“十二五”高职高专药学类专业规划教材

无机化学

WUJI HUAXUE

主编　李炳诗　李　峰

河南科学技术出版社

“十二五”高职高专药学类专业规划教材

无机化学

主编　李炳诗　李　峰

河南科学技术出版社

·郑州·

内 容 提 要

本书是由具有多年教学经验的一线教师以高等专科教育培养技能型人才的总体目标为依据，以“需用为准、够用为度、实用为先”为原则，精心遴选专业需要的无机化学知识编写而成的。全书共13章，包括认识无机化学、化学计量、分散系、化学热力学初步、物质结构基础、化学反应速率与化学平衡、溶液中的酸碱平衡、沉淀—溶解平衡、氧化还原反应与电极电势、配位化合物、非金属元素选述、金属元素选述、过渡元素等内容。

本书内容以基本概念、基本原理和基本方法为重点，以实际应用为知识点的连接手段，力求重点突出、语言简练，强化化学在医药学上的应用及其与医药学的联系。

本书可作为全日制高职高专院校的药学类、中药类、制药类及相关专业的教学用书，亦可作为成人教育相关专业的教学用书。

图书在版编目（CIP）数据

无机化学/李炳诗，李峰主编．—郑州：河南科学技术出版社，2012.7
（“十二五”高职高专药学类专业规划教材）
ISBN 978-7-5349-5674-4

Ⅰ.①无… Ⅱ.①李…②李… Ⅲ.无机化学-高等职业教育-教材 Ⅳ.①061

中国版本图书馆CIP数据核字（2012）第101102号

出版发行：河南科学技术出版社
地址：郑州市经五路66号 邮编：450002
电话：（0371）65788613 65788629
网址：www.hnstp.cn
策划编辑：范广红 赵振华
责任编辑：张晓东
责任校对：李振方
封面设计：张 伟
版式设计：栾亚平
责任印制：张 巍
印 刷：辉县市伟业印务有限公司
经 销：全国新华书店
幅面尺寸：185 mm×260 mm 印张：17.5 字数：426千字
版 次：2012年8月第1版 2012年8月第1次印刷
定 价：32.00元

如发现印、装质量问题，影响阅读，请与出版社联系并调换。

丛书编审委员会名单

主　任　林忠文

副主任　郭争鸣　王自勇　马晓健　周小雅
黄敏琪　陈根强

委　员　（按姓氏笔画排序）

丁明星　马　英　马卫真　马俊义
马晓健　王　峰　王文宝　王自勇
王和平　韦　超　毛理纳　方　虹
冯务群　冯丽珍　刘永录　刘茵华
李　菁　李飞雁　李秀丽　李炳诗
杨雄志　吴长忠　张　媛　陆曙梅
陈　斌　陈电容　陈洪群　陈根强
林忠文　罗红梅　罗国海　周小雅
周煌辉　郑裕红　赵卫峰　侯飞燕
姚荣林　夏苗芬　郭向群　郭争鸣
涂　冰　黄敏琪　梁　谷　梁李广
梁春贤　喻晓雁　程春杰　谢光远
谢国武

本书编写人员名单

主　编　李炳诗　李　峰

副主编　尹敏慧　崔建华　林　霞　孙双娇

编　者　（按姓氏笔画排序）

尹敏慧　孙双娇　李　峰　李炳诗

陈国华　林　霞　崔建华

编写说明

2006年教育部颁布的《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》中提出：高等职业教育应全面提高教学质量，明确培养高素质技能型人才的目标，加大课程建设与改革的力度，以就业为导向，工学结合，增强学生的职业能力。据此，河南科学技术出版社于2006年组织全国10所院校编写了“十一五”高职高专药学类专业规划教材。经过几年的使用，这套教材逐步得到大家的认可，销量逐年上升，特别是《天然药物学》被评为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

为了适应构建现代职业教育体系和国家进一步深化医药卫生体制改革的需要，及时反映最新版《中华人民共和国药典》的内容，汇集最新教改成果，提高教材质量，突出教材特色，河南科学技术出版社于2011年4月组织全国12个省（区）30所高职高专院校药学类专业、中药专业的教学骨干、领导齐聚郑州，商讨“十二五”高职高专药学类专业、中药专业系列教材的出版事宜。“十一五”期间，各参编院校在提高教学质量、深化教学改革方面均做了大量的工作。如广西卫生职业技术学院与当地医药企业开展校企合作，进行订单培养、合作开发课程、优化人才培养方案等教学改革，学院招生人数与就业率节节攀升，其药学专业得到中央财政支持高等职业学校专业建设项目立项支持。浙江医药高等专科学校大力推进教学改革，中药专业以项目驱动方式组织教学，获得省、市两级重点教材建设项目的支持。我们依托这些优秀的教学资源和经验丰富的作者队伍，力争此版教材在前一版的基础上，质量更高、特色更强。

相对于“十一五”高职高专药学类专业规划教材，本次编写的教材具有以下特点：

第一，体现教学改革成果。为了更好地服务于培养医药行业高素质技能型人才的目标，将《基础化学》分成了《有机化学》和《无机化学》。并根据职业岗位群的需要和毕业学生的反馈，增加了《中医药基础》、《GMP、GSP、GAP实用技术》和《中医药膳实用技术》等专业特色教材，以拓宽学生的视野，增强其职业能力。

第二，体现工学结合。“十二五”高职高专中药专业项目化规划教材，以项目化教学方式，按照理论实践一体化形式组织内容，边学边实践，以适应中药专业现代化、标准化、规范化的要求。《天然药物化学》教材改为理论实践一体化教材《天然药物化学实用技术》，保留了《天然药物提取分离技术》这本特色教材。药学类专业、中药专业两个系列的教材我们都吸纳了行业一线的专家，要求每门专业课教材至少有一位医药企业的专家参与，结合行业标准制订课程目标与编写大纲，突出对学生职业能力的培养。

第三，体现创新性。为了拓宽学生的知识面，密切课程之间的联系，加强对学生创新思维、创新能力和自主学习能力的培养，各本教材都有选择地编写了学习要点、知识链接、知识拓展、实例分析、学习小结、思考题等内容，供学生自学。其中，知识链接侧重

纵向知识联系，重在介绍与药学类专业、中药专业相关的知识对接、使用，提高学生的学习兴趣；知识拓展则侧重横向知识联系。

本版教材的编写人员为长期在教学一线工作的教师，有丰富的教学经验和教材编写经验，他们把在长期教学和编写教材中积累的宝贵经验运用到这次编写过程中，并将其发扬光大，使本版教材风格更加突出，特色更加鲜明。

为了确保教材的编写质量，编写人员在浙江、内蒙古、云南、贵州、河南等省（区）召开了编写会、定稿会，这与各个参编院校领导的大力支持是分不开的。为使教材编出特色、提高质量，各位主编、副主编和编委加班加点，几易其稿，付出了大量的心血。河南科学技术出版社的领导对本版教材也极为重视，在此一并表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，如有纰漏与瑕疵之处，还望广大师生批评指正，以便及时修改。

林忠文

2012 年 1 月

前　言

化学作为一门具有综合性、实用性、创造性的中心学科，不仅与国民经济关系密切，也与医药科学、疾病的诊断及防治、促进人体健康息息相关。因为化学是能够确定物质的存在，改变物质的状态、结构与性质，创造新物质的科学。

无机化学是药学类专业重要的基础课，它要为学生学习后续的有机化学、分析化学、药物分析、药物化学、药剂学等重要的基础课和专业课打下坚实的化学基础。为了使教材适应药学类相关岗位对人才的需求和高职高专教育改革和发展的需要，按照“必需、够用”和“贴近学生、贴近社会、贴近岗位”的原则选取和编排教材内容。在编写的过程中，注重突显以下几个特色：

（1）改善教学体系，对专业学生必须掌握的化学基础理论、基本知识、基本技能进行精选和整合，尽可能以医学、药学中的化学现象为实例，体现化学在医药学科学领域中的重要性以及二者的密切联系，以满足专业需要。

（2）尽量简化烦琐的计算推导，删除过深的化学理论阐述，使教学内容更符合实际需求，提高教学效率。

（3）教材内容以基础概念、基本原理和基本方法为重点，以实际应用为知识点的连接手段，力求重点突出、概念准确、语言简练。

全书重点讲授化学计量、溶液理论、化学反应中的能量效应、化学反应速率与化学平衡、原子结构和分子结构以及酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位平衡等无机化学基本原理。对于元素化合物性质则以元素周期律为依据，结合专业需要，突出重要的、有代表性的元素及其化合物的性质和反应类型，强调其在生物体内的分布和作用，以及药用价值。

本书由信阳职业技术学院李炳诗、李峰担任主编，参加编写的有（按章节顺序排列）：李炳诗（第一章、第六章、第九章），广西卫生职业技术学院崔建华（第二章、第五章），湖南邵阳医专孙双娇（第三章），山东聊城职业技术学院陈国华（第四章、第六章），信阳职业技术学院李峰（第七章），广西卫生职业技术学院林霞（第八章、第十章），云南楚雄医学高等专科学校尹敏慧（第十一章、第十二章、第十三章），附录由李峰完成。全书由李炳诗统稿。

本书在编写过程中得到了作者所在学校领导的大力支持与帮助，在此表示衷心的感谢。教材内容汲取了其他优秀教材的精华，对本书所引用文献资料的原作者深表谢意。

鉴于编者的学识及能力所限，书中可能存在的不足和错误之处，诚恳希望各位专家、同行和读者批评指正。

编　者

2012 年 3 月

目　　录

第一章　认识无机化学 …… (1)
第一节　化学的发展和研究内容 … (1)
一、化学研究的对象 …… (1)
二、无机化学的内容 …… (2)
三、无机化学课程的任务 …… (2)
第二节　无机化学的学习方法 …… (2)
第三节　生物无机化学的基本知识 …… (3)
一、生物无机化学研究的内容与方法 …… (3)
二、生物元素 …… (4)
第四节　化学与医药学 …… (9)
一、医药学的发展离不开化学 … (9)
二、药物的化学结构、性质决定着药物的作用与疗效 …… (10)
三、运用化学的原理和方法可有效诊断疾病 …… (10)
第二章　化学计量 …… (13)
第一节　法定计量单位 …… (13)
一、国际单位制简介 …… (13)
二、我国的法定计量单位 …… (15)
第二节　物质的量及其单位 …… (16)
一、物质的量 …… (16)
二、物质的量的单位——摩尔 … (17)
第三节　摩尔质量及计算 …… (18)
一、摩尔质量 …… (18)
二、物质的量在化学计量中的应用 …… (18)
第四节　气体摩尔体积 …… (20)
一、气体的经验定律 …… (20)
二、气体摩尔体积及其应用 …… (21)
第三章　分散系 …… (26)
第一节　分散系概述 …… (26)
一、分散系的概念 …… (26)
二、分散系的分类 …… (26)
第二节　溶液的组成量度及换算方法 …… (28)
一、溶液的组成量度表示法 …… (28)
二、溶液组成量度表示方法的换算 …… (32)
三、溶液的配制、稀释和混合 … (33)
第三节　稀溶液的依数性 …… (34)
一、溶液的蒸气压下降 …… (34)
二、溶液的沸点升高 …… (37)
三、溶液的凝固点降低 …… (38)
四、溶液的渗透压 …… (40)
第四节　胶体溶液 …… (45)
一、溶胶的制备 …… (46)
二、胶体的基本性质 …… (47)
三、溶胶的稳定性和聚沉作用 … (51)
第五节　高分子化合物溶液 …… (52)
一、高分子化合物的概念 …… (52)
二、高分子化合物溶液的特点 … (52)
三、高分子化合物对胶体的保护作用 …… (53)
四、凝胶 …… (54)
第六节　粗分散系统 …… (56)
一、悬浊液 …… (56)
二、乳状液 …… (56)
第七节　表面活性剂 …… (58)

一、表面活性剂的分类 …… (58)
二、表面活性剂的特征 …… (59)
三、表面活性剂在药剂中的应用 …… (61)
第四章 化学热力学初步 …… (66)
第一节 热力学概述 …… (67)
一、热力学的一些基本概念 …… (67)
二、热力学第一定律 …… (69)
三、焓 …… (71)
第二节 热化学 …… (73)
一、反应进度 …… (73)
二、热化学方程式 …… (74)
三、化学反应热效应的计算 …… (76)
第三节 吉布斯能和化学反应方向 …… (80)
一、自发过程 …… (80)
二、熵和熵变 …… (80)
三、化学反应的摩尔吉布斯能变 …… (83)
四、化学反应方向的判断 …… (85)
第五章 物质结构基础 …… (91)
第一节 原子结构与元素周期律 …… (91)
一、原子核外电子的运动状态 … (91)
二、原子核外电子的排布 …… (96)
三、元素性质的周期性变化 …… (98)
四、元素周期表及其应用 …… (100)
第二节 化学键与分子结构 …… (105)
一、化学键 …… (105)
二、杂化轨道理论 …… (112)
三、分子间的作用力 …… (114)
第三节 晶体结构 …… (117)
一、离子晶体 …… (118)
二、分子晶体 …… (118)
三、原子晶体 …… (119)
第六章 化学反应速率与化学平衡 …… (123)
第一节 化学反应速率 …… (123)
一、化学反应速率及其表示方法 …… (123)
二、化学反应的活化能与反应速率理论 …… (124)
第二节 影响化学反应速率的因素 …… (127)
一、浓度对反应速率的影响 …… (127)
二、温度对反应速率的影响 …… (128)
三、催化剂对反应速率的影响 …… (130)
第三节 化学平衡及其规律 …… (132)
一、可逆反应与化学平衡 …… (132)
二、化学平衡常数与转化率 …… (133)
三、化学平衡的移动 …… (137)
第七章 溶液中的酸碱平衡 …… (143)
第一节 酸碱理论 …… (143)
一、酸碱电离理论 …… (143)
二、酸碱质子理论 …… (144)
第二节 电解质的电离 …… (146)
一、电解质 …… (146)
二、电解质的电离过程 …… (146)
第三节 弱电解质的电离平衡 …… (147)
一、电离平衡和电离常数 …… (147)
二、电离度 …… (147)
三、多元弱酸的电离平衡 …… (148)
四、电离度和电离常数的计算 …… (149)
五、同离子效应 …… (150)
第四节 水的电离和溶液的 pH 值 …… (152)
一、水的电离 …… (152)
二、溶液的酸碱性和 pH 值 … (153)
三、pH 值的近似测定与指示剂 …… (154)
第五节 缓冲溶液和 pH 的控制 …… (156)
一、缓冲溶液的组成和原理 …… (156)
二、缓冲溶液 pH 的计算 …… (158)

三、缓冲溶液的选择和配制 …… (160)
四、缓冲溶液在医学上的
应用 …… (161)
第六节 盐类的水解 …… (162)
一、盐溶液的酸碱性 …… (163)
二、盐水解平衡常数 …… (164)
三、影响盐类水解的因素 …… (164)
四、盐水解的应用 …… (165)
第八章 沉淀—溶解平衡 …… (168)
第一节 难溶电解质的溶度积 …… (168)
一、沉淀—溶解平衡 …… (168)
二、溶度积常数 …… (168)
三、溶度积和溶解度 …… (169)
四、溶度积规则 …… (170)
第二节 沉淀的生成与溶解 …… (171)
一、沉淀的生成 …… (171)
二、分步沉淀 …… (172)
三、沉淀的溶解 …… (173)
四、沉淀的转化 …… (174)
第三节 沉淀—溶解平衡在药学中的
应用 …… (175)
一、在药品生产中的应用 …… (175)
二、在药品质量控制上的
应用 …… (176)
**第九章 氧化还原反应与电极
电势** …… (179)
第一节 氧化还原反应与电对 …… (179)
一、氧化还原反应 …… (179)
二、氧化还原半反应与电对 …… (180)
三、氧化还原反应式的配平 …… (181)
第二节 原电池与电极电势 …… (182)
一、原电池 …… (182)
二、电极电势和电池电动势 …… (184)
第三节 电极电势的应用 …… (187)
一、比较氧化剂和还原剂的相对
强弱 …… (187)
二、判断氧化还原反应自发进行的
方向 …… (187)
三、判断氧化还原反应进行的
限度 …… (188)
第四节 电势法测定溶液的 pH … (189)
一、参比电极和指示电极 …… (189)
二、电势法测定溶液 pH 的
方法 …… (190)
第十章 配位化合物 …… (193)
第一节 配合物的基本概念 …… (193)
一、配合物的定义 …… (193)
二、配合物的组成 …… (194)
三、配合物的化学式及命名 …… (196)
四、螯合物 …… (196)
第二节 配合物的价键理论 …… (198)
一、价键理论的基本要点 …… (198)
二、内轨型配合物和外轨型配
合物 …… (198)
三、配合物的立体构型 …… (200)
第三节 配合物在水溶液中的
状况 …… (201)
一、配位平衡 …… (201)
二、配位平衡的移动 …… (202)
第四节 配合物的应用 …… (205)
一、在生物学方面的应用 …… (205)
二、在医学方面的应用 …… (206)
三、在分析化学中的应用 …… (207)
第十一章 非金属元素选述 …… (211)
第一节 卤素及其化合物 …… (211)
一、卤素的通性 …… (211)
二、卤素单质 …… (212)
三、卤化氢和氢卤酸 …… (213)
四、卤素的含氧酸及其盐 …… (213)
五、卤素在生物体内的分布及
作用 …… (215)
六、常用的含卤素药物 …… (215)
第二节 氧族元素 …… (215)
一、氧族元素的通性 …… (216)
二、氧、臭氧和过氧化氢 …… (216)
三、硫、硫化氢和金属硫化

合物 …… (217)
四、硫的重要含氧酸及其盐 …… (218)
五、氧族元素在生物体内的分布及作用 …… (220)
六、常用的含氧族元素药物 …… (221)
第三节 氮族元素 …… (221)
一、氮族元素的通性 …… (221)
二、氨和铵盐 …… (222)
三、氮的含氧酸及其盐 …… (223)
四、磷的含氧酸及其盐 …… (224)
五、砷的重要化合物 …… (224)
六、氮族元素在生物体内的分布及作用 …… (225)
七、常用的含氮族元素药物 …… (225)
第四节 碳族和硼族元素 …… (226)
一、碳族元素和硼族元素的通性 …… (226)
二、活性炭的吸附作用 …… (227)
三、碳的无机含氧酸及其盐 …… (227)
四、硅的含氧化合物 …… (228)
五、硼酸和硼砂 …… (229)
六、碳族和硼族元素在生物体内的分布及作用 …… (229)
七、常用的含碳族和硼族元素药物 …… (230)
第十二章 金属元素选述 …… (232)
第一节 碱金属元素 …… (232)
一、碱金属的通性 …… (232)
二、碱金属的氧化物和氢氧化物 …… (233)
三、常见的碱金属盐类 …… (234)
四、碱金属元素在生物体内的分布及作用 …… (234)
五、常用的含碱金属元素药物 …… (234)
第二节 碱土金属元素 …… (235)
一、碱土金属的通性 …… (235)
二、碱土金属的氧化物和氢氧化物 …… (235)
三、常见的碱土金属盐类 …… (236)
四、碱土金属元素在生物体内的分布及作用 …… (236)
五、常用的含碱土金属元素药物 …… (236)
第三节 铝、锡、铅的重要化合物 …… (237)
一、铝及其重要化合物 …… (237)
二、锡及其重要化合物 …… (237)
三、铅及其重要化合物 …… (238)
四、常见的含金属铝的药物 …… (239)
第十三章 过渡元素 …… (242)
第一节 过渡元素的通性 …… (242)
一、过渡元素的基本性质变化特征 …… (242)
二、过渡金属单质的物理性质 …… (243)
三、过渡金属的化学性质 …… (244)
第二节 重要过渡元素及其化合物 …… (246)
一、铬和锰 …… (246)
二、铁、钴、镍 …… (247)
三、铜和银 …… (249)
四、锌、镉、汞的重要化合物 …… (251)
五、过渡元素在生物体内的分布及作用 …… (252)
六、常用的含过渡元素药物 …… (253)
附 录 …… (256)
附录Ⅰ 部分矿物药的名称、主要成分和功效 …… (256)
附录Ⅱ 常用酸、碱的密度和浓度 …… (258)
附录Ⅲ 酸、碱的电解常数 …… (258)
一、弱酸的电解常数 (298 K) …… (258)
二、弱碱的电解常数 (298 K)

…… (259)
附录Ⅳ 实验室常用缓冲溶液的配制 …… (260)
附录Ⅴ 常见难溶电解质的溶度积常数（298 K） …… (261)
附录Ⅵ 酸性溶液中的标准电极电位（298 K） …… (261)
附录Ⅶ 碱性溶液中的标准电极电位（298 K） …… (263)
附录Ⅷ 元素周期表 …… (265)
参考文献 …… (266)

第一章　认识无机化学

学习要点

以教材及网上相关资料为载体，通过教与学，了解无机化学课程的地位和作用；建立过去知识、现在课程与专业岗位的联系；了解生物无机化学研究的内容、方法以及人体必需元素的生理功能；明确化学对生物、医药学的意义；掌握无机化学课程的学习方法。

第一节　化学的发展和研究内容

一、化学研究的对象

自然界是由物质组成的，物质是人类生存的基础。自然界的物质种类繁多，不但形式各异，而且处在不断的运动和变化中。物质的运动和变化分为物理的、化学的、生命的等多种形式，化学研究的主要对象是物质的化学运动，是在原子、分子层次上研究物质的组成、结构、性质、变化规律及其应用的自然科学。

化学是人类用以认识、改造和利用物质世界的重要方法和手段，是一门历史悠久而又充满活力的科学。这门科学不仅为我们提供了一套在原子、分子层次上理解自然的结构和变化的方案，更重要的是运用化学的法则可以创造出一个仿自然的化学世界。化学的发展历史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，人类在炼金术、炼丹术、医药学的实践中获得了初步的化学知识。17 世纪后半叶到 19 世纪末的近代化学时期，科学元素说和原子—分子论被相继提出，化学家发现元素周期律，建立碳的四面体结构和苯的六元环结构，确立相对原子质量和物质成分的分析方法，相继建立了包括研究无机物的组成、结构、性质及应用的无机化学；研究碳氢化合物及其衍生物的有机化学；研究物质成分的测定方法和原理的分析化学；运用物理学原理和实验方法研究物质化学变化的基本规律的物理化学。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，进入了现代化学时期。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，化学的发展不仅突破原有的四大基础学科，衍生出如结构化学、高分子化学、核化学、放射化学等新的分支，而且在发展过程中还与其他学科交叉渗透，相互融合，不断形成许多新的边缘学科和应用学科，如环境化学、医

学化学、药物化学、生物化学、食品化学、农业化学等。今天的化学已成为一个庞大的学科群，并交叉和渗透到各个学科领域。化学在其他学科中的应用，促进了医学、药学、电子学、生物学、环境科学、计算机科学、地质学、食品科学以及其他许多领域的发展。化学已被公认为“21 世纪的一门中心科学”。

二、无机化学的内容

无机化学是化学科学发展中最古老的一个分支科学，它承担着研究所有元素及其化合物（除碳氢化合物及其衍生物外）的组成、结构、性质和反应变化规律的重大任务。无机化学研究的主要内容是原子结构、分子结构、化学平衡理论、元素性质及其周期律，以及各种无机化合物的性质、制备和应用等。鉴于无机化学本身的发展，它又被精细地划分为许多分支，如普通元素化学、稀有元素化学、稀土元素化学、配位化学、无机合成化学、同位素化学、金属间化合物化学等。随着现代化学的发展，对无机化合物的研究领域还在不断拓宽，无机化学同其他学科相互渗透，产生不少新的边缘学科，如生物无机化学、固体无机化学、金属无机化学、药物无机化学、金属配合物化学等；科学研究的新兴领域及交叉学科，如材料、生命科学等几乎都涉及无机化学。一个比较完整的、理论化的、定量化的和微观化的现代无机化学新体系正在迅速地建立起来。

三、无机化学课程的任务

无机化学是药学、药剂、中药、医学检验等专业的主要基础课程之一，起着承上启下的作用。课程的任务是给高职高专一年级学生提供与专业相关的化学基本概念、基本原理及其应用的基础知识，同时通过实验课的训练，使学生掌握基本实验技能，提高动手能力。无机化学课程的具体任务，首先是在中学化学的基础上，通过学习元素周期律、现代物质结构概念、初步的化学热力学和动力学、四大平衡理论以及氧化还原理论，理解并掌握元素及其化合物的存在、性质及制备（或提取）、结构和用途，以及它们的性质和递变规律。其次是不断提高分析问题、解决问题的能力，培养辩证唯物主义世界观。最后是为后继有机化学、分析化学、生物化学、药物化学等课程的学习和专业技术工作服务，为将来从事医药专业工作提供更多的思路和方法。

第二节　无机化学的学习方法

无机化学是学生进入大学的第一门主要基础课。在无机化学的学习中，不仅要学习知识，还要在掌握课程基础知识和基本技能的同时，获得高效的学习方法，提高发现问题、分析问题和解决问题的能力。

（1）以我为主，掌握主动。做好课前预习，要在每一节课堂教学之前，通篇浏览，以求对内容及重点、难点有一定的了解，安排好学习计划，提高学习效率。

（2）专心听讲，积极思考。教师授课前对教学内容进行了精心组织，以突出重点、化解难点。教学方法和手段也常常是精心设计的，对理解很有帮助。听课时要紧跟教师的思路，注意教师提出问题、分析问题和解决问题的思路和方法，从中得到启发。听课时还应

适当做些笔记，重点地记下讲课内容，以备复习和深入思考。

（3）学习理论，融会贯通。四大平衡和基本理论是无机化学课程的精髓，熟练掌握它们非常重要。在学习这部分知识时，不要死记硬背，而要在理解的基础上将其掌握。对每一个化学理论的来龙去脉要有清晰的思路，应了解理论提出的背景、解释实验现象的方法、实际意义以及局限性等。这样既便于巩固记忆，也有利于深入理解和掌握所学的内容，使学到的知识更加系统。

（4）对比归纳，学会总结。俗话说，要了解一片森林，首先要在森林里观察每一棵树，然后再到高处观察森林的全貌。学习也是如此，不仅要掌握每一个知识点，还要把这些知识点归纳总结，融会贯通，形成知识网络。因此，同学们学完每一章都要进行总结，章与章之间也要进行总结，建立联系。

（5）课后复习，多做习题。课后复习是消化和掌握所学知识的重要过程。无机化学课程的特点是理论性强，知识点多，有的概念比较抽象，不要企图一听就懂、一看就会。弄清基本概念、弄懂基本原理至关重要，处理好理解和记忆的关系，要在理解的基础上，记忆一些基本概念、基本原理和重要公式。学以致用，要在思考的基础上应用一些原理去说明或解决一些问题，在应用中加深对基本理论的理解和掌握。做练习有利于深入理解、掌握和运用课程内容。要重视教材中例题和解题过程中的分析方法和技巧，以培养独立思考和分析问题、解决问题的能力。

实验课是无机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，必须引起足够的重视。

第三节　生物无机化学的基本知识

生物无机化学是于20世纪60年代，在无机化学、生物学、医学等多种学科的相互交叉和相互渗透中发展起来的一门边缘学科。生物无机化学的研究对象是生物体内的金属（和少数非金属）元素及其化合物，特别是痕量金属元素和生物大分子配体形成的生物配合物，如各种金属酶、金属蛋白等。本书侧重研究它们的结构—性质—生物活性之间的关系以及在生命环境内参与反应的机制。

一、生物无机化学研究的内容与方法

生物无机化学是科学家们借助于无机化学，特别是配位化学的理论和方法，利用生物化学的新技术、新理论，研究生物体内无机元素及其化合物的存在形态、结构及其对生物体的作用和生物学功能，逐渐形成的一门新的边缘学科。简单地说，生物无机化学就是介于生物化学和无机化学之间的一门边缘学科。

（一）生物无机化学研究的内容

生物无机化学虽然形成的时间并不长，但其研究所涉及的内容却比较广泛，其主要研究对象是具有生物活性的生物金属配合物。目前其研究内容主要包括以下几个方面：

（1）无机元素，尤其是微量元素在生物体内的存在形式、分布与代谢，与生物大分子的相互作用及其所形成生物金属配合物的结构、性质及生物活性，微量元素在生物体内所

参与的化学反应的机制以及生物功能。

（2）金属离子在体内的运送途径和各种离子载体的性质、结构和功能。离子载体可通过生物膜运送金属离子，这是保持金属离子生物作用的前提。

（3）环境污染元素对人体健康的影响，探讨某些地方病和重金属中毒发生的机制与防治。

（4）研究与金属离子有关的生理、病理机制和新型药物的合成等。

（5）生命元素的生物矿化以及与环境的关系。

（二）生物无机化学研究的方法

生物无机化学的研究可以利用生物学的方法，直接从生物体中提取研究所需要的物质，经分离、纯化后得到单一生物分子，再进行结构测定，研究有关反应机制及其与结构的关系和生物功能。但生物体系比一般的化学体系复杂得多，为了阐明金属离子在复杂的生命过程中的作用机制，生物无机化学最常用的研究方法是模拟，即利用化学方法合成与体内生物金属配合物相近的简单配合物。模拟的方法主要有：

（1）用半径相近、配位类型相似的金属离子取代生物体系中的金属离子。这些取代离子常被称为探针。

（2）用一些简单的金属配合物作为生物原型的模型化合物，它们可以在一定程度上反映生物配体的某些特征。

（3）选用合适的配体模拟酶蛋白中连接金属离子的原子簇，再现其某些生物功能。

生物无机化学对人类抗击各种疾病、提高健康水平、保护环境，有着直接的密不可分的关系，对自然、人类、社会、生产、科学研究都有重大意义。大自然中一切物质都是由化学元素组成的，人体也不例外，各种化学元素在人体中有不同的功能。许多资料证明，许多危害健康的疾病与体内某些元素平衡的失调有密切关系。因此，了解生命元素在人体内的功能和存在形式，研究它们与蛋白质、核酸、氨基酸、核苷酸等生命活性配体所形成的配合物的结构、性质，以及与生物功能之间的关系，从而揭示生命的奥秘，无疑有益于预防疾病、增强体质、保持身体健康。

二、生物元素

元素组成了大自然和人类，在生命体内也发挥着重要作用。迄今已经被发现和命名的118种元素中，其中92种存在于自然界。目前在生命体内已检测出81种，约占自然界存在元素种类的88.04%，这81种元素被称为生命元素或生物元素。研究表明，生命元素在人体中常起到关键的调控作用。

（一）人体必需化学元素及其含量

参与构成人体和维持机体正常生理功能的元素称为人体必需元素。所谓“必需”的含义，一是元素存在于健康组织中，并与一定的生物化学功能有关；二是在各组织中有一定的浓度范围；三是从机体中排出这种元素将引起再生性生理变态，重新引入这种元素生理变态可以消除。世界卫生组织确认的人体必需的化学元素包括11种常量元素和18种微量元素。

1. 常量元素　常量元素是指在体内质量分数大于10^{-4}的元素。它们约占人体总重量的99.9%，其中氢、氧、碳、氮约占95%，其余7种约占4%。常量元素按在人体中含量多

少的排列顺序是：氧（O）、碳（C）、氢（H）、氮（N）、钙（Ca）、磷（P）、钾（K）、硫（S）、钠（Na）、氯（Cl）、镁（Mg）。它们是构成人体组织的最主要的成分，人体若缺乏某种常量元素，会引起功能失调。常量元素在人体内的含量及分布见表1－1。

表1－1　人体中的常量元素及其分布

元素	含量/（g/70 kg）	占体重比例/%	在人体组织中的分布状况
O	45 000	64.30	水、有机化合物的组成成分
C	12 600	18.00	有机化合物的组成成分
H	7 000	10.00	水、有机化合物的组成成分
N	2 100	3.00	有机化合物的组成成分
Ca	1 420	2.00	有机化合物的组成成分；骨骼、牙、肌肉、体液
P	700	1.00	有机化合物的组成成分；骨骼、牙、磷脂、磷蛋白
K	245	0.35	细胞内液
S	175	0.25	含硫氨基酸、头发、指甲、皮肤
Na	105	0.15	细胞外液、骨
Cl	105	0.15	脑脊液、胃肠道、细胞外液、骨
Mg	35	0.05	骨、牙、细胞内液、软组织

2. 微量元素　微量元素是指在体内质量分数小于10^{-4}的生命元素。各种微量元素在人体内的含量不同，对人体正常生命的作用也不同。人体必需的18种微量元素是：锌（Zn）、铜（Cu）、铁（Fe）、碘（I）、硒（Se）、铬（Cr）、钴（Co）、锰（Mn）、钼（Mo）、钒（V）、氟（F）、镍（（Ni）、锶（Sr）、锡（Sn）、溴（Br）、砷（As）、硅（Si）、硼（B）。必需的微量元素也是保证人体健康所必不可少的，它们在人体中的含量及分布见表1－2。

表1－2　人体必需的微量元素及其分布

元素	含量/(mg/70 kg)	血浆浓度/(μmol/L)	分布部位
Fe	2 800～3 500	10.75～30.45	红细胞、肝、骨髓
F	3 000	0.63～0.79	骨骼、牙齿
Zn	2 700	12.24～21.42	肌肉、骨骼、皮肤
Cu	90	11.02～23.6	肌肉、结缔组织
V	25	0.20	脂肪组织
Sn	20	0.28	脂肪、皮肤
Se	15	1.39～1.9	肌肉（心肌）
Mn	12～20	0.15～0.55	骨骼、肌肉
I	12～24	0.32～0.63	甲状腺

续表

元素	含量/(mg/70 kg)	血浆浓度/(μmol/L)	分布部位
Ni	6～10	0.07	肾、皮肤
Mo	11	0.04～0.31	肝
Cr	2～7	0.17～1.06	肺、肾、胰
Co	1.3～1.8	0.003	骨髓
Br	＜12		血液、垂体前叶
As	＜117		头发、皮肤
Si	18 000	15.31	淋巴结、指甲
B	＜12	3.60～33.76	脑、肝、肾
Sr	320	0.44	骨骼、牙齿

人体中的微量元素，有些如锂（Li）、铍（Be）、锗（Ge）、铷（Rb）、钛（Ti）等对机体可能是有益或辅助营养元素；有些则是人体非必需的甚至是有害的元素，例如汞（Hg）、铝（Al）、银（Ag）、铅（Pb）等；还有些元素对机体的影响至今尚不十分清楚，但随着科学技术的发展，人们对这些元素的生理作用及其对机体的影响将会有更多的认识。

（二）最适营养浓度定律

法国科学家伯特兰德（G. Bertrand）在研究锰对植物生长的影响后指出：“植物缺少某种元素时就不能成活；当元素适量时，植物就茁壮成长；但过量时又是有害的。”这就是所谓的“最适营养浓度定律”。大量研究表明，这个定律不仅适用于植物，也适用于一切生物。图 1－1 为元素最适营养浓度定律的示意。

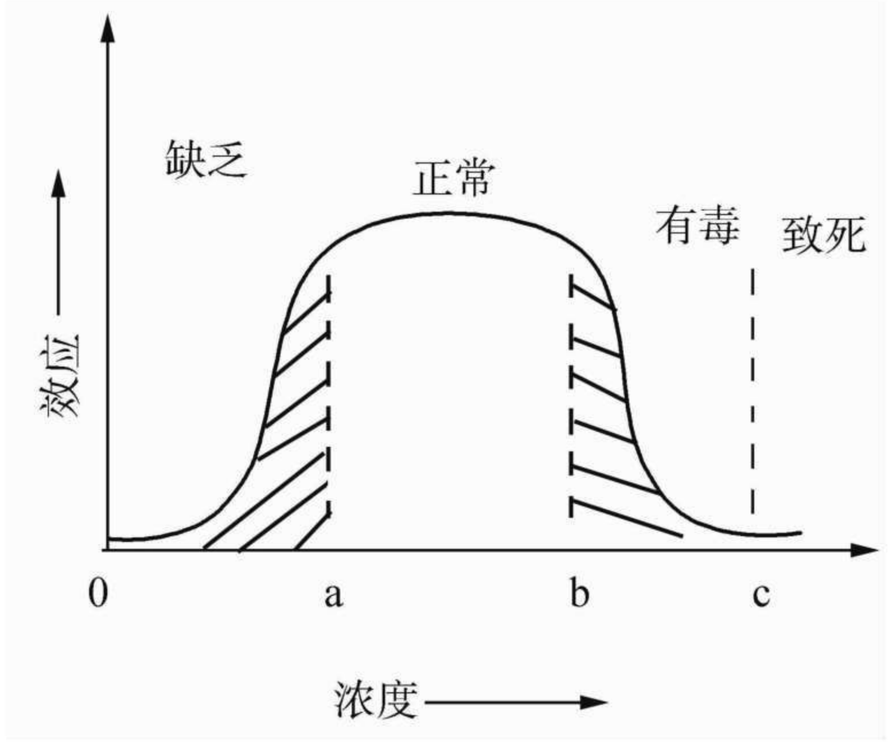


图 1－1　元素最适营养浓度定律示意

最适营养浓度定律表明了生物效应—浓度之间的关系。当元素浓度在 0～a 浓度范围，表示生物对该元素缺乏，此时某些生物效应处于低级状态；随着浓度的增加生物效应逐渐提高；在 a～b 浓度范围，生物效应达到一平台，这是最适浓度范围，平台的宽度对不同的元素是不同的，如 b/a 值大，此元素毒性一般较小；在 b～c 浓度范围内，生物效应下降，表现生物中毒，甚至死亡。

所以，一种元素对生命体的“益”与“害”，其界限通常难以截然划分。元素的“益”与“害”不仅与元素在体内的含量有关，而且与元素所处的状态有关。例如，Cr（Ⅲ）是人体必需的，而 Cr（Ⅵ）则对人体有害。此外，从生物的演化过程来看，“益”与“害”也是相对的。生命的标志之一，就是生命能不同程度地适应自然，并改造自然。例如，O_2 对原始生物是有害的，而原始生物逐渐演化成为今日的生物，O_2 成为了必需的物质，这就是一种演化过程。因此可以设想，生物为了适应某些有毒物质并生存下来，会发生某种变异。这种变异可能是某些生物分子结构的变化，也可能是某种解毒机制的建立。生物把

这种变异通过遗传留给后代，这样经过许多世纪，某些有毒物质就变成生物能耐受的或必需的物质了。

（三）生物元素的生理功能

化学家认为，人体是一个化学系统，是一个每时每刻都在发生着化学反应的反应器。人体的各种组织是由蛋白质、核酸、脂肪、糖类、维生素、无机盐和水等物质组成的，这些物质由80多种化学元素构成，多达上万种。整个生命过程包含着极其复杂的物质变化，从出生、成长、繁衍到衰老，包括疾病和死亡等所有生命活动，都是化学变化的表现。生命活动如呼吸、消化、循环、排泄以及各种器官的生理活动，都是以体内的化学反应为基础的。人体必需元素在人体内参与构成人体以及维持机体的正常生理功能。

1. 构成有机体　构成有机体是生物元素最主要的生理功能。C、H、O、N、S和P组成了有机体所有的生物大分子物质——蛋白质、核酸、糖等；H和O组成了占人体体重65%以上的物质——H_2O；Ca、Mg、P和F组成了生物体的硬组织，如骨骼、牙齿等。钙是骨骼和牙齿的主要成分，它主要以磷酸盐形式嵌镶在蛋白质框架里，镁在体内也以磷酸盐形式参与骨盐组成。

2. 维持机体正常生理功能　生物体内有着惊人准确的控制系统，精细地调节着每种金属离子的动向，而金属离子又精细地调节着千万种生物化学反应，并在生物过程中发生如下作用。

（1）输送作用：机体在生命活动的新陈代谢过程中，所需要的能量是通过营养物质的氧化反应产生的。物质代谢过程中需要的氧气和电子是通过某些载体输送的，金属铁具有这种输送功能。例如，正常人体中含铁3～5 g，几乎所有组织都含有铁。铁在体内大部分是与蛋白质结合形成配合物的形式存在，这些含铁蛋白发挥以下重要功能：①载氧、储氧功能。血红蛋白在体内起着载氧作用，从肺部将氧运送到各组织细胞，同时又把细胞代谢产生的CO_2运到肺部排出体外。肌红蛋白则具有储氧作用。②细胞色素C中的铁（Ⅱ）和铁（Ⅲ）间的互变具有输送电子的作用。③运铁蛋白和铁蛋白起着转运、储存和调节铁的吸收平衡的作用。

（2）催化作用：机体内许多复杂的生化反应常需要生物酶作催化剂。在已知的1 300多种生物酶中，多数有金属元素参加或必须由金属离子作为酶的激活剂。例如，Mg^{2+}是许多酶的激活剂；精氨酸酶需要Mn^{2+}作激活剂；如体内缺铜会影响酪氨酸酶的活性，使酪氨酸转变成黑色素的过程缓慢或停止。因此，缺铜是引起白癜风的重要原因。

（3）参与激素的作用：激素是人体生长代谢过程中不可缺少的物质，一些元素在激素形成或协助激素发挥生物作用的过程中至关重要。例如，碘是甲状腺素形成的必需元素；铬（Ⅲ）在胰岛素参与糖代谢的过程中起重要的协助作用；钴在人体中含量很少，一般人体内仅含1.1～1.5 mg，但它对铁的代谢、血红素的合成、红细胞的发育成熟等都有着重要作用，特别是钴作为维生素B_{12}的主要成分，起着高效生血的作用。近年来有人认为，心血管疾病同钴的含量有关，病情越严重者，体内钴的含量越少。

此外，体内的一些金属元素在高等动物复杂的神经传导中，具有传递生物信息，调节肌肉的收缩，调节体液物理化学性质（如调节体液的渗透压，维持水、电解质平衡和酸碱平衡等），影响蛋白质、核酸形成等作用，对生物的遗传有很大的贡献。例如，在细胞膜两边Na^+和K^+的浓度梯度是膜电位的主要来源，这种膜电位对神经传递信号等起着支配

作用。Ca^{2+}对肌肉收缩、调节心律和血液凝固等都有影响。Mg^{2+}对蛋白质的合成和对DNA的复制起着重要作用。锌被国际医学家誉为“生命之花”，是每个细胞都需要的重要矿物质，分布于人体所有组织、器官、体液及分泌物中。它参与体内200多种金属酶和蛋白质、核酸的合成。锌能提高酶的活性，维持血浆中维生素A的水平，影响维生素C的排泄量，并与脂肪酸和维生素E有协同作用，对维系人体健康具有重要意义。

人类在地球上繁衍生息，人与地球自然体间必定有着本质的联系，而这种联系的物质基础就是自然体中的化学元素。可以相信，随着人们在分子水平上不断认识化学元素和生物配体的生理功能、揭示致病机制和探索新药开发的途径，必将推动医学和药学的进步，从而给人类的健康带来福音。

知识链接——生命是化学反应的产物

自古以来，关于生命起源的学说就有很多，但得到了现代科学实验强有力支持的就只有“化学进化学说”。生命体主要是由有机物组成的，所以化学进化学说认为，简单的无机物发生化学反应生成了简单的有机物，简单的有机物进一步发生化学反应生成了高分子化合物，高分子化合物进一步发生化学反应生成了简单的生命体，这些简单的生命体就是最初的生命，它具备了最简单的代谢和繁殖功能等生命属性的基本特征。虽然这种最低级的生命形式比今天最简单的微生物还要简单得多，但它们都是靠自然选择进化，从而成为各种各样的生命体。

为了证明化学进化学说，历代科学家做了辛勤的工作，取得了可喜的成就。美国科学家米勒在1950年做了一个著名的实验。他把组成生命体的基本的碳氢化合物的分子（如CH_4、NH_3）与H_2O混合在一起，灌入一个特殊的玻璃装置里（图1-2），然后加热，使瓶子里的混合物不断沸腾，产生的气体进入连续产生电火花的容器（火花就像大自然里的闪电和火山爆发），这种气体经过冷却又变成液体流回原来的装置里。经过一个星期的反复实验，然后对装置里的液体进行化学分析，结果米勒惊奇地发现装置里产生了生命体内蛋白质结构中的重要成分——氨基酸！米勒的实验结果引起了许多科学家的强烈关注，他们在米勒实验的基础上不断地改进实验，结果天然蛋白质中所含的20种氨基酸全部被人工合成出来。这些实验结果有力地支持了生命起源的化学进化说。很多科学家认为，在地球形成以后的10亿年到20亿年的过程中，地球上发生了一系列的化学反应，而生命就是这些化学反应的产物。

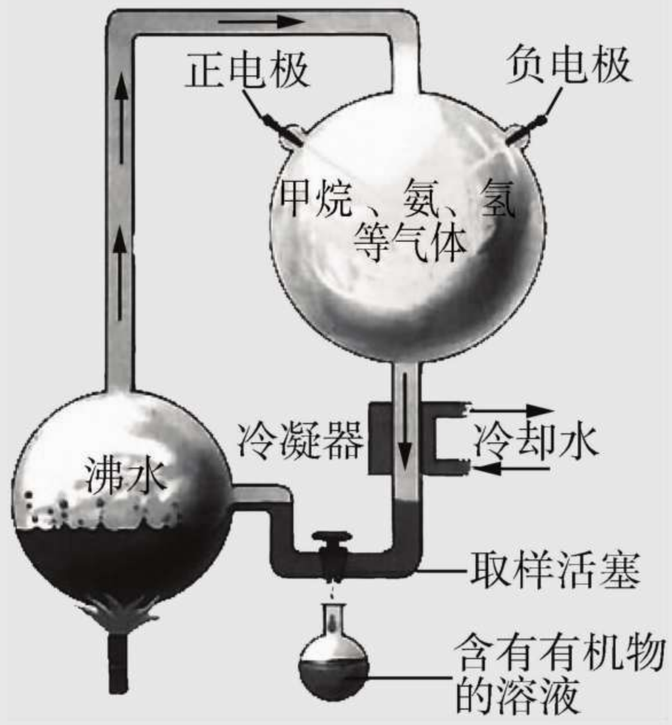


图1-2 米勒实验装置

1965年9月17日，我国科学家用没有生命的简单的有机物合成了具有生命活性的胰岛素！这一成果为人类做出了划时代的贡献，它向世人庄严地宣告：生命并不是什么“万能的神”创造的，而是化学反应的产物！具有生命活性的胰岛素的人工合成开创了人类合成生命的新纪元。

遗传工程的诞生，使人类“随意”创造新物种的梦想变成了美好的现实。现代生物技术的发展揭开了生物遗传和变异的秘密——遗传和变异是由遗传物质决定的。这种遗传物

质就是脱氧核糖核酸，英文缩写为DNA。由很多的核苷酸组成的长链——DNA分子，就是基因。科学家们发现，遗传基因指挥着单个细胞完成分裂、分化，最终长成完整的生命。遗传基因不仅决定了人的长相，甚至决定着我们的健康和寿命。科学家们猜想，既然各种生物之间的遗传物质的化学组成是相同的，都具有DNA链，那么能不能把两种生物的两个DNA片断对接到一起，就像制作电影时连接胶片一样，创造出一种自然界中原来没有的新生物。1973年美国斯坦福大学的研究人员将科学家们的设想变成了现实。他们把大肠杆菌体内的两种不同质粒的DNA拼接起来，重新组合成一种杂和的质粒DNA，当把它送入大肠杆菌体后，结果它能够复制自己并表达双亲质粒的信息。这一成果标志着遗传工程的正式诞生！

遗传工程也叫基因工程，就是对生物基因进行重新“施工”。简单地说，就是将甲种生物的遗传基因移植到乙种生物中去，使甲种生物的遗传基因在乙种生物体内安家落户，这样一来，乙种生物就能表现出甲种生物的遗传特性，并能遗传下去。通过这样的基因施工，我们就可以“随意”地获取所需的遗传信息或者创造新的生物物种。例如，把人的血红蛋白的基因移植到猪的体内，可以生产出人的血红蛋白，日本已经培养出了具有人体O型血的猪！1982年，美国首次用遗传工程菌生产胰岛素，从而开创了用遗传工程生产药物的新纪元，许多高效遗传工程药物相继被生产出来。实践证明，沿着正确的方向前进的遗传工程的前景是十分美好的，科学家们正在为深入挖掘遗传工程的巨大潜力而忘我地工作着，探索遗传奥秘，改造生命，让遗传工程这一驾驭生命的“绝招”成为人类向自然争取自由的重要武器。

第四节　化学与医药学

一、医药学的发展离不开化学

化学在其萌芽时期就同医药学间建立了特殊的联系，这种联系伴随着科技的进步和学科的发展越来越紧密。近代的一些医药学家本身就是化学家，他们把合成药物、治疗疾病作为自己的主要工作职责。历史名医李时珍所著的《本草纲目》，共记载1 829种药物，它不仅是一本药学巨著，而且也是化学药物的宝库。可以毫不夸张地说，所有具有治疗、缓解、预防和诊断疾病以及调节机体功能的药品都是化学物质，一切药品的制备、生产过程都是化学反应过程或是与化学过程密切相关。

16世纪后，欧洲人将炼金技术和化学知识结合起来，开始在实验室合成化合物。17世纪，欧洲人已经建立了化学合成工业，化学家开始寻求合成药物的方法，尝试化学品在医学上的应用。1800年，化学家戴维（H. Davy）发现了一氧化二氮（笑气）的麻醉作用，并被一个美国医生成功地用于牙科手术，后来更有效的麻醉剂乙醚、普鲁卡因等被发现，使无痛外科手术成为了可能。1803—1831年，化学家先后从植物中提取了药用成分，如咖啡因、奎宁、阿托品等，并人工合成了有机药物水合氯醛、氯仿等。1932年，德国化学家杜马克（G. Domagk）找到一种偶氮磺胺染料（百浪多息），使一位患细菌性败血症

的孩子得到有效治疗。在此启发下，化学家们又先后合成了许多新型的磺胺类药物。19世纪后期，化学家们又先后合成、半合成出抗生素、抗寄生虫药物、抗疟药物、抗病毒药物和抗肿瘤药物等，使一些长期危及人类健康和生命的疾病得到有效控制，挽救了无数的生命，显示出化学在医药学发展和人类文明中的重要作用。

20世纪以来，化学家们开始研究生物大分子，并在糖、维生素、血红素、核酸、蛋白质结构和功能研究方面取得重大突破，化学家和分子生物学家对基因的研究为人类根治疾病、延长寿命提供了光明的前景。化学和医药学的发展表明，现代医药学的发展和进步离不开现代化学。

二、药物的化学结构、性质决定着药物的作用与疗效

医学研究的目的是预防和治疗疾病，药物是预防和治疗疾病的主要武器。药物的主要作用是调整因疾病而引起的机体的种种异常变化：药物可以抑制或杀死病原微生物，帮助机体战胜感染；药物可以提高或降低人体生理生化功能，改善患病机体紊乱的功能；药物可以弥补体内必需物质的不足，使缺乏必需物质的机体得到康复。药物的药理作用和疗效是与其化学结构及性质相关的，例如，碳酸氢钠、乳酸钠等药物，在水溶液中呈现碱性，是临床上常用的抗酸药，主要用于治疗糖尿病及肾炎等引起的代谢性酸中毒；氯化钾可用于治疗低血钾症，钙是人体的必需元素，钙缺乏能造成骨骼畸形、手足抽搐、骨质疏松等许多疾病，老人与儿童常需要服用葡萄糖酸钙、乳酸钙等药物以防止钙的缺乏；青霉素G能够杀死革兰氏阳性球菌，可用于治疗扁桃体炎等；顺式二氯二氨合铂（Ⅳ）是第一代抗癌药物，能破坏癌细胞DNA的复制能力，抑制癌细胞的生长，从而达到治疗的目的……由于药物在防病和治病方面的重要作用，越来越多的科学家、医学家为开发利用新的药物而进行不懈的探索和试验。据统计，第一次世界大战前，医生能够使用的重要药物只有乙醚、鸦片以及它们的衍生物10来种，而第二次世界大战之后，一系列崭新的药物如磺胺类药、阿司匹林、抗生素、麻醉药、维生素等不断问世，如今新的药物更是层出不穷。实践表明：药物的研制、生产、鉴定、保存及新药的合成等，都得益于丰富的化学知识。

三、运用化学的原理和方法可有效诊断疾病

医学活动一般始于疾病的诊断，临床上经常运用化学原理和化学方法对人体组织和血液、尿液及其他体液进行分析检验，以便了解人体物质代谢状况，为诊断疾病提供科学的依据。例如，要确诊糖尿病，需要用化学方法检测血液、尿液中葡萄糖、丙酮等的含量；测血和尿中尿素氮的含量，可了解、判断肾脏排泄功能；测定血液中转氨酶活性的变化，就能判断肝和心肌的功能等。

另外，在卫生监督、疾病预防等方面，如环境卫生、营养卫生、劳动卫生等工作，常需要进行饮水分析、食品检验、环境监测等，这些也都离不开化学。

随着科学技术的进步，现代医学已经逐渐发展到分子层次，在生命科学中，化学与生物学共同研究生命体系的物质组成、存在形式及生命过程中的化学变化。例如，研究人体遗传物质的作用、人类基因、酶结构与催化功能、脑科学、模拟生命过程以及生命体系的合成等。分子生物学、分子生理学、化学治疗学不断取得新进展，人造器官、代血浆在临床上推广使用，放射性核素疗法在临床上广泛应用，使化学与医药学的联系更加密切。化学

亦当之无愧地成为医学的基础及其发展的动力，因此21世纪的高级医药学类人才，必须掌握现代化学知识，才能做出创造性的工作。

知识链接——矿物药

所有的药物都是化学物质，其中绝大多数属于有机化合物，在中外古代医学中都有使用矿物药的历史。从我国现存最早的药学专著《神农本草经》，到李时珍的《本草纲目》中都有对矿物药的详细记载。在中医临床上一直使用雄黄、雌黄、砒霜等含砷矿物药，而这些药物都是利用金属和个别非金属化合物杀死微生物、寄生虫以及癌细胞等。三氧化二砷以“以毒攻毒”的原理作为药物治疗疾病有着悠久的历史，特别是砷化合物在治疗白血病方面的功效更是为世人所关注。20世纪90年代，砷剂治疗白血病重新得到国际血液学界的重视，美国FDA在经过验证后批准了砷剂的临床使用。部分矿物药的名称、主要成分和功效见附录Ⅰ。

目标检测

一、判断题（对的打√，错的打×）

1. 20世纪开始进入现代化学时期。（　　）
2. 无机化学是化学的四大基础学科之一。（　　）
3. O和Fe都是人体中的常量元素。（　　）
4. 药物的化学结构、性质决定着药物的作用与疗效。（　　）
5. 化学是21世纪的一门中心科学。（　　）

二、填空题

1. 迄今已经登录和命名的118种元素中，其中_____种存在于自然界。目前在生命体内已检测出_____种，它们被称为_____元素。

2. 常量元素是指在体内质量分数大于_____的元素。它们约占人体总重量的99.9%，其中氢、氧、碳、氮约占_____。

3. 按元素对人体正常生命的作用及含量将生命元素分为_____和_____，常量元素和_____。

4. 人体必需元素在人体内参与构成人体，维持机体正常生理功能，主要包括输送作用、_____、_____作用等。

5. 生物无机化学是借助于_____，特别是配位化学的理论和方法，利用的新技术、新理论，研究生物体内无机元素及其化合物的存在形态、结构及其对生物体的作用和生物学功能的边缘学科。

三、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 人体中含量最多的一种微量元素是（　　）。

A. Ca　　B. C　　C. Fe　　D. Se

2. 引起甲状腺肿和克汀两大类疾病，一般是由于人体缺少（　　）。

A. I　　B. Na　　C. Fe　　D. Na

3. 被国际医学家誉为“生命之花”的人体必需微量元素是（　　）。

A. Zn　　B. I　　C. Se　　D. Fe

4. 根据世界卫生组织确认的人体必需的元素包括11种常量元素和18种微量元素，其中人体必需的微量元素包括（　　）。

A. O　　B. H　　C. Pb　　D. Zn

四、简答题

1. 无机化学课程的主要内容是什么？

2. 化学与医药学的联系，主要表现在哪些方面？

3. 如何从化学的角度认识生理问题？

4. 必需元素在生命活动中起哪些作用？

第二章　化学计量

学习要点

通过学习，了解国际单位制，熟悉我国常用的计量单位；掌握物质的量、摩尔质量及其单位的概念与应用，能熟练进行物质的量、质量和摩尔质量之间的计算；熟悉气体摩尔体积的概念及其计算。

在生活、生产和科学研究中，人们使用着各种物理量来描述物质或客观事物的性质，并根据需要选择合适的计量单位。例如，使用质量来表示固体物质的多少，并选用千克（kg）、克（g）、毫克（mg）等单位来计量质量；使用体积来表示液体物质的多少，用立方米（m^3）、立方分米［dm^3，又称为升（L）］、立方厘米［cm^3，又称为毫升（mL）］等作为计量单位。

第一节　法定计量单位

计量单位又称测量单位，是用以度量（或比较）同类量大小的一个标准量（或参考量）。法定计量单位则是国家以法令的形式规定使用的计量单位。

一、国际单位制简介

国际单位制是全世界范围内的“法定计量单位制”。它于 1960 年由第 11 届国际计量大会（CGPM）正式通过，并经 1971 年第 14 届国际计量大会补充修改，以七个单位为基本单位、两个单位为辅助单位以及按一贯原则导出的单位构成的实用计量单位制，以拉丁字母“SI”作为简称。国际单位制的制定结束了之前多种单位制并用的混乱状态，具有科学、简明、实用和统一的特点，是国际公认的单位制。

国际单位制（SI）由如下部分构成：

- 国际单位制（SI）
  - SI 单位
    - SI 基本单位（表 2－1）
    - SI 辅助单位
    - SI 导出单位（表 2－2）
  - SI 词头（十进倍数和分数）（表 2－3）

其中，SI 辅助单位包括平面角的单位——弧度（rad）和立体角的单位——球面度

（sr）。SI 单位的十进倍数和十进分数单位由 SI 词头加上 SI 单位构成。任何一个物理量只有一个 SI 单位，其他单位都是 SI 单位的十进倍数和十进分数单位。例如，质量的 SI 单位是千克（kg），克（g）、毫克（mg）是它的分数单位；体积的 SI 单位是立方米（m^3），立方厘米（cm^3）和立方毫米（mm^3）为分数单位。

表 2-1 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
热力学温度	开［尔文］	K
物质的量	摩尔	mol
电流	安［培］	A
发光强度	坎［德拉］	cd

表 2-2 SI 导出单位（部分）

量的名称	单位名称	单位符号
体积	立方米	m^3
力	牛［顿］	N
压强、压力、应力	帕［斯卡］	Pa
功、能［量］、热量	焦［耳］	J
摄氏温度	摄氏度	℃
频率	赫兹	Hz
电量、电荷	库［仑］	C
电位、电压、电势	伏［特］	V
电容	法［拉］	F
电阻	欧［姆］	Ω
电导	西［门子］	S
电感	亨［利］	H
功率、辐［射］通量	瓦［特］	W

表 2-3 SI 词头

倍数	词头名称	词头符号	分数	词头名称	词头符号
10^1	十	da	10^{-1}	分	d
10^2	百	h	10^{-2}	厘	c
10^3	千	k	10^{-3}	毫	m

续表

倍数	词头名称	词头符号	分数	词头名称	词头符号
10^{6}	兆	M	10^{-6}	微	μ
10^{9}	吉［咖］	G	10^{-9}	纳［诺］	n
10^{12}	太［拉］	T	10^{-12}	皮［可］	p
10^{15}	拍［它］	P	10^{-15}	飞［母托］	f
10^{18}	艾［可萨］	E	10^{-18}	阿［托］	a

注：圆括号内的字为前者的同义词。无方括号的量的名称和单位名称为全称。方括号中的字，在不引起混淆、误解的情况下，可以省略。去掉括号中的字即为其名称的简称。

二、我国的法定计量单位

国际单位制可以说是全世界通用的“法定计量单位制”。我国从 1984 年起全面推行以国际单位制为基础的法定计量单位。规定一切属于国际单位制的单位都是我国的法定计量单位，并根据中国的实际情况，规定了可与国际单位制并用的非国际单位制单位。因此我国法定计量单位是在 SI 制的基础上建立起来的较好地符合我国国情的单位制。它包括：

（1）7 个国际单位制（SI 制）基本单位；

（2）2 个 SI 制辅助单位（弧度、球面度）；

（3）19 个 SI 制具有专门名称的导出单位；

（4）15 个国家选定的非国际单位（表 2－4）；

（5）由以上单位组成的组合形式单位（例如：mol/L、kJ/mol 等）；

（6）由以上单位构成的十进倍数和分数单位（例如：mmol、mL、cm 等）。

法定计量单位是适用于我国当今文化教育、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。本书所有用量和单位均遵照这套标准。

表 2－4　国家选定的非国际单位制单位

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
时间	分	min	1 min＝60 s
	［小］时	h	1 h＝60 min＝3 600 s
	日，（天）	d	1 d＝24 h＝86 400 s
长度	海里	n mile	1 n mile＝1 852 m（只用于航行）
速度	节	kn	1 kn＝1 n mile/h＝（1 852/3 600）m/s（只用于航行）
质量	吨	t	1 t＝10^{3} kg
	原子质量单位	u	1 u≈1.660 540×10^{-27} kg
体积	升	L，(l)	1 L＝1 dm^{3}＝10^{-3} m^{3}

续表

量的名称	单位名称	单位符号	换算关系和说明
［平面］角	［角］秒	(″)	1″=（π/648 000）rad（π为周期率）
	［角］分	(′)	1′=60″=（π/10 800）rad
	度	(°)	1°=60′=（π/180）rad
旋转速度	转每分	r/min	1 r/min=（1/60）s^{-1}
能	电子伏	eV	1 eV≈1.602 177×10^{-19} J
级差	分贝	dB	
线密度	特［克斯］	tex	1 tex=1g/km

注：(1) 角度单位分、秒、度的符号不处于数字之后时，用括号。

(2) 升符号中，小写字母l为备用符号。

(3) 人民生活和贸易中，质量习惯称为重量。

根据国际标准和国家标准规定，法定计量单位符号和词头一律用正体字母，不附省略点，且无复数形式。单位符号一般为小写体，若单位名称源于人名，则单位符号第一个字母为大写体，如长度单位“米”的符号为m，压力、压强单位“帕斯卡”的符号是Pa，升的符号“L”。词头符号的字母当表示因数小于10^6时用小写体，如k（千）、m（毫），大于或等于10^6时用大写体，如M（兆）。词头是单位的组成部分，必须加在单位之前，不能单独使用，词头与单位之间不能留间隔、不加表示相乘的符号，符号两端不加括号，如立方厘米为cm^3，不能写成c·m^3、c×m^3或（cm）^{3}。

第二节　物质的量及其单位

物质由原子、分子、离子等微观粒子构成。化学反应是由肉眼看不到的微观粒子之间按一定的数目关系进行，同时又保持一定的质量关系。例如，$2H_2 + O_2 \xlongequal{} 2\ H_2O$，表示2个$H_2$分子和1个$O_2$分子化合生成2个$H_2O$分子，也可表示为4克氢气与32克氧气化合生成36克水。科学上是采用“物质的量”这个物理量把微观粒子与可称量的宏观物质联系起来。

一、物质的量

物质的量是国际单位制（SI）中七个基本物理量之一，是表示以一定数目的基本单元粒子为集体的、与基本单元的粒子数成正比的物理量，用于计量原子、分子、离子等结构微粒的多少。用符号n表示，书写为n_B或n（B），B是粒子的化学式。例如，氧原子的物质的量记为n_O或n（O），钠离子的物质的量记为n_{Na^+}或n（Na^+），氢氧化钠的物质的量记为n_{NaOH}或n（NaOH）。

“物质的量”是联系微观粒子和宏观物质的桥梁，是表示含有一定数目粒子的集体。这个集体的组成者是微观粒子，集体内的粒子数目可多可少。因此，“物质的量”是表示

物质所含微粒多少的物理量。对于“物质的量”这个整体的专门名词，不能分开理解和使用，物质的量表示宏观物体也是没有意义的。

二、物质的量的单位——摩尔

每个物理量都有单位，如“长度”的单位为米（m），“质量”的单位为千克（kg），“时间”的单位为秒（s）等。物质的量也有单位，在第 14 届国际计量大会上确定了物质的量的单位是摩尔，简称摩，用符号 mol 表示，并规定：

“摩尔是一系统物质的量，该系统中所包含的基本微粒数与 0.012 kg ^{12}C 的原子数目相等。”

摩尔的这个定义包含三点：

（1）指明了物质的量的单位是摩尔，国际符号是“mol”，摩尔是国际单位制（SI）中的七个基本单位之一；

（2）定义了摩尔这个单位的大小，只要基本单元 B 的数目与 0.012 kg ^{12}C 的原子数目相等，B 物质的量就是 1 mol；

（3）使用摩尔时，必须指明基本单元，基本单元可以是分子、原子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。

实验测定，0.012 kg ^{12}C 中约含 6.02×10^{23} 个碳原子。6.02×10^{23} 个这个量值常称为阿伏伽德罗常数，用符号“N_A”表示，单位为：个/mol，即 $N_A=6.02\times10^{23}$ 个/mol。

因此，物质的量是以阿伏伽德罗常数这一特定数目为标准来计量微观粒子的。1 mol 的任何物质都含有 6.02×10^{23} 个基本单元。基本单元可以是实际存在的，也可以是根据需要指定的。例如：1 mol ^{12}C 约含有 6.02×10^{23} 个 ^{12}C 原子，1 mol H_2O 约含有 6.02×10^{23} 个水分子，1 mol Na^+ 约含有 6.02×10^{23} 个 Na^+，1 mol CO_3^{2-} 约含有 6.02×10^{23} 个碳酸根离子，1 mol（$\frac{1}{2}H_2SO_4$）约含有 6.02×10^{23} 个（$\frac{1}{2}H_2SO_4$）基本单元，或 3.01×10^{23} 个 H_2SO_4 分子。

物质的量（n）相等的任何物质，所含的基本单元数也相等。n 愈大，所含的基本单元数愈多；n 愈小，则所含的基本单元数愈少。物质的量 n、基本单元数 N 与阿伏伽德罗常数 N_A 之间存在如下关系：

$$n=\frac{N}{N_A} \tag{2-1a}$$

或

$$N=n\cdot N_A \tag{2-1b}$$

利用式（2-1）可以进行物质的量（n_B）与微粒数（N_B）之间的计算。

例 2-1　1.5 mol H_2O 中含有多少个水分子？3.01×10^{23} 个 H_2O 分子的物质的量是多少 mol？

解：（1）$N_{H_2O}=n_{H_2O}\times N_A=1.5\ mol\times6.02\times10^{23}$ 个/mol

$=9.03\times10^{23}$ 个

（2）由 $n_B=N_B/N_A$ 得 $n_{H_2O}=N_{H_2O}/N_A=$（3.01×10^{23} 个）/（6.02×10^{23} 个/mol）

$=0.5$ mol

即 1.5 mol H_2O 中含有 9.03×10^{23} 个水分子，3.01×10^{23} 个 H_2O 分子的物质的量是 0.5 mol。

在实际应用中，当物质的量较小时，摩尔这个单位可能就显得太大了，常采用毫摩尔，符号用 mmol 表示。

$$1\ \text{mol} = 10^3\ \text{mmol}$$

如 1 L 血浆中含 Na^+ 为 142 mmol，含 HPO_4^{2-} 为 1 mmol。

第三节　摩尔质量及计算

一、摩尔质量

摩尔是一个数量单位，1 mol 不同物质所含的微粒（原子、分子或离子）数目均为 N_A 个。由于不同微粒的个体质量不同，1 mol 不同物质的质量也是不相同的（表 2－5）。

表 2－5　几种粒子的质量与摩尔质量

粒子符号	相对原子质量或相对分子质量	每个粒子的质量/g	1 mol 物质含有的粒子数/个	1 mol 物质的质量/g
C	12	1.993×10^{-23}	6.02×10^{23}	12
Fe	56	9.302×10^{-23}	6.02×10^{23}	56
H_2O	18	2.990×10^{-23}	6.02×10^{23}	18
Na^+	23	3.824×10^{-23}	6.02×10^{23}	23

由表 2－5 可推知：1 mol 粒子或物质的质量以克为单位时，在数值上等于该粒子的相对原子质量或相对分子质量。单位物质的量的任何物质所具有的质量称为该物质的摩尔质量。用符号 M_B 表示。摩尔质量的 SI 单位是 kg/mol，化学上常用单位为 g/mol，中文符号为克/摩。例如：1 mol 水的质量为 18 g，水的摩尔质量 $M_{H_2O}=18$ g/mol，氢氧化钠的摩尔质量 $M_{NaOH}=40$ g/mol，则 1 mol NaOH 的质量为 40 g。

由此可以得出：任何物质的摩尔质量以 g/mol 为单位时，数值上等于该物质的相对原子质量（或相对分子质量）。由于电子的质量过于微小，失去或得到的电子的质量可以忽略不计，离子的摩尔质量在数值上等于该离子对应的原子（或分子）的相对质量。如 $M_{Na^+}=23$ g/mol，$M_{SO_4^{2-}}=96$ g/mol。

物质的量（n_B）、物质的质量（m_B）、摩尔质量（M_B）是三个完全不同的概念。它们之间存在如下的关系：

$$n_B\ (\text{mol}) = \frac{m_B\ (\text{g})}{M_B\ (\text{g/mol})} \qquad (2-2)$$

二、物质的量在化学计量中的应用

通过物质的量将肉眼不能分辨的微粒数与可称量的物质的质量紧密联系起来，给化学研究和计算带来了极大的方便。

由式（2－1）、（2－2）可归纳出：物质的质量（m_B）、物质的量（n_B）、微粒数（N_B）之间的关系：

$$m_B\ (g) \underset{\times M_B\ (g/mol)}{\overset{\div M_B\ (g/mol)}{\rightleftharpoons}} n_B\ (mol) \underset{\div N_A\ (个/mol)}{\overset{\times N_A\ (个/mol)}{\rightleftharpoons}} N_B\ (个)$$

在化学计量中，常见的有关物质的量计算一般有以下几种：

1. 物质的量与物质的质量之间的计算

例 2-2　20 g 氢氧化钠的物质的量是多少 mol?

解： 氢氧化钠的相对分子质量是 40，即 $M_{NaOH}=40\ g/mol$

将有关量代入式（2-2）得

$$n_{NaOH}=\frac{m_{NaOH}}{M_{NaOH}}=\frac{20\ g}{40\ g/mol}=0.5\ mol$$

即 20 g NaOH 的物质的量为 0.5 mol。

例 2-3　配制溶液需要 0.1 mol Na_2CO_3，应称取固体 Na_2CO_3 多少克?

解： 已知 $M_{Na_2CO_3}=106\ g/mol$

由 $n_B=\frac{m_B}{M_B}$ 得

$$m_{Na_2CO_3}=n_{Na_2CO_3}\cdot M_{Na_2CO_3}$$
$$=0.1\ mol\times 106\ g/mol=10.6\ g$$

即需要称取 10.6 g Na_2CO_3 配制所需的溶液。

2. 分子中原子的有关计算

例 2-4　4.9 g 硫酸中含多少摩尔 H 原子？多少摩尔 S 原子？多少摩尔 O 原子?

解： $M_{H_2SO_4}=98\ g/mol$　由式（2-2）得

$$n_{H_2SO_4}=m_{H_2SO_4}/M_{H_2SO_4}=4.9\ g/98\ (g/mol)=0.05\ mol$$

因为　1 个 H_2SO_4 分子中含有 2 个 H、1 个 S 和 4 个 O 或 1 mol H_2SO_4 中含有 2 mol H、1 mol S 和 4 mol O，

所以　0.05 mol H_2SO_4 中含有的 H、S 和 O 的量分别为

$$n_H=2n_{H_2SO_4}=2\times 0.05\ mol=0.1\ mol$$
$$n_S=n_{H_2SO_4}=0.05\ mol$$
$$n_O=4n_{H_2SO_4}=4\times 0.05\ mol=0.2\ mol$$

3. 有关化学方程式的计算　在化学反应中，各物质的物质的量之比与它们在化学反应方程式中化学计量数之比相等，应用物质的量可以比较简单地进行化学计算。

例 2-5　完全中和 0.1 mol 硫酸，需要多少克氢氧化钠？生成多少克硫酸钠?

解： 硫酸与氢氧化钠中和反应方程式为

$$2NaOH + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2O$$
$$2\ mol \quad 1\ mol \quad 1\ mol \quad 2\ mol$$
$$n_{NaOH} \quad 0.1\ mol \quad n_{Na_2SO_4}$$

$$n_{NaOH}=\frac{2\ mol\times 0.1\ mol}{1\ mol}=0.2\ mol$$

$$m_{NaOH}=n_{NaOH}\times M_{NaOH}=0.2\ mol\times 40\ g/mol=8\ g$$

$$n_{Na_2SO_4}=n_{H_2SO_4}=0.1\ mol$$

$$m_{Na_2SO_4}=n_{Na_2SO_4}\times M_{Na_2SO_4}=0.1\ mol\times 142\ g/mol=14.2\ g$$

即用 8 克氢氧化钠可以完全中和 0.1 mol H_2SO_4，并生成 14.2 g Na_2SO_4。

第四节　气体摩尔体积

物质可以有气态、液态和固态三种不同的存在状态。例如，通常状态下，水以液态形式存在，降低温度可以使水形成固态的冰，而升高温度水可以转化为气态的水蒸气。不同状态的物质具有不同的特性。如图 2－1 及表 2－6 所示。

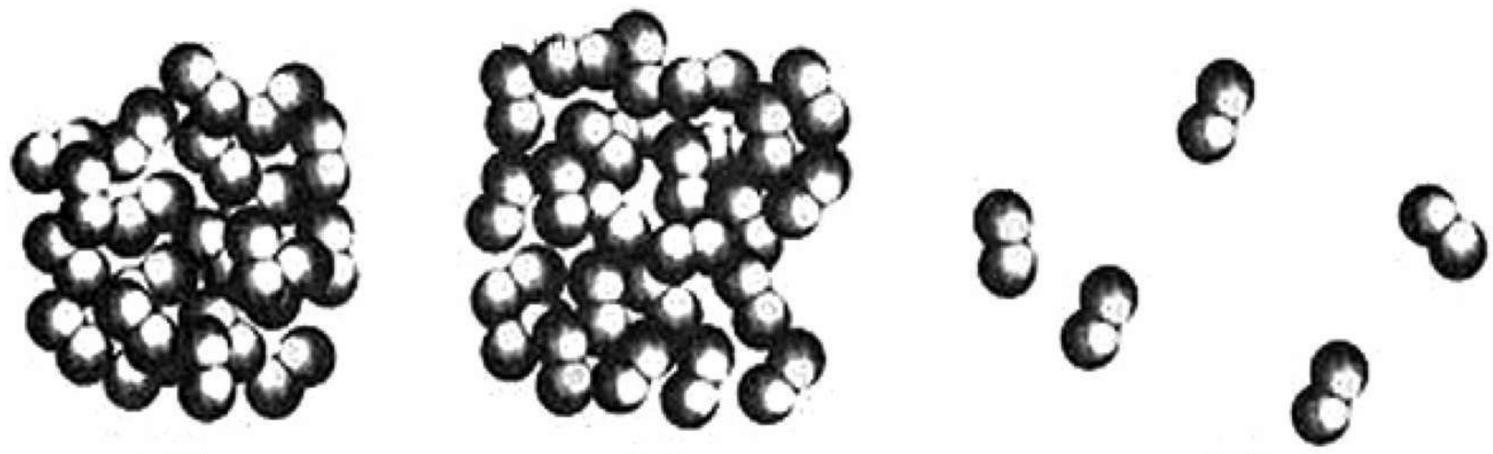


图 2－1　固、液、气态分子排列比较示意

表 2－6　物质三种状态的比较

状态	气体	液体	固体
分子排列情况	毫无规则，分子相互远离	无规则，分子间距离较近	密集而整齐排列
体积	不定，充满整个容器	固定	固定
密度	小	中等	大
压缩性	可压缩	几乎不可压缩	几乎不可压缩
扩散性	大	很小	极小

由表 2－6 可知：与液体和固体比较，气体分子无规则地充满整个容器，分子间的平均距离很大，由于分子在较大的空间内自由地运动，所以气体具有很小的密度、高扩散性和可压缩性。

一、气体的经验定律

质量及物质的量是计量物质的基本物理量，可以用来计量固体、液体和气体。由于称量气体的不便，因此常用体积来计量气体物质的多少。当温度升高、压力减小时，气体分子之间的平均距离增大，气体体积增加，反之亦然。所以，用体积计量气体时，应指明温度和压力。

大量的实验证明，当用体积来计量气体时，遵循两条基本经验定律。

（一）理想气体状态方程

实验表明，在温度不太低，压力不太高时，任何气体可看成是理想气体，这时气体物质的量、压力、温度、体积等宏观性质之间满足如下理想气体状态方程式：

$$pV=nRT \tag{2-3a}$$

或　　$$pV=\frac{m}{M}RT \qquad (2-3b)$$

式中：p——气体压力（压强），Pa；

V——气体的体积，m^3；

T——气体的温度，K；

R——气体常数，8.314 J/（K·mol）；

n——气体的物质的量，mol；

m——气体的质量，g；

M——气体的摩尔质量，g/mol。

即一定量气体，其体积与压力成反比，与温度成正比。理想气体状态方程为低压、高温时气体的计算提供了很大的方便。

例 2-6　一便携式医用小氧气瓶的有效体积为 4.0 L，25 ℃，当压力表显示氧气压力为 15 MPa 时，问瓶内的氧气有多少克？

解：已知　$V=4.0\ \text{L}=4\times10^{-3}\ \text{m}^3$，$p=15\ \text{MPa}=15\times10^6\ \text{Pa}$，$T=298.15\ \text{K}$，$M_{O_2}=32\ \text{g/mol}$

代入理想气体状态方程　　$pV=nRT$ 得

$$n_{O_2}=\frac{pV}{RT}=\frac{15\times10^6\ \text{Pa}\times4\times10^{-3}\ \text{m}^3}{8.314\ \text{J/（K·mol）}\times298.15\ \text{K}}=24.20\ \text{mol}$$

$$m_{O_2}=n_{O_2}\times M_{O_2}=24.20\ \text{mol}\times32\ \text{g/mol}=774.4\ \text{g}$$

即氧气瓶内的氧气约有 774.4 克。

（二）阿伏伽德罗定律

在相同的温度和压力下，相同体积的任何气体都含有相同数目的分子。这个定律被称为阿伏伽德罗定律。

由于液态和固态物质分子间的距离比气态物质小得多，它们的体积不仅与分子数有关，还取决于分子本身的大小。阿伏伽德罗定律不适用于液态和固态物质。

二、气体摩尔体积及其应用

（一）摩尔体积

1 mol 物质所具有的体积，称为物质的摩尔体积，也就是物质的体积（V）除以物质的量（n），符号为 V_m，即

$$V_m=\frac{V}{n}=\frac{m/\rho}{m/M}=\frac{M}{\rho} \qquad (2-4)$$

摩尔体积的 SI 单位是 m^3/mol，在化学上常用 L/mol 表示气态物质的摩尔体积，用 cm^3/mol 表示固态物质或液态物质的摩尔体积。

1 mol 物质的体积与温度以及构成物质的原子、分子或离子的大小及彼此间的距离等因素有关。在相同的温度下，不同固态或液态物质的摩尔体积是不相同的（表 2-7）。

表 2-7 几种固态和液态物质在常温下的摩尔体积

物质（B）名称	M_B/（g/mol）	密度（ρ）/（g/cm^3）	V_m/cm^3
Pb（固）	207.00	11.3	18.32
Al（固）	26.98	2.702	9.99
NaCl（固）	58.50	2.18	26.81
H_2O（液）	18.00	1.00	18.0
Br_2（液）	159.80	3.12	51.2

由表 2-7 可见，不同固态或液态物质的摩尔体积相差较大，这主要是由于固态或液态物质，其构成微粒（原子、分子或离子等）间的距离很小，且受温度和压力的影响小。体积的大小主要取决于构成物质的微粒本身的体积。

气体的分子间距离很大，分子本身的体积与其占有的体积（V）相比，常可以忽略不计，一定量的气体的体积（V），与其本性无关，主要受温度和压力的影响。

（二）气体摩尔体积

实验表明，在温度为 0 ℃（273.15 K）、压力为 100 kPa 的标准状况（STP）下，1 mol任何气体所占的体积都约为 22.4 L，这个体积称为气体摩尔体积，用符号 $V_{m,0}$ 表示，单位 L/mol。记为 $V_{m,0}=22.4\ \text{L/mol}$。

标准状况下，气态的体积（V）、物质的量（n）与气体摩尔体积（$V_{m,0}$）之间的关系为

$$n=\frac{V}{V_{m,0}}=\frac{V\text{L}}{22.4\ \text{L/mol}} \tag{2-5a}$$

或

$$V=n\cdot V_{m,0} \tag{2-5b}$$

由式（2-2）、（2-5）可以总结出物质的质量（m）、物质的量（n）、标准状态下气体体积（V）之间的关系式：

$$m\ (\text{g}) \underset{\times M\ (\text{g/mol})}{\overset{\div M\ (\text{g/mol})}{\rightleftharpoons}} n\ (\text{mol}) \underset{\div V_{m,0}\ (\text{mol})}{\overset{\times V_{m,0}\ (\text{mol})}{\rightleftharpoons}} V\ (\text{L})$$

例 2-7 成人在平静呼吸时，每小时大约呼出 11.2 L CO_2 气体（标准状态下），问成人每小时呼出的 CO_2 的质量是多少？

解： 由 $V=nV_{m,0}$ 得

$$n_{CO_2}=V_{CO_2}/V_{m,0}=11.2\ \text{L}/(22.4\ \text{L/mol})=0.5\ \text{mol}$$

已知 $M_{CO_2}=44\ \text{g/mol}$

所以 $m_{CO_2}=n_{CO_2}\times M_{CO_2}=0.5\ \text{mol}\times 44\ \text{g/mol}=22\ \text{g}$

即平静呼吸时成人每小时约呼出 22 克二氧化碳。

例 2-8 在标准状况下，二氧化碳气体的体积与 11 g 氨气的体积相等，二氧化碳的质量是多少克？

解： 氨气的摩尔质量为 17 g/mol，二氧化碳的摩尔质量为 44 g/mol，可得

$$n_{NH_3}=\frac{m_{NH_3}}{M_{NH_3}}=\frac{11\ g}{17\ g/mol}=0.65\ mol$$

已知　$$V_{CO_2}=V_{NH_3}$$

即　$$n_{CO_2}=n_{NH_3}=0.65\ mol$$

所以　$$m_{CO_2}=n_{CO_2}\times M_{CO_2}=0.65\ mol\times 44\ g/mol$$
$$=28.6\ g$$

即在标准状况下，11 g 氨气与 28.6 g 二氧化碳的体积相等。

例 2-9　医院抢救危重病人急需氧气，若用 $KClO_3$ 紧急自制 33.6 L 氧气（标准状态下），问至少需要多少克 $KClO_3$？

解法一：　$n_{O_2}=V_{O_2}/V_{m,O}=33.6\ L/(22.4\ L/mol)=1.5\ mol$

由　$$2KClO_3 \xrightarrow[\triangle]{MnO_2} 2KCl+3O_2$$
$$2\ mol \qquad 3\ mol$$

得　$$n_{KClO_3}=\frac{2}{3}n_{O_2}=2\times 1.5\ mol/3=1\ mol$$

$$m_{KClO_3}=n_{KClO_3}\times M_{KClO_3}=1\ mol\times 122.5\ g/mol=122.5\ g$$

解法二：设需要 $KClO_3$ x 克

$$2KClO_3 \xrightarrow[\triangle]{MnO_2} 2KCl+3O_2$$
$$2\times 122.5\ g \qquad 3\times 22.4L$$
$$x \qquad 33.6\ L$$

$$x=\frac{2\times 122.5\ g\times 33.6\ L}{3\times 22.4\ L}=122.5\ g$$

即欲制取 33.6 L 氧气（标准状态），至少需要 122.5 g $KClO_3$。

知识链接——阿伏伽德罗

阿伏伽德罗（1776—1856）出生于意大利的一个律师家庭，小时候聪明过人，中学毕业后，他专攻法律，16 岁时就获得法学学士学位，20 岁时又获得宗教法学博士学位。喋喋不休的争吵和尔虞我诈的斗争使他对律师生活感到厌倦。1800 年他开始研究数学、物理、化学和哲学。

1803 年，阿伏伽德罗写了一篇关于电的文章，受到了全世界科学界的普遍赞扬。1804 年他被选为都灵学院通信院士，1809 年被聘为维切利皇家学院数学物理教授，并一度担任过院长。在这里他度过了卓有成绩的 10 年，分子假说就是在这里研究和提出的。1819 年，阿伏伽德罗成为都灵科学院的正式院士，不久担任了都灵大学第一个数学物理讲座的第一任教授。

阿伏伽德罗在 1811 年提出了著名的分子论：“在同温同压下，相同体积的不同气体具有相同数目的分子”，并指出可以根据气体相对分子质量之比等于它们在等温等压下的密度之比来测定气态物质的相对分子质量，也可以由化合反应中各种单质气体的体积之比来确定分子式。但这一观点曾被埋没了将近半个世纪。直到 1860 年，由于坎尼札罗等科学家的工作，分子论才被科学界所确认。

阿伏伽德罗一生致力于科学研究，对名利和地位从不计较。他没有到过国外，也没有获得过显赫的荣誉，但“为人类科学发展做出突出贡献的阿伏伽德罗永远为人们所崇敬”。后来人们根据新的研究，知道了在标准状况下，1 mol 任何气体所占的体积都约是 22.4 L，并据此换算出，1 mol 任何物质中都约含有 6.02×10^{23} 个组成该物质的粒子。为了纪念阿伏伽德罗的贡献，人们把 1 mol 任何粒子的粒子数叫作阿伏伽德罗常数。

目标检测

一、填空题

1. 6.02×10^{23} 个/mol 叫_____，符号为_____。

2. 物质的量实际上表示含有一定数目粒子的集体，符号是_____，描述对象可以是_____、_____、_____、原子团等_____粒子。

3. 单位物质的量的物质所具有的质量叫做_____，符号为_____，单位为_____。

4. 1 mol H_2 的质量为_____g，2.5 mol NaOH 的质量为_____g，0.5 mol Ca^{2+} 的质量为_____g，0.5 mol H_2SO_4 的质量为_____g。

