, 即系统凭空减少了能量,也违背了能量守恒定律。因此,只能是 $\Delta U(\text{I}) = \Delta U(\text{II})$, $\Delta U = 0$ 。

任何循环过程的 $\Delta U = 0$, 这一结论证明了内能是状态函数。系统的状态改变了,若内能发生改变,则内能的改变量只取决于始态和终态,与中间过程无关。

(二) 热力学第一定律

热力学第一定律(the first law of thermodynamics)就是能量守恒与转化定律。这个定律是人类大量实践经验的总结。它可表述为:自然界的一切物质都具有能量,能量有各种不同形式,并且能够从一种形式转化为另一种形式,在转化中,能量的总值不变。对于封闭系统,系统和环境之间只有热和功的交换。当系统发生了状态变化,若变化过程中从环境吸收的热量为 Q ,环境对系统作功 W ,按能量守恒定律,系统的内能变化为

$$\Delta U = Q + W \quad (6.2)$$

式(6.2)是热力学第一定律的数学表达式。

前面已提到,在热力学中,由于系统体积变化而对环境作的功或环境对系统作的功称为**体积功**(volume work)或**膨胀功**(expansion work),用 W_e 表示。把电功、表面功等其他功称为**非体积功***,用 W_f 表示。在下面的讨论中,如不特别指明, W 将只表示体积功。

(三) 等容反应热与系统的内能变化

许多化学反应是在等容的条件下进行的。例如许多物质发生化学反应时吸收或放出的热量是用一弹式量热计测定的,此时,化学反应是在一个密闭的钢弹中进行。按热

*过去的教材称这类功为有用功,这是一种习惯的说法,并不意味着膨胀功无用。

力学第一定律:

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v + p\Delta V$$

式中, Q_v 表示等容反应热。由于系统体积变化 $\Delta V = 0$, 所以有

$$Q_v = \Delta U \quad (6.3)$$

即等容反应热等于系统的内能变化。前面我们已经指出, 系统内能的绝对值是无法确定的, 但它的改变量可以用一可测定的量——等容反应热来量度。通过测定外界环境某物理量的变化衡量系统内部某种物理量的变化, 这种方法在热力学中经常应用。

二、系统的焓和等压反应热

如果在等压、不做非体积功的条件下系统发生变化, 按热力学第一定律有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q_p + W$$

式中 Q_p 表示等压热效应, U_1 和 U_2 分别表示系统始态和终态的内能。如系统膨胀对外作功, 则功为负值, 即 $W = -p_{\text{外}}\Delta V$, 上式改写为:

$$U_2 - U_1 = Q_p - p_{\text{外}}\Delta V = Q_p - p_{\text{外}}(V_2 - V_1)$$

又因是等压过程, $p_1 = p_2 = p_{\text{外}}$, 可得

$$(U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) = Q_p$$

令

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV \quad (6.4)$$

则有

$$H_2 - H_1 = Q_p$$

即

$$\Delta H = Q_p \quad (6.5)$$

在这里我们引入了一个新的热力学函数 H , 称为焓(enthalpy)。由于 $H = U + pV$, 而 U 、 p 和 V 都是状态函数, 所以它们的组合 H 也是状态函数。 H 具有能量的量纲, 但它没有直观的物理意义。引入这个新的状态函数仅仅是为热力学计算中的方便。

由于不能确定系统内能 U 的绝对值, 所以 H 的绝对值也无法确定。但从式(6.5)可以看到, 在等压条件下, 系统的焓变 ΔH 等于等压热效应 Q_p , 而 Q_p 是可以测定或可以通过计算确定的量。例如用一保温杯式的量热计即可测定等压条件下的中和热、溶解热及其他溶液反应的热效应。

应该指出, 由于焓 H 是一个状态函数, 只要系统状态变了, H 就可能发生变化。

大多数化学反应都是在等压、不作非体积功的条件下进行的, 其化学反应的热效应 $Q_p = \Delta H$, 因此, 在化学热力学中, 常常用 ΔH 来表示等压反应热而很少用 Q_p 。

等容反应热与等压反应热的关系: 由焓的定义式(6.4)有 $\Delta H = \Delta U + \Delta pV$, 如作体积功的气体可以看成是理想气体, 则 $pV = nRT$, 代入(6.4)式得

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

一定量的理想气体的内能只是温度的函数, 因此, 同样温度下的等压过程与等容过程的 ΔU 相同, 由上式及式(6.3)和式(6.5)可得

$$Q_p = Q_v + \Delta n(RT) \quad (6.6)$$

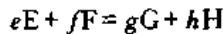
对于反应前后气体的物质的量没有变化($\Delta n = 0$)的反应及纯粹溶液或固体中的反应,体积变化极小,体积功可以忽略,因此,可以认为:

$$\Delta H = Q_p \approx Q_v = \Delta U$$

三、反应进度与热化学方程式

(一) 反应进度

对于任意一化学反应:



此式也可表示为

$$0 = gG + hH - eE - fF$$

或简写为

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad (6.7)$$

式(6.7)为国家标准中对任意反应的标准缩写式。式中 B 代表相应的反应物或产物, ν_B 为反应式中相应物质 B 的化学计量数(stoichiometric number), \sum_B 表示对反应式中各物质求和。化学计量数 ν_B 是单位为一的物理量,它可以是整数或简单分数;对于反应物(reactant), ν_B 为负值(如 $\nu_E = -e, \nu_F = -f$);对于产物(product), ν_B 为正值(如 $\nu_G = g, \nu_H = h$)。

反应进度(extent of reaction)表示反应进行的程度,常用符号 ξ 表示:

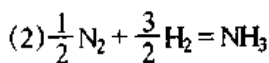
$$\xi = \frac{n_B(\xi) - n_B(0)}{\nu_B} \quad (6.8)$$

式中, $n_B(0)$ 为反应开始,反应进度 $\xi = 0$ 时 B 的物质的量, $n_B(\xi)$ 为反应在 t 时刻,反应进度为 ξ 时 B 的物质的量, ν_B 意义同前。显然 ξ 的单位为 mol。

如果选择的始态其反应进度不为零,则应表示为反应进度的变化 $\Delta\xi$ 。

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

例 6-1 10.0mol H_2 和 5.0mol N_2 在合成塔中混合后,经过一定时间反应生成 2.0mol NH_3 ,反应式可写成如下两种形式:



分别按(1)和(2)两种方程式求算此反应的反应进度。

解 反应在不同时刻各物质的量为:

	$n(N_2)/\text{mol}$	$n(H_2)/\text{mol}$	$n(NH_3)/\text{mol}$
$t=0 \quad \xi=0$ 时	5.0	10.0	0
$t=t \quad \xi=\xi$ 时	4.0	7.0	2.0

按方程式(1)求 ξ :

$$\xi = \frac{\Delta n(NH_3)}{\nu(NH_3)} = \frac{2.0\text{mol} - 0\text{mol}}{2} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(N_2)}{\nu(N_2)} = \frac{4.0\text{mol} - 5.0\text{mol}}{-1} = 1.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(H_2)}{\nu(H_2)} = \frac{7.0\text{mol} - 10\text{mol}}{-3} = 1.0\text{mol}$$

按方程式(2)求 ξ :

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{NH}_3)}{\nu(\text{NH}_3)} = \frac{2.0\text{mol} - 0\text{mol}}{1} = 2.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{N}_2)}{\nu(\text{N}_2)} = \frac{4.0\text{mol} - 5.0\text{mol}}{-\frac{1}{2}} = 2.0\text{mol}$$

$$\xi = \frac{\Delta n(\text{H}_2)}{\nu(\text{H}_2)} = \frac{7.0\text{mol} - 10\text{mol}}{-\frac{3}{2}} = 2.0\text{mol}$$

从例 6-1 可以看到:①对于同一反应方程式, ξ 的值与选择参与反应的哪一种物质来求算无关。即尽管反应方程式中各物种的化学计量数可能不同,但反应进度是同一个值;②当化学反应方程式的写法不同,或者说化学反应的基本单元定义不同,反应进度也不同。如上例方程(1), $1\text{mol}(\text{N}_2 + 3\text{H}_2)$ 完全反应生成 $1\text{mol}(2\text{NH}_3)$, ξ 值为 1.0mol ;但在方程(2)中,化学反应写成 $(\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2)$ 反应生成 NH_3 , 按此反应式来计算反应进度,所得的 ξ 值必然为按(1)式求得值的 2 倍。由于 ξ 值与反应式的写法有关,求算反应进度 ξ 时必须写出具体的反应方程式。

(二) 热化学方程式

在讨论热化学方程式之前必须对化学反应的热效应作一明确的定义。化学反应热效应是当生成物与反应物的温度相同时,化学反应过程中吸收或放出的热量。在这个定义中规定生成物的温度与反应物的温度相同是必要的,因为生成物的温度升高或降低都将引起热量的改变,而这种改变不是化学反应本身引起的。

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式(thermodynamic equation)。如:



对于热化学方程式中热效应符号 $\Delta_r H_{\text{m}, 298.15}^\ominus$ 的意义需作如下说明: ΔH 表示等压反应热(或焓变),此值为负值表示放热反应,为正值表示吸热反应;“r”表示反应;“m”表示反应进度为 1mol 的反应热,由于反应进度与反应方程式的写法有关,所以对于同样的反应,按(2)式完成 $\xi = 1\text{mol}$ 的反应所放出的热量是按(1)式完成 $\xi = 1\text{mol}$ 反应的 2 倍;“298.15”是反应温度,以后温度为 298.15K 时可省略;“ \ominus ”表示标准态,即此反应热是在标准状态下的数值。

由于物质或反应系统所处的状态不同,它们自身的能量或在反应中发生的能量变化也不相同,例如,同样物质的量,在高压下的 $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成高压下的 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 放出的能量与低压下反应放出的能量不同。为了比较不同反应热效应的大小,需要规定共同的比较标准。根据国家标准,热力学标准态(standard state)是指在温度 T 和标准压力 $p^\ominus(100\text{kPa})$ 下该物质的状态*。

*热力学标准态与标准状况不同,标准状况是指 $101.3\text{kPa}, 273.15\text{K}$ 。

标准态不仅用于气体,也用于液体、固体或溶液。同一种物质,所处的状态不同,标准态的含义也不同。现分述如下:

气体:标准压力下的纯气体,或混合气体中分压为标准压力的某气体,并认为气体均具有理想气体的性质。

纯液体(或纯固体):标准压力下的纯液体(或纯固体)。

溶液中的溶质:标准压力下,溶质浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或质量摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,且符合理想稀溶液定律的溶质。

标准态明确指定了标准压力 p^\ominus 为 100kPa ,但未指定温度,或者说标准态规定中不包含温度。但 IUPAC 推荐 298.15K 为参考温度。从手册和教科书中查到的热力学常数也大多数是 298.15K 条件下的数据。

在明确了标准态的各种规定之后,为了写出正确的热化学方程式,还需要注意如下几点:

(1) 因反应热与方程式的写法有关,必须写出完整的化学反应计量方程式。

(2) 要标明参与反应的各种物质的状态,用 g、l 和 s 分别表示气态、液态和固态,用 aq 表示水溶液(aqueous solution)。如固体有不同晶型,还要指明是什么晶型的固体。如碳有石墨(graphite)和金刚石(diamond)。

(3) 要标明温度和压力。如反应在标准态下进行,要标上“ \ominus ”。按习惯,如反应在 298.15K 下进行,可不标明温度。

四、Hess 定律和反应热的计算

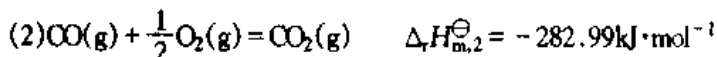
前面我们提到反应热可以实验测定,但化学反应成千上万,如果每一个反应的反应热都要通过实验测定,其工作量之浩繁是难以想象的,而且有些反应的反应热很难通过实验测定。为此,化学家们研究了多种计算化学反应热的方法。

1840年,俄国化学家 Hess GH 在大量实验的基础上总结了一条定律:一个化学反应不管是一步完成或是分几步完成,它的反应热都是相同的。这就是 Hess 定律。这个定律是在热力学第一定律发表之前作为一条经验定律提出来的。在热力学第一定律发表之后,这个定律就很容易理解了。由于化学反应一般都在等压或等容条件下进行,而等压反应热 $Q_p = \Delta H$,等容反应热 $Q_v = \Delta U$,H 和 U 都是状态函数,其 ΔH 和 ΔU 只取决于始态和终态,与中间过程无关。因此,这个定律应该更准确地表述为:任何一个化学反应在不作非体积功和等压(或等容)的条件下,不管此反应是一步完成还是分几步完成,其热效应都相同。Hess 定律是热化学计算的基础。根据 Hess 定律,可以把几个热化学方程式象代数式一样进行加减运算,从而得到新反应的反应热,或者求出一些难以从实验测定的反应热。

(一) 由已知的热化学方程式计算反应热

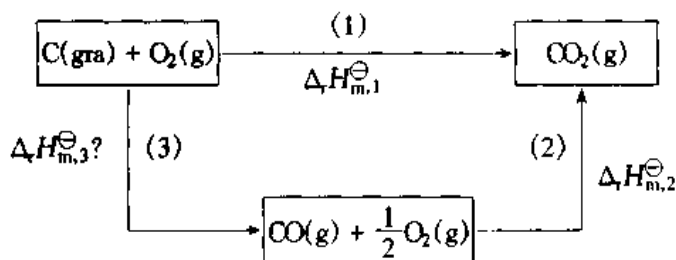
$\text{C}(\text{gra}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的反应热是实验上无法测定的,因为在氧化过程中伴有 CO_2 的生成。但是利用 Hess 定律,我们很容易从已知的热化学方程式求出它的反应热。

例 6-2 已知在 298.15K 下,下列反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$:



求: (3) $\text{C(gra)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_{m,3}^\ominus$?

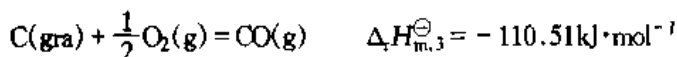
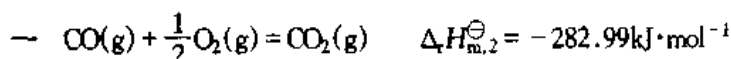
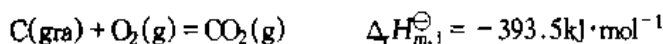
解 可以把 $\text{C(gra)} + \text{O}_2(\text{g})$ 作为始态,把 $\text{CO}_2(\text{g})$ 作为终态。反应可一步完成,也可分两步完成。如下图所示:



根据 Hess 定律:

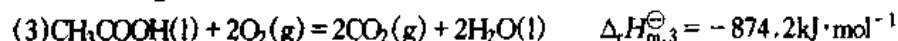
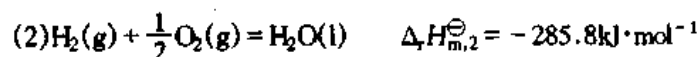
$$\Delta_r H_{m,1}^\ominus = \Delta_r H_{m,3}^\ominus + \Delta_r H_{m,2}^\ominus$$

$$\Delta_r H_{m,3}^\ominus = \Delta_r H_{m,1}^\ominus - \Delta_r H_{m,2}^\ominus$$



从例 6-2 可以看出:Hess 定律可以看成是“热化学方程式的代数加减法”。“同类项”(即物质和它的状态均相同)可以合并、消去,移项后要改变相应物质的化学计量数符号。若运算中反应式要乘以系数,则反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 也要乘以相应的系数。

例 6-3 已知 298.15K 标准态下下列反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$:



求反应(4) $2\text{C(gra)} + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 的 $\Delta_r H_{m,4}^\ominus$

解 反应(4)至今是无法实现的,因此其反应热 $\Delta_r H_{m,4}^\ominus$ 只能通过 Hess 定律求算。观察反应(4)与反应(1)、(2)、(3)之间的数量关系有:

$$(4) = 2 \times (1) + 2 \times (2) - (3)$$

$$\Delta_r H_{m,4}^\ominus = 2 \times \Delta_r H_{m,1}^\ominus + 2 \times \Delta_r H_{m,2}^\ominus - \Delta_r H_{m,3}^\ominus$$

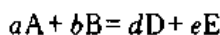
$$= 2 \times (-393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) + 2 \times (-285.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) - (-874.2 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -484.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

理论上,应用 Hess 定律求算某个反应的热效应与选用哪些已知的反应及选用多少个反应无关。但由于每个已知反应的热效应测定值都有误差,如所选择的反应数目过多,必然会加大所求算的反应热的误差。因此应尽量减少那些不必要的已知反应。

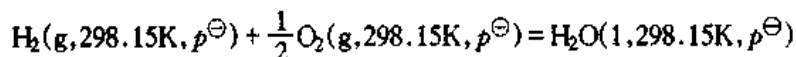
(二) 由标准摩尔生成热计算反应热

对于等压不作非体积功的任意一反应:



其反应热 $\Delta_r H_m$ 应为产物(终态)和反应物(始态)焓值之差。虽然物质的绝对焓值无法确定。然而我们需要求出的是反应的焓变 $\Delta_r H_m$, 即这种物质的焓比另外一种物质的焓高多少, 或系统的终态与系统的始态相比焓值高(或低)多少。为了有一个物质的焓值高低的共同比较标准, 热力学中规定: 在指定温度 T 下, 由稳定单质生成 1mol 物质 B 时的焓变称为物质 B 的摩尔生成焓(molar enthalpy of formation), 符号 $\Delta_f H_m$, (右下标“f”表示 formation), 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。如果生成物质 B 的反应是在标准状态下进行, 这时的生成焓称为物质 B 的标准摩尔生成焓(standard molar enthalpy of formation), 记为 $\Delta_f H_m^\ominus$ 。按照标准摩尔生成焓的定义, 热力学实际上规定了稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 为零。应该注意的是碳的稳定单质指定是石墨而不是金刚石。

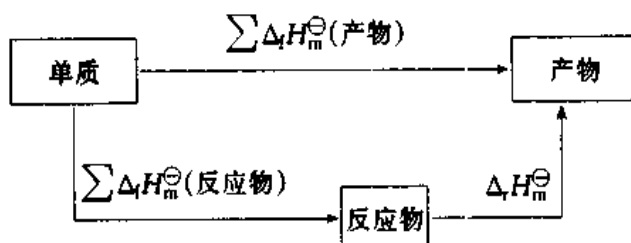
例如 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K})$ 是下列生成反应的标准摩尔焓变:



$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}, p^\ominus) = -285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

注意, 书写标准态下由稳定单质形成物质 B 的反应式时, 要使 B 的化学计量数 $\nu_B = 1$, 如上式中的 H_2O 的 $\nu_{\text{H}_2\text{O}} = 1$ 。各种物质在 298.15K 下的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 值见本书末的附表。

如果设想化学反应从最稳定单质出发, 经不同途径形成产物, 如下图所示:



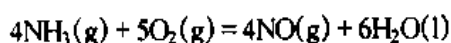
根据 Hess 定律

$$\sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) + \Delta_r H_m^\ominus$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (6.9)$$

利用书末附表或其他物理化学手册中各物质 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 根据式(6.9)可求在标准态下各种化学反应的等压反应热。应该注意的是, 焓是广度性质, 式(6.9)中各 $\Delta_f H_m^\ominus$ (反应物) 和 $\Delta_f H_m^\ominus$ (产物) 必须乘以反应式中相应物质的化学计量系数。

例 6-4 利用 298.15K 时有关物质的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 数据, 求下列反应在 298.15K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$,



解 查书末附表得到 298.15K 时:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -45.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) = 91.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \text{ 的值规定为零,}$$

按式(6.9)有:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NO}, \text{g}) + 6 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - 4 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) \\ &= 4 \times 91.3 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6 \times (-285.8) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 4 \times (-45.9) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1166 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由于温度对产物和反应物的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 影响相近, 在较粗略的近似中, 可以认为:

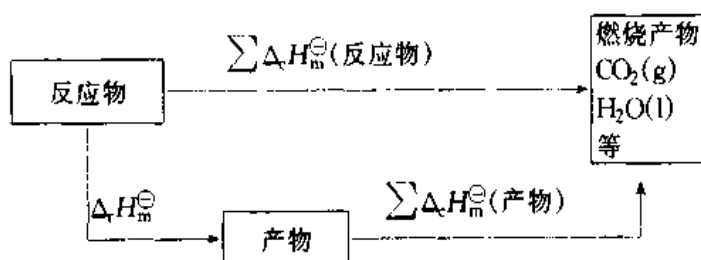
$$\Delta_r H_{m, T}^\ominus \approx \Delta_r H_{m, 298.15 \text{K}}^\ominus$$

(三) 由标准摩尔燃烧热计算反应热

大多数有机物很难从稳定单质直接合成, 因此其生成热不易由实验得到。但它们很容易燃烧或氧化, 其燃烧热很容易由实验测定, 因此可以利用物质的燃烧热求反应的热效应。

1mol 标准态的某物质 B 完全燃烧(或完全氧化)生成标准态的指定稳定产物时的反应热称为该物质 B 的标准摩尔燃烧热(standard molar heat of combustion), 符号 $\Delta_c H_m^\ominus$, (下标“c”指 combustion), 单位 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这里“完全燃烧”或“完全氧化”是指将化合物中的 C、H、S、N 及 X(卤素)等元素氧化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、 $\text{SO}_2(\text{g})$ 、 $\text{N}_2(\text{g})$ 、及 $\text{HX}(\text{g})$ 。由于反应物已“完全燃烧”或“完全氧化”, 上述这些指定的稳定产物意味着不能再燃烧, 实际上规定这些产物的燃烧值为零。各种化合物的标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 的数据见书末附表。

利用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 可以求各种反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$, $\Delta_f H_m^\ominus$ 与 $\Delta_c H_m^\ominus$ 关系如下:

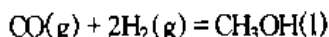


据 Hess 定律有:

$$\begin{aligned}\sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) &= \Delta_r H_m^\ominus + \sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{产物}) \\ \Delta_r H_m^\ominus &= \sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum \Delta_c H_m^\ominus(\text{产物})\end{aligned}\quad (6.10)$$

注意式(6.10)中减数与被减数的关系正好与式(6.9)相反。在计算中还应注意 $\Delta_c H_m^\ominus$ 乘以反应式中相应物质的化学计量系数。

例 6-5 已知下述反应:



试利用标准燃烧热的数据求 $\Delta_r H_m^\ominus$

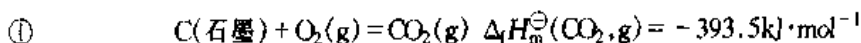
解 查表得

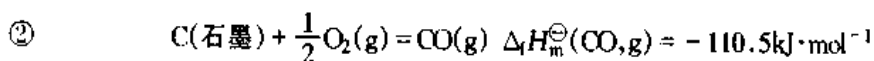
$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) = -726.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

按标准摩尔燃烧热的定义, 有

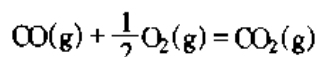
$$\Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

书末附表无 $\text{CO}(\text{g})$ 的 $\Delta_c H_m^\ominus$ 值, 但有





① - ②得

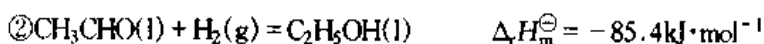
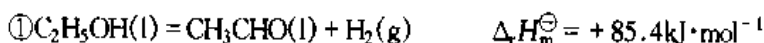


$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) \\ &= -393.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-110.5) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -283.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_c H_m^\ominus &= \Delta_c H_m^\ominus(\text{CO}, \text{g}) + 2 \times \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) - \Delta_c H_m^\ominus(\text{CH}_3\text{OH}, \text{l}) \\ &= -283.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 2 \times (-285.8) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-726.1) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -128.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

第三节 熵和 Gibbs 自由能

热力学第一定律在化学中的应用主要是求算反应热。例如在 298K 标准态下的下列反应：



热力学第一定律仅仅告诉我们，如果按反应①进行，它将从环境吸热 $85.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；如果发生逆反应，即按反应②进行，它将向环境放热 $85.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。热力学第一定律并不能告诉我们可能自动发生的是哪一个反应，即它不能告诉我们在某种条件下化学反应的方向。回答反应进行的方向和限度的问题是热力学第二定律的任务。由于自动发生的化学反应属于自发过程，所以我们首先讨论自发过程的一般特征。

一、自发过程及其特征

(一) 自发过程及其特征

自发过程(spontaneous process)是在一定条件下不需要任何外力推动就能自动进行的过程。自然界存在许多自发过程。例如水从高处(高度 h_1)自动流向低处(h_2)，直到水位差等于零时水不再流动，这时达到了平衡状态。因此水自发流动的判据标准是 $\Delta h < 0$ ，平衡条件是 $\Delta h = 0$ 。热从高温(T_1)物体自动地向低温(T_2)物体传递，直到温度差等于零时不再传递，达到平衡。因此热的自发传递判据标准是 $\Delta T < 0$ ，当 $\Delta T = 0$ 达热平衡。

考察自然界的大量的自发过程，可以得出它们具有如下基本特征：

(1) 单向性，即自动地向一个方向进行，不会自动地逆向进行。如要逆向进行，需要对系统作功。如水可以从低处流向高处，但需要水泵作功。

(2) 具有作功的能力。所有自发的过程都有作功的潜能。水由高处流向低处可以推动发动机作电功或推动水轮机作机械功。由高温热源向低温热源自发传递的热量可使热机运转作功。锌与硫酸铜的反应是自发进行的，它可以组装成电池作电功。过程的自发性愈大，作功的潜能也愈大。作功能力实际上是过程自发性大小的一种量度。

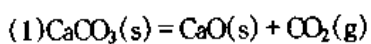
(3)具有一定的限度。任何自发过程进行到平衡状态时宏观上就不再继续进行。这时此过程作功的本领也等于零。例如一个化学反应最后达到化学平衡时,所组装成的原电池也就不能产生电能,也不能作电功。

(二) 自发的化学反应的推动力

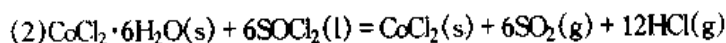
许多化学反应都是自发进行的,室外的钢铁会生锈,锌可从硫酸铜溶液中置换出铜,AgNO₃溶液与NaCl溶液混合迅速产生AgCl沉淀等等都是自发过程。如何判断一个化学反应是否能自发发生,对于化学研究及化工生产具有重要的意义。因为如果一个反应根本不可能发生,就不用花精力去研究它的作用机制、反应速率及找寻催化剂加速它的反应速率等等。例如19世纪未曾进行了许多从石墨制造金刚石的实验,结果都以失败告终。后来经理论研究证明,在常温常压下,石墨不可能变成金刚石,只有当压力超过 $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ 时,石墨才有可能变成金刚石。

早在19世纪70年代法国化学家Berthelot和丹麦化学家Thomson就提出过反应的热效应可作为化学反应自发进行的判据,并认为“只有放热反应才能自发进行”。这种观点是有一定道理的,因为系统处于高能态是不稳定的,经过反应,将一部分能量释放给环境,变成低能态的产物,系统变得更稳定。事实上,许多放热反应(即 $\Delta H < 0$)都是自发反应。

但是有些吸热反应(即 $\Delta H > 0$)也是自发的,例如大家所熟知的KNO₃溶于水的过程是吸热的,但它是自发进行的。又如碳酸钙的分解反应:



在高温(大约840℃以上)也是自发进行的,可是它是吸热的,即 $\Delta H > 0$,又如下面的反应:



是吸热反应,但也是自发进行的反应。

因此,能量(或 ΔH)是推动化学反应自发进行的因素,但不是唯一的因素。考察上面所述的自发进行而又吸热的反应可以发现,这些反应都有一个共同的特征,即反应后系统的混乱度增大。固体KNO₃中K⁺离子和NO₃⁻离子的排布是相对有序的,溶于水后,K⁺和NO₃⁻在水溶液中混乱分布,混乱度大增。反应(1)和(2)产生了气体,也使混乱度大大增加。由此可见,混乱度增大,由有序变无序,也是自发过程的重要推动力。

二、系统的熵

(一) 熵的概念

熵(entropy)是系统混乱度的量度。常用符号S表示。系统的混乱度越大,熵值越大。热力学已经证明,熵像内能、焓一样,是状态函数。因此,熵变 ΔS 只取决于系统的始态与终态,与中间变化过程无关。已经导出(推导已超出本教材的范围)等温过程的熵变计算式:

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} \quad (6.11)$$

对于微小的熵变

$$ds = \frac{\delta Q_r}{T} \quad (6.12)$$

式(6.11)中, Q_r 是可逆过程系统吸收的热(下标“r”表示可逆, reversible), δQ 表示微量的热, T 为系统的温度。 ΔS 与温度成反比是可以理解的, 因为在低温, 系统混乱度小, 即相对有序, 吸收一定量的热将引起混乱度较大的变化。在高温, 系统混乱度本来就很大, 吸收同样多的热只会使混乱度略为增加。

既然熵 S 与系统的混乱度有关*。那么对一纯净物质的完整晶体(质点完全排列有序, 无任何缺陷和杂质), 在绝对零度 $0K$ 时, 热运动几乎停止, 系统的混乱度最低, 热力学规定其熵值为零。“热力学温度 $0K$ 时, 任何纯物质的完整晶体的熵值为零”, 这就是热力学第三定律。

根据热力学第三定律和(6.12)式, 我们可以求得纯物质其他温度的熵值, 这个熵值是以 $T=0K$ 时, $S=0$ 为比较标准而求出的, 因而称为规定熵** (conventional entropy)。由于人们对于物质运动形态的认识是不可穷尽的, 因此熵的绝对值至今还不知道, 以往把规定熵看做是熵的绝对值是不合适的。

在标准状态下 1mol 物质的规定熵称为标准摩尔熵 (standard molar entropy), 用 S_m^\ominus 表示, 单位是 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 一些物质 S_m^\ominus 的值见书末附表。要注意, 与标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 不同, 稳定单质的标准摩尔熵不为零, 因为它们不是绝对零度的完整晶体。

需要指出的是, 水溶液中离子的 S_m^\ominus , 是规定在标准态下水合 H^+ 离子的标准摩尔熵值为零的基础上求得的相对值。

根据熵的意义, 物质的标准摩尔熵 S_m^\ominus 值一般呈现如下的变化规律:

(1) 同一物质的不同聚集态, 其 S_m^\ominus 值是:

$$S_m^\ominus(\text{气态}) > S_m^\ominus(\text{液态}) > S_m^\ominus(\text{固态})$$

(2) 对于同一种聚集态的同类型分子, 复杂分子比简单分子的 S_m^\ominus 值大, 如

$$S_m^\ominus(\text{CH}_4, \text{g}) < S_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}) < S_m^\ominus(\text{C}_3\text{H}_8, \text{g})$$

(3) 对同一种物质, 温度升高, 熵值加大。

对气态物质, 加大压力, 熵值减小。对固态和液态物质, 压力改变对它们的熵值影响不大。

由标准摩尔熵 S_m^\ominus 的数值可以计算标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$:

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (6.13)$$

由于熵是广度性质, 因此计算时要注意乘以反应式中相应物质的化学计量系数。用附表中 S_m^\ominus 的值及式(6.13)只能求得 $298.15K$ 时的 $\Delta_r S_m^\ominus$, 但由于温度改变时, $\sum S_m^\ominus(\text{产物})$ 和 $\sum S_m^\ominus(\text{反应物})$ 的改变相近, 可以近似认为:

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r S_m^\ominus(298.15K) \quad (6.14)$$

*Boltzmann 用统计热力学方法证明 S 和系统可能存在的微观状态数 Ω 的关系为: $S = k \ln \Omega$, k 是 Boltzmann 常数, Ω 又称热力学概率。

**规定熵 S_T 的求算公式为 $S_T = \int_0^T \frac{\delta Q}{T} dT$

(二) 熵增加原理

前面讨论过推动化学反应自发进行的因素有两个:一个是能量,系统经过反应能量降低是有利于反应自发的;另一个是系统的混乱度增大即熵增加。在热力学系统中,系统能量的改变是通过与环境交换热或功实现的。如果对于孤立系统,系统和环境之间既无物质的交换,也无能量的交换,因此推动系统内化学反应自发进行的因素就只有一个,那就是熵增加。“在孤立系统的任何自发过程中,系统的熵总是增加的”,这是热力学第二定律的一种表述*,也称为熵增加原理(principle of entropy increase)。这个原理用数学式表达为

$$\Delta S_{\text{孤立}} \geq 0 \quad (6.15)$$

式(6.15)中 $\Delta S_{\text{孤立}}$ 表示孤立系统的熵变。 $\Delta S_{\text{孤立}} > 0$ 表示自发过程, $\Delta S_{\text{孤立}} = 0$ 表示系统达到平衡。孤立系统中不可能发生熵变小于零即熵减小的过程。

真正的孤立系统是不存在的,因为系统和环境之间总会存在或多或少的能量交换。如果我们把与系统有物质或能量交换的那一部分环境也包括进去,从而构成一个新的系统,这个新系统可以看成孤立系统,其熵变为 $\Delta S_{\text{总}}$ 。式(6.15)可改写为:

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0 \quad (6.16)$$

若 $\Delta S_{\text{总}} \begin{cases} > 0 \text{ 自发过程;} \\ < 0 \text{ 非自发过程,其逆过程自发;} \\ = 0 \text{ 平衡。} \end{cases}$

三、系统的自由能

(一) 用自由能判断化学反应方向

实际上利用式(6.16)我们完全可以解决化学反应自发进行方向的判据问题。只要求出系统的熵变和环境的熵变,两者之和大于零即属自发过程,等于零即为反应达到平衡,小于零则此反应不可能发生。所以式(6.16)常称为化学反应自发性的熵判据。但式(6.16)应用起来很不方便,既要考虑系统又要考虑环境。

而大多数化学反应都是在等温等压下进行的,由式(6.11)有:

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{Q_{\text{环境}}}{T} = -\frac{\Delta H_{\text{系统}}}{T} \quad (6.17)$$

式(6.17)中 $Q_{\text{环境}}$ 为在可逆过程环境从系统吸收的热,由于是等压过程,所以 $Q_{\text{环境}} = -\Delta H_{\text{系统}}$,因 H 是状态函数,系统无论按可逆过程或非可逆过程变化其 $-\Delta H$ 都是相同的。

将式(6.17)代入式(6.16)得

$$\Delta S_{\text{系统}} - \frac{\Delta H_{\text{系统}}}{T} \geq 0$$

由于都是系统的变化,省去下标“系统”,上式变为 $\Delta H - T\Delta S \leq 0$ 。

由于是等温,所以改写为

$$\Delta H - \Delta TS \leq 0,$$

即

$$\Delta(H - TS) \leq 0$$

*热力学第二定律有多种表述方法,各种表述是等效的。

令

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS \quad (6.18)$$

则有

$$\Delta G \leq 0 \quad (6.19)$$

式(6.19)是在等温等压及不作非体积功条件下化学反应自发进行的判据。如果 $\Delta G < 0$, 反应正向自发进行, $\Delta G = 0$, 反应达到平衡, $\Delta G > 0$, 正向反应不能自发进行, 逆向反应能自发进行。 ΔG 越负, 此化学反应自发的趋势就越大。 G 称为自由能 (free energy), 由于 $G = H - TS$, H , T 和 S 都是状态函数, 所以 G 也是状态函数。像焓 H 一样, G 没有直观的物理意义, 它的绝对值也无法测定, 但 ΔG 只与系统始终态有关而与过程无关。可以证明, 系统自由能的变化可以用系统在等温等压下, 可逆过程中对外作的最大非体积功 ($-W_{f, \text{最大}}$) 的能力来量度, 即

$$\Delta G = -W_{f, \text{最大}} \quad (6.20)$$

根据自由能的定义即式(6.18), $G = H - TS$, 又因是等温、等压, 所以有

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6.21)$$

式(6.21)是著名的 Gibbs 方程。此方程把影响化学反应自发性的两个因素: 能量 (这里表现为 ΔH) 及混乱度 (即 ΔS) 完美地统一起来了。从式(6.21)还可以看出, 温度 T 对反应的自发性在某些情况下也是有影响的, 现分别讨论如下:

(1) $\Delta H < 0, \Delta S > 0$, 即放热、熵增加的反应, 按式(6.21), 在任何温度下均有 $\Delta G < 0$, 即任何温度下反应都可能自发进行。如硫酸与水混合就属于这类过程。

(2) $\Delta H > 0, \Delta S < 0$, 即吸热、熵减小的过程, 由于两个因素都对反应自发进行不利, 按式(6.21), 在任何温度都有 $\Delta G > 0$, 此类过程不可能自发进行。

(3) $\Delta H < 0, \Delta S < 0$, 即放热、熵减小的反应, 按式(6.21), 低温有利于反应自发进行。为了使 $\Delta G < 0$, T 必须符合下面的关系式:

$$T < \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.22)$$

(4) $\Delta H > 0, \Delta S > 0$, 即吸热、熵增加的反应, 按(6.21)式, 高温有利于反应自发进行。要使 $\Delta G < 0$, T 必须符合下式

$$T > \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.23)$$

从上面的分析可以看出, 当 ΔH 和 ΔS 这两个影响反应自发性的因素都有利于反应自发进行, 或都不利于反应的自发进行时 (即(1)或(2)的情况), 企图通过调节温度来改变反应自发性的方向是不可能的。只有 ΔH 和 ΔS 这两个因素对自发性的影响相反, 即一个有利, 另一个不利时 (如(3)或(4)的情况), 才可能通过改变温度, 来改变反应自发进行的方向, 而 $\Delta G = 0$ 时的温度, 即为化学反应已到达平衡的温度, 也叫称为转向温度:

$$T_{\text{转向}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (6.24)$$

(二) 自由能的计算

对于任意一等温等压不做非体积功的化学反应, 其自由能的变化应为:

$$\Delta_r G = \sum G(\text{产物}) - \sum G(\text{反应物})$$

从 $G = H - TS$ 看,虽然我们可以求出反应温度 T 下的规定熵 S ,但我们无法知道 H 的绝对值,因此也无法确定自由能 G 的绝对值。要计算反应的 $\Delta_r G$,就得用类似由标准摩尔生成热计算反应热的方法解决。

1. 标准状态下自由能的计算 由最稳定单质生成 1mol 物质 B 时的自由能称为物质 B 的摩尔生成自由能。在标准状态下的物质 B 的摩尔生成自由能称为物质 B 的标准摩尔生成自由能 (standard molar free energy of formation), 符号 $\Delta_f G_m^\ominus$, 单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

按照标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 的定义,热力学实际上已规定稳定单质的标准摩尔生成自由能为零。像物质 B 的 $\Delta_f H_m^\ominus$ 一样, $\Delta_f G_m^\ominus$ 也是相对值。各种物质的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 见书末附表。

利用书末附表或其他手册中查到的 $\Delta_f G_m^\ominus$ 值,可以求算 298.15K 下化学反应的标准摩尔自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ (表值一般是指 298.15K 的值):

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f G_m^\ominus(\text{反应物}) \quad (6.25)$$

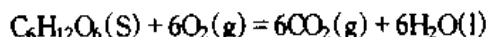
如果要求计算其他温度 T 下化学反应的标准摩尔自由能变 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus$, 可用 Gibbs 方程:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{m,T}^\ominus &= \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ &\approx \Delta_r H_{m,298.15}^\ominus - T\Delta_r S_{m,298.15}^\ominus \end{aligned} \quad (6.26)$$

注意,与 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 不同,温度对 $\Delta_r G_m^\ominus$ 有很大影响。

由于 G 是状态函数,因此一个化学反应的 $\Delta_r G_m$ 只与始、终态有关,与中间过程无关。因此也可以利用一些已知反应的 $\Delta_r G_m$ 值,按照 Hess 定律求反应热的方式,通过加、减的方法求算未知反应的 $\Delta_r G_m$ 值。

例 6-6 葡萄糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$ 的氧化是人体获得能量的重要反应,试计算此反应在 298.15K 的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 、 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r G_m^\ominus$ 并判断反应能否自发进行。



$$\begin{aligned} \text{解 } \Delta_r H_m^\ominus &= \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) - 6\Delta_f H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 6 \times (-393.5) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} + 6 \times (-285.8) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - (-1273.3) \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 6 \times 0 \\ &= -2802.5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= \sum S_m^\ominus(\text{产物}) - \sum S_m^\ominus(\text{反应物}) \\ &= 6S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) + 6S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) - S_m^\ominus(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6, \text{s}) - 6S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}) \\ &= 6 \times 213.8 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} + 6 \times 70.0 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 212.1 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} - 6 \times 205.2 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= 259.5 \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -2802.5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298.15 \text{K} \times 259.5 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -2880 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

从 $\Delta_r H_m^\ominus < 0$ 及 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$ 可以看出,这是一个放热反应,也是一个自发性很强的反应。在计算中应注意 $\Delta_r S_m^\ominus$ 和 $\Delta_r H_m^\ominus$ 单位不同。

例 6-7 今有反应: $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s}) = \text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$

(1) 用两种方法求此反应在 298.15K, 标准态下的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 并判断反应能否自发进行。

(2)求标准态下此反应自发进行的最低温度。

解 (1)根据式(6.25)和(6.26)及书末附表数据可得:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + \Delta_r G_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_r G_m^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) \\ &= -16.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 95.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 202.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + \Delta_r H_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) - \Delta_r H_m^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) \\ &= -45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 92.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 314.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 176.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) + S_m^\ominus(\text{HCl}, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{s}) \\ &= 192.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 186.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 94.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 285 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= 176.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times 285 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 91.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

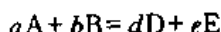
可见,两种方法求得的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值是一致的,由于 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$,所以在 298.15K,标准态下此反应不能自发进行。

(2)由于此过程的 $\Delta_r H_m^\ominus > 0$, $\Delta_r S_m^\ominus > 0$,升高温度有利于反应自发进行,据式(6.23)

$$T > \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\Delta_r S_m^\ominus} \approx \frac{\Delta_r H_m^\ominus(298.15)}{\Delta_r S_m^\ominus(298.15)} = \frac{176.2 \times 10^3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{285 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 618 \text{ K}$$

即 $T > 618 \text{ K}$ 时,此过程自发进行。

2. 非标准态下自由能的计算 对于任意一反应



如在非标准态下进行,即对溶液来说,溶质浓度不是 c^\ominus (即 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);对气体反应或有气体参加的反应,气体的分压不是 p^\ominus ,因此不能用式(6.25)或式(6.26)来计算此反应的自由能变。热力学已导出非标准态下化学反应的摩尔自由能变的计算公式:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q \quad (6.27)$$

式(6.27)称为化学反应等温式。式中, $\Delta_r G_m$ 是反应的非标准态摩尔自由能变; $\Delta_r G_m^\ominus$ 是此反应的标准态摩尔自由能变; R 是气体常数, T 是热力学温度。 Q 的表达式对溶液反应与气体反应有所不同:

对溶液反应:

$$Q = \frac{(c_D/c^\ominus)^d (c_E/c^\ominus)^e}{(c_A/c^\ominus)^a (c_B/c^\ominus)^b} \quad (6.28)$$

我们称 Q 为“反应商”。式(6.28)中 c_A, c_B 和 c_D, c_E 表示反应物和生成物的任意浓度, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。注意,纯液体或纯固体不要写进 Q 的表达式中。

对气体反应,反应商的表示式

$$Q = \frac{(P_D/P^\ominus)^d (P_E/P^\ominus)^e}{(P_A/P^\ominus)^a (P_B/P^\ominus)^b} \quad (6.29)$$

式(6.29)中, P_A, P_B 和 P_D, P_E 分别表示反应物和产物的分压,单位 kPa , p^\ominus 表示标准压力, $p^\ominus = 100 \text{ kPa}$ 。

例 6-8 碳酸钙的分解反应如下式:



(1) 此反应在标准态下, 298.15K 能否自发进行。若需要在标准态下使其自发进行, 需要加热到什么温度?

(2) 若使 CO_2 的分压为 0.010kPa, 试计算此反应自发进行所需的最低温度?

解 查表得到上述反应中各物质的热力学数据:

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\ominus / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-1206.9	-634.9	-393.5
$S_m^\ominus / (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	92.9	38.1	213.8

$$\begin{aligned} (1) \Delta_r H_m^\ominus &= \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= -634.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + (-393.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-1206.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{CaO}, \text{s}) + S_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}) - S_m^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}) \\ &= 38.1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 213.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} - 92.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 159 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \\ &= 178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 298.15 \text{ K} \times 159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

因 $\Delta_r G_m^\ominus = 131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$, 所以在标准态 298.15K 时上述反应不能自发进行。要使其在标准态下自发, 必须升高温度, 使其 $\Delta_r G_{m,T}^\ominus < 0$, 则有

$$T > \frac{\Delta_r H_{m,T}^\ominus}{\Delta_r S_{m,T}^\ominus} \approx \frac{\Delta_r H_{m,298.15}^\ominus}{\Delta_r S_{m,298.15}^\ominus} = \frac{178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}} = 1.12 \times 10^3 \text{ K (即 } 847^\circ\text{C)}$$

当温度升高到 $1.12 \times 10^3 \text{ K (} 847^\circ\text{C)}$ 以上, 此反应在标准态下自发。

(2) CO_2 的分压为 0.010kPa 时, 此反应为非标准态下的反应。设温度为 T 时 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 自发分解, 按式(6.27)有:

$$\Delta_r G_m = (\Delta_r G_{m,T}^\ominus + RT \ln Q) < 0$$

其中

$$\Delta_r G_{m,T}^\ominus = \Delta_r H_{m,T}^\ominus - T \Delta_r S_{m,T}^\ominus \approx \Delta_r H_{m,298.15}^\ominus - T \Delta_r S_{m,298.15}^\ominus$$

$$\text{即 } \Delta_r G_{m,T}^\ominus = 178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r G_{m,T} = [178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}] +$$

$$8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T \ln(P_{\text{CO}_2}/P^\ominus) < 0$$

$$[178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\times T \ln(0.010 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})] < 0$$

$$(T \times 159 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T \times 9.12) > 178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$0.235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times T > 178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T > \frac{178.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{0.235 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} = 759 \text{ K}$$

当温度高于 759K(486°C) 时, 此反应自发进行。计算表明, 当产物 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的分压降低时, 更有利于 $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 的分解。

第四节 化学反应的限度和平衡常数

一、化学反应的限度与标准平衡常数

前面已经提到,任意一化学反应的摩尔自由能变 $\Delta_r G_m$ 可以用化学反应等温式(6.27)计算:

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

当反应达到平衡时,反应的摩尔自由能变 $\Delta_r G_m = 0$,此时反应物和生成物的浓度(如为气体则为分压)不再随时间变化,宏观上反应不再继续进行,此时反应商 Q 用 K^\ominus 代替:

$$\begin{aligned} 0 &= \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln K^\ominus \\ \Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \end{aligned} \quad (6.30)$$

式(6.30)也称为化学反应的等温方程式。式(6.30)中, K^\ominus 称为标准平衡常数(standard equilibrium constant)。对于溶液反应, K^\ominus 的表达式为

$$K^\ominus = \frac{([D]/c^\ominus)^d ([E]/c^\ominus)^e}{([A]/c^\ominus)^a ([B]/c^\ominus)^b} \quad (6.31)$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 和 $[D]$ 、 $[E]$ 分别表示反应物和生成物的平衡浓度。对于气体反应, K^\ominus 的表达式为:

$$K^\ominus = \frac{(p_D/p^\ominus)^d (p_E/p^\ominus)^e}{(p_A/p^\ominus)^a (p_B/p^\ominus)^b} \quad (6.32)$$

式中 p_A 、 p_B 和 p_D 、 p_E 分别表示反应物和产物的平衡分压。

从式(6.30)可以看出,标准平衡常数 K^\ominus 与温度有关,与浓度或分压无关。 K^\ominus 的数值反映了化学反应的本性, K^\ominus 值越大,化学反应向右进行得越彻底。因此标准平衡常数 K^\ominus 是一定温度下,化学反应可能进行的最大限度的量度。 K^\ominus 是单位为1的量。

在书写标准平衡常数表达式时应该注意以下几点:

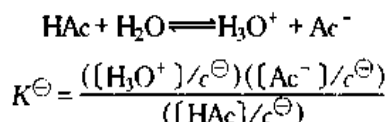
(1) 如果在反应物或生成物中有固体或纯液体,不要把它们写入表达式中,如



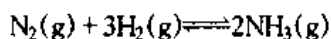
$$K^\ominus = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus}$$

固体 CaCO_3 和 CaO 不写入表达式。

(2) 在稀溶液中进行的反应,若溶剂参与反应,由于溶剂的量很大,浓度基本不变,可以看成是一个常数,也不写入表达式中,如

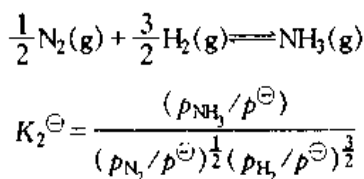


(3) 标准平衡常数表达式及 K^\ominus 的数值与反应方程式的写法有关,如



$$K^\ominus = \frac{(p_{\text{NH}_3}/p^\ominus)^2}{(p_{\text{N}_2}/p^\ominus)(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)^3}$$

若反应式写成:



K_1^\ominus 和 K_2^\ominus 数值不同,它们之间的关系为 $K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$ 。这一点可以从理论上解释。按式(6.30), K^\ominus 与 $\Delta_r G_m^\ominus$ 有关。 $\Delta_r G_m^\ominus$ 表示的是在标准态下反应进度 $\zeta = 1\text{mol}$ 的自由能变,反应进度与反应方程式的写法有关,自然 K^\ominus 与反应方程式的写法有关了。

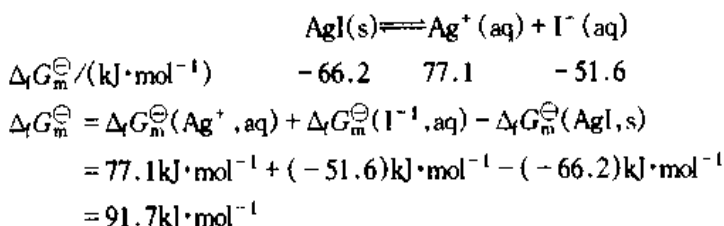
(4) 正、逆反应的标准平衡常数互为倒数,即 $K_{\text{正}}^\ominus = 1/K_{\text{逆}}^\ominus$ 。

反应商 Q 的表达式的书写原则与 K^\ominus 相同。

应该指出的是,化学反应等温方程式(6.30)表示的是化学反应的标准自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 与标准平衡常数 K^\ominus 之间的数值关系,而不是状态间的联系,因为在绝大多数情况下,平衡态不是标准态。我们可以利用 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值求 K^\ominus ,反过来,如果知道了反应的 K^\ominus 和温度,也可利用式(6.30)求 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。

例 6-9 由附录中的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 值计算 298.15K 时 AgI 的 K_{sp} 值。

解 AgI 的解离平衡及有关的热力学数据为:



由式(6.30)得:

$$\ln K^\ominus = -\frac{91.7 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{K}} = -36.99$$

$$K^\ominus = 8.61 \times 10^{-17}$$

$$K_{\text{sp}} = K^\ominus = 8.61 \times 10^{-17}$$

实验值为 8.51×10^{-17} ,从热力学数据求算出来的 K_{sp} 值与实验值相当接近。

二、用标准平衡常数判断自发反应方向

将式(6.30)代入式(6.27)得到:

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q = RT \ln(Q/K^\ominus) \quad (6.33)$$

从式(6.33)可以看出,只要知道 K^\ominus 和 Q 的数值或比值,即可判断化学反应的方向:

如果 $Q < K^\ominus$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus < 0$, 正向反应自发;

如果 $Q > K^\ominus$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus > 0$, 逆向反应自发;

如果 $Q = K^\ominus$, 则 $\Delta_r G_m^\ominus = 0$, 化学反应达到平衡。

因此,标准平衡常数 K^\ominus 也是一化学反应自发进行方向的判据标准。如果反应商 Q 不等于 K^\ominus , 就表明反应系统处于非平衡态,此系统就有自动从正向或逆向向平衡态运动的趋势。对于化学反应,就是有自发进行反应的趋势。 Q 值与 K^\ominus 相差越大,从正

向或逆向自发进行反应的趋势就越大。

三、实验平衡常数

绝大多数化学反应都是可逆反应(reversible reaction),即可以正向进行也可以逆向进行的反应*,只是不同反应的可逆程度不同。有的反应可逆程度极小,它们向右进行得极为彻底,如:



此反应向右进行得非常彻底,其逆反应甚至可以忽略。有的反应可逆性较大,如四氧化二氮的分解反应:



实验测定表明,在 373K 当反应达到平衡时, $[\text{NO}_2]$ 与 $[\text{N}_2\text{O}_4]$ 浓度之比为

$$K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{N}_2\text{O}_4]} = 0.36$$

此 K 称为实验平衡常数。对于任意一溶液中的反应:



实验测定表明,当反应达到平衡时,反应物的平衡浓度 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 和生成物的平衡浓度 $[\text{D}]$ 、 $[\text{E}]$ 之间的关系可用下式表示:

$$K_C = \frac{[\text{D}]^d[\text{E}]^e}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b} \quad (6.34)$$

K_C 称为浓度平衡常数。如果 $a + b = d + e$, 则 K_C 无单位; 如果 $a + b \neq d + e$, K_C 有单位(一般不写出)。比较(6.34)和(6.31)式可以看出 K^\ominus 和 K_C 数值上是相等的。

对于气体反应:



$$K_p = \frac{p_D^d p_E^e}{p_A^a p_B^b} \quad (6.35)$$

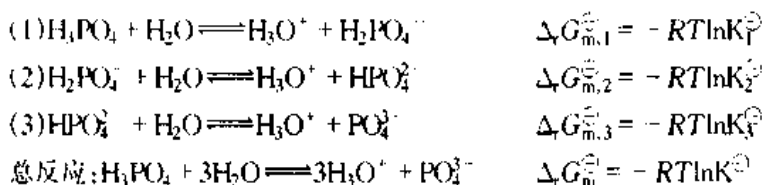
式(6.35)中, p_A 、 p_B 和 p_D 、 p_E 分别为反应物和产物的平衡分压,单位为 kPa, K_p 称为压力平衡常数。比较(6.35)和(6.32)可以看出,当 $a + b = d + e$ 时, K_p 无单位, K_p 与 K^\ominus 在数值上相同,当 $a + b \neq d + e$ 时, K_p 有单位(一般也不写出), K_p 数值上不等于 K^\ominus 。 K_C 和 K_p 均称为实验平衡常数(experimental equilibrium constant)。实验平衡常数值越大,化学反应向右进行得越彻底,这一点与 K^\ominus 是相同的。实验平衡常数表达式的书写原则大体与 K^\ominus 相同。在现行教科书和文献中,实验平衡常数在化学平衡的计算中仍在广泛应用。

四、多重平衡

在一定条件下,在一个反应系统中一个或多个物种(species)同时参与两个或两个以上的化学反应,并共同达到化学平衡,这叫多重平衡(multiple equilibrium)。多重平

*可逆反应与前面讨论的可逆过程不同,可逆过程是一个可以无限接近但不能达到的理想过程。

衡的基本特征是参与多个反应的物种的浓度或分压必须同时满足这些平衡。 H_3PO_4 在水溶液中的分步解离就是一个多重平衡的典型例子:



H_3O^+ 同时参与了(1)、(2)、(3)的平衡,它的浓度要同时满足这三个平衡,因为溶液中只有一个 H_3O^+ 浓度。自由能 G 是具有广度性质的状态函数,其 $\Delta_r G_m^\ominus$ 具有加合性。 H_3PO_4 的总解离反应=(1)+(2)+(3),则:

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \Delta_r G_{m,3}^\ominus \\ -RT \ln K^\ominus &= -RT \ln K_1^\ominus - RT \ln K_2^\ominus - RT \ln K_3^\ominus \\ RT \ln K^\ominus &= RT \ln (K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus) \\ K^\ominus &= K_1^\ominus \cdot K_2^\ominus \cdot K_3^\ominus \end{aligned}$$

即 H_3PO_4 的总的解离常数 K^\ominus 等于各步解离常数的积。在多重平衡系统中,如果一个反应由两个或多个反应相加或相减得来,则该反应的平衡常数等于这两个或多个反应平衡常数的乘积或商。这个原则具有普遍的意义,不仅可用于标准平衡常数,也可用于实验平衡常数。

五、化学平衡的移动

化学平衡是相对的,有条件的。当条件改变时,化学平衡就会被破坏,各种物质的浓度(或分压)就会改变,反应继续进行,直到建立新的平衡。这种由于条件变化导致化学平衡移动的过程,称为化学平衡的移动(shift of chemical equilibrium)。下面讨论浓度、压力和温度变化对化学平衡的影响。

(一) 浓度对化学平衡的影响

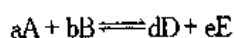
根据式(6.33),对于任意一化学反应,在等温下其自由能变 $\Delta_r G_m$ 为:

$$\Delta_r G_m = RT \ln(Q/K^\ominus)$$

如果反应商 $Q = K^\ominus$, $\Delta_r G_m = 0$,反应达到平衡态。如果增加反应物的浓度或减少生成物的浓度,将使 $Q < K^\ominus$,则 $\Delta_r G_m < 0$,即原有平衡将被破坏,反应将自发正向进行,直到使 $Q = K^\ominus$,反应建立了新的平衡为止。反之,如果增加生成物的浓度或减小反应物的浓度,将导致 $Q > K^\ominus$, $\Delta_r G_m > 0$,反应将逆向自发进行,直至建立新的平衡为止。

(二) 压力对化学平衡的影响

压力的变化对液相和固相反应的平衡位置几乎没有影响,但对于气体参与的任意一反应:



增加反应物的分压或减小产物的分压,都将使 $Q < K^\ominus$, $\Delta_r G_m < 0$,平衡向右移动。反之,增大产物的分压或减小反应物的分压,将使 $Q > K^\ominus$, $\Delta_r G_m > 0$,平衡向左移动。这与浓度对化学平衡的影响完全相同。

如果对一个已达平衡的气体化学反应,增加系统的总压或减小总压,对化学平衡的影响将分两种情况:①当 $a+b=d+e$,即反应物气体分子总数与生成物质的气体分子总数相等时,增加总压与降低总压都不会改变 Q 值,仍然有 $Q=K^\ominus$,平衡不发生移动;②如果反应物气体分子总数与生成物气体分子总数不等,即 $a+b \neq d+e$,改变总压将改变 Q 值,使 $Q \neq K^\ominus$,平衡将发生移动。增加总压力,平衡将向气体分子总数减少的方向移动。减小总压力,平衡将向气体分子总数增加的方向移动。

(三) 温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与浓度或压力改变对化学平衡的影响完全不同,因为浓度或压力只改变 Q 值,而不改变标准平衡常数 K^\ominus 。但是温度改变, K^\ominus 值也将改变。因为:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -RT \ln K^\ominus \\ \Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus\end{aligned}$$

两式合并得:

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R} \quad (6.36)$$

设在温度为 T_1 和 T_2 时反应的标准平衡常数分别为 K_1^\ominus 和 K_2^\ominus ,并假定温度对 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 的影响可以忽略,则

$$(1) \ln K_1^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_1} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$

$$(2) \ln K_2^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT_2} + \frac{\Delta_r S_m^\ominus}{R}$$

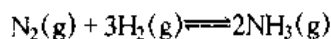
$$(2) - (1) \text{ 得} \quad \ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (6.37)$$

式(6.36)和式(6.37)都表示了标准平衡常数 K^\ominus 与温度的关系。通过测定不同温度的 T 的 K^\ominus 值,用 $\ln K^\ominus$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可以求得化学反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 这两个重要的热力学参数。

从式(6.37)我们可以看出温度对化学平衡的影响:对于正向吸热反应, $\Delta_r H_m^\ominus > 0$,当升高温度时,即 $T_2 > T_1$,必然有 $K_2^\ominus > K_1^\ominus$,也就是说平衡将向吸热反向方向移动;对于正向放热反应, $\Delta_r H_m^\ominus < 0$,当升高温度,即 $T_2 > T_1$ 时,式(6.37)右端为负,则必有 $K_2^\ominus < K_1^\ominus$,就是说平衡向逆反应方向移动(逆反应为吸热反应)。从式(6.37)还可以看出, $\Delta_r H_m^\ominus$ 绝对值越大,温度改变对平衡的影响越大。

如果知道化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$,又知道温度为 T_1 时的标准平衡常数 K_1^\ominus ,利用式(6.37)很容易求出 T_2 时的 K_2^\ominus 。

例 6-10 已知 298.15K 标准态下合成氨的反应为:



试根据附表中的热力学数据求

(1) 298.15K 时此反应的标准平衡常数 K^\ominus 。

(2) 计算 500℃ 时此反应的 K^\ominus ,并讨论温度对合成氨的影响。

解 (1)查表得 298.15K 时 $\Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -16.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

则此合成氨反应在 298.15K 的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 为:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= 2 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta_f G_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) - 3 \times \Delta_f G_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times (-16.4) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 - 3 \times 0 \\ &= -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K_f^\ominus$$

$$\ln K_f^\ominus = -\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{RT} = \frac{32.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K}} = 13.23$$

$K_f^\ominus = 5.6 \times 10^5$, 此为 298.15K 时的标准平衡常数。

(2)查表得 298.15K 时的 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) = -45.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则 298.15K 下, 此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 为

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\ominus &= 2 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2, \text{g}) - 3 \times \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) \\ &= 2 \times (-45.9) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 0 - 3 \times 0 = -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

设 500°C 即 773.15K 时

$$\Delta_r H_m^\ominus \approx -91.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

若 773.15K 下, 反应的标准平衡常数为 K_f^\ominus , 则

$$\ln \frac{K_f^\ominus}{5.6 \times 10^5} = \frac{-91.8 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{773.15 \text{ K} - 298.15 \text{ K}}{773.15 \text{ K} \times 298.15 \text{ K}} \right) = -22.75$$

$$K_f^\ominus = 7.4 \times 10^{-5}$$

773K 时反应的标准平衡常数为 7.4×10^{-5} 。

由于合成氨的反应是放热反应, 升高温度导致 K^\ominus 下降, 使产率降低。低温虽然有利于产率的提高, 但反应速度太慢。这是一个气体分子总数减少的反应, 增加总压有利于 NH_3 的生成。因此合成氨应该在加压、适当低的温度及加催化剂以加速反应的条件下进行。反应速率是下一章将要讨论的问题。

(四) Le Chatelier 原理

在总结浓度、压力、温度等因素对平衡系统影响的基础上, 法国化学家 Le Chatelier 总结出—条普遍的规律: 平衡向着消除外来影响, 恢复原有状态的方向移动。这规律称为 Le Chatelier 原理。

Le Chatelier 原理不仅适用于化学平衡, 也适用于物理平衡。但它只适用于已经达到平衡的系统。对于非平衡系统, 其变化方向只有一个, 那就是自发地向着平衡状态的方向移动。

本章小结

热力学是研究能量转换规律的科学, 它在化学科学领域里有广泛的应用。

热力学第一定律就是能量守恒与转化定律, 它的数学表达式为 $\Delta U = Q + W$, 此式适用于封闭系统和孤立系统。

内能 U 和焓 H 都是状态函数, $H = U + pV$, $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$, 等容反应热等于内能的变化, 即 $\Delta U = Q_V$; 等压反应热等于焓变, 即 $\Delta H = Q_p$ 。可以用 Hess 定律从一些已知热化学方程式求未知反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$, 也可以用标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\ominus$ 或标准摩尔燃烧热 $\Delta_c H_m^\ominus$ 求算化学反应的标准摩尔反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物})$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{反应物}) - \sum \Delta_f H_m^\ominus(\text{产物})$$

能量和混乱度是推动化学反应自发进行的两个重要因素。熵 S 是混乱度的量度, S 是状态函数。孤立系统中只能发生熵增加的反应。 $\Delta_r S_m^\ominus$ 可以利用标准摩尔熵 S_m^\ominus 计算。

自由能 G 也是状态函数, $G = H - TS$, Gibbs 方程 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 把推动化学反应自发进行的两个因素 ΔH 、 ΔS 和温度的影响联系起来。在等温等压条件下, $\Delta G < 0$, 反应自发; $\Delta G = 0$, 反应达到平衡; $\Delta G > 0$, 反应逆向自发。可以用标准摩尔生成自由能 $\Delta_f G_m^\ominus$ 和 Gibbs 方程求算等温等压条件下化学反应的标准自由能变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 。用 $\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln Q$ 求算非标准态下化学反应的自由能变 $\Delta_r G_m$ 并判断反应方向。

标准平衡常数 K^\ominus 是化学反应进行限度的量度, K^\ominus 值越大, 反应向右进行得越彻底。 $\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$ 把反应的标准摩尔自由能变及 K^\ominus 在数值上联系起来。而 $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$ 使我们可以用比值 Q/K^\ominus 判断反应自发进行的方向。

浓度、压力的改变都会使化学平衡发生移动。而 $\Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q}{K^\ominus}$ 是讨论这些影响的基础。温度改变将使标准平衡常数 K^\ominus 改变。温度对化学平衡的影响可以依据 $\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1} \right)$ 进行讨论和计算。Le Chatelier 原理可以对浓度、温度、压力等因素对平衡的影响作出统一的解释。

参 考 读 物

1. 傅献彩. 大学化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1999
2. 南京大学《无机及分析化学》编写组. 无机及分析化学: 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1998
3. 许善锦. 无机化学. 北京: 人民卫生出版社, 2000
4. 史启祯. 无机化学与化学分析. 北京: 高等教育出版社, 1998
5. 陈景祖, 华彤文. 实验平衡常数 K 与标准平衡常数 K^\ominus . 大学化学, 1994, 9(4): 23

习 题

1. 状态函数的含义及其基本特征是什么? T 、 p 、 V 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔG 、 S 、 G 、 Q_p 、 Q_v 、 Q 、 W 、 $W_{\text{最大}}$ 中哪些是状态函数? 哪些属于广度性质? 哪些属于强度性质?

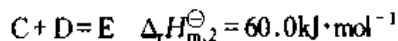
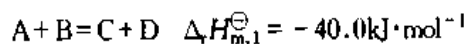
2. 计算下列系统内能的变化:

(1) 系统放出 2.5 kJ 的热量, 并且对环境作功 500 J。

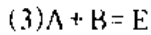
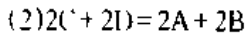
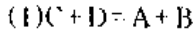
(2) 系统放出 650 J 的热量, 环境对系统作功 350 J。

3. 什么是热化学方程式? 热力学中为什么要建立统一的标准态? 什么是热力学标准状态?

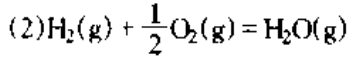
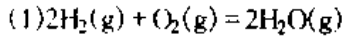
4. 已知反应:



求下列各反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$

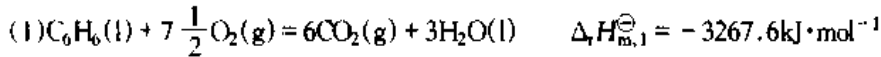


5. 在一定温度下, $4.0\text{mol H}_2(\text{g})$ 与 $2.0\text{mol O}_2(\text{g})$ 混合, 经一定时间反应后, 生成了 $0.6\text{mol H}_2\text{O}(\text{g})$ 请按下列两个不同反应式计算反应进度 ξ 。

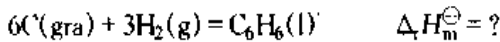


6. 试说明下列各符号的意义: $\Delta_r H_m^\ominus, 298.15, \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}), \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}), S_m^\ominus, 298.15(\text{H}_2, \text{g}), \Delta_r S_m^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus, \Delta_f G_m^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}), K^\ominus$ 。

7. 已知下列反应的标准反应热:



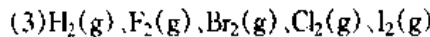
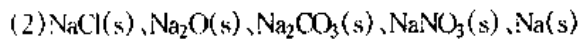
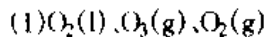
求下述不直接发生反应的标准反应热:



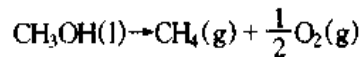
8. 肼 $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 是火箭的燃料, N_2O_4 作氧化剂, 其燃烧反应的产物为 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 若 $\Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}) = 50.63\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta_f H_m^\ominus(\text{N}_2\text{O}_4, \text{g}) = 9.16\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

写出燃烧反应, 并计算此反应的反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

9. 不查表, 排出下列各组物质的熵值由大到小的顺序:



10. 甲醇的分解反应为:

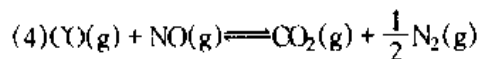
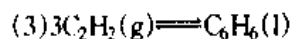
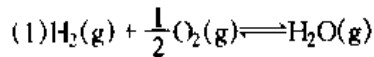


(1) 在 298.15K 的标准状态下此反应能否自发进行?

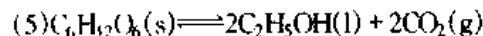
(2) 在标准态下此反应的温度应高于多少才能自发进行?

11. 试计算 298.15K , 标准态下的反应: $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) = \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus, \Delta_r G_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$, 并计算 298.15K 时 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 S_m^\ominus 。

12. 计算下列反应在 298.15K 标准态下的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 判断自发进行的方向, 求出标准平衡常数 K^\ominus 。



(可用于汽车尾气的无害化)

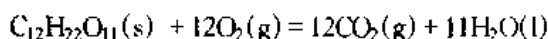


(可用于发酵法制乙醇)

13. 假如一个不劳动的成年人平均每天需要 6300kJ 能量以维持生命。某病人每天只能吃 250g 牛奶(燃烧值为 $3.0\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$) 和 50g 面包(燃烧值为 $12\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$), 问每天还需给他输入多少升质量浓度

为 $50.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的葡萄糖(燃烧值为 $15.6\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$)溶液?

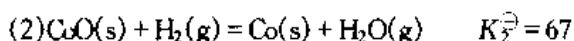
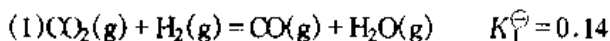
14. 糖代谢的总反应为:



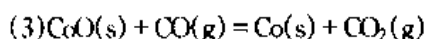
(1) 从附表的热力学数据求 298.15K , 标准态下的 $\Delta_r G_m^\ominus$, $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 。

(2) 如果在体内只有 30% 的自由能变转化为非体积功, 求在 37°C 下, $1.00\text{mol}\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$ 进行代谢时可以得到多少非体积功。

15. 在 823K , 标准态下下列反应的 K^\ominus 。



试求 823K , 标准态下反应(3)的 K_3^\ominus



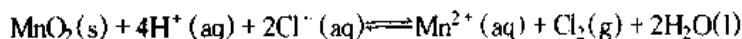
并求反应(2)和(3)的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 比较 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 对 $\text{CoO}(\text{s})$ 的还原能力谁更强些。

16. 在某细胞内 ADP 和 H_3PO_4 浓度分别为 $3.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。ATP 的水解反应为:



在 310.15K 时, $\Delta_r G_m^\ominus = -31.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 试求 ATP 在细胞内的平衡浓度; 如实际上 ATP 的浓度是 $10\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求反应的 $\Delta_r G_m$ 。

17. 欲用 MnO_2 与 HCl 溶液反应制备 $\text{Cl}_2(\text{g})$, 已知该反应的方程式为:

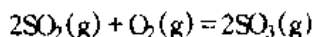


(1) 写出此反应的标准平衡常数 K^\ominus 的表达式。

(2) 根据附表中的热力学数据, 求出 298.15K 标准状态下此反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 及 K^\ominus 值, 并指出此反应能否自发进行?

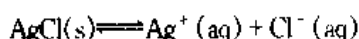
(3) 若 HCl 溶液浓度为 $12.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 其他物质仍为标准态, 反应在 298K 时能否自发进行?