5. 标准状况下，5.6 L CO_2 的质量为_____g，其物质的量是_____mol，它含有_____个 CO_2 分子。

6. 我国法定计量单位由_____和_____两大部分组成。

二、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 下列叙述不正确的是（　　）。

A. 摩尔是物质量的单位

B. 分子的摩尔质量如果用 g 作单位，数值上就等于它的相对分子质量

C. 物质的摩尔质量若用 g/mol 作单位，在数值上就等于该物质的相对分子量

D. 氧气的摩尔质量是 32 g/mol

2. 下列叙述正确的是（　　）。

A. 1 mol 任何物质都含有阿伏伽德罗常数个基本单元

B. 相同状况下，1 mol 任何物质都占有体积约 22.4 L

C. 相同状况下，相同体积的任何气体都含有相同的分子数目

D. 标准状况下，1mol 任何物质都占有体积约 22.4 L

3. 在标准状况下，相同质量的下列气体体积最小的是（　　）。

A. 氢气　　B. 氧气　　C. 二氧化碳　　D. 氮气

4. 同温同压下，同质量的下列气体含分子数目最多的是（　　）。

A. CO　　B. CO_2　　C. O_2　　D. H_2

5. 原子个数相等的 CO 和 CO_2 在标准状况下的体积比为（　　）。

A. 1∶1　　B. 1∶2　　C. 3∶2　　D. 2∶3

6. 2 mol CO_2 的质量是（　　）。

A. 88 g　　B. 44 g·mol^{-1}　　C. 88　　D. 44 g

7. 标准状况下，下列各物质的分子数目相同的是（　　）。

A. 10 g H_2 和 10 g O_2　　B. 11.2 L H_2 的和 11 g CO_2

C. 9 g H_2O 和 0.5 mol NO_2　　D. 2.24 mL H_2 和 0.1 mol CO

8. 下列各单位属于 SI 的是（　　）。

A. min　　B. t　　C. r/min　　D. Pa

三、判断题（对的打√，错的打×）

1. 化学上常用的单位——升（L）是 SI 中的单位。（　　）

2. 标准状况下，1 mol H_2O 占有体积约为 22.4 L。（　　）

3. 1 mol SO_4^{2-} 的质量是 96 克。（　　）

4. 1 mol O_2 在标准状况下占有体积约为 22.4 L。（　　）

5. 1 mol O_2 在 202.6 kPa 时所占的体积比 22.4 L 小。（　　）

6. 1 mol H_2SO_4 中含有 4 mol 的 O。（　　）

7. 1 L CO 和 1 L CO_2 在同温同压下，所含分子数目相同。（　　）

8. 标准状况下，1 g CO 和 1 g CO_2 的物质的量相等。（　　）

四、计算题

1. 54 g 水的物质的量是多少？其所含有氢原子的个数是多少？

2. 4.0 g 氢气完全燃烧，需要多少摩尔的氧原子参加反应？这些氧的质量是多少？

3. 3 mol 葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）中含有的基本单元数及其组成中的各原子数是多少？

第三章　分散系

学习要点

通过学习，掌握物质的量浓度、质量浓度、质量摩尔浓度、质量分数等溶液组成量度的不同表示方法及其相互换算；掌握难挥发性非电解质稀溶液的依数性及溶液的渗透压与医学之间的关系；了解分散系的特征与分类；熟悉溶胶、高分子溶液以及粗分散系的相关性质。

第一节　分散系概述

一、分散系的概念

在进行科学研究时，常把一部分物质与其余的物质划分开来作为研究对象，这种被划分出来的研究对象称为体系（system）。体系中物理性质和化学性质完全相同而与其他部分有明显界面的均匀部分称为相（phase）。只含有一个相的体系称为单相体系或均相体系。含有两个或两个以上相的体系称为多相体系或非均相体系。

一种物质或几种物质分散在另一种物质中所形成的体系叫做分散体系（dispersed system），简称分散系。其中被分散的物质叫做分散质或分散相（dispersed phase）；能容纳分散质的连续介质叫做分散介质或分散剂（dispersing medium）。如葡萄糖氯化钠注射液，是将葡萄糖和氯化钠分散在水中形成的分散系，其中葡萄糖和氯化钠是被分散的物质，是分散相，水是容纳分散质的物质，是分散剂。常用的生理盐水、氧化锌软膏等药剂以及与生命过程息息相关的各种体液（如血液、淋巴液、胃肠液及胆汁等）都是分散系。

二、分散系的分类

按照分散相微粒的大小，分散系可分为分子或离子分散系、胶体分散系和粗分散系三大类，由于它们粒子的粒径不同，不同分散系的性质也不同。

（一）分子或离子分散系

分散相是以分子或离子的形式存在，分散相微粒的直径小于 1 nm（1 nm＝10^{-9} m）的分散系叫分子或离子分散系，又叫真溶液，简称溶液。如碘酒、生理盐水、葡萄糖水溶液、$CuSO_4$ 溶液等。这种分散系具有澄清、透明、均匀、稳定的特点，久置分散相和分散

剂不易产生沉淀分离。《中华人民共和国药典》中记载的大部分注射液如碳酸氢钠注射液、氯化钾注射液等都属于这种分散系。严格地说，溶液并不仅限于液态，还可以是气态溶液（如空气），或固态溶液（如合金）。不过我们常说的溶液是指液态溶液。

溶液中的分散质也称为溶质，分散介质称为溶剂。水是最常用的溶剂，一般不指明溶剂的溶液都为水溶液。

（二）胶体分散系

分散相微粒的直径为 1～100 nm 的分散系称为胶体分散系（colloidal dispersion system），简称胶体。它包括溶胶和高分子溶液两类，其中，难溶的固态分散相分散于液态分散介质中所形成的胶体称为胶体溶液，简称溶胶。溶胶具有高度分散性、多相性和聚结不稳定性。胶体分散系中分散相的微粒，不能阻挡可见光的通过，也不易受重力的作用和分散剂分离，所以胶体分散系有一定的透明性和稳定性。

高分子化合物溶液的分散相是单个分子，但这个分子的相对分子质量达到几万到几百万，直径已达到 1～100 nm，恰好在胶体分散系的范围，因此把蛋白质溶液、淀粉溶液等高分子化合物溶液也列入胶体的研究对象。

（三）粗分散系

分散相微粒的直径大于 100 nm 的分散系称为粗分散系（coarse dispersed system）。根据分散相的状态不同，粗分散系又可分为悬浊液和乳浊液两种。固体分散在液体中形成的粗分散系叫悬浊液，如泥浆。液体分散在另一种互不相溶的液体中所形成的粗分散系叫乳浊液，如水和油剧烈震荡后所形成的就是乳浊液。

医药上用的悬浊液常称混悬剂，如用于治疗疥疮、痤疮的硫黄洗剂。医药上用的乳浊液常称为乳剂，如鱼肝油乳剂。

粗分散系的分散质颗粒大，用肉眼或普通显微镜都可以看到，能阻挡光线的通过，所以粗分散系不透明、混浊、不均匀、不稳定，久置后分散相与分散剂会产生沉淀分离。医药上，混悬剂和乳剂在标签上应注明“用前摇匀”。

分散系的分类情况及特征见表 3－1。

表 3－1　分散系的分类及特征比较

分散相粒子直径/nm	分散系类型	分散相组成	一般性质	实例
<1	分子离子分散系（真溶液）	小分子或离子	均相；热力学稳定系统；分散相离子扩散快、能透过滤纸和半透膜	氯化钠、氢氧化钾、葡萄糖等水溶液
1～100	胶体分散系	溶胶　分子、离子或原子的聚集体	非均相；热力学不稳定系统；分散相离子扩散慢，能透过滤纸，不能透过半透膜	氢氧化铝、硫化砷，碘化银及金、银等单质溶胶
		高分子溶液　单个高分子	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	蛋白质、核酸等水溶液，橡胶的苯溶液

续表

分散相粒子直径/nm	分散系类型	分散相组成		一般性质	实例
＞100	粗分散系	乳浊液	液体小滴	非均相，热力学不稳定系统；分散性粒子不能透过滤纸和半透膜	牛奶
		悬浊液	固体颗粒		泥浆水

第二节　溶液的组成量度及换算方法

溶液是由溶质和溶剂组成的分散体系，溶液不仅在工农业生产、日常生活和医疗卫生中得到广泛的应用，而且与生命过程密切相关，人体的组织间液、血液、淋巴液及各种分泌腺体都是溶液，体内的许多反应也都是在溶液中进行的。溶液的性质常常与溶液中溶质和溶剂的相对含量有关。给病人输液或用药时，必须规定药液的组成量度和用量。因为药液过稀，就不会产生明显的疗效，但药液过浓反而对人体有害，甚至会危及病人的生命安全。

溶液的组成量度旧称溶液的浓度。从 1983 年 7 月 1 日开始贯彻实施国家法定计量单位以后，使“浓度”一词有它特定的含义，不能再作为一般的概念使用，应改称为溶液的组成量度。

一、溶液的组成量度表示法

溶液的组成量度，表示在一定量溶液或溶剂中所含溶质的量。同一种溶液，其组成量度具有不同的表示方法，可以分为两大类：一类是用溶质与溶液（或溶剂）的相对量（比值）表示；另一类是用一定体积溶液中所含溶质的量表示。在实际工作中，根据不同的需要，可选择不同的溶液组成量度表示。下面介绍一些常用的溶液组成量度表示方法。

（一）物质的量浓度

单位体积溶液中某溶质 B 的物质的量，称为溶质 B 的物质的量浓度（amount of substance concentration），简称 B 的浓度，用符号 c_B 或 c（B）表示。即

$$c_B = \frac{n_B}{V} \tag{3-1}$$

式中：c_B——溶液的物质的量浓度，mol/m^3，医学上常用 mol/L、mmol/L、μmol/L；

n_B——溶质的物质的量，mol；

V——溶液的体积，m^3，常用升（L）或毫升（mL）表示；

B——溶质的名称，用化学式表示。

在说明 c_B 时，应同时指明基本单元，基本单元可以是原子、分子、离子以及其他粒子或这些离子的特定的组合。例如，$c(H_2SO_4) = 0.1\ mol/L$；$c(H^+) = 0.1\ mol/L$。又如，$c(1/2H_2SO_4) = 0.1\ mol/L$ 等。

必须注意，凡是说到溶质 B 的浓度就是专指 B 的物质的量浓度。

在计算溶质的物质的量 n 时，一般需要知道该物质的质量 m 和摩尔质量 M，它们三者之间有以下关系：

$$n\ (\text{mol}) = \frac{m\ (\text{g})}{M\ (\text{g/mol})}$$

例 3-1　某 NaOH 溶液 500.0 mL 中含有 0.500 0 mol 的 NaOH，问该 NaOH 溶液的物质的量浓度为多少？

解： 由式（3-1）得

$$c\ (\text{NaOH}) = \frac{n\ (\text{NaOH})}{V} = \frac{0.500\ 0\ \text{mol}}{(500.0/1\ 000)\ \text{L}} = 1.000\ \text{mol/L}$$

即 NaOH 溶液的物质的量浓度为 1.000 mol/L。

例 3-2　正常人每 100 mL 血清中含有 K^+ 19.5 mg，Ca^{2+} 10 mg，计算血清中这些离子的物质的量浓度。

解： 由式（3-1）得

$$c\ (K^+) = \frac{n\ (K^+)}{V} = \frac{m\ (K^+)\ /M\ (K^+)}{V}$$

$$= \frac{0.019\ 5/39}{100/1\ 000}\ (\text{mol/L}) = 0.005\ \text{mol/L} = 5\ \text{mmol/L}$$

$$c\ (Ca^{2+}) = \frac{n\ (Ca^{2+})}{V} = \frac{m\ (Ca^{2+})\ /M\ (Ca^{2+})}{V}$$

$$= \frac{0.010/40}{100/1\ 000}\ (\text{mol/L}) = 0.002\ 5\ \text{mol/L} = 2.5\ \text{mmol/L}$$

即正常人血清中 K^+ 的物质的量浓度为 5 mmol/L，Ca^{2+} 的物质的量浓度为 2.5 mmol/L。

（二）质量浓度

单位体积溶液中某溶质 B 的质量，称为溶质 B 的质量浓度（mass concentration），以符号 ρ_B 表示，即

$$\rho_B = \frac{m_B}{V} \qquad (3-2)$$

式中：m_B——溶质 B 的质量，kg；

V——溶液的体积，m^3，常用升（L）或毫升（mL）表示；

ρ_B——溶液的质量浓度，kg/m^3，常用单位 g/L、mg/L、μg/L 等。

世界卫生组织建议：①凡是已知相对分子质量的物质在人体内的含量，都应当用物质的量浓度单位取代旧单位制所表示的质量浓度单位。②人体体液中有少数物质的相对分子质量还未精确测得，可以仍暂用质量浓度表示。③统一用升（L）作为单位的分母，以避免过去用其他作不同分母时的混乱。例如人体血液葡萄糖含量的正常值，过去常表示 70～100 mg%，按照法定计量单位，应表示为 $c\ (C_6H_{12}O_6) = 3.9 \sim 5.6\ \text{mmol/L}$。

如果是注射液，则在注射液的标签上应同时写明 ρ_B 和 c_B，如氯化钠注射液，$\rho\ (\text{NaCl}) = 9.0\ \text{g/L}$、$c\ (\text{NaCl}) = 0.154\ \text{mol/L}$。

例 3-3　按照《中华人民共和国药典》规定，注射用生理盐水的规格是 0.5 L 生理盐水中含 NaCl 4.5 g。求生理盐水的质量浓度。

解： 已知 $m\ (\text{NaCl}) = 4.5\ \text{g}$，$V = 0.5\ \text{L}$，由式（3-2）得

$$\rho_{NaCl}=\frac{m_{NaCl}}{V}=\frac{4.5\ g}{0.5\ L}=9\ g/L$$

即生理盐水的质量浓度是 9 g/L。

（三）质量摩尔浓度

单位溶剂质量中溶质 B 的物质的量，称为溶质 B 的质量摩尔浓度，符号是 b_B，其定义式是：

$$b_B=\frac{n_B}{m_A} \qquad (3-3)$$

式中：n_B——溶质的物质的量，mol；

m_A——溶剂的质量，kg；

b_B——质量摩尔浓度，mol/kg。

质量摩尔浓度的优点是不受温度的影响。对于极稀的水溶液来说，其物质的量浓度与质量摩尔浓度的数值几乎相等。

例 3-4 将 0.27 g 的 KCl（KCl 的摩尔质量为 74.5 g/mol）溶于 100 g 水中，所得溶液的质量摩尔浓度为多少？

解： 将有关量代入式（3-3）得

$$b(KCl)=\frac{n(KCl)}{m(H_2O)}=\frac{0.27\ g/(74.5\ g/mol)}{0.1\ kg}=0.036\ mol/kg$$

即该溶液的摩尔质量浓度为 0.036 mol/kg。

（四）质量分数

溶液中溶质 B 的质量分数是溶质 B 的质量与溶液质量之比，用 ω_B 表示。也指混合物中某种溶质质量占溶液总质量的百分比。其定义式是：

$$\omega_B=\frac{m_B}{m} \qquad (3-4)$$

式中：m_B——溶质的质量，kg；

m——溶液的质量，kg。

由于质量分数是相同物理量之比，为同一量纲的量，所以 ω_B 的量纲为 1，在表达上是以纯小数或百分数表示。例如，市售的浓盐酸的浓度可表示为 $\omega_{HCl}=0.38$，或 $\omega_{HCl}=38\%$。

对于由溶质 B 和溶剂 A 两种物质组成的溶液而言，溶质 B 和溶剂 A 的质量分数分别为：

$$\omega_B=\frac{m_B}{m_A+m_B} \qquad \omega_A=\frac{m_A}{m_A+m_B}$$

$$\omega_B+\omega_A=1$$

例 3-5 如何将 15 g 氯化钠配制成 ω_{NaCl} 为 0.25 的氯化钠溶液？

解： 将有关数据代入下式

$$\omega_{NaCl}=\frac{m_{NaCl}}{m_{NaCl}+m_{H_2O}}$$

得

$$0.25=\frac{15\ g}{15\ g+m_{H_2O}}$$

可以计算出

$$m_{H_2O}=45\ g$$

即将 15 g 固体 NaCl 溶于 45 g 水中，可配制成质量分数为 0.25 的氯化钠溶液。

（五）体积分数

体积分数指同温同压下，混合气体或液体中组分B占有的体积（V_B）与混合物总体积（V）之比。其表达式为

$$\varphi_B=\frac{V_B}{V} \tag{3-5}$$

如：95%的乙醇，就表示在100体积的乙醇溶液中，乙醇占95体积，水占5体积（不考虑体积变化）。可表示为 $\varphi_{乙醇}=0.95$。

体积分数也是相同物理量之比，φ_B 的量纲也是1，在表达上同样以纯小数或百分数表示。将液体试剂稀释时，多采用这种浓度表示方法，体积分数也常用于气体分析中表示其一组分的含量。如空气中含氧 $\varphi_{O_2}=0.21$，表示氧的体积占单位体积空气的21%。

例3-6　20 ℃时，将70.0 mL乙醇与30.0 mL水混合，计算所得乙醇溶液中乙醇的体积分数。

解：乙醇溶液中乙醇的体积分数为

$$\varphi_{C_2H_5OH}=\frac{V_{C_2H_2OH}}{V_{C_2H_5OH}+V_{H_2O}}=\frac{70.0}{70.0+30.0}=0.7$$

即溶液中乙醇的体积分数为0.7。

（六）摩尔分数

摩尔分数是溶质B的物质的量与混合物总的物质的量之比，用符号 x_B 表示。其表达式是：

$$x_B=\frac{n_B}{\sum_i n_i} \tag{3-6}$$

n_B 表示的是溶质B的物质的量，$\sum_i n_i$ 是混合物的总的物质的量。如果溶液由A和B两种组分组成，它们的量分别为 n_A 和 n_B，其物质的摩尔分数分别为：

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

显然

$$x_A+x_B=1$$

例3-7　将10 g NaCl和90 g水配成溶液，问溶液中的NaCl和水的摩尔分数各为多少？

解：已知

$$n_{NaCl}=\frac{m_{NaCl}}{M_{NaCl}}=\frac{10\ g}{58.5\ g/mol}=0.17\ mol$$

$$n_{H_2O}=\frac{m_{H_2O}}{M_{H_2O}}=\frac{90\ g}{18\ g/mol}=5.00\ mol$$

则

$$x_{NaCl}=\frac{n_{NaCl}}{n_{NaCl}+n_{H_2O}}=\frac{0.17\ mol}{0.17\ mol+5.00\ mol}=0.03$$

$$x_{H_2O}=1-x_{NaCl}=1-0.03=0.97$$

即溶液中NaCl的摩尔分数为0.03，水的摩尔分数为0.97。

二、溶液组成量度表示方法的换算

溶液组成量度的换算只是单位的变换，而溶质的量和溶液的量均未改变。在进行溶液组成量度表示方法的换算时，要充分理解各种溶液组成表示方法定义。换算中，如果涉及质量与体积间的变换时，必须以溶液的密度 ρ 为桥梁才能实现；如果涉及质量与物质的量间的变换时，必须以溶质摩尔质量为桥梁才能进行。

（一）物质的量浓度与质量浓度的换算

物质的量浓度与质量浓度的换算，可以根据其定义式推导出基本关系式。

已知 $$\rho_B=\frac{m_B}{V},\ n_B=\frac{m_B}{M_B},$$

则 $$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{m_B/M_B}{V}=\frac{m_B}{V\cdot M_B}=\frac{\rho_B}{M_B}$$

即 $$\rho_B=c_B\times M_B \qquad (3-7)$$

例 3-8 输液用葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）的浓度为 c（$C_6H_{12}O_6$）=280 mmol/L，其质量浓度是多少？已知 M（$C_6H_{12}O_6$）=180 g/mol。

解： 因为 $c_{C_6H_{12}O_6}=280\ \text{mmol/L}=0.28\ \text{mol/L}$

$M_{C_6H_{12}O_6}=180\ \text{g/mol}$

所以 由式（3-7）得

$$\rho_{C_6H_{12}O_6}=c_{C_6H_{12}O_6}\cdot M_{C_6H_{12}O_6}=0.28\ \text{mol/L}\times 180\ \text{g/mol}=50.4\ \text{g/L}$$

即输液用葡萄糖的质量浓度是 50.4 g/L。

（二）质量分数 ω_B 与物质的量浓度 c_B 的换算

质量分数 ω_B 与物质的量浓度 c_B 的换算，必须知道溶液的体积 V 和密度 ρ。

因为 $m_{溶液}=1\,000\rho\times V$ （ρ 的单位为 kg/L）

所以 $$c_B=\frac{n_B}{V}=\frac{m_B}{M_B\cdot V}=\frac{m_{溶液}\times\omega_B}{M_B\cdot V}=\frac{1\,000\rho\times V\times\omega_B}{M_B\cdot V}$$

$$=\frac{1\,000\rho\cdot\omega_B}{M_B}$$

即 $$c_B=\frac{1\,000\rho\cdot\omega_B}{M_B} \qquad (3-8)$$

例 3-9 市售浓盐酸的质量分数 $\omega_{HCl}=0.36$，密度 $\rho=1.180$ kg/L，求 HCl 的物质的量浓度。已知 M（HCl）=36.5 g/mol。

解： 将有关数据代入式（3-8）得

$$c_{HCl}=\frac{1\,000\rho\cdot\omega_{HCl}}{M_{HCl}}=\frac{1\,000\times 1.180\ \text{kg/L}\times 0.36}{36.5\ \text{g/mol}}$$

$$=11.64\ \text{mol/L}$$

即浓 HCl 的物质的量浓度是 11.64 mol/L。

（三）质量分数 ω_B 与质量摩尔浓度 b_B 的换算

二者的关系为：

$$b_B=\frac{n_B}{m_A}=\frac{m_B/M}{m_A}=\frac{m_{溶液}\cdot\omega_B/M}{m_{溶液}\cdot\omega_A}=\frac{\omega_B/M}{(1-\omega_B)}\ (\text{mol/g}) \qquad (3-9)$$

例 3-10 密度为 1.19 g/cm^3，质量分数 ω_{HCl} 为 0.37 的盐酸溶液，其质量浓度 ρ_{HCl}，

质量摩尔浓度 b_{HCl}，物质的量浓度 c_{HCl} 各为多少？[已知 M（HCl）=36.5 g/mol]。

解： 由各溶液组成量度表示方法的定义及换算关系式得

$$\rho_{HCl}=(1\,000\times1.19)\times0.37=4.40\times10^2\ (g/L)$$

$$b_{HCl}=\frac{0.37/36.5}{(1-0.37)/1\,000}=16.1\ (mol/kg)$$

$$c_{HCl}=\frac{1.19\times0.37}{36.5}\times1\,000=12.1\ (mol/L)$$

即浓盐酸的质量浓度是 4.40×10^2 g/L，质量摩尔浓度为 16.1 mol/kg，物质的量浓度是 12.1 mol/L。

三、溶液的配制、稀释和混合

配制具有一定组成量度的溶液，可采取纯物质加入溶剂、浓溶液稀释或不同组成量度的溶液相混合等方法。无论用哪一种方法，都应遵守“配制前后溶质的量不变”的原则。

（一）纯溶质溶解法配制溶液

1. 一定质量溶液的配制　称取一定质量的溶质与一定质量的溶剂，然后将两者均匀混合即可。

例 3-11　如何配制 0.9%的生理盐水 500 g?

解：　500 g 0.9%的生理盐水中含有溶质 NaCl 的质量

$$m\ (NaCl)=0.9\%\times500\ g=4.5\ g$$

配制该溶液所用溶剂水的质量为

$$m\ (H_2O)=500\ g-4.5\ g=495.5\ g$$

配制：称量 4.5 g NaCl 和 495.5 g 水，溶解混合均匀即可得到 500 g 的生理盐水。

2. 一定体积溶液的配制　将一定质量的溶质与适量的溶剂混合，待完全溶解后，再加溶剂至所需体积，搅拌均匀即可。

例 3-12　如何配制 0.10 mol/L 的氢氧化钠溶液 250 mL?

解： 已知 M（NaOH）= 40 g/mol，根据题意，所需 NaOH 的质量为

$$m\ (NaOH)=0.10\ mol/L\times\frac{250}{1\,000}L\times40\ g/mol$$

$$=1.0\ g$$

配制方法：准确称量 1 g 固体氢氧化钠，放入小烧杯内，加少量蒸馏水溶解后，转移至 250 mL 容量瓶内。再用少量蒸馏水冲洗烧杯 2～3 次，冲洗后的液体一并转移至容量瓶内。加水至容量瓶刻度线的 2/3 处时，摇匀。再加水至刻度线附近，改用胶头滴管滴加至刻度线，摇匀即可。

（二）浓溶液稀释法配制稀溶液

计算的基本公式

$$c_1\times V_1=c_2\times V_2 \qquad (3-10)$$

$$\rho_1\times V_1=\rho_2\times V_2 \qquad (3-11)$$

c_1、c_2 分别为溶液稀释前后的溶质的物质的量浓度；ρ_1、ρ_2 分别指溶液稀释前后的溶质的质量浓度。V_1、V_2 为稀释前后的体积。

例 3-13　配制 100 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液，需质量分数为 37%的浓盐酸（密度

为 1.19 g/cm^3）多少毫升？

解： 设需要浓盐酸体积为 V（HCl），根据配制前后 HCl 的质量不变

$$V(\text{HCl}) \times 1.19\ \text{g/cm}^3 \times 37\% = 100\ \text{mL} \times 1.0\ \text{mol/L} \times M(\text{HCl})$$

已知 $$M(\text{HCl}) = 36.5\ \text{g/mol}$$

可得 $$V(\text{HCl}) = 8.29\ \text{mL}$$

即配制 100 mL 1.0 mol/L 的 HCl 溶液，需质量分数为 37%的浓盐酸 8.29 mL。

配制方法：在通风橱中，用 10 mL 量筒量取浓盐酸 8.29 mL，倒入 50 mL 的烧杯中，加少量水稀释，待冷却后，倒入 100 mL 量筒中，量筒和烧杯均用少量水冲洗 1～2 次，将洗液一并倒入 100 mL 量筒中，然后加水稀释到 100 mL，搅匀后倒入试剂瓶中。

（三）溶液的混合

把两种溶质相同、浓度不同的溶液以一定比例混合，得到所需组成的溶液的操作称为溶液的混合。混合的规则是混合前后溶质总的量（质量或物质的量）保持不变。

设一种溶液的浓度为 c_1，体积为 V_1；另一种溶液的浓度为 c_2，体积为 V_2；混合后溶液的浓度为 c，体积为 V。则

$$c_1V_1 + c_2V_2 = cV$$

一般 $$V = V_1 + V_2$$

例 3-14 实验室有 2.8 mol/L 的盐酸与 0.28 mol/L 的盐酸若干，现需要 0.56 mol/L 的盐酸 500 mL，问应取上述两种溶液各多少 mL，应如何配制？

解： 设应取 2.8 mol/L 的盐酸 V_1 mL，0.28 mol/L 的盐酸 V_2 mL，则

$$\begin{cases} 2.8V_1 + 0.28V_2 = 0.56 \times 500 \\ V_1 + V_2 = 500 \end{cases}$$

解得 $$V_1 = 55.6\ \text{mL}$$

$$V_2 = 444.4\ \text{mL}$$

即需要 2.8 mol/L 的盐酸 55.6 mL，0.28 mol/L 的盐酸 444.4 mL。

配制方法：取 2.8 mol/L 的盐酸 55.6 mL，0.28 mol/L 的盐酸 444.4 mL，将两者混合摇匀即可。

第三节　稀溶液的依数性

当溶质溶于溶剂后，性质常发生变化，所形成的稀溶液的性质既不同于纯溶质，也不同于纯溶剂。这种变化可分为两类：一类是由溶质本性引起的。如溶液的颜色、相对密度、体积等的变化。另一类是与溶质的本性无关，只与溶质质点浓度或数量有关。如在溶剂中加入非挥发性溶质，能使溶剂的蒸气压降低，沸点升高，凝固点降低，并呈现渗透压力等。常把这类性质称为稀溶液的依数性（colligative properties）。

一、溶液的蒸气压下降

（一）纯溶剂的蒸气压（p^ϕ）

蒸发是指液体表面上动能较高的分子克服液体分子间的引力自液面逸出的过程。凝结

是指气相的分子不断运动而被液体分子吸引进入液体中的过程。

在一定温度下，密闭容器中纯溶剂的表面上，单位时间里有 N_0 个分子蒸发到上方空间中，随着上方空间里溶剂分子个数的增加，密度的增加，分子凝聚回到液相的机会增加，当密度达到一定数值时，单位时间里凝聚的分子个数也达到 N_0 个。这时液体上方空间的蒸气密度不再改变，此时，蒸气产生的压力称为纯溶剂在此温度时的饱和蒸气压，简称蒸气压，用 p^{ϕ} 表示。

如果容器中蒸气的压力小于 p^{ϕ} 时，液体继续汽化［图 3－1（a）和（b）］；当蒸气压力大于 p^{ϕ} 时，气体将凝结［图 3－1（d）］；只有当蒸气的压力等于 p^{ϕ} 时，才达到气液平衡［图 3－1（c）］，此时，蒸气的压力不再改变，即在一定的温度下 p^{ϕ} 是一个常数。

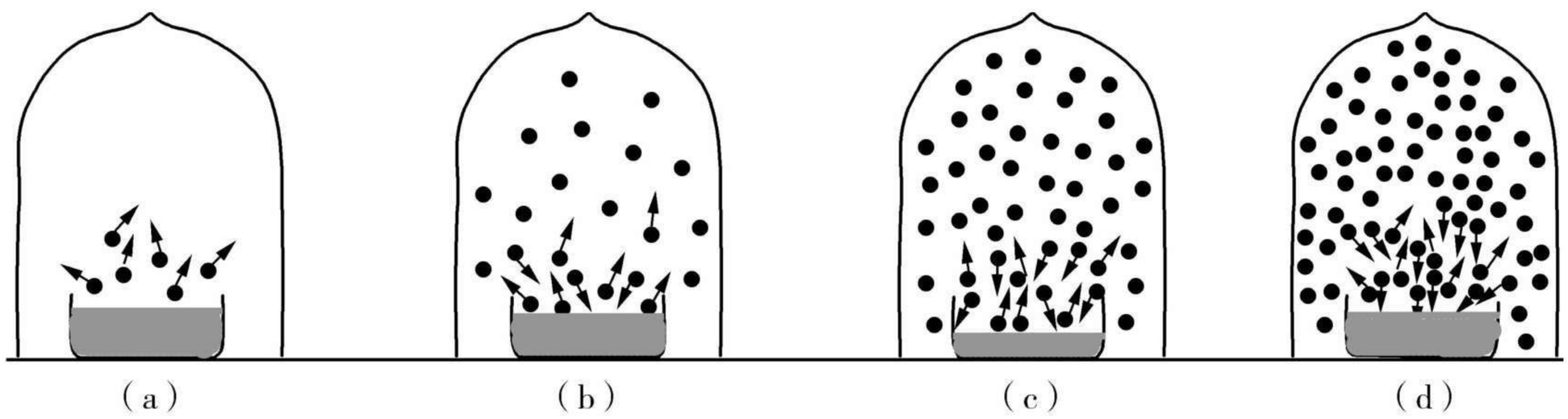


图 3－1　气体蒸气压示意

表 3－2 列举了几种液体在 293 K 时的蒸气压。从中可以看出，蒸气压与液体的本性有关，不同的物质有不同的蒸气压。

表 3－2　几种液体的饱和蒸气压（293 K）

物质	水	乙醇	苯	乙醚	汞
蒸气压	2.34	5.85	9.96	57.74	0.16

蒸气压还与温度有关，温度升高，蒸气压增大。固体也具有一定的蒸气压，温度升高，固体的蒸气压增大。通常把室温下蒸气压较大的物质称为易挥发性物质，如乙醚、乙醇、苯等；把蒸气压较小的物质称为难挥发性物质，如蔗糖、食盐、硫黄、甘油等。

（二）溶液的蒸气压下降

在一定温度下，纯溶剂的蒸气压是个定值（p^{ϕ}）。如果在溶剂中加入难挥发的溶质时，进入溶剂中的溶质分子要占据溶液中的部分液面，单位体积溶液中溶剂分子数就会减少，单位时间内逸出液面的溶剂分子数也会减少，溶液中的溶剂会在较低的蒸气压下与它的蒸气达到平衡，这时蒸气的压力称为溶液的蒸气压，用 p 表示，显然 $p<p^{\phi}$，如图 3－2 所示。

溶液的蒸气压小于纯溶剂的现象称为溶液的蒸气压下降。显然，在一定的温度下，溶液的浓度越大，其蒸气压下降就越多，如图 3－3 所示。

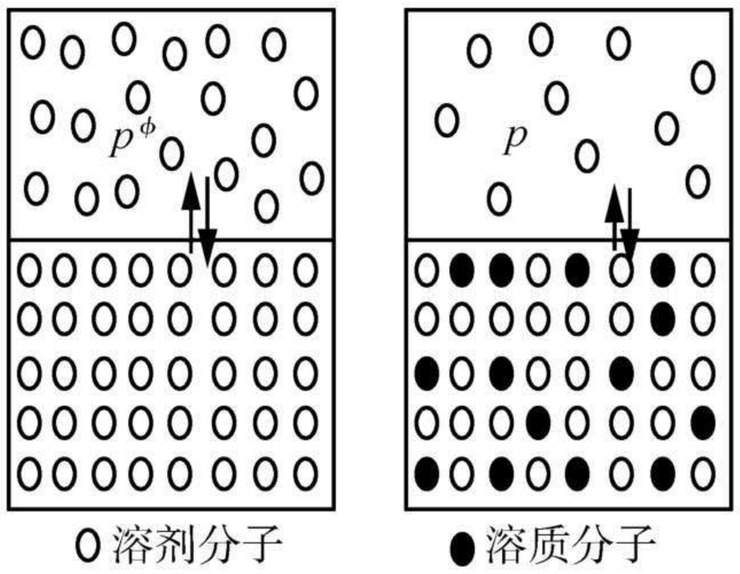


图 3－2　溶剂、溶液的蒸发示意

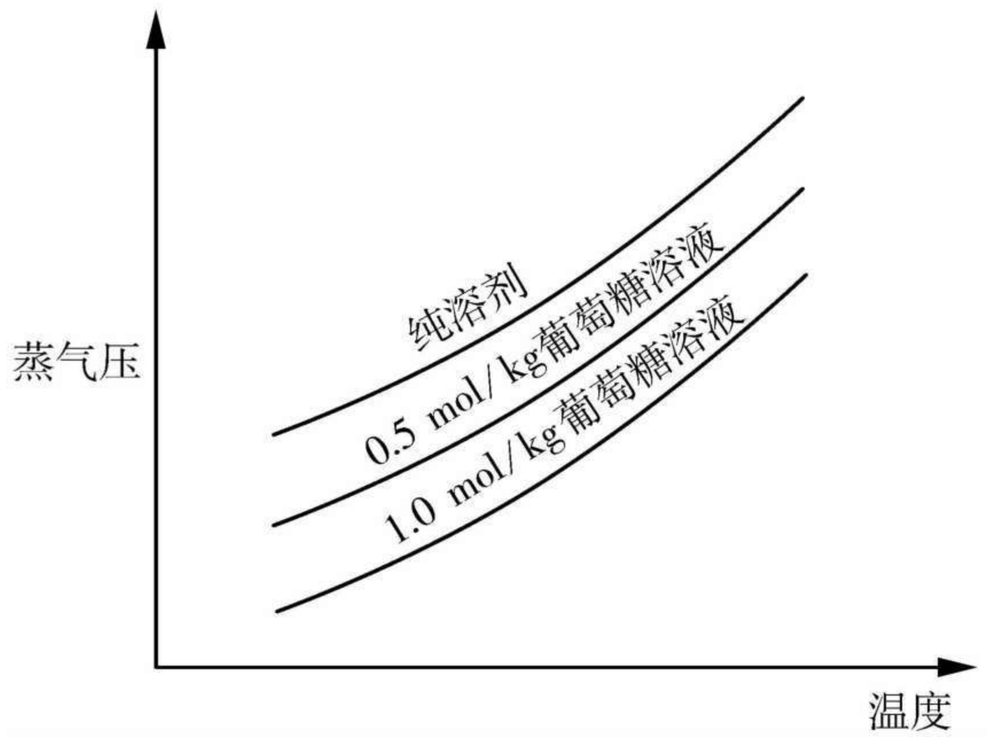


图 3－3　纯溶剂与溶液蒸气压曲线

1887 年法国化学家拉乌尔（Raoult FM.）根据大量实验结果得出下列结论：在一定温度下，难挥发性非电解质稀溶液的蒸气压下降和溶解在溶剂中的溶质的摩尔分数成正比：

即
$$p = p^\phi x_A \tag{3-12}$$

或
$$\Delta p = p^\phi - p = p^\phi x_B \tag{3-13}$$

式中：p——溶液的蒸气压；

p^ϕ——纯溶剂的蒸气压；

x_A——溶剂的摩尔分数；

x_B——溶质的摩尔分数。

在稀溶液中，因为 $n_A \gg n_B$，

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

$$\Delta p = p^\phi x_B = p^\phi \frac{n_B}{n_A} = p^\phi \frac{n_B}{m_A / M_A}$$

$$= p^\phi \cdot M_A \cdot \frac{n_B}{m_A} = p^\phi \cdot M_A \cdot b_B$$

令
$$K = p^\phi \cdot M_A$$

则
$$\Delta p = K b_B \tag{3-14}$$

上式表明，温度一定时，稀溶液的蒸气压下降值与溶液的质量摩尔浓度成正比，而与溶质的种类无关。

溶液的蒸气压下降是溶液的依数性之一，可用于测定难挥发性非电解质的摩尔质量。

例 3－15　已知异戊烷 C_5H_{12} 的摩尔质量 $M = 72$ g/mol，在 20.3 ℃的蒸气压为 77.31 kPa。现将一难挥发性非电解质 0.069 7 g 溶于 0.891 g 异戊烷中，测得该溶液的蒸气压降低了 2.32 kPa。

（1）试求出异戊烷为溶剂时 Raoult 定律中的常数 K；

（2）求加入的溶质的摩尔质量。

解：（1）根据
$$K = p^\phi M_A$$

得
$$K = p^\phi M_A = 77.31\ \text{kPa} \times 72.15\ \text{g/mol}$$

$$=5\ 578\ \text{kPa}\cdot\text{g/mol}$$
$$=5.578\ \text{kPa}\cdot\text{kg/mol}$$

（2）因为
$$\Delta p=Kb_{\text{B}}=K\frac{m_{\text{B}}}{M_{\text{B}}m_{\text{A}}}$$

则
$$M_{\text{B}}=K\frac{m_{\text{B}}}{\Delta p\cdot m_{\text{A}}}$$
$$=5.578\ \text{kPa}\cdot\text{g/mol}\times\frac{0.069\ 7\ \text{g}}{2.32\ \text{kPa}\times\frac{0.891}{1000}\text{kg}}$$
$$=188\ \text{g/mol}$$

即异戊烷为溶剂时 Raoult 定律中的常数 K 为 5.578 kPa·g/mol，异戊烷中加入的溶质的摩尔质量为 188 g/mol。

二、溶液的沸点升高

（一）液体的沸点

由于液体的蒸发过程是吸热过程，所以液体的蒸气压将随着温度的升高而增大。当温度升高到液体的蒸气压等于外界大气压时，液体将产生沸腾现象。因此从蒸气压的角度可将沸点定义为：当一种液体的蒸气压等于外界大气压时的温度叫该液体的沸点（boiling point）。达到沸点时，继续加热液体，此时的热能全部用于克服液体分子间作用力而不断蒸发，液体的温度将不再上升，直到液体蒸发完为止。因此，纯液体的沸点是恒定的。

液体的沸点与外界大气压关系很大，外界大气压力愈大，液体的沸点就愈高。外压为 101.3 kPa 时的沸点称为正常沸点，例如，水的正常沸点为 373 K。

液体的沸点随外界压力改变的性质，已在生产、科学实验中得到广泛应用。例如，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以及某些医疗器械灭菌时，常采用高压灭菌法，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能。

（二）溶液的沸点升高

在纯溶剂中加入难挥发性非电解质后，引起溶液的蒸气压下降，这必然导致溶液的沸点升高。例如，纯水的沸点为 373 K（100 ℃），当在纯水中加入一种难挥发的溶质时，由于溶液的蒸气压下降，在 373 K 时水溶液的蒸气压低于 101.3 kPa，因而不会沸腾。要使溶液沸腾，就必须升高温度到 T_{b}（图 3－4）。所以溶液的沸点高于纯溶剂的沸点，这种现象称为溶液的沸点升高。显然，溶液浓度越大，蒸气压就越低，溶液的沸点也越高。

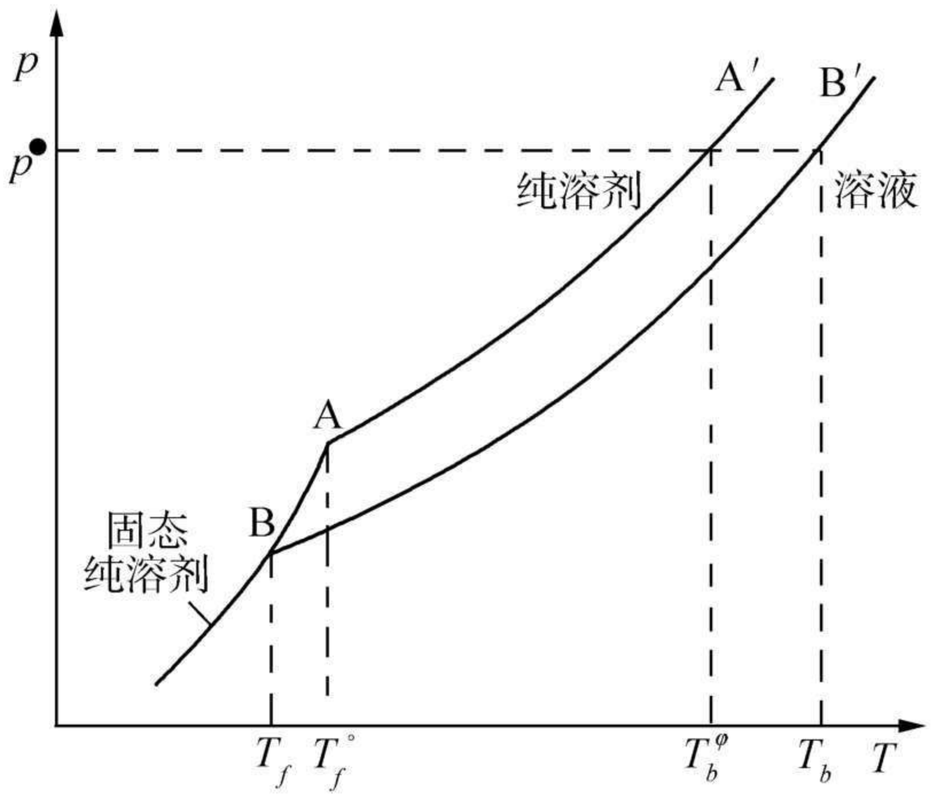


图 3－4　水、冰和溶液的蒸气压与温度的关系

这里要注意，纯溶剂的沸点是恒定的，

而溶液的沸点却不断变动，因为随着沸腾的进行，溶剂不断蒸发，溶液的浓度不断增大，其蒸气压不断下降，沸点会不断升高，直到形成饱和溶液时，溶剂的沸点才恒定。因此，溶液的沸点是指溶液刚开始沸腾时的温度。

溶液沸点升高的根本原因在于溶液的蒸气压下降，而蒸气压下降的程度仅与溶液的浓度有关。因此，溶液的沸点升高程度也只取决于溶液的浓度，而与溶质的本性无关。

根据实验得知，难挥发非电解质稀溶液的沸点升高也近似地与溶液的质量摩尔浓度成正比。可表示为：

$$\Delta T_b = T_b - T_b^{\phi} = K_b b_B \qquad (3-15)$$

式中：ΔT_b——沸点升高数，K；

b_B——质量摩尔浓度，mol/kg；

K_b——沸点升高常数，取决于溶剂的性质，K·kg/mol。

溶剂的沸点升高常数 K_b 在数值上相当于 1 mol 溶质溶于 1 kg 溶剂中，所引起的沸点升高度数，其值可通过实验确定。表 3-3 列出了一些常用溶剂的沸点升高常数。

表 3-3　常见溶剂的沸点（T_b^{ϕ}）及沸点升高常数（K_b）

溶剂	T_b^{ϕ}/K	K_b/［K·kg/mol］
萘	491.0	5.80
樟脑	481.0	5.95
乙酸	391.0	2.93
水	373.0	0.51
环已烷	354.0	2.79
苯	353.0	2.53
乙醇	351.4	1.22
四氯化碳	349.7	5.03
氯仿	334.2	3.63
乙醚	307.7	2.02

例 3-16　在简陋的条件下，位于赤道附近用乙醚作为麻醉剂进行手术是困难的，因为乙醚的沸点低而气温高，加入难挥发性物质可以克服这一困难。如果赤道附近的气温为 38.0 ℃，问难挥发性非电解质的乙醚溶液的质量浓度最低应为多少？

解：已知　乙醚的沸点为 34.7 ℃，K_b = 2.02 K·kg/mol

则
$$b_B = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{38.0 - 34.7}{2.02} = 1.63\ (\text{mol/kg})$$

即加入乙醚中的难挥发非电解质的浓度最低应为 1.63 mol/kg，才能达到手术要求。

三、溶液的凝固点降低

（一）纯液体的凝固点

凝固点（freezing point）是指在一定外压下，物质的液相蒸气压与固相蒸气压相等时

的温度，即其液相和固相能平衡共存时的温度。若两相蒸气压不相等，则蒸气压大的相自发地向蒸气压小的相转化。如图 3－4 中，AB 为冰的蒸气压曲线，当温度为 273 K 时，冰和水的蒸气压均为 0.16 kPa（曲线 AA′和 AB 的交点 A 点），此时冰和水可以平衡共存，故纯水的凝固点为 273 K（T_f^0）。即在 273 K 时，外压为 101.3 kPa，水和冰的蒸气压相等，可平衡共存。

（二）溶液的凝固点降低

实验表明，难挥发性非电解质稀溶液的凝固点总比纯溶剂的凝固点低。这一现象称为溶液的凝固点降低。

例如，在 273 K 冰水共存的系统中加入难挥发的非电解质，由于溶质只能溶解在水中，加入溶质只能使溶液中水的蒸气压下降，而对冰的蒸气压则无任何影响。此时溶液的蒸气压小于冰的蒸气压，溶液和冰就不能平衡共存，冰将不断融化。只有当温度降低至 B 点时，溶液的蒸气压才与冰的蒸气压相等，冰和水重新处于平衡状态，此时的温度已降至 T_f（图 3－4），T_f 便是溶液的凝固点。

与沸点升高相似，难挥发性非电解质稀溶液的凝固点降低也是由于溶液的蒸气压降低造成的。因此，溶液的凝固点降低程度也只取决于溶液的浓度，而与溶质的本性无关。

$$\Delta T_f = T_f^{\phi} - T_f = K_f \cdot b_B \qquad (3-16)$$

式中：ΔT_f——凝固点降低数，K；

b_B——质量摩尔浓度，mol/kg；

K_f——凝固点降低常数，取决于溶剂的性质，K·kg/mol。

溶剂的凝固点降低常数 K_f在数值上相当于 1 mol 溶质溶于 1 kg 溶剂中，所引起的凝固点降低度数，其值可通过实验确定。表 3－4 列出了一些常用溶剂的凝固点降低常数。

表 3－4　常见溶剂的凝固点及凝固点降低常数（K_f）

溶剂	T_f^{ϕ}/K	K_f/［K·kg/mol］
萘	353.0	6.90
樟脑	451.0	40.0
乙酸	290.0	3.90
水	273.0	1.86
环己烷	279.5	20.2
苯	278.5	5.10
乙醇	155.7	1.99
四氯化碳	250.1	32.0
氯仿	209.5	4.90
乙醚	156.8	1.80

纯溶剂的凝固点是恒定的，但溶液的凝固点却在不断变化。当溶液达到凝固点时，固体溶剂不断地从溶液中析出，致使溶液浓度逐渐增大，溶液的凝固点也因此会不断降低，直到达到饱和溶液时，凝固点才维持恒定。因此溶液的凝固点也是指刚有固态溶剂析出时

的温度。

溶液凝固点降低的性质有许多实际应用。例如冬天常在汽车水箱中加入甘油或乙二醇以降低水的凝固点，以防止水箱因结冰体积膨大引起水箱胀裂。实验室中，常用 NaCl 和冰的混合物做冷却剂，温度可以降到 251 K（－22 ℃），用 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 和冰混合，温度可以降到 218 K（－55 ℃）。在水产品和食品的储存和运输中，广泛使用着食盐和冰混合而成的冷却剂。也可通过测定溶液的凝固点降低值，计算溶质的摩尔质量。

例 3－17 将 0.638 g 尿素（CON_2H_4）溶于 250 g 水中，测得此溶液的凝固点降低值为 0.079 K。已知水的 $K_f=1.86\ K \cdot kg/mol$，试求尿素的相对分子质量。

解：

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

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

$$M_{CON_2H_4} = \frac{1.86 \times 0.638}{0.25 \times 0.079} = 60\ (g/mol)$$

即尿素的相对分子质量为 60。

通过测定难挥发非电解质溶液的蒸气压下降、沸点升高以及凝固点降低，都可以推算溶质的摩尔质量（或相对分子质量）。但在实际工作中，常采用凝固点降低法。这是因为蒸气压测定误差大，大多数溶剂的 K_f 值大于 K_b 值，同一溶液的凝固点降低值比沸点升高值大，因而测定灵敏度高，实验相对误差小。而且溶液凝固点的测定是在低温下进行，不会引起生物样品的变性或破坏。因此，凝固点降低法被广泛应用在医学和生物科学实验中。

四、溶液的渗透压

渗透和渗透作用是自然界的一种普遍现象，它对于人体保持正常的生理功能有着十分重要的意义，在医学上也有很多应用。

（一）渗透现象和渗透压

在水中滴入一滴蓝墨水，很快就会发现水变为蓝色。在盛有浓蔗糖溶液的水杯中，小心加上一层清水，由于分子的热运动，最后成为浓度均匀的蔗糖水溶液。这种物质由高浓度区域向低浓度区域定向迁移的过程称为扩散。扩散现象是由于溶质分子与溶剂分子彼此间扩散的结果。在任何纯溶剂与溶液之间，或两种浓度不同的溶液相互接触时，都会有扩散现象。

如果用一种只允许溶剂水分子通过，而溶质大分子不能通过的半透膜把蔗糖溶液和纯水隔开，如图 3－5、图 3－6 所示，则宏观上水分子通过半透膜进入蔗糖溶液中，使蔗糖溶液体积增大，浓度降低。如果将两种浓度不同的溶液也用半透膜隔开，同样稀溶液中的溶剂分子可以通过半透膜扩散至浓溶液中。这种溶剂分子通过半透膜，由纯溶剂进入稀溶液或由稀溶液进入浓溶液的现象称为渗透现象，简称渗透。

渗透现象的产生必须具备两个条件：一是要有半透膜存在；二是半透膜两侧溶液存在浓度差。渗透的方向总是由较稀溶液到较浓溶液。

在日常生活中存在的许多现象，如发蔫的蔬菜在清水中浸泡一段时间后看起来会显得

比较新鲜，人在淡水中游泳时间较长时会感到眼球发胀等现象均与渗透现象有关。

半透膜是一种只允许某些物质透过，而不允许另一些物质透过的薄膜。上面实验中的半透膜只允许水分子透过，而蔗糖分子却不能透过。日常生活中，常见的半透膜有鸡蛋膜、鸡的嗉囊、鱼鳔、蚕豆种皮、玻璃纸、动物膀胱、肠衣、蛋白质胶膜、火棉胶膜，以及其他一些可从生物体上剥离的薄膜类物质。机体内的细胞膜、毛细血管壁等也都是生物半透膜，但其半透性不完全，往往可以使低分子溶质或多或少地透过。

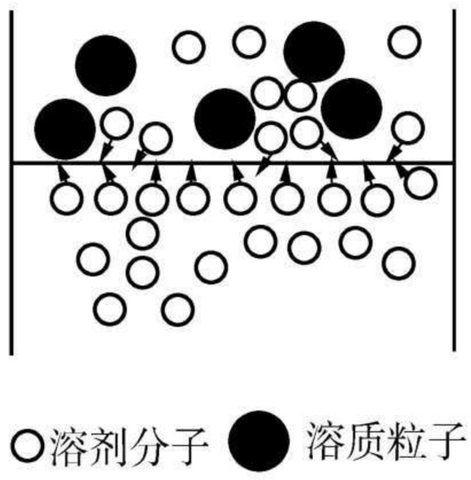


图 3－5　半透膜工作示意

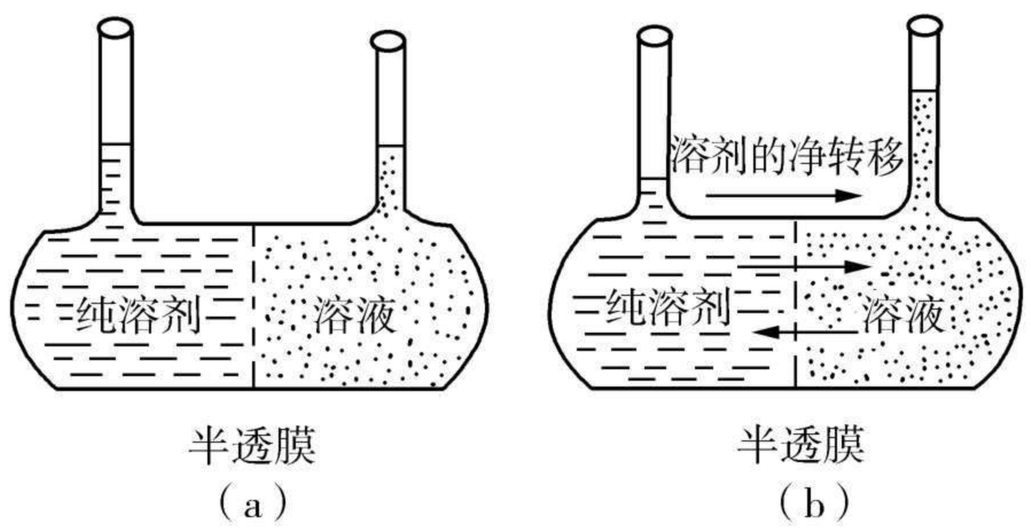


图 3－6　渗透现象

在上述渗透现象的实验装置中，随着渗透的不断发生，蔗糖溶液的液面逐渐升高，水柱的静水压增大，静水压的增大阻碍了进入蔗糖溶液水分子的速率，又促进了蔗糖溶液中的水分子向溶剂运动，当静水压增大到一定值时，进入蔗糖溶液的水分子数等于出去的水分子数，液面的高度不再上升，这时渗透达到了平衡。这种施加于溶液液面上，恰能阻止渗透现象产生的额外压力，称为溶液的渗透压。渗透压的符号为 Π，单位为 Pa 或 kPa。

应当注意，溶液的渗透压只有在半透膜两侧分别为纯溶剂和溶液时，才能准确表现出来。如果用半透膜将两种浓度不同的溶液隔开，为了阻止渗透现象发生，也必须在浓溶液液面上施加一压力，但此时的压力既不是浓溶液的渗透压，也不是稀溶液的渗透压，而是两种溶液渗透压之差。

选用一种高强度且耐高压的半透膜把纯溶剂和溶液隔开，若在溶液上施加的外压大于其渗透压力，则溶液中的溶剂分子将通过半透膜进入纯溶剂一侧，这种使渗透作用逆向进行的过程称为反向渗透。反向渗透常用于海水淡化以及废水处理中除去有毒有害物质等，并在医学上用于“透析治疗”。

（二）渗透压与浓度、温度的关系

渗透压大小与溶液浓度密切相关，溶液浓度越大，单位体积内溶质分子数就越多，而溶剂水分子就越少，用半透膜将此溶液与纯水隔开时，纯水中的水分子渗透进入溶液的数目就越多，渗透压就越大。温度越高分子扩散速率越快，渗透压也越大。

1866 年，荷兰化学家范特荷甫（van't Hoff）提出了稀溶液的渗透压方程式：

$$\Pi V = n_B RT \tag{3-17a}$$

$$\Pi = c_B RT \tag{3-17b}$$

式中：Π ——溶液的渗透压，kPa；

V ——溶液的体积，L；

n_B——溶液中溶质的物质的量，mol；

c_B——溶液物质的量浓度，mol/L；

T ——热力学温度，K；

R ——摩尔气体常数，其值为 8.314 J/（K·mol）。

公式表明在一定温度下，稀溶液的渗透压大小与单位体积内溶液中所含溶质的粒子（分子或离子）数成正比，而与粒子的性质和大小无关。

溶液中起渗透作用的粒子总浓度，称为渗透浓度。渗透浓度越大，渗透压越大。因此在相同的温度下，如果要比较两种溶液的渗透压大小，只需要比较它们的渗透浓度就可以了。

例如，0.1 mol/L 葡萄糖与 0.1 mol/L 蔗糖溶液的渗透压是相等的。

由于电解质在溶液中会发生电离，所以单位体积溶液中所含溶质质点数要比相同浓度的非电解质溶液多，因此渗透压也较大。对强电解质溶液，利用范特荷甫渗透压方程式时，需引入一个校正因子 i。即

$$\Pi = icRT$$

i 是溶质的一个分子在溶液中电离后的质点数。如 KCl 的 $i=2$，$AlCl_3$ 的 $i=4$ 等。

因此，0.1 mol/L NaCl 溶液的渗透压将大于 0.1 mol/L 葡萄糖溶液的渗透压。同理，0.1 mol/L $CaCl_2$ 溶液的渗透压大于 0.1 mol/L NaCl 溶液的渗透压。

例 3-18 分别计算生理盐水（9 g/L NaCl）和 50 g/L 的葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）溶液，在 37 ℃（310 K）时的渗透压。

解： NaCl 的摩尔质量为 58.5 g/mol，$C_6H_{12}O_6$ 的摩尔质量为 180 g/mol。

所以生理盐水的物质的量浓度为

$$c_{NaCl} = \frac{9\ g/L}{58.5\ g/mol} = 0.154\ mol/L$$

根据公式 $\Pi = icRT$ 得

NaCl 的渗透压为

$$\Pi = 2 \times 0.154 mol/L \times 8.314 J/(K \cdot mol) \times (273+37)\ K$$
$$= 793.82\ kPa$$

葡萄糖的物质的量浓度为

$$c_{C_6H_{12}O_6} = \frac{50\ g/L}{180\ g/mol} = 0.278\ mol/L$$

$C_6H_{12}O_6$ 的渗透压为

$$\Pi = cRT$$
$$= 0.278\ mol/L \times 8.314\ J/(K \cdot mol) \times 310\ K$$
$$= 716.5\ kPa$$

（三）渗透作用在医学上的意义

1. 渗透浓度　人体体液（如血浆、细胞内液等）的渗透压是由溶于体液中的各溶质的量决定的。体液中的溶质虽有不同，但无论哪一种分子或哪一种离子对渗透压或渗透效应的贡献都是一样的。我们把能产生渗透效应的溶质的粒子（分子或离子）统称为渗透活性物质。

医学上常用渗透浓度（osmolality）来比较溶液渗透压的大小。渗透浓度的定义为渗透活性物质的量除以溶液的体积，用符号 c_{os} 表示，其常用单位为 mmol/L。

表 3－5 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 3－5　正常人各种渗透活性物质的渗透浓度（mmol/L）

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
Na^+	144	37	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
c_{os}	303.7	202.2	302.2

2. 等渗、低渗、高渗溶液　在相同温度下，渗透压相等的两种溶液称为等渗溶液。渗透压不同的两种溶液，渗透压相对高的溶液叫做高渗溶液，渗透压相对低的溶液叫做低渗溶液。

医学上等渗、低渗、高渗溶液是以正常人体血浆总渗透压为标准的。渗透压低于正常人体血浆总渗透压的溶液称为低渗溶液；渗透压高于正常人体血浆总渗透压的溶液称为高渗溶液；与人体血浆总渗透压相等的溶液称为等渗溶液。在 37 ℃时，正常人血浆总渗透压为 720～800 kPa，相当于血浆中能产生渗透效应的各种溶质质点的总浓度（渗透浓度）为 280～320 mmol/L 所产生的渗透压。因此，医学上规定渗透浓度在 280～320 mmol/L 范围内的溶液均为等渗溶液。低于 280 mmol/L 的溶液称为低渗溶液，高于 320 mmol/L 的溶液称为高渗溶液。

临床上常用的等渗溶液有：0.278 mol/L（50 g/ L）葡萄糖溶液；0.154 mol/L（9 g/L）NaCl 溶液（生理盐水）；0.150 mol/L（12.5 g/L）$NaHCO_3$ 溶液；1/6 mol/L（18.7 g/L）乳酸钠（$NaC_3H_5O_3$）溶液等。

渗透现象在动植物体内，具有非常重要的作用。因为它是将水分布到活的有机体所有细胞中去的过程。细胞膜是半透膜，活细胞的膜对不同溶质呈现不同程度的渗透性或选择性。

输液是临床治疗中经常采用的一种手段。临床上大量输液时应使用等渗溶液，以保持红细胞的正常形态、维持生理活性，否则将造成危害甚至危险。

例如，将红细胞放到生理盐水中，在显微镜下看到红细胞维持原状，如图 3－7（a）所示。这是因为红细胞与生理盐水渗透压相等，细胞内外达到渗透平衡的缘故。

将红细胞放到 0.068 mol/L NaCl 的低渗溶液中，在显微镜下可以看到红细胞逐渐膨胀，最后破裂，如图 3－7（b）所示。医学上称这种现象为溶血。这是因为红细胞内液的渗透压大于 0.068 mol/LNaCl 溶液渗透压，因此水分子就要向红细胞内渗透，使红细胞膨胀，以致破裂。

将红细胞放到 0.256 mol/L NaCl 的高渗溶液中，在显微镜下可以看到红细胞逐渐皱缩，这种现象称为胞浆分离。这是因为红细胞内液的渗透压小于 0.256 mol/L NaCl 溶液的渗透压，水分子将由红细胞内向外渗透，使红细胞皱缩，如图 3－7（c）所示。皱缩的红细胞还容易聚集成团块，若此现象发生在血管内，将产生“栓塞”。若将皱缩的红细胞重新放入等渗溶液中，它还会吸水恢复成原来正常的形状。

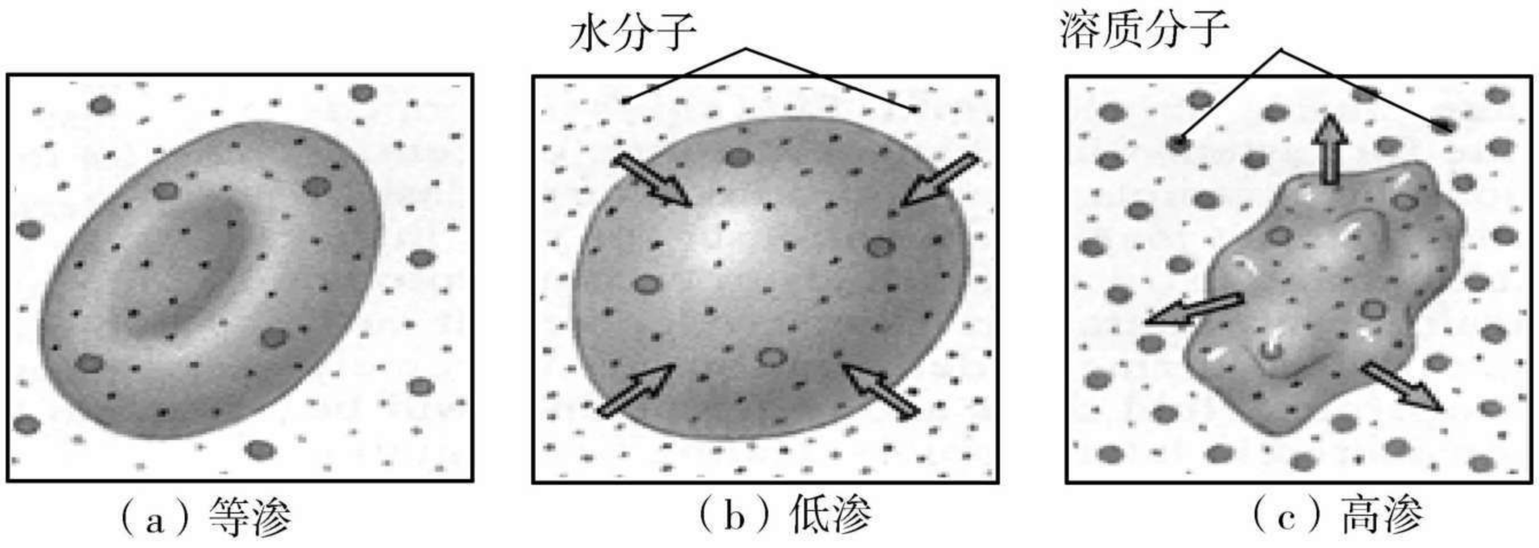


图 3－7　红细胞在不同浓度 NaCl 溶液中的形态

在医疗工作中，不仅大量补液时要注意溶液的渗透压，就是小剂量注射时，也要考虑注射液的渗透压。但临床上也有用高渗溶液的，如渗透压比血浆高 10 倍的 2.78 mol/L 葡萄糖溶液。因对急需增加血液中葡萄糖的患者，如用等渗溶液，注射液体积太大，所需注射时间太长，反而效果不好。需要注意的是用高渗溶液作静脉注射时，用量不能太大，注射速度不可太快，否则易造成局部高渗引起红细胞皱缩。当高渗溶液缓缓注入体内时，可被大量体液稀释成等渗溶液。

3. 晶体渗透压和胶体渗透压　血浆中含有低分子的晶体物质（如氯化钠、葡萄糖和碳酸氢钠等）和高分子的胶体物质（如蛋白质）。血浆中的渗透压是这两类物质所产生渗透压的总和。其中由低分子晶体物质产生的渗透压叫做晶体渗透压，由高分子胶体物质产生的渗透压叫做胶体渗透压。

血浆中低分子晶体物质的含量约为 0.7%，高分子胶体物质的含量约为 7%。虽然高分子胶体物质的百分含量高，但它们的相对分子质量却很大，因此，它们的粒子数很少。低分子晶体物质在血浆中含量虽然很低，但由于相对分子质量很小，多数又可离解成离子。所以，血浆总渗透压绝大部分是由低分子的晶体物质产生的。在 37℃时，血浆总渗透

压约为 769.9 kPa，其中胶体渗透压仅为 2.9～4.0 kPa。

人体内半透膜的通透性不同，使晶体渗透压和胶体渗透压在维持体内水盐平衡功能上也不相同。胶体渗透压虽然很小，但在体内起着重要的调节作用。

细胞膜是体内的一种半透膜，它将细胞内液和细胞外液隔开，并只让水分子自由透过膜内外，而 K^+、Na^+ 则不易自由通过。因此，水在细胞内外的流通，就要受到盐所产生的晶体渗透压的影响。晶体渗透压对维持细胞内外水分的相对平衡起着重要作用。临床上常用晶体物质的溶液来纠正某些疾病所引起的水盐失调。例如，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，晶体渗透压增大，于是细胞内液的水分通过细胞膜向细胞外液渗透，造成细胞内液失水。如果大量饮水或者输入过多的葡萄糖溶液，则使细胞外液盐浓度降低，晶体渗透压减小，细胞外液中的水分向细胞内液中渗透，严重时可产生水中毒。高温作业之所以饮用盐水，就是为了保持细胞外液晶体渗透压的恒定。

毛细血管壁也是体内的一种半透膜，它与细胞膜不同，它间隔着血浆和组织间液，可以让低分子如水、葡萄糖、尿素、氨基酸及各种离子自由透过，而不允许高分子蛋白质通过。所以，晶体渗透压对维持血液与组织间液之间的水盐平衡起作用。如果由于某种原因造成血浆中蛋白质减少时，血浆的胶体渗透压就会降低，血浆中的水就通过毛细血管壁进入组织间液，致使血容量降低而组织液增多，这是形成水肿的原因之一。临床上对大面积烧伤，或者由于失血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并增加血容量。

知识链接——人工肾

透析疗法是目前治疗尿毒症的主要方法。透析包括血液透析（血透）和腹膜透析（腹透），俗称“人工肾”。

血透是通过透析机净化血液。透析机有个特殊装置即滤过膜，其作用是清除因肾衰在体内蓄积的毒素和多余的水分，但不能完全替代肾脏功能。血透时患者的血液通过一个管道引入透析膜，血液被净化后通过另一个管道引回患者体内。

腹透是一种不同于血透的透析方式。两者的区别是腹透不用人造滤过膜而是用人体的腹腔和包围腹腔的腹膜。腹透时将一定量的无菌液体即腹透液灌入腹腔内，体内蓄积的毒素和多余的水分通过腹膜进入腹透液，腹透液在腹腔内保存一段时间后，和毒素及多余的水分一起被排出体外。同时将新的腹透液灌入腹腔内，开始新的一轮透析。同样，腹透前应建立腹透液进出腹腔的通路。把一根柔软有韧性的管即腹透管通过手术放入腹腔，这个管路可终生使用。

目前在我国，血透是治疗尿毒症的最普遍方式。其实，腹透，特别是持续性不卧床腹膜透析（CAPD），是一种有效治疗尿毒症的方法。其治疗费用较低、操作简便，患者可在家自行透析，适合大多数尿毒症患者。如在我国香港，80％以上的透析患者选择腹透治疗。腹膜透析节约了大量的医疗资源，也给患者带来更好的生活质量。

第四节　胶体溶液

胶体溶液是分散相粒子的大小在 1～100 nm 范围内的一种分散体系。胶体分散系可分

为溶胶和高分子化合物溶液。人的皮肤、肌肉、血液、脏器、细胞、软骨直到毛发、指甲都属于胶体分散系，一些生理现象和病理变化与胶体性质有关，很多不溶于水的药物要制成胶体溶液才能被人体吸收，在药物制备、使用、保管的各个环节，也经常要涉及胶体理论。

一、溶胶的制备

溶胶分散相的粒子由许多分子聚集而成，高度分散在不相溶的介质中，溶胶并不是一类特殊的物质，而是任何物质都可以存在的一种特殊状态。要制备溶胶必须满足两个条件：一是必须使分散相粒子的大小落在胶体分散体系的范围之内；如 NaCl 易溶于水，难溶于苯，它分散在水中是真溶液，而分散在苯中则成为溶胶；硫黄难溶于水，易溶于乙醇，当改变溶剂，将硫的酒精溶液滴入水中可以得到硫溶胶。二是要加入适当的稳定剂。制备胶体的方法大致分为两类：分散法与凝聚法，分散法是使固体的颗粒变小成为胶粒；凝聚法是使分子或离子聚结成胶粒。

（一）分散法

分散法是用适当方法使大块物质在稳定剂存在时分散成胶体粒子的大小。常用的有以下几种方法。

1. 研磨法　用胶体研磨，把大颗粒固体磨细，在研磨的同时加入丹宁、明胶、表面活性剂等作稳定剂。如医药用的硫溶胶、工业用的胶体石墨都是用胶体磨研磨而制成的。此种方法适用于脆而易碎的物质，对于柔韧性的物质必须先硬化后再分散。

2. 胶溶法　亦称解胶法，是一种使暂时凝聚起来的分散相又重新分散的方法。许多新鲜的沉淀经洗涤除去过多的电解质，再加入少量的稳定剂，经搅拌后沉淀就会重新分散成胶体粒子而形成溶胶。例如新制得的 AgCl 沉淀，洗涤除去杂质后再加入适量的 $AgNO_3$ 溶液作稳定剂，经搅拌即可制得 AgCl 溶胶；新制得的 $Fe(OH)_3$ 沉淀，洗涤除去杂质后再加入适量的 $FeCl_3$ 溶液作稳定剂，经搅拌即可制成 $Fe(OH)_3$ 溶胶。

3. 超声波分散法　用超声波（频率大于 16 000 Hz）所产生的能量来进行分散作用。目前采用此法制备乳浊液。

（二）凝聚法

此法是先制成难溶物的分子（或离子）的过饱和溶液，再使之互相结合成胶体粒子而得到溶胶。常用的凝聚法有物理凝聚法和化学凝聚法两种。

1. 物理凝聚法　利用适当的物理过程（如蒸气骤冷、改换溶剂等）可以使某些物质凝聚成胶体粒子的大小。例如，将汞的蒸气通入到冷水中就可以得到汞溶胶，此时高温下的汞蒸气与水接触时生成的少量氧化物起稳定剂的作用。又如把少量硫的饱和无水酒精溶液滴入蒸馏水中，由于硫在水中溶解度极小，硫在水中迅速析出并凝聚形成胶粒，分散于水中形成硫的水溶液，但滴入量不能太多，否则会形成悬浊液。

2. 化学凝聚法　通过化学反应（如水解反应、复分解反应、氧化—还原反应等）使生成物呈过饱和状态，然后粒子再结合成溶胶。

（1）水解反应：$FeCl_3$（稀溶液）$+ 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3$（溶胶）$+3HCl$

（黄棕色）　　（红棕色）

配制 $FeCl_3$ 溶液时不能加酸，应用蒸馏水，制备 $Fe(OH)_3$ 溶胶时，应先把蒸馏水煮

沸，在沸腾时连续滴加 $FeCl_3$ 稀溶液，加完后再煮沸 1～2 min，当出现明显红棕色时，说明 $Fe(OH)_3$ 溶胶已生成，应立即停止加热。

（2）复分解反应：向 KI 的稀溶液中滴加 $AgNO_3$ 稀溶液，能生成 AgI 溶胶。

$$KI+AgNO_3 \xlongequal{} AgI（溶胶）+ KNO_3$$

（3）氧化—还原反应：硫溶胶可以通过一些氧化—还原反应来制备。

$$2H_2S+O_2 \xlongequal{} 2S（溶胶）+2H_2O$$

$$Na_2S_2O_3+2HCl \xlongequal{} 2NaCl+H_2O+SO_2+S（溶胶）$$

必须注意，用电解质制备溶胶时，要控制电解质溶液的浓度，因为电解质溶液的浓度太大，会使溶胶沉淀，形成粗分散系。

二、胶体的基本性质

溶胶的光学性质、动力学性质和电学性质等基本性质，是由其基本特征引起的，研究这些性质对认识胶粒结构、大小及形状，认识溶胶的稳定性与聚沉都有重要意义。

（一）光学性质

溶胶同小分子真溶液、高分子化合物溶液和粗分散体系，虽然都属于高度分散体系，但在光学性质上却有明显的差别。光不能完全通过悬浮液和乳状液表现为混浊，真溶液往往透明，高度分散的溶胶能够通过光线，也是透明的。因此，很难从表观上来区别溶胶与真溶液。但是，让一束汇聚的光线透过溶胶，可在侧面看到一个发光的圆锥体，这一现象于 1869 年被丁铎尔所发现，故称为丁铎尔效应（图 3－8）。后来的研究发现真溶液和高分子溶液也能产生这种丁铎尔效应，但是强度十分微弱。

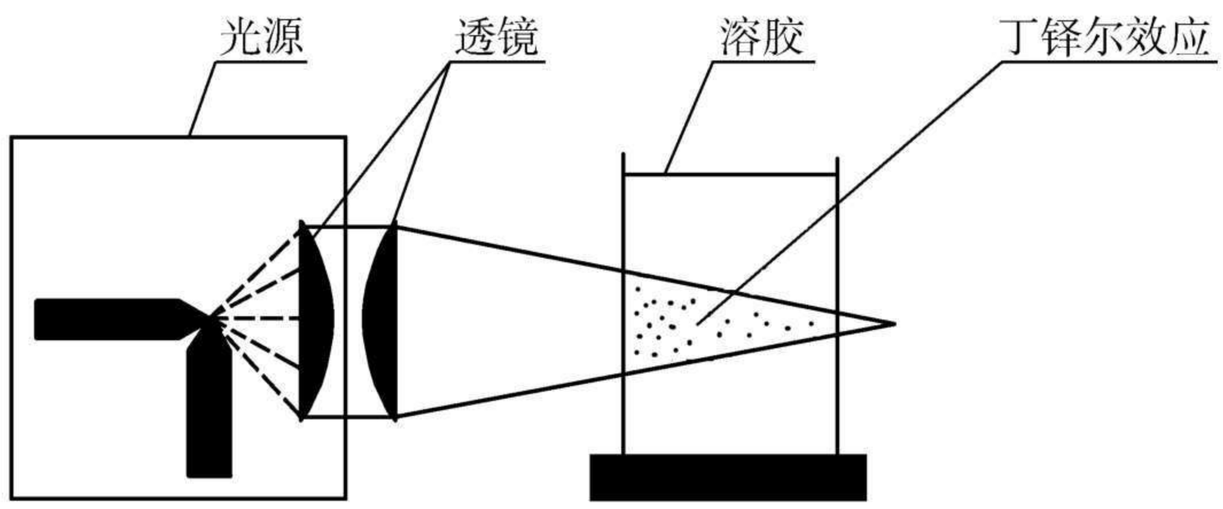


图 3－8　丁铎尔效应

可见光射入分散系统可以有三种不同的作用：第一种为光的吸收，如硫酸铜溶液呈现蓝色与铜离子吸收橙黄色的光有关；第二种为光的反射，当分散粒子的直径大于光的波长时发生反射，例如悬浮液和乳状液；第三种是发生散射现象，即分散粒子小于光的波长时，光绕过粒子向各个方向传播。一般溶胶的胶粒直径小于可见光和紫外光的波长，因此溶胶对可见光是以散射为主，有色溶胶（如氢氧化铁溶胶）对可见光除散射作用外，尚有选择性吸收作用。

用丁铎尔效应可方便地鉴别小分子溶液、高分子溶液和溶胶。小分子溶液丁铎尔效应不明显，高分子溶液的丁铎尔效应微弱，而溶胶的丁铎尔效应最为强烈。

（二）动力学性质

动力学性质主要指溶胶中粒子的不规则运动以及由此而产生的渗透、扩散平衡等性

质。

1. 布朗运动　1827 年植物学家布朗（Brown）用显微镜观察到悬浮在水面上的花粉不断地做无规则的运动，后来人们称这种运动为布朗运动，见图 3－9（a）。1903 年由于发明了超显微镜，用超显微镜也可观察到溶胶粒子做不规则“之”字形的布朗运动。

布朗运动是由于分散介质的分子热运动碰撞溶胶粒子的合力不为零而引起的［图 3－9（b）］。布朗运动是溶胶重要的动力学性质之一，胶粒越小，温度越高，分散质的黏度越小，布朗运动越剧烈。

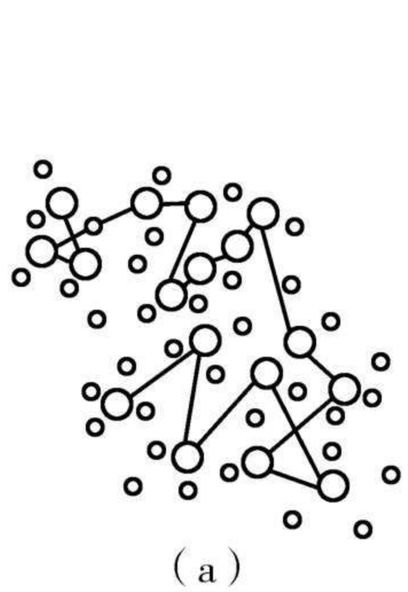


图 3－9　胶粒的布朗运动示意

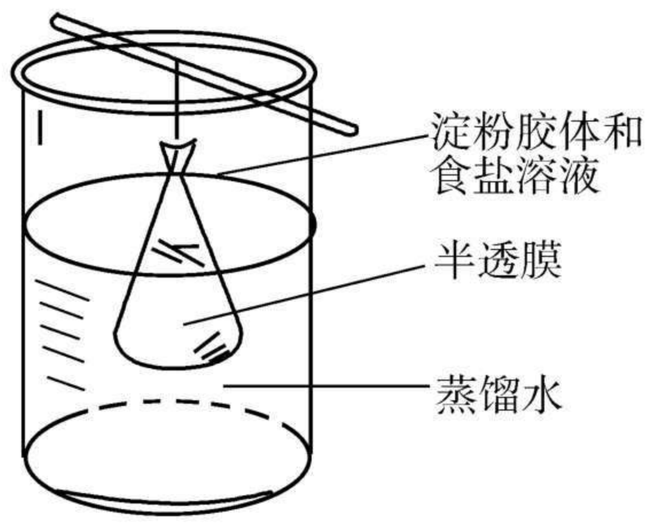


图 3－10　渗析示意

2. 扩散　布朗运动是无规律的，对胶粒来说，在某一瞬间向各个方向的运动的概率几乎是相等的。但当溶胶中存在浓度差时，总体上看布朗运动将使胶粒从浓度大的区域向浓度小的区域运动，这种现象称为胶粒的扩散。浓度差越大，温度越高，扩散越快。需要指出的是，胶粒颗粒较大，其扩散速度要比真溶液小得多。胶粒直径在 $10^{-7}\sim10^{-9}$ m 范围内，滤纸的孔径在 $10^{-6}\sim10^{-5}$ m，半透膜孔径一般小于 10^{-9} m，故胶粒能透过滤纸，但不能透过半透膜。在制备胶体溶液时，利用胶粒不能透过半透膜这一性质，可除去溶胶中的小分子杂质，使溶胶净化。

如图 3－10 所示，用半透膜制成一个袋子，在里面装入淀粉胶体 10 mL 和氯化钠5 mL 的混合液体，然后用线把半透膜袋的上口扎紧，系在玻璃棒上，并把它悬挂在盛有蒸馏水的烧杯里。几分钟后，用两个试管各取烧杯里的液体 5 mL，往其中的一支试管里注入少量的硝酸银溶液，往另一支试管里注入少量碘水。结果发现，在加入硝酸银溶液的试管里出现了白色沉淀，加入碘水溶液的试管里不发生变化。这就证明了氯离子可以透过半透膜的微孔，而淀粉胶体的粒子不能透过半透膜。利用这一性质可以把电解质的离子或分子从胶体溶液中分离出来，使胶体溶液净化，这种方法称为透析或渗析。

在医学上因肾功能衰竭等疾病引起血液中毒，最常用的治疗方法是使血液净化——血液透析。透析原理同胶体的渗析相似。透析时，患者的血液通过浸在透析液中的透析膜进行循环和透析。血液中重要的胶体蛋白质和血细胞不能通过透析膜，血液内有毒性的物质则可以透过，扩散到透析液中而被除去。

3. 沉降与沉降平衡　分散在液态介质中的胶粒主要受到两方面的作用力：一是重力，其方向向下；二是扩散力，其方向向上。胶粒受重力作用而下沉并与分散介质分离的过程称为沉降（sedimentation）。由布朗运动引起的扩散作用力图使溶胶的浓度均匀一致，而由重力引起的沉降作用则力图使胶粒下沉。当沉降速率和扩散速率相等时即达到平衡状

态，称为沉降平衡。沉降平衡后，溶胶下部的浓度高，上部的浓度低，随着高度的增加，浓度逐渐降低，形成一定的浓度梯度，如图 3－11 所示。

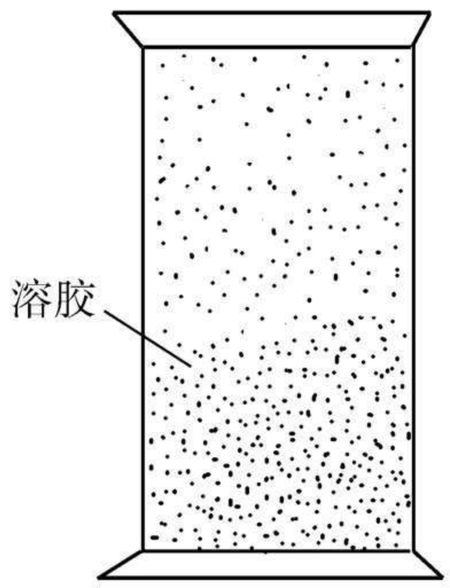


图 3－11　溶胶沉降平衡

粒子不太小的体系，布朗运动不剧烈，通常在重力作用下沉降较快，可以在较短时间达到平衡；而对于分散程度较高的溶胶，胶粒小，布朗运动剧烈，扩散能力强，则在重力作用下沉降速率很慢，往往需要较长时间才能达到沉降平衡。为了加速胶粒或高分子的沉降，可利用离心机，在比地球重力大百万倍的离心力作用下，使胶粒或高分子沉降下来。目前，超速离心机被广泛用于医学研究中，以测定各种蛋白质的相对分子质量及进行病毒的分离提纯。

（三）电学性质

溶胶的电学性质属于电动现象，是指溶胶粒子的运动与电性能之间的关系。

1. 电泳　在一支 U 形管内注入有色溶胶，小心地在溶胶表面上注入无色的电解质溶液，使溶胶与电解质溶液之间保持清晰的界面，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移动。这时可见 U 形管内有色溶胶的界面发生变化，一侧界面上升，另一侧界面下降（图 3－12 ）。这种在电场作用下，溶胶粒子在分散介质中的定向移动称为电泳。

从电泳方向可以判断胶粒的带电性质。大多数金属氢氧化物溶胶，如 $Fe(OH)_3$ 溶胶，胶粒带正电，向负极移动，称为正溶胶；大多数金属硫化物、硅酸、金、银等溶胶，其胶粒带负电，向正极移动，为负溶胶。

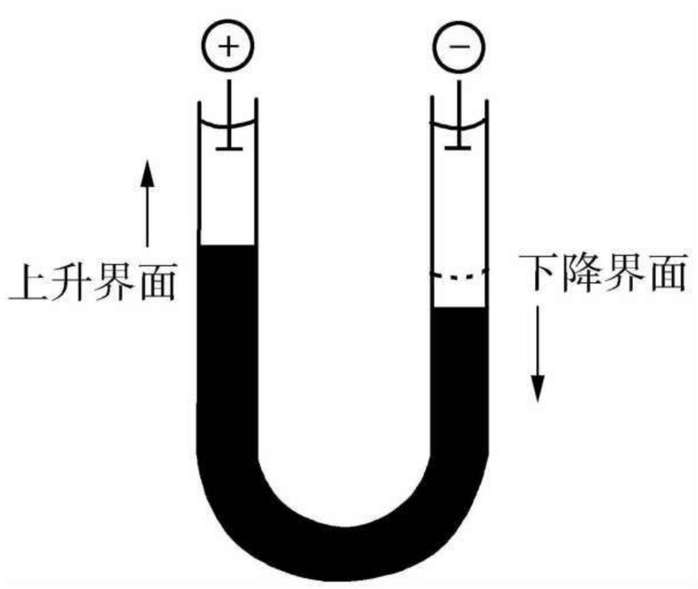


图 3－12　电泳示意

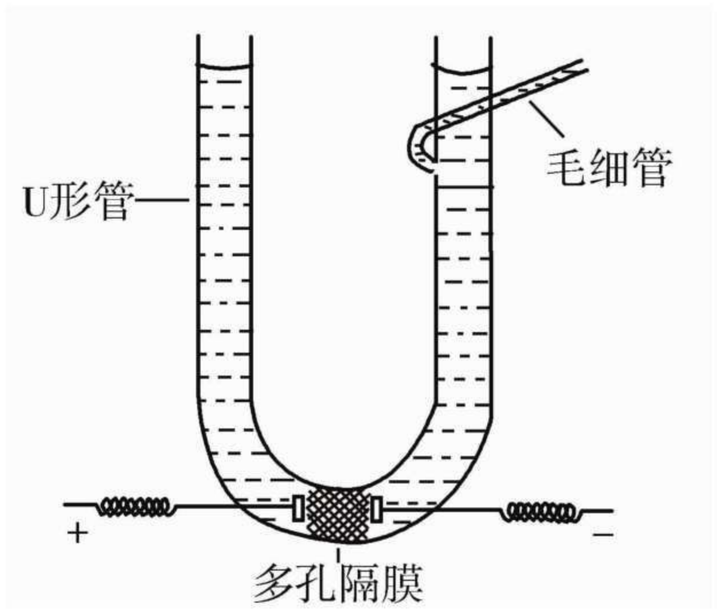


图 3－13　电渗示意

2. 电渗　如果把溶胶填充在多孔性隔膜（如素烧磁片、活性炭等）中，胶粒将被吸附而固定。由于胶粒带电，而整个溶胶分散系统又是电中性的，因此分散介质必然带与胶粒相反的电荷。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，从电渗仪毛细管中液面的升降即可观察到液体介质的移动方向。这种在电场作用下，分散介质相对于固定的固体表面电荷做相对定向移动的现象称为电渗，如图 3－13 所示。

电泳和电渗都是由于分散相和分散介质做相对运动时产生的电动现象，在同一电场下，二者往往同时发生。目前电泳技术在氨基酸、多肽、蛋白质及核酸等物质的分离和鉴

定方面均有广泛的应用。

3. 胶粒带电的原因　任何溶胶粒子表面总带有电荷，有的带正电荷，有的带负电荷。溶胶粒子表面带电主要有以下两种原因。

（1）吸附作用：固体表面因对电解质正、负离子的不等量吸附而获得电荷。例如将 $FeCl_3$ 溶液缓缓滴加到沸水中，制备氢氧化铁溶胶。

反应为：$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3$（溶胶）$+ 3HCl$

溶液中部分 $FeCl_3$ 与 HCl 作用，$Fe(OH)_3 + HCl \longrightarrow FeOCl + 2H_2O$

$$FeOCl \longrightarrow FeO^+ + Cl^-$$

$Fe(OH)_3$ 胶核吸附溶胶中与其组成相似的 FeO^+ 而带正电，溶胶中电性相反的 Cl^-（称反离子）则留在介质中。溶胶粒子优先吸附与自身相同成分的离子，称之为法金斯规则。利用这一性质可以判断胶粒的带电符号。例如用 $AgNO_3$ 和 KI 制备 AgI 溶胶时，AgI 粒子优先吸附 Ag^+ 或 I^-，而对 NO_3^- 或 K^+ 的吸附很弱。因而在制备 AgI 溶胶时，若 KI 过量，则形成的 AgI 粒子将吸附过量的 I^- 而带负电；若 $AgNO_3$ 过量时，则吸附过量的 Ag^+ 而带正电。Ag^+ 和 I^- 是 AgI 粒子表面电荷的来源。

（2）电离作用：有些溶胶粒子本身含有可离解基团，例如，蛋白质分子中含有羧基和氨基，在水中可以离解成 $—COO^-$ 或是 $—NH_3^+$，因而使整个大分子带电；又如硅胶的胶核是由多个 $xSiO_2 \cdot yH_2O$ 聚集而成，其表面的 H_2SiO_3 分子可以离解。由于它是一个弱电解质，视介质的 pH 值不同，离解后硅胶粒子可以带正电荷或带负电荷。

（四）胶团的结构

溶胶的结构极为复杂，例如 $Fe(OH)_3$ 溶胶，m 个 $Fe(OH)_3$ 分子聚集体组成胶核，胶核吸附与其组成类似的 FeO^+ 而带正电荷，反离子 Cl^- 一方面受胶核吸附的离子的静电吸引而接近胶核，另一方面由于本身的扩散作用而有远离胶核表面的趋势。其结果，只有部分反离子与胶核紧密结合在一起，这部分反离子和胶核表面的吸附离子共同形成带电层，称为吸附层，吸附层和胶核合称为胶粒，电泳时会一起迁移。分布在胶粒外围的反离子浓度离胶粒越远越稀，形成与吸附层电荷符号相反的另一个带电层，称为扩散层，与胶粒合称为胶团。吸附层与扩散层构成的电性相反的双电层结构称为扩散双电层，扩散层外的介质称为胶团间液。溶胶就是指所有胶团和胶团间液构成的整体。$Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构简式如图 3－14 所示。

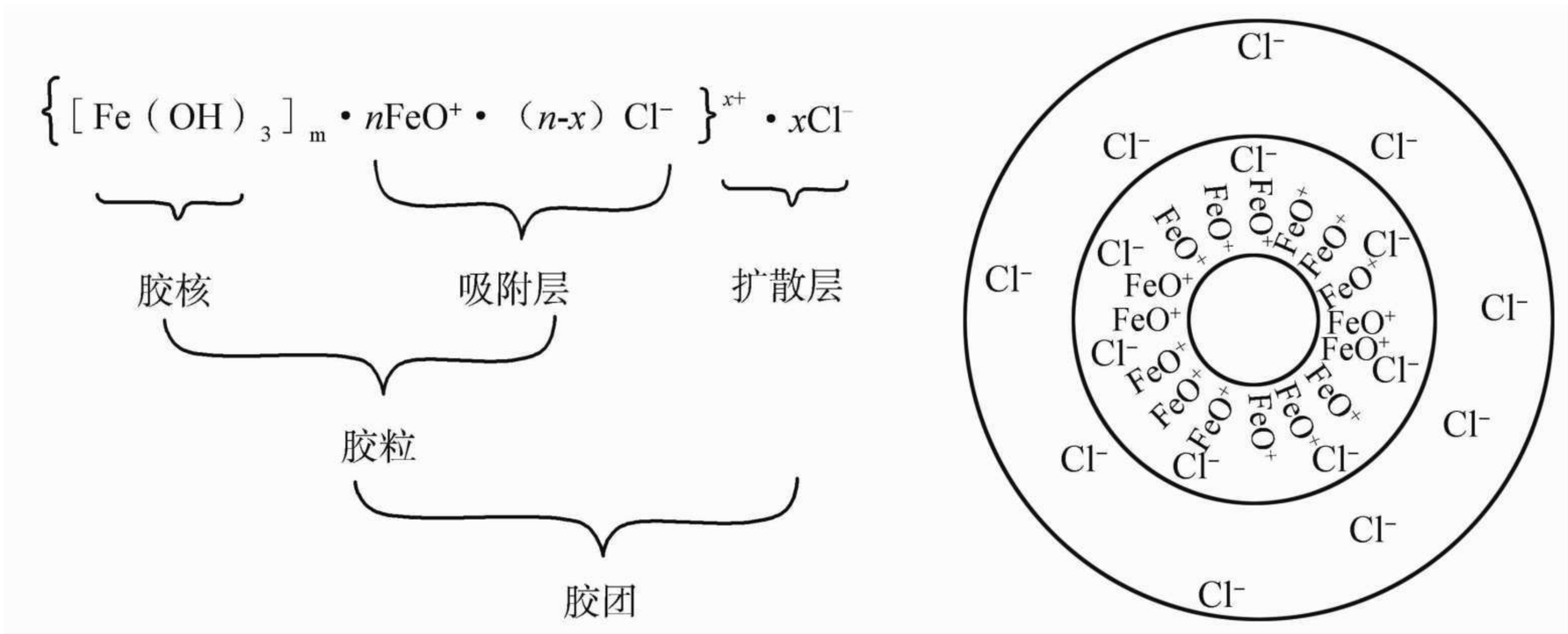


图 3－14　$Fe(OH)_3$ 溶胶的胶团结构示意

三、溶胶的稳定性和聚沉作用

要制备胶体溶液，当然希望制得的胶体越稳定越好。如难溶的药物要制成胶体以便于服用和吸收，人们不希望日常用的墨水很快沉淀堵塞笔孔。然而，在很多药物生产和化学分析中，生成胶体又是不利的，所以有时又要破坏胶体。不论增强胶体的稳定性或者破坏胶体，都必须弄清楚胶体稳定的因素。

（一）胶体稳定的因素

溶胶是高度分散的具有巨大表面能的不稳定体系，但有的溶胶可以保持数月、数年甚至更长的时间不会沉降。胶体稳定主要有以下几方面的原因。

1. 布朗运动　由于胶粒比较小，受地心吸引力也小，而且布朗运动激烈，因此布朗运动产生的动能足够克服地心对它的吸引力，在重力作用下不易沉降，而使胶体具有一定的稳定性。但激烈的布朗运动，使粒子间不断地相互碰撞后，也可能合并成大颗粒，而引起聚沉。因此布朗运动对胶体稳定具有双重性。

2. 胶粒带电　胶粒粒子由于选择性吸附离子而带相同电核（正电荷或负电荷）。同性电荷的胶粒相互排斥，从而阻止了胶粒在运动时相互接近和聚合成较大的颗粒而沉淀，保持胶体的稳定。

3. 溶剂化膜　包围着胶核的吸附层上的电位离子和反离子的水化力强，可使胶粒外面包围了一层水分子，形成水化膜，阻止胶粒相互聚合，而使溶胶保持稳定。

胶体稳定的主要因素是胶粒带电和水化膜的存在，其次是布朗运动，由于这些稳定因素的存在，溶胶能存放几天、几个月、几年甚至几十年。

（二）胶体的聚沉

胶体微粒聚合成大的颗粒而沉淀下来的过程叫聚沉。使胶体聚沉常用的方法有以下几种。

1. 加入少量电解质　如在 $Fe(OH)_3$ 溶胶中加入少量 Na_2SO_4，会使 $Fe(OH)_3$ 溶胶变混浊。在胶体溶液中加入少量电解质后，增加了溶胶中电解质离子的浓度，特别是增加了与胶粒带相反电荷的离子的浓度，这样就减少甚至中和胶粒的电荷。胶粒电荷被中和后，胶体稳定的主要因素被破坏，胶粒在运动时就互相碰撞而聚合成大的颗粒沉淀下来。

电解质对胶体的聚沉能力除了与电解质的浓度有关外，更主要的是取决于胶粒带相反电荷的离子即反离子所带的电荷数。反离子所带电荷数越多，聚沉能力越强。使一定量的胶体溶液在一定时间内开始凝聚所需电解质浓度（mol/L）称作聚沉值，电解质的聚沉值越小，则表示其聚沉能力越大。

舒茨—哈迪（Schulze & Hardy）研究了电解质的价数和浓度对溶胶聚沉的影响，得出一条规则：使溶胶聚沉的电解质有效部分是与胶粒带相反电荷的反离子，反离子价数越高，其聚沉能力越大。对一价、二价、三价反离子而言，其聚沉值与反离子价数的六次方成反比，即

$$Me^{+} : Me^{2+} : Me^{3+} = \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6$$

例如，NaCl、$CaCl_2$、$AlCl_3$ 三种电解质对 As_2S_3 负溶胶的聚沉能力的比为

$$Na^{+} : Ca^{2+} : Al^{3+} = 1 : 80 : 500$$

2. 加入带相反电荷的胶体溶液　当带有相反电荷的两种胶体溶液相互混合时，由于两种溶胶的胶粒带的电荷相反能相互中和，从而发生聚沉。如带负电荷的阿拉伯胶溶液和带正电荷的明胶溶液混合时，有沉淀生成。在水中加入明矾（主要成分是硫酸铝钾），水解后形成带正电荷的氢氧化铝胶粒，遇到悬浮在水中的带负电核的杂质如泥沙时，互相中和电荷发生聚沉，再加上氢氧化铝絮状物吸附作用，能达到净化水的目的。

3. 加热　许多胶体溶液在加热时都能发生聚沉，这是因为一方面温度升高，胶核吸附离子的能力降低，即胶粒所带电荷减少，胶核吸附离子减少也会造成水化程度降低。另一方面，升高温度，胶粒的运动速度加快，相互间的碰撞机会增多而使胶体聚沉。如加热蛋白质溶液时，温度升高，能使蛋白质凝固，溶解度降低，从而发生沉淀。

4. 加入亲水性强的有机溶剂　在溶胶中加入乙醇、丙酮等亲水性强的有机溶剂，胶粒外面的水化膜会被夺取，使胶粒稳定性降低而发生聚沉。如在蛋白质溶液中加入乙醇，使蛋白质失去水化膜而发生聚沉。

第五节　高分子化合物溶液

高分子化合物溶液是胶体分散系中的一类亲液性胶体，分散颗粒的大小在 1～100 nm，与溶胶粒子一样做布朗运动，不能透过半透膜。高分子化合物溶液在药剂学中应用相当广泛，如胃蛋白酶合剂、龙胆紫溶液、汞溴红溶液和右旋糖酐注射液等都属于高分子化合物溶液。

一、高分子化合物的概念

高分子化合物（Macromolecular Compound）又名大分子化合物，是具有巨大分子的物质，该分子是由几百个、几千个甚至更多的原子组成。高分子化合物有天然和合成两大类。常见的天然高分子化合物如蛋白质、淀粉、纤维素等，合成的高分子化合物有塑料、橡胶、纤维等。大多数生物和生化药品都是天然高分子化合物，如增强人免疫力的人血丙种球蛋白、抗病毒的干扰素、用于防止传染病的各类菌苗和疫苗等。

高分子化合物由于含有很多原子，相对分子质量很大，一般在几万至几百万之间。如蛋白质的相对分子量就是从二三万到五六十万。此外，同一种高分子化合物分子的相对分子质量大小亦不一样，因此，当我们提到高分子化合物的相对分子质量时是指其相对分子质量的平均值。每种高分子化合物都是由一种或几种简单化合物重复地连接而成的长链化合物，分子很长，甚至达几百万纳米。

将高分子化合物加到适当溶剂中，可自动溶解形成溶液。由于溶剂分子小，钻到高分子中去的速度远比高分子扩散到溶剂中的速度快，溶剂分子进去多了，可使高分子化合物体积膨胀，这就是高分子化合物所特有的溶胀现象。随着溶剂分子不断进入高分子链段之间，高分子也扩散进入溶剂，彼此扩散，最后完全溶解形成高分子化合物溶液。

二、高分子化合物溶液的特点

由于高分子化合物的分子比较大，单个分子的大小就能达到胶体颗粒的范围。因此，

高分子化合物溶液具有胶体溶液的一些性质，如布朗运动、丁铎尔效应、在直流电场中能电泳和分散相的颗粒不能通过半透膜等，见表3-6。但高分子化合物溶液的分散相是单个分子或者离子，其结构与胶体颗粒不同，所以它又有与溶液不同的性质。

表3-6　高分子溶液与溶胶、小分子溶液性质的比较

	高分子溶液	溶胶	小分子溶液
粒径	1～100 nm	1～100 nm	＜1 nm
在分散介质中存在的单元	大单分子	许多小分子组成的胶粒	小单分子
与分散介质的亲和力	大	小	大
分散系统	均相	多相	均相
扩散速度	慢	慢	快
溶解性	可溶	不溶	可溶
稳定性	稳定系统，不需加稳定剂	不稳定系统，需加稳定剂	稳定
对电解质的敏感程度	不敏感，大量电解质会盐析	敏感	不敏感
能否透过半透膜	不能	不能	能
黏度和渗透压	黏度和渗透压大	黏度和渗透压小	黏度和渗透压小
丁铎尔现象	不明显	明显	不明显

1. 黏度大　溶胶的黏度一般来说几乎与纯溶剂没有区别，如溴化银溶胶的黏度和水几乎相同，而高分子化合物溶液即使浓度很低的时候，与溶剂相比，黏度会增加很多。主要是由于高分子化合物是链状分子，长链之间互相靠近而结合，把一部分液体包围在结构中使它失去流动性，结合后的大分子在流动时受到的阻力也很大，高分子的溶剂化作用束缚了大量溶剂，因此高分子化合物溶液的黏度比溶胶和真溶液大得多。

2. 溶解的可逆性　高分子化合物在适当的介质中可以自动溶解而形成真溶液，若设法使它聚沉并从介质中分离出来后，重新加入原来的分散剂，高分子化合物又可以自动再分散，形成原来状态的真溶液，因此它的溶解过程是可逆的。胶体溶液一旦聚沉，再加入原来的分散剂不能再形成胶体溶液。

3. 稳定性　高分子化合物溶液很稳定，因为高分子化合物溶剂化能力很强，在分子外面形成了很厚的水化膜。要使高分子化合物溶液发生聚沉，关键是破坏高分子的水化膜。破坏水化膜的方法主要有两种：一种是加入亲水性强的有机溶剂如乙醇、丙酮等。如在药厂制备高分子代血浆如右旋糖酐，就是利用加入大量乙醇的方法，使它失去水化膜而沉淀。另一种是必须加入大量的电解质，电解质强烈的水化作用，才能把高分子的水化膜夺走，使高分子化合物从溶液中析出。这种向高分子化合物溶液中加入大量电解质，而使高分子化合物从溶液中析出的过程叫盐析。盐析的作用在制备生化制品时经常应用。

三、高分子化合物对胶体的保护作用

在溶胶中加入足量的高分子化合物时，可以增强溶胶的稳定性，这种现象叫高分子化合物的保护作用。如临床上使用的蛋白银就是在氧化银溶胶中加入蛋白质溶液制成的，蛋白质是高分子化合物，对氧化银溶胶有保护作用。

高分子溶液对溶胶的保护作用在人体生理过程中很重要。例如血液中碳酸钙、磷酸钙

等难溶性的无机盐，是以溶胶的形式存在，由于血液中的蛋白质对这些盐类溶胶起保护作用，所以它们分散在血液中的浓度要比溶解在水中的浓度大时，仍然能稳定存在而不聚沉。当发生某些疾病使血液中的蛋白质减少时，这些盐类溶胶的保护作用会减弱，造成难溶性盐类沉积在肝、肾、胆囊等器官中，形成结石。用于胃肠道造影的硫酸钡合剂，也含足够量的高分子化合物（阿拉伯胶），对硫酸钡溶胶起着保护作用。当患者口服后，硫酸钡胶浆就能均匀地吸附在胃肠道壁上形成薄膜，从而有利于造影检查。

高分子化合物之所以能保护溶胶，是由于高分子化合物都是链状能卷曲的线性分子，很容易吸附在胶粒表面包住胶粒。由于高分子化合物本身很稳定，有很厚的水化膜，这样将阻止胶粒对溶液中异电离子的吸引以及胶粒之间相互碰撞的概率，从而大大增加溶胶的稳定性。应当指出，要达到保护胶体的目的，溶胶中高分子化合物的数目必须大大超过溶胶粒子的数目，如果高分子化合物加入量太少，则无法将胶粒表面覆盖，许多胶粒将吸附在同一个高分子化合物表面，高分子将起到“搭桥”的作用，把许多胶粒连接起来，变成较大的聚集体而下沉，这种现象叫做高分子化合物对溶胶的敏化作用。

四、凝胶

凝胶是胶体的一种特殊存在形式，凝胶中溶剂的数量可以很大，如琼脂凝胶含水量可达 99.8%，琼脂仅含 0.2%。凝胶处于溶液和固体之间的中间状态，体系并不分层，其中胶体颗粒或高聚物分子相互连接，搭成架子，形成空间网状结构，液体或气体充满在结构空隙中。一方面它具有一定的强度，可以保持一定形状，另一方面可以让许多物质通过它进行物质交换。人体的肌肉、器脏、细胞膜、皮肤、毛发、指甲、软骨都可看成凝胶，约占人体体重的 2/3 的水，基本上以凝胶形式存在。可以说，没有凝胶，就没有生命；没有凝胶，生物就要像液体或石头那样，不能兼备保持一定形状和进行物质交换这两种功能。

凝胶是个总的名称，根据分散相质点的性质（刚性还是柔性）和形成结构时质点间连接的性质（结构的强度），可分为刚性凝胶与弹性凝胶两大类。多数的无机凝胶，如二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、五氧化二钒等属于前者；而柔性的线形高聚物分子形成的凝胶，如橡胶、明胶、琼脂等属于后者。皮肤也是一种弹性凝胶，富有弹性，比较柔软，可以拉长而不破裂。弹性凝胶失去分散介质后，体积显著缩小，而当重新吸收分散介质时，体积又重新膨胀，例如明胶等。刚性凝胶失去或重新吸收分散介质时，形状和体积都不改变，例如硅胶等。

有时根据凝胶中液体含量的多少，将凝胶分为冻胶和干凝胶，冻胶中液体的含量常在90%以上，如血块、果酱、凉粉等。液体含量少的凝胶称为干胶，如干豌豆。半透膜也属于干胶，由高分子化合物构成的干胶在吸收合适的液体后就可以变成冻胶。

由溶液或溶胶形成凝胶的过程称为胶凝作用（gelation）。不少生理过程，如血液的凝结、人体的衰老等都与凝胶的性质有关。

（一）凝胶的制备

溶液或固体（干凝胶）都能形成凝胶。从固体制备凝胶比较简单，干胶吸收液体膨胀即成，通常为弹性凝胶。从溶液制备凝胶须满足两个基本条件：①降低溶解度，使固体物质从溶液中成“胶体分散态”析出；②析出的固体质点既不沉降，也不能自由移动，而是搭成骨架形成连续的网状结构。具体的制备方法有：

（1）冷却胶体溶液，产生过饱和溶液：如0.5%琼脂溶液冷却到35 ℃就形成固体状胶冻。

（2）加入非溶剂：例如果胶水溶液加入乙醇后就形成凝胶。

（3）加入盐类：将适量的电解质加入到亲水性较强的胶粒中，尤其是形状不对称的疏液溶胶中，即可形成凝胶，如五氧化二钒、氢氧化铁等。

（4）化学反应：利用化学反应产生不溶物，并控制反应条件可得凝胶，如硅胶的制备。

（二）凝胶的主要性质

1. 膨胀作用　弹性凝胶由线形高分子构成，因分子链有柔性，故吸收或释出液体时很容易改变自身的体积，干燥的弹性凝胶放入适当的溶剂中，会自动吸收水分，使凝胶的体积和重量增大，这种现象称为膨胀作用。膨胀作用具有选择性，只能吸收对它来讲亲和性很强的液体。其膨胀可以是有限的，也可以是无限的。并与其内部结构连接的强度有关，如果吸收液体的作用进行到一定程度便停止，这种作用称为有限膨胀；如果凝胶在液体中的膨胀作用一直进行下去，最终使凝胶的网状骨架结构完全消失而形成溶液，这种膨胀称为无限膨胀。膨胀现象对于药用植物的浸取很重要，一般只有在植物组织膨胀后，才能将有效成分提取出来，片剂的崩解也与膨胀有关。

根据对膨胀机制的研究，可以认为膨胀过程分为两个阶段，第一阶段是溶剂分子钻入凝胶中与大分子相互作用形成溶剂化层，此过程时间很短，速度快；第二阶段是液体的渗透作用，此过程中凝胶吸收大量液体，体积大大增加。在膨胀过程中由于溶剂分子进入凝胶结构中的速度远大于大分子扩散到液体中的速度，使凝胶内外溶液浓度有很大差值，产生膨胀压。例如明胶浓度为50%时，膨胀压为13千克力/厘米^2，66%时为45千克力/厘米^2。古代埃及人曾利用木头吸水时产生很大的膨胀压来开采建造金字塔的石料，即所谓湿木裂石。

2. 脱水收缩（离浆作用）　制备好的凝胶在放置过程中，缓慢自动地渗出液体，使体积缩小的现象称为脱水收缩或离浆作用。但析出的不是纯溶剂，而是稀溶胶或高分子稀溶液。一般来说，弹性凝胶的离浆作用是个可逆过程，它是膨胀作用的逆过程；刚性凝胶的离浆作用是不可逆的。

脱水收缩现象的实际例子很多，如人体衰老时皮肤的变皱、面制食品的变硬、淀粉浆糊的“干落”等。

3. 凝胶中的扩散与化学反应　凝胶和液体一样，作为一种介质，各种物理过程和化学过程都可在其中进行。物理过程主要是电导和扩散作用。凝胶中的化学反应进行时因没有对流存在，生成的不溶物在凝胶内具有周期性分布的特点。自然界中有许多类似的现象，如玛瑙和玉石的周期性结构；植物体与动物体中也常遇到，如胆结石。

凝胶在医药及生命科学上有着广泛的应用。如中成药“阿胶”是凝胶制剂，干硅胶是实验室常用的干燥剂；各种各样的生物膜都有凝胶的薄膜，它们具有一定的强度，保持细胞和组织具有一定的形状，同时机体新陈代谢过程中物质的交换是通过生物膜进行的。可以说，没有凝胶就没有生命。

第六节　粗分散系统

一、悬浊液

悬浊液中分散相粒子直径大于 100 nm，为不溶性固体粒子分散在液体中所形成的分散系（亦称悬浮液），属于粗分散系统。如外用药炉甘石洗液。由于分散相粒子的颗粒较大，不存在布朗运动，在重力作用下易发生沉降，对光的散射强度十分微弱，也不能产生扩散和渗透现象。因而从外观上看，悬浊液不均匀、不稳定、不透明。悬浊液中分散相粒子由于能选择地吸附溶液中的某种离子而带电，以及某些高分子化合物对悬浊液的保护作用，可暂时稳定存在，但放置时间过久，悬浊液将发生沉淀现象。

悬浊液有很广泛的用途。例如，在医疗方面，常把一些不溶于水的药物配制成悬浊液来使用。治疗扁桃体炎等用的青霉素钾（钠）等，在使用前要加适量注射用水，摇匀后成为悬浊液，供肌内注射。用 X 射线检查肠胃病时，让病人服用钡餐（硫酸钡的悬浊液）等。

又如，粉刷墙壁时，常把熟石灰粉（或墙体涂料）配制成悬浊液（内含少量胶质），均匀地喷涂在墙壁上。

在农业生产中，为了合理使用农药，常把不溶于水的固体或液体农药，配制成悬浊液或乳浊液，用来喷洒受病虫害的农作物。经处理后的农药药液散失少，附着在叶面上的多，药液喷洒均匀，不仅使用方便，而且节省农药，提高药效。

二、乳状液

（一）乳状液的概念

在一定条件下，一种液体以极小的液滴形式分散到另一种互不相溶的液体中形成具有一定稳定性的液—液分散体系称为乳状液。乳状液中液滴的大小在 100 nm 以上，属于粗分散系统。这种分散体系具有很大的界面，因而很不稳定。为了稳定乳状液必须加入（或自然形成）的第三种物质，称为乳化剂。乳化剂所起的作用称为乳化作用。如食物中的油脂进入人体后要经过乳化，使之成为极小的乳滴，有利于肠壁的吸收，此时胆汁酸盐就是乳化剂。

在生活中具有广泛用途的乳状液总是一相为水，另一相为“油”。水与油可以形成两种不同类型的乳状液。一种是以极性小的有机物（油）分散到极性大的水中形成的分散体系，称为水包油型，用 O/W 表示；另一种是以极性大的水分散到极性小的油中形成的分散体系称为油包水型，用 W/O 表示，如图 3－15 所示。如牛奶是 O/W 型乳状液，原油是 W/O 型乳状液。另外，还有一种多重乳剂，又称复乳，它是 W/O 型（或 O/W

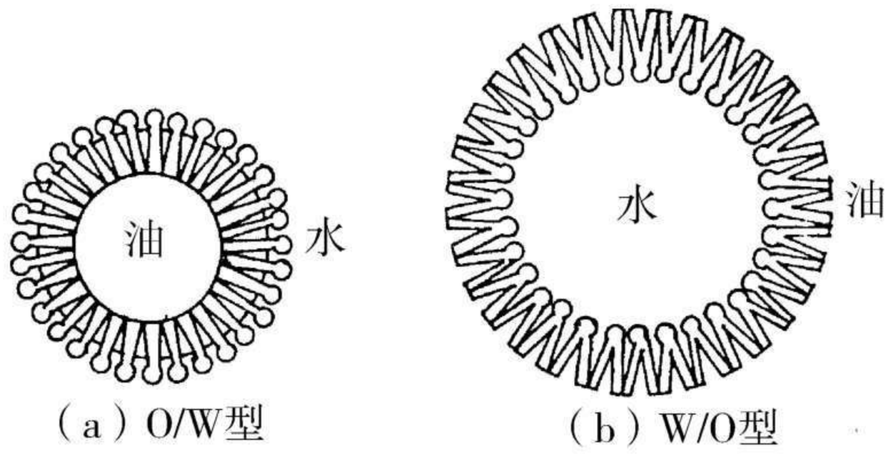


图 3－15　两种不同类型的乳状液

型）乳状液分散到水（或油）中形成的分散体系，用 W/O/W（或 O/W/O）表示。乳状液的类型常用染色法或稀释法来鉴别。将少量的油溶性染料加入到乳状液中，轻轻振摇后，置于显微镜下观察，如整个乳状液呈染料颜色，则为 W/O 型乳状液；如果只见分散相液滴呈染料颜色，则为 O/W 型乳状液，这种方法就称为染色法。若将少量乳状液置于洁净的玻璃片上，然后滴加水，能与水混溶的为 O/W 型乳状液；反之则为 W/O 型乳状液，这种方法即为稀释法。

日常生活中我们常常遇到乳状液，如药用鱼肝油乳剂、硅乳、临床上用的脂肪乳剂输液及各种乳膏等都是各种形式的乳状液。为了加大用药剂量，通常用 W/O 型注射用乳剂，在乳状液降解时药物就会缓慢地被机体吸收。有报道说乳化的流行性感冒疫苗治疗的患者所显示的抗体水平约为平常方法治疗的 10 倍，且能保持在 2 年以上。

（二）乳化剂及其稳定作用

1. 乳化剂　乳化剂是一类能使乳状液稳定的特殊结构的物质。一般乳化剂分为天然乳化剂和合成乳化剂两大类。如阿拉伯胶、海藻酸钠、羊毛脂、卵磷脂等均来自于动、植物，属于天然乳化剂；十六烷基三甲基溴化铵、丁二酸二辛基磺酸钠等为合成的乳化剂。

2. 稳定作用　乳化剂对乳状液的稳定作用主要表现在以下几个方面：

（1）形成界面膜：乳化剂在液—液两相界面上，被液滴吸附在其表面，形成稳定的强度好的界面膜。界面膜包裹着液滴，阻止它们合并变大，使乳状液保持稳定。

（2）降低界面张力：乳状液具有很大的界面能量，乳化剂的存在能牢牢吸附在液—液界面上，从而降低了界面张力，使体系处于较低的能量状态。

（3）形成双电层：乳状液与溶胶粒子相似，也具有双电层结构。当分散相液滴相互靠近时，双电层将产生排斥作用，从而增加了液滴之间的聚集阻力，促使乳状液稳定存在。

（三）乳状液的破坏

有时我们需要稳定的乳状液，有时则需要破乳。使乳状液油、水两相分离的过程称为破乳。乳状液的破坏一般需要经过分层、转相和破乳等不同阶段。破乳可采用物理方法或化学方法。物理法有加热破乳、离心破乳、过滤破乳、高压电破乳等。化学方法是加入破乳剂，即加入结构特殊的表面活性剂。破乳剂有很强的表面活性，能将原乳化剂从界面上顶替出来，自身却不能形成坚固的保护膜，使乳状液的稳定性下降而破乳。

常用的化学破乳方法有：

（1）通过破坏乳化剂破乳：在稳定的乳状液中，加入能与乳化剂发生反应的试剂，使乳化剂破坏或沉淀。如向皂类稳定的乳状液中加入无机酸，使之转变为脂肪酸析出，使乳状液破坏。

（2）通过破坏保护膜破乳：在有坚韧保护膜的乳状液中，加入表面活性更强、碳氢链更短，形不成坚韧保护膜的表面活性剂，使之取代原来的乳化剂，以破坏保护膜，使乳状液破坏。这是最主要的破乳方法，常用的表面活性剂是低级醇或醚，如异戊醇等。

（3）通过电解质破乳：工业上常加入电解质溶液，以破坏乳状液的双电层结构，达到破乳的目的。电解质中起破乳作用的主要是与乳状液中液滴所带电性相反的离子，而且离子所带电荷越高，其破乳能力就越强。反之，相同电性的离子主要起保护作用。电解质破乳的原理是降低了液滴间静电排斥作用，使之容易相互碰撞而聚沉。

（4）通过改变乳化剂的类型破乳：加入某种物质，使 O/W 型乳状液向 W/O 型乳状

液转变，改变了原乳状液的稳定性从而发生破乳。如一价金属皂（如钠肥皂）是O/W型乳状液的稳定剂，高价金属皂（如钙肥皂）是W/O型乳状液的稳定剂，把足量的钙盐加入到O/W型乳状液中，生成的钙盐可以使乳状液转相，从而破乳。

第七节　表面活性剂

一、表面活性剂的分类

表面活性剂又称为表面活性物质，品种十分繁多，分类方法也很多。若从用途来分，可分为乳化剂、洗涤剂、增溶剂、发泡剂、铺展剂、渗透剂等。若从化学结构来分，则有离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂。另外还有一些特殊的表面活性剂如高分子型表面活性剂、氟表面活性剂、硅表面活性剂等。

（一）离子型表面活性剂

溶于水后能够发生电离的表面活性剂称为离子型表面活性剂。离子型表面活性剂按其活性成分所带电荷的性质，又分成阴离子型、阳离子型、两性离子型三种类型。

1. 阴离子型　阴离子型表面活性剂在水中解离后，起表面活性作用的是亲油性基团和与之相连的亲水性阴离子。常用的有硬脂酸、软脂酸、月桂酸、硫酸化蓖麻油等，它们是目前最常用、也是产量最大的一类表面活性剂。这类表面活性剂可作为外用药剂的附加剂、乳化剂、去污剂和固体药剂的润湿剂等。

2. 阳离子型　阳离子型表面活性剂与阴离子型相反，起表面活性作用的是亲油性基团和与之相连的亲水基阳离子。常用的有季铵盐、烷基吡啶盐、胺盐等，但在医药上比较重要的是季铵盐型阳离子表面活性剂。常用的有溴苄烷铵（新洁尔灭）、氯苄烷铵（洁尔灭）、氯化苯甲烃铵等。这类表面活性剂的杀菌能力强而表面活性作用较弱，是一类良好的外用杀菌剂。

3. 两性离子型　两性离子型表面活性剂是指在分子中同时具有正、负电荷，并具有阴、阳两种离子性质的表面活性剂。这类表面活性剂有两个亲水性基团，一个带正电，一个带负电。当pH＜pI（等电点）时，呈现阳离子型表面活性剂的性质；当pH＞pI时，呈现阴离子型表面活性剂的性质。如氨基酸型与甜菜碱型，如蛋黄中的卵磷脂就是天然的两性表面活性剂，它对油脂的乳化作用很强，可用于注射用乳浊液。

（二）非离子型表面活性剂

这类活性剂在水溶液中呈不解离状态。在分子结构上，亲水性基团主要有甘油、聚乙二醇及山梨醇等多元醇，亲油性基团是长链的脂肪酸或长链的脂肪醇以及芳烷基等，它们以醚键或酯键结合。这类表面活性剂具有毒性和溶血作用较小，在化学上不解离，不易受电解质溶液的pH值的影响，能与大多数药物配伍等优点，广泛应用于药物制剂过程中的乳化剂、增溶剂、助悬剂、分散剂等，不仅可以外用，也可供内服，有的还可用于注射剂中。

（三）其他表面活性剂

1. 混合型　混合型表面活性剂是指分子中含有两种亲水性基团，一个带电，一个不

带电，如醇醚硫酸盐。

2. 高分子型　高分子型表面活性剂的相对分子质量通常在 3 000 以上，可分为天然的、半合成的、合成的三种类型。这类表面活性剂降低表面张力的能力小，渗透能力、乳化能力强，毒性小，甚至无毒。可用作增黏剂、胶凝剂、乳化剂、保湿剂、抗静电剂、消泡剂等。

3. 氟表面活性剂　表面活性剂中 R 上的氢全部被氟取代后，称为全氟表面活性剂。它的特点是耐热性与耐药性好，化学稳定性强，毒性小，并具有良好的防水性与防油性。

4. 硅表面活性剂　硅表面活性剂是指疏水基以硅氧烷为主体的一类表面活性剂。硅氧烷有很强的疏水性及表面活性，且耐腐蚀、耐高温、无毒。主要用作泡沫稳定剂、消泡剂、纺织物柔顺剂和整理剂、原油破乳剂等。

二、表面活性剂的特征

（一）表面活性剂的两亲结构

表面活性剂之所以具有表面活性，是因为它具有独特的“双亲”结构。任何一种表面活性剂均由亲水性基团和亲油性基团构成，因而它既具有亲水性同时又具有亲油性。其中亲油性基团一般是 8 个碳原子以上的非极性烃链，亲水基是指电负性较大的一些原子或原子团，与水有较强的亲和力或容易与水键合，如—OH、$—NH_2$、—SH、—COOH、—COONa、$—SO_3Na$ 等。例如脂肪酸钠（RCOONa），其中 R 是碳氢链，为亲油基团，—COONa（或$—COO^-$）为亲水基团。表面活性剂的结构如图 3－16 所示。

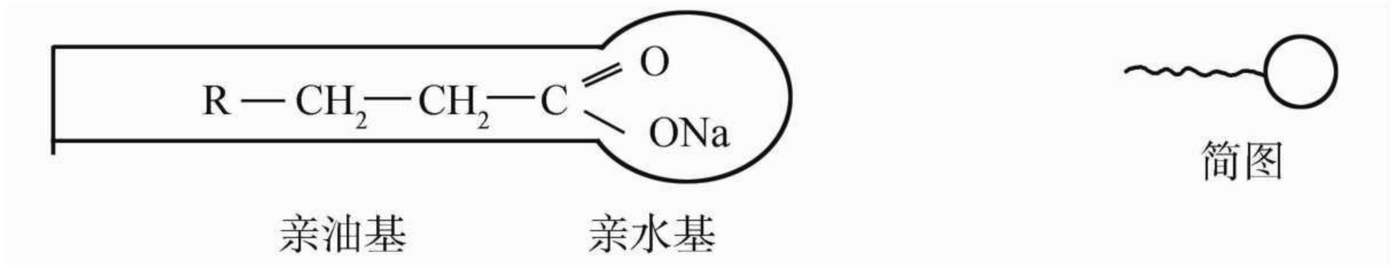


图 3－16　表面活性物质（脂肪酸钠）的结构

表面活性剂亲水、亲油性的大小取决于分子中亲水基和亲油基的相对强弱。亲水基表示表面活性剂溶于水的能力，亲油基则代表溶于油的能力。表面活性剂中这两种性能完全不同的基团相互作用、相互联系又相互制约，它们之间的平衡关系对表面活性剂降低表面活性的能力非常重要。1949 年，格里芬（Griffin）提出了亲水亲油平衡值的计算公式：

$$HLB=\frac{亲水基质量}{亲水基质量+亲油基质量}\times\frac{100}{5}$$

$$=\frac{亲水基部分的摩尔质量}{表面活性剂的摩尔质量}\times\frac{100}{5}$$

HLB——表面活性剂的亲水亲油平衡值。

对于非离子型表面活性剂，把完全亲水的聚乙二醇定为 HLB＝20，完全没有亲水基的碳氢化合物石蜡 HLB＝0，按亲水性的强弱确定其表面活性剂的 HLB 值。其他非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0～20。表面活性剂的 HLB 值越大，表明其亲水性越强；反之，亲油性越强。HLB 在 10 附近，亲水、亲油能力基本一致。表面活性剂的 HLB 值不同，其性能与用途也不同。HLB 在 8～12 的表面活性剂，通常可以形成 O/W 型乳状液；在 3～6 的表面活性剂可以形成 W/O 型乳状液。表 3－7 给出表面活性剂的用途，对实践

工作有一定的参考意义。实际上，任何一种表面活性剂都不同程度上兼有乳化、润湿、增溶等作用。很多情况下，需要使用两种或两种以上的混合表面活性剂。

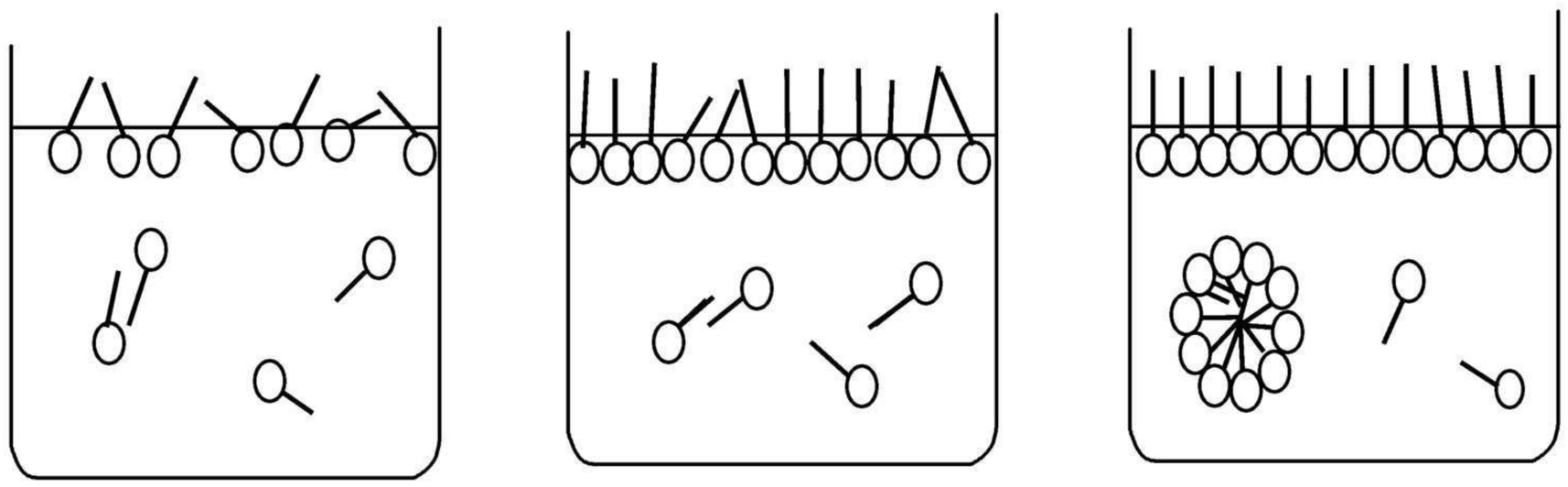
表 3－7　HLB 值及主要用途

	HLB 值的范围	用途
亲油性 ↓	3～6	W/O 型乳化剂
	6～8	润湿剂
	8～12	O/W 型乳化剂
	13～15	洗涤剂
亲水性 ↓	15～18	增溶剂

（二）表面活性剂在溶剂中的状态

1. 胶束的形成　以肥皂（脂肪酸盐）为例，当它溶入水中时，亲水的羧基受极性水分子的吸引进入水中，而亲油基（疏水基）的烃基端受水分子的排斥则力图离开水相。若水中的肥皂量不大时，它主要集中在水的表面上，并逐渐定向排列起来，构成单分子吸附层（表面膜）。若继续增加表面活性剂的浓度，表面活性剂分子则聚于溶液内部，互相把非极性基团（疏水基）靠在一起，形成极性基团朝向水相，非极性基团的直径在胶体分散相大小范围的缔合体。这种存在于溶液内部的表面活性分子聚合体称为胶束或胶团。由于胶束的形成减少了疏水基与水的接触面积，从而使系统稳定。图 3－17 为表面活性剂在溶液中的不同分布状态。

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）。临界胶束浓度约为饱和吸附浓度的 4/3。当表面活性剂的浓度达到或超过 CMC 时，单个表面活性剂的浓度不再增加，而只增加胶束的浓度，由于胶束的形成使活性剂失去了表面活性，因此对溶液理化性质的影响表现出胶束与单个表面活性剂的不同差异。



（a）低浓度　　（b）较高浓度　　（c）高浓度形成胶束

图 3－17　表面活性剂在溶剂中不同分布状态

2. 胶束的结构　在较低浓度下，表面活性剂分子主要是以单体存在，并伴有少量二聚体和三聚体存在，这种二聚体或三聚体被称作简单胶束或预胶束。当超过饱和吸附浓度时，即可生成大量胶束，开始形成的胶束一般认为是球形胶束。当浓度增大时，就有棒状、椭球状、层状胶束形成。浓度更高时，甚至可以形成液晶，这种液晶即为溶质液晶。

反胶束的尺寸较小，一般为球形或椭球形。如图 3－18 是胶束的结构示意图。

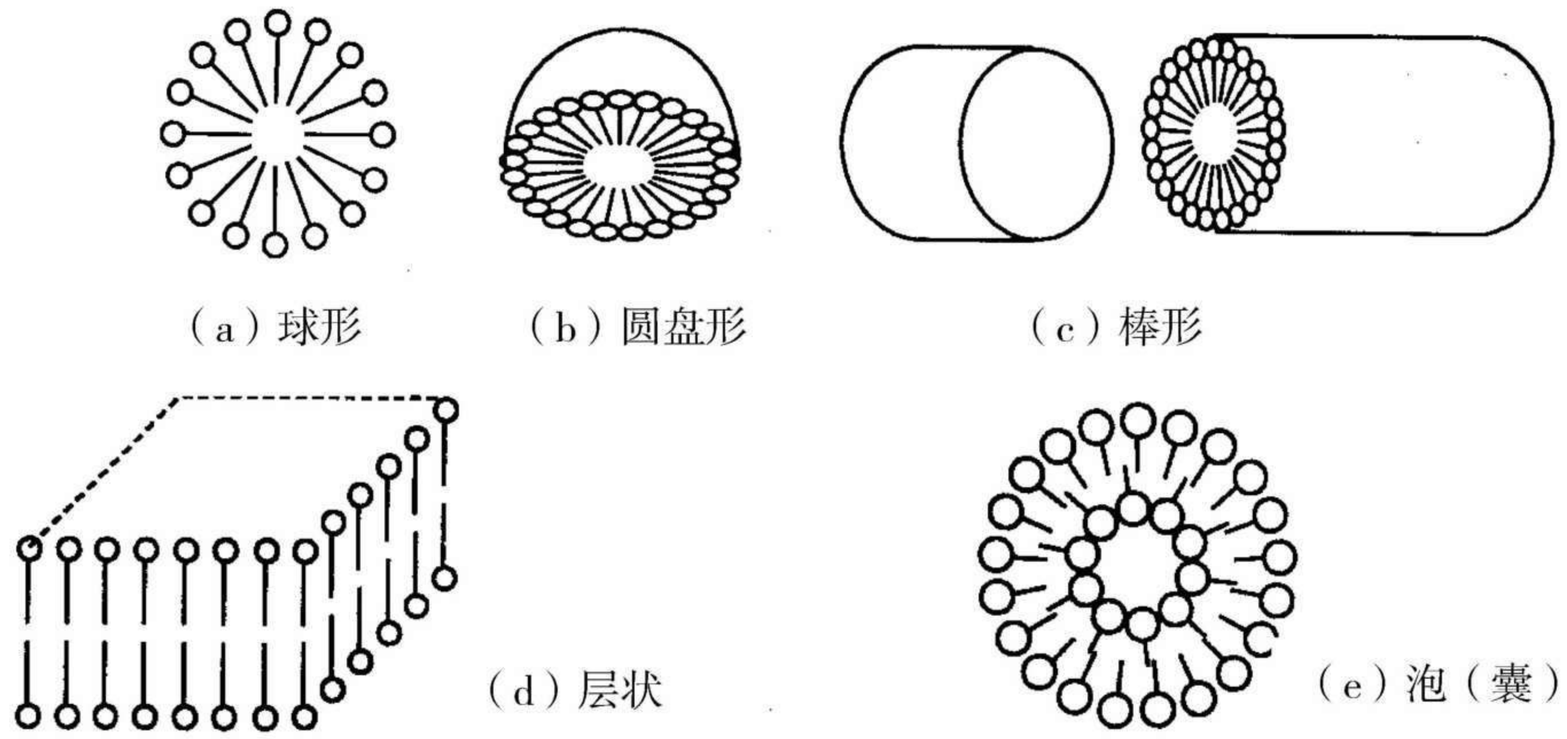


图 3－18　胶束结构示意

胶束很小，球形胶束的直径在 3 nm 左右，大约为两个分子疏水链的长度。胶束内核近似于液态，疏水链可自由地做无序运动。胶束表面是溶剂化的极性基团。极性基团极易与水化合形成一层水化膜，因此胶束就像一个包着极性膜的小油滴。

三、表面活性剂在药剂中的应用

由于表面活性剂的结构特点及性质，使它们较广泛地应用于制药工业中，成为药物制剂中极为重要的一种附加剂，主要作用如下：

1. 乳化　作为乳化剂的表面活性剂有阴离子型和非离子型，非离子型还用于静脉注射的乳剂中。乳化剂对制备稳定的乳状液有很重要的作用。其中表面活性剂的种类、用量、HLB 值等均对乳状液产生影响。一般而言，表面活性剂的 HLB 值是决定乳状液类型的主要因素之一，HLB 值在 3～6 范围内，能较多地降低油的表面张力，形成 W/O 型乳状液；HLB 值在 8～12 范围内，能较多地降低水的表面张力，形成 O/W 水包油型乳状液。

2. 增溶　用于增加药物溶解度的表面活性剂称为增溶剂。如甲酚在水中的溶解度仅为 2%左右，但在肥皂溶液中，溶解度可增大至 50%左右，这就是肥皂的增溶作用，硬脂酸钠是甲酚的增溶剂。药剂中用得最多的是阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂，其中非离子表面活性剂广泛用于注射、内服、外用等药剂中；阴离子表面活性剂则多用于外用药剂；阳离子表面活性剂毒性较大，一般直接用于杀菌、消毒、防腐。

3. 润湿　用于促进液体在固体表面铺展或渗透的表面活性剂称为润湿剂。这类表面活性剂可以降低固—液间的界面张力，减小接触角，使固体被液体润湿。作为润湿剂的表面活性剂的亲水基和亲油基具有适宜的平衡，最适合的 HLB 值在 7～9，直链脂肪族表面活性剂以碳原子在 8～12 为宜，并有适当的溶解度。若想在片剂、软膏剂、混悬剂中增加药物的分散度，或者使药物与皮肤能良好接触，就需加入表面活性剂。

4. 去垢　去垢剂又称洗涤剂，是用于除去污垢的一类表面活性剂。去垢是一个较为复杂的过程，往往是润湿、渗透、分散、乳化、增溶等作用的综合结果。去垢剂的 HLB 值一般在 13～16，常用的有钾皂、钠皂、十二烷基磺酸钠等。

5. 起泡与消泡　泡沫是气体分散在液体中形成的分散系统，是由一层很薄的液膜包裹着气体。泡沫很不稳定，为了使泡沫相对稳定，需加入一定量的表面活性剂，这种表面活性剂称为起泡剂。有时则恰恰相反，需要加入表面活性剂消除生产过程中产生的泡沫，这种用来消泡作用的表面活性剂称为消泡剂。

6. 消毒和杀菌　大多数阳离子表面活性剂和两性表面活性剂都可用作消毒剂和杀菌剂。表面活性剂的消毒和杀菌作用主要是它们可与细菌生物膜蛋白质强烈作用使之变性或破坏。通常这些表面活性剂在水中有较大的溶解度。如新洁尔灭，使用浓度不同，其用途也不同，0.02%用于伤口或黏膜消毒，0.05%用于手术前皮肤消毒，0.5%用于器械和环境的消毒。

知识链接——纳米医学

纳米医学即分子医学。因为分子医学一般也就是在纳米量级水平研究生命现象，包括生老病死、治病保健、延年益寿。

从定义来看，纳米医学可以分为两大类，一类是在分子水平上的医学研究，基因药物和基因疗法等就是典型体现；另一类是把其他领域的纳米研究成果引入医学领域，如某种纳米装置在医疗和诊断上的应用。

纳米医学的奥秘在于，可以从纳米量级的尺度来进行原来不可能达到的医疗和防治。当生命物质的结构单元小到纳米量级的时候，其性质会有意想不到的变化。这种变化既包括物质的原有性能变得更好，还可能有我们所意想不到的性能和效益，从而用来治病防病。

目前的纳米医学雏形是DNA治病装置，即能在血管中游走的微型机器人的研究和发展。瑞士苏黎世研究实验室的研究人员研制出了一种纳米DNA装置，也可以称为纳米机器人或微型机器人。他们把一股DNA链固定到一个超微固体（软片）上，然后把它放到实验器皿内，后者里面装有另外的与超微固体上的DNA相互补的DNA链。根据DNA链互补原理，如果两股DNA链能互补，它们就形成双螺旋结构。在两股DNA结合形成双螺旋时，便使得这一超微固体弯曲，产生足够的分子能量。

根据这个原理，被固定在某种超微装置上的DNA链能与人相应的DNA分子形成互补，我们就可以利用它去识别癌细胞，从而在癌症只有分子水平和几个细胞大小时就能诊断出来，为早防早治打下良好基础。同时，如果在固定的DNA链上连接上杀癌的药物胶囊，放到患者的血液和组织内，一遇上癌细胞的DNA时，DNA链就与癌细胞的DNA结合。这时，药物开关受触发而开放，药物便释放出来，杀灭癌细胞。这是迄今正在进行试验的纳米医学技术。

根据纳米医学的概念，现在和未来将要探索的还有以下内容。

一是在药物治疗方面大显身手。美国麻省理工学院的研究人员正在研究一种只有20 nm的药物炸弹，它进入人体后可以识别癌细胞，一旦认出癌细胞后就爆炸，杀死癌细胞。他们还研究了一种微型芯片，里面包含1 000个纳米药包，其中可以包含抗生素，也可以是止痛药，让人吞服或植入皮下，可以起到长期的治疗作用。

二是对心血管病采用纳米技术进行治疗。上面所说的纳米机器人就可以携带纳米刀具来清除血管中淤积的脂肪，以治疗冠心病和高脂血症。对于冠心病患者，还可以采用一种纳米

人造红细胞，它比体内血液中的红细胞要多携带200多倍的氧气。对冠心病患者注射一定量的这种纳米红细胞，就可以治疗和预防冠心病的发作，不会因冠心病的突然发作而死亡。

其三，纳米医学的方向还在于研制方便耐用的医疗器械、材料和药物。据国内一些媒体报道，深圳一家公司已经研制出了一种粒径为25 nm的“广谱速效纳米抗菌颗粒”。他们用这种纳米颗粒为原料，制成了创伤贴、溃疡贴和烧烫伤敷料三种纳米医用材料和药物。

把纳米技术与基因疗法结合起来更是纳米医学的重要方向之一。1999年，美国一位叫做盖辛格的18岁的高中生因患一种遗传病——鸟氨酸氨甲酰基转移酶（OTC）部分缺陷症而接受基因治疗，但由于输送外源性OTC基因的载体是一种病毒，盖辛格的免疫系统对这种载体病毒发生严重排斥反应，结果患者死亡。现在研究人员认为，进行基因疗法可以不用病毒载体，而转用纳米装置就可以避免排异反应。例如，可以使用一种新型化学聚合物做成纳米装置，再把外源性基因装入这种纳米装置内，以避免机体免疫系统对外源性物质的攻击。

目标检测

一、填空题

1. 丁铎尔现象是胶体粒子对光的_____而形成的。

2. 产生渗透现象必须具备两个条件，一是_____，二是_____，渗透的结果是_____。

3. 临床上规定渗透浓度在_____范围内的溶液称为等渗溶液，临床上常用的等渗溶液有生理盐水，浓度为_____的$NaHCO_3$溶液和浓度为_____的葡萄糖溶液也被看作等渗溶液。

4. 使胶体聚沉的方法有_____、_____、_____。

5. 难挥发性非电解质的4个依数性分别为_____、_____、_____、_____。

6. 在一定温度下，难挥发非电解质稀溶液的蒸气压下降值Δp与溶质的_____成正比，而与溶质的_____无关。

7. 溶液的沸点升高和溶液的凝固点降低的根本原因是_____。

8. 稀溶液的依数性可用于测定溶质的摩尔质量。测定小分子溶质的摩尔质量多用_____法，测定高分子化合物溶质的摩尔质量多用_____法。

二、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 会使红细胞发生皱缩的溶液是（　　）。

A. 100 g/L葡萄糖　　B. 1.00 g/L NaCl

C. 12.5 g/L $NaHCO_3$（M=84.0）　　D. 9.0 g/L NaCl

2. 现有蔗糖（$C_{12}H_{22}O_{11}$）、氯化钠、氯化钙三种溶液，它们的浓度均为0.1 mol/L，则渗透压由低到高的顺序是（　　）。

A. $CaCl_2$＜NaCl＜$C_{12}H_{22}O_{11}$　　B. $C_{12}H_{22}O_{11}$＜NaCl＜$CaCl_2$

C. NaCl＜$C_{12}H_{22}O_{11}$＜$CaCl_2$　　D. $C_{12}H_{22}O_{11}$＜$CaCl_2$＜NaCl

3. 牛奶属于（　　）。

A. 悬浊液　　B. 乳浊液　　C. 胶体　　D. 高分子溶液

4. 影响难挥发性非电解质溶液的蒸气压、凝固点和渗透压的因素是（　　）。

A. 溶液的体积　　B. 溶液的温度

C. 溶质的质量　　D. 单位体积中溶质的质点数

5. 要使相同温度下的两种稀溶液不产生渗透，必须使两种溶液（　　）。

A. 物质的量浓度相等　　B. 质量浓度相等

C. 摩尔分数相等　　D. 渗透浓度相等

6. 表示质量浓度的符号是（　　）。

A. m　　B. m_B　　C. ρ　　D. ρ_B

7. 下列不属于SI单位制的基本单位符号是（　　）。

A. m、mol　　B. L、mol　　C. m、kg　　D. s、A

8. 下列不属于生理等渗溶液的是（　　）。

A. $c_{NaCl}=0.154$ mol/L NaCl溶液　　B. $c_{os}=0.154$ mol/L NaCl溶液

C. 0.278 mol/L葡萄糖溶液　　D. 298 mmol/L $NaHCO_3$ 溶液

9. 下列电解质对 As_2S_3 溶胶的聚沉能力由强到弱的顺序是（　　）。

A. $NaCl>CaCl_2>AlCl_3$　　B. $CaCl_2>NaCl>AlCl_3$

C. $NaCl>AlCl_3>CaCl_2$　　D. $AlCl_3>CaCl_2>NaCl$

三、名词解释

渗透压　　溶血现象　　生理等渗溶液　　盐析

四、简答题

1. 为什么临床上大量输液时一定要用等渗溶液？

2. 分别比较下列四对溶液渗透压的高低，并说明理由。

（1）质量浓度都为50 g/L的葡萄糖溶液和蔗糖溶液。

（2）物质的量浓度相同的葡萄糖溶液和蔗糖溶液。

（3）0.5 mol/L葡萄糖溶液和0.5 mol/L NaCl溶液。

（4）0.5 mol/L NaCl溶液和0.5 mol/L $CaCl_2$ 溶液。

3. 今有蔗糖（相对分子质量为324）、葡萄糖（相对分子质量为180）、NaCl（相对分子质量为58.5）三种溶液，它们的质量浓度都为10 g/L，比较三者渗透压的大小。

4. 溶胶能稳定存在的主要原因是什么？使溶胶聚沉的方法有哪些？

5. 人体体液的渗透压分为几部分？各自的生理功能是什么？

五、计算题

1. 已知生理盐水的浓度为9 g/L，问配制500 mL生理盐水需要NaCl多少克？

2. 某蛋白质饱和溶液，每升含蛋白质5.18克，293 K时，渗透压等于0.413 kPa，求此蛋白质的相对分子质量。

3. 10.00 mL NaCl溶液的质量为12.00 g，将其蒸干，得固体NaCl 3.17 g，计算该溶液的（1）物质的量浓度；（2）质量摩尔浓度；（3）质量分数（已知 $M_{NaCl}=58.5$ g/mol）。

4. 计算密度为1.18 g/mL，质量分数为36%的浓盐酸的物质的量浓度和质量浓度分别是多少，若配制0.2 mol/L的盐酸溶液500 mL，应取该盐酸多少毫升？（已知 $M_{HCl}=$

36.5 g/mol)

5. 已知3%的Na_2CO_3溶液的密度为1.03 g/mL，如配制500 mL 13%的Na_2CO_3溶液，需称取多少克Na_2CO_3固体？此溶液的物质的量浓度和质量浓度分别是多少？（已知$M_{Na_2CO_3}=106$ g/mol）

第四章　化学热力学初步

学习要点

通过学习，了解体系与环境、过程与途径、热力学标准状态等基本概念；熟悉热、功、内能、焓及化学反应的摩尔热力学能变和摩尔焓变；能正确书写热化学方程式；掌握化学反应热效应 $\Delta_r S_m$、$\Delta_r H_m$ 及 $\Delta_r G_m$ 的计算，学会正确判断化学反应的方向。

热力学是研究热与其他形式的能量之间的转化规律的一门科学。热力学的基础是热力学第一定律和热力学第二定律，这两个定律都是人类的大量经验的总结，有着广泛的、牢固的实验基础。

利用热力学的定律、原理和方法研究化学反应以及伴随这些化学反应而发生的物理变化过程就形成了化学热力学。化学热力学主要研究和解决的问题有：

（1）化学反应及与化学反应密切相关的物理过程中的能量变化；

（2）化学反应进行的方向和限度。

这些问题不仅是化学工作者需要研究的问题，而且也是医药学工作者极为关注的问题。因为生命过程是自然界无数物理过程和化学过程长期演变进化的结果，机体中的物质的变化和能量的代谢也必然服从热力学的基本规律。例如，衡量葡萄糖对机体的营养价值时，通常以它的发热量作为衡量标准之一，葡萄糖的发热量是以它在机体外完全燃烧后所放出的热量作为依据的，这是因为物质在机体内的氧化过程与在机体外的燃烧过程在本质上是完全相同的。但是葡萄糖在机体内的氧化可以精确地分阶段进行，其氧化所释放的能量可以积蓄起来，以提供生物合成、主动运输以及肌肉收缩等所需的能量。

热力学的研究对象是大量分子的集合体，所得到的结论是大量分子的平均行为。也就是说，热力学研究的是体系的宏观性质，它不涉及个别分子的个体行为，也不考虑物质的微观性质。另外，热力学只考虑反应的起始状态和最终状态，不考虑反应进行的时间性和细节，因此不能解决反应进行的快慢及其他和时间有关的问题。这些问题的解决，要依靠化学动力学。

化学热力学涉及的内容既广又深，这里只介绍化学热力学所涉及的最基本的概念、理论、方法和应用，其目的在于研究和解决无机化学及实际应用中的一些相关问题。

第一节　热力学概述

一、热力学的一些基本概念

热力学是一门严谨的学科，对于其中所应用的一些概念、术语和特有的名词，都有严格的定义。为了准确地使用它们，必须加以熟悉。

（一）体系与环境

任何物质总是和它周围的物质相联系的，为了研究需要，人们常常把研究对象与周围其他事物划分开来。划定为研究对象的这部分物质就称为体系（system），体系以外又与体系密切相关的其他物质就称为环境（surrounding）。例如，一烧杯冰水，若将水作为研究对象，则水就是体系，而水以外的冰、烧杯以及周围的空气就是环境；若将水和冰作为研究对象，则水和冰就是体系，烧杯及周围的空气就是环境。热力学中的体系是大量微观粒子（分子、原子、离子等）所组成的宏观集合体，体系和环境之间有一个界限，这个界限可以是实际存在的，也可以是想象的。

根据体系和环境间物质和能量交换的情况不同，可将体系分为三类：

（1）敞开体系（opened system）：体系与环境之间既有物质交换又有能量交换。例如，所有生物体都属于敞开体系。

（2）封闭体系（closed system）：体系与环境之间没有物质交换只有能量交换。封闭体系是热力学中研究最多的体系，若不特别说明，通常就是指封闭体系。

（3）孤立体系（isolated system）：也称为隔离体系，体系与环境之间既没有物质交换也没有能量交换。严格来讲，自然界中不存在绝对的隔离体系，每一种物质的运动都是与它周围其他物质相互联系、相互影响的。但当这些影响降低到很小，以致可以忽略时，就可以近似地把一个体系看成是隔离体系。

例如，上述烧杯中的冰水，若以冰和水作为研究体系，则该体系为敞开体系，烧杯内的冰和水与环境（烧杯及四周空气）间，既有能量（如热能）交换也有物质交换（烧杯中的水会蒸发到空气中，空气也可溶进水中）；如果将冰水放进密闭的玻璃瓶中，仍以冰和水为体系，则该体系为封闭体系，因为此时体系和环境（玻璃瓶与四周空气）只有能量（如热能）交换而无物质交换；倘若把冰水放进绝热性能和密闭程度极好的保温瓶中，由于保温瓶内外既无物质交换也无能量交换，冰和水构成的体系就成了孤立体系。应该指出，体系类别与所划定的体系范围有关。如上述孤立体系，假定把保温瓶内的冰当做体系，则水、保温瓶就为环境；虽然用了保温瓶，该体系仍为敞开体系。

通常所进行的化学反应，所用的设备、仪器等绝大多数都不是绝热的，即使密闭也不属于孤立体系。在热力学中，主要研究封闭体系。

（二）状态和状态函数

体系的状态是体系的各种物理性质和化学性质的综合表现。体系的状态可以用压力、温度、体积、物质的量等性质进行描述，它们都是宏观的物理量。当体系的这些性质（物理量）都具有确定的值时，体系就处于一定的状态；这些性质中有一个或者几个发生变

化，体系的状态可能随之发生变化。在热力学中，把这些用于确定体系状态的物理量（性质）称为状态函数或状态性质。

状态函数的一个重要特点，是其值的大小只取决于体系所处的状态，而与体系过去的历史无关。当体系由某一状态变化到另一状态时，状态函数的改变量只取决于体系变化前所处的状态（始态）和变化后所处的状态（终态），而与实现这一变化所经历的具体方式无关。

体系的状态函数（性质）可以分为广度性质和强度性质两大类。

（1）广度性质：广度性质也称容量性质，它具有加和性，即整个体系的某种广度性质的值等于体系中各部分该性质值的总和。如体系的质量 m、体积 V、物质的量 n、热力学能 U 等都是广度性质。

（2）强度性质：强度性质没有加和性，整个体系的某种强度性质的值与各部分的强度性质的值是相同的。如体系的温度 T、压力 p、密度 ρ 等都是强度性质。

两种广度性质相除后，就成为强度性质。例如，体积、物质的量和质量是广度性质，而摩尔体积（体积/物质的量）、密度（质量/体积）等是强度性质。

（三）过程与途径

体系发生的任何变化称为过程（process），体系由始态变化到终态，可以采用许多种不同的方式，通常把完成某一过程变化的具体步骤称为途径（path）。根据体系变化时条件的不同，可将过程分为以下三种。

（1）等温过程（isothermal process）：在整个过程中体系的温度保持不变，或者始态、终态温度相同而中间可以有波动并等于环境温度。人体具有温度调节体系，从而保持一定的体温，因此在体内发生的生化反应可以认为是等温过程。

（2）等压过程（isobaric process）：整个过程中体系的压力保持不变，或者始态、终态压力相同而中间可以有波动并等于环境压力。例如在烧杯中进行的酸碱中和反应。

（3）等容过程（isochoric process）——在整个过程中体系的体积保持不变。

如果状态变化时，在体系和环境间没有热交换，则称为绝热过程。在实际研究中，常常可将各种复杂变化过程分解为等温、等压、等容过程的组合。例如，一定量的理想气体由始态（298 K，100 kPa）变到终态（373 K，50 kPa），可以采取下列两种途径：其一是先等温再等压，另一是先等压再等温，如图 4－1 所示。

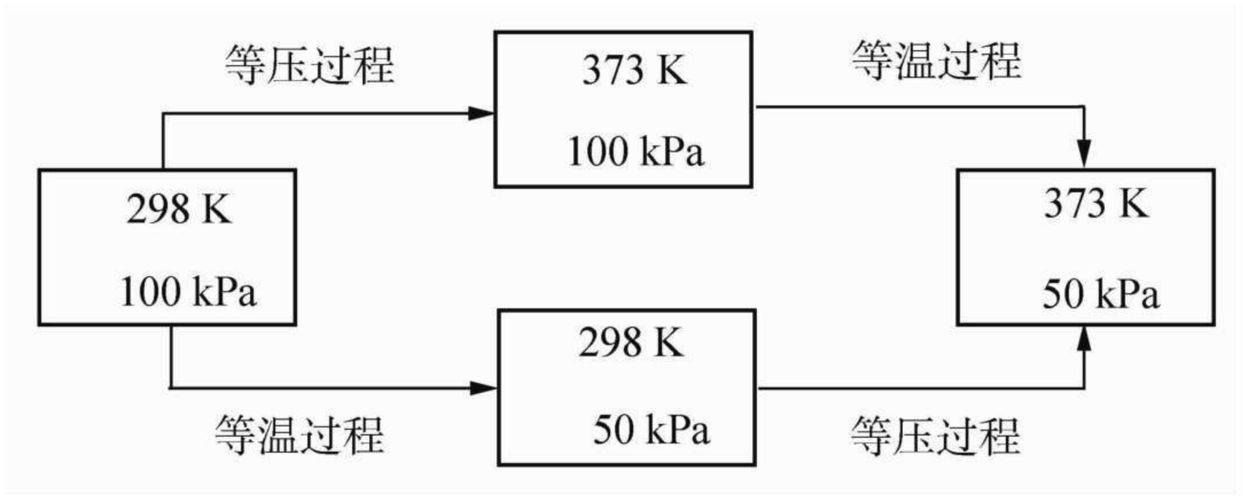


图 4－1　不同途径

由于状态函数（或体系性质）的变化值只决定于过程的始态和终态，而与状态变化的具体途径无关，所以上述过程中，不管是先等压再等温，还是先等温再等压，只要始态和终态一定，则状态函数 T 与 p 的变化值是一定的。即

$$\Delta T = T_{终} - T_{始} = 373\ \mathrm{K} - 298\ \mathrm{K} = 75\ \mathrm{K}$$

$$\Delta p = p_{终} - p_{始} = 50\ \mathrm{kPa} - 100\ \mathrm{kPa} = -50\ \mathrm{kPa}$$

热力学或化学热力学就是在一定的条件下，利用一些特定的状态函数变量来解决诸如能量效应以及变化的方向和限度等问题的。

二、热力学第一定律

（一）热力学能

自然界的一切物质都具有能量，就通常研究的热力学体系来说，这些能量主要体现在三个方面：体系整体运动的动能；体系在外力场（如电场、磁场、重力场等）中的势能；体系内部的能量，简称内能（internalenergy）。在热力学中，由于研究的是宏观静止且忽略外力场的作用的体系，所以不考虑体系的动能和势能，只注重其内部能量，即热力学能。

热力学能是体系内部各种能量的总和，是体系的一种性质，或称体系的状态函数。它包括体系内分子运动的平动能、转动能、振动能、分子间的吸引与排斥，以及分子内原子之间的相互作用（化学键）、原子核与电子的作用等。热力学能用“U”表示，单位是焦（J）或千焦（kJ）。体系热力学能的绝对值尚无法准确测定，但是可以通过现有理论来测定计算其变化值。

对于任意一个给定的体系，在状态一定时，其热力学能就具有一定的数值，体系的状态改变，如温度升高，分子的热运动增强；体积增大，分子间距增大，相互间作用减弱等，此时体系的热力学能就会发生改变。但它的变化值 ΔU 只决定于体系的始态和终态，与变化的途径无关。即

$$\Delta U = U_{终} - U_{始}$$

在热力学中，理想气体是最简单的体系，可以认为理想气体的内能只是温度的函数，温度一定，则 U 一定，即理想气体的等温过程：

$$\Delta T = 0,\ \Delta U = 0$$

（二）热和功

在热力学中，体系与环境间交换或传递的能量分为两种形式。

1. 热（heat）　由于体系与环境之间的温差而引起的能量交换或传递形式，称为热量，简称热，用符号 Q 表示。热力学规定：体系从环境吸收热量，$Q>0$；体系向环境放出热量，$Q<0$。热的单位在 SI 制中为焦（J）或千焦（kJ）。

只有体系状态发生变化时才有热量传递，即热总是与过程相联系的。所以不能说体系含有多少热，只能说体系在某一过程中吸收或放出多少热。

2. 功（work）　除热以外，体系与环境之间交换或传递的其他各种形式的能量都叫做功，用符号 W 表示。热力学规定：体系得功，即环境对体系做功（如体积被压缩），$W>0$；体系失功，即体系对环境做功（如体积膨胀），$W<0$。功的单位与热的单位相同，在 SI 制中为焦（J）或千焦（kJ）。

与热一样，功也是与过程有关的量，所以功也不是体系的状态函数或性质。功的种类很多，有体积功、电功、表面功、机械功等。在热力学中将功分为两类：

（1）体积功：用 W 表示，它是由于体系体积变化而与环境交换的功。

（2）非体积功：又称其他功，用 W' 表示，是指除体积功以外的其他各种功，如电功等。

体积功又叫膨胀功，在热力学中具有特殊的意义，在化学反应中，如有气体参加，常有体积的变化，需要做体积功。现用图 4－2 来说明气体反抗外压膨胀时，体积功的计算方法。

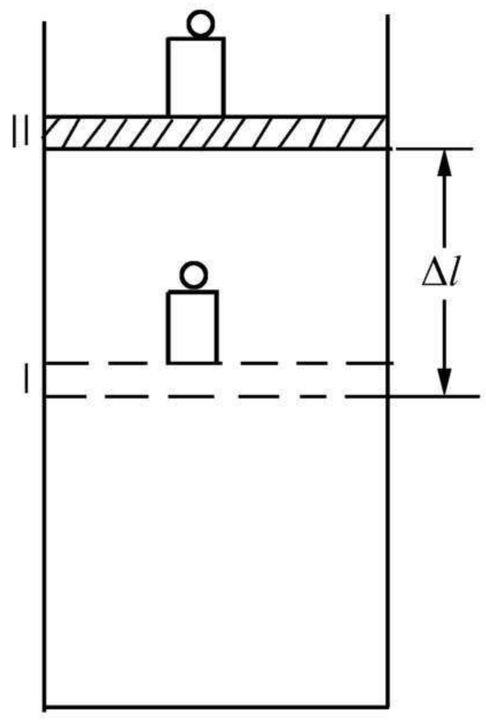


图 4－2　体积功示意

用活塞将气体密封在截面积为 A 的圆筒内，若忽略活塞自身的质量及其与筒壁间的摩擦力，以活塞上面放置的砝码在活塞上造成的压强代表外压。体系在外压 $p_{外}$ 下膨胀，使活塞向上移动了 Δl 距离，则体系体积膨胀所做的体积功为

$$W = -F \cdot \Delta l$$

式中，F——活塞施加于体系的力，N；

Δl——活塞移动的距离，m。

又因为压强

$$p = \frac{F}{A}$$

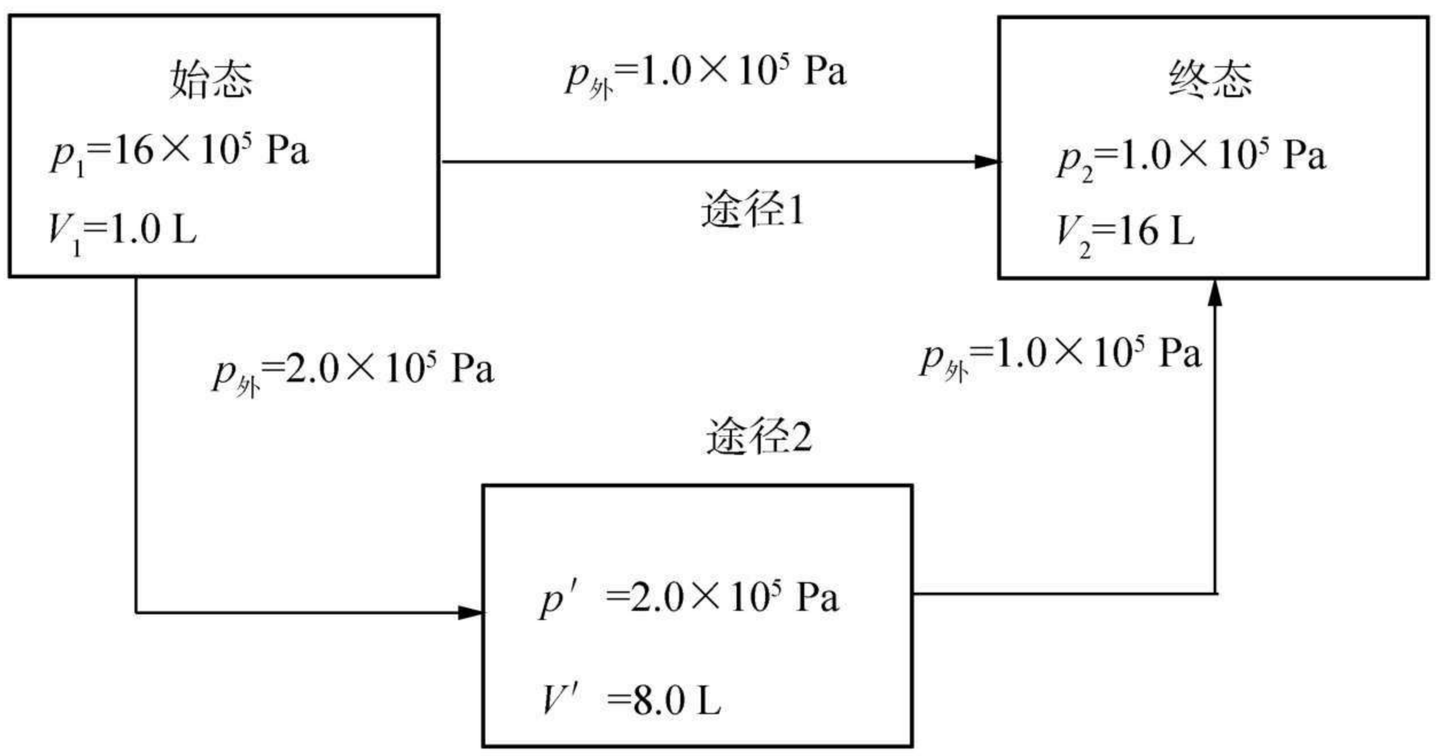
则

$$W = -p_{外} \cdot A \cdot \Delta l$$

$A \cdot \Delta l$ 为体系膨胀的体积 ΔV，所以体积功的计算公式为

$$W = -p_{外} \cdot \Delta V \tag{4-1}$$

例 4－1　某温度下一定量的理想气体，从始态（$p_1 = 16 \times 10^5$ Pa，$V_1 = 1.0$ L），通过以下两个途径到达终态（$p_2 = 1.0 \times 10^5$ Pa，$V_2 = 16$ L）。求此过程中体系对环境做的体积功。



解： 将有关数据代入式（4－1）得

途径 1 所做的体积功为

$$W_1 = -p_{外} \cdot \Delta V = -1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times (16 - 1.0) \text{ L}$$
$$= -1.0 \times 10^5 \text{ Pa} \times 15 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$
$$= -1.5 \times 10^3 \text{ J}$$

途径 2 所做的体积功为

$$W_2 = [-2.0\times10^5\ \text{Pa}\times(8.0-1.0)\ \text{L}] + [-1.0\times10^5\ \text{Pa}\times(16-8.0)\ \text{L}]$$
$$= -2.2\times10^3\ \text{J}$$

由以上计算可知 $W_2 > W_1$，可以设想若气体的膨胀分三步、四步……则气体从始态到终态所做的功依次增大。如果气体膨胀是通过连续的无限多次完成（热力学中称之为可逆过程）体系对环境做的功最大。所以，体系的状态发生变化时的功的大小不仅与变化前后的状态有关，而且与所经历的途径有关。

（三）热力学第一定律的表示

热力学第一定律（first law thermodynamics）就是能量守恒定律，是人们根据无数事实总结出来的，在 19 世纪中叶为大量的准确实验所证实。

1. 热力学第一定律的表述　自然界的一切物质都有能量，并且能量具有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递的过程中能量的总值不变。

2. 热力学第一定律的数学表达式　大量实验表明，封闭体系从始态 A，热力学能为 U_A，经历各种不同途径到达终态 B，热力学能变为 U_B 时，体系的热力学能变化与途径无关，即

$$\Delta U = U_B - U_A$$

热力学研究的实践告诉我们，虽然上述不同途径中 Q 和 W 可能不同，但是 $Q+W$ 却总是相同的，与实现过程的途径无关。体系的热力学能变化 ΔU 与过程的功 W 和热 Q 的关系为

$$\Delta U = Q + W \qquad (4-2)$$

式（4－2）称为热力学第一定律的数学表达式。它适用于封闭体系的任何过程。即体系从一个状态变到另一状态，其热力学能的变化等于体系从环境吸收的热量和环境对体系所做的功之和。

例 4－2　在 78.3 ℃、100 kPa 下，1.00 g 乙醇蒸发变成蒸气时，吸热 954 J，所做的体积功为 63.2 J（忽略液体乙醇所占的体积），求乙醇的热力学能变化。

解： 已知　$Q = 954\ \text{J}$，$W = -63.2\ \text{J}$

根据热力学第一定律得

$$\Delta U = Q + W$$
$$= 954\ \text{J} + (-63.2\ \text{J})$$
$$= 890.8\ \text{J}$$

即过程中乙醇的热力学能增加了 890.8 J。

历史上曾有人幻想能制造出一种机器，它不需要外界供给能量，却可以不断地对外做功，这种机器称为第一类永动机。由于第一类永动机违背了能量守恒定律，所有的设计均以失败而告终。因此，热力学第一定律又可表述为“第一类永动机是不可能造成的”。

三、焓

化学反应总是伴有热量的吸收或放出，研究化学反应过程中的热量变化，对理论和实际都有重要意义。

对不做非体积功（$W' = 0$）的等容变化过程 $W = 0$，式（4－2）可写为

$$\Delta U = Q_v \tag{4-3}$$

式（4-3）表明，对不做非体积功的等容变化过程，体系的热力学能的变化在数值上等于体系吸收或放出的热量。

对不做非体积的等压过程，$p_1 = p_2 = p_{外}$，所以式（4-2）可写为

$$\Delta U = Q_p - p_{外} \times \Delta V$$

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

由于 U、p 和 V 都是状态函数，因此它们的组合 $U + pV$ 也是状态函数。这一新的状态函数被定义为焓，用符号 H 表示。

令

$$H = U + pV \tag{4-4}$$

状态函数焓与热力学能 U 一样也是容量性质，其单位也是 J 或 kJ。

因此有

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \tag{4-5a}$$

或

$$\Delta H = Q_p \tag{4-5b}$$

即在不做非体积的等压过程中，体系所吸收或放出的热量在数值上等于体系焓的改变量。

由于焓是状态函数，焓变 ΔH 只取决于体系的始态和终态，与实现变化的途径无关，所以，在不做非体积功的等压过程，Q_p 也与实现变化的途径无关。

要注意的是，决不能把焓误认为体系中所含的热量，只有当体系不做其他功时，我们可以从体系和环境间的热量传递来衡量体系内部焓的变化。如果体系的焓值增加（$\Delta H > 0$），则体系在过程中就表现为吸收热量（$Q_p > 0$）；如果体系的焓值减小（$\Delta H < 0$），则体系在过程中就放出热量（$Q_p < 0$）。

对于化学反应来说，如果是吸热反应，体系的焓是增加的，即生成物的焓值总和大于反应物的焓值总和。即

$$\sum H_{生成物} > \sum H_{反应物}$$

相反，如果是放热反应，则体系的焓是减少的，即

$$\sum H_{生成物} < \sum H_{反应物}$$

由式（4-3）和（4-5）还可以看出，化学反应的等压反应热与等容反应热并不相等。二者的关系为

$$Q_p = Q_v + p\Delta V \tag{4-6}$$

如果反应体系内的反应物和产物全是固体或液体时，在反应过程中体积的变化是很小的，$p\Delta V$ 可以忽略不计，这时等压反应热与等容反应热基本相等。如果反应体系中有气体参加，并假定所有气体均为理想气体，Q_p 和 Q_v 的关系可以写为

$$Q_p = Q_v + \Delta nRT \tag{4-7}$$

式中 Δn 是反应前后气态物质的物质的量之差。

例 4-3 已知 298 K 时，反应

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$$

的等压反应热为 $Q_p=-285.8\ \text{kJ/mol}$，求该条件下的等容反应热。

解： 由式（4-7）可知

$$Q_V=Q_p-\Delta nRT$$

由该反应的反应式可知　$\Delta n=0-(1+\frac{1}{2})=-1.5$，

则

$$\begin{aligned}Q_V&=Q_p-\Delta nRT\\&=-285.8\times10^3\ \text{J/mol}-(-1.5)\times8.314\ \text{J/(K·mol)}\times298\ \text{K}\\&=-282.1\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

由计算结果可知，虽然体积变化较大，但 ΔnRT 的值与 Q_v 或 Q_p 相比，还是比较小的。对大多数反应来说，如果要求不十分严格，Q_v 和 Q_p 可认为相等。

由于化学反应通常是在等压条件下进行的，所以等压反应热 Q_p 或焓变 ΔH 更具有实际意义。

第二节　热化学

化学反应热是人类日常生活和工农业生产所需能量的主要来源，就连人类本身也是靠淀粉、脂肪、蛋白质等在体内发生氧化反应所放出的热来维持生命现象。所以，研究化学反应热具有非常重要的意义。

研究化学反应所吸收或放出热量的学科称为热化学。实际上，热化学是热力学第一定律在化学反应中的应用。

在不做非体积功的条件下，当产物的温度与反应物的温度相同时，化学反应吸收或放出的热量，称为化学反应的热效应，简称反应热。

化学反应在等容条件下产生的反应热称为等容反应热，用符号 Q_v 表示。化学反应在等压条件下产生的反应热称为等压反应热，用符号 Q_p 表示。

一、反应进度

化学反应过程中放热（或吸热）多少以及 ΔU 和 ΔH 的数值都与反应进行的程度有关。为描述化学反应进行的程度，引入了反应进度（advancetment of reaction）概念，反应进度以符号 ξ 来表示，其量纲为摩尔（mol）。

对于任意化学计量方程：

$$a\text{A}+d\text{D}=g\text{G}+h\text{H}$$

也可表示为　$$g\text{G}+h\text{H}-a\text{A}-d\text{D}=0$$

若反应体系中的任意物质用 B 来表示，反应方程式中的计量系数用 ν_B 表示，一般化学计量方程可简化为

$$\sum_B \upsilon_B\text{B}=0$$

ν_B 对反应物为负值，对产物为正值。如上述反应，ν_B 值对 A、D、G、H 分别为 $-a$、$-d$、g、h。

反应进度定义为

$$\xi=\frac{n_B-n_{B,0}}{\nu_B}=\frac{\Delta n_B}{\nu_B} \tag{4-8}$$

式中：ξ——反应进度，mol；

n_B—— 反应 t 时刻 B 的物质的量，mol；

$n_{B,0}$——反应开始时 B 的物质的量，mol；

ν_B——反应计量系数。

由式（4-8）可以看出：对于计量系数确定的化学方程式，选择任意物质表示反应进度，其数值完全一致。

例如反应开始，即 $t=0$ 时，各物质的量分别为 $n_{A,0}$、$n_{D,0}$、$n_{G,0}$ 和 $n_{H,0}$；反应进行到 $t=t$ 时，各物质的量分别变为 n_A、n_D、n_G 和 n_H，则反应进行到 t 时刻的反应进度为

$$\xi=\frac{\Delta n_B}{\nu_B}=\frac{n_B-n_{B,0}}{\nu_B}=\frac{n_A-n_{A,0}}{-a}=\frac{n_D-n_{D,0}}{-d}=\frac{n_G-n_{G,0}}{g}=\frac{n_H-n_{H,0}}{h}$$