18. 已知下列反应



在 800K 时的 $K^\ominus = 910$, 试求 900K 时此反应的 K^\ominus 。假设温度对此反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的影响可以忽略。

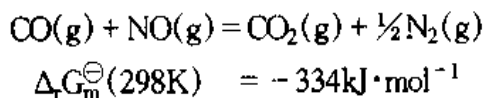
19. 试由 298.15K 时下述反应的热力学数据求 AgCl 的 K_{sp} 。($K_{sp} = K^\ominus$)



(李荣昌)

第七章 化学反应速率

上一章讨论了化学反应的方向和限度,应用热力学的方法可以判断在一定条件下化学反应能否自发进行。然而理论上能自发进行的反应在实际上并不一定能被察觉,如葡萄糖的燃烧反应(生成二氧化碳和水),其 $\Delta_r G_m^\ominus(298\text{K}) = -2879\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明葡萄糖燃烧的趋势很大,但事实上,在室温时将葡萄糖放置于空气多久也不能燃烧。又如 CO 和 NO 是汽车尾气中的两种有毒气体,若使它们发生下列反应:



则将大大改善汽车尾气对环境的污染,该反应的趋势是很大的, $K_p^\ominus = 1.9 \times 10^{60}$ (298K),可惜它的速率极慢,没有实用意义。所以除了研究化学反应的方向和限度外,还得考虑反应速率问题。

研究化学反应速率的科学称为化学动力学(chemical kinetics),它主要研究化学反应速率的理论,反应机制以及影响反应速率的因素。本章介绍一些化学反应速率的基本理论和基础知识。

第一节 化学反应速率的表示方法

一、化学反应速率

化学反应速率(rate of a chemical reaction)是衡量化学反应过程进行的快慢,即反应体系中各物质的数量随时间的变化率。用反应进度(ξ)的概念来表示,则反应速率 v 可定义为:单位体积内反应进度随时间的变化率即

$$v \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (7.1)$$

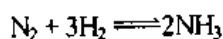
式中 V 为体系的体积。对任一个化学反应计量方程式,则有

$$d\xi = \nu_B^{-1} \cdot dn_B \quad (7.2)$$

式中 n_B 为 B 的物质的量, ν_B 为 B 的化学计量数, ξ 的单位为 mol。若将上式改写,则有

$$v = \frac{1}{V} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \frac{dc_B}{dt} \quad (7.3)$$

如合成氨的反应



$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt} = -\frac{1}{1} \frac{dc(\text{N}_2)}{dt} = -\frac{1}{3} \frac{dc(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dc(\text{NH}_3)}{dt} \quad (7.4)$$

因为反应速率没有负值,因此式(7.4)中规定以反应物表示时取负号,以产物表示时取正号。 v 为整个反应的反应速率,其数值只有一个,与反应体系中选择何种物质表

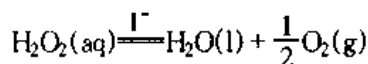
示反应速率无关,但与化学反应的计量方程式有关,所以在表示反应速率时,必须写明相应的化学反应计量方程式。

反应速率是反应体系中各物质的浓度随时间的变化率,因而它具有“浓度·时间⁻¹”的量纲。其中的浓度用 mol·L⁻¹表示,而时间则根据需要可用 s(秒),min(分),h(小时),d(天),a(年)等表示。

对绝大多数反应而言,反应速率随时间而变化,因而反应速率有平均速率和瞬时速率两种表示方式。

二、化学反应的平均速率

通过 H₂O₂ 的分解实例说明反应速率的概念。室温时含有少量 I⁻ 的情况下,过氧化氢(H₂O₂)水溶液的分解反应为:



由实验测定氧气的量,便可计算 H₂O₂ 浓度的变化。若有一份浓度为 0.80 mol·L⁻¹ 的 H₂O₂ 溶液(含有少量 I⁻),它在分解过程中浓度变化如表 7-1 所示。将 H₂O₂ 浓度对时间作图,得图 7-1。

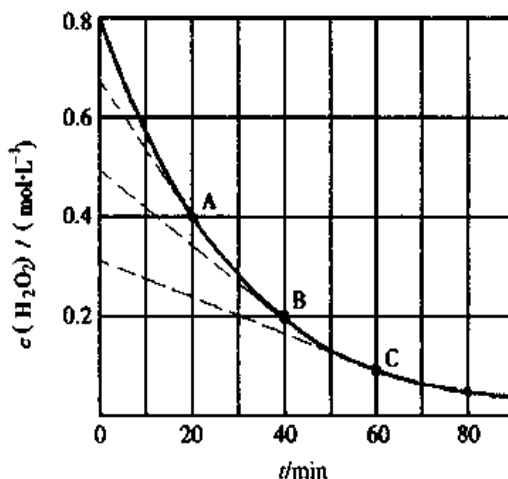


图 7-1 H₂O₂ 分解反应的浓度-时间曲线

表 7-1 H₂O₂ 水溶液在室温时的分解

t/min	$[\text{H}_2\text{O}_2]/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\bar{v}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
0	0.80	
20	0.40	$0.40/20 = 0.020$
40	0.20	$0.20/20 = 0.010$
60	0.10	$0.10/20 = 0.0050$
80	0.050	$0.050/20 = 0.0025$

由表 7-1 可知,在反应刚开始时,第一个 20 分钟内 H₂O₂ 的浓度降低较快,以后逐步减少,因此表 7-1 中的 \bar{v} 仅表示某一个 20 分钟间隔内的平均速率(average rate)

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$$

三、化学反应的瞬时速率

由于 H₂O₂ 的分解速率是随 H₂O₂ 的浓度变化而变化,而浓度又随时间的变化而改变,为了确切地表示反应的真实速率,通常用瞬时速率(instantaneous rate)来表示。瞬时速率即缩短时间间隔,令 Δt 趋近于零时的速率。通常所表示的反应速率均指瞬时速率。

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{-\Delta c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t} = -\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}$$

反应的瞬时速率可通过作图法求得。如要求在第 20min 时 H_2O_2 分解的瞬时速率,可在图 7-1 的曲线上找到对应于 20min 时的 A 点,求出曲线上 A 点切线的斜率,去负号即为第 20min 时的瞬时速率

$$v_{20\text{min}} = -\frac{(0.40 - 0.68)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{20\text{min}} = 0.014\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

如求第 40min 时 H_2O_2 分解的瞬时速率,可通过求出曲线上 B 点切线的斜率而得

$$v_{40\text{min}} = -\frac{(0.20 - 0.50)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{40\text{min}} = 0.0075\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

同样可求出第 60min 时 H_2O_2 分解的瞬时速率(C 点)

$$v_{60\text{min}} = -\frac{(0.10 - 0.33)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{60\text{min}} = 0.0038\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

表 7-2 列出了 H_2O_2 浓度在 $0.40\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.050\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的瞬时速率

表 7-2 H_2O_2 分解时的瞬时速率

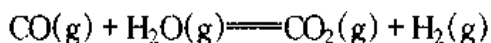
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.40	0.20	0.10	0.050
$v = -\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	0.014	0.0075	0.0038	0.0019

第二节 反应机制和元反应

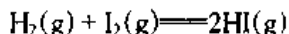
一、简单反应与复合反应

化学反应计量方程式只是从总体上在计量关系方面表示一个化学反应进行的情况,并没有表示反应是经过怎样的途径,经过哪些具体步骤完成的。**反应机制**(reaction mechanism)就是化学反应进行的实际步骤,即实现该化学反应的各步骤的微观过程。由反应物一步就直接转变为生成物的反应称为简单反应。

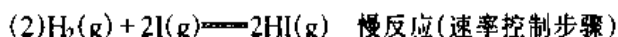
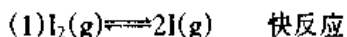
如反应



但这类反应并不多。许多化学反应并不是按反应计量方程式一步直接完成,而是经历了一系列单一的步骤,这类反应称为复合反应。如反应



它是由两步组成的

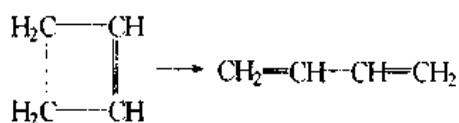


实验证明,第二步反应较慢,这一步慢反应限制了整个复合反应的速率,故称速率控制步骤。

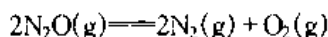
二、元反应和反应分子数

一步就能完成的化学反应又称为**元反应**(elementary reaction)。元反应中反应物微

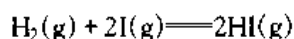
粒数之和称为反应分子数(molecularity of reaction),它是需要同时碰撞才能发生化学反应的微粒数。元反应的反应分子数可以分为单分子反应、双分子反应和三分子反应。如环丁烯的开环反应为单分子反应。



$\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ 的分解为双分子反应。



而 H_2 与 2I 的反应为三分子反应。



已知的三分子反应不多,因为要三个分子同时碰撞且发生反应的可能性很小。至于三分子以上的反应,至今尚未发现。

三、质量作用定律与速率方程式

(一) 质量作用定律

影响反应速率因素很多,反应物浓度即是其中之一。当温度一定时,元反应的反应速率与各反应物浓度幂(以化学反应计量方程式中相应的系数为指数)的乘积成正比,这就是质量作用定律(law of mass action)。如元反应



根据质量作用定律,反应速率与反应物浓度的关系为:

$$v \propto c(\text{NO}_2)c(\text{CO})$$

或写成

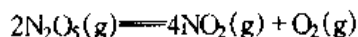
$$v = kc(\text{NO}_2)c(\text{CO}) \quad (7.5)$$

质量作用定律可以简单说明如下:反应物要发生反应,必须相互碰撞,碰撞次数多,反应速率大,单位体积内反应物分子的碰撞次数应与反应物浓度的乘积成正比,因此反应速率和反应物浓度的乘积成正比。

(二) 速率方程式

表示反应速率与反应物浓度之间定量关系的数学式称为反应速率方程式,式(7.5)就是应用质量作用定律直接得出的速率方程式。在书写速率方程式时应注意:

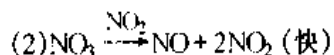
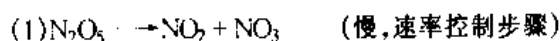
1. 质量作用定律仅适用于元反应。若不清楚某反应是否为元反应,则只能根据实验来确定反应速率方程式,而不能根据质量作用定律直接得出。如反应



实验证明反应速率仅与 $c(\text{N}_2\text{O}_5)$ 浓度成正比,而并不是与 $c^2(\text{N}_2\text{O}_5)$ 成正比,即

$$v = kc(\text{N}_2\text{O}_5) \quad (7.6)$$

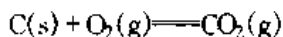
这说明该反应不是一个元反应,故速率方程式不能根据质量作用定律书写。研究表明,上述反应是分步进行的





第一步反应是元反应,可应用质量作用定律,且又是速率控制步骤,所得的反应速率即可代表总反应速率,从而使式(7.6)得到合理解释。

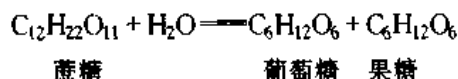
2. 纯固态或纯液态反应物的浓度不写入速率方程式。如碳的燃烧反应



因反应只在碳的表面进行,对一定粉碎度的固体,其表面为一常数,故速率方程式为:

$$v = kc(\text{O}_2)$$

3. 在稀溶液中进行的反应,若溶剂参与反应,但因它的浓度几乎维持不变,故也不写入速率方程式。如蔗糖的水解反应



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

若不知某一反应是否为元反应,则反应的速率方程式应通过实验求得。

例 7-1 测得 A 与 B 反应生成 C 的有关实验数据如下:

实验序号	起始浓度 / (mol·L ⁻¹)		反应速率 v / (mol·L ⁻¹ ·min ⁻¹)
	A	B	
1	1.0×10^{-2}	5.0×10^{-4}	2.5×10^{-7}
2	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-3}	5.0×10^{-7}
3	1.0×10^{-2}	1.5×10^{-3}	7.5×10^{-7}
4	2.0×10^{-2}	5.0×10^{-4}	1.0×10^{-6}
5	3.0×10^{-2}	5.0×10^{-4}	2.25×10^{-6}

试写出该反应的速率方程式。

解 将实验 1 与 2、3 数据比较可知:当反应物 A 浓度保持不变($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),实验 2 中 B 的浓度增加到原来实验 1 浓度的 2 倍时,反应速率增加到原来速率的 2 倍,当实验 3 中的 B 浓度增加到原来浓度的 3 倍时,反应速率也增加到原来的 3 倍,可见,当反应物 A 的浓度保持恒定,反应速率与 B 浓度成正比,同样,将实验 1 与 4、5 数据比较,可发现当 B 的浓度保持不变,反应速率与 A 浓度的平方成正比。因此,该反应的速率方程式应为:

$$v = kc_A^2 \cdot c_B$$

即使由实验求得的速率方程式和根据质量作用定律直接写出的一致时,该反应也不一定是元反应,如由氢气和碘蒸气化合生成碘化氢的反应,实验测得的速率方程为:

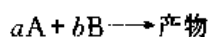
$$v = kc(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)$$

恰与用质量作用定律写出的一致,但这一反应并非元反应。

(三) 速率常数与反应级数

反应速率方程式中的比例系数 k 称为速率常数(rate constant)。对一个指定的化学反应而言, k 是一个与反应物浓度无关的常数。 k 的物理意义为: k 在数值上相当于各反应物浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率,故 k 又称为反应的比速率。在相同条件下, k 愈大,表示反应的速率愈大。 k 的量纲则根据速率方程式中浓度项上幂次的不同而不同, k 值与反应物本质及温度有关,可通过实验而测定。

当一反应速率与反应物浓度的关系具有浓度幂乘积的形式时,化学反应也可以用反应级数(reaction order)进行分类。如反应



其速率方程式为:

$$v = kc_A^\alpha \cdot c_B^\beta \quad (7.7)$$

α 为对反应物 A 而言的级数, β 为对反应物 B 而言的级数, 而总的反应级数 n 则为 A 和 B 的级数之和 ($\alpha + \beta$), 即反应速率方程式中各反应物浓度方次之和。若 $n = 0$, 则为零级反应, $n = 1$, 为一级反应, 余类推。反应级数均指总反应级数, 它由实验确定, 其值可以是零和正整数, 如 0、1、2、3 等, 也可是分数或负数。对于 $H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr$ 这类复合反应, 其速率方程式不能纳入式(7.7)的形式*, 则反应级数的概念不适用。

第三节 具有简单级数的反应及其特点

具有简单级数的反应系指反应级数为 0、1、2、3 等。由于三级反应为数不多, 故以下仅讨论一级、二级和零级反应。

一、一级反应

一级反应(reaction of the first order)是反应速率与反应物浓度的一次方成正比的反应。即

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc$$

将上式定积分**

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k dt$$

得

$$\ln c = \ln c_0 - kt$$

或

$$\ln \frac{c_0}{c} = kt \quad (7.8a)$$

$$c = c_0 \cdot e^{-kt} \quad (7.8b)$$

$$\lg \frac{c_0}{c} = \frac{kt}{2.303} \quad (7.8c)$$

式(7.8a)至式(7.8c)均为一级反应的反应物浓度与时间关系的方程式。其中 c_0 为反应物的初浓度, c 为反应开始 t 时间后的反应物浓度。若以 $\ln c \sim t$ 作图, 应得一直线, 斜率为 $-k$, k 的量纲应为 $[\text{时间}]^{-1}$ 。

反应物浓度由 c_0 变为 $c_0/2$ 时, 亦即反应物反应掉一半所需要的时间称为半衰期(half-life), 常用 $t_{1/2}$ 表示。代入式(7.8a)得

$$*H_2 + Br_2 \longrightarrow 2HBr \text{ 的速率方程式为 } v = \frac{kc(H_2) \cdot c(Br_2)^{1/2}}{1 + K \frac{c(HBr)}{c(Br_2)}}$$

**严格讲, 这里浓度都应用标准态浓度 c^\ominus 除, 以便省去单位, 才能取对数。

$$kt_{1/2} = \ln \frac{c_0}{c_0/2} = \ln 2$$

即

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad (7.9)$$

由上式可看出,一级反应的半衰期是一个与初始浓度无关的常数。半衰期可以用来衡量反应速率,显然半衰期愈大,反应速率愈慢。

属于一级反应的实例很多,如放射性元素的蜕变,大多数的热分解反应,部分药物在体内的代谢,分子内部的重排反应及异构化反应等。浓度不大的物质水解反应,原是二级反应,但因水的浓度可看作常数而不写入速率方程式,故可按一级反应的方程式处理,因而称为准一级反应(pseudo-first-order reaction),如前面提及的蔗糖水解反应。

例 7-2 已知 ^{60}Co 衰变的 $t_{1/2} = 5.26\text{a}$,放射性 ^{60}Co 所产生的 γ 射线广泛应用于癌症治疗,放射性物质的强度以 ci (居里)表示。某医院购买一台 20ci 的钴源,在作用10年后,还剩多少?

解

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

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5.26\text{a}} = 0.132\text{a}^{-1}$$

以 Co 的初浓度为 20ci , $k = 0.132\text{a}^{-1}$ 代入式(7.8a)得

$$\ln \frac{20\text{ci}}{c(\text{Co})\text{ci}} = 0.132\text{a}^{-1} \times 10\text{a}$$

$$c(\text{Co}) = 5.3\text{ci}$$

例 7-3 已知药物A在人体内的代谢服从一级反应规律。设给人体注射 0.500g 该药物,然后在不同时间测定血中某药物的含量,得如下数据:

服药后时间 t/h :	4	6	8	10	12	14	16
血中药物A含量 $\rho/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	4.6	3.9	3.2	2.8	2.5	2.0	1.6

试求:(1)药物A代谢的半衰期;(2)若血液中药物的最低有效量相当于 $3.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,则需几小时后注射第二次?

解 (1)先求速率常数 k ,一级反应以 $\lg\rho$ 对 t 作图,得直线,见图7-2。由前后两点得或由直线回归得斜率

$$\text{斜率} = \frac{\lg 1.6 - \lg 4.6}{16\text{h} - 4\text{h}} = -0.038\text{h}^{-1}$$

$$k = -2.303 \times (-0.038\text{h}^{-1}) = 0.088\text{h}^{-1}$$

$$t_{1/2} = 0.693/k = 0.693/0.088\text{h}^{-1} = 7.9\text{h}$$

(2)由图7-2中, $t = 0\text{h}$ 时, $\lg c_0 = 0.81$,将此值及 $\rho = 3.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 并代入式(7.8c),得应第二次注射的时间

$$t = \frac{2.303(\lg c_0 - \lg c)}{k} = \frac{2.303(0.81 - 0.57)}{0.088\text{h}^{-1}} = 6.3\text{h}$$

计算表明,半衰期为 7.9h ,要使血中药物A含量不低于 $3.7\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,应于第一次注射后 6.3h 之前注

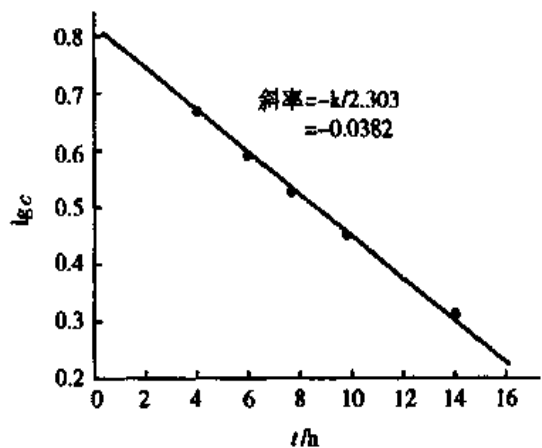
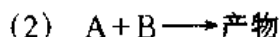
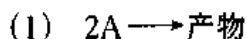


图 7-2 药物 A 在血中含量的变化

射第二次。临床上一般控制在 6h 后注射第二次,每昼夜注射 4 次。

二、二级反应

二级反应(reaction of the second order)是反应速率与反应物浓度的二次方成正比的反应。二级反应有两种类型



在第二种类型中,若 A 和 B 的初浓度相等,则在数学处理时可视为第一种情况,即本章所讨论的。

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^2$$

积分可得

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (7.10)$$

以 $1/c$ 对 t 作图得一直线,斜率为 k , k 的量纲为 $[\text{浓度}]^{-1} \cdot [\text{时间}]^{-1}$ 。

由半衰期定义可得

$$t_{1/2} = 1/kc_0 \quad (7.11)$$

在溶液中的许多有机化学反应属于二级反应。如一些加成反应,分解反应,取代反应等。

例 7-4 乙酸乙酯在 298K 时的皂化反应为二级反应



若乙酸乙酯与氢氧化钠的初始浓度均为 $0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应 20 分钟后, 碱的浓度变化了 $0.00566 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试求该反应的速率常数和半衰期。

$$\begin{aligned} \text{解 } k &= \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} \right) = \frac{1}{20 \text{ min}} \left(\frac{1}{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} - 0.00566 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} - \frac{1}{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \right) \\ &= 6.52 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} = \frac{1}{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 6.52 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}} = 15.3 \text{ min}$$

三、零级反应

零级反应(reaction of zero order)的反应速率与反应物浓度无关,在温度一定时为一常数

$$v = -\frac{dc}{dt} = kc^0 = k$$

积分得

$$c_0 - c = kt \quad (7.12)$$

以 $c \sim t$ 作图得一直线,斜率为 $-k$, k 的量纲为 $[\text{浓度}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$ 。半衰期为

$$t_{1/2} = c_0/2k \quad (7.13)$$

反应的总级数为零的反应并不多,最常见的零级反应是在一些表面上发生的反应。如 NH_3 在金属催化剂钨(W)表面上的分解反应,首先 NH_3 被吸附在 W 表面上,然后再进行分解,由于 W 表面上的活性中心是有限的,当活性中心被占满后,再增加 NH_3 浓

度,对反应速率没有影响,表现出零级反应的特性。

近年来发展的一些缓释长效药,其释药速率在相当长的时间范围内比较恒定,即属零级反应。如国际上应用较广的一种皮下植入剂,内含女性避孕药左旋 18-甲基炔诺酮,每天约释药 30 μ g,可一直维持 5 年左右。

现将以上介绍的几种反应的特征小结在表 7-3 中。

表 7-3 简单级数反应的特征

反应级数	一级反应	二级反应	零级反应
基本方程式	$\ln c_0 - \ln c = kt$	$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt$	$c_0 - c = kt$
直线关系	$\ln c$ 对 t	$1/c$ 对 t	c 对 t
斜率	$-k$	k	$-k$
半衰期($t_{1/2}$)	$0.693/k$	$1/kc_0$	$c_0/2k$
k 的量纲	$[\text{时间}]^{-1}$	$[\text{浓度}]^{-1} \cdot [\text{时间}]^{-1}$	$[\text{浓度}] \cdot [\text{时间}]^{-1}$

第四节 化学反应速率理论简介

化学反应的速率千差万别,有的快到瞬间完成,如火药的爆炸,胶片的感光,离子间的反应等;有的则很慢,以至察觉不出有变化,如常温、常压下氢气和氧气生成水的反应,地层深处煤和石油的形成等等。为了说明这些问题,必须讨论化学反应是如何发生的,如何由反应物转变成产物的,这就是化学反应速率理论。较为流行的元反应的速率理论是碰撞理论和过渡态理论。

一、碰撞理论与活化能

(一) 有效碰撞与弹性碰撞

反应物之间要发生反应,首先它们的分子或离子要克服外层电子之间的斥力而充分接近,互相碰撞,才能促使外层电子的重排,即旧键的削弱、断裂和新键的形成,从而使反应物转化为产物。但反应物分子或离子之间的碰撞并非每一次都能发生反应,对一般反应而言,大部分的碰撞都不能发生反应。根据气体分子运动理论可以计算,在标准状态下,每秒钟单位体积内每个分子的碰撞数约为 10^{35} ,如每次碰撞都能起反应,则所有的气体反应都成爆炸反应,瞬间即能完成。但实际上测得的反应速率远比计算值小,也即只有很少数的碰撞才能发生反应。据此,1889 年 Arrhenius 提出了著名的碰撞理论,他把能发生反应的碰撞叫做有效碰撞(effective collision),而大部分不发生反应的碰撞叫做弹性碰撞(elastic collision)。要发生有效碰撞,反应物的分子或离子必须具备两个条件:①需有足够的能量,如动能,这样才能克服外层电子之间的斥力而充分接近并发生化学反应;②碰撞时要有合适的方向,要正好碰在能起反应的部位,如果碰撞的部位不合适,即使反应物分子具有足够的能量,也不会起反应。一般而言,结构愈复杂

的分子之间的反应,这种情况愈突出,因而它们的反应通常比较慢。如反应



在 $\text{CO}(\text{g})$ 分子中的碳原子与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中的氧原子迎头相碰才有可能发生反应(见图 7-3)。

(二) 活化分子与活化能

具有较大的动能并能够发生有效碰撞的分子称为活化分子,通常它只占分子总数中的小部分。活化分子具有的最低能量与反应物分子的平均能量之差,称为活化能(activation energy)用符号 E_a 表示,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。活化能与活化分子的概念,还可以从气体分子的能量分布规律加以说明。

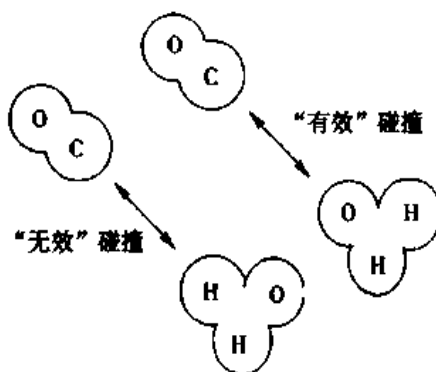


图 7-3 分子碰撞的不同取向

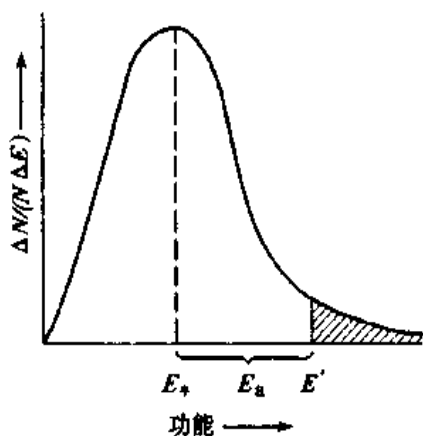


图 7-4 气体分子的能量分布曲线

在一定温度下,分子具有一定的平均动能,但并非每一分子的动能都一样,由于碰撞等原因分子间不断进行着能量的重新分配,每个分子的能量并不固定在一定值。但从统计的观点看,具有一定能量的分子数目是不随时间改变的。将分子的动能 E 为横坐标,将具有一定动能间隔(ΔE)的分子分数($\Delta N/N$)与能量间隔之比为纵坐标作图,得图 7-4,即为一定温度下气体分子能量分布曲线。图中, E 是分子的平均能量 E' 为活化分子所具有的最低能量,活化能 $E_a = E' - E$, N 为分子总数, ΔN 为具有动能为 E 和 $E + \Delta E$ 区间的分子数,若在横坐标

上取一定的能量间隔 ΔE ,则纵坐标 $\Delta N/N\Delta E$ 乘以 ΔE 得 $\Delta N/N$,即为动能在 E 和 $E + \Delta E$ 区间的分子数在整个分子总数中所占的比值。曲线下包括的总面积,即为具有各种能量分子分数的总和等于 1。相应地 E' 右边阴影部分的面积与整个曲线下总面积之比,即是活化分子在分子总数中所占的比值,即活化分子分数。

如果 f 表示一定温度下活化分子分数,而能量分布又符合 Maxwell-Boltzmann 分布,则

$$f = \frac{\text{有效碰撞频率}}{\text{总碰撞频率}} = e^{-E_a/RT} \quad (7.14)$$

在碰撞理论中, f 又称为能量因子,于是反应速率 v 可表示为

$$v = fz \quad (7.15)$$

式中 z 为单位体积内的碰撞频率。如果再考虑到碰撞时的方位,则在式(7.14)中还应增加一个因子 p ,即

$$v = pfz \quad (7.16)$$

式中 p 称为方位因子。

一定温度下,活化能愈小,活化分子数愈大,单位体积内有效碰撞的次数愈多,反应速率愈快,反之活化能愈大,活化分子数愈小,单位体积内有效碰撞的次数愈少,反应速

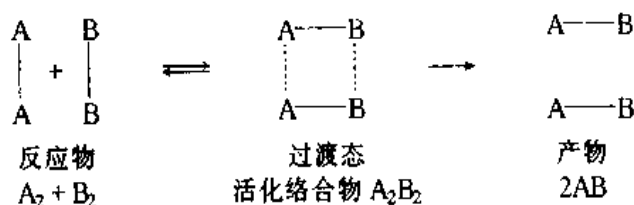
率愈慢。因为不同的反应具有不同的活化能,因此不同的化学反应有不同的反应速率,活化能不同是化学反应速率不同的根本原因。活化能均为正值,许多化学反应的活化能与破坏一般化学键所需的能量相近,为 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\sim 400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,多数在 $60\sim 250\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间。活化能小于 $40\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的化学反应,其反应速率极快,用一般方法难以测定;活化能大于 $400\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 反应,其反应速率极慢,因此难以察觉。

二、过渡态理论简介

碰撞理论比较直观地讨论了一般反应的过程,即通过分子间的有效碰撞,反应物才有可能转化为产物,在具体处理时,把分子当成刚性球体,而忽略了分子的内部结构,因此,对一些比较复杂的反应,常不能合理解释。二十世纪 30 年代应用量子力学和统计力学提出了反应的过渡态理论。在此作一简单介绍。

(一) 活化络合物

如反应物 A_2 与 B_2 发生反应,当具有较高动能的 A_2 同 B_2 靠近时,随着 A_2 和 B_2 之间距离的缩短,分子的动能逐渐转变成分子内的势能,A-A 与 B-B 两个旧键开始变长,松弛、削弱,再进一步靠近时即可形成过渡态的活化络合物(activated complex)即 A_2B_2 ,然后进一步形成产物。



过渡态理论认为的化学反应机制是:反应物分子的形状和内部结构的变化,在相互靠近时即已开始,而不仅是在碰撞的一瞬间发生变化。活化络合物能与原来的反应物很快地建立起平衡,可认为活化络合物与反应物是经常处于平衡状态,由活化络合物转变为产物的速率很慢,反应速率基本上由活化络合物分解成产物的速率决定。

(二) 活化能与反应热

能形成活化络合物的反应物分子,应具有比一般分子更高的能量。所形成的活化络合物比反应物分子的平均能量高出的额外能量即是活化能 E_a 。活化络合物由于能量高,不稳定,或是恢复成反应物,或是变成产物。若产物分子的能量比反应物分子的能量低,多余的能量便以热的形式放出,即是放热反应;反之,即是吸热反应。一个放热反应过程的能量变化如图 7-5 所示。由图可知,活化能是反应的能垒,即是从反应物形成产物过程中的能量障碍,反应物分子必须越过能垒(即一般分子变成活化分子,或者形成活化络合物的能量)反应才能进行。

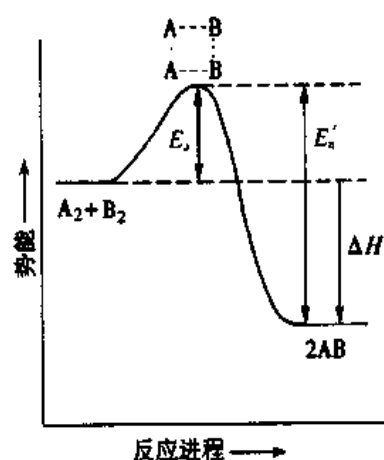


图 7-5 放热反应的势能曲线

上例中产物的势能低于反应物的势能,其差值即为等压反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ (为负值,即

放热反应)。如果考虑上例的逆向反应,则其活化能为图中的 E_a' ($> E_a$), 经过同一过渡态到产物 A_2 和 B_2 , 反应所吸收的热量同正向反应所放出的热一样多。由此可见, 等压反应热等于正向反应的活化能与逆向反应的活化能之差, 即

$$\Delta_r H_m^\ominus = E_a - E_a' \quad (7.16)$$

过渡态理论把物质的微观结构与反应速率联系起来考虑, 比碰撞理论进了一步。但由于过渡态的“寿命”极短, 确定其结构相当困难, 计算方式过于复杂, 除一些简单反应外, 还存在不少困难, 有待进一步解决。

第五节 温度对化学反应速率的影响

一、Arrhenius 方程式

温度对反应速率的影响表现在速率常数随温度的变化上, 对多数反应而言, 温度升高, 速率常数增加, 反应速率加快。如常温下, 氢气与氧气生成水的反应极慢, 当温度为 400°C 时, 约需 80 天才能完全化合, 在 600°C 则瞬间完成。

1889 年 Arrhenius 提出速率常数 k 与反应温度 T 的关系, 即 Arrhenius 方程式

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (7.17)$$

或

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \quad (7.18)$$

式中 A 为常数, 称为指数前因子, 它与单位时间内反应物的碰撞总数(碰撞频率)有关, 也与碰撞时分子取向的可能性(分子的复杂程度)有关, B (即 $\ln A$) 为另一常数, R 为摩尔气体常数 ($8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), E_a 为活化能, T 为热力学温度。

Arrhenius 方程式也可从碰撞理论推导得出, 从式(7.14)可知, 活化分子 n^* 在总分子 n 中所占的分数近似地符合下式

$$\frac{n^*}{n} = e^{-E_a/RT}$$

$$k \propto \frac{n^*}{n}$$

而活化分子分数直接与反应速率常数有关:

$$\text{即 } k = A \frac{n^*}{n} = A e^{-E_a/RT}$$

从 Arrhenius 方程式可得出下列三条推论: ①对某一反应, 活化能 E_a 是常数, $e^{-E_a/RT}$ 随 T 升高而增大, 表明温度升高, k 变大, 反应加快; ②当温度一定时, 如反应的 A 值相近, E_a 愈大则 k 愈小, 即活化能愈大, 反应愈慢; ③对不同的反应, 温度对反应速率影响的程度不同。由于 $\ln k$ 与 $1/T$ 呈直线关系, 而直线的斜率为负值 ($-E_a/R$), 故 E_a 愈大的反应, 直线斜率愈小, 即当温度变化相同时, E_a 愈大的反应, k 的变化越大。对于可逆反应, 因吸热反应的活化能大于放热反应的活化能(见图 7-5), 温度升高时, 吸热反应速率增大较多, 所以温度升高平衡向吸热方向移动。

利用 Arrhenius 方程式进行有关计算时,常要消去未知常数 A 。设某反应在温度 T_1 时反应速率常数为 k_1 ,而在温度 T_2 时反应速率常数为 k_2 ,又知 E_a 及 A 不随温度而变,则:

$$\ln k_2 = \frac{-E_a}{RT_1} + \ln A$$

$$\ln k_1 = \frac{-E_a}{RT_2} + \ln A$$

两式相减得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) \quad (7.19)$$

利用这一关系式可以确定反应的活化能(E_a)或温度(T)对反应速率常数的影响,也可以在已知 T_1 、 k_1 、 T_2 、 k_2 的情况下,计算温度 T_3 时的反应速率常数 k_3 。

例 7-5 $\text{CO}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 在水溶液中的分解反应,10°C 时 $k_{10} = 1.08 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$,60°C 时 $k_{60} = 5.48 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$,试求反应的活化能及 30°C 的反应速率常数 k_{30} 。

解 由题知 $T_1 = 283\text{K}$ 时, $k_1 = 1.08 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$, $T_2 = 333\text{K}$ 时, $k_2 = 5.48 \times 10^{-2} \text{s}^{-1}$

代入式(7.19)得:

$$\ln \frac{5.48 \times 10^{-2}}{1.08 \times 10^{-4}} = \frac{E_a}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}} \left(\frac{333\text{K} - 283\text{K}}{283\text{K} \times 333\text{K}} \right)$$

解得

$$E_a = 97.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

再将 E_a 的值代入式(7.18),由 k_{10} (或 k_{60})的值求 k_{30} 。

$$\ln \frac{k_{30}}{1.08 \times 10^{-4}} = \frac{97.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 10^{-3}} \left(\frac{303\text{K} - 283\text{K}}{283\text{K} \times 303\text{K}} \right)$$

$$k_{30} = 1.67 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

实验值 $k_{30} = 1.63 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$,与计算值相当符合。

二、温度对化学反应速率影响的原因

对大多数反应而言,温度升高,反应速率加快,这主要是温度升高时,分子的平均动能增加,分子的能量分布曲线明显地右移(图 7-6),曲线变矮,高峰降低,活化分子的分数增加(图中的阴影面积),有效碰撞增多,因而反应速率增加。

温度升高与活化分子分数之间有一定量的关系。设活化能 E_a 为 $100 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,温度由 298K 升至 308K 时,活化分子分数 f 其增大的倍数为:

$$\frac{f_{308}}{f_{298}} = \frac{\exp\left(-\frac{100000}{8.314 \times 308}\right)}{\exp\left(-\frac{100000}{8.314 \times 298}\right)} = 3.7$$

可见温度从 298K 升至 308K 增加 10K,活化分子分数增大到原来的 3.7 倍,反应速率也增加 3.7 倍,而此时的平均动能仅增加 3%。

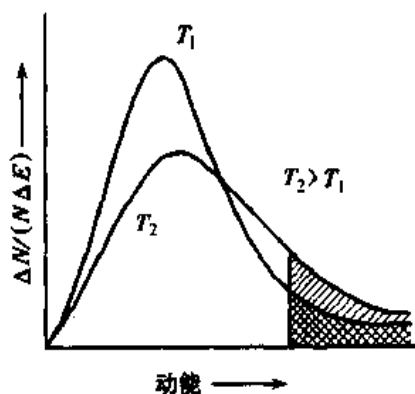


图 7-6 温度升高活化分子比率增大

第六节 催化剂对化学反应速率的影响

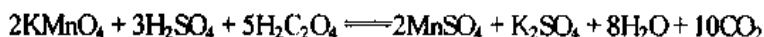
一、催化剂及催化作用

(一) 催化剂

根据纯粹及应用化学国际协会(IUPAC)的建议,催化剂(catalyst)的定义是:存在少量就能显著地加速反应而其本身最后并无损耗的物质。催化剂的这种作用称为催化作用(catalysis)。如常温常压下,氢气和氧气并不发生反应,但放入少许铂粉它们就会立即反应生成水,而铂的化学成分及本身的质量并没有改变,这里的铂粉就是一种催化剂。

能使反应速率减慢的物质曾称为负催化剂,现多采用其他名称,如阻化剂或抑制剂等等,因为它们在反应中大多都是消耗的。

有些反应的产物可作为其反应的催化剂,从而使反应速率加快,这一现象称为自动催化。例如高锰酸钾在酸性溶液中与草酸的反应,开始时反应较慢,一旦反应生成了 Mn^{2+} 后,反应就自动加速。其反应式为:



(二) 催化剂的特点

催化作用是一种极为普通的现象,金属离子可催化许多氧化还原反应,酸碱可催化许多有机反应。当代化学工业的迅速发展归功于各种催化剂的应用和改良。生物体内的催化剂是酶,上千种不同的酶控制着生物体内各种生物化学反应的正常进行,所以催化作用对国民经济、生理活动等都具有重大意义。

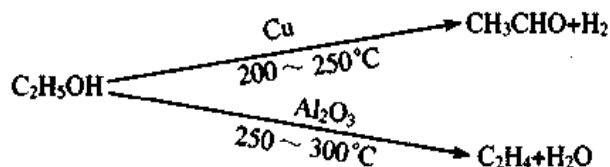
催化剂具有以下的基本特点:

1. 催化剂的作用是化学作用。由于催化剂参与反应,并在生成产物的同时,催化剂得到再生,因此在化学反应前后的质量和化学组成不变,而其物理性质可能变化,如 MnO_2 在催化 $KClO_3$ 分解放出氧反应后虽仍为 MnO_2 ,但其晶体变为细粉。

2. 由于短时间内催化剂能多次反复再生,所以少量催化剂就能起显著作用。如在每升 H_2O_2 中加入 $3\mu g$ 的胶态铂,即可显著促进 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 。

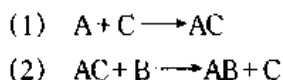
3. 在可逆反应中能催化正向反应的催化剂也同样能催化逆向反应。催化剂能加快化学平衡的到达,但不能使化学平衡发生移动,也不能改变平衡常数的值。因为催化剂不改变反应的始态和终态,即不能改变反应的 ΔG 或 ΔG^\ominus ,因此,催化剂不能使非自发反应变成自发反应。

4. 催化剂有特殊的选择性(特异性)。一种催化剂通常只能加速一种或少数几种反应,同样的反应物应用不同的催化剂可得到不同的产物。如



二、催化作用理论

催化剂能够加快反应速率的根本原因,是由于改变了反应途径,降低了反应的活化能。如图 7-7, 化学反应 $A+B \rightarrow AB$, 所需的活化能为 E , 在催化剂 C 的参与下, 反应按以下两步进行



第一步反应的活化能为 E_1 , 第二步反应的活化能为 E_2 , E_1 和 E_2 均小于 E , 通过反应催化剂得以再生, 从图 7-7 中也可看出。在正向反应活化能降低的同时, 逆向反应活化能也降低同样多, 故逆向反应也同样得到加速。

对于不同的催化反应, 降低活化能的机制是不同的。虽然已进行了大量的研究工作, 但目前仍有许多反应的机制不清。对已经提出的反应机制, 可分为均相催化理论和多相催化理论两种, 现简单介绍如下:

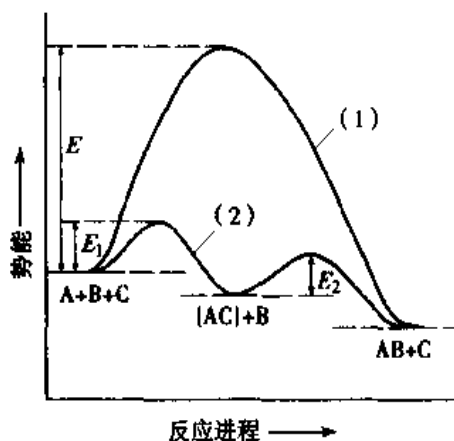
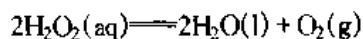


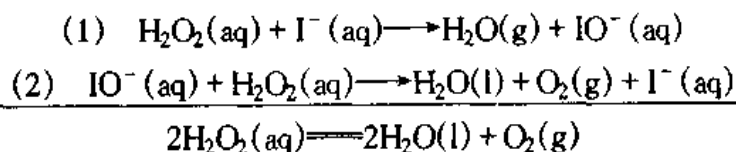
图 7-7 催化作用的能量图

(一) 均相催化理论-中间产物学说

催化剂处在溶液或气相内, 与反应物形成均匀系统而发挥催化作用称为均相催化(homogeneous catalysis)。上述反应 $A+B \rightarrow AB$, 加入催化剂 C 形成均匀系统后, 形成的 AC 即为中间产物, 通过形成中间产物而改变了反应途径, 降低了活化能, 这种理论称为中间产物学说。如 I^- 离子催化 H_2O_2 水溶液的分解反应:



其具体过程为:



在无催化剂存在的条件下, 反应的活化能约 $75.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 加入催化剂 I^- 后, 反应的活化能(即 E_1 和 E_2 之和)为 $56.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 降低了 $18.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 因而反应加速。

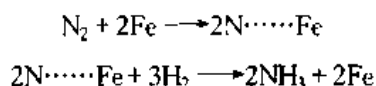
酸碱催化反应是溶液中较普遍存在的均相催化反应。例如蔗糖的水解、淀粉的水解等。 H^+ 可以作为催化剂, 同样 OH^- 离子也可以作为催化剂, 如在 H_2O_2 溶液中加碱, 将使 H_2O_2 分解成 H_2O 和 O_2 的反应速度加快。而有些反应既能被酸催化, 也能被碱催化, 因此许多药物的稳定性与溶液的酸碱性有关。

酸碱催化的特点在于催化过程中发生质子(H^+)的转移。因为质子只有一个正电荷, 半径又很小, 故电场强度大, 易接近其他分子的负电一端形成新的化学键(中间产物), 又不受对方电子云的排斥, 因而仅需较小的活化能。

(二) 多相催化理论——活化中心学说

催化剂自成一相(常为固相)与反应物构成非均匀系统而发生的催化作用, 称为多相催化(hetero-

geneous catalysis)。多相催化反应是在催化剂表面进行的。固态催化剂的特点在于其表面结构的不规则性和化合价力的不饱和性,其表面是超微凹凸不平的,在棱角处及不规则的晶面上的突起部分,化合价力不饱和,因而能与反应物发生一种松散的化学反应,即是一种比较稳定的、不大可逆的、选择性大的化学吸附,从而使反应物分子内部旧键松弛,失去正常的稳定状态,转变为新物质。这个过程的活化能较原来的低,因而反应速率加快。这些易于发生化学吸附的部位称为活化中心,因此这种理论也称为活化中心学说。由于不同催化剂活化中心的几何排布不同,其价力的不饱和程度也不同,因而不同的固体催化剂对不同的化学反应呈现不同的催化活性,即催化剂的选择性。如合成氨反应,用铁作催化剂,首先气相中的 N_2 分子被铁催化剂活化中心吸附,使 N_2 分子的化学键减弱、断裂、解离成 N 原子,然后气相中的 H_2 分子与 N 原子作用,逐步生成 NH_3 。此过程可简略表示如下:



多相催化比均相催化复杂得多,解释多相催化机制的理论也很多,但均有其局限性,因此有关催化剂的理论尚在研究与发展之中。

三、生物催化剂——酶

生物体在其特定的条件下(如一定的 pH 和温度等),进行着许多复杂的化学反应,几乎所有的化学反应都是由特定的酶(enzyme)作催化剂的,因此生物体内酶的种类不可胜数。酶的本质为蛋白质。如果生物体内缺少了某些酶,则影响有该酶所参与的反应,严重时将危及健康。被酶所催化的那些物质称为底物(substrate)。酶催化作用的原因仍是改变反应途径,降低活化能。酶除了具有一般催化剂的特点外,尚有下列特征:

1. 酶的高度特异性。一种酶只对某一种或某一类的反应起催化作用。如 α -淀粉酶作用于淀粉分子的主链,使其水解成糊精;而 β -淀粉酶只水解淀粉分子的支链,生成麦芽糖。即使底物分子为对映异构体时,酶一般也能识别,并选择其中之一进行反应。

2. 酶有高度的催化活性。对于同一反应而言,酶的催化能力常常比非酶催化高 $10^6 \sim 10^{10}$ 倍。如蛋白质的消化(即水解),在体外需用浓的强酸或强碱,并煮沸相当长的时间才能完成,但食物中蛋白质在酸碱性都不强,温度仅 $37^\circ C$ 的人体消化道中,却能迅速消化,就因为消化液中有蛋白酶等催化的结果。

3. 酶通常在一定 pH 范围及一定温度范围内才能有效地发挥作用。因为酶的本质是蛋白质,本身具有许多可电离的基团,溶液 pH 改变,改变酶的荷电状态因而影响酶的活性。酶的活性常常在某一 pH 范围内最大,称为酶的最适 pH,体内大多数酶的最适 pH 接近中性。同样温度升高,反应速率加快,当温度升高到一定程度时,再继续升高,由于酶的变性,失去活性,反应速率会转为下降直至为零。速率最大时的温度称为酶的最适温度,大多数酶的最适温度在 $37^\circ C$ 左右。

酶催化反应的机制为酶(E)与底物(S)先生成中间络合物(ES),然后继续反应生成产物(P)而使酶再生,即



例 7-6 蔗糖的水解可用 H^+ 催化或转化酶催化,其活化能分别为 $109 kJ \cdot mol^{-1}$ 和 $48.1 kJ \cdot mol^{-1}$,而无催化剂时活化能为 $1340 kJ \cdot mol^{-1}$ 。如仅考虑活化能及温度对反应速率的影响,试估算在

37°C时, H⁺催化及转化酶催化的反应速率分别为无催化剂时的多少倍, 并估计无催化剂时温度要达到多少度才能有37°C时有转化酶催化时的速率。

解 如 A 为常数

$$\frac{k_2}{k_1} = \frac{Ae^{-E_2/RT}}{Ae^{-E_1/RT}} = e^{(E_1 - E_2)/RT}$$

设无催化剂时, H⁺及转化酶催化时蔗糖水解的速率常数与活化能分别为 k_1, k_2, k_3 及 E_{a1}, E_{a2}, E_{a3} , 则

$$\begin{aligned} k_2/k_1 &= \exp[(1340\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 109\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) / (8.314 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 310\text{K})] \\ &= \exp(478) = 4.0 \times 10^{207} \end{aligned}$$

同样得:

$$\begin{aligned} k_3/k_1 &= \exp[(1340\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 48.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) / (8.314 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 310\text{K})] \\ &= \exp(501) = 3.8 \times 10^{217} \end{aligned}$$

又两反应速率相等时应有

$$e^{-E_{a1}/RT} = e^{-E_{a2}/RT}$$

即

$$\begin{aligned} -1340\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / (8.314 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} T_1) \\ = -48.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} / (8.314 \times 10^{-3}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} \times 310\text{K}) \end{aligned}$$

解得

$$T_1 = 8.64 \times 10^3\text{K} \quad \text{或} \quad 8367^\circ\text{C}$$

故37°C时, H⁺及转化酶催化的反应速率分别为无催化剂时的 4.0×10^{207} 倍及 3.8×10^{217} 倍, 无催化剂时温度要达到8367°C时才能有转化酶催化的速度(实际上在200°C左右蔗糖已分解)。

本章小结

化学反应速率的定义为: 单位体积内反应进行程度随时间的变化率, 即

$$v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt}$$

对于任一反应 $aA + bB \rightarrow eE$ 则有:

$$v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt} = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dc_E}{dt}$$

化学反应速率有平均速率和瞬时速率两种, 通常所说的反应速率是指瞬时速率, 也即上式表示的。

从反应机制考虑, 化学反应可分为简单反应和复合反应两大类。一步能直接作用而生成产物的反应称为元反应即简单反应。而复合反应是由若干步元反应组成的。在元反应中的反应物微粒数称为反应分子数。常见的有单分子反应、双分子反应, 三分子反应较少见, 而三分子以上的反应尚未发现。

表示某反应的反应速率与反应物浓度关系的数学式称为反应速率方程式, 如 $v = kc_A^\alpha \cdot c_B^\beta$ 。对于元反应而言, 可根据质量作用定律直接书写; 若不知某一反应是否为元反应, 则应根据实验来决定反应速率方程式。反应速率方程式中的比例常数 k 即为速率常数, 反应速率方程式中的 $(\alpha + \beta)$ 即为反应级数。本章讨论的是具有简单级数的反应, 即一级反应、二级反应、零级反应。其中一级反应在医药上应用较广, 对其特点应熟练掌握。

化学反应速率理论是研究反应如何进行的, 对元反应的反应速率理论最简单的是

碰撞理论,只有活化分子按适当的取向相互碰撞才能起反应,所以反应速率 v 应该是能量因子 f ,方位因子 p 及单位体积、单位时间内的碰撞次数 z 三者的乘积,即

$$v = pfz$$

活化分子所具有的最低能量与分子平均动能之差即为活化能,活化能愈小,反应速率愈大。

除了碰撞理论外,尚有过渡状态理论:反应物先形成能量较高,且不稳定的中间产物即活化络合物,然后转变为产物。正逆反应活化能之差为反应的等压反应热 $\Delta_r H_m^\ominus$ 。

Arrhenius 公式 $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$,表明反应速率与温度的关系。温度升高反应速率加快的原因主要是提高了活化分子分数,致使有效碰撞次数增加。

催化剂由于改变了反应的途径,降低活化能,故能提高反应速率。

生物体内的催化剂是酶,由于酶具有高度的专一性和高的催化效率,以及在生物体内的不可替代作用,正愈来愈受到人们的重视,是现代化学和生物化学研究的重要课题之一。

参 考 读 物

1. 颜有慈,罗明道.物理化学.武昌:武汉大学出版社,1996
2. 华彤文,杨骏英,陈景祖等.普通化学原理.第二版.北京大学出版社,1994
3. 傅献彩.大学化学(上册).北京:高等教育出版社,1999
4. 王夔.无机化学.第二版.北京:人民卫生出版社,1995
5. 杨宏孝.无机化学简明原理—结构·元素·实验.天津大学出版社,1997

习 题

1. 解释下列名词 (1)化学反应速率 (2)化学反应机制 (3)元反应 (4)速率控制步骤 (5)有效碰撞 (6)活化分子 (7)活化能 (8)活化络合物 (9)速率常数 (10)反应分子数 (11)反应级数 (12)半衰期 (13)催化剂 (14)均相催化 (15)酶

2. 什么是质量作用定律?应用时要注意些什么?

3. 试比较碰撞理论与过渡态理论的异同。

4. 温度升高,可逆反应的正、逆化学反应速率都加快,为什么化学平衡还会移动?

5. N_2O_5 的分解反应是 $2N_2O_5 \longrightarrow 4NO_2 + O_2$,由实验测得在 67°C 时 N_2O_5 的浓度随时间的变化如下:

t/min	0	1	2	3	4	5
$c(N_2O_5)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17

试计算:

(1)在 0~2 分钟内的平均反应速率。

(2)在第 2 分钟的瞬时速率。

(3) N_2O_5 浓度为 $1.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时的反应速率。

6. 已知在 320°C 时反应 $\text{SO}_2\text{Cl}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{SO}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g})$ 是一级反应,速率常数为 $2.2 \times 10^{-5}\text{s}^{-1}$ 。

试计算:

(1) 10.0g SO_2Cl_2 分解一半所需时间。

(2) 2.00g SO_2Cl_2 经 2 小时后还剩多少?

7. 气体 A 的分解反应为 $\text{A}(\text{g}) \rightarrow \text{产物}$, 当 A 的浓度为 $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率为 $0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如果该反应分别属于 (1) 零级反应, (2) 一级反应, (3) 二级反应, 则当 A 的浓度等于 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率常数各是多少?

8. 形成烟雾的化学反应之一是 $\text{O}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g}) \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + \text{NO}_2(\text{g})$ 。已知此反应对 O_3 和 NO 都是一级, 且速率常数为 $1.2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ 。试计算当受污染的空气中 $c(\text{O}_3) = c(\text{NO}) = 5.0 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, (1) NO_2 生成的初速率, (2) 反应的半衰期, (3) 5 个半衰期后的 $c(\text{NO})$ 。

9. 某药物的分解反应为一级反应, 在体温 37°C 时, 反应速率常数 k 为 0.46 h^{-1} , 若服用该药物 0.16g, 问该药物在胃中停留多长时间可分解 90%。

10. 蔗糖的水解 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 是一级反应, 在 25°C 时速率常数为 $5.7 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, 试计算:

(1) 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 蔗糖溶液分解 10% 需要的时间。

(2) 若反应活化能为 $110 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 什么温度时其反应速率是 25°C 时的十分之一。

11. 某反应从 27°C 升到 37°C 时, 反应速率为原来的 4 倍, 试计算反应的活化能。如该反应从 127°C 升到 137°C 时, 反应速率将为原来的多少倍?

12. 青霉素 G 的分解为一级反应, 实验测得有关数据如下:

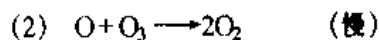
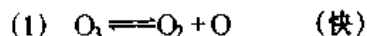
T/K	310	316	327
k/h^{-1}	2.16×10^{-2}	4.05×10^{-2}	0.119

求反应的活化能和指数前因子 A。

13. 反应 $2\text{HI}(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$ 在无催化剂, 金催化、铂催化时活化能分别为 184、105 及 $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试估算 25°C 时金催化及铂催化时反应速率分别为无催化剂时的多少倍?

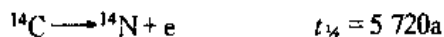
14. 某酶催化反应的活化能是 $50.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试估算此反应在发烧至 40°C 的病人体内比正常人 (37°C) 加快的倍数 (不考虑温度对酶活力的影响)。

15. 臭氧热分解反应机制是



试证明 $-\frac{dc(\text{O}_3)}{dt} = k \frac{c^2(\text{O}_3)}{c(\text{O}_2)}$

16. 活着的动植物体内 ^{14}C 和 ^{12}C 两种同位素的比值和大气中 CO_2 所含这两种碳同位素的比值是相等的, 但动植物死亡后, 由于 ^{14}C 不断蜕变 (此过程为一级反应)



$^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 便不断下降, 考古工作者根据 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值的变化推算生物化石的年龄, 如周口店山顶洞遗址出土的斑鹿骨化石的 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ 值是当今活着的动植物的 0.109 倍, 试估算该化石的年龄。

(顾国耀)

第八章 氧化还原反应与电极电位

氧化还原反应(oxidation-reduction reaction)是化学反应中一类重要的反应,它不仅存在于无机化合物的反应中,也存在于有机化合物的反应中。同时它还在生命过程中扮演着十分重要的角色,如:光合作用、呼吸过程、能量转换、新陈代谢、神经传导等等。

本章将介绍氧化还原反应的一般特征;重点讨论电极电位产生的原因、影响电极电位的因素和电极电位对氧化还原反应的影响,并简单介绍与此相关的 pH 计、化学和生物传感器以及氧化还原滴定法。

第一节 氧化还原反应

一、氧化值

为了便于描述氧化还原反应中所发生的变化,首先介绍氧化值的概念。

氧化值(oxidation number)又称为氧化数,1970年 IUPAC 对其给出的定义是:氧化值是某元素一个原子的荷电数,这种荷电数是由假设把每个键中的电子指定给电负性较大的原子而求得(元素的电负性是原子在分子中吸引成键电子能力的量度,有关它的概念将在第九章原子结构中讨论)。如三溴化磷(PBr_3)分子,它是把 P-Br 键中的电子指定给电负性较大的溴原子,可以认为溴原子形式上得到 1 个电子,荷电数为 -1 ,其氧化值为 -1 ; PBr_3 中有 3 个 P-Br 键,磷原子形式上失去了 3 个电子,荷电数为 $+3$,其氧化值为 $+3$ 。

根据元素氧化值的定义,有如下几条求算元素氧化值的规则:

1. 在单质中,元素的氧化值等于零。
2. 在电中性的化合物中,所有元素的氧化值之和为零。
3. 单原子离子的氧化值等于它所带的电荷数;多原子离子中所有元素的氧化值之和等于该离子所带的电荷数。
4. 氢在化合物中的氧化值一般为 $+1$,但在金属氢化物中,如 NaH 、 CaH_2 中, H 的氧化值为 -1 。氧在化合物中的氧化值一般为 -2 ,但在过氧化物中,如 H_2O_2 、 Na_2O_2 中, O 的氧化值为 -1 ;超氧化物中,如 KO_2 中, O 的氧化值为 $-1/2$;在氟氧化物中,如 OF_2 中, O 的氧化数为 $+2$ 。F 在化合物中的氧化值均为 -1 。

根据以上规则,可求算一些较复杂化合物中元素的氧化值。

例 8-1 求 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中 Cr 的氧化值和 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化值。

解 设 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 中 Cr 的氧化值为 x ,由于氧的氧化值为 -2 ,则

$$2x + 7 \times (-2) = -2 \quad x = +6$$

故 Cr 的氧化值为 $+6$;

设 Fe_3O_4 中 Fe 的氧化值为 x , 由于氧的氧化值为 -2 , 则

$$3x + 4 \times (-2) = 0 \quad x = +8/3$$

故 Fe 的氧化值为 $+8/3$ 。

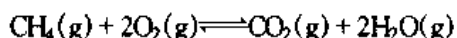
由例 8-1 可见元素的氧化值可以是整数也可以是分数(或小数)。

在某些情况下,元素具体以何种物种形式存在并不十分明确,如铁在盐酸中,除以 Fe^{3+} 存在外,还可能有以 FeOH^{2+} 、 FeCl^{2+} 、 FeCl_2^+ 等物种的形式存在,这时通常用罗马数字写成铁(III)或 Fe(III) ,表明铁的氧化值是 $+3$,而不强调它究竟以何种物种存在。

二、氧化还原反应

(一)氧化还原反应

元素的氧化值发生了变化的化学反应称为氧化还原反应,例如甲烷和氧的反应



从反应式中可以看到:氧分子中氧的氧化值为 0 ,反应后生成 CO_2 和 H_2O ,氧的氧化值降为 -2 ; CH_4 中碳的氧化值为 -4 ,反应后生成 CO_2 ,碳的氧化值升为 $+4$,很显然碳原子形式上转移了 8 个电子,氧化值升高,发生了氧化反应(oxidation reaction),而氧原子形式上接受了 2 个电子(产物 $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 中共有 4 个氧原子,它们共接受了 8 个电子),氧化值降低,发生了还原反应(reduction reaction)。但在该反应中电子的转移并不是完全失去或完全得到,只是电子发生了偏移。

又例如锌和盐酸发生的置换反应:



也是氧化还原反应,其中, Zn 失去了两个电子生成了 Zn^{2+} , 锌的氧化值从 0 升到了 $+2$, Zn 被氧化,称为还原剂(reducing agent),又称为电子的供体(electron donor); HCl 中的氢离子得到两个电子生成了 H_2 , 氢的氧化值从 $+1$ 降到了 0 , HCl 中的氢离子被还原, HCl 称为氧化剂(oxidizing agent),又称为电子的受体(electron acceptor)。

从以上两个反应中可以得出:①氧化还原反应的本质是反应过程中有电子转移,从而导致元素的氧化值发生变化。②氧化还原反应中的电子转移,既可以表示某一原子得到或失去电子,也可以表示电子云密度远离或趋向某一原子,这就使得氧化还原反应的含义更加广泛。

本章中将重点讨论在溶液中进行的有电子得失的氧化还原反应。

(二)半反应和氧化还原电对

氧化还原反应可以根据其电子转移方向的不同被拆成两个半反应(half-reaction),或者说,氧化还原反应可以看成由两个半反应构成。例如



反应中 Zn 失去电子(电子转移出去),生成 Zn^{2+} ,发生氧化反应



Cu^{2+} 得到电子(电子转移进来),生成 Cu ,发生还原反应



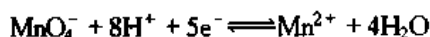
由此可以看出:氧化还原反应中,电子有得必有失,有失必有得。氧化半反应和还

原半反应不能单独存在,必须同时并存,在反应过程中得失电子的数目必须相等,因此在配平的氧化还原反应方程中也不应有多余的电子(或电荷)存在。

半反应的通式为



式中: n 为半反应中电子转移的数目,氧化态(oxidation state, Ox)应包括氧化剂及其相关介质,还原态(reduction state, Red)应包括还原剂及其相关介质。如半反应



式中电子转移数为 5,氧化态为 MnO_4^- 和 H^+ ,还原态为 Mn^{2+} (H_2O 是溶剂不包括在内)。

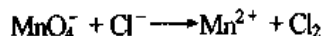
我们在电解质溶液一章中讨论过酸碱质子理论,酸碱反应的本质就是质子转移;根据质子的转移方向不同,把得质子的物质称为酸,把失质子的物质称为碱;把酸及其对应的碱称为共轭酸碱对。类似地,氧化还原反应的本质是有电子转移,根据电子的转移方向不同,把得电子的物质称为氧化剂,也可称氧化态,把失电子的物质称为还原剂,也可称还原态;把氧化态物质(电子受体)及其对应的还原态物质(电子供体)称为氧化还原电对。每个氧化半反应或还原半反应中都含有一个氧化还原电对,通常写成:氧化态/还原态(Ox/Red)。如 Cu^{2+}/Cu 、 Zn^{2+}/Zn 。

三、氧化还原反应方程式的配平

配平氧化还原反应方程式,首先要知道反应条件,如温度、压力、介质的酸碱性等,然后找出氧化剂及其还原产物,还原剂及其氧化产物。若根据氧化剂和还原剂氧化值变化相等的原则进行配平,则称为氧化值法(中学化学中已有介绍);若根据氧化剂和还原剂得失电子数相等的原则进行配平,则称为离子-电子法(或半反应法)。

以 $\text{KMnO}_4 + \text{HCl} \longrightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$ 反应为例说明离子-电子法配平氧化还原反应方程式的具体步骤。

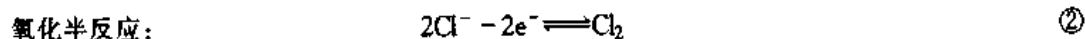
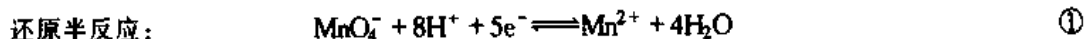
1. 写出离子方程式。



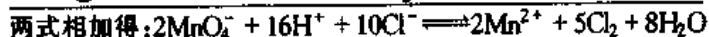
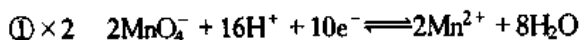
2. 根据氧化还原电对,将离子方程式拆成氧化和还原两个半反应。



3. 根据物料平衡和电荷平衡,配平氧化和还原两个半反应。其配平方法是:首先根据物料平衡配平半反应式两边各原子的数目,然后根据电荷平衡配平半反应式两边电荷的总量。



4. 根据氧化剂和还原剂得失电子数相等的原则,找出两个半反应最小公倍数,并把它们合并成一个配平的离子方程式。



5. 将配平的离子方程式写为分子方程式,注意反应前后氧化值没有变化的离子的配平。



离子-电子法的特点是不需要计算元素的氧化值,但它仅适用于在水溶液中进行的反应;氧化值法不仅适用于在水溶液中进行的反应,而且适用于在非水溶液和高温下进行的反应。

第二节 原电池与电极电位

一、原 电 池

(一)原电池的概念

将锌片置于 CuSO_4 溶液中,一段时间后可以观察到: CuSO_4 溶液的蓝色渐渐变浅,而锌片上会沉积出一层红棕色的铜。这是一个自发进行的氧化还原反应。反应中 Zn



失去电子生成 Zn^{2+} ,发生氧化反应; Cu^{2+} 得到电子生成 Cu,发生还原反应,Zn 和 Cu^{2+} 之间发生了电子转移。由于 Zn 与 CuSO_4 溶液直接接触,反应在锌片和 CuSO_4 溶液的界面上进行,电子直接由 Zn 传递给 Cu^{2+} ,电子没有能够沿着一定的线路发生移动,因此无法形成电流。反应过程中系统的自由能降低,但没有作电功,反应的化学能是以热能的形式输出的。

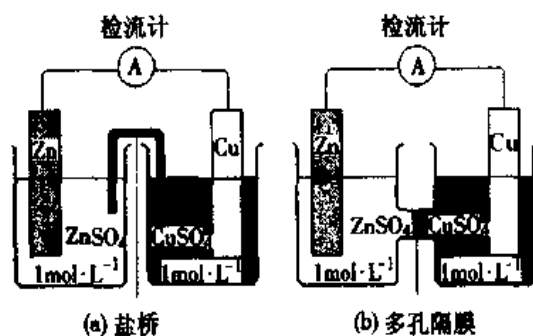


图 8-1 原电池结构示意图

若不让 Zn 与 CuSO_4 直接接触,而是按氧化还原反应中半反应的方式进行拆分,使其在两个不同的容器中进行。



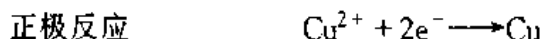
然后以盐桥^{*} (salt bridge)[或多孔隔膜^{**} (porous disk)]沟通,并且金属片间通过导线串联上一个检流计[图 8-1(a)(b)],连通后可以观察到检流计的指针会发生偏转,这说明有电流通过。这种将化学能转化成电能的装置称为原电池(primary cell),简称电池。原电池可以将自发进行的氧化还原反应所产生的化学能转变为电能,同时做电功。从理论上讲:任何一个氧化还原反应(无论是无机反应,还是有机反应)都可以设计成一个原电池。

根据图 8-1(a)(b)检流计指针的偏转方向可判断电流的流向,电子是从 Zn 片流向

*盐桥是一个 U 型管,内充的琼脂凝胶将饱和的 KCl(也可用 KNO_3 或 NH_4NO_3) 固定其中,它沟通两个半电池,随着原电池中反应的进行,保持电荷平衡,消除液接电位。

**多孔隔膜能让离子扩散透过,电子在外电路上流动,离子在电池内迁移构成回路,使电池反应持续进行。

Cu片(电流方向相反)的。在原电池中,电子输出处,称为**负极(anode)**;电子输入处,称为**正极(cathode)**。正极和负极分别发生如下的电极反应:



由正极反应和负极反应所构成的总反应,称为**电池反应(cell reaction)**。



可以看出电池反应就是氧化还原反应,而正极反应就是还原半反应,负极反应就是氧化半反应。

(二)电极类型和电池组成式

为了能正确表达电极的组成,需对其表示法作统一规定:电极极板(导体)与电极其余部分的界面用一根竖线“|”分开;同一相中的不同物质之间,以及电极中的其他相界面用“,”分开;当气体或液体不能直接和普通导线相连时,应以不活泼的惰性导体,如铂或碳作电极极板起导电作用;纯气体、液体和固体,如 $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{Br}_2(\text{l})$ 和 $\text{I}_2(\text{s})$,紧靠电极极板;电极中各物质的物理状态包括气态(g)、液态(l)、固态(s)应标注出来,若为溶液需指出其浓度,当浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时可不标注。

常用电极也就是半电池,通常有四种类型:

1. 金属-金属离子电极 将金属插入到其盐溶液中构成的电极。如 Zn^{2+}/Zn 电极。



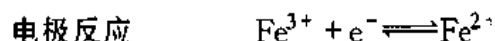
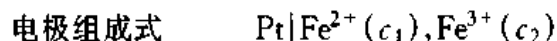
2. 气体电极 将气体通入其相应离子溶液中,并用惰性导体作导电极板所构成的电极。如:氯气电极



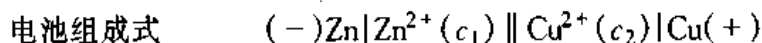
3. 金属-金属难溶盐-阴离子电极 将金属表面涂有其金属难溶盐的固体,然后浸入与该盐具有相同阴离子的溶液中所构成的电极。如: $\text{Ag}-\text{AgCl}$ 电极,在Ag的表面涂有AgCl,然后浸入有一定浓度的KCl溶液中。



4. 氧化还原电极 将惰性导体浸入含有同一元素的两种不同氧化值的离子溶液中所构成的电极。如将Pt浸入含有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的溶液,就构成了 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电极。



将两个电极组合起来就可构成一个原电池。通常电池组成式表示为:电极写在两边,中间用盐桥“||”连接,习惯上正极写在右边,负极写在左边。如: $\text{Zn}-\text{Cu}$ 电极,

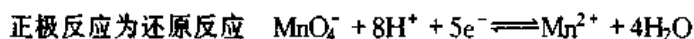
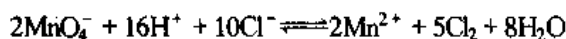


例 8-2 高锰酸钾与浓盐酸作用制取氯气的反应如下:



将此反应设计为原电池,写出正、负极的反应、电池反应、电极组成式和电池组成式。

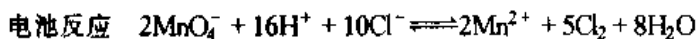
解 将上述反应方程式改写成离子反应方程式,



在正负电极反应中均未有可作极板的金属导体,要选一种惰性导体 Pt 作极板,

正极组成式 $\text{Pt}|\text{MnO}_4^-(c_1), \text{Mn}^{2+}(c_2), \text{H}^+(c_3)$

负极组成式 $\text{Pt}, \text{Cl}_2(p)|\text{Cl}^-(c)$

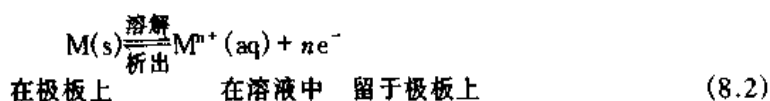


电池组成式 $(-)\text{Pt}, \text{Cl}_2(p)|\text{Cl}^-(c) \parallel \text{MnO}_4^-(c_1), \text{Mn}^{2+}(c_2), \text{H}^+(c_3)|\text{Pt}(+)$

二、电极电位

在 Cu-Zn 原电池中,当把 Zn 电极和 Cu 电极用导线连接后,电子会从 Zn 极流向 Cu 极,这说明两电极的电位(势能)是不同的,存在电位差。关于电极电位是如何产生的,德国化学家 Nernst HW 提出的双电层理论给予了很好的解释。

当把金属浸入其相应的盐溶液中,金属表面的原子由于本身的热运动及极性溶剂分子的作用,有生成溶剂化离子进入溶液,同时将电子留在金属表面的趋势,金属愈活泼,金属盐溶液浓度愈稀,这种趋势就愈大;同时已溶剂化的金属离子也会受到极板上电子的吸引,有重新沉积于极板上的趋势,金属愈不活泼,金属盐溶液浓度愈浓,这种趋势就愈大。因此在金属及其盐溶液之间存在如下平衡:



当达到平衡时,若金属溶解的趋势大于金属离子析出的趋势,则金属极板表面上会带有过剩的负电荷,等量的正电荷将分布在溶液中,但分布是不均匀的。由于金属极板上负电荷的静电吸引,使溶液中的正电荷较多地集中在金属极板附近的溶液中,形成了双电层结构(图 8-2)。虽然双电层的厚度很小(约为 10^{-10} 米的数量级),但其间却形成了电位差,这种电位差称为电极电位(electrode potential)。这里的电极电位是绝对电极电位,它的大小与式(8.2)表示的平衡有关,即与金属的本性、温度和金属离子的浓度(或活度)有关。

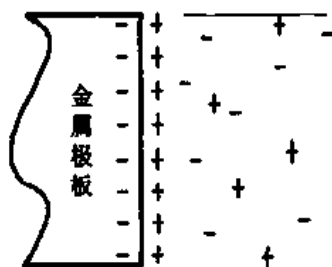


图 8-2 双电层示意图

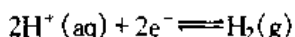
三、标准电极电位

电极电位的绝对值是无法求得的,但从实际需要来看,知道其相对值即可。因此可以选定某个电极为标准,按照 IUPAC 的规定,以标准氢电极(standard hydrogen electrode, SHE)为标准电极,并规定它的电极电位为零,将待测电极和标准氢电极组成一个原电池,通过测定该电池的电动势(electromotive force),就可求出待测电极电位的相对值。

(一)标准氢电极

图 8-3 是 SHE 的示意图。为了增强吸附氢气的的能力并提高反应速率,通常要在金

属铂片上镀上一层铂粉即铂黑,然后将镀有铂黑的铂电极插入含氢离子的酸性溶液中,不断通入纯氢气气流,使铂电极上铂黑吸附的氢气达到饱和,并与溶液中的氢离子达到如下平衡:



IUPAC 规定:在 298.15K 下,氢气分压为 100kPa,氢离子浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (严格地是活度 1)时,氢电极的电极电位为 0V。

(二)标准电极电位

根据 IUPAC 的建议,定义任何电极的相对平衡电位(标准电极电位)为以下电池的平衡电动势:



并规定电子从外电路由标准氢电极流向待测标准电极的电极电位为正号,而电子通过外电路由待测标准电极流向标准氢电极的电极电位为负号。测定方法如图 8-4 所示。在标准态下,测得的相对平衡电位就称为标准电极电位(standard electrode potential),符号用 φ^\ominus 表示,单位为 V。要说明的是:电极的标准态与前面在热力学中介绍的热力学标准态是一致的,即对于溶液,各电极反应物浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (严格地是活度为 1);若有气体参加反应,则气体分压为 100kPa,反应温度未指定,IUPAC 推荐参考温度为 298.15K。

式(8.3)的电池平衡电动势(通常也称为电池电动势)是在电流强度趋近于零、电池反应极为微弱、电池中各反应物浓度基本上维持恒定的可逆过程条件下测定的。因此电池电动势 E 是指电池正负极之间的平衡电位差。它表示为

$$E = \varphi_+ - \varphi_- \quad (8.4a)$$

上式中 φ_+ 和 φ_- 分别表示处于平衡态的正极和负极的电位。若构成原电池的两电极均在标准态下,测得的电动势就为标准电动势,用符号 E^\ominus 表示为

$$E^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus \quad (8.4b)$$

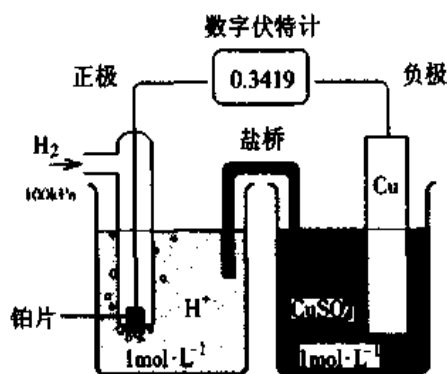


图 8-4 测定标准铜电极电位装置示意图

因为式(8.3)中 SHE 的标准电极电位已规定,根据测得的电池电动势即可求出待测电极的标准电极电位。以图 8-4 为例进行说明:从数字伏特计上数据可知电池的电动势为 0.3419V,并已知 SHE 为负极,根据式(8.4b):

$$E^\ominus = \varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)$$

$$\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = E^\ominus - \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.3419\text{V}$$

将测得的各种氧化还原电对的标准电极电位*按一定的方式汇集在一起就构成标准电极电位表。编制成表的方式有多种。有的是按元素符号的英文字母顺序排列的,有的是按电极电

*标准电极电位的值并不都是根据式(8.3)得到的,有的是通过热力学数据计算的,有的是通过实验方法,如电池电动势外推法得到的。

位数值的大小顺序排列的,还有的是按半反应中介质的酸碱性分成酸表和碱表编排的。本书按电极电位从负到正的次序编制,部分常见氧化还原电对的标准电极电位见表 8-1(其他氧化还原电对的标准电极电位数据见本书末的附录表)。

(三)标准电极电位表

标准电极电位表是电化学中最重要的数据表,下面对其使用作几点说明:

1. 标准电极电位是指在热力学标准态下的电极电位,应在满足标准态的条件下使用。由于该表中的数据是在水溶液中求得的,因此不能用于非水溶液或高温下的固相反应。

表 8-1 一些常见的氧化还原半反应和标准电极电位(298.15K)

半反应	φ^{\ominus}/V
$\text{Na}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.761 8
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126 2
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 00
$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222 33
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.341 9
$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.535 5
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799 6
$\text{Br}_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.066
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358 27
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507

氧化剂的氧化能力增强

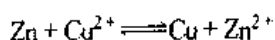
还原剂的还原能力增强

2. 根据电极电位的高低可判断氧化还原能力的相对强弱。因为电池半反应通常是用 $\text{Ox} + ne^- \rightleftharpoons \text{Red}$ 表示的,所以电极电位又可称为还原电位。

(1) 电极电位值愈低,表示氧化还原电对中还原剂失电子的能力愈强,是较强的还原剂;电极电位的值愈高,表示氧化还原电对中氧化剂得电子的能力愈强,是较强的氧化剂。在表 8-1 中,最强的氧化剂是 MnO_4^- ,最强的还原剂是 Na 。

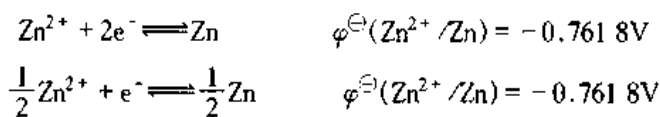
(2) 较强的氧化剂其对应的还原剂的还原能力较弱,较强的还原剂其对应的氧化剂的氧化能力较弱。如 $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 相比, MnO_4^- 的氧化能力较 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 强,而 Mn^{2+} 的还原能力较 Cr^{3+} 弱。

(3) 较强的氧化剂和较强的还原剂相互作用,向生成它们较弱的还原剂和较弱的氧化剂的方向进行。如



由于 $\varphi^{\ominus}(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu})$ 为 0.341 9V 较高, $\varphi^{\ominus}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ 为 -0.761 8V 较低,所以较强的氧化剂 Cu^{2+} 与较强的还原剂 Zn 发生反应,变成它们较弱的还原剂 Cu 与较弱的氧化剂 Zn^{2+} 。

3. 电极电位的数值反映了氧化还原电对得失电子的趋向,它是一个强度性质,与物质的量无关,例如



4. 该表为 298.15K 时的标准电极电位。由于电极电位随温度变化并不大,其它温度下的电极电位也可用此表。

第三节 电池电动势与化学反应 Gibbs 自由能

电池电动势是电池中电子流动的推动力,也是电池反应(氧化还原反应)的推动力。根据我们前面学过的热力学知识:在等温等压下,当一个化学反应的 $\Delta_r G_m$ 小于零时,反应能够正向自发进行,反之,则逆向进行,因此我们可以联想到,电池电动势和 Gibbs 自由能之间必定有某种内在的联系。

一、电池电动势与化学反应 Gibbs 自由能的关系

在等温等压下,根据式(6.20),系统 Gibbs 自由能的降低值等于系统在可逆过程中对外所能作的最大非体积功:

$$\Delta G = -W_{l, \text{最大}}$$

$$\text{在原电池中,系统作电功: } \Delta_r G_m = -W_{\text{电功,最大}} \quad (8.5)$$

$$W_{\text{电功,最大}} = qE$$

又由于

$$q = nF$$

所以

$$W_{\text{电功,最大}} = nFE \quad (8.6)$$

式中, F 为法拉第常数(Faraday constant), 1mol 电子的电量为 96 485C, F 为 96 485C/mol。 n 为电池反应中电子转移数,也就是两个电极半反应中电子转移数的最小公倍数。

合并式(8.5)和式(8.6)得

$$\Delta_r G_m = -nFE \quad (8.7a)$$

当电池中各物质均处于标准态时,式(8.7a)可表示为

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -nFE^{\ominus} \quad (8.7b)$$

式(8.7a)和式(8.7b)通过 $\Delta_r G_m$ 和 E 将热力学和电化学联系起来,并可推出等温等压、标准态下:

$$\Delta_r G_m^{\ominus} < 0, E^{\ominus} > 0, \text{反应正向自发进行;}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} > 0, E^{\ominus} < 0, \text{反应逆向自发进行;}$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = 0, E^{\ominus} = 0, \text{反应达到平衡。}$$

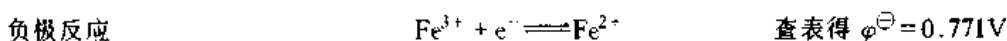
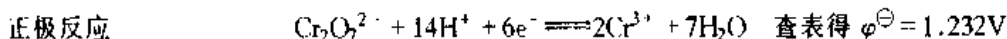
可见 $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 和 E^{\ominus} 都可作为标准态下氧化还原反应自发性的判据。同理,也可以推出 $\Delta_r G_m$ 和 E 作为非标准态下的氧化还原反应自发性的判据。

应当指出,由自发的氧化还原反应所组成的电池,其电动势当然为正值。实验测出

的电池电动势也都是正值,并没有正、负号的问题。但根据未知其自发进行方向的氧化还原反应方程式计算出来电池电动势就会有正、负之分,并且可根据其正、负来判断氧化还原反应自发进行的方向。

例 8-3 根据标准电极电位,计算 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Fe}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ 反应的 $\Delta_r G_m^\ominus$, 并判断反应是否自发进行。

解 首先将氧化还原反应拆成两个半反应



$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 1.232\text{V} - 0.771\text{V} = 0.461\text{V}$$

在氧化还原反应中电子转移的总数 $n = 6$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= -nFE^\ominus = -6 \times 96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1} \times 0.461\text{V} \\ &= -2.669 \times 10^5\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -266.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0\end{aligned}$$

故反应正向自发进行。

根据有关热力学数据也可计算电池反应的电动势。

例 8-4 已知 $\text{Fe} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus = -89.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,

$$\Delta_r S_m^\ominus = -34.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1},$$

求 298K 时,下列电极反应的电极电位: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$

解 根据反应的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和 $\Delta_r S_m^\ominus$ 计算 $\Delta_r G_m^\ominus$:

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\ominus &= \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus = -89.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 298\text{K}(-34.3/1000)\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -78.88\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

又因为 $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$, 且反应电子转移数 $n = 2$

$$\begin{aligned}E^\ominus &= -\Delta_r G_m^\ominus/nF = -(-78.88 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})/(2 \times 96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}) \\ &= 0.409\text{V}\end{aligned}$$

由于

$$\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00000\text{V}$$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = 0.409\text{V}$$

故

$$\varphi^\ominus(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - E^\ominus = -0.409\text{V}$$

二、电池标准电动势和平衡常数

任何一个化学反应的进行程度都可以通过其平衡常数表示,而氧化还原反应的平衡常数通常可以根据下列关系求算。

根据式(8.7b): $\Delta_r G_m^\ominus = -nFE^\ominus$

又据式(6.30) $\Delta_r G_m^\ominus = -RT\ln K^\ominus$

即得: $RT\ln K^\ominus = nFE^\ominus$

在 298.15K 下,将 $R = 8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $F = 96485\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入上式得:

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05916} \quad (8.8)$$

上式中, n 是配平的氧化还原反应方程式中转移的电子数。由式(8.8)可知:在一定温度下(一般为 298.15K),氧化还原反应的平衡常数与标准态下的电池电动势和氧化还原反应中电子转移数(反应方程式的写法)有关,同时还表明氧化还原反应的平衡

常数与氧化剂和还原剂的本性有关,而与物质浓度无关,即已知标准电池电动势和反应式可以计算该反应的平衡常数。

例 8-5 求 298.15K 下 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Zn}^{2+}$ 反应的平衡常数

解 将以上氧化还原反应设计成原电池,其电极反应如下:

正极发生还原反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$, 查表得 $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$

负极发生氧化反应: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$, 查表得 $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V}$

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = 0.3419\text{V} - (-0.7618\text{V}) = 1.1037\text{V}$$

电池反应中 $n = 2$,

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05916} = \frac{2 \times 1.1037}{0.05916} = 37.3124$$

即
$$K^\ominus = 2.053 \times 10^{37}$$

运用电池电动势可以计算反应的平衡常数,而平衡常数又能表示反应进行的程度,因此用电池电动势的大小也可表示反应进行的程度。一般认为当电池反应中转移的电子数 $n = 2$ 时, $E^\ominus > 0.2\text{V}$, 或 $n = 1$ 时, $E^\ominus > 0.4\text{V}$, 均有 $K > 10^6$, 此平衡常数已较大,反应进行得比较完全了。要注意的是这种进行程度是指热力学上的可能性,实际上能否发生还应考虑动力学的因素。

有些平衡常数,如:酸(碱)质子转移平衡常数 K_a (K_b)、水的离子积常数 K_w 、溶度积常数 K_{sp} 、配位平衡稳定常数 K_s (将在第十一章中讲述)等等,若它们的平衡关系式可以由两个电极反应式组成,同样可用电池电动势计算其平衡常数。

例 8-6 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad \varphi^\ominus = 0.7996\text{V}$

$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^- \quad \varphi^\ominus = 0.22233\text{V}$

求 AgCl 的 $\text{p}K_{sp}$ 。

解 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad \varphi^\ominus = 0.7996\text{V} \quad (1)$

$\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^- \quad \varphi^\ominus = 0.22233\text{V} \quad (2)$

把它们组成原电池,根据电极电位的高低,确定式(1)做正极,式(2)做负极,构成的电池的反应式为



显然该电池的反应为 AgCl 在水溶液中溶解平衡的逆过程,求出电池反应的平衡常数即为 AgCl K_{sp} 的倒数值。

因为
$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05916}$$

所以
$$\lg K^\ominus = \frac{n[\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag})]}{0.05916}$$

$$= \frac{1 \times (0.7996\text{V} - (0.22233\text{V}))}{0.05916} = 9.7578$$

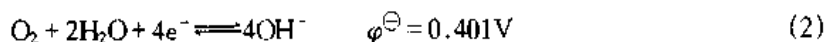
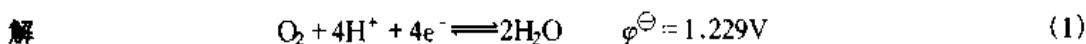
$$\text{p}K_{sp} = -\lg K_{sp} = -\lg(1/K^\ominus) = \lg K^\ominus$$

$$\text{p}K_{sp} = 9.7578 \text{ (与实验值 } 9.75 \text{ 很接近)}$$

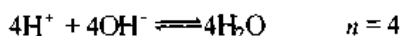
例 8-7 已知 $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.229\text{V}$

$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad \varphi^\ominus = 0.401\text{V}$

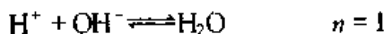
求 K_w 。



将它们组成原电池,由(1)~(2)得电池的反应式为



两边同除以 4



不难看出:电池反应过程为水的解离平衡的逆过程,求出电池反应平衡常数 $K^\ominus = 1/K_w$ 。

$$\text{因为, } \lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05916} = \frac{n[\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)]}{0.05916} = \frac{1 \times (1.229 - 0.401)}{0.05916} = 13.996$$

$$\lg K_w = \lg(1/K^\ominus) = -\lg K^\ominus = -13.996$$

即

$$K_w = 1.01 \times 10^{-14}$$

为什么上两例的电池反应式中虽然没有氧化值(电子转移)的变化,却还可以用氧化还原反应的电池电动势计算其平衡常数呢?其实它们的电池反应中并非没有电子转移,只是总反应中没有显示出来而已。以 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{AgCl}(\text{s})$ 为例,正极反应为: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$, 负极反应为: $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$, 我们可以观察到在两个半反应中都出现了 Ag, 它是半反应中电子转移的受体(或供体),但在构成电池总反应时被抵消了,因此电子转移在总反应中也就显现不出来了。

第四节 电极电位的 Nernst 方程式 及影响电极电位的因素

标准电极电位是在标准态下测得的,一般它也只能在标准态下应用,但绝大多数氧化还原反应都是在非标准态下进行的,因此将非标准态下的氧化还原反应组成原电池,其电极电位和电池电动势也是非标准态的。那么非标准态的电极电位和电池电动势受哪些因素影响,它们的关系又如何呢?

一、Nernst 方程式

由热力学等温方程可知

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

将式(8.7a)和式(8.7b)代入上式得

$$-nFE = -nFE^\ominus + RT \ln Q$$

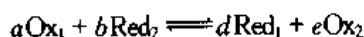
两边同除以 $-nF$:

$$\text{则} \quad E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln Q \quad (8.8a)$$

式中 E^\ominus 为标准电池电动势, R 为气体常数 ($8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), F 为 Faraday 常数 ($96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T 为绝对温度, n 为电池反应中电子转移的数目。当 $T = 298.15\text{K}$ 时,代入相关常数,式(8.8a)变为

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916}{n} \lg Q \quad (8.8b)$$

对于任意一个已配平的氧化还原方程式:



其反应商可写为*

$$Q = \frac{(c_{\text{Red}_1})^d (c_{\text{Ox}_2})^e}{(c_{\text{Ox}_1})^a (c_{\text{Red}_2})^b} \quad (8.9)$$

将式(8.9)代入式(8.8a)和式(8.8b)得:

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_1})^d (c_{\text{Ox}_2})^e}{(c_{\text{Ox}_1})^a (c_{\text{Red}_2})^b} \quad (8.10a)$$

$$E = E^\ominus - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{(c_{\text{Red}_1})^d (c_{\text{Ox}_2})^e}{(c_{\text{Ox}_1})^a (c_{\text{Red}_2})^b} \quad (8.10b)$$

这就是电池电动势的 Nernst 方程。

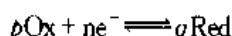
将式(8.4a)、式(8.4b)代入式(8.10a)

$$\begin{aligned} \varphi_+ - \varphi_- &= (\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_1})^d (c_{\text{Ox}_2})^e}{(c_{\text{Ox}_1})^a (c_{\text{Red}_2})^b} \\ &= \left[\varphi_+^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_1})^d}{(c_{\text{Ox}_1})^a} \right] - \left[\varphi_-^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_2})^b}{(c_{\text{Ox}_2})^e} \right] \end{aligned}$$

可得

$$\begin{aligned} \varphi_+ &= \varphi_+^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_1})^d}{(c_{\text{Ox}_1})^a} \\ \varphi_- &= \varphi_-^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_2})^b}{(c_{\text{Ox}_2})^e} \end{aligned}$$

对于任一反应



其通式为

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}})^p}{(c_{\text{Ox}})^q} \quad (8.11a)$$

这就是电极电位的 Nernst 方程式,它是电化学中最重要的公式之一,其中 n 表示电极反应中电子转移的电子数, c_{Ox} 和 c_{Red} 应包括氧化剂和还原剂及其相关介质,但纯液体物质、纯固体物质和溶剂不带入方程,若为气体则用其分压除以 100kPa 表示, p 、 q 分别代表一个已配平的氧化还原半反应中氧化态和还原态各物质前的系数。

当 $T = 298.15\text{K}$, 将相关常数代入式(8.11a)得:

$$\varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{(c_{\text{Red}})^p}{(c_{\text{Ox}})^q} \quad (8.11b)$$

在已配平的半反应基础上,根据上述要求,可正确地书写出 Nernst 方程式,例如:

半反应	Nernst 方程式
$\text{Fe}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	$\varphi(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{c(\text{Fe}^{2+})}{c(\text{Fe}^{3+})}$
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	$\varphi(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{1}{c(\text{Cu}^{2+})}$
$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	$\varphi(\text{Br}_2/\text{Br}^-) = \varphi^\ominus(\text{Br}_2/\text{Br}^-) - \frac{0.05916}{2} \lg c^2(\text{Br}^-)$
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	$\varphi(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = \varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{c^2(\text{Cl}^-)}{p(\text{Cl}_2)/p^\ominus}$

*严格地讲式中的浓度应写成: $(c/c^\ominus)^a$, 若表示分压应写成: $(p/p^\ominus)^a$



从式(8.13a)和式(8.13b)中可以看出:

(1) 电极电位不仅取决于电极的本性,还取决于反应时的温度和氧化剂、还原剂及其介质的浓度(或分压)。

(2) 在一定的温度条件下,氧化剂、还原剂及其相关介质的浓度改变,或者氧化态浓度和还原态浓度的比值发生变化,都将影响电极电位的大小。对于同一个半反应,其氧化态浓度愈大,则 $\varphi(\text{Ox}/\text{Red})$ 值愈大;反之,还原态浓度愈大,则 $\varphi(\text{Ox}/\text{Red})$ 值愈小。

(3) 浓度对电极电位的影响是通过氧化态浓度和还原态浓度比值的对数值并乘以 $0.05916/n$ 起作用的,所以一般情况下浓度对电极电位的影响并不大,影响电极电位的主要因素是标准电极电位,其次才是浓度,只有当氧化态或还原态溶液浓度很大或很小时,或电极反应式中相关物质前的系数很大时才对电极电位产生显著的影响。

二、电极溶液中各物质浓度对电极电位的影响

从电极的 Nernst 方程式可知,电极反应式中各物质的浓度发生变化可以对电极电位产生影响,下面就溶液的酸度、沉淀的生成和难解离物质的生成对电极电位的影响分别进行讨论。

(一) 酸度对电极电位的影响

在许多电极反应中, H^+ 、 OH^- 和 H_2O 作为介质参加了反应,而 H_2O 作为溶剂不写入 Nernst 方程中,但 pH 的影响可通过 H^+ 和 OH^- 表现出来。

例 8-8 电极反应: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O} \quad \varphi^\ominus = 1.232\text{V}$

若 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 的浓度均为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求 298.15K, pH=6 时的电极电位。

解 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}, \quad n=6$

298.15K, 按式(8.13b):

$$\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{c^2(\text{Cr}^{3+})}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})c^{14}(\text{H}^+)}$$

因为 $c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = c(\text{Cr}^{3+}) = 1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,

$$\text{pH}=6, c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}, \quad n=6$$

所以 $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.232\text{V} - \frac{0.05916}{6} \lg \frac{1}{(10^{-6})^{14}} = 0.404\text{V}$

由于 H^+ 浓度以 14 次方的倍数影响 φ , 因此 pH=6 时, 电极电位从 +1.232V 降到 +0.404V, 降低了 +0.828V, 表明其氧化性较标准态下的氧化性明显降低。

(二) 沉淀的生成对电极电位的影响

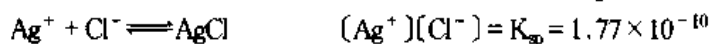
在氧化还原电对中, 氧化态或还原态物质生成沉淀将显著地改变它们的浓度, 使电极电位发生变化。

例 8-9 已知 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad \varphi^\ominus = 0.7996\text{V}$

若在电极溶液中加入 NaCl, 使其生成 AgCl 沉淀, 并保持 Cl^- 浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 求 298.15K 时的电极电位。

解 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} \quad n=1$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{1}{c(\text{Ag}^+)}$$



$$[\text{Ag}^+] = K_{\text{sp}} / [\text{Cl}^-] = 1.77 \times 10^{-10}$$

$$\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V} - 0.05916 \lg \frac{1}{1.77 \times 10^{-10}} = 0.7996\text{V} - 0.577\text{V} = 0.223\text{V}$$

显然由于有沉淀生成,使 Ag^+ 的浓度急剧降低,对 $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag})$ 造成了较大的影响。

实际上,在 Ag^+ 溶液中加入 Cl^- ,原来氧化还原电对中的 Ag^+ 已转化为 AgCl 沉淀了,并组成了一个新电对 AgCl/Ag ,电极反应为: $\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$

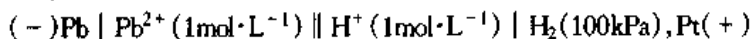
由于平衡溶液中的 Cl^- 浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,这时 $\varphi(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = \varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = 0.223\text{V}$

并有: $\varphi^\ominus(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0.05916 \lg K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$

(三)生成弱酸(或弱碱)对电极电位的影响

在氧化还原电对中,氧化态或还原态物质生成弱酸(或弱碱)将使它们的离子浓度降低,使电极电位发生变化。

例 8-10 已知: $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262\text{V}$,将它与氢电极组成原电池

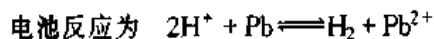


问:(1)在标准态下, $2\text{H}^+ + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{Pb}^{2+}$ 反应能发生吗?

(2)若在上述氢电极的 H^+ 溶液中加入 NaAc ,并使平衡后溶液中 HAc 及 Ac^- 浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, H_2 的分压为 100 kPa ,反应方向将发生变化吗?

解 (1)由于正极发生还原反应 $2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$ $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.00000\text{V}$

负极发生氧化反应 $\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$ $\varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262\text{V}$

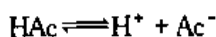


$$E^\ominus = (\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$$

$$= 0.00000\text{V} - (-0.1262\text{V}) = 0.1262\text{V} > 0$$

由于电池电动势大于零,该反应能正向自发进行。

(2)加入 NaAc 后,氢电极溶液中存在下列平衡:



$$[\text{H}^+] = [\text{HAc}] K_{\text{HAc}} / [\text{Ac}^-]$$

达平衡后,溶液中 HAc 及 Ac^- 浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $K_{\text{HAc}} = 1.76 \times 10^{-5}$,

$$[\text{H}^+] = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}{c^2(\text{H}^+)}$$

$$= 0.0000\text{V} - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{100 \text{ kPa}/100 \text{ kPa}}{(1.76 \times 10^{-5})^2} = -0.281\text{V}$$

NaAc 加入后,氧化态 H^+ 的浓度降低,导致电极电位下降。

$$E^\ominus = (\varphi_+^\ominus - \varphi_-^\ominus) = \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.281\text{V} - (-0.126\text{V}) = -0.155\text{V} < 0$$

由于电池电动势小于零,该反应逆向自发进行,电池的正负极也要改变。

计算电池电动势也可以直接用电池 Nernst 方程求算,

$$E^\ominus = \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = [\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \varphi^\ominus(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})] - \frac{0.05916}{n} \lg \frac{c(\text{Pb}^{2+})(p_{\text{H}_2}/p^\ominus)}{c^2(\text{H}^+)}$$

$$= [0.0000\text{V} - (-0.126\text{V})] - \frac{0.05916}{2} \lg \frac{(1)(100 \text{ kPa}/100 \text{ kPa})}{(1.76 \times 10^{-5})^2} = -0.155\text{V}$$

从上例中可以看出,由于浓度对电极电位的影响,可以导致整个氧化还原反应方向的变化,所以说判断非标准态下的氧化还原反应进行的方向应根据其反应组成的电池电动势值的大小来判断。但由于标准电池电动势是决定电池电动势的主要因素, $(0.05916/n)\lg Q$ 的影响较小,所以对于在非标准态下的氧化还原反应,若已知其 $E^\ominus > +0.3\text{V}$, 反应正向进行;若已知其 $E^\ominus < -0.3\text{V}$, 反应逆向进行,在这两种情况下通过改变其浓度是无法改变反应方向的,但是,若 $-0.3\text{V} < E^\ominus < +0.3\text{V}$, 则有可能通过改变其浓度而改变其反应方向,如上例即是。

与 ΔG 一样,利用电极电位或电池电动势只能判断氧化还原反应能否发生,向何方向进行,但它不能解决反应的速率问题。

第五节 电位法测定溶液的 pH

从 Nernst 方程中我们已经知道,电极电位和溶液中离子浓度(或活度)有一定关系,因此可通过电极电位的测定,对物质的含量进行定量分析,这就是电位法(电位分析法)。单个电极的电位是无法测量的,必须组成一个原电池,对测定的电池电动势进行分析,这就要求其中一个电极的电位是已知的,并且稳定,这种电极电位值为定值并可作为比较标准的电极,称为参比电极(reference electrode);另一个电极的电位与待测离子浓度(或活度)有关,并且它们之间符合 Nernst 方程式,称为指示电极(indicator electrode)。

一、常用参比电极

SHE 是测量标准电极电位的基础,可作为参比电极。但 SHE 由于制作麻烦,操作条件苛刻,还很容易受到其他物质的毒化,如微量的砷、汞、硫及氰化物,而改变其电极电位,因此在实际应用中很少使用。常用的参比电极是甘汞电极和氯化银电极。

(一)甘汞电极

甘汞电极(calomel electrode)结构如图 8-5 所示。它属于金属-金属难溶盐-阴离子电极。电极由两个玻璃套管组成,内管上部为汞,连接电极引线,中部为汞和氯化亚汞的糊状物,底部用棉球塞紧,外管盛有 KCl 溶液,下部支管端口塞有多孔素烧瓷。在测定中,盛有 KCl 溶液的外管还可起到盐桥的作用。

电极组成式 $\text{Pt, Hg, Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) | \text{Cl}^- (\text{c})$

电极反应 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

Nernst 表达式 $\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln[\text{Cl}^-]^2$

298.15K 时, $\varphi = 0.26808 - 0.05916 \lg[\text{Cl}^-]$,

若 KCl 为饱和溶液,则称为饱和甘汞电极(saturated

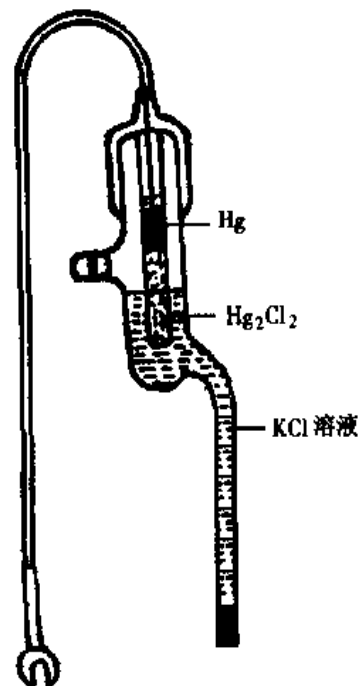


图 8-5 饱和甘汞电极

calomel electrode, SCE), 298.15K 时, $\varphi_{\text{SCE}} = 0.2412\text{V}$ 。

甘汞电极在给定温度下的电极电位数值比较稳定,并且容易制备,使用方便,但其温度系数较大,即电极电位随温度变化较大。

(二) AgCl/Ag 电极

AgCl/Ag 电极属于金属-金属难溶盐-阴离子电极,电极结构比较简单。在盛有 KCl 溶液的玻璃管中插入一根镀有 AgCl 的银丝,玻璃管的下端用石棉丝封住,上端用导线引出。

电极组成式 $\text{Ag, AgCl(s)} | \text{Cl}^- (c)$

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

Nernst 表达式 $\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F} \ln[\text{Cl}^-]$

298.15K 时, $\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = 0.222\ 33 - 0.059\ 16 \lg[\text{Cl}^-]$,

298.15K 时,若 KCl 溶液为饱和溶液、 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $\varphi_{\text{AgCl/Ag}}$ 分别为 $0.197\ 1\text{V}$ 、 0.222V 和 0.288V 。此电极对温度变化不敏感,甚至可以在 80°C 以上使用。

二、指示电极

(一) 玻璃电极

电极电位对 H^+ 离子浓度(活度)的变化符合 Nernst 方程的电极,称为 pH 指示电极。如:氢电极。温度 298.15K 时,保持氢气分压为 100kPa ,氢电极的电极电位和 H^+ 离子浓度的变化关系为:

$$\begin{aligned} \varphi(\text{H}^+/\text{H}_2) &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0.059\ 16}{n} \lg \frac{p_{\text{H}_2}/p^\ominus}{c^2(\text{H}^+)} \\ &= \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) - \frac{0.059\ 16}{2} \lg \frac{p_{\text{H}_2}/100}{c^2(\text{H}^+)} \\ &= 0.000\ 00\text{V} + 0.059\ 16 \lg[\text{H}^+] \\ &= -0.059\ 16\text{pH} \end{aligned}$$

测出电极电位就可得电极溶液的 H^+ 离子浓度和 pH,氢电极由于存在参比电极中所述的缺点,实际应用很少。使用最广泛的 pH 指示电极为**玻璃电极**(glass electrode)。

玻璃电极的结构见图 8-6。在玻璃管的下端接有半球形玻璃薄膜(约为 0.1mm),膜内装有盐酸溶液,并用氯化银-银电极作内参比电极。玻璃膜的电阻很大,一般为 $10 \sim 500\text{M}\Omega$,测定时只允许有微小的电流通过,所以引出的导线需用金属网套管屏蔽,防止由静电干扰和漏电所引起的实验误差。

将玻璃电极插入待测溶液中,当玻璃膜内外两侧的氢离子浓度不等时,就会出现电位差,这种电位差称为膜电位。由于膜内盐酸的浓度固定,膜电位的数值就取决于膜外待测溶液的氢离子浓度(严格讲应为活度),即 pH 的数值,这就是玻璃电极

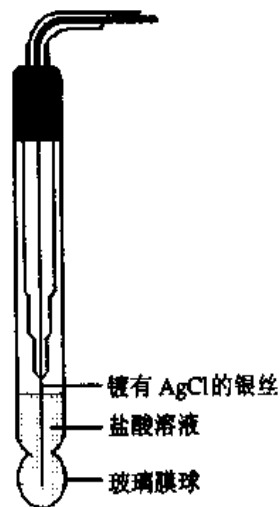


图 8-6 玻璃电极

可用作 pH 指示电极的基本原理。

玻璃电极的电极电位和待测溶液的 pH 也符合 Nernst 方程:

$$\varphi_{\text{玻}} = K_{\text{玻}} + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = K_{\text{玻}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH}$$

式中 $K_{\text{玻}}$ 在理论上说是常数,但实际上是一个未知数,原因是玻璃电极在制造过程中玻璃表面存在一定的差异,不同的玻璃电极可能有不同的 $K_{\text{玻}}$ 值,即使是同一支玻璃电极在使用过程中 $K_{\text{玻}}$ 也有可能发生缓慢变化。

(二) 复合电极

将指示电极和参比电极组装在一起就构成复合电极(combination electrode)。测定 pH 使用的复合电极通常由玻璃电极 - AgCl/Ag 电极或玻璃电极-甘汞电极组合而成。其结构为:电极外套将玻璃电极和参比电极包裹在一起,并固定,敏感的玻璃泡位于外套的保护栅内,参比电极的补充液由外套上端小孔加入。复合电极的优点在于使用方便,并且测定值较稳定。

三、电位法测定溶液的 pH

测定溶液的 pH 时,通常用玻璃电极作 pH 指示电极,饱和甘汞电极作参比电极,组成原电池。



电池电动势为:

$$E = \varphi_{\text{SCE}} - \varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{SCE}} - (K_{\text{玻}} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH})$$

在一定温度下, E_{SCE} 为常数,令 $K_E = E_{\text{SCE}} - K_{\text{玻}}$

$$E = K_E + \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \quad (8.12)$$

由于式(8.12)中有两个未知数 K_E 和 pH,需先将玻璃电极和饱和甘汞电极插入 pH 为 pH_s 的标准缓冲溶液中进行测定,测定的电池电动势为 E_s 。

$$E_s = K_E + \frac{2.303RT}{F} \text{pH}_s \quad (8.13)$$

将式(8.12)和式(8.13)合并,消去 K_E ,即得待测溶液的 pH:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s)F}{2.303RT} \quad (8.14)$$

上式中, pH_s 为已知的标准值, E 和 E_s 为先后两次测定的电池电动势, T 为测定时的温度,这样即可求出溶液的 pH。经 IUPAC 确定式(8.14)为 pH 操作定义(operational definition of pH)。

第六节 电化学和生物传感器

一、传感器概述

传感技术是现代信息技术的重要组成部分。传感器(sensor)就是能感受规定的测定对象,并按照一定的规律转换成可输出信号(通常为电信号或光信号)的器件或装置。传感器的主要特征是集成分离、鉴定为一体,可以实现集成化、自动化、器件化和微型化。

传感器根据测定对象的不同可分为多种类型。在医学领域的检测对象主要是化学物质和生物物质,因此所涉及到的主要是化学传感器和生物传感器,其基本结构见图 8-7。被测物质(底物)和敏感膜接触产生一定的变化信号,通过换能器将其放大显示,或送入计算机进行分析处理。其中敏感膜是最重要的,它具有选择识别能力,能感受待测物质,并产生一定的信号。而将这一信号按一定规律转换的装置就是换能器,如能输出电信号,就称为电学传感器,其中又可分为:电位型(Nernst 响应)传感器和电流型传感器*。本节主要讨论电位型化学和生物传感器。



图 8-7 化学和生物传感器基本结构示意图

二、传感器的一般基本原理

传感器的工作可以概括为“感”与“传”。“感”发生在敏感膜与被测物的界面上,“传”发生在膜与后续转换装置的界面上,关键环节是在前一个界面上。敏感膜对被测物敏感机制随膜材质、膜表面特征和被传感对象的种类及性质的不同而不同。大致可分为表面吸附、界面电位和分子识别三类。

(一)表面吸附

金属电极、金属膜、钨栅等主要的工作原理都是由表面吸附开始的。

表面吸附可分为物理吸附与化学吸附,由于膜表面吸附了外来物质,影响了膜上分子的排布,从而改变了膜的某些性质。表面吸附的强度取决于两个方面的因素:一方面是膜表面的状况,另一方面是被吸附物质的浓度(或分压)。在一定的条件下通过测定吸附后所导致的膜性能改变,可建立被测物质的浓度和膜参数改变的定量关系。

(二)界面电位

各种离子选择性电极的工作原理都是从界面电位理论引申出来的

对离子敏感的膜在与被测溶液接触后,其界面由于离子的交换反应形成电荷分布的差异,而产生界面电位。此界面电位与被测离子的活度存在着内在联系。

$$\varphi = \varphi^{\ominus} \pm \frac{RT}{zF} \ln a_i \quad (8.15)$$

式中 z 是离子 i 所带的电荷数, a_i 是被测 i 离子的活度,对阳离子上式取正号,对阴离子取负号。

有干扰离子存在时:

$$\varphi = \varphi^{\ominus} \pm \frac{RT}{z_i F} \ln(a_i \pm \sum_j K_{ij}^{pot} a_j^{z_i/z_j}) \quad (8.16)$$

式中 i 是主离子, j 是干扰离子, K_{ij}^{pot} 是电位选择性系数,它愈小对被测离子 i 的选择性愈好。

*在电学传感器中,可用电极指代传感器。

离子选择性电极是一种电位型化学传感器。

(三)分子识别

分子识别是生物传感器工作的理论基础。分子识别的概念是从生物学,尤其是从酶学和受体学的研究中发展起来的,从广义上讲受体分子与配体(被测物)之间的选择性结合就是分子识别。分子识别的概念是:在复杂的混合物中,一个分子或分子片段特异性地识别另一个分子或分子片段,并通过非共价键相互结合形成一个复合物或超分子的过程。分子识别系统有两种:一个是生物体所固有的分子识别系统,如酶、受体、抗体、DNA(RNA)等等,另一个是人工分子识别系统,如冠醚、环吩、杯芳烃、环糊精、胆固醇系等等。分子之间进行识别后将产生分子本身能态的变化或分子构象的变化,从而使电位、电流、电荷和电导等参数发生变化,导致电信号产生。

在上述三类工作原理中:表面吸附以物理作用为主,界面电位以化学作用为主,分子识别以生化作用为主。这种划分是有条件的,在一种生物传感器中往往是三种作用同时并存并互相配合。分子识别在基础医学的许多领域都有重要应用(表 8-2)。

表 8-2 医学上常见的电位型生物传感器

化合物(底物)	分子识别材料	电极
葡萄糖	葡萄糖氧化酶	pH 电极、间接电子转移
胆固醇	胆固醇脂酶/胆固醇氧化酶	H ₂ O ₂ 电极
青霉素	青霉素酶	pH 电极
谷氨酸	大肠杆菌	CO ₂ 电极
乙肝表面抗原(HBsAg)	抗 HBs	I ⁻ 电极
纯白假丝酵母	抗纯白假丝酵母	AgCl/Ag 电极

三、电化学传感器应用举例

下面以 K⁺ 传感器和葡萄糖传感器为例对电化学和生物传感器作一个简单介绍。

(一)K⁺ 传感器

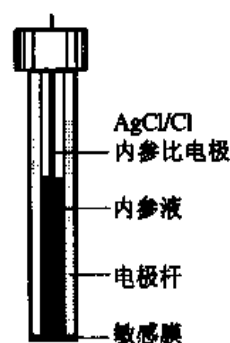


图 8-8 K⁺ 传感器结构示意图

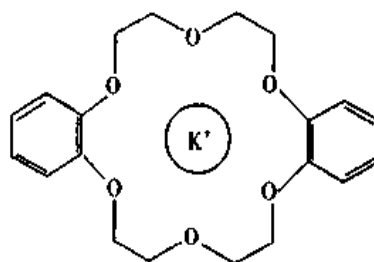


图 8-9 二苯并 18-冠-6 与 K⁺ 结合示意图

K⁺ 是生理活性物质, K⁺ 的测定可为生理学研究提供必要的信息, 其传感器的基本结构见图 8-8, 敏感膜是最关键的部分, 内参液中含有与膜及内参电极相应的离子。1966 年 Srefanac 和 Simon 用大环抗生素作为敏感膜制备钾电极(传感器), 其中缬氨霉素与 K⁺ 生成的配合物比其他任何抗生素都更为稳定, 这是因为缬氨霉素是一个 36 元环, 环内由六个氧和 K⁺ 作用, 这就大大地提高了 K⁺ 传感器的选择性。冠醚也可作为敏感材料制备 K⁺ 传感器, 如: 二苯并 18-冠-6(二环己基-18-冠-6), 可用

于测定血清中的 K^+ , 见图 8-9。制成的微型传感器(微电极)可插入细胞内, 测定胞内 K^+ 的变化。

(二) 葡萄糖传感器

人体的血糖水平是临床检测的一个重要指标, 尤其是对于糖尿病患者而言。葡萄糖测定方法很多, 这里介绍酶-电位型葡萄糖传感器。原理是:



式中: 酶为葡萄糖氧化酶。

将葡萄糖氧化酶固定到 pH 传感器表面上就可制成葡萄糖传感器。测定时传感器上的氧化酶首先和葡萄糖作用生成葡萄糖酸(一种弱酸), 然后利用 pH 传感器对 H^+ 的敏感, 测定电位的相应变化, 即可算出葡萄糖的含量。

第七节 氧化还原滴定法

氧化还原滴定法(oxidation-reduction titration)是以氧化还原反应为基础的滴定分析方法。许多无机化合物和有机化合物都能发生氧化还原反应, 但不是所有的氧化还原反应都可用作滴定分析, 满足下列要求的反应才能用于氧化还原滴定分析。

(1) 被滴定的物质必须处于适合滴定的氧化态或还原态。

(2) 氧化还原滴定反应必须定量进行, 并有足够大的反应平衡常数, $K > 10^6$, 若氧化还原反应中电子转移数 $n=1$ 时, 一般要求 $E^\ominus > 0.4V$ 。

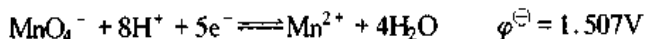
(3) 必须有较快的反应速率, 要考虑影响反应速率的因素(浓度、酸度、温度和催化剂)。

(4) 氧化还原反应必须有适合的指示剂指示滴定终点。

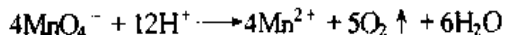
通常根据所用的氧化剂标准溶液将氧化还原滴定法进行分类, 如高锰酸钾法(potassium permanganate method)、碘量法(iodimetry)、重铬酸钾法、铈量法、溴酸盐法等, 本节介绍高锰酸钾法和碘量法。

一、高锰酸钾法

KMnO_4 是强氧化剂, 在酸性溶液中被还原为 Mn^{2+} 。其半反应为



滴定在硫酸溶液中进行, 而不能选用硝酸和盐酸作为酸化试剂。原因是硝酸有氧化性, 可能与被测物反应; 盐酸有还原性, 可能与 MnO_4^- 反应。硫酸的适宜酸度为 $0.5 \sim 1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。如果酸度过高会引起 KMnO_4 分解



酸度过低, 高锰酸钾的还原产物变为褐色的二氧化锰沉淀, 不能作为滴定剂。

高锰酸钾本身呈紫红色, 只要 MnO_4^- 的浓度达到 $2 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 就能显示其鲜明的颜色, 其还原产物 Mn^{2+} 几乎无色, 用它滴定无色或浅色溶液时, 一般不需另加指示剂。

利用高锰酸钾作氧化剂可直接滴定还原性物质, 如 Fe^{2+} 、 H_2O_2 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等; 也可用返滴定法测定一些不能用高锰酸钾溶液直接滴定的氧化性物质, 例如, 测定 MnO_2 的含

量时,可在 H_2SO_4 溶液中加入一定量过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标准溶液,待 MnO_2 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 作用完毕后,用 KMnO_4 标准溶液滴定过量的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,由 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的总量减去剩余量,就可以算出与 MnO_2 作用所消耗去的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的量,从而求得 MnO_2 的量;还可用间接法测定某些非氧化还原性物质,例如,测定 Ca^{2+} 时,可先将 Ca^{2+} 沉淀为 CaC_2O_4 ,再用稀 H_2SO_4 将沉淀溶解,然后用 KMnO_4 标准溶液滴定溶液中的 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$,即可间接求得 Ca^{2+} 的含量。

(一)高锰酸钾标准溶液的配制

高锰酸钾试剂及其在配制过程中浓度不稳定,且常有少量的二氧化锰杂质,故不能直接配制其标准溶液,通常是先配制成一近似浓度的溶液,然后再进行标定。而蒸馏水中常含少量有机杂质,能还原高锰酸钾,使初配的高锰酸钾溶液的浓度发生变化。为使 KMnO_4 溶液浓度较快达到稳定,常将配好的溶液加热近沸,并保持微沸 1 小时,放置 2~3 天,并用烧结的玻璃漏斗过滤(过滤不能用滤纸,因其能还原高锰酸钾),以除去二氧化锰,然后置于棕色玻璃瓶中储存,通常配制的 KMnO_4 溶液浓度约为 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(二)高锰酸钾溶液的标定

标定 KMnO_4 溶液常用的一级标准物质为:纯铁丝、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\cdot\text{FeSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 等。草酸钠最为常用。在硫酸溶液中, KMnO_4 与 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应为



该反应有很大的平衡常数,但在常温下是个慢反应。为了加速其反应,通常将草酸钠溶液预热到 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 后再滴定。如果溶液的温度高于 90°C ,草酸可能部分发生分解。滴定反应开始后,溶液中会产生少量的 Mn^{2+} 。 Mn^{2+} 能催化高锰酸钾与草酸的反应,使其反应速率大大加快。这种因反应产物所引起的催化作用称为自动催化。用高锰酸钾溶液滴定至溶液呈微红色并在 30 秒内不褪色,即达到滴定终点。由于空气中的还原性物质能与高锰酸钾反应,故滴定终点的微红色通常不能持久。

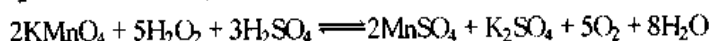
用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 作标准物质标定 KMnO_4 溶液时,可按下式计算 KMnO_4 溶液的浓度:

$$c(\text{KMnO}_4) = \frac{2 \times m}{5 \times M \times V}$$

式中, m 为称取的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的重量(g), M 为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔质量($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), V 为滴定消耗 KMnO_4 的溶液体积(L)。

(三)高锰酸钾法应用举例

1. H_2O_2 的测定 由于 H_2O_2 是还原性物质,可用 KMnO_4 标准溶液直接滴定。在酸性溶液中, H_2O_2 能还原 MnO_4^- ,并释放出 O_2 ,其反应为



根据反应式,反应达计量点时,有下列关系

$$\frac{1}{2} n(\text{KMnO}_4) = \frac{1}{5} n(\text{H}_2\text{O}_2)$$

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{5c(\text{KMnO}_4) V(\text{KMnO}_4)}{2V(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

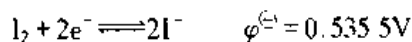
式中 $c(\text{KMnO}_4)$ 和 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 分别为 KMnO_4 标准溶液和待测的 H_2O_2 溶液的浓度 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), $V(\text{KMnO}_4)$ 为消耗的 KMnO_4 标准溶液的体积, $V(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为量取的 H_2O_2 溶液体积, 单位相同, 一般均为 ml。

因为 H_2O_2 易受热分解, 该滴定反应应在室温下进行。

2. 化学需氧量(chemical oxygen demand, COD)的测定 COD 是度量水体受还原性物质(主要是有机物)污染程度的综合性指标。它是指水体中还原性物质所消耗的氧化剂的量, 换算成氧的质量浓度 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)。测定时, 在水样中加入 H_2SO_4 及一定量的 KMnO_4 溶液, 置沸水浴中加热, 使其中的还原性物质氧化。剩余的 KMnO_4 用一定量过量的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 还原, 再以 KMnO_4 标准溶液返滴定。该法主要用于地表水、饮用水和生活污水的 COD 测定。对于工业废水中的 COD 测定, 要采用重铬酸钾法

二、碘量法

碘量法是以 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性为基础的滴定分析方法, 其基本反应为



从上式的电极电位的值可知: I_2 是一种中等强度的氧化剂, 它能与较强的还原剂作用; 而 I^- 又是一种中等强度的还原剂, 能与许多氧化剂作用。碘量法可分为直接碘量法和间接碘量法。

1. 直接碘量法 标准电极电位比 $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 低的还原性物质可直接用 I_2 标准溶液滴定。如 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 Sn^{2+} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等等。

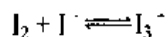
2. 间接碘量法 标准电极电位比 $\varphi^\ominus(\text{I}_2/\text{I}^-)$ 高的氧化性物质可先使其与过量的 I^- 作用, 使一部分 I^- 被定量的氧化成 I_2 , 然后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定所生成的 I_2 , 即可求出这些氧化性物质的物质的量。利用这一方法可测定很多的氧化性物质, 如 ClO_3^- 、 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- 、 MnO_2 、 Cu^{2+} 等等。

碘量法中用淀粉作指示剂。在 I^- 的作用下, 淀粉可与 I_2 作用形成蓝色配合物, 其灵敏度很高, 但温度和 pH 的值都将对指示剂产生一定的影响。

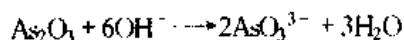
(一) 碘标准溶液的配制和标定

由于碘有挥发性和腐蚀性, 不宜在分析天平上称量。通常先配成近似浓度的碘溶液, 然后进行标定。

固体 I_2 在水中的溶解度很小, 通常加入 KI, 使其形成 I_3^- 配离子, 可增加 I_2 的溶解度, 并降低碘的挥发性。滴定时可按下列逆反应方向释放出 I_2



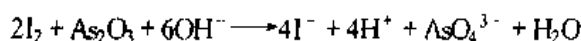
配成的碘溶液, 既可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液标定, 也可用一级标准物质标定。常用的一级标准物质为 As_2O_3 。 As_2O_3 难溶于水, 需用 NaOH 使之变成易溶的 Na_3AsO_3 。



Na_3AsO_3 和 I_2 的反应式为



总反应式为



反应达计量点时,有下列关系:

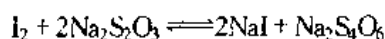
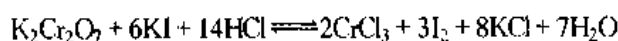
$$\frac{1}{2}n(I_2) = n(As_2O_3)$$

$$c(I_2) = \frac{2m}{M(As_2O_3) \times V(I_2)}$$

式中, m 为 As_2O_3 的质量(g), $M(As_2O_3)$ 为 As_2O_3 的摩尔质量($g \cdot mol^{-1}$), $V(I_2)$ 为碘溶液的体积(L)。

(二) 硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定

硫代硫酸钠 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 为无色晶体,常含有少量的杂质 S、 Na_2CO_3 和 Na_2SO_4 等,且易风化、潮解,不能直接配制标准溶液。 $Na_2S_2O_3$ 水溶液不稳定,其原因是水中的 CO_2 、 O_2 和微生物能分别分解和氧化 $Na_2S_2O_3$,因此需用新煮沸过的冷蒸馏水配制溶液,并加少量的 Na_2CO_3 作稳定剂,使 pH 保持在 9~10,放置 8~9 天后进行滴定。可用碘标准溶液或一级标准物质标定。常用的一级标准物质为 $K_2Cr_2O_7$ 。在酸性溶液中, $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 作用生成 I_2 ,再用 $Na_2S_2O_3$ 溶液滴定。反应为



反应达计量点时,有下列关系:

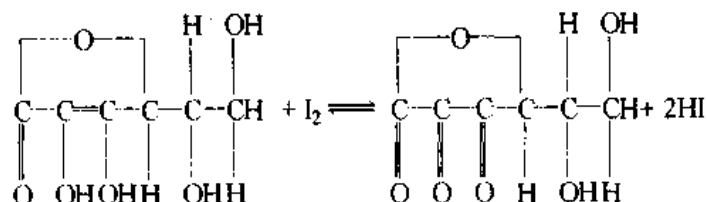
$$n(K_2Cr_2O_7) = \frac{1}{6}n(Na_2S_2O_3)$$

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{6m}{M(K_2Cr_2O_7) \times V(Na_2S_2O_3)}$$

式中, m 为 $K_2Cr_2O_7$ 的质量(g), $M(K_2Cr_2O_7)$ 为 $K_2Cr_2O_7$ 的摩尔质量($g \cdot mol^{-1}$), $V(Na_2S_2O_3)$ 为滴定消耗的 $Na_2S_2O_3$ 溶液体积(L)。

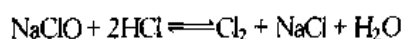
(三) 碘量法应用举例

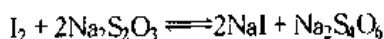
1. 用直接碘量法测定维生素 C 的含量 维生素 C ($C_6H_8O_6$) 即抗坏血酸 (ascorbic acid), 有较强的还原性, 能被碘定量氧化成脱氢抗坏血酸 ($C_6H_6O_6$)



从上式看,碱性条件更有利于反应向右进行。但维生素 C 的还原性很强,在碱性溶液中易被空气氧化,所以在滴定时反而需加入一些 HAc,使溶液保持一定的酸度,以减少维生素 C 受 I_2 以外的氧化剂作用的影响。从反应式看维生素 C 和 I_2 反应的计量关系简单, $n(C_6H_8O_6) = n(I_2)$ 。

2. 用间接法测定次氯酸钠含量 次氯酸钠又叫安替福明 (antiformin), 为一杀菌剂,在酸性溶液中能将 I^- 氧化成 I_2 ,后者用标准溶液滴定,有关反应如下:





从反应方程式看,反应达计量点时,各反应物物质的量间有如下关系:

$$n(\text{NaClO}) = n(\text{Cl}_2) = n(\text{I}_2) = n(2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$$

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{2m}{M(\text{NaClO})}$$

式中 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 和 $V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ 分别为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和体积 (L), m 为 NaClO 的质量 (g), $M(\text{NaClO})$ 为 NaClO 的摩尔质量 ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

本章小结

氧化还原反应的本质是电子的转移,在氧化还原反应中氧化剂的氧化值降低,还原剂的氧化值升高,氧化和还原两个过程总是同时发生。一个氧化还原反应可以被拆成两个半反应,每个氧化半反应或还原半反应中都含有一个氧化还原电对,根据氧化值法和离子—电子法可配平氧化还原方程式。

将化学能转化为电能的装置称为原电池。每一个电池都由两个电极组成,负极发生氧化反应,正极发生还原反应。电极电位的绝对值无法测得,IUPAC规定标准氢电极的电位为零,据此可求其他电极的标准电极电位。 φ^\ominus 值愈大,其氧化剂的氧化能力愈强; φ^\ominus 值愈小,其还原剂的还原能力愈强。

根据热力学和电学知识,可推出: $\Delta_r G_m = -nFE$, E 可用作氧化还原反应的自发性判据, $E > 0$ 反应自发进行, $E < 0$ 反应非自发进行, $E = 0$ 反应处于平衡状态。用 E^\ominus 可以计算平衡常数,在298.15K, $\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05916}$, E^\ominus 值愈大,平衡常数愈大。对于平衡常数,如 $K_a(K_b)$ 、 K_w 、 K_{sp} 、 K_s 也可以由电极电位求算。

Nernst方程式是电化学中最重要的方程之一,

$$\text{电极电位的 Nernst 方程式为 } \varphi(\text{Ox/Red}) = \varphi^\ominus(\text{Ox/Red}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}})^p}{(c_{\text{Ox}})^q},$$

$$\text{电池电动势的 Nernst 方程式为 } E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(c_{\text{Red}_1})^d (c_{\text{Ox}_2})^e}{(c_{\text{Ox}_1})^a (c_{\text{Red}_2})^b},$$

Nernst方程式表示了电极电位大小,除决定于电极本性外,还与电极反应中氧化剂、还原剂、介质的浓度(气体为分压)以及反应时的温度有关。酸度、沉淀物质和难解离物质会对电极电位的大小产生影响。

常用的参比电极是甘汞电极和 AgCl/Ag 电极,常用的氢离子指示电极是玻璃电极。用电位法可测溶液pH,pH操作定义为 $\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{(E - E_s)F}{2.303RT}$ 。

传感技术是现代信息技术的重要组成部分。传感器是能感受规定的测定对象,并按照一定的规律转换成可输出信号的器件或装置,其化学传感器和生物传感器在生物和医学领域有着广泛的应用。

氧化还原滴定法是应用最广泛的滴定分析方法之一,它是以溶液中氧化剂和还原剂之间的电子转移为基础的滴定分析方法,主要有高锰酸钾法和碘量法等分析方法。

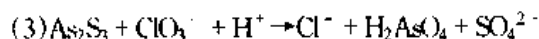
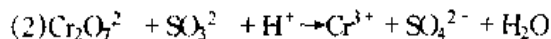
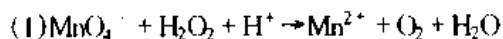
参 考 读 物

1. 张五昌. 关于标准氢电极. 大学化学, 1986, 1(1): 32-35
2. 傅献彩. 大学化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1999
3. 孙淑声、赵钰琳. 无机化学(生物类). 北京大学出版社, 1993
4. 任怨. 生物医学工程丛书 V: 分子生物医学工程. 成都: 四川教育出版社, 1991
5. 高小霞. 分析化学丛书(第五卷 第一册): 电分析化学导论. 北京: 科学出版社, 1986
6. 于兆林. 生物传感器. 上海远东出版社, 1992
7. 武汉大学. 分析化学: 第四版. 北京: 高等教育出版社, 2000

习 题

1. 指出下列化合物中划线元素的氧化值: $\text{K}_2 \underline{\text{Cr}}\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2 \underline{\text{S}}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2 \underline{\text{S}}\text{O}_3$ 、 $\underline{\text{Cl}}\text{O}_2$ 、 $\underline{\text{N}}_2\text{O}_5$ 、 $\underline{\text{Na}}\text{H}$ 、 $\text{K}_2 \underline{\text{O}}_2$ 、 $\text{K}_2 \underline{\text{Mn}}\text{O}_4$

2. 配平下列各反应方程式:



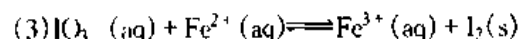
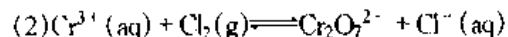
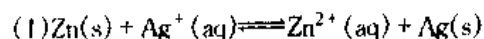
3. 在原电池中为什么一定要有盐桥和多孔隔板?

4. 根据标准电极电位排列下列顺序:

(1) 氧化剂的氧化能力增强顺序: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 MnO_4^- 、 MnO_2 、 Cl_2 、 Fe^{3+} 、 Zn^{2+}

(2) 还原剂的还原能力增强顺序: Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cl^- 、 Li 、 H_2

5. 在标准状态下, 写出下列反应的电池组成, 并判断反应方向:



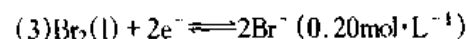
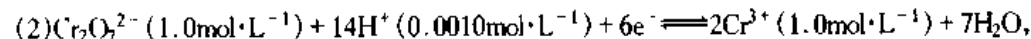
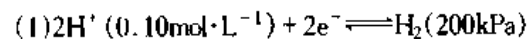
6. 各找出两种满足下列要求的物质:

(1) 能将 Co^{2+} 还原成 Co , 但不能将 Zn^{2+} 还原成 Zn ;

(2) 能将 Br^- 氧化成 Br_2 , 但不能将 Cl^- 氧化成 Cl_2 。

7. 解释下列关系: (1) ΔG 和 E , (2) φ^\ominus 和 W , (3) E 和 Q (浓度商)

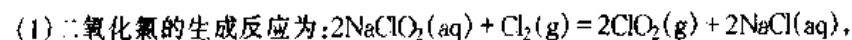
8. 根据 Nernst 方程计算下列电极电位:



9. 设溶液中 MnO_4^- 离子和 Mn^{2+} 离子的浓度相等, 问在下列酸度: (1) $\text{pH}=2.5$,

(2) $\text{pH}=5.5$, MnO_4^- 离子能否氧化 I^- 和 Br^- 离子。

10. 二氧化氯作为消毒剂用于水的净化处理:



计算该反应的 E^\ominus 、 $\Delta_r G_m^\ominus$ 和 K

(2) 二氧化氯的消毒作用在于: $\text{ClO}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{ClO}_2^-(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$, 请配平该反应式。

11. 已知: $\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co} \quad \varphi^{\ominus} = 1.26\text{V}$; $\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Co} \quad \varphi^{\ominus} = -0.28\text{V}$,

求: (1) 当钴金属溶于 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸时, 反应生成的是 Co^{3+} 还是 Co^{2+} (假设在标准条件下); (2) 如改变硝酸的浓度可以改变(1)中的结论吗?

12. 根据以下电池求出胃液的 pH:

$\text{Pt}, \text{H}_2(100\text{kPa}) | \text{胃液} || \text{SCE} \quad 298.15\text{K} \text{ 时 } E = 0.420\text{V}$

13. 随着 pH 升高, 下列物质中, 哪些离子的氧化性增强? 哪些离子的氧化性减弱? 哪些离子的氧化性不变? Hg_2^{2+} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^- , Cl_2 , Cu^{2+} , H_2O_2 。

14. 求 298.15K 下列电池的电动势, 并指出正、负极:

$\text{Cu} | \text{Cu}^{2+}(1.0 \times 10^{-4} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Cu}^{2+}(1.0 \times 10^{-1} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Cu}$

15. 已知 298.15K 下列原电池的电动势为 0.3884V:

$\text{Zn} | \text{Zn}^{2+}(x \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) || \text{Cd}^{2+}(0.20\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}) | \text{Cd}$

则 Zn^{2+} 离子的浓度应该是多少?

16. 298.15K, $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-} \quad \varphi^{\ominus} = 0.612\text{V}$

$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{l}) \quad \varphi^{\ominus} = 0.797\text{V}$

试求 Hg_2SO_4 的溶度积常数。

17. 已知 298.15K 下列反应的电极电位

$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^- \quad \varphi^{\ominus} = 0.268\text{V}$

问当 KCl 的浓度为多大时, 该反应的 $\varphi = 0.327\text{V}$ 。

18. 在 298.15K, 以玻璃电极为负极, 以饱和甘汞电极为正极, 用 pH 为 6.0 的某标准缓冲溶液测其电池电动势为 0.350V; 然后用活度为 $0.01 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 某弱酸 HA 测其电池电动势为 0.231V。计算此弱酸溶液的 pH, 并计算弱酸的解离常数 K_a 。

19. 准确量取过氧化氢试样溶液 25.00ml, 置于 250ml 容量瓶中, 加水至刻度, 混匀。准确吸出 25.00ml, 加 H_2SO_4 酸化, 用 $0.02732\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定, 消耗 35.86ml, 计算试样溶液过氧化氢的质量分数

20. 精密称取维生素 C ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) 试样 0.1988g, 加新煮沸过的冷蒸馏水 100ml 和稀 HAc 10ml, 加淀粉指示剂后, 用 $0.05000\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的标准溶液滴定, 达到终点时用去 22.14ml, 求维生素试样的质量分数。

(林志红)

第九章 原子结构和元素周期律

原子结构(atomic structure)的知识是认识各种物质结构和性质的基础。人类对原子结构的认识,经历了几千年的探索,量子力学(quantum mechanics)的现代概念揭示了微观世界粒子运动的规律,是人类在化学物质结构的认识史上的一次飞跃。

原子是由原子核和核外电子组成。化学反应中,原子核不发生变化,只涉及核外电子的运动状态的改变,所以本章重点研究核外电子的运动状态及其特征,研究核外电子的排布规律,阐述元素性质发生周期性变化与核外电子排布的内在联系,简介元素与健康的关系。

第一节 核外电子运动状态及特性

一、原子结构的认识史

公元前五世纪希腊唯物主义哲学家 Democritus 认为一切事物都是原子和虚空组成。希腊词“原子”——“atomos”是不可分割之意,虚空是指原子之间的空间。

“古原子说”没有任何实验作根据,基本是哲学的推想。到十九世纪初,英国科学家 Dalton J 用化学分析法研究物质的组成,提出了著名的原子学说。Dalton 的原子学说简明而深刻地说明了质量守恒定律、定组成定律、倍比定律,受到科学界重视和承认。

但是, Dalton 认为原子结构的不可分割使我们不能推测是什么原因使得原子化学性质不同,为什么一个氟原子只能和一个氢原子化合,而一个氧原子却可和两个氢原子化合?到十九世纪末电子和放射性的发现,才使人类打开原子结构的大门。英国剑桥大学卡文迪许实验室主任 Thomson JJ 应用磁性弯曲技术证明阴极射线是带负电的微粒——电子。在此基础上,1904 年,他提出了原子“枣糕模型”:原子是一个平均分布着正电荷的粒子,其中镶嵌着许多带负电的电子。原子不可分割的形而上学的观点不攻自破了。他获得 1906 年诺贝尔物理学奖。

Thomson 最器重的学生 Rutherford E 通过 α 粒子(带正电的氦离子流)穿过金箔时,部分 α 粒子发生散射的实验证明, Thomson 所说带正电的连续体实际上只是一个非常小的核,从而在 1911 年提出了“行星系式”原子模型:原子核好比是太阳,电子好比是绕太阳运动的行星,电子绕核高速运动。Rutherford E 的模型存在一个解决不了的问题:绕核运动的电子应该不停地连续地辐射,得到连续光谱。另外,电子能量不断减少,电子运动轨道的半径也将不断减少,最终,电子堕入核内,“原子毁灭”。但事实是原子光谱不是连续光谱而是线性的,原子也不会毁灭。解决这一矛盾的是他的学生丹麦人 Bohr NHD。

Bohr 在牛顿力学的基础上吸收了德国 Planck M 的量子论,建立了“定态原子模型”。为了解释受热黑体辐射, Planck M 假定辐射能量 ϵ 的释放和吸收都不是连续的, ϵ 只能是最小能量单位 ϵ_0 的整数倍: $\epsilon = n\epsilon_0 = nh\nu$ 。 ϵ_0 称为量子(quantum),量子的能量极小,它取决于辐射频率 ν , h 为普朗克常量(Planck constant),等于 $6.626 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ 。微观世界一个重要特征就是能量的量子化(不连续)。Bohr NHD 认为能量量子化可以用来解决这种极小的原子世界的结构难题。他在 1913 年提出:

(1)核外电子在一定的轨道上运动,在这些轨道上运动的电子不放出能量也不吸收能量,电子处于某种“定态”(stationary state)。

(2)在一定的轨道上运动的电子具有一定的能量 E , E 只能取某些由量子化条件决定的数值,而不能处于两个相邻轨道之间。氢原子核外电子能量公式为

$$E = \frac{Z^2}{n^2} \times 2.18 \times 10^{-18} \text{J} \quad (n = 1, 2, 3, 4 \dots) \quad (9.1)$$

当 $n=1$ 时,电子在离核最近的轨道(半径为 52.9pm 的球型轨道)上运动,能量最低,称为氢原子的基态(ground state)。从外界获得能量时,处于基态的电子可以跃迁到高核较远的能量较高的 $n \geq 2$ 的轨道上,这些状态称为激发态(excited state)。电子离核无穷远时,就完全脱离原子核电场的引力,电子的能量则增大到零。

(3)激发态不稳定,电子回到较低能量的状态时,能量差以光的形式发射出来,两个轨道能量差决定光量子的能量

$$h\nu = E_2 - E_1 \quad (9.2)$$

Bohr NHD 的理论成功地解释了氢原子的不连续光谱,获得了 1922 年诺贝尔物理奖。但是,他未能冲破经典物理学的束缚,不能解释多电子原子光谱,甚至不能说明氢原子光谱的精细结构。他的理论属于旧量子论。电子的运动不遵守经典物理学的力学规律,而具有微观世界粒子的特性—波粒二象性(wave-particle duality)。

核外电子运动状态的现代概念是以法国的 Broglie LV、德国的 Heisenberg W 和奥地利的 Schrödinger E 等为代表的一批年轻科学家创立的。

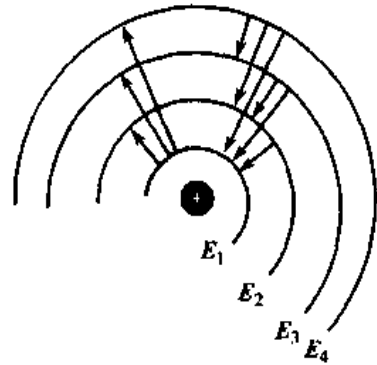


图 9-1 玻尔原子模型

二、电子的波粒二象性

17~18 世纪光的微粒说与光的波动说一直争论不休,直至 20 世纪初,才公认光有“二象性”,即既有波动性又有粒子性。de Broglie LV 在光的波粒二象性启发下,于 1924 年提出了所有微观粒子如电子、原子等也具有波粒二象性。他将反映光的二象性的公式应用到微粒上,提出了“物质波”公式或称为德布罗意关系式,即

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \quad (9.3)$$

式中 p 代表微粒的动量, m 代表微粒的质量, v 代表微粒的运动速度, λ 代表微粒波的波长,德布罗意关系式把微观粒子的粒子性 $p(m, v)$ 和波动性 λ 统一起来。de Broglie 因此荣获 1929 年诺贝尔物理学奖。

德布罗意关系式的正确性三年后被科学实验所证实。美国贝尔电话实验室的 Davisson CJ 和 Germer LH 用电子束代替 X 射线通过一薄层镍的晶体(作为衍射光栅),投射到照相底片上,得到了完全类似单色光通过小圆孔那样的衍射图像,如图 9-2 所示。同年英国 Thomson GP(发现电子的 Thomson JJ 的孙子)将电子束通过金箔也得到电子衍射图。电子能发生衍射现象,说明电子运动与光相似,具有波动性。

例 9-1(1)电子在 1V 电压下的速度为 $5.9 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 电子质量 $m = 9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$, h 为 $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$, 电子波的波长是多少?

(2)质量 $1.0 \times 10^{-8} \text{ kg}$ 的沙粒以 $1.0 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 速度运动,波长是多少?

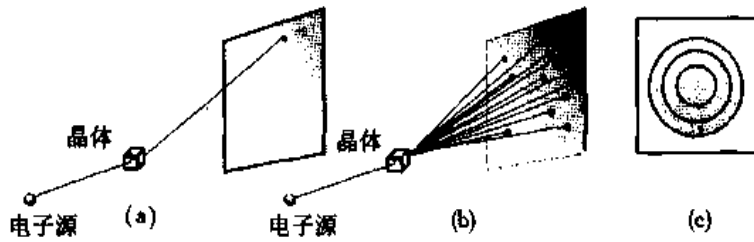


图 9-2 电子束通过镍箔所得衍射图

$$\text{解(1)} \quad 1] = 1\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}, h = 6.626 \times 10^{-34}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$$

根据德布罗意关系式 $\lambda = \frac{h}{mv}$ 可得

$$\lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{9.1 \times 10^{-31}\text{kg} \times 5.9 \times 10^5\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 12 \times 10^{-10}\text{m} = 1200\text{pm}$$

$$(2) \quad \lambda = \frac{6.626 \times 10^{-34}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{1.0 \times 10^{-8}\text{kg} \times 1.0 \times 10^{-2}\text{m}\cdot\text{s}^{-1}} = 6.6 \times 10^{-24}\text{m}$$

从这个例子中可以看出,物体质量愈大,波长愈小。宏观物体的波长,小到难以测量,以致其波动性难以察觉,仅表现出粒子性。而微观世界粒子质量小,其德布罗意波长不可忽略。

如何理解电子的波动性?对电子波动性的正确解释是统计解释。从衍射实验来看,不仅用较强的电子流可以在极短的时间内得到电子衍射图,而且用很弱的电子流(电子先后一个一个射出),只要时间足够长,也可得到同样的图。开始,一个个电子分别随机到达底版的一个个点上,不能一下子得到衍射图。我们不能预测某一个电子到达底版上的位置。但是,电子落在底版上的点不是都重合在一起,经过足够长时间,通过了大量的电子,则看出规律,得到衍射图,显示了波动性。在电子出现概率大的地方,出现亮的环纹,即衍射强度大的地方。反之,电子出现少的地方,出现暗的环纹,衍射强度就小。说明电子的波动性是和电子运动的统计性规律联系在一起。个别电子虽然没有确定的运动轨道,但它在空间任一点衍射波的强度与它出现的概率密度成正比。所以,电子波是**概率波**(probability wave)。电子波的物理意义与经典的机械波、电磁波均不同。机械波是介质质点的振动在空间的传播,电磁波是电磁场的振动在空间的传播。而电子波并无类似直接的物理意义,只反映电子在空间各区域出现的概率大小。

三、测不准原理

经典力学中的宏观物体运动时,它们的位置(坐标)和动量(或速度)可以同时准确测定,因而,可预测其运动轨道,如人造卫星的轨道。但微观世界具有波动性的粒子,具有完全不同的运动特点,我们无法同时准确测定它的运动坐标和动量,它的坐标测得越准,其动量(速度)就测得越不准。反过来,它的动量测得越准,其坐标就测得越不准。1927年,Heisenberg W提出了著名的**测不准原理**(uncertainty principle)

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq h/4\pi \quad (9.4)$$

式中 Δx 为 x 方向坐标的测不准量 (误差), Δp_x 为 x 方向的动量的测不准量, h 是普朗克常量。

例 9-2 电子在原子中运动的速度约为 $10^6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 原子半径约 $10^{-10} \sim 10^{-11} \text{ m}$, 故电子坐标测定的误差 Δx 起码要小于 10^{-10} m 才有意义, Δv 是多大? 测量误差说明什么?

解 根据海森伯关系式有:

$$\Delta v = \frac{h/4\pi}{m \cdot \Delta x} = \frac{6.626 \times 10^{-34} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}}{9.1 \times 10^{-31} \text{ kg} \times 10^{-10} \text{ m} \times 4\pi} = 5.8 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

即速度的测不准量肯定大于 $5.8 \times 10^5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, Δv 与 v 的数量级十分接近, 表明 v 的测定极不准确。

海森伯关系式告诉我们: 任何把原子结构类比于我们周围宏观世界的企图都注定要失败; 微观电子运动不能同时准确测定其坐标和动量, 即无确定的运动轨道, 玻尔理论的电子轨道根本是不存在的。Heisenberg W 获得 1932 年诺贝尔物理学奖。

测不准原理并不意味着微观粒子运动无规律可言, 只是说它不符合经典力学的规律, 我们应该用量子力学来描述微观粒子的运动。

四、薛定谔方程—电子运动的波动方程式

为了描述具有波粒二象性的微观粒子的运动状态, Schrödinger E 在 1926 年提出了著名的薛定谔方程 (Schrödinger's equation), 其基本形式如下:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (9.5)$$

式中 m 是电子的质量, x, y, z 是电子在空间的坐标, E 是电子的总能量, V 是电子的势能, h 为普朗克常量。方程式中 ψ 称为波函数 (wave function), 是这个方程的解, 它可以是空间直角坐标 (x, y, z) 或球极坐标 (r, θ, φ) 的函数。方程, 本课程不要求解此方程, 只需理解方程的一些重要结论。

量子力学用波函数 $\psi(x, y, z)$ 和其相应的能量来描述电子的运动状态。波函数本身的物理意义不明确, 但波函数绝对值的平方却有明确的物理意义, 即 $|\Psi|^2$ 表示在空间某处 (r, θ, φ) 电子出现的概率密度 (probability density), 即在该点周围微单位体积中电子出现的概率。

量子力学认为电子运动有以下几个特性:

1. 电子具有波粒二象性, 它具有质量、能量等粒子特征, 又具有波长这样的波的特征。电子的波动性与其运动的统计规律相联系, 电子波是概率波;

2. 电子这样的微观粒子有着与宏观物体完全不同的运动特征, 不能同时测准它的位置和动量, 不存在玻尔理论那样的运动轨道。它在核外空间出现体现为概率的大小, 有的地方出现的概率小, 有的地方出现的概率大;

3. 电子的运动状态可用波函数 ψ 和其相应的能量来描述。波函数 ψ 是薛定谔方程的合理解, $|\psi|^2$ 表示概率密度。

4. 每一 ψ 对应一确定的能量值, 称为“定态”。电子的能量具有量子化的特征, 是不连续的。基态时能量最小, 比基态能量高的是激发态。

第二节 氢原子的波函数

一、波函数

氢原子是所有原子中最简单的原子,它核外仅有一个电子,电子在核外运动时的势能,只决定于核对它的吸引,它的 Schrödinger 方程可以精确求解。能够精确求解的还有类氢离子,如 He^+ 、 Li^{2+} 离子等。

为了求解方便,要把直角坐标表示的 $\psi(x, y, z)$ 改换成球极坐标表示的 $\psi(r, \theta, \varphi)$, 二者的关系如图 9-3 所示:

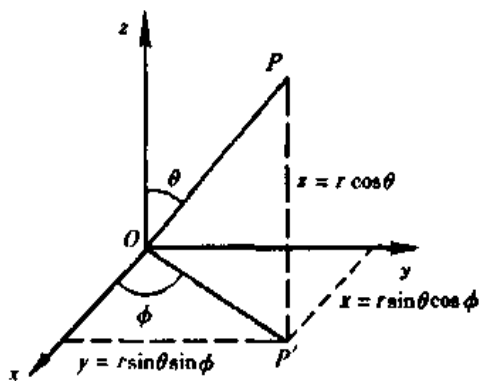


图 9-3 直角坐标转换成球极坐标

r 表示 P 点与原点的距离, θ, φ 称为方位角。

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$$

解出的氢原子的波函数 $\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$ 及其相应能量列于表 9-1 中。

为了方便起见,量子力学借用 Bohr NHD 理论中“原子轨道”(atomic orbit)的概念,将波函数仍称为原子轨道(atomic orbital),但二者的涵义截然不同。例如;Bohr NHD 认为基态氢原子的

原子轨道是半径等于 52.9 pm 的球形轨道。而量子力学中,基态氢原子的原子轨道是

波函数 $\psi_{1s}(r, \theta, \varphi) = A_1 e^{-Br} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$, 其中 A_1 和 B 均为常数,它说明 ψ_{1s} 在任意方位角随离核距离 r 改变而变化的情况,它代表氢原子核外 1s 电子的运动状态,但并不表示 1s 电子有确定的运动轨道。1s 电子具有的能量是 $-2.18 \times 10^{-18} \text{J}$ 。氢原子核外电子的运动状态还有许多激发态,如 $\psi_{2s}(r, \theta, \varphi)$ 、 $\psi_{2p_x}(r, \theta, \varphi)$ 等,相应的能量是 $-5.45 \times 10^{-19} \text{J}$ 。

表 9-1 氢原子的一些波函数及其能量*

轨道	$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi)$	$R_{n,l}(r)$	$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$	能量/J
1s	$A_1 e^{-Br} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$A_1 e^{-Br}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	-2.18×10^{-18}
2s	$A_2 r e^{-Br/2} \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$A_2 r e^{-Br/2}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$	$-2.18 \times 10^{-18} / 2^2$
2p _x	$A_3 r e^{-Br/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$A_3 r e^{-Br/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos \theta$	$-2.18 \times 10^{-18} / 2^2$
2p _y	$A_3 r e^{-Br/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$A_3 r e^{-Br/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \cos \varphi$	$-2.18 \times 10^{-18} / 2^2$
2p _z	$A_3 r e^{-Br/2} \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$A_3 r e^{-Br/2}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin \theta \sin \varphi$	$-2.18 \times 10^{-18} / 2^2$

* 表中 A_1, A_2, A_3, B 均为常数

二、量子数

要解出薛定谔方程的 ψ 和 E , 必须要满足一定的条件, 才能使解是合理的, 因而, 在求解过程中必需引进 n, l, m 三个量子数。这三个参数的取值和组合一定时, 就确定了一个波函数。

三个量子数的取值限制和它们的物理意义如下:

主量子数(principal quantum number)常用符号 n 表示。它可以取非零的任意正整数, 即 $1, 2, 3 \cdots n$ 。它决定电子在核外空间出现概率最大的区域离核的远近, 并且是决定电子能量高低的主要因素。 $n=1$ 时, 电子离核的平均距离最近, 能量最低。 n 愈大, 电子离核的平均距离愈远, 能量愈高。所以 n 也称为电子层数(electron shell number)。

对氢原子来说电子的能量完全由主量子数决定, 即由式(9.1) $E = \frac{Z^2}{n^2} \times 2.18 \times 10^{-18} \text{J}$ 决定。从这个式子可以看出, n 愈大, E 就愈大(负值的绝对值愈小)。

轨道角动量量子数(orbital angular momentum quantum number)常用符号 l 表示。它的取值受主量子数的限制, 它只能取小于 n 的正整数并包括零, 即 l 可以等于 $0, 1, 2, 3 \cdots (n-1)$, 共可取 n 个数值。按光谱学的习惯, $l=0$ 时, 用符号 s 表示, $l=1$ 时, 用符号 p 表示, $l=2$ 时, 用符号 d 表示, $l=3$ 用符号 f 表示等等。轨道角动量量子数决定原子轨道的形状。如 $l=0$ 时, 原子轨道呈球形分布; $l=1$ 时, 原子轨道呈双球形分布等。在多电子原子中, 轨道角动量量子数也是决定电子能量高低的因素。所以, 在多电子原子中, 主量子数相同、轨道角动量量子数不同的电子, 其能量是不相等的, 即在同一电子层中的电子还可分为若干不同的能级(energy level)或称为亚层(subshell), 当主量子数 n 相同时, 轨道角动量量子数 l 愈大, 能量愈高。于是有

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

对氢原子来说, $E_{ns} = E_{np} = E_{nd} = E_{nf}$ 。

磁量子数(magnetic quantum number)常用 m 表示。它的取值受轨道角动量量子数的限制。即 m 可以等于 $0, \pm 1, \pm 2, \cdots \pm l$ 等整数。所以, 磁量子数共有 $(2l+1)$ 个数值。磁量子数决定原子轨道在空间的伸展方向, 但它与电子的能量无关。例如 $l=1$ 时, 磁量子数可以有三个取值, 即 $m=0, \pm 1$, 说明 p 轨道在空间有三种不同的伸展方向, 即共有 3 个 p 轨道。但这 3 个 p 轨道的能量相同, 即能级相同, 称为简并或等价轨道。

综上所述, 可以看到 n, l, m 这三个量子数的组合有一定的规律。例如, $n=1$ 时, l 只能等于 0, m 也只能等于 0, 三个量子数的组合只有一种, 即 $1, 0, 0$, 说明第一电子层只有一个能级, 也只有一个轨道, 相应的波函数写成 $\psi_{1,0,0}$ 或写成 ψ_{1s} 。 $n=2$ 时, l 可以等于 0 和 1, 所以第二电子层共有两个能级。当 $n=2, l=0$ 时, m 只能等于 0; 而当 $n=2, l=1$ 时, m 可以等于 $0, \pm 1$ 。它们的量子数组合共有四种, 即 $2, 0, 0(\psi_{2s}); 2, 1, 0(\psi_{2p_x}); 2, 1, \pm 1(\psi_{2p_x}, \psi_{2p_y})^*$ 。这也说明第二电子层共有 4 个轨道, 其中 $2, 0, 0$ 的组合

* $\psi_{2,1,1}$ 和 $\psi_{2,1,-1}$ 是复函数, 可以线性组合为 ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y} 。

是一个能级,其余三种组合属第二个较高的能级。由此类推,每个电子层的轨道总数应为 n^2 。参见表 9-2。

表 9-2 量子数组合和轨道数

主量子数 n	角量子数 l	磁量子数 m	波函数 ψ	同一电子层的 轨道数(n^2)
1	0	0	ψ_{1s}	1
	0	0	ψ_{2s}	
2	1	0 ± 1	ψ_{2p_z} ψ_{2p_x}, ψ_{2p_y}	4
	0	0	ψ_{3s}	
3	1	0 ± 1	ψ_{3p_z} ψ_{3p_x}, ψ_{3p_y}	9
	2	0	$\psi_{3d_z^2}$	
		± 1	$\psi_{3d_{x^2-y^2}}, \psi_{3d_{xy}}$	
		± 2	$\psi_{3d_{xz}}, \psi_{3d_{yz}}, \psi_{3d_{x^2+y^2-z^2}}$	

上述三个量子数的合理组合决定了一个原子轨道。但要描述电子的运动状态还需要有第四个量子数—**自旋角动量量子数**(spin angular momentum quantum number),用符号 s_i 表示。它不是通过解薛定谔方程得来的,所以与 n, l, m 无关。电子本身还有自旋运动。自旋运动有两种相反的方向,分别用自旋角动量量子数 $+1/2$ 和 $-1/2$ 两个数值表示,也可用正反两个箭头符号 \uparrow 和 \downarrow 表示。两个电子的自旋方向相同时称为平行自旋,反之称为反平行自旋。量子力学建立之后也肯定了上述观点。所以一共要有四个量子数,即 n, l, m, s_i , 才能表示一个电子的运动状态。

例 9-3 已知基态 Na 原子的价电子处于最外层 3s 亚层,试用 n, l, m, s_i 量子数来描述它的运动状态。

解 最外层 3s 亚层的 $n=3, l=0, m=0$, 所以它的运动状态可表示为 $3, 0, 0, +1/2$ (或 $-1/2$)。

三、概率密度和电子云

氢原子核外只有一个电子,若固定原子核,电子的位置虽不确定,但它具有统计规律性。前已述及, $|\psi|^2$ 表示电子在核外空间某点 (r, θ, φ) 出现的概率密度,为了形象地表示基态氢原子核外空间各处电子出现的概率密度大小的分布情况,将空间各处的 $|\psi|^2$ 值的大小用疏密程度不同的小黑点表示出来。这种在单位体积内黑点数目与 $|\psi|^2$ 成正比的图形称为**电子云**(electron cloud)。图 9-4 是氢原子 $|\psi_{1s}|^2$ 对 r 作图和 1s 电子云。从图上看,离核越近,电子云越密集,即电子出现的概率密度愈大;离核愈远,电子云愈稀疏,电子出现的概率密度愈小。

注意,不要把电子云中的一个个小黑点看成一个个电子,因为氢原子核外只有一个电子。还要注意,这里讲的是概率密度,不是概率。以后我们往往用电子云来做概率密度的同义词。

四、原子轨道的图形

为了加深对波函数意义的理解,我们来研究它的图像,以便得到较直观的效果。但

波函数是含有 r, θ, φ 三个自变量的函数, 作二维或三维图困难, 于是将波函数写出下列一般形式:

$$\psi_{n,l,m}(r, \theta, \varphi) = R_{n,l}(r) \cdot Y_{l,m}(\theta, \varphi) \quad (9.6)$$

这个式子表示波函数可以写成两个函数即 $R_{n,l}(r)$ 函数和 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 函数的乘积。 $R_{n,l}(r)$ 函数又称为波函数的径向部分或径向波函数(radial wave function), 它是离核距离 r 的函数, 只与 n 和 l 两个量子数有关。 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 函数又称为波函数的角度部分或角度波函数(angular wave function), 它是方位角 θ 和 φ 的函数, 只与 l 和 m 两个量子数有关。这两个函数分别含有一个和两个自变量, 作图没有困难。作图以后, 可以从波函数的径向和角度两个侧面去观察电子的运动状态。虽然, 每一部分并不能代表完全的波函数, 但能说明许多问题。前面表 9-1 已经列出了解薛定谔方程获得的氢原子的基态和一部分激发态的波函数及其相应的 $R_{n,l}(r)$ 函数、 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 函数。

(一) 氢原子轨道的角度分布图

氢原子轨道的角度分布图又称为 Y 函数图。图中各点代表了 $Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ 值随方位角改变而变化的情况(参见图 9-5)。

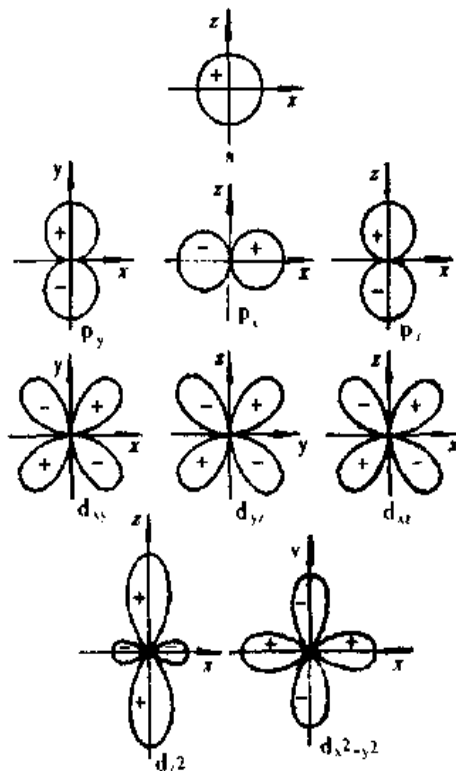


图 9-5 氢原子的 s、p、d 原子轨道角度分布图

伸展, 也有两个节面。

图 9-5 的原子轨道角度分布图是它们的角度波函数通过计算求值作图得到的, 例如, s 轨道的 Y_s

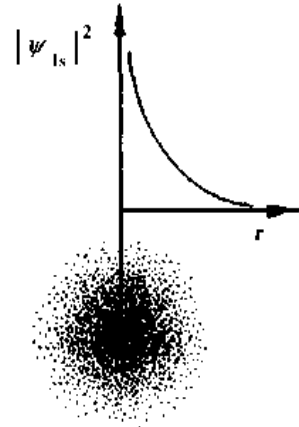


图 9-4 氢原子 $|\psi_{1s}|^2 \sim r$ 图和 1s 电子云图

由于角度波函数只与轨道角动量量子数和磁量子数有关, 而与主量子数无关, 只要 l, m 相同, 即使 n 不同, 它们的角度分布图都是一样的。

图中符号为 Y_s 的轨道角度分布图表示 Y 值在任意方位角为常数, 因而形成一个球面。符号 Y_{px} 的轨道角度分布图表示 Y 值形成的两个波瓣是沿 x 轴的方向伸展的, 而在 yz 平面上的 Y 值为零, 这个平面称为节面(nodal plane), 即函数值为零的平面。据此, 可以类推符号为 Y_{py} 、 Y_{pz} 的轨道角度分布图的含义。符号为 $Y_{d_{xy}}$ 轨道角度分布图表示 Y 的波瓣沿 xy 轴夹角的方向伸展, 而在 yz 平面和 xz 平面上的 Y 值为零, 所以, 共有两个节面。据此可以类推 $Y_{d_{yz}}$ 和 $Y_{d_{xz}}$ 的轨道角度分布图的含义。至于符号为 $Y_{d_z^2}$ 的轨道角度分布图则表示 Y 沿 z 轴伸展, xy 平面还有一个较小环形分布。符号为 $Y_{d_{x^2-y^2}}$ 的轨道角度分布图表示 Y 沿 x 轴和 y 轴

函数等于 $Y_s = \sqrt{1/4\pi} = 0.282$, 说明在任何方位角其值均为相同的常数, 所以 s 轨道的角度分布图为一球面。又如 p_z 轨道的 Y_{p_z} 函数等于 $\sqrt{3/4\pi}\cos\theta$, 将各种不同的 θ 角代入这个函数, 可得如下结果:

θ	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
$\cos\theta$	1	0.866	0.5	0	-0.5	-0.866	-1
Y_{p_z}	0.489	0.423	0.244	0	-0.244	-0.423	-0.489

从原点出发, 引出不同 θ 值时的射线, 在射线截取长度为对应的 Y_{p_z} 值的点, 连接这些射线上的点, 并将所得图形绕 z 轴旋转 360° , 便得到双球面图形(图 9-6)。

原子轨道角度分布图中的正负号除了反映 Y 函数值的正负外, 也反映电子的波动性。它类似经典波中的波峰与波谷, 当两个波相遇产生干涉时, 同号则相互加强, 异号则相互减弱或抵消。这一点在讨论化学键的形成时有重要意义。

最后应该指出, Y 值的大小(如 $Y_s = 0.282$)并不代表电子离核远近的数值, Y 值与 r 的变化无关。只有 $R_{n,l}(r)$ 函数才与电子离核远近(r)有关。

(二) 电子云的角度分布图

图 9-7 是 s、p、d 轨道电子云的角度分布图(截面图), 简称 Y^2 图。它是 $Y_{l,m}^2(\theta, \varphi)$ 对 θ, φ 作的图。此图与原子轨道角度分布图相似, 但有两点区别, 一是 Y^2 图“瘦”, 因为 $|Y| < 1$, 平方后就更小; 二是 Y^2 图均是正值。无正负号之分。注意, Y^2 图只表示在空间不同方位角电子出现的概率密度的变化情况, 不表示电子出现的概率密度与距离的关系。

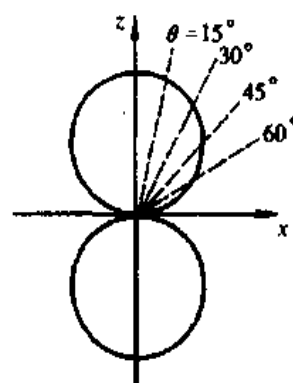


图 9-6 p_z 原子轨道角度分布图

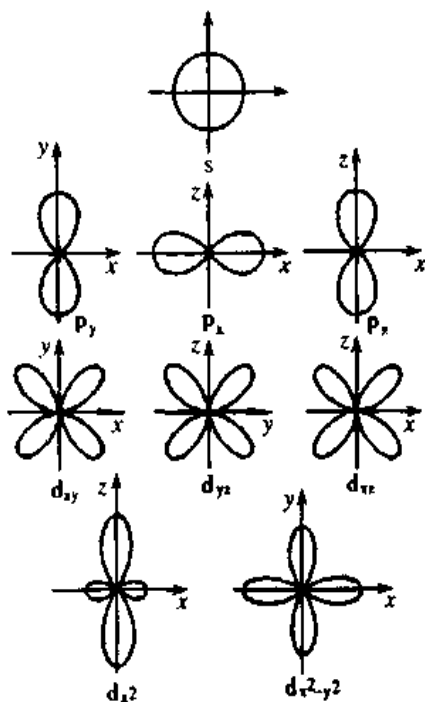


图 9-7 s、p、d 轨道电子云的角度分布图

五、径向分布函数图

径向分布函数(radial distribution function)用 $D(r)$ 表示, $D(r) = R_{n,l}^2(r)4\pi r^2$ 。它的意义是表示电子在一个以原子核为中心, 半径为 r 、微单位厚度为 dr 的同心圆薄球壳夹层内出现的概率, 即反映了氢原子核外电子出现的概率与距离 r 的关系(图 9-8)。注意这里讲的是概率而不是概率密度。概率 = 概率密度 \times 体积, 薄球壳夹层的表面积为 $4\pi r^2$, 薄球壳夹层的体积为 $dv = 4\pi r^2 dr$ 。所以,

$$\text{概率} = |\Psi|^2 4\pi r^2 dr = R_{n,l}^2(r) 4\pi r^2 dr = D(r) dr$$

以 $D(r)$ 为纵坐标, 以 r 为横坐标, 则得到径向分布函数图(图 9-9)。

从径向分布函数图可以看出:

1. 在基态氢原子中, 电子出现概率的极大值在 $r = a_0$ (玻尔半径, $a_0 = 52.9\text{pm}$) 的球面上, 它与概

率密度极大值处(原子核附近)不一致,核附近概率密度虽然很大,但在此处薄球壳夹层体积几乎小得等于零,随着 r 的增大,薄球壳夹层体积越来越大,但概率密度却越来越小,这两个相反因素决定 $1s$ 径向分布函数图在 α_0 出现一个峰,从量子力学的观点来理解,玻尔半径就是电子出现概率最大的球壳离核的距离。

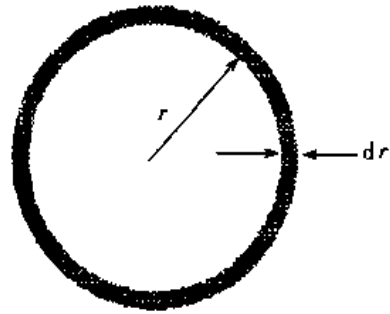


图 9-8 球形薄球壳夹层示意图

2. 径向分布函数图中的峰数有 $(n - 1)$ 个,例如, $1s$ 有 1 个峰, $4s$ 有 4 个峰, $2p$ 有 1 个峰, $3p$ 有 2 个峰 ...