但是，对于同一个化学反应，若化学方程式的写法不同，则在相同的时刻反应进度的数值不同。例如，在某一时刻有 0.6 mol 的 $H_2(g)$ 和 0.3 mol 的 $O_2(g)$ 反应生成了 0.6 mol的 $H_2O(g)$ 的反应进度。

若反应方程式

$$2H_2(g)+O_2(g)=H_2O(g) \tag{1}$$

反应进度为

$$\xi=\frac{-0.6\ \text{mol}}{-2}=\frac{-0.3\ \text{mol}}{-1}=\frac{0.6\ \text{mol}}{2}=0.3\ \text{mol}$$

若反应方程式为

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g) \tag{2}$$

则反应进度为

$$\xi=\frac{-0.6\ \text{mol}}{-1}=\frac{-0.3\ \text{mol}}{-0.5}=\frac{0.6\ \text{mol}}{1}=0.6\ \text{mol}$$

对于任一反应，当各物质的物质的量改变与其计量系数的数值相等时，则反应进度为 1 摩尔（$\xi=1$ mol），称为进行了 1 摩尔反应或单位反应。例如，对于反应（1）的 1 摩尔反应或单位反应是指消耗了 2 mol $H_2(g)$ 和 1 mol $O_2(g)$，生成 2 mol $H_2O(g)$ 时的反应进度；而对于反应（2）则是指消耗 1 mol $H_2(g)$ 和 1/2 mol $O_2(g)$，生成 1 mol $H_2O(g)$ 时的反应进度。

很多热力学量的量纲（单位）用 J/mol 或 kJ/mol 表示，其中的 mol 指的均是 1 摩尔反应或一个单位反应。

二、热化学方程式

（一）热力学标准态

某些热力学函数（如热力学能 U、焓 H 等）的绝对值是无法测定的。为了比较它的相对大小，需要对物质的状态定义一个基线作为比较标准。正如高度的标准基线是选择海平面作为高度的零点。按照国际上的共识及国家标准中规定，标准状态（standard state）

是指温度 T 和标准压力 p^{ϕ}（$p^{\phi}=100\ \text{kPa}$）下物质的状态，简称标准态。p^{ϕ} 右上角标 ϕ 是表示标准态的符号。对于物质的标准态有以下几项规定。

（1）纯理想气体的标准态是指该气体处于标准压力 p^{ϕ} 下的状态。混合理想气体中任一组分的标准态是指该气体组分的分压力为 p^{ϕ} 的状态。

（2）纯液体（或纯固体）物质的标准态是指标准压力 p^{ϕ} 下的纯液体（或纯固体）。

溶液的标准态是指溶质浓度或活度为 1 mol/kg，对稀溶液而言，也可用 1 mol/L 表示，即 $c^{\phi}=1\ \text{mol/L}$。

应当注意的是，标准状态没有指定温度，在不同温度下就有不同的标准状态，但国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）推荐选择 298.15 K 作为参考温度，所以本教材中涉及的热力学函数均以 298.15 K 为参考温度。

（二）热化学方程式

表示化学反应过程与热效应关系的方程式叫热化学方程式。例如：

$$\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})=\text{H}_2\text{O}(\text{l}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}(298.15)=-285.8\ \text{kJ/mol}$$

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}$ 称之为反应的标准摩尔焓变，它表示反应按所给定的反应方程式进行 1 mol 反应，即 $\xi=1\ \text{mol}$ 时的发生的焓变或等压反应热。例如，对于上述反应，当 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 1/2 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 完全反应生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 时的焓变值为 −285.8 kJ，也表示反应完成时，体系放出了 285.8 kJ 的热量。

$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}$（298.15）中，右上角符号“$\phi$”表示标准态；右下角符号“$m$”表示反应进度为 1 mol；$\Delta$ 右下角符号“r”表示反应（reaction）；括号内数字代表温度，单位为 K，负号表示放热，正号表示吸热。

因为化学反应的热效应不仅与反应的条件如温度、压力等有关，而且与反应物和产物的物态、数量等有关，故在书写热化学方程式时要注意以下几点：

（1）要注明反应的温度和压力。如果温度为 298.15 K、压力为 p^{ϕ}（10^5 Pa）时，习惯上不再予以注明。

（2）必须在化学式的右侧注明物质的状态。可分别用小写的 s（solid）、l（liquid）、g（gas）表示该物质是固态、液态或气态；如果物质有几种晶型也应注明是哪一种；如为水溶液时，用 aq（aqucous　solution）表示。例如：

$$\text{CO}(\text{g})+\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{g}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}=-283.0\ \text{kJ/mol}$$

$$\text{C}(\text{石墨})+\text{O}_2(\text{g})=\text{CO}_2(\text{g}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}=-393.5\ \text{kJ/mol}$$

$$\text{Ag}^{+}(\text{aq})+\text{Cl}^{-}(\text{aq})=\text{AgCl}(\text{s}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}=-65.5\ \text{kJ/mol}$$

（3）$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}$ 的单位是 kJ/mol，在此摩尔表示反应进度为 1 mol。对于代表同一化学反应的不同化学计量方程式，由于摩尔的基本单元不同，$\Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}$ 的数值大小不同，其数值大小与方程式中各物质的计量系数成正比关系。例如：

$$\text{H}_2(\text{g})+\text{Cl}_2(\text{g})=2\text{HCl}(\text{g}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}=-184.6\ \text{kJ/mol}$$

而

$$\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})+\frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g})=\text{HCl}(\text{g}),\ \Delta_{\text{r}}H_{\text{m}}^{\phi}=-92.3\ \text{kJ/mol}$$

所以，在书写热化学方程式时须注意反应热应与一定的反应式相对应。

（4）在相同条件下，正反应和逆反应的反应热数值相等，符号相反。例如：

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(l)，\ \Delta_r H_m^{\phi}(298)=-285.8\ kJ/mol$$

$$H_2O(l)=\frac{1}{2}O_2(g)+H_2(g)，\ \Delta_r H_m^{\phi}(298)=+285.8\ kJ/mol$$

三、化学反应热效应的计算

热化学方程式成千上万，我们不可能直接测定每一个化学反应的反应热。如何通过热化学的方法计算反应热，成为人们关注的问题之一。

（一）盖斯定律计算法

1. 盖斯定律　1840 年，瑞士籍俄国化学家盖斯（G. H. Hess）根据大量实验总结出一条规律：一个化学反应，不管是一步完成的，还是分几步完成的，该反应的热效应相同。

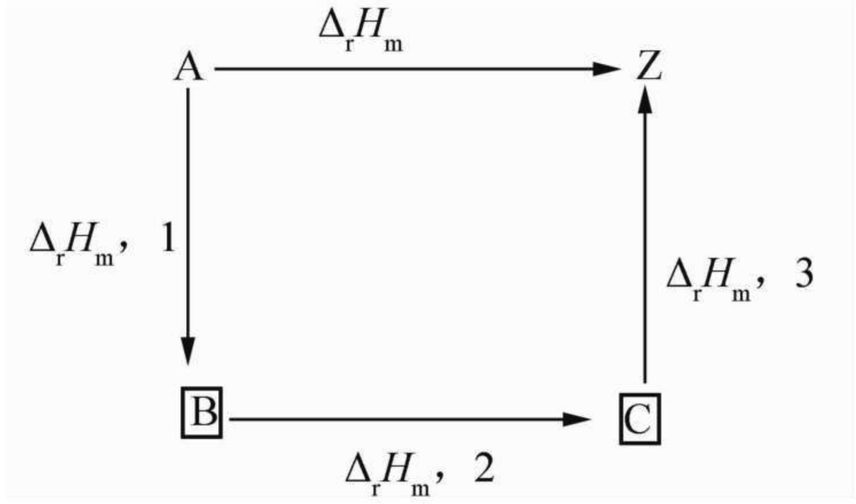
盖斯定律是热力学第一定律运用于化学反应过程的必然结果。由热力学第一定律知，在等容不做非体积功条件下：

$$Q_v=\Delta_r U$$

在等压不做非体积功条件下：

$$Q_p=\Delta_r H$$

由于 $\Delta_r U$ 和 $\Delta_r H$ 都是状态函数的改变量，只决定于系统的始态和终态，与实现过程的具体途径无关。因此，Q_v 和 Q_p 也与实现过程的具体途径无关。例如：



由盖斯定律可得

$$\Delta_r H_m=\Delta_r H_m，1+\Delta_r H_m，2+\Delta_r H_m，3$$

2. 盖斯定律的应用　盖斯定律的重要意义是能使热化学方程式像普通代数式一样进行运算，从而可以利用一些已经准确测定的化学反应的摩尔焓变来计算另一些化学反应的摩尔焓变，而这些反应的摩尔焓变通常是很难或不能直接通过实验进行测定的。

例如，C 与 O_2 化合生成 CO 的反应的摩尔焓变，是不能直接通过实验进行测定，因为 C 与 O_2 作用不可避免要生成 CO_2。但可以利用下列两个可以准确测定标准摩尔焓变的反应，通过计算求得。

（1）$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)，\ \Delta_r H_m^{\phi}，1(298.15)=-393.51\ kJ/mol$

（2）$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g)，\ \Delta_r H_m^{\phi}，2(298.15)=-282.89\ kJ/mol$

（3）$C(s)+O_2(g)=CO_2(g)，\ \Delta_r H_m^{\phi}，3(298.15)$

若将上述两个热化学方程式相减：

$$(1)\ C(s)+O_2(g)=CO_2(g)$$

$$-)\ (2)\ CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g)$$

$$(3)\ C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g)$$

即

反应（1）-反应（2）= 反应（3）　则　$\Delta_r H_m^{\phi}, 3=\Delta_r H_m^{\phi}, 1-\Delta_r H_m^{\phi}, 2$

所以 298.15 K 时 C(s) 与 O_2 生成 CO 的反应的标准摩尔焓变为：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\phi}, 3\ (298.15)&=\Delta_r H_m^{\phi}, 1\ (298.15)-\Delta_r H_m^{\phi}, 2\ (298.15)\\&=[-393.51-(-282.89)]\ \text{kJ/mol}\\&=-110.62\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

例 4-4　葡萄糖（$C_6H_{12}O_6$）和丙酮酸（$C_3H_4O_3$）燃烧反应的热化学方程式分别为

(1) $C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)\longrightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$；

$$\Delta_r H_m^{\phi}, 1(298.15)=-2820\ \text{kJ/mol}$$

(2) $C_3H_4O_3(s)+\frac{5}{2}O_2(g)\longrightarrow 3CO_2(g)+2H_2O(l)$；

$$\Delta_r H_m^{\phi}, 2\ (298.15)=-1170\ \text{kJ/mol}$$

试计算葡萄糖转化为丙酮酸的反应：

$C_6H_{12}O_6(s)+O_2(g)\longrightarrow 2C_3H_4O_3(s)+2H_2O(l)$　在 298.15 K 时反应的标准摩尔焓变。

解：反应（1）－2×反应（2）

$$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)\longrightarrow 6CO_2(g)+6H_2O(l)$$

$$+)\ 6CO_2(g)+4H_2O(l)\longrightarrow 2C_3H_4O_3(s)+5O_2(g)$$

$$C_6H_{12}O_6(s)+O_2(g)\longrightarrow 2C_3H_4O_3(s)+2H_2O(l)$$

所以　葡萄糖转化为丙酮酸反应的标准摩尔焓变为：

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^{\phi}\ (298.15)&=\Delta_r H_m^{\phi}, 1(298.15)-2\Delta_r H_m^{\phi}, 2(298.15)\\&=[-2820-(-2340)]\ \text{kJ/mol}\\&=-480\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

（二）标准摩尔生成焓计算法

运用盖斯定律，可以由已知反应的反应热间接求得一些反应的热效应，但有时却不方便。由焓 H 的意义可知，对于化学反应，如果知道了反应物和产物的焓 H 的值，就能计算反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m$。即

$$\Delta_r H_m=\sum(\nu_i H_B)_{产物}-\sum(\nu_i H_B)_{反应物}$$

由 $H=U+pV$ 可以看到，由于 U 的绝对值无法得到，所以焓 H 的绝对值也无法确定。因此，人们采用了相对比较的方法来定义物质的焓值，从而求出反应的 $\Delta_r H_m$。

1. 标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\phi}(T)$　热力学规定，反应温度为 T 时，由处于标准状态的最稳定单质生成标准状态下 1 mol 化合物的热效应或焓变 $\Delta_r H_m$，叫做该化合物的标准摩尔生成焓（standard molar enthalpy of formation），简称标准生成焓。用符号 $\Delta_f H_m^{\phi}(T)$

表示，其单位为 kJ/mol。298.15 K 时标准生成焓的符号可简写成 $\Delta_f H_m^\phi$。

例如，298.15 K 时 C（石墨）$+O_2$（g）$=CO_2$（g），$\Delta_r H_m^\phi = -393.5$ kJ/ mol，

所以 CO_2（g）的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$（CO_2）$=-393.5$ kJ/mol。

按上述定义，最稳定单质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$ 都等于零。如果一种元素有几种结构不同的单质，只有最稳定单质的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$ 才等于零。如碳有石墨和金刚石，石墨是稳定单质；磷有红磷和白磷，白磷是稳定单质；O_2 和 O_3 中 O_2 是稳定单质；单斜硫和斜方硫中斜方硫是稳定单质等。

一些物质在 298.15 K 时的标准生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$（B），列入表 4－1 中。

表 4－1　一些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔熵及标准摩尔生成吉布斯能
(298.15 K，100 kPa)

物质	$\Delta_f H_m^\phi$/（kJ/mol）	$\Delta_f G_m^\phi$/（kJ/mol）	S_m^ϕ/［J/（mol·K）］
Ag(s)	0	0	42.55
AgCl(s)	－127.068	－109.789	96.2
Ag_2O(s)	－31.45	－11.20	121.3
Br_2(l)	0	0	152.231
Br_2(g)	30.907	3.110	245.463
HBr(g)	－36.40	－53.45	198.695
$CaCO_3$(方解石)	－1 206.92	－1 128.79	92.9
CaO(s)	－635.09	－604.03	39.75
$Ca(OH)_2$(s)	－986.09	－898.49	83.39
C(石墨)	0	0	5.740
C(金刚石)	1.895	2.900	2.377
CO(g)	－110.525	－137.168	197.674
CO_2(g)	－393.51	－394.359	213.74
Cl_2(g)	0	0	223.066
HCl(g)	－92.307	－95.299	186.908
F_2(g)	0	0	202.78
HF(g)	－271.1	－273.2	173.779
I_2(s)	0	0	116.135
HI(g)	26.48	1.70	206.594
H_2(g)	0	0	130.684
O_2(g)	0	0	205.138

续表

物质	$\Delta_f H_m^\phi$ /（kJ/mol）	$\Delta_f G_m^\phi$ /（kJ/mol）	S_m^ϕ /［J/（mol·K）］
$H_2O(l)$	−285.830	−237.129	69.91
$H_2O(g)$	−241.818	−228.572	188.825
$N_2(g)$	0	0	191.61
$NH_3(g)$	−46.11	−16.50	192.45
$NO(g)$	90.25	86.55	210.761
$NO_2(g)$	33.18	51.31	240.06
$H_2S(g)$	−20.63	−33.56	205.79
$SO_2(g)$	−296.830	−300.194	248.22
$CH_4(g)$	−74.81	−50.72	186.264
$C_2H_6(g)$	−84.68	−32.82	229.60
$C_2H_5OH(l)$	−277.69	−174.78	160.7
$C_6H_{12}O_6$（葡萄糖）	−1255.8	−910.4	
$(NH_2)_2CO$（尿素）	−333.51	−197.33	104.60

2. 由标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$（B）计算反应标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\phi$　对于任意一个反应

$$\sum_B \nu_B B = 0$$

可按下式求出在标准状态下化学反应的摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\phi$：

$$\Delta_r H_m^\phi = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\phi(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\phi(\text{反应物}) \qquad (4-9a)$$

或

$$\Delta_r H_m^\phi = \sum \nu_B \Delta_f H_m^\phi(B) \qquad (4-9b)$$

上式表明：化学反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^\phi$，等于生成物的生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$（B）之和减去反应物的生成焓 $\Delta_f H_m^\phi$（B）之和。

例 4-5　葡萄糖氧化能供给生命能量，反应：

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(l)$$

已知 $\Delta_f H_m^\phi(C_6H_{12}O_6, s) = -1255.8\ kJ/mol$，试计算该反应在 298.15 K 时的标准摩尔焓变。

解： 查（4-1）表得 298.15 K 时反应物和产物的标准摩尔生成焓分别为：

$\Delta_f H_m^\phi(CO_2, g) = -393.51\ kJ/mol$，$\Delta_f H_m^\phi(H_2O, l) = -285.83\ kJ/mol$

代入式（4-9）得

$$\Delta_r H_m^\phi(298.15) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\phi(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f H_m^\phi(\text{反应物})$$

$$= 6\Delta_f H_m^\phi(CO_2, g) + 6\Delta_f H_m^\phi(H_2O, l) - \Delta_f H_m^\phi(C_6H_{12}O_6, s) - 6\Delta_f H_m^\phi(O_2, g)$$

$$= 6\times(-393.51) + 6\times(-285.83) - (-1255.8) - 6\times 0$$

$$= -2820.2\ kJ/mol$$

即葡萄糖氧化反应的标准摩尔焓变为 -2820.2 kJ/mol。

对于水溶液中有离子参加的化学反应，如果知道阳离子和阴离子的标准摩尔生成焓，也可按式（4-9）计算反应的标准摩尔焓变。

第三节　吉布斯能和化学反应方向

前面讨论的热力学第一定律，是能量守恒与转化定律，它只告诉我们能量间相互转换的规律，至于能量间的转换是否能够发生，以及发生后进行的限度如何则不涉及。在实践中，当研究一个化学反应时，不仅要知道过程的能量效应，而且还要知道化学反应进行的方向以及反应进行的程度或限度。

一、自发过程

自然界中发生的变化多是自发进行的。例如铁在潮湿的空气中生锈，冰在常温下融化等。这种在一定条件下不需要外力作用就能自动进行的过程叫做自发过程。以下是几个自发过程的实例。

（1）在一个箱子里，中间用隔板隔开，设法使两边的气体压力不等。将隔板去掉后，压力大的一方气体将自动地向压力小的一边流动，直到两边的压力相等。在这个过程中，人们可以用它做功，如做膨胀功。压力相等后，要想使它恢复到原来的状态，即一边压力大，一边压力小，除非人们对它做功，如用抽气机将气体从一边抽到另一边去，否则是不可能自动复原的。

（2）两个温度不同的物体接触，热量就会自动地从高温物体传向低温物体，直至温度相等为止。这也是个自发过程。人们可以利用温度的不等做功。温度相等后，要想使两物体的温度再恢复到一高一低原来的状态，必须对它做功，如用制冷机等，否则是不可能的。

（3）将两个电势不同的电极，如电池的两极连接在一起，电流就从高电势自动地流向低电势，直至电势相等。人们可以利用电流做功，如照明、加热等。电流不会自动地从低电势流向高电势，除非人们对它做功，如用充电机充电。

从上面三个例子可以看出：①自发过程都是单向的，有明显的方向性。自发过程的逆过程是不能自动进行的，除非人们对它做功。②自发过程都可以用来做功。③自发过程的进行有一定的限度，例如只能进行到压力相等、温度相等、电势相等。

二、熵和熵变

从自发过程的讨论中可以看出，每个自发过程都有相应的一个物理量来作为判断过程自发进行的方向和限度的依据，如前例中的压力、温度、电势等。通常把这些作为判断自发过程进行方向和限度的依据叫做判据。一些化学反应在一定条件下能够发生，而在另一些条件下则不能发生。是否也有判断化学反应能否自发进行以及它进行限度的判据呢？这是一个人们很早就开始思索的问题。

早在 19 世纪中叶，人们就用反应热来预言反应的自发性，认为只有放热反应才能自

发进行，而吸热反应是不能自发进行的。从反应体系的能量变化来看，这是有一定道理的。在反应过程中放出热量，体系的内能降低，说明产物分子比反应物分子结合得牢固，体系趋于更稳定。实验表明，在常温下放热反应一般都是可以进行的。但有些吸热的化学反应在常温下也可以进行。例如，将 $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ 固体和 NH_4SCN 固体混合，可自发地发生下列吸热反应：

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4SCN(s) = Ba(SCN)_2(s) + 2NH_3(g) + 10H_2O(l)$$

又如冰的融化、$NH_4Cl(s)$ 溶于水，这些过程都是吸热过程，但在常温下能自发进行。碳酸钙分解是一个吸热反应，虽在常温常压下不能进行，但在高温时能自发进行等。

由此可见，仅从能量变化的观点考虑，把反应热作为化学反应自发性的一种普遍性的判据是不适宜的。事实证明：体系的混乱度增大和温度的改变也是许多化学和物理过程自发进行的推动力。

（一）混乱度和熵

1. 体系的混乱度　在一个密闭的箱子里，中间有隔板隔开，一半装有氮气，一半装有氢气，两边气体的压力和温度相同。当将隔板去掉后，两种气体就能自动地扩散，最后形成均匀的混合气体，即达到平衡状态。这是个自发过程，其逆过程则不能自发进行。显然，混合后与混合前比较，气体分子运动的空间增大，处于一种更加混乱无序的状态。这表明，气体能自发地向着混乱度增大的方向进行。其他如氯化铵固体的溶解以及碳酸钙在高温下的分解等，都是液相中的离子数或气相中的分子数增加的过程，因而使体系的混乱度增大。因此，可以说体系的混乱度增大有利于反应自发进行。

混乱度只是对体系状态的一种形象描述，或者说是一种定性的描述，统计热力学上用 Ω 代表混乱度。混乱度是指体系中各质点排列有序和无序的程度，排列越没有秩序，其混乱度就越大。体系中的质点在一定状态下总有一定的混乱度，反过来说，体系的混乱度也是确定体系状态的一个参数。

2. 熵和熵变　在热力学中用状态函数“熵”（entropy）来表示体系混乱度的大小，熵的符号是 S，单位是 $J/(mol \cdot K)$。系统的混乱度越大，其熵值就越大；反之，体系的混乱度越小，其熵值就越小。

熵（S）与微观状态数之间的定量关系为：

$$S = k\ln\Omega \qquad (4-10)$$

式中 k 称为玻尔兹曼（Boltzmann）常数。

熵是具有加合性的状态函数，其变量 ΔS 与 ΔU、ΔH 等一样，只取决于体系的始态和终态，而与变化的途径无关。

由式（4－10）可以理解熵的物理意义：熵是由大量粒子构成的体系微观状态数的量度，体系的熵值越大，表示体系所处状态的微观状态数越大，即混乱度越大。

熵 S 或熵变 ΔS 还可以作为过程方向的判据——在孤立体系中，自发变化的方向是从熵值小的状态向熵值大的状态变化，直到在该条件下体系的熵值最大的状态为止。或者说孤立体系中熵有增无减。这一规则称为熵判据。

影响熵的因素主要有：

（1）物质的聚集状态：同种物质的气、液、固三态相比较，气态的混乱度最大，而固态的混乱度最小。因此，对于同种物质，气态的摩尔熵最大，而固态的摩尔熵最小。

（2）分子的组成：聚集状态相同的物质，分子中的原子数目越多，混乱度就越大，其熵也就越大；若分子中的原子数目相同，则分子的相对分子质量越大，混乱度就越大，其熵也就越大。

（3）温度：温度升高，物质的混乱度增大，因此物质的熵也增大。

（4）压力：压力增大时，将物质限制在较小的体积之中，物质的混乱度减小，因此物质的熵也减小。压力对固体或液体物质的熵影响很小，但对气体物质的熵影响较大。

（二）化学反应的熵变

1. 标准熵　体系的混乱度与体系的温度有着直接的关系。高温时，体系的内部各种质点运动加剧，混乱度加大；低温时，体系内部各种质点运动减弱，混乱度较小；在温度为 0 K 时，体系内部各种质点运动程度最小，排列最为规则，常只有一种排列方式。故热力学规定“在 0 K 时，纯物质完整晶体的熵值为零”。即 $S_0=0$（下标“0”表示绝对零度）以这个规定为基础，可以求出各种物质在指定温度 T 时的熵值 S_T，并把 S_T 称为规定熵。

例如，将一种纯净晶态从绝对零度升温到任一温度 T，并测量这个过程的熵变量，则

$$\Delta S=S_T-S_0=\text{定值}$$

因为 $$S_0=0$$

所以 $$S_T=\Delta S=\text{定值}$$

这样，就可得到纯物质在温度 T 时的规定熵 S_T。

热力学还规定，在标准压力下 1 mol 纯物质的规定熵叫做标准熵，用符号 S_m^{ϕ}（B）表示，单位为 J/（mol·K）。一些物质在 298.15 K 时的标准熵见表 4-1。

2. 化学反应标准熵变 $\Delta_r S_m^{\phi}$ 的计算　化学反应过程是体系状态变化的过程，一定会引起熵的改变。应用物质标准 S_m^{ϕ}（B），可以计算化学反应在标准状态下的摩尔熵变 $\Delta_r S_m^{\phi}$，其基本公式是：

$$\Delta_r S_m^{\phi}=\sum_i \nu_i S_m^{\phi}(\text{生成物})-\sum_i \nu_i S_m^{\phi}(\text{反应物}) \qquad (4-11a)$$

或

$$\Delta_r S_m^{\phi}=\sum \nu_B S_m^{\phi}(B) \qquad (4-11b)$$

上式表明：化学反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^{\phi}$ 等于反应物和产物的标准摩尔熵 S_m^{ϕ}（B）与其化学计量数乘积的代数和。

例 4-6　利用 298.15 K 时，物质的标准熵，计算下列反应：

$$2HCl(g)=H_2(g)+Cl_2(g)$$

在 298.15 K 时反应的标准摩尔熵变。

解： 由表 4-1 查得

298.15 K 时，各物质的标准摩尔熵分别为：

物质	H_2（g）	Cl_2（g）	HCl（g）
S_m^{ϕ}（B）/［J/（mol·K）］	130	223	187

根据式（4-11）得

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^{\phi} &= S_m^{\phi}(H_2,\ g)+S_m^{\phi}(Cl,\ g)-2S_m^{\phi}(HCl,\ g)\\ &=130+223-2\times187\\ &=-21\ J/(mol\cdot K)\end{aligned}$$

即 298.15 K 时反应的标准摩尔熵变 $\Delta_r S_m^{\phi}$ 为 −21 J/(mol·K)，反应过程中熵是减小的。

三、化学反应的摩尔吉布斯能变

（一）吉布斯能与自发过程

1875 年吉布斯（J. W. Gibbs）提出，在等温等压下如果在理论上或实践中一个反应能被用来做有用功，这个反应是自发的；如果由环境提供有用功去使反应发生，这个反应是非自发的。

在热力学中，用一个状态函数——吉布斯能（Gibbs energy），又称吉布斯函数或吉布斯自由能，表示在等温等压下体系做功的本领。吉布斯能用 G 表示，并定义：

$$G = H - TS \tag{4-12}$$

由于焓（H）、温度（T）、熵（S）都是状态函数，吉布斯能（G）必然也是一个状态函数。又因焓和熵都是广度性质，所以吉布斯能也是广度性质，其单位是 J 或 kJ。由状态函数的性质可知，当过程的始态、终态一定时，吉布斯能的改变量（ΔG）与变化的途径无关。

根据式（4-12）可以得到，等温过程吉布斯能的变量为

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \tag{4-13}$$

这个重要关系式，称为吉布斯—亥姆霍兹（Gibbs Helmhotz）方程式。

对于等温下的化学反应过程，吉布斯—亥姆霍兹方程式可写为

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m \tag{4-14a}$$

或

$$\Delta_r G_m^{\phi} = \Delta_r H_m^{\phi} - T\Delta_r S_m^{\phi} \tag{4-14b}$$

由此可以看出，对于化学反应来说，体系的吉布斯能变化 $\Delta_r G_m$ 等于反应的焓变 $\Delta_r H_m$ 与反应的熵变 $\Delta_r S_m$ 与温度 T 乘积的代数和。或者说化学反应的热只有一部分能量可用于做有用功，而另一部分则用于维持体系的温度和改变体系的混乱度，即等温下的热是不能全部用来做有用功的。

在热力学中已经证明：封闭体系的吉布斯能的减少（$-\Delta G$）等于体系对外所做的最大非体积功，即

$$-\Delta G = -(G_2 - G_1) = -W'_{max} \tag{4-15}$$

或

$$\Delta G = W'_{max} \tag{4-16}$$

式中 W'_{max} 表示最大非体积功。

从式（4-16）可见，若 $\Delta G < 0$，则 $W' < 0$，说明体系能对外做功，这个过程就是自发的；如果 $\Delta G > 0$，也就是 $W' > 0$，功为正值，说明环境对体系做功，这个过程就不是自发的。若 $\Delta G = 0$，则体系处于平衡状态。因此，在等温等压不做非体积功（$W' = 0$）的条件下，可用 ΔG 的正、负或零，判断反应是否自发或处于平衡状态，即：

$$\Delta G \begin{cases} < 0 & \text{自发过程} \\ = 0 & \text{平衡状态} \\ > 0 & \text{非自发过程} \end{cases}$$

这种关系称为吉布斯能判据，可用于等温等压不做非体积功时过程方向的判断。

（二）标准生成吉布斯能

由吉布斯能的定义式（4-12）可知，因焓的绝对值无法测得，所以吉布斯能的绝对

值也无法确定。但我们需要知道的是变化的 ΔG，而不是 G 的绝对值，因此不影响它的应用。人们采取求标准生成焓的方法来解决吉布斯自由能改变值的求法问题。

化学热力学规定：在温度 T 时，处于标准态的最稳定单质生成标准状态下 1 mol 某化合物的吉布斯能变化，叫做该化合物的标准摩尔生成吉布斯能，简称标准生成吉布斯能（standard Gibbs energy formation），用符号 $\Delta_f G_m^\phi$ 表示，单位为 kJ/mol。

标准生成吉布斯能与标准生成焓一样，这里没有指定温度，通常手册上给出的大多是 298.15K 的数值。由标准生成吉布斯能的定义可知，处于标准状态下，最稳定单质的标准生成吉布斯能为零。一些物质在 298.15K 时的标准生成吉布斯能见表 4－1。

（三）化学反应摩尔吉布斯能变（$\Delta_r G_m$）的计算

化学反应摩尔吉布斯能变的计算具有重要意义，可以判断等温等压不做非体积功时化学反应的方向。

1. 标准状态下化学反应的摩尔吉布斯能变 $\Delta_r G_m^\phi$ 的计算　有两个基本方法：

（1）利用标准摩尔生成吉布斯能计算：利用标准摩尔生成吉布斯自由能 $\Delta_f G_m^\phi$ 数据，可计算 298.15 K 时化学反应的标准摩尔吉布斯能变 $\Delta_r G_m^\phi$。

基本公式为

$$\Delta_r G^\phi = \sum_i \nu_i \Delta_f G^\phi(\text{生成物}) - \sum_i \nu_i \Delta_f G^\phi(\text{反应物}) \qquad (4-17a)$$

或

$$\Delta_r G_m^\phi = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\phi(B) \qquad (4-17b)$$

上式表示一个化学反应的标准摩尔吉布斯能变 $\Delta_r G_m^\phi$，等于生成物的标准摩尔生成吉布斯自由能之和减去反应物的标准摩尔生成吉布斯自由能之和。

例 4－7　已知氨基乙酸的标准摩尔生成吉布斯自由能

$$\Delta_f G_m^\phi = -528.5\ \text{kJ/mol}$$

试利用有关物质的标准摩尔生成吉布斯能，计算下列反应

$$NH_3(g) + 2CH_4(g) + \frac{5}{2}O_2(g) \longrightarrow NH_2CH_2COOH(s) + 3H_2O(l)$$

在 298.15 K 时的标准摩尔吉布斯能变化 $\Delta_r G_m^\phi$。

解： 查表 4－1 得

298.15 K 时反应物和产物的标准摩生成吉布斯能

物质	$NH_3(g)$	$CH_4(g)$	$H_2O(l)$
$\Delta_f G_m^\theta$/（kJ/mol）	－16.5	－50.72	－237.13

将有关数据代入式（4－17）得

$$\Delta_r G_m^\phi = \sum \nu_i \Delta_r G_m^\phi(\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_r G_m^\phi(\text{反应物})$$

$$= [3\times\Delta_f G_m^\phi(H_2O) + \Delta_f G_m^\phi(NH_2CH_2COOH)] - [\Delta_f G_m^\phi(NH_3) + 2\times\Delta_f G_m^\phi(CH_4)]$$

$$= [3\times(-237.13) + (-528.5)] - [-16.5 + 2\times(-50.72)]$$

$$= -1\,230.95\ \text{kJ/mol}$$

即反应的标准摩尔吉布斯能变 $\Delta_r G_m^\phi = -1\,230.95$ kJ/mol。

（2）利用反应的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变计算：由式（4－14）知，对于标准状态下化学反应

$$\Delta_r G_m^{\phi}(T)=\Delta_r H_m^{\phi}(T)-T\Delta_r S_m^{\phi}(T)$$

若忽略温度对 $\Delta_r H_m^{\phi}$ 和 $\Delta_r S_m^{\phi}$ 的影响，可用下式估算任意温度时化学反应的 $\Delta_r G_m^{\phi}(T)$

$$\Delta_r G_m^{\phi}(T)=\Delta_r H_m^{\phi}(298.15)-T\Delta_r S_m^{\phi}(298.15) \qquad (4-18)$$

2. 非标准状态下化学反应的摩尔吉布斯能变的计算　在实际中遇到的化学反应，常是在非标准状态下进行的，例如，对于理想气体反应

$$aA+dD \rightleftharpoons gG+hH$$

若 A、D、G 和 H 的分压分别为 p_A、p_D、p_G 和 p_H 时，即为非标准态。该条件下化学反应的吉布斯能变 $\Delta_r G_m(T)$，可以用以下化学反应等温方程式进行计算。

$$\Delta_r G_m(T)=\Delta_r G_m^{\phi}+RT\ln Q \qquad (4-19)$$

式中：$\Delta_r G_m(T)$ ——非标准状态下反应的摩尔吉布斯能变；

$\Delta_r G_m^{\phi}$——标准状态下反应的摩尔吉布斯能变；

R——理想气体常数；

T——热力学温度；

Q——反应商。

$$Q=\frac{\left(\frac{p_G}{p^{\phi}}\right)^{g}\cdot\left(\frac{p_H}{p^{\phi}}\right)^{h}}{\left(\frac{p_A}{p^{\phi}}\right)^{a}\cdot\left(\frac{p_D}{p^{\phi}}\right)^{d}}$$

化学反应等温方程式在计算和判断化学反应在非标准状态下 $\Delta_r G_m(T)$ 和方向时具有重要意义。

四、化学反应方向的判断

等温等压不做非体积功时，用反应的吉布斯自由能变化 $\Delta_r G_m$ 作为化学反应方向的判据，即

$$\Delta_r G_{T,p}\begin{cases}<0 & \text{自发过程}\\ =0 & \text{平衡状态}\\ >0 & \text{非自发过程}\end{cases}$$

（一）标准状态下的反应方向

标准状态下，直接用反应的 $\Delta_r G_m^{\phi}$ 判断反应的方向。

由于

$$\Delta_r G_m^{\phi}(T)=\Delta_r H_m^{\phi}(T)-T\Delta_r S_m^{\phi}(T)$$

或

$$\Delta_r G_m^{\phi}(T)=\Delta_r H_m^{\phi}(298.15)-T\Delta_r S_m^{\phi}(298.15)$$

所以，$\Delta_r H_m^{\phi}$ 及 $\Delta_r S_m^{\phi}$ 不但表示化学反应时的能量变化和混乱度的变化，而且与决定化学反应自发进行的方向 $\Delta_r G_m^{\phi}$ 有关。

（1）若反应 $\Delta_r H_m^{\phi}<0$、$\Delta_r S_m^{\phi}>0$，即放出能量，又增大混乱度，这两者都对反应进行有利，其总结果表现为 $\Delta_r G_m^{\phi}<0$，这种反应在任何温度下都可自发进行。

（2）若反应 $\Delta_r H_m^{\phi}>0$、$\Delta_r S_m^{\phi}<0$，即吸收能量，又减小混乱度，这两者都不利于反应的进行，其结果是 $\Delta_r G_m^{\phi}>0$，这种反应在任何温度下都不能自发进行。

（3）若反应 $\Delta_r H_m^\phi > 0$、$\Delta_r S_m^\phi > 0$，即吸收能量，增加混乱度，$\Delta_r H_m^\phi$ 和 $\Delta_r S_m^\phi$ 对 $\Delta_r G_m^\phi$ 的影响是相反的，反应 $\Delta_r G_m^\phi$ 的正、负，决定于 $\Delta_r H_m^\phi$ 和 $\Delta_r S_m^\phi$ 的相对大小和温度 T。

低温时 $|\Delta_r H_m^\phi| > |T\Delta_r S_m^\phi|$，$\Delta_r G_m^\phi > 0$，反应逆向自发进行；高温时 $|\Delta_r H_m^\phi| < |T\Delta_r S_m^\phi|$，$\Delta_r G_m^\phi < 0$，反应正向自发进行。

（4）若反应 $\Delta_r H_m^\phi < 0$、$\Delta_r S_m^\phi < 0$，即放出能量，减少混乱度，$\Delta_r H_m^\phi$ 和 $\Delta_r S_m^\phi$ 对 $\Delta_r G_m^\phi$ 的影响也是相反的，反应 $\Delta_r G_m^\phi$ 的正、负，同样决定于 $\Delta_r H_m^\phi$ 和 $\Delta_r S_m^\phi$ 的相对大小和温度 T。

低温时，$|\Delta_r H_m^\phi| > |T\Delta_r S_m^\phi$，$\Delta_r G\phi_m < 0$，反应正向自发进行；高温时，$|\Delta_r H_m^\phi| < |T\Delta_r S_m^\phi|$，$\Delta_r G_m^\phi > 0$ 反应逆向自发进行。

现将上述四种情况归纳于表 4－2 中。

表 4－2　恒压下温度对反应自我性的影响

类型	$\Delta_r H_m^\phi$ 符号	$\Delta_r S_m^\phi$ 符号	$\Delta_r G_m^\phi$ 符号	反应情况
1	－	＋	－	任何温度下均为自发过程，逆反应永远为非自发过程
2	＋	－	＋	任何温度下均为非自发过程，逆反应为自发过程
3	＋	＋	低温：＋	逆向自发过程
			高温：－	自发过程
4	－	－	低温：－	自发过程
			高温：＋	逆向自发过程

例 4－8　已知反应

$$CaCO_3(s) \xlongequal{} CaO(s) + CO_2(g)$$

298.15 K 时的有关物质的标准摩尔生成焓及标准熵如下表：

物质	$CaCO_3(s)$	$CaO(s)$	$CO_2(g)$
$\Delta_f H_m^\phi$/(kJ/mol)	1 207.6	－634.9	－393.5
S_m^ϕ/[J/(mol·K)]	91.7	38.1	213.8

（1）求反应在 298.15 K、1 200 K 时的 $\Delta_r G_m^\phi$，并判断反应进行方向。

（2）求反应正向自发进行的最低温度 T_{min}。

解：（1）根据式（4－9）得

$$\begin{aligned}\Delta_r H_m^\phi(298.15) &= \Delta_f H_m^\phi(CO_2) + \Delta_f H_m^\phi(CaO) - \Delta_f H_m^\phi(CaCO_3)\\ &= -393.5 + (-634.9) - 1\,207.6\\ &= 179.2\ (kJ/mol)\end{aligned}$$

根据式（4－11）得

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\phi(298.15) &= S_m^\phi(CO_2) + S_m^\phi(CaO) - S_m^\phi(CaCO_3)\\ &= 218.3 + 38.1 - 91.7\\ &= 160.2\ [J/(mol \cdot K)]\end{aligned}$$

将 $\Delta_r H_m^\phi$ 及 $\Delta_r S_m^\phi$ 代入式（4-18）得

298.15 K 时：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\phi(298.15) &= \Delta_r H_m^\phi(298.15) - T\Delta_r S_m^\phi(298.15)\\ &= 179.2\ \text{kJ/mol} - 298.15\ \text{K} \times 160.2\ [\text{J/(mol·K)}] \times 10^{-3}\\ &= 131.4\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta_r G_m^\phi(298.15) > 0$，

所以反应在 298.15 K 时逆向进行。

1 200 K 时：

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\phi(1\,200) &= \Delta_r H_m^\phi(298.15) - T\Delta_r S_m^\phi(298.15)\\ &= 179.2\ \text{kJ/mol} - 1\,200\ \text{K} \times 160.2\ [\text{J/(mol·K)}] \times 10^{-3}\\ &= -13.04\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

$\Delta_r G_m^\theta(1\,200) < 0$，

所以反应在 1 200 K 时正向进行。

（2）若反应正向自发进行时，则 $\Delta_r G_m^\phi(T) < 0$

即 $\Delta_r G_m^\phi(T) = \Delta_r H_m^\phi(298.15) - T\Delta_r S_m^\phi(298.15) < 0$

$$\begin{aligned}T_{min} &> \Delta_r H_m^\phi(298.15) / \Delta_r S_m^\phi(298.15)\\ &> 179.2 \times 10^3\ (\text{J/mol}) / 160.2\ [\text{J/(mol·K)}]\\ &= 1\,118.6\ \text{K}\end{aligned}$$

计算结果表明，由于 $\Delta_r G_m^\phi(298.15) > 0$，所以反应在常温下不能自发进行；当温度 T 升高到一定数值，$T\Delta_r S_m^\phi(298.15)$ 的影响超过 $\Delta_r H_m^\phi(298.15)$ 的影响，则 $\Delta_r G_m^\phi(T)$ 可以变为负值，反应可自发进行［$CaCO_3$（s）分解］。1 118.6 K 是 $CaCO_3$（s）分解的最低温度。

（二）非标准状态下的反应方向

非标准状态下应通过化学反应等温方程

$$\Delta_r G_m(T) = \Delta_r G_m^\phi + RT\ln Q$$

计算出 $\Delta_r G_m(T)$，然后根据其正、负来确定反应方向。

例 4-9　计算在 298.15 K 时，Ag_2O 固体在空气中能否自动分解为 Ag 和 O_2。

解： Ag_2O 分解的反应方程式为

$$Ag_2O(s) = 2Ag(s) + \frac{1}{2}O_2(g)$$

反应的标准摩尔吉布斯自由能变化

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\phi &= 2\Delta_f G_m^\phi(Ag) + \frac{1}{2}\Delta_r G_m^\phi(O_2) - \Delta_r G_m^\phi(Ag_2O)\\ &= 2\times 0 + \frac{1}{2}\times 0 - (-11.2\ \text{kJ/mol})\\ &= 11.2\ \text{kJ/mol}\end{aligned}$$

空气中 O_2 的体积分数 $\varphi(O_2) = 0.21$，反应商为

$$Q = \left(\frac{p_{O_2}}{p^\phi}\right)^{\frac{1}{2}} = \left(\frac{101.3\ \text{kPa}\times 0.21}{100\ \text{kPa}}\right)^{\frac{1}{2}} = 0.46$$

由化学反应等温方程式得

$$\Delta_r G_m(298.15) = \Delta_r G_m^{\phi} + RT\ln Q$$
$$= 11.2\ \text{kJ/mol} + 8.314\times10^{-3}\ \text{kJ/mol}\times298.15\ \text{K}$$
$$= 9.3\ \text{kJ/mol}$$

由于 $\Delta_r G_m(298.15)>0$，故 298.15 K 时 Ag_2O 在空气中不能自动分解为 Ag 和 O_2。

知识链接——生物量热学

生命现象都直接或间接地与机体进行的化学反应有关，这些反应提供了维持生命运动功能的能量，其中一部分用于合成 ATP，其余以热的形式散发。生物量热学就是在测量生命运动过程中产生热量的基础上建立起来的。有关呼吸作用与燃烧过程的关系的研究已有 200 多年历史。由于生物物质在体内浓度低，热效应小，用普通量热方法难以测量。从 20 世纪 20 年代起，量热技术向高精度、自动化和微量化方向发展。微量量热技术是用多对热电偶测定反应体系与环境间的温差，将热电偶读出的功率（μW）对时间（t）作图（称为热谱），再根据图解积分法算出过程的热量。

微量量热法用于生物系统有独特的优点：能直接监测系统内代谢的各个时期的热效应；不需添加任何试剂（研究抑制作用的例外），所以不会引入干扰因素；量热测定后被测对象未受影响，可作后继处理。微量量热技术在生物系统或有关领域有很多应用，可用于动植物的基础代谢、细胞代谢研究。例如，肌肉的收缩和舒张、酶与底物的作用、抗体与抗原间的反应，微生物代谢过程等的热效应等。从图谱的形状可获得新陈代谢的某些信息，例如 T—淋巴细胞在非生长状态下的代谢热，发现活细胞释放的热量与细胞的功能有密切的关系。再如，微量热法对癌细胞等细胞病变研究是一个很有力的工具，药物对癌细胞产热谱图的影响，表明细胞生长热谱图能反映细胞新陈代谢的情况，也为筛选药物提供了某种依据。对于细菌的研究，一方面可用于细菌特征热谱（或称指纹热谱）的测定；另一方面应用于细菌生长代谢及药物抑制生长繁殖的研究，提供抗菌素作用的许多信息；还可以对一定条件下的热谱进行动力学分析。

目标检测

一、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 已知 298.15 K 时反应 $2HgO(s)=2Hg(l)+O_2(g)$ 的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^{\phi}(298.15\ K)=180.9\ kJ/mol$，则 $\Delta_f H_m^{\phi}(HgO)$ 为（　　）。

A. 180.92 kJ/mol　　B. −180.92 kJ/mol

C. 90.46 kJ/mol　　D. −90.46 kJ/mol

2. 下列物质中，标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^{\phi}(298.15)$ 不等于零的是（　　）。

A. C(石墨)　　B. $I_2(s)$　　C. $O_3(g)$　　D. $Cl_2(g)$

3. 下列反应中，反应的标准摩尔焓变 $\Delta_r H_m^{\phi}$ 与产物的标准摩尔生成焓相同的是(　　)。

A. $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g)$　　B. $H_2(g)+I_2(g)=2HI(g)$

C. $H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=H_2O(g)$　　D. $N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$

4. 在相同温度、压力下，某纯物质气态、液态、固态的摩尔熵的相对大小为（　　）。

A. $S_m(g)>S_m(l)>S_m(s)$　　B. $S_m(s)>S_m(l)>S_m(g)$

C. $S_m(g)=S_m(l)=S_m(s)$　　D. $S_m(g)>S_m(l)=S_m(s)$

5. 298.15 K 时，$CH_4(g)$、$CO_2(g)$、$H_2O(l)$ 的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\phi$ 分别为 −50、−394、−237 kJ/mol。则 298.15 K 时，反应 $CH_4(g)+2O_2(g)=CO_2(g)+2H_2O(l)$ 的标准摩尔吉布斯函数变 $\Delta_r G_m^\phi$ 为（　　）kJ/mol。

A. −581　　B. 581　　C. −818　　D. 818

6. 在等温、等压、不做非体积功的条件下，在任何温度下都不能自发进行的反应，其摩尔焓变和摩尔熵变分别为（　　）。

A. $\Delta_r H_m>0$，$\Delta_r S_m>0$　　B. $\Delta_r H_m>0$，$\Delta_r S_m<0$

C. $\Delta_r H_m<0$，$\Delta_r S_m>0$　　D. $\Delta_r H_m<0$，$\Delta_r S_m<0$

二、判断题（对的打√，错的打×）

1. 温度对 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$ 的影响较小，对 $\Delta_r G_m$ 的影响较大。（　　）

2. $\Delta_r H_m>0$ 的反应在等温、等压下均能自发进行。（　　）

3. 对于任何物质，焓和热力学能的相对大小为 $H>U$。（　　）

4. 由于 Q 和 W 与过程有关，因此 $Q+W$ 也与过程有关。（　　）

5. 对于同一化学反应，$\Delta_r H_m$（T）必定大于 $\Delta_r U_m$（T）。（　　）

6. 等温等压不做非体积功的条件下，一切吸热且熵减小的反应，均不能自动进行。（　　）

7. 反应 $CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO_2(g)$ 的标准摩尔焓变即为 $CO_2(g)$ 的标准摩尔生成焓。（　　）

三、填空题

1. 在物理量 H、S、G、Q、W、T、p 中，属于状态函数的是_____，与过程有关的量是_____；在上述状态函数中，属于强度性质的是_____。

2. 在温度 T 时，稳定单质的标准摩尔生成焓_____，标准摩尔生成吉布斯函数_____，标准摩尔熵_____。

3. 反应 $AB(s)+B_2(g)=AB_3(s)$ 在 298.15 K、标准状态下正向自发进行，由此可判断该反应的 $\Delta_r G_m^\phi(298.15)$ _____，$\Delta_r H_m^\phi(298.15)$ _____，$\Delta_r S_m^\phi(298.15)$ _____，若升高温度，反应正向进行的程度_____。

4. $\Delta_f G_m^\phi(H_2O)$ 称为_____，其 SI 单位为_____。

四、问答题

1. 化学反应的 $\Delta_r G_m^\phi$ 与 $\Delta_r G_m$ 有何不同？

2. 如果系统放热，其热力学能是否一定减少？

3. Hess 定律的内容是什么？它能解决什么问题？

4. 什么叫标准摩尔生成焓？如何利用标准摩尔生成焓计算反应的标准摩尔焓变？写出有关的计算公式。

五、计算题

1. 反应 $2CuO(s)=Cu_2O(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$，在 300 K 时 $\Delta_r G_m^\phi=112.0$ kJ/mol，在 400 K

时 $\Delta_r G_m^{\phi}=102.0\ kJ/mol$。

（1）计算上述反应在 298.15 K 时的标准摩尔焓变和标准摩尔熵变；

（2）在标准状态下，该反应自发进行的最低温度是多少？

2. 一系统由状态 A 沿途径Ⅰ变化到状态 B 时，从环境吸收了 315.0 J 的热，同时对环境做了 115.0 J 的功。如果系统由状态 A 沿途径Ⅱ变化到状态 B 时，环境对系统做了 80.0 J的功，则系统将吸收或放出多少热？

第五章　物质结构基础

学习目标

通过学习，了解原子轨道和电子云的角度分布图，熟悉四个量子数的意义、取值范围及其与原子轨道的关系；掌握核外电子的排布规律，熟练书写常见原子的电子排布式和价电子构型，并根据电子层结构判断元素在周期表中的位置；掌握元素周期表的结构，能根据元素在周期表中的位置确定元素的电子层结构；熟悉元素有关性质的周期性变化规律，并运用于说明元素的某些性质；掌握离子键和共价键的主要特征；熟悉极性键和非极性键、σ键和π键；了解共价键的键参数及其意义；熟悉分子的极性，了解分子间力、氢键及其在物质相关性质中的意义。

铁放在潮湿的空气中，很快就会生锈，而金却能以单质的形式稳定存在于自然界中；油难溶于水，而人们常常通过用汽油等有机溶剂溶解的方法，洗去衣服或手上的油污。日常生活的经验告诉我们，不同物质的性质千差万别，它们之间的相互作用更是千变万化。物质的性质取决于物质的结构，认识物质的结构是了解物质的性质及其变化规律的基础。物质都是由原子、离子和分子构成的，而分子、离子都是由原子组成，让我们从原子结构开始来认识物质的结构。

第一节　原子结构与元素周期律

一、原子核外电子的运动状态

除核反应外，化学反应一般不会使原子核发生变化，只是改变核外电子的数目和运动状态。因此，了解原子核外电子的运动状态，是学习物质性质及其变化规律的前提。

（一）核外电子运动的特殊性

汽车、火车和人造卫星等宏观物体，都可以通过测量或计算确定它们在某一时刻的位置，并能描述它们的运动轨迹。但是，电子在原子内的运动与宏观物体运动不同，电子质量极小（9.1×10^{-31} kg），运动空间狭小（直径约 1×10^{-10} m 的球体内），运动速率极大（2.2×10^{6} m/s），没有确定的运动轨迹或轨道。我们在描述核外电子的运动时，只能使用统计学的方法指出它在原子核外空间某处出现机会的大小，这种机会在数学上叫做概率。

电子在原子核外空间各区域出现的概率是不同的，在一定时间内，在某些地方电子出现的概率较大，而在另一些地方电子出现的概率较小，有一定规律性。

（二）核外电子运动状态的描述

化学上对核外电子运动状态的描述有一套科学的方法，包括电子云、原子轨道和量子数等。

1. 电子云　为了便于理解核外电子的运动状态，我们用假想给氢原子照相的比喻来说明。氢原子核外有一个电子。为了在某一瞬间找到电子在氢原子核外的确定位置，假想有一架特殊的照相机，给氢原子拍了5张照片，得到如图5－1所示的5种图像。

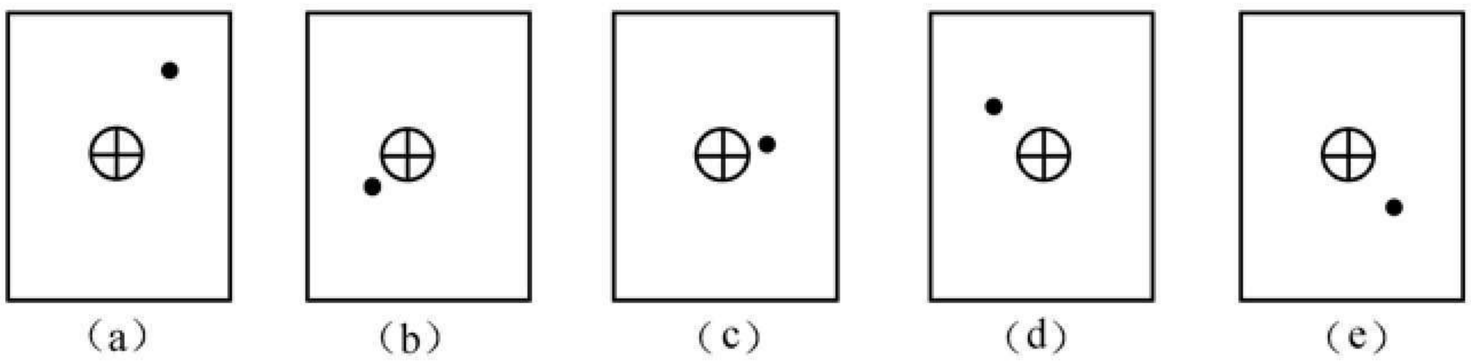


图5－1　氢原子的5次瞬间照相

图中⊕表示原子核，小黑点表示电子，它表明氢原子的电子可以在其核外不同的区域内出现。然后继续给氢原子拍照，拍近万张照片，发现电子好像是在氢原子核外做毫无规律的运动，一会儿在这里出现，一会儿在那里出现。但如果将这些照片叠印，就会看到如图5－2所示的图像。图像说明，氢原子的照片叠印张数足够多，就能使人们形成一团电子的云雾笼罩着原子核的印象。电子在原子核外空间的某区域内出现，好像带负电荷的云笼罩在原子核的周围，形象地称它为电子云。

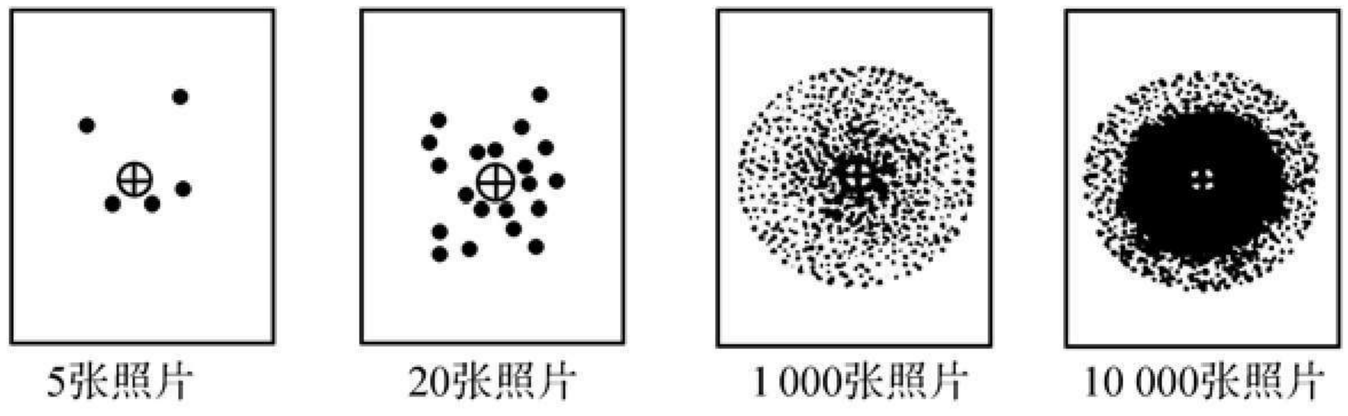


图5－2　氢原子照片叠印结果

图5－3是氢原子电子云的示意图。由图可知，氢原子核外的电子云呈球形对称，在离核近处密度较大，离核越远密度越小。也就是说，在离核越近处单位体积的空间中电子出现的机会越多，在离核越远处单位体积的空间中电子出现的机会越少，即电子云示意图中小黑点的疏密形象地表示电子在核外出现概率的多少。

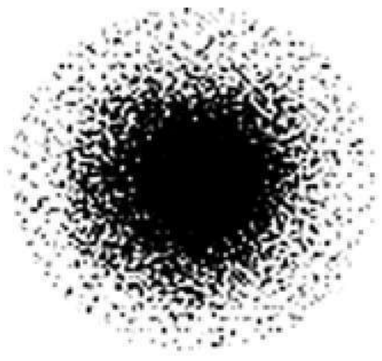


图5－3　氢原子电子云示意

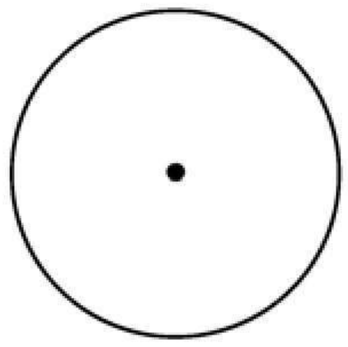


图5－4　氢原子电子云界面

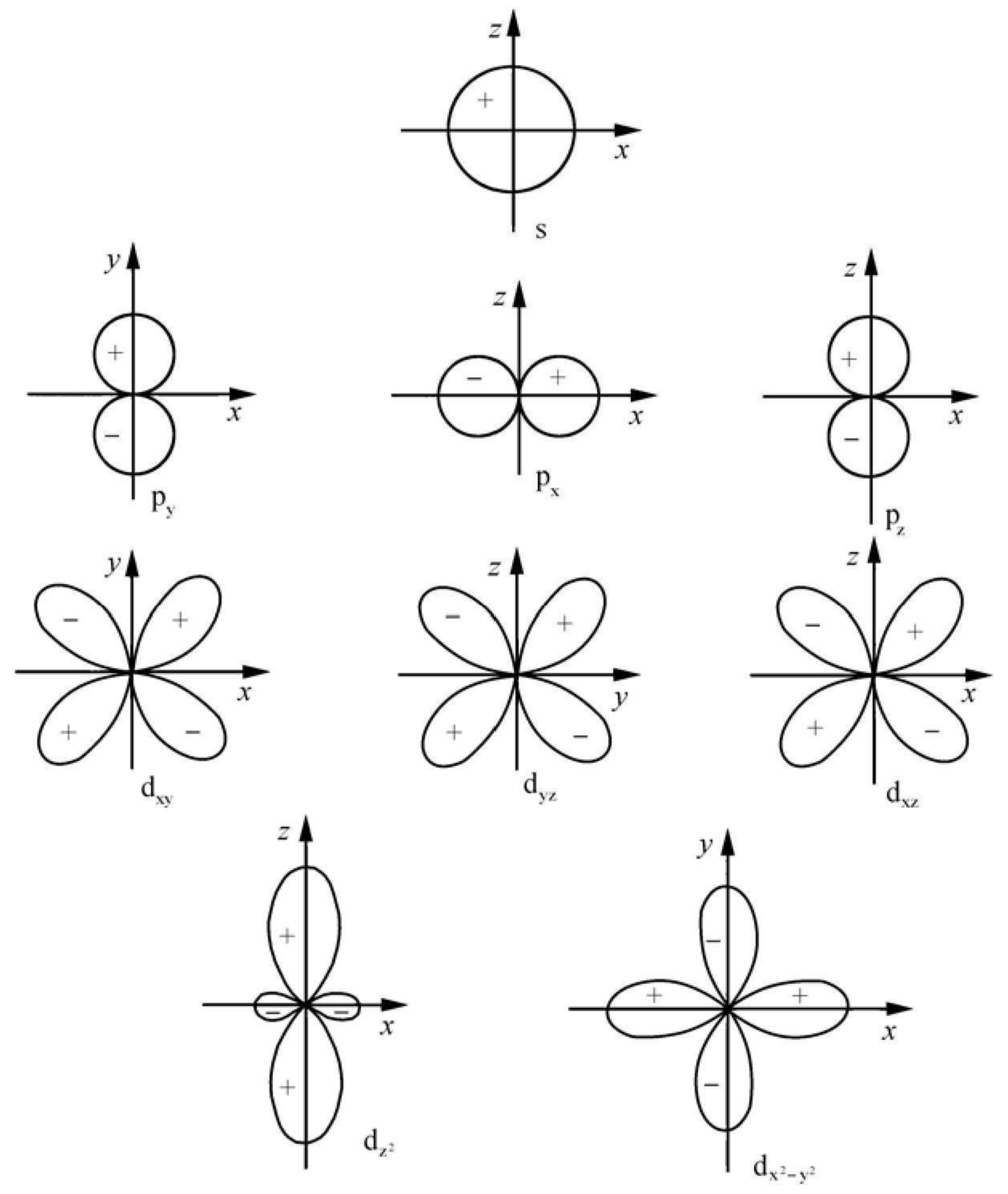
为了方便，通常用电子云的界面图表示原子中电子的分布情况。所谓界面，是指电子在

这个界面内出现的概率很大（95%以上），而在界面外出现的概率很小（5%以下）。例如氢原子在半径为 53 pm 的球壳内电子出现的概率大于 95%，所以氢原子电子云界面（平面）图是以原子核为圆心，半径为 53 pm 的圆，如图 5－4 所示。研究表明原子中电子的运动状态不同，电子云的形状也不同，有的为球形，有的为哑铃形，还有的是花瓣形，如图 5－5 所示。

2. 原子轨道　化学上除了用电子云来描述电子运动的规律性外，还常借用经典力学中“轨道”一词来描述原子核外电子的运动状态，把原子中电子的可能空间运动状态称为原子轨道，也就是电子云的界面图所包括的空间范围。原子轨道的形状与电子云的形状基本是一样的，但标有“＋”、“－”号（图 5－5）。必须注意的是，原子轨道不是电子运动的轨迹，仅仅是代表电子的一种运动状态或运动范围，原子轨道的形状与正、负号在化学键的形成中有着特殊的意义。

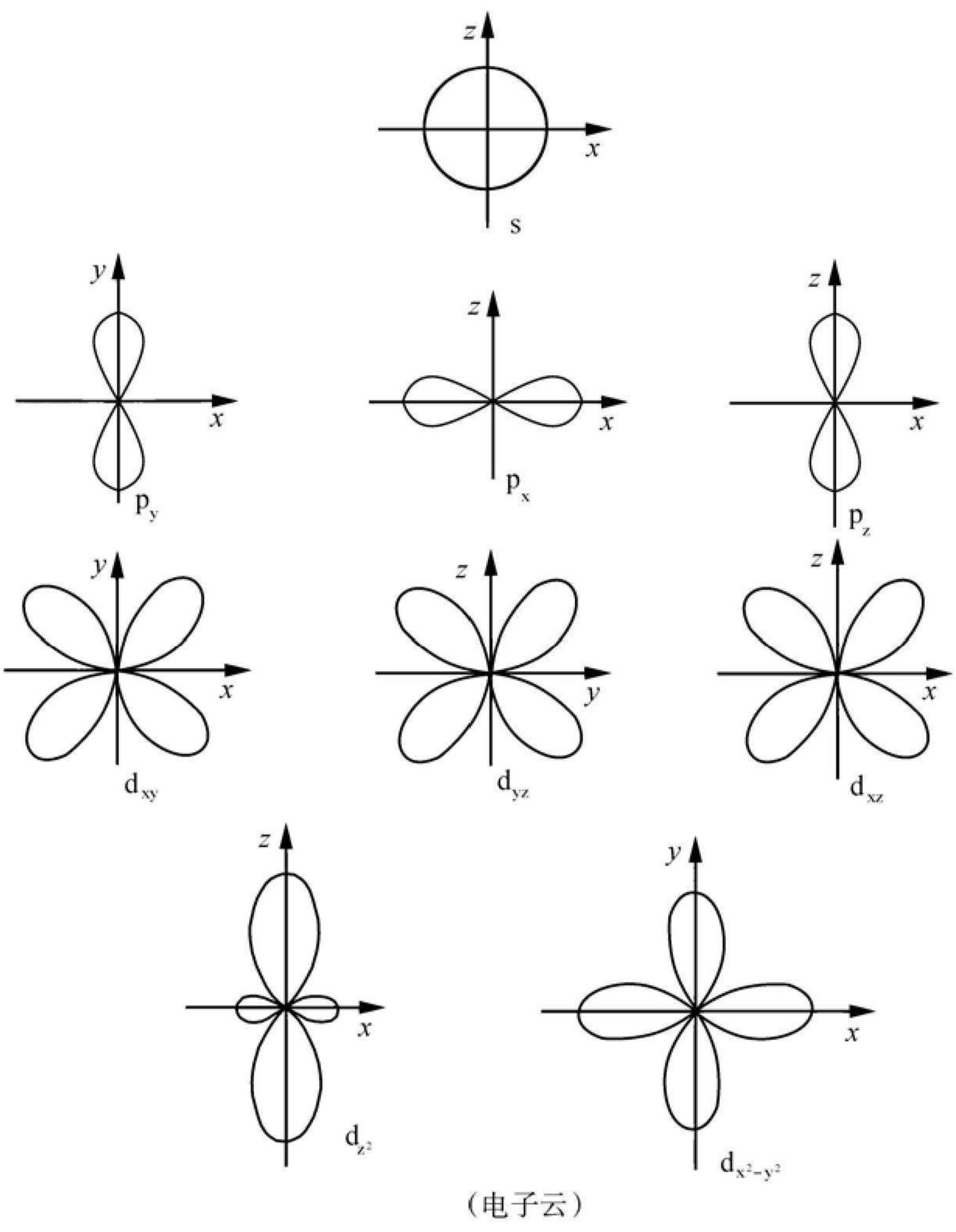
（三）四个量子数

由于电子在原子核外运动的特殊性，要描述电子运动时距原子核的远近、电子云（或轨道）的形状、在空间的伸展方向及电子的自旋方向，化学上引入了四种参数，即量子数来描述核外电子运动状态。



（原子轨道）

图 5－5　s、p、d 电子云及原子轨道平面示意



（电子云）

图 5－5　s、p、d 电子云及原子轨道平面示意（续）

1. 主量子数　主量子数用符号 n 表示，它可以取任意正整数，即 $n=1$，2，3，…… 主量子数是决定电子能量高低的主要因素，还决定电子离核的平均距离。一般来说，n 越小，电子离核的平均距离越近，能量越低；反之，离核越远，能量越高。

同一原子中，n 相同的电子在相近的空间区域内运动，所以常将 n 相同的电子称为同层电子，它们所占的区域称为电子层，每个 n 值代表一个电子层，电子层的符号又可表示为 K、L、M…Q，它们之间的对应关系为：

主量子数 n：	1	2	3	4	…
电子层：	第一层	第二层	第三层	第四层	
电子层符号：	K	L	M	N	

离核越近，能量越低 ←

2. 角量子数　角量子数用符号 l 表示，又称副量子数，它的取值受到主量子数 n 的限制，n 值确定后，l 只能 0，1，2，…，$(n-1)$。当 $l=0$，1，2，3 时，又常采用 s、p、d、

f等符号来表示。因此，n相同时，每一个l对应着一个电子亚层。例如，$n=4$时，l可取0，1，2，3四个值，所以第四（N）层有4s、4p、4d、4f四个亚层。

角量子数决定原子轨道或电子云的形状。角量子数不同的电子，原子轨道的形状或电子云的形状不同。例如，$l=0$的原子轨道（s轨道）呈球形对称；$l=1$的原子轨道（p轨道）呈哑铃形（图5-5）。习惯上把s亚层的原子轨道称为s轨道，p亚层的原子轨道称为p轨道，其余类推。

另外，在多电子原子中，角量子数还是决定电子能量的次要因素，在同一电子层中，l值越小，该电子亚层的能量越低，即n相同的电子亚层的能量顺序为：

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

3. 磁量子数　磁量子数用符号m表示，取值受角量子数l的限制，l确定后，m只能是0，±1，±2，…，±l，共计（$2l+1$）个数值。磁量子数决定原子轨道或电子云在空间的伸展方向和亚层中原子轨道的数目。例如，$l=0$时，m只有0一个数值，表明s轨道只有一种伸展方向，s亚层只有一个轨道；当$l=1$时，m可取0、+1、-1三个数值，表明p轨道有三种伸展方向，p亚层有三个轨道，分别用p_x、p_y、p_z表示（图5-5），它们的能量完全相同，故称为等价轨道或简并轨道；同理，d亚层有五个等价轨道，f亚层有七个等价轨道。

4. 自旋量子数　一个原子轨道的大小、形状和伸展方向由n、l和m三个量子数决定，但要描述电子的运动状态，还需要第四个量子数——自旋量子数。自旋量子数用符号m_s表示，取值有$+\frac{1}{2}$和$-\frac{1}{2}$两个，表示电子自旋方向相反的两种状态，电子自旋也常用箭头符号“↑”和“↓”形象地表示，习惯上说成顺时针或逆时针方向自旋。两个电子的自旋方向相同的称为平行自旋，方向相反的称反平行自旋。

综上所述，电子在原子核外的运动状态是相当复杂的。每一个电子的运动状态都要由它所处的电子层、电子亚层、电子云在空间的伸展方向和自旋状态四个方面来决定。因此，要说明一个电子的运动状态时，必须同时指明它属于哪一个电子层，哪一个电子亚层，它的电子云或轨道是哪一种空间伸展方向，它是哪一种自旋状态，以上四个方面缺一不可，而这四个方面可分别用n、l、m、m_s四个量子数来确定。表5-1列出了四个量子数与原子轨道（电子运动状态）之间的对应关系。

表5-1　n、l、m、m_s与原子轨道(电子运动状态)的关系

n	l	m	m_s	原子轨道符号	电子层	轨道总数	电子最大容量
1	0	0	±1/2	1s	K	1	2
2	0	0	±1/2	2s	L	4	8
	1	+1,0,-1		2p			
3	0	0	±1/2	3s	M	9	18
	1	+1,0,-1		3p			
	2	+2,+1,0,-1,-2		3d			
4	0	0	±1/2	4s	N	16	32
	1	+1,0,-1		4p			
	2	+2,+1,0,-1,-2		4d			
	3	+3,+2,+1,0,-1,-2,-3		4f			

二、原子核外电子的排布

在多电子的原子里，电子的能量并不相同，原子核外又存在多种可能的原子轨道，电子总是在一定的原子轨道上“绕核”运动，能量低的电子通常在离核近的区域运动，能量高的电子通常在离核远的区域运动。即核外电子是分层排布的。

（一）核外电子排布的一般规律

根据实验结果，科学家总结出核外电子排布必须遵循的三个基本原理。

1. 能量最低原理　电子总是尽可能地占据能量最低的轨道，然后依次进入能量较高的轨道，以保证原子体系处于能量最低、最稳定的状态。这个规律称为能量最低原理。

目前，原子轨道能量的高低常用鲍林（Pauling）近似能级图（图 5－6）表示。图中，每一个小圆圈表示一个原子轨道，其位置的高低代表其能量的高低。图中实线方框内各原子轨道能量比较接近，划归为一组，称为能级组。相同能级组的原子轨道能量相差较小，不同能级组之间能量相差较大。

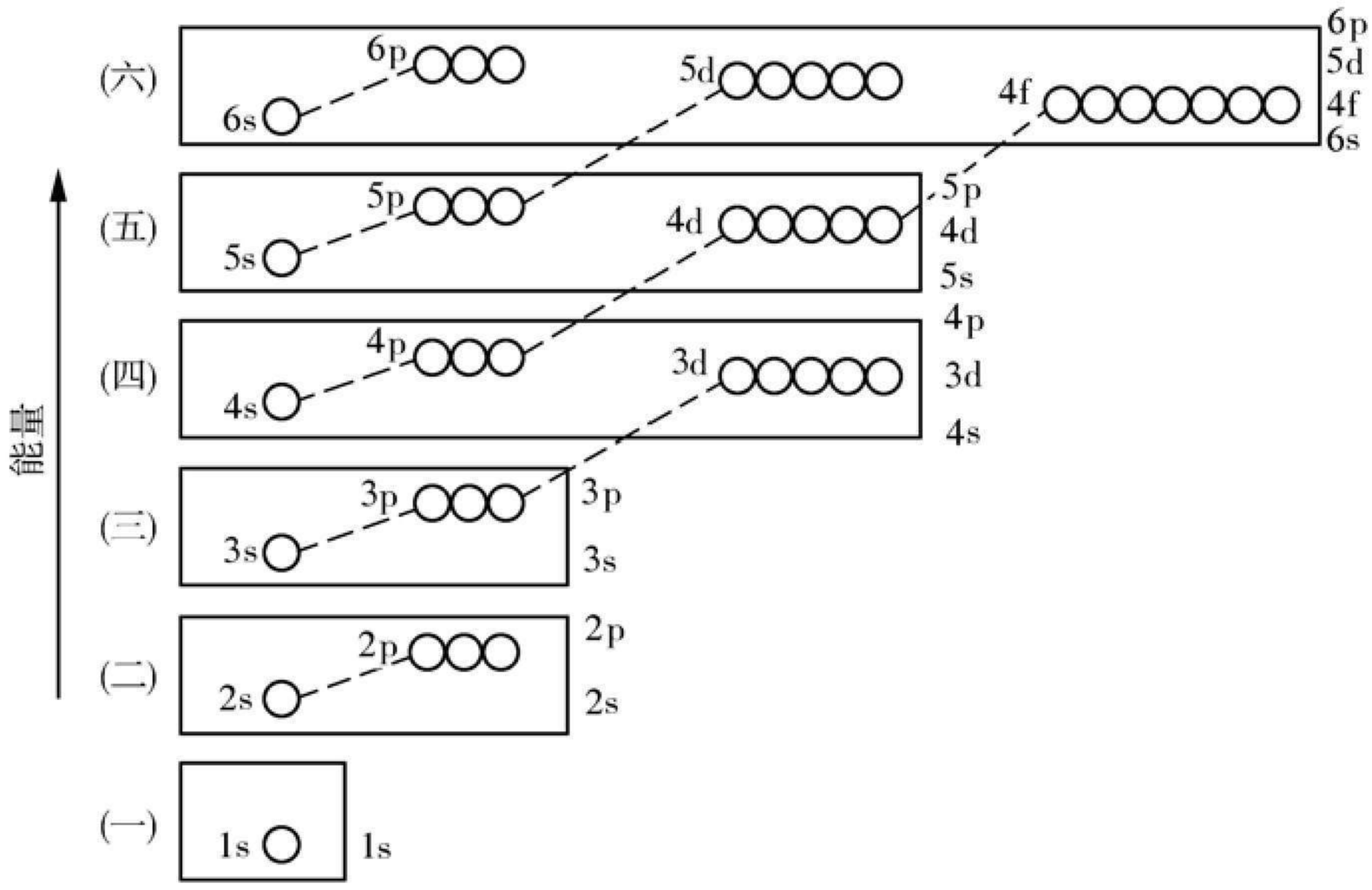


图 5－6　鲍林近似能级图

2. 泡利不相容原理　同一个原子中，不可能存在运动状态完全相同的两个电子。即同一个原子中，不可能有两个电子其电子层、电子亚层、原子轨道、自旋状态完全一样。也可以说同一轨道上最多容纳 2 个自旋方向相反的电子。这是由美籍奥地利科学家泡利（Pauli）在 1925 年提出的，故又称为泡利不相容原理。根据泡利不相容原理，第 n 电子层最多可容纳 $2n^2$ 个电子。

3. 洪特规则　德国物理学家洪特（Hund）于 1925 年总结出一个普遍规则：在同一个亚层的简并轨道上排布的电子将尽可能分占不同的轨道，并且自旋方向相同。

例如，氮原子的 3p 亚层上共有三个电子，这三个电子的排列方式为：↑ ↑ ↑，而不是↑↓ ↑ 或↓ ↑ ↓。

作为洪特规则的特例，当简并轨道上的电子处于全充满（p^6、d^{10}、f^{14}）、半充满（p^3、

d^5、f^7）或全空（p^0、d^0、f^0）状态时，原子结构比较稳定。例如，铬原子的第四能级组的 s、d 轨道上共有 6 个电子，它们的排列方式为：$3d^5 4s^1$，而不是 $3d^4 4s^2$。铜$_{29}$Cu 外层排列方式为：$3d^{10} 4s^1$，而不是 $3d^9 4s^2$。

根据以上三个基本原理，应用电子填充顺序图，可以排列出各种元素原子的核外电子层结构，简称电子构型。例如：

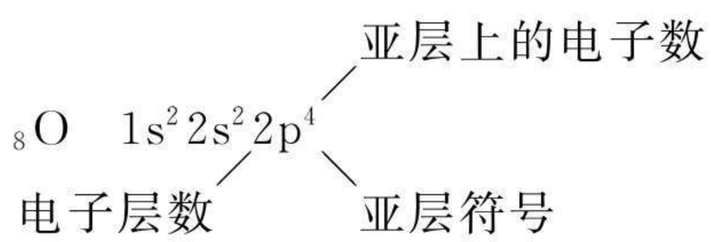
$_{15}P$　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

$_{24}Cr$　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$

$_{29}Cu$　$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$

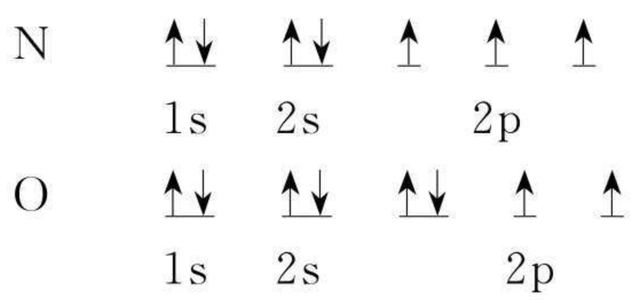
（二）原子核外电子排布的表示方法

1. 电子排布式　按照电子填充的顺序，从左到右，用数字表示电子层，然后是亚层符号，亚层符号右上角标明该亚层的电子数，这种排布方式称为电子排布式。例如：



2. 价层电子结构式　由于元素的化学性质主要与其最高能级组的电子密切相关，化学上将最高能级组的原子轨道，如 Fe 的 3d、4s 轨道，Br 的 4s、4p 轨道合称为价电子层或外围电子层。价电子层中的电子称为价层电子，它们的排列方式称为价层（或外围）电子构型。例如，上述元素的价层电子构型：S 为 $3s^2 3p^4$、Fe 为 $3d^6 4s^2$、Br 为 $4s^2 4p^5$；这些表示价层电子结构的式子，称为价层电子结构式。价层电子构型反映出元素原子电子层结构的特征，周期表中列出了各元素的价层电子构型。

3. 轨道表示式　在分析原子之间相互结合形成化学键的过程时，为了直观、形象地表示原子的电子构型，常常使用另一种表示方式——轨道表示式。用短线（或方框，或圆圈）代表原子轨道，短线的下方注明轨道的符号，短线的上方用向上和向下箭头代表自旋状态不同的电子。例如，N 和 O 的轨道表示式分别为：



在正常状态下，原子核外电子遵循核外电子排布的三大原理，分布在离核较近、能量较低的轨道上，体系处于相对稳定的状态，原子的这种状态称为基态；当外界因素的影响使基态原子中的电子获得能量，跃迁到能量较高的空轨道时，原子将处于激发态。一些原子在与其他原子结合成键的过程中，受其他原子的影响而处于激发态。

例 5-1　某一多电子原子，试讨论在其第三电子层中：

（1）亚层数是多少？并用符号表示各亚层。

（2）各亚层上的轨道数是多少？该电子层上的轨道数是多少？

（3）哪些是等价轨道？

解：第三电子层，即主量子数 $n=3$。

（1）亚层数是由角量子数 l 的取值数确定的。$n=3$ 时，l 的取值可有 0、1、2。所以第三电子层中有 3 个亚层，它们分别是 3s、3p、3d。

（2）各亚层上的轨道数是由磁量子数 m 的取值确定的。各亚层中可能有的轨道数是：

当 $n=3$，$l=0$ 时，$m=0$，即只有一个 3s 轨道。

当 $n=3$，$l=1$ 时，$m=0$，-1，$+1$，即可有 3 个 3p 轨道：$3p_x$、$3p_y$、$3p_z$。

当 $n=3$，$l=2$ 时，$m=0$，±1，±2，即可有 5 个 3d 轨道：$3d_{z^2}$、$3d_{xz}$、$3d_{yz}$、$3d_{x^2-y^2}$、$3d_{xy}$。

由上可知，第三电子层中总共有 9 个轨道。

（3）等价轨道（或简并轨道）是能量相同的轨道，轨道能量主要决定于 n，其次是 l，所以 n、l 相同的轨道具有相同的能量。故 3 个 3p 和 5 个 3d 轨道分别为等价轨道。

三、元素性质的周期性变化

俄国化学家门捷列夫（Mendeleev）在总结前人经验的基础上，经过长期的探索研究，于 1869 年发现了一个非常重要而有趣的自然规律：元素的性质随着元素相对原子质量的增加而呈现周期性的变化，这一规律称为元素同期律。随着对原子结构研究的深入，人类认识到：决定元素性质变化的主要因素不是相对原子质量，而是原子序数（等于原子核所带的电荷数——核电荷数）。元素周期律应该是：随着原子序数的递增，元素的性质呈现周期性的变化。

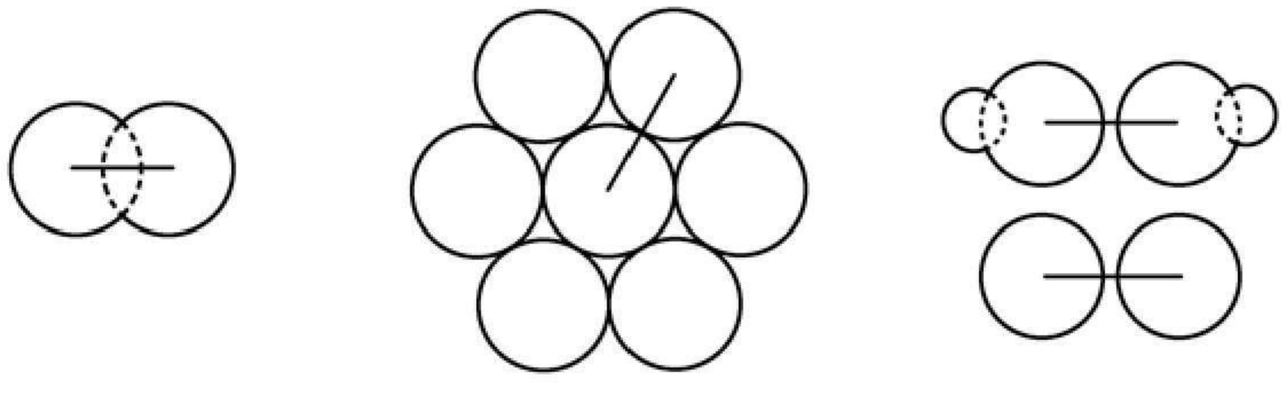
表 5-2 所示原子序数为 3～20 的元素的核外电子排布及元素的性质（原子半径、电负性、电离能、金属性和非金属性等）。

（一）核外电子排布的周期性变化

从 3 号元素锂（Li）到 10 号元素氖（Ne），有 2 个电子层，最外层电子排布由 $2s^1$ 到 $2s^22p^6$，最外层电子数由 1 个递增到 8 个，达到稳定结构。从 11 号元素钠（Na）到 18 号元素氩（Ar），增加一个电子层，最外层电子排布由 $3s^1$ 到 $3s^23p^6$，最外层电子数又从 1 个到 8 个，再达到稳定结构。如果对原子序数较大的元素继续分析，将会得到同样的变化规律。所以，元素随着原子序数的递增，原子核外电子排布是呈现周期性变化的。

（二）原子半径的周期性变化

原子中电子在核外一定的空间范围内绕核运动，但界面不明确。因此原子的准确半径是无法确定的。化学上规定以单质中相邻两个原子核之间距离的一半作为原子半径，单位为 nm（10^{-9} m）或 pm（10^{-12} m）。由于原子之间成键类型的不同，原子半径也有所不同。通常将同种元素原子形成共价键时，相邻原子的核间距的一半称为共价半径，如图 5-7（a）所示，例如氢分子（H_2）中两个氢原子核间距为 74 pm，则氢原子的半径为 37 pm；金属晶体中，两个相邻金属原子核间距离的一半称为金属半径，如图 5-7（b）所示，例如把金属铜（Cu）中两个相邻铜原子核间距的一半（128 pm）定为铜的原子半径；由于稀有气体元素不容易形成分子，原子间只能通过范德华力结合，其晶体中相邻原子核间距的一半称为范德华半径，如图 5-7（c）所示，例如氖（Ar）的范德华半径为 160 pm。范德华半径比其他原子半径大得多。