3. 轨道角动量量子数 l 相同,主量子数 n 不同时,主峰距核位置不同, n 越小,距核越近, n 越大,距核越远,好像电子处于某一电子层。

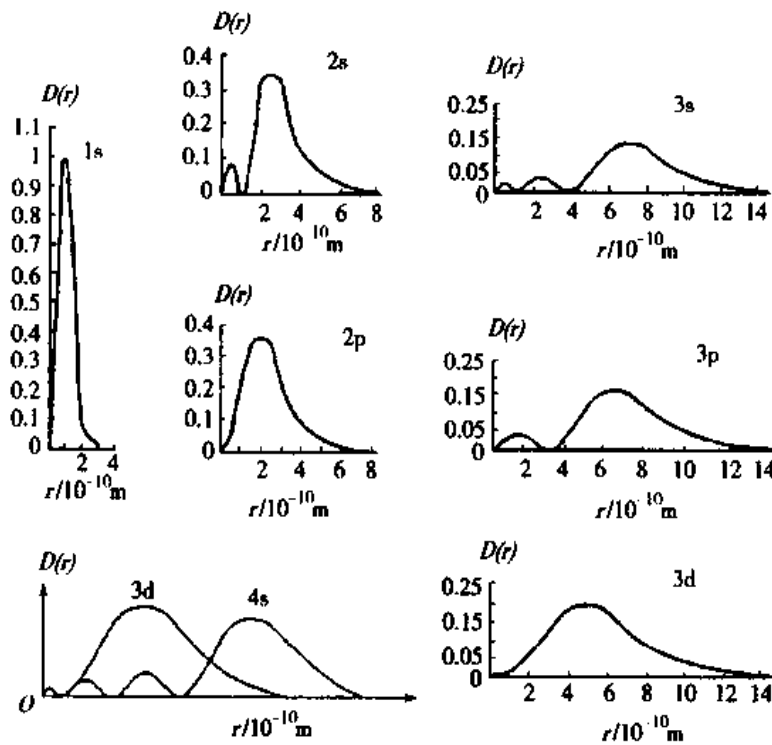


图 9-9 氢原子各种状态的径向分布函数图

4. 主量子数 n 相同,轨道角动量量子数 l 不同时, ns 比 np 多一个离核较近的峰, np 又比 nd 多一个离核较近的峰...第一个峰与核的距离是 $ns < np < nd < nf$,说明不同 l 的“钻穿”到核附近的能力不同。钻穿能力的顺序是 $ns > np > nd > nf$ 。例如 $4s$ 的第一个峰竟钻穿到 $3d$ 的主峰之内去了。这说明玻尔理论中假设的固定轨道是不存在的,外层电子也可以在内层出现,这正反映了电子的波动性。

第三节 多电子原子的原子结构

氢原子和类氢原子的核外只有一个电子,该电子仅受到核的吸引,可以精确求解出波函数。但多电子原子核外有 2 个以上的电子,电子除受核的作用外,还受到其他电子

对它的排斥作用,情况要复杂得多,只能作近似处理。但上述氢原子结构的某些结论还可用到多电子原子结构中:

1. 在多电子原子中,每个电子都各有其波函数 ψ_i , 其具体形式也取决一组量子数 n, l, m 。多电子原子中的电子在各电子层中可能占据的轨道数,与氢原子中各电子层轨道数相等。

2. 多电子原子中每个电子的波函数的角度部分 $Y(\theta, \varphi)$ 和氢原子 $Y(\theta, \varphi)$ 相似, 所以多电子原子的各个原子轨道角度分布图与氢原子的各个原子轨道的角度分布图相似。同理两者的 Y^2 图也相似。

一、鲍林多电子原子能级和徐光宪公式

处理多电子原子问题时,认为其他电子对某个电子 i 的排斥,相当于其他电子屏蔽住原子核,抵消了一部分核电荷对电子 i 的吸引力,称为其他电子对电子 i 的屏蔽作用 (screening effect), 引进屏蔽常数 σ (screening constant) 表示其他电子所抵消掉的核电荷。这样多电子原子中电子 i 的能量公式可表示为

$$E_i = -\frac{(Z-\sigma)^2}{n^2} \times 2.18 \times 10^{-18} \text{J} \quad (9.7)$$

式中 $(Z-\sigma) = Z'$ 称为有效核电荷 (effective nuclear charge)。多电子原子电子的能量和 Z, n, σ 有关。 Z 愈大,相同轨道的能量愈低,如基态氟原子 1s 电子的能量比基态氢原子 1s 电子的能量低; n 愈大,能量愈高;起屏蔽作用的电子愈多,总的屏蔽作用愈强。 σ 愈大,能量愈高。影响 σ 有以下因素:

1. 外层电子对内层电子的屏蔽作用可以不考虑, $\sigma=0$;

2. 内层 ($n-1$ 层) 电子对最外层 (n 层) 电子的屏蔽作用较强, $\sigma=0.85$, 离核更近的内层 ($n-2$ 层) 电子对最外层电子的屏蔽作用更强, $\sigma=1.00$;

3. 同层电子之间也有屏蔽作用,但比内层电子的屏蔽作用弱, $\sigma=0.35$, 1s 之间 $\sigma=0.30$ 。 n 相同 l 不同时, l 愈小的电子,它本身的钻穿能力愈强,离核愈近,它受到其他电子对它的屏蔽作用就愈弱,能量就愈低 $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

氢原子只有 1 个电子,无屏蔽作用,其激发态能量与 l 无关。

4. l 相同, n 不同时, n 愈大的电子受到的屏蔽作用愈强,能量愈高:

$$E_{ns} < E_{(n+1)s} < E_{(n+2)s} < \dots$$

$$E_{np} < E_{(n+1)p} < E_{(n+2)p} < \dots$$

5. n, l 都不同时,情况较复杂。比如 3d 和 4s, 会出现 n 小的反而能量高的现象, $E_{4s} < E_{3d}$, 称为能级交错。

美国科学家鲍林 (Pauling LC) 根据大量的光谱数据计算出多电子原子的原子轨道的近似能级顺序, 见图 (9-10)。

此图按原子轨道能量高低的顺序排列,排在图的下方的轨道能量低,排在图上方的轨道能量高;一个方框表示一个能级组,不同能级组之间能量差别大,同一能级组内各能级之间能量差别少;每个小圆圈表示一个轨道。 np 能级有三个轨道,能量相同,称为三重简并轨道。同样 nd 能级的五个轨道是五重简并轨道。同一电子层的轨道用线连

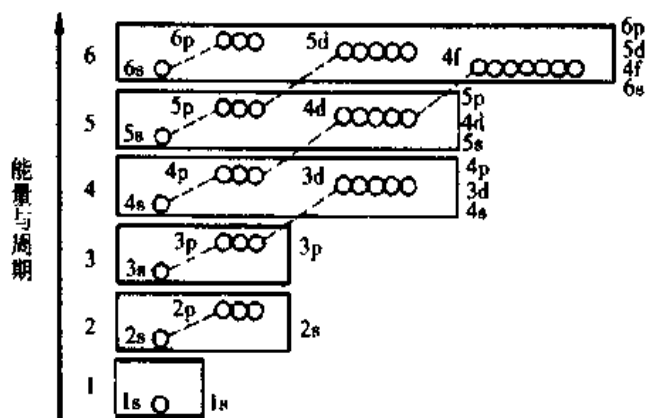


图 9.10 原子轨道近似能级图

接。最后要指出的是,这个能级顺序是基态原子电子在核外排布时的填充顺序,与电子填充后的顺序不一致。

我国著名化学家北京大学徐光宪教授,根据光谱实验数据,对基态多电子原子轨道的能级高低提出一种定量的依据,即 $n + 0.7l$ 值愈大,轨道能级愈高,并把 $n + 0.7l$ 值的第一位数字相同的各能级组合为一组,称为某能级组(见表 9-3)。

表 9-3 多电子原子能级组

能级	1s	2s	2p	3s	3p	4s	3d	4p	5s	4d	5p	6s	4f	5d	6p
$n + 0.7l$	1.0	2.0	2.7	3.0	3.7	4.0	4.4	4.7	5.0	5.4	5.7	6.0	6.1	6.4	6.7
能级组	I	II		III		IV			V			VI			
组内电子数	2	8		8		18			18			32			

根据徐光宪公式计算可以明确原子能级由低到高依次为

1s, (2s, 2p), (3s, 3p), (4s, 3d, 4p), (5s, 4d, 5p), (6s, 4f, 5d, 6p)…… 括号表示能级组。此顺序与鲍林近似能级顺序吻合。

二、核外电子排布的规律

根据光谱实验数据,多电子原子中的核外电子的排布规律可归纳为以下三条:能量最低原理、泡利不相容原理和洪特规则。

(一) 能量最低原理

“系统的能量愈低,愈稳定”,是自然界的普遍规律。核外电子的排布也遵循这一规律。基态多电子原子核外电子排布时总是先占据能量最低的轨道,当低能量轨道占满后,才排入高能量的轨道,以使整个原子能量最低。这就是能量最低原理。在个别情况下,虽然按原子轨道能级由低到高的顺序填充了,但并没有达到使整个原子能量最低。例如第 24 号铬,其价层电子按鲍林填电子顺序从低到高排布应是 $3d^4 4s^2$,但按 $3d^5 4s^1$ 排布才使整个原子能量最低。

(二) Pauli 不相容原理

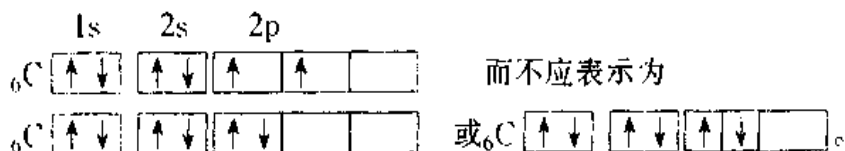
1925 年,奥地利物理学家 Pauli W 提出,在同一原子中不可能有四个量子数完全相

同的 2 个电子同时存在,这就是泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)。换言之,在一个原子中不容许有两个电子处于完全相同的运动状态。前已提到 n, l, m 三个量子数可以决定一个原子轨道,而自旋角动量量子数,只可能有两个数值,所以在在一个原子轨道上最多只能容纳两个自旋方向相反的电子。

(三) Hund 规则

德国科学家 Hund F 根据光谱实验指出:“电子在能量相同的轨道(即简并轨道)上排布时,总是尽可能以自旋相同的方向,分占不同的轨道,因为这样的排布方式总能量最低”,这就是洪特规则(Hund's rule)。而若使两个电子在一个轨道上成对,就要克服它们之间的斥力,要吸收额外的电子成对能(electron pairing energy),原子的总能量就会升高。

例如,基态碳原子的电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$,若以方框表示一个原子轨道,则碳原子的核外电子排布的轨道式应表示为



光谱实验结果和量子力学还指出,简并轨道全充满(如 p^6, d^{10}, f^{14}),半充满(如 p^3, d^5, f^7)或全空(如 p^0, d^0, f^0)的这些状态都是能量较低的稳定状态。这就解释了 24 号元素铬价层电子排布为 $3d^5 4s^1$ (半充满)而不是 $3d^4 4s^2$,也说明了 29 号元素铜的价层电子排布为 $3d^{10} 4s^1$ (全充满)而不是 $3d^9 4s^2$ 。

例 9-4 按核外电子排布的规律,写出 22 号元素钛的基态电子排布式。

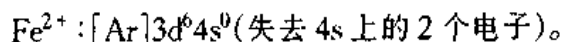
解 根据能量最低原理,我们将 22 个电子从能量最低的 1s 轨道上排起,每个轨道只能排 2 个电子,第 3、4 个电子填入 2s 轨道,2p 能级有三个轨道,可以填 6 个电子,再以后填入 3s,3p,3p 填满后是 18 个电子。因为 4s 能量比 3d 低,所以第 19、20 个电子应先填入 4s 轨道。此时已填入 20 个电子,剩下的 2 个电子填入 3d。

所以 22 号元素钛的基态电子排布式为: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2$ 。

注意,按填充顺序排布电子时,最后 4 个电子要先填入 4s,后填入 3d,但书写电子排布式时,一律按电子层的顺序写,3d 写在 4s 之前。

在书写电子排布式时,为简化计,通常把内层已达到稀有气体电子层结构的部分,用稀有气体的元素符号加方括号表示,并称为原子芯(atomic kernel)。例如 26 号元素铁的基态原子电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$ 可以写成 $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ 。又如 47 号银基态原子的电子排布式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$,可以写成 $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^1$ 。这种写法的另一优点就是指出了在化学反应中原子芯部分的电子排布不发生变化,而突出了价层电子排布,使其一目了然,如铁原子的价层电子 $3d^6 4s^2$,银原子的价层电子 $4d^{10} 5s^1$ 。

书写离子的电子排布式是在基态原子的电子排布式基础上加上(负离子)或失去(正离子)电子。但要注意,在填电子时 4s 能量比 3d 低,但填满电子后 4s 的能量则高于 3d,所以形成离子时,先失去 4s 上的电子。例如:



$\text{Fe}^{3+} : [\text{Ar}]3d^54s^0$ (先失去 4s 上 2 个电子,再失去 3d 上 1 个电子)。

第四节 原子的电子组态与元素周期表

1864 年英国化学家 Newlands JAR 就发现从任一元素开始,每到第八个元素其性质就和第一个元素相似,他把这种关系,以表的形式排列,并称之为“八音律”。德国化学家 Meyer JL,几乎与门捷列夫同时独立地发现了元素周期律,只是他的周期表偏重于相对原子质量和物理性质之间的关系(如原子体积和相对原子质量之间的关系等)。当时只有 63 种元素,稀有气体还没有被发现,门捷列夫在修正一些元素的相对原子质量、预言新元素等方面取得了成功。他指出“元素按原子量从小到大排列,呈现明显的周期性”。这种说法未能点明周期律的科学的内涵。现在我们知道原子核外电子排布(电子组态)的周期性变化才是元素周期律的基础。

一、核外电子排布与周期表

(一) 周期与能级组

元素周期表有 7 行,即 7 个周期。从各元素原子的电子层结构可知,当主量子数 n 依次增加时, n 每增加 1 个数值就增加一个新的电子层,周期表上就增加一个周期。因此,元素在周期表中所处的周期数(用阿拉伯数字表示)就等于它的最外电子层数 n 。而每一个周期所含原子数目与对应能级组最多能容纳的电子数目一致。能级组和周期性的关系可参见表 9-4。

表 9-4 能级组与周期的关系

周期数和周期名称	能级组	起止元素	元素个数	能级组内各亚层电子填充次序 (反映核外电子构型的变化)
1. 特短周期	I	${}_1\text{H} \rightarrow {}_2\text{He}$	2	$1s^2$
2. 短周期	II	${}_3\text{Li} \rightarrow {}_{10}\text{Ne}$	8	$2s^{1-2} \rightarrow 2p^{1-6}$
3. 短周期	III	${}_{11}\text{Na} \rightarrow {}_{18}\text{Ar}$	8	$3s^{1-2} \rightarrow 3p^{1-6}$
4. 长周期	IV	${}_{19}\text{K} \rightarrow {}_{36}\text{Kr}$	18	$4s^{1-2} \rightarrow 3d^{1-10} \rightarrow 4p^{1-6}$
5. 长周期	V	${}_{37}\text{Rb} \rightarrow {}_{54}\text{Xe}$	18	$5s^{1-2} \rightarrow 4d^{1-10} \rightarrow 5p^{1-6}$
6. 特长周期	VI	${}_{55}\text{Cs} \rightarrow {}_{86}\text{Rn}$	32	$6s^{1-2} \rightarrow 4f^{1-14} \rightarrow 5d^{1-10} \rightarrow 6p^{1-6}$
7. 未完周期	VII	${}_{87}\text{Fr} \rightarrow$ 未完		$7s^{1-2} \rightarrow 5f^{1-14} \rightarrow 6d^{1-7}$

在第 4 周期中,从 21 号钪(Sc)到 30 号锌(Zn),它们新增的电子都是填充到 3d 轨道上,这 10 种元素称为第 4 周期过渡元素。从 39 号元素钇(Y)到 48 号元素镉(Cd),新增的电子都是填充到 4d 轨道上,这 10 种元素称为第 5 周期过渡元素。在第 6 周期中,从 57 号元素镧(La)到 70 号元素镱(Yb),新增的电子都是依次填充在 4f 轨道上,这 14 种元素习惯上称为镧系元素。从 71 号元素镱(Lu)到 80 号元素汞(Hg),新增加的电子则依次填充到 5d 轨道上,这也是过渡元素。第 7 周期,从 87 号元素钫(Fr)到 112

号元素(未有中文名)Uub,共 25 种元素是不完全周期,可以预计这一周期也应有 32 种元素,其中从 89 号元素锕(Ac)到 102 号元素镎(Np),称为锕系元素。

(二) 族与原子的电子组态

主族:周期表中共有 7 个主族,ⅠA~ⅦA,凡内层轨道全充满,最后 1 个电子填入 ns 或 np 亚层上的,都是主族元素,价层电子的总数等于族数(用罗马数字表示),即等于 ns 、 np 两个亚层上电子数目的总和。例如元素 $_{13}\text{Al}$,核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$,电子最后填入 $3p$ 亚层,价层电子构型为 $3s^2 3p^1$,价层电子数为 3,故为ⅢA 族。

零族元素:(有的教材将其划归ⅧA)是稀有气体,其最外层也已填满,呈稳定结构。

副族元素:在族号罗马字后加“B”表示副族,副族全是金属元素。周期表中共有ⅠB~ⅧB 7 个副族。凡最后一个电子填入 $(n-1)d$ 或 $(n-2)f$ 亚层上的都属于副族,也称**过渡元素**(transition element),其中锕系和镧系称为**内过渡元素**(inner transition element)。ⅢB~ⅦB 族元素,价电子总数等于 $(n-1)d$ 、 ns 两个亚层电子数目的总和,也等于其族数。例如元素 $_{25}\text{Mn}$ 的填充次序是 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$,价层电子构型是 $3d^5 4s^2$,所以是ⅦB 族。ⅠB、ⅡB 族由于其 $(n-1)d$ 亚层已经填满,所以最外层 ns 亚层上电子数等于其族数。

Ⅷ族:(有的教材将其划归ⅧB)它处在周期表的中间,共有三个纵列。最后 1 个电子填在 $(n-1)d$ 亚层上,也属于过渡元素。但它们外层电子的构型是 $(n-1)d^{6-10} ns^{0-1,2}$,电子总数是 8~10。此族多数元素在化学反应中的价数并不等于族数。

(三) 元素在周期表中的分区

根据价层电子组态的特征,可将周期表中的元素分为 5 个区,这实际上是把价层电子构型相似的元素集中在一个区(图 9-11)。

s 区元素:最后 1 个电子填充在 ns 轨道上,价层电子的构型是 ns^1 或 ns^2 ,位于周期表的左侧,包括ⅠA 和ⅡA 族,它们都是活泼金属,容易失去电子形成 +1 或 +2 价离子。

p 区元素:最后 1 个电子填充在 np 轨道上,价层电子构型是 $ns^2 np^{1-6}$,位于长周期表右侧,包括ⅢA~ⅦA 族元素。大部分为非金属。0 族稀有气体也属于 p 区。

s 区和 p 区的共同特点是:最后 1 个电子都排布在最外层,最外层电子的总数等于该元素的族数。s 区和 p 区就是按族划分的周期表中的主族。

d 区元素:它们的价层电子构型是 $(n-1)d^{1-9} ns^{1-2}$,最后 1 个电子基本都是填充在倒数的第二层 $(n-1)$ 层 d 轨道上的元素,位于长周期的中部。这些元素都是金属,常有可变化的氧化值,称为过渡元素。它包括ⅢB~Ⅷ族元素。

ds 区元素:价层电子构型是 $(n-1)d^{10} ns^{1-2}$,即次外层 d 轨道是充满的,最外层轨道上有 1~2 个电子。它们既不同于 s 区,也不同于 d 区,故称为 ds 区,它包括ⅠB 和ⅡB 族,处于周期表 d 区和 p 区之间。它们都是金属,也属过渡元素。

f 区元素:最后 1 个电子填充在 f 轨道上,价层电子构型是: $(n-2)f^{0-14} ns^2$, 或 $(n-2)f^{0-14} (n-1)d^{0-2} ns^2$,它包括镧系和锕系元素(各有 14 种元素),由于本区包括的元素较多,故常将其列于周期表之下。它们的最外层电子数目相同,次外层电子数目也大

	I A																			0	
1		II A																			
2																					
3				III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IB	II B										
4				d 区						ds 区		p 区									
5		s f 区		d 区						ds 区		p 区									
6		s f 区		d 区						ds 区		p 区									
7		s f 区		d 区						ds 区		p 区									

镧系	f 区									
锕系	f 区									

图 9-11 周期表中元素的分区

部分相同,只有外数第三层的电子数目不同,所以每个系内各元素的化学性质极为相似,都为金属,将它们称为**内过渡元素**。

例 9-5 已知某元素的原子序数为 25,试写出该元素原子的电子排布式,并指出该元素在周期表中所属周期、族和区。

解 该元素的原子应有 25 个电子。根据电子填充顺序,它的电子排布式应为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ 或写成 $[\text{Ar}] 3d^5 4s^2$ 。其中最外层电子的主量子数 $n=4$,所以它属于第 4 周期的元素。最外层电子和次外层 d 电子总数为 7,所以它位于 VII B 族。3d 电子未充满,应属于 d 区元素。

二、元素性质的周期变化规律

(一) 有效核电荷

在多电子原子中,最外层的电子由于受到内层电子的屏蔽作用,它所受到的核电荷应是有效核电荷 $Z - \sigma$ 。例如, Li 原子 ($1s^2 2s^1$) 最外层的 1 个电子所受到的总屏蔽常数为 $\sigma = 2 \times 0.85 = 1.7$,因而它受到的有效核电荷为 $3 - 1.7 = 1.3$ 。实验证明,原子的核电荷随原子序数的增加而增加,但有效核电荷却呈现周期性的变化,如图 9-12 所示。每个周期,从左到右,有效核电荷由小到大,短周期增长明显,长周期增加较慢, f 区元素几乎不增加。

(二) 原子半径

一般所说的**原子半径**(atomic radius)有三种:以共价单键结合的两个相同原子核间距离的一半称为**共价半径**(covalent radius);单质分子晶体中相邻分子间两个非键合原子核间距离的一半称为**范德华半径**(van der Waals radius);金属单质的晶体中相邻两个原子核间距离的一半称为**金属半径**(metallic radius)。表 9-5 列出了各种原子的原子半径,表中除稀有气体为范德华半径外,均为共价半径。

从表中看出,原子半径随原子序数的增加呈现周期性变化。这与原子有效核电荷的周期性变化相关。因为有效核电荷愈大,对外层电子的吸引力愈大,原子半径就愈小。各周期的主族从左到右,电子层数不变,有效核电荷增加明显,原子半径的逐渐减

少也就比较明显。长周期中的过渡元素原子半径先是缓慢缩小然后略有增大。内过渡元素,有效核电荷变化不大,原子半径几乎不变。

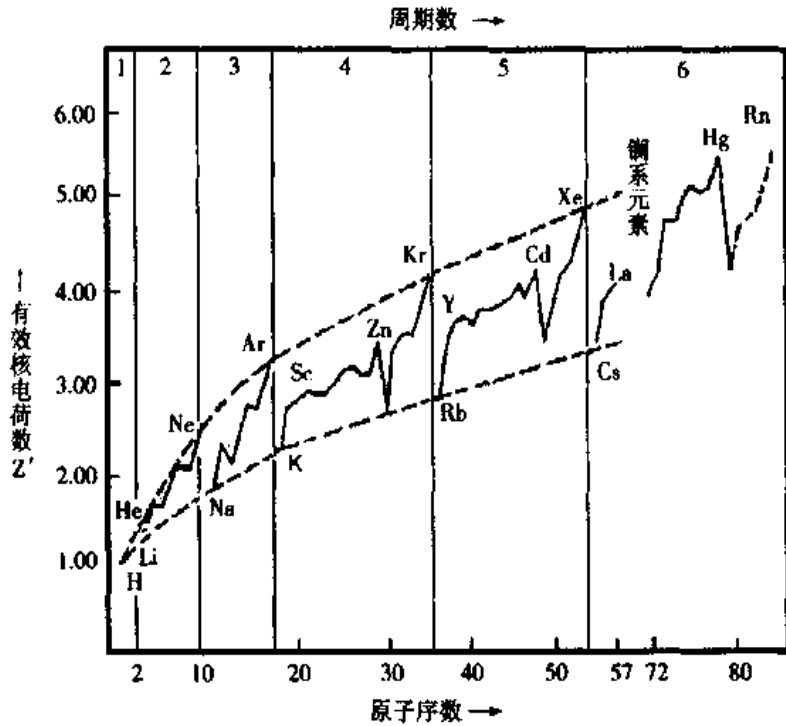


图 9-12 有效核电荷的周期性变化

表 9.5 原子半径/pm

H 1																	He 2	
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10	
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18	
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36	
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54	
Cs 55	Ba 56	镧系元素		Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	
		La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71		

表中稀有气体原子半径突然增大,因为它是 van der Waals 半径。

同一主族从上到下,由于电子层数增加,使屏蔽效应明显加大,所以原子半径递增。

(三) 元素电负性

有些元素形成化合物时,既不是完全失去电子,也不是完全得到电子,如 NH_3 ,

中的 N 和 H。因此不能仅仅从**电离能**（某气态原子失去一个电子，变成一个气态正一价离子所需吸收的最低能量，称为该元素的第一电离能）来衡量元素的金属性或从**电子亲和能**（一个气态的基态原子与一个电子结合形成一个气态的负一价离子所放出的能量，称为该元素的第一电子亲和能）来衡量元素的非金属性，需要把两者结合起来考虑。鲍林在 1932 年引入**电负性**（electronegativity）的概念。所谓电负性是指元素的原子在分子中吸引电子的能力的相对大小，电负性大，原子在分子中吸引电子的能力强，反之就弱。

鲍林是根据热化学的数据和分子的键能计算出电负性的数值，见表 9-6。

表 9-6 鲍林的元素电负性

II 2.18												B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98		
Li 0.98	Be 1.57											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16		
Na 0.93	Mg 1.31	K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.80	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.28	Rh 2.20	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.73	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66		

元素的电负性也呈现周期性的变化：同一周期中，从左到右电负性递增；同一主族中，从上到下电负性递减。副族元素电负性没有明显的变化规律。

元素电负性的大小可用以衡量元素的金属性和非金属性的强弱。一般地说，金属元素的电负性在 2.0 以下，非金属的电负性在 2.0 以上，但这不是一个严格的界限。氟电负性最大，位于周期表的右上方，是非金属性最强的元素。

电负性有广泛的应用，电负性数据和其他键参数结合，可以预测化合物中化学键的类型。

第五节 元素和人体健康

一、必需元素和非必需元素

元素组成了大自然的万事万物，当然包括人。元素周期表已登录和命名了 109 个元素，其中 93 号~109 号 17 种为人工元素，自然界有 92 种元素，目前在生命体内已检索出 81 种元素，总称为**生命元素**（biological element）。稀有气体中的氦（He）、氖（Ne）、氩（Ar）、氪（Kr）、氙（Xe），还有 43 号元素锝（Tc）、61 号元素钷（Pm）、85 号元素砹（At）、87 号元素钫（Fr）、89 号元素锕（Ac）、91 号元素镤（Pa）等计 11 种元素未见报道。按元素在人体内含量多少划分，其中占人体质量 0.05% 以上的称为**常量元素**（macro-element），有 11 种。含量比铁低的为**微量或痕量元素**（microelement or trace element）。按元素对人体正常生命的作用可将元素分为**必需元素**（essential element）和**非必需元素**（non-essential element）。必需元素包括常量元素和 18 种微量元素，见表 9-7 和表 9-8。

表 9-7 常量元素情况一览表

元素	符号	含量/g/70kg	占体重比例/%	在人体组织中的分布状况
氧	O	45 000	64.30	水、有机化合物的组成成分
碳	C	12 600	18.00	有机化合物的组成成分
氢	H	7 000	10.00	水、有机化合物的组成成分
氮	N	2 100	3.00	有机化合物的组成成分
钙	Ca	1 420	2.00	同上;骨骼、牙、肌肉、体液
磷	P	700	1.00	同上;骨骼、牙、磷脂、磷蛋白
硫	S	175	0.25	含硫氨基酸、头发、指甲、皮肤
钾	K	245	0.35	细胞内液
钠	Na	105	0.15	细胞外液、骨
氯	Cl	105	0.15	脑脊液、胃肠道、细胞外液、骨
镁	Mg	35	0.05	骨、牙、细胞内液、软组织

表 9-8 必需微量元素情况一览表

元素	符号	含量/(mg/70kg)	血浆浓度/($\mu\text{mol/L}$)	主要部位	确证历史
铁	Fe	2 800~3 500	10.75~30.45	红细胞、肝、骨髓	17 世纪
氟	F	3 000	0.63~0.79	骨骼、牙齿	1971 年
锌	Zn	2 700	12.24~21.42	肌肉、骨骼、皮肤	1934 年
铜	Cu	90	11.02~23.6	肌肉、结缔组织	1928 年
钒	V	25	0.20	脂肪组织	1971 年
锡	Sn	20	0.28	脂肪、皮肤	1970 年
硒	Se	15	1.39~1.9	肌肉(心肌)	1957 年
锰	Mn	12~20	0.15~0.55	骨骼、肌肉	1931 年
碘	I	12~24	0.32~0.63	甲状腺	1850 年
镍	Ni	6~10	0.07	肾、皮肤	1974 年
钼	Mo	11	0.04~0.31	肝	1953 年
铬	Cr	2~7	0.17~1.06	肺、肾、胰	1959 年
钴	Co	1.3~1.8	0.003	骨髓	1935 年
溴	Br	<12			
砷	As	<117		头发、皮肤	1975 年
硅	Si	18 000	15.31	淋巴结、指甲	1972 年
硼	B	<12	3.60~33.76	脑、肝、肾	1982 年
锶	Sr	320	0.44	骨骼、牙齿	

应该注意,“必需”和“非必需”的界限是相对的。首先,随着检测手段和诊断方法的进步和完善,今天认为是非必需的元素,明天会被发现是必需的。如砷,过去一直认为是有害元素,1975 年才认识到它的必需性。其次有一个摄入量问题,即使是必需元素,在体内也有一个最佳营养浓度,超过或不足都不利于人体健康,甚至有害。

由于环境污染或从饮食中摄取量过大,时间过长,对人体健康有害的元素称为有毒或有害元素(poisonous or harmful element),包括铊、铊、铍、铅、镉、汞等。

元素的生物效应与其在周期表中的位置有密切关系,必需元素在周期表中的位置比较集中,好像形成几个“岛”,见表 9-9

表 9-9 必需元素在周期表中的位置

	I A	II A	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII	IX	X	XI B	II B	III A	IV A	V A	VI A	VII A
1	H																
2													B	C	N	O	F
3	Na	Mg											Si	P	S	Cl	
4	K	Ca		V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn		As	Se	Br		
5		Sr			Mo								Sn				I

□: 常量元素, □: 微量元素

常量元素集中在周期表中前 20 号元素之内,其中有钠、钾、钙、镁四种金属。18 种微量元素中有 11 种金属,大部分为过渡金属元素,7 种非金属。s 区、p 区元素对生命体的作用,从上到下,营养作用减弱,毒性加强。从左到右,也是营养作用减弱,毒性加强。

二、必需元素的生物功能简介

必需元素在体内以不同的形式存在,金属元素有游离的水合离子,但大多以与生物配体形成的金属配合物形式存在。其生物功能涉及生命活动的各个方面:

- 构成人体组织的最主要成分:氢、氧、碳、氮、硫、磷是生物高分子蛋白质、核酸、糖、脂肪的主要构成元素,是生命活动的基础。钙、磷、镁是骨骼、牙齿的重要成分;
- 参与某些具有特殊功能物质的组成:如铁是血红蛋白的组分,碘是甲状腺素的必要成分,铬存在于葡萄糖耐量因子(GTF)中,钴是维生素 B₁₂的中心原子,微量存在的锌、铜、锰、铜可作为酶的活性中心,有的可作为某些酶的激活剂或抑制剂;
- 维持体液的渗透压;
- 保持机体的酸碱平衡;
- 维持神经和肌肉的应激性

现择其部分简介如下:

1. 铁 人类在公元前 1500 年已会炼铁。铁是血红蛋白和肌红蛋白的组成部分。在体内参与氧的运输和贮存。它也是细胞色素的组成成分,参与氧的利用。铁在血红蛋白、肌红蛋白和细胞色素中都以 Fe(II)与原卟啉形成配合物。铁还是很多酶的活性中心。膳食中铁长期不足,或机体吸收利用不良以及失铁过多,可引起缺铁性贫血。我国中小学生贫血发病率男生为 33.2%,女生为 37.8%,影响儿童生长发育、行为智力。我国卫生部、国家教委将缺铁性贫血列为儿童青少年重点防治疾病。

2. 锌 锌分布在人体各个组织,视觉神经中含量最高,其次是精液。现发现生物体内含锌酶超过 200 种。缺锌使许多酶活性下降,引起代谢紊乱,发育和生长受阻,影响生殖和视力。伊朗乡村病和我国新疆伽师病是典型的锌缺乏症。

3. 碘 碘是甲状腺素的成分,它是一种重要激素。缺碘会出现甲状腺肿和克汀病(呆小病),造成智力低下,它不单纯是一个疾病问题,而是影响国民素质和生产力、危及民族未来的大事。我国向世界承诺 2000 年消除碘缺乏,但防止碘缺乏死灰复燃任务还很艰巨。防治碘缺乏最简单最有效的方法是普遍食用加碘盐。

4. 硒 硒与健康关系密切,缺硒会引起克山病、大骨节病、白内障、动物得白肌病。而硒过量则有

毒,人患脱发,动物得碱土病。我国对硒的基础研究和对克山病、大骨节病的防治方面取得的巨大成功,引起国际专家的极大兴趣和关注。硒在体内的活性形式有含硒酶和含硒蛋白。谷胱甘肽过氧化物酶(GSHpx)是含硒酶的一种,一个分子含有4个硒原子,是体内的一种预防性的抗氧化剂,主要作用是阻断自由基的生成,其特异底物是还原型谷胱甘肽,它将脂质氢过氧化物或过氧化氢还原为无害的醇类和水,从而保护生物膜。这也是硒抗氧化抗衰老的机制。

5. 铜 成人体内含铜 50~150mg,三分之一至三分之二存在于肌肉,其余存在于肝、脑、心、肾等器官。它主要参与造血过程,影响铁的吸收和代谢。在血浆中,铜以铜蓝蛋白形式存在,一个分子含8个铜离子,4个是 Cu^+ ,4个是 Cu^{2+} 离子。它催化氧化 Fe^{2+} 成 Fe^{3+} ,从而将铁运到骨髓。缺铜会引起缺铜性贫血、白化病等病。铜还是超氧化物歧化酶(SOD)的组成部分,SOD是体内一种重要的抗氧化剂。

6. 钴 成人钴含量 1.0~1.5mg,通过形成维生素 B_{12} 而发挥作用,参与造血功能。钴缺乏可引起巨幼红细胞贫血。

7. 锰 锰作为辅因子参与多个酶系统,能激活多种酶,参与蛋白质和能量代谢。在骨髓造血过程中,锰与铁有协同作用。动物实验表明,缺锰可见生长发育迟滞、骨骼畸形、共济失调、抽搐、糖耐量降低、性腺功能不全等。缺锰地区癌病发病率增高。有人发现,哺乳动物的衰老可能与 Mn-SOD 减少引起的抗氧化作用减弱有关。

三、环境污染中对人体有害的元素

某些重金属环境污染问题日益引起人们的重视,这些元素包括铅、镉、汞、铊等。毒性机制是阻断生物高分子表现活性所必需的功能基团,取代生物高分子中的必需金属离子,或者改变生物高分子具有活性的构象,从而破坏人体免疫系统,产生神经毒性或者致癌。

1. 铅 1994年第一次国际儿童铅中毒预防大会警告:“工业区铅超标儿童占85%!”我国有关部门也指出:“我国城市儿童铅中毒流行率达51.6%”。铅金属和铅化合物均有巨毒。它们主要危害造血系统、神经系统、伤害肾脏,对儿童智能产生不可逆的影响。铅是危害儿童健康的头号环境因素,其主要来源于使用含四乙基铅防爆剂汽油的汽车尾气,我国许多城市已禁止使用含铅汽油。

2. 汞 我国明代(1637年)宋应星就记录了汞中毒的预防。汞及其大部分化合物都有毒。有机汞的毒性大于无机汞。震惊世界的日本熊本县水俣镇1956年发生的水俣病,就是甲基汞中毒。污染源是一家氮肥工厂,工厂废水中的有机汞造成鱼中毒,通过食物链造成人中毒。1971年,甲基汞造成伊拉克6530人中毒,其中459人死亡。

3. 镉 二次大战后,日本富山县神通川流域发生的骨痛病是镉造成。患者258人,死亡128例,发病年龄30~70岁,几乎全是女性,以47~54岁绝经前后发病最多。患者全身关节、骨骼痛不可忍。死者骨中镉比正常人高出159倍。污染源是上游一家锌冶炼厂,它的含镉废水污染了稻田,居民吃了“镉米”慢性中毒。治疗手段除排镉外,可服用维生素D和钙剂。

4. 铊 铊处于周期表中第6周期ⅢA族。铊及其铊化合物全有毒。铊中毒的原因有医源性、食物性、职业性和环境性。急性中毒主要表现在胃肠道和神经系统症状,头发、阴毛脱落是铊中毒的典型表现。有效排毒剂为普鲁士蓝。

5. 有机磷 农业杀虫剂多为磷酸酯类和硫代磷酸酯类,中毒性高的有内吸磷、对硫磷、甲拌磷、甲胺磷,毒性中等的有敌敌畏、乐果、敌百虫等。中毒机制是有机磷与胆碱酯酶结合,引起胆碱能神经传导功能障碍。急性中毒治疗应及早使用阿托品类药和胆碱酯酶复能剂。

本章小结

量子力学认为,电子这样的微粒的运动具有与宏观物体完全不同的特征:它具有波

粒二象性,不可能同时测准它的位置和动量,不存在确定的运动轨道,但不等于其运动规律无法认识。它的波动性和统计性规律相联系,电子波是概率波,波强度大的地方电子出现的概率大,波长可以用德布罗意关系式进行计算。

薛定谔方程是电子的波动方程,它的合理解一波函数 ψ 及其相应的能量可以用来描述电子的运动状态, $|\psi|^2$ 反映电子在核外出现的概率密度,电子云图是概率密度的形象化描述。

电子运动具有量子化的特征,可用 n, l, m, s 4个量子数决定了电子的运动状态, n 决定出现概率最大区域离核的远近以及能量高低, l 决定原子轨道的形状, n, l 两个量子数决定电子的能级, m 决定原子轨道在空间的伸展方向, n, l, m 决定一个原子轨道, s 决定电子的自旋方向。

原子轨道的角度分布图反映了角度波函数和方位角的关系,它与离核远近无关,其 $+, -$ 号反映波动性。

径向分布函数图反映了概率和离核距离 r 的关系,概率=概率密度 \times 体积。

氢原子核外电子的能量仅由 n 决定。而多电子原子能量要引进一个屏蔽常数,因此与 l 也有关系。 l 愈小,钻穿能力愈强,电子受到的屏蔽作用愈低,能量愈低。

根据能量最低原理、Pauli不相容原理、Hund规则可以写出基态原子的电子排布式。

元素周期表反映的周期律其内在因素是核外电子排布的周期性变化。

生命元素分为必需元素、非必需元素,按含量分为常量、微量元素。元素与健康息息相关,对重金属的环境污染应充分重视,防患于未然。

参 考 读 物

1. 李筠,李丙瑞. 原子轨道概念及其图形表示. 化学通报, 1980, (1): 37-44
2. 浙江大学普通化学教研组. 原子结构. 北京: 人民教育出版社, 1982
3. 贾汉东, 周正民, 张洪云. 对屏蔽常数物理本质的讨论. 大学化学, 1991, 6(3): 20-21
4. 武永兴. 浅谈电负性. 大学化学, 1998, 13(3): 46~49
5. [美]阿西摩夫. 从元素到基本粒子. 自然科学基础知识第二分册. 北京: 科学出版社, 1977. 183-194
6. 祁嘉义. 临床元素化学, 北京: 化学工业出版社, 2000

习 题

1. 如何理解电子的波动性? 电子波与电磁波有什么不同?
2. 如果电子的速度是 $7 \times 10^5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 那么该电子束的 de Broglie 波长应该是多少?
3. 设子弹质量为 10 g , 速度为 $1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 试根据 de Broglie 式和测不准关系式, 用计算说明宏观物质主要表现为粒子性, 它们的运动服从经典力学规律(设子弹速度的测不准量为 $\Delta v_x = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).
4. 写出下列各能级或轨道的名称:
(1) $n = 2, l = 1$ (2) $n = 3, l = 2$ (3) $n = 5, l = 3$
(4) $n = 2, l = 1, m = -1$ (5) $n = 4, l = 0, m = 0$

5. 氮的价层电子排布是 $2s^2 2p^3$, 试用 4 个量子数分别表明每个电子的运动状态。

6. 以下各“亚层”哪些可能存在? 包含多少轨道?

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

7. 按所示格式填写下表:

原子序数	电子排布式	价层电子排布	周期	族
49				
	$1s^2 2s^2 2p^6$			
		$3d^5 4s^1$		
			6	II B

8. 不参考周期表, 试给出下列原子的电子排布式和未成对电子数:

(1) 第 4 周期第七个元素;

(2) 第 4 周期的稀有气体元素

(3) 原子序数为 38 的元素的最稳定离子;

(4) $4p$ 轨道半充满的主族元素。

9. 写出下列离子的电子排布式: Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cu^+ 。

10. 将下列原子按电负性降低的次序排列, 并解释理由:

As, F, S, Ca, Zn

11. 基态原子价层电子排布满足下列条件之一的是哪一类或哪一个元素?

(1) 具有 2 个 p 电子;

(2) 有 2 个量子数为 $n=4, l=0$ 的电子, 有 6 个量子数为 $n=3$ 和 $l=2$ 的电子;

(3) $3d$ 为全充满, $4s$ 只有一个电子的元素。

(祁嘉义)

第十章 共价键与分子间力

在通常条件下,纯物质都以分子或晶体的形式存在,它们都是由原子组合而成的。分子或晶体中相邻两原子或离子间的强烈作用力称为化学键(chemical bond),化学键的成键能量约为几十到几百千焦每摩。在分子间还存在一种较弱的作用力,其作用能约比化学键小一、二个数量级。物质的性质决定于分子的性质及分子间的作用力,而分子的性质又是由分子的内部结构决定的,因此研究分子中的化学键及分子间的作用力对于了解物质的性质和变化规律具有重要意义。

化学键按成键时电子运动状态的不同,可分为离子键、共价键(包括配位键)和金属键三种基本类型。在这三种类型化学键中,以共价键相结合的化合物占已知化合物的90%以上,所以本章重点介绍共价键理论和共价化合物,适当联系共价分子的空间构型,最后简要介绍分子间力。

第一节 现代价键理论

美国化学家 Lewis GN 早在 1916 年就提出了经典的共价键理论。他认为,共价键是由成键原子双方各自提供外层单电子组成共用电子对而形成的。形成共价键后,成键原子一般都达到稀有气体原子最外层的电子组态,因而稳定。Lewis 的共价键理论初步揭示了共价键与离子键的区别,但他把电子看成是静止不动的负电荷,因而无法解释为什么两个带负电荷的电子不互相排斥反而互相配对,也无法说明共价键具有方向性以及一些共价分子的中心原子最外层电子数虽少于 8(如 BF_3)或多于 8(如 PCl_5)但仍相当稳定等问题。直到 1927 年德国化学家 Heitler W 和 London F 应用量子力学处理 H_2 分子结构才揭示了共价键的本质。Pauling L 和 Slater JC 等在此基础上加以发展,建立起现代价键理论(valence bond theory,简称 VB 法,又称为电子配对法)和杂化轨道理论。1932 年,美国化学家 Mulliken RS 和德国化学家 Hund F 提出了分子轨道理论(molecular orbital theory,简称 MO 法)。这就是两种现代共价键理论——现代键价理论和分子轨道理论。下面先介绍现代价键理论。

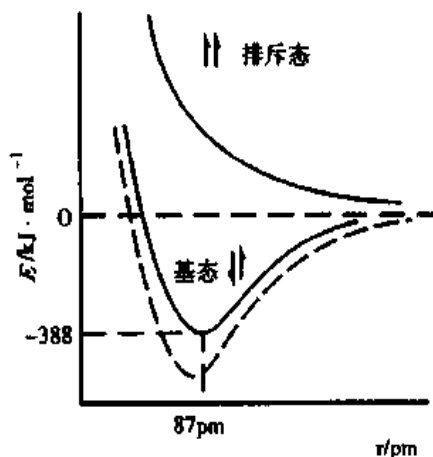


图 10-1 两个氢原子接近时的能量变化曲线

一、氢分子的形成

量子力学对氢分子系统的处理表明,氢分子的形成是两个氢原子 1s 轨道重叠的结

果。只有两个氢原子的单电子自旋方向相反时,两个 1s 轨道才会有效重叠,形成共价键。

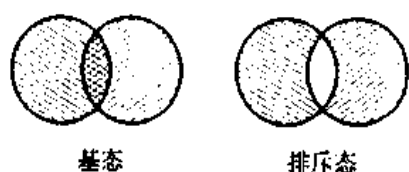


图 10-2 H_2 分子的两状态

由图 10-1 和 10-2 可见,当两个氢原子互相靠近时,如果电子自旋方向相反,原子轨道相互重叠,核间电子云密度增大,系统的能量随之降低,当核间距 r 测定值达到 74pm(理论值 87pm)时,两个原子轨道发生最大重叠,系统能量最低(测定值为 $-458 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,理论值为 $-388 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),两个氢原子间

形成了稳定的共价键,这称为氢分子的基态。如果两个氢原子的单电子自旋方向相同且相互接近时,两个 1s 轨道重叠部分的波函数 ψ 值相减,互相抵消,核间电子云稀疏,电子的概率密度几乎为零,从而增大了两核间的排斥力,故两个氢原子不能成键,这种不稳定的状态称为氢分子的排斥态

由上所述,共价键的本质是电性的,但因这种结合力是两核间的电子云密集区对两核的吸引力,成键的这对电子是围绕两个原子核运动的,只不过在两核间出现的概率大而已,而不是正、负离子间的库仑引力,所以它不同于一般的静电作用。

二、现代价键理论的要点

将对 H_2 分子的研究结果推广到其他双原子分子和多原子分子,便可归纳出现代价键理论的要点:

1. 两个原子接近时,只有自旋方向相反的单电子可以相互配对(两原子轨道重叠),使电子云密集于两核间,系统能量降低,形成稳定的共价键。

2. 自旋方向相反的单电子配对形成共价键后,就不能再和其他原子中的单电子配对。所以,每个原子所能形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目。这就是共价键的饱和性。

3. 成键时,两原子轨道重叠愈多,两核间电子云愈密集,形成的共价键愈牢固,这称为原子轨道最大重叠原理。据此,共价键的形成将尽可能沿着原子轨道最大程度重叠的方向进行。原子轨道中,除 s 轨道呈球形对称外,p、d 等轨道都有一定的空间取向,它们在成键时只有沿一定的方向靠近达到最大程度的重叠,才能形成稳定的共价键,这就是共价键的方向性。例如,在形成 HCl 分子时,H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的 $3p_x$ 轨道是沿着 x 轴方向靠近,以实现它们之间的最大程度重叠,形成稳定的共价键[图 10-3

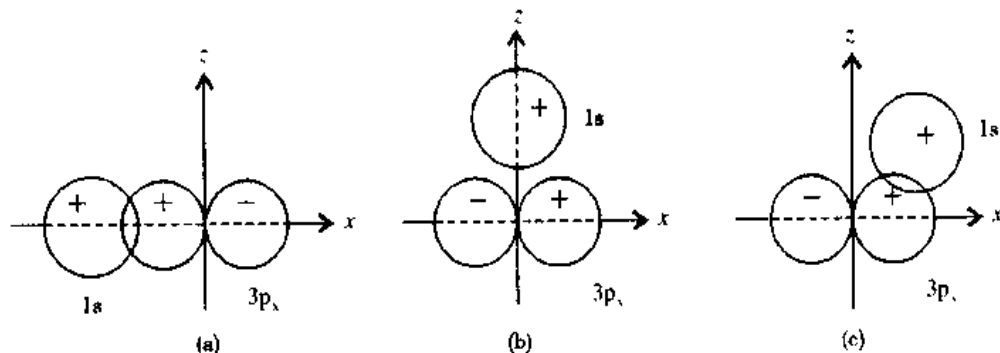


图 10-3 氯化氢分子的成键示意图

(a)]。其他方向的重叠,如图 10-3(b) 和图 10-3(c) 所示,因原子轨道没有重叠和很少重叠,故不能成键。

三、共价键的类型

(一) σ 键和 π 键

根据原子轨道最大重叠原理,成键时轨道之间可有两种不同的重叠方式,从而形成两种类型的共价键—— σ 键和 π 键。对于含有单的 s 电子或单的 p 电子的原子,它们可以通过 $s-s$ 、 $s-p_x$ 、 p_x-p_x 、 p_y-p_y 、 p_z-p_z 等轨道重叠形成共价键。为了达到原子轨道最大程度重叠,其中 $s-s$ 、 $s-p_x$ 和 p_x-p_x 轨道沿着键轴(即成键两原子核间的连线,这里设为 x 轴)方向以“头碰头”方式进行重叠,轨道的重叠部分沿键轴呈圆柱形对称分布,原子轨道间以这种重叠方式形成的共价键称为 σ 键,如图 10-4(a) 所示, x 轴为圆柱形轴心。两个互相平行的 p_y 或 p_z 轨道则只能以“肩并肩”方式进行重叠,轨道的重叠部分垂直于键轴并呈镜面反对称分布(原子轨道在镜面两边波瓣的符号相反),原子轨道以这种重叠方式形成的共价键称为 π 键,如图 10-4(b) 所示, xy 平面为对称镜面。例如, N 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, 其中 3 个单电子分别占据 3 个互相垂直的 p 轨道。当两个 N 原子结合成 N_2 分子时,各以 1 个 p_x 轨道沿键轴以“头碰头”方式重叠形成 1 个 σ 键后,余下的 2 个 $2p_y$ 和 2 个 $2p_z$ 轨道只能以“肩并肩”方式进行重叠,形成 2 个 π 键,如图 10-5 所示。所以, N_2 分子中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键,其分子结构式可用 $N \equiv N$ 表示。

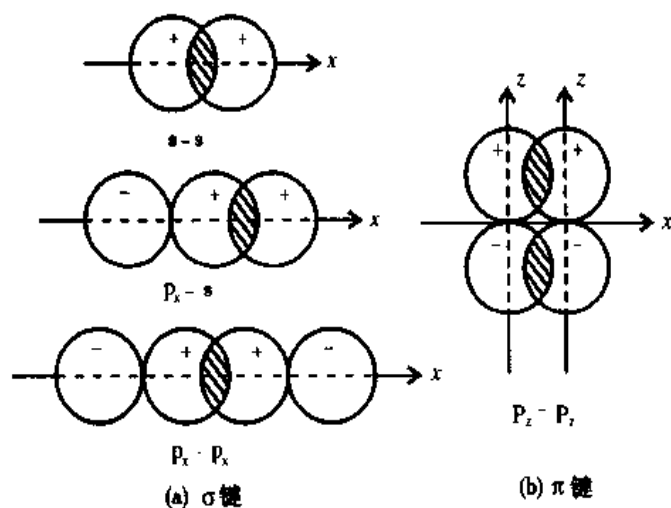


图 10-4 σ 键和 π 键

由于 σ 键的轨道重叠程度比 π 键的轨道重叠程度大,因而 σ 键比 π 键牢固。 π 键较易断开,化学活泼性强,一般它是与 σ 键共存于具有双键或叁键的分子中。 σ 键是构成分子的骨架,可单独存在于两原子间,以共价键结合的两原子间只可能有 1 个 σ 键。共价单键一般是 σ 键,双键中有 1 个 σ 键和 1 个 π 键,叁键中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。因在主量子数相同的原子轨道中, p 轨道沿键轴方向的重叠程度较 s 轨道的大,所以一般地说, $p-p$ 重叠形成的 σ 键(可记为 σ_{pp})比 $s-s$ 重叠形成的 σ 键(可记为 σ_{ss})牢固。

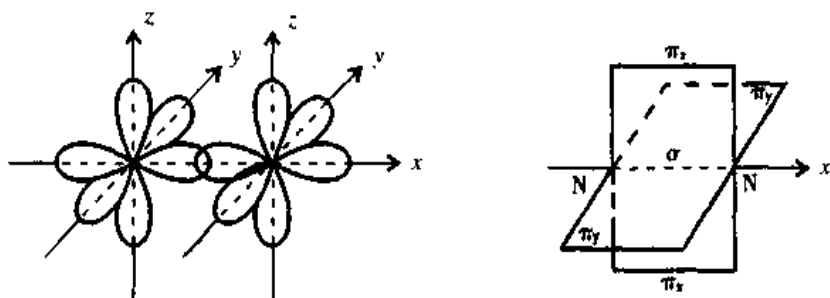


图 10-5 N₂ 分子形成示意图

(二) 正常共价键和配位共价键

根据成键原子提供电子形成共用电子对方式的不同,共价键可分为正常共价键和配位共价键。如果共价键是由成键两原子各提供 1 个电子配对成键的,称为正常共价键,如 H₂、O₂、HCl 等分子中的共价键。如果共价键的形成是由成键两原子中的一个原子单独提供电子对进入另一个原子的空轨道共用而成键,这种共价键称为**配位共价键**(coordinate covalent bond),简称**配位键**(coordination bond)。为区别于正常共价键,配位键用“→”表示,箭头从提供电子对的原子指向接受电子对的原子。例如,在 CO 分子中,O 原子除了以 2 个单的 2p 电子与 C 原子的 2 个单的 2p 电子形成 1 个 σ 键和 1 个 π 键外,还单独提供一对对电子(lone pair electron)进入 C 原子的 1 个 2p 空轨道共用,形成 1 个配位键,这可表示为



由此可见,要形成配位键必须同时具备两个条件:一个成键原子的价电子层有孤对电子;另一个成键原子的价电子层有空轨道。

配位键的形成方式虽和正常共价键不同,但形成以后,两者是没有区别的。关于配位键理论将在第十一章配位化合物中作进一步介绍。

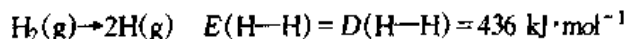
四、键 参 数

能表征化学键性质的物理量称为**键参数**(bond parameter)。共价键的键参数主要有键能、键长、键角及键的极性。

(一) 键能

键能(bond energy)是从能量因素来衡量共价键强度的物理量。对于双原子分子,键能(E)就等于分子的**解离能**(D)。在 100kPa 和 298.15K 下,将 1 摩尔理想气态分子 AB 解离为理想气态的 A、B 原子所需要的能量,称为 AB 的解离能,单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

例如,对于 H₂ 分子



对于多原子分子,键能和解离能不同。例如, H₂O 分子中有两个等价的 O—H 键,一个 O—H 键的解离能为 $502 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,另一个 O—H 键的解离能为 $423.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,其 O—H 键的键能是两个 O—H 键的解离能的平均值:

$$E(\text{O}-\text{H}) = 463 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

同一种共价键在不同的多原子分子中的键能虽有差别,但差别不大。我们可用不同分子中同一种键能的平均值即平均键能作为该键的键能。一般键能愈大,键愈牢固。表 10-1 列出了一些双原子分子的键能和某些键的平均键能。

(二) 键长

分子中两成键原子的核间平衡距离称为键长(bond length)。光谱及衍射实验的结果表明,同一种键在不同分子中的键长几乎相等。因而可用其平均值即平均键长作为该键的键长。例如,C—C 单键的键长在金刚石中为 154.2 pm;在乙烷中为 153.3 pm;在丙烷中为 154 pm;在环己烷中为 153 pm。因此将 C—C 单键的键长定为 154 pm。

表 10-1 一些双原子分子的键能和某些键的平均键能 $E/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

分子名称	键能	分子名称	键能	共价键	平均键能	共价键	平均键能
H ₂	436	HF	565	C—H	413	N—H	391
F ₂	165	HCl	431	C—F	460	N—N	159
Cl ₂	247	HBr	366	C—Cl	335	N=N	418
Br ₂	193	HI	299	C—Br	289	N≡N	946
I ₂	151	NO	286	C—I	230	O—O	143
N ₂	946	CO	1071	C—C	346	O=O	495
O ₂	493			C=C	610	O—H	463
				C≡C	835		

两原子形成的同型共价键的键长愈短,键愈牢固。就相同的两原子形成的键而言,单键键长 > 双键键长 > 叁键键长。例如, C=C 键长为 134 pm; C≡C 键长为 120 pm。

(三) 键角

分子中同一原子形成的两个化学键间的夹角称为键角(bond angle)。它是反映分子空间构型的一个重要参数。如 H₂O 分子中的键角为 104°45',表明 H₂O 分子为 V 形结构;CO₂ 分子中的键角为 180°,表明 CO₂ 分子为直线型结构。一般而言,根据分子中的键角和键长可确定分子的空间构型。

(四) 键的极性

键的极性是由于成键原子的电负性不同而引起的。当成键原子的电负性相同时,核间的电子云密集区域在两核的中间位置,两个原子核正电荷所形成的正电荷重心和成键电子对的负电荷重心恰好重合,这样的共价键称为非极性共价键(nonpolar covalent bond)。如 H₂、O₂ 分子中的共价键就是非极性共价键。当成键原子的电负性不同时,核间的电子云密集区域偏向电负性较大的原子一端,使之带部分负电荷,而电负性较小的原子一端则带部分正电荷,键的正电荷重心与负电荷重心不重合,这样的共价键称为极性共价键(polar covalent bond)。如 HCl 分子中的 H—Cl 键就是极性共价键。成键原子的电负性差值愈大,键的极性就愈大。当成键原子的电负性相差很大时,可以认为成键电子对完全转移到电负性很大的原子上,这时原子转变为离子,形成离子键。因此,从键的极性看,可以认为离子键是最强的极性键,极性共价键是由离子键到非极性共价键之间的一种过渡情况,见表 10-2。

表 10-2 键型与成键原子电负性差值的关系

物 质	NaCl	HF	HCl	HBr	HI	Cl ₂	
电负性差值	2.1	1.9	0.9	0.7	0.4	0	
键 型	离子键	极	性	共	价	键	非极性 共价键

第二节 杂化轨道理论

价键理论成功地说明了共价键的形成,解释了共价键的方向性和饱和性,但用它来阐明多原子分子的空间构型却遇到了困难。例如,它不能解释 CH₄ 分子的正四面体空间构型,也不能解释 H₂O 分子中 2 个 O—H 键的键角为什么不是 90°而是 104°45'。为了解决价键理论无法解决的这类矛盾,1931 年 Pauling L 等人在价键理论的基础上提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。杂化轨道理论实质上仍属于现代价键理论,但它在成键能力、分子的空间构型等方面丰富和发展了现代价键理论,特将它列为一节予以介绍。

一、杂化轨道理论的要点

1. 在成键过程中,由于原子间的相互影响,同一原子中几个能量相近的不同类型的原子轨道(即波函数),可以进行线性组合,重新分配能量和确定空间方向,组成数目相等的新的原子轨道,这种轨道重新组合的过程称为杂化(hybridization),杂化后形成的新轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。

2. 杂化轨道的角度波函数在某个方向的值比杂化前的大得多,更有利于原子轨道间最大程度地重叠,因而杂化轨道比原来轨道的成键能力强。

3. 杂化轨道之间力图在空间取最大夹角分布,使相互间的排斥能最小,故形成的键较稳定。不同类型的杂化轨道之间的夹角不同,成键后所形成的分子就具有不同的空间构型。

二、轨道杂化类型及实例

(一) sp 型和 spd 型杂化

按参加杂化的原子轨道种类,轨道的杂化有 sp 和 spd 两种主要类型。

1. sp 型杂化 能量相近的 ns 轨道和 np 轨道之间的杂化称为 sp 型杂化。按参加杂化的 s 轨道、p 轨道数目的不同,sp 型杂化又可分为 sp、sp²、sp³ 三种杂化。

(1) sp 杂化 由 1 个 s 轨道和 1 个 p 轨道组合成 2 个 sp 杂化轨道的过程称为 sp 杂化,所形成的轨道称为 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道均含有 $\frac{1}{2}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{1}{2}$ 的 p 轨道成分。为使相互间的排斥能最小,轨道间的夹角为 180°。当 2 个 sp 杂化轨道与其他原子轨道重叠成键后就形成直线型分子。sp 杂化过程及 sp 杂化轨道的形状如图 10-6 所示。

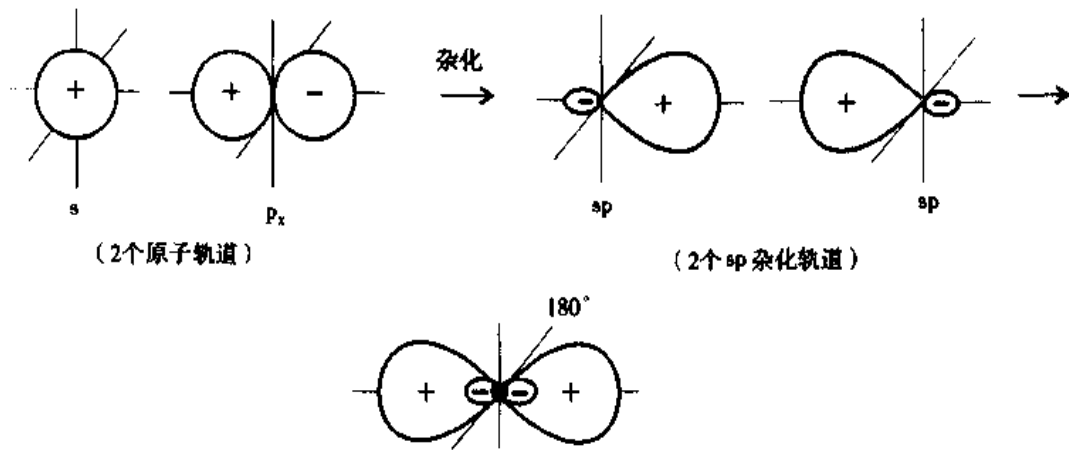


图 10-6 s 和 p 轨道组合成 sp 杂化轨道示意图

例 10-1 试说明 BeCl_2 分子的空间构型。

解 实验测出, BeCl_2 分子中有 2 个完全等同的 $\text{Be}-\text{Cl}$ 键, 键角为 180° , 分子的空间构型为直线。

Be 原子的价层电子组态为 $2s^2$ 。在形成 BeCl_2 分子的过程中, Be 原子的 1 个 $2s$ 电子被激发到 $2p$ 空轨道, 价层电子组态为 $2s^1 2p_x^1$, 这 2 个含有单电子的 $2s$ 轨道和 $2p_x$ 轨道进行 sp 杂化, 组成夹角为 180° 的 2 个能量相同的 sp 杂化轨道, 当它们各与 2 个 Cl 原子中含有单电子的 $3p$ 轨道重叠, 就形成 2 个 $sp-p$ 的 σ 键, 所以 BeCl_2 分子的空间构型为直线(图 10-7), 其形成过程可表示为

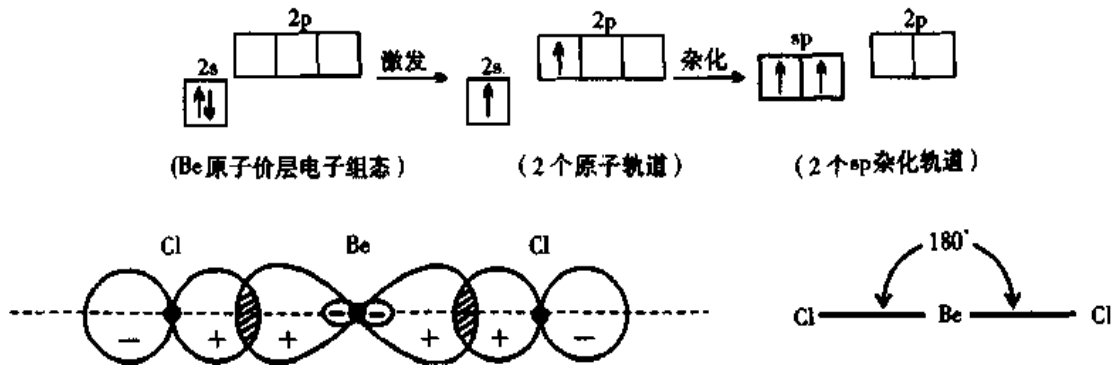


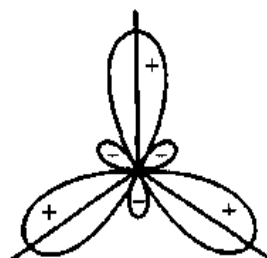
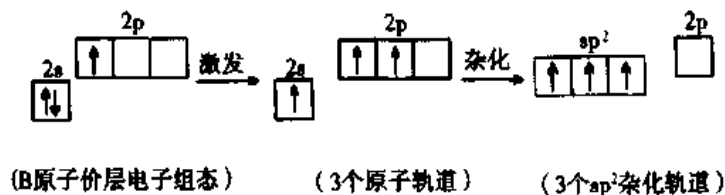
图 10-7 BeCl_2 分子构型和 sp 杂化轨道的空间取向

(2) sp^2 杂化 由 1 个 s 轨道与 2 个 p 轨道组合成 3 个 sp^2 杂化轨道的过程称为 sp^2 杂化。每个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{2}{3}$ 的 p 轨道成分, 为使轨道间的排斥能最小, 3 个 sp^2 杂化轨道呈正三角形分布, 夹角为 120° [图 10-8(a)]。当 3 个 sp^2 杂化轨道分别与其他 3 个相同原子的轨道重叠成键后, 就形成正三角形构型的分子。

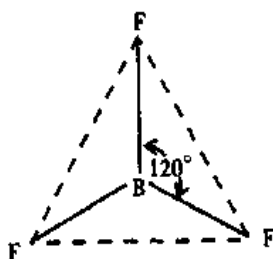
例 10-2 试说明 BF_3 分子的空间构型。

解 实验测定, BF_3 分子中有 3 个完全等同的 $\text{B}-\text{F}$ 键, 键角为 120° , 分子的空间构型为正三角形。

BF_3 分子的中心原子是 B , 其价层电子组态为 $2s^2 2p_x^1$ 。在形成 BF_3 分子的过程中, B 原子的 $2s$ 轨道上的 1 个电子被激发到 $2p$ 空轨道, 价层电子组态为 $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$, 1 个 $2s$ 轨道和 2 个 $2p$ 轨道进行 sp^2 杂化, 形成夹角均为 120° 的 3 个完全等同的 sp^2 杂化轨道, 当它们各与 1 个 F 原子的含有单电子的 $2p$ 轨道重叠时, 就形成 3 个 sp^2-p 的 σ 键。故 BF_3 分子的空间构型是正三角形[图 10-8(b)], 其形成过程可表示为



(a) 3个 sp^2 杂化轨道



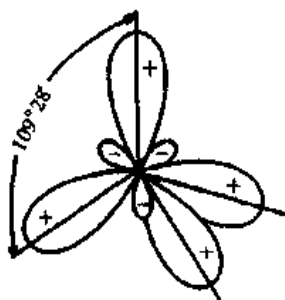
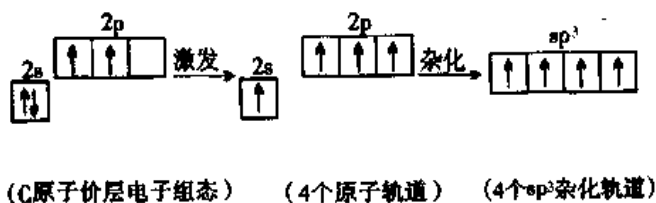
(b) 平面三角形构型的 BF_3 分子

图 10-8 BF_3 的平面三角形构型和 sp^2 杂化轨道的空间取向

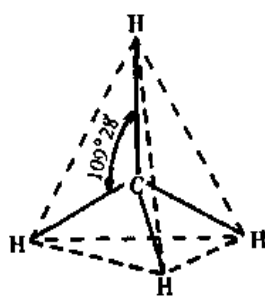
(3) sp^3 杂化轨道 由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道组合成 4 个 sp^3 杂化轨道的过程称为 sp^3 杂化。每个 sp^3 杂化轨道含有 $\frac{1}{4}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的 p 轨道成分。为使轨道间的排斥能最小,4 个分别指向正四面体顶角的 sp^3 杂化轨道间的夹角均为 $109^\circ 28'$ [图 10-9(a)]。当它们分别与其他 4 个相同原子的轨道重叠成键后,就形成正四面体构型的分子。

例 10-3 试解释 CH_4 分子的空间构型。

解 近代实验测定表明, CH_4 分子的空间构型为正四面体。其形成过程可表示为



(a) 4个 sp^3 杂化轨道



(b) 正四面体构型的 CH_4 分子

图 10-9 CH_4 分子的空间构型和 sp^3 杂化轨道

即中心原子 C 以夹角均为 $109^\circ 28'$ 的 4 个完全等同的 sp^3 杂化轨道分别与 4 个 H 原子的 1s 轨道重叠后,形成 4 个 sp^3 -s 的 σ 键。故 CH_4 分子的空间构型为正四面体[图 10-9(b)]。

现将上述 sp 型的三种杂化归纳于表 10-3 中。

表 10-3 sp 型的三种杂化

杂化类型	sp	sp ²	sp ³
参与杂化的原子轨道	1个s+1个p	1个s+2个p	1个s+3个p
杂化轨道数	2个sp杂化轨道	3个sp ² 杂化轨道	4个sp ³ 杂化轨道
杂化轨道间夹角	180°	120°	109°28'
空间构型	直线	正三角形	正四面体
实例	BeCl ₂ , C ₂ H ₂	BF ₃ , C ₂ H ₄	CH ₄ , CCl ₄

2. spd 型杂化 能量相近的(n-1)d与ns、np轨道或ns、np与nd轨道组合成新的dsp或spd型杂化轨道的过程可统称为spd型杂化。这种类型的杂化比较复杂,它们通常存在于过渡元素形成的化合物中(将在第十一章配位化合物中介绍)。下面列出几种典型的杂化实例:

杂化类型	dsp ²	dsp ³	d ² sp ³ 或sp ³ d ²
杂化轨道数	4	5	6
空间构型	平面正方形	三角双锥	八面体
实例	[Ni(CN) ₄] ²⁻	PCl ₅	[Fe(CN) ₆] ³⁻ , [Co(NH ₃) ₆] ²⁺

(二) 等性杂化和不等性杂化

按杂化后形成的几个杂化轨道的能量是否相同,轨道的杂化可分为等性杂化和不等性杂化。

1. 等性杂化 杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例相等,能量完全相同,这种杂化称为等性杂化(equivalent hybridization)。通常,若参与杂化的原子轨道都含有单电子或都是空轨道,其杂化是等性的。如上述的三种sp型杂化,即BeCl₂、BF₃和CH₄分子中的中心原子分别为sp、sp²和sp³等性杂化。在配离子[Fe(CN)₆]³⁻和[Co(NH₃)₆]²⁺中,中心原子分别为d²sp³和sp³d²等性杂化。

2. 不等性杂化 杂化后所形成的几个杂化轨道所含原来轨道成分的比例不相等而能量不完全相同,这种杂化称为不等性杂化(nonequivalent hybridization)。通常,若参与杂化的原子轨道中,有的已被孤对电子占据,其杂化是不等性的,现以NH₃分子和H₂O分子的形成为例予以说明。

例 10-4 试说明NH₃分子的空间构型。

解 实验测知,NH₃分子中有3个N—H键,键角为107°,分子的空间构型为三角锥形(习惯上孤对电子不包括在分子的空间构型中)。

N原子是NH₃分子的中心原子,其价层电子组态为2s²2p_x¹2p_y¹2p_z¹。在形成NH₃分子的过程中,N原子的1个已被孤对电子占据的2s轨道与3个含有单电子的p轨道进行sp³杂化,但在形成的4个sp³杂化轨道中,有1个已被N原子的孤对电子占据,该sp³杂化轨道含有较多的2s轨道成分,其余3个各有单电子的sp³杂化轨道则含有较多的2p轨道成分,故N原子的sp³杂化是不等性杂化。当3个含有单电子的sp³杂化轨道各与1个H原子的1s轨道重叠,就形成3个sp³-s的σ键。由于N原子中有1对孤对电子不参与成键,其电子云较密集于N原子周围,它对成键电子对产生排斥作用,

使 N—H 键的夹角被压缩至 107° (小于 $109^\circ 28'$)，所以 NH_3 分子的空间构型呈三角锥形(图 10-10)。

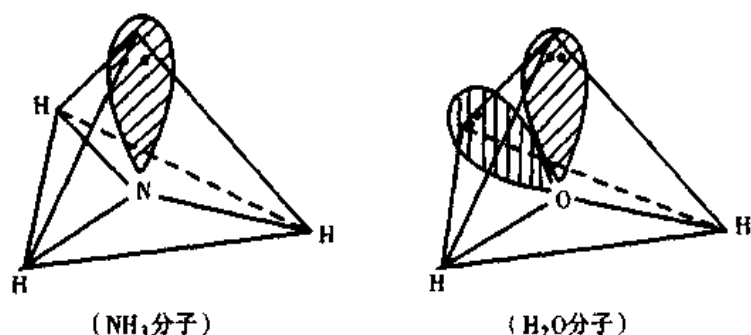


图 10-10 NH_3 分子和 H_2O 分子的结构示意图

例 10-5 试解释 H_2O 分子的空间构型。

解 实验测得, H_2O 分子中有 2 个 O—H 键, 键角为 $104^\circ 45'$, 分子的空间构型为 V 形。

中心原子 O 的价层电子组态为 $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ 。在形成 H_2O 分子的过程中, O 原子以 sp^3 不等性杂化形成 4 个 sp^3 不等性杂化轨道, 其中有单电子的 2 个 sp^3 杂化轨道含有较多的 2p 轨道成分, 它们各与 1 个 H 原子的 1s 轨道重叠, 形成 2 个 sp^3 -s 的 σ 键, 而余下的 2 个含有较多 2s 轨道成分的 sp^3 杂化轨道各被 1 对孤对电子占据, 它们对成键电子对的排斥作用比 NH_3 分子中的更大, 使 O—H 键夹角压缩至 $104^\circ 45'$ (比 NH_3 分子的键角小), 故 H_2O 分子具有 V 形空间构型(图 10-10)。

第三节 价层电子对互斥理论

杂化轨道理论成功地解释了共价分子的空间构型, 但是, 一个分子的中心原子究竟采取哪种类型的轨道杂化, 有时是难以预先确定的, 因而也就难以预测分子的空间构型。1940 年美国的 Sidgwick NV 等人相继提出了价层电子对互斥理论(valence shell electron pair repulsion theory), 简称 VSEPR 法, 该法适用于主族元素间形成的 AB_n 型分子或离子。该理论认为, 一个共价分子或离子中, 中心原子 A 周围所配置的原子 B (配位原子) 的几何构型, 主要决定于中心原子的价电子层中各电子对间的相互排斥作用。这些电子对在中心原子周围按尽可能互相远离的位置排布, 以使彼此间的排斥能最小。所谓价层电子对, 指的是形成 σ 键的电子对和孤对电子。孤对电子的存在, 增加了电子对间的排斥力, 影响了分子中的键角, 会改变分子构型的基本类型。根据此理论, 只要知道分子或离子中的中心原子上的价层电子对数, 就能比较容易而准确地判断 AB_n 型共价分子或离子的空间构型。

应用该理论, 可按下述规定和步骤判断分子的空间构型:

1. 确定中心原子中价层电子对数 中心原子的价层电子数和配体所提供的共用电子数的总和除以 2, 即为中心原子的价层电子对数。规定: ①作为配体, 卤素原子和 H 原子提供 1 个电子, 氧族元素的原子不提供电子; ②作为中心原子, 卤素原子按提供 7 个电子计算, 氧族元素的原子按提供 6 个电子计算; ③对于复杂离子, 在计算价层电子对数时, 还应加上负离子的电荷数或减去正离子的电荷数; ④计算电子对数时, 若剩余 1 个电子, 亦当作 1 对电子处理。⑤双键、叁键等多重键作为 1 对电子看待。

2. 判断分子的空间构型 根据中心原子的价层电子对数,从表 10-4 中找出相应的价层电子对构型后,再根据价层电子对中的孤对电子数,确定电子对的排布方式和分子的空间构型。

例 10-6 试判断 SO_4^{2-} 离子的空间构型。

解 SO_4^{2-} 离子的负电荷数为 2,中心原子 S 有 6 个价电子,O 原子不提供电子,所以 S 原子的价层电子对数为 $(6+2)/2 = 4$,其排布方式为四面体型。因价层电子对中无孤对电子,所以 SO_4^{2-} 离子为正四面体构型。

例 10-7 试判断 H_2S 分子的空间构型。

解 S 是 H_2S 分子的中心原子,它有 6 个价电子,与 S 化合的 2 个 H 原子各提供 1 个电子,所以 S 原子价层电子对数为 $(6+2)/2=4$,其排布方式为四面体,因价层电子对中有 2 对孤对电子,所以 H_2S 分子的空间构型为 V 形。

表 10-4 理想的价层电子对构型和分子构型

A 的电子对数	价层电子对构型	分子类型	成键电子对数	孤对电子数	分子构型	实 例
2	直线	AB_2	2	0	直线	$\text{HgCl}_2, \text{CO}_2$
3	平面三角形	AB_3	3	0	平面正三角形	$\text{BF}_3, \text{NO}_3^-$
		AB_2	2	1	V 形	$\text{PbCl}_2, \text{SO}_2$
4	四面体	AB_4	4	0	正四面体	$\text{SiF}_4, \text{SO}_4^{2-}$
		AB_3	3	1	三角锥	$\text{NH}_3, \text{H}_3\text{O}^+$
		AB_2	2	2	V 形	$\text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{S}$
5	三角双锥	AB_5	5	0	三角双锥	$\text{PCl}_5, \text{PF}_5$
		AB_4	4	1	变形四面体	$\text{SF}_4, \text{TeCl}_4$
		AB_3	3	2	T 形	ClF_3
		AB_2	2	3	直线	$\text{I}_3^-, \text{XeF}_2$
6	八面体	AB_6	6	0	正八面体	$\text{SF}_6, \text{AlF}_6^{3-}$
		AB_5	5	1	四方锥	$\text{BrF}_5, \text{SbF}_5^{2-}$
		AB_4	4	2	平面正方形	$\text{ICl}_4^-, \text{XeF}_4$

例 10-8 试判断 HCHO 分子和 HCN 分子的空间构型。

解 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ 分子中有 1 个 $\text{C}=\text{O}$ 双键,看做 1 对成键电子,2 个 $\text{C}-\text{H}$ 单键为 2 对成键电子,C 原子的价层电子对数为 3,且无孤对电子,所以 HCHO 分子的空间构型为平面三角形。

HCN 分子的结构式为 $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$: ,含有 1 个 $\text{C}\equiv\text{N}$ 叁键,看做 1 对成键电子,1 个 $\text{C}-\text{H}$ 单键为 1 对成键电子,故 C 原子的价层电子对数为 2,且无孤对电子,所以 HCN 分子的空间构型为直线。

第四节 分子轨道理论简介

现代价键理论立足于成键原子间电子的互相配对,模型直观,易于理解,阐明了共价键的本质,尤其是它的杂化轨道理论成功地解释了共价分子的空间构型,因而得到了广泛的应用。但该理论认为分子中的电子仍属于原来的原子,成键的共用电子对只在两个成键原子间的小区域内运动,故有局限性。例如, O 原子的电子组态为

$1s^2 2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$,按现代价键理论,2个O原子应以1个 σ 键和1个 π 键结合成 O_2 分子,因此 O_2 分子中的电子都是成对的,它应是反磁性*物质。但是磁性测定表明, O_2 分子是顺磁性物质,它有2个未配对的单电子。另外,现代价键理论也不能解释分子中存在单电子键(如在 H_2^+ 中)和三电子键(如在 O_2 分子中)等问题。1932年,美国化学家 Mulliken RS 和德国化学家 Hund F 提出一种新的共价键理论——分子轨道理论(molecular orbital theory),即 MO 法。该理论立足于分子的整体性,能较好地说明多原子分子的结构,在现代共价键理论中占有很重要的地位。

一、分子轨道理论的要点

1. 原子在形成分子时,所有电子都有贡献,分子中的电子不再从属于某个原子,而是在整个分子空间范围内运动。在分子中电子的空间运动状态可用相应的分子轨道波函数 ψ (称为分子轨道)来描述。分子轨道和原子轨道的主要区别在于:①在原子中,电子的运动只受1个原子核的作用,原子轨道是单核系统;而在分子中,电子则在所有原子核势场作用下运动,分子轨道是多核系统。②原子轨道的名称用 s、p、d...符号表示,而分子轨道的名称则相应地用 σ 、 π 、 δ ...符号表示。

2. 分子轨道可以由分子中原子轨道波函数的线性组合(linear combination of atomic orbitals, LCAO)而得到。几个原子轨道可组合成几个分子轨道,其中有一半分子轨道分别由正负符号相同的两个原子轨道叠加而成,两核间电子的概率密度增大,其能量较原来的原子轨道能量低,有利于成键,称为成键分子轨道(bonding molecular orbital),如 σ 、 π 轨道;另一半分子轨道分别由正负符号不同的两个原子轨道叠加而成,两核间电子的概率密度很小,其能量较原来的原子轨道能量高,不利于成键,称为反键分子轨道(antibonding molecular orbital),如 σ^* 、 π^* 轨道。

3. 为了有效地组合成分子轨道,要求成键的各原子轨道必须符合下述三条原则:

(1) 对称性匹配原则 只有对称性匹配的原子轨道才能组合成分子轨道,这称为对称性匹配原则。

原子轨道有 s、p、d 等各种类型,从它们的角度分布函数的几何图形可以看出,它们对于某些点、线、面等有着不同的空间对称性。对称性是否匹配,可根据两个原子轨道的角度分布图中波瓣的正、负号对于键轴(设为 x 轴)或对于含键轴的某一平面的对称性决定。例如图 10-11 中的(a)、(b)、(c),进行线性组合的原子轨道分别对于 x 轴呈圆柱形对称,均为对称性匹配;又如图 10-11(d)和(e)中,参加组合的原子轨道分别对于 xy 平面呈反对称,它们也是对称性匹配的,均可组合成分子轨道;可是图 10-11(f)、(g)中,参加组合的两个原子轨道对于 xy 平面一个呈对称而另一个呈反对称,则二者对称性不匹配,不能组合成分子轨道。

符合对称性匹配原则的几种简单的原子轨道组合是,(对 x 轴)s-s、s- p_x 、 p_x - p_x 组成 σ 分子轨道;(对 xy 平面) p_y - p_y 、 p_z - p_z 组成 π 分子轨道。

* 物质的磁性,主要是由其中电子的自旋引起的。通常,在反磁性物质中电子都已成对,在顺磁性物质中则含有单电子。

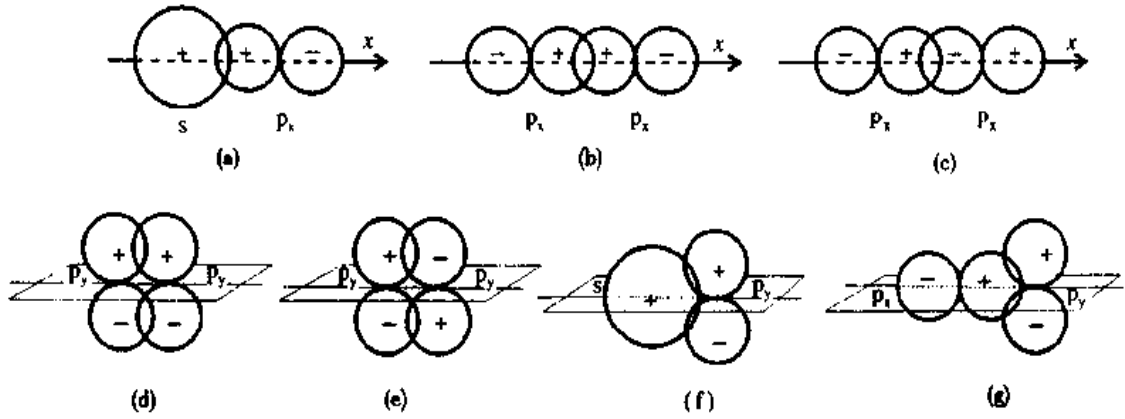


图 10-11 原子轨道对称性匹配示意图

对称性匹配的两原子轨道组合成分子轨道时,因波瓣符号的异同,有两种组合方式:波瓣符号相同(即++重叠或--重叠)的两原子轨道组合成成键分子轨道;波瓣符号相反(即+-重叠)的两原子轨道组合成反键分子轨道。图 10-12 是对称性匹配的两个原子轨道组合成分子轨道的示意图。

(2)能量近似原则 在对称性匹配的原子轨道中,只有能量相近的原子轨道才能组合成有效的分子轨道,而且能量愈相近愈好,这称为能量近似原则。

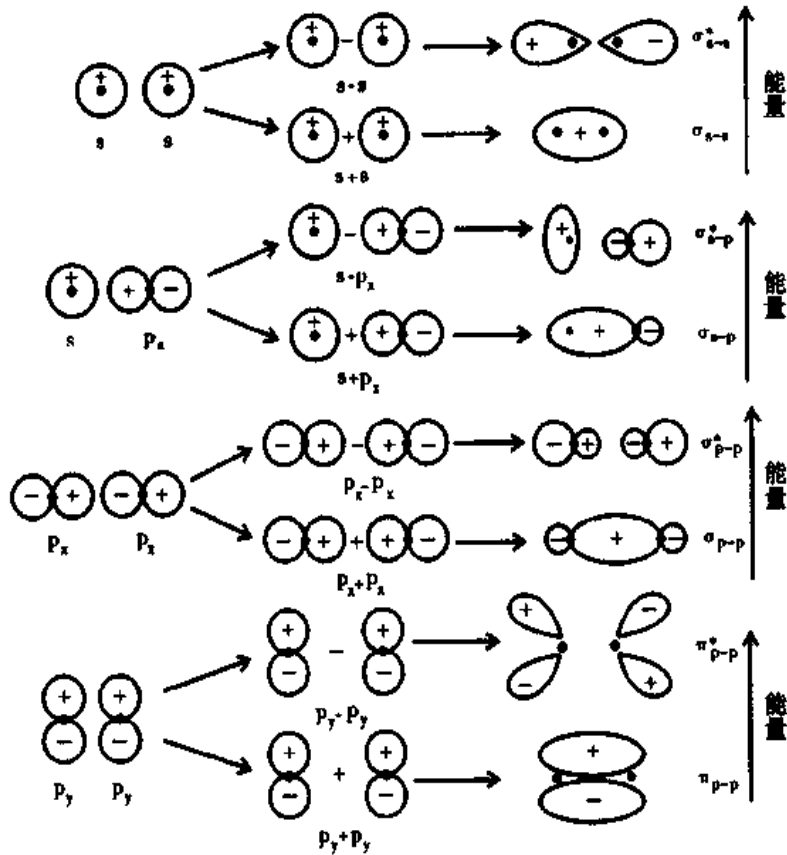


图 10-12 对称性匹配的两原子轨道组合成分子轨道示意图

(3)轨道最大重叠原则 对称性匹配的两个原子轨道进行线性组合时,其重叠程度

愈大,则组合成的分子轨道的能量愈低,所形成的化学键愈牢固,这称为轨道最大重叠原则。

在上述三条原则中,对称性匹配原则是首要的,它决定原子轨道有无组合成分子轨道的可能性。能量近似原则和轨道最大重叠原则是在符合对称性匹配原则的前提下,决定分子轨道组合效率的问题。

4. 电子在分子轨道中的排布也遵守 Pauli 不相容原理、能量最低原理和 Hund 规则。具体排布时,应先知道分子轨道的能级顺序。目前这个顺序主要借助于分子光谱实验来确定。

5. 在分子轨道理论中,用键级(bond order)表示键的牢固程度。键级的定义是:

$$\text{键级} = (\text{成键轨道上的电子数} - \text{反键轨道上的电子数}) / 2$$

键级也可以是分数。一般说来,键级愈高,键愈稳定;键级为零,则表明原子不可能结合成分子。

二、同核双原子分子的分子轨道能级图

每个分子轨道都有相应的能量,把分子中各分子轨道按能级高低顺序排列起来,可得到分子轨道能级图。现以第二周期元素形成的同核双原子分子为例予以说明。

在第二周期元素中,因它们各自的 2s、2p 轨道能量之差不同,所形成的同核双原子分子的分子轨道能级顺序有两种:一种是组成原子的 2s 和 2p 轨道的能量相差较大,在组合成分子轨道时,不会发生 2s 和 2p 轨道的相互作用,只是两原子的 s-s 和 p-p 轨道的线性组合,因此,由这些原子组成的同核双原子分子的分子轨道能级顺序为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

图[10-13(a)]即是此能级顺序的分子轨道能级图, O_2 、 F_2 分子的分子轨道能级排列符合此顺序。另一种是组成原子的 2s 和 2p 轨道的能量相差较小,在组合成分子轨道时,一个原子的 2s 轨道除能和另一个原子的 2s 轨道发生重叠外,还可与其 2p 轨道重叠,其结果是使 σ_{2p_x} 分子轨道的能量超过 π_{2p_y} 和 π_{2p_z} 分子轨道。由这些原子组成的同核双原子分子的分子轨道能级顺序为

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_{2p_y} = \pi_{2p_z} < \sigma_{2p_x} < \pi_{2p_y}^* = \pi_{2p_z}^* < \sigma_{2p_x}^*$$

图[10-13(b)]即是此能级顺序的分子轨道能级图。第二周期元素组成的同核双原子分子中,除 O_2 、 F_2 外,其余 Li_2 、 Be_2 、 B_2 、 C_2 、 N_2 等分子的分子轨道能级排列均符合此顺序。

三、分子轨道理论应用实例

(一)应用分子轨道理论分析几个同核双原子分子的结构

例 10-9 试分析氢分子离子 H_2^+ 和 He_2 分子能否存在。

解 氢分子离子是由 1 个 H 原子和 1 个 H 原子核组成的。因为 H_2^+ 中只有 1 个 1s 电子,所以它的分子轨道式为 $(\sigma_{1s})^1$ 。这表明 1 个 H 原子和 1 个 H^+ 离子是通过 1 个单电子 σ 键结合在一起的,其键级为 $1/2$ 。故 H_2^+ 可以存在,但不很稳定。

He 原子的电子组态为 $1s^2$ 。2 个 He 原子共有 4 个电子,若它们可以结合,则 He_2 分子的分子轨道式应为 $(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2$,键级为零,这表明 He_2 分子不能存在。在这里,成键分子轨道 σ_{1s} 和反键分子轨道

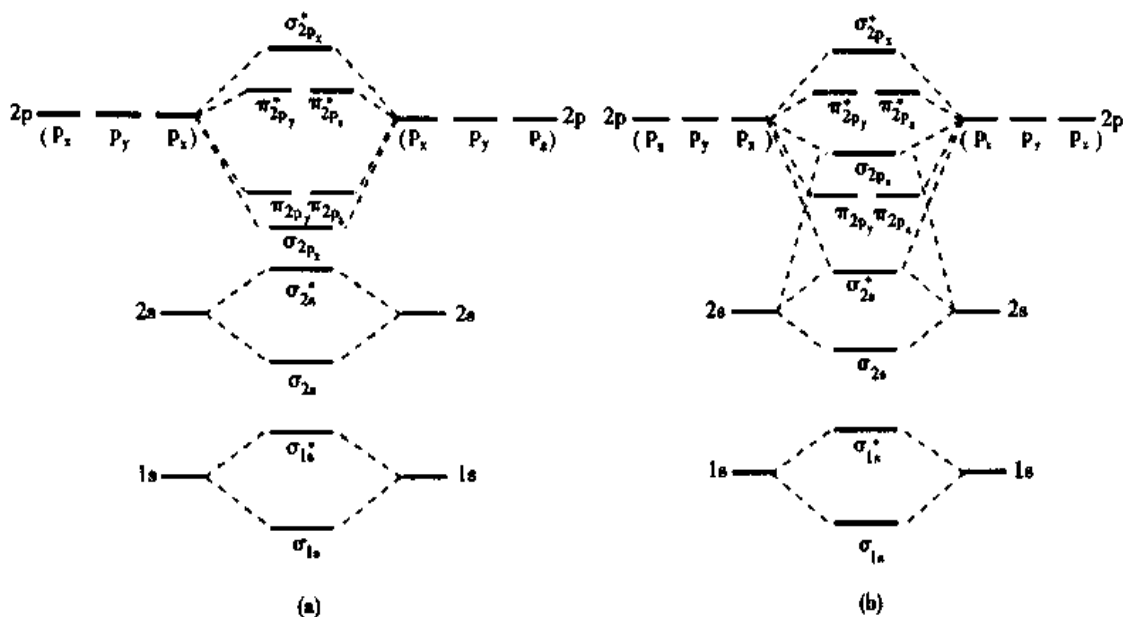


图 10-13 同核双原子分子的分子轨道的两种能级顺序
(a) $\pi_{2p}^* > \sigma_{2p}$ (b) $\sigma_{2s}^* > \pi_{2p}^*$

道 σ_{1s}^* 各填满 2 个电子, 使成键轨道降低的能量与反键轨道升高的能量相互抵消, 因而净成键作用为零, 或者说对成键没有贡献。

例 10-10 试用 MO 法说明 N_2 分子的结构。

解 N 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^5$ 。 N_2 分子中的 14 个电子按图 [10-13(b)] 的能级顺序依次填入相应的分子轨道, 所以 N_2 分子的分子轨道式为

$$N_2[(\sigma_{1s})^2(\sigma_{1s}^*)^2(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$$

根据计算, 原子内层轨道上的电子在形成分子时基本上处于原来的原子轨道上, 可以认为它们未参与成键。所以 N_2 分子的分子轨道式可写成

$$N_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\sigma_{2p_x})^2]$$

式中每一 K 字表示 K 层原子轨道上的 2 个电子。

此分子轨道式中 $(\sigma_{2s})^2$ 的成键作用与 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 的反键作用相互抵消, 对成键没有贡献; $(\sigma_{2p_x})^2$ 构成 1 个 σ 键; $(\pi_{2p_y})^2$ 、 $(\pi_{2p_z})^2$ 各构成 1 个 π 键。所以 N_2 分子中有 1 个 σ 键和 2 个 π 键。由于电子都填入成键轨道, 而且分子中 π 轨道的能量较低, 使系统的能量大为降低, 故 N_2 分子特别稳定。其键级为 $(8-2)/2=3$ 。

例 10-11 O_2 分子为什么有顺磁性? 其化学活泼性及键级如何?

解 O 原子的电子组态为 $1s^2 2s^2 2p^4$, O_2 分子中共有 16 个电子。与 N_2 分子不同, O_2 分子中的电子按图 [10-13(a)] 所示的能级顺序依次填入相应的分子轨道, 其中有 14 个电子填入 π_{2p} 及其以下的分子轨道中, 剩下的 2 个电子, 按 Hund 规则分别填入 2 个简并的 π_{2p}^* 轨道, 且自旋平行。所以 O_2 分子的分子轨道式为

$$O_2[KK(\sigma_{2s})^2(\sigma_{2s}^*)^2(\sigma_{2p_x})^2(\pi_{2p_y})^2(\pi_{2p_z})^2(\pi_{2p_y}^*)^1(\pi_{2p_z}^*)^1]$$

其中 $(\sigma_{2s})^2$ 和 $(\sigma_{2s}^*)^2$ 对成键没有贡献; $(\sigma_{2p_x})^2$ 构成 1 个 σ 键; $(\pi_{2p_y})^2$ 的成键作用与 $(\pi_{2p_y}^*)^1$ 的反键作用不能完全抵消, 且因其空间方位一致, 构成 1 个三电子 π 键; $(\pi_{2p_z})^2$ 与 $(\pi_{2p_z}^*)^1$ 构成另 1 个三电子 π 键。所以 O_2 分子中有 1 个 σ 键和 2 个三电子 π 键。因 2 个三电子 π 键中各有 1 个单电子, 故 O_2 有顺磁

性。

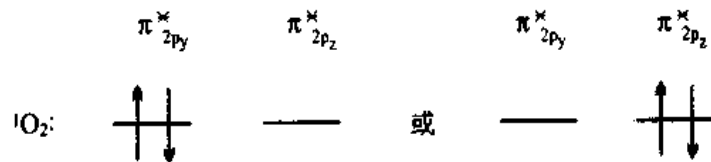
在每个三电子 π 键中, 2 个电子在成键轨道, 1 个电子在反键轨道, 三电子 π 键的键能只有单键的一半, 因而三电子 π 键要比双电子 π 键弱得多。事实上, O_2 的键能只有 $493 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这比一般双键的键能低。正因为 O_2 分子中含有结合力弱的三电子 π 键, 所以它的化学性质比较活泼, 而且可以失去电子变成氧分子离子 O_2^+ 。 O_2 分子的键级为 $(8-4)/2=2$ 。

(二) 自由基简介

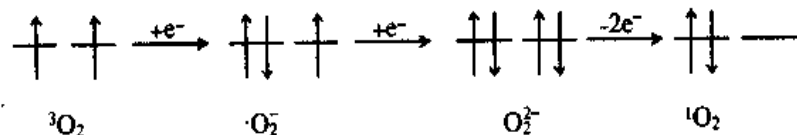
化学上把含有单电子的分子(如 $\cdot\text{NO}$)、原子(如 $\cdot\text{H}$)、离子(如 $\cdot\text{O}_2^-$)或原子团(如 $\cdot\text{OH}$)称为**自由基**或**游离基**(free radical)。单电子具有成为成对电子的趋向, 因此常易发生失去电子或得到电子的反应而显示出极活泼的化学性质。自由基存留时间很短, 不易制备, 具有顺磁性。人体内存在多种自由基, 它们不断产生又不断被清除。

1. 活性氧自由基 O_2 是最简单的生物活性分子, 由 O_2 转化成的**活性氧自由基**(active oxygen free radical)与人体密切相关, 它是生理、病理及衰老等生物过程的活泼参与者。在此, 就有关的基础知识作一点介绍。

基态 O_2 分子中能量最高的 2 个电子分别填充在 2 个简并的反键轨道 π^* 上, 且自旋平行。这 2 个电子的自旋角动量量子数各为 $+\frac{1}{2}$, 它们自旋角动量量子数的代数和(总自旋角动量) $S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$, 自旋多重度为: $2S + 1 = 3$ 。因此将基态 O_2 分子称为**三线态氧**(triplet oxygen), 通常用 3O_2 表示。当 3O_2 被激发时, 2 个 π^* 轨道上的电子自旋相反成对地占据 1 个 π^* 轨道, 它们的 $S = \frac{1}{2} + (-\frac{1}{2}) = 0$, 在此状态下, O_2 分子的自旋多重度为: $2 \times 0 + 1 = 1$, 即形成了**单线态氧**(singlet oxygen), 用 1O_2 表示。 1O_2 分子 π^* 轨道上电子的排布为

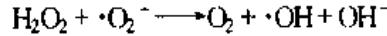


单线态氧的能量高于三线态氧, 且外层轨道中缺电子, 有很强的氧化能力, 能对各种类型的生物系统, 如生物分子、病毒、细胞等发生作用, 因而单线态氧是一种活性氧。因为生物体内存在一系列的生物催化剂(酶), 所以在生物体内单线态氧比在纯化学系统中容易形成。如在白细胞内, 3O_2 可经由若干中间步骤形成 1O_2 , 其间 3O_2 分子的 2 个 π^* 轨道上电子排布的变化可简略表示为



在此过程中产生了超氧离子 $\cdot O_2^-$, 因在它的 π^* 轨道上有 1 个单电子, 所以它是一个超氧阴离子自由基。 $\cdot O_2^-$ 具有夺取电子使单电子成对的趋向, 故有很强的氧化能力。在白细胞内形成的 1O_2 及其前体 $\cdot O_2^-$ 都是杀伤细菌的活性氧。

自由基的存在可诱导产生对机体有利的反应,亦可导致对机体有害的反应。在人体内, $^3\text{O}_2$ 在一定条件下与生物分子发生反应的过程中,可形成 $\cdot\text{O}_2^-$ 、 H_2O_2 及 $\cdot\text{OH}$ (羟自由基)等活性氧,其中 $\cdot\text{O}_2^-$ 及 $\cdot\text{OH}$ 是活性氧自由基。当它们与一种没有单电子的分子起反应时,无论是得到还是失去1个电子,都会把与之反应的分子变成自由基。例如:

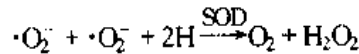


所产生的 $\cdot\text{OH}$ 自由基与体内的生物分子RH发生下列反应:

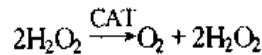


生成的有机自由基 $\text{R}\cdot$ 又可继续与其他物质反应,再产生新的自由基,所以 $\cdot\text{OH}$ 造成的细胞损伤是比较严重的。自由基可通过这种方式传递,若细胞内的活性氧自由基过量,就会损伤细胞,引发各种疾病。

终止自由基传递的主要途径之一是歧化(disproportion),即两个相同的自由基相互传递电子,使其中之一得到1个电子被还原,另一个失去单电子被氧化。体内过量的自由基可通过机体内的超氧化物歧化酶(SOD)、过氧化氢酶(CAT)、谷胱甘肽过氧化物酶(GSH-Px)等来消除。如体内的SOD消除 $\cdot\text{O}_2^-$ 的反应为



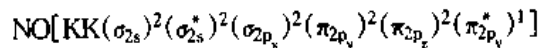
而过氧化氢酶能消除 H_2O_2 :



机体内过量的自由基除了通过机体内的有关酶自我保卫消除外,服用天然或人工合成的抗氧化剂(亦称自由基抑制剂)也能消除自由基的影响,保护机体。

2. NO 自由基 NO是具有单电子的自由基,它是生物体内传递生命信息的第二信使和神经递质。NO的生理作用的发现是最近20多年来生命科学最重大的突破,荣获1998年生理学和医学诺贝尔奖。

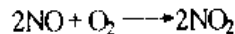
根据分子轨道理论,第二周期元素的异核双原子分子或离子,可近似地用第二周期同核双原子分子的方法去处理。若组成分子的两个原子的原子序数之和大于N原子序数的2倍(即14)时,此异核双原子分子或离子的分子轨道能级图符合 O_2 、 F_2 分子的能级顺序。据此,具有15个电子的NO分子的分子轨道式为



从NO分子轨道式可看出,NO分子中有1个 σ 键、1个 π 键和1个三电子 π 键,因三电子 π 键中有1个单电子,故NO分子是顺磁性的自由基。

NO是不带电荷的小分子,高度活跃,半衰期很短(仅2-30秒),在超氧化物歧化酶及酸性条件下NO较稳定。

NO与 O_2 反应能生成另一顺磁性自由基 NO_2 。NO与超氧阴离子 $\cdot\text{O}_2^-$ 极快地反应生成 ONOO^- ,后者是一个强氧化剂,在生理状态下,其共轭酸 ONOOH 可裂解生成反应性更强的羟自由基 $\cdot\text{OH}$:



NO能松弛血管平滑肌,内皮细胞舒血管因子(EDRF)就是NO。研究发现,NO参与心脏功能、神经系统功能及免疫功能的调节,参与器官移植排异反应,参与白细胞杀灭病菌等过程,充当信息分子完成高级生命活动。

第五节 分子间的作用力

气体可以液化是分子间存在相互作用力的最好证明。分子间的作用力有 van der Waals 力和氢键力。它的产生与分子的极化密切相关,而分子的极化是指分子在外电场作用下发生的结构变化。

一、分子的极性与分子的极化

(一) 分子的极性

根据分子中正、负电荷重心是否重合,可将分子分为极性分子和非极性分子。正、负电荷重心相重合的分子是非极性分子;不重合的是极性分子。

对于双原子分子,分子的极性与键的极性是一致的。即由非极性共价键构成的分子一定是非极性分子,如 H_2 、 Cl_2 、 O_2 等分子;由极性共价键构成的分子一定是极性分子,如 HCl 、 HF 等分子。

对于多原子分子,分子的极性与键的极性不一定一致。分子是否有极性,不仅取决于组成分子的元素的电负性,而且也与分子的空间构型有关。例如 CO_2 、 CH_4 分子中,虽然都是极性键,但前者是直线构型,后者是正四面体构型,键的极性相互抵消,因此它们是非极性分子。而在 V 形构型的 H_2O 分子和三角锥形构型的 NH_3 分子中,键的极性不能抵消,它们是极性分子。

分子极性的大小用电偶极矩(electric dipole moment)量度。分子的电偶极矩简称偶极矩(μ),它等于正、负电荷重心距离(d)和正电荷重心或负电荷重心上的电量(q)的乘积:

$$\mu = q \cdot d$$

其单位为 $10^{-30}C \cdot m$ 。电偶极矩是一个矢量,化学上规定其方向是从正电荷重心指向负电荷重心。一些分子的电偶极矩测定值见表 10-5。电偶极矩为零的分子是非极性分子,电偶极矩愈大示分子的极性愈强。

表 10-5 一些分子的电偶极矩 $\mu/10^{-30}C \cdot m$

分子	μ	分子	μ	分子	μ
H_2	0	BF_3	0	CO	0.40
Cl_2	0	SO_2	5.33	HCl	3.43
CO_2	0	H_2O	6.16	HBr	2.63
CH_4	0	HCN	6.99	HI	1.27

(二) 分子的极化

无论分子有无极性,在外电场作用下,它们的正、负电荷重心都将发生变化。如图

10-14 所示,非极性分子的正、负电荷重心本来是重合的($\mu = 0$),但在外电场的作用下,发生相对位移,引起分子变形而产生偶极;极性分子的正、负电荷重心不重合,分子中始终存在一个正极和一个负极,故极性分子具有永久偶极(permanent dipole),但在外电场的作用下,分子的偶极按电场方向取向,同时使正、负电荷重心的距离增大,分子的极性因而增强。这种因外电场的作用,使分子变形产生偶极或增大偶极矩的现象称为分子的极化。由此而产生的偶极称为诱导偶极(induced dipole),其电偶极矩称为诱导电偶极矩,即图 10-14 中的 $\Delta\mu$ 值。

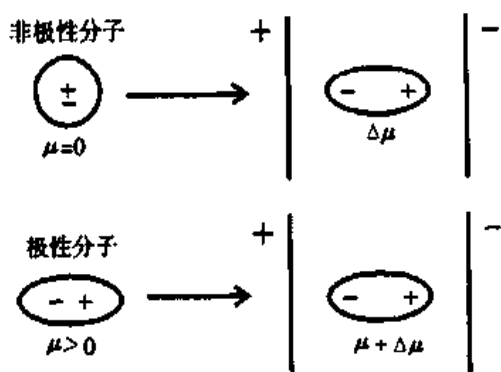


图 10-14 外电场对分子极性影响示意图

分子的极化不仅在外电场的作用下产生,分子间相互作用时也可发生,这正是分子间存在相互作用力的重要原因。

二、van der Waals 力

分子间存在着一种只有化学键键能的 $1/10 \sim 1/100$ 的弱的作用力,它最早由荷兰物理学家 van der Waals 提出,故称 van der Waals 力。这种力对物质的物理性质如沸点、溶解度、表面张力等有重要影响。按作用力产生的原因和特性,这种力可分为取向力、诱导力和色散力三种。

(一) 取向力

取向力发生在极性分子之间。极性分子具有永久偶极,当两个极性分子接近时,因同极相斥,异极相吸,分子将发生相对转动,力图使分子间按异极相邻的状态排列(图 10-15)。极性分子的这种运动称为取向,由永久偶极的取向而产生的分子间吸引力称为取向力(orientation force)。

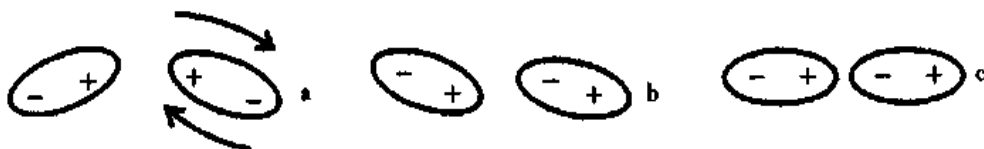


图 10-15 两个极性分子相互作用示意图

(二) 诱导力

诱导力发生在极性分子和非极性分子以及极性分子之间。当极性分子与非极性分子接近时,因极性分子的永久偶极相当于一个外电场,可使

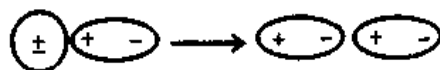


图 10-16 极性分子和非极性分子相互作用示意图

非极性分子极化而产生诱导偶极,于是诱导偶极与永久偶极相吸引,如图 10-16 所示。由极性分子的永久偶极与非极性分子所产生的诱导偶极之间的相互作用力称为诱导力(induction force)。当两个极性分子互相靠近时,在彼此的永久偶极的影响下,相互极化产生诱导偶极,因此对极性分子之间的作用来说,诱导力是一种附加的取向力。

(三) 色散力

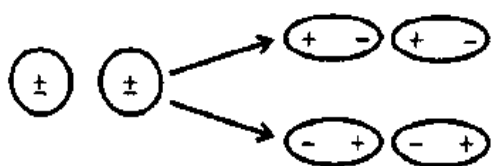


图 10-17 色散力产生示意图

非极性分子之间也存在相互作用力。由于分子内部的电子在不断地运动,原子核在不断地振动,使分子的正、负电荷重心不断发生瞬间相对位移,从而产生瞬间偶极。瞬间偶极又可诱使邻近的分子极化,因此非极性分子之间可靠瞬间偶极相互吸引(图 10-17)

产生分子间作用力,由于从量子力学导出的这种力的理论公式与光的色散公式相似,因此把这种力称为色散力(dispersion force)。虽然瞬间偶极存在的时间很短,但是不断地重复发生,又不断地相互诱导和吸引,因此色散力始终存在。任何分子都有不断运动的电子和不停振动的原子核,都会不断产生瞬间偶极,所以色散力存在于各种分子之间,并且在 van der Waals 力中占有相当大的比重。

综上所述,在非极性分子之间只有色散力;在极性分子和非极性分子之间,既有诱导力也有色散力;而在极性分子之间,取向力、诱导力和色散力都存在。表 10-6 列出了上述三种作用力在一些分子间的分配情况。

表 10-6 分子间 van der Waals 力的分配情况(单位:kJ·mol⁻¹)

分子	取向力	诱导力	色散力	总能量
Ar	0.000	0.000	8.49	8.49
CO	0.003	0.008	8.74	8.75
HI	0.025	0.113	25.86	26.00
HBr	0.686	0.502	21.92	23.11
HCl	3.305	1.004	16.82	21.13
NH ₃	13.31	1.548	14.94	29.80
H ₂ O	36.38	1.929	8.996	47.31

van der Waals 力不属于化学键范畴,它有下列一些特点:它是静电引力,其作用能只有几到几十千焦每摩尔,约比化学键小 1~2 个数量级;它的作用范围只有几十到几百皮米;它不具有方向性和饱和性;对于大多数分子,色散力是主要的。只有极性大的分子,取向力才比较显著。诱导力通常都很小。

物质的沸点、熔点等物理性质与分子间的作用力有关,一般说来 van der Waals 力小的物质,其沸点和熔点都较低。从表 10-6 可见,HCl、HBr、HI 的 van der Waals 力依次增大,故其沸点和熔点依次递增。

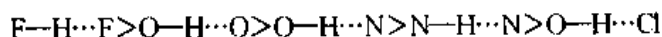
三、氢 键

同族元素的氢化物的沸点和熔点一般随相对分子质量的增大而增高,但 HF 的沸点和熔点却比 HCl 的沸点和熔点高。这表明在 HF 分子之间除了存在 van der Waals 力外,还存在另一种作用力,这就是氢键。

当 H 原子与电负性很大、半径很小的原子 X(如 F、O、N、等)以共价键结合成分子

时,密集于两核间的电子云强烈地偏向于 X 原子,使 H 原子几乎变成裸露的质子而具有大的正电荷场强,因而这个 H 原子还能与另一个电负性大、半径小并在外层有孤对电子的 Y 原子(如 F、O、N 等)产生定向的吸引作用,形成 X—H \cdots Y 结构,其中 H 原子与 Y 原子间的静电吸引作用(虚线所示)称为氢键(hydrogen bond)。X、Y 可以是同种元素的原子,如 O—H \cdots O, F—H \cdots F,也可以是不同元素的原子,如 N—H \cdots O。

氢键的强弱与 X、Y 原子的电负性及半径大小有关。X、Y 原子的电负性愈大、半径愈小,形成的氢键愈强。Cl 的电负性和 N 相同,但半径比 N 大,只能形成较弱的氢键。常见氢键的强弱顺序是:



氢键的键能一般在 $42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下,它比化学键弱得多,但比 van der Waals 力强。氢键与 van der Waals 力不同之点是氢键具有饱和性和方向性。所谓饱和性是指 H 原子形成 1 个共价键后,通常只能再形成 1 个氢键。

这是因为 H 原子比 X、Y 原子小得多,当形成 X—H \cdots Y 后,第二个 Y 原子再靠近 H 原子时,将会受到已形成氢键的 Y 原子电子云的强烈排斥。而氢键的方向性是指以 H 原子为中心的 3 个原子 X—H \cdots Y 尽可能在一条直线上(图 10-18),这样 X 原子与 Y 原子间的距离较远,斥力较小,形成的氢键稳定。根据上述讨论,可将氢键看做是较强的、有方向性和饱和性的 van der Waals 力。

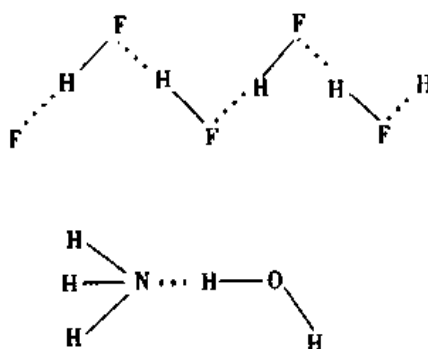


图 10-18 氟化氢、氨水中的分子间氢键

氢键不仅在分子间形成,如氟化氢、氨水(图 10-18),也可以在同一分子内形成,如硝酸、邻硝基苯酚(图 10-19)。分子内氢键虽不在一条直线上,但形成了较稳定的环状结构。

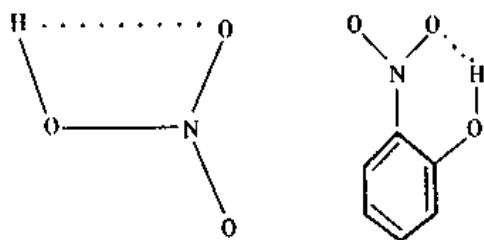


图 10-19 硝酸、邻硝基苯酚中的分子内氢键

氢键存在于许多化合物中,它的形成对物质的性质有一定影响。因为破坏氢键需要能量,所以在同类化合物中能形成分子间氢键的物质,其沸点、熔点比不能形成分子间氢键的高。如 VA~VIIA 元素的氢化物中, NH_3 、 H_2O 和 HF 的沸点比同族其他相对原子质量较大元素的氢化物的沸点高,这种反常行为是由于它们各自的分子间形成了氢键。分子内形成氢键,一般使化合物的沸点和熔点降低。氢键的形成也影响物质的溶解度,若溶质和溶剂间形成氢键,可使溶解度增大;若溶质分子内形成氢键,则在极性溶剂中溶解度小,而在非极性溶剂中溶解度增大。如邻硝基苯酚分子可形成分子内氢键,对硝基苯酚分子因硝基与羟基相距较远不能形成分子内氢键,但它能与水分子形成分子间氢键,所以邻硝基苯酚在水中的溶解度比对硝基苯酚的小。

一些生物高分子物质如蛋白质、核酸中均有分子内氢键。DNA 脱氧核糖核酸分子中,两条多核苷酸链靠碱基($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$)之间形成氢键配对而

一些生物高分子物质如蛋白质、核酸中均有分子内氢键。DNA 脱氧核糖核酸分子中,两条多核苷酸链靠碱基($\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ 和 $\text{C}=\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$)之间形成氢键配对而

相连,即腺嘌呤(A)与胸腺嘧啶(T)配对形成 2 个氢键,鸟嘌呤(G)与胞嘧啶(C)配对形成 3 个氢键。它们盘曲成双螺旋结构(图 10-20)的各圈之间也是靠氢键维系而增强其稳定性,一旦氢键被破坏,分子的空间结构发生改变,生理功能就会丧失。因此对医学生来说,氢键的概念具有相当重要的意义。

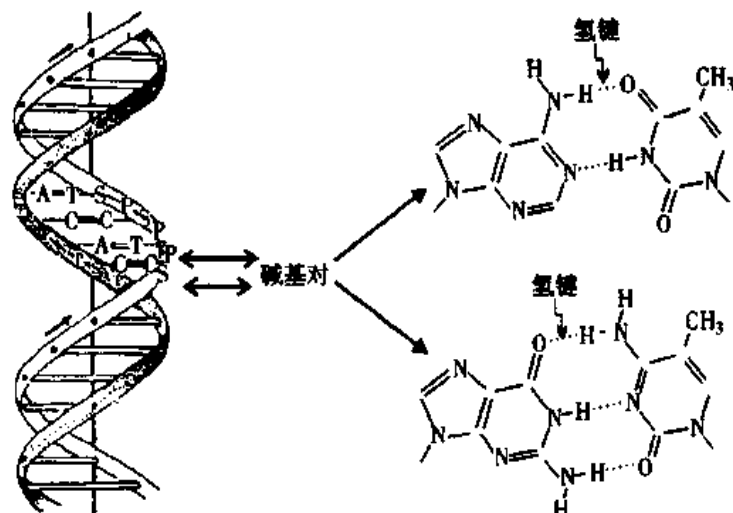


图 10-20 DNA 双螺旋结构及碱基配对形成氢键示意图

本章小结

分子或晶体中相邻两原子或离子间的强烈作用力称为化学键。化学键一般可分为离子键、共价键和金属键三种基本类型,本章重点介绍共价键理论。

现代价键理论(VB法)认为,只有自旋方向相反的单电子的两个原子靠近时,可以形成共价键。这两个单电子欲形成稳定的共价键,其原子轨道必须进行最大程度的重叠。由于以上原因,使共价键具有饱和性和方向性。

根据成键时原子轨道的重叠方式不同,共价键可分为 σ 键和 π 键。 σ 键是原子轨道沿着键轴(x 轴)方向以“头碰头”方式重叠所形成,其轨道的重叠部分沿键轴呈圆柱形对称分布; π 键是原子轨道以“肩并肩”方式重叠所形成,其轨道的重叠部分垂直于键轴并呈镜面反对称分布。根据共用电子对由成键原子提供的方式不同,共价键可分为正常共价键和配位共价键(简称配位键)。形成配位键的两个条件是:一个成键原子的价电子层有孤对电子;另一个成键原子的价电子层有空轨道。配位键形成后,与正常共价键无什么区别。

键能、键长、键角和键的极性都可用以表示共价键的性质,称为键参数。

杂化轨道理论认为,同一原子中参加成键的几个能量相近的原子轨道可以组合,重新分配能量和确定空间方向,组成数目相等的杂化轨道。杂化轨道的成键能力有所增强。杂化的类型:按参加杂化的原子轨道种类可分为 sp 型杂化(若按参加杂化的 s 和 p 轨道的数目不同又可分为 sp 、 sp^2 、 sp^3 杂化)和 spd 型杂化;按杂化后形成的几个杂化轨道的能量是否相同,杂化可分为等性杂化和不等性杂化。不同类型的杂化轨道之间的夹角不同,成键后所形成的分子就有不同的空间构型。

价层电子对互斥理论(VSEPR法)认为,一个中心原子A与周围的原子B(配位原子)形成共价分子 AB_n 的价电子对(包括成键的电子对和未成键的孤对电子),由于相互排斥作用而趋向尽可能彼此远离,分子尽可能采取对称的结构。所以,VSEPR法仅需依据分子中成键电子对及孤对电子的数目,便可定性判断和预测分子的空间构型。

分子轨道理论(MO法)认为,原子在形成分子时,所有的电子均有贡献。 n 个原子轨道可以组合成 n 个分子轨道,其中一半是能量低于原子轨道的成键分子轨道,另一半是能量高于原子轨道的反键分子轨道。原子轨道组合成分子轨道时,要遵循对称性匹配原则、能量近似原则和轨道最大重叠原则。根据同核双原子分子的分子轨道能级图和电子排布三原理,可以写出一些简单的双原子分子的分子轨道式。应用分子轨道理论可以说明同核双原子分子的结构、磁性和稳定性。

分子间作用力有 van der Waals 力和氢键力。van der Waals 力包括取向力、诱导力和色散力,其作用能只有几~几十千焦每摩尔,约比化学键小 1~2 个数量级。非极性分子之间只有色散力;在极性分子和非极性分子之间有诱导力和色散力;而在极性分子之间,取向力、诱导力和色散力都存在。对于大多数分子,色散力是主要的。氢键是有方向性和饱和性的一种分子间作用力,其键能一般在 $42\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以下,它比化学键弱得多,但比 van der Waals 力强。van der Waals 力及氢键的存在对物质的性质有一定影响,氢键在人类和生物体内的生理、生化过程中也起着十分重要的作用。

参 考 读 物

1. 华东化工学院无机化学教研组. 无机化学教学参考书(1). 北京:高等教育出版社,1983
2. 祁嘉义. 临床元素化学. 北京:化学工业出版社,2000
3. 周爱儒. 生物化学(第五版). 北京:人民卫生出版社,2000

习 题

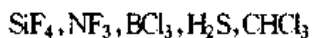
1. 区别下列名词:
 - (1) σ 键和 π 键
 - (2)共价键和配位键
 - (3)等性杂化和不等性杂化
 - (4)成键轨道和反键轨道
 - (5)永久偶极和瞬间偶极
 - (6)van der Waals 力和氢键
2. 共价键为什么具有饱和性和方向性?
3. 试用杂化轨道理论说明下列分子或离子的中心原子可能采取的杂化类型及其空间构型。
 - (1) PH_3
 - (2) HgCl_2
 - (3) SnCl_4
 - (4) SeBr_2
 - (5) H_3O^+
4. BF_3 的空间构型为正三角形而 NF_3 却是三角锥形,试用杂化轨道理论予以说明。
5. 下列各变化中,中心原子的杂化类型及空间构型如何变化。
 - (1) $\text{BF}_3 \longrightarrow \text{BF}_4^-$
 - (2) $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+$
 - (3) $\text{NH}_3 \longrightarrow \text{NH}_4^+$
6. 用价层电子对互斥理论判断下列分子或离子的空间构型。
 - (1) NH_4^+
 - (2) CO_3^{2-}
 - (3) PCl_5
 - (4) SF_6
7. 写出下列双原子分子或离子的分子轨道式,指出所含的化学键,计算键级并判断哪个最稳定?哪个最不稳定?哪个具顺磁性?哪个具反磁性?
 - (1) B_2
 - (2) F_2
 - (3) F_2^+
 - (4) He_2^+
8. 试用分子轨道理论说明超氧化钾 KO_2 中的超氧离子 O_2^- 和过氧化钠 Na_2O_2 中的过氧离子

O_2^{2-} 能否存在? 和 O_2 比较, 其稳定性和磁性如何?

9. 用 VB 法和 MO 法分别说明为什么 H_2 能稳定存在而 He_2 不能稳定存在?

10. 什么是自由基? 什么是活性氧自由基?

11. 预测下列分子的空间构型, 指出电偶极矩是否为零并判断分子的极性。



12. 下列每对分子中, 哪个分子的极性较强? 试简单说明原因。

(1) HCl 和 HI (2) H_2O 和 H_2S (3) NH_3 和 PH_3

(4) CH_4 和 SiH_4 (5) CH_4 和 $CHCl_3$ (6) BF_3 和 NF_3

13. 已知稀有气体的沸点如下, 试说明沸点递变的规律和原因。

名称	He	Ne	Ar	Kr	Xe
沸点(K)	4.26	27.26	87.46	120.26	166.06

14. 将下列两组物质按沸点由低到高的顺序排列并说明理由。

(1) H_2, CO, Ne, HF (2) Cl_4, CF_4, CBr_4, CCl_4

15. 常温下 F_2 和 Cl_2 为气体, Br_2 为液体, 而 I_2 为固体, 何故?

16. 乙醇(C_2H_5OH)和二甲醚(CH_3OCH_3)组成相同, 但乙醇的沸点比二甲醚的沸点高, 何故?

17. 判断下列各组分子间存在着哪种分子间作用力。

(1) 苯和四氯化碳 (2) 乙醇和水 (3) 苯和乙醇 (4) 液氨

18. 将下列每组分子间存在的氢键按照由强到弱的顺序排列。

(1) HF 与 HF (2) H_2O 与 H_2O (3) NH_3 与 NH_3

19. 某一化合物的分子式为 AB_4 , A 属第四主族, B 属第七主族, A、B 的电负性值分别为 2.55 和

3.16。试回答下列问题:

(1) 已知 AB_4 的空间构型为正四面体, 推测原子 A 与原子 B 成键时采取的轨道杂化类型。

(2) A—B 键的极性如何? AB_4 分子的极性如何?

(3) AB_4 在常温下为液体, 该化合物分子间存在什么作用力?

(4) 若 AB_4 与 $SiCl_4$ 比较, 哪一个的熔点、沸点较高?

(牛正中)

第十一章 配位化合物

配位化合物(coordination compound)简称配合物,是一类组成复杂、发展迅速、应用极为广泛的化合物。过去曾因它的组成比普通化合物复杂而称它为络合物(complex compound)。

配合物与生物体和医学的关系十分密切。随着人们对微量元素在生命活动中作用的深入研究,发现生物体中的许多必需微量元素都是以配合物形式存在的,它们与生物体的生理活动有着密切联系。体内许多生物催化剂——酶,也是金属配合物,它在体内起着支配生化反应的作用。用于治疗 and 预防疾病的一些药物,有的本身就是配合物,有的在体内形成配合物发挥其作用,此外,在生化检验,环境监测及药物分析等领域,以配位反应为基础的分析方法也应用得极为广泛。

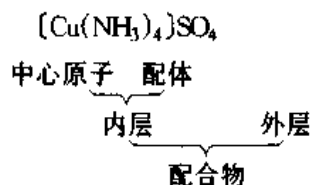
第一节 配位化合物的基本概念

一、什么是配位化合物

向盛有少量 CuSO_4 稀溶液的小试管中逐滴加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水,边加边振荡,开始时见有大量天蓝色的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,继续滴加氨水时,沉淀逐渐消失,得深蓝色透明溶液。向该溶液中再滴入 NaOH 溶液,并不见天蓝色 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,而滴入少量 BaCl_2 试剂时,则有白色 BaSO_4 沉淀析出,表明溶液中除了 SO_4^{2-} 外,几乎检查不出 Cu^{2+} 离子的存在,那么 Cu^{2+} 离子究竟转变成什么物质了呢? 我们不妨在上述深蓝色透明溶液中加入适量乙醇,有深蓝色晶体析出。经分析,该结晶的化学组成是 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 。 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 在水溶液中全部解离为 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} , 而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 是由 1 个 Cu^{2+} 离子和 4 个 NH_3 分子以配位键形成的复杂离子。它在水中的行为好像弱电解质一样,只能部分地解离出 Cu^{2+} 和 NH_3 , 绝大多数仍以复杂离子的形式—— $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 存在。我们把阳离子(或原子)与一定数目的阴离子或中性分子以配位键形成的不易解离的复杂离子(或分子)称为配离子(或配位分子)。带正电荷的配离子称为配阳离子,如 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 以及用于银镜反应的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$; 带负电荷的配离子称为配阴离子,如 Hg^{2+} 与过量 KI 生成的无色 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 以及 Fe^{3+} 与 KSCN 溶液反应生成的红色 $[\text{Fe}(\text{NCS})_4]^-$ 。含有配离子的化合物和配位分子统称为配合物。因此配合物可以是酸、碱、盐,也可以是电中性的配位分子。如 $\text{H}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 都是配合物。习惯上把配离子也称为配合物。

二、配合物的组成

大多数配合物由配离子与带有相反电荷的离子组成。以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为例,其组成可表示为:



(一)内层和外层

配离子是配合物的特征部分,由中心原子(离子)和配体组成,称为配合物的内层(inner sphere)。通常把内层写在方括号之内,配合物中与配离子带相反电荷的离子称为配合物的外层(outer sphere)。配合物的内层与外层之间以离子键结合,在水溶液中配合物易解离出外层离子,而配离子很难解离。配离子与外层离子所带电荷的总量相等,符号相反。

显然,配位分子只有内层,没有外层。

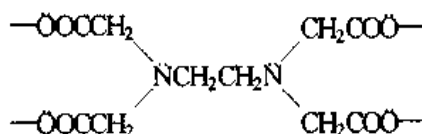
(二)中心原子

在配离子(或配位分子)中,接受孤对电子的阳离子或原子统称为中心原子(central atom)。中心原子位于配离子的中心位置,是配离子的核心部分,一般是金属离子,大多为过渡元素,特别是第ⅧB族元素以及与它们相邻近的一些副族元素,某些副族元素的原子和高氧化值的非金属元素的原子也是比较常见的中心原子,如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 和 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 Ag^+ 、 $\text{Ni}(0)$ 和 $\text{Si}(IV)$ 都是中心原子。

(三)配体和配位原子

在配合物中,与中心原子以配位键结合的阴离子或中性分子称为配体(ligand),如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 和 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 中的 NH_3 、 CO 和 F^- 都是配体。配体中直接向中心原子提供孤对电子形成配位键的原子称为配位原子(ligating atom),如 NH_3 中的 N 、 CO 中的 C 、 F^- 中的 F 等。配位原子的最外电子层都有孤对电子,常见的是电负性较大的非金属的原子,如 N 、 O 、 C 、 S 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 等。

按配体中配位原子的多少,可将配体分为单齿配体(monodentate ligand)和多齿配体(multidentate ligand)。只含有一个配位原子的配体称为单齿配体。如 NH_3 、 H_2O 、 CN^- 、 F^- 、 Cl^- 等,其配位原子分别为 N 、 O 、 C 、 F 、 Cl ,虽然有的配位原子有一对以上的孤对电子,但每一原子只能与中心原子形成一个配位键;含有两个或两个以上配位原子的配体称多齿配体。如乙二胺 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ (简写为en)、二亚乙基三胺 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (简写为DEN)和乙二胺四乙酸根(可用符号 Y^{4-} 表示)。



它们分别为双齿、三齿和六齿配体。有少数配体虽有两个配位原子,由于两个配位

原子靠得太近,只能选择其中一个与中心原子成键,故仍属单齿配体,如硝基 NO_2^- (N 是配位原子),亚硝酸根 ONO^- (O 是配位原子),硫氰根 SCN^- (S 是配位原子)、异硫氰根 NCS^- (N 是配位原子)等。

(四)配位数

配离子(或配位分子)中直接与中心原子以配位键结合的配位原子的数目称为配位数(coordination number)。从本质上讲,配位数就是中心原子与配体形成配位键的数目。如果配体均为单齿配体,则中心原子的配位数与配体的数目相等。例如配离子 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中 Cu^{2+} 离子的配位数是 4。如果配体中有多齿配体,则中心原子的配位数不等于配体的数目。例如,配离子 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 中的配体 en 是双齿配体,1 个 en 分子中有 2 个 N 原子与 Cu^{2+} 形成配位键,因此 Cu^{2+} 离子的配位数是 4 而不是 2, $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]^{2+}$ 中 Co^{3+} 的配位数是 6 而不是 4。配合物中,中心原子的常见配位数是 2、4 和 6。

配位数的大小,主要取决于中心原子电子层结构、空间效应和静电作用三个因素。

第二周期元素的价层空轨道为 2s、2p 共 4 个轨道,最多只能容纳 4 对电子,它们最大配位数为 4,如 $[\text{BeCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 等,而第二周期以后的元素,价层空轨道为 $(n-1)d$ 、 ns 、 np 或 ns 、 np 、 nd ,它们的配位数可超过 4,如 $[\text{AlF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{SiF}_6]^{2-}$ 等。

中心原子体积大,配体的体积小,则有利于生成配位数大的配离子,如 F^- 比 Cl^- 小, Al^{3+} 与 F^- 可形成配位数为 6 的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$,而与 Cl^- 只能形成配位数为 4 的 $[\text{AlCl}_4]^-$;中心原子 B(Ⅲ)的半径比 Al^{3+} 小,所以 B(Ⅲ)只能形成配位数为 4 的 $[\text{BF}_4]^-$ 。

从静电作用考虑,中心原子的电荷愈多,愈有利于形成配位数大的配离子。如 Pt^{2+} 与 Cl^- 形成 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$, Pt^{4+} 却可形成 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 。中心原子相同时,配体所带的电荷愈多,配体间的斥力就愈大,配位数相应变小。如 Ni^{2+} 与 NH_3 可形成配位数为 6 的 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$,而与 CN^- 只能形成配位数为 4 的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 。

表 11-1 列出了某些金属离子常见的、较稳定的配位数。

表 11-1 金属离子的配位数

配位数	金属离子	实例
2	Ag^+ 、 Cu^+ 、 Au^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$
4	Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Sn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+}	$[\text{HgI}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	Cr^{3+} 、 Al^{3+} 、 Pt^{4+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Pb^{4+}	$[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]^+$

(五)配离子的电荷

配离子的电荷数等于中心原子和配体总电荷的代数和。例如,在 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中, NH_3 是中性分子,所以配离子的电荷就等于中心原子的电荷数,为 +2。而在 $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 中,配离子的电荷数 = $1 \times (+2) + 4 \times (-1) = -2$ 。由于配合物是电中性的,因此,外层离子的电荷总数和配离子的电荷总数相等,而符号相反,所以由外层离子的

电荷可以推断出配离子的电荷及中心原子的氧化数。

三、配合物的命名

配位化合物的命名与一般无机化合物的命名原则相同*。

1. 配合物的命名是阴离子在前、阳离子在后,像一般无机化合物中的二元化合物、酸、碱、盐一样命名为“某化某”、“某酸”、“氢氧化某”和“某酸某”。

2. 配离子及配位分子的命名是将配体名称列在中心原子之前,配体的数目用二、三、四等数字表示,复杂的配体名称写在圆括号中,以免混淆,不同配体之间以中圆点“·”分开,在最后一种配体名称之后缀以“合”字,中心原子后以加括号的罗马数字表示其氧化数。即

配体数 - 配体名称 - “合” - 中心原子名称(氧化值)

3. 配体命名按如下顺序确定:

(1)配离子及配位分子中如既有无机配体又有有机配体,则无机配体在前,有机配体在后。

(2)在无机配体或有机配体中,先列出阴离子,后列出中性分子。

(3)在同类配体中(同为阴离子或同为中性分子),按配位原子的元素符号的英文字母顺序列出配体。

(4)配体的化学式相同,但配位原子不同时,则按配位原子的元素符号的英文字母顺序排列。

(5)在配位原子相同、所含原子的数目也相同的几个配体同时存在时,则按配体中与配位原子相连的原子的元素符号英文字母顺序进行。

举一些配位化合物的命名实例如:

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	四氨合铜(II)离子
$[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]^+$	二氯·四氨合钴(III)离子
$[\text{Fe}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$	三氯化三(乙二胺)合铁(III)
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	氢氧化二氨合银(I)
$\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$	六氯合铂(IV)酸
$[\text{Co}(\text{ONO})(\text{NH}_3)_5]\text{SO}_4$	硫酸亚硝酸根·五氨合钴(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_2(\text{SO}_4)_3$	硫酸五氨·水合钴(III)
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{en})_2]\text{Cl}_3$	氯化二氨·二(乙二胺)合钴(III)
$\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$	四硝基·二氨合钴(III)酸铵
$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$	四羰基合镍(0)
$\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{NH}_3)_2]$	四(异硫氰酸根)·二氨合铬(III)酸铵
$[\text{PtNH}_2(\text{NO}_2)(\text{NH}_3)_2]$	氨基·硝基·二氨合铂(II)

*可参阅 中国化学会. 无机化学命名原则. 北京: 科学出版社, 1980

第二节 配合物的化学键理论

配合物的一些物理、化学性质取决于配合物的内层结构,特别是内层中配体与中心原子间的结合力。配合物的化学键理论,就是阐明这种结合力的本性,并用它解释配合物的某些性质,如配位数、几何构型、磁性等。本节重点介绍简明易懂、使用较广的价键理论,并简单介绍晶体场理论。

一、配合物的价键理论

(一)价键理论的基本要点

1931年,美国化学家 Pauling L 把杂化轨道理论应用到配合物上,提出了配合物的价键理论。其基本要点如下:

1. 中心原子与配体中的配位原子之间以配位键结合,即配位原子提供孤对电子,填入中心原子的价电子层空轨道形成配位键。配体为电子对给予体(Lewis 碱),中心原子为电子对受体(Lewis 酸),二者的结合物——配离子或配位分子是酸碱配合物。

2. 为了增强成键能力和形成结构匀称的配合物,中心原子所提供的空轨道首先进行杂化,形成数目相等、能量相同、具有一定空间伸展方向的杂化轨道,中心原子的杂化轨道与配位原子的孤对电子轨道在键轴方向重叠成键。

3. 配合物的空间构型,取决于中心原子所提供杂化轨道的数目和类型。表 11-2 为中心原子常见的杂化轨道类型和配合物的空间构型。

表 11-2 中心原子的杂化轨道类型和配合物的空间构型

配位数	杂化轨道	空间构型	实例
2	sp	直线	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{AgCl}_2]^-$ 、 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$
4	sp ³	四面体	$[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ 、 $[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$
	dsp ²	平面四方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$
6	sp ³ d ²	八面体	$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 、 $[\text{Fe}(\text{NCS})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$
	d ² sp ³	八面体	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$

在很多情况下,还不能用价键理论来预测配合物的空间构型和中心原子杂化类型,往往是在取得了配合物的空间构型及磁性等实验数据后,再用价键理论来解释。

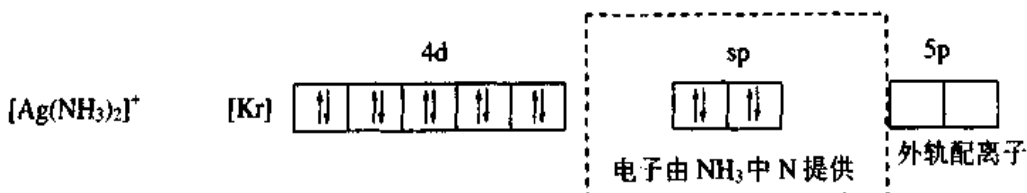
(二)外轨配合物和内轨配合物

过渡元素作为中心原子时,其价电子空轨道往往包括次外层的 d 轨道,根据中心原子杂化时所提供的空轨道所属电子层的不同,配合物可分为两种类型。一种是中心原子全部用最外层价电子空轨道(ns 、 np 、 nd)进行杂化成键,所形成的配合物称为外轨配合物(outer-orbital coordination compound);另一种是中心原子用次外层 d 轨道,即 $(n-1)d$ 和最外层的 ns 、 np 轨道进行杂化成键,所形成的配合物称为内轨配合物(inner-orbital coordination compound)。如中心原子采取 sp 、 sp^3 、 sp^3d^2 杂化轨道成键形成配位数为 2、4、6 的配合物都是外轨配合物,中心原子采取 dsp^2 或 d^2sp^3 杂化轨道成键形成配位数为 4 或 6 的配合物都是内轨配合物。

(三)实例

1. 配位数为 2 的配合物

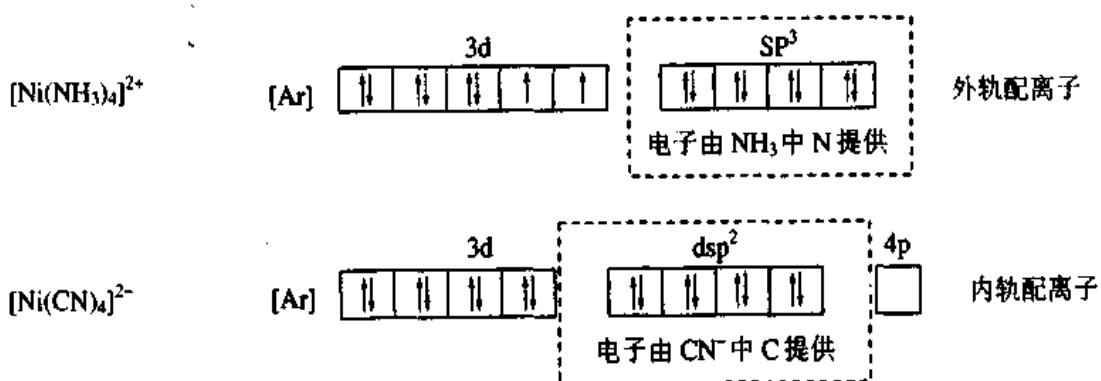
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的形成 Ag^+ 的电子组态为 $4d^{10}$, 当它与 NH_3 分子形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 时, Ag^+ 用 1 个 $5s$ 轨道和 1 个 $5p$ 轨道进行杂化, 形成的 2 个 sp 杂化轨道与 2 个 NH_3 中的 N 原子形成 2 个配位键, 从而形成空间构型为直线的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子, Ag^+ 是用外层轨道杂化的, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 属外轨配离子。它的电子排布如下:



2. 配位数为 4 的配合物

(1) $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的形成 Ni^{2+} 的电子组态为 $3d^8$, 它用 1 个 $4s$ 轨道和 3 个 $4p$ 轨道进行 sp^3 杂化, 形成的 4 个 sp^3 杂化轨道与 4 个 NH_3 中的 N 原子形成 4 个配位键, 从而形成空间构型为正四面体的配离子 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, 属外轨配离子。

(2) $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 的形成 当 Ni^{2+} 与 CN^- 接近时, 在 CN^- 离子的影响下, Ni^{2+} 离子次外层 d 电子发生重排, 空出的 1 个 $3d$ 轨道与 1 个 $4s$ 轨道、2 个 $4p$ 轨道进行杂化, 形成 4 个能量相同的 dsp^2 杂化轨道。 Ni^{2+} 离子用 4 个 dsp^2 杂化轨道与 4 个 CN^- 离子中的 C 原子形成配位键, 从而形成空间构型为平面正方形的 $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 离子, 属内轨配离子。它们的电子排布如下:

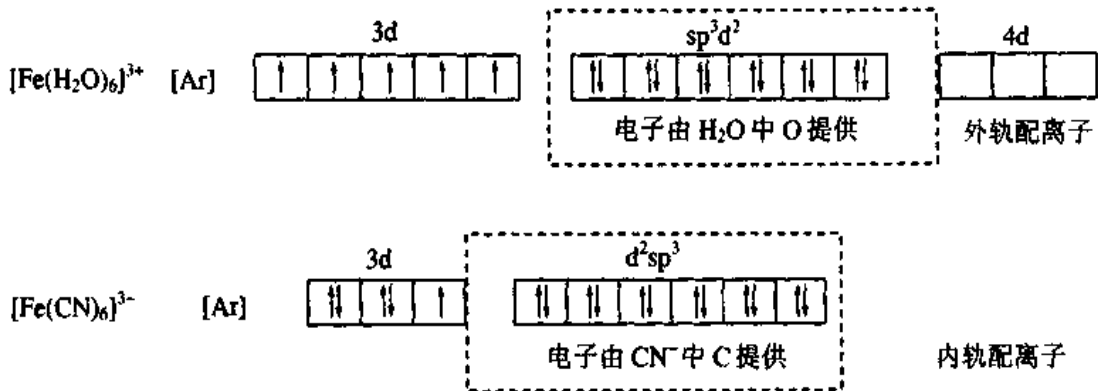


3. 配位数为 6 的配合物

(1) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的形成 Fe^{3+} 的电子组态为 $3d^5$, 当它与水分子形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 时, 外层 1 个 $4s$ 轨道、3 个 $4p$ 轨道和 2 个 $4d$ 轨道进行杂化, 形成 6 个能量相等的 sp^3d^2 杂化轨道, 与 6 个 H_2O 分子中的 O 原子形成 6 个配位键从而形成空间构型为正八面体的配离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 。由于中心原子的杂化轨道全由最外层价电子空轨道杂化而成, 内层 $3d$ 轨道上的电子排布没有改变, 故属外轨配离子。

(2) $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 的形成 当 Fe^{3+} 离子与 CN^- 形成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 时, $3d$ 轨道上的电子发生重排, 5 个电子合并到 3 个 $3d$ 轨道中, 单电子由 5 个减少为 1 个, 空出 2 个 $3d$ 轨道, 与 1 个 $4s$ 轨道、3 个 $4p$ 轨道进行 d^2sp^3 杂化, 然后与 6 个 CN^- 中的 C 形成 6 个配位键从而形成空间构型为正八面体的配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 。由于次外层的 d 轨道参加

了杂化,故形成的配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 属内轨配离子。它们的电子排布如下:



(四) 配合物的磁矩

配合物是内轨还是外轨,一般是通过测定配合物的磁矩(μ)来确定的。

表 11-3 是根据近似公式 $\mu \approx \sqrt{n(n+2)} \mu_B$ 算得的单电子数为 1~5 的磁矩理论值。式中: μ_B 为玻尔磁子(Bohr magneton), $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2$ 。

表 11-3 单电子数与磁矩的理论值 μ

n	0	1	2	3	4	5
μ/μ_B	0.00	1.73	2.83	3.87	4.90	5.92

假定配体和外层离子的电子都已成对,那么配合物的单电子数就是中心原子的单电子数。因此,将测得配合物的磁矩与理论值对比,确定中心原子的单电子数 n ,由此即可判断配合物中成键轨道的杂化类型和配合物的空间构型。由此区分出内轨配合物和外轨配合物,表 11-4 列出了几种配合物的磁矩实验值,据此可以判断配合物的类型。

在什么情况下形成外轨配合物或内轨配合物,这取决于中心原子的电子层结构和配体的性质。

当中心原子的 $(n-1)d$ 轨道全充满(d^{10})时,没有可利用的空 $(n-1)d$ 轨道,只能形成外轨配合物,如 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 、 $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ 、 $[\text{CdL}_4]^{2-}$ 、 $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ 均为外轨配离子。

表 11-4 几种配合物的单电子数与磁矩的实验值

配合物	中心原子的 d 电子	μ/μ_B	单电子数	配合物类型
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$	6	4.91	4	外轨配合物
$\text{K}_3[\text{FeF}_6]$	5	5.45	5	外轨配合物
$\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$	5	1.57	1	内轨配合物
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	5	2.13	1	内轨配合物
$(\text{Co}(\text{NH}_3)_6)\text{Cl}_3$	6	0	0	内轨配合物

当中心原子的 $(n-1)d$ 轨道电子数不超过 3 个时,至少有 2 个 $(n-1)d$ 空轨道,所以总是形成内轨配合物。如 Cr^{3+} 和 Ti^{3+} 离子分别有 3 个和 1 个 d 电子,所形成的 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 和 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 均为内轨配离子。

从中心原子的电子组态来看,具有 $d^4 \sim d^7$ 组态的中心原子,既可以形成内轨配合物又可以形成外轨配合物时,配体就成为决定配合物类型的主要因素。若配体中的配位原子的电负性较大(如卤素原子和氧原子等),不易给出孤对电子,则倾向于占据中心原子的外层轨道形成外轨配合物。如 F^- 和 H_2O 与 Fe^{3+} 离子形成 $[FeF_6]^{3-}$ 和 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 都是外轨配离子。若配体中的配位原子的电负性较小(如 CN^- 中的 C 原子, NO_2^- 中的 N 原子等),容易给出孤对电子,对中心原子的 $(n-1)d$ 电子影响较大,使中心原子 d 电子重排,空出 $(n-1)d$ 轨道形成内轨配合物。如 CN^- 和 NO_2^- 离子与 Co^{3+} 离子形成的 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 和 $[Co(NO_2)_6]^{3-}$ 离子都是内轨配离子。由于 $(n-1)d$ 轨道比 nd 轨道能量低,同一中心原子的内轨配合物比外轨配合物稳定。

含有空 $(n-1)d$ 轨道的内轨配合物不稳定。如 $[V(NH_3)_6]^{3+}$ 中的 V^{3+} 的电子组态为 $3d^2$,它用 2 个 $3d$ 空轨道与 $4s, 4p$ 空轨道经 d^2sp^3 杂化形成 6 个 d^2sp^3 杂化轨道,分别与 6 个 NH_3 分子形成 6 个配位键后,尚有 1 个 $3d$ 轨道空着,所以,形成的 $[V(NH_3)_6]^{3+}$ 虽为内轨配离子,但稳定性差。

价键理论认为,不论外轨配合物还是内轨配合物,配体与中心原子间的价键本质上均属共价键。

从价键理论不难看出,价键理论的概念明确、模型具体、使用方便,能较好地说明配合物形成过程中,中心原子与配位原子间的价键性质和本质、空间构型、配位数和磁性,并能定性地说明一些配合物的稳定性,在配位化学的发展过程中起了很大的作用。但是,由于价键理论只孤立地看到配体与中心原子的成键,只讨论配合物的基态性质,对激发态却无能为力,忽略了成键时在配体电场影响下,中心原子 d 轨道能量的变化,因而它不能解释配合物的颜色和吸收光谱,也无法定量地说明一些配合物的稳定性。这将由晶体场理论和其他配合物理论来解决。

二、晶体场理论

晶体场理论(crystal field theory, CFT)是 1929 年由 Bethe H 首先提出的,直到 20 世纪 50 年代成功地用它解释金属配合物的吸收光谱后,才得到迅速发展。

(一)晶体场理论的基本要点

1. 中心原子与配体之间靠静电作用力相结合。中心原子是带正电的点电荷,配体(或配位原子)是带负电的点电荷。它们之间的作用犹如离子晶体中正、负离子之间的离子键。这种作用是纯粹的静电吸引和排斥,并不形成共价键。

2. 中心原子在周围配体所形成的负电场的作用下,原来能量相同的 5 个简并 d 轨道能级发生了分裂。有些 d 轨道能量升高,有些则降低。

3. 由于 d 轨道能级发生分裂,中心原子 d 轨道上的电子重新排布,使系统的总能量降低,配合物更稳定。

下面只以八面体构型的配合物为例子以介绍。

(二)在八面体配位场中中心原子 d 轨道能级分裂

配合物的中心原子大多为过渡金属元素离子,过渡金属元素离子价电子层五个简并 d 轨道的空间取向不同,所以在具有不同对称性的配体静电场的作用下,将受到不同的影响。现假定 6 个配体的

负电荷均匀分布在以中心原子为球心的球面上(即球形对称),5个d轨道上的电子所受负电场的斥力相同,能量虽都升高,但仍属同一能级。实际上6个配体分别沿着3个坐标轴正负两个方向($\pm x$ 、 $\pm y$ 、 $\pm z$)接近中心原子,如图11-1所示, d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的电子云极大值方向正好与配体迎头相碰,因而受到较大的排斥,使这两个轨道的能量升高(与球形场相比),而其余3个d轨道 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 的电子云极大值方向正插在配体之间,受到排斥作用较小,能量虽也升高,但比球形场中的低些。结果,在正八面体配合物中,中心原子d轨道的能级分裂成两组:一组为高能量的 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 二重简并轨道,称为 d_y 能级;一组为低能量的 d_{xy} 、 d_{xz} 和 d_{yz} 三重简并轨道,称为 d_e 能级。如图11-2所示。图中 E_0 为生成配合物前自由离子d轨道的能量, E_s 为球形场中金属离子d轨道的能量。