（a）共价半径　　（b）金属半径　　（c）范德华半径

图 5－7　原子半径示意

表 5－2　元素性质的周期性变化

原子序数	元素名称	元素符号	外层电子排布	原子半径/pm		电负性		第一电离能/（kJ·mol^{-1}）		金属性和非金属性
3	锂	Li	$2s^1$	152		1.0		520		活泼金属元素
4	铍	Be	$2s^2$	111		1.5		899		
5	硼	B	$2s^2 2p^1$	88	从大变小	2.0	从小变大	801	从小变大	金属性从强变弱非金属性从弱变强
6	碳	C	$2s^2 2p^2$	77		2.5		1 086		
7	氮	N	$2s^2 2p^3$	70		3.0		1 402		
8	氧	O	$2s^2 2p^4$	66		3.5		1 314		
9	氟	F	$2s^2 2p^5$	64		4.0		1 631		活泼非金属元素
10	氖	Ne	$2s^2 2p^6$	160				2 081		稀有气体元素
11	钠	Na	$3s^1$	186		0.9		496		活泼金属元素
12	镁	Mg	$3s^2$	160		1.2		738		
13	铝	Al	$3s^2 3p^1$	143	从大变小	1.5	由小变大	578	从小变大	金属性从强变弱非金属性从弱变强
14	硅	Si	$3s^2 3p^2$	117		1.8		786		
15	磷	P	$3s^2 3p^3$	110		2.1		1 012		
16	硫	S	$3s^2 3p^4$	104		2.5		1 000		
17	氯	Cl	$3s^2 3p^5$	99		3.0		1 251		活泼非金属元素
18	氩	Ar	$3s^2 3p^6$	191				1 521		稀有气体元素
19	钾	K	$4s^1$	227		0.8		419		活泼金属元素
20	钙	Ca	$4s^2$	197		1.0		590		

表 5－2 显示：除稀有气体元素以外，从 3 号元素锂（Li）到 9 号元素氟（F）、11 号元素钠（Na）到 17 号元素氯（Cl），原子半径由 152 pm 递减到 74 pm、186 pm 递减到 99 pm。这是随着原子序数的递增，核电荷数增加，原子核对外层电子的吸引力增大的缘故。由氟（F）到钠（Na），由于增加了一个电子层，原子半径增大。19 号以后元素的原子半径会呈现同样的变化规律，即随着原子序数的递增，原子半径呈现周期性的变化。

（三）元素电负性和电离能的周期性变化

为了全面衡量不同元素原子在分子中对成键电子的吸引能力，1932 年鲍林首先提出了元素电负性的概念，即分子中元素原子吸引电子的能力，并规定最活泼的非金属元素氟（F）的电负性为 4.0，计算出其他元素原子的相对电负性值。元素的电负性越大，元素原子吸引成键电子的能力越强。

基态的气态原子失去电子形成气态阳（正）离子所需要的能量，称为电离能。原子失去第一个电子所需的能量为第一电离能（I_1），失去第二个电子所需能量为第二电离能（I_2），依次类推。从正离子中电离出电子远比中性分子困难，同一元素原子的各级电离能的大小顺序为：$I_1 < I_2 < I_3 < I_4$。电离能的大小反映了原子失去电子的难易程度。电离能越大，原子失去电子时需要吸收的能量越大，失去电子也就越困难；反之，电离能越小，原子就越容易失去电子。

由表 5－2 可知：从 3 号元素到 10 号元素，随着原子序数的递增，原子半径逐渐减小，原子核对外层电子的吸引能力逐渐增强，元素电负性由 1.0（Li）递增到 4.0（F），第一电离能由 520 kJ/mol（Li）逐渐增大到 2 081 kJ/mol（Ne）。与之一样，从 11 号元素到 17 号元素，元素的电负性从 0.9（Na）递增到 3.0（Cl），第一电离能从 496 kJ/mol（Na）逐渐增大到 1 521 kJ/mol（Ar）。由于价电子层构型处于半充满、全充满状态时原子比较稳定，电离能有所增大。例如，s 轨道全充满的 Be、Mg 的电离能比 B、Al 高，p 轨道半充满的 N、P 的电离能高于 O、S。所以，电离能的周期性递增过程中稍有起伏。如图 5－8 所示。

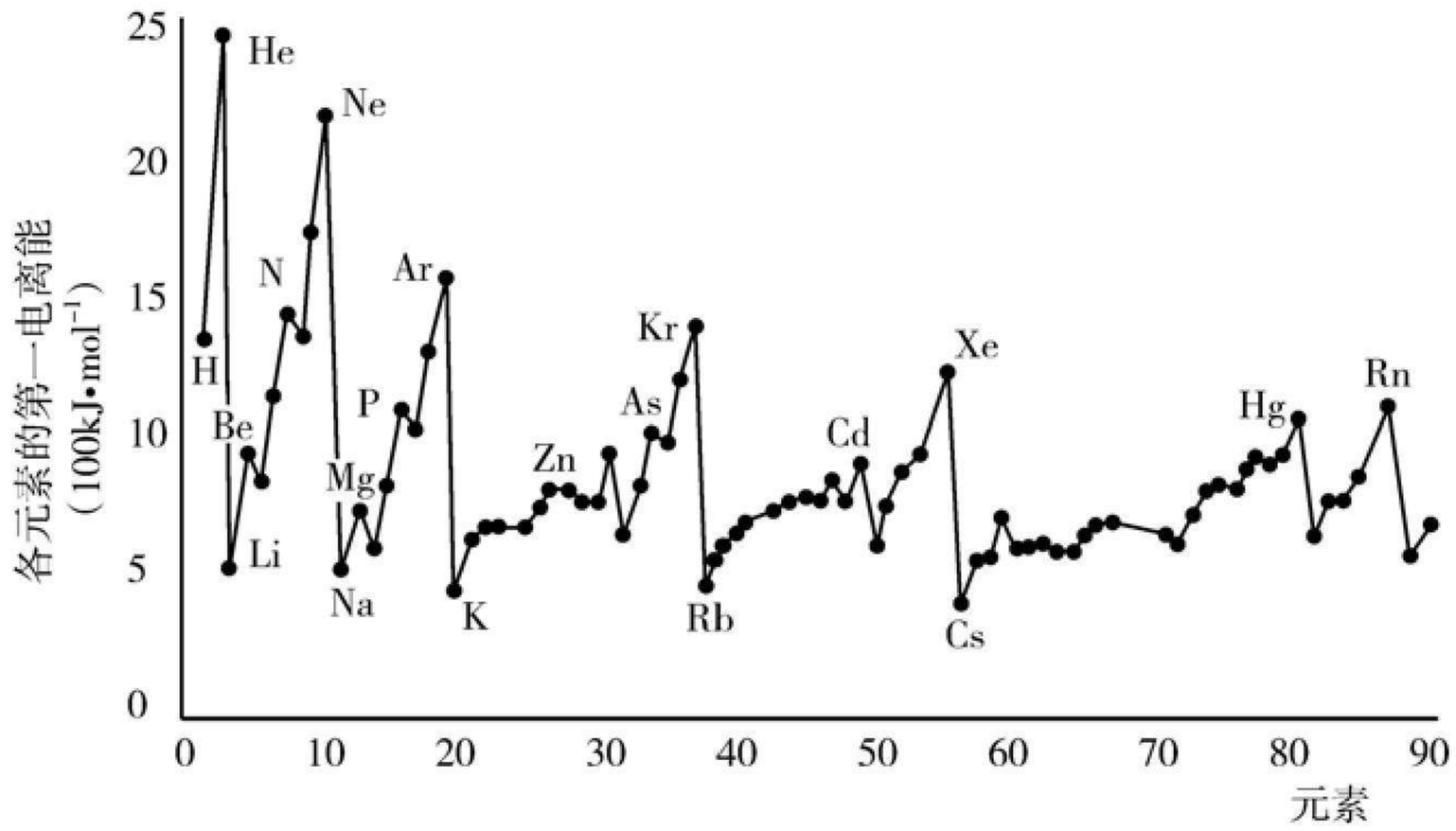


图 5－8　元素第一电离能的变化

（四）元素金属性和非金属性的周期性变化

元素的金属性是指元素原子失去电子成为阳（正）离子的性质，非金属性则是指元素原子得到电子成为阴（负）离子的性质。从表 5－2 中，可以看到：从元素锂到元素氦、元素钠到元素氩，重复着由一种活泼的金属元素过渡到一种活泼的非金属元素，元素的金属性逐渐减弱、非金属性逐渐增强，最后是结构稳定的稀有气体元素，表现出元素金属性和非金属性的周期性递变。

综上所述：随着原子序数的递增，元素原子的结构和性质都依次递变，并在间隔一定数目的元素之后，又出现与前面元素性质相类似的元素，即呈现出周期性的变化，体现出了元素周期律。

四、元素周期表及其应用

（一）元素周期表

根据元素周期律，门捷列夫等人先后设计出了各种类型的元素周期表。目前通用的是

以瑞士化学家维尔纳式（A. Werner）为代表提出的长周期表。即把已确定的 112 种元素中电子层数目相同的各种元素，按原子序数递增的顺序从左到右排成横行，再把不同横行中最外电子层电子数相同的元素，按电子层数递增的顺序由上而下排成列而得到。

元素周期表是元素周期律的具体表现形式，它反映了元素之间相互联系的规律性，是学习化学的重要工具。

（二）元素周期表的结构

根据元素原子电子层结构的不同，把元素周期表中的元素所在位置分成 5 个区、7 个周期、16 个族，如表 5－3 所示。

表 5－3　周期表中元素位置与分布

<table>
<tr><td>族
周期</td><td>ⅠA</td><td colspan="8"></td><td>0</td></tr>
<tr><td>一</td><td rowspan="7">s 区</td><td>ⅡA</td><td colspan="8" rowspan="2"></td><td>ⅢA</td><td>ⅣA</td><td>ⅤA</td><td>ⅥA</td><td>ⅦA</td><td rowspan="7">p 区</td></tr>
<tr><td>二</td><td>ⅢB</td><td>ⅣB</td><td>ⅤB</td><td>ⅥB</td><td>ⅦB</td><td>Ⅷ</td><td>ⅠB</td><td>ⅡB</td></tr>
<tr><td>三</td><td colspan="6" rowspan="5">d 区</td><td rowspan="5">ds 区</td></tr>
<tr><td>四</td></tr>
<tr><td>五</td></tr>
<tr><td>六</td></tr>
<tr><td>七</td></tr>
<tr><td>镧系</td><td colspan="15" rowspan="2">f 区</td></tr>
<tr><td>锕系</td></tr>
</table>

1. 区　根据原子中最后填入电子的亚层的不同，元素被分在 s、p、d、ds、f 五个区。各区元素原子的电子结构特点见表 5－4。

s 区元素都是比较活泼的金属元素（氢除外），p 区元素大多是非金属元素。d 区和 ds 区元素合称过渡元素，都是金属元素，又称过渡金属元素。f 区元素统称为内过渡元素。

表 5－4　区与元素原子电子层结构的关系

区	最后填入电子的亚层	价层电子构型	包含的元素
s	s	$ns^{1\sim2}$	ⅠA 和ⅡA
p	p	$ns^2\,np^{1\sim6}$	ⅢA 到ⅧA
d	d	$(n-1)\,d^{1\sim10}\,ns^{1\sim2}$	ⅢB 到ⅧB
ds	ds	$(n-1)\,d^{10}\,ns^{1\sim2}$	ⅠB 和ⅡB
f	f	$(n-2)\,f^{0\sim14}(n-1)\,d^{0\sim2}\,ns^2$	La 系和 Ac 系

2. 周期　元素周期表的每一行称为一个周期，共有 7 个周期，依次用数字 1、2、3…7 表示，周期的序数就是该周期元素具有的电子层数。每一周期的元素都是从最外层

电子数为 1 的活泼的金属元素（第一周期除外）开始，逐渐过渡到最外层电子数为 7 的活泼的非金属元素，最后以最外层电子数为 8 的稀有气体元素结束。

第 1、2、3 周期为短周期。第 4、5、6 周期为长周期。第 7 周期目前还未填满，叫做不完全周期。

3. 族　把性质相似的元素归为一族，在周期表中占据同一纵行。周期表有 18 个纵行。除左起第 8、9、10 这 3 个纵行合称为第Ⅷ族外，其余 15 个纵行，每个纵行称为一族。其中，由短周期元素和长周期元素共同构成的族称为主族，共有 7 个主族，分别用ⅠA、ⅡA…ⅦA 表示，主族序数即为最外层的电子数。完全由长周期元素构成的族称为副族，共有 7 个副族，分别用ⅠB、ⅡB…ⅦB 表示。还有 0 族。同一族的元素具有相同或相似的价层电子构型，化学性质相似。

主族（A 族）元素原子的电子最后填充在 s 轨道或 p 轨道上，而副族（B 族）元素原子的电子最后填充在 d 轨道或 f 轨道上。例如，$_{20}Ca$ 的价电子构型 $4s^2$，$_{35}Br$ 的价电子构型 $4s^24p^5$，均为主族元素；$_{23}V$ 的价电子构型 $3d^34s^2$，为副族元素。

元素在周期表中的位置与其基态原子的电子层结构有着密切的关系，元素周期表实质上是各元素原子电子层结构周期性变化的反映。

例 5-2　已知某元素的原子序数为 24。写出该元素原子的电子排布式，并指出它在周期表中的位置，是什么元素？

解：该元素的原子序数为 24，其原子核外有 24 个电子，电子排布式为：

$$1s^22s^22p^63s^23p^63d^54s^1$$

由电子构型可以推知：该元素为位于周期表中第 4 周期、第ⅥB 的铬（Cr）元素，是一种金属元素。

（三）元素周期表中元素性质的递变规律

1. 同周期元素性质的递变规律　在同一周期中（除第 1 周期外），各元素的原子核外电子层数虽然相同，但从左到右，核电荷数依次增多，原子半径逐渐减小，原子核对最外层电子的吸引力逐渐增强，失电子能力逐渐减弱，得电子能力逐渐增强。因此，同一周期从左到右元素的金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强。如第三周期元素性质的递变规律是：

Na　Mg　Al　Si　P　S　Cl

→

金属性逐渐减弱，非金属性逐渐增强

在短周期里这种递变较明显，在长周期里，这种递变的过程较缓慢。

2. 同主族元素性质的递变规律　在同一主族的元素中，最外层电子数相同，由于从上到下电子层数增多，原子半径增大，虽然核电荷数也逐渐增多，但原子半径的增大起主要作用，原子核对最外层电子的吸引力逐渐减弱，失去电子能力逐渐增强，得到电子能力逐渐减弱，所以元素的金属性逐渐增强，非金属性逐渐减弱。现将主族元素性质的递变情况列于表 5-5 中。

表 5－5　主族元素金属性和非金属性的递变

周期 \ 主族	ⅠA	ⅡA	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0
1	非金属性逐渐增强							
2	Li	Be	B	C	N	O	F	
3	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
4	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
5	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	
6	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	
7	Fr	Ra						
	金属性逐渐增强						非金属性逐渐增强	稀有气体元素
	金属性逐渐增强							

由表 5－5 可知，如果沿着周期表中硼、硅、砷、碲、砹与铝、锗、锑、钋之间画一条虚线，虚线的左边是金属元素，虚线的右边是非金属元素，左下角是金属性最强的元素钫（Fr），右上角是非金属性最强的元素氟（F），最后一列是稀有气体元素。位于分界线附近的元素，既表现某些金属性质，又表现某些非金属性质。

（四）元素周期表的应用

元素周期表是元素周期律的具体体现，反映了元素在结构与性质上的相互联系，具有极其丰富的内涵，是学习和研究化学及其相关学科的重要工具，对工农业生产有着积极的意义。

1. 获取元素的相关信息　元素周期表提供了每一种元素的原子序数、元素符号、元素名称、价层电子构型、相对原子质量等多种参数，如图 5－9（a）所示。为我们查阅和使用元素周期表提供了方便。一些周期表中还给出了元素的氧化态，如图 5－9（b）所示。

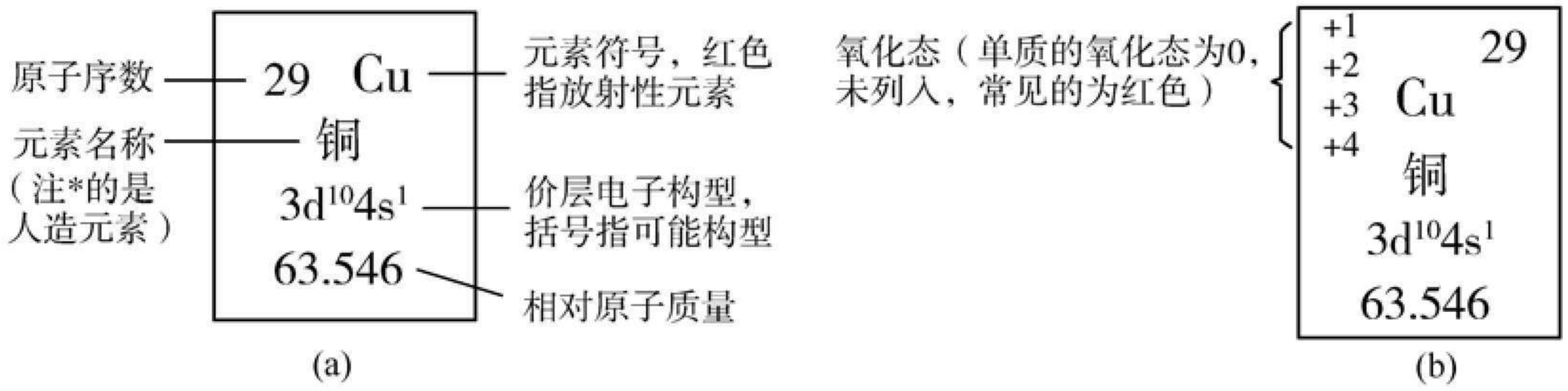


图 5－9　周期表中元素各参数的位置

2. 判断元素　周期表中，元素的性质呈现出周期性的变化规律。例如，同一周期元素，从左到右，电负性逐渐增大；同一族元素，从上而下，电负性逐渐减小；但是，由于副族元素原子电子结构比较复杂，电负性的递变过程出现许多例外。又例如，同一周期元素，从左到右，金属性逐渐减弱、非金属性逐渐增强；同一主族元素从上到下，金属性逐渐增强、非金属性逐渐减弱，如表 5－5 所示。元素性质周期性变化的实质，是各元素原子电子层结构的周期性变化的体现。因此，从原子的电子构型，可以确定元素在周期表中的位置及其主要性质；反之，根据元素在周期表中的位置，可以推测原子的电子构型及主要性质。

例 5-3 某元素位于周期表第 4 周期ⅦA，请写出该元素的电子排布式和原子序数，并指出这是什么元素。

解： 根据元素在周期表中的位置推知：该元素为 p 区元素，原子核外有 4 个电子层，最外层有 7 个电子，价电子构型为 $4s^2 4p^5$；它的内层处于全充满状态，电子排布式为：

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^5$$

由电子构型可知：该元素的原子核外有 35 个电子，原子序数为 35，是溴（Br）元素。这是一种非金属元素，其电负性比氯（Cl）元素小、比硒（Se）元素大，非金属性比氯（Cl）元素弱、比硒（Se）元素强。

3. 在生产中的应用　由于周期表中元素的性质呈现周期性的递变，位置靠近的元素性质相似并具有类似的用途。周期表中位于右上方的非金属元素，如氟（F）、氯（Cl）、硫（S）、磷（P）等，是制备农药的常用元素；半导体材料元素为周期表中位于金属和非金属接界处的元素，如硅（Si）、镓（Ga）、锗（Ge）、锡（Se）等；这可以启发人们通过对周期表中一定区域元素的研究，寻找新材料和新物质。例如，ⅢB 到ⅥB 的过渡元素，如钛（Ti）、钽（Ta）、铬（Cr）、钼（Mo）、钨（W）等，具有耐高温、耐腐蚀等特点，是制作特种合金的优良材料；过渡元素对许多化学反应有良好的催化性能，用于制备优良的催化剂。

知识链接——人体必需元素在周期表中的位置

人体必需元素包括 11 种常量元素（O、C、H、N、Ca、P、S、K、Na、Cl、Mg）和 18 种微量元素（Fe、F、Zn、Cu、V、Sn、Se、Mn、I、Ni、Mo、Cr、Co、Br、As、Si、B、Sr），它们在周期表中的位置比较集中，好像形成几个“岛”。其中常量元素集中在周期表中前 20 号元素之内，有钠、钾、钙、镁四种金属元素。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。

元素的生物效应与其在周期表中的位置也有密切关系。ⅠA、ⅡA 及ⅢA 至ⅦA 元素对生命体的作用，从上到下，从左到右，都是营养作用减弱，毒性增强。

	IA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
1	H	IIA															
2													B	C	N	O	F
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB		Si	P	S	Cl
4	K	Ca			V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn			As	Se	Br
5		Sr				Mo								Sn			I

B：常量元素　B：微量元素

第二节　化学键与分子结构

自然界中，仅稀有气体以单原子的形式存在，其他元素的原子均是通过一定的形式相互结合形成分子或晶体的形式存在。例如，氢元素的原子与氧元素的原子可以结合形成水分子的形式存在，食盐是由许多钠原子和氯原子以离子的形式结合而成的晶体。化学上把分子或晶体内相邻原子（或离子）间强烈的相互作用力称为化学键。

分子是决定化学性质、参与化学反应的基本单位，而分子内原子之间的结合方式及其空间构型（分子形状）是决定分子性质的内在因素。

一、化学键

根据原子间相互作用的方式和强度的不同，化学键分为离子键、共价键、金属键三大类。

（一）离子键

1. 离子键的形成　根据稀有气体原子结构稳定的事实，德国化学家柯塞尔（W. Kossel）于 1916 年提出了离子键理论。当电负性小的活泼金属原子与电负性大的活泼非金属原子（如钠原子与氯原子）相遇时，为了达到稳定的电子构型（外层 8 个电子，若为 K 层 2 个电子），金属原子将失去电子成为正（阳）离子，非金属原子得到金属原子的电子而成为负（阴）离子，正负离子之间靠静电作用结合在一起就形成了离子键。通过离子键结合形成的化合物称为离子化合物。典型离子化合物氯化钠的形成过程如图 5－10 所示。

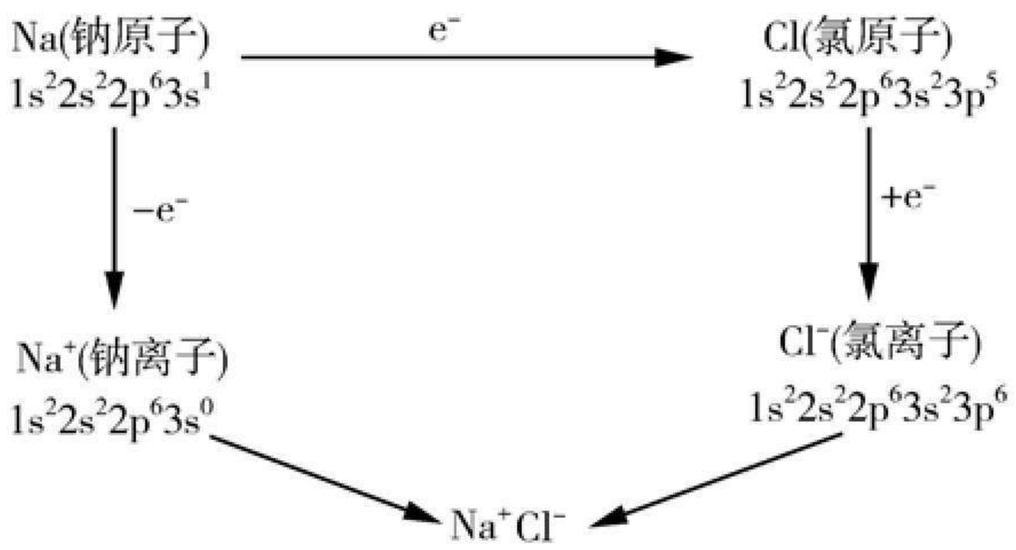


图 5－10　氯化钠的形成示意

2. 离子键的特点　离子键的本质是静电作用，离子的正电荷或负电荷的分布呈球形对称，可以在空间任何方向吸引异性离子，并保持总的电荷平衡，每一个离子都可以吸引尽可能多的异性离子。所以，离子键既无方向性又无饱和性。例如，在氯化钠晶体中，每一个 Na^+ 的周围等距离地排列着 6 个 Cl^-，每个 Cl^- 的周围也同样等距离地排列着 6 个 Na^+（图 5－11）。因此，除气态外，氯化钠中没有单个 NaCl 分子存在。

通常根据阴、阳离子的数目比，用化学式表示该物质的组成，如 NaCl 表示氯化钠晶体中 Na^+ 离子与 Cl^- 离子个数比为 1∶1，$CaCl_2$ 表示氯化钙晶体中 Ca^{2+} 离子与 Cl^- 离子个数比为 1∶2。通常使用的相对分子质量，仅对化学式而言。

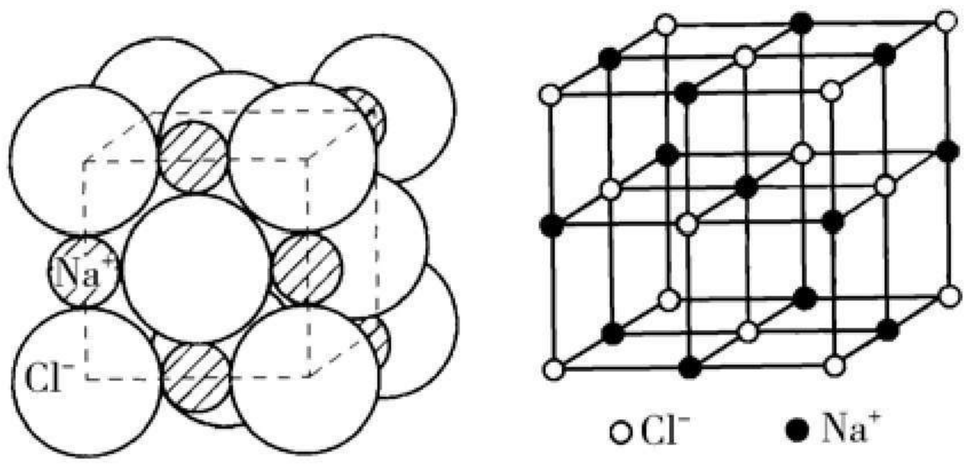


图 5－11　氯化钠晶体中 Na^+ 和 Cl^- 的排列示意

（二）共价键

1916 年美国化学家路易斯（G. . N. Lewis）首先提出了共价键的共用电子对理论，初步揭示了离子键和共价键的区别，但它解释不了共价键的许多特点。1927 年德国物理学家海特勒（W. Heitler）和伦敦（F. London）运用量子力学近似处理氢分子，使共价键的本质获得初步的解答。后来，鲍林等人发展了这一成果，建立了现代价键理论。

1. 共价键的形成　电负性相差较小的非金属元素的原子，都容易得到电子而难以失去电子，它们之间不能通过得失电子而形成离子键。下面以氯化氢（HCl）为例，分析 HCl 的成键过程。

H 的价电子构型为 $1s^1$，Cl 为 $3s^23p^5$，两种原子都容易得到 1 个电子而形成稳定的电子层结构。当 H 原子与 Cl 原子相互靠近成键时，各提供外层的一个电子，在两个原子之间形成一对共用电子对，即

$$H\times + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}}: \longrightarrow H:\dot{\times}Cl$$

1s　　3p

共用电子对在两个原子核周围运动，使两个原子都具有类似稀有气体原子（He 和 Ar）的稳定电子构型。这种原子间以共用电子对的方式结合的化学键称为共价键。

当 H 原子与 Cl 原子靠近成键时，成键电子的 1s 轨道和 3p 轨道发生原子轨道的重叠，如图 5－12 所示。重叠区域出现的电子相当于同时处于两个原子轨道上，按照泡利不相容原理，它们的自旋方向应该相反。因此共价键是由两个原子各提供一个自旋方向相反的未成对电子配对而成。

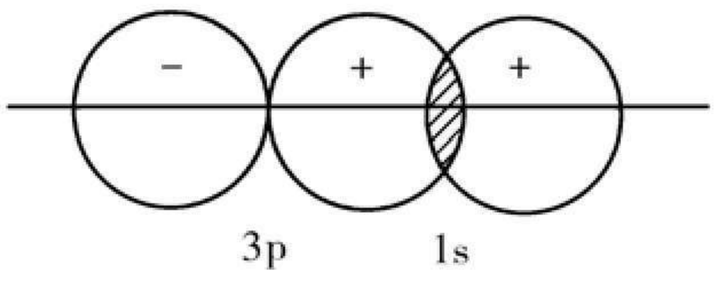


图 5－12　1s 轨道与 3p 轨道重叠示意

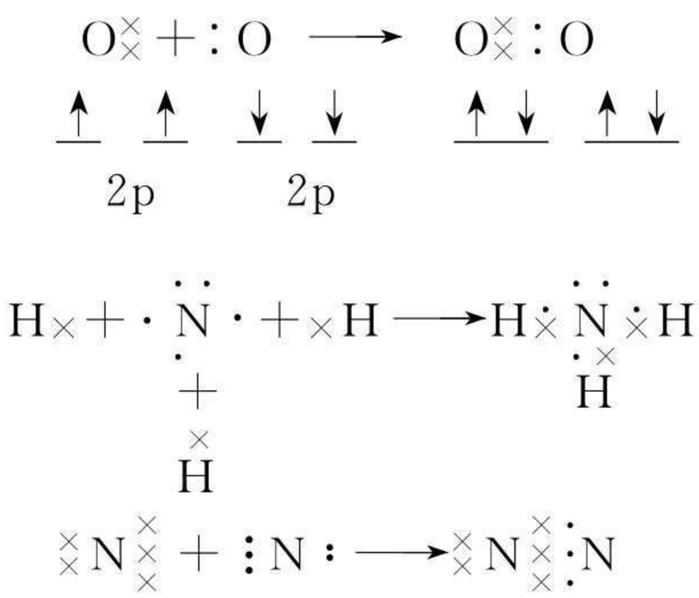
再如，O 原子的价电子构型为 $2s^22p^4$，电子排布方式为：↑↓ ↑↓ ↑ ↑，有两个未成对的 2p 电子。当两个自旋方向与之相反的 H 原子的电子分别与之配对时，就形成了两个 O—H 共价键，即

$$H\times + \cdot\dot{\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}}\cdot + \times H \longrightarrow H:\dot{\times}O:\dot{\times}H$$

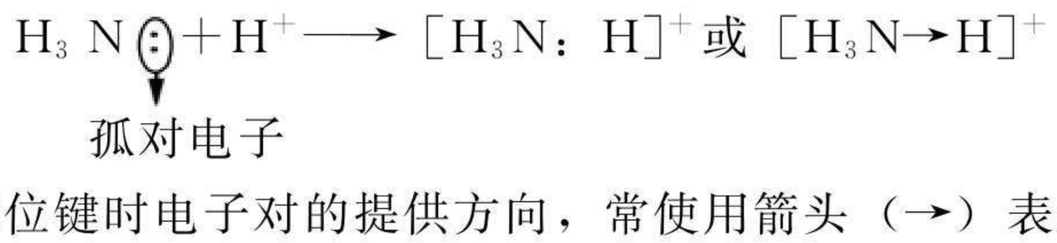
↓　↑　↑　↓　　↑↓　↑↓

1s　2p　2p　1s

当两个氧原子的未成对电子的自旋方向相反时，可以两两配对形成两个共价键，即形成共价双键，故氧气分子（O_2）中氧原子之间以双键（ O═O ）结合。氮原子（N）的价电子层有三个未成对电子，一个氮原子可与三个氢原子形成三个 N—H 共价键（NH_3）或两个氮原子通过共价叁键（ N≡N ）结合形成氮气（N_2）分子。即



如果两个原子在形成共价键时，共用电子对仅由成键原子的一方单独提供、归两个原子所共有，这样形成的共价键称为配位共价键，简称配位键。例如，在氨分子（NH_3）中，N 原子的价电子层还存在一对未参与成键的电子，称为孤对电子；NH_3 与 H^+ 结合形成 NH_4^+，就是 NH_3 中 N 提供孤电子对与 H^+ 形成配位键的结果，即



为了表明形成配位键时电子对的提供方向，常使用箭头（→）表示配位键，箭头指向接受电子对的原子。显然，配位键的形成必须满足两个条件：①提供共用电子对的原子的价电子层有孤对电子；②接受共用电子对的原子的价电子层有空轨道。配位键在配位化合物的形成中起着重要的作用。

2. 共价键的特性　根据现代价键理论，共价键具有与离子键不同的两个特性。

（1）饱和性：原子的一个未成对电子与另一个原子的电子配对成键后，就不能再与第三原子的电子配对。例如，氢原子的电子与另一个氢原子的电子配对形成氢分子（H_2）后，不能再与第三个氢原子形成“H_3”分子。所以，原子能够形成的共价键的数目受原子中未成对电子数目的限制，这就决定了共价键具有饱和性。稀有气体原子没有未成对电子，原子间不能成键，常以单原子分子的形式存在。

（2）方向性：在形成共价键时，成键电子的原子轨道重叠越多，成键电子在成键原子之间出现的概率越大，即成键原子之间电子云密度越大，对原子核吸引力越强，形成的共价键越牢固。所以，原子形成共价键时，在可能的范围内总是沿着使原子轨道最大重叠的方向成键，这就是原子轨道的最大重叠原理。同时，原子轨道有正、负值之分，只有同号（正号与正号、负号与负号）重叠原子轨道才能形成有效重叠。例如，氯化氢分子的形成过程中，氢原子的 1s 轨道与氯原子的 3p 轨道有多种重叠方式，在图 5－13 所示的四种重叠方式中，沿 x 轴重叠的（a）和（b）可以使轨道达到最大重叠；但（b）中轨道异号重叠，为无效重叠方式，只有（a）才是有效重叠方式，才能形成稳定的氯化氢分子。

由于 p、d、f 轨道都有一定的方向性，必须沿着一定的方向重叠才能有效地形成共价键。所以，原子轨道的方向性和最大重叠原理决定了共价键具有方向性。

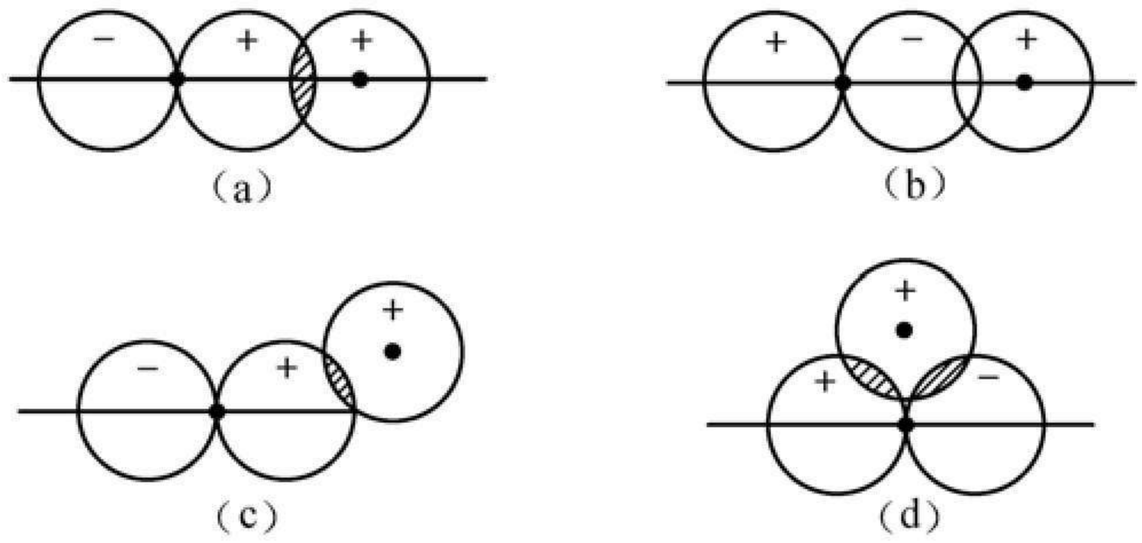
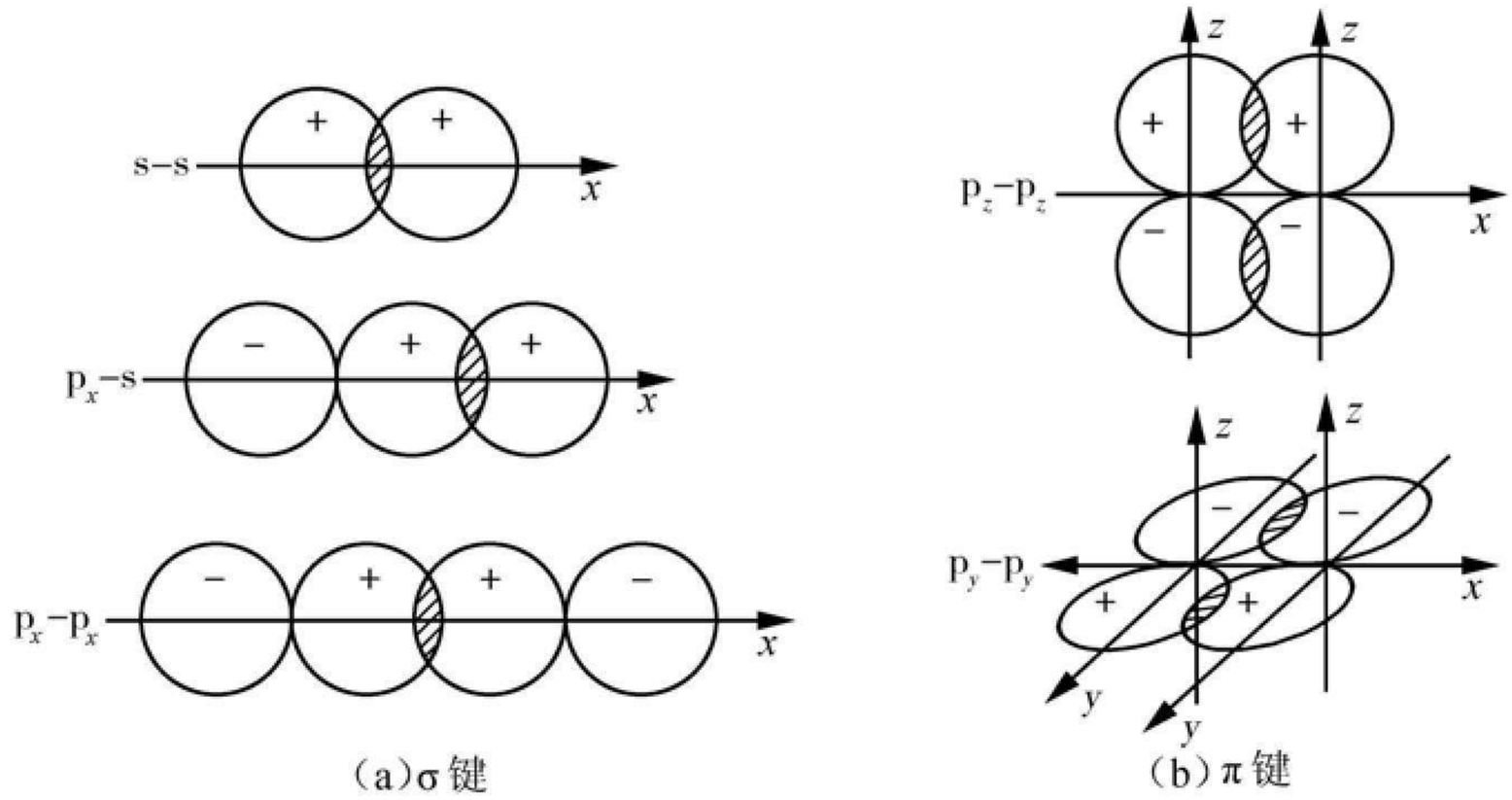


图 5－13　氯化氢分子的成键示意

3. 共价键的类型　共价键按不同的标准可分为以下类型：

（1）极性键和非极性键：按照是否有极性，可将共价键分为极性（共价）键和非极性（共价）键两类。通常从成键原子的电负性差值估计键的极性大小。

不同元素的原子间形成的共价键，如 H—Cl，由于 Cl 的电负性（3.0）大于 H 的电负性（2.1），吸引电子的能力 Cl 大于 H，共用电子对偏向于 Cl 原子一方，即电子云密度大的区域偏向于 Cl 原子一方，使 Cl 原子带有部分负电荷（用 δ^- 表示），而 H 原子带有部分正电荷（用 δ^+ 表示）：$^{\delta+}H-Cl^{\delta-}$，键两端出现了“正极”和“负极”，这样的共价键称为极性共价键，简称极性键。而由同种元素的原子之间形成的共价键，如 Cl－Cl，由于两者的电负性相同，双方吸引电子的能力一致，共用电子对均匀地出现在两个原子之间，即电子云密度大的区域恰好在两个原子核中央，键没有出现“正极”和“负极”，这样的共价键称为非极性共价键，简称非极性键。



(a)σ键　　(b)π键

图 5－14　σ键和 π 键重叠方式示意

（2）σ 键和 π 键：根据成键时原子轨道重叠方式的不同，共价键可分为 σ 键和 π 键两类。按照原子轨道的最大重叠原理，H_2 中两个 H 原子的 1s 轨道、HCl 中 H 原子的 1s 轨道与 Cl 原子的 3p 轨道、Cl_2 中两个 Cl 原子的 3p 轨道的重叠方式分别如图 5－14（a）所示。其中，成键的原子轨道均沿着键轴（两个原子核之间的连线）方向以“头碰头”方式正面重叠，这样形成的共价键称为 σ 键。当成键的原子轨道沿着键轴方向以“肩并肩”方式侧面重叠时，形成的共价键称为 π 键，如图 5－14（b）所示，这是共价键的另一种成键

方式。

显然，“头碰头”的重叠方式满足原子轨道的最大重叠，成键的电子云密集在键轴处，对核的吸引力较强，σ键比较稳定，这是正常情况下形成的共价键。而“肩并肩”的重叠方式使π键的电子云集中在键轴平面的上下方，对核的吸引力较弱，所以π键不如σ键稳定，π键一般在σ键形成的同时被迫形成。例如，氮分子（N_2）中N的3个未成对电子分占3个相互垂直的2p轨道，当两个氮原子相结合时，两个$2p_x$轨道沿x轴方向“头碰头”重叠形成一个σ键，而两个$2p_y$和两个$2p_z$轨道只能采用“肩并肩”的重叠方式形成两个π键。如图5－15所示。

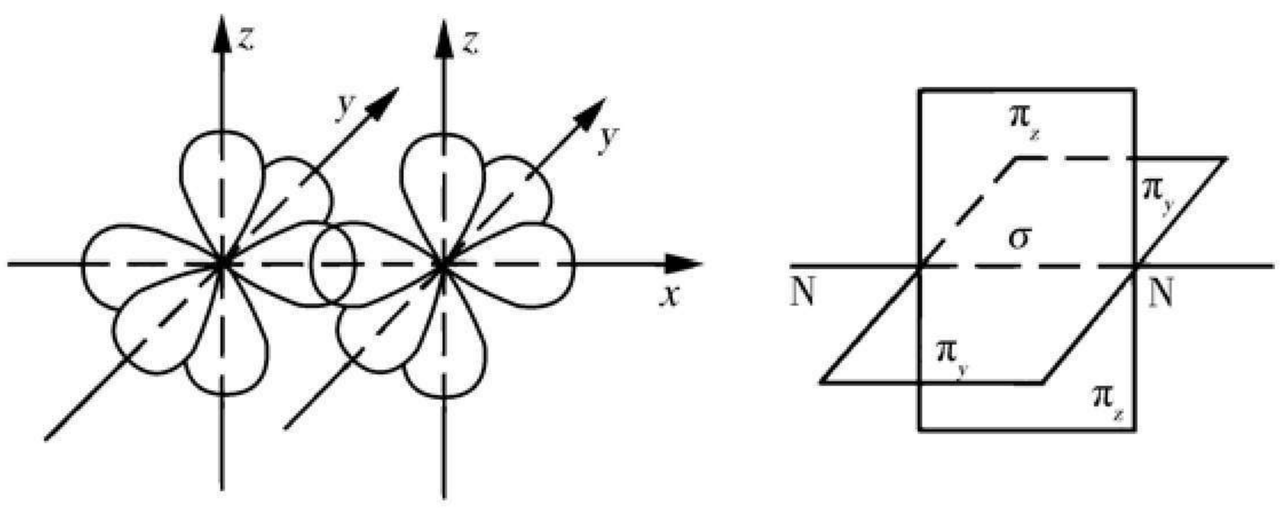


图5－8　氮分子形成示意

σ键与π键性质有较大差别，其特点总结在表5－6中。

表5－6　σ键与π键的比较

比较项目	σ键	π键
轨道组成	s－s、s－p、p－p	p－p、p－d
重叠方式	“头碰头”正面重叠	“肩并肩”侧面重叠
重叠部分	电子云密集于键轴上	电子云集中在键轴平面的上下方
存在方式	单独存在于所有的共价键中	与σ键共同存在于双键或叁键中
键的性质	(1) 重叠程度大，键的稳定性高 (2) 成键原子可以沿键轴自由旋转	(1) 重叠程度小，键的稳定性低 (2) 不能自由旋转

(3) 单键、双键和叁键：根据成键原子间共用电子对数目的不同，共价键可分为单键、双键和叁键。如果成键原子间共用一对电子，形成的就是共价单键。例如，H_2、HCl、Cl_2中形成的都是共价单键；化学上常用一根短线“—”表示一对共用电子对，这些分子可表示为H—H、H—Cl、Cl—Cl。当成键原子间共用两对或三对电子时，便形成了共价双键或共价叁键。如O_2分子中形成的是双键（O═O），N_2分子间形成的是叁键（N≡N）。

共价单键均为σ键，双键由一个σ键和一个π键组成，而叁键则由一个σ键和两个π键组成。

4. 共价键的键参数　化学上，经常使用一些表征键的性质的物理量，如键能、键长、键角等定量地描述化学键的性质，这些物理量统称为键参数。利用键参数，可以判断共价分子的热稳定性和空间构型等性质。

（1）键能：在298.15 K和101.3 kPa下，气体分子断裂1 mol A—B键所需要的能量为A—B键的键能，单位为kJ/mol。例如，在298.15 K和101.3 kPa时，1 mol H_2(g)分解为H（g）时吸收436 kJ的能量，则H－H的键能为435 kJ/mol。

同一个分子中同样的键，如水分子中两个O—H键，当水分子分解时它们先后断开所需能量并不相同；同样的键在不同的分子中，键能也有差别。所以，通常使用的键能数据是平均键能，可以通过热化学法计算或光谱法测定。常见共价键的键能见表5－7。

表5－7　常见共价键的键能和键长

共价键	键能/（kJ/mol）	键长/pm	共价键	键能/（kJ/mol）	键长/pm
H—H	436	74	B—H	293	123
C—C	356	154	C—H	416	109
C═C	598	134	C—F	485	127
C≡C	813	120	Si—H	323	152
N—N	160	146	N—H	391	101
N═N	418	125	P—H	322	143
N≡N	946	110	O—H	467	96
O—O	146	148	S—H	347	136
F—F	158	128	F—H	566	92
Cl—Cl	242	199	Cl—H	431	127
Br—Br	193	228	Br—H	366	141
I—I	151	267	I—H	299	161

一般来说，键能越大，化学键越牢固，由该化学键构成的分子就越稳定。例如，卤化氢分子中H—X键的键能：H—F＞H—Cl＞H—Br＞H—I，HI最容易分解为H_2和I_2，而HF最难分解，卤化氢的热稳定性：HF＞HCl＞HBr＞HI。

（2）键长：分子中A、B原子核间的平衡距离叫做A－B键的键长。例如，H_2分子中两个H原子核间的平衡距离为74 pm，H－H的键长为74 pm。键长数据可以通过电子衍射、X射线衍射等技术测得。常见共价键的键长见表5－7。

从表5－7中数据可知，共价键的键长越短，键能越大，键就越牢固。这是因为键长越短，核对成键电子吸引力越强的缘故。相同原子之间形成的键的键长，单键＞双键＞叁键；如C－C（154 pm）＞C═C（134 pm）＞C≡C（120 pm），键能为C－C＜C═C＜C≡C，但这并不表明键的稳定性C－C＜C═C＜C≡C，实际上C═C的稳定性比C—C差，这是因为C═C中含有一个不稳定的π键。

（3）键角：多原子分子中，同一个原子所形成的共价键之间的夹角叫做键角。例如水分子中，O原子的两个O－H键之间的夹角即键角为104°45′；甲烷（CH_4）分子中，C原子的C－H键的键角为109°28′。键角的数据可以通过分子光谱或X射线衍射技术获得。

键长和键角是表征分子空间构型的主要参数。根据分子中键的键角和键长，可以推测分子的空间构型，进而推断它们的一些物理性质。例如，H_2O、NH_3、CH_4、CO_2的键角和键长如图5－16所示，可以推断出：H_2O是V形分子，NH_3为三角锥形分子，CH_4的空间构型为四面体形，CO_2为直线形。在下面的学习中，我们将会看到，上述分子的空间构型决定了分子的一个重要的性质——极性。

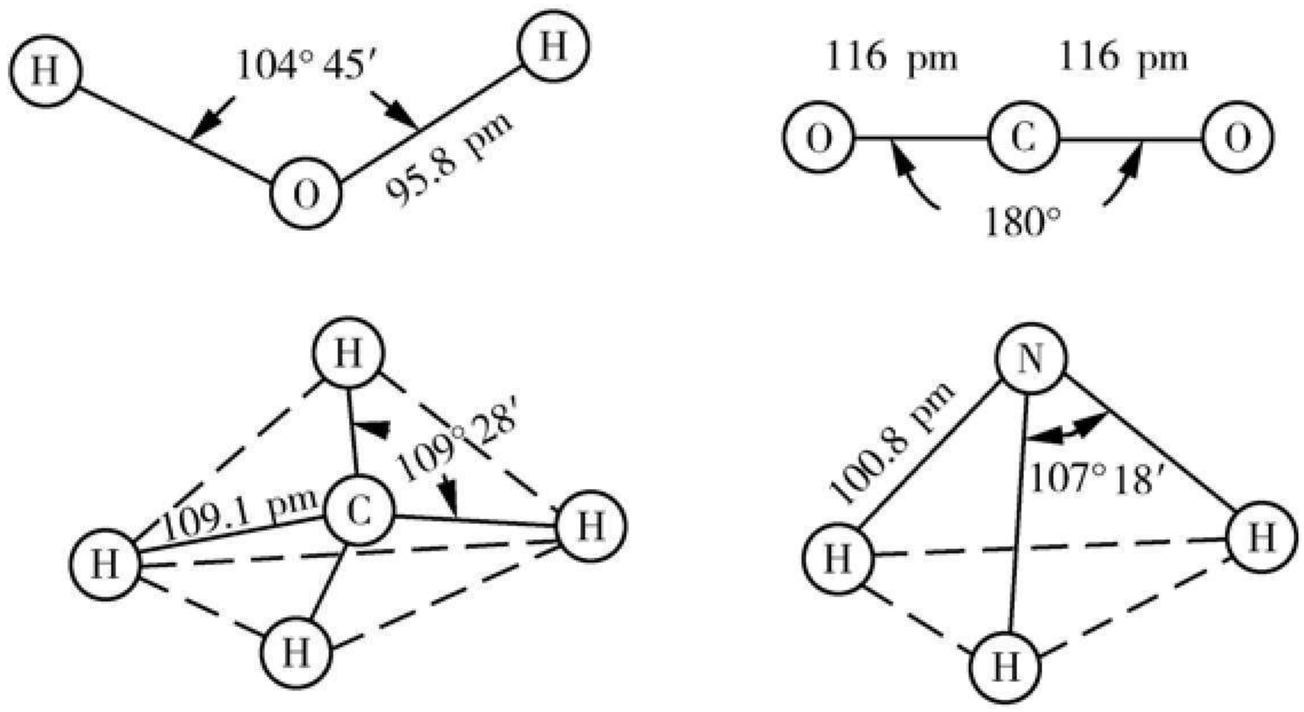


图 5－16　几种分子的空间构型

（三）金属键和键型过渡

金属元素原子的价电子数不超过 4 个（多为 1～2 个），而 X 射线衍射研究表明：金属晶体中每个原子被 8 个或 12 个相邻原子所包围。显然，金属元素的原子之间不可能形成正规的离子键或共价键。

1916 年荷兰物理学家洛伦兹（H. A. Lorentz）提出了自由电子概念，后来通过其他科学家的改进和发展，建立了金属键的改性共价键理论。该理论认为：金属原子的电负性、电离能较小，容易失去价电子形成正（阳）离子。在金属晶体中，金属原子和正离子如刚性球体排列在晶体中，从金属原子中松脱下来的价电子可以在整个晶体范围内“自由”运行（称为自由电子），自由电子将金属原子（或离子）“胶合”在一起形成了金属键，如图 5－17 所示。在电子“胶合”作用下，金属原子尽可能以最紧密的堆积形成晶体。

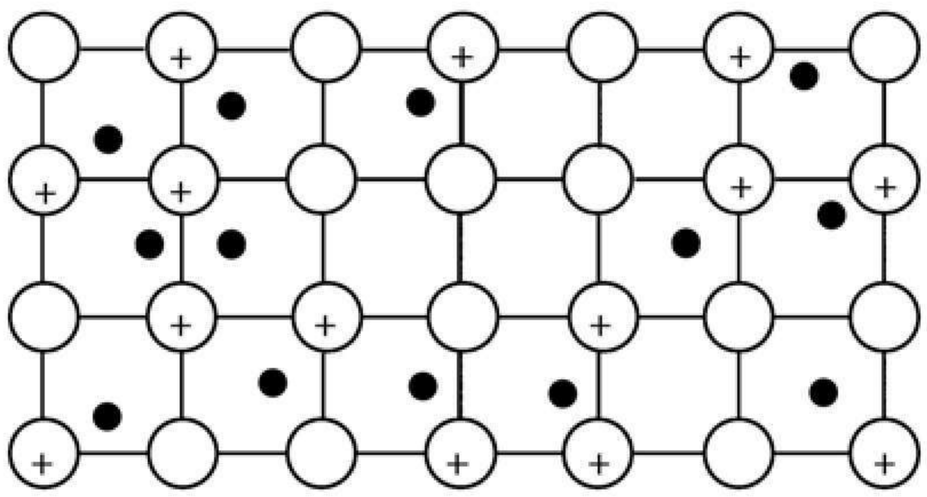


图 5－17　金属晶体示意

（小黑点代表自由电子）

金属中自由电子可以吸收可见光并把各种波长的光大部分再发射出来，使金属显现出银白色的光泽。对金属外加电场时，自由电子会沿外加电场定向流动而形成电流。当金属的某一部分受热时，通过自由电子的运动能够把热能传递到邻近的原子和离子，使热运动扩展、金属整体的温度均一化。紧堆结构允许金属在外力下一层原子在相邻的一层上滑动而不破坏金属键，因而具有良好的机械加工性能。

所以，自由电子的存在和晶体的紧堆结构，使金属具有金属光泽、延展性、良好的导电性和导热性等特性。

金属键可看成是许多原子共用自由电子而形成的特殊共价键，但特性却截然不同，金属键即没有方向性，也没有饱和性。

离子键、共价键、金属键是三种典型的化学键，但它们仅仅是键的极端情况。一般化学键很少是单纯的一种键，大多是混合型、过渡型的。只有 100％的共价键而无 100％离子键。例如，较典型的离子化合物 NaCl 只含有 70％离子键成分，典型共价化合物 HCl 含 100％共价键成分。所以共价键成分总是存在的，离子键成分随着元素电负性差值的变化

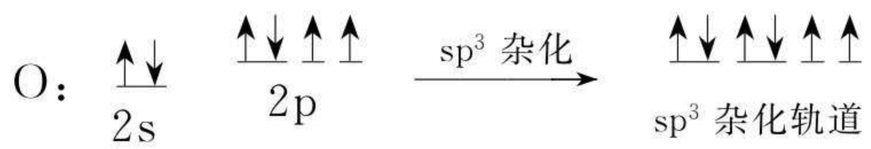
而变化，键型由100%共价型转向离子型；若是金属间形成化学键，典型的共价键即成为金属键。在一种化合物中，不同原子间可能形成多种化学键，如$Cu(NH_3)_4SO_4$中存在共价键、配位键和离子键。

二、杂化轨道理论

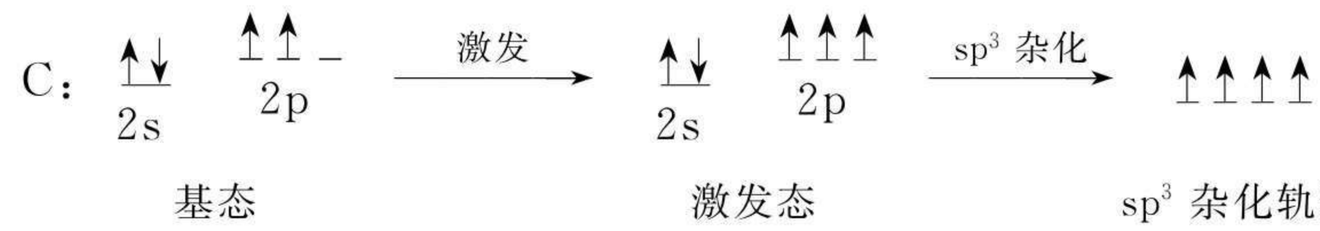
运用价键理论能够简明地说明共价键的形成和特点，但在解释多原子分子的空间构型时遇到了困难。例如，H_2O中O的价电子构型为$2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$，$CH_4$中C的价电子构型为$2s^2 2p_x^1 2p_y^1$，两者的价电子层都只有两个未成对电子，根据价键理论，均可与两个氢原子形成两个共价键，键角约为90°。但水分子中两个O—H的键角为104°45′，而CH_4中C原子却形成了四个完全等同的、键角为109°28′的C—H共价键。显然，价键理论的推测与实验事实不相符。为了解决这一矛盾，鲍林（L. Pauling）和斯莱脱（L. C. Slater）在价键理论基础上于1931年提出了杂化轨道理论。

（一）杂化轨道理论的要点

1. 杂化与杂化轨道　原子在成键时，由于原子间的相互影响，同一原子中类型不同、能量相近的原子轨道重新组合成数目相等的新的原子轨道，这一过程称为杂化，所形成的新轨道称为杂化轨道。例如，H_2O分子形成时，O原子的一个2s轨道和三个2p进行杂化，形成了四个杂化轨道。这种杂化称为sp^3杂化，形成的轨道称为sp^3杂化轨道。



CH_4分子的形成过程中，由于原子间的相互作用，C原子的2s电子首先激发到空的2p轨道形成激发态，激发态C原子的一个2s轨道和三个2p进行sp^3杂化，形成了四个sp^3杂化轨道。



CH_4分子中C原子杂化后形成的四个sp^3杂化轨道的能量和成分完全相同，C原子发生了等性杂化；而H_2O分子中O原子杂化后形成的是四个不完全等同的sp^3杂化轨道，O原子发生的是不等性杂化。

2. 杂化轨道数目　杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目，但杂化改变了原子轨道（电子云）的形态和方向。sp^3杂化轨道的形态和方向如图5-18所示。

（a）sp^3杂化轨道　　（b）4个sp^3杂化轨道的空间构型

图5-18　sp^3杂化轨道及其空间构型

3. 杂化轨道形状　杂化后轨道变为一端膨大一端缩小的形状，成键时沿较大一端重叠，有利于轨道的最大重叠；杂化轨道沿着使成键电子之间距离最远的方向伸展，电子间

的排斥力最小。所以，杂化轨道的成键能力比原来轨道增强，形成的分子更稳定。

（二）杂化轨道的类型与分子的空间构型

参与杂化的原子轨道的种类和数目不同，就会形成不同类型的杂化轨道，由此形成的分子的空间构型也不尽相同。

1. sp^3 杂化　同一原子内价电子层一个 s 轨道和三个 p 轨道发生的杂化，形成四个 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道含有 $\frac{1}{4}$ s 轨道和 $\frac{3}{4}$ p 轨道的成分，四个 sp^3 杂化轨道对称地指向正四面体的 4 个顶点，轨道之间的夹角为 109°28′［图 5－18（b)］。

例如，CH_4 分子中 C 原子的 4 个 sp^3 杂化轨道以碳原子为中心形成正四面体，它们分别与 H 原子的 1s 轨道重叠形成共价键。所以，CH_4 分子的四个 C—H 完全相同，键角为 109°28′，分子的空间构型为正四面体（图 5－19)。而在 H_2O 分子中 O 原子的两个杂化轨道各有一个未成对电子，分别与 H 原子的 1s 轨道重叠形成两个 O—H 共价键，另两个杂化轨道各有一对孤对电子，不参与成键，所以 H_2O 分子的空间构型为角（V）形；由于孤对电子对成键电子轨道的排斥作用，两个 O—H 的键角被压缩为 104°45′（图 5－20)。

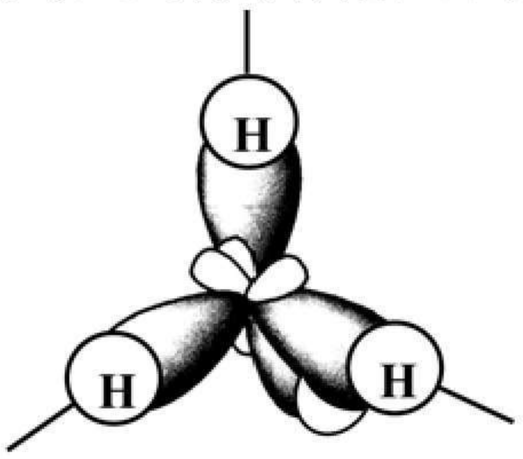


图 5－19　甲烷的空间构型

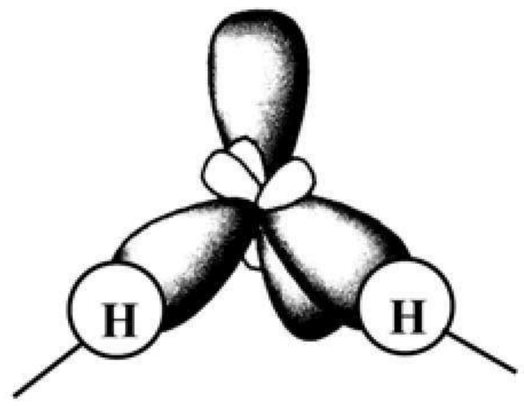
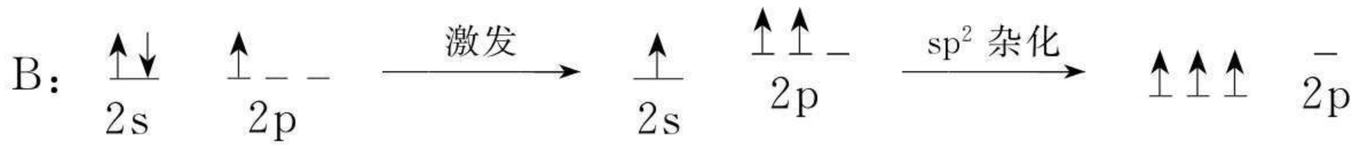


图 5－20　水的空间构型

2. sp^2 杂化　同一原子内价电子层一个 s 轨道和两个 p 轨道发生的杂化，形成三个 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}$ s 轨道和 $\frac{2}{3}$ p 轨道的成分，三个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上、指向正三角形的三个顶点，轨道之间的夹角为 120°［图 5－21（a)］。

例如，BF_3 分子中 B 原子的价电子构型为 $2s^22p^1$，一个 2s 电子首先激发到空的 2p 轨道形成激发态，激发态 B 原子再发生 sp^2 杂化，形成的 sp^2 轨道与 F 原子的 2p 轨道重叠形成共价键。BF_3 的空间构型为平面三角形，键角为 120°［图 5－21（b)］。



（a）sp^2杂化轨道　　（b）BF_3分子的空间构型

图 5－21　sp^2 杂化轨道和 BF_3 的空间构型

3. sp 杂化　同一原子内价电子层一个 s 轨道和一个 p 轨道发生的杂化，形成两个 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道含有$\frac{1}{2}$s 轨道和$\frac{1}{2}$p 轨道的成分，两个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面上、指向直线的两端，轨道之间的夹角为 180°［图 5－22（a)］。

例如，$BeCl_2$ 分子中，激发态 Be 原子发生 sp 杂化，形成的 sp 轨道与 Cl 原子的 3p 轨道重叠形成共价键。$BeCl_2$ 的空间构型为直线形，键角为 180°［图 5－22（b)］。

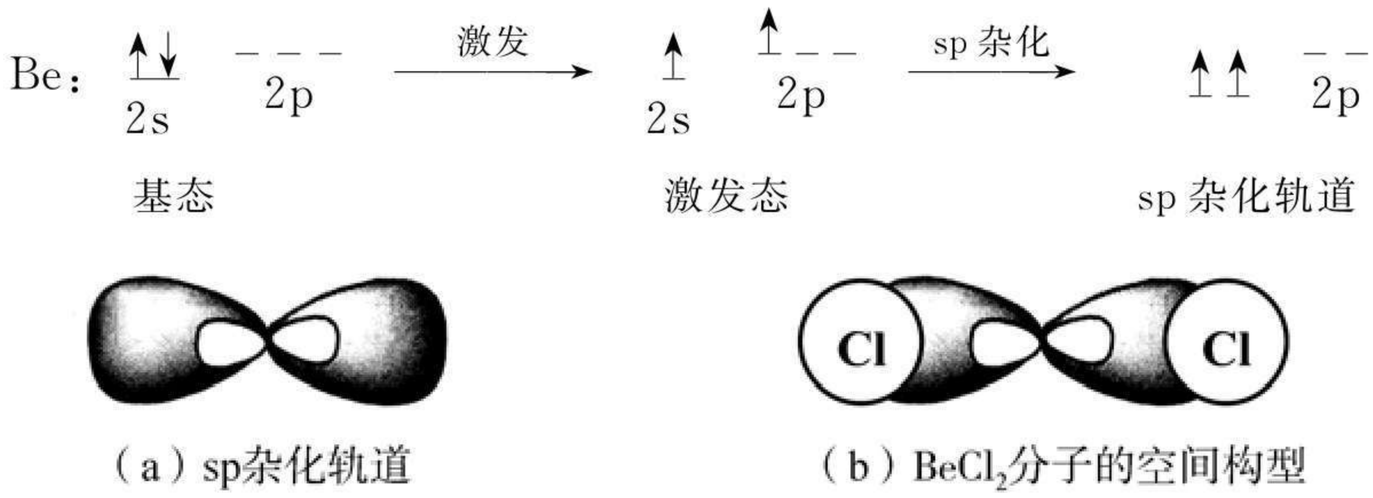


图 5－22　sp 杂化轨道和 $BeCl_2$ 的空间构型

常见杂化轨道的类型和分子的空间构型见表 5－8，运用杂化轨道理论能够解释常见多原子分子的空间构型。

表 5－8　杂化轨道类型和分子空间构型

杂化类型	杂化轨道数目	杂化轨道间夹角	成键电子数目	空间构型	实例
sp	2	180°	2	直线	$BeCl_2$
sp^2	3	120°	3	平面三角形	BF_3
sp^3	4	109°28′	4	四面体	CH_4
sp^3	4	109°28′	3	三角锥	NH_3
sp^3	4	109°28′	2	角（V）形	H_2O

三、分子间的作用力

水有固态、液态、气态三种聚集状态，水蒸气可以凝聚成水、水可以凝固成冰，而冰融化成水、水汽化成水蒸气则需要从外界吸收能量，这表明分子间存在有作用力。早在 1873 年荷兰物理学家范德华（J. D. van der Waals）就指出了这种力的存在，所以通常把分子间的作用力称为范德华力。范德华力是影响物质的熔点、沸点、溶解度等物理性质的主要因素，与分子的极性密切相关。

（一）分子的极性

任何分子中都包含有带正电荷的原子核和带负电荷的电子。正如物体都有一个用于表示其位置的重心一样，每一种电荷也可以设想有“电荷中心”用于代表电荷的位置。如果正、负电荷中心不重合，分子就会因为出现“正极”和“负极”而具有极性，如图 5－23（a）所示，这样的分子叫做极性分子。当分子中正、负电荷中心重合时，如图 5－23（b）所示，分子没有极性，为非极性分子。

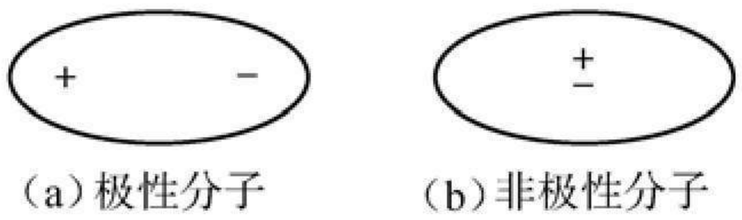
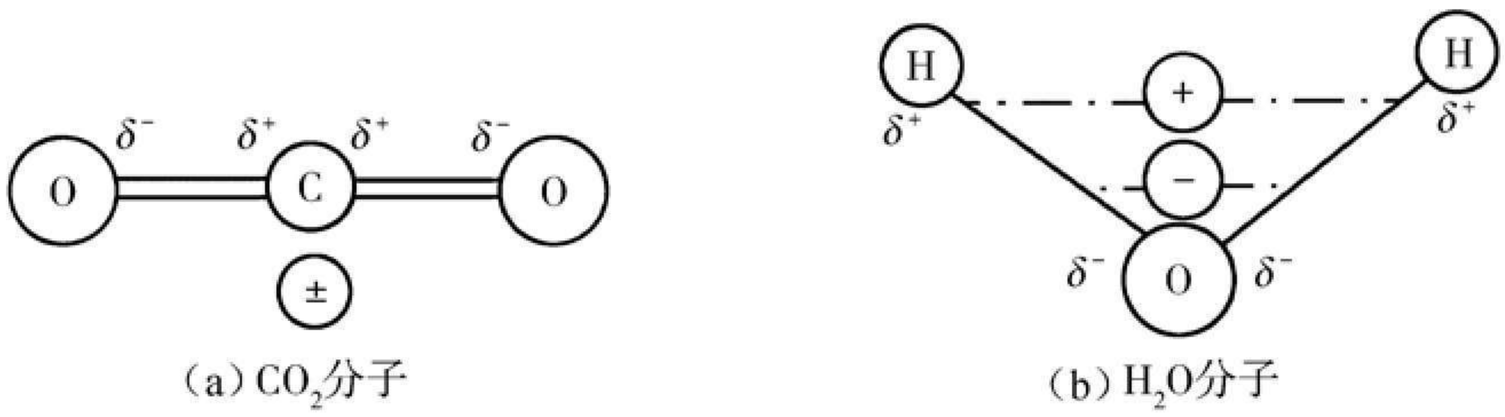


图 5－23　分子极性示意

双原子分子中，两个相同原子组成的是非极性分子，两个不同原子组成的是极性分子，这与共价键的极性相一致。这是因为两个相同原子吸引电子能力一样，分子中正、负电荷中心重合而不显极性；而两个不同原子组成的分子中，电负性大的原子有更强的吸引电子能力，负电荷中心向电负性大的原子偏移，而正电荷中心向电负性小的原子偏移，正、负电荷中心不重合使分子表现出极性。

多原子分子的极性不仅决定于键的极性，还与分子的空间构型有关。例如，CO_2 分子中，氧的电负性大于碳，C═O 键为极性键，但由于 CO_2 的空间构型为直线形，如图 5－24（a）所示，两个 C═O 键的极性抵消，分子的正、负电荷中心重合，为非极性分子；同样，正四面体形的 CH_4、CCl_4 等分子均为非极性分子。而在 H_2O 分子中，O—H 键亦为极性键，由于 H_2O 的空间构型为 V 形，如图 5－24（b）所示，负电荷中心偏向 O 的一端，正电荷中心靠近 H 的一端，正、负电荷中心不重合，为极性分子；同样，三角锥形的 NH_3、V 形的 H_2S 等分子为极性分子。常见分子的极性见表 5－9。



（a）CO_2分子　　（b）H_2O分子

图 5－24　多原子分子的电荷分布示意

表 5－9　常见分子的极性

分子的类型		空间构型	分子的极性	常见分子
双原子分子	A_2	直线形	非极性	H_2、O_2、N_2、Cl_2
	AB	直线形	极性	CO、HCl、HF
多原子分子	ABA	直线形	非极性	CO_2、CS_2
	ABA	V 形	极性	H_2O、H_2S、SO_2
	AB_3	平面三角形	非极性	BF_3、BCl_3
	AB_3	三角锥形	极性	NH_3、PCl_3
	AB_4	正四面体	非极性	CH_4、CCl_4
	AB_3C	四面体	极性	CH_3Cl、$CHCl_3$

综上所述，共价键的极性源于共用电子对的偏移，而分子的极性则由分子中正、负电荷中心不重合所致。键的极性可能导致分子的极性，但不是唯一的决定因素，多原子分子还要考虑分子的空间构型。从极性强弱的角度看，极性分子介于离子型分子和非极性分子之间，正如极性键介于离子键和非极性键之间一样。

（二）分子间的作用力（范德华力）

分子间作用力包括取向力、诱导力、色散力三部分。

1. 取向力　存在于极性分子之间的一种作用力。当两个极性分子相互接近时，因为同极相吸、异极相斥的作用，分子将会发生相对转动，使异极尽可能处于相邻位置，导致

分子按一定的方向排列，如图 5－25（a）所示。这种靠极性分子固有偶极的取向而产生的分子间的相互作用力称为取向力。分子的极性越强，分子间的取向力就越强。

2. 诱导力　由于极性分子可以作为一个微电场，其他分子在该电场中正、负电荷中心发生位移而产生诱导偶极，使分子之间产生一种相互作用力，如图 5－25（b）所示，这种诱导偶极和固有偶极之间的作用力称为诱导力。诱导力存在于极性分子与非极性分子、极性分子与极性分子之间。极性分子的极性越强、分子越大，诱导力就越强。

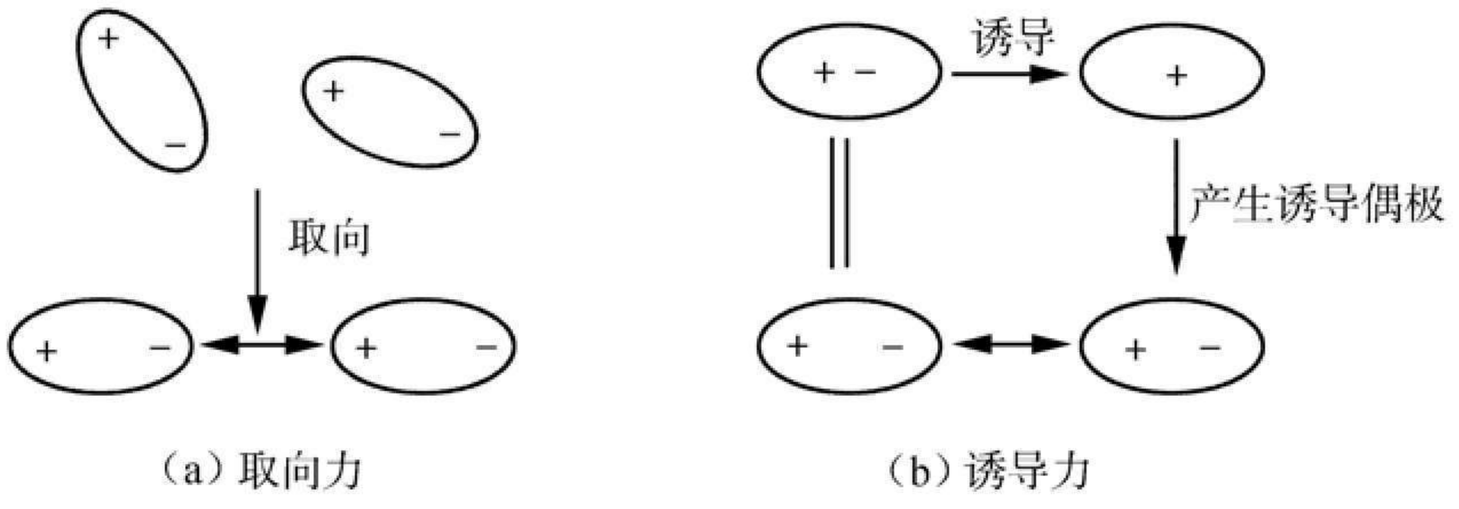


图 5－25　取向力、诱导力作用示意

3. 色散力　任何一个分子中，由于电子的不断运动和原子核的不停振动，正、负电荷中心会在某一瞬间发生相对位移，出现瞬间偶极；这种瞬间偶极又会诱导邻近的分子产生瞬间偶极，于是邻近分子异极相邻而相互吸引，如图 5－26 所示。这种由于瞬间偶极而产生的分子之间的作用力称为色散力。极性分子之间、非极性分子之间、极性分子与非极性分子之间均存在色散力。分子越大，分子间的色散力也随之增大。

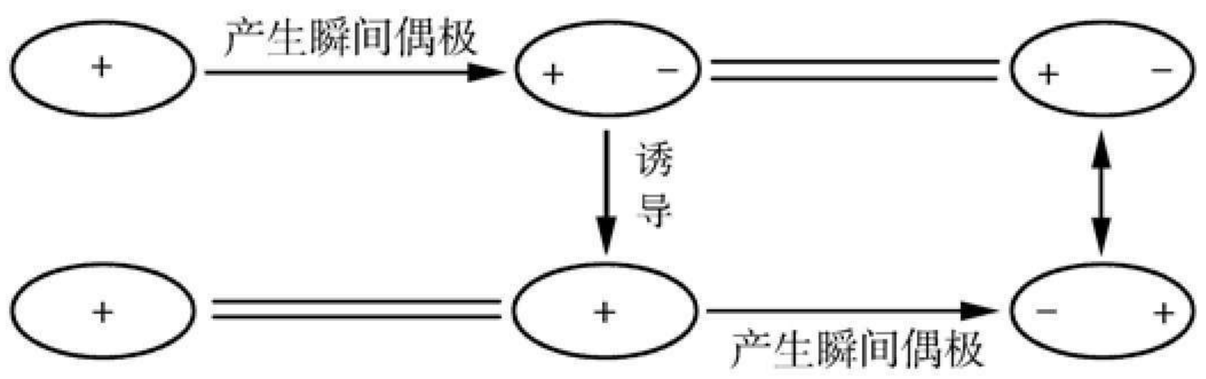


图 5－26　色散力作用示意

分子间的作用力是永远存在于分子间的一种静电作用力。取向力仅存在于极性分子之间；诱导力即存在于极性分子与非极性分子之间，也存在于极性分子相互之间；色散力则存在于任何分子之间。除强极性分子（如 H_2O、NH_3）外，大多数分子中，色散力最强，是分子间的主要作用力。分子间作用能较小，一般是几到几十 kJ/mol，比化学键能小 1～2 个数量级，并且都是短程力，作用范围只有 300～500 pm。

分子间作用力越强，拉大分子间距离所需能量就越高，分子型物质的熔点、沸点就随之升高。例如，卤素单质 F_2、Cl_2、Br_2、I_2，常态下由气体（F_2、Cl_2）到液体（Br_2），再到固体（I_2），熔、沸点逐渐升高，这是因为它们的分子依次增大，色散力依次增强，固体熔化或液体汽化时需要消耗更多能量的缘故。人们近似地由经验得出溶解度的规律——“相似相溶”，溶质易溶于极性与之相似的溶剂中；如卤化氢、氨等都易溶于水中，这是因为极性分子间有着强的取向力，可以相互溶解；I_2 和 CCl_4 都是非极性分子，分子之间的色散力较大，I_2 易溶于 CCl_4 中；而 CCl_4 与 CCl_4 分子之间、H_2O 与 H_2O 分子之间的作用力大于 CCl_4 和 H_2O 分子间的作用力，所以，CCl_4 很难溶解在 H_2O 中。但在同族元素的氢化

物，如 HF、HCl、HBr、HI 中，随着分子的依次增大，熔、沸点逐渐升高的变化中，HF 却出现反常，熔、沸点是同族氢化物中最高的（图 5－27）。与 HF 相似，H_2O、NH_3 的熔、沸点也是同族氢化物中最高的。这是因为 HF、H_2O、NH_3 分子间存在另一种更强的作用力——氢键。

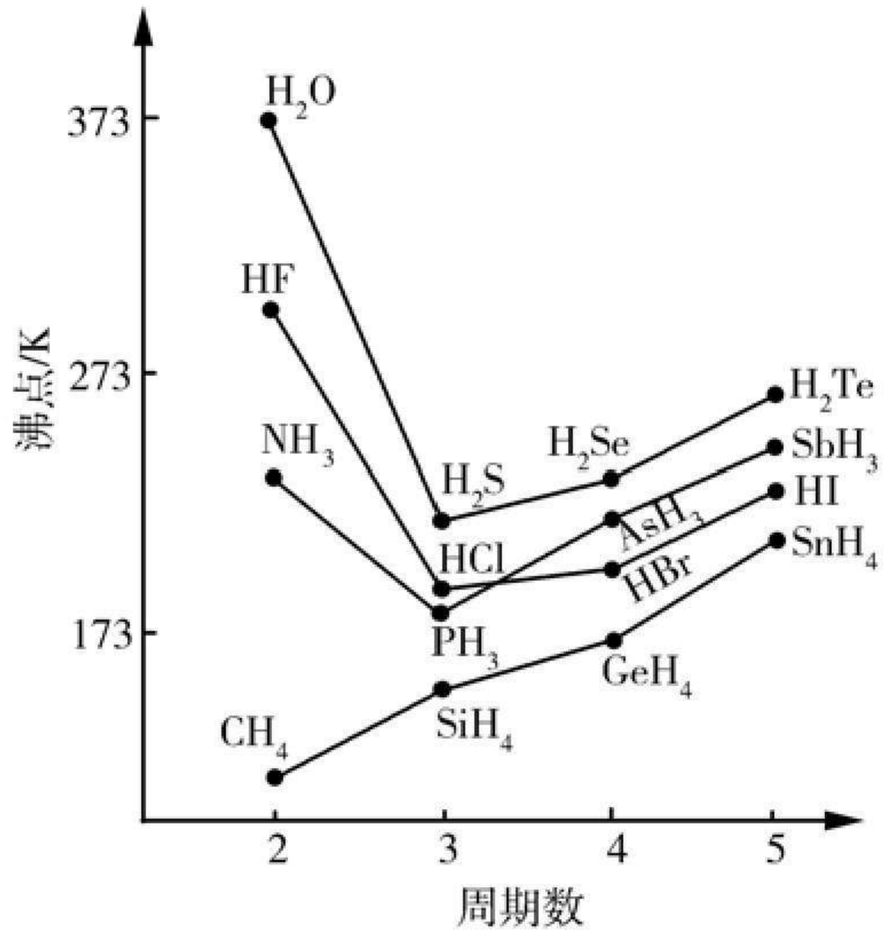


图 5－27　同族元素氢化物的沸点变化

（三）氢键

氢原子核外只有一个电子。当氢原子与电负性很大、半径较小的 F 原子形成 H—F 键时，共用电子对强烈地偏向 F 原子一方，使 H 原子几乎成为“裸露”的质子。这个半径很小、无内层电子、带有部分正电荷的氢原子很容易与附近另一个 HF 分子中含有孤对电子并带有部分负电荷的 F 原子充分靠近而产生吸引作用，这种静电吸引作用叫做氢键，如图 5－28 所示。

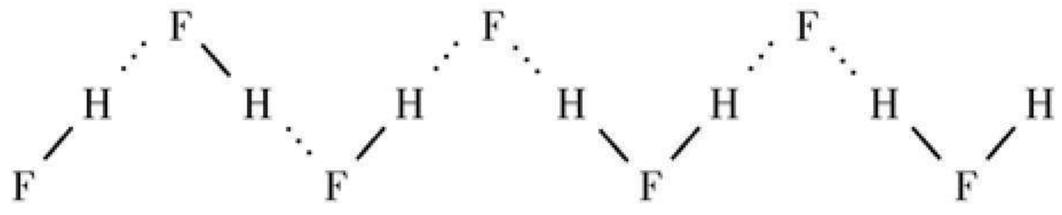


图 5－28　固体 HF 中氢键的结构

当 H 原子与电负性大、原子半径小的原子（通常为 F、O、N）结合时，就会产生氢键，可以用 X—H…Y 表示（X、Y＝F、O、N）。氢键分为分子间氢键和分子内氢键两类。

氢键的键能一般为 20～40 kJ/mol，介于化学键与范德华力之间，与范德华力的数量级相同，仅被认为是一种比较强的分子间力。但氢键具有饱和性和方向性，即分子之间氢键 X—H…Y 在一条直线上，以保持 X、Y 的最大分离，排斥力最小；每一个 X—H 中的 H 只能与一个 Y 原子形成氢键，否则因为斥力大多变得不稳定。

氢键广泛地存在于无机含氧酸及有机羧酸等大量的有机物中，特别是存在于蛋白质的多肽链中。分子间氢键的存在，使物质在固体熔化或液体汽化时，除了需要克服分子间力外，还必须破坏氢键，所以需要多消耗能量，熔点、沸点就会升高；HF、H_2O、NH_3 的熔点、沸点反常升高，就是分子间存在氢键的缘故。当溶质与溶剂分子之间存在氢键时，溶质分子与溶剂分子间存在比较强的作用力，溶质在溶剂中的溶解度就会增大，所以氨极易溶解在水中，乙醇、甘油等可以与水混溶。通过氢键，简单分子可以缔合成复杂分子，例如水分子为 $(H_2O)_n$（n＝2，3，…）；随着温度降低，缔合程度增大，分子间空隙增多，密度随之减小；在低于 0 ℃时，全部水分子组成巨大的缔合分子——冰，所以冰的密度比水小。氢键在蛋白质的结构和许多重合过程中具有非常重要的意义。

第三节　晶体结构

固态物质有两种类型，即晶状固体（简称晶体）和无定形固体（非晶体）。自然界中，

大多数固体物质是晶体。晶体是由原子、离子或分子在空间按一定规则周期性地重复排列构成的固体。周期性排列的结构特征使晶体具有如下的共同特征：

（1）具有规则的几何外形：如氯化钠晶体是立方体、石英晶体是六角柱体。

（2）呈现各向异性：即一块晶体的许多物理性质，如光学性质、导电性、热膨胀系数、机械强度等在晶体的不同方向存在差异。如石墨晶体内，平行于石墨层方向的热导率和电导率比垂直于石墨层的方向高。

（3）具有固定的熔点：如氯化钠晶体的熔点为 801 ℃，石墨晶体的熔点为 3 625 ℃。

根据组成晶体的微粒种类及微粒间作用力的不同，将晶体分成四种基本类型：离子晶体、分子晶体、原子晶体和金属晶体，本节主要介绍前三类晶体。

一、离子晶体

大多数无机盐类、活泼金属氧化物和强碱均属于离子化合物。通常情况下，离子化合物主要以晶体的形式存在，这类晶体叫做离子晶体。

1. 组成结构　离子晶体是由阴、阳离子或阴、阳离子集团在空间有规律地交替相间排列形成，具有一定的几何外形并显电中性。如典型的离子晶体 NaCl 是正立方体晶体（图 5－11），Na^+ 离子与 Cl^- 离子相间排列，每个 Na^+ 离子同时吸引 6 个 Cl^- 离子，每个 Cl^- 离子同时吸引 6 个 Na^+。不同的离子晶体，离子的排列方式可能不同，形成的晶体类型也不一定相同。

2. 基本特征　离子晶体中，阴、阳离子之间的作用力是较强烈的离子键，结合比较牢固，破坏这种结合需要比较高的能量，所以离子晶体具有较高的熔点和沸点（如 NaCl 的熔点为 801 ℃、沸点为 1 413 ℃，CaO 的熔点为 2 614 ℃、沸点为 2 850 ℃），常温下均为固体；硬度大且脆，不能导电。由于离子键的强极性，离子晶体一般易溶于水，其水溶液或熔融态都能导电，是典型的电解质。

二、分子晶体

大多数非金属单质（如卤素、H_2、N_2、O_2）、简单的非金属化合物（如 CO_2、H_2S、HCl、NH_3）、稀有气体和绝大部分的有机化合物在固态下形成的晶体均属于分子晶体，其晶体结点上的微粒是中性分子。

1. 组成结构　分子晶体中，虽然分子内部各原子之间通过共价键相结合，但整个分子独立存在于晶体的节点上，分子之间仅靠分子间作用力（范德华力）相结合。如呈面心结构的二氧化碳晶体（干冰），如图 5－29 所示，CO_2 分子分别占据立方体的 8 个顶点和 6 个面的中心位置，分子内部是以 C＝O 共价键结合，而分子间只存在色散力。另一些如固体氯化氢、氨、三氯化磷、冰等由极性键构成的极性分子，晶体中分子间存在色散力、取向力、诱导力，有的还有氢键。分子晶体中，化学式就是它的分子式。

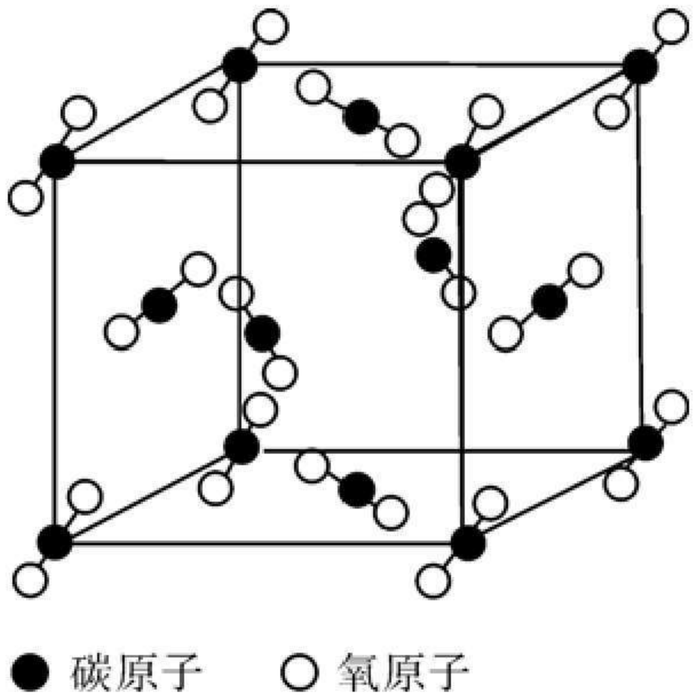


图 5－29　CO_2 的晶体结构

2. 基本特征　分子间作用力比离子键、共价键弱

得多，破坏晶体只要供给较少的能量，所以分子晶体的硬度较小，熔点较低，挥发性大，在常温下以气体或液体存在。即使在常温下呈固态的，其挥发性大，蒸气压高，常具有升华性，如碘（I_2）、萘（$C_{10}H_8$）等。由于分子电中性，分子晶体在固态和熔融态时都不导电，它们都是性能较好的绝缘材料，尤其键能大的非极性分子，如 SF_6 等，是工业上极好的气体绝缘材料。

三、原子晶体

金刚石（C）、石英（SiO_2）、金刚砂（SiC）是常见的原子晶体，其晶体节点上的粒子是原子，相邻原子间通过共价键结合形成了空间网状的结构，如图 5－30 所示，所以原子晶体又称共价晶体。在金刚石晶体中，每个碳原子被 4 个碳原子包围，通过共价键连接，形成正四面体的空间结构，并以正四面体为基本单元构成了“大分子”。原子晶体中不存在单个的分子，化学式仅表示原子数目的最简比。

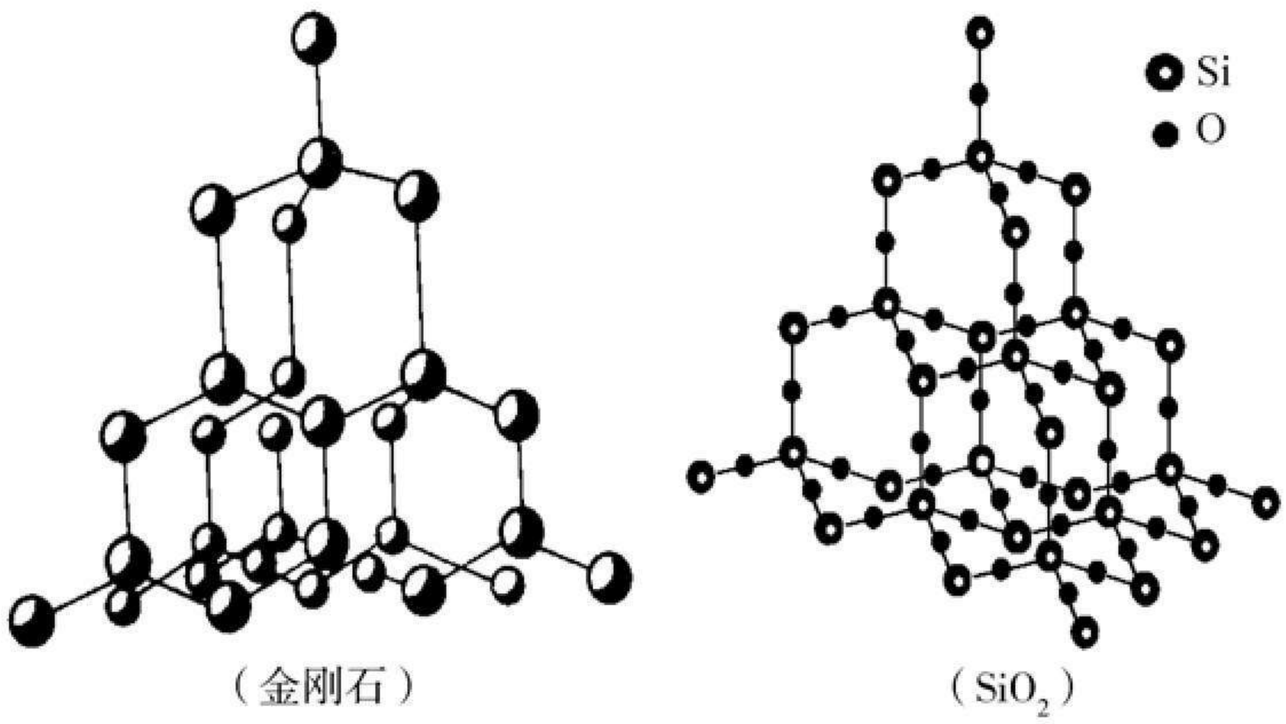


图 5－30　金刚石、SiO_2 结构

原子晶体中节点上的原子以强大的共价键相结合，破坏这种结合需要消耗较多的能量，因此原子晶体具有比离子晶体更高的熔、沸点和硬度（如金刚石的熔点＞3 350 ℃，硬度为 10），不溶于一般的溶剂，多数原子晶体为绝缘体，有些是优良的半导体材料（如硅、锗）。

以上简要介绍了离子晶体、分子晶体、原子晶体的组成结构及基本特性，另外还有金属晶体、过渡型晶体等。构成晶体的质点及结合力不同，性质会有较大差异，见表 5－10。

表 5－10　各类晶体的比较

晶体类型	组成粒子	粒子间的作用力	晶体的一般性质
离子晶体	阴、阳离子	离子键	熔点较高，硬而脆，固态不导电，水溶液或熔融态能导电
分子晶体	分子	范德华力、氢键	熔点低，硬度小，不导电
原子晶体	原子	共价键	熔点高，硬度大，不导电
金属晶体	原子、离子	金属键	有金属光泽、延展性，良好的导电、导热性

知识链接——核技术在医学上的应用

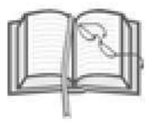
提到原子，感觉似乎距离我们十分遥远和抽象，其实不然，整个世界，都是由不同元素的原子所组成的，原子与人体健康也密切相关。“核医学”这门新兴学科，是将原子科学应用于医学，将尖端的核技术和生命科学相结合的产物。核医学的诞生为临床医学、基础医学、预防医学等多个领域提供了崭新的研究手段，应用十分广泛。目前，其用途主要有以下几个方面：

1. 诊断疾病。同位素脏器显影和放射免疫分析是两种常用的临床诊断方法。同位素脏器显影，是将放射性同位素制成的药物通过口服或注射使其进入体内，不同的药物将在不同的脏器分布，然后利用γ相机、单光子发射计算机断层仪（SPECT）、正电子发射计算机断层仪（PECT）等体外显像设备探测出放射性同位素药物发出的射线，根据其分布使脏器显影，从而检查和诊断疾病。目前，同位素脏器显影法能检测脑、肝、胆、肺、肾、骨、甲状腺等几乎所有的脏器。该方法不仅可检查组织病变，甚至可动态地观察器官功能和测定血流。放射免疫分析是利用高灵敏度的射线测量技术测定体液中各种微量物质的含量，从而检查各种疾病。放射免疫分析法灵敏度极高，含量为 $10^{-12}\sim10^{-15}\ g\cdot mL^{-1}$，甚至含量更低的样品都可用该方法检测。例如：原发性肝癌的患者，血液中甲胎蛋白的含量会明显增加，因此血液中甲胎蛋白的含量是诊断肝癌的重要指标。但是，即使原发性肝癌患者，其血液中甲胎蛋白的含量会比正常人增加15倍以上，也只能达到约 $10^{-7}\ g\cdot mL^{-1}$，这一含量使用常规检测方法将消耗大量血液。而利用放射免疫分析只需少量的血液，即可测定出其中甲胎蛋白的含量，从而诊断肝癌。放射免疫分析还可用于心肌梗死的早期诊断、怀孕的早期诊断、诊断畸胎等。

2. 治疗疾病。众所周知，在治疗癌症的许多方法中，放射性疗法是十分重要的方法之一，约65%以上的患者通过该方法治疗。放射性疗法是利用放射性核素发射出的α、β、γ射线杀死生物细胞，而癌细胞对射线又极敏感，选择不同种类及剂量的放射性核素，用特殊的方法照射不同部位的肿瘤，杀灭或抑制癌细胞，并尽可能减少对正常细胞的损害。目前，放射性同位素疗法已是临床上十分重要的治疗手段。例如：利用碘-131放出的β射线治疗甲亢、甲状腺癌；利用锶-90治疗牛皮癣、毛细血管瘤等皮肤病。

3. 医药学研究。利用中子活化分析法研究孕妇对铁的代谢情况、贫血患者的红细胞寿命等。药物研制中，则常借助于同位素示踪技术研究药物的作用原理、疗效、副作用以及在人体内的吸收、分布排泄规律。现在，这一方法已成为药物研究筛选中不可或缺的手段。

除了上述三方面的主要应用，还可利用核电池为心脏起搏器长时间供电，利用同位素示踪技术进行中医的医理和药理的研究等。总之，核技术在医学上具有广泛而重要的应用，在基础医学、临床医学、预防医学的研究中都有很大贡献。



目标检测

一、填空题

1. 在 ${}^{6}_{3}Li$、${}^{14}_{7}N$、${}^{23}_{11}Na$、${}^{24}_{12}Mg$、${}^{7}_{3}Li$、${}^{14}_{6}C$ 中：

（1）互为同位素的是_____和_____。

（2）质量数相等，但不为同位素的是_____和_____。

（3）中子数相等，质子数不相等的是_____和_____。

2. 决定原子轨道能量高低的量子数是_____，其取值是_____；决定轨道形状的量子数是_____；决定轨道伸展方向的是_____。

3. 填写下表中的空白。

原子序数	元素符号	电子排布式	价层电子构型	周期	族	金属或非金属
				3	ⅠA	
			$3s^2 3p^4$			
24						
		$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 3p^5$				
54						

二、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 下列关于$^{42}_{20}Ca$的叙述中错误的是（　　）。

A. 质量数为 20　　B. 电子数为 20　　C. 中子数为 20　　D. 质量数为 42

2. 下列各组量子数（n，l，m）中，不合理的是（　　）。

A. 2，1，0　　B. 2，2，+1　　C. 3，0，0　　D. 2，0，-1

3. 元素的性质随着原子序数的递增呈现周期性变化的主要原因是（　　）。

A. 元素原子的核外电子排布呈周期性变化　B. 元素原子的半径呈周期性变化

C. 元素的化合价呈周期性变化　　D. 元素的相对原子质量呈周期性变化

4. 下列元素的原子半径最小的是（　　）。

A. N　　B. F　　C. Mg　　D. Cl

5. 下列具有方向性的化学键是（　　）。

A. 离子键　　B. 共价键　　C. 氢键　　D. 金属键

6. 下列化合物中，含有离子键和共价键的是（　　）。

A. KCl　　B. $CaCl_2$　　C. Na_2SO_4　　D. CCl_4

三、判断题（对的打√，错的打×）

1. “头碰头”的重叠方式满足原子轨道的最大重叠，成键的电子云密集在键轴处，对核的吸引力较强，键比较稳定。（　　）

2. 化学键是原子间的作用力。（　　）

3. 离子键没有饱和性，所以每个离子周围会有无数个带反电荷的离子。（　　）

4. 元素的原子在形成共价键时成键轨道可以在任意方向重叠。（　　）

5. 原子核外电子的能量完全由电子层数 n 决定。（　　）

6. 电子层数为 4 时，可能的轨道总数为 16，可容纳的电子总数为 32。（　　）

7. 任何元素的原子都是由质子、中子和核外电子组成的。（　　）

8. 由极性键组成的分子一定是极性分子。（　　）

四、问答题

1. H_2、N_2、HCl、H_2O、CO_2、NH_3、CCl_4、NaF 中：

(1) 哪些含有离子键？哪些含有极性键？哪些含有非极性键？

(2) 哪些分子中含有 π 键？

(3) 指出其中共价分子的空间构型。

(4) 哪些分子是极性分子？哪些分子是非极性分子？

(5) 哪些分子之间存在氢键？

2. 解释下列事实。

(1) 常温下 F_2、Cl_2 是气体，Br_2 是液体，I_2 则为固体。

(2) 在卤化氢中，HCl、HBr、HI 的熔点、沸点随着相对分子质量的增大而升高，HF 的熔点、沸点却是最高的。

(3) H_2O 是极性分子，CO_2 为非极性分子。

(4) 为什么 NH_3 易溶于水，而 CH_4 则难溶于水。(提示：从“相似相溶规则”及氢键考虑)

(5) 甲烷、氨和水的相对分子质量相近，但甲烷的沸点是 111.5 K，氨的沸点是 239.6 K，水的沸点是 373 K。

(6) 邻羟基苯甲酸的熔点低于对羟基苯甲酸。

第六章　化学反应速率与化学平衡

学习目标

通过学习，了解基元反应、复杂反应、反应级数、活化能、活化分子等概念的意义；熟悉反应速率理论；认识化学平衡的特征及化学平衡常数和转化率的含义；掌握浓度、温度和催化剂等因素对化学反应速率、化学平衡的影响；培养分析、解决问题能力，为学习电离平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡和配位平衡打下基础，并在应用化学理论解决一些化工问题的同时，体会化学理论学习的重要性。

化学研究的主要对象是化学物质和化学反应。每一个理论上能够发生的化学反应必然涉及两个基本问题：化学反应进行的快慢和化学反应进行的限度。探讨这些问题对于理论研究和生产实践都有指导意义。人们一方面希望对人类生产和生活有益的化学反应进行得更快，更完全一些；另一方面又要设法抑制那些对人类不利的化学反应，如橡胶老化、药品试剂失效、金属锈蚀等。这就有必要研究化学反应速率和化学平衡两大问题。

第一节　化学反应速率

一、化学反应速率及其表示方法

不同的反应，化学反应速率是不同的。比如，火药爆炸是瞬间完成的，沉淀及中和反应有时几秒就能完成，有机合成和高分子合成过程则需要按小时计，橡胶老化和铁的锈蚀以年计，而石油和煤的形成则要以万年计。为了定量地比较化学反应的快慢，常引入用来衡量化学反应进行快慢程度的物理量——化学反应速率。

（一）化学反应速率的概念

化学反应速率是衡量化学反应进行快慢程度的物理量，即反应体系中各物质的数量随时间的变化率。化学反应速率常用符号 v 表示。对于恒容反应，化学反应速率常用单位时间内（如每秒、每分或每小时等）反应物或生成物浓度的变化来表示。

（二）化学反应速率的表示方法

1. 平均速率　平均速率是指一个化学反应在某一时间段内的反应速率。若反应从 t_1 时刻进行至 t_2 时刻，某反应物浓度或生成物的浓度从 c_1 变为 c_2，则化学反应的平均速

率为

$$\bar{v}\ (\mathrm{B}) = \pm\frac{(c_2 - c_1)}{(t_2 - t_1)} = \pm\frac{\Delta c_\mathrm{B}}{\Delta t} \qquad (6-1)$$

其中：浓度的单位一般为 mol/L，时间的单位可用秒（s）、分（min）、小时（h）等表示，常用的反应速率的单位为 mol/(L·s)、mol/(L·min)及 mol/(L·h)等。

应注意的是，由于反应物的浓度是不断减少的，为使反应速率为正值，所以用反应物浓度变化表示反应速率时，公式前取“-”号。

例如，在给定条件下，已知合成氨反应的有关数据：

	N_2	+	$3H_2$	⟶	$2NH_3$
$t_1=0$ 时，物质浓度/（mol/L）	2.0		3.0		0
$t_2=2.0$ min 时，物质浓度/（mol/L）	1.8		2.4		0.4

则反应在 2 min 内的平均速率，可分别用 N_2、H_2 或 NH_3 的浓度变化表示为

$$\bar{v}(\mathrm{N_2}) = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{1.8 - 2.0}{2 - 0} = 0.1\ \mathrm{mol/(L\cdot min)}$$

$$\bar{v}(\mathrm{H_2}) = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{2.4 - 3.0}{2 - 0} = 0.3\ \mathrm{mol/(L\cdot min)}$$

$$\bar{v}(\mathrm{NH_3}) = \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \frac{0.4 - 0}{2 - 0} = 0.2\ \mathrm{mol/(L\cdot min)}$$

对于同一化学反应，用不同的物质表示的化学反应速率有可能不同，但实质是一样的。在这里用 N_2、H_2、NH_3 三种物质表示的速率之比是 1∶3∶2，它们的比值等于反应方程式中相应物质的系数比。即

$$\bar{v}(\mathrm{N_2}) : \bar{v}(\mathrm{H_2}) : \bar{v}(\mathrm{NH_3}) = 1 : 3 : 2$$

或

$$\bar{v}(\mathrm{N_2}) = \frac{1}{3}\bar{v}(\mathrm{H_2}) = \frac{1}{2}\bar{v}(\mathrm{NH_3})$$

2. 瞬时速率　由于反应速率随时间变化而变化，要确切地表示化学反应在某一时刻的反应速率，应采用瞬时速率。瞬时速率相当于时间间隔（Δt）趋近于 0 时的反应平均速率，这时 Δc、Δt 都是无限小，可用 $\mathrm{d}c$ 和 $\mathrm{d}t$ 表示。即，瞬时速率 v 为

$$v_\mathrm{B} = \lim_{\Delta t \to 0} \pm\frac{\Delta c_\mathrm{B}}{\Delta t} = \pm\frac{\mathrm{d}c_\mathrm{B}}{\mathrm{d}t} \qquad (6-2)$$

我们常说的反应速率都是指瞬时速率，反应速率可以用作图法求得。

对于一般的化学反应

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} = d\mathrm{D} + e\mathrm{E}$$

可以选择任一物质来表示反应速率，但所表示速率数值有可能不同，它们之间的关系由方程式中的计量系数确定。即

$$\frac{1}{a}v_\mathrm{A} = \frac{1}{b}v_\mathrm{B} = \frac{1}{d}v_\mathrm{D} = \frac{1}{e}v_\mathrm{E}$$

因此，表示某一化学反应的速率，常需指明是以哪一种物质表示的反应速率。

二、化学反应的活化能与反应速率理论

（一）活化能

活化能和活化分子的概念是由阿伦尼乌斯（S. A. Arrhenius）于 1889 年最早提出来

的。活化分子是指可发生反应的高能分子。活化分子的能量必须等于或超过某一定的临界能（E_c）时，才可能发生反应。一般将活化分子的平均能量与反应物分子平均能量的差值称为活化能，用 E_a 表示，即

$$E_a = \overline{E}_{活化} - \overline{E} \qquad (6-3)$$

活化能的单位是 kJ/mol。

活化能是决定化学反应速率的一个重要因素。当温度一定时，活化能越小，反应速率越快；活化能愈大，反应愈慢。通常，一般的化学反应的活化能在 40～400 kJ/mol，大多数为 60～250kJ/mol。常温下，活化能小于 40 kJ/mol 的反应，其速率很快，一般实验方法难以测定；活化能大于 400 kJ/mol 的属于慢反应。因此，降低活化能可以有效地促进反应的进行。催化剂能加快反应速率就是通过改变反应途径、降低反应的活化能来促进一些原本很慢的化学反应得以快速进行的。

不同的分子能量可能不同，并随温度而变化。图 6－1 是不同温度下不同能量分子的分布示意图。当温度升高时，反应速率加快，是因为温度升高，不仅使气体分子的运动速率增大，在单位时间内碰撞的次数增加，更重要的是由于气体分子能量增加，使活化分子百分数增大，有效碰撞次数增加了。图 6－1 中曲线 t_1 表示在 t_1 温度下的分子分布，曲线 t_2 表示在 t_2 温度下的分子分布（$t_2 > t_1$）。温度为 t_1 时活化分子的多少可由面积 A_1 反映出来；温度为 t_2 时，活化分子的多少可由面积 $A_1 + A_2$ 反映出来。从图中可以看出，升高温度，可以使活化分子百分数增大，从而使反应速率增大。

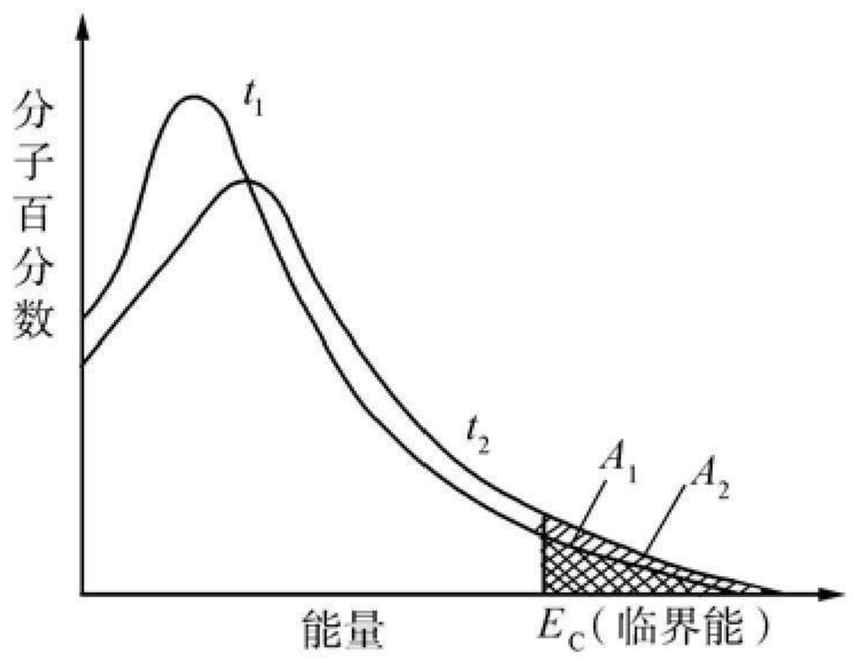


图 6－1　分子分布曲线

（二）化学反应速率理论

1. 有效碰撞理论　1918 年，美国化学家路易斯（Lewis）提出反应速率的有效碰撞理论，认为参加化学反应的分子、原子或离子发生反应的必要条件是要彼此相互碰撞，即碰撞是反应物分子之间发生化学反应的先决条件，但又不是每次碰撞都能引起反应。例如，在 973 K、101 kPa 的条件下，在反应 $2HI(g) = H_2(g) + I_2(g)$中，浓度为 10^{-3} mol/L 的碘化氢气体，分子间相互碰撞次数高达 3.5×10^{25} 次/(L·s)，如每次碰撞都能发生反应，化学反应速率 $v = 5.8\times10^{4}$ mol/(L·s)，但实际上实验测得的化学反应速率 v 只有 1.2×10^{-8} mol/(L·s)。因此，大多数分子间的碰撞都是无效的，是不能引起化学反应的。

反应物分子间发生有效碰撞，必须同时满足能量和空间的两个条件：

（1）反应物分子必须有足够的动能：活化分子之间之所以能发生有效碰撞，是由于它们的能量高，在碰撞时能使原子的外电子层相互穿透，成键电子重新排列，使旧键破裂，新键形成，从而导致反应发生。

（2）反应物分子必须按一定方向互相碰撞：即“碰撞得法”才能引起旧键断裂，形成新键。例如，在气相反应 $NO_2(g) + CO(g) = NO(g) + CO_2(g)$中，CO 和 NO_2 两个分子可有如下几种碰撞的取向（图 6－2）。

图 6－2 中，(a)、(b)、(c) 取向的碰撞是无效的，只有 (d) 取向的碰撞是有效的，

即 NO_2 分子中的 O 碰到 CO 的 C 上才有可能引起反应。

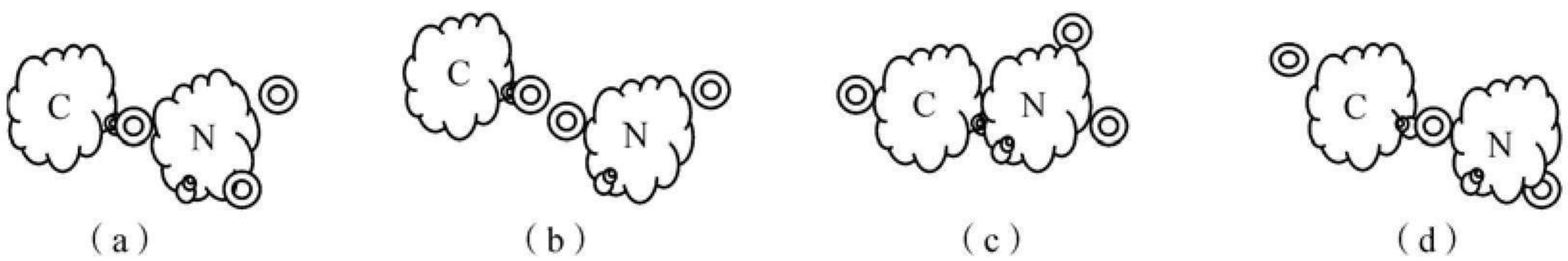


图 6－2　CO 和 NO_2 分子间几种可能的碰撞取向

碰撞理论直观明了，用于说明一些简单的反应比较成功。但由于它没有考虑到分子内部的结构，把分子看成是简单的钢球，分子间的相互作用看成机械的碰撞，因而在处理复杂分子的碰撞时得不到满意的结果。

2. 过渡状态理论　过渡状态理论又称为活化配合物理论，是 1935 年由美国物理化学家艾林（H. Eyrimg）和加拿大物理化学家波拉尼（Polanyi）等人提出的。该理论认为化学反应不是反应物分子间的简单碰撞就能完成的，而是在反应过程中要经过一个高能量的中间过渡状态，形成一种活性集团（活化配合物），然后再分解转变为产物。

例如，在化学反应 $NO_2(g) + CO(g) = NO(g) + CO_2(g)$中，当 NO_2 和 CO 的活化分子碰撞之后，就形成了一种活化配合物［ONOCO］，反应过程为

$$NO_2 + CO \rightleftharpoons [O—N—O—C—O] \rightleftharpoons N—O + O—C—O$$

反应物（始态）　活化配合物（过渡态）　生成物（终态）

活化配合物中的价键结构处于原有化学键被削弱、新化学键正在形成的一种过渡状态，其势能较高，极不稳定。因此，活化配合物一经形成就极易分解，它既可分解为产物 NO 和 CO_2，也可分解为原反应物。当活化配合物［ONOCO］中靠近 C 原子的那一个 N—O 键完全断开，新形成的 O—C 键进一步强化时，即形成了产物 NO 和 CO_2，此时整个体系的势能降低，反应即告完成。过程中的能量变化如图 6－3 所示。

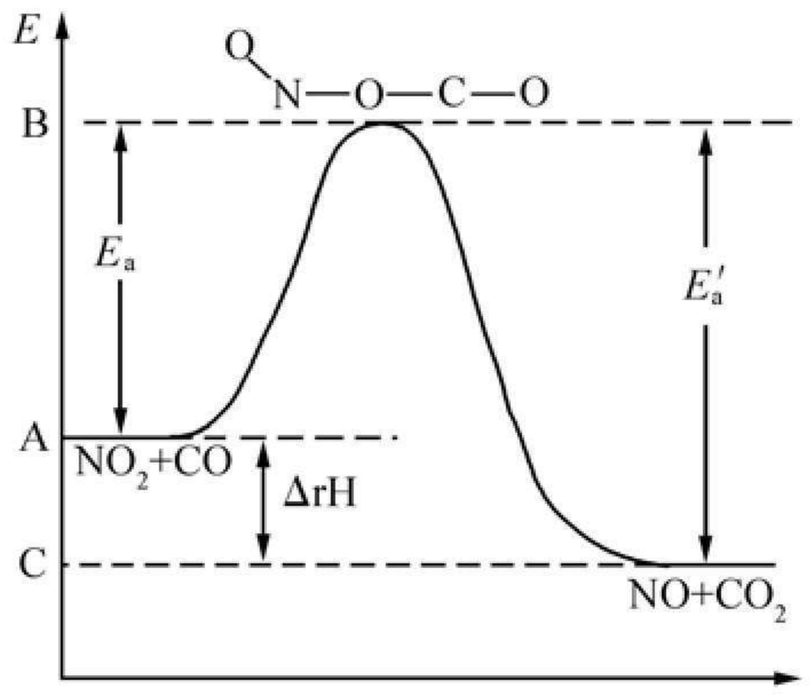


图 6－3　反应过程中势能变化示意

图 6－3 中，B 点对应的能量为活化配合物［ONOCO］的势能，A、C 点分别对应基态反应物（NO_2＋CO）分子对、基态生成物（NO＋CO_2）分子对的势能。E_a、E'_a 分别表示活化配合物［ONOCO］与基态反应物（NO_2＋CO）分子对、基态生成物（NO＋CO_2）分子对的势能差。在过渡状态理论中，把过渡态（活化配合物）较反应物分子所高出的能量称为活化能，也是指使反应进行所必须克服的势能垒。例如，反应

$$NO_2(g) + CO(g) = NO(g) + CO_2(g)$$

正向反应的活化能为 E_a，逆向反应的活化能为 E'_a，二者之差等于反应的热效应 $\Delta_r H_m$。即

$$\Delta_r H_m = E_a - E'_a = E_{正} - E_{逆} \qquad (6-4)$$

式（6－4）是热力学与动力学间联系的桥梁之一。

第二节　影响化学反应速率的因素

影响化学反应速率的主要因素是内因，即反应物本身的性质和反应的类型。但外界条件，如浓度、压强、温度、催化剂等对化学反应速率也有一定的影响。

一、浓度对反应速率的影响

（一）基元反应与质量作用定律

1. 基元反应　又称元反应，是指反应物粒子（原子、离子、分子、自由基等）在碰撞中能直接转变为产物的反应，即一步完成的反应。也称简单反应。通常，大多数化学反应的反应方程式只代表了参加反应的各物质之间的计量关系和总的结果，并非反应的实际途径。例如，氯化氢的气相合成反应的计量方程式如下：

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl \qquad (1)$$

实际上，此反应是由下列步骤进行完成的：

$$Cl_2 + M \longrightarrow 2Cl + M \qquad (2)$$

$$Cl + H_2 \longrightarrow HCl + H \qquad (3)$$

$$H + Cl_2 \longrightarrow HCl + Cl \qquad (4)$$

…

$$2Cl + M \longrightarrow Cl_2 + M \qquad (5)$$

反应(1)称为总反应，反应(2)～(5)为基元反应。反应(2)～(5)表示反应(1)的历程或反应机制。在基元反应中反应物微粒数之和称为反应分子数。常见的基元反应有单分子反应、双分子反应和三分子反应。

若一个反应包含了两个或两个以上的基元反应（步骤），则称为复合反应或非基元反应。

2. 质量作用定律　质量作用定律是由挪威化学家古尔德贝格（Guldberg. C. M.）和瓦格（Waage. P）于1863～1879年通过大量实验，总结出的一个经验规律。在一定温度下，基元反应的化学反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比，其中各反应物浓度的幂的指数即为基元反应方程式中该反应物分子式前的系数，这一规律称为质量作用定律。如基元反应

$$NO_2(g) + CO(g) \xlongequal{} NO(g) + CO_2(g)$$

根据质量作用定律，反应速率与反应物浓度的关系为

$$v = k \cdot c_{NO_2}\, c_{CO}$$

质量作用定律表明了反应速率与反应物浓度之间的关系。通常反应速率随反应物浓度的增加而增大。

（二）速率方程和反应级数

1. 速率方程　表示反应物浓度与反应速率之间定量关系的数学式，称为反应速率方程式。质量作用定律的数学式就是一种速率方程。更一般地，对于符合质量定律的反应

$$aA + bB \longrightarrow 产物$$

反应速率方程为：

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \qquad (6-5)$$

2. 反应级数与速率常数　速率方程式中，幂指数 a、b 称为反应级数，$n=a+b$ 称为反应（总）级数。反应级数越大，浓度对反应速率的影响越显著。a、b 的数值，对于基元反应等于反应方程式中，相应的计量系数；对于非基元反应其值要由实验确定。系数 k 称为速率常数，对于指定的化学反应而言，k 值是与反应物本性、温度和催化剂等因素有关，而与反应物浓度无关的常数。在相同的条件下，k 值愈大，表示反应速率愈大。

在书写或应用速率方程时应注意：

（1）质量作用定律适用于基元反应，对于某一给定的反应，若不清楚反应是否为基元反应，则只能根据实验来确定反应速率方程或反应级数。

（2）在多相反应中，纯固态或纯液态反应物的浓度可作为常数，不写入速率方程中。

（3）在稀溶液中进行的反应，若溶剂参与反应，其浓度也可视为不变的常数，故也不写入速率方程式。如蔗糖在酸性条件下的水解反应

$$\underset{\text{蔗糖}}{C_{12}H_{22}O_{11}}+H_2O\xrightarrow{H^+}\underset{\text{葡萄糖}}{C_6H_{12}O_6}+\underset{\text{果糖}}{C_6H_{12}O_6}$$

速率方程可表示为

$$v=k\cdot c_{C_{12}H_{22}O_{11}}$$

由反应的有效碰撞理论和速率方程式可知，在其他条件不变时，增加反应物的浓度，可以增大反应的速率。这是因为当增加反应物的浓度时，单位体积内的活化分子总数增加，从而增加了单位时间内反应物分子间的有效碰撞次数，导致化学反应速率加快。

对于可逆反应 $aA+bB\rightleftharpoons dD+eE$，一般正反应的速率取决于 A、B 两种物质的浓度，与 D、E 两种物质的浓度关系不大；而逆反应的速率取决于 D、E 两种物质的浓度，与 A、B 两种物质的浓度关系也不大。

固体和纯液体的浓度是一个常数，增加这些物质的量，一般不会影响反应的速率，但固体物质的反应速率与其表面积大小有关，固体物质的分散度越大，反应速率越快。

二、温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响特别显著，也比较复杂，但对大多数化学反应来说，温度升高，反应速率增大。例如：$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(g)$，在常温下反应速率极小，几乎察觉不到有 H_2O 生成，但当温度升高到 873 K 时，速率急剧增大，甚至发生爆炸。

温度对化学反应速率的影响可用碰撞理论解释：①温度升高，反应物分子运动速度加快，单位时间内反应物分子的碰撞总次数增加，有效碰撞次数也增加，因此反应速率增大。②温度升高分子能量增大，导致活化分子百分数增加，从而加快了反应速率。在上面两个原因中，第二个是主要的。

（一）范特荷甫规则

1884 年，荷兰物理化学家范特荷甫（Van't Hoff）根据大量实验事实归纳出一条经验规则：反应温度每升高 10 K，反应速率或反应速率常数一般增大 2～4 倍。即

$$\frac{k_{(T+10)}}{k_T}\approx(2\sim4) \qquad (6-6)$$

（二）阿伦尼乌斯方程式

1889 年，瑞典化学家阿伦尼乌斯（Arrhenius）根据实验结果，提出在一定的温度变

化范围内，反应速率常数(k)与温度(T)之间的定量关系——阿伦尼乌斯方程：

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \tag{6-7}$$

将式（6-7）两边取对数，得

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \tag{6-8}$$

式中：R——摩尔气体常数，8.314 J/（mol·K）；

T——热力学温度，K；

E_a——反应的活化能，kJ/mol；

A——频率因子或指前因子，是与单位时间内反应物的碰撞总数（碰撞频率）有关的特性常数，其单位与速率常数一致。

对指定的反应，在温度变化不大的范围内，A 和 E_a 都可视为不随温度变化的常数。

分析阿伦尼乌斯方程式，可以得出以下结论：

（1）对某一给定反应，A 和 E_a 可视为常数，由于温度 T 与速率常数 k 之间呈对数（或指数）关系，因此温度对速率常数和反应速率影响十分显著。

（2）当温度一定时，若几个反应 A 值相近，E_a 越大的反应 k 值越小，即活化能越大的反应进行得越慢。

（3）活化能不同的反应，温度变化对反应速率的影响程度不同。活化能越大的反应，反应速率受温度变化的影响越大。

阿伦尼乌斯方程式不仅可以定性说明温度、活化能对反应速率的影响，而且还能通过实验定量计算反应速率常数和活化能，在化学计算中具有重要意义。

例 6-1　某药物在水溶液中分解。在 323 K 和 343 K 时测得该反应的速率常数分别为 $7.08\times10^{-4}\ h^{-1}$ 和 $3.55\times10^{-3}\ h^{-1}$，求该反应的活化能和 298 K 时的速率常数。

解：用阿伦尼乌斯方程进行有关计算时，常要消去未知常数 A。方法是，设反应在温度 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 和 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

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}\right) \tag{6-9}$$

已知：$T_1 = 323$ K，$T_2 = 343$ K；$k_1 = 7.08\times10^{-4}\ h^{-1}$，$k_2 = 3.55\times10^{-3}\ h^{-1}$

代入式（6-9）得

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1}\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{8.314\ \text{J/(mol·K)}\times323\ \text{K}\times343\ \text{K}}{343\ \text{K} - 323\ \text{K}}\ln\frac{3.55\times10^{-3}\ h^{-1}}{7.08\times10^{-4}\ h^{-1}}$$

$$= 74.25\ \text{kJ/mol}$$

298 K 时速率常数 k 可按下式计算：

$$\ln k_{298} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{298 - T_1}{298\times T_1}\right) + \ln k_1$$

将求得的 E_a 值和 323K 时的 k_1 值代入上式，得

$$\ln k_{298}=\frac{74.25\times1\,000}{8.314}\left(\frac{298-323}{323\times298}\right)+\ln\ (7.08\times10^{-4})$$

$$=(-2.319)+(-7.253)=-9.572$$

求得

$$k_{298}=6.96\times10^{-5}\ (h^{-1})$$

即该反应的活化能为 74.25 kJ/mol；298 K 时的速率常数为 $6.96\times10^{-5}\ h^{-1}$。

三、催化剂对反应速率的影响

催化反应是十分重要且普遍存在的，80％～90％的化工及制药过程都应用了催化剂，酶催化反应更是动植物所不可缺少的。

（一）催化剂和催化作用

化学反应中，能显著改变一个化学反应速率而本身在反应前后组成、数量和化学性质保持不变的物质叫催化剂。催化剂的这种作用称为催化作用。凡能加快反应速率的物质叫正催化剂，能减慢反应速率的物质叫负催化剂或阻化剂。有时，反应产物也对反应本身起催化作用，这叫自催化作用。

（二）催化作用的共同特征

1. 催化剂不能改变反应的平衡规律　催化剂不能改变化学反应的平衡位置或平衡常数 K，也不能使化学平衡发生移动，只可以缩短反应到达平衡的时间。

2. 催化剂参与了化学反应过程　催化剂加快反应的速率，主要是因为催化剂参加了反应过程，改变了反应的途径，降低了反应的活化能，从而使活化分子百分数增大，有效碰撞次数增加。

如图 6－4 所示，反应 A＋B → AB，所需的活化能为 E_a。在催化剂 K 的参与下，反应按以下两步进行。

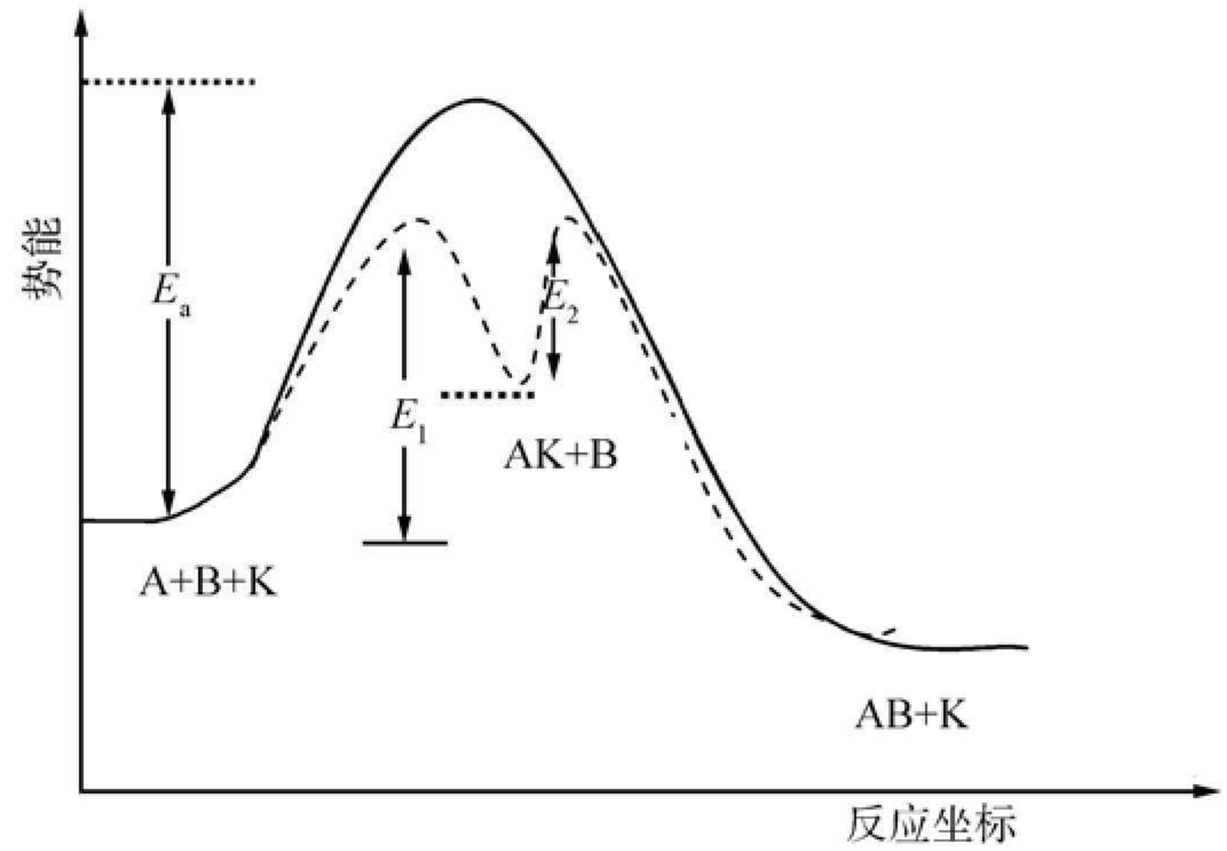


图 6－4　反应进程中能量的变化

（实线为非催化历程，虚线为催化历程）

（1）A ＋ K → AK

(2) $AK + B \rightarrow AB + K$

催化反应的新途径中两步的活化能 E_1、E_2 均小于无催化剂时的原途径的活化能 E_a，通过反应催化剂得以再生。在催化剂的作用下，绝大多数反应物分子会沿新途径转变成产物，还有少量能量高的活化分子仍可按原途径进行反应，反应速率明显加快。

3. 催化剂具有选择性　催化剂的选择性有两方面的含义，其一，不同类型的反应需用不同的催化剂，一种催化剂只能催化一种或少数几种反应；即使同一类型的反应，催化剂也往往不同，如 SO_2 的氧化用 V_2O_5 作催化剂，而乙烯氧化却用 Ag 作催化剂。其二，对同样的反应物选择不同的催化剂可得到不同的产物。例如，乙醇分别用 Cu、Al_2O_3 及 Cr_2O_3 等催化氧化，则可以分别得到乙醛、乙烯及乙醚等主要产物。

$$C_2H_5OH \begin{cases} \xrightarrow[200\sim250℃]{Cu} CH_3CHO + H_2 \\ \xrightarrow[350\sim360℃]{Al_2O_3 \text{ 或 } TbO_2} C_2H_4 + H_2O \\ \xrightarrow[250℃]{Al_2O_3} (C_2H_5)_2O + H_2O \\ \xrightarrow[400\sim450℃]{ZnO-Cr_2O_3} CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2H_2O + H_2 \\ \xrightarrow{Na} C_4H_9OH + H_2O \\ \cdots\cdots \end{cases}$$

值得一提的是，生物体内的催化剂——酶对生命的发展起着重要的作用。据研究，人体内的部分能量是由蔗糖氧化产生的。蔗糖在纯的水溶液中几年也不与氧发生反应，但在特殊酶的催化下，只需几小时就能完成反应。人体内有许多种酶，它们不但选择性高，而且能在常温、常压和近于中性的条件下加速某些反应的进行，而工业生产中不少催化剂往往需要高温、高压等比较苛刻的条件。因此，为了适应发展新技术的需要，模拟酶的催化作用已成为当今重要的研究课题，我国科学工作者在化学模拟生物固氮酶的研究方面已处于世界前列。

有催化剂参与的反应中，少量杂质往往会使催化剂的催化活性大为降低，这种现象称为催化剂中毒。因此，使用催化剂的反应中，应尽可能地保持原料的纯净。

知识链接——影响药物反应速率的因素

药物是一类特殊的化学物质，影响它们反应速度的，除浓度以外，还有温度、催化剂、水分、光线等因素，并且对它们更为敏感。

(1) 温度：每升高 10 ℃，反应速度增加 2～4 倍，对某些药物来说可能是相当准确的，但不能普遍适用，因为有些反应在 10 ℃范围内变化很迅速。例如，注射液在加热灭菌或在热带地区制备或储藏制剂，或用加热方法促使固体药物溶解等过程中，都必须充分考虑到温度对药物稳定性的影响。对热很敏感的药物如某些生物制剂（胰岛素、血管紧张素胺、缩宫素等注射剂及血清、疫苗等）和抗生素等，更应避免加热，通常应储藏于冰箱中。也有个别药物，温度降低，分解速度增大。例如，15 ℃以下甲醛的聚合反应速度比室温时增大。

(2) 水分：H_2O 常是化学反应式的必要媒介，多数反应没有水就不会进行。有些化学稳定性差的固体药物，例如阿司匹林、青霉素 G 钾（钠）盐、氯乙酰胆碱、硫酸亚铁等，

颗粒表面吸附了水分以后，虽然仍是疏散的粉末，但在固体表面形成了肉眼不易觉察的液膜，分解反应就在这液膜中进行。因此药物储藏要特别注意防潮。

（3）特殊酸碱催化：很多药物的分解反应可被 H^+ 或 OH^- 催化，此外某些药物的分解也可被 Bronsted－Lowry 酸碱理论的一切酸或碱所催化，如醋酸盐、枸橼酸盐、硼酸盐均属 Bronsted－Lowry 理论的酸或碱，可催化某些药物分解。例如磷酸、磷酸盐对青霉素 G 盐，醋酸、枸橼酸盐对氯霉素等的催化分解。

（4）光线：光和热一样，可以提供产生化学反应所必需的活化能。药物制剂的光化分解通常是由于吸收了太阳光中的紫光和紫外线引起。某些药物的氧化—还原，环重排或环改变，联合、水解等反应，在特殊波长的光线作用下都可能发生或加速，例如亚硝酸戊酯的水解，吗啡、可待因、奎宁的氧化，挥发油的聚合等。因此，很多药物及制剂都要求避光保存。

第三节　化学平衡及其规律

一个对人类有益的化学反应，其实用价值的大小，不仅取决于反应速率，更重要的是取决于反应进行的程度或限度。在一定的条件下，不同的化学反应进行的程度是不同的。有些反应进行得比较彻底，反应物几乎全部转化为生成物。但大多数化学反应进行到一定程度就达到平衡状态。

一、可逆反应与化学平衡

（一）可逆反应与不可逆反应

在众多的化学反应中，仅有少数反应能进行“到底”，即所有的反应物几乎能完全转变为生成物。例如：

$$2KClO_3 \xrightarrow[\triangle]{MnO_2} 2KCl + 3O_2$$

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \longrightarrow 6CO_2 + 6H_2O$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

这种只能向一个方向进行的反应，称为不可逆反应。

对于多数化学反应来说，在一定条件下反应既能按反应方程式从左向右进行（正反应），同时也能从右向左进行（逆反应），这种能同时向正、逆两个方向进行的反应，称为可逆反应。例如，NO 和 O_2 相互作用生成 NO_2，同样条件下 NO_2 也可分解为 NO 和 O_2，这两个反应用可逆方程式表示为

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

（二）化学平衡

可逆反应中，始终存在着正反应和逆反应这一对矛盾，在一定条件下两者可以同时进行。例如上述反应在一定温度下把 NO 和 O_2 置于一密闭容器中，反应开始后，每隔一定时间取样分析，会发现反应物 NO 和 O_2 的分压逐渐减小，而生成物 NO_2 的分压逐渐增

大。若保持温度不变，待反应进行到一定时间，将发现混合气体中各组分的分压不再随时间而改变，维持恒定，此时即达到化学平衡状态。这一过程可用反应速率解释，反应刚开始，反应物浓度或分压最大，具有最大的正反应速率 $\upsilon_{正}$，此时尚无生成物，故逆反应速率 $\upsilon_{逆}=0$。随着反应进行，反应物不断消耗，浓度或分压不断减小，正反应速率随之减小。另外，生成物浓度或分压不断增加，逆反应速率逐渐增大，至某一时刻 $\upsilon_{正}=\upsilon_{逆}$（不等于 0）（图 6-5），即单位时间内因正反应使反应物减小的量等于因逆反应使反应物增加的量。此时，宏观上各种物质的浓度或分压不再随时间而改变，达到平衡状态。但微观上反应并未停止，正、逆反应仍在进行，只是二者速率相等而已，故化学平衡是一种动态平衡。

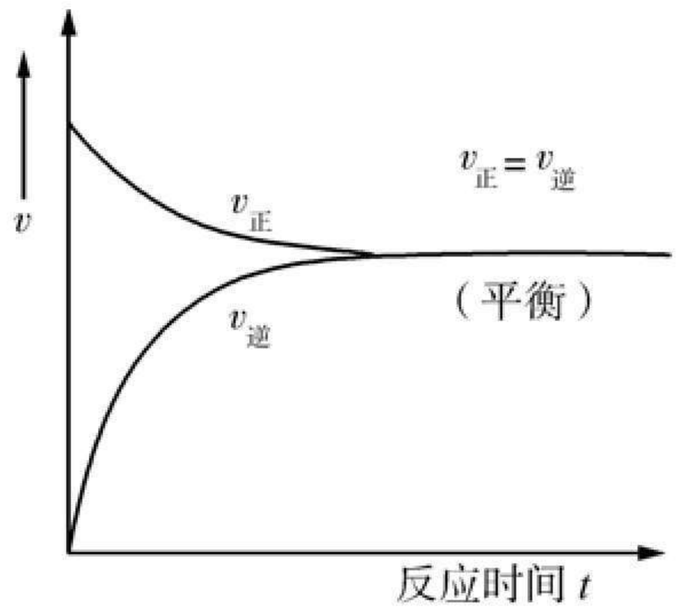


图 6-5　正、逆反应速率变化示意

一个化学反应达到平衡状态时，具有以下几个重要特征：

（1）只有在恒温条件下，封闭体系中进行的可逆反应才能建立化学平衡，这是建立平衡的前提。

（2）正、逆反应速率相等是平衡建立的条件。

（3）平衡状态是封闭体系中可逆反应进行的最大限度，各物质浓度都不随时间改变，这是建立平衡的标志。

（4）化学平衡是有条件的、相对的和可以改变的。当外界因素改变时，系统内各物质的浓度或分压就会发生变化，原有的平衡将受到破坏，直到建立新的动态平衡。

二、化学平衡常数与转化率

（一）化学平衡常数

为了定量地研究化学平衡，必须知道可逆反应达到平衡状态时，反应体系中各有关物质量之间的关系，化学平衡常数就是体现这种关系的一种数量标志。这个常数可以由实验直接测定，叫实验平衡常数；也可通过热力学公式间接求算，称标准平衡常数。

1. 实验平衡常数　可逆化学反应平衡的研究始于 19 世纪中期，人们对各种可逆反应平衡体系的组分进行取样和浓度（或分压）分析，以期找到反应处于平衡状态时的特征。结果发现在一定温度下，可逆反应达到平衡后，产物浓度系数次方的乘积与反应物浓度系数次方的乘积之比是一个常数，这个关系称为平衡定律。并将这个比值称为实验平衡常数（也称经验平衡常数），用 K_c 或 K_p 表示。

对任一可逆反应：

$$aA+bB \rightleftharpoons dD+eE$$

在一定温度下达到平衡状态时，反应物和生成物的平衡浓度（写在方括号内，单位为 mol/L）之间都存在着如下关系：

$$K_c=\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b} \qquad (6-10)$$

对于气相反应，在恒温恒压条件下，气体的分压与浓度成正比，因此，在平衡常数表达式

中，也可用平衡时各气体的分压来代替浓度。例如气体反应

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

如以 p_A、p_B、p_D、p_E 表示各气体的平衡分压，其单位为 kPa，则有

$$K_p = \frac{p_D^d \cdot p_E^e}{p_A^a \cdot p_B^b} \qquad (6-11)$$

这种通过实验测定反应物和生成物的平衡浓度或平衡分压，再根据平衡常数表达式计算得到的平衡常数称为实验平衡常数。实验平衡常数 K_c 或 K_p 一般有单位，其大小取决于反应的本性与温度，与反应物或产物的起始浓度无关。

2. 标准平衡常数　标准平衡常数也称热力学平衡常数，以 K^ϕ 表示。K^ϕ 没有单位或者说单位为 1，其大小也只取决于反应的本性与温度。K^ϕ 的值可利用反应物及产物的热力学函数计算得到。即

$$\Delta_r G_m^\phi = -RT\ln K^\phi \qquad (6-12)$$

式中：$\Delta_r G_m^\phi$——化学反应的标准摩尔吉布斯自由能变化；

R——理想气体常数；

T——反应温度；

K^ϕ——反应标准平衡常数。

标准平衡常数的表达式与实验平衡常数的表达式的形式相似，只是将实验平衡常数 K 表达式中各组分的平衡分压（或浓度）换成平衡时的相对平衡分压（p/p^ϕ）或相对平衡浓度（c/c^ϕ）。

对于一般反应：

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

系统达平衡时，其标准平衡常数的表达式为

$$K^\phi = \frac{(c_D/c^\phi)^d \cdot (c_E/c^\phi)^e}{(c_A/c^\phi)^a \cdot (c_B/c^\phi)^b} \qquad (6-13)$$

或

$$K^\phi = \frac{(p_D/p^\phi)^d \cdot (p_E/p^\phi)^e}{(p_A/p^\phi)^a \cdot (p_B/p^\phi)^b} \qquad (6-14)$$

即以配平后的化学计量数为指数的生成物的相对浓度 c/c^ϕ（或 p/p^ϕ）的乘积除以反应物的相对浓度 c/c^ϕ（或 p/p^ϕ）的乘积所得的商。由于相对浓度 c/c^ϕ（或 p/p^ϕ）是量纲为一的量，因此标准平衡常数 K^ϕ 是量纲为一的量，也无压力平衡常数和浓度平衡常数之分。

实验平衡常数 K 和标准平衡常数 K^ϕ 从来源和表面上看似有区别，但其物理意义可以用相对压力或相对浓度给予统一。实验平衡常数总压力项（或浓度项）若用相对压力（或相对浓度）表示便是量纲为一的量。为了方便，本书后面各类平衡常数，在其表达式中各组分的分压或浓度不再除以标准压力 p^ϕ 或标准浓度 c^ϕ，并统一用实验平衡常数表达式表示。如：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$K = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2}\, p_{H_2}^3}$$

$$Sn^{2+}(aq) + 2Fe^{3+}(aq) \rightleftharpoons Sn^{4+}(aq) + 2Fe^{2+}(aq)$$

$$K = \frac{[Sn^{4+}][Fe^{2+}]^2}{[Sn^{2+}][Fe^{3+}]^2}$$

书写和应用平衡常数须注意以下问题。

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

$$2SO_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad K_1=\frac{p_{SO_3}^2}{p_{SO_2}^2\ p_{O_2}}$$

如将反应方程式改写成：

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g)\rightleftharpoons SO_3(g) \qquad K_2=\frac{p_{SO_3}}{p_{SO_2}\ p_{O_2}^{\frac{1}{2}}}$$

K_1 和 K_2 的数值显然不同，两者之间存在以下关系：

$$K_1=(K_2)^2 \text{ 或 } K_2=(K_1)^{\frac{1}{2}}$$

因此，在使用平衡常数的数据时，必须注意它所对应的反应方程式。

(2) 如果在反应体系中有纯固体或纯液体参加，它们的浓度视为常数，不将它们写在表达式中，例如

$$CO_2(g)+C(s)\rightleftharpoons 2CO(g) \qquad K=\frac{p_{co}^2}{p_{co_2}}$$

$$2NOBr(g)\rightleftharpoons 2NO(g)+Br_2(l) \qquad K=\frac{p_{NO}^2}{p_{NOBr}^2}$$

在水溶液中进行的反应，无论是有水参与反应，还是有水生成，H_2O 均不写入表达式中。如醋酸（HAc）的电离：

$$HAc+H_2O\rightleftharpoons H_3O^++Ac^- \qquad K=\frac{[H_3O^+]\ [Ac^-]}{[HAc]}$$

对于非水溶液中进行的反应，若有水参加，水的浓度不能视为常数，必须书写在平衡常数的表达式中。

3. 平衡常数的意义　平衡常数为一可逆反应的特征常数，是一定条件下可逆反应进行的程度和标度。

(1) 对同类反应而言，K 值越大，反应朝正向进行的程度越大，反应进行得越完全。由于化学反应的平衡常数随温度而变化，使用时须注意相应的温度。

(2) 由平衡常数可以判断反应是否处于平衡态和处于非平衡态时反应进行的方向。对于溶液中的某可逆反应，在任意状态下各生成物浓度幂的乘积与各反应物浓度幂的乘积之比称为“反应商”，以符号 Q 表示。即

$$aA+bB\rightleftharpoons dD+eE$$

令
$$Q_c=\frac{c_D^d\cdot c_E^e}{c_A^a\cdot c_B^b}$$

式中 c_A、c_B 和 c_D、c_E 分别为各反应物和生成物的任意浓度，Q_c 可为任意数值，称为浓度商。

对气体反应：
$$Q_p=\frac{p_D^d\cdot p_E^e}{p_A^a\cdot p_B^b}$$

式中 p_A、p_B 和 p_D、p_E 分别为各反应物和生成物的任意分压，Q_p 也可为任意数值，称为压力商。

根据 K_c 与 Q_c 或 K_p 与 Q_p 的相对大小，可以判断反应进行的方向或是否达到了平衡

状态。

当 $Q_c < K_c$（或 $Q_p < K_p$）时，反应处于非平衡状态，反应将正向进行；

当 $Q_c > K_c$（或 $Q_p > K_p$）时，系统也处于非平衡状态，反应逆向进行；

当 $Q_c = K_c$（或 $Q_p = K_p$）时，系统处于平衡状态。

这一规则称为化学反应进行方向的商判据。它与热力学中吉布斯自由能判据是相一致的。

（二）平衡转化率

可逆反应进行的程度可以用平衡常数来表示，但在实际工作中，人们常用更直观的平衡转化率来表示。平衡转化率有时也简称为转化率，它是指反应达到平衡时，反应物转化为生成物的百分率，以 α 来表示：

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

若反应前后体积不变，反应物的量又可用浓度表示：

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

转化率越大，表示反应向右进行的程度越大。从实验测得的转化率，可用来计算平衡常数；反之，由平衡常数也可计算各物质的转化率。平衡常数和转化率虽然都能表示反应进行的程度，但二者有差别，平衡常数与反应的起始浓度无关，只与反应温度有关；转化率除与温度有关外，还与反应起始浓度有关，同一反应的反应物不同，转化率的数值往往不同，见表 6－1。

表 6－1　反应 $C_2H_5OH + CH_3COOH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ 的转化率与平衡常数（100 ℃）

起始浓度 c/(mol/L)		α（%）		K
C_2H_5OH	CH_3COOH	以 C_2H_5OH 计	以 CH_3COOH 计	
3.0	3.0	67	67	4.0
3.0	6.0	83	42	4.0
6.0	3.0	42	83	4.0

例 6－2　$AgNO_3$ 和 $Fe(NO_3)_2$ 两种溶液会发生下列反应：

$$Fe^{2+} + Ag^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ag$$

在 25 ℃时，将 $AgNO_3$ 和 $Fe(NO_3)_2$ 溶液混合，开始时溶液中 Ag^+ 和 Fe^{2+} 离子浓度各为 0.100 mol/L，达到平衡时 Ag^+ 的转化率为 19.4%。求：

（1）平衡时 Fe^{2+}、Ag^+ 和 Fe^{3+} 各离子的浓度；

（2）该温度下的平衡常数。

解：（1）

	Fe^{2+}	＋	Ag^+	$\rightleftharpoons$	Fe^{3+} ＋ Ag
起始浓度 c_0/(mol/L)	0.100		0.100		0
变化浓度 $c_{变}$/(mol/L)	$-0.1\times19.4\%$ $=-0.019\ 4$		$-0.1\times19.4\%$ $=-0.019\ 4$		$0.1\times19.4\%$ $=0.019\ 4$
平衡浓度 c/(mol/L)	$0.1-0.019\ 4$		$0.1-0.019\ 4$		0.019 4

$=0.080\ 6$　　$=0.080\ 6$　　$0.019\ 4$

即平衡时物质量浓度：

$$[Fe^{2+}]=[Ag^{+}]=0.080\ 6\ mol/L$$

$$[Fe^{3+}]=0.019\ 4\ mol/L$$

(2)反应的平衡常数：

$$K_c=\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]\cdot[Ag^{+}]}=\frac{0.019\ 4}{(0.080\ 6)^2}=2.99$$

即该温度下反应的平衡常数为 2.99。

例 6-3　水煤气的转化反应为：

$$CO(g)+H_2O(g)\rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$$

在 850 ℃时，平衡常数 K_p 为 1.0。在该温度下于 5.0 L 密闭容器中加入 0.040 mol CO 和 0.040 mol 的 H_2O，求该条件下 CO 的转化率和达到平衡时各组分的分压。

解：设 CO 的转化率为 α

	CO	+	H_2O	⇌	CO_2	+	H_2
起始物质的量 n_0（mol）	0.040		0.040		0		0
平衡时物质的量 n（mol）	0.040 − 0.040α		0.040 − 0.040α		0.040α		0.040α

$$p_{CO}=\frac{n_{CO}RT}{V}\qquad p_{H_2O}=\frac{n_{H_2O}RT}{V}$$

$$p_{CO_2}=\frac{n_{CO_2}RT}{V}\qquad p_{H_2}=\frac{n_{H_2}RT}{V}$$

将各物质分压代入 K_p 表达式中：

$$K_p=\frac{p_{H_2}\,p_{CO_2}}{p_{CO}\,p_{H_2O}}=\frac{\dfrac{n_{CO_2}RT}{V}\cdot\dfrac{n_{H_2}RT}{V}}{\dfrac{n_{CO}RT}{V}\cdot\dfrac{n_{H_2O}RT}{V}}$$

$$=\frac{n_{co_2}\cdot n_{H_2}}{n_{co}\cdot n_{H_2O}}=\frac{(0.040a)^2}{[0.040\ (1-a)]^2}=\frac{a^2}{(1-a)^2}$$

将 $K_p=1$ 代入

可求得　　$\alpha=50\%$

平衡时各组分的分压为

$$p_{CO}=p_{H_2O}=\frac{0.040(1-0.50)\,mol\times 8.314\ J/(mol\cdot K)\times 1\ 123\ K}{5.0\times10^{-3}\,m^3}$$

$=37.3\ kPa$

$$p_{CO_2}=p_{H_2O}=\frac{0.040\times0.50\ mol\times 8.314\ J/(mol\cdot K)\times 1\ 123\ K}{5.0\times10^{-3}\,m^3}$$

$=37.3\ kPa$

即该条件下 CO 的转化率为 50%；达到平衡时各组分的分压分别为 37.3 kPa。

三、化学平衡的移动

化学平衡状态是在一定条件下的一种暂时稳定状态，一旦外界条件（如温度、压力、浓度等）发生改变，这种平衡状态就会遭到破坏，其结果是在新的条件下建立起新的平衡

状态。这种因外界条件改变，使可逆反应从原来的平衡状态转变到新的平衡状态的过程叫做化学平衡的移动。下面分别讨论影响平衡移动的几种因素。

（一）浓度对化学平衡的影响

在一定温度下，可逆反应

$$aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$$

达到平衡时，若增加 A 的浓度，正反应速率将增加，$\upsilon_{正} > \upsilon_{逆}$（图 6－6），反应向正向进行。随着反应的进行，生成物 D 和 E 的浓度将不断增加，反应物 A 和 B 的浓度会不断减小。因此，正反应速率随之下降，而逆反应速率随之上升，当正、逆反应速率再次相等，即 $\upsilon_{正}' = \upsilon_{逆}'$时，系统又一次达到平衡。显然在新的平衡中，各组分的浓度均已改变，但其比值：$\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$仍保持不变。即化学平衡常数保持不变。

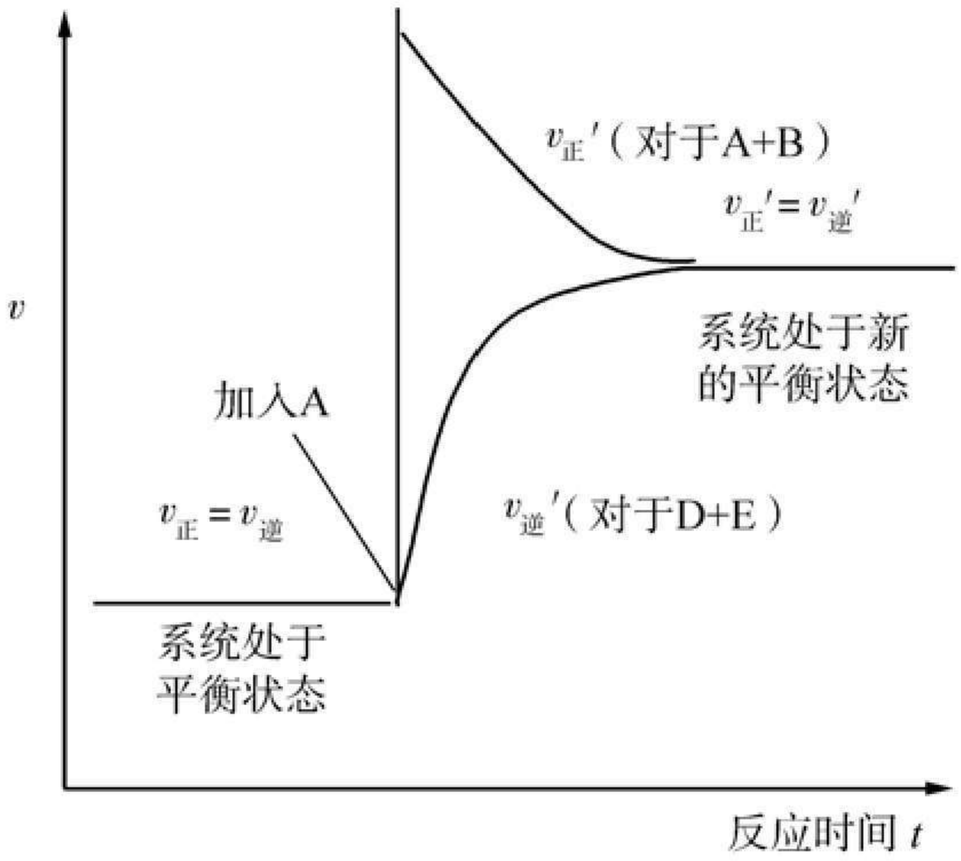


图 6－6　增大反应物浓度对平衡的影响

在上述新的平衡系统中，生成物 D 和 E 的浓度有所增加，反应物 A 的浓度也增加，但反应物 B 的浓度有所减小，反应向增加生成物的方向移动，即平衡向右移动。若增加生成物 D 或 E 的浓度，反应会向着增加反应物 A 和 B 的方向移动，即平衡向左移动。

浓度对化学平稳的影响，还可以通过有关的计算加以说明。

例 6－4　已知反应 $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + CO_2(g)$ 在 830 K 时的平衡常数 $K_c = 1.0$。

（1）若 CO 和 H_2O 的起始浓度分别为 2 mol/L 和 3 mol/L，求 CO 的平衡转化率。

（2）对上述平衡体系，保持其他条件不变，使水蒸气的浓度增大到 6 mol/L，再求 CO 转化为 CO_2 的转化率。

解：（1）设平衡时，有 x mol/L 的 CO 转化为 CO_2，则

	$CO(g)$	$+H_2O(g)$	$\rightleftharpoons H_2(g)$	$+CO_2(g)$
起始浓度（mol/L）	2	3	0	0
平衡浓度（mol/L）	$2-x$	$3-x$	x	x

根据

$$\frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2]} = K_c \quad 即 \frac{x^2}{(2-x)(3-x)} = 1.0$$

解得　$x = 1.2$ mol/L

则 CO 的平衡转化率为

$$\frac{1.2}{2} \times 100\% = 60\%$$

（2）设再次达到平衡时，又有 y mol/L 的 CO 转化为 CO_2，则

$$CO + H_2O(g) \rightleftharpoons H_2 + CO_2$$

起始浓度(mol/L)	0.8	6	1.2	1.2
平衡浓度(mol/L)	$0.8-y$	$6-y$	$1.2+y$	$1.2+y$

根据

$$\frac{[H_2][CO_2]}{[CO][H_2O]}=K_c \quad 则\frac{(1.2+y)^2}{(0.8-y)(6-y)}=1.0$$

解得　$y=0.37$ mol/L

平衡时二氧化碳的浓度　　$[CO_2]=1.2+0.37=1.57(mol/L)$

CO 的总转化率为

$$\frac{1.57}{2}\times 100\%=78.5\%$$

上述计算结果表明，在原平衡体系中增大水蒸气的浓度，可使 CO 的转化率由 60%增大到 78.5%。可见，增大反应物的浓度，可使平衡向着增大生成物浓度的正反应方向移动，并使另一与其作用的反应物转化率提高。在工业生产中，常利用这一原理使廉价原料过量，来提高贵重原料的转化率，以充分利用贵重原料。

(二) 压力对化学平衡的影响

这里的压力指总压，压力的变化对液态或固态反应的平衡影响甚微，但对有气体参加的反应影响较大。

对于有气体参加的任一可逆反应：

$$aA(g)+bB(g)\rightleftharpoons dD(g)+eE(g)$$

当 $Q_p=K_p$ 时，体系处于达到平衡状态。恒温时，增大或减小总压，体系中各气体组分的分压将同等程度地增加或减少相同的倍数。这时 K_p 保持不变，但 Q_p可能增大或减小，$Q_p\neq K_p$，化学平衡将发生移动。例如，系统的总压为原来的 x（$x>1$）倍。这时各组分气体的分压也分别增至原来的 x 倍，反应商为

$$Q_p=\frac{(xp_D)^d\cdot(xp_E)^e}{(xp_A)^a\cdot(xp_B)^b}=\frac{p_D^d\cdot p_E^e}{p_A^a\cdot p_B^b}x^{(d+e)-(a+b)}$$
$$=K_p x^{\Delta n}$$

$\Delta n=(d+e)-(a+b)$为生成物的计量系数之和减去反应物的计量系数之和。

(1) 当 $\Delta n>0$ 时，则 $Q_p>K_p$，反应向左进行。即对于气体分子数增加的反应，增加总压平衡向左移动。例如反应：

$$N_2O_4(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$$
（无色）　　（红棕色）

增大压力，平衡向左移动，系统的红棕色变浅。

(2) 当 $\Delta n<0$，则 $Q_p<K_p$，反应向右进行。即对于气体分子数减少的反应，增加总压平衡向右移动。合成氨反应：

$$N_2+3H_2\rightleftharpoons 2NH_3$$

增大压力有利于 NH_3 的合成。

(3) 当 $\Delta n=0$，则 $Q_p=K_p$，反应仍然处于平衡状态。即对反应前后气体分子数不变的反应，增加总压对平衡无影响。例如反应：

$$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$$

通过上述讨论可以得出以下结论：在其他条件不变的情况下，压力改变只对反应前后

气体分子数有变化的反应平衡系统有影响；增大压力，平衡向气体分子数减少的方向移动；减小压力，平衡向气体分子数增加的方向移动。

（三）温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与前两种情况有着本质的区别。在一定温度下，改变浓度或压力只能使平衡发生移动，平衡常数并未改变。温度的变化，常使平衡常数发生改变，从而导致化学平衡的移动。

温度对化学平衡的影响与反应的热效应有关。放出热量的反应叫放热反应（$\Delta_r H_m < 0$），放出的热量常用“+”号表示在化学方程式右边；吸收热量的反应叫吸热反应（$\Delta_r H_m > 0$），吸收的热量常用“-”号表示在化学方程式右边。对于可逆反应，若正向反应为放热反应，则逆向反应必为吸热反应，并且放出的热量与吸收的热量相等。例如：

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4 + 56.9\ kJ$$

在这个反应中，正向反应为放热反应，逆向反应为吸热反应。

对于放热反应，温度升高平衡常数 K 减小；对于吸热反应，温度升高平衡常数 K 增大。因此，温度对化学平衡的影响是：在其他条件不变时，升高温度，平衡向吸热方向移动；降低温度，平衡向放热的方向移动。

在工业生产中，要综合考虑影响化学平衡及反应速率的各种因素，采用合适的反应条件以提高产率。例如，合成氨的反应：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) + 92.22\ kJ$$

这是一个分子数减少的反应，因此增加总压将使平衡向生成 NH_3 的方向移动；这又是一个放热反应，降低温度将使平衡向放热的方向移动，有利于 NH_3 的生成。但降低温度将减小反应速率，导致 NH_3 的单位时间产率下降。因此，合成氨是在高压（10～30 MPa）、不太低的温度（一般为 500 ℃）下进行生产。

（四）催化剂与化学平衡的关系

催化剂降低了反应的活化能，因此可以加快反应速率。对于任一可逆反应来说，催化剂能同等程度地改变 $k_{正}$、$k_{逆}$ 值，因此能同等程度地加快正、逆反应速率。因为 $K = k_{正}/k_{逆}$，所以平衡常数保持不变，即催化剂不改变反应的平衡常数，因而不会使化学平衡发生移动。若在尚未达到平衡状态的反应系统中加入催化剂，可以加快反应速率，缩短反应到达平衡状态的时间，亦即缩短了完成反应所需要的时间，这在工业生产上具有重要意义。

综上所述，如在平衡系统中增大反应物浓度，平衡就会向着减小反应物浓度的方向移动；在有气体参加反应的平衡系统中，增大系统的压力，平衡就会向着减少气体分子数，即向减小系统压力的方向移动；升高温度，平衡向着吸热反应方向进行，即向降低系统温度的方向移动。1884 年由法国科学家吕·查德里（Le Chetelier）归纳出一个更为概括的普遍规律：如以某种形式改变一个平衡系统的条件之一，如浓度、压力、温度，平衡就会向着减弱这个改变的方向移动。这个规律叫做吕·查德里原理。

总之，一个化学反应的反应速率和进行的程度除由其本性决定外，还受浓度、压力、温度及催化剂等外界条件影响，这种影响表现出一定的规律，掌握这些原理，对化工和制药（剂）生产均有重要意义。

知识链接——化学动力学与治疗药物监测

使用药物是治疗疾病的主要手段之一，药物进入生物体内通过调整失调的内源性活性物质或生理生化过程，杀灭抑制病原体达到治疗疾病的目的。显然，治疗药物在作用部位的浓度或质量不足或过多便会起不到治疗作用或产生新的不良作用，甚至引起药源性疾病乃至危及生命。因此20世纪60年代治疗药物监测（therapeutic drug monitoring，TDM）作为一门新兴的学科得以诞生和发展。TDM的主要任务是通过灵敏可靠的检测方法，获得患者血液或其他生物材料中药物的浓度，获取有关药物动力学参数，利用动力学的相关理论，指导临床合理用药方案的制订和调整，并对药物中毒进行诊断和治疗，从而使药物治疗具有有效性和安全性。目前TDM在欧美发达国家已成为临床化学实验室的主要常规工作之一。

目标检测

一、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 下列说法中：①活化分子间的碰撞一定能发生化学反应；②普通分子间的碰撞有时也能发生化学反应；③活化分子比普通分子具有较高的能量；④化学反应的实质是原子的重新组合；⑤化学反应的实质是旧化学键的断裂和新化学键形成的过程；⑥化学反应实际是活化分子有合适取向时的有效碰撞。正确的是（　　）。

A. ①③④⑤　　B. ②③⑥　　C. ③④⑤⑥　　D. ②④⑤

2. 对于平衡体系 $CO(g)+2H_2(g)\rightleftharpoons CH_3OH(g)+Q$，为了增加甲醇的产量，工厂应采取的正确措施是（　　）。

A. 高温、高压　　B. 适宜温度、高压、催化剂

C. 低温、低压　　D. 低温、高压、催化剂

3. 对已达化学平衡的 $N_2(g)+3H_3(g)\rightleftharpoons 2NH_3$ 反应，减小压强时，对反应产生的影响是（　　）。

A. 逆反应速率减小，正反应速率增大，平衡向逆反应方向移动

B. 逆反应速率减小，正反应速率增大，平衡向正反应方向移动

C. 正、逆反应速率都减小，平衡向逆反应方向移动

D. 正、逆反应速率都增大，平衡向正反应方向移动

4. 放热反应 $2NO(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$ 达平衡后，若分别采取下列措施：①增大压强，②减小 NO_2 的浓度，③增大 O_2 浓度，④升高温度，⑤加入催化剂，能使平衡向产物方向移动的是（　　）。

A. ①②③　　B. ②③④　　C. ③④⑤　　D. ①②⑤

5. 在其他条件不变时，增加反应物的浓度或分压，下列物理量保持不变的是（　　）。

A. Q_c　　B. Q_p　　C. K_c　　D. [B]

二、填空题

1. 可逆反应 $2Cl_2(g)+2H_2O(g)\rightleftharpoons 4HCl(g)+O_2(g)$（正反应为吸热反应），在一定条件下达到平衡后，分别采取下列措施，结果将如何？（填“增大”、“减小”或“不变”）：

（1）降低温度，Cl_2 的转化率_____；$\upsilon_{正}$_____；

（2）保持容器体积不变，加入 He，则 HCl 的物质的量_____。

2. 已知：$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)+Q$，$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)+Q$，回答下列问题：

（1）从影响速率和平衡的因素分析，要有利于 NH_3 和 SO_3 的生成，理论上应采取的措施是_____。实际生产中采取的措施分别是_____。

（2）在实际生产合成氨过程中，要分离出氨气，目的是_____；而合成 SO_3 过程中，不需要分离出 SO_3，原因是_____。

3. 对于下列反应：$2SO_2+O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$，如果 2 min 内 SO_2 的浓度由 6 mol/L 下降为 2 mol/L，那么，用 SO_2 浓度变化来表示的化学反应速率为_____，用 O_2 浓度变化来表示的反应速率为_____。如果开始时 SO_2 浓度为 4 $mol \cdot L^{-1}$，2 min 后反应达平衡，若这段时间内 $\upsilon(O_2)$为 0.5 mol/(L·min)，那么 2 min 时 SO_2 的浓度为_____。

三、判断题（对的打√，错的打×）

1. 根据反应式 $2P+5Cl_2 \rightleftharpoons 2PCl_5$ 可知，如果 2 mol 的 P 和 5 mol 的 Cl_2 混合，必然生成 2 mol 的 PCl_5。（　　）

2. 任何可逆反应在一定温度下，不论参加反应的物质浓度如何不同，反应达到平衡时，各物质的平衡浓度相同。（　　）

3. 可逆反应达到平衡后，增加反应物浓度会引起 K_c 改变。（　　）

4. 一个反应体系达到平衡时的条件是正逆反应速率相等。（　　）

四、问答题

1. 什么叫化学反应速率？

2. 化学平衡状态有哪些特征？

3. 平衡状态的浓度商或压力商，就是反应的平衡常数。这种说法对吗？

五、综合计算题

已知反应 $N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$的 $K_c=0.100(273K)$。判断在 273 K 时，下列各种起始状态反应自发进行的方向。

状态	起始浓度/（mol/L）		
	c_{N_2}	c_{O_2}	c_{NO}
Ⅰ	0.81	0.81	0.0
Ⅱ	0.98	0.68	0.26
Ⅲ	1.0	1.0	1.0

第七章　溶液中的酸碱平衡

学习目标

通过酸碱电离理论和质子理论、电解质的电离、溶液的酸碱性和pH值计算及近似测定、缓冲溶液、盐类的水解等知识的学习，掌握弱电解质的电离及其有关计算，了解pH值的意义及近似测定；掌握缓冲溶液的作用原理及有关的基本计算；理解各种盐类水解的实质及影响水解平衡的各种因素。逐步具备在实际工作或生活中理解、分析有关问题，并利用电解质溶液的相关知识解决实际问题。

第一节　酸碱理论

人们对酸碱的认识和了解是由表及里、由浅入深、由感性到理性、由现象到本质的过程。最初人们把可以使石蕊变红的一类物质称为酸，而把有滑腻感、有涩味（类似未成熟的柿子、香蕉的单宁口感），可以使石蕊变蓝的一类物质称为碱。英国的玻意耳最早系统地提出了酸、碱概念，为酸和碱下了比较科学的定义："所有的酸都是氢的化合物，但其中的氢必须是能够很容易地被金属所置换的。碱则是能够中和酸并产生盐的物质。"但他不能解释为什么有的酸强，有的酸弱等问题。直至19世纪初，这一问题由阿伦尼乌斯建立的酸碱电离理论得以解决。

一、酸碱电离理论

阿伦尼乌斯酸碱电离理论是大众最熟知的经典酸碱理论。主要有以下要点：

1. 酸碱的定义　电离理论提出的酸碱概念是："酸、碱是一种电解质，它们在水溶液中会离解，能离解出氢离子的物质是酸；能离解出氢氧根离子的物质是碱。"

2. 酸性与碱性的强弱　由于水溶液中的氢离子和氢氧根离子的浓度是可以测量的，所以电离理论第一次从定量的角度来描写酸碱的性质和它们在化学反应中的行为，指出各种酸碱的电离度可以大不相同，有的达到90%以上，有的很小，于是就有强酸和弱酸、强碱和弱碱之分。强酸和强碱在水溶液中完全电离；弱酸和弱碱则部分电离。阿伦尼乌斯还指出，多元酸和多元碱在水溶液中是分步电离的，能电离出多个氢离子的酸是多元酸；能电离出多个氢氧根离子的碱是多元碱，它们在电离时都是分步进行的。

3. 酸碱反应的实质　电离理论认为酸碱中和反应是酸电离出来的氢离子和碱电离出来的氢氧根离子之间的反应：

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

4. 酸碱电离理论的特点　以电离理论为基础定义酸和碱，对酸碱强度进行定量描述，可用于 pH 值、电离度及电离常数等计算和表示，使人们对酸和碱的本质有了极为深刻的了解。因此，可以说阿伦尼乌斯的酸碱理论是酸碱理论发展的重要里程碑。这一理论在化学的发展进程中起了重要的作用，至今这一理论仍在化学各领域被广泛应用。但阿伦尼乌斯酸碱理论也遇到一些难题，例如在没有水存在时，也能发生酸碱反应，像氯化氢气体和氨气反应生成氯化铵，这些物质都未电离；碳酸钠在水溶液中并不电离出氢氧根离子，但它却是一种碱。

二、酸碱质子理论

1923 年丹麦的布朗斯特（J. N. Bronsted）和英国的劳里（T. M. Lowry）提出的酸碱质子理论大大地扩大了酸碱的范围，使酸碱理论的适用范围扩展到非水体系乃至无溶剂体系。

（一）酸碱的定义

布朗斯特和劳里提出的酸碱定义是：“凡是能给出质子（H^+）的物质都是酸，凡是能接受质子的物质都是碱。”即酸是质子的给予体，酸给出质子后剩余的部分是碱；碱是质子的接受体，碱接受质子后即成为酸。酸和碱的关系可用下式表示：

$$\text{酸(HA)} \rightleftharpoons H^+ + \text{碱}(A^-)$$

$$HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$$

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$$

$$NH_4^+ \rightleftharpoons H^+ + NH_3$$

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

从上述例子可以看出：酸和碱既可以是中性分子，也可以是阴离子或阳离子。例如 HCl、HAc 是分子酸，而 NH_4^+、HCO_3^- 是离子酸，Cl^-、CO_3^{2-} 是离子碱等。还有些物质如H_2O、HCO_3^- 和 $H_2PO_4^-$ 等既能给出质子，又能接受质子，这类物质称为两性物质。

（二）共轭酸碱对

根据酸碱质子理论，酸和碱是相互关联、相互依存的。酸（HA）失去一个质子变成相应的碱（A^-），碱（A^-）得到一个质子变成相应的酸（HA），这种酸碱相互依存、相互转化的关系称为共轭关系，并把组成上仅相差一个质子的一对酸、碱，称为共轭酸碱对。共轭酸比其共轭碱只多一个质子。即

$$\text{共轭酸} \rightleftharpoons H^+ + \text{共轭碱}$$

在一对共轭酸碱对中，共轭酸的酸性愈强，其共轭碱的碱性愈弱；反之亦然。

（三）酸碱反应实质

根据酸碱质子理论，酸碱反应的实质就是两个共轭酸碱对之间质子的传递。在反应

中，酸给出质子转化为它的共轭碱，碱接受质子转化为它的共轭酸。作为酸，放出的质子必须为另一碱所接受；作为碱，也只能从其他酸获得质子。例如：

$$\overset{H^+}{\curvearrowright}\quad HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + Cl^-$$