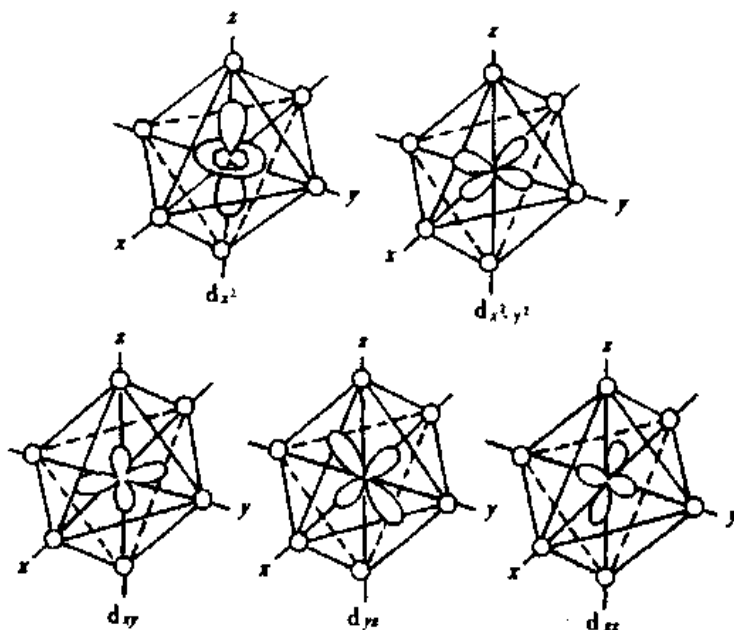


图 11-1 正八面体配合物 d 轨道和配体的相对位置

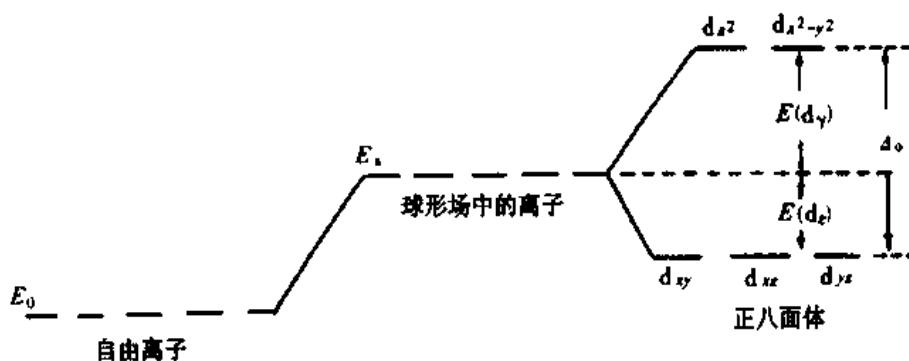


图 11-2 中心原子 d 轨道在正八面体场中的能级分裂

(三)分裂能及其影响因素

在不同构型的配合物中,d轨道分裂的方式和程度都不相同。中心原子d轨道能级分裂后最高能级与最低能级之间的能量差称为分裂能(splitting energy),用符号 Δ 表示。八面体场的分裂能为 d_y 与 d_e 两能级之间的能量差,用符号 Δ_o 表示。

根据晶体场理论,可以计算出分裂后的 d_y 和 d_e 轨道的相对能量。在八面体配合物中,中心原子5个d轨道在球形负电场作用下能量均升高,升高后的平均能量 $E_s=0$ 作为计算相对能量的比较

标准, 在八面体场中 d 轨道分裂前后的总能量保持不变, 即

$$\begin{cases} 2E(d_y) + 3E(d_x) = 5E_s = 0 \\ E(d_y) - E(d_x) = \Delta_o \end{cases}$$

解此联立方程得: $E(d_y) = +0.6\Delta_o$, $E(d_x) = -0.4\Delta_o$

即正八面体场中 d 轨道能级分裂的结果是: d_y 能级中每个轨道的能量上升 $0.6\Delta_o$, 而 d_x 能级中每个轨道的能量下降 $0.4\Delta_o$ 。

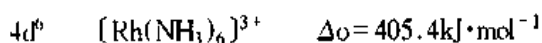
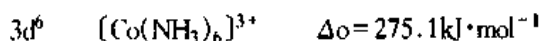
对于相同构型的配合物来说, 影响分裂能的因素, 有配体的性质、中心原子的氧化数和中心原子的半径。

1. 配体的场强 对于给定的中心原子而言, 分裂能的大小与配体的场强有关。场强愈大, 分裂能就愈大。从正八面体配合物的光谱实验得出的配体场强由弱到强的顺序如下:

$I^- < Br^- < Cl^- < SCN^- < F^- < S_2O_3^{2-} < OH^- \approx QNO^- < C_2O_4^{2-} < H_2O < NCS^- \approx EDTA < NH_3 < en < SO_3^{2-} < NO_2^- < CN^- < CO$ 这一顺序称光谱化学序列 (spectrochemical series)。配体中元素符号下划有短横的为配位原子。由光谱化学序列可看出, I^- 把 d 轨道能级分裂为 d_y 与 d_x 的本领最差 (Δ 数值最小), 而 CN^- 、 CO 最大。因此 I^- 为弱场配体, CN^- 、 CO 称为强场配体, 其他配体是强场还是弱场, 常因中心离子不同而不同, 一般说来位于 H_2O 以前的都是弱场配体, H_2O 和 CN^- 间的配体是强是弱, 还要看中心原子, 可结合配合物的磁矩来确定。上述光谱化学序列存在这样的规律: 配位原子相同的列在一起, 如 OH^- 、 $C_2O_4^{2-}$ 、 H_2O 均为 O 作配位原子, 又如 NH_3 、 en 均为 N 作配位原子。从光谱化学序列还可以粗略看出, 按配位原子来说 Δ 的大小顺序为 $I < Br < Cl < F < O < N < C$ 。

2. 中心原子的氧化值 对于配体相同的配合物, 分裂能取决于中心原子的氧化值。中心原子的氧化值愈高, 则分裂能就愈大。例如: $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ 的 Δ_o 为 $111.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ 的 Δ_o 为 $222.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 的 Δ_o 为 $124.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 的 Δ_o 为 $163.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。这是因为中心原子的氧化数越高, 中心原子所带的正电荷愈多, 对配体的吸引力愈大, 中心原子与配体之间的距离愈近, 中心原子外层的 d 电子与配体之间的斥力愈大, 所以分裂能也就愈大。

3. 中心原子的半径 中心原子氧化数及配体相同的配合物, 其分裂能随中心原子半径的增大而增大。半径愈大, d 轨道离核愈远, 与配体之间的距离减小, 受配体电场的排斥作用增强, 因而分裂能增大。



配合物的几何构型亦是影响分裂能大小的一个重要因素, 构型不同则晶体场分裂能大小明显不同。

(四) 八面体场中中心原子的 d 电子排布

在八面体配合物中, 中心原子的 d 电子排布倾向于使系统的能量降低。

对于具有 $d^1 \sim d^3$ 组态的中心原子, 根据能量最低原理和 Hund 规则, 电子应成单排布在 d_x 能级各个轨道上, 且自旋方向相同。

对于 $d^4 \sim d^7$ 组态的中心原子, 当形成八面体型配合物时, d 电子可以有两种排布方式: 一种排布方式是按能量最低原理, 中心原子的 d 电子尽量排布在能量最低的 d 轨道上; 另一种排布方式是按 Hund 规则, 中心原子的 d 电子尽量分占 d 轨道且自旋平行, 这时能量最低。究竟采取何种排布方式,

这取决于分裂能 Δ_o 和电子成对能 (electron pairing energy) P 的相对大小。当轨道中已排布一个电子时,另一个电子进入而与前一个电子成对时,就必须给予能量,克服电子之间的相互排斥作用,这种能量称为电子成对能。

当配体为强场时, $\Delta_o > P$, 电子配对所需能量较低,中心原子的 d 电子尽可能填充能量较低的 d_e 能级各轨道上。

当配体为弱场时, $\Delta_o < P$, 电子配对所需能量较高,中心原子的 d 电子尽可能填充较多的 d_e 和 d_y 能级各轨道上。

表 11-5 列出了正八面体配合物中心原子 d 电子的排布情况。中心原子的 d 电子组态为 $d^1 \sim d^3$ 及 $d^6 \sim d^{10}$, 根据能量最低原理和 Hund 规则,无论是强场还是弱场配体, d 电子只有一种排布方式。中心原子的 d 电子组态为 $d^4 \sim d^7$, 若与强场配体结合时, $\Delta_o > P$, 电子尽可能排布在 d_e 能级的各轨道上;若与弱场配体结合时, $\Delta_o < P$, 电子将尽量分占 d_e 和 d_y 能级的各轨道。后者的单电子数多于前者。我们把中心原子 d 电子数目相同的配合物中单电子数多的配合物称为高自旋配合物,单电子数少的配合物称为低自旋配合物。在中心原子电子组态为 $d^4 \sim d^7$ 的配合物中,配体为强场者(例如, NO_2^- 、 CN^- 和 CO 等)形成低自旋配合物,配体为弱场者(X^- 、 H_2O 等)形成高自旋配合物。

(五) 晶体场稳定化能

由于配体负电场的作用,中心原子的 d 轨道能级分裂,电子优先进入能量较低的 d 轨道。d 电子进入分裂后的 d 轨道与进入未分裂时的 d 轨道(在球形场中)相比,系统所降低总能量,称为晶体场稳定化能 (crystal field stabilization energy, CFSE)。CFSE 的绝对值愈大,表示系统能量降低得愈多,配合物愈稳定。

在晶体场理论中,配合物的稳定性,主要是因为中心原子与配体之间靠异性电荷吸引使配合物的总体能量降低而形成的。图 11-2 中的 E_s 没有反映出这个总体能量降低,仅反映 d 轨道能量升高,而晶体场稳定化能体现了形成配合物后系统能量比未分裂时系统能量下降的情况,配合物更趋稳定,从而用晶体场稳定化能的大小比较配合物的稳定性更符合实际情况。

表 11-5 正八面体配合物中 d 电子的排布

d 电子数	弱场 ($P > \Delta_o$)		单电子数	强场 ($P < \Delta_o$)		单电子数
	d_e	d_y		d_e	d_y	
1	↑		1	↑		1
2	↑ ↑		2	↑ ↑		2
3	↑ ↑ ↑		3	↑ ↑ ↑		3
4	↑ ↑ ↑	↑	4	↑ ↓ ↑ ↑		2
5	↑ ↑ ↑	↑ ↑	5	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	} 低自旋	1
6	↑ ↓ ↑ ↑	↑ ↑ ↑	4	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓		0
7	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	↑ ↑ ↑	3	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑	1
8	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑ ↑	2	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑	2
9	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	1	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	1
10	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓	0	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓	0

晶体场稳定化能与中心原子的 d 电子数目有关,也与配体所形成的晶体场的强弱有关,此外还与配合物的空间构型有关。正八面体配合物的晶体场稳定化能可按下式计算:

$$\text{CFSE} = xE(d_e) + yE(d_y) + (n_2 - n_1)P$$

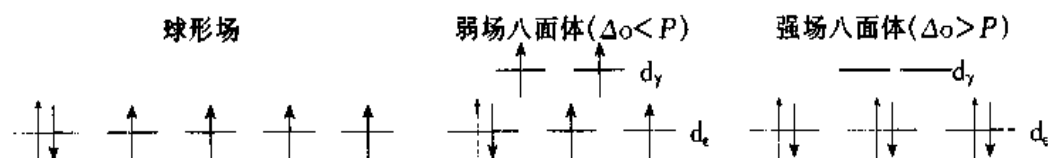
式中 x 为 d_e 能级上的电子数, y 为 d_y 能级上的电子数, n_1 为球形场中中心原子 d 轨道上的电子数, n_2 为配合物中 d 轨道上的电子数。计算结果列于表 11-6 中。

表 11-6 八面体场 d^n 离子的 CFSE

d 电子数	弱 场			强 场		
	电子排布		CFSE	电子排布		CFSE
	d_x	d_y		d_x	d_y	
0	0	0	0	0	0	0
1	1	0	$-0.4\Delta_o$	1	0	$-0.4\Delta_o$
2	2	0	$-0.8\Delta_o$	2	0	$-0.8\Delta_o$
3	3	0	$-1.2\Delta_o$	3	0	$-1.2\Delta_o$
4	3	1	$-0.6\Delta_o$	4	0	$-1.6\Delta_o + P$
5	3	2	0	5	0	$-2.0\Delta_o + 2P$
6	4	2	$-0.4\Delta_o$	6	0	$-2.4\Delta_o + 2P$
7	5	2	$-0.8\Delta_o$	6	1	$-1.8\Delta_o + P$
8	6	2	$-1.2\Delta_o$	6	2	$-1.2\Delta_o$
9	6	3	$-0.6\Delta_o$	6	3	$-0.6\Delta_o$
10	6	4	0	6	4	0

例 11-1 分别计算 Co^{3+} 形成的强场和弱场正八面体配合物的 CFSE, 并比较两种配合物的稳定性。

解 Co^{3+} 有 6 个 d 电子 ($3d^6$), 其电子排布情况分别为



球形场: $E_s = 0$

$$\begin{aligned} \text{强场: CFSE} &= 6E(d_x) + 0E(d_y) + (3-1)p \\ &= 6 \times (-0.4\Delta_o) + 2p \\ &= -2.4\Delta_o + 2p \\ &= (-2.0\Delta_o + 2p) - 0.4\Delta_o < -0.4\Delta_o \quad (\text{因 } \Delta_o > p) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{弱场: CFSE} &= 4E(d_x) + 2E(d_y) + (1-1)p \\ &= 4 \times (-0.4\Delta_o) + (2 \times 0.6\Delta_o) \\ &= -0.4\Delta_o \end{aligned}$$

计算结果表明, Co^{3+} 与强场配体或弱场配体所形成的配合物的 CFSE 均小于零, 强场时更低, 故强场配体与 Co^{3+} 形成的配合物更稳定。

(六) d-d 跃迁和配合物的颜色

可见光是各种波长光线的混合光。物质在可见光照射下呈现的颜色, 是由物质对混合光的选择吸收引起的。物质若吸收可见光中的红色光, 便呈现蓝绿色; 若吸收蓝绿色的光便显红色。即物质呈现的颜色与该物质选择吸收光的颜色互为补色, 表 11-7 为物质的颜色和吸收光颜色的互补关系。

表 11-7 物质颜色与吸收光颜色的关系

物质颜色	吸收光颜色	吸收波长范围 (nm)	物质颜色	吸收光颜色	吸收波长范围 (nm)
黄绿	紫	400~425	紫红	绿	500~530
黄	深蓝	425~450	紫	黄绿	530~560
橙黄	蓝	450~480	深蓝	橙黄	560~600
橙	绿蓝	480~490	绿蓝	橙	600~640
红	蓝绿	490~500	蓝绿	红	640~750

实验测定结果表明,配合物的分裂能 Δ 的大小与可见光所具有的能量相当。过渡金属离子在配体负电场的作用下发生能级分裂,在高级能级处具有未充满的 d 轨道,处于低能级的 d 电子选择吸收了与分裂能相当的可见光的某一波长的光子后,从低能级 d 轨道跃迁到高级能级 d 轨道,这种跃迁称为 d-d 跃迁。从而使配合物呈现被吸收光的补色光的颜色。

例如 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 配离子显红色, Ti^{3+} 的电子组态为 $3d^1$, 在正八面体场中这个电子排布在能量较低的 d_e 能级轨道上,当用可见光照射 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 时,处于 d_e 能级轨道上的电子吸收了可见光中波长为 492.7nm (为蓝绿色光) 的光子,跃迁到 d_y 能级轨道上(图 11-3)。波长 492.7nm (相当于图 11-4 中吸收峰的波长) 光子的能量为 $242.79\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 若用波数 $\tilde{\nu}$ ($\tilde{\nu} = 1/\lambda$) 表示,则为 20300cm^{-1} ($1\text{cm}^{-1} = 11.96\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$),恰好等于该配离子的分裂能 Δ_o ,这时可见光中蓝绿色的光被吸收,溶液呈红色。

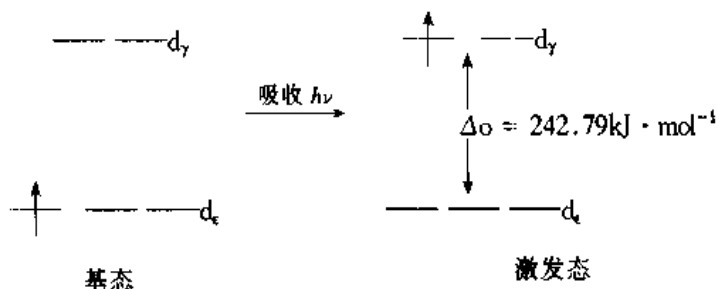


图 11-3 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的 d-d 跃迁

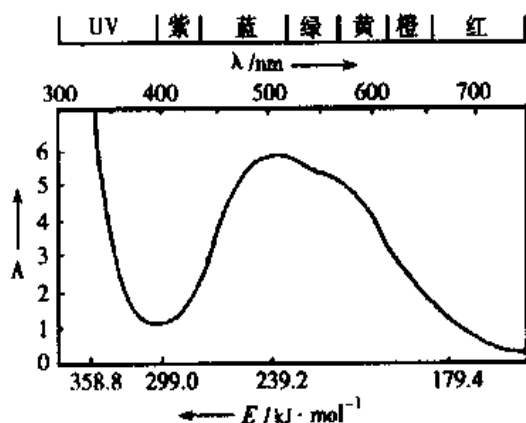


图 11-4 $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 的吸收光谱

分裂能的大小不同,配合物选择吸收可见光的波长就不同,配合物就呈现不同的颜色。配体的场强愈强,则分裂能愈大,d-d 跃迁时吸收的光子能量就愈大,即吸收光波长愈短。

电子组态为 d^{10} 的离子(例如 Zn^{2+} 、 Ag^+ 等),因 d_y 能级轨道上已充满电子,没有空位,它们的配合物不可能产生 d-d 跃迁,因而它们的配合物没有颜色。

综上所述,配合物的颜色是由于中心原子的 d 电子进行 d-d 跃迁时选择地吸收一定波长的可见光而产生的。因此,配合物呈现颜色必须具备以下两个条件:①中心原子的外层 d 轨道未填满。

②分裂能必须在可见光所具有的能量范围内。

晶体场理论比较满意地解释了配合物的颜色、磁性等,但是不能合理解释配体在光谱化学序列中的次序,也不能解释 CO 分子不带电荷,却使中心原子 d 轨道能级分裂产生很大的分裂能,这是由于晶体场理论只考虑中心原子与配体之间的静电作用,着眼于配体对中心原子 d 轨道的影响,而忽略了金属原子 d 轨道与配体轨道之间的重叠,不承认共价键的存在所致。

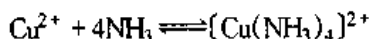
第三节 配位平衡

中心原子与配体生成配离子或配位分子的反应称为配位反应,而配离子或配位分子解离出中心原子和配体的反应称为解离反应。在水溶液中存在着配离子的生成反应与解离反应之间的平衡称为配位平衡。配位平衡可以定量表示配离子的稳定性。配位

平衡不同于一般平衡的特点是配位反应的趋势远大于配离子解离的趋势。化学平衡的一般原理完全适用于配位平衡。

一、配位平衡常数

在 CuSO_4 溶液中加入过量氨水生成深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子,同时,极少部分 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 离子发生解离:

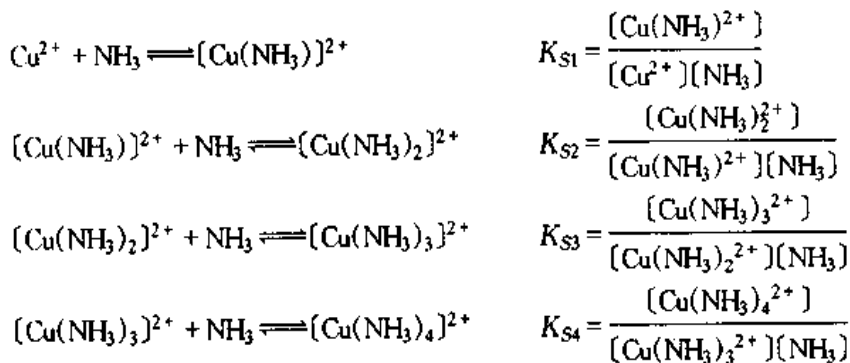


当配位反应与解离反应达到平衡时,依据化学平衡原理,其平衡常数表达式为

$$K_s = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}$$

式中: $[\text{Cu}^{2+}]$ 、 $[\text{NH}_3]$ 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ 分别为 Cu^{2+} 、 NH_3 和 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的平衡浓度。配位平衡的平衡常数用 K_S 表示,称为配合物的稳定常数(stability constant)。是配合物在水溶液中稳定程度的量度, K_S 愈大,配合物愈稳定。对于配体个数相同的配离子, K_S 值愈大,表示形成配离子的倾向愈大,配离子就愈稳定。例如, 298.15K 时, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 和 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 的 K_S 分别为 1.3×10^{21} 和 1.1×10^7 , 所以 $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ 离子比 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 离子稳定。配体个数不等的配离子之间,要通过 K_S 的表示式计算才能比较配离子的稳定性。一般配合物的 K_S 数值均很大,为方便起见,常用 $\lg K_S$ 表示。常见配离子的稳定常数见附录三表 4。

配离子的形成或解离是分步进行的。例如



若将第一、二两步平衡式相加,得



其平衡常数用 β_2 表示:

$$\beta_2 = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]} \times \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)^{2+}][\text{NH}_3]}$$

显然

$$\beta_3 = K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3}$$

$$\beta_4 = K_{S1} \cdot K_{S2} \cdot K_{S3} \cdot K_{S4}$$

β_n 称为积累稳定常数,最后一级积累稳定常数 β_n 与 K_S 相等。

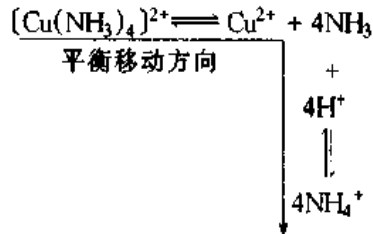
二、配位平衡的移动

配位平衡与其他化学平衡一样,也是一种相对的,有条件的动态平衡。若改变平衡

系统的条件,平衡就会发生移动,溶液的酸度变化,沉淀剂,氧化剂或还原剂以及其他配体的存在,均有可能导致配位平衡的移动甚至转化(即为其他平衡所取代)。

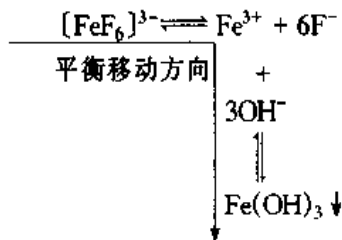
(一)溶液酸度的影响

根据酸碱质子理论,配离子中很多配体,如 F^- 、 CN^- 、 SCN^- 、 OH^- 、 NH_3 等都是碱,可接受质子,生成难解离的共轭弱酸,若配体的碱性较强,溶液中 H^+ 浓度又较大时,配体与质子结合,导致配离子解离。如



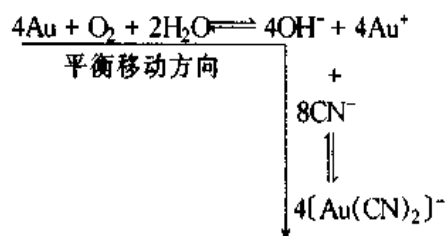
这种因溶液酸度增大而导致配离子解离的作用称为酸效应。溶液的酸度愈强,配离子愈不稳定。当溶液的酸度一定时,配体的碱性愈强,配离子愈不稳定。配离子这种抗酸的能力与 K_S 有关, K_S 值愈大,配离子抗酸能力愈强,如 $[Ag(CN)_2]^-$ 的 $K_S(1.3 \times 10^{21})$ 大,抗酸能力较强,故 $[Ag(CN)_2]^-$ 在酸性溶液中仍能稳定的存在。

另一方面,配离子的中心原子大多是过渡金属离子,它在水溶液中往往发生水解,导致中心原子浓度降低,配位反应向解离方向移动。溶液的碱性愈强,愈有利于中心原子的水解反应进行。如

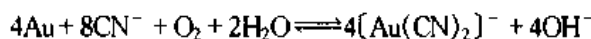


这种因金属与溶液中的 OH^- 结合而导致配离子解离的作用称为水解效应。为使配离子稳定,从避免中心原子水解角度考虑,pH 愈低愈好,从配离子抗酸能力考虑,则 pH 愈高愈好。在一定酸度下,究竟是配位反应为主,还是水解反应为主,或者是 H^+ 与配体结合成弱酸的酸碱反应为主,这要由配离子的稳定性、配体碱性强弱和中心原子氢

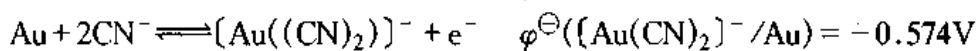
在另一种情况下,配位平衡可以使氧化还原平衡改变方向,使原来不可能发生的氧化还原反应在配体存在下发生。例如金矿中的金十分稳定,以游离态形式存在。在水中 $\varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au})(+1.692\text{V}) > \varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)(+0.401\text{V})$, O_2 不可能将 Au 氧化成 Au^+ , 若在金矿粉中加入稀 NaCN 溶液,再通入空气,由于生成十分稳定的 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$, Au 与 O_2 的反应便可进行。



其总反应式为



将上式拆分成两个半电池反应,得



因 $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-) > \varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au})$, 故 O_2 可氧化 Au 成 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 。

若再向溶液中加入还原剂 Zn, 即可得到 Au。反应式为



上述反应所以发生,是由于 Au^+ 与配体 CN^- 形成配离子 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 后,使电对 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}$ 的电极电位降低,增强了还原态 Au 的还原能力所致。298.15K 时,电对 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}$ 的标准电极电位计算如下:

配位反应 $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 可以写成下列形式:



由此可以得出,配位反应 $\text{Au}^+ + 2\text{CN}^- \rightleftharpoons [\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ 是由电对 Au^+/Au (为正极) 和电对 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}$ (为负极) 组成的原电池的电池反应。在 298.15K, 达到配位平衡时,根据式(8.8)得到

$$\lg K^\ominus = \lg K_s = \frac{n \{ \varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) - \varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) \}}{0.05916}$$

整理后,得到 298.15K 时电对 $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}$ 的标准电极电位计算公式:

$$\varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) = \varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) - \frac{0.05916}{n} \lg K_s$$

这里 $n = 1$, 所以 298.15K 时,

$$\begin{aligned} \varphi^\ominus([\text{Au}(\text{CN})_2]^-/\text{Au}) &= \varphi^\ominus(\text{Au}^+/\text{Au}) - \frac{0.05916}{1} \lg K_s \\ &= 1.692\text{V} - 0.05916\text{V} \lg(2 \times 10^{38}) \\ &= 1.692\text{V} - 0.05916\text{V} \times 38.3 \\ &= -0.574\text{V} \end{aligned}$$

(四)其他配位平衡的影响

在某一配位平衡系统中,加入能与该中心原子形成另一种配离子的配位剂时,配离子能否转化,可根据两种配离子的 K_S 值相对大小来判断。

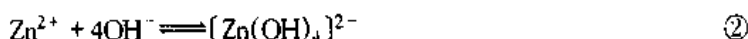
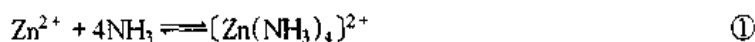
例 11-3 在 298.15K 时,反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$ 能否正向进行? 在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_3 溶液中 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} / [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 等于多少? 在该溶液中 Zn^{2+} 主要以哪种配离子形式存在?

解 查表得 298.15K 时,配离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的稳定常数 K_{S1} 为 2.88×10^9 ,配离子 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的稳定常数 K_{S2} 为 3.16×10^{15} ,反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$ 的平衡常数计算如下:

$$K = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} [\text{NH}_3]^4 [\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} [\text{OH}^-]^4 [\text{Zn}^{2+}]} = \frac{K_{S2}}{K_{S1}} = \frac{3.16 \times 10^{15}}{2.88 \times 10^9} = 1.10 \times 10^6$$

K 值很大,说明在水溶液中由 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 转化为 $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ 的反应是可以实现的。由此可见,配离子转化反应总是向生成 K_S 值大的配离子方向进行。

在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨溶液中存在下面两个配位平衡



$$\text{由① } K_{S1} = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} \text{ 得 } [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} = K_{S1} \cdot [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4$$

$$\text{由② } K_{S2} = \frac{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}}{[\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4} \text{ 得 } [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} = K_{S2} \cdot [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4$$

$$\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} = \frac{K_{S1} \cdot [\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{K_{S2} \cdot [\text{Zn}^{2+}][\text{OH}^-]^4} = \frac{K_{S1}}{K_{S2}} \cdot \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{OH}^-]^4} \quad \text{③}$$

在 298.15K 时, $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_3 溶液中,设 OH^- 的平衡浓度为 $x \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$



$$K_b(\text{NH}_3) = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \frac{x \cdot x}{1-x} \approx \frac{x^2}{1} = x^2 = 1.79 \times 10^{-5}$$

$$[\text{OH}^-] = x \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} = \sqrt{1.79 \times 10^{-5}} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = (1-x) \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \approx 1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

所以由式③得

$$\frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}} = \frac{K_{S1}}{K_{S2}} \cdot \frac{[\text{NH}_3]^4}{[\text{OH}^-]^4} \approx \frac{2.88 \times 10^9}{3.16 \times 10^{15}} \times \frac{(1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^4}{(\sqrt{1.79 \times 10^{-5}} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^4} = 2.84 \times 10^3$$

可见,在 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_3 溶液中,反应 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-} + 4\text{NH}_3$ 发生逆转,此时 Zn^{2+} 主要以配离子 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 形式存在。

所以在一般情况下,我们只需比较反应式两侧配离子的 K_S 值就可以判断反应进行的方向,但是如果溶液中两个配位剂浓度相差倍数较大时,也可以影响配位反应的方向。

第四节 螯合物和生物配体

一、螯合效应

Cd^{2+} 可分别与甲胺(CH_3NH_2)、乙二胺生成配位数相同的配合物(图 11-5)。

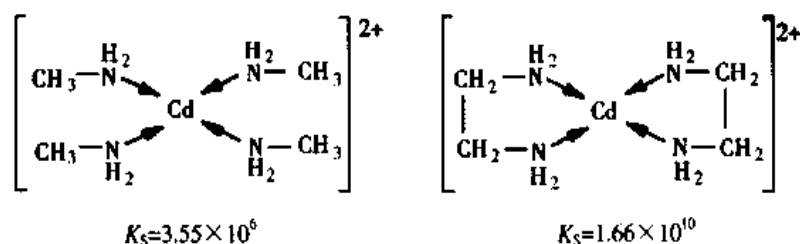


图 11-5 $[\text{Cd}(\text{CH}_3\text{NH}_2)_4]^{2+}$ 和 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 的结构

二者所不同者,乙二胺为双齿配体, en 中 2 个 N 各提供一对孤对电子与 Cd^{2+} 形成配位键,犹如螃蟹以双螯钳住中心原子,形成环状结构,将中心原子嵌在中间。这种由中心原子与多齿配体形成的环状配合物称为螯合物(chelate)。由于生成螯合物而使配合物稳定性大大增加的作用称为螯合效应(chelating effect)。能与中心原子形成螯合物的多齿配体称为螯合剂(chelating agent)。

常见的螯合剂大多是有机化合物,特别是具有氨基 N 和羧基 O 的一类氨基酸螯合剂使用得更广,如乙二胺四乙酸(EDTA)及其盐,它的

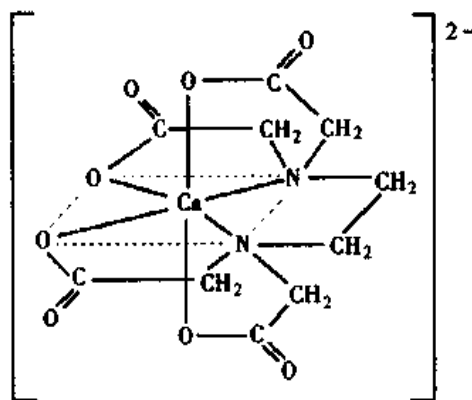


图 11-6 CaY^{2-} 的结构

负离子与金属离子最多可形成有 5 个螯合环的稳定性很高的螯合物(图 11-6)。

螯合物的稳定性用热力学解释如下:

螯合物的稳定性可用螯合反应的平衡常数 $\lg K_S^\ominus$ 表示, $\lg K_S^\ominus$ 与热力学函数有如下关系:

$$\Delta_r G_m^\ominus = -2.303RT \lg K_S^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus$$

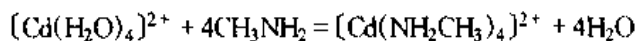
表 11-8 几种配离子的热力学函数

配离子	$\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{T\Delta_r S_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\lg K_S^\ominus$
$[\text{Cd}(\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2)_2]^{2+}$	-29.37	-1.92	-27.45	4.81
$[\text{Cd}(\text{en})]^{2+}$	-29.41	3.89	-33.30	5.84
$[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]^{2+}$	-57.30	-20.1	-37.2	6.52
$[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$	-56.5	4.2	-60.7	10.6
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$	-28.0	0.42	-28.62	5.01
$[\text{Zn}(\text{en})]^{2+}$	-27.0	7.53	-35.10	6.15

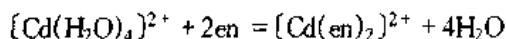
$\lg K_S^\ominus$ 由焓变 $\Delta_r H_m^\ominus$ 和熵变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 确定,从表 11-8 可知, $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]^{2+}$ 相比,

由于两者各生成 4 个 N→Cd 配键, $\Delta_r H_m^\ominus$ 基本相等, 而 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 的 $\Delta_r S_m^\ominus$ 值大, $\Delta_r G_m^\ominus$ 小, $\lg K_s^\ominus$ 大, 因此螯合物 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 比普通配离子 $[\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4]^{2+}$ 稳定。

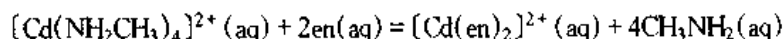
金属离子在水溶液中实际上是以水合离子形式存在的, 以 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 为例, 当与 CH_3NH_2 形成非螯合配离子, 每个配体 CH_3NH_2 只能取代出 1 个 H_2O , 反应前后微粒数相等, $\Delta_r S_m^\ominus$ 改变不大, 如



而在与多齿配体乙二胺(en)形成螯合物时, 1 个配体 en 可取代 2 个 H_2O , 如



反应后溶液中微粒数增加, 混乱度增大, 则 $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大。再如取代反应



形成螯合物 $[\text{Cd}(\text{en})_2]^{2+}$ 时, 1 个 en 可取代 2 个 CH_3NH_2 , 反应后溶液中微粒数增加, 混乱度增大, 则 $\Delta_r S_m^\ominus$ 增大, 螯合反应的动力主要来自于熵变。有的螯合反应的稳定性除与熵增有关外, 还与焓变有关。

$[\text{Zn}(\text{en})_2]^{2+}$ 与 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ 情况与上述情况相同。

熵增加使螯合物稳定性增强的原因至今有两种说法。一种认为螯合反应熵变主要来自于水合熵变。如果配体是带负电荷时, 当形成中性或电荷数少的螯合物后, 原来排列在离子周围的溶剂分子失去了原有的排列, 因其混乱度增加引起了熵增, 另一种看法认为是来源于配位概率的增加, 当多齿配体与单齿配体比较时, 显然前者概率更大。

二、影响螯合物稳定性的因素

下面从结构因素说明螯合物的稳定性

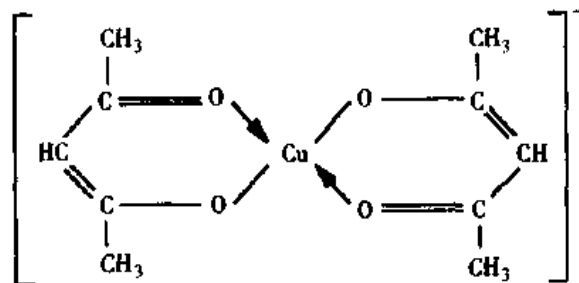


图 11-7 二(乙酰丙酮)合铜(I)的结构
 $\lg K_s = 15.44$

(一) 螯合环的大小

绝大多数螯合物中, 以五员环和六员环的螯合物最稳定, 这两种环的键角是 108° 和 120° 。如 Ca^{2+} 与 EDTA 同系物 $(-\text{OOCCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_n\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}-)_2$ 形成的螯合物的稳定常数随 n 值的增大而减小(表 11-9)。这是因为五员环的键角(108°)更接近于

C 的 sp^3 杂化轨道的夹角($109^\circ 28'$), 张力小, 环稳定。一些具有共轭双键的配体可与中心原子形成稳定的六员环螯合物, 如乙酰丙酮, 因配体共轭双键上 C 为 sp^2 杂化, 键角为 120° , 与六员环的键角相符(图 11-7)。

表 11-9 Ca^{2+} 与 EDTA 同系物配合物的 $\lg K_s$

配体名称	n	成环情况	$\lg K_s$
乙二胺四乙酸根离子	2	5 个五员环	11.0
丙二胺四乙酸根离子	3	4 个五员环, 1 个六员环	7.1
丁二胺四乙酸根离子	4	4 个五员环, 1 个七员环	5.1
戊二胺四乙酸根离子	5	4 个五员环, 1 个八员环	4.6

三员环和四员环张力大,不稳定。所以,螯合剂中相邻两个配位原子之间一般只能间隔2~3个其他原子,以形成稳定的五员环或六员环螯合物。

(二) 螯合环的数目

多齿配体中某个配位原子与中心原子结合后,其余的配位原子与中心原子的距离减小,它们与中心原子结合的概率便增大。若其中有一配位键破坏,由于多齿配体中其他配位原子仍与中心原子键合着,使得被破坏的配位键较易恢复,所以螯合物特别稳定。

多齿配体中的配位原子愈多、配体可动用的配位原子就愈多,形成螯环就愈多,同一种配体与中心原子所形成的配位键就愈多,配体脱离中心原子的机会就愈小,螯合物就愈稳定(图 11-8)。

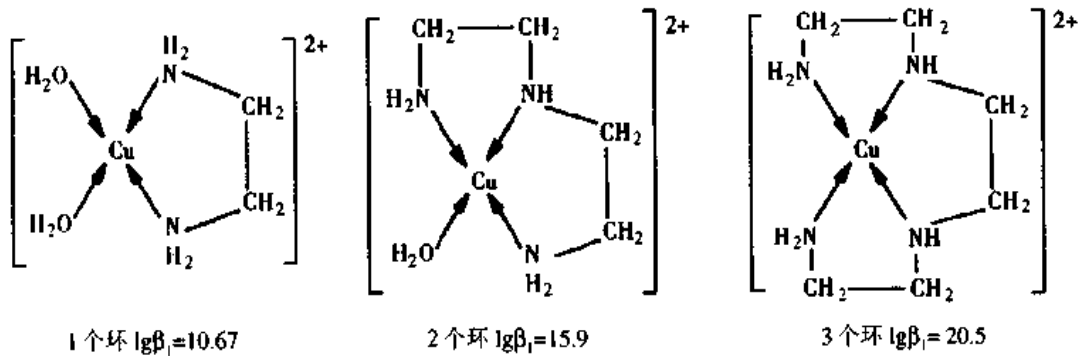


图 11-8 螯环数与螯合物稳定性的关系

三、生物配体

人体必需的微量金属元素在体内主要以配合物的形式存在,并发挥着各自的作用。生物中能与这些金属元素配位形成配合物的离子和分子称为生物配体。重要的生物配体是卟啉类化合物、蛋白质、聚核苷酸。

(一) 卟啉类化合物

卟啉类化合物的基本骨架是卟吩(porphine, 图 11-9(a))。卟吩由四个处于同一平面的吡咯环组成,它的四个吡咯环的八个顶点上的氢原子被其他基团取代后,可得到各种不同的衍生物,其中最重要的是原卟啉IX(protoporphyrin IX, 图 11-9(b))。

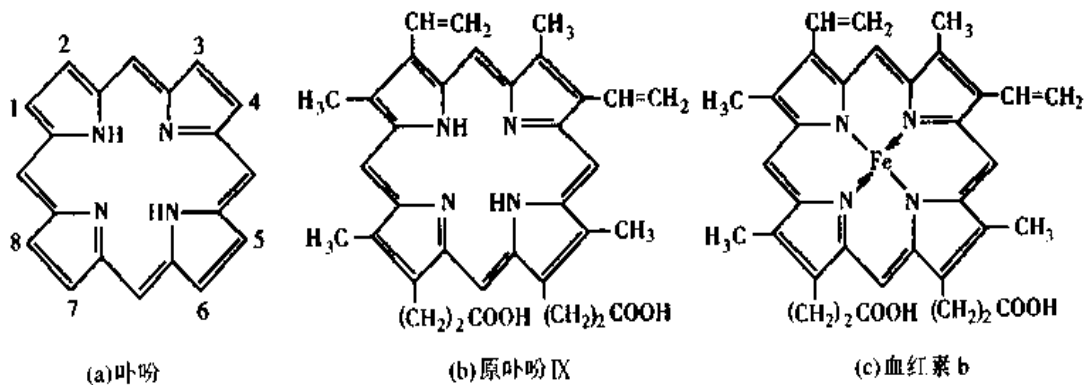


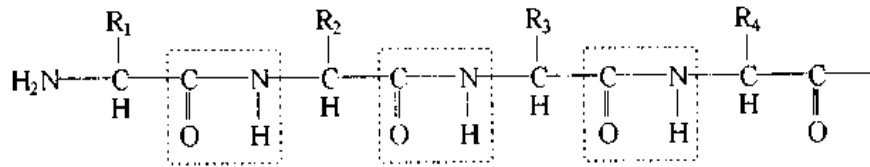
图 11-9 卟吩、原卟啉 IX 和血红素 b 的结构

由金属离子与卟啉结合成的配合物统称金属卟啉。体内很多金属均可与卟啉形成配合物,血红

素就是铁卟啉的总称。体内有血红蛋白 a、血红蛋白 b〔图 11-9(c)〕和血红蛋白 c 三种。铁与原卟啉Ⅸ结合形成的血红蛋白 b,是血红蛋白、肌红蛋白、细胞色素 b,细胞色素 P₄₅₀、过氧化氢酶和过氧化物酶的辅基。这些物质分别具有运输氧、贮存氧、传递电子等功能。此外,镁卟啉是叶绿素的组成部分,维生素 B₁₂是咕啉(类卟啉化合物)和钴的配合物,它们对生物体均具有重要的作用。

(二) 蛋白质

蛋白质是由 20 多种氨基酸按不同的比例和顺序通过肽键(下图虚线框中)连结而成。蛋白质结构复杂(有四级结构),具有专一的活性。结构变形,活性便遭破坏。



蛋白质作为多齿配体与金属离子结合时,主要靠分子中肽键上的羰基和亚氨基,以及氨基酸残基上的羟基、氨基、羧基、杂环氮。由于蛋白质的多级结构,蛋白质分子中两个配位原子之间往往间隔很多个氨基酸残基,使有关基团有一定的取向和顺序,一般以扭曲多面体构型与金属离子配位,形成具有一定结构和特定功能的金属蛋白和金属酶。

(三) 核苷酸

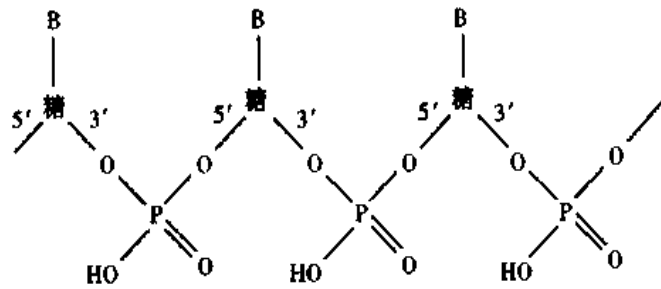


图 11-10 聚核苷酸的组成(B 表示碱基)

由嘌呤、嘧啶等碱基与戊糖结合形成核苷,核苷再与磷酸结合成为核苷酸。若戊糖为核糖,则形成核糖核苷酸;若戊糖为脱氧核糖,则形成脱氧核糖核苷酸。核苷酸可游离存在,也可聚合成核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)。这两种聚核苷酸,是由核糖或脱氧核糖靠 3'位和 5'位的羟基,分别与两个磷酸基形成 3',5'-磷酸二酯键聚合在一起的(图 11-10)。

RNA 和 DNA 是生物遗传的物质基础,它们具有双螺旋结构(图 10-20),即两条聚核苷酸链以相反方向绕同一长轴盘旋扭曲成螺旋结构,碱基朝内,磷酸基朝外,两条单链上的碱基之间可形成氢键,碱基对之间还存在着疏水力,两者皆为螺旋结构的稳定因素。

核苷酸和核酸均为重要的生物配体,它们通过磷酸根和碱基上 O 及 N 与金属离子配位,形成稳

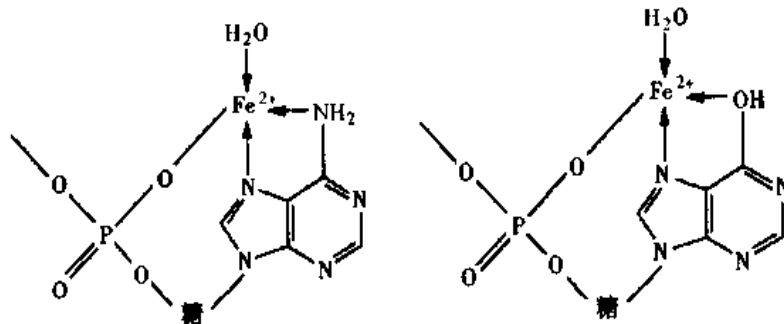


图 11-11 核苷酸和核酸与 Fe²⁺ 形成的配位键

定的整合环(图 11-11)。

第五节 整合滴定

利用多齿配体对金属离子的强烈整合作用进行滴定的方法称为整合滴定(chelometric titration),常用的整合剂是乙二胺四乙酸二钠盐($\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$),它与乙二胺四乙酸一起,称为 EDTA,故又称 EDTA 滴定法。

EDTA 滴定反应的特点是:①形成的螯合物十分稳定;②不论金属原子的价数多少,它们与 EDTA 总是以 1:1 螯合,即 $\text{M} + \text{Y} = \text{MY}$ (略去电荷);③形成的螯合物易溶于水。

乙二胺四乙酸(H_4Y)有 2 个氨基和 4 个羧基,为四元酸。氨基具有碱性,故在溶液中以兼性离子的形式存在。在 $\text{pH} < 2$ 溶液中,可以接受两个质子形成 H_6Y^{2+} ,这样 EDTA 就相当于六元酸,在水溶液中存在六级解离平衡。因此,EDTA 在水溶液中可以有 H_6Y^{2+} 、 H_5Y^+ 、 H_4Y 、 H_3Y^- 、 H_2Y^{2-} 、 HY^{3-} 、 Y^{4-} 七种形式存在。当溶液的 pH 不同时,各种形式的摩尔分数也不同。

一、滴定时溶液酸度的控制

溶液中 MY 的稳定性除决定于 $K_S(\text{MY})$ 的大小外,还与溶液的酸度有关。MY 也和其他配离子一样,溶液 pH 愈低, Y^{4-} 与 H^+ 结合成难解离的 HY^{3-} 、 H_2Y^{2-} 、 H_3Y^- ,致使滴定过程中生成的 MY 发生解离。 pH 增大时,虽生成弱酸的能力减弱,但金属离子与 OH^- 结合成氢氧化物沉淀倾向增强,MY 也不稳定。所以 EDTA 滴定过程中选择合适的 pH 是十分重要的。在表 11-10 列出了一些金属离子被 EDTA 滴定的最低 pH 。

滴定时有 H^+ 不断释出,如 $\text{Ca}^{2+} + \text{HY}^{3-} = \text{CaY}^{2-} + \text{H}^+$,为了保持滴定过程中 pH 基本稳定,在滴定前必须加入合适的缓冲溶液。

表 11-10 一些金属离子能被 EDTA 滴定的最低 pH 值

金属离子	$\lg K_S(\text{MY})$	最低 pH 值	金属离子	$\lg K_S(\text{MY})$	最低 pH 值
Mg^{2+}	8.64	9.7	Zn^{2+}	16.4	3.9
Ca^{2+}	11.0	7.5	Pb^{2+}	18.3	3.2
Mn^{2+}	13.8	5.2	Ni^{2+}	18.56	3.0
Fe^{2+}	14.33	5.0	Cu^{2+}	18.7	2.9
Al^{3+}	16.11	4.2	Hg^{2+}	21.8	1.9
Co^{2+}	16.31	4.0	Sn^{2+}	22.1	1.7
Cd^{2+}	16.4	3.9	Fe^{3+}	24.23	1.0

二、其他配位剂的影响

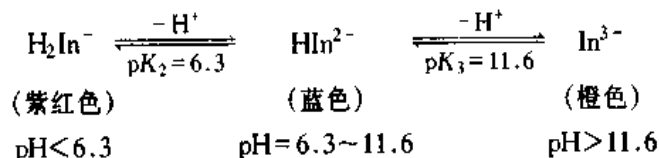
溶液中若有可能与金属离子配位的其他配位剂(L)存在时,将会影响 MY 的稳定性,这种现象称为配位效应。 ML_n 的 $K_S(\text{ML}_n)$ 愈大,配位效应愈强。如在 $\text{pH} = 5 \sim 6$

时,用EDTA标准溶液滴定 Al^{3+} 时, Al^{3+} 的溶液中如有 F^- , F^- 可与 Al^{3+} 形成 K_S 大的 $[\text{AlF}_6]^{3-}$,从而影响 AlY^- 的形成,使结果偏低。但在 $\text{pH}=10$ 时滴定 Zn^{2+} , $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液中的 NH_3 并不影响滴定,因 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的 K_S 小,终点时, Y^{4-} 可从 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 中把 Zn^{2+} 夺取过来,形成稳定的 ZnY^{2-} 。

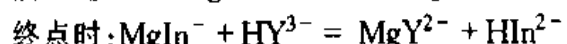
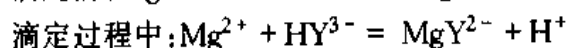
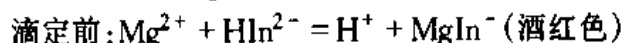
三、滴定终点的判断

滴定终点可用金属指示剂(metalochromic indicator)指示。金属指示剂是一类能与金属离子形成有色配合物的水溶性有机染料。它们必须具备下列条件:①与金属离子形成的配合物(以 MIn 表示)的颜色与未配位时的颜色明显不同;②与金属离子形成的有色配合物具有足够的稳定性,一般要求 $K_S(\text{MIn}) > 10^4$;③ MIn 的稳定性应比 MY 的稳定性差,要求 $K_S(\text{MY}) / K_S(\text{MIn}) > 10^2$ 。铬黑T是常用的金属指示剂,现以铬黑T为例,说明金属指示剂的变色原理和滴定终点的判断。

铬黑T为弱酸性偶氮染料,可用符号 NaH_2In 表示。它在水溶液中存在下列解离平衡:



在 $\text{pH} < 6.3$ 时,铬黑T显紫红色,它与金属离子形成配合物 MY 的酒红色无明显区别,故终点无法判断;在 pH 为 $6.3 \sim 11.6$ 时,铬黑T显蓝色,与形成配合物的酒红色有明显区别,则终点时颜色变化明显。因此,用铬黑T作指示剂时最适宜的 pH 为 $9 \sim 10.5$,一般用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液控制溶液 pH 在 10 左右进行滴定。铬黑T可用作测定 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子时的指示剂。以EDTA滴定 Mg^{2+} 为例,其变色情况为



(酒红色)

(蓝色)

四、标准溶液的配制与标定

1. EDTA标准溶液的配制 一般采用间接法进行配制,先用EDTA二钠盐配成近似浓度的溶液,然后用分析纯的 Zn 、 ZnO 、 ZnSO_4 、 CaCO_3 、 MgCO_3 等一级标准物质配成标准溶液,以铬黑T为指示剂,用 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液调节 $\text{pH}=10$ 左右进行标定,EDTA标准溶液常用浓度为 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \sim 0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2. 锌标准溶液 准确称取一定量分析纯锌粒,用盐酸溶解后直接配制。也可用分析纯 ZnSO_4 直接配制。

五、应用示例——含钙药物中钙含量的测定

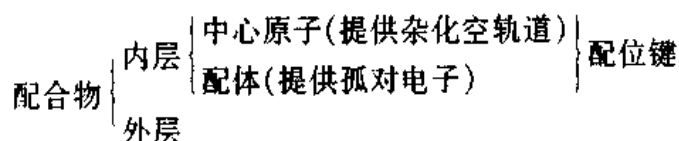
用EDTA标准溶液可以直接滴定许多种金属离子,在医药分析中,广泛应用于钙

盐、镁盐、铝盐和铋盐等药物含量的测定。含钙的药物比较多,如氯化钙,乳酸钙和葡萄糖酸钙等,药典多采用 EDTA 测量其含量。测量葡萄糖酸钙时,准确称取一定量葡萄糖酸钙试样,加 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液调节 $\text{pH}\approx 10$,以铬黑 T 为指示剂,用 EDTA 标准溶液进行滴定,葡萄糖酸钙的质量分数计算如下:

$$\omega(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V(\text{EDTA}) \cdot M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{14}\text{Ca}\cdot\text{H}_2\text{O})}{m_{\text{试样}}}$$

本章小结

配位化合物的主要特征是具有中心原子与一定数目的配体以配位键相结合的配离子(或配位分子)。以配离子组成的配合物具有下列组成:



内层与外层用离子键结合。

配位化合物的命名应按照中国化学会 1980 年发布的命名原则进行。

配合物的价键理论认为,配体提供的电子对填入中心原子的杂化空轨道,形成配位键。有次外层 d 轨道参加杂化时,形成内轨配合物;全由最外层轨道参加杂化的称为外轨配合物。这个理论可以解释许多配合物的空间构型和磁性。

晶体场理论认为中心原子和配体之间靠静电引力结合,中心原子位于配体的静电场中心。在配体静电场作用下,中心原子的 d 轨道能级发生分裂。在配位数为 6 的八面体场中,中心原子的 d 轨道能级分裂为能量高低不同的两组。它能引起 d 电子的重新排布而使配合物获得额外的稳定性(稳定化能)。含 $d^1 \sim d^7$ 的中心原子与强场配体形成低自旋配合物,与弱场配体形成高自旋配合物。

d 电子进入能级分裂后的 d 轨道,与进入未发生分裂的 d 轨道相比,所降低的总能量,称为晶体场稳定化能,能量降低愈多,配合物愈稳定。

晶体场理论除能解释配合物的空间构型和磁性外,还可以解释配合物的颜色和吸收光谱等实验结果。

溶液中配离子的形成与解离存在配位平衡。配离子的稳定性可用稳定常数 K_S 表示。 K_S 是配离子在水溶液中稳定性的量度。 K_S 愈大的配离子愈难解离, K_S 愈小的配离子愈易解离。改变溶液的 pH,加入沉淀剂或新的配体都可使配位平衡发生移动。配位平衡可以影响物质的氧化还原能力,甚至改变氧化还原反应的方向。

一个中心原子和多齿配体可以形成螯合物。螯合物比相应单齿配体形成的配合物稳定得多,这种现象称为螯合效应,人体许多有生物活性的配位化合物多数是以螯合物的形式存在的。

应用 EDTA 作为滴定剂的螯合滴定法可以测定许多金属离子的含量。螯合滴定时,保持溶液一定的 pH 很重要。用 EDTA 滴定某一金属离子应有所允许的最低 pH。螯合滴定的终点由金属指示剂的颜色变化确定。

参 考 读 物

1. 傅献彩. 大学化学(上册). 北京: 高等教育出版社, 1999
2. 罗勤慧, 沈孟长. 配位化学. 南京: 江苏科学技术出版社, 1987
3. 徐志固. 现代配位化学. 北京: 化学工业出版社, 1987
4. 孟庆全, 戴安邦. 配位化学的创始与现代化. 无机化学学报, 1995, 10 (11): 219

习 题

1. 区别下列名词:

- (1)内层与外层 (2)单齿配体与多齿配体 (3) d^2sp^3 杂化和 sp^3d^2 杂化
(4)内轨配合物和外轨配合物 (5)强场配体和弱场配体 (6)低自旋配合物和高自旋配合物

2. 命名下列配离子和配合物, 并指出中心原子、配体、配位原子和配位数

- (1) $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$ (2) $[Co(en)_3]_2(SO_4)_3$ (3) $H[Al(OH)_4]$
(4) $Na_2[SiF_6]$ (5) $[PtCl_3(NH_3)]^-$ (6) $[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]$
(7) $[CoCl_2(NH_3)_3H_2O]Cl$ (8) $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]$

3. 什么是螯合物? 螯合物有何特点? 它的稳定性与什么因素有关? 形成五员环和六员环的螯合物, 要求配体应具备什么条件?

4. 指出下列说法的对错。

- (1)配合物是由配离子和外层离子组成。
- (2)配合物的中心原子都是金属元素。
- (3)配体的数目就是中心原子的配位数。
- (4)配离子的电荷数等于中心原子的电荷数。
- (5)配体的场强愈强, 中心原子在该配体的八面体场作用下, 分裂能愈大。
- (6)外轨配合物的磁矩一定比内轨配合物的磁矩大。
- (7)同一中心原子的低自旋配合物比高自旋配合物稳定。

5. 已知 $[PdCl_4]^{2-}$ 为平面正方形结构, $[Cd(CN)_4]^{2-}$ 为四面体结构, 根据价键理论分析它们的成键杂化轨道, 并指出配离子是顺磁性($\mu \neq 0$)还是反磁性($\mu = 0$)。

6. 根据实测磁矩, 推断下列螯合物的空间构型, 并指出是内轨还是外轨配合物。

- (1) $[Co(en)_3]^{2+}$ $3.82\mu_B$ $(35.4 \times 10^{-24} A \cdot m^2)$
(2) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ $5.75\mu_B$ $(53.3 \times 10^{-24} A \cdot m^2)$
(3) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$ 0 $(0 A \cdot m^2)$

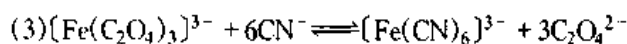
7. 试用配合物的价键理论和晶体场理论分别解释为什么在空气中低自旋的 $[Co(CN)_6]^{4-}$ 易氧化成低自旋的 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 。

8. 已知 $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ 比 $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ 吸收可见光的波长要短些, 指出哪一个的分裂能大些, 并写出中心原子d电子在 d_x 和 d_y 能级的轨道上的排布情况。

9. 已知高自旋配离子 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 的 $\Delta_o = 124.38 kJ \cdot mol^{-1}$, 低自旋配离子 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 $\Delta_o = 394.68 kJ \cdot mol^{-1}$, 两者的电子成对能 P 均为 $179.40 kJ \cdot mol^{-1}$, 分别计算它们的晶体场稳定化能。

10. 判断下列反应进行的方向, 并指出哪个反应正向进行的最完全:

- (1) $[Hg(NH_3)_4]^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons HgY^{2-} + 4NH_3$
(2) $[Cu(NH_3)_4]^{2+} + Zn^{2+} \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+} + Cu^{2+}$



11. 在 298.15K 时, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 溶液中, $c([\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+})$ 为 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3)$ 为 $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加入乙二胺(en)后, 使开始时 $c(\text{en})$ 为 $2.30\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 计算平衡时, 溶液中 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 、 NH_3 、 $[\text{Ni}(\text{en})_3]^{2+}$ 和 en 的浓度。

12. 向 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液 50ml 中加入质量分数为 18.3% ($\rho = 0.929\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$) 的氨水 30.0ml, 然后用水稀释至 100ml, 求:

(1) 溶液中 Ag^+ 、 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 NH_3 的浓度;

(2) 加 $0.100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 溶液 10.0ml 时, 是否有 AgCl 沉淀生成? 通过计算指出, 溶液中无 AgCl 沉淀生成时, NH_3 的最低平衡浓度应为多少?

13. 取 100.0ml 水样, 在 pH 为 10 左右以铬黑 T 为指示剂, 用 $0.01048\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液滴定至终点, 共消耗 14.20ml; 另取 100.0ml 该水样, 调节 pH 至 13, 使 Mg^{2+} 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 以紫脲酸胺为指示剂, 用上述 EDTA 标准溶液滴定, 消耗 EDTA 标准溶液 10.54ml, 计算水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的浓度各为多少。

14. 298.15K 时, 在 1L $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 过量氨溶液中, 加入固体 KCl , 使 Cl^- 的浓度为 $9 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (忽略因加入固体 KCl 而引起的体积变化), 回答下列各问:

(1) 298.15K 时, 为了阻止 AgCl 沉淀生成, 上述溶液中 NH_3 分子浓度至少应为多少 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

(2) 298.15K 时, 上述溶液中各成分的平衡浓度各为多少 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$?

(3) 298.15K 时, 上述溶液中 $\varphi\{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}\}$ 为多少伏?

(路生满)

第十二章 可见分光光度法和 紫外分光光度法

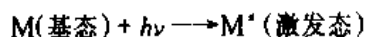
分光光度法(spectrophotometry)是根据物质的吸收光谱及光的吸收定律,对物质进行定性、定量分析的一种分析方法。根据所用光源波长的不同,分光光度法又可细分为几类:光源波长范围在 380~780nm,为可见分光光度法;10~380nm 为紫外分光光度法(常用的波长范围为 200~380nm);780nm~ 3×10^5 nm 为红外分光光度法。本章主要介绍可见分光光度法,对紫外分光光度法仅作简单的介绍。

分光光度法的一个重要特点是灵敏度高,被测物质的最低可测浓度可达 $10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \sim 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,故特别适用于微量及痕量组分的测定。分光光度法测量的相对误差一般为 2%~5%,精密的仪器可减至 1%左右。它是当前医药、卫生、环保、化工等部门常用的分析方法之一。

第一节 物质的吸收光谱

一、物质对光的选择性吸收

当一束光照射到某物质或某溶液时,组成该物质的分子、原子或离子等粒子与光子作用,光子的能量发生转移,使这些粒子由低能量轨道跃迁到高能量轨道,即由基态转变为激发态。



这个过程即是物质对光的吸收。由于分子、原子或离子的能级是量子化的,不连续的,只有光子的能量($h\nu$)与被照射物质粒子的基态和激发态能量之差(ΔE)相等时,才能被吸收。不同物质的基态和激发态的能量差不同,选择吸收光子的能量也不同,即吸收的波长不同。光的能量与波长成反比,波长越短,能量越高。

单一波长的光称为单色光,由不同波长组成的光称为复色光。白光(日光、白炽灯光等)就是一种复色光,它是由红、橙、黄、绿、青、蓝、紫等颜色的光按一定的强度比例混合而成的。若两种颜色的光按适当的强度比例混合可成白光,则这两种光称为互补色光。图 12-1 中,处于同一直线上的两种色光为互补光,如蓝光与黄光互补,青光与红光互补等。

物质对光的吸收具有选择性,若溶液选择性地吸收了某种颜色的光,则溶液呈吸收光的互补光。如 CuSO_4 溶液选择性地吸收白光中间的黄色光,故 CuSO_4 溶液呈蓝色。



图 12-1 互补色光示意图

二、物质的吸收光谱

任何一种溶液对不同波长的光的吸收程度是不同的。为了研究溶液对不同波长光的吸收情况,可将不同波长的单色光依次通过某一固定浓度的有色溶液,测量该溶液对不同波长的单色光的吸收程度,即吸光度 A (absorbance)。以波长 λ 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标作图,可得一曲线,即为吸收光谱 (absorption spectrum) 或称吸收曲线 (absorption curve),图 12-2 为不同浓度时三(邻二氮菲)合铁(II)配离子的吸收光谱。

吸收光谱中,吸光度最大处的波长为最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示。图 12-2 中 λ_{\max} 为 508nm,说明溶液最容易吸收波长为 508nm 附近的光(绿色光),故溶液呈现绿色光的补色-紫红色。图中的几条曲线分别代表不同质量浓度时的吸收光谱,它们的形状基本相同,最大吸收波长均为 508nm。溶液浓度愈大,吸收光谱的峰值愈高,两者成正比关系。若在最大吸收波长处测定吸光度,则灵敏度最高。吸收光谱体现了物质的特性,是进行定性、定量分析的基础。 λ_{\max} 是定性分析的依据,而溶液的浓度愈大,则吸光度 A 愈大,是进行定量分析的依据。

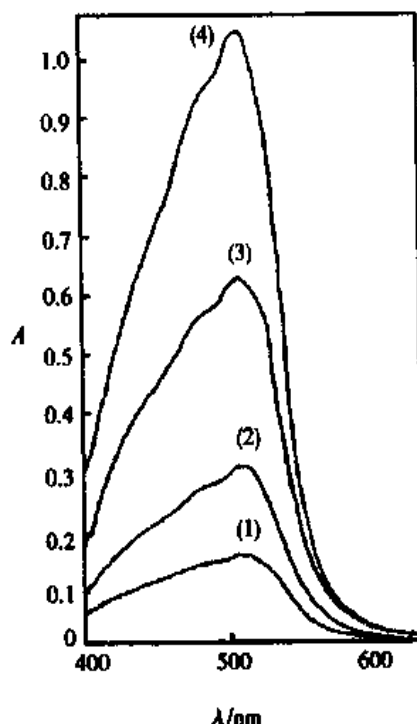


图 12-2 三(邻二氮菲)合铁(II)离子的吸收光谱

第二节 分光光度法基本原理

一、透光率和吸光度

当一束单色光通过均匀的溶液时,光的一部分被吸收,一部分透过溶液,还有一部分被器皿表面反射。设入射光强度为 I_0 ,吸收光强度为 I_a ,透射光强度为 I_t ,反射光强度为 I_r ,则

$$I_0 = I_a + I_t + I_r \quad (12.1)$$

在分光光度法中,通常将被测溶液和参比溶液分别置于两个同样材料和厚度的吸收池中,让强度为 I_0 的单色光分别通过两个吸收池,再测量透射光的强度,所以,反射光强度基本相同,影响相互抵消,因此上式可简化为

$$I_0 = I_a + I_t \quad (12.2)$$

透射光的强度 I_t 与入射光强度 I_0 之比称为透光率(transmittance),用 T 表示

$$T = \frac{I_t}{I_0} \quad (12.3)$$

透光率愈大,溶液对光的吸收愈少;反之,透光率愈小,溶液对光的吸收愈多。
透光率的负对数称为吸光度,用符号 A 表示。 A 愈大,溶液对光的吸收愈多。

$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I_t} \quad (12.4)$$

二、Lambert-Beer 定律

溶液对光的吸收除与溶液本性有关外,还与入射光波长、溶液浓度、液层厚度及温度等因素有关。

Lambert 和 Beer 分别研究了吸光度与液层厚度和溶液浓度之间的定量关系。

Lambert 定律可表示为:当一适当波长的单色光通过一固定浓度的溶液时,其吸光度与光通过的液层厚度成正比,即

$$A = k_1 b \quad (12.5)$$

式中 b 为液层厚度, k_1 为比例系数,它与被测物质性质、入射光波长、溶剂、溶液浓度及温度有关, Lambert 定律对所有的均匀介质都是适用的。

Beer 定律可表示为:当一适当波长的单色光通过溶液时,若液层厚度一定,则吸光度与溶液浓度成正比,即:

$$A = k_2 c \quad (12.6)$$

式中 c 为物质的量浓度(或质量浓度), k_2 为与吸光物质种类、溶剂、入射光波长、液层厚度和溶液温度有关的常数。Beer 定律仅适用于单色光。

将式(12.5)和式(12.6)合并为:

$$A = \epsilon bc \quad (12.7)$$

式中 b 的单位为 cm , c 为物质的量浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), ϵ 为摩尔吸光系数,单位为 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

若用质量浓度 $\rho (\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$ 代替物质的量浓度 c , 则 Lambert-Beer 定律可表示为:

$$A = a b \rho \quad (12.8)$$

式中的 a 为质量吸光系数,单位为 $\text{L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

a 和 ϵ 可通过下式相互换算:

$$\epsilon = aM \quad (12.9)$$

式中 M 表示被测物质的摩尔质量。

ϵ (或 a) 是通过标准物质稀溶液测得的,它的数值愈大,表明溶液对入射光愈容易吸收,测定的灵敏度就愈高。一般 ϵ 值大于 10^3 即可进行分光光度法测定。

由 Lambert-Beer 定律可知,吸光度与溶液浓度(或液层厚度)之间为成正比关系,而透光率与溶液浓度(或液层厚度)之间为指数函数关系:

$$\begin{aligned} -\lg T &= \epsilon bc \\ T &= 10^{-\epsilon bc} \end{aligned} \quad (12.10)$$

在化合物组成不明的情况下,物质的相对分子质量无从知道,物质的量浓度无法确定,也就不能使用摩尔吸光系数。为此,医药学上还常用比吸光系数这一概念。比吸光系数是指 100ml 溶液中含被测物质 1g,液层厚度 b 为 1cm 时的吸光度值,用 $E_{1\%}^{1\text{cm}}$ 表示,它与 a 的关系为:

$$a = 0.1E_{1cm}^{1\%}$$

如果溶液中同时存在两种或两种以上对光有吸收的物质,在同一波长下只要共存物质不互相影响,即不因共存物的存在而改变本身的吸光系数,则总吸光度是各共存物吸光度之和,即:

$$A = A_a + A_b + A_c + \dots \quad (12.11)$$

式中 A 为总吸光度, A_a 、 A_b 、 A_c ……为溶液中共存物质各组分 a、b、c……等的吸光系数。而各组分的吸光度由各自的浓度与吸光系数所决定。吸光度的这种加和性是分光光度法中分析测定混合物中各组分的依据。

例 12-1 已知某化合物的相对分子质量为 251, 将此化合物用乙醇作溶剂配成浓度为 $0.150 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 在 480nm 波长处用 2.00cm 吸收池测得透光率为 39.8%, 求该化合物在上述条件下的摩尔吸光系数 ϵ 及质量吸光系数 a 。

解 由 Lambert-Beer 定律可得 $\epsilon = \frac{A}{cb} = \frac{-\lg T}{cb}$

已知 $c = 0.150 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $b = 2.00 \text{ cm}$, $T = 0.398$ 代入

$$\epsilon(480\text{nm}) = \frac{A}{cb} = \frac{-\lg 0.398}{1.50 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 2.00 \text{ cm}} = 1.33 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

由式(12-9)得:

$$a(480\text{nm}) = \epsilon(480\text{nm}) \times \frac{1}{M} = \frac{1.33 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{251 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} = 5.30 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

例 12-2 测试酶与腺苷酸(AMP)体系的吸光度如下:

$$A_{(280\text{nm})} = 0.46, A_{(260\text{nm})} = 0.58 \quad \text{试计算每一组分的浓度。}$$

已知: 酶的 $\epsilon_{(280\text{nm})} = 2.96 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\epsilon_{(260\text{nm})} = 1.52 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

AMP 的 $\epsilon_{(280\text{nm})} = 2.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

$$\epsilon_{(260\text{nm})} = 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

吸收池厚度为 1.00cm。

解 设酶和 AMP 的浓度分别为 y 和 z , 因吸收光的加和性

$$\lambda \text{ 为 } 260\text{nm} \quad 0.58 = 1.52 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1.00 \text{ cm} \cdot y + 1.5 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1.00 \text{ cm} \cdot z$$

$$\lambda \text{ 为 } 280\text{nm} \quad 0.46 = 2.96 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1.00 \text{ cm} \cdot y + 2.4 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times 1.00 \text{ cm} \cdot z$$

$$\text{解方程得: } y = 1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad z = 2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

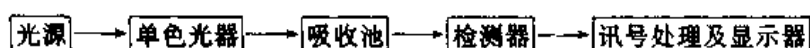
即酶的浓度为 $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, AMP 的浓度为 $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

第三节 可见分光光度法

一、分光光度计

可见分光光度法是以可见光作光源,经单色光器分光后,以所需波长的单色光作入射光,通过测定溶液吸光度来计算溶液中被测物质含量的一种分析方法。所用的仪器称为分光光度计(spectrophotometer)。仪器型号很多,但其基本原理相似,其主要部件

用方框图示意如下：



现将各部件的构造及作用分述如下：

1. 光源 (light source) 可见分光光度法是以钨灯作光源。钨灯可发出 320~3 200nm 的连续光谱, 波长覆盖较宽, 最适宜的波长范围为 360~1 000nm。入射光的光源应有足够强度, 而且强度恒定不变。钨灯的亮度取决于电压, 故要求采用电源稳压器供电。

2. 单色光器 (monochromator) 单色光器由棱镜或光栅、狭缝和准直镜等部分组成。光源发出的光, 经入光狭缝由凹面准直镜成平行光线反射后进入棱镜色散, 色散后的光回到准直镜, 经准直镜聚焦在出光狭缝 [图 12-3(a)] 转动棱镜便可在出光狭缝得到所需波长的单色光。狭缝宽度应适中, 狭缝太宽, 单色光纯度差; 太窄, 则光通量过小, 影响测定灵敏度。

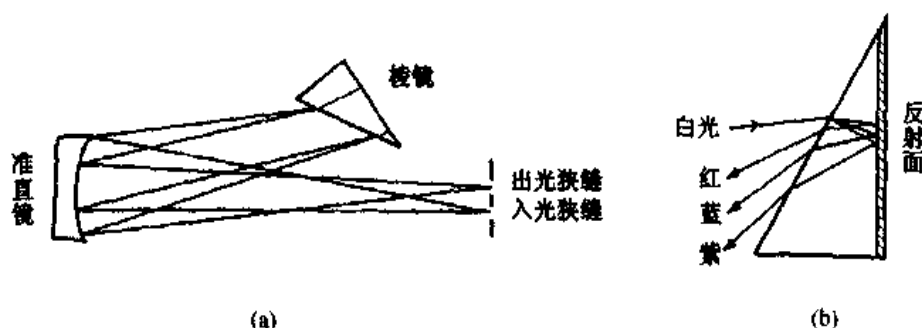


图 12-3 单色光器示意图
(a)自准式单色光器示意图 (b)棱镜对光的色散作用

可见分光光度计中的棱镜由光学玻璃制成。光在不同介质中的传播速度不同, 当光从一种介质进入另一种介质时, 光即发生折射。波长愈短, 传播速度愈慢, 折射率就愈大。所以, 混合光从空气进入棱镜后, 便按波长由长到短的顺序依次分散成为一个连续光源。图 12-3(b)为光在 Littrow 棱镜中色散的情况。

3. 吸收池 (absorption cell) 分光光度计中用来盛放溶液的容器称为吸收池。可见分光光度计中的吸收池用光学玻璃制成。在测定中同时配套使用的吸收池应相互匹配, 即有相同的厚度和相同的透光性。吸收池的两个透光面必须严格平行并保持洁净, 切勿直接用手接触。吸收池的液层厚度有 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0cm 等规格, 视分析需要选用。

4. 检测器 (detector) 可见分光光度计中的检测器一般用光电管, 它是用一个阳极和一个对光敏感材料制成的阴极所组成的真空二极管, 当光照射到阴极时, 表面金属发射电子, 流向电势较高的阳极而产生电流。光愈强, 阴极表面发射的电子愈多, 产生的光电流也愈大。

光电管输出的电讯号很弱, 约为 $1 \times 10^{-6} \text{A}$, 经放大器放大后输入指示器。指示器一般有微安电表, 记录器, 数字显示和打印等。在微安电表的标尺上同时刻有吸光度和透光率 (图 12-4)。透光率刻度是等分的, 因吸光度与透光率是负对数关系, 所以吸光度刻度是不均等的。

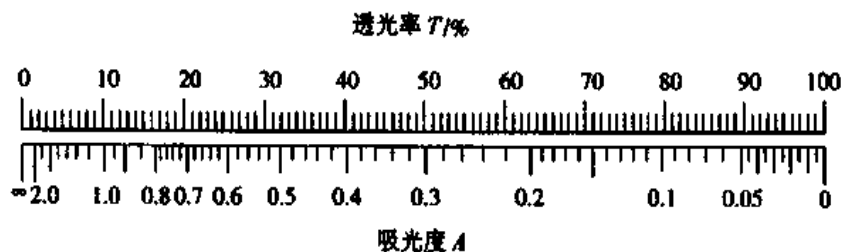


图 12-4 吸光度和透光率标尺

很多精密型分光光度计采用屏幕显示,吸收光谱和操作条件及各项数据均能在屏幕上显示,并可连用计算机对数据作处理、记录,使测定更为方便,也扩大了分光光度法的应用范围。图 12-5 为 721 型分光光度计光学系统示意图。

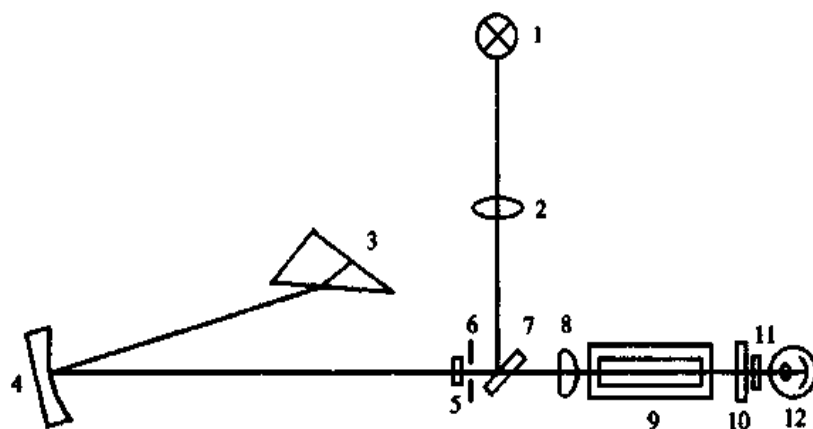


图 12-5 721 型分光光度计光学系统示意图

1. 光源 2、8. 聚光透镜 3. 棱镜 4. 准直镜 5、11. 保护玻璃
6. 入射狭缝 7. 平面镜 9. 吸收池 10. 光门 12. 光电管

二、测定方法

可见分光光度法常用于定量测定,根据 Lambert-Beer 定律,在一定波长条件下,吸光度与浓度成正比,因此在分光光度计上测出吸光度,通过下列方法即可求出被测物质含量。

(一) 标准曲线法

标准曲线法是分光光度法中最为常用的方法。其方法是:取标准品配成一系列已知浓度的标准溶液,在选定波长处(通常为 λ_{\max}),用同样厚度的吸收池分别测定其吸光度,以吸光度为纵坐标,标准溶液浓度为横坐标作图,得一通过坐标原点的直线——标准曲线(图 12-6)。然后将被测溶液置于吸收池中,在相同条件下,测量其吸光度,根据吸光度即可在标准曲线上查得其对应的含量。该方法对于经常性批量测定十分方便,采用此法时,应注意使标准溶液与被测溶液在相同条件下进行测量,且溶液的浓度应在标准曲线的线性范围内。