酸$_1$　碱$_2$　　酸$_2$　　碱$_1$

反应过程中，酸 1（HCl）将质子传递给碱 2（NH_3）后，分别转变成碱 1（Cl^-）和酸 2（NH_4^+）。酸碱反应总是由较强的酸与较强的碱作用，向着生成较弱碱和较弱酸的方向进行。上述反应，无论在水溶液、苯或气相中，反应实质都是一样。所以，酸碱质子理论不仅适用于水溶液，也适用于非水溶液和无溶剂体系。

酸碱质子理论扩大了酸碱反应的范围，酸碱反应不仅包括通常所说的中和反应，而且还包括酸碱解离反应和盐类物质的水解反应。这些反应的实质都是质子的传递过程。例如

中和反应：$\overset{H^+}{\curvearrowright}\quad H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O + H_2O$

解离反应：$\overset{H^+}{\curvearrowright}\quad HAc + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Ac^-$

水解反应：$\overset{H^+}{\curvearrowright}\quad H_2O + Ac^- \rightleftharpoons HAc + OH^-$

（四）酸碱质子理论的特点

（1）扩大了酸、碱的范围：只要能够释放出质子的物质，不论它是在水溶液中或是非水溶剂、熔融状态、气相反应中，它们都是酸，能接受质子的都是碱。例如 NH_4^+、HCO_3^-、HS^-、$H_2PO_4^-$、H_2O 都是酸，而 NH_3 和 Na_2CO_3、Cl^-、Br^-、HSO_4^-、SO_4^{2-} 等都是碱。中和反应、酸和碱的解离、水的自递、盐的水解等反应都属于酸碱反应。

（2）体现了酸和碱具有相对性：有些物质既可以是酸也可以是碱。是酸还是碱，取决于它在具体的酸碱反应中的作用。例如 HCO_3^-，与 NaOH 反应时释放出质子，此时它是一种酸：

$$HCO_3^- + NaOH = Na^+ + CO_3^{2-} + H_2O$$

与 HCl 反应时，它又接受质子，则是一种碱：

$$HCO_3^- + HCl = CO_2 + H_2O$$

当然，酸碱质子理论也有解释不了的问题，不能用于非质子溶剂体系。例如无法解释 $BaO + SO_3 = BaSO_4$ 的反应是酸碱反应。

在历史上还有多种酸碱理论，其中包括：路易斯酸碱理论（Lewis 酸碱电子理论）及酸碱溶剂理论、软硬酸碱理论。这些理论各有利弊，关于酸和碱的概念及其理论仍有待进一步完善。

第二节　电解质的电离

一、电解质

（一）电解质与非电解质

实验发现，物质的水溶液在导电性方面有很大的差别。例如 NaOH、NaCl、HCl、HNO_3 等物质的水溶液的导电能力较强，CH_3COOH、NH_3 水溶液的导电能力较弱，而另一类物质如 CH_3CH_2OH、$C_{12}H_{22}O_{11}$（蔗糖）等的水溶液则不能导电。根据物质的水溶液在导电性上的差别，我们可以将物质分为电解质和非电解质两类。凡是在水溶液（或在熔融状态下）能导电的物质称为电解质；反之就是非电解质。无机物中的酸、碱、盐都是电解质，而乙醇、蔗糖以及大部分有机物均属于非电解质。

（二）强电解质与弱电解质

根据溶液导电能力的强弱，电解质又可分为强电解质和弱电解质，在水溶液中能完全电离的电解质称为强电解质，在水溶液中仅能部分电离的电解质称为弱电解质。强酸（HNO_3、H_2SO_4、HCl、HBr、HI、$HClO_4$等）、强碱［KOH、NaOH、$Ba(OH)_2$等］及大多数盐类（$PbAc_2$、$HgCl_2$等少数盐除外）均是强电解质。弱酸［CH_3COOH（简写为HAc）、H_2CO_3、HCN、H_2S等］、弱碱（$NH_3 \cdot H_2O$、CH_3NH_2、$C_6H_5NH_2$等）都是弱电解质。

应当指出，强电解质与弱电解质之间并没有绝对严格的界限，以上电解质的分类是以水作为溶剂的，如溶剂不同，则分类的情况就可能不同，在不同的条件下，电解质的强弱常会发生变化。如 HAc 在水溶液中是弱酸，但以液氨作溶剂时，则表现为强酸。因此，不要把电解质的分类看成是绝对的、一成不变的。

二、电解质的电离过程

不同的电解质溶液在导电能力上有较大差别，主要是由于电解质的本质，即化学键的性质及在溶液中的行为不同引起的。例如在 NaCl 晶体里含有 Na^+ 和 Cl^-，它们之间存在着较强的吸引作用，使 Na^+ 和 Cl^- 不能自由移动，因而食盐晶体不能导电。当食盐在水里溶解时，由于水分子的作用，减弱了 Na^+ 和 Cl^- 之间的吸引力，使食盐晶体离解成自由移动的 Na^+ 和 Cl^-，在电场的作用下可分别向阴、阳两极移动，因而食盐溶液能导电。其溶解电离过程如图 7－1 所示。

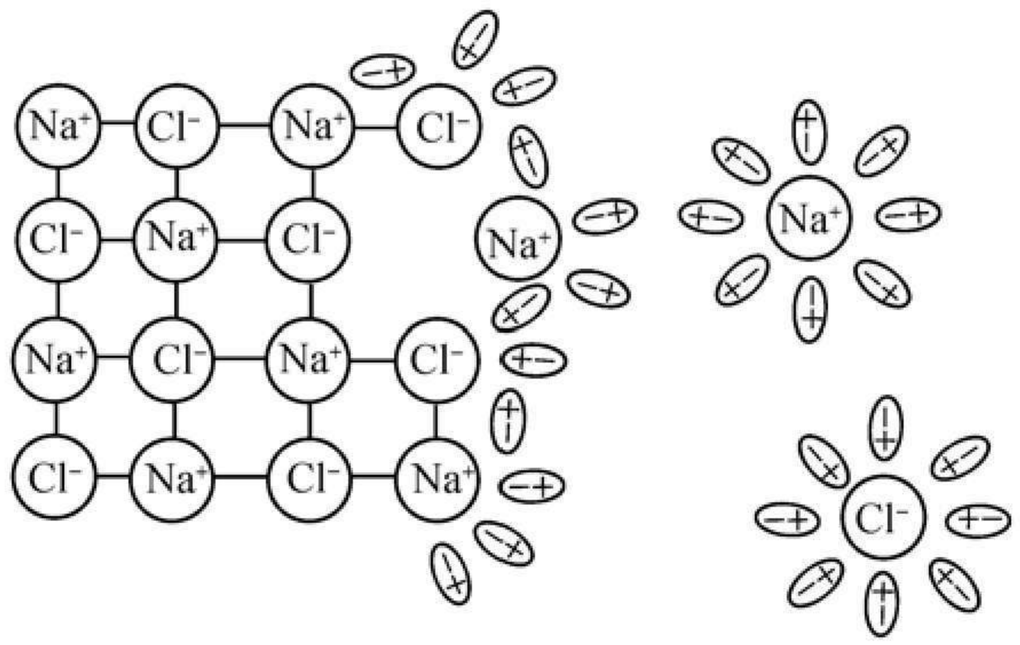


图 7－1　NaCl 溶解示意

食盐晶体受热熔化时，也能产生可以自由移动的 Na^+ 和 Cl^-，因而食盐在熔融状态下也能导电。电解质在水溶液中或熔化状态下形成可自由移动离子的过程叫电解质的电离或

解离。

氯化氢（HCl）为极性共价化合物，溶于水后，由于与水分子异端相邻而互相吸引使氯化氢分子逐渐变形，最后导致氯化氢分子中的共价键断裂，同时形成水合的、可自由移动的氢离子 H^+ 和氯离子 Cl^- 进入水中，所以氯化氢的水溶液——盐酸也能导电。氯化氢的溶解解离过程，如图 7－2 所示。

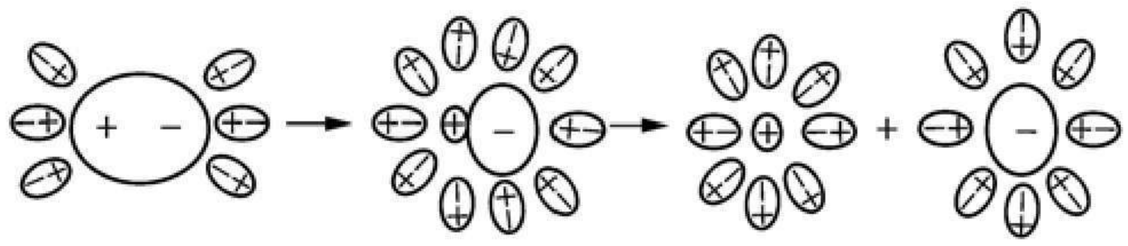


图 7－2　HCl 溶解解离过程示意

由于强电解质在水溶液中能全部电离，溶液中的电解质主要是以正、负离子的形式存在，故具有很强的导电性。弱电解质在水溶液中的电离过程与强电解质基本相同，只是电离程度较小，存在着可逆平衡。它们在溶液中主要以分子状态存在，离子浓度较小，故导电性较差。

第三节　弱电解质的电离平衡

一、电离平衡和电离常数

弱电解质在水溶液中，一方面受水分子的作用解离成离子进入到溶液中，另一方面已电离的离子又可互相碰撞结合成分子，即弱电解质的电离是个可逆过程。根据化学平衡原理，当正、逆反应速率相等时，弱电解质在溶液中的电离就建立了平衡，这种平衡称为电离平衡。

以 HAc 的电离为例，电离过程可表示为

$$HAc \underset{\text{结合}}{\overset{\text{电离}}{\rightleftharpoons}} H^+ + Ac^-$$

在一定温度下，达到平衡时，溶液中各种离子浓度和分子浓度是一定的，离子浓度的乘积与未电离的分子浓度之比是个常数，称电离平衡常数或电离常数，用 K_i 表示。

$$K_i = \frac{[H^+] \cdot [Ac^-]}{[HAc]} \qquad (7-1)$$

K_i 值的大小，反映了弱酸解离程度的大小。K_i 值愈大，表示弱电解质电离程度越大；K_i 值愈小，表示弱电解质电离程度越小。如 25 ℃时，$K_{HCOOH} = 1.8 \times 10^{-4}$；$K_{HAc} = 1.8 \times 10^{-5}$，说明电解质 HAc 更弱。

一般用 K_a 表示弱酸的电离常数，用 K_b 表示弱碱的电离常数。

电离常数 K_i 一般不受浓度的影响，受温度的影响也不显著。电离常数可以通过实验测得，部分常见弱电解质的电离常数 K_i 见书附录Ⅲ。

二、电离度

（一）电离度的概念

电解质的电离度是指解离平衡时，已解离的电解质分子数与解离前分子总数的比值，

通常用符号 α 表示，即

$$\alpha=\frac{\text{已电离的溶质的分子数}}{\text{未电离前溶质的分子总数}}\times 100\%$$

或

$$\alpha=\frac{\text{已电离的溶质的量浓度}}{\text{未电离前溶质的量浓度}}\times 100\%$$

强电解质在溶液中是全部被离解的，不存在未电离的分子，所以理论上强电解质的电离度是100%。但是，实验测得的强电解质在溶液中的电离度往往小于100%。这主要是因为离子是一种带电荷的粒子，每一个离子的运动都要受到其他带相反电荷离子的影响。在强电解质溶液中，离子浓度较大，带相反电荷的离子的相互牵制作用较强，使离子不能完全地自由移动，因而影响了溶液的导电能力，使实验中所测得的电离度数据总是小于100%。实验所测得的电离度称表观电离度。

电离度也可以定量地表示弱电解质的相对强弱，相同条件下，电解质越弱，其电离度越小。一般将浓度为 1 mol/kg 电解质溶液中电离度大于 30%的电解质都称为强电解质，电离度小于 5%的称为弱电解质，介于两者之间的都为中强度电解质。

（二）影响电离度的因素

影响电离度（解离度）的因素主要有以下四个方面：

1. 电解质的性质　电解质的分子结构是决定其解离度大小的主要原因，离子化合物和强极性共价化合物在水溶液中受水分子的引力较大，离子间的引力减弱，故能完全解离；弱极性共价化合物，由于极性小，水分子对它的引力较小，而分子中原子之间结合又较牢固，较难解离，故解离度小。

2. 溶液的浓度　溶液浓度越小，电解质的解离度越大。这是因为溶液的浓度越小，单位体积内离子数越少，离子相互碰撞重新结合成分子的机会就越少，解离度就越大。相反，浓度增大，解离度减小。

3. 温度　因为解离是一个吸热过程，一般温度越高，解离度越大。

4. 溶剂的性质　溶剂的极性越大，电解质的解离度也越大。例如 NaCl 在极性溶剂水中完全解离，是强电解质。但是在弱极性或非极性的有机溶剂中，则很难解离。

因此，讨论电解质的解离度时，必须指明溶液的浓度和温度。若无特别指明，一般情况下是以水为溶剂的。

三、多元弱酸的电离平衡

所谓多元酸，是指在溶液中可能电离出两个或两个以上的 H^+ 的酸，如 H_2SO_4、$H_2C_2O_4$、H_2CO_3 为二元酸，H_3PO_4 为三元酸。值得注意的是，以分子式中含有几个氢原子来判断是几元酸有可能发生错误，例如 CH_3COOH、H_3PO_2 等尽管含有较多的 H 原子，但它们都不是多元酸，因为它们只能电离出一个 H^+ 离子。

多元酸中除个别的酸，如 H_2SO_4、H_3PO_4 等以外，都是强度不同的弱酸，在溶液中的电离过程是分步电离的。所谓“分步电离”是指 H^+ 逐步解离，且每一步电离都有一个电离常数。例如 H_2CO_3：

第一步电离为：　$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$，$K_{a1}=4.3\times10^{-7}$

第二步电离为：　$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$，$K_{a2}=5.6\times10^{-11}$

式中 K_{a1} 和 K_{a2} 分别表示 H_2CO_3 第一步和第二步电离的电离常数。通常情况下，多元弱酸的 $K_{a1} \gg K_{a2} \gg K_{a3}$…因此溶液中的 H^+ 离子基本上来自第一步电离。在近似计算多元弱酸溶液中的 H^+ 离子浓度时，常可忽略第二步以及以后各步电离所产生的 H^+ 离子，只用第一步电离常数 K_{a1} 进行计算就可以了。

四、电离度和电离常数的计算

电离度和电离常数都可以表示弱电解质的相对强弱，两者既有联系又有区别。根据平衡原理，可进行弱电解质的电离常数（K_i）、电离度（α）及离子平衡浓度之间的计算。

例 7-1　计算 0.10mol/LHAc 溶液中的 H^+ 浓度及电离度 α（已知 $K_{HAc}=1.76\times10^{-5}$）。

解：设电离平衡时，已电离的 HAc 浓度为 x mol/L，则$[H^+]=[Ac^-]=x$ mol/L

	HAc	$\rightleftharpoons$	H^+	+	Ac^-
起始浓度（mol/L）	0.10		0		0
平衡浓度（mol/L）	$0.10-x$		x		x

由　　$$K_{HAc}=\frac{[H^+][Ac^-]}{[HAc]}$$

得　　$$\frac{x^2}{0.10-x}=1.76\times10^{-5}$$

$K_{HAc}=1.8\times10^{-5}$ 比较小，上述计算可作近似处理，即 $0.10-x\approx0.1$

$$x^2=1.8\times10^{-6}$$

$$x=1.34\times10^{-3}$$

$$[H^+]=x=1.34\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

则　　$$\alpha=\frac{1.34\times10^{-3}}{0.10}\times100\%=1.34\%$$

即电离度 $\alpha=1.34\%$，说明在 0.10 mol/LHAc 溶液中，10 000 个 HAc 中只有 134 个发生了解离。

例 7-2　已知 25 ℃时，0.2 mol/L 氨水的电离度为 0.934%，求溶液中 OH^- 离子浓度及电离常数 $K_{NH_3\cdot H_2O}$。

解：设平衡时　$[OH^-]=x$ mol/L

	$NH_3\cdot H_2O$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
起始浓度（mol/L）	0.20		0		0
平衡浓度（mol/L）	$0.20-x$		x		x

因为　　$$\alpha=\frac{\text{已电离的溶质的量浓度}}{\text{未电离前溶质的量浓度}}\times100\%$$

所以　　$$0.934\%=\frac{x}{0.20}\times100\%$$

$$x=1.87\times10^{-3}$$

$$[OH^-]=1.87\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$K_{NH_3\cdot H_2O}=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3\cdot H_2O]}=\frac{(1.87\times10^{-3})^2}{0.2-1.87\times10^{-3}}=1.75\times10^{-5}$$

电离平衡常数是化学平衡常数的特例，因而它与浓度无关，而与温度有关；电离度是转化率的一种特例，它随浓度的增加而降低。二者之间有一定的定量关系。一元弱电解质的电离度 α 与电离平衡常数 K_i 的关系为：

$$K_i = c\alpha^2 \qquad 或 \qquad \alpha = \sqrt{\frac{K_i}{c}} \tag{7-2}$$

这个公式反映了电离度、电离常数及溶液浓度之间的关系。同一电解质的电离度与其浓度的平方根成反比，即当溶液稀释时，其电离度增大。这种关系也叫稀释定律。表 7-1 是几种不同浓度 HAc 溶液的电离度和电离常数。

表 7-1　不同浓度 HAc 溶液的电离度和电离常数

溶液浓度/（mol/L）	电离度 α/%	电离常数 K_i
0.2	0.938	1.76×10^{-5}
0.1	1.33	1.76×10^{-5}
0.02	2.96	1.76×10^{-5}
0.001	13.3	1.76×10^{-5}

从表 7-1 看出，在同一温度下，不论醋酸的浓度如何变化，电离常数不变，而电离度相差很大。因此，用电离常数比较同类型弱电解质的相对强弱，在实际应用中更为重要。

五、同离子效应

电离平衡与其他平衡一样，都是相对的和暂时的。一旦外界条件发生变化，这种平衡就遭到破坏，又在新的条件下重新建立平衡。新的平衡相对于原来的平衡，溶液中的离子浓度已经发生了变化。例如，在 25 ℃时，0.2 mol/LHAc 溶液中的 $[H^+]$ 为 1.89×10^{-3} mol/L，若向该溶液中加入少量的含有醋酸根离子的盐，如 NaAc 或 NH_4Ac 之后，由于平衡的移动，溶液中的 $[H^+]$ 会明显降低。

醋酸溶液中存在电离平衡：

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

平衡移动方向 ← $Ac^- + Na^+$ ＋ NaAc 完全电离

即由于 NaAc 的电离，溶液中 Ac^- 浓度急剧增大，使 HAc 的电离平衡向左移动、电离度减小，溶液中的 $[H^+]$ 降低，HAc 的电离度也相应地减小。

像这样在弱电解质溶液中，加入同弱电解质具有相同离子的强电解质，使弱电解质的电离平衡向生成弱电解质分子的方向移动，弱电解质电离度降低，这种现象称为同离子效应。

例 7-3　在 1.0 L 浓度为 0.10 mol/L 的 HAc 溶液中，加入 0.10 mol 的固体 NaAc（固体加入后引起的溶液体积变化可忽略不计），求溶液中的 $[H^+]$ 和 HAc 的电离度 α。

解：设溶液中 $[H^+]$ 离子的平衡浓度为 x mol/L，溶液中的 H^+ 来自 HAc 的解离，Ac^- 则来自 HAc 和 NaAc 的解离。

有关物质浓度为：

$$\begin{array}{ccccc} NaAc & \longrightarrow & Na^+ & + & Ac^- \\ & & 0.10\ mol/L & & 0.10\ mol/L \\ HAc & \rightleftharpoons & H^+ & + & Ac^- \\ (0.10-x)\ mol/L & & x\ mol/L & & x\ mol/L \end{array}$$

则　溶液中$[Ac^-]=(0.10+x)mol/L$。

查表知：$K_{HAc}=1.76\times10^{-5}$，故

$$K_{HAc}=\frac{[H^+][Ac^-]}{HAc}$$

即
$$1.76\times10^{-5}=\frac{x\ (0.10+x)}{0.10-x}$$

因为 HAc 的电离度很小，所以

$$0.10\pm x\approx0.10$$

则
$$1.76\times10^{-5}=\frac{0.10x}{0.10}$$

$$x=1.76\times10^{-5}$$

即
$$[H^+]=1.76\times10^{-5}\ mol/L$$

电离度
$$\alpha=\frac{1.76\times10^{-5}}{0.10}\times100=0.017\ 6\%$$

由此看出，0.10 mol/LHAc 溶液，HAc 的电离度 $\alpha=1.34\%$（参看例 7－1），当加入 0.10 mol/L 的 NaAc 后，HAc 的电离度减小为 0.017 6%，即降低到原来的 1/76。

由上例的计算，在一元弱酸及其盐的溶液中，计算 H^+ 离子浓度的近似公式：

$$[H^+]=K_a\frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}}\qquad(7-3)$$

式中：$c_{弱酸}$——弱酸的起始浓度；

$c_{弱酸盐}$——弱酸盐的起始浓度。

例 7－4　已知氨的电离常数 $K_b=1.76\times10^{-5}$，在 1.0 L 浓度为 0.15 mol/L 的氨水溶液中，加入 0.5 L 的 0.15 mol/L NH_4Cl 溶液，求溶液中 $[OH^-]$ 和 NH_3 的电离度 α。

解：依据稀释公式，混合后的有关物质的浓度：

$$c(NH_3\cdot H_2O)=\frac{c_1V_1}{V_2}=\frac{0.15\times1.0}{1.0+0.5}=0.10\ mol/L$$

$$c(NH_4^+)=\frac{c_1V_1}{V_2}=\frac{0.15\times0.5}{1.0+0.5}=0.05\ mol/L$$

设平衡后混合溶液中$[OH^-]$为 $x\ mol/L$：

$$\begin{array}{ccccc} NH_4Cl & \longrightarrow & Cl^- & + & NH_4^+ \\ 0.050\ mol/L & & & & 0.050\ mol/L \\ NH_3\cdot H_2O & \rightleftharpoons & OH^- & + & NH_4^+ \\ (0.10-x)mol/L & & x\ mol/L & & x\ mol/L \end{array}$$

溶液中$[NH_4^+]=(0.050+x)mol/L$。代入公式

$$K_b=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

即 $$1.76\times10^{-5}=\frac{(0.050+x)x}{0.10-x}$$

由于 $NH_3\cdot H_2O$ 的电离程度很小，即 $[NH_3\cdot H_2O]\gg[OH^-]$，可以近似地认为：

$$0.050+x\approx0.050$$

$$0.10-x\approx0.10$$

则 $$1.76\times10^{-5}=\frac{0.050x}{0.10}$$

$$x=1.76\times10^{-5}\times\frac{0.1}{0.05}=3.52\times10^{-5}$$

即 $$[OH^-]=3.52\times10^{-5}\ mol/L$$

电离度 $$\alpha=\frac{3.52\times10^{-5}}{0.10}\times100\%=0.035\ 2\%$$

同理可计算出 0.10 mol/L NH_3 溶液 NH_3 的电离度 $\alpha=1.34\%$（读者自己计算）。当溶液中 NH_4Cl 浓度为 0.050 mol/L 时，0.10 mol/L NH_3 溶液中 NH_3 的电离度降低到原来的 1/38。

由例 7-4 计算可知，在弱碱及其盐的溶液中，计算 $[OH^-]$ 的一般近似公式为

$$[OH^-]=K_b\frac{c_{弱碱}}{c_{弱碱盐}}\qquad(7-4)$$

式中：$c_{弱碱}$——弱碱的起始浓度；

$c_{弱碱盐}$——弱碱盐的起始浓度。

第四节　水的电离和溶液的 pH 值

一、水的电离

水是最重要的溶剂，因为许多生命现象都与水溶液内的反应有关。实验表明水本身也能够发生解离，是一种极弱的电解质，其解离方程式可写成：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

$$K_i=\frac{[H^+][OH^-]}{H_2O}\quad 或\quad K_i[H_2O]=[H^+][OH^-]$$

22 ℃时，1 L 水的浓度大约为 55.6 mol/L，常将它作为常数。水的浓度与 K_i 的乘积仍为常数，用 K_w 表示，即 $K_w=K_i\ [H_2O]$。

则

$$K_w=[H^+][OH^-]\qquad(7-5)$$

K_w 称为水的离子积常数。

在 22 ℃下测得 $K_w=[H^+]\cdot[OH^-]=1.0\times10^{-14}$，即纯水中 $[H^+]=[OH^-]=1.0\times10^{-7}$ mol/L。

水的解离是吸热反应，温度越高，K_w 越大。但 K_w 随温度变化不大（表 7-2），通常取值为 1.0×10^{-14}。

表 7－2　不同温度时水的离子积常数

温度/℃	0	18	22	25	50	100
K_w	1.3×10^{-15}	7.4×10^{-15}	1.00×10^{-14}	1.27×10^{-14}	5.6×10^{-14}	7.4×10^{-13}

应当指出，不论酸性溶液或碱性溶液中都同时存在着 H^+ 离子和 OH^- 离子，溶液中水的离子积又不因溶解其他物质而改变。所以，室温下用式（7－5）可以计算任何水溶液中的 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$。若已知溶液中 $[H^+]$，可计算出溶液中 $[OH^-]$，反之亦然。

例 7－5　计算 25℃时，0.010 mol/LNaOH 溶液中的 H^+ 浓度。

解：由于 NaOH 是强电解质，它完全电离。溶液中 $[OH^-]=1.0\times10^{-2}$ mol/L，

由式（7－5）知　　$[H^+][OH^-]=K_w=1.0\times10^{-14}$

所以　　$$[H^+]=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-2}}=1.0\times10^{-12}\ \text{mol/L}$$

即在 0.01 mol/L NaOH 溶液中，$[H^+]$ 为 1.0×10^{-12} mol/L。

二、溶液的酸碱性和 pH 值

溶液的酸碱性是由其$[H^+]$和$[OH^-]$的大小决定的。从水的电离平衡可知，在纯水中$[H^+]=[OH^-]=1.0\times10^{-7}$mol/L，这时水显中性。

当水中加入少量的酸或碱时，由于同离子效应，使水的电离平衡被破坏，达到新的平衡时，溶液中$[H^+]\neq[OH^-]$，结果溶液就会显酸性或碱性。如在水中加入少量盐酸，使溶液中$[H^+]=1.0\times10^{-3}$ mol/L，由于$[OH^-][H^+]=1.0\times10^{-14}$，所以$[OH^-]=1.0\times10^{-11}$mol/L，使得溶液中$[H^+]>[OH^-]$，溶液显酸性。

所以，常用溶液中 H^+ 浓度与 OH^- 浓度的相对大小，表示溶液的酸碱性。即

$[H^+]=[OH^-]$时，溶液显中性。

$[H^+]>[OH^-]$时，溶液显酸性。

$[H^+]<[OH^-]$时，溶液显碱性。

在稀溶液中，$[H^+]$或$[OH^-]$较小，直接用$[H^+]$或$[OH^-]$表示溶液的酸碱性不很方便，溶液的酸碱性常用 pH 或 pOH 来表示。pH 值是指溶液中氢离子浓度（严格指活度）的负对数，pOH 值是指氢氧根离子浓度的负对数，即

$$pH=-\lg[H^+]$$

或　　$$pOH=-\lg[OH^-]$$

室温时 $pH+pOH=-\lg[H^+][OH^-]=-\lg(1.0\times10^{-14})=14.0$

溶液的酸碱性和 pH 值关系为：

中性溶液　　pH＝7.0

酸性溶液　　pH＜7.0

碱性溶液　　pH＞7.0

pH 值的范围一般在 0～14。pH 值越小，溶液的酸性越强，碱性越弱；pH 值越大，溶液的酸性越弱，碱性越强。对于 pH＜0 的强酸性溶液或 pH＞14 的强碱性溶液，用 pH 值表示其酸碱性就不太方便，一般直接用$[H^+]$或$[OH^-]$来表示溶液的酸碱性。

需要指出的是，计算弱酸或弱碱溶液的 pH 值同计算强酸或强碱溶液的 pH 值一样，常

常可以忽略水的电离所产生的[H^+]离子浓度。这是由于 K_w 很小，外加的 H^+ 或 OH^- 对水的电离又产生同离子效应，使水电离产生的 H^+ 或 OH^- 极少。但若外加的 H^+ 或 OH^- 浓度小于 1.0×10^{-6} mol/L，即已接近水电离的 H^+ 或 OH^- 浓度时，则溶液的酸度除考虑酸或碱本身电离出来的 H^+ 或 OH^- 外，还要考虑水自身电离的 H^+ 和 OH^-。例如，求 1.0×10^{-8} mol/L HCl 溶液的 pH 值时，若认为[H^+]$=1.0\times10^{-8}$ mol/L，pH$=8$，这显然是错误的。

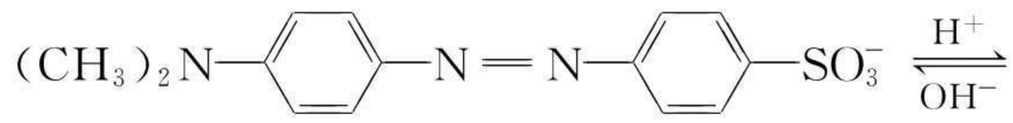
三、pH 值的近似测定与指示剂

在生产和科学实验中，经常需要控制和测定溶液的 pH 值，如金属材料的腐蚀、废水处理以及药物的生产、制剂、分析等。测定溶液的 pH 值的方法很多，常用的有酸碱指示剂、pH 试纸和 pH 计等。

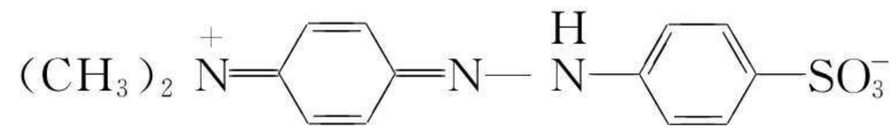
（一）酸碱指示剂及其作用原理

借助于颜色的变化来指示溶液 pH 值的物质叫做酸碱指示剂。例如，人们熟知的石蕊、酚酞和甲基橙等。酸碱指示剂一般是有机弱酸或弱碱，它们的共轭酸式和共轭碱式由于结构的不同而常呈现不同的颜色。当溶液的 pH 值变化时，指示剂失去质子转变为碱式，或得到质子转变为酸式，从而引起溶液颜色的变化。

例如，甲基橙是一种有机弱碱，它是双色指示剂，在水溶液中发生如下解离平衡和颜色变化：



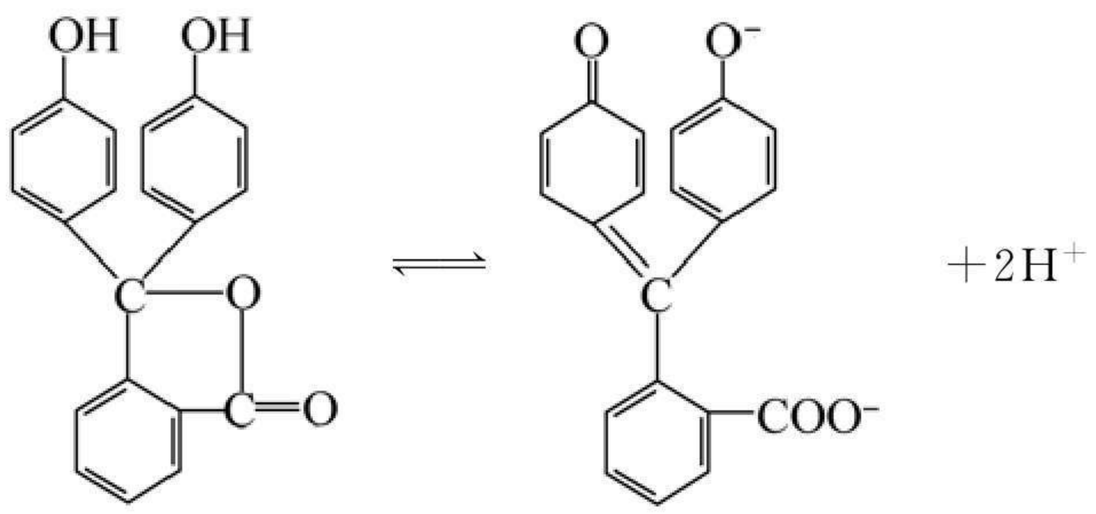
黄色（碱式色）



红色（酸式色）

由平衡关系可见，当溶液的酸度增大时，甲基橙主要以酸式结构（醌式）存在，显红色；当溶液酸度减小时，甲基橙由酸式结构转变为碱式结构（偶氮式），而显黄色。

酚酞也是一种有机弱酸，在水溶液中有如下平衡和颜色变化：



无色（酸式色）　　红色（碱式色）

由平衡关系可以看出，在酸性溶液中，酚酞以无色形式存在；在碱性溶液中转化为红色醌式结构。

由此可见，指示剂的变色原理是基于溶液 pH 的变化，导致指示剂的结构变化，从而引起溶液颜色的变化。

（二）指示剂的变色范围

为了进一步说明指示剂颜色变化与酸度的关系，现以弱酸型指示剂 HIn 为例，说明指

示剂变色与溶液 pH 的关系。设 HIn 为酸式型，In^-为碱式型。HIn 在溶液中存在如下离解平衡：

$$HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$$

$$K_{HIn} = \frac{[H^+][In^-]}{[HIn]} \qquad (7-6)$$

式中，K_{HIn}表示指示剂的解离常数，$[In^-]$ 和 [HIn] 分别表示指示剂的碱式色结构和酸式色结构的浓度。上式也可写为：

$$\frac{K_{HIn}}{[H^+]} = \frac{[In^-]}{[HIn]} \qquad (7-7)$$

指示剂颜色是由$[In^-]/[HIn]$比值决定的，该比值又取决于$[H^+]$和 K_{HIn}。而在一定条件下，对指定的指示剂的 K_{HIn}为常数，因此溶液的颜色变化仅由$[H^+]$决定。即在不同 pH 的介质中，指示剂呈现不同的颜色。

当$[In^-]/[HIn]=1$ 时，即两种结构的浓度各占 50%，$pH = pK_{HIn}$，这时溶液呈 HIn（酸式色）和 In^-（碱式色）的混合色。此时若 pH 值稍有变化，$[In^-]/[HIn]$比值将发生变化，理论上讲溶液的颜色就会发生变化，所以此时的 $pH = pK_{HIn}$的值，即为指示剂的理论变色点。但由于人眼分辨能力有限，一般来说只有当一种颜色的浓度相对于另一种颜色浓度的 10 倍或 10 倍以上时，才能辨认出浓度较高的存在形式的颜色。

由此可知，溶液的 pH 逐渐由 $pK_{HIn}-1$ 变化到 $pK_{HIn}+1$ 时，溶液的颜色也逐渐由酸式色变化到碱式色，在 $pH = pK_{HIn} \pm 1$ 的范围内人眼能辨别出指示剂颜色的变化过程。所以 $pH = pK_{HIn} \pm 1$ 就称为指示剂的变色范围。从理论上而言，指示剂的变色范围 $pH = pK_{HIn} \pm 1$ 为 2 个 pH 单位。但实际观察到的大多数指示剂的变色范围与理论变色范围会有不同，这是由于人眼对各种颜色的敏感程度不同造成的。例如甲基橙的 $pK_{HIn} = 3.4$，理论变色范围应为 2.4～4.4，但实际变色范围为 3.1～4.4。常用的酸碱指示剂基本性质列于表 7-3 中。

表 7-3　常用的酸碱指示剂及其变色范围

指示剂	变色范围（pH）	颜色变化	pK_{HIn}	浓度
百里酚蓝(第一次变色)	1.2～2.8	红～黄	1.6	1 g/L 的 20%乙醇溶液
甲基黄	2.9～4.0	红～黄	3.3	1 g/L 的 90%乙醇溶液
甲基橙	3.1～4.4	红～黄	3.4	0.5 g/L 的水溶液
溴酚蓝	3.1～4.6	黄～紫	4.1	1 g/L 的 20%乙醇溶液
溴甲酚绿	3.8～5.4	黄～蓝	4.9	1 g/L 水溶液，每 100 mg 指示剂加 0.05 mol/L　NaOH2.9 mL
甲基红	4.4～6.2	红～黄	5.2	1g/L 的 60%乙醇溶液
溴百里酚蓝	6.0～7.6	黄～蓝	7.3	1g/L 的 20%乙醇溶液
中性红	6.8～8.0	红～橙黄	7.4	1g/L 的 60%乙醇溶液
酚红	6.7～8.4	黄～红	8.0	1g/L 的 60%乙醇溶液
百里酚蓝(第二次变色)	8.0～9.6	黄～蓝	8.9	1g/L 的 20%乙醇溶液
酚酞	8.0～9.6	无色～红色	9.1	1g/L 的 90%乙醇溶液
百里酚酞	9.4～10.6	无～蓝	10.0	1g/L 的 90%乙醇溶液

(三)pH 值的测定

pH 值的近似测定常用酸碱指示剂。若在某溶液中滴入甲基红，显红色，表明该溶液

的 pH＜4.4，显酸性；若往该溶液中滴入百里酚蓝，显黄色，表明该溶液的 pH＞2.5，所以该溶液的 pH 值是在 2.5～4.4。显然，采用单一的指示剂，只能粗略地估计溶液的酸碱性大小，而使用两种指示剂就可得知溶液 pH 值的大致范围。

实际应用中，特别在实验室往往用 pH 试纸测定溶液的 pH 值。pH 试纸是由甲基红、溴百里酚蓝、百里酚蓝、酚酞等多种指示剂，按一定比例混合的乙醇溶液浸透的滤纸而制成，当它接触不同 pH 值的溶液时，就会呈现不同颜色，此色与标准色板对比，就可知溶液的 pH 值。由于 pH 试纸使用方使，又有一定的准确性，使其在生产和科研方面得到广泛应用。

pH 值的精确测定可使用 pH 计，其方法在第九章以及分析化学等课程中专门介绍。

第五节　缓冲溶液和 pH 的控制

溶液中进行的许多反应，常要求溶液的 pH 值的变化尽可能小。例如，分析化学上用 $K_2Cr_2O_7$ 将 Ba^{2+} 与 Sr^{2+} 分离时，发生下列反应：

$$2Ba^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2BaCrO_4\ (s) + 2H^+$$

生成 $BaCrO_4$ 沉淀的同时产生酸，随着反应的进行，生成的酸（H^+）越积越多，即 pH 值越来越小，平衡向左移动，最后有可能造成 $BaCrO_4$ 沉淀不完全。

一、缓冲溶液的组成和原理

（一）缓冲溶液及缓冲作用

在室温条件下，往 1 L 纯水、1 L 含 0.2 mol/LNaCl 溶液和 1 L 含 0.1 mol/L HAc 与 0.1 mol/L NaAc 的混合溶液中，分别加入 0.001 mol HCl 和 0.001 mol NaOH，测得三种溶液的 pH 值变化如表 7－4 所示。

表 7－4　加酸或碱时溶液的 pH 值的变化

溶　液	pH	加酸后的 pH 值	加碱后的 pH 值
纯　水	7.0	3	11
NaCl 溶液	7.0	3	11
HAc 和 NaAc 的混合溶液	4.75	4.74	4.76

由表 7－4 可知，加入少量强酸或强碱，纯水和 NaCl 溶液的 pH 值都发生了明显变化，而 HAc 与 NaAc 混合溶液的 pH 值却几乎不变。这说明纯水和 NaCl 溶液的 pH 值很容易受外界少量酸碱的影响，而 HAc 与 NaAc 混合溶液有抵抗外来少量强酸或强碱而保持本身的 pH 值几乎不发生变化的能力。若向 HAc 与 NaAc 混合溶液中加入少量水稀释，其 pH 值也不发生变化。像这种能抵抗外来少量强酸、强碱或稀释，而保持溶液 pH 值几乎不变的溶液称为缓冲溶液。缓冲溶液的这种作用称为缓冲作用。

（二）缓冲溶液的组成

缓冲溶液中通常含有两种成分，一种是能与酸作用的碱性物质，称为抗酸成分；另一

种是能与碱作用的酸性物质，称为抗碱成分，通常将这两种成分合称为缓冲对或缓冲系。一个缓冲对实际上就是一个共轭酸碱对，其中共轭酸为抗碱成分，共轭碱为抗酸成分。

根据组成不同，可把缓冲对分为两种类型：

1. 弱酸及其对应的共轭碱（盐），例如

抗碱成分（弱酸）		抗酸成分（共轭碱）
HAc	—	NaAc
H_2CO_3	—	$NaHCO_3$
$NaHCO_3$	—	Na_2CO_3
H_3PO_4	—	NaH_2PO_4
NaH_2PO_4	—	Na_2HPO_4

2. 弱碱及其对应的共轭酸（盐），例如

抗酸成分（弱碱）		抗碱成分（共轭酸）
$NH_3 \cdot H_2O$	—	NH_4Cl
$C_6H_5NH_2$（苯胺）	—	$C_6H_5NH_2 \cdot HCl$（苯胺盐酸盐）

（三）缓冲作用原理

缓冲溶液是一个共轭酸碱体系，溶液中存在多重平衡。现以 HAc 和 NaAc 组成的溶液为例，讨论其缓冲作用原理。HAc 和 NaAc 组成的溶液中存在下列电离过程与平衡：

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$$

$$HAc \rightleftharpoons H^+ + Ac^-$$

由于同离子效应，Ac^- 抑制了 HAc 的电离，使溶液中 HAc 和 Ac^- 的浓度很大，而 $[H^+]$ 很小。由式（7－3）知

$$[H^+] = K_a \frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}}$$

上式两边取负对数可得到：

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}} \qquad (7-8)$$

式（7－8）表明：由弱酸及其盐组成的溶液的 pH 值除与弱酸的电离常数 K_a 有关外，还取决于弱酸浓度和弱酸盐（弱碱）浓度的比值。

当溶液中加入少量的强碱如 NaOH 时，则通过中和反应把等量的 HAc 转变为 Ac^-。即

$$HAc + OH^- \longrightarrow H_2O + Ac^-$$

由于加入的强碱量很小，引起 $c_{弱酸}/c_{弱酸盐}$ 比值的改变是很小的，根据式（7－8）可知，溶液的 pH 值将变化很小或基本保持不变。

如果在溶液中加入少量强酸如 HCl，则 H^+ 与溶液中的 Ac^- 结合形成 HAc，即

$$H^+ + Ac^- \longrightarrow HAc$$

同样 $c_{弱酸}/c_{弱酸盐}$ 比值的改变也很小，溶液的 pH 值仍然变化不大。

此外，如果对缓冲溶液适当的稀释，此时 $c_{弱酸}$ 和 $c_{弱酸盐}$ 都相应地减小，但比值不变，其溶液的 pH 值将保持不变。

总之，由于缓冲溶液中含有足够量的弱酸和共轭碱，并存在质子转移平衡，故能抵抗外加的少量强酸或强碱，使溶液的 pH 值基本保持不变。

二、缓冲溶液 pH 的计算

缓冲溶液是由弱酸及其盐或弱碱及其盐组成的平衡体系，根据同离子作用原理，溶液的 H^+ 浓度或 pH，与弱酸或弱碱的电离平衡常数 K_a 或 K_b 的大小，以及弱酸、弱碱及盐的浓度有关。

1. 弱酸及其盐　例如 HAc—NaAc 体系，溶液 pH 用式（7－8）进行计算。

即

$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}}$$

例 7－6　用 0.1 mol/L HAc 溶液与 0.1 mol/L 的 NaAc 溶液等体积混合配制成缓冲溶液，求此缓冲溶液的 pH 值。（已知 HAc 的 $pK_a = 4.75$）

解：由于 HAc 溶液与 NaAc 溶液是等体积混合，所以在缓冲溶液中 HAc 与 NaAc 的浓度均为原浓度的 1/2，即

$$c(HAc) = 0.10/2 = 0.050 \text{ mol/L}$$

$$c(NaAc) = 0.10/2 = 0.050 \text{ mol/L}$$

则　$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}} = pK_a + \lg(0.050/0.050) = 4.75 + \lg 1.0 = 4.75$$

即此缓冲溶液的 pH 值为 4.75。

例 7－7　将 100 mL 0.10 mol/L 的 NaOH 溶液与 300 mL 0.10 mol/L 的 HAc 溶液混合，求此混合液的 pH 值。（已知 HAc 的 $pK_a = 4.75$）

解：NaOH 溶液与 HAc 溶液混合发生中和反应：

$$NaOH + HAc = NaAc + H_2O$$

反应生成的 NaAc 与反应剩余的 HAc 组成缓冲对（HAc－NaAc）。由于 HAc 过量，NaOH 完全反应，所以

反应生成的 NaAc 的量：$n(NaAc) = n(NaOH) = 0.10 \times 0.10 = 0.010$ mol

反应后剩余的 HAc 的量：$n(HAc) = 0.10 \times 0.30 - 0.10 \times 0.10 = 0.020$ mol

因为，同一溶液中，物质的浓度比等于物质的量的比。

则　$$pH = pK_a - \lg \frac{c_{弱酸}}{c_{弱酸盐}}$$

$$= pK_a - \lg \frac{n_{HAc}}{n_{NaAc}} = 4.75 - \lg \frac{0.02}{0.01} = 4.45$$

即该混合液的 pH 值为 4.45。

2. 弱碱及其盐　如 $NH_3 \cdot H_2O$—NH_4Cl、$C_6H_5NH_2$（苯胺）—$C_6H_5NH_2 \cdot HCl$（苯胺盐酸盐）等组成的缓冲溶液，由式（7－4）得

$$[OH^-] = K_b \frac{c_{弱碱}}{c_{弱碱盐}}$$

两边取负对数可得

$$pOH = pK_b - \lg \frac{c_{弱碱}}{c_{弱碱盐}}$$

$$pH = 14 - pK_b + \lg \frac{c_{弱碱}}{c_{弱碱盐}} \qquad (7-9)$$

例 7－8　由 1.0 mol/L NH_3 和 1.0 mol/L NH_4Cl 组成的缓冲溶液，已知 $K_{NH_3}=1.8\times10^{-5}$，试计算：

（1）该缓冲溶液的 pH 值。

（2）将浓度为 1.0 mol/L 体积为 1.0 mL 的 NaOH 溶液加入 50 mL 的缓冲溶液中，引起的 pH 值变化。

（3）将浓度为 1.0 mol/L 体积为 1.0 mL 的 HCl 溶液加入 50 mL 的缓冲溶液中，引起的 pH 值变化。

解：（1）这是由弱碱及其盐组成的缓冲系，根据式（7－9）

$$pH=14-pK_b+\lg\frac{c_{弱碱}}{c_{弱碱盐}}$$

$$=14+\lg1.8\times10^{-5}+\lg\frac{1.0}{1.0}=9.26$$

（2）在 50 mL 缓冲溶液中，加入 1.0 mL 1.0 mol/L NaOH 溶液，此溶液的总体积为 51 mL，其中各电解质的浓度为：

$$[NaOH]=\frac{1.0\times1.0}{51}=0.020\ mol/L$$

$$[NH_3]=[NH_4Cl]=\frac{1.0\times50}{51}=0.98\ mol/L$$

由于 NaOH 和 NH_4Cl 完全电离，故

$$[OH^-]=0.020\ mol/L,\ [NH_4^+]=0.98\ mol/L$$

反应平衡后，溶液中相关物质的浓度：

	NH_3+H_2O	⟶	NH_4^+	+	OH^-
起始浓度（mol/L）	0.98＋0.020		0.98－0.020		
	＝1.0		＝0.96		
平衡浓度（mol/L）	1.0－x		0.96＋x		x
因为	1.0－$x\approx1.0$，		0.96＋$x\approx0.96$		

根据式（7－9）

$$pH=14+\lg1.8\times10^{-5}+\lg\frac{1.0}{0.96}=14-4.74+0.0177=9.28$$

结果表明，pH 值只增加了 0.02。

（3）在 50 mL 缓冲溶液中，加入 1.0 mL 1.0 mol/LHCl 溶液，此溶液的总体积是 51 mL，相关离子的浓度为：

	NH_3	+	H_2O	⟶	NH_4^+	+	OH^-
起始浓度（mol/L）	0.98－0.020				0.98＋0.020		
	＝0.96				＝1.0		
平衡浓度（mol/L）	0.96－x				1.0＋x		x

同理，根据式（7－9）

$$pH=14+\lg1.8\times10^{-5}+\lg\frac{0.96}{1.0}$$

$$=14-4.74-0.0177$$

$$=9.24$$

结果表明，pH 值只减少了 0.02。

三、缓冲溶液的选择和配制

（一）缓冲容量及范围

缓冲溶液的缓冲作用是有一定的限度的。当加入少量强酸、强碱或适当稀释时，其 pH 值能保持基本不变。若加入过量的强酸、强碱，缓冲溶液因抗酸成分和抗碱成分的过度消耗，其缓冲能力就会逐渐减弱，直至失去缓冲作用。常用缓冲容量衡量缓冲能力的大小。

缓冲容量（β）是指单位体积（1 L 或 1 mL）缓冲溶液的 pH 值改变一个单位，所需外加一元强酸或一元强碱的物质的量（mol 或 mmol）。

$$\beta = n/(V \cdot |\Delta pH|)$$

单位：mol/(L·pH)或 mol/(mL·pH)。

使缓冲溶液的 pH 值改变一个单位，所需外加强酸或强碱的量越少，缓冲能力越小，缓冲容量也越小；相反，所需外加强酸或强碱的量越多，缓冲能力越大，缓冲容量也越大。

缓冲溶液的缓冲容量主要取决于缓冲溶液中抗酸成分和抗碱成分的总浓度（$c_a + c_b$）及缓冲比（c_b/c_a）。

（1）总浓度：当缓冲比一定时，缓冲溶液的总浓度越大，抗酸成分和抗碱成分越多，缓冲容量就越大。

（2）缓冲比：当缓冲溶液的总浓度一定时，缓冲容量随缓冲比的变化而变化。例如 HAc—Ac^-体系，当缓冲溶液的总浓度一定时，若[Ac^-]/[HAc]＝1，则缓冲容量最大，此时溶液的 pH＝pK_a＝4.75；若[Ac^-]与[HAc]不相等，则缓冲容量减小，[Ac^-]与[HAc]相差越大，缓冲容量越小。

实验证明，当缓冲比在 0.1～10，即弱酸及其盐组成的缓冲溶液，pH 在 pK_a＋1 到 pK_a－1 之间时，溶液具有较大的缓冲作用能力。化学上将缓冲溶液能有效地发挥其缓冲作用的 pH 值范围，即 pH＝pK_a±1（或 pOH＝pK_b±1）称为缓冲溶液的缓冲范围。如 HAc—Ac^-缓冲体系 pK_a＝4.75，其缓冲范围为 3.75～5.75；$NH_3 \cdot H_2O - NH_4Cl$ 缓冲体系 pK_b＝4.75，其缓冲范围的 pH 为 8.25～10.25。

（二）缓冲溶液的配制

缓冲溶液是根据实际需要而配制的，用来控制溶液的酸度。配制原则和步骤如下：

1. 选择适当的缓冲对　使缓冲对中弱酸的 pK_a（或弱碱的 14－pK_b）值尽可能接近实际要求的 pH 值，从而可使所配制缓冲溶液的缓冲比接近 1∶1，提高其缓冲容量。

例如：要配制 pH＝4.50 的缓冲溶液，可以选择 HAc—NaAc 缓冲对；若配制 pH＝10.0 的缓冲溶液，可以选择 $NaHCO_3$—Na_2CO_3 缓冲对。

另外，选择药用缓冲对时，不能与主药发生配伍禁忌，缓冲对无毒且在储存期内要保持稳定；选择检验缓冲对时，要求不能对检验分析过程有干扰。

2. 要有适当的总浓度　缓冲溶液的总浓度越大，抗酸成分和抗碱成分就越多，其缓冲容量也越大。但总浓度也不宜过大，一般控制在 0.05～0.2 mol/L，β 值为 0.01～0.1 mol/(L·pH)。

3. 用公式(7－8)及(7－9)计算酸、碱及盐的用量　计算中需注意关于 $c_{弱酸}/c_{弱酸盐}$（或 $c_{弱碱}/c_{弱碱盐}$）之比的问题。因同一溶液中，它们的浓度比等于它们的物质的量之比。在缓冲溶液配制或有关计算中，利用这种关系可使计算简化。

4. 配制　根据计算，量取一定浓度的酸或碱及盐溶液，混合即可得到所需的 pH 值的缓冲溶液。必要时还需用 pH 计测定该缓冲溶液的 pH 值，以保证与要求的 pH 值相一致。

例 7－9　如何配制 pH 值为 10.0 的缓冲溶液 300 mL?

解：（1）选择缓冲对。由于 HCO_3^- 的 $pK_a=10.3$，故选用 $NaHCO_3—Na_2CO_3$ 缓冲对。

（2）选择浓度。为使配制的缓冲溶液有一定的缓冲容量，故选择浓度均为 0.10 mol/L（或 0.20 mol/L）的 $NaHCO_3$ 与 Na_2CO_3 溶液配制。

（3）计算。根据式（7－8）和题意要求：

$$10.0=10.3-\lg[V_a/(300-V_a)]$$

解得　　$V_a=200$ mL

(4)配制。分别量取 200 mL 0.10 mol/L 的 $NaHCO_3$ 溶液和 100 mL 0.10 mol/L 的 Na_2CO_3 溶液，混合后便得到所需的缓冲溶液。

四、缓冲溶液在医学上的应用

缓冲溶液在医学上有广泛的用途，如微生物的培养、酶活性的测定、组织切片和细菌染色等都需要在一定 pH 值的缓冲溶液中进行；在药剂生产上，根据人的生理状况及药物稳定性和溶解度等情况，选择适当的缓冲溶液来稳定 pH 值，才能达到预期效果。

在人体内，从消化道吸收的酸性、碱性物质和代谢过程中产生的酸性、碱性物质，首先必须进入血液，但血液的 pH 值并未因此而发生明显的改变。正常人血液的 pH 值能恒定在 7.35～7.45，是由于血液中各种缓冲对作用和肺、肾调节作用的结果。人体血液中的缓冲对主要有：

血浆中：$H_2CO_3-NaHCO_3$（$CO_2-NaHCO_3$），$NaH_2PO_4-Na_2HPO_4$，HPr—NaPr（Pr 代表血浆蛋白）

红细胞中：$H_2CO_3—KHCO_3$，$KH_2PO_4—K_2HPO_4$，HHb—KHb（Hb 代表氧合血红蛋白）

其中，碳酸-碳酸盐缓冲对在血液中浓度最高，缓冲容量最大，维持血液正常 pH 值的作用也最重要。在血液中，H_2CO_3 主要以 CO_2 形式存在，与 HCO_3^- 之间存在以下平衡：

$$CO_2+H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

因为 $pK_a=6.10$，正常人血浆内 $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]=20$

代入式(7－8)得

$$pH=6.10-\lg(1/20)=7.40$$

所以正常人血浆的 pH 值在 7.4 左右。

人体代谢过程中会产生一些酸性物质，使 H_2CO_3 的解离平衡向左移动，形成较多的碳酸，同时消耗部分碳酸氢根。由于碳酸不稳定，分解为二氧化碳和水：

$$H_2CO_3 \xlongequal{} CO_2\uparrow + H_2O$$

形成的 CO_2 由肺部呼出，消耗的碳酸氢根则由肾脏调节得到补充，这样可以使得 $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ 值恢复到正常，而使血液的 pH 值保持在正常范围。在严重腹泻时，由

于丧失碳酸氢盐过多或因肾衰竭引起 H^+ 排泄减少，缓冲体系和机体的补偿功能往往不能有效地发挥作用而使溶液的 pH 值下降，则易引起酸中毒。

发高烧、摄入过多的碱性物质、严重呕吐等，都会引起血液里的碱性物质增加。此时，由 H_2CO_3 起抗碱作用，H_2CO_3 的解离平衡向右移动，碱与 H^+ 离子结合，消耗的 H^+ 离子由 H_2CO_3 解离补充，H_2CO_3 则由代谢产生的 CO_2 来提供。过量的 HCO_3^- 由肾脏进行生理调节，使得血液中$[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$值仍能恢复正常，从而使 pH 值保持在正常范围。若通过缓冲体系和补偿机制仍不能阻止血液中的 pH 值的升高，则易引起碱中毒。

缓冲溶液的缓冲比一般在 0.1～10，而 H_2CO_3—HCO_3^- 缓冲对的缓冲比为 20 仍然有缓冲能力，这是由于血液在不停流动，可以不断地把过量的 CO_2 和 HCO_3^- 由肺脏和肾脏排出，缺少的 H_2CO_3 由代谢产生的 CO_2 补充，缺少的 HCO_3^- 也可由肾脏补充。正是由于肺、肾的生理调节作用，才使得血液的 pH 值可以保持恒定。

知识链接——肺和肾在维持酸碱平衡中的作用

通过肺的呼吸运动调节血浆中 H_2CO_3 的浓度，来维持正常酸碱范围。当新陈代谢产生的 CO_2 溶入血液，以及代谢中产生的其他非挥发性酸，使血中酸浓度增高，pH 随之降低。同时，血液中 H_2CO_3 分解增强，提高了血中 CO_2 的浓度。CO_2 分压增高和 pH 降低，均可刺激呼吸中枢，引起呼吸加深加快，使血液将 CO_2 送至肺部，由肺部排出体外。呼出 CO_2，使$[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$比值接近 20/1，pH 恢复正常范围。当碱性物质进入血液时，使血中 H_2CO_3 浓度降低、HCO_3^- 浓度增高，pH 升高，H_2CO_3 分解减弱，从而降低了血浆中 CO_2 的浓度。CO_2 分压降低和 pH 升高对呼吸中枢产生抑制，呼吸变浅变慢，减少排出 CO_2，以维持血中的 H_2CO_3 浓度，使$[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$接近 20/1 的正常比值，血液 pH 也就恢复正常范围。总之，肺部通过控制呼出 CO_2 的量，精确调节$[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$的分母，维持血液 pH 的相对恒定。肺的调节作用较迅速，正常情况下30 min 内即可完成。

肾在维持酸碱平衡的作用中是通过保留 $NaHCO_3$ 多少的方式来调节着$[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$的比值，使之维持正常。肾将体内的酸转化为铵盐和磷酸盐随尿液排出体外，同时还要补充血液中消耗掉的 HCO_3^-，所以肾具有排酸和保碱的双重作用。肾的调节作用比较缓慢，通常需要数小时或数天才能够完成。

第六节　盐类的水解

酸的水溶液显酸性，碱的水溶液显碱性，由酸、碱反应生成的盐溶液却不一定是中性的。除了由强酸和强碱形成的盐的水溶液显中性外，大多数盐的水溶液都是非中性的。这是因为盐类溶于水后，盐的某些离子与水电离出的 H^+ 或 OH^- 作用生成了弱酸或弱碱，使水的电离平衡发生移动，改变了溶液中 H^+ 和 OH^- 的相对浓度，使溶液不再保持中性。这种由于盐类的离子与水作用生成弱酸或弱碱的反应叫做盐的水解（或水解反应）。

一、盐溶液的酸碱性

（一）弱酸强碱盐

以 NaAc 为例，它是由弱酸 HAc 和强碱 NaOH 作用生成的盐。NaAc 在水中完全电离成 Na^+ 和 Ac^-。而水能部分地电离出 H^+ 和 OH^-。

$$NaAc \longrightarrow Na^+ + Ac^-$$

$$+$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\Downarrow$$

$$HAc$$

由于溶液中 H^+ 与 Ac^- 结合生成 HAc 分子，$[H^+]$ 不断减小，使 H_2O 的电离平衡向右移动，致使溶液中$[OH^-]>[H^+]$，所以 NaAc 水溶液显碱性。

NaAc 水解的实质是：$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$

（二）弱碱强酸盐

以 NH_4Cl 为例。NH_4Cl 在溶液中完全解离，所电离出的 NH_4^+ 与水电离出的 OH^- 结合生成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$，降低了 OH^- 的浓度，水的电离平衡向右移动，致使溶液中$[H^+]>[OH^-]$，而显酸性。

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$+$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

$$\Downarrow$$

$$NH_3 \cdot H_2O$$

NH_4Cl 水解的实质是：$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + H^+$

（三）弱酸弱碱盐的水解

以 NH_4Ac 为例。强电解质 NH_4Ac 所电离出的 NH_4^+ 和 Ac^- 与水电离出的 OH^- 和 H^+ 结合，分别生成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HAc。

$$\begin{array}{ccccc} NH_4Ac & \longrightarrow & NH_4^+ & + & Ac^- \\ & & + & & + \\ H_2O & \rightleftharpoons & OH^- & + & H^+ \\ & & \Downarrow & & \Downarrow \\ & & NH_3 \cdot H_2O & & HAc \end{array}$$

NH_4Ac 水解的实质是

$$NH_4^+ + Ac^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O + HAc$$

这种盐的水解反应能同时生成两种弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 HAc，使平衡强烈向右移动，加速水解反应进行。溶液的酸碱性将取决于水解生成的两种弱电解质的相对强弱，也就是取决于它们的电离常数的大小。在 NH_4Ac 溶液中，由于 $K_{HAC} \approx K_{NH_3 \cdot H_2O}$，所以溶液显中性，pH＝7。而 NH_4CN 溶液水解，对应的弱酸是 HCN，它是比 $NH_3 \cdot H_2O$ 更弱的

电解质，这时溶液中$[OH^-]>[H^+]$，溶液显碱性，pH>7。

虽然弱酸弱碱盐在水解时，水溶液的pH=7，但这与强酸强碱盐的溶液pH=7有本质的区别，前者盐是强烈水解的，只是由于弱酸弱碱的相对强弱一样才使水解后的溶液pH=7，而后者是根本不发生水解的。

二、盐水解平衡常数

由于形成各种盐的酸、碱的强弱不同，所以盐的水解程度也不同。盐类的水解程度可以用水解常数及水解度表示。

以NaAc的水解为例，水解平衡为

$$Ac^- + H_2O \rightleftharpoons HAc + OH^-$$

$$K=\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-][H_2O]} \qquad K\cdot[H_2O]=\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

由于在常温下$[H_2O]$可以看成是一个常数，所以用K_h来代替K和$[H_2O]$的乘积，即$K_h=K\cdot[H_2O]$。故

$$K_h=\frac{[HAc][OH^-]}{[Ac^-]}$$

K_h称为水解常数。

NaAc的水解平衡，包括了H_2O和HAc的电离平衡，所以

$$K_h=\frac{[HAc][OH^-][H^+]}{[Ac^-][H^+]}=\frac{K_w}{K_{HAc}}$$

写成公式：

$$K_h=\frac{K_w}{K_i} \tag{7-10}$$

从上式可见，K_w是常数，K_i越小，K_h越大，也就是说形成盐的酸或碱越弱，水解趋势越大。

水解的程度，简称水解度（h）用下式表示：

$$h=\frac{\text{已水解的盐的浓度}}{\text{盐的原始浓度}}\times 100\%$$

多元弱酸盐的水解过程比较复杂。它们的水解过程与多元弱酸的电离过程相似，也是分步进行的。例如Na_2CO_3的水解：

第一步水解：

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$K_{h(1)}=\frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{K_w}{K_{i(2)}}$$

第二步水解：

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

$$K_{h(2)}=\frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]}=\frac{K_w}{K_{i(1)}}$$

上述两式中的$K_{i(1)}$和$K_{i(2)}$分别代表H_2CO_3的一级和二级电离常数。由于$K_{i(1)} \gg K_{i(2)}$，所以$K_{h(1)} \gg K_{h(2)}$。因此，分步水解都是以第一步为主。

三、影响盐类水解的因素

盐的水解反应是中和反应的逆反应，但一般水解的程度是很小的。影响盐水解的因素主要有：

1. 盐的本性　形成盐的酸或碱越弱，则盐的水解程度越大。这是因为形成盐的酸或碱越弱，其 K_a 或 K_b 值越小，其离子与氢离子或氢氧根离子结合能力越强，越易破坏水的解离平衡，盐的水解程度也就越大。

2. 溶液的酸碱性　盐的水解都会产生 H^+ 或 OH^-，由化学平衡移动原理知，溶液的酸碱性是影响盐的水解最重要的因素。以 $FeCl_3$ 的水解反应为例，水解平衡为：

$$Fe^{3+}+3H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)_3+3H^+$$

加入酸，可使平衡向左移动，使 $FeCl_3$ 的水解度大为减小。因此，在配制三氯化铁、氯化亚锡($SnCl_2$)、硝酸汞[$Hg(NO_3)_2$]等强酸弱碱盐的溶液时，必须先将其溶于较浓的酸溶液中，然后再加水到所需的体积，以抑制 $FeCl_3$、$SnCl_2$ 等的水解。

3. 盐溶液的浓度　浓度越小，水解程度越大。如醋酸钠溶液的水解平衡为：

$$CH_3COO^-+H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH+OH^-$$

加水稀释，可促使盐的水解平衡向水解方向（向右）移动，使水解程度增大。但稀释后，由于溶液的体积增大，[OH^-]还是减小的。

4. 温度　盐的水解是吸热反应，所以温度升高盐的水解程度会加大。

四、盐水解的应用

在化工生产和科学实验中，水解现象是经常发生的，有时需要防止水解的产生，有时要利用水解。

例如，在实验室配制 $SnCl_2$ 溶液时，为了防止水解反应，常用稀盐酸溶液而不用蒸馏水配制。这是因为：

$$SnCl_2+H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl\downarrow(白)+HCl$$

加入 HCl 后由于同离子效应的影响，可使平衡向左移动，能有效抑制 $SnCl_2$ 的水解。

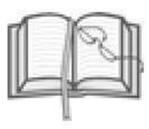
在配制 Na_2S 溶液时，由于 Na_2S 能发生下列水解：

$$S^{2-}+H_2O \rightleftharpoons HS^-+OH^-$$

$$HS^-+H_2O \rightleftharpoons H_2S\uparrow+OH^-$$

而在水解过程中生成的 H_2S 逐渐挥发，使溶液失效。为防止水解发生，可加入少量的强碱，减少水解反应，延长溶液的有效期。

盐的水解在日常生活及医学上的应用也是比较广泛的。例如，明矾净水是利用它水解产生的氢氧化铝胶体能破坏水溶胶和吸附杂质，使水得到净化。临床上治疗胃酸过多、代谢酸中毒时使用碳酸氢钠和乳酸钠，是利用它们水解后显弱碱性。治疗碱中毒使用氯化铵，则是因为它的溶液呈弱酸性。在药剂科，如果某种药物容易水解变质，就应该把它们保存在干燥处。制剂室、实验室在配制易水解的盐溶液时，就应注意控制溶液的酸度或温度。



目标检测

一、判断题（对的打√，错的打×）

1. 凡是在水溶液中或熔融状态时能导电的物质都是电解质。（　　）

2. 电解质在水溶液中都存在着电离平衡。（　　）

3. SO_3 的水溶液能导电，所以说 SO_3 是电解质。（　　）

4. 0.2 mol/L HAc 中的 H^+ 浓度是 0.1 mol/L HAc 中的 H^+ 浓度的 2 倍。（　　）

5. 25 ℃时，以水为溶剂的任何物质的稀溶液中 $[H^+][OH^-]=1\times10^{-14}$。（　　）

6. 酸性溶液中无 OH^-，碱性溶液中无 H^+。（　　）

7. 溶液中 H^+ 浓度越大，其 pH 值就越高。（　　）

8. pH 值等于 3 的等体积盐酸和醋酸溶液，各自与足量的锌反应，盐酸放出的氢气速度快，而且放出的氢气质量多。（　　）

9. 当向缓冲溶液中加入大量的酸或碱或者用大量水稀释时，pH 值仍保持基本不变。（　　）

二、填空题

1. 把相同物质的量浓度的 NaOH、HCl、HAc、NaAc、NaCl 按酸度从大到小的次序是_____。

2. 若 H_2CO_3、HCl、NH_3、NaOH、KCl 溶液浓度均为 0.1 mol/L，其按 pH 递增的顺序是：_____。

3.（1）在 100 mL 0.1 mol/L HAc 溶液中，加入 50 mL 水，则 HAc 的电离度 α 将_____，H^+ 浓度将_____，而 K_a _____。

（2）在 20 mL 0.1 mol/L HAc 溶液中，加入 0.001 mol 的 NaOH 后（假设 NaOH 加入后溶液体积不变），HAc 的电离度 α 将_____，溶液中 H^+ 浓度将_____，pH 值将_____，Ac^- 浓度将_____。

（3）在 20 mL 0.2 mol/L HAc 溶液中，加入 0.001 mol 的 NaAc（假设 NaAc 加入后溶液体积不变），溶液中的 H^+ 浓度将_____，pH 值将_____，Ac^- 浓度将_____。（填入“增大”、“减小”或“不变”）

三、选择题（将每题一个正确答案的标号选出，填入题后括号）

1. 下列物质属于强电解质的是（　　）。

A. HAc　　B. HCN　　C. $Ba(OH)_2$　　D. $NH_3\cdot H_2O$

2. 依据稀释定律公式，判断在弱电解质溶液中下列结论正确的是（　　）。

A. 在某温度下，浓度 c 增大，K_i 增大，则 α 不变

B. 在某温度下，浓度 c 增大，则 α 减小，K_i 不变

C. 在某温度下，浓度 c 不变，K_i 增大，则 α 增大

D. 在某温度下，浓度 c 减小，K_i 减小，则 α 不变

3. 向 HAc 的溶液中加水，使体积是原来的 1 000 倍，pH 值将会（　　）。

A. 减少为原来的 1/1 000 倍　　B. 增大 1 000 倍

C. 减小了　　D. 增大了

4. 一种盐溶于水后 pH=8，这种盐可能是（　　）。

A. HNO_3　　B. NH_4Cl　　C. $KHSO_4$　　D. NaAc

5. 下列各物质的水溶液中，$[OH^-]$最小的是（　　）。

A. $NaHSO_4$　　B. NaHS　　C. NH_4Ac　　D. $NaHCO_3$

四、综合题

1. 根据酸碱质子理论，指出下列物质中哪些是酸，哪些是碱，哪些是两性物质？指

出它们的共轭物质。

HCN，H_3AsO_4，NH_3，HS^-，$HCOO^-$，CO_3^{2-}，NH_4^+，CN^-，H_2O，$H_2PO_4^-$，HCO_3^-，$NH_2—NH_2$，H_2S，$(C_2O_4)^{2-}$，HF，HSO_3^-，H_2SO_4，$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$。

2. 指出下列反应中的两组共轭酸碱对：

(1) $HF+NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+ + F^-$

(2) $[Al(H_2O)_6]^{3+} + OH^- \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O$

(3) $HCN + H_2SO_4 \rightleftharpoons H_2CN^+ + HSO_4^-$

3. 酸碱质子理论中为什么没有盐的概念？

4. 分别计算 0.20 mol/L HAc 和 0.20 mol/LHCN 的电离度 α 和 $[H^+]$。根据计算结果，比较浓度相等的不同弱酸，它们的电离度和离子浓度与电离常数有何关系？

5. 将 0.10 mol/L HF 和 0.10 mol/L NH_4F 溶液等体积混合，计算溶液的 pH 值和 HF 的电离度 α。

6. 在 100 mL 0.10 mol/L 氨水溶液中，加入 1.07 g 的氯化铵，并假定加入固体后，溶液体积变化可忽略不计。问溶液的 pH 值是多少？

7. 写出下列盐类水解的离子方程式及溶液 pH 值(设浓度均为 0.10 mol/L)

$$NH_4Cl, Mg(NO_3)_2, K_2CO_3, Na_3PO_4, NH_4CN$$

8. 经测定 0.010 mol/L $NaNO_2$ 溶液的 pH=7.68，计算：

①$NaNO_2$ 的水解常数 K_h。

②HNO_2 的电离常数 K_{a,HNO_2}。

9. 计算下列各组水溶液的 pH 值。哪些可以作缓冲溶液？为什么？

①0.10 mol/L HAc 加等体积的 0.10 mol/L NaOH；

②0.10 mol/L HAc 加等体积的 0.20 mol/L NaOH；

③0.20 mol/L HAc 加等体积的 0.10 mol/L NaOH；

④40 mL 0.10 mol/LHCl+50ml 0.10 mol/L NaOH；

⑤50 mL 0.10 mol/LHCl+50ml 0.20 mol/L NaAc。

第八章　沉淀—溶解平衡

学习目标

通过学习，了解沉淀—溶解平衡的意义，熟悉溶度积常数和溶度积规则；掌握溶度积与溶解度之间的换算，学会沉淀的生成与溶解的有关计算。了解沉淀—溶解平衡在药学中的应用。

在药物制备及分析过程中常利用沉淀反应进行分离或鉴定离子，其中，涉及难溶电解质的沉淀与溶解平衡。在生物体内，沉淀的生成与溶解也具有重要意义，例如：临床常见的病理结石症、龋齿等就与沉淀的生成与溶解有关。

第一节　难溶电解质的溶度积

一、沉淀—溶解平衡

绝对不溶解的物质是不存在的。所谓难溶电解质，是指在水中的溶解度极小的电解质。习惯上，把 298K 时，溶解度小于 0.01g 的电解质称为难溶电解质，例如 AgCl、$CaCO_3$、$BaSO_4$ 等。难溶电解质在水中的溶解度尽管很小，但它们是离子型晶体，一旦溶解就全部电离。

例如，在一定温度下，将 $BaSO_4$ 晶体投入水中后，固体 $BaSO_4$ 表面的 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 在极性水分子的作用下，脱离 $BaSO_4$ 晶体进入溶液，形成水合离子 Ba^{2+}（aq）和水合离子 SO_4^{2-}（aq），这个过程称为溶解；同时，已进入溶液的 Ba^{2+}（aq）和 SO_4^{2-}（aq）不断运动，受到晶体表面离子的吸引，脱去溶剂重新回到 $BaSO_4$ 晶体表面上，这个过程称为沉淀（或结晶）。

任何难溶强电解质的溶解过程和沉淀过程都是可逆的，当溶解和沉淀的速度相等时，体系达到动态平衡，称为难溶电解质的沉淀—溶解平衡。

二、溶度积常数

沉淀—溶解平衡是一种化学平衡，遵循化学平衡的一般规律。只要温度不变，达到平衡时溶液中的离子浓度就不再改变，例如，$BaSO_4$ 的溶解过程可表示为：

$$BaSO_4(s) \underset{\text{沉淀}}{\overset{\text{溶解}}{\rightleftharpoons}} Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$$

平衡常数

$$K=\frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

$[BaSO_4]$代表 $BaSO_4$ 固体的浓度，视为常数，与常数 K 合并得一新的常数，以 K_{sp} 表示，则

$$K_{sp}=[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

式中的 K_{sp} 称为难溶电解质的沉淀—溶解平衡常数，又称溶度积常数，简称溶度积。它表明在一定温度下，难溶电解质的饱和溶液中，有关离子浓度系数幂的乘积是一个常数。

不同类型的难溶电解质溶度积的表达式有所不同，一般难溶电解质 A_mB_n 的沉淀—溶解平衡可表示为：

$$A_mB_n(s)\rightleftharpoons mA^{n+}(aq)+nB^{m-}(aq)$$

溶度积常数

$$K_{sp,A_mB_n}=[A^{n+}]^m[B^{m-}]^n \qquad (8-1)$$

如：$Mg(OH)_2$、$Ca_3(PO_4)_2$ 的溶度积常数分别表达式为：

$$K_{sp,Mg(OH)}=[Mg^{2+}][OH^-]^2 \qquad K_{sp,Ca_3(PO_4)_2}=[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$$

需要指出，只有在难溶电解质的饱和溶液中才会建立沉淀—溶解平衡，其不饱和溶液中不存在沉淀—溶解平衡。

对于难溶电解质，无论其溶解度多么小，它的饱和溶液中总有达成沉淀—溶解平衡的离子；任何沉淀反应，无论进行得多么完全，溶液中总还有沉淀物的组分离子，并且离子浓度系数幂的乘积等于其常数 K_{sp}。常见难溶电解质的溶度积常数见附录 Ⅴ。

三、溶度积和溶解度

溶度积是难溶电解质饱和溶液中有关离子浓度幂的乘积，溶解度是指一定量的饱和溶液中所能溶解的物质的量，两者均可以表示难溶电解质在水中溶解能力。二者相互联系，在一定条件下，溶度积和溶解度之间可以进行换算。

（一）已知溶解度求溶度积

例 8-1　在 298 K 时，实验测得 1 L AgCl 的饱和溶液中含 1.91×10^{-3} g AgCl，试求该温度下 AgCl 的溶度积（AgCl 的相对分子质量为 143.4）。

解： AgCl 的溶解度 s 以 mol/L 表示时

$$s=\frac{1.91\times10^{-3}}{143.4}=1.33\times10^{-5}\ (mol/L)$$

溶解的 AgCl 完全解离，所以

$$AgCl(s)\rightleftharpoons \underset{1.33\times10^{-5}(mol/L)}{Ag^+(aq)} + \underset{1.33\times10^{-5}(mol/L)}{Cl^-(aq)}$$

则　　$K_{sp,AgCl}=[Ag^+][Cl^-]=(1.33\times10^{-5})^2=1.76\times10^{-10}$

即 298 K 时，AgCl 的溶度积为 1.76×10^{-10}。

（二）已知溶度积求溶解度

例 8-2　已知 298 K 时，Ag_2CrO_4 的溶度积为 1.2×10^{-12}，AgCl 的溶度积为 1.76×

10^{-10}，试比较它们溶解度的大小。

解： 用 s 表示溶解度，对 AgCl 有：

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^{+}(aq) + Cl^{-}(aq)$$
$$s \qquad\qquad s$$

由式(8－1)得

$$K_{sp,AgCl} = [Ag^{+}][Cl^{-}] = s^2$$

即 $$s = (K_{sp,AgCl})^{\frac{1}{2}} = (1.76 \times 10^{-10})^{\frac{1}{2}} = 1.33 \times 10^{-5}\ mol/L$$

同理，用 s' 表示 Ag_2CrO_4 的溶解度：

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

$$K_{sp,Ag_2CrO_4} = [Ag^{+}]^2[CrO_4^{2-}] = (2s')^2 \times s' = 4s'^3$$

$$s' = (\frac{1}{4}K_{sp})^{\frac{1}{3}} = (\frac{1}{4} \times 1.2 \times 10^{-12})^{\frac{1}{3}} = 6.52 \times 10^{-5}\ mol/L$$

因为 $s' > s$

所以 Ag_2CrO_4 的溶解度大于 AgCl 的溶解度。

应当注意，虽然溶度积的大小与溶解度有关，但并不是溶解度（s）大的难溶电解质，其溶度积（K_{sp}）就一定大，溶解度小的难溶电解质，其溶度积（K_{sp}）就一定小。因为不同类型（AB 型或 A_2B 型和 AB_2 型）的难溶电解质的 K_{sp} 表达式不同，只有相同类型的难溶电解质，才可直接用溶度积的大小比较其溶解度的大小。从上例可以看出，Ag_2CrO_4 溶解度比 AgCl 大几倍，但 Ag_2CrO_4 溶度积 K_{sp} 比 AgCl 要小 100 多倍。所以不同种类型的难溶电解质，不能直接用 K_{sp} 的大小来判断溶解度的大小，必须进行计算，才能得出正确的结论。

四、溶度积规则

难溶电解质的沉淀—溶解平衡是一种动态平衡。当溶液中难溶电解质离子浓度变化时，平衡就向一定方向移动，直至重新达到平衡。例如，当一定温度时，对于任意难溶电解质 A_mB_n 溶液来说，存在着如下关系式：

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$$

由化学平衡原理知，若以 Q_i 表示任意状态下难溶电解质离子浓度系数幂的乘积

即 $$Q_i = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n$$

Q_i 称为离子积，随着溶液中有关离子浓度的变化而不同。

在一定温度下，可变的 Q_i 与不变的 K_{sp} 有三种不同的关系，它们分别代表难溶电解质 A_mB_n 溶液可能存在的三种不同状态：

（1）当 $Q_i < K_{sp}$ 时：表示溶液为不饱和溶液，无沉淀生成，若加入难溶电解质，则会继续溶解，直至达到平衡。

（2）当 $Q_i = K_{sp}$ 时：表示溶液是饱和的。这时溶液中的沉淀与溶解达到了动态平衡，既无沉淀析出又无沉淀溶解。

（3）当 $Q_i > K_{sp}$ 时：表示溶液为过饱和，可析出沉淀，平衡向沉淀生成的方向移动，直至建立平衡为止。

这一规则又称为溶度积规则。根据溶度积规则可以控制溶液中难溶电解质的离子浓

度，使之产生沉淀或使沉淀溶解。

第二节　沉淀的生成与溶解

一、沉淀的生成

根据溶度积规则，欲使某难溶电解质析出沉淀，必须使溶液中相关离子浓度幂的乘积大于其溶度积，即 $Q_i > K_{sp}$。一般可采取加入过量沉淀剂、控制溶液的 pH、利用同离子效应等措施。

例 8-3　将 20 mL 浓度为 0.01 mol/L 的 $CaCl_2$ 溶液加入到 60 mL 浓度为 0.08 mol/L 的 K_2SO_4 溶液中，问能否析出 $CaSO_4$ 沉淀？

解：混合后溶液的总体积为 20＋60＝80 mL，混合后各离子的浓度为：

$$[Ca^{2+}]=20\times0.01/(20+60)=2.5\times10^{-3}\ \text{mol/L}$$

$$[SO_4^{2-}]=60\times0.08/(20+60)=6.0\times10^{-2}\ \text{mol/L}$$

则

$$Q_i=[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]=2.5\times10^{-3}\times6.0\times10^{-2}=1.5\times10^{-4}$$

查表可知

$$K_{sp,CaSO_4}=9.10\times10^{-5}$$

由于　　$Q_i > K_{sp}$

故溶液混合会有 $CaSO_4$ 沉淀析出。

例 8-4　计算 298 K 时，使 0.010 mol/L 的 Fe^{3+} 开始沉淀和沉淀完全时溶液的 pH。已知 $K_{sp,Fe(OH)_3}=2.64\times10^{-39}$。

解：（1）开始沉淀所需 pH：

$$Fe(OH)_3(s)\rightleftharpoons Fe^{3+}(aq)+3OH^-(aq)$$

$$K_{sp,Fe(OH)_3}=[Fe^{3+}][OH^-]^3$$

$$[OH^-]=\left(\frac{K_{sp,Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{2.64\times10^{-39}}{0.010}\right)^{\frac{1}{3}}=6.42\times10^{-13}\ \text{mol/L}$$

$$pOH=13-\lg6.42=12.9$$

$$pH=14-pOH=14-12.9=1.81$$

（2）沉淀完全（残留的离子浓度小于 1×10^{-6} mol/L）所需 pH：

$$[OH^-]=\left(\frac{K_{sp,Fe(OH)_3}}{[Fe^{3+}]}\right)^{\frac{1}{3}}=\left(\frac{2.64\times10^{-39}}{1\times10^{-6}}\right)^{\frac{1}{3}}=1.38\times10^{-11}\ \text{mol/L}$$

$$pOH=11-\lg1.38=10.86$$

$$pH=14-10.86=3.14$$

即在 298K 时，使 0.010 mol/L 的 Fe^{3+} 开始沉淀和沉淀完全时溶液的 pH 分别为 1.81 和 3.14。

通过上例可以看出，金属氢氧化物开始沉淀或沉淀完全不一定是在碱性溶液中。不同氢氧化物的 K_{sp} 不同，分子中所含 OH^- 数目不同，沉淀所需的 pH 也不同，故在实践中常

可以通过控制溶液的 pH 达到分离金属离子的目的。

例 8-5 计算在 298 K 时，AgCl 在 0.010 mol/L $AgNO_3$ 溶液中的溶解度，并与 AgCl 在纯水中的溶解度相比较。

解： 设 AgCl 在 0.010 mol/L $AgNO_3$ 溶液中的溶解度为 s(mol/L)

则

$$\begin{array}{ccccc} AgNO_3 & = & Ag^+ & + & NO_3^- \\ & & 0.010\ mol/L & & 0.010\ mol/L \end{array}$$

$$\begin{array}{ccccc} AgCl & \rightleftharpoons & Ag^+ & + & Cl^- \\ & & s & & s \end{array}$$

查表可知 $$K_{sp,AgCl}=1.76\times10^{-10}$$

由于 $K_{sp,AgCl}$很小，Ag^+ 主要来源于 $AgNO_3$ 的解离。

平衡时溶液中 $[Ag^+]=s+0.010\approx0.010$ mol/L

$[Cl^-]=s$(mol/L)

代入式(8-1)得

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

即 $$1.76\times10^{-10}=0.010\times s$$

所以 $$s=1.76\times10^{-10}/0.010=1.76\times10^{-8}\ mol/L$$

计算表明：AgCl 在 0.010 mol/L $AgNO_3$ 溶液中的溶解度远远小于其在纯水中的溶解度（1.33×10^{-5} mol/L，见例 8-1）。这主要是由于同离子效应，使沉淀—溶解平衡向生成沉淀的方向移动，从而导致了难溶电解质溶解度的减小。即

$$AgCl \rightleftharpoons Cl^- + Ag^+$$

←平衡移动方向

$$AgNO_3 \longrightarrow NO_3^- + Ag^+$$

在实际工作中，根据同离子效应可降低难溶电解质溶解度的原理，常加入过量的沉淀剂，使被沉淀的离子沉淀完全。但不论加多大浓度的沉淀剂，也不可能把被沉淀离子从溶液中完全除去，因溶液中始终存在着沉淀溶解平衡。此外，如果加入沉淀剂的量过大，由于在同离子效应产生的同时伴随着盐效应，会使难溶强电解质的溶解度又有增大的趋势。所以，一般沉淀剂过量 20%～50%为宜。当沉淀剂不过量或过量不多时，同离子效应与盐效应相比，同离子效应是主要的，可以忽略盐效应的影响。

二、分步沉淀

如果在溶液中有两种以上的离子可与同一种试剂反应生成沉淀，首先析出的是离子积先达到溶度积的化合物。这种按先后顺序沉淀的现象，称为分步沉淀。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。可通过计算予以说明。

例 8-6　在 Cl^- 和 I^- 的浓度均为 0.01 mol/L 的溶液中，逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液，问：