在测定溶液吸光度时,为了消除溶剂或其他物质对入射光的吸收,以及光在溶液中的散射和吸收池界面对光的反射等与被测物吸收无关的因素的影响,必须采用空白

溶液(又称参比溶液)作对照。常用的空白溶液有下列三种。

1. 溶剂空白 当显色剂及制备试液的其他试剂均无色,且溶液中除被测物外无其他有色物质干扰时,可用溶剂作空白溶液,这种空白溶液称为溶剂空白。

2. 试剂空白 若显色剂有色,试样溶液在测定条件下无吸收或吸收很小时,可用试剂空白进行校正。所谓试剂空白,系按显色反应相同的条件加入各种试剂和溶剂(不加试样溶液)后所得溶液,相当于标准曲线法中浓度为“0”的标准溶液。

3. 试样空白 当试样基体有色(如试样溶液中混有其他有色离子),但显色剂无色,且不与试样中被测成分以外的其他成分显色时,可用试样空白校正。所谓试样空白,系不加显色剂但按显色反应相同条件进行操作的试样溶液。

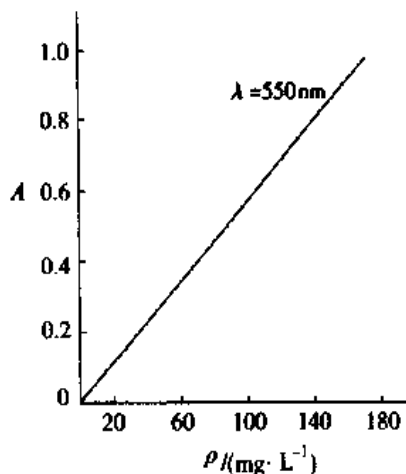


图 12-6 维生素 B₁₂ 的标准曲线

(二) 标准对照法

先配制一个与被测溶液浓度相近的标准溶液(其浓度用 c_s 表示),在 λ_{\max} 处测出吸光度 A_s ,在相同条件下测出试样溶液的吸光度 A_x ,则试样溶液浓度 c_x 可按下式求得:

$$c_x = \frac{A_x}{A_s} \times c_s \quad (12.12)$$

此方法适用于非经常性的分析工作。

(三) 比吸光系数比较法

比吸光系数比较法是利用标准的 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 值进行定量测定的,我国药典(1995年版)中规定某些药物的测定一般采用此法。即将样品的比吸光系数与标准物质的比吸光系数(可从手册上查得)比较,计算出样品含量(质量分数或体积分数)。如:吡喃妥因的 $E_{1\text{cm}}^{1\%}(367\text{nm}) = 766$,在相同条件下,测定吡喃妥因样品的 $E_{1\text{cm}}^{1\%}(367\text{nm}) = 739$,因此,该样品中吡喃妥因的质量分数为 $\frac{739}{766} = 0.9906$ 。

(四) 差示分光光度法

在分光光度法测量中,当在吸光度很高或很低的范围内进行定量分析时,相对误差比较大。差示分光光度法是用比试样溶液浓度稍小或稍大的溶液作参比溶液,这样测得的吸光度 A 实际上是试样溶液吸光度 A_x 和参比溶液的吸光度 A_s 的差值

$$A = (A_x - A_s) = \epsilon b(c_x - c_s) = \epsilon b \Delta c \quad (12.13)$$

式(12.13)表示 A 与 Δc 成正比,据此,即可计算试样溶液的浓度。

设按一般分光光度法测得的某标准溶液的透光率为 10%,试样溶液的透光率为 5%,将该标准溶液代替空白溶液作参比时,透光率扩展为 100%,此时试样溶液的透光率亦被扩展为 50%,从而提高了测量的准确度。

第四节 提高测量灵敏度和准确度的方法

一、分光光度法的误差

分光光度法的误差主要来自以下几方面：

(一) 溶液偏离 Beer 定律引起的误差

溶液偏离 Beer 定律时, $A-c$ 曲线的线性较差, 常出现弯曲。产生这种情况的主要原因有化学方面和光学方面的因素。

1. 化学因素 溶液中吸光物质不稳定, 因浓度改变而发生解离、缔合、溶剂化等现象致使溶液的吸光度改变。

2. 光学因素 Beer 定律仅适用于单色光, 而实际上经分光光度计的单色器得到的是一个狭小波长范围的复色光, 由于物质对各波长的光的吸收能力不同, 便可引起溶液对 Beer 定律的偏离, 吸光系数差值愈大, 偏离愈多(图 12-7)。

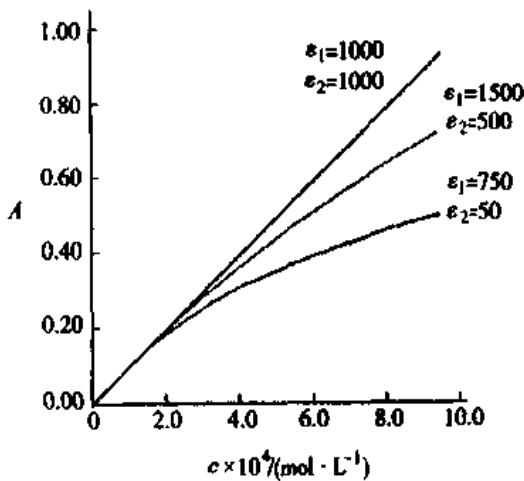


图 12-7 两种不同吸光系数的混合光对 Beer 定律的偏离

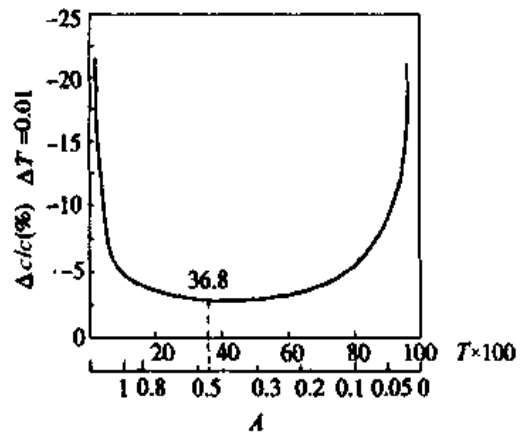


图 12-8 测量误差和透光率的关系

(二) 仪器测定误差

仪器测定误差是由光电管的灵敏性差、光电流测量不准、光源不稳定及读数不准等因素引起的。它使测得的透光率 T 与真实值相差 ΔT , 从而引起浓度误差 Δc 。由 Beer 定律可推导出浓度的相对误差与溶液透光率的关系式为：

$$\frac{\Delta c}{c} = \frac{0.434 \Delta T}{T \lg T} \quad (12.14)$$

分光光度计的透光率测量误差 ΔT 一般约为 $\pm 0.02 \sim \pm 0.01$ 。若 $\Delta T = 0.01$, 则将不同的 T 值代入式(12.14), 可得到相应的浓度相对误差 $\frac{\Delta c}{c}$ 。以 $T \times 100$ 为横坐标,

$\frac{\Delta c}{c}$ 为纵坐标作图, 得如图 12-8 所示的曲线。

由图 12-8 可见, 溶液透光率很大或很小时, 所产生的浓度相对误差都较大, 只有在

中间一段(A 为 $0.2 \sim 0.7$)时,所产生的浓度相对误差较小,溶液透光率为 36.8% ($A = 0.434$)时所产生的浓度相对误差最小。在实际工作中,常通过调节溶液浓度或选择液层厚度适宜的吸收池,将溶液的透光率控制在 $20\% \sim 65\%$ 之间,即吸光度在 $0.2 \sim 0.7$ 之间。

(三) 主观误差

由于操作不当引起的误差称为主观误差。对标准溶液和试样溶液的处理没有按相同的条件和步骤进行,如显色剂用量、放置时间、反应温度等不同引起的误差。为尽可能减少这类误差,应严格按操作步骤仔细进行操作。

二、选择适当的显色剂

可见分光光度法只能测定有色溶液,如试样溶液无色,必须加入一种能与被测物质反应生成稳定有色物质的试样,然后进行测定,加入的这种试剂称为显色剂。选择合适的显色剂是提高测定灵敏度和准确度的重要环节。

显色剂必须具备下列条件:

(1)灵敏度高。即被测物的浓度很低时,也能与显色剂产生明显的颜色。灵敏度的高低可用显色后有色物质的质量吸光系数或摩尔吸光系数来衡量,质量吸光系数或摩尔吸光系数愈大,灵敏度愈高。当 ϵ 值大于 10^4 时,可认为测定的灵敏度较高。

(2)选择性好。应尽可能选择只与被测物显色而与溶液中共存物质不显色,或者与被测物所显颜色和与共存物所显颜色有明显不同的显色剂,以避免共存物的干扰。

(3)生成的有色物质应有确定的组成。

(4)生成的有色物质应稳定。

(5)显色剂在测定波长处无明显吸收。

三、选择合适的测定条件

(一) 波长的选择

入射光波长对分析的灵敏度、准确度和选择性有很大影响。溶液中无干扰物质存在时,通常选择波长为 λ_{\max} 的光作入射光,因在该波长处溶液的吸光系数最大,测定的灵敏度最高;另外,在 λ_{\max} 附近的波长范围内吸光系数变化小,而在吸收光谱的陡峭部分的吸光系数变化大。图 12-9 表明,选用波长为 λ_{\max} 的“单色光”a 时,吸光度与浓度成直线关系;若选用“单色光”b 时,吸光度与浓度 c 不成线性关系。

(二) 显色剂的用量

加入过量的显色剂可使显色反应趋于完全。但显色剂用量过大,有可能改变化合物的组成,使溶液颜色发生变化,对测定不利。显色剂用量是通过实验确定的,保持被测组分浓度不变,在其他条件相同的情况下改变显色剂用量测定相应的吸光度,由此绘出吸光度与显色剂用量的曲线,如图 12-10。曲线中间出现一段平坦区,说明显色剂用量在 a~b 之间的吸光度为一恒定值,应在此范围内确定显色剂的合适用量。

(三) 溶液的酸度

由于显色剂多为有机弱酸(以 HL 表示),因此酸度改变会影响显色剂的平衡浓度,

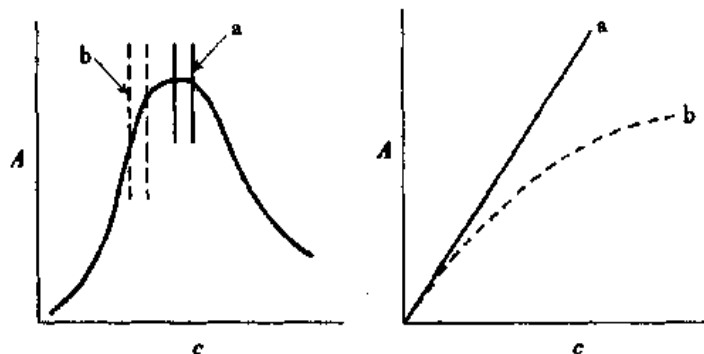


图 12-9 入射光的选择与 Beer 定律的关系

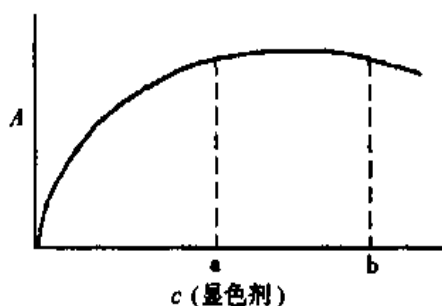
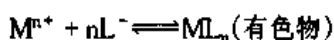
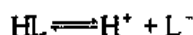


图 12-10 吸光度与显色剂用量的关系

进而直接影响显色反应进行的程度。



上式中 M^{n+} 为被测物离子。若酸度愈低,有利于显色反应的进行,使有色物浓度增大,但有时酸度过低会形成金属氢氧化物沉淀。如磺基水杨酸的阴离子 Sal^{2-} 与 Fe^{3+} 在不同酸度条件下,可形成配合比为 1:1, 1:2, 1:3 的三种不同颜色的配合物。

pH	配合物	颜色	pH	配合物	颜色
1.8~2.5	$[(Fe(Sal))^+]$	紫红	8~11	$[(Fe(Sal)_3)^{3-}]$	黄色
4~8	$[(Fe(Sal)_2)^-]$	橙色	>12	$Fe(OH)_3 \downarrow$	

恰当的酸度可按确定显色剂用量类似的方法,作吸光度 - pH 曲线来确定。

(四) 显色时间和温度

显色反应的速率有快有慢,因此,必须在一定条件下,通过实验作出吸光度-时间曲线,以确定适宜的显色时间。温度对不同显色反应的影响也不同,同样须通过实验作出一定温度下(一般是室温)吸光度-温度的曲线,以确定适宜的显色温度。

四、共存离子的干扰及其消除

在被测试样中往往有其他一些共存离子,它们或者有颜色,或是与显色剂反应形成有色物质干扰测定。常用的消除方法有:

- (1) 控制显色反应的酸度,使显色剂仅与被测物质起反应。
- (2) 加入掩蔽剂,使其与干扰离子生成更稳定的无色配合物,而与被测物质和显色剂不发生反应。
- (3) 在测定前预先通过离子交换、沉淀分离或溶剂萃取法等分离干扰离子。

第五节 紫外分光光度法简介

可见分光光度法测定的波长范围为 380~780nm,测定对象为有色溶液或能与显色

剂作用而生成有色物质的溶液。而许多物质在可见光区无明显吸收,而在近紫外区(200~380nm)却有特征吸收,对这些物质可采用紫外光作光源的分光光度法进行测定。一般能作紫外光度法测定的仪器,也能作可见分光光度法测定,它的精密度要比单纯的可见分光光度计高,不仅可作定量测定,还可作物质的定性分析,纯度鉴定,某些物理化学常数的测定以及与其他分析方法配合,用以推断有机化合物的分子结构。

一、751-G 型分光光度计

图 12-11 为国产 751-G 型分光光度计光学系统简图。光源有氢灯和钨灯各 1 只,可按需要转换。钨灯适用于可见分光光度法测定,氢灯可用于 200~400nm 波长范围的紫外分光光度法测定。光源(2)发出的光经凹面镜(3)反射成平行光,到达平面反光镜(4)转角 90°,通过狭缝(5)至准直镜(6),反射到石英棱镜(7),色散后再经准直镜(6)聚焦至出光狭缝(5),经透镜(8)后通过吸收池(9),透射光进入光电管(10 或 11)。光电管有红敏(625~1 000nm)和蓝敏(200~625nm)两只,可通过手柄转换。被测液的透光率和吸光度可直接读出。

紫外光不能透过玻璃,故在紫外分光光度计中棱镜、透镜、氢灯和光电管以及吸收池等均须用紫外光易透过的石英制造。

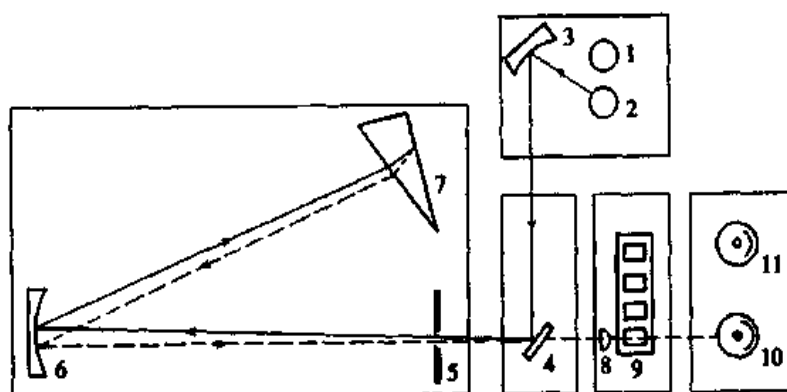


图 12-11 751-G 分光光度计光学系统简图

二、紫外分光光度法的应用

(一) 定性鉴别

多数化合物都有其特征光谱,如吸收峰的位置、形状、数目、强度和相应的吸光系数等等。将样品的吸收光谱与标准品的吸收光谱或文献所载的图形进行比较,若两者完全相同,则可能为同一种化合物。如两者有明显差别,肯定不是同一种物质。通常可比较 λ_{\max} 、 $\epsilon(\lambda_{\max})$ 或 $a(\lambda_{\max})$,以及吸光度比值等进行鉴别。

1. 比较 λ_{\max} 、 $\epsilon(\lambda_{\max})$ 或 $a(\lambda_{\max})$ 由于分子主要官能团相同的两种物质可产生相类似的吸收光谱,如醋酸可的松与醋酸泼尼松有几乎完全相同的 λ_{\max} ,在无水乙醇中均为 $238 \pm 1\text{nm}$,因此单凭 λ_{\max} 无法鉴别,可进一步比较吸光系数,醋酸可的松的 $a(238\text{nm}) = 39.0\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,而醋酸泼尼松的 $a(238\text{nm}) = 38.5\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。以此可区别。

2. 比较吸光度(或吸光系数的比值)当物质的紫外光谱有 2 个以上吸收峰时,可根据不同吸收峰

处的吸光度比值作鉴别。如中国药典(1995年版)规定维生素 B₁₂ 在 278、361 及 550nm 波长处有三个吸收峰,其吸光度比值应为

$$\frac{A_{361}}{A_{278}} = 1.70 \sim 1.88 \quad \frac{A_{361}}{A_{550}} = 3.15 \sim 3.45$$

(二) 定量测定

在近紫外区,光的吸收仍符合 Lambert-Beer 定律,其定量测定方法与可见分光光度法相同,可见紫外分光光度计比一般的可见分光光度计精密度更高,常用比较法进行定量测定,也可按文献所载的质量吸光系数或摩尔吸光系数进行测定。

例 12-3 已知维生素 B₁₂ 的 $\alpha(361\text{nm}) = 20.7\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。精密称取样品 30.0mg,加水溶解后稀释至 1000ml,在波长 361nm 处用 1.00cm 吸收池测得样品的吸光度为 0.618,计算样品溶液中维生素 B₁₂ 的质量分数。

解 所测样品溶液中维生素 B₁₂ 的质量浓度

$$\rho_{\text{测}} = \frac{A}{ab} = \frac{0.618}{20.7\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} \times 1.00\text{cm}}$$

所配制样品溶液的质量浓度 $\rho_{\text{样}}$ 为 $30.0\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$,即 $0.0300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,故其质量分数

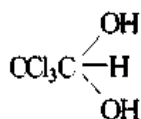
$$\omega(\text{VB}_{12}) = \frac{\rho_{\text{测}}}{\rho_{\text{样}}} = \frac{0.618}{20.7\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1} \times 1.00\text{cm} \times 0.0300\text{g}\cdot\text{L}^{-1}} = 0.997$$

(三) 有机化合物的结构研究

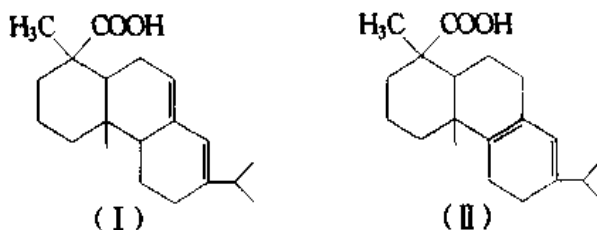
紫外光谱是由物质分子中生色基团和助色基团引起的,它不能反映整个物质分子的特征,但对分析化合物中共轭结构和芳环结构是有价值的。根据紫外吸收峰的强弱、数目可推断化合物中可能存在的取代基的位置、种类和数目等。如化合物在 200~800nm 范围内无吸收,则不含直链共轭体系或环状共轭体系。

在 210~250nm 有吸收,可能含有两个共轭单位,250~300nm 有弱吸收表示羰基存在等等。又如:水合氯醛(由三氯乙醛溶于水而得)的结构可推断如下:

将三氯乙醛溶于己烷,测定吸收光谱,发现最大吸收波长为 290nm,摩尔吸光系数 $\epsilon(290\text{nm}) = 33\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$,这与羰基在 250~300nm 处有弱吸收特征相符,说明三氯乙醛在己烷中的结构仍为 CCl_3CHO 。但三氯乙醛的水溶液(水合氯醛)在 290nm 处无吸收,由此可推测水中的三氯乙醛已无羰基,而是将水分子加到羰基上,形成了水合氯醛的新结构。即



利用紫外吸收光谱还可以推定异构体的结构。例如松香酸(I)和左旋松香酸(II)其 λ_{max} 分别为 238nm 和 273nm,相应的 ϵ 值分别为 $15\ 100\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 和 $7\ 100\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。



本章小结

分光光度法是根据物质的吸收光谱及光的吸收定律,对物质进行定性、定量分析的一种方法。本章介绍的是可见分光光度法和紫外分光光度法。

当光照射溶液时,当光子的能量($h\nu$)与被照射物质的基态和激发态能量之差(ΔE)相等时,就能被吸收。不同物质的基态和激发态的能量之差不同,因此,吸收光子的能量也不同,即吸收光的波长不同,这就是物质对光的选择性吸收。物质选择性的吸收某种颜色的光,则呈现的是吸收光的互补色。

以入射光的波长(λ)为横坐标,溶液的吸光度(A)为纵坐标画出的曲线,即吸收光谱,吸收光谱中吸光度最大的波长,为最大吸收波长,用 λ_{\max} 表示。

分光光度法测定物质含量的依据是 Lambert-Beer 定律,即 $A = \epsilon bc$, 此处 c 为物质的量浓度, ϵ 称为摩尔吸光系数,若用质量浓度 ρ 代替物质的量浓度 c , 则 ϵ 相应地改为 a , $A = a b \rho$, a 为质量吸光系数, a 与 ϵ 及物质的摩尔质量 M 之间的关系为:

$$\epsilon = a \cdot M$$

吸光度 A 与透光率 T 的关系是: $A = -\lg T$

可见分光光度计是以可见光(钨灯)为光源,而紫外分光光度计是以氢灯作光源,经单色器分光后提供所需的波长进入被测溶液。

定量测定时,常用的定量方法有标准曲线法、标准对照法、比吸光系数比较法以及差示分光光度法。它们各有其适用的范围。

为了提高测量的灵敏度和准确度,必须从以下几个方面考虑:

1. 提供测定时所需的单色光(一般为 λ_{\max})。
2. 溶液的浓度宜小。
3. 在 $A = 0.2 \sim 0.7$ 的范围内测量。
4. 选择合适的显色剂。
5. 选择合适的显色条件。

由于许多物质在可见光区无特征吸收,而在近紫外(200~400nm)却有特征吸收,故需用紫外光为光源进行测定。紫外分光光度法除了定量测定外,尚能作定性鉴别,纯度检查,并可为结构分析提供信息。

参 考 读 物

1. 孙毓庆. 分析化学(下册). 第四版. 北京:人民卫生出版社,1999
2. 杨根元,金瑞祥,应武林. 实用仪器分析. 第二版. 北京大学出版社,1997
3. 应武林,顾国耀,杨根元等. 分析化学. 第四版. 青岛:海洋大学出版社,1999
4. 华东理工大学、成都科技大学. 分析化学. 第四版. 北京:高等教育出版社,1995

习 题

1. 什么是质量吸光系数? 什么是摩尔吸光系数? 两者关系如何? 为什么要选用波长为 λ_{\max} 的单色光进行分光光度法测定?
2. 符合朗伯-比尔定律的某有色溶液,当溶液浓度增加, λ_{\max} 、 T 、 A 和 ϵ 各有什么变化? 当浓度不变,改变吸收池厚度,上述各物理量的数值将有何变化?
3. 什么是吸收光谱? 什么是标准曲线? 各有什么实际应用?

4. 分光光度计主要由哪些部分组成? 各部分的功能如何?
5. 已知透光率为 20% 和 80%, 分别计算其吸光度; 已知吸光度为 0.25 和 0.56, 分别计算其透光率。
6. 用邻二氮菲测定铁时, 已知每毫升试液中含 $\text{Fe}^{2+} 0.500\mu\text{g}$, 用 2.00cm 吸收池于 508nm 波长处测得吸光度为 0.198, 计算三(邻二氮菲)合铁(II)配合物的 $\epsilon(508\text{nm})$ 。
7. 每毫升含某化合物($M_r = 280$) $15.0\mu\text{g}$ 的溶液, 在 2.00cm 吸收池中于某一波长对入射光吸收 65.0%, 计算该化合物在该波长时的摩尔吸光系数及质量吸光系数。
8. 强心药托巴丁胺($M_r = 270$) 在 260nm 波长处有最大吸收, 摩尔吸光系数 $\epsilon(260\text{nm}) = 703\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 取该药片 1 片, 溶于水稀释成 2.00L, 静置后取上清液用 1.00cm 吸收池于 260nm 波长处测得吸光度为 0.687, 计算这药片中含托巴丁胺多少克?
9. 偶氮胂(III)与 La^{3+} 在 $\text{pH} \approx 3$ 时形成的配合物于波长 655nm 处的 $\epsilon = 4.50 \times 10^4 \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, 如果在 25.0ml 容量瓶中含 $30.0\mu\text{g}$ La^{3+} 的溶液用偶氮胂(III)显色后, 在 655nm 波长处用 2.00cm 吸收池进行测定, 问 T 及 A 各为多少 [$A_r(\text{La}) = 138.91$]。
10. 人体血液的容量可用下法测定: 将 1.00ml 伊凡蓝注入静脉, 经 10min 循环混均后采血样。将血样离心分离, 血浆占全血 53%。在 1.0cm 吸收池中测得血浆吸光度为 0.380。另取 1.00ml 伊凡蓝, 在容量瓶中稀释至 1.0L。取 10.0ml 在容量瓶中稀释至 50.0ml, 在相同条件下测得吸光度为 0.200。若伊凡蓝染料全分布于血浆中, 求人体中血液的容量(L)。
11. 称取含维生素 C 的样品 0.050 0g 溶于 100ml 的 $5.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 硫酸溶液中, 再准确量取此溶液 2.00ml 稀释至 100.0ml, 取此溶液于 1.00cm 吸收池中, 在 $\lambda_{\text{max}} 245\text{nm}$ 处测得 A 值为 0.551, 求样品中维生素 C 的质量分数 [$E_{1\text{cm}}^{1\%}(245\text{nm}) = 560$]。
12. 安络血的相对分子质量为 236, 将其配成每 100ml 含 0.496 2mg 的溶液, 盛于 1.0cm 吸收池中, 在 λ_{max} 为 355nm 处测得 A 值为 0.557, 试求安络血的 $E_{1\text{cm}}^{1\%}$ 及 ϵ 值。

(顾国耀)

第十三章 胶体溶液

1861年英国科学家 Graham T 使用胶体 (colloid) 这个名词来描述扩散速度小, 不能透过如羊皮纸一类的半透膜, 溶剂蒸发后不结晶而形成无定形胶状物的物质。四十多年后, 俄国科学家 Веймарн (韦曼) 研究了 200 多种物质, 证明任何能结晶的物质在一定介质中用适当的方法都能成为胶体。后来胶体的概念改变为物质的一种分散状态, “胶体”的涵义就是高度分散的意思, 准确地讲, 粒子大小范围在 $1 \sim 100\text{nm}$ 的物质称为胶体。一些高分子物质粒子的大小与前述胶体物质具有共性, 属于胶体研究的范围; 随着二十世纪三十年代以后高分子研究的发展, 阐明了这些物质中因存在柔性程度不同的线性长链而又具有其自身的本质特征。液体介质中, 胶体的质点也可由许多较小的两亲性分子 (分子具亲水的极性基团和亲油的碳键烃基) 缔合而成, 此类胶体称为缔合胶体。

胶体系统在医学上有特殊的实际意义。在活的机体、组织和细胞结构中, 作为基础物质如蛋白质、核酸、淀粉、糖原、纤维素等是由链状分子组成的, 且体液具有胶体系统的性质。哺乳动物的乳汁是油脂和酪蛋白等物质分散在水中所成的乳状液; 将药材制成乳状液, 有剂量大、疗效好的优点。乳状液也属于胶体化学讨论的内容。

第一节 分散系统和胶体分散系

一、分散系统及其分类

一种或数种物质分散在另一种物质中所形成的系统称为分散系 (dispersed system)。例如矿物分散在岩石中生成矿石, 水滴分散在空气中形成云雾, 聚苯乙烯分散在水中形成乳胶, 溶质分散在溶剂中形成溶液等。被分散的物质称为分散相 (dispersed phase), 容纳分散相的连续介质称为分散介质 (dispersed medium)。

按照分散相粒子的大小, 可以把分散系分为真溶液、胶体分散系和粗分散系三类 (表 13-1), 它们具有不同的扩散速度、膜的通透性和滤纸的通透性能。真溶液的分散相粒子小于 1nm , 粗分散系分散相粒子大于 100nm , 介于两者之间的是胶体分散系。

分散系统又可分为均相和非均相两大类。非均相分散系的分散相和分散介质为不同的相, 如云雾中的水滴和空气 (液相和气相), 泥浆中的分散相粒子和介质也具有不同的相。粗分散系是非均相系统。均相分散系只有一个相, 真溶液是均相系统。胶体分散系则包括非均相的溶胶、均相的高分子溶液和缔合胶体。

表 13-1 分散系的分类

分散相 粒子大小	分散系统类型	分散相粒 子的组成	一般性质	实 例
< 1nm	真溶液	低分子或离 子	均相; 热力学稳定系统; 分散相粒子扩散快, 能透 过滤纸和半透膜, 形成真 溶液	NaCl、NaOH C ₆ H ₁₂ O ₆ 等水溶 液
1~100nm	胶 体 分 散 系	溶胶	非均相; 热力学不稳定系 统; 分散相粒子扩散慢, 能透过滤纸, 不能透过半 透膜	氢氧化铁、硫化 砷、碘化银及金、 银、硫等单质溶胶
		高分子溶液	均相; 热力学稳定系统; 分散相粒子扩散慢, 能透 过滤纸, 不能透过半透 膜, 形成溶液	蛋白质、核酸等水 溶液, 橡胶的苯溶 液
		缔合胶体	均相; 热力学稳定系统; 分散相粒子扩散慢, 能透 过滤纸, 不能透过半透 膜, 形成胶囊溶液	超过一定浓度的 十二烷基硫酸钠 溶液
> 100nm	粗分散系(乳状 液、悬浮液)	粗粒子	非均相; 热力学不稳定系 统; 分散相粒子不能透过 滤纸和半透膜	乳汁、泥浆等

二、胶体分散系

胶体分散系统包括溶胶(sol)、高分子溶液(macromolecular solution)和缔合胶体(associated colloid)三类。

溶胶是由固相物质高度分散到分散介质中所形成的多相分散系统。分散相在分散介质中分散的程度就是分散度(degree of dispersion), 分散度常用比表面积或比表面(specific surface area)来表示。比表面定义为单位体积物质所具有的表面积: $S_0 = S/V$, 式中 S_0 是物质的比表面, S 是物质的总表面积, V 是物质的体积。比表面越大, 分散度也越大。

任何两相的界面分子与其相内分子所处状况不相同, 它们的能量也不同。例如, 在液-气两相中(图 13-1), 处于液体内部的 A 分子受到周围分子等同的引力, 合力为零。但处于液体表层的 B 分子和 C 分子受力不均, 合力指向液体内部。所以液体表面有自动缩小的趋势。若要增大表面, 就必须克服液相内部分子的引力而做功, 功以势能形式储存于表面分子。可见, 表面层分子比内部分子多出一部分能量, 称为表面能, 对等温等压下的表面能称为表面自由能(surface free energy)。

系统表面自由能和表面积的关系可表示为

$$dG_s = \sigma dS \quad (13.1)$$

式中 S 为系统的表面积, σ 称为比表面自由能, 简称比表面能(specific surface energy)。

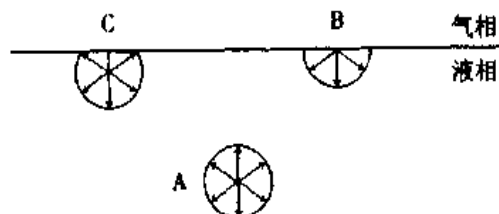


图 13-1 液体内部及表层分子受力情况示意图

式(13.1)表明,若 $dG_{表} < 0$, 则 $dS < 0$, 即表面积减小过程是热力学自发过程。这个结论对固体物质同样适用。高度分散的溶胶比表面大, 所以表面能也大, 它们有自动聚集成大颗粒而减少表面积的趋势, 称为聚结不稳定性, 因而是热力学不稳定系统。

高分子化合物溶液的分散相粒子大小在胶体范围内, 属于胶体溶液。但是, 其分散相是以单个分子分散在介质中的, 所形成的系统是均相的真溶液, 分散相和分散介质间没有界面存在。高分子溶液是热力学稳定系统, 溶液的性质与高分子线性长链的柔顺性有关。

缔合胶体是由溶液中的表面活性剂分子——具亲水的极性基团和亲油的碳键烃基的两亲分子——超过某一特定浓度, 分子在溶液内部缔合形成分子集团, 即所谓“胶团”形成的分散系。表面活性物质的这种缔合作用是自发的和可逆的, 因而与溶胶不同, 缔合胶体溶液是热力学稳定的。

第二节 溶 胶

一、溶胶的基本性质

溶胶的胶粒是由数目巨大的原子(或分子、离子)构成的聚集体。直径为 $1 \sim 100\text{nm}$ 的胶粒分散在分散介质中, 形成热力学不稳定性分散系统。多相性、高度分散性和聚结不稳定性是溶胶的基本特性, 其光学性质、动力学性质和电学性质都是由这些基本特性引起的。

(一) 溶胶的光学性质

溶胶有乳光现象。于暗室中用一束聚焦强可见光源照射溶胶, 在与光束垂直的方向观察, 可见一束光锥通过(图 13-2), 这种现象称为 Tyndall 效应(Tyndall effect)。当胶粒的直径略小于入射光的波长时, 光波就环绕胶粒向各个方向散射, 成为散射光或称乳光。真溶液的分散相粒子是分子和离子, 它们的直径很小, 对光的散射十分微弱, 肉眼无法观察到。因而 Tyndall 现象是溶胶区别于真溶液的一个基本特征。

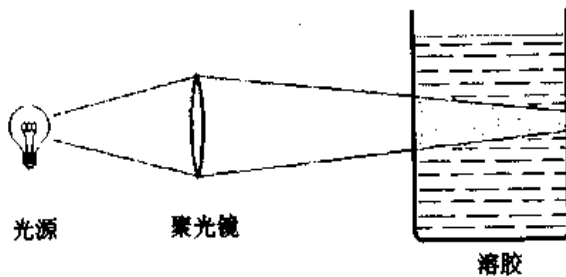


图 13-2 溶胶的 Tyndall 现象

Rayleigh 研究了光的散射现象, 得出如下结论: ①散射光强度随单位体积内溶胶胶粒的增多而增大; ②直径小于光波波长的胶粒, 体积愈大, 散射光愈强; ③波长愈短的光被散射愈多, 可见光中蓝紫色光易被散射, 故无色溶胶的散射光呈蓝色, 而透射光呈红色; ④分散相与分散介质的折射率相差愈大, 散射光也愈强。高分子溶液由于是均相系统, 没有相界面, 分散相和分散介质折射率相差不大, 故散

射光不强。利用散射光可以测定高分子化合物的相对分子质量和研究分子形状。

(二) 溶胶的动力学性质

1. 布朗运动 将一束强光透过溶胶并在光的垂直方向用超显微镜观察, 可以观测到溶胶中的胶粒在介质中不停地作不规则的运动, 称为 **Brown 运动**(Brownian move-



图 13-3 沉降平衡示意图

ment)。它是由于某一瞬间胶粒受到来自周围各方介质分子碰撞的合力未被完全抵消而引起的。胶粒质量愈小,温度愈高,运动速度愈高,Brown 运动愈剧烈。运动着的胶粒可使其本身不下沉,因而是溶胶的一个稳定因素,即溶胶具有动力学稳定性。

2. 扩散和沉降平衡 当溶胶中的胶粒存在浓度差时,胶粒将从浓度大的区域向浓度小的区域迁移,这种现象称为扩散(diffusion)。温度愈高,溶胶的粘度愈小,愈容易扩散。扩散现象是由胶粒的布朗运动引起的。

在重力场中,胶粒受重力的作用而要下沉,这一现象称为沉降(sedimentation)。如果分散相粒子大而重,则无布朗运动,扩散力接近零,在重力作用下很快沉降,如粗分散系所表现的那样。溶胶的胶粒较小,扩散和沉降两种作用同时存在。当沉降速度等于扩散速度,系统处于平衡状态,这时,胶粒的浓度从上到下逐渐增大,形成一个稳定的浓度梯度(图 13-3)。这种状态称为沉降平衡(sedimentation equilibrium)。

由于溶胶中胶粒很小,在重力场中沉降速度很慢,往往需要极长时间才能达到沉降平衡。杰出的瑞典物理学家 Svedberg T 首创了超速离心机,在比地球重力场大数十万倍的离心力场作用下,可使溶胶中的胶粒迅速达到沉降平衡(高分子溶液中的高分子溶质也可迅速达到沉降平衡)。用超速离心机可以测定胶体溶液中分散相粒子的大小以及高分子的相对分子质量。超速离心是医学和生物学研究中的必备手段。

(三) 溶胶的电学性质

在一 U 形管内注入有色溶胶,小心地在溶胶面上注入无色电解质溶液,使溶胶与电解质溶液间保持清晰的界面,并使溶胶液面在同一水平高度。在电解质溶液中插入电极,接通直流电,胶粒便向与其所带电荷相反的电极方向运动。这时可见 U 形管有色溶胶一侧的界面下降而另一侧界面下降(图 13-4)。这种在电场作用下,带电胶粒在介质中的运动称为电泳(electrophoresis)。从电泳的方向可以判断胶粒所带电荷。大多数金属硫化物、硅酸、金、银等溶胶向正极迁移,胶粒带负电,称为负溶胶;大多数金属氢氧化物溶胶向负极迁移,胶粒带正电,称为正溶胶。

若按图 13-5 的装置,把溶胶充满多孔性隔膜(如活性炭、素烧磁片等),胶粒被吸附而固定。由于胶粒带电,整个溶胶系统又是电中性的,介质必然带与胶粒相反电荷。在外电场作用下,液体介质将通过多孔隔膜向与介质电荷相反的电极方向移动,很容易从电渗仪毛细管中液面的升降观察到液体介质的移动方向。这种在外电场作用下,分散

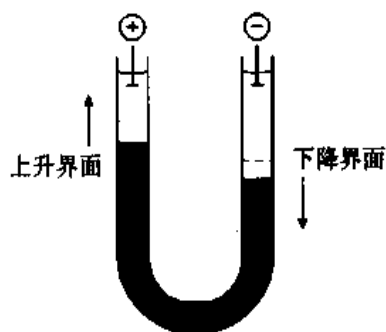


图 13-4 电泳示意图

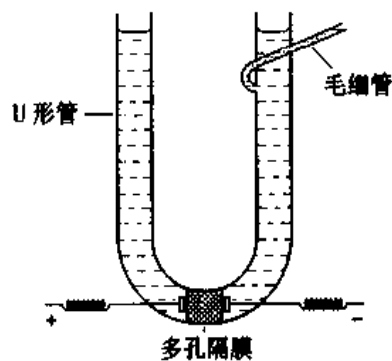


图 13-5 电渗示意图

介质的定向移动现象称为电渗(electroosmosis)。

电泳和电渗都是由于分散相和分散介质作相对运动时产生的电动现象,它不仅具有理论意义,而且具有实际应用价值,电泳技术在氨基酸、多肽、蛋白质及核酸等物质的分离和鉴定方面有广泛的应用。

二、胶团结构及溶胶的稳定性

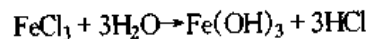
虽然溶胶是热力学不稳定系统,但事实上很多溶胶却能在相当长的时间内仍然是稳定的,这是由胶粒的动力学性质和电学性质决定的。而且电学性质对溶胶稳定性的影响尤为突出。

(一) 胶粒带电的原因

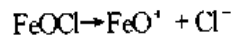
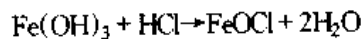
两种原因可使胶粒带电:

1. 胶核界面的选择性吸附 胶粒中的胶核(原子、离子、或分子的聚集体)有吸附其他物质而降低界面自由能的趋势,常选择性地吸附分散系统中与其组成类似的离子作为稳定剂,而使其界面带有一定电荷。

例如将 FeCl_3 溶液缓慢滴加到沸水中,制备氢氧化铁溶胶。反应为

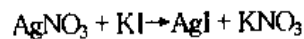


溶液中部分 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 与 HCl 作用,



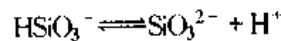
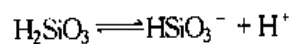
$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶核吸附溶胶中与其组成类似的 FeO^+ 离子而带正电,而溶胶中电性相反的 Cl^- 离子(称反离子)则留在介质中。

又如利用硝酸银和碘化钾制备碘化银溶胶的反应为



改变两种反应物的用量,可使制备的溶胶带有不同符号的电荷。当 KI 过量时, AgI 胶核吸附过量的 I^- 离子而带负电荷;反之,当 AgNO_3 过量时, AgI 胶核则吸附过量的 Ag^+ 离子而带正电荷。

2. 胶核表面分子的离解 例如,硅胶的胶核是由许许多多 $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ 分子组成的,其表面的 H_2SiO_3 分子可以离解成 SiO_3^{2-} 和 H^+ 。



H^+ 离子扩散到介质中去,而 SiO_3^{2-} 离子则留在胶核表面,结果使胶粒带负电荷。

(二) 胶粒的双电层结构

溶胶的结构相当复杂。固态胶核表面因离解或选择性吸附某种离子而荷电后,以静电引力吸引介质中的电荷相反的离子(反离子)。同时,反离子有因热运动而扩散到整个溶液中去倾向。其结果是愈靠近胶核表面反离子愈多,离开胶核愈远,反离子愈少。

胶核表面因荷电而结合着大量水,且吸附的反离子也是水合离子,给胶粒周围覆盖了一层水合膜。当胶粒运动时,靠近胶核的水合膜层以及处于膜层内的反离子也跟着一起运动。我们把这部分水合膜层(包括存在于胶核表面的离子和被束缚的反离子)称

为吸附层；其余水合反离子呈扩散状态分布在吸附层周围，形成与吸附层荷电性质相反的扩散层。这种由吸附层和扩散层构成的电性相反的两层结构称为扩散双电层(diffused electric double layer)。胶核与吸附层合称胶粒，胶粒与扩散层合称为胶团。扩散层外的介质称胶团间液，它的电位为零。溶胶就是所有胶团和胶团间液构成的整体。例如，氢氧化铁溶胶的胶团结构式可以表示为：

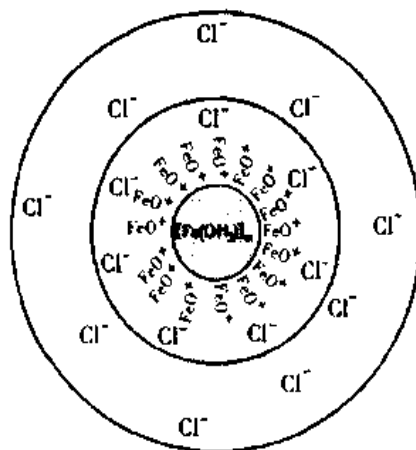
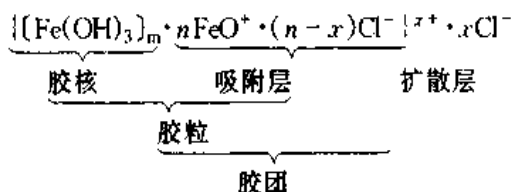


图 13-6 胶团结构示意图

图 13-6 是 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶团结构示意图。

胶粒存在着两种不同的电位，一种是胶核带电表面与均匀液相之间的电位差，称热力学电位，以 φ 表示(图 13-7 中 a、c 两处电位差)。另一种是电动电位(electrokinetic potential)或 ζ 电位(zeta potential)。当胶粒移动时，胶团从吸附层和扩散层间裂开。我们把吸附层与扩散层分开的界面称为滑动面，滑动面上所表现出来的电位就是 ζ 电位， ζ 电位是滑动面与均匀液相之间的电位差(图 13-7 中 b、c 两处的电位差)。由于吸附层中的反离子抵消了胶核表面的部分电荷， ζ 电位的绝对值必然小于热力学电位的绝对值。

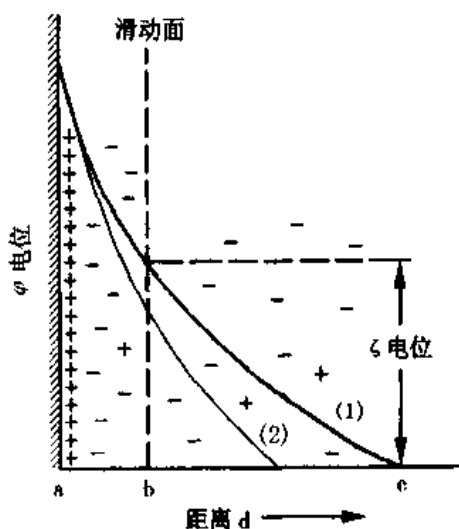


图 13-7 扩散双电层中电位及其变化示意图

ζ 电位最显著的特点是易受加入电解质的影响。当向溶胶中加入一定量电解质后，迫使一部分反离子由扩散层进入吸附层，扩散层变薄， ζ 电位的绝对值降低，但热力学电位始终保持不变。当电解质加入量较多，进入吸附层的反离子也多，扩散层厚度甚至可趋近于零， ζ 电势亦趋近于零，胶粒表面的电荷基本上被进入吸附层中的反离子中和，胶粒也就不带电，在电场中不泳动，即处于等电状态。有时当加入电解质的量过多时，甚至可使 ζ 电势的符号发生改变，称为再带电现象。

(三) 溶胶的稳定因素

溶胶之所以具有相对的稳定性，主要是由下述因素决定的。

1. 胶粒带电 在带有相同电荷的两个胶粒间存在着 van der Waals 引力和静电斥力，常以势能表示。图 13-8 中 V_A 表示 van der Waals 引力的势能曲线，它是双曲线的一支； V_R 表示胶粒间静电斥力的势能曲线，它是负指数曲线； V_T 为上述两种相反作用力综合结果的势能曲线。当两胶粒相距较远时(胶粒间距离 a 附近)，引力势能大于斥

力势能。在居中的距离时,斥力势能大于引力势能,若两胶粒的距离从 b 减到 c 时,总势能 V_T 可增至最大。如两胶粒再继续接近,总势能很快减小,至距离为 d 时能量最低,两胶粒合并变大。但在到达 d 之前必须逾越最大总势能 E_c 。当胶粒的动能小于 E_c 时,溶胶中的胶粒能相对稳定地存在;若动能大于 E_c 时,胶粒间就会出现聚沉。通常溶胶胶粒的动能小于 E_c ,故溶胶能稳定存在。

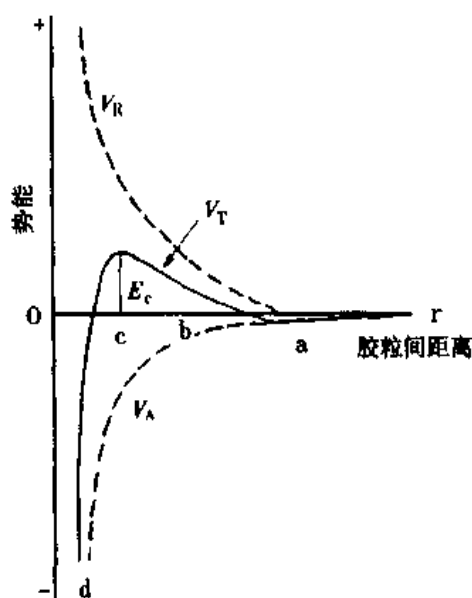


图 13-8 两胶粒间作用能与距离的关系

2. 胶粒表面水合膜的保护作用 胶团的水合双电层膜犹如一层弹性膜,阻碍胶粒相互碰撞合并变大。因此溶胶的稳定性与胶粒的水合膜层厚度有密切关系。水合膜层愈厚,胶粒愈稳定。由于吸附层的厚度可认为是不变的,因此水合膜层厚度取决于扩散层的厚度;扩散层厚度与 ζ 电位绝对值的大小呈平行关系, ζ 电位的绝对值愈大,扩散层愈厚,胶粒水合膜层也愈厚,溶胶也愈稳定。一般当 ζ 电位的绝对值小于 0.03V 时,溶胶即很不稳定。

另外,布朗运动也是溶胶稳定因素之一。

(四) 溶胶的聚沉现象

当溶胶的稳定因素受到破坏,胶粒碰撞时会合并变大,从介质中析出而下沉。此现象称为聚沉 (coagulation)。引起溶胶聚沉的原因很多,

如加热、辐射、加入电解质等。其中最主要的是加入电解质所引起的聚沉。

1. 电解质的聚沉作用 电解质对溶胶的聚沉作用主要是改变胶粒的 ζ 电位。电解质加入后,使扩散层中的反离子更多地进入吸附层, ζ 电位的绝对值随之降低,扩散层随之变薄,溶胶的稳定性下降,最终导致聚沉。

溶胶对电解质很敏感。虽然在制备溶胶时极少量电解质的存在对溶胶有稳定作用,但只要稍微过量,即会引起溶胶的聚沉。电解质聚沉能力的大小,常用临界聚沉浓度表示。临界聚沉浓度就是使一定量溶胶在一定时间内发生聚沉所需电解质溶液的最小浓度,单位为 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。各种电解质的聚沉能力有差别,临界聚沉浓度愈小,聚沉能力愈强。表 13-2 是几种电解质对三种溶胶聚沉的临界聚沉浓度。

电解质对溶胶的聚沉作用,有如下规律:

(1) 反离子的价数愈高,聚沉能力愈强。一价、二价、三价反离子的临界聚沉浓度之比近似为

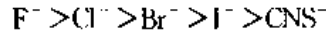
$$(1/1)^6 : (1/2)^6 : (1/3)^6 = 100 : 1.8 : 0.14$$

即临界聚沉浓度与离子价数的六次方成反比,这就是 **Shulze-Hardy 规则**。

(2) 同价离子的聚沉能力虽然接近,但也有不同。如用一价正离子聚沉负溶胶时,其聚沉能力次序为



一价负离子聚沉正溶胶时,其聚沉能力次序为



上述离子具有不同聚沉能力的原因尚不完全清楚。

(3)一些有机物离子具有非常强的聚沉能力。特别是一些表面活性剂(如脂肪酸盐)和聚酰胺类化合物的离子,能有效地破坏溶胶使之聚沉,这可能是有机物离子能被胶核强烈吸附的缘故。

表 13-2 不同电解质对几种溶胶的临界聚沉浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

As_2S_3 (负溶胶)		AgI (负溶胶)		Al_2O_3 (正溶胶)	
LiCl	58	LiNO_3	165	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO_3	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO_3	136	KNO_3	60
KNO_3	50	RbNO_3	126		
CaCl_2	0.65	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	2.40	K_2SO_4	0.30
MgCl_2	0.72	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	2.60	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	0.63
MgSO_4	0.81	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	2.43	$\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.69
AlCl_3	0.093	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.067	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	0.08
$\frac{1}{2}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	0.096	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	0.069		
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	0.095	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	0.069		

2. 溶胶的相互聚沉 带相反电荷的溶胶有相互聚沉能力。当正、负溶胶按适当比例混合致使胶粒所带电荷恰被中和时,就可完全聚沉。两者比例不适当,则聚沉不完全,甚至不发生聚沉。例如污水中的胶状悬浮物一般带负电,加入明矾后,明矾中的 Al^{3+} 可水解成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 正溶胶使悬浮物发生聚沉,达到净水目的。

3. 高分子物质对溶胶的保护作用和敏化作用 在溶胶中加入高分子溶液,高分子物质吸附于胶粒的表面,使其对介质的亲和力加强,从而增加了溶胶的稳定性。但有时加入少量的高分子溶液,不但起不到保护作用,反而降低溶胶的稳定性,甚至发生聚沉,这种现象称作敏化作用。

三、气溶胶

由极小的固体或液体粒子悬浮在气体介质中所形成的分散系统称为气溶胶(aerosol)。例如烟、粉尘是固体粒子分散在空气中的气溶胶,雾是细小水滴分散在空气中的气溶胶。图 13-9 中所示是各种气溶胶的分散相粒子直径的大致范围。烟、雾的分散度较高(粒子直径 $0.01\sim 1\text{nm}$),粉尘的分散度(粒子直径 $1\sim 1000\text{nm}$)比烟和雾低,相对说来后者稳定性要差些。

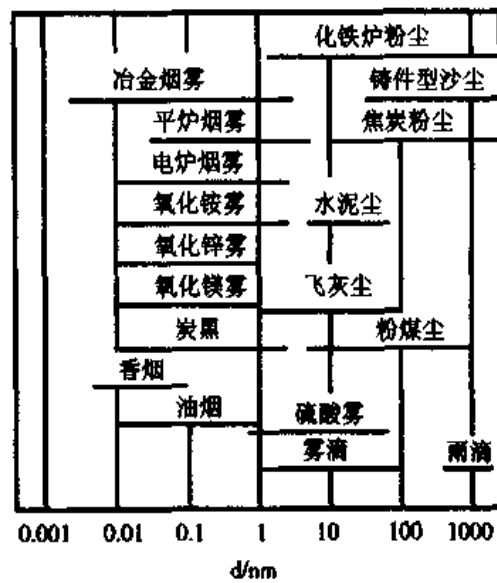


图 13-9 各种气溶胶的粒子直径范围

预防医学中很重视气溶胶问题。在工农业生产中形成的粉尘,会长期飘浮在大气中,污染环境,

危害人的身体健康。粉尘的动力学性质和电学性质与溶胶胶粒的性质类似。粉尘被机体吸入的机会以及其在大气中的稳定程度,与分散相粒子的大小及荷电状况有直接关系。粉尘分散度愈大,稳定程度就愈高,被机体吸入的机会也愈多。飘浮在大气中的尘粒,90%以上是荷电的,更增大了尘粒在空气中的稳定性。一般认为,带电尘粒易被机体滞留,直径小于50nm的尘粒会进入肺泡。长期吸入生产性粉尘而引起的心肺组织纤维化为主的全身性疾病称尘肺,如一种结晶形二氧化硅粉尘可引起硅沉着病,是尘肺中病情发展最快,危害最为严重的一种。

第三节 高分子溶液

高分子化合物的相对分子质量很大,通常为 $10^4 \sim 10^6$ 。蛋白质、核酸、糖原等都是与生命有关的生物高分子,其他如天然橡胶、聚苯乙烯等高聚物和天然木质素等非高聚物等。高分子化合物的许多性质,如难溶解、有溶胀现象、溶液粘度大等,都与相对分子质量大这一特点有关。

在合适的介质中高分子化合物能自动分散形成均匀的溶液。虽然高分子溶液因为其分散相颗粒的直径达胶粒大小,某些性质与溶胶类似,如扩散速率慢,不能透过半透膜等,可是其本质是真溶液,性质在很大程度上取决于高分子化合物的结构特点及其在分散介质中的存在状态,因此与溶胶的性质又有不同。表13-3归纳比较了高分子溶液和溶胶性质的差异。

表 13-3 高分子溶液与溶胶性质的比较

高分子溶液	溶 胶
均相分散系统	非均相分散系统
稳定系统,不需加稳定剂	不稳定系统,需加稳定剂
粘度和渗透压较大	粘度和渗透压小
表面张力比分散介质小	表面张力与分散介质接近
分散相与分散介质亲和力强	分散相与分散介质亲和力小
Tyndall 现象不明显	Tyndall 现象明显
加入少量电解质无影响,加入多时能引起盐析	加入少量电解质后即可产生聚沉
在一定条件下可形成凝胶;于某些干凝胶中再加入分散介质后又成为溶液	除去分散介质后,粒子聚结沉淀,除非采用特殊方法,否则不易再分散

一、高分子化合物的结构特点及其溶液的形成

(一) 高分子化合物的结构

高分子化合物一般具有碳链,碳链由大量的一种或多种小的结构单位连接而成,每个结构单位称为链节,链节重复的次数叫聚合度,以 n 表示。例如天然橡胶就是由数千个异戊二烯单位 $(-C_5H_8-)$ 连接而成,它的化学式可写成 $(C_5H_8)_n$ 。又如聚糖类高分子化合物(纤维素、淀粉、糖原或高分子右旋糖酐)的分子是由许多个葡萄糖单位 $(-C_6H_{10}O_5-)$ 连接而成,它们的通式可写成 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。高分子化合物是不同聚合度的同系物分子组成的混合物,它的聚合度和相对分子质量指的都是平均值。

各种高分子化合物分子链的长度以及链节的连接方式并不相同,因而有线状和分支状等类型。不少高聚物常交联聚合成分支状。

(二) 高分子化合物的柔性及分子的内旋转

高分子溶液的性质与高分子化合物的形态有关。以含碳氢原子的高分子化合物为例,C原子以 sp^3 杂化轨道形成 σ 单键、键角为 $109^\circ28'$,每个单键都能绕相邻C—C键轴旋转,这种旋转称为分子中碳链的内旋转。图13-10所示为碳链中的一段,其中 C_4 原子可以 $C_2—C_3$ 键为轴旋转。同样,其他C原子也可以在绕相邻单键作内旋转。这种内旋转可导致高分子化合物碳链构型改变,高分子长链两端的距离也随之改变,我们称这样的分子链具有**柔性**(flexibility)。

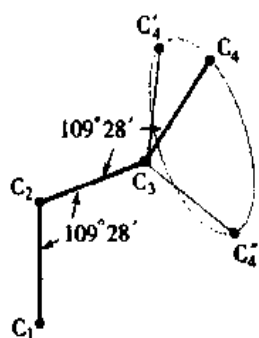


图 13-10 分子中碳链的内旋转

只含碳氢原子的烃链一般比较柔顺,原因是高分子链内各原子间的相互作用力较小,不致阻碍C—C键的内旋转。当分子链上含有极性取代基时(如—Cl、—OH、—CN、—COOH等),彼此间作用力增强,内旋转的阻力增大,分子链的柔性降低、刚性增加。极性取代基数目越多,相距越近,上述变化越明显。如果分子链间作用强烈,分子链的刚性也增加。柔性分子易于弯曲,甚至可以卷曲成线团状;分子链显刚性则不易弯曲,极端时呈棒状。

除了分子链自身的柔性外,高分子化合物在溶液中的形态还受到介质的影响。如果介质与高分子化合物间称亲

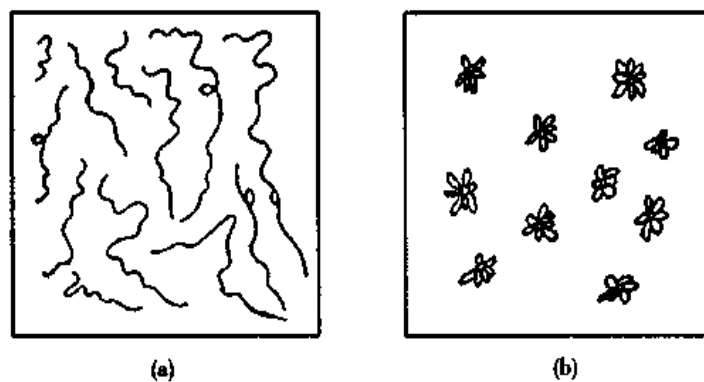


图 13-11 线形高分子化合物在良溶剂(a)和不良溶剂(b)中的形态示意图

和力强,削弱了高分子长链卷曲成团的内聚力,高分子化合物在溶剂中表现得舒展松弛,这样的分散介质称为**良溶剂**;反之,如介质与高分子化合物间的亲和力弱,高分子长链就会团缩起来,这样的分散介质称为**不良溶剂**(图13-11)。

(三) 高分子溶液的形成

高分子化合物在形成溶液时,与低分子量溶质明显不同之处是要经过**溶胀**的过程,即溶剂分子慢慢进入卷曲成团的高分子化合物分子链空隙中去,导致高分子化合物舒展开来,体积成倍甚至数十倍的增长。溶胀现象是高分子化合物溶解的前奏。高分子化合物在良溶剂中可先溶胀,最后达到完全溶解。不少高分子化合物与水分子有

很强的亲和力，分子周围形成一层水合膜，这是高分子化合物溶液具有稳定性的主要原因。

从热力学观点分析，由于高分子化合物的柔性和存在的分子内旋转，所以当高分子化合物进入溶剂后，分子形态变化多端，极大地增加了系统混乱度，且高分子化合物在自发溶解的过程中往往是放热的，使 $\Delta G < 0$ ，即高分子化合物在良溶剂中能自发溶解，因此高分子溶液是热力学稳定系统。

(四) 高分子溶液的渗透压

在生物体内，由蛋白质等高分子化合物引起的胶体渗透压，对维持血容量和血管内外水、电解质的相对平衡起着重要作用。通常线形高分子溶液的渗透压数值并不符合 van't Hoff 公式，浓度改变时渗透压的增加比浓度的增加要大得多。产生这种现象的一个原因是呈卷曲状的高分子长链的空隙间包含和束缚着大量溶剂，随着浓度增大，单位体积内溶剂的有效分子数明显减小。另外，由于高分子的柔性，一个高分子可以在空间形成不同的结构域（即相当较小分子的结构单位），这些结构域具有相对独立性，这可能使得一个高分子产生相当于多个较小分子的渗透效应。因此高分子溶液在低浓度范围内不是理想溶液，其渗透压与溶液的质量浓度 ρ_B （单位为 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的关系近似的符合下面的校正公式：

$$\frac{\pi}{\rho_B} = RT \left(\frac{1}{M_r} + \frac{B\rho_B}{M_r} \right) \quad (13.2)$$

式中 M_r 为高分子化合物的相对分子质量。 B 是常数。由式 (13.3) 可求得高分子化合物的相对分子质量 (M_r)。

二、聚电解质溶液

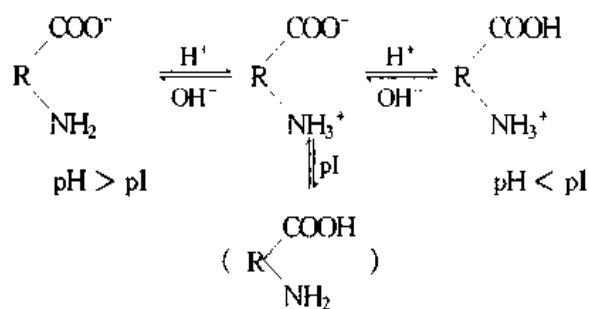
蛋白质等高分子化合物在水溶液中往往以离子形式存在，因而常称之为聚电解质。聚电解质的特征是，在每个分子链上有很多荷电基团，电荷密度很大，对极性溶剂分子的亲和力很强。按照在极性溶剂中离解后所带电荷的不同，聚电解质可以分为阳离子、阴离子、两性离子三类。

现以蛋白质溶液为例，讨论聚电解质溶液的性质。蛋白质是由约 20 种不同氨基酸组成复杂的分子，氨基酸以肽键连接，形成多肽链。多肽链上可离解基团的类型很多，既有质子给体，又有质子受体，数量也大。蛋白质分子所带电除由如酚羟基、胍基等可解离基团提供外，主要是由羧基 ($-\text{COOH}$) 给出质子或由氨基 ($-\text{NH}_2$) 接

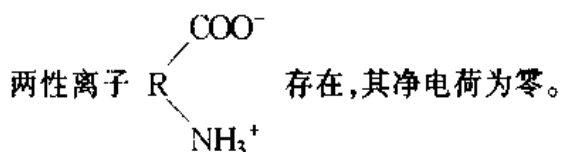
受质子决定的。若羧基给出质子多，蛋白质带负电形成 $\begin{matrix} \text{COO}^- \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ 离子。若氨基接

受质子多，蛋白质带正电形成 $\begin{matrix} \text{COOH} \\ | \\ \text{R} \\ | \\ \text{NH}_3^+ \end{matrix}$ 离子。

蛋白质的电荷数量以及电荷的分布受到 pH 的影响。改变溶液的 pH，可使其所带电荷发生改变。如果使蛋白质所带正电荷与负电荷量相等（即净电荷为零），此时的溶液 pH 就称为该蛋白质的等电点 (isoelectric point)，以 pI 表示。处于等电点时的蛋白质，在外加电场中不发生泳动。



例如人血清白蛋白的等电点是 4.64, 如将此蛋白质置于 pH 为 6.0 的缓冲溶液中, 此时介质 pH 大于蛋白质的等电点, 人血清白蛋白以阴离子状态存在。如所用缓冲溶液的 pH 为 4.0, 即小于人血清白蛋白的等电点, 此时蛋白质就以阳离子状态存在。如调节蛋白质溶液的 pH 至 4.64 时, 人血清白蛋白即处于等电状态, 此时蛋白质主要以



各种蛋白质的氨基酸组成及空间构型不同, 等电点各不相同(表 13-4)。

表 13-4 某些蛋白质的等电点值

蛋白质	来源	等电点 (pI 值)	蛋白质	来源	等电点 (pI 值)
鱼精蛋白	鲑鱼精子	12.0~12.4	乳清蛋白	牛乳	5.1~5.2
细胞色素 C	马心	9.8~10.3	白明胶	动物皮	4.7~4.9
肌红蛋白	肌肉	7.0	卵白蛋白	鸡卵	4.6~4.9
血红蛋白	兔血	6.7~7.1	胃蛋白酶	牛乳	4.6
肌凝蛋白	肌肉	6.2~6.6	酪蛋白	猪胃	2.7~3.0
胰岛素	牛	5.3~5.35	丝蛋白	蚕丝	2.0~2.4

蛋白质溶液的溶解度、粘度、渗透压等性质, 与蛋白质的荷电状态及荷电量密切相关。荷电基团间的静电引力和斥力、荷电量的高低等都影响蛋白质的水合程度及分子链的柔性, 因而引起蛋白质溶液一些性质的改变。在等电点时, 蛋白质处于等电状态, 对水的亲和力大为减小, 蛋白质水合程度降低, 蛋白质分子链相互靠拢并聚结在一起, 造成蛋白质溶解度降低。当介质的 pH 偏离蛋白质等电点时, 蛋白质分子链上的净荷电量增多, 分子链舒张展开来, 水合程度也随之提高, 因而蛋白质的溶解度也相应增大。

蛋白质和核酸是生物学上有重要意义的高分子化合物。不同蛋白质(或核酸)分子的大小以及它们所带净电荷的多少不同, 它们在电场中的泳动速度也不同, 以此为基础发展起来的各种电泳技术, 如聚丙烯酰胺凝胶电泳 (PAGE)、十二烷基硫酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳 (SDS-PAGE) 和等电聚焦电泳 (IEF) 等, 广泛用于分离和鉴定生物高分子。

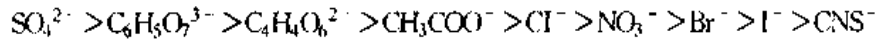
三、高分子溶液稳定性的破坏

虽然高分子化合物在良溶剂中能自发溶解成为稳定溶液, 但改变某些条件, 如温度

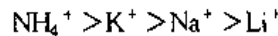
变化或控制高分子化合物的电荷密度及水合程度时,会破坏高分子溶液稳定性引起高分子化合物从溶液中沉淀析出。例如,大多数蛋白质在等电点附近溶解度最小,利用这一性质,只要调节溶液的 pH,就容易使这些蛋白质沉淀。

蛋白质的水合作用是蛋白质溶液稳定的主要因素。如果在蛋白质溶液中加入大量无机盐(如硫酸铵、硫酸钠等)时,无机离子的强烈的水合作用,使蛋白质的水合程度大为降低,蛋白质因稳定因素受破坏而沉淀。这种因加入大量无机盐使蛋白质从溶液中沉淀析出的作用称为盐析(salting out)。盐析过程实质上是蛋白质的脱水过程。盐析时所用无机盐中以硫酸铵为最佳,硫酸铵溶解度大,在 25℃ 时其饱和溶液浓度可达 $4.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而且不同温度下饱和溶液的浓度变化不大;硫酸铵又是很温和的试剂,即使浓度很高也不会引起蛋白质生物活性的丧失。

在盐析中无机盐离子的价数不太重要,盐析能力主要与离子的种类有关,阴离子起主要作用。对同一种阳离子的盐来说,阴离子的盐析能力有如下的顺序:



阳离子的盐析能力顺序是:



上述按离子盐析能力排列起来的顺序称为感胶离子序。

除无机盐外,于蛋白质溶液中加入与水作用强烈的有机溶剂(如乙醇、甲醇、丙酮等)也能使蛋白质沉淀出来。这是因为乙醇、丙酮等与水分子结合后,降低了蛋白质的水合程度,蛋白质因脱水而沉淀。

四、凝胶和膜平衡

(一)凝胶及其性质

在一定条件下,如温度下降或溶解度减小时,不少高分子溶液的粘度会逐渐变大,最后失去流动性,形成具有网状结构的半固态物质,这个过程为胶凝(gelation),所形成的立体网状结构物质叫凝胶(gel)。例如将琼脂、明胶、动物胶等物质溶解在热水中,静置冷却后,即变成凝胶。

温度下降或溶解度减小时,溶液中的线形高分子互相接近,并在很多结合点上交联起来形成网状骨架,溶剂包含在网状骨架内形成凝胶。凝胶中包含的溶剂量可以很大,如固体琼脂的含水量仅约 0.2%,而琼脂凝胶的含水量可达 99.8%。又如凝结的血块中含有大量的水分。其他如人体的肌肉、组织等在某种意义上说均是凝胶。一方面它们具有一定强度的网状骨架,维持一定的形态,另一方面又可使代谢物质在其间进行物质的交换。

有的凝胶由一种或几种物质通过化学反应使其中原子间经交联反应聚合而成。如葡聚糖凝胶、聚丙烯酰胺凝胶等,它们是分子生物学和生物化学研究中进行柱色谱或电泳时常用的人工交联聚合凝胶材料。

凝胶可分为刚性凝胶和弹性凝胶两大类。刚性凝胶粒子间的交联强,网状骨架坚固,若将其干燥,网孔中的液体可被驱出,而凝胶的体积和外形无明显变化,如硅胶、氢氧化铁凝胶等就属于此类。由柔性高分子化合物形成的凝胶一般是弹性凝胶,如明胶、琼脂、聚丙烯酰胺胶等,这类凝胶经干燥后,体积明显缩小而变得有弹性,但如将其干的凝胶再放到合适的液体中,它又会溶胀变大,甚至完全溶解。

凝胶的性质与它的网状结构密切相关。凝胶有下面一些主要性质。

1. 溶胀 把干燥的弹性凝胶放于合适的液体中,它会自动吸收液体而使其体积增大的现象称为

溶胀(swelling)。如果这种溶胀作用进行到一定的程度便停止,这种溶胀称为有限溶胀。有的凝胶在液体中的溶胀可一直进行下去,最终使凝胶的网状骨架完全消失而形成溶液,这种溶胀称为无限溶胀。

影响溶胀的内因是凝胶的结构,即高分子化合物的柔性强弱及其交联的连接力强弱。如葡聚糖凝胶以化学键桥连而成的网状骨架相当牢固,这种凝胶在水中仅作有限溶胀。

影响凝胶溶胀的外因有温度、介质的 pH 及溶液中电解质的存在。一般说来,增高温度会加速分子的热运动,削弱交联分子链间的连接强度,使凝胶的溶胀程度增大。有时甚至可使凝胶的网状骨架破裂而成无限溶胀,例如琼脂在热水中就是无限溶胀。

介质的 pH 对蛋白质构成的凝胶有很大的影响,通常偏离在蛋白质等电点时,溶胀作用增强;在等电点时,溶胀最小。这与蛋白质在等电点时的水合程度最低有关。

2. 结合水 凝胶溶胀吸收了水分,与凝胶结合得相当牢固的那部分水称结合水。结合水的介电常数低于纯水,在相同条件下其蒸气压低于纯水,凝固点和沸点也偏离正常值。

对凝胶中结合水的研究在生物学中很有意义,例如植物的抗旱、抗寒能力可能和上述特征有关。人体肌肉组织中的结合水量随年龄的增加而减小,老年人肌肉组织中的结合水量就低于青壮年。

3. 脱液收缩(离浆) 将弹性凝胶露置一段时间,一部分液体会自动从凝胶中分离出来,凝胶的体积也逐渐缩小,这种现象称为脱液收缩或称离浆(syneresis)。例如将琼脂凝胶置于密闭容器内,过相当时间,凝胶会收缩并有液体分泌出,临床化验用的人血清就是从放置的血液凝块中慢慢分离出来的。

脱液收缩可看成高分子溶液胶凝过程的继续,即组成网状骨架的高分子化合物间的连结点在继续发展增多,使凝胶的体积进一步缩小,于是把液体全挤出网状骨架。

凝胶制品在医学上有广泛应用。如中成药“阿胶”是凝胶制剂;干硅胶是实验室常用的干燥剂。其他如人工半透膜、皮革等都是干凝胶。凝胶在生命科学实验中用得最多的把它作为支持介质用于电泳及色谱分离。

(二)膜平衡

用半透膜将聚电解质溶液(Na^+P^-)与电解质溶液(如 NaCl)隔开, Na^+ 、 Cl^- 能透过半透膜而聚电解质的离子 P^- 不能透过,但 Na^+ 的透过要受到 P^- 静电吸引的影响,为了保持溶液的电中性,最后达平衡状态时,出现电解质离子在膜两侧的不均匀分布。这种因聚电解质离子的存在而引起电解质离子在膜两侧达平衡后分布不均匀的现象称膜平衡,或 **Donnan 平衡**(Donnan equilibrium)。

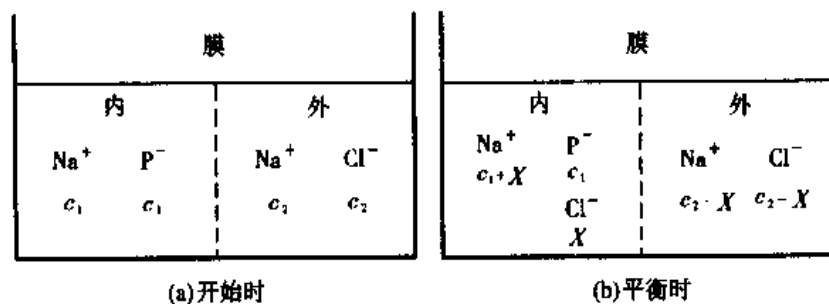


图 13-12 膜平衡示意图

图 13-12 所示为聚电解质 NaP 溶液与 NaCl 溶液用膜隔开,设膜内外溶液的体积相等,膜内侧 Na^+ 、 P^- 的最初浓度为 c_1 ,膜外侧 Na^+ 、 Cl^- 的最初浓度为 c_2 (图 13-12a)。已知 P^- 离子不能透过半透膜, Cl^- 从膜外向膜内透入时,为了保持溶液的电中性,必有相等数目的 Na^+ 同时进入膜内。设有 $X \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cl^- 和 $X \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Na^+ 由膜外进入膜内,达平衡时各离子的浓度分布如图 13-12b 所示。在一定温度下,离子进出半透膜内外侧的速率分别与膜内外 Na^+ 浓度和 Cl^- 浓度的乘积成正比。由于这里仅有 Na^+ 和 Cl^- 的简单跨膜扩散而无化学反应发生,所以 $k_{\text{进}} = k_{\text{出}} = k$ 。故

$$V_{\text{进}} = kc(\text{Na}^+, \text{外}) \times c(\text{Cl}^-, \text{外})$$

$$V_{\text{出}} = kc(\text{Na}^+, \text{内}) \times c(\text{Cl}^-, \text{内})$$

平衡时, $V_{\text{进}} = V_{\text{出}}$, 则

$$c(\text{Na}^+, \text{外}) \times c(\text{Cl}^-, \text{外}) = c(\text{Na}^+, \text{内}) \times c(\text{Cl}^-, \text{内}) \quad (13.3)$$

式(13.5)中 $c(\text{Na}^+, \text{外})$ 、 $c(\text{Cl}^-, \text{外})$ 、 $c(\text{Na}^+, \text{内})$ 、 $c(\text{Cl}^-, \text{内})$ 分别为各离子在膜内外的平衡浓度。平衡时膜两侧电解质离子浓度的乘积相等, 这是建立 Donnan 平衡的条件。

将平衡浓度代入式(13.5), 则

$$(c_1 + X)X = (c_2 - X)^2$$

$$X = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \text{ 或 } \frac{X}{c_2} = \frac{c_2}{c_1 + 2c_2} \quad (13.4)$$

式(13.6)表明, 达 Donnan 平衡时, 膜外 Na^+ 、 Cl^- 进入膜内的浓度 X , 或膜外 Na^+ 、 Cl^- 透入膜内的分数 $\frac{X}{c_2}$ (也称扩散分数) 决定于膜内 NaP 及膜外 NaCl 的最初浓度。

当 $c_1 \gg c_2$ 时,

$$X = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \approx 0$$

这表明膜外几乎一点也不透入膜内。

当 $c_2 \gg c_1$ 时,

$$X = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \approx \frac{c_2}{2}$$

这表明接近一半的 NaCl 透入膜内, 膜内外 NaCl 浓度近似相等。

当 $c_2 = c_1$ 时,

$$X = \frac{c_2^2}{c_1 + 2c_2} \approx \frac{c_2}{3}$$

这表明 $\frac{1}{3}$ 的 NaCl 透入膜内。

膜平衡有一定的生理学和生物化学意义。例如, 细胞膜对离子的透过并不完全决定于膜孔的大小, 膜内蛋白质的含量对膜外离子的透入及膜两侧电解质的分布有一定的影响。当然生物膜平衡要复杂得多, 有关这方面的知识将在后续课程里深入述及。

第四节 表面活性剂和乳状液

一、表面活性剂

(一) 溶液表面的吸附

在固定温度和压力时, 液体的比表面自由能 σ 是一定的。 σ 又称为表面张力, 单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

溶液表面会吸附溶质, 使液体表面张力发生变化。水表面张力随不同溶质加入所发生变化的规律大致有三种情况: ① NaCl 、 NH_4Cl 、 Na_2SO_4 、 KNO_3 等无机盐以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物溶于水, 可使水的表面张力升高(图 13-13 曲线 1); ② 醇、醛、羧酸、酯等绝大多数有机物进入水中, 可使水的表面张力逐渐降低(图 13-13 曲线 2); ③ 肥

皂及各种合成洗涤剂(含8个碳原子以上的直链有机酸的金属盐、硫酸盐或苯磺酸盐)进入水中可使水的表面张力在开始时急剧下降,随后大体保持不变(图13-13曲线3)。能显著降低水的表面张力的物质称为**表面活性物质**(surface active substance)或**表面活性剂**(surfactant, surface active agent),那些使水的表面张力升高或略微降低的物质是非表面活性物质。

溶液表面对溶质的吸附现象,可以用最小表面自由能原理说明。若溶质能降低溶剂表面张力,则溶液表层将保留更多的溶质分子或离子,其表层溶质的浓度大于内部浓度,这种吸附称为**正吸附**;反之,若能增高溶剂的表面张力,溶液表层则排斥溶质分子或离子,使其尽量进入溶液内部,此时溶液表层溶质的浓度小于其内部浓度,这种吸附称为**负吸附**。表面活性物质在溶液中能形成正吸附,而表面惰性物质能在溶液中形成负吸附。

1876年Gibbs JW从热力学原理推导出定温下溶液的浓度 c 、表面张力 σ 和吸附量 Γ 之间的定量关系

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T \quad (13.4)$$

式中 Γ 表示溶液单位表面与溶液内部相比时溶质的过剩量(即吸附量),单位是 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。 T 为绝对温度, R 为摩尔气体常数。 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T$ 为温度 T 时溶液表面张力随溶液浓度的变化率。式(13.4)的物理意义是:当温度一定,若加入溶质能降低溶剂表面张力,即 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T < 0$,则 $\Gamma > 0$,说明溶液表层中溶质的量大于溶液内部,即为正吸附;反之,若加入溶质能增加溶剂表面张力,即 $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c} \right)_T > 0$,则 $\Gamma < 0$,说明溶液内部溶质量大于溶液表层,即为负吸附。

(二) 表面活性剂的结构

表面活性剂分子中一般都含有两类基团。一类是**疏水性**(hydrophobic)或**亲脂性**(lipophilic)非极性基团,它们是一些直链的或带有侧链的有机烃基。另一类为**亲水性**(hydrophilic)极性基团,如 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{SH}$ 及 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 等。具有性质相反的两亲性基团是表面活性剂在化学结构上共同的特征(图13-14)。以肥皂(脂肪酸钠盐)为例,当它溶入水中,亲水的羧基端进入水中,而亲脂的长碳氢链端则力图离开水相。若水中肥皂的量不大,它就主要集中在水的表面定向排列(图13-15)。可见,由于表面活性剂的两亲性,它就有集中在溶液表面的倾向(或集中在不相混溶两种液体的界面,或集中在液体和固体的接触界面),从而降低表面张力(或界面张力)和系统的自

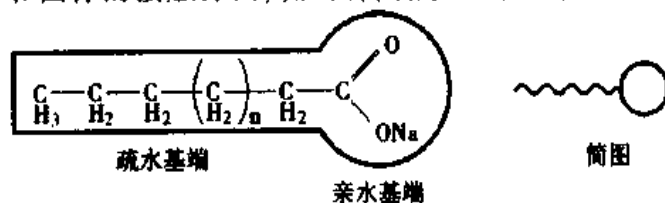


图13-14 表面活性剂(脂肪酸盐)示意图

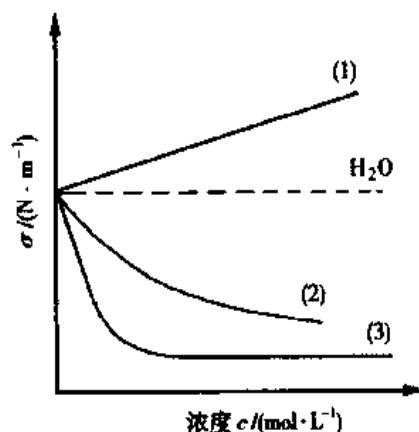


图13-13 不同溶质水溶液表面张力的变化

由能。

表面活性物质在生命科学中有重要的意义。如构成细胞膜的脂类(磷脂、糖脂等)以及由胆囊分泌的胆汁酸盐都是表面活性物质。

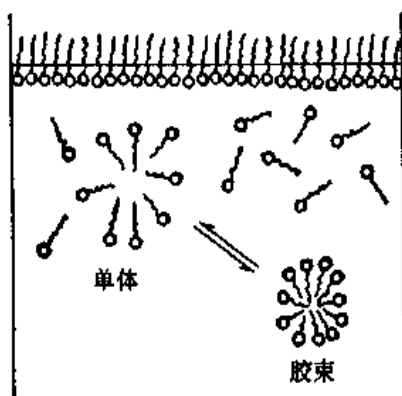


图 13-15 胶束形成示意图

目前在医药上使用的表面活性剂很多,按其分子在水中能否解离可分为离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂两大类。前者又可由解离后活性离子所带电荷分成阴离子、阳离子和两性离子表面活性剂。

非离子型表面活性剂是以在水中不解离的羟基($-OH$)或以醚键($-O-$)结合为亲水基的表面活性剂。根据亲水基种类,它分为聚乙二醇型($R-O-(CH_2CH_2O)_2H$)及多元醇型($R-COOCH_2C(CH_2OH)_3$)两类。多元醇型中的聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸盐,商品名为吐温(Tween)的醚类化合物,是常用难溶性药物的增溶剂及水包油型浮状液的乳化剂。

阴离子表面活性剂分子由疏水基及阴离子亲水基组成。脂肪酸盐(肥皂类)是常见的阴离子表面活性剂,它的脂肪酸烃链一般在 $C_{11} \sim C_{17}$ 之间,通式为 $RCOO^- M$ 。其金属为碱金属、碱土金属及 NH_4^+ 。其他如硫酸盐($R-OSO_3Na$)中的十二烷基硫酸钠(SDS)是常用的阴离子表面活性剂。

阳离子表面活性剂分子中与疏水基相连的亲水基是阳离子,在医药上较重要的是季胺盐型阳离子表面活性剂。如新洁尔灭是常用的外用消毒杀菌的阳离子表面活性剂。

两性离子表面活性剂是指与分子疏水基烃链相连的既有阳离子也有阴离子,是两者结合在一起的两性表面活性剂,主要有氨基酸型(RNH_2CHCH_2COOH)和甜菜碱型($RN^+H_2(CH_2)_2CH_2COO^-$)两类。两性离子表面活性剂主要用于去污和杀菌。

二、缔合胶体

若干纯水中加入极少量表面活性剂,它被吸附在水相表面定向排列形成薄膜。可是当进入水中的表面活性剂达到一定量时,在分子表面膜形成的同时,表面活性剂也逐渐聚集起来,互相把疏水基靠在一起,形成亲水基朝向水而疏水基在外的直径在胶体分散相粒子大小范围的缔合体,这种缔合体称为胶束(micelle)(图 13-15)。由于胶束的形成减小了疏水基与水的接触面积,从而使系统稳定。由胶束形成的溶液称为缔合胶体。缔合胶体是热力学稳定系统。

开始形成胶束时表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration, CMC)。表面活性剂的临界胶束浓度的数值受温度、表面活性剂用量、分子缔合程度、溶液的 pH 以及电解质存在的影响。

在浓度接近 CMC 的缔合胶体中,胶束有相近的缔合数并呈球形结构。当表面活性剂浓度不断增大时,由于胶束的大小或缔合数增多,不再保持球形结构而成为圆柱形乃至板层形(图 13-16)。



图 13-16 各种胶束形状示意图

表面活性剂可使不溶于水的动植物油脂或其他有机物裹在其中形成胶束,这种作用称为增溶。肥皂或合成洗涤剂用于洗涤服装上的油渍就是利用其增溶作用。

三、乳状液

乳状液(emulsion)是以液体为分散相分散在另一种不相溶的液体中所成的粗分散系。其中一相是水,另一相统称为油(包括极性小的有机溶剂)。乳状液中的分散相颗粒较大,可在一般光学显微镜的视野中观察到。

乳状液属于热力学不稳定系统。例如,将两种不相混溶的液体(油和水)加以剧烈振摇,油、水滴就互相分散,但静置一段时间后,两液体即分层,不能得到稳定的乳状液。这是因为液滴分散后,系统的界面自由能大为增高,当细小液滴相互碰撞时,会自动结合,使系统的自由能降低。要想得到稳定的乳状液,就必须有使乳状液稳定的第三种物质存在,这种物质称乳化剂(emulsifying agent),乳化剂所起作用称乳化作用。常用的乳化剂是一些表面活性剂。食物中的油脂进入人体后要先乳化,使之成为极小的乳滴,才容易被肠壁吸收,此时胆汁酸盐是乳化剂。

于乳状液中加入表面活性剂,表面活性剂的亲水基朝向水相,而疏水基朝向油相,表面活性剂分子在两相界面上作定向排列,其结果不仅降低了相界面张力,而且还在细小液滴周围形成一层保护膜,使乳状液得以稳定。乳状液中的水相以“水”或“W”表示;油相以“油”或“O”表示。显然,不论是“油”或“水”均可为分散相也可为分散介质,因此乳状液可分为“水包油”(O/W型)和“油包水”(W/O型)两种类型。乳状液的类型主要取决于乳化剂,如钠肥皂形成O/W型乳状液,因为钠肥皂大大降低水的界面能,水滴不易形成;而钙肥皂只能溶于油而降低油的界面张力,故形成W/O型乳状液。图13-17是两种不同类型乳状液的示意图。

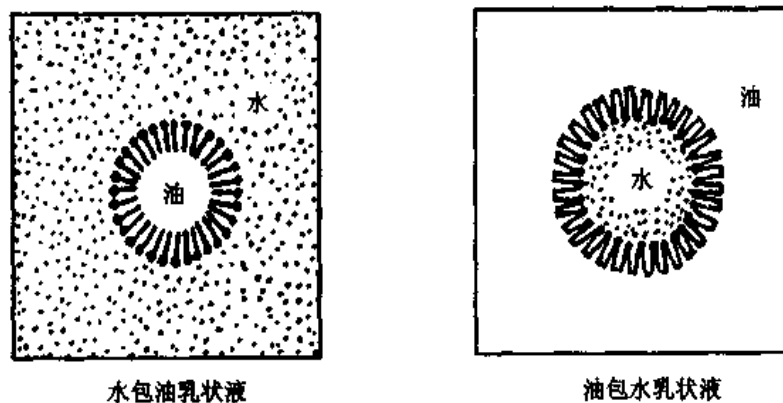


图 13-17 两种不同类型乳状液示意图

在医药卫生实践和日常生活中常遇到乳状液,如食用乳汁、药用的鱼肝油乳剂以及临床上用的脂肪乳剂输液等都是各种形式的乳状液。为了加大用药剂量,注射用药剂通常是W/O型乳状液,在乳状液降解时药剂就缓慢地为机体吸收。如Salk等发现乳化的流行性感疫苗治疗的病人所显示的抗体水平约为平常方法治疗的十倍,且能保

持二年以上。

乳状液的类型可用染色法或稀释法来鉴别。染色法的原理是将少量只溶于油而不溶于水的染料加于乳状液中,轻轻振摇后,在显微镜下观察,如整个乳状液呈染料的颜色,此为 W/O 型乳状液,如若只见分散相液滴呈染料的颜色,则为 O/W 型乳状液。稀释法是根据乳状液易被分散介质稀释的道理来鉴别的,方法是将乳状液置于洁净的玻璃片上,然后滴加水,能与水均匀混合的为 O/W 型乳状液,否则为 W/O 型乳状液。

第五节 胶体与医学

几十年来,胶体化学已经深入到药学、生理学、临床医学的许多方面。在一些交叉领域中,胶体化学发挥着愈来愈重要的作用。

一、人工肝与人工肺

吸附型人工肝实质上是一个装满吸附剂的血液灌流器,将病人的动脉血引入灌流器,利用吸附剂的吸附作用清除掉某些外源性或内源性毒物,血液经净化后再由静脉输回。目前,血液灌流主要用于过敏药物急救及肝功能衰竭病人的治疗。

吸附型人工肝的关键材料是吸附剂。它必须符合医用吸附剂的特殊要求,如对人体无毒又有化学稳定性;无颗粒脱落;具有良好的血液相容性等。活性炭是一种比较好的广谱吸附剂,但吸附选择性差,机械强度低,脱落的微粒易造成微血管栓塞。更重要的是活性炭的血液相容性差,会引起血小板和白细胞大量破坏。1970年,Chang 采用包膜活性炭成功地解决了这一难题。可用于包膜的材料有白蛋白、交联明胶等。可用于吸附型人工肝的医用吸附剂还有树脂、氧化淀粉等。用甲壳素制备的新型吸附剂也具有很好的吸附性和血液相容性。

人工肺是通过血气变换调节血液中 O_2 和 CO_2 含量,以代替人体肺功能的一种装置。它广泛用于呼吸衰竭病人的抢救,辅助循环,肢体和器官灌流等。目前采用的大都是仿照肺泡的气体交换原理设计的膜式人工肺。它是一种 W/O 型液膜,选用对 O_2 和 CO_2 均有很好溶解能力的有机碳氟化合物作膜材料,经合适乳化剂乳化而成。将充满 O_2 的液膜分散到血液中,形成无数微滴。在微滴-血液界面上, O_2 不断渗透到血液中,而血液中过量的 CO_2 则透过液膜,扩散到内水相中,这样就实现了供氧与排除 CO_2 的双重目的,起到了肺的气体交换功能。液膜式人工肺具有许多优点。由于血液中的蛋白质未与大量 O_2 直接接触,因而避免了供氧时其在血-气界面变性;另外,由于气体交换是在无数小液滴表面进行的,这就大大增加了 O_2 与 CO_2 交换的传质表面积,所以气体交换的效率很高。

二、医用高分子材料的血液相容性

生物体自身具有排斥异物和维持自己再生的能力,而高分子材料不具备这种生命力,用界面化学理论阐明生物体与高分子材料接触时的界面特性,是研究和制备生物相容性(特别是血液相容性)医用高分子材料的重要途径。例如为当血液与高分子材料接触时,血液会在材料表面凝固并形成血栓。因此,高分子材料的表面能、对蛋白质选择吸附能力、蛋白质分子在材料表面的定向排列以及蛋白质吸附后的变性状况等都直接反映了高分子材料的血液相容性能力。如果血浆-高分子材料界面自由能较高,则会有许多蛋白质分子在界面上吸附,这时它们的结构发生了明显变化,最终导致血栓形成;如果血浆-高分子材料界面自由能较低,吸附的热力学推动力较小,血浆蛋白吸附时其结构仅发生较小变化,因而不形成多层吸附;如果血浆-高分子材料界面自由能很低,则血液中的蛋白质在材料表面

不发生明显的吸附作用,具有很好的血液相容性。通过表面修饰来改善高分子材料的血液相容性,是目前医用高分子材料最活跃的研究领域。自从将肝素离子结合于高分子材料表面制得血液相容性材料以来,这方面的研究获得很大发展。主要方法有将高分子材料表面肝素化,在材料表面固定尿激酶,生成伪内膜表面等,有的已经获得临床应用。

三、控制释放给药与靶向给药

控制释放给药简称控释给药,许多药物剂型都是依据胶体化学原理设计的。控释给药装置可以按预定的时间和程序有控制地将药物释放入血液循环或病灶区域,以使血药浓度维持在有效治疗范围内。目前采用的剂型和给药方式主要微型胶囊、渗透泵、透皮给药等。

用合适的高分子材料包裹固体或液体药物,制成半透性或密封的微型胶囊微粒,直径一般介于 $5\sim 400\mu\text{m}$ 之间。长效避孕药复方甲地孕酮微囊针剂就是一例。

渗透泵是以渗透压为动力的药物控释装置。当泵内固体药物未溶完时,其释药速度不变。因此,可以通过改变半透膜的渗透性和泵内药物的含量等方法控制释药速度和时间。正研制的有口服渗透泵,微型渗透泵等。

透皮给药是利用药物在皮肤两侧浓度差,经扩散使药物透过皮肤进入局部靶组织或血液循环系统,从而发挥治疗作用的一种给药方式。其优点是避免了肝脏的首过效应,药效时间长,血药浓度恒定,使用方便等。已应用的有东莨菪碱透皮制剂和硝酸甘油透皮制剂。前者贴于耳后,用于防治晕船;后者贴于左胸部,用于防治心绞痛。

靶向给药是将药物与合适的载体结合,制成某种剂型,借助载体对靶组织的亲和性和特异性使药物在靶部位集中,或通过控制微粒的大小使药物达到靶部位,从而达到降低剂量,提高疗效和减少毒副作用的目的。靶向给药中的很多载体,如乳剂、混悬剂、微囊、微球、脂质体等都属于胶体或粗分散体系。

不同类型的乳剂可以使药物具有不同的靶向性。 O/W 型乳剂经静脉注射后,油滴主要聚集于肺、肝和肾中;而 W/O 型乳剂则多聚集于淋巴系统。例如用含抗癌药物的 W/O 型乳剂治疗淋巴系统肿瘤可以显著提高疗效。

混悬剂主要有纳米囊、微球、磁性微球等。在这些分散系统中,分散相颗粒大小、表面电荷、表面疏水性等对药物靶向性有重要影响。大颗粒混悬剂主要沉积于肺部,小颗粒则对肝和脾有靶向性;颗粒的表面电荷愈多,其从血液中的清除率愈高;疏水性颗粒易被巨噬细胞所提取。

纳米囊是以天然或合成高分子材料包裹药物形成的微粒分散系统,其粒径多介于 $50\sim 200\text{nm}$ 之间,很易被网状内皮系统吸收,对这些组织的病变具有靶向性。

用人体血清蛋白制备的含药微球具有靶向性。通过调节微球粒径来控制药物的定向部位。静脉注射时,直径在 $15\sim 30\mu\text{m}$ 之间的微球几乎99%沉积于肺毛细血管,而直径为 $1\sim 3\mu\text{m}$ 的微球90%沉积于肝脏。通过在微球表面连接特异性抗体或在微球中包入磁性物质等方法将药物导向靶部位,称作“导弹制剂”,特别适用于抗肿瘤药物。

脂质体是由磷脂组成的一种人工膜。单层脂质体直径一般在 $25\sim 30\text{nm}$ 之间。脂质体具有导向性、选择性、缓释性并能降低药物的毒副作用,主要对肝、脾有靶向性。为了提高脂质体对靶组织的选择性和对肿瘤细胞的亲和性,人们正在研究各种可能的途径。例如,把载药脂质体与对抗特定细胞的免疫球蛋白结合起来,借助免疫球蛋白的特异性将脂质体导向靶细胞。又如改变载药脂质体的大小和表面性质,设计新型热敏脂质体、光敏脂质体及 pH 敏感脂质体等。

本章小结

分散相和分散介质组成分散系。按照分散相粒子的大小,可以把分散系分为真溶

液、胶体分散系和粗分散系三类。根据分散相和分散介质的存在状态,分散系又可分为均相系统和非均相系统。

胶体分散系统包括溶胶、高分子溶液和缔合胶体。它们的共同特征是分散相粒子的大小为 $1\sim 100\text{nm}$,扩散速度慢,能透过滤纸,不能透过半透膜。分散系的分散度常用比表面来表示。

溶胶是多相分散系统。多相性、高度分散性和热力学不稳定性是溶胶的基本特性。溶胶具有 Tyndall 现象、布朗运动和沉降平衡和电泳及电渗等光学、动力学和电学性质。

溶胶胶核界面的选择性吸附或胶核表面分子的离解可使胶粒带电。荷电胶核吸引反粒子形成水合双电层。胶核和吸附层组成胶粒,胶粒和扩散层合称胶团。胶粒存在着热力学电位和 ζ 电位, ζ 电位最显著的特点是易受加入电解质的影响。胶粒带电、胶粒表面水合膜的保护作用是溶胶稳定的主要因素。当溶胶的稳定因素受到破坏,即引起聚沉。其中最主要的是加入电解质所引起的聚沉。电解质聚沉能力的大小用临界聚沉浓度表示。带相反电荷的溶胶有相互聚沉能力。高分子溶液对溶胶有保护作用 and 敏化作用。

气溶胶是由极小的固体或液体粒子悬浮在气体介质中所形成的分散系统。预防医学中很重视气溶胶问题。

高分子化合物的碳链由链节连接而成,它的聚合度和相对分子质量都是平均值。高分子溶液是热力学稳定的均相系统,它的许多性质与分子链的柔性和溶剂有关。高分子化合物在形成溶液时要先溶胀再溶解,分子周围形成水合膜是高分子化合物溶液稳定的主要原因。

聚电解质溶液,如蛋白质溶液的溶解度、粘度、渗透压等性质,与蛋白质的荷电状态及荷电量相关。蛋白质处于等电状态,溶解度降低。调节溶液的 pH,容易使蛋白质沉淀。在蛋白质溶液中加入大量无机盐,可产生盐析作用而使蛋白质沉淀。

凝胶可分为刚性凝胶和弹性凝胶。凝胶的主要性质有溶胀、结合水和离浆。

用半透膜将聚电解质溶液与电解质溶液隔开,电解质离子在膜两侧呈不均匀分布,这种现象称为 Donnan 平衡。

能显著降低水的表面张力的物质称为表面活性剂。表面活性剂分子中一般都同时含有疏水性基团和亲水性基团,它有集中在溶液表面形成正吸附的倾向,从而降低表面张力和系统的自由能。

当进入水中的表面活性剂达到一定量时,便形成胶束。由胶束可形成热力学稳定的缔合胶体。开始形成胶束时表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度。胶束有球形、圆柱形乃至板层形结构。表面活性剂有增溶作用。

乳状液属于热力学不稳定的粗分散系统。于乳状液中加表面活性剂,可降低相界面张力,形成保护膜,使乳状液得以稳定。乳状液可分为“水包油”(O/W 型)和“油包水”(W/O 型)两种不同类型。

胶体化学已经深入到药学、生理学、临床医学的许多方面。在一些交叉领域中,发

挥着愈来愈重要的作用。

参 考 读 物

1. 周祖康, 马季铭译. (美) Hiemenz PC 著. 胶体与表面化学原理. 北京大学出版社, 1986
2. 周祖康等. 胶体化学基础. 北京大学出版社, 1987
3. 陈宇祺, 杨孔章. 胶体化学发展简史. 化学通报, 1988, 3(6): 56
4. 曹宗顺等. 胶体化学与医学研究. 化学通报, 1991, (10): 21

习 题

1. 汞蒸气易引起中毒, 若将液态汞(1)盛入烧杯中; (2)盛于烧杯中, 其上覆盖一层水; (3)散落成直径为 2×10^{-4} cm 的汞滴, 问哪一种引起的危害性最大? 为什么?

2. 20°C 及 100kPa 的压力下, 把半径为 1.00mm 的水滴分散成半径为 $1.00 \times 10^{-3}\text{mm}$ 的小水滴。问需作多少焦耳的功? 已知在 20°C 时水的 σ 值为 $0.728\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. ($1\text{N} = 10^{-2}\text{J}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

3. 将 $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液 12ml 和 $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 溶液 100ml 混合以制备 AgCl 溶胶, 试写出此溶胶胶团式并画出胶团的构造示意图。

4. 将等体积的 $0.008\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 和 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 混合制成 AgI 溶胶。现将 MgSO_4 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 及 AlCl_3 等三种电解质的同浓度等体积溶液分别滴加入上述溶胶后, 试写出三种电解质对溶胶聚沉能力的大小顺序。若将等体积的 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 和 $0.008\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 混合制成 AgI 溶胶, 试写出三种电解质对此溶胶聚沉能力的大小顺序。

5. 向溶胶中加入强电解质, 当离子强度由小变大时, ζ 电位将如何变化? 试用扩散双电层理论给予解释。

6. 人血清白蛋白(等电点 4.64)溶于由 $0.12\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaAc}$ 90ml 和 $0.090\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 10ml 混合成的缓冲溶液中, 试确定此蛋白质电泳的运动方向。

7. 溶胶与高分子溶液具有稳定性的原因是哪些? 用什么方法可以分别破坏它们的稳定性?

8. 什么是凝胶? 凝胶有哪些主要性质? 产生胶凝作用的先决条件是什么?

9. 何谓正吸附? 何谓负吸附? 试用 Gibbs 公式解释之。

10. 什么是表面活性剂? 试从其结构特点说明它能降低溶剂表面张力的原因。

11. 什么是临界胶束浓度? 在临界胶束浓度前后表面活性物质有什么不同表现?

12. 乳状液有哪些类型? 它们的含义是什么?

(魏祖期)

附 录

附录一 我国的法定计量单位

表 1 SI 基本单位

量的名称	单位名称	单位符号
长度	米	m
质量	千克(公斤)	kg
时间	秒	s
电流	安[培]	A
热力学温度	开[尔文]	K
物质的量	摩[尔]	mol
发光强度	坎[德拉]	cd

注:

1. 圆括号中的名称,是它前面的名称的同义词,下同。
2. 无方括号的量的名称与单位名称均为全称。方括号中的字,在不引起混淆、误解的情况下,可以省略。去掉方括号中的字即为其名称的简称,下同。
3. 本标准所称的符号,除特殊指明外,均指我国法定计量单位中所规定的符号以及国际符号,下同。
4. 人民生活和贸易中,质量习惯上称为重量。

表 2 包括 SI 辅助单位在内的具有专门名称的 SI 导出单位

量的名称	SI 导出单位		
	名称	符号	用 SI 基本单位和 SI 导出单位表示
[平面]角	弧度	rad	1 rad = 1 m/m = 1
立体角	球面度	sr	1 sr = 1 m ² /m ² = 1
频率	赫[兹]	Hz	1 Hz = 1 s ⁻¹
力,重力	牛[顿]	N	1 N = 1 kg·m/s ²
压力,压强,应力	帕[斯卡]	Pa	1 Pa = 1 N/m ²
能[量],功,热量	焦[耳]	J	1 J = 1 N·m
功率,辐[射能]通量	瓦[特]	W	1 W = 1 J/s
电荷[量]	库[仑]	C	1 C = 1 A·s
电压,电动势,电位	伏[特]	V	1 V = 1 W/A
电容	法[拉]	F	1 F = 1 C/V
电阻	欧[姆]	Ω	1 Ω = 1 V/A
电导	西[门子]	S	1 S = 1 Ω ⁻¹
磁通[量]	韦[伯]	Wb	1 Wb = 1 V·S
磁通[量]密度	特[斯拉]	T	1 T = 1 Wb/m ²
电感	亨[利]	H	1 H = 1 Wb/A

续表

量的名称	SI 导出单位		
	名称	符号	用 SI 基本单位和 SI 导出单位表示
摄氏温度	摄氏度	℃	1 ℃ = 1 K
光通量	流[明]	lm	1 lm = 1 cd·sr
[光]照度	勒[克斯]	lx	1 lx = 1 lm/m ²
[放射性]活度	贝可[勒尔]	Bq	1 Bq = 1 s ⁻¹
吸收剂量 比授(予)能 比释功能	戈[瑞]	Gy	1 Gy = 1 J/kg
剂量当量	希[沃特]	Sv	1 Sv = 1 J/kg

表 3 SI 词头

因数	词头名称		符号
	英文	中文	
10 ²⁴	yotta	尧[它]	Y
10 ²¹	zetta	泽[它]	Z
10 ¹⁸	exa	艾[克萨]	E
10 ¹⁵	peta	拍[它]	P
10 ¹²	tera	太[拉]	T
10 ⁹	giga	吉[咖]	G
10 ⁶	mega	兆	M
10 ³	kilo	千	k
10 ²	hecto	百	h
10 ¹	deca	十	da
10 ⁻¹	deci	分	d
10 ⁻²	centi	厘	c
10 ⁻³	milli	毫	m
10 ⁻⁶	micro	微	μ
10 ⁻⁹	nano	纳[诺]	n
10 ⁻¹²	pico	皮[可]	p
10 ⁻¹⁵	femto	飞[姆托]	f
10 ⁻¹⁸	atto	阿[托]	a
10 ⁻²¹	zepto	仄[普托]	z
10 ⁻²⁴	yocto	[科托]	y

表 4 可与国际单位制单位并用的我国法定计量单位

量的名称	单位名称	单位符号	与 SI 单位的关系
时 间	分	min	1 min = 60s
	[小]时	h	1 h = 60 min = 3 600s
	日,(天)	d	1 d = 24h = 86 400s

续表

量的名称	单位名称	单位符号	与 SI 单位的关系
〔平面〕角	度	°	$1^\circ = (\pi/180)\text{rad}$
	〔角〕分	'	$1' = (1/60)^\circ = (\pi/10\ 800)\text{rad}$
	〔角〕秒	"	$1'' = (1/60)' = (\pi/648\ 000)\text{rad}$
体积	升	l, L	$1\ \text{l} = 1\text{dm}^3$
质量	吨 原子质量单位	t u	$1\text{t} = 10^3\text{kg}$ $1\text{u} \approx 1.660\ 540 \times 10^{-27}\text{kg}$
旋转速度	转每分	r/min	$1\ \text{r/min} = (1/60)\text{s}$
长度	海里	n mile	$1\ \text{n mile} = 1\ 852\ \text{m}$ (只用于航程)
速度	节	kn	$1\ \text{kn} = 1\ \text{n mile/h} = (1\ 852/3\ 600)\text{m/s}$ (只用于航行)
能	电子伏	eV	$1\ \text{eV} \approx 1.602\ 177 \times 10^{-19}\text{J}$
级差	分贝	dB	
线密度	特〔克斯〕	tex	$1\ \text{tex} = 10^{-6}\text{kg/m}$
面积	公顷	hm ²	$1\ \text{hm}^2 = 10^4\text{m}^2$

注:

1. 平面角单位度、分、秒的符号在组合单位中采用(°)、(′)、(″)的形式。

例如,不用°/s 而用(°)/s。

2. 升的两个符号属同等地位,可任意选用。

3. 公顷的国际通用符号为 ha。

附录二 一些物理和化学的基本常数

量的名称	符号	数值	单位	备注
电磁波在真空中的速度	c, c_0	299 792 458	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	准确值
真空导磁率	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$ $1.256\ 637 \times 10^{-6}$	$\text{H}\cdot\text{m}^{-1}$	准确值
真空介电常数 $\epsilon_0 = 1/\mu_0 c_0^2$	ϵ_0	$10^7/(4\pi \times 299\ 792\ 458^2)$ $8.854\ 188 \times 10^{-12}$	$\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$	准确值
引力常量 $F = Gm_1 m_2 / r^2$	G	$(6.672\ 59 \pm 0.000\ 85) \times 10^{-11}$	$\text{N}\cdot\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-2}$	
普朗克常量 $h = h/2\pi$	h	$(6.626\ 075\ 5 \pm 0.000\ 004\ 0) \times 10^{-34}$	J·s	
	\hbar	$(1.054\ 572\ 66 \pm 0.000\ 000\ 63) \times 10^{-34}$	J·s	
元电荷	e	$(1.602\ 177\ 33 \pm 0.000\ 000\ 49) \times 10^{-19}$	C	
电子〔静〕质量	m_e	$(9.109\ 389\ 7 \pm 0.000\ 005\ 4) \times 10^{-31}$	kg	
		$(5.485\ 799\ 03 \pm 0.000\ 000\ 13) \times 10^{-4}$	u	

续表

量的名称	符号	数值	单位	备注
质子(静)质量	m_p	$(1.672\ 623\ 1 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27}$ $(1.007\ 276\ 470 \pm 0.000\ 000\ 012)$	kg u	
精细结构常数 $\alpha = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\hbar c}$	α	$(7.297\ 353\ 08 \pm 0.000\ 000\ 33) \times 10^{-3}$	1	
里德伯常量 $R_\infty = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 a_0 \hbar c}$	R_∞	$(1.097\ 373\ 153\ 4 \pm 0.000\ 000\ 001\ 3) \times 10^7$	m^{-1}	
阿伏加德罗常数 $L = N/n$	L, N_A	$(6.022\ 136\ 7 \pm 0.000\ 003\ 6) \times 10^{23}$	Mol^{-1}	
法拉第常数 $F = Le$	F	$(6.648\ 530\ 9 \pm 0.000\ 002\ 9) \times 10^4$	$C \cdot mol^{-1}$	
摩尔气体常数 $pV_m = RT$	R	$(8.314\ 510 \pm 0.000\ 070)$	$J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	
玻耳兹曼常数 $k = R/T$	k	$(1.380\ 658 \pm 0.000\ 012) \times 10^{-23}$	$J \cdot K^{-1}$	
斯忒藩—玻耳兹曼常量 $\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}$	σ	$(5.670\ 51 \pm 0.000\ 19) \times 10^{-8}$	$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$	
质子质量常量	m_u	$(1.660\ 540\ 2 \pm 0.000\ 001\ 0) \times 10^{-27}$	kg	原子质量单位 1u = $(1.660\ 540\ 2 \pm 0.000\ 0010) \times 10^{-27}$ kg

附录三 平衡常数表

表1 水的离子积常数

温度/(℃)	pK_w	温度/(℃)	pK_w	温度/(℃)	pK_w
0	14.944	35	13.680	75	12.699
5	14.734	40	13.535	80	12.598
10	14.535	45	13.396	85	12.510
15	14.346	50	13.262	90	12.422
20	14.167	55	13.137	95	12.341
24	14.000	60	13.017	100	12.259
25	13.997	65	12.908		
30	13.833	70	12.800		

本表数据录自 Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed. 1985.5~7

表 2 弱电解质在水中的解离常数

酸化合物	温度/(℃)	分步	pK _a	酸化合物	温度/(℃)	分步	pK _a
砷酸	25	1	2.26	硫酸	25	2	1.99
	25	2	6.76	亚硫酸	25	1	1.85
	25	3	11.29		25	2	7.2
亚砷酸	25		9.29	铁离子	25	—	9.25
硼酸	20	1	9.27	甲酸	20	1	3.75
碳酸	25	1	6.35	乙(醋)酸	25	1	4.76
	25	2	10.33	丙酸	25	1	4.86
铬酸	25	1	0.74	一氟乙酸	25	1	2.85
	25	2	6.49	草酸	25	1	1.23
氢氟酸	25	—	3.20		25	2	4.19
	25	—	9.21	柠檬酸	20	1	3.14
氢硫酸	25	1	7.05		20	2	4.77
	25	2	11.95		20	3	6.39
过氧化氢	25	—	11.62	巴比土酸	25	1	4.01
次溴酸	25	—	8.55	甲胺盐酸盐	25	1	10.63
次氯酸	25	—	7.40	二甲胺盐酸盐	25	1	10.68
次碘酸	25	—	10.5	乳酸	25	1	3.86
碘酸	25	—	0.78	乙胺盐酸盐	25	1	10.70
亚硝酸	25	—	3.25	苯甲酸	25	1	4.19
高碘酸	25	—	1.64	苯酚	20	1	9.89
磷酸	25	1	2.16	邻苯二甲酸	25	1	2.89
	25	2	7.21		25	2	5.51
	25	3	12.32	Tris-HCl	37	1	7.85
正硅酸	30	1	9.9	氨基乙酸盐酸盐	25	1	2.35
	30	2	11.80		25	2	9.78
	30	3	12.0				

本表数据主要来自 Robert C. Weast. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80th ed. 1999~2000.

表 3 一些难溶化合物的溶度积(25℃)

化合物	K _{sp}	化合物	K _{sp}	化合物	K _{sp}
AgAc	1.94 × 10 ⁻³	CdCO ₃	1.0 × 10 ⁻¹²	LiCO ₃	8.15 × 10 ⁻⁴
AgBr	5.38 × 10 ⁻¹³	CdF ₂	6.44 × 10 ⁻³	MgCO ₃	6.82 × 10 ⁻⁶
AgBrO ₃	5.34 × 10 ⁻⁵	Cd(IO ₃) ₂	2.50 × 10 ⁻⁸	MgF ₂	5.16 × 10 ⁻¹¹
AgCN	5.97 × 10 ⁻¹⁷	Cd(OH) ₂	7.2 × 10 ⁻¹⁵	Mg(OH) ₂	5.61 × 10 ⁻¹²
AgCl	1.77 × 10 ⁻¹⁰	CdS	1.40 × 10 ⁻²⁹	Mg ₃ (PO ₄) ₂	1.04 × 10 ⁻²⁴
AgI	8.52 × 10 ⁻¹⁷	Cd ₃ (PO ₄) ₂	2.53 × 10 ⁻³³	MnCO ₃	2.24 × 10 ⁻¹¹
AgIO ₃	3.17 × 10 ⁻⁸	Co ₃ (PO ₄) ₂	2.05 × 10 ⁻³⁵	Mn(IO ₃) ₂	4.37 × 10 ⁻⁷
AgSCN	1.03 × 10 ⁻¹²	CuBr	6.27 × 10 ⁻⁹	Mn(OH) ₂	2.06 × 10 ⁻¹³
Ag ₂ CO ₃	8.46 × 10 ⁻¹²	CuC ₂ O ₄	4.43 × 10 ⁻¹⁰	MnS	4.65 × 10 ⁻¹⁴
Ag ₂ C ₂ O ₄	5.40 × 10 ⁻¹²	CuCl	1.72 × 10 ⁻⁷	NiCO ₃	1.42 × 10 ⁻⁷

续表

化合物	K_{sp}	化合物	K_{sp}	化合物	K_{sp}
Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}	CuI	1.27×10^{-12}	$Ni(IO_3)_2$	4.71×10^{-5}
Ag_2S	6.69×10^{-50}	CuS	1.27×10^{-36}	$Ni(OH)_2$	5.48×10^{-16}
Ag_2SO_3	1.50×10^{-14}	$CuSCN$	1.77×10^{-13}	NiS	1.07×10^{-21}
Ag_2SO_4	1.20×10^{-5}	Cu_2S	2.26×10^{-48}	$Ni_3(PO_4)_2$	4.74×10^{-32}
Ag_3AsO_4	1.03×10^{-22}	$Cu_3(PO_4)_2$	1.40×10^{-37}	$PbCO_3$	7.40×10^{-14}
Ag_3PO_4	8.89×10^{-17}	$FeCO_3$	3.13×10^{-11}	$PbCl_2$	1.70×10^{-5}
$Al(OH)_3$	1.1×10^{-33}	FeF_2	2.36×10^{-6}	PbF_2	3.3×10^{-8}
$AlPO_4$	9.84×10^{-21}	$Fe(OH)_2$	4.87×10^{-17}	PbI_2	9.8×10^{-9}
$BaCO_3$	2.58×10^{-9}	$Fe(OH)_3$	2.79×10^{-39}	$PbSO_4$	2.53×10^{-8}
$BaCrO_4$	1.17×10^{-10}	FeS	1.59×10^{-19}	PbS	9.04×10^{-29}
BaF_2	1.84×10^{-7}	HgI_2	2.90×10^{-29}	$Pb(OH)_2$	1.43×10^{-20}
$Ba(IO_3)_2$	4.01×10^{-9}	HgS	6.44×10^{-53}	$Sn(OH)_2$	5.45×10^{-27}
$BaSO_4$	1.08×10^{-10}	Hg_2Br_2	6.40×10^{-23}	SnS	3.25×10^{-28}
$BiAsO_4$	4.43×10^{-10}	Hg_2CO_3	3.6×10^{-17}	$SrCO_3$	5.60×10^{-10}
CaC_2O_4	2.32×10^{-9}	$Hg_2C_2O_4$	1.75×10^{-13}	SrF_2	4.33×10^{-9}
$CaCO_3$	3.36×10^{-9}	Hg_2Cl_2	1.43×10^{-18}	$Sr(IO_3)_2$	1.14×10^{-7}
CaF_2	3.45×10^{-10}	Hg_2F_2	3.10×10^{-6}	$SrSO_4$	3.44×10^{-7}
$Ca(IO_3)_2$	6.47×10^{-6}	Hg_2I_2	5.2×10^{-29}	$ZnCO_3$	1.46×10^{-10}
$Ca(OH)_2$	5.02×10^{-6}	Hg_2SO_4	6.5×10^{-7}	ZnF_2	3.04×10^{-2}
$CaSO_4$	4.93×10^{-5}	$KClO_4$	1.05×10^{-2}	$Zn(OH)_2$	3.10×10^{-17}
$Ca_3(PO_4)_2$	2.53×10^{-33}	$K_2[PtCl_6]$	7.48×10^{-6}	ZnS	2.93×10^{-25}

本表资料主要引自 Weast RC. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 80th ed. 1999 - 2000.

表 4 金属配合物的稳定常数

配体及金属离子	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$
氨(NH_3)						
Co^{2+}	2.11	3.74	4.79	5.55	5.73	5.11
Co^{3+}	6.7	14.0	20.1	25.7	30.8	35.20
Cu^{2+}	4.31	7.98	11.02	13.32	(12.86)	
Hg^{2+}	8.8	17.5	18.5	19.28		
Ni^{2+}	2.8	5.04	6.77	7.96	8.71	8.74
Ag^+	3.24	7.05				
Zn^{2+}	2.37	4.81	7.31	9.46		
Cd^{2+}	2.65	4.75	6.19	7.12	6.80	5.14
氯离子(Cl^-)						
Sb^{3+}	2.26	3.49	4.18	4.72	(4.72)	(4.11)
Bi^{3+}	2.44	4.74	5.04	5.64		
Cu^+		5.5				
Pt^{2+}		11.5	14.5	16.0		
Hg^{2+}	6.74	13.22	14.07	15.07		

续表

配体及金属离子	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$
Au ³⁺		9.8				
Ag ⁺	3.04	5.04	(5.04)	(5.30)		
氰离子(CN ⁻)						
Au ⁺		38.3				
Cd ²⁺	5.48	10.60	(15.23)	(18.78)		
Cu ⁺		24.0	28.59	30.30		
Fe ²⁺						35
Fe ³⁺						42
Hg ²⁺				41.4		
Ni ²⁺				31.3		
Ag ⁺		21.10	21.7	20.6		
Zn ²⁺				16.7		
氟离子(F ⁻)						
Al ³⁺	6.10	11.15	15.00	17.75	19.37	19.84
Fe ³⁺	5.28	9.30	12.06		(15.77)	
碘离子(I ⁻)						
Bi ³⁺	3.63			14.95	16.80	18.80
Hg ²⁺	12.87	23.82	27.60	29.83		
Ag ⁺	6.58	11.74	13.68			
硫氰酸根(SCN ⁻)						
Fe ³⁺	2.95	3.36				
Hg ²⁺		17.47		21.23		
Au ⁺		23		42		
Ag ⁺		7.57	9.08	10.08		
硫代硫酸根(S ₂ O ₃ ²⁻)						
Ag ⁺	8.82	13.46	(14.15)			
Hg ²⁺		29.44	31.90	33.24		
Cu ⁺	10.27	12.22	13.84			
醋酸根(CH ₃ COO ⁻)						
Fe ³⁺	3.2					
Hg ²⁺		8.43				
Pb ²⁺	2.52	4.0	6.4	8.5		
枸橼酸根(按 L ³⁻ 配体)						
Al ³⁺	20.0					
Co ²⁺	12.5					
Cd ²⁺	11.3					
Cu ²⁺	14.2					
Fe ²⁺	15.5					
Fe ³⁺	25.0					
Ni ²⁺	14.3					

续表

配体及金属离子	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_3$	$\lg\beta_4$	$\lg\beta_5$	$\lg\beta_6$
Zn ²⁺	11.4					
乙二胺 (H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂)						
Co ²⁺	5.91	10.64	13.94			
Cu ²⁺	10.67	20.00	21.00			
Zn ²⁺	5.77	10.83	14.11			
Ni ²⁺	(7.52)	(13.80)	18.33			
草酸根(C ₂ O ₄ ²⁻)						
Cu ²⁺	6.16	8.5				
Fe ²⁺	2.9	4.52	5.22			
Fe ³⁺	9.4	16.2	20.2			
Hg ²⁺		6.98				
Zn ²⁺	4.89	7.60	8.15			
Ni ²⁺	5.3	7.64	8.5			

录自 Lange's Handbook of Chemistry, 13th ed. 1985.5~7。该表中括号内的数据录自武汉大学, 分析化学(第四版), 北京: 高等教育出版社, 2000.324~329

附录四 一些物质的基本热力学数据

表 1 298.15K 的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成自由能和标准摩尔熵的数据

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Ag(s)	0	0	42.6
Ag ⁺ (aq)	105.6	77.1	72.7
AgNO ₃ (s)	-124.4	-33.4	140.9
AgCl(s)	-127.0	-109.8	96.3
AgBr(s)	-100.4	-96.9	107.1
AgI(s)	-61.8	-66.2	115.5
Ba(s)	0	0	62.5
Ba ²⁺ (aq)	-537.6	-560.8	9.6
BaCl ₂ (s)	-855.0	-806.7	123.7
BaSO ₄ (s)	-1473.2	-1362.2	132.2
Br ₂ (g)	30.9	3.1	245.5
Br ₂ (l)	0	0	152.2
C(dia)	1.9	2.9	2.4
C(gra)	0	0	5.7
CO(g)	-110.5	-137.2	197.7
CO ₂ (g)	-393.5	-394.4	213.8
Ca(s)	0	0	41.6

续表

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
Ca ²⁺ (aq)	-542.8	-553.6	-53.1
CaCl ₂ (s)	-795.4	-748.8	108.4
CaCO ₃ (s)	-1206.9	-1128.8	92.9
CaO(s)	-634.9	-603.3	38.1
Ca(OH) ₂ (s)	-985.2	-897.5	83.4
Cl ₂ (g)	0	0	223.1
Cl ⁻ (aq)	-167.2	-131.2	56.5
Cu(s)	0	0	33.2
Cu ²⁺ (aq)	64.8	65.5	-99.6
F ₂ (g)	0	0	202.8
F ⁻ (aq)	-332.6	-278.8	-13.8
Fe(s)	0	0	27.3
Fe ²⁺ (aq)	-89.1	-78.9	-137.7
Fe ³⁺ (aq)	-48.5	-4.7	-315.9
FeO(s)	-272.0	-251	61
Fe ₃ O ₄ (s)	-1118.4	-1015.4	146.4
Fe ₂ O ₃ (s)	-824.2	-742.2	87.4
H ₂ (g)	0	0	130.7
H ⁺ (aq)	0	0	0
HCl(g)	-92.3	-95.3	186.9
HF(g)	-273.3	-275.4	173.78
HBr(g)	-36.29	-53.4	198.70
HI(g)	265.5	1.7	206.6
H ₂ O(g)	-241.8	-228.6	188.8
H ₂ O(l)	-285.8	-237.1	70.0
H ₂ S(g)	-20.6	-33.4	205.8
I ₂ (g)	62.4	19.3	260.7
I ₂ (s)	0	0	116.1
I ⁻ (aq)	-55.2	-51.6	111.3
K(s)	0	0	64.7
K ⁺ (aq)	-252.4	-283.3	102.5
KI(s)	-327.9	-324.9	106.3
KCl(s)	-436.5	-408.5	82.6
Mg(s)	0	0	32.7
Mg ²⁺ (aq)	-466.9	-454.8	-138.1
MgO(s)	-601.6	-569.3	27.0
MnO ₂ (s)	-520.0	-465.1	53.1
Mn ²⁺ (aq)	-220.8	-228.1	-73.6
N ₂ (g)	0	0	191.6
NH ₃ (g)	-45.9	-16.4	192.8

续表

物质	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f G_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$
NH ₄ Cl(s)	-314.4	-202.9	94.6
NO(g)	91.3	87.6	210.8
NO ₂ (g)	33.2	51.3	240.1
Na(s)	0	0	51.3
Na ⁺ (aq)	-240.1	-261.9	59.0
NaCl(s)	-411.2	-384.1	72.1
O ₂ (g)	0	0	205.2
OH ⁻ (aq)	-230.0	-157.2	-10.8
SO ₂ (g)	-296.81	-300.1	248.22
SO ₃ (g)	-395.7	-371.1	256.8
Zn(s)	0	0	41.6
Zn ²⁺ (aq)	-153.9	-147.1	-112.1
ZnO(s)	-350.46	-320.5	43.65
CH ₄ (g)	-74.6	-50.5	186.3
C ₂ H ₂ (g)	227.4	209.9	200.9
C ₂ H ₄ (g)	52.4	68.4	219.3
C ₂ H ₆ (g)	-84.0	-32.0	229.2
C ₆ H ₆ (g)	82.9	129.7	269.2
C ₆ H ₆ (l)	49.1	124.5	173.4
CH ₃ OH(g)	-201.0	-162.3	239.9
CH ₃ OH(l)	-239.2	-166.6	126.8
HCHO(g)	-108.6	-102.5	218.8
HCOOH(l)	-425.0	-361.4	129.0
C ₂ H ₅ OH(g)	-234.8	-167.9	281.6
C ₂ H ₅ OH(l)	-277.6	-174.8	160.7
CH ₃ CHO(l)	-192.2	-127.6	160.2
CH ₃ COOH(l)	-484.3	-389.9	159.8
H ₂ NCONH ₂ (s)	-333.1	-197.33	104.60
C ₆ H ₁₂ O ₆ (s)	-1273.3	-910.6	212.1
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ (s)	-2226.1	-1544.6	360.2

本表数据主要录自 Lide DR. Handbook of Chemistry and Physics. 80th ed. New York: CRC Press, 1999~2000. 5-1~5-60。

表 2 一些有机化合物的标准摩尔燃烧热

化合物	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
CH ₄ (g)	-890.8	HCHO(g)	-570.7
C ₂ H ₂ (g)	-1301.1	CH ₃ CHO(l)	-1166.9
C ₂ H ₄ (g)	-1411.2	CH ₃ COCH ₃ (l)	-1789.9
C ₂ H ₆ (g)	-1560.7	HCOOH(l)	-254.6
C ₃ H ₈ (g)	-2219.2	CH ₃ COOH(l)	-874.2

续表

化合物	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	化合物	$\frac{\Delta_c H_m^\ominus}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
C ₅ H ₁₂ (l)	-3509.0	C ₁₇ H ₃₅ COOH 硬脂酸(s)	-11281
C ₆ H ₆ (l)	-3267.6	C ₆ H ₁₂ O ₆ 葡萄糖(s)	-2803.0
CH ₃ OH	-726.1	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 蔗糖(s)	-5640.9
C ₂ H ₅ OH	-1366.8	CO(NH ₂) ₂ 尿素(s)	-631.7

本表数据主要摘自 Lide DR, Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed, New York: CRC Press, 1999~2000, 5-89.

附录五 一些还原半反应的标准电极电位 φ^\ominus (298.15K)

半反应	φ^\ominus/V	半反应	φ^\ominus/V
$\text{Li}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.040 1	$\text{Cu}^{2+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cu}^+$	0.153
$\text{K}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.931	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0.172
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ba}$	-2.912	$\text{AgCl} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.222 33
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.868	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	0.268 08
$\text{Na}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.71	$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	0.341 9
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.70	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	0.373
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	0.401
$\text{Mn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mn}$	-1.185	$\text{I}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	0.535 5
$2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0.827 7	$\text{MnO}_4^- + e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	0.558
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.761 8	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_3^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	0.559
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.744	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.560
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightleftharpoons \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0.71	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.595
$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0.49	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	0.695
$\text{S} + 2e^- \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	-0.476 27	$\text{Fe}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{Cr}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$	-0.407	$\text{Ag}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	0.799 6
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.447	$\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}$	0.851
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403 0	$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	0.920
$\text{Tl}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Tl}$	-0.336	$\text{Br}_2(\text{l}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	1.066
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0.31	$2\text{IO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10e^- \rightleftharpoons \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1.195
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.28	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.229
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.257	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1.232
$\text{V}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{V}^{2+}$	-0.255	$\text{Tl}^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Tl}^+$	1.252
$\text{AgI} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	-0.152 24	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	1.358 27
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.137 5	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.507
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126 2	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.679
$\text{Fe}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.037	$\text{Au}^+ + e^- \rightleftharpoons \text{Au}$	1.692
$\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$	-0.036 6	$\text{Ce}^{4+} + e^- \rightleftharpoons \text{Ce}^{3+}$	1.72
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.000 00	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	1.776
$\text{AgBr} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	0.071 33	$\text{Co}^{3+} + e^- \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	1.92
$\text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	0.08	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	2.010
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	0.151	$\text{F}_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	2.866

本表数据主要摘自 Lide DR, Handbook of Chemistry and Physics, 80th ed, New York: CRC Press, 1999~2000.

附录六 希腊字母表

大写	小写	名称	读音	大写	小写	名称	读音
A	α	alpha	['ælfə]	N	ν	nu	[nju:]
B	β	beta	['bitə; 'beɪtə]	Ξ	ξ	xi	[ksai; zai; gzai]
Γ	γ	gamma	['gæmə]	O	ο	omicron	[ou'maikrən]
Δ	δ	delta	['deltə]	Π	π	pi	[pai]
E	ε	epsilon	[ep'saɪlnən; 'epsɪlnən]	P	ρ	rho	[rou]
Z	ζ	zeta	['zɪtə]	Σ	σ, s	sigma	['sɪgmə]
H	η	eta	['i:tə; 'eɪtə]	T	τ	tau	[tə:]
Θ	θ	theta	['θi:tə]	Υ	υ	upsilon	[ju:ps'aɪlən; 'ju:psɪlən]
I	ι	iota	[ai'outə]	Φ	φ, Φ	phi	[fai]
K	κ	kappa	['kæpə]	X	χ	chi	[kai]
Λ	λ	lambda	['læmdə]	Ψ	ψ	psi	[psai]
M	μ	mu	[mju:]	Ω	ω	omega	['oumɪgə]

习题参考答案

第一章

- $n(\text{NaOH}) = 0.25\text{mol}$; $n(\frac{1}{2}\text{CaCl}_2) = 5.00\text{mol}$; $n(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1.89\text{mol}$
- $c(\text{ZnCl}_2) = 3.47\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $b(\text{ZnCl}_2) = 3.95\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
- $c(\text{K}^+) = 5.1\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $c(\text{Cl}^-) = 103\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$
- $m(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6\cdot\text{H}_2\text{O}) = 27.5\text{g}$; $c(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.278\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $x(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 0.00526$
- $V = 1.4\text{L}$
- $n(\text{KI} + \frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = 4.00\text{mmol}$

第二章

- $p = 2.33\text{kPa}$
- (1) $x_{\text{A}}(\text{乙}) > x_{\text{A}}(\text{甲})$, 所以乙溶液的蒸气压大。(2) 乙溶液变浓, 甲溶液变稀。
(3) 进入甲溶液的水的质量 $m = 3.22\text{g}$
- $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$
- $M_r = 28.1$, $T_f = -1.85\text{ }^\circ\text{C}$
- $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2$
- S_8
- (4) $< (1) = (2) < (3)$
- (4) $> (2) > (3) > (1)$
- (1) 正确
- $M_r = 6.91 \times 10^4$
- $c_{\infty} = 280\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\Pi = 720\text{kPa}$ 。
- $M_r = 342.7$

第三章

- $0.60\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$
- $\Pi = 25\text{kPa}$, $\Pi' = 23\text{kPa}$
- $c(\text{NH}_3) = 0.185\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
- (1) 加 NaAc (2) $\text{pH} = 5.71$ (3) $\text{pH} = 13.95$
- 3.8×10^{-6}
- $\text{pH} = 2.94$
- ① $\text{pH} = 5.28$ ② $\text{pH} = 7.0$ ③ $\text{pH} = 8.34$ ④ $\text{pH} = 12.36$
- ① $\text{pH} = 7.21$ ② $\text{pH} = 10.33$
- $\text{PbI}_2: \{\text{Pb}^{2+}\} = 1.35 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

- $\text{PbSO}_4: [\text{Pb}^{2+}] = 1.59 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
17. (1) $S = 3.72 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (2) $[\text{Mn}^{2+}] = 3.72 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{OH}^-] = 7.44 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
- (3) $S = [\text{Mn}^{2+}] = 2.1 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (4) $S = 5.1 \times 10^{-6} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
18. 6.6g
19. (1) 7.21 (2) 644.6kPa (3) 350mmol·L⁻¹

第四章

3. (1) 缓冲范围 pH=8.27~10.27 (2) 缓冲范围 pH=3.86~5.86
(3) 缓冲范围 pH=9.63~11.63
4. $V(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 72\text{ml}$; $V(\text{Na}_2\text{HPO}_4) = 28\text{ml}$
5. 三种缓冲系 $\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaH}_2\text{PO}_4$ 缓冲范围 pH=1.16~3.16 $\beta_{\text{最大}} = 0.00288 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH}^{-1}$
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$ 缓冲范围 pH=6.21~8.21 $\beta_{\text{最大}} = 0.00288 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH}^{-1}$
 $\text{Na}_2\text{HPO}_4\text{-Na}_3\text{PO}_4$ 缓冲范围 pH=11.32~13.32 $\beta_{\text{最大}} = 0.00288 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH}^{-1}$
6. $\text{pH}_1 = 5.06$; $\text{pH}_2 = 4.94$
7. 4.07ml
8. $c(\text{共轭碱}) = 0.35 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
9. 0.62
10. 甲: pH=7.40(正常) 乙: pH=7.28(酸中毒) 丙: pH=7.70(碱中毒)
11. (2) $m(\text{共轭酸}) = 0.161\text{g}$; $V(\text{共轭碱}) = 34.0\text{ml}$ (3) $\beta = 0.0589 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{pH}^{-1}$
12. (1) $V(\text{HCl}) = 47.6\text{ml}$; (2) $m(\text{NaCl}) = 8.70\text{g}$

第五章

2. (1)(2)(4)均可直接滴定,均只有一个滴定突跃,(1)(2)可选用酚酞作指示剂,(4)可选用中性红作指示剂;(3)可直接滴定,有二个滴定突跃,选用中性红、酚酞作指示剂;(5)不可直接滴定
3. 变色范围为 8.11~10.11
4. 只有一个滴定突跃,可选用酚酞作指示剂
5. $9.813 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
6. $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.1657$; $\omega(\text{K}_2\text{CO}_3) = 0.8343$
7. (1) $m(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 0.3150\text{g}$, $RE = \pm 0.0635\%$ (2) $m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 0.5105\text{g}$,
 $RE = \pm 0.0392\%$
8. (1)5位;(2)3位;(3)2位;(4)1位;(5)2位;(6)1位~4位
9. $RE_{\text{甲}} = 0.04\%$ (准确度高); $RE_{\text{乙}} = 0.36\%$; $R_{\text{甲}} = 0.01\%$; $R_{\text{乙}} = 0.007\%$ (精密度高)
10. (1)0.0712;(2)5.34;(3)4.03
11. $c(\text{HCl}) = 0.09132 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $c(\text{NaOH}) = 0.09497 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
12. (1)偏小(2)偏大
13. 偏低
14. (1)0.60%; (2)1.82ml~18.18ml; (3) $9.62 \times 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{pH}^{-1}$

第六章

2. (1) - 3000J; (2) - 300J

4. (1) $40.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (2) $80.0\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; (3) $20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
5. 按(1)式 $\xi = 0.30\text{mol}$; 按(2)式 $\xi = 0.60\text{mol}$
7. $\Delta_r H_m^\ominus = 49.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
8. $\Delta_r H_m^\ominus = -1254\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
9. (1) $\text{O}_3(\text{g}) > \text{O}_2(\text{g}) > \text{O}_2(\text{l})$
 (2) $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s}) > \text{NaNO}_3(\text{s}) > \text{Na}_2\text{O}(\text{s}) > \text{NaCl}(\text{s}) > \text{Na}(\text{s})$
 (3) $\text{I}_2(\text{g}) > \text{Br}_2(\text{g}) > \text{Cl}_2(\text{g}) > \text{F}_2(\text{g}) > \text{H}_2(\text{g})$
10. ① $\Delta_r G_m^\ominus = 116.1\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$, 反应不能自发进行。
 ② $T > 1015\text{K}(742^\circ\text{C})$ 时, 反应自发进行。
11. $\Delta_r H_m^\ominus = -41.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r G_m^\ominus = -28.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = -42.26\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $S_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 189.1\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
12. (1) $\Delta_r G_m^\ominus = -228.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus = 1.1 \times 10^{40}$
 (2) $\Delta_r G_m^\ominus = 175.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus = 2.0 \times 10^{-31}$
 (3) $\Delta_r G_m^\ominus = -505.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus = 3.2 \times 10^{88}$
 (4) $\Delta_r G_m^\ominus = -334.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus = 2.6 \times 10^{60}$
 (5) $\Delta_r G_m^\ominus = -227.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $K^\ominus = 8.2 \times 10^{39}$
13. 6.35L
14. (1) $\Delta_r H_m^\ominus = -5640\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r S_m^\ominus = 513\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta_r G_m^\ominus = -5793\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (按 Gibbs 方程计) 或 $-5796\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (按标准自由能计)
 (2) $\Delta_r G_m^\ominus_{310.15} = -5799\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $30\% W_1 = -1740\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
15. $K_f^\ominus = 4.8 \times 10^2$; $\Delta_r G_m^\ominus = -28.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_r G_m^\ominus = -42.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{CO}(\text{g})$ 的还原能力比 $\text{H}_2(\text{g})$ 强
16. $[\text{ATP}] = 1.8 \times 10^{-8}\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\Delta_r G_m = -51.97\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
17. (2) $\Delta_r G_m^\ominus = 25.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 不能自发进行, $K^\ominus = 3.8 \times 10^{-5}$
 (3) $\Delta_r G_m = -11.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 反应能自发进行
18. 900K 时, $K^\ominus = 33.4$
19. $K_\varphi = 1.7 \times 10^{-10}$

第七章

5. (1) $0.13\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; (2) $0.098\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$; (3) $0.18\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$
6. (1) $3.2 \times 10^4\text{s}$; (2) 1.7g
7. (1) $0.014\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) $0.028\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; (3) $0.056\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
8. (1) $3.0 \times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; (2) 1.7s; (3) $1.6 \times 10^{-9}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
9. $t = 5.0\text{h}$
10. (1) $1.8 \times 10^{-3}\text{s}$; (2) 283k
11. E_a : $108\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 2.2 倍
12. E_a : $85.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; \bar{A} : 4.09×10^{12}
13. 金催化 7.0×10^{13} ; 铂催化 7.8×10^{24}
14. 1.2 倍
15. $1.83 \times 10^4\text{a}$

第八章

8. ① -0.068V , ② 0.818V , ③ 1.128V ,
 9. ① $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.270\text{V}$, MnO_4^- 离子能氧化 I^- 和 Br^- 离子
 ② $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 0.986\text{V}$, MnO_4^- 离子能氧化 I^- 不能氧化 Br^-
 10. ① $E^\ominus = 0.41\text{V}$, $\Delta G^\ominus = -79\text{kJ}$, $K = 7.0 \times 10^{13}$, ② (略)
 11. ① 硝酸可以氧化 Co 成为 Co^{2+} , ② 不可以。
 12. $\text{pH} = 3.02$
 14. 0.0888V , $(-)\text{Cu}|\text{Cu}^{2+}(1.0 \times 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})\|\text{Cu}^{2+}(1.0 \times 10^{-1}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})|\text{Cu}(+)$
 15. $0.02\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 16. $K_{\text{sp}} = 7.5 \times 10^{-4}$
 17. $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 18. $\text{pH} = 4.0$, $K_{\text{a}} = 1.0 \times 10^{-6}$
 19. 3.333%
 20. 98.08%

第九章

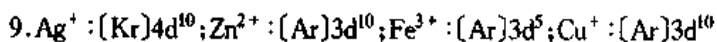
1. 略
 2. $\lambda = 1039\text{pm}$
 3. $\lambda = 6.6 \times 10^{-26}\text{nm}$, 很小, 可忽略, 说明子弹等宏观物质主要表现为粒子性。
 $\Delta x = 6.6 \times 10^{-29}\text{m}$, 很小, 可忽略, 说明子弹有确定的运动轨道。
 4. (1) 2p 能级 (2) 3d 能级 (3) 5f 能级 (4) 2p_y 轨道 (5) 4s 轨道
 5. $2, 0, 0, +1/2$; $2, 0, 0, -1/2$;
 $2, 1, 0, +1/2$; $2, 1, 1, +1/2$; $2, 1, -1, +1/2$ 。
 6. (1) 1 个轨道, $n=2, l=0, m$ 只能为 0, 即有 1 个轨道。
 (2) 无此亚层, $n=3, l$ 只能为 0, 1, 2, 不能为 3。
 (3) 3 个轨道, $n=4, l=1, m$ 能为 0, +1, -1, 有 3 个轨道。
 (4) 5 个轨道, $n=5, l=2, m$ 能为 0, $\pm 1, \pm 2$, 有 5 个轨道
 7.

原子序数	电子排布式	价层电子排布	周期	族
	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^1$	$5s^2 5p^1$	5	ⅢA
10		$2s^2 2p^6$	2	0
24	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$		4	ⅥB
80	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	$4f^{14} 5d^{10} 6s^2$		

8. 第 4 周期是第一个长周期, 其中开始出现含 3d 电子的元素。其外层电子层数等于周期数 4。
 (1) 第七个元素, 除 4s 电子充满外, 还应有 5 个 3d 电子, 电子排布式为: $(\text{Ar})3\text{d}^5 4\text{s}^2$, 未成对电子数为 5。
 (2) 本周期最后一个元素, $3\text{d}, 4\text{s}, 4\text{p}$ 电子均因全充满, 电子排布式为 $(\text{Ar})3\text{d}^{10} 4\text{s}^2 4\text{p}^6$, 未成对电子数为 0;

(3)第4周期最后一个元素序数为36,所以 $Z=38$ 的元素,应是第5周期第2个元素,其电子排布为 $(\text{Kr})5s^2$,其最稳定的离子应为+2价离子,电子排布式为 (Kr) ,未成对电子数为0;

(4)这应是第4周期的主族元素,3d和4s均应已充满,所以,它的电子排布式应为 $(\text{Ar})3d^{10}4s^24p^3$,未成对的电子数为3。



10. F, S, As, Zn, Ca

11. (1) ns^2np^2 IVA主族 (2) $3d^64s^2$ Fe (3) $3d^{10}4s^1$ Cu

第十一章

9. 弱场 $\text{CFSE} = -49.75\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; 强场 $\text{CFSE} = -588.43\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

11. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}] = 5.5 \times 10^{-11}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 1.60\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ni}(\text{en})_3^{2+}] = 0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
 $[\text{en}] = 2.00\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

12. (1) $[\text{Ag}^+] = 5.4 \times 10^{-10}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 2.90\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;
(2) $[\text{NH}_3] = 0.46\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

13. $[\text{Ca}^{2+}] = 1.105\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($44.27\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); $[\text{Mg}^{2+}] = 0.384\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($9.32\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)

14. (1) $c(\text{NH}_3) = 0.58\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

(2) $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{Ag}^+] = 1.97 \times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{NH}_3] = 0.48\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

(3) $\varphi([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}) = 0.3438\text{V}$

第十二章

5. A: 0.70, 0.097; T: 56%, 28%

6. $1.10 \times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

7. $\epsilon: 4.25 \times 10^3\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$; $a: 15.2\text{L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

8. 0.528g

9. T: 16.7%; A: 0.777; $E_{1\text{cm}}^{1\%}$

10. 5.0L

11. 98.4%

12. $E_{1\text{cm}}^{1\%}: 1.12 \times 10^3$

第十三章

2. $9 \times 10^{-4}\text{J}$

索 引

中文	英文	页码
Brown 运动	Brownian movement	252
Donnan 平衡	Donnan equilibrium	263
Hund 规则	Hund's rule	174
Pauli 不相容原理	Pauli exclusion principle	174
pH 操作定义	operational definition of pH	152
Tyndall 效应	Tyndall effect	252
螯合滴定	chelometric titration	231
螯合剂	chelating agent	227
螯合物	chelate	227
螯合效应	chelating effect	227
半反应	half-reaction	27, 136
半衰期	half-life	121
半透膜	semi-permeable membrane	15
饱和甘汞电极	saturated calomel electrode, SCE	150
比表面	specific surface area	251
比表面能	specific surface energy	251
必需元素	essential element	179
变色点	color change point	69
变色范围	color change interval	69
标定	standardization	71
标准电极电位	standard electrode potential	141
标准摩尔燃烧热	standard molar heat of combustion	98
标准摩尔熵	standard molar entropy	101
标准摩尔生成焓	standard molar enthalpy of formation	97
标准摩尔生成自由能	standard molar free energy of formation	103
标准平衡常数	standard equilibrium constant	107
标准氢电极	standard hydrogen electrode, SHE	140
标准溶液	standard solution	66
标准态	standard state	94
表面活性剂	surfactant, surface active agent	265
表面活性物质	surface active substance	265
表面自由能	surface free energy	251
波函数	wave function	165
波粒二象性	wave-particle duality	163
玻尔磁子	Bohr magneton	215

中文	英文	页码
玻璃电极	glass electrode	151
不等性杂化	nonequivalent hybridization	193
参比电极	reference electrode	150
参考水准	reference level	35
测不准原理	uncertainty principle	164
产物	product	93
常量元素	macro-element	179
超滤膜	ultra-filtration membrane	15
沉降	sedimentation	253
沉降平衡	sedimentation equilibrium	253
成键分子轨道	bonding molecular orbital	196
传感器	sensor	153
磁量子数	magnetic quantum number	167
催化剂	catalyst	129
催化作用	catalysis	129
单齿配体	monodentate ligand	210
单色光器	monochromator	240
单线态氧	singlet oxygen	200
弹性碰撞	elastic collision	124
等电点	isoelectric point	260
等容过程	isovolumic process	88
等渗溶液	isotonic solution	19
等温过程	isothermal process	87
等性杂化	equivalent hybridization	193
等压过程	isobar process	87
低渗溶液	hypotonic solution	19
滴定	titration	66
滴定剂	titrant	66
滴定突跃	titration jump	71
滴定误差	titration error	66
滴定终点	end point of the titration	66
缔合胶体	associated colloid	251
碘量法	iodimetry	155
电池电动势	electromotive force	140
电池反应	cell reaction	139
电动电位	electrokinetic potential	255
电负性	electro-negativity	179
电荷平衡	charge balance	35
电极电位	electrode potential	141
电解质	electrolyte	23

中文	英文	页码
电偶极矩	electric dipole moment	202
电渗	electroosmosis	253
ζ 电位	zeta potential	255
底物	substrate	131
电泳	electrophoresis	253
电子层	electron shell	167
电子成对能	electron pairing energy	174, 219
电子成对能	electron pairing energy	174
电子的供体	electron donor	136
电子的受体	electron acceptor	136
电子云	electron cloud	168
定态	stationary state	163
多齿配体	multidentate ligand	210
多重平衡	multiple equilibrium	109
多相催化	heterogeneous catalysis	130
二级反应	reaction of the second order	123
反键分子轨道	antibonding molecular orbital	196
反向渗透	reverse osmosis	15
反应分子数	molecularity of reaction	119
反应机理	reaction mechanism	118
反应级数	reaction order	120
反应进度	extent of reaction	93
反应物	reactant	93
范德华半径	van der Waals radius	177
非必需元素	non-essential element	179
非极性共价键	nonpolar covalent bond	189
沸点	boiling point	12
沸点升高	boiling point elevation	12
分光光度法	spectrophotometry	236
分光光度计	spectrophotometer	239
分级沉淀	fractional precipitate	46
分裂能	splitting energy	217
分散度	degree of dispersion	251
分散介质	dispersed medium	250
分散系	dispersed system	250
分散相	dispersed phase	250
分子轨道理论	molecular orbital theory	185, 196
封闭系统	closed system	87
负极	anode	139
复合电极	combination electrode	152

中文	英文	页码
概率波	probability wave	164
概率密度	probability density	165
高分子溶液	macromolecular solution	251
高锰酸钾法	potassium permanganate method	155
高渗溶液	hypertonic solution	19
功	work	88
共轭碱	conjugate base	27
共轭酸	conjugate acid	27
共轭酸碱对	conjugated pair of acid-base	27
共价半径	covalent radius	177
孤对电子	lone pair electron	188
孤立系统	isolated system	87
光谱化学序列	spectrochemical series	218
光源	light source	240
广度性质	extensive property	88
规定熵	conventional entropy	101
轨道角动量量子数	orbital angular momentum quantum number	167
过程	process	87
过渡元素	transition element	176
焓	enthalpy	92
化学	chemistry	1
化学动力学	chemical kinetics	116
化学反应速率	rate of a chemical reaction	116
化学计量点	stoichiometric point	66
化学计量数	stoichiometric number	93
化学键	chemical bond	185
化学平衡的移动	shift of chemical equilibrium	110
还原反应	reduction reaction	136
还原剂	reducing agent	136
环境	surrounding	87
缓冲对	buffer pair	51
缓冲范围	buffer effective range	57
缓冲容量	buffer capacity	56
缓冲溶液	buffer solution	51
缓冲系	buffer system	51
缓冲作用	buffer action	51
活度	activity	24
活度因子	activity factor	25
活化络合物	activated complex	126
活化能	activation energy	125

中文	英文	页码
活性氧自由基	active oxygen free radical	200
基本单元	elementary entity	4
基态	ground state	163
基因	gene	2
激发态	excited state	163
极性共价键	polar covalent bond	189
价层电子对互斥理论	valence shell electron pair repulsion theory	194
价键理论	valence bond theory	185
检测器	detector	240
碱	base	27
碱的解离平衡常数	dissociation constant of base	32
键参数	bond parameter	188
键长	bond length	189
键级	bond order	198
键角	bond angle	189
键能	bond energy	188
胶凝	gelation	262
胶束	micelle	266
胶体	colloid	250
胶体渗透压力	colloidal osmotic pressure	20
角度波函数	angular wave function	169
节面	nodal plane	169
解离度	degree of dissociation	23
金属半径	metallic radius	177
金属指示剂	metallochromic indicator	232
晶体场理论	crystal field theory	216
晶体场稳定化能	crystal field stabilization energy	219
晶体渗透压力	crystalloid osmotic pressure	20
精确度	precision	82
径向波函数	radial wave function	169
径向分布函数	radial distribution function	170
聚沉	coagulation	256
绝热过程	adiabatic process	88
均相催化	homogeneous catalysis	130
开放系统	open system	87
可逆过程	reversible process	90
扩散	diffusion	253
扩散双电层	diffused electric double layer	255
离浆	syneresis	263
离子氛	ion atmosphere	24

中文	英文	页码
离子积	ion product	44
离子强度	ionic strength	25
离子相互作用理论	ion-ion interaction theory	24
两性物质	amphoteric substance	28
量子	quantum	162
量子力学	quantum mechanics	162
临界胶束浓度	critical micelle concentration	266
零级反应	reaction of zero order	123
零水准	zero level	35
络合物	complex compound	209
酶	enzyme	131
摩尔	mole	3,4
摩尔分数	mole fraction	6
摩尔生成焓	molar enthalpy of formation	97
摩尔质量	molar mass	5
内层	inner sphere	210
内轨配合物	inner-orbital coordination compound	213
内过渡元素	inner transition element	176
内能	internal energy	90
能级	energy level	167
凝固点	freezing point	13
凝固点降低	freezing point depression	13
凝胶	gel	262
凝结	condensation	9
浓度	concentration	5
偶然误差	accidental error	81
配体	ligand	210
配位化合物	coordination compound	209
配位键	coordination bond	188
配位数	coordination number	211
配位原子	ligating atom	210
膨胀功	expension work	91
偏差	deviation	80
平均速率	average rate	117
屏蔽常数	screening constant	172
屏蔽作用	screening effect	172
歧化	disproportion	201
气溶胶	aerosol	257
气相	gas phase	9
强电解质	strong electrolyte	23

中文	英文	页码
强度性质	intensive property	88
亲水性	hydrophilic	265
亲脂性	lipophilic	265
氢键	hydrogen bond	205
取向力	orientation force	203
热	heat	88
热化学方程式	thermodynamic equation	94
热力学	thermodynamics	87
热力学第一定律	the first law of thermodynamics	91
热力学能	thermodynamic energy	90
热力学系统	thermodynamic system	87
溶度积常数	Solubility product constant	43
溶胶	sol	251
溶血	hemolysis	19
溶胀	swelling	263
柔性	flexibility	259
乳化剂	emulsifying agent	167
乳状液	emulsion	267
弱电解质	weak electrolyte	23
三线态氧	triplet oxygen	200
色谱	chromatography	2
色散力	dispersion force	204
熵	entropy	100
熵增加原理	principle of entropy increase	102
渗透浓度	osmolarity	17
渗透压力	osmotic pressure	15
升华	sublimation	10
生命元素	biological element	179
实物(物质)	substance	1
实验平衡常数	experimental equilibrium constant	109
试样	sample	66
疏水性	hydrophobic	265
水的离子积	ion product of water	30
水溶液	aqueous solution	95
瞬时速率	instantaneous rate	117
速率常数	rate constant	120
酸	acid	27
酸的解离平衡常数	dissociation constant of acid	31
酸碱半反应	half reaction of acid base	27
酸碱滴定法	acid-base titration	66

中文	英文	页码
酸碱滴定曲线	acid-base titration curve	69
酸碱电子理论	electron theory of acid and base	41
酸碱指示剂	acid-base indicator	68
酸碱质子理论	proton theory of acid and base	27
体积功	volume work	91
同离子效应	common ion effect	34
透光率	transmittance	237
透析袋	dialysis tubing	15
外层	outer sphere	210
外轨配合物	outer-orbital coordination compound	213
微量或痕量元素	microelement or trace element	179
稳定常数	stability constant	222
物料平衡	material balance	35
物质的量	amount of substance	4
物质的量浓度	amount-of-substance concentration	5
误差	error	80
吸光度	absorbance	237
吸收池	absorption cell	240
吸收光谱	absorption spectrum	237
吸收曲线	absorption curve	237
系统	system	87
系统误差	systematic error	80
薛定谔波动方程	Schrödinger's equation	165
循环过程	cyclic process	88
亚层	sub-shell	167
盐桥	salt bridge	138
盐析	salting out	262
盐效应	salt effect	34, 45
氧化反应	Oxidation reaction	136
氧化还原反应	oxidation-reduction reaction	135
氧化剂	oxidizing agent	136
氧化值	oxidation number	135
液相	liquid phase	9
一级标准物质	primary standard substance	76
一级反应	reaction of the first order	121
依数性	colligative properties	9
永久偶极	permanent dipole	203
有毒或有害元素	poisonous or harmful element	180
有效核电荷	effective nuclear charge	172
有效碰撞	effective collision	124

中文	英文	页码
有效数字	significant figure	84
诱导力	induction force	203
诱导偶极	induced dipole	203
亚层	subshell	167
元反应	elementary reaction	118
原电池	primary cell	138
原子半径	atomic radius	177
原子轨道	atomic orbital	166
原子结构	atomic structure	162
原子芯	atomic kernel	41, 174
杂化	hybridization	190
杂化轨道	hybrid orbital	190
杂化轨道理论	hybrid orbital theory	190
蒸发	evaporation	9
蒸气压	vapor pressure	9
蒸气压下降	vapor pressure lowering	10
正常沸点	normal boiling point	12
正极	cathode	139
指示电极	indicator electrode	150
指示剂	indicator	66
质量	mass	4
质量摩尔浓度	molality	6
质量浓度	mass concentration	5
质量作用定律	law of mass action	119
质子传递反应	protolysis reaction	28
质子平衡	proton balance	35
质子自递反应	proton self transfer reaction	29
质子自递平衡常数	proton self-transfer constant	30
中心科学	central science	1
中心原子	central atom	210
主量子数	principal quantum number	167
状态	state	88
状态函数	state function	88
准确度	accuracy	81
准一级反应	pseudo-first-order reaction	122
自发过程	spontaneous process	99
自旋角动量量子数	spin angular momentum quantum number	168
自由基	free radical	200
自由能	free energy	103
总酸度	total acidity	78