（1）AgCl 和 AgI 哪个先析出？

（2）当 AgCl 开始沉淀时，溶液中 I^- 的浓度为多少？

解：已知 $K_{sp,AgCl}=1.76\times10^{-10}$，$K_{sp,AgI}=8.51\times10^{-17}$

（1）根据溶度积规则，可以计算出生成 AgCl 和 AgI 沉淀所需的 Ag^+ 的最低浓度。

AgCl 开始沉淀所需 Ag^+ 的最低浓度为：

$$[Ag^+]=K_{sp,AgCl}/[Cl^-]=1.76\times10^{-10}/0.01=1.76\times10^{-8}\ mol/L$$

AgI 开始沉淀所需 Ag^+ 的最低浓度为：

$$[Ag^+]=K_{sp,AgI}/[I^-]=8.51\times10^{-17}/0.01=8.51\times10^{-15}\ mol/L$$

计算结果表明：沉淀 I^- 所需的 Ag^+ 浓度比沉淀 Cl^- 所需的 Ag^+ 浓度低，所以逐滴加入 $AgNO_3$ 溶液时，AgI 先析出。

（2）当 AgCl 开始沉淀时，溶液中 $[Ag^+]\geqslant1.76\times10^{-8}$ mol/L，此时溶液中残留的 I^- 浓度为：

$$[I^-]=K_{sp,AgI}/[Ag^+]\leqslant8.51\times10^{-17}/1.76\times10^{-8}\leqslant4.82\times10^{-9}\ mol/L$$

由计算可知，当 AgCl 开始沉淀时，$[I^-]$ 远远小于 10^{-6} mol/L，可以认为 I^- 已经沉淀完全了。

在实际工作中，分步沉淀常应用于离子的分离。当一种试剂能沉淀溶液中几种离子时，生成沉淀所需试剂离子浓度越小越先沉淀；如果生成各个沉淀所需试剂离子的浓度相差较大，就能分步沉淀，从而达到分离的目的。当然，分离效果还与溶液中被沉淀离子的最初浓度等因素有关。

三、沉淀的溶解

根据溶度积规则，要想使沉淀溶解，必须降低溶液中的某种离子浓度，使 $Q_i<K_{sp}$，沉淀才能溶解。常用的方法有以下几种。

（一）生成弱电解质

如果组成难溶电解质的离子与溶液中其他离子结合，生成了难解离的水、弱酸、弱碱等弱电解质，降低了溶液中难溶电解质的离子浓度，达到 $Q_i<K_{sp}$，则沉淀便可溶解。例如，$Mg(OH)_2$、$Cu(OH)_2$、$Fe(OH)_3$ 等属于 $M(OH)_n$ 型化合物，它们存在着下列沉淀溶解平衡：

$$M(OH)_n(s)\rightleftharpoons M^{n+}(aq)+nOH^-(aq)$$

平衡移动方向 ↓ $+nH^+$ ←强酸

$$\Downarrow$$

nH_2O

加入强酸，降低了 $[OH^-]$，使 $Q_i<K_{sp}$，平衡向右移动，沉淀便可溶解。

碳酸盐、磷酸盐、草酸盐、铬酸盐、氟化物、硫化物等难溶的弱酸盐，如 $CaCO_3$、$BaCO_3$、FeS 等都可以溶于强酸，则是因为这些弱酸盐的弱酸根离子可与强酸提供的 H^+ 结合生成弱酸，降低了溶液中弱酸根离子的浓度，使 $Q_i<K_{sp}$，平衡向溶解的方向移动。

例如用盐酸溶解 $CaCO_3$ 的过程：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + CO_3^{2-}$$

$$+$$

平衡移动方向

$$H^+ + Cl^- \longleftarrow HCl$$

$$\Downarrow$$

$$HCO_3^- + H^+ \rightleftharpoons H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

总反应方程式为：

$$CaCO_3(s) + 2H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + H_2CO_3 \longrightarrow H_2O + CO_2$$

（二）利用氧化还原反应

加入氧化剂或还原剂，使难溶电解质的某种离子发生氧化还原反应而降低其浓度，满足 $Q_i < K_{sp}$，沉淀也可溶解。例如，CuS、Ag_2S 等不溶于盐酸，但可溶于硝酸，原因在于 HNO_3 可将 S^{2-} 氧化为 S，使溶液中 S^{2-} 离子浓度降低，$Q_i < K_{sp}$，沉淀溶解。

其反应式为：

$$3CuS(s) + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

对于溶度积很小的 HgS，则需要用王水同时降低 Hg^{2+} 和 S^{2-} 离子的浓度，才能使其溶解。反应式为：

$$3HgS(s) + 2HNO_3 + 12HCl = 3H_2HgCl_4 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

（三）生成配合物

组成难溶电解质的离子，如果与溶液中的其他离子结合，生成难解离、易溶于水的配离子，降低溶液中难溶电解质的离子浓度，使溶液中 $Q_i < K_{sp}$，沉淀便可溶解。

例如，AgCl 能溶于氨水，就是由于 Ag^+ 与 NH_3 发生配位反应，生成了比较稳定的 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 配离子，从而降低了 Ag^+ 的浓度，使 AgCl 溶解。反应式为：

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

$$+$$

平衡移动方向

$$2NH_3 + 2H_2O \rightleftharpoons 2NH_3 \cdot H_2O$$

$$\Downarrow$$

$$[Ag(NH_3)_2]^+$$

四、沉淀的转化

在某一沉淀的饱和溶液中，加入适当的试剂，使之转化为另一种沉淀的过程，称为沉淀的转化。

例如，锅炉的锅垢含有 $CaSO_4$ 不易去除，可以用 Na_2CO_3 处理，使 $CaSO_4$ 转化为易溶于酸的 $CaCO_3$ 沉淀，这样就可以将锅垢除掉。反应的离子方程式为

$$CaSO_4(s) + CO_3^{2-} \rightleftharpoons CaCO_3(s) + SO_4^{2-}$$

反应平衡常数 K 为：

$$K = \frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}$$

分子分母中同乘以$[Ca^{2-}]$，则

$$K=\frac{[SO_4^{2-}]}{[CO_3^{2-}]}=\frac{[SO_4^{2-}][Ca^{2+}]}{[CO_3^{2-}][Ca^{2+}]}=\frac{K_{sp,CaSO_4}}{K_{sp,CaCO_3}}=\frac{7.10\times10^{-5}}{4.96\times10^{-9}}=1.4\times10^{4}$$

K——沉淀转化平衡常数。

即在含有 $CaSO_4$ 沉淀的溶液中，存在着 $CaSO_4$ 的沉淀—溶解平衡，有一定量的 Ca^{2+} 和 SO_4^{2-}，当加入 Na_2CO_3 后，由于 $CaCO_3$ 的溶解度比 $CaSO_4$ 小，CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 形成了更难溶的 $CaCO_3$ 沉淀，从而降低了溶液中 Ca^{2+} 的浓度，使 $CaSO_4$ 的沉淀—溶解平衡向溶解方向移动，从而实现了沉淀的转化。在沉淀转化时，一般沉淀转化平衡常数越大，转化越易实现。

第三节　沉淀—溶解平衡在药学中的应用

沉淀—溶解平衡在药学中的应用是很广泛的，许多药品的制备和质量分析、药品中某些杂质的除去、药品的质量鉴定等都涉及沉淀—溶解平衡问题。

一、在药品生产中的应用

（一）钡餐的制备

由于 X 射线不能透过钡离子，医学临床上用钡餐作 X 光造影剂，诊断肠胃道疾病。然而 Ba^{2+} 有毒，因此可溶性钡盐[如 $BaCl_2$、$Ba(NO_3)_2$ 等]不能用作造影剂。$BaCO_3$ 虽然难溶于水，但可溶解在胃酸中，也不能用作造影剂。$BaSO_4$ 既难溶于水，也难溶于酸溶液，是一种比较理想的 X 光造影剂。

制备 $BaSO_4$ 是以 $BaCl_2$ 和 Na_2SO_4 为原料，在热的 $BaCl_2$ 稀溶液中，缓慢加入 Na_2SO_4 溶液，发生下列反应：

$$BaCl_2(aq)+Na_2SO_4(aq)=BaSO_4(s)+2NaCl(aq)$$

当沉淀析出后，将沉淀和溶液放置一段时间，称为陈化，使沉淀的颗粒变大，过滤得纯净的 $BaSO_4$ 晶体。

硫酸钡造影剂是由硫酸钡加适当的分散剂及矫味剂制成的干混悬剂，使用时加水调制成适当浓度的混悬液口服或灌肠。

（二）药用氯化钠的制备

药用氯化钠是以粗食盐为原料制备的。粗食盐中所含主要杂质有 K^+、Mg^{2+}、Ca^{2+}、Fe^{3+}、SO_4^{2-}、Br^-、I^-、沙粒及有机化合物。氯化钠的精制过程如下：

（1）将粗食盐在火上煅烧，使有机化合物碳化后，再加水制成饱和溶液。

（2）在上述溶液中加入过量 $BaCl_2$ 溶液，使 SO_4^{2-} 形成 $BaSO_4$ 沉淀，放置 1 h 后与沙粒等不溶性杂质一并过滤除去。

（3）在滤液中加入饱和 H_2S 溶液，再加饱和 Na_2CO_3 溶液，用少量 NaOH 溶液调节 pH 为 10～11，使 Fe^{3+}、Ca^{2+}、Mg^{2+} 分别形成 $Fe(OH)_3$、$CaCO_3$、$MgCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 沉淀，并使过量的 Ba^{2+} 生成 $BaCO_3$ 沉淀，放置，使沉淀完全，然后过滤。

（4）在滤液中加入盐酸，调节 pH 至 3～4，中和过量的 NaOH 和 Na_2CO_3，加热蒸发浓缩，并除去多余的 H_2S。

（5）浓缩上述溶液至 NaCl 晶体几乎全部析出，过滤。K^+、Br^-、I^-、NO_3^- 等离子随母液弃去。

（6）将所得 NaCl 晶体重结晶后，在烘箱内 100 ℃烘干（并除去残存的 HCl 气体）。

二、在药品质量控制上的应用

为了控制药品的质量，常利用沉淀—溶解平衡检验杂质的含量。即把一定浓度的沉淀剂加入产品溶液中，观察是否与杂质离子产生沉淀。根据产品溶液的用量和沉淀剂的浓度，利用难溶电解质的溶度积常数计算出杂质含量，判断是否符合药典规定的限度。

例如，注射用水中 Cl^- 检查、规定如下：取 50 mL 水样，加 5 滴 2 mol/L HNO_3 溶液和 1 mLmol/L $AgNO_3$ 溶液，放置 30 s，不得产生混浊。加入 HNO_3 溶液的目的是防止 CO_3^{2-} 和 OH^- 的干扰。滴加 $AgNO_3$ 溶液后，水样中 Ag^+ 的浓度为

$$[Ag^+]=\frac{0.1\ mol/L\times 1\ mL}{(50+1)mL}=2\times10^{-3}\ mol/L$$

这时

$$[Cl^-]=\frac{K_{sp,AgCl}}{[Ag^+]}=\frac{1.76\times10^{-10}}{2\times10^{-3}}=8.8\times10^{-8}\ mol/L$$

因此，注射用水中的 Cl^- 浓度不得大于 8.8×10^{-8} mol/L。

知识链接——骨骼的形成与龋齿的产生

在生物体内，组成骨骼的重要成分是羟磷灰石，又称为生物磷灰石，其含量占骨骼的 55%～75%。骨骼的形成与沉淀—溶解平衡密切相关，在人体体温 37 ℃，pH 值 7.4 的生理条件下，体内的 Ca^{2+} 离子与 PO_4^{3-} 离子混合首先析出无定形磷酸钙，然后转化为磷酸八钙，最后变成最稳定的羟磷灰石[$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6$]。

龋齿是人类最常见的口腔疾病，其发生发展也与沉淀溶解平衡相联系。羟磷灰石是牙釉质的重要组成成分，尽管牙釉质非常坚硬，然而当人们用餐后，食物如果长期滞留在牙缝处，因食物的腐烂滋生出细菌，再由细菌代谢产生的酸性物质长期作用于牙釉质，使羟磷灰石发生如下溶解：

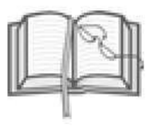
$$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6(s)+8H^+(aq)=10Ca^{2+}(aq)+6HPO_4^{2-}(aq)+2H_2O(l)$$

长期作用就会产生龋齿。

因此，为了防止龋齿的产生，人们一定要注意口腔卫生，同时还可以适当地使用含氟牙膏，由于含氟牙膏中的 F^- 离子与羟磷灰石中的 OH^- 离子可发生交换反应，生成具有一定抗酸能力的氟磷灰石，沉淀交换反应如下：

$$Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6(s)+2F^-(aq)=Ca_{10}F_2(PO_4)_6(s)+2OH^-(aq)$$

由于形成的氟磷灰石提高了牙釉质的抗酸能力，故可防止龋齿的产生。含氟牙膏可以降低龋齿的发病率约 1/4，最适于牙齿尚在生长期的儿童和青少年使用。



目标检测

一、填空题

1. 当相关离子浓度改变时，难溶电解质的溶度积常数_____变，多数难

溶电解质的溶度积常数随_____而增大。

2. $Fe(OH)_3$、$Ca_3(PO_4)_2$ 的溶度积表达式分别为_____、_____。

3. 在 PbF_2 的饱和水溶液中，测得$[Pb^{2+}]=1.9\times10^{-3}$ mol/L，则$[F^-]=$_____mol/L，$K_{sp}=$_____。

4. 当温度一定时，$CaSO_4$ 在 1mol/L 的 Na_2SO_4 中的溶解度比在水中的溶解度小，是由于_____效应，平衡时溶液中的$[Ca^{2+}]$比$[SO_4^{2-}]$_____。

5. 在难溶电解质溶液中，加入具有相同离子的强电解质，则会产生同离子效应，同时也能产生_____，但前者的影响比后者的影响_____。

6. 在含有 AgCl 固体的饱和溶液中，分别加入：

(A) 少量稀 HCl，使 AgCl 的溶解度变_____；

(B) $AgNO_3$ 溶液，使 AgCl 的溶解度变_____；

(C) KNO_3 固体，使 AgCl 的溶解度变_____；

(D) 氨水，使 AgCl 的溶解度变_____。

二、判断题（对的画“√”，错的打“×”）

1. 饱和溶液一定是浓溶液。（　　）

2. 任何 AgCl 溶液中，$[Ag^+]$ 和 $[Cl^-]$ 的乘积都等于 K_{sp}（AgCl）。（　　）

3. 0.10 mol/L Fe^{3+} 在水溶液中开始沉淀时，其 pH 值必定大于 7。（　　）

4. 在某溶液中含有多种离子，可与同一沉淀试剂作用。在此溶液中逐滴加入该沉淀试剂，则 K_{sp}小的难溶电解质，一定先析出沉淀。（　　）

5. 利用沉淀转化可使某些既难溶于水又不溶于酸的物质转化为可溶于酸的物质。（　　）

三、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. $BaSO_4$(s)和 $BaCrO_4$(s)的溶度积常数近似相等，由 $BaSO_4$(s)和 $BaCrO_4$(s)各自所形成的饱和溶液中，SO_4^{2-} 和 CrO_4^{2-} 浓度关系正确的是（　　）。

A. $[SO_4^{2-}]\approx[CrO_4^{2-}]$　　B. $[SO_4^{2-}]>[CrO_4^{2-}]$

C. $[SO_4^{2-}]<[CrO_4^{2-}]$　　D. 无法判断

2. 下列叙述正确的是（　　）。

A. 由于 AgCl 水溶液导电性很弱，所以它是弱电解质

B. 难溶电解质离子浓度的乘积就是该物质的标溶度积常数

C. 溶度积常数大者，溶解度也大

D. 用水稀释含有 AgCl 固体的溶液时，AgCl 的溶度积常数不变

3. 向含有 AgCl（s）的饱和 AgCl 溶液中加水，下列叙述正确的是（　　）。

A. AgCl 的溶解度增大　　B. AgCl 的溶解度、K_{sp}均不变

C. K_{sp}(AgCl) 增大　　D. AgCl 的溶解度、K_{sp}均增大

4. 在 AgCl 饱和溶液中加入 $AgNO_3$ 溶液，平衡时，溶液中（　　）。

A. Ksp（AgCl）降低　　B. Ag^+ 浓度降低

C. AgCl 的离子浓度乘积降低　　D. Cl^- 浓度降低

5. 降低下列溶液的 pH 值，而物质的溶解度保持不变的是（　　）。

A. $Al(OH)_3$　　B. $PbCl_2$　　C. Ag_3PO_4　　D. $ZnCO_3$

四、计算题

1. 将 10 ml 0.1 mmol/L 氯化锌溶液和 10 ml 0.1 mol/L 的硫化钠溶液在 25 ℃时混合，是否有 ZnS 沉淀生成？

2. 已知 $BaSO_4$ 在 25 ℃时溶解度为 1.03×10^{-5} mol/L，计算 $BaSO_4$ 的 K_{sp}。

3. 等体积的 0.10×10^{-5} mol/L $AgNO_3$ 和 0.10×10^{-5} mol/L 的 KI 混合后将产生沉淀，当沉淀完全后溶液中是否还有 Ag^+ 和 I^- 存在？解释原因。

4. 在某溶液中含有 Ba^{2+}、Pb^{2+} 和 Ag^+，浓度均为 0.01mol/L 慢慢滴加 K_2CrO_4 溶液：

(1) 哪种离子先沉淀析出？

(2) 三种离子沉淀的先后顺序是什么？

5. 将 $AgNO_3$ 溶液和 KI 溶液混合，假设混合液中 $AgNO_3$ 的浓度为 0.01 mol/L，求算：

(1) 混合液中 $[I^-]$ 多少时开始生成 AgI 沉淀？

(2) 混合液中 $[I^-]$ 为 1.0×10^{-3} mol/L 时溶液中 $[Ag^+]$ 为多少？

第九章　氧化还原反应与电极电势

学习目标

通过学习，了解氧化数、氧化还原反应及电对等概念；熟悉原电池的组成及表示式；知道电极电势的产生机制、测定原理和方法；能用 Nernst 方程计算电极电势，并以此判断氧化剂、还原剂的相对强弱，判断氧化还原反应进行的方向与程度；了解电势法测定溶液 pH 的基本原理和方法。

氧化还原反应是一类重要的化学反应，反应中伴随的能量效应，不仅在工农业生产、日常活动中具有重要意义，而且与生命活动紧密相关。一些生命活动如肌肉收缩、神经传导、体内营养物质的代谢以及生物的生长等都离不开氧化还原反应，常用的消毒剂和漂白粉的杀菌原理也基于氧化还原反应。因此，药学类及其相关学生学习一些氧化还原反应和电极电势的知识很有必要。

第一节　氧化还原反应与电对

一、氧化还原反应

氧化还原反应的实质是反应物之间发生了电子的转移或偏离。例如金属 Zn 与硫酸铜溶液的离子反应：

$$Zn(s)+Cu^{2+}(aq)=Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$$

反应中电子从 Zn 转移到 Cu^{2+}。又如氢气在氧气中的燃烧反应：

$$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(l)$$

尽管反应中氧和氢都没有完全获得或失去电子，但水分子中氢氧间的共用电子对会偏向氧的一方，这种反应同样属于氧化还原反应。

（一）氧化数

为了方便地描述氧化还原反应，表明元素所处的氧化状态，1970 年国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）给出了氧化数（又称氧化值）的定义：氧化数是某元素一个原子的表观荷电数，这种荷电数是假设把每一个化学键中的电子指定给电负性较大的原子而求得。

以下规则是确定元素原子的氧化数的基本依据。

（1）单质中原子的氧化数为零。如 O_3、N_2、Fe、S_8 等物质中，元素的氧化数均为零。

（2）简单离子中原子的氧化数等于离子的电荷数，例如 Ca^{2+} 离子中钙的氧化数为+2。

（3）氧的氧化数在大多数化合物中为-2，但在过氧化物，如 H_2O_2、Na_2O_2 中为-1，在超氧化物，如 KO_2 中为-1/2。

（4）氢的氧化数在大多数化合物中为+1，但在金属氢化物，如 NaH、CaH_2 中为-1。

（5）卤族元素，氟在所有化合物中的氧化数均为-1，其他卤素原子的氧化数在二元化合物中一般为-1，但在卤素的二元互化物（BrCl 等）及含氧化合物（ClO_2、$HClO_4$ 等）中例外。

（6）电中性的化合物中所有原子的氧化数的代数和为零。多原子离子中所有原子的氧化数的代数和等于离子的电荷数。

例 9-1 计算下列物质中硫的氧化数。

$$SO_4^{2-} \qquad S_2O_3^{2-} \qquad Na_2S_4O_6$$

解： 设硫的氧化数为 x，根据氧化数规则得：

SO_4^{2-} 中　　$x+4\times(-2)=-2$　　$x=+6$

$S_2O_3^{2-}$ 中　　$2x+3\times(-2)=-2$　　$x=+2$

$Na_2S_4O_6$ 中　　$2\times(+1)+4x+6\times(-2)=0$　　$x=+2.5$

可见，同一元素在不同的化合物中氧化数可能不同，某种元素的氧化数取决于该元素成键电子对的数目和与之成键的元素电负性的相对大小。氧化数可以为整数、分数（小数）、正数、负数，也可以为零。

（二）氧化剂和还原剂

在氧化还原反应中，元素氧化数升高的过程称为氧化，有元素氧化数升高的物质称为还原剂；元素氧化数降低的过程称为还原，有元素氧化数降低的物质称为氧化剂。

例如，葡萄糖在体内进行的有氧代谢反应：

$$C_6H_{12}O_6(s)+6O_2(g)=6CO_2(g)+6H_2O(l)$$

反应中，碳的氧化数升高了，发生了氧化反应，$C_6H_{12}O_6$ 是还原剂；O_2 中氧元素的氧化数降低了，发生还原反应，O_2 是氧化剂。

氧化还原反应中还有一些特殊情况，如在 $2KClO_3=2KCl+3O_2$ 反应中，$KClO_3$ 中氧元素的氧化数由-2 升高到 0，发生了氧化反应，氯元素的氧化数由+5 降低到-1，发生了还原反应，氧化剂、还原剂均是同一种化合物。像这种氧化与还原过程发生在同一种化合物中的反应称为自氧化还原反应。在本章的学习中，重点讨论溶液中不同物质间有电子转移的氧化还原反应。

二、氧化还原半反应与电对

氧化还原反应中，氧化剂与它的还原产物或还原剂与它的氧化产物组成的体系，称为氧化还原电对，简称电对。例如下面的反应中，存在这样两个电对：Cu^{2+}/Cu 和 Zn^{2+}/Zn。

$$Cu^{2+}+Zn\rightarrow Zn^{2+}+Cu$$

氧化还原电对中，氧化数较高的物质称为氧化型物质（如 Cu^{2+}、Zn^{2+}），氧化数较低

的物质称为还原型物质（如 Cu、Zn）。电对书写为“氧化型/还原型”。每个电对中，氧化型物质与还原型物质之间的相互依存与相互转化的关系，称为氧化还原共轭关系。可表示为

$$\text{氧化型（Ox）}+ne \rightleftharpoons \text{还原型（Red）}$$

电对物质间的共轭关系式，可以用氧化还原半反应表示。例如：

$$Cu^{2+}/Cu \qquad Cu^{2+}+2e \rightleftharpoons Cu$$

$$Zn^{2+}/Zn \qquad Zn^{2+}+2e \rightleftharpoons Zn$$

$$MnO_4^-/Mn^{2+} \qquad MnO_4^-+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$$

电对中氧化型物质的氧化能力越强，对应还原型物质的还原能力越弱；氧化型物质的氧化能力越弱，对应还原型物质的还原能力越强。如 MnO_4^-/Mn^{2+} 中，MnO_4^- 氧化能力较强，是强氧化剂，而 Mn^{2+} 还原能力弱，是弱还原剂。又如 Zn^{2+}/Zn 电对中，Zn 是强还原剂，而 Zn^{2+} 是弱氧化剂。

三、氧化还原反应式的配平

配平氧化还原反应式要遵循 3 项守恒原则，即反应前后原子数目守恒、转移电子数（氧化数变化值）守恒、电荷数守恒。配平氧化还原反应式的方法主要有化合价法、氧化数法和离子电子法等。化合价法在中学已经学习，氧化数法和化合价法的配平步骤相同，因此，在这里只介绍离子电子法。

离子电子法的依据是氧化还原反应中得失（转移）电子数相同进行配平的。

下面以 $KMnO_4$ 在 H_2SO_4 溶液中与 Na_2SO_3 反应为例，说明该配平法的一般步骤。

（1）根据实验事实，写出反应物和生成物的离子符号或分子式：

$$MnO_4^-+SO_3^{2-}+H^+ \longrightarrow Mn^{2+}+SO_4^{2-}+H_2O$$

（2）根据氧化还原反应共轭关系将该反应拆分为两个离子半反应，即氧化反应和还原反应：

$$SO_3^{2-}-e \longrightarrow SO_4^{2-}$$

$$MnO_4^-+e \longrightarrow Mn^{2+}$$

（3）配平两个半反应式，使反应前后原子数目相等、电子与离子的电荷守恒：

$$MnO_4^-+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O \qquad (1)$$

$$SO_3^{2-}+H_2O-2e \rightleftharpoons SO_4^{2-}+2H^+ \qquad (2)$$

（4）根据氧化还原反应中得失电子数相等的原则，将两个半反应分别乘以某数值，使其转移的电子数等于它们的最小公倍数，然后将两个半反应相加，得到配平的离子反应方程式。

$$(1)\times 2 \qquad 2MnO_4^-+16H^++10e \rightleftharpoons 2Mn^{2+}+8H_2O$$

$$+(2)\times 5 \qquad 5SO_3^{2-}+5H_2O-10e \rightleftharpoons 5SO_4^{2-}+10H^+$$

$$2MnO_4^-+5SO_3^{2-}+6H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+}+5SO_4^{2-}+3H_2O$$

（5）在离子方程式中加入未参加反应的正、负离子，将离子方程式改写为化学方程式。

$$2KMnO_4+5Na_2SO_3+3H_2SO_4 \rightleftharpoons 2MnSO_4+Na_2SO_4+5K_2SO_4+3H_2O$$

使用离子电子法配平氧化还原反应时要注意以下两点。

①离子电子法只适用于在水溶液中进行的氧化还原反应，不能应用于非水溶液或高温

等条件下进行的反应。

②许多氧化还原反应是在一定酸碱度溶液中进行的，H^+或OH^-常常参与反应。需要配平氧原子或氢原子时，酸性条件下，可以在反应前后加上H^+或H_2O；碱性条件下，则在反应前后加上OH^-或H_2O。

知识链接——生物氧化

一切生命活动如肌肉收缩、神经传导和物质代谢等都需要消耗能量，而能量最终来自于食物。摄入体内的营养物质诸如糖类、脂肪和蛋白质在生物体内氧化分解生成CO_2和H_2O，并释放出能量的过程称为生物氧化。由于生物氧化是在组织细胞内进行的，表现为细胞摄取O_2并放出CO_2和H_2O，这与生物体呼吸时吸入或排放的物质相同。因此，生物氧化又被称为组织呼吸或细胞呼吸。

生物氧化和有机物质体外燃烧在化学本质上是相同的，遵循氧化还原反应的一般规律，所耗的氧量、最终产物和释放的能量均相同。同时也有自身的特点：

(1) 在细胞内温和的环境中经酶催化逐步进行。

(2) 能量逐步释放。一部分以热能形式散发，以维持体温，一部分以化学能形式储存供生命活动能量之需（约40%）。

(3) 生物氧化生成的H_2O是代谢物脱下的氢与氧结合产生，H_2O也直接参与生物氧化反应；CO_2由有机酸脱羧产生。

(4) 生物氧化的速度由细胞自动调控。

生物氧化在真核生物细胞内都是在线粒体内进行，在原核生物中则在细胞膜上进行。

第二节　原电池与电极电势

一、原电池

氧化还原反应中电子的转移引起化学能的变化，变化的化学能可转化为热能或电能。例如，把Zn片置入$CuSO_4$溶液中，可观察到蓝色$CuSO_4$溶液逐渐变浅及铜在锌片上的沉积，并伴有溶液温度的升高。这是一个自发的氧化还原反应。

$$Zn(s)+CuSO_4(aq)=Cu(s)+ZnSO_4(aq)$$

Zn和Cu^{2+}之间的电子转移，是在锌片和$CuSO_4$溶液的界面上直接进行的，化学能转化为热能。

(一) 原电池装置和原理

采用如图9-1所示的装置：将Zn片插入盛有$ZnSO_4$溶液烧杯中，Cu片插入盛有$CuSO_4$溶液烧杯中，并将两种溶液用盐桥（盛满KCl饱和溶液和琼脂的倒置U形管）连接，在Cu片和Zn片间用导线串联一个电流计，接通线路可以观察到电流计的指针

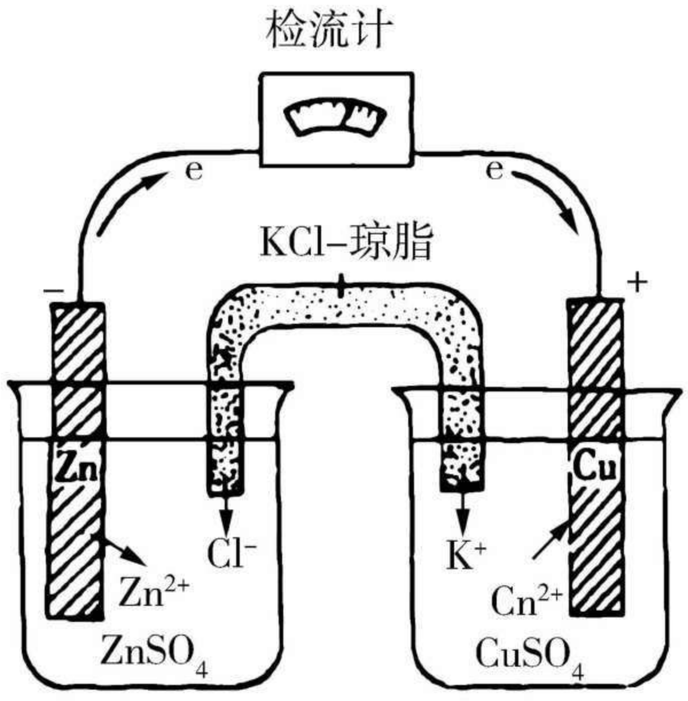


图9-1　铜-锌原电池示意

偏转，说明有电流通过。经过一段时间后会发现锌片逐渐溶解，而铜片慢慢增大，两个烧杯中溶液的温度无明显变化。像这种将化学能转化成电能的装置称为原电池，简称电池。

原电池由两个半电池组成，每个半电池包含一个氧化还原电对，又称为电极。其中，电子流出、电位（势）低的电极称为负极，电子流入、电位（势）高的电极称为正极。

半电池内发生的反应称为电极反应。在原电池中，负极发生氧化反应，正极发生还原反应。正、负极反应的加和称为电池反应。例如，在铜-锌原电池中，由检流计指针的偏转方向可知，锌电极是负极，铜电极是正极，发生的反应为：

	锌极(-)反应	$Zn(s)-2e\longrightarrow Zn^{2+}(aq)$	（氧化反应）
+	铜极(+)反应	$Cu^{2+}(aq)+2e\longrightarrow Cu(s)$	（还原反应）
	电池反应	$Zn(s)+Cu^{2+}(aq)\longrightarrow Zn^{2+}(aq)+Cu(s)$	（氧化还原反应）

该原电池反应与锌片直接插在硫酸铜溶液中的置换反应完全相同，只不过在原电池中，氧化剂和还原剂不直接接触，还原反应和氧化反应分别在两个半电池中进行，因而电子做有规则的定向运动，产生电流。

在理论上，凡是氧化还原反应都能安排在电池中进行而作为电池反应。对有气体或离子参加的反应，当没有金属导体时可使用惰性金属（如 Pt 片）或非金属（如石墨）作载体或导体，C（石墨）和 Pt 不参与电极反应，只起吸附气体和传递电子的作用。

（二）原电池的组成式

为了书面表达的方便，可以用电池组成式或电池符号表示一个原电池，如上述铜-锌原电池可表示为：

$$(-)Zn(s)\mid Zn^{2+}(c_1)\parallel Cu^{2+}(c_2)\mid Cu(s)(+)$$

c_1、c_2 表示溶液浓度；s 表示固体，也可不注明。

书写电池组成式有以下几点规定：

（1）以化学式表示电池中各物质的组成，溶液要标明浓度，气体物质应注明其分压，若不写出，则气体分压为 100 kPa，溶液浓度为 1 mol/L。

（2）一般把负极写在电池组成式的左边，正极写在右边。

（3）以符号“|”表示不同物相之间的界面，用“‖”表示盐桥，同一相中的不同物质之间用“,”隔开。

（4）如果半电池中无金属单质做电极极板，需外加惰性金属（如 Pt）或石墨做电子载体（电极），惰性电极在电池符号中也要表示出来。又如：

电池反应：$2H^+ + Fe = Fe^{2+} + H_2(g)$

对应的原电池表示式为：$(-)\ Fe\mid Fe^{2+}(c_1)\parallel H^+(c_2)\mid H_2(p),Pt(+)$

（三）原电池的组成式与电池反应“互译”举例

例 9-2　写出电池组成式

$(-)Pt,I_2(s)\mid I^-(c_1)\parallel Cl^-(c_2)\mid Cl_2(p_{Cl_2}),Pt(+)$的电极反应和电池反应

解：负极氧化反应：　$2I^-(c_1)-2e\rightleftharpoons I_2(s)$

正极还原反应：　$Cl_2(p_{Cl_2})+2e\rightleftharpoons 2Cl^-(c_2)$

电池反应：$Cl_2(p_{Cl_2})+2I^-(c_1)\rightleftharpoons 2Cl^-(c_2)+I_2(s)$

例 9-3　将下列氧化还原反应组成原电池

$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+\rightleftharpoons 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$$

解：根据正极发生还原反应，负极发生氧化反应，将上述氧化还原反应拆成两个半反应：

正极对应反应 $Cr_2O_7^{2-}+14H^++6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+}+7H_2O$，正极电对：$Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$

负极对应反应 $6Fe^{2+}-6e \rightleftharpoons 6Fe^{3+}$，负极电对：$Fe^{3+}/Fe^{2+}$

故电池组成式为：

$(-)Pt|Fe^{3+}(c_4),Fe^{2+}(c_5)\|Cr_2O_7^{2-}(c_1),Cr^{3+}(c_2),H^+(c_3)|Pt(+)$

二、电极电势和电池电动势

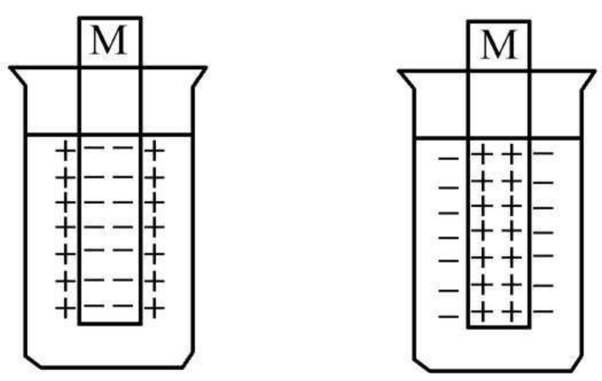
用导线连接 Cu－Zn 原电池两个电极，能检测出有电子（电流）流动，说明两电极的电势不同，即两电极间存在着电势差。

（一）电极电势产生

当金属电极板浸入其盐溶液中，存在“溶解”与“析出”两个相反的过程，速率相等时，建立动态平衡：

$$M(s) \underset{\text{析出}}{\overset{\text{溶解}}{\rightleftharpoons}} M^{n+}(aq)+ne$$

若金属极板表面上带有过剩负电荷，溶液中等量正电荷的金属离子受负电荷吸引，较多地集中在金属极板附近，形成所谓双电层结构，见图 9－2（a）。或金属板带正电，溶液带负电，形成另一类双电层见图 9－2（b）。双电层间的电位差称为电极电势。并用 $\varphi_{(Ox/Red)}$ 表示，单位是伏特（V）。



(a) (b)

图 9－2 双电层示意

显然，不同的电极产生的电极电势的大小不同。电极电势的大小主要取决于电极本性，另外还受温度、电解质溶液浓度等因素影响。

（二）电池电动势

原电池的电动势可以简单定义为其组成的两个电极的电极电势差，电池电动势用 E 表示。即

$$E=\varphi_+-\varphi_- \qquad (9-1)$$

温度为 298.15 K，组成电极的离子浓度为 1.0 mol/L、气体压力为 100 kPa、液体和固体为纯净物的状态称为标准状态，此时分别用 E^ϕ 及 φ^ϕ 表示标准电池电动势和标准电极电势（用上标“ϕ”表示标准态），则：

$$E^\phi=\varphi_+^\phi-\varphi_-^\phi \qquad (9-2)$$

（三）标准电极电势

电极电势的大小，反映了电极的电对得失电子的难易。但电极电势的绝对值至今仍无法测量，只能选定某一特定电极作为参照标准，其他电极的电极电势大小通过与这个参照标准比较来确定。按照 IUPAC 的建议，目前以标准氢电极（SHE）作为参照电极。

1. 标准氢电极　标准氢电极的示意如图 9－3，即将铂片表面镀上一层多孔铂黑（Pt），放入氢离子浓度为 1 mol/L 的溶液中，并不断通入压力为 100 kPa 的纯氢气流，使铂黑吸附氢气达到饱和。标准氢电极的符号为：

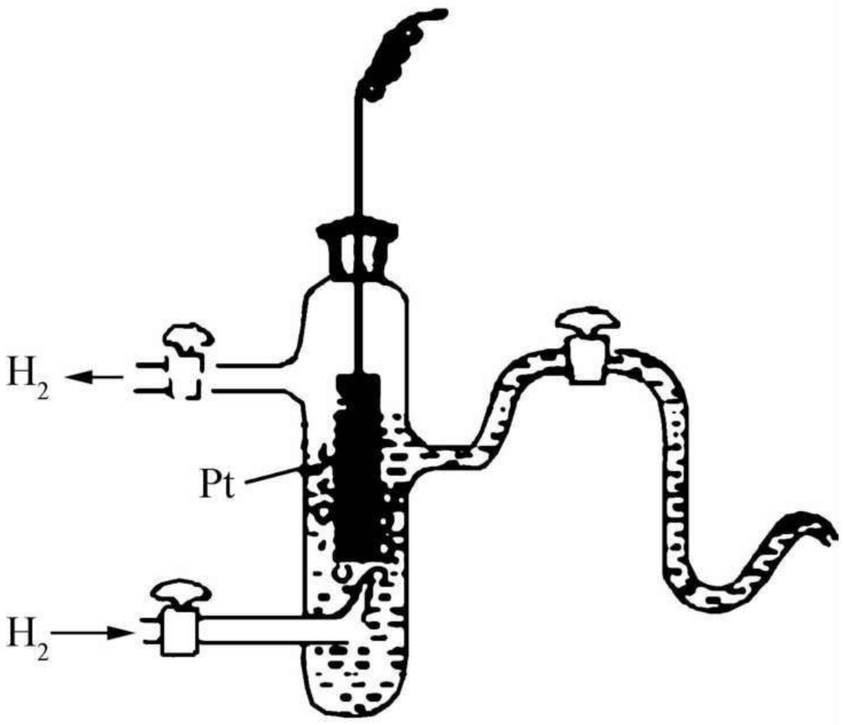


图 9－3　氢电极示意

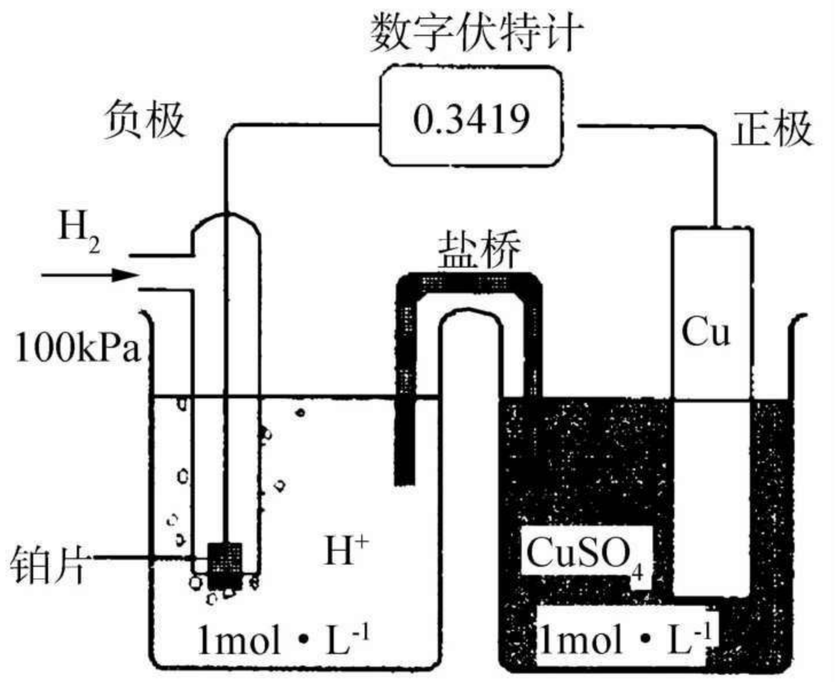


图 9－4　铜电极的电极电势测定

$$\mathrm{Pt,H_2}(p^{\phi})\mid \mathrm{H^+}(1.0\ \mathrm{mol/L})$$

其中 p^{ϕ} 代表氢气压力为标准压力（100 kPa），规定在恒定温度 298.15 K 时的标准氢电极的电势为 0 V。即

$$\varphi^{\phi}_{\mathrm{SHE}}=0.0000\ \mathrm{V}$$

2. 标准电极电势的测定　将标准氢电极与标准状态时的其他待测电极组成原电池，测定电池电动势后，可计算出待测电极的标准电极电势。例如，铜电极的标准电极电势测定装置如图 9－4 所示。

电池组成式为：

$$\mathrm{SHE}\parallel \mathrm{Cu^{2+}}(1\ \mathrm{mol/L})\mid \mathrm{Cu}$$

实验测得电池的标准电动势 $E^{\phi}=0.3419\ \mathrm{V}$，则

$$E^{\phi}=\varphi^{\phi}_{+}-\varphi^{\phi}_{-}=\varphi^{\phi}_{(\mathrm{Cu^{2+}/Cu})}-\varphi^{\phi}_{(\mathrm{H^+/H_2})}$$

$$\varphi^{\phi}_{(\mathrm{Cu^{2+}/Cu})}=E^{\phi}-\varphi^{\phi}_{(\mathrm{H^+/H_2})}=0.3419\ \mathrm{V}$$

用类似的方法，可测得其他电极的标准电极电势。例如，标准氢电极与标准锌电极组成原电池：

$$\mathrm{Zn}\mid \mathrm{Zn^{2+}}(1\ \mathrm{mol/L})\parallel \mathrm{SHE}$$

测得电动势 $E^{\phi}=0.7618\ \mathrm{V}$，锌电极为负极，同理可得

$$\varphi^{\phi}_{(\mathrm{Zn^{2+}/Zn})}=-0.7618\ \mathrm{V}$$

3. 标准电极电势表　理论上按上述方法可以测得（或计算出）所有电极的标准电极电势。将各种氧化还原电对的标准电极电势按一定的方式汇集，就构成标准电极电势表。一些常用电极的电极反应及标准电极电势参考书后附录Ⅵ。

使用标准电极电势表时应注意以下几点：

（1）电极反应均以还原反应的形式给出：a（氧化型）$+n\mathrm{e}\rightleftharpoons g$（还原型）。$\varphi^{\phi}$ 值不因电极反应写法而改变。如 $\mathrm{Cl_2+2e=2Cl^-}$ 与 $\mathrm{2Cl^--2e=Cl_2}$ 都是 1.358 V。

（2）φ^{ϕ} 值的大小反映的是标准状态下构成电对物质的氧化还原能力，与电极反应的计量系数无关。如 $\mathrm{Fe^{3+}+e=Fe^{2+}}$ 与 $\mathrm{2Fe^{3+}+2e=2Fe^{2+}}$ 的 $\varphi^{\phi}_{(\mathrm{Fe^{3+}/Fe^{2+}})}$ 都是 0.771 V。

（3）有些物质既有氧化性又有还原性，要注意使用相应电对的 φ^{ϕ} 值。例如 $\mathrm{H_2O_2}$ 作氧化剂时，其 $\varphi^{\phi}_{(\mathrm{H_2O_2/H_2O})}=1.776\ \mathrm{V}$，电极反应为 $\mathrm{H_2O_2+2H^++2e\rightleftharpoons 2H_2O}$；作为还原剂

时，则 $\varphi^{\phi}_{(O_2/H_2O_2)}=0.695\ V$，电极反应为 $O_2+2H^++2e \rightleftharpoons 2H_2O_2$。

（4）标准电极电势是电极在标准条件下的水溶液体系中的性质，不能用于非水溶液体系或高温下的固相反应。

（5）溶液的酸碱度对许多电极反应的 φ^{ϕ} 值有影响，在不同酸碱度溶液中，φ^{ϕ} 值不同，甚至电极反应根本不同。因此，标准电极电势表有酸表和碱表之分。

（四）影响电极电势的因素——能斯特方程

1. 能斯特（Nernst）方程　一般电极反应

$$aOx+ne \rightleftharpoons gRed$$

电极电势的能斯特方程为：

$$\varphi_{Ox/Red}=\varphi^{\phi}_{Ox/Red}+\frac{RT}{nF}\ln\frac{c^a_{ox}}{c^g_{Red}} \qquad (9-3)$$

式中：$\varphi^{\phi}_{Ox/Red}$——电对的标准电极电势；

R——气体常数，其值为 8.314 J/（K·mol）；

F——法拉第常数，其值为 96 485 C/mol；

T——热力学温度；

n——电极反应中转移的电子数；

c_{ox}、c_{Red}——半反应中氧化型、还原型物质的浓度。

当温度为 298K，将式中各常数代入，Nernst 方程式可表示为：

$$\varphi_{Ox/Red}=\varphi^{\phi}_{Ox/Red}+\frac{0.059\ 16\ V}{n}\lg\frac{c^a_{Ox}}{c^g_{Red}} \qquad (9-4)$$

在使用 Nernst 方程式时应注意：如果电极反应中某一物质是固体或纯液体，则将它的浓度视为常数，作为 1 处理；在稀水溶液中进行的反应，水的浓度也视为常数 1；如果反应中有气体参加，应将气体的分压与标准压力（100 kPa）的比值代入能斯特方程中。

2. 影响电极电势的因素　从 Nernst 方程式可以看出，影响电极电势高低的主要因素是电对的本性、温度以及参与电极反应的各物质的浓度。

例 9-4　已知 $MnO_4^-+8H^++5e \rightleftharpoons Mn^{2+}+4H_2O$，$\varphi^{\phi}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}=1.507\ V$。

试计算：（1）$c(H^+)=1.0\times10^{-1}$ mol/L 和（2）$c(H^+)=1.0\times10^{-5}$ mol/L 时的 $\varphi_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}$ 值各是多少？设 $c(MnO_4^-)=c(Mn^{2+})=1.0$ mol/L，$T=298$ K。

解：由式（9-4）得

$$\varphi_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}=\varphi^{\phi}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}+\frac{0.059\ 16\ V}{5}\lg\frac{c(MnO_4^-)c(H^+)^8}{c(Mn^{2+})}$$

（1）当 $c(H^+)=1.0\times10^{-1}$ mol/L 时

$$\varphi_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}=\varphi^{\phi}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}+\frac{0.059\ 16\ V}{5}\lg\frac{c(MnO_4^-)c(H^+)^8}{c(Mn^{2+})}$$

$$=1.507V+\frac{0.059\ 16\ V}{5}\lg(1.0\times10^{-1})^8$$

$$=1.507\ V-0.095V\approx1.448\ V$$

（2）当 $c(H^+)=1.0\times10^{-5}$ mol/L 时

$$\varphi_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}=\varphi^{\phi}_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}+\frac{0.059\ 16\ V}{5}\lg\frac{c(MnO_4^-)c(H^+)^8}{c(Mn^{2+})}$$

$$=1.507\ \text{V}+\frac{0.059\ 16\ \text{V}}{5}\lg(1.0\times10^{-5})^8$$

$$=1.507\ \text{V}-0.473\ \text{V}=1.034\ \text{V}$$

由计算结果可知，$\varphi_{(MnO_4^-/Mn^{2+})}$值，随$c_{H^+}$的降低明显减小，$MnO_4^-$的氧化能力减弱。凡有$H^+$离子参加的电极反应，pH对其$\varphi$值均有较大的影响，有时还能影响氧化还原的产物。例如，Na_2SO_3与$KMnO_4$在不同介质中的反应：

$$2MnO_4^-+5SO_3^{2-}+6H^+=\!=\!=2Mn^{2+}(\text{肉色})+5SO_4^{2-}+3H_2O(\text{强酸性介质})$$

$$2MnO_4^-+3SO_3^{2-}+H_2O=\!=\!=2MnO_2\downarrow(\text{棕})+3SO_4^{2-}+2OH^-(\text{中性介质})$$

$$2MnO_4^-+SO_3^{2-}+2OH^-=\!=\!=2MnO_4^{2-}(\text{绿})+SO_4^{2-}+H_2O(\text{强碱性介质})$$

第三节　电极电势的应用

一、比较氧化剂和还原剂的相对强弱

由电极电势的意义可知，电极电势越高，对应电对中氧化型物质在水溶液中得电子的能力越强，是强的氧化剂，而还原型物质的还原能力就越弱，是弱的还原剂；电极电势越低，对应电对中的还原型物质的还原能力越强，是强的还原剂，其氧化型物质的氧化能力越弱，是弱的氧化剂。

在标准状态下，可直接用电对的标准电极电势$\varphi^{\phi}_{(Ox/Red)}$比较判断；非标准状态时，应根据Nernst方程计算后的$\varphi_{(Ox/Red)}$值大小作出判断。例如，在标准状态下，卤素元素之间的置换反应，可以用φ^{ϕ}值的大小来说明。

$$F_2+2e\rightleftharpoons2F^- \qquad \varphi^{\phi}=2.866\ \text{V}$$

$$Cl_2+2e\rightleftharpoons2Cl^- \qquad \varphi^{\phi}=1.36\ \text{V}$$

$$Br_2+2e\rightleftharpoons2Br^- \qquad \varphi^{\phi}=1.066\ \text{V}$$

$$I_2+2e\rightleftharpoons2I^- \qquad \varphi^{\phi}=0.535\ 3\ \text{V}$$

因为$\varphi^{\phi}_{(F_2/F^-)}>\varphi^{\phi}_{(Cl_2/Cl^-)}>\varphi^{\phi}_{(Br_2/Br^-)}>\varphi^{\phi}_{(I_2/I^-)}$，所以对应的氧化型物质的氧化性强弱为$F_2>Cl_2>Br_2>I_2$；还原型物质的还原性强弱为$I^->Br^->Cl^->F^-$。即$F_2$能氧化$Cl^-$、$Br^-$、$I^-$，$Cl_2$能氧化$Br^-$、$I^-$，$Br_2$则只能氧化$I^-$。

二、判断氧化还原反应自发进行的方向

原电池的氧化还原反应，都可用如下通式表示：

$$\text{氧化型}_1+\text{还原型}_2\xrightarrow{ne}\text{还原型}_1+\text{氧化型}_2$$

电池反应进行的方向与电池电动势间存在如下关系。

（1）$E=\varphi_+-\varphi_-<0$，即φ（氧化型$_1$/还原型$_1$）$<\varphi$（氧化型$_2$/还原型$_2$）时，电池反应正向进行。

（2）$E=\varphi_+-\varphi_-<0$，即φ（氧化型$_1$/还原型$_1$）$<\varphi$（氧化型$_2$/还原型$_2$）时，电池反应逆向进行。

（3）$E=\varphi_+-\varphi_-=0$，即 φ（氧化型$_1$/还原型$_1$）$=\varphi$（氧化型$_2$/还原型$_2$）时，电池反应处于化学平衡状态。

由此可知，氧化还原反应（电池反应）进行的方向是较强氧化剂与较强还原剂作用，生成较弱氧化剂与较弱还原剂。

例 9-5 已知 $\varphi^{\phi}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}=0.771\ V$，$\varphi^{\phi}_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}=1.232\ V$，若 $c(Fe^{3+})=1.0\times10^{-3}mol/L$，$c(Fe^{2+})=1.0\ mol/L$，$Cr_2O_7^{2-}$ 和 Cr^{3+} 浓度均为1 mol/L，pH=6 时，试问 $Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+\rightleftharpoons 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O$ 反应向哪个方向进行？

解： 分别计算电极电势和电池电动势

$$\varphi_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}=\varphi^{\phi}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}+0.059\ 16\ V\lg\frac{c(Fe^{3+})}{c(Fe^{2+})}$$

$$=0.771\ V+0.059\ 16\ V\lg\frac{1.0\times10^{-3}}{1.0}=0.594\ V$$

$$\varphi_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}=\varphi^{\phi}_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}+\frac{0.059\ 16\ V}{6}\lg\frac{c(Cr_2O_7^{2-})c^{14}(H^+)}{c^2(Cr^{3+})}$$

$$=1.232\ V+\frac{0.059\ 16\ V}{6}\lg\frac{1\times(1\times10^{-6})^{14}}{1}$$

$$=0.404\ V$$

$$E=\varphi_{(Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+})}-\varphi_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}=0.404\ V-0.594\ V=-0.19\ V<0$$

所以，反应逆向自发进行。

一般来说，当两个电对的 φ^{ϕ} 值相差较大时（$\Delta\varphi^{\phi}>0.2\sim0.4\ V$），可以用标准电极电势直接判断非标准状态下氧化还原反应的方向，因为浓度的变化不至于改变反应的方向；但若两个电对电极电势差较小，非标准状态下，则必须运用 Nernst 方程计算出相应的电极电势值，再进行判断。

三、判断氧化还原反应进行的限度

氧化还原反应进行的最大限度是化学平衡状态，$E=0V$，即 $\varphi_+=\varphi_-$。氧化还原反应的标准平衡常数 K^{ϕ} 与原电池的标准电池电动势 E^{ϕ} 之间的关系为：

$$\lg K^{\phi}=\frac{nFE^{\phi}}{2.303RT} \tag{9-5}$$

将 $T=298.15\ K$，$R=8.314\ J/(K\cdot mol)$，$F=96\ 485\ C/mol$ 代入，得

$$\lg K^{\phi}=\frac{nE^{\phi}}{0.059\ 16\ V} \tag{9-6}$$

式中：$E^{\phi}=\varphi^{\phi}_+-\varphi^{\phi}_-=\varphi^{\phi}_{氧化剂}-\varphi^{\phi}_{还原剂}$

n——电池反应中转移的电子数。

由上两式可以看出，E^{ϕ} 越大，标准平衡常数 K^{ϕ} 亦越大，反应进行越完全。

例 9-6 计算反应：

$MnO_2+4H^+(aq)+2Cl^-(aq)\rightleftharpoons Mn^{2+}(aq)+Cl_2(g)+2H_2O$ 在 25 ℃时的平衡常数。

解： 由反应方程式，可知 $n=2$

$$\varphi^{\phi}_+=\varphi^{\phi}_{氧化剂}=\varphi^{\phi}_{(MnO_2/Mn^{2+})}=1.230\ V$$

$$\varphi^{\phi}_-=\varphi^{\phi}_{还原剂}=\varphi^{\phi}_{(Cl_2/Cl^-)}=1.358\ V$$

$$E^{\phi}=\varphi_{+}^{\phi}-\varphi_{-}^{\phi}=1.230-1.358=-0.128\ \mathrm{V}$$

代入

$$\lg K^{\phi}=\frac{nE^{\phi}}{0.059\ 16\ \mathrm{V}}\text{得}$$

$$\lg K^{\phi}=\frac{2\times\ (-0.128\ \mathrm{V})}{0.059\ 16\ \mathrm{V}}=-4.327$$

可以求得　$K^{\phi}=4.06\times10^{-5}$

这是实验室制氯气的基本反应，反应平衡常数如此之小，故只有用 MnO_2 与浓盐酸反应，增加 H^+ 和 Cl^- 的浓度，以提高氧化剂的电极电势 $\varphi_{(MnO_2/Mn^{2+})}$，降低还原剂的电极电势 $\varphi_{(Cl_2/Cl^-)}$，才能制备出氯气。

第四节　电势法测定溶液的 pH

电势分析法有很多应用，测定溶液 pH 值是其应用之一。此法具有方便、快速、准确和干扰少等优点，应用十分普遍。

一、参比电极和指示电极

电势分析法测定溶液 pH 时，要求有一个电极电势已知且稳定的电极，称为参比电极，例如甘汞电极；另一个电极电势与 H^+ 的浓度（或活度）有关的指示电极，例如玻璃电极。

（一）甘汞电极

甘汞电极有多种，其中最常用的是饱和甘汞电极（SCE），结构如图 9－5 所示。电极由两个玻璃套管构成，内管上部为 Hg，连接电极引线，中部为 $Hg-Hg_2Cl_2$ 的糊状物，下端用棉球塞紧，外管盛有饱和 KCl 溶液，下端用多孔素烧瓷填塞。测定中，盛有饱和 KCl 溶液的外管还可起盐桥的作用。

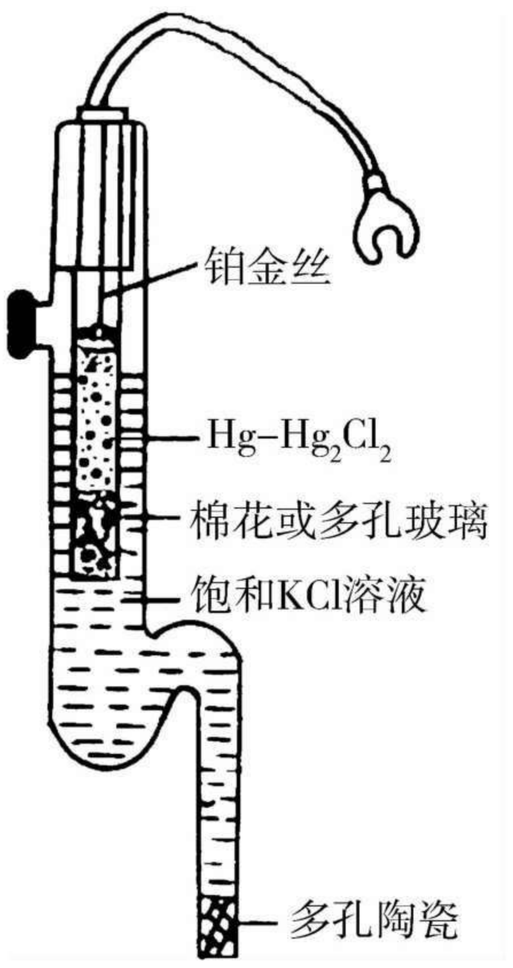


图 9－5　饱和甘汞电极

饱和甘汞电极的电极电势

$$\varphi_{SCE}=0.241\ 2\ \mathrm{V}$$

甘汞电极的优点是电极电势比较稳定，制备简单，使用方便。

（二）玻璃电极

玻璃电极是测定溶液 pH 使用最广泛的指示电极，其构造如图 9－6 所示。298.15 K 时，玻璃电极的电极电势与待测溶液的 pH 的关系为：

$$\varphi_G=\varphi_G^{\phi}-0.059\ 16\ \mathrm{pH}\qquad(9-7)$$

式中 φ_G^{ϕ} 从理论上讲是个常数，但由于玻璃组成常不定，致使不同的玻璃电极可能有不同的 φ_G^{ϕ} 值；即使同一玻璃电极，在使用过程中 φ_G^{ϕ} 也会发生变化，通常在使用前要进行校正。

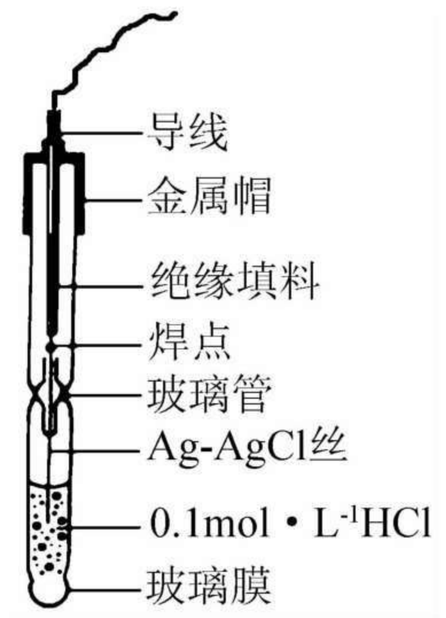


图 9－6　饱和甘汞电极

二、电势法测定溶液 pH 的方法

电势法测定溶液 pH，常用玻璃电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极，同时插入待测液中，组成如下工作电池：

(－)Ag|AgCl(s)|HCl(0.1mol/L)|待测 pH 溶液 ‖ KCl(饱和)|Hg_2Cl_2(s)|Hg(l)(＋)

此电池电动势 E 与待测溶液 pH 的关系：

$$E=\varphi_{SCE}-\varphi_G=\varphi_{SCE}-(\varphi_G^{\phi}-0.059\ 16pH)$$

$$pH=\frac{E+\varphi_G^{\phi}-\varphi_{SCE}}{0.059\ 16} \qquad (9-8)$$

式中 φ_G^{ϕ}、φ_{SCE}均为已知的常数，由式（9－8）可知，只要测定原电池电动势 E，便可计算待测溶液的 pH。

pH 计（又称酸度计）就是利用上述原理来测定待测溶液 pH 的。方法是先将甘汞参比电极和玻璃指示电极插入有已知 pH 的标准缓冲溶液中组成原电池，测定此电池的电动势并转换成 pH，通过调整仪器参数，使仪器显示的 pH 与标准缓冲溶液的实际 pH 一致，这一过程称为定位（也称 pH 校正）。定位后再用待测溶液替换上述标准缓冲溶液进行测量，则 pH 计上显示的 pH 数值，即为待测溶液的 pH。

知识链接——电化学在医学上的应用

生物体内存在的氧化还原体系，使应用电化学方法研究生命活动过程成为可能。根据膜电势变化的规律来研究生物机体活动的情况，是生物电化学研究中的活跃领域。生物细胞膜是一种特殊的半透膜，膜两侧存在多种离子组成的电解质溶液，具有一定的电势差，称为生物膜电势，当刺激神经，或肌肉收缩时，细胞膜电势会发生相应的变化。心电图就是测量心肌收缩与松弛时心肌膜电位相应变化，来诊断心脏是否工作正常；脑电图、肌动电流图，对了解大脑神经活动、肌肉活动等都提供了直接有效的检测手段。

目前应用最广泛的生物电化学传感器，对分子（离子）的识别是利用特殊的膜电极进行的。根据生物材料的不同，膜电极分为酶电极、微生物电极、免疫电极和细胞电极等。

酶传感器是将对待测底物具有选择性响应的酶层，固定在离子选择电极表面上而制成的。待测底物在酶的催化作用下，可生成或消耗某些能被电极检测的催化产物。根据催化产物对电极电势的影响，可测得产物的浓度，从而计算出待测底物的含量。例如临床上血糖和尿糖的检查，测定葡萄糖用的酶传感器所基于的生物化学反应是：

$$葡萄糖+氧气\xrightarrow{葡萄糖氧化酶}葡萄糖酸+过氧化氢$$

通过电极法测得过氧化氢的生成量或氧气的消耗量，就可计算体液中葡萄糖的含量。

21 世纪人类基因组计划将大大促进医学、生物学等学科的发展。化学传感器与生物活性材料、物理传感器有机结合，不仅能提供感知酶、免疫、微生物、细胞、DNA、RNA、蛋白质、嗅觉、味觉和体液组分的传感器，也可能提供有感知血气、血压、血流量、脉搏等生理量的传感器，从而在临床诊断、药物和食品分析、分子生物学、生物芯片以及环境保护等研究中发挥重要作用。

目标检测

一、判断题（对的打√，错的打×）

1. 在双氧水 H_2O_2 中 O 的氧化数是-2。（　　）

2. 电对的电极电势越高，其氧化能力越强。（　　）

3. 电池的正极是电势较高的极，发生的是还原反应。（　　）

4. 溶液的 pH 越大，则 $KMnO_4$ 的氧化能力越弱。（　　）

5. 各种甘汞电极都可作参比电极，且电极电势均稳定、已知并相同。（　　）

二、填空题

1. 氧化还原反应的实质是反应中发生了_____。_____的过程称为还原。

2. 在 $2CO(g)+O_2=2CO_2(g)$ 的反应中，_____得到电子，_____是氧化剂；_____失去电子，_____是还原剂。

3. 在原电池中电极电势较低的极是_____，其上发生的反应是_____。

4. 电池：$Zn\mid Zn^{2+}$（0.1 mol/L）$\|$ KCl（0.01 mol/L）$\mid Hg_2Cl_2$（s）$\mid$ Hg（Pt），其正极反应为_____，负极反应为_____，电池反应为_____。

三、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 在 $Cl_2+H_2O=HClO+HCl$ 反应中，Cl_2 是（　　）。

A. 氧化剂　　B. 溶剂　　C. 还原剂　　D. 既是氧化剂又是还原剂

2. 下列关于氧化值的叙述中，不正确的是（　　）。

A. 在多原子分子中，各元素的氧化值的代数和为 0

B. 氧的氧化值一般为-2

C. 氢的氧化值只能为+1

D. 氧化值可以为整数、分数或 0

3. 标准状态下，下列各物质中最强的氧化剂是（　　）。

A. $KMnO_4$　　B. $K_2Cr_2O_7$　　C. MnO_2　　D. $FeCl_3$

4. 在酸性溶液和标准状态下，下列各组离子可以共存的是（　　）。

A. MnO_4^- 和 Cl^-　　B. Fe^{3+} 和 Sn^{2+}

C. NO_3^- 和 Fe^{2+}　　D. I^- 和 Sn^{4+}

5. $KMnO_4$ 是常用的氧化剂，其氧化能力与溶液 pH 值的关系是（　　）。

A. pH 值越高氧化能力越强　　B. pH 值越高氧化能力越弱

C. 氧化能力与 pH 值无关　　D. 难以判断

6. 已知 $\varphi^{\phi}_{(Fe^{2+}/Fe)}=-0.45V$，$\varphi^{\phi}_{(Ag^{+}/Ag)}=0.80\ V$，$\varphi^{\phi}_{(Fe^{3+}/Fe^{2+})}=0.77\ V$，标准状态下，上述电对中最强的氧化剂和还原剂分别是（　　）。

A. Ag^+，Fe^{2+}　　B. Ag^+，Fe　　C. Fe^{3+}，Fe^{2+}　　D. Fe^{2+}，Ag

四、问答题

1. 在下列两组物质中，分别按 Mn、N 元素的氧化数由低到高的顺序将各物质进行排列

（1）MnO_2　$MnSO_4$　$KMnO_4$　MnO(OH)　K_2MnO_4　Mn

（2）N_2　NO_2　N_2O_5　N_2O　NH_3　N_2H_4

2. 随着溶液 pH 的升高，下列物质的氧化性有何变化？

MnO_4^-，$Cr_2O_7^{2-}$，Cu^{2+}，H_2O_2，Cl_2

3. 应用标准电极电位数据，解释下列现象：

（1）为使 Fe^{2+} 溶液不被氧化，常放入铁钉。

（2）H_2S 溶液，久置会出现混浊。

五、计算题

1. 若溶液中 MnO_4^- 离子和 Mn^{2+} 离子的浓度相等，试通过计算回答：

（1）pH＝2.00 或（2）pH＝5.00 时，$KMnO_4$ 能否氧化 Br^- 离子（设 Br_2 与 Br^- 离子均处于标准状态）？

2. 已知 $\varphi^{\phi}_{(Cu^{2+}/Cu)}=0.340V$，$\varphi^{\phi}$（$Ag^+/Ag$）＝0.799 V，将铜片插入 0.10 mol/L $CuSO_4$ 溶液中，银片插入 0.10 mol/L $AgNO_3$ 溶液中组成原电池。

（1）写出电池表示式。

（2）写出电极反应和电池反应。

（3）判断电池反应进行的方向。

3. 电池反应为 $Zn+2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+}$（1 mol/L）＋$H_2$（100.0 kPa），测得此电池的电动势为＋0.46 V，求氢电极中溶液的 pH 是多少？

第十章　配位化合物

学习目标

通过学习，熟悉配位化合物的概念、组成及特性；掌握配位化合物的命名及配位平衡；知道配位化合物的价键理论；了解配位化合物的应用。

配位化合物简称配合物，是一类组成比较复杂、品种繁多、用途极为广泛的化合物。随着科学技术的发展，配合物在科学研究和生产实践中显示出越来越重要的意义。

配合物不仅在化学领域里得到广泛的应用，并且对生命现象和医学也具有重要的意义。在生命活动过程中起重要作用的微量元素——铁、铜、锌、锰、钴、铬和钼等，在体内与生物配体——氨基酸、蛋白质、核苷酸等，形成配合物；在植物生长中起光合作用的叶绿素，是一种含镁的配合物；人和动物血液中起着输送氧作用的血红素，是一种含有亚铁的配合物；人体内各种酶（生物催化剂）几乎都含有以配合状态存在的金属元素；有些药物本身就是配合物，维生素 B_{12} 是钴的配合物；而有些药物在体内可以形成配合物，从而起到预防或治疗疾病的作用，如二巯基丙醇、酒石酸锑钾、胰岛素等。此外，在生化检验、环境监测以及药物分析等领域都要用到配合物的有关知识。

第一节　配合物的基本概念

一、配合物的定义

将过量的氨水加到 $CuSO_4$ 溶液中，再加入适量乙醇，便会析出深蓝色的结晶。再向含有这种结晶的水溶液中加入 NaOH 溶液，既无氨气产生，也无天蓝色 $Cu(OH)_2$ 沉淀生成，但加入 $BaCl_2$ 后可看到白色的 $BaSO_4$ 沉淀。这说明溶液中存在 SO_4^{2-}，却检验不出游离的 Cu^{2+} 和 NH_3 分子。经 X 射线分析，深蓝色结晶为 $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot 2H_2O$，它在水溶液中全部解离为 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 和 SO_4^{2-} 两个基本单元。

常见的简单化合物，如 H_2O、NH_3、$CuSO_4$、KCl 等，都是由共价键或离子键结合而成的，符合经典的化学价理论。而在 $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 的形成过程中，既没有电子的得失或氧化数的变化，也没有形成共用电子对的普通共价键。这类化合物的形成是不能用经典的化合物结构理论来说明的。再如：

$$HgI_2 + 2KI_2 \rightleftharpoons K_2[HgI_4]$$

$$AgCl+2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]Cl$$

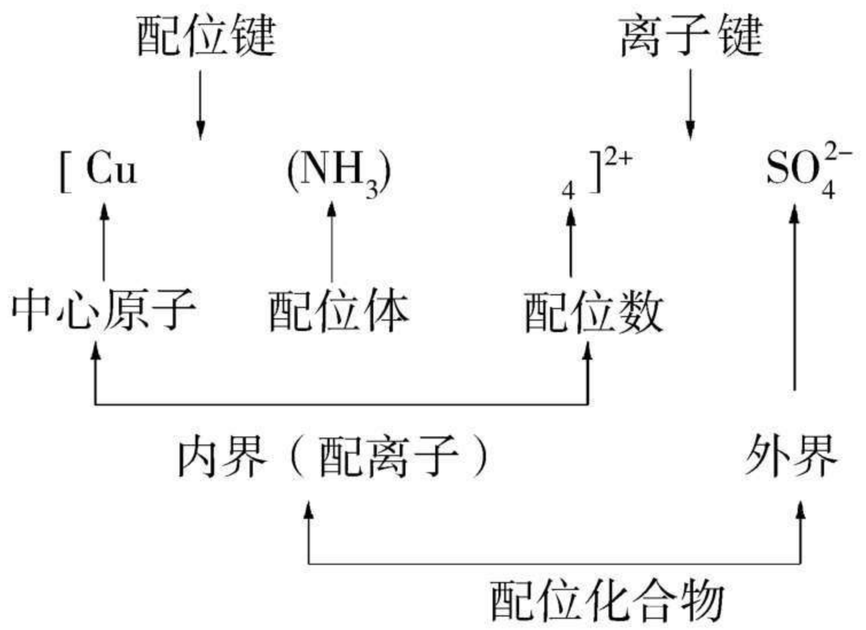
其中的$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Ag(NH_3)_2]^{+}$、$[HgI_4]^{2-}$等复杂离子，既可以存在于晶体中，又可以稳定存在于溶液中。其共同特点是在其结构中都包含有中心离子（或原子）和一定数目的中性分子或阴离子，通过配位共价键相结合而成的结构单元，此结构单元表现出新的特征。

一般，可给配位化合物作如下定义：配位化合物是由中心离子（或原子）和一定数目的中性分子或阴离子通过形成配位共价键相结合而形成的复杂结构单元，称配合单元，凡是由配合单元组成的化合物称配位化合物。

例如，$[Cu(NH_3)_4]SO_4$、$K_3[Fe(CN)_6]$、$[PtCl(NH_3)_4(NO_2)]CO_3$ 等。

二、配合物的组成

配合物一般由内界和外界两部分组成。结合紧密且能稳定存在的配离子部分（如$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^{+}$）称为内界，又叫配位个体；配合物的内界或配位个体由一个占据中心位置的金属离子或金属原子（中心原子）与一定数目的中性分子或阴离子（配位体）以配位键结合而成。配位体中与中性原子直接相连的原子称为配位原子。配位个体是配合物的特征部分，书写化学式时，用方括号括起来。配位个体以外的其他离子，如$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 中的 SO_4^{2-}，$Na_3[Fe(CN)_6]$中的 Na^+，它们距中心离子较远，构成配合物的外界，写在方括号的外面。外界与内界之间以离子键结合。现以配位化合物$[Cu(NH_3)_4]SO_4$ 为例，其组成表示如下：



也有些配位化合物只有内界，没有外界，如$[Co(NH_3)_3Cl_3]$、$[Fe(CO)_5]$等。

（一）中心原子

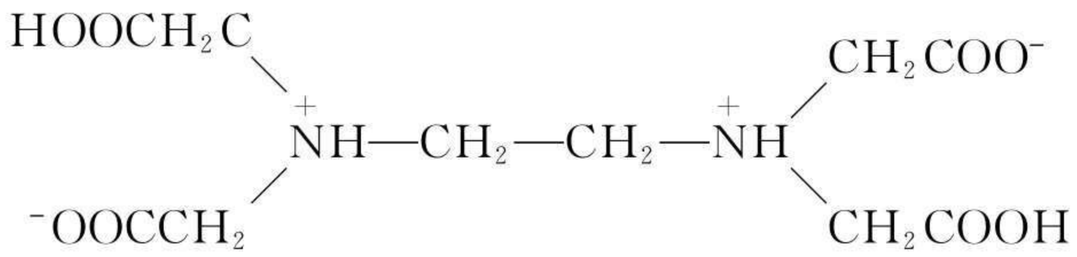
在配离子（或配位分子）中，接受孤对电子的阳离子或原子统称为中心原子。中心原子位于配离子的中心，是配合物的核心部分，一般是金属离子，大多为过渡元素，特别是第Ⅷ族元素以及与它们相邻近的一些副族元素，某些副族元素的原子和高氧化值的非金属元素的原子也是比较常见的中心原子，如$[Ag(NH_3)]^{+}$、$[Ni(CO)_4]$和$[SiF_6]^{2-}$中的 Ag^+、Ni（0）和 Si（Ⅳ）都是中心原子。

（二）配体和配位原子

在配合物内界中，与中心原子以配位键结合的阴离子或中性分子称为配位体，简称配体。如$[Ag(NH_3)_2]^{+}$、$[Ni(CO)_4]$和$[SiF_6]^{2-}$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，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，常见的配位原子是电负性较大的非金属元素的原子，如 N、O、C、S、F、Cl、Br、I 等。

根据配体中所含配位原子数，可将配体分为单齿配体和多齿配体。只含有一个配位原子的配体称为单齿配体。如 NH_3、H_2O、CN^-、Cl^-等，其配位原子分别为 N、O、C、Cl 等。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 $H_2N-CH_2-CH_2-NH_2$（简写为 en）、二亚乙基三胺 $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$（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，但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。



（三）配位数

配位离子（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。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$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$中 Cu^{2+}离子的配位数是 4。如果配体中有多齿配体，则配位数不等于配体数。例如配离子$[Cu(en)_2]^{2+}$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，$[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$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。表 10-1 列出了某些金属离子常见的、较稳定的配位数。

表 10-1　金属离子的配位数

配位数	金属离子	实例
2	Ag^+、Cu^+、Au^+	$[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Cu(CN)_2]^-$
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+}	$[HgI_4]^{2-}$、$[Zn(CN)_4]^{2-}$、$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$
6	Cr^{3+}、Al^{3+}、Pt^{4+}、Fe^{3+}、Fe^{2+}、Co^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+}、Pb^{4+}	$[PtCl_6]^{2-}$、$[Co(NH_3)_3(H_2O)Cl_2]$、$[Fe(CN)_6]^{3-}$、$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$、$[Cr(NH_3)_4Cl_2]^+$

（四）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$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$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 $[HgI_4]^{2-}$中，配离子的电荷数＝1×(＋2)＋4×(－1)＝－2。由于配合物是电中性的，因此，外界离子的电荷总数和配离子的电荷总数相等，而符号相反，所以由外界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。例如，$[CoCl_2(NH_3)(H_2O)]Cl$，由于 Cl^-的氧化数为－1，NH_3 和 H_2O 都是中性分子，因此，可以推知配离子总电荷为－1，中心原子钴的氧化

数为+3。

应该指出，还有些分子间化合物，例如光卤石 $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$、明矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$、和钾镁矾 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ 等，不论在晶体或水溶液中，均只含 K^+、Mg^{2+}、Al^{3+}、Cl^-、SO_4^{2-} 等简单的离子，它们属于复盐。因此配合物和复盐虽然都是由简单化合物结合而成的分子间化合物，但在水溶液中，前者主要以配位键相结合的复杂离子（或分子）的形式存在，只能部分解离出简单的组成离子；而后者却能全部解离成简单的组成离子。

三、配合物的化学式及命名

（一）配合物化学式的书写

书写配合物的化学式应遵循两条原则：

（1）含配离子的配合物，其化学式阳离子写在前，阴离子写在后。

（2）配离子化学式的书写，先写出中心离子，再依次写出阴离子和中性配体；无机配体写在前，有机配体写在后，同类配体的次序，以配位原子元素符号的英文字母次序为准，将整个配位离子的化学式写在方括号内。

（二）配合物的命名

1. 配离子的命名方法　配体数目—配体名称—“合”—中心离子（氧化数）。

配体的数目用数字一、二、三…，写在该种配体名称的前面。配离子中含有多种配体时，不同配体间用圆点隔开、顺序与化学式书写顺序相同，在最后一个配体名称之后缀以“合”字。中心离子的氧化数写在括号内，用罗马数字标明。如：

$[Ag(NH_3)_2]^+$　　二氨合银（Ⅰ）配离子

$[CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)]^+$　　二氯·三氨·水合钴（Ⅲ）配离子

2. 配合物的命名　配合物的命名方法基本遵循一般无机化合物的命名原则，配阳离子化合物，称为某化某或某酸某；配阴离子化合物，则在配离子与外界阳离子之间用“酸”字连接。例如：

$K_3[Fe(CN)_6]$　　六氰合铁（Ⅲ）酸钾

$[PtCl(NH_3)_4(NO_2)]CO_3$　　碳酸氯·硝基·四氨合铂（Ⅳ）

$NH_4[Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$　　四硫氰·二氨合铬（Ⅲ）酸铵

$[CoCl_2(NH_3)_3(H_2O)]Cl$　　氯化二氯·三氨·水合钴（Ⅲ）

$H[PtCl_3(NH_3)]$　　三氯·氨合铂（Ⅱ）酸

$[Ni(CO)_4]$　　四羰基合镍（0）

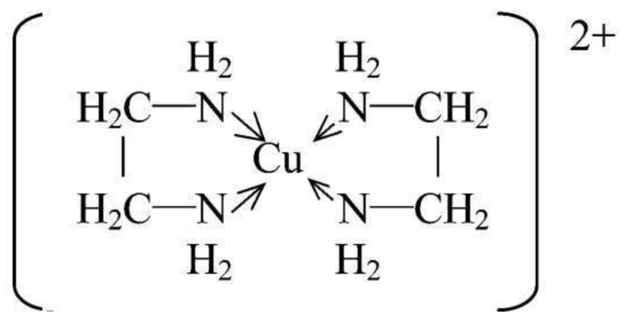
有些常见配合物至今仍沿用习惯名称，如$[Ag(NH_3)_2]^+$称银氨配离子，$K_4[Fe(CN)_6]$叫黄血盐或亚铁氰化钾等。

四、螯合物

（一）螯合物的概念

螯合物又称内配合物，是由配合物的中心离子和多齿配位体键合而成的具有环状结构的配合物。“螯合”即成环的意思，犹如螃蟹的两个螯把中心离子钳住，故叫螯合物。

如 Cu^{2+} 与两分子乙二胺形成两个五元环的螯合物$[Cu(en)_2]^{2+}$。其结构如下：

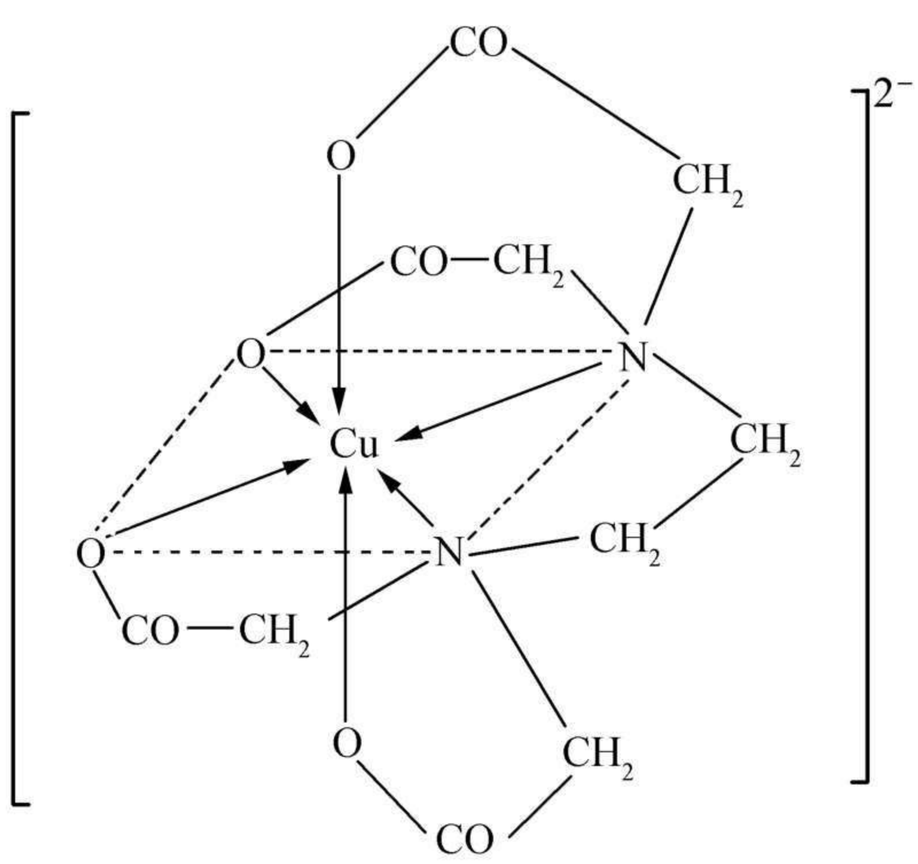


形成螯合物必须具备两个条件：第一是螯合剂必须有两个或两个以上都能给出电子对的配位原子（主要是 N、O、S 等原子）；第二是每两个能给出电子对的配位原子，必须隔着两个或三个其他原子，因为只有这样，才可以形成稳定的五原子环或六原子环。例如，在氨基乙酸根离子（$H_2N—CH_2—COO^-$）中，给出电子的羧氧和氨基氮之间，隔着两个碳原子，因此它可以形成稳定的具有五原子环的化合物。四原子环在螯合物中是不常见的，六原子以上的环也是比较少的。

（二）螯合剂

螯合剂是多齿配体，常用的是氨羧螯合剂，是一类以氨基二乙酸[$HN(CH_2COOH)_2$]为基体的螯合剂，它以 N、O 为螯合原子，能与很多金属离子形成稳定的、组成一定的螯合物。

氨羧螯合剂很多，其中最常用的是乙二胺四乙酸，简称为 EDTA。EDTA 在水中的溶解度比较小，而其二钠盐在水中的溶解度却比较大，因此在实际应用中人们常采用 EDTA 二钠盐，用 Na_2H_4Y 表示。除碱金属离子外，EDTA 几乎能与所有的金属离子形成稳定的金属螯合物，并且，在一般情况下，不论金属离子是几价，金属离子都能与 1 个 EDTA 酸根（Y^{4-}）形成可溶性的稳定螯合物。EDTA 与 Cu^{2+} 形成的螯合物的结构如下：



（三）螯合物的稳定性

由于螯环的存在，使得在相同配位数下，螯合物比单基配体形成的配合物有特殊的稳定性，这种稳定性称为螯合效应。螯合物的稳定性与螯环的大小、多少有关。在大多数螯合物中，五元环的螯合物最稳定，六元环次之。一种螯合剂与中心离子形成的螯环越多，配位体脱离中心离子的概率越小，螯合物越稳定。

由于螯合物的特殊稳定性，已很少能反映金属离子在未螯合前的性质，金属离子在形成螯合物后，在颜色、氧化还原稳定性、溶解度及晶形等性质发生了巨大的变化。很多金属螯合物具有特征性的颜色，而且这些螯合物可以溶解于有机溶剂中。利用这些特点，可以进行沉淀、萃取分离及比色定量等分析等工作。例如 EDTA 被广泛应用于分析化学中，

在容量分析配位滴定法中常用EDTA作标准溶液，测定水的总硬度；也可用于比色测定、沉淀分离。在医学上可用$Na_2[Ca(EDTA)]$，采用螯合疗法排除体内有害重金属铅、铜、铬等，而血钙又不受影响。

第二节　配合物的价键理论

配合物中的化学键比较复杂，配离子与外界之间的结合一般是离子键，配体中原子的结合主要是共价键，而中心离子与配体之间的结合主要是配位键。配位化合物的化学键理论研究的是中心离子与配体之间的结合，目前主要有价键理论、晶体场理论和分子轨道理论（配位场理论）。配合物的化学键理论解释了配合物的结构和稳定性，以及配合物的磁性、光谱等性质。本节只对价键理论做简单的介绍。

一、价键理论的基本要点

配合物的价键理论是美国化学家鲍林于1928年在杂化轨道理论的基础上发展而成的。他将杂化轨道理论用于说明中心离子与配体之间的化学键，并圆满地解释了配合物的空间结构和磁性。

配合物的价键理论要点如下：

（1）中心离子与配体之间以配位键结合。即配体的配位原子提供的孤对电子，中心离子提供空的成键轨道，形成配位键。

（2）为了增强成键能力，中心原子所提供的空轨道必须首先进行杂化，形成能量相同并具有一定方向性的一组杂化轨道，容纳配体提供的孤对电子形成配位键。

（3）中心离子的配位数、配合物的空间构型和稳定性由杂化的方式和杂化轨道的数目决定。

二、内轨型配合物和外轨型配合物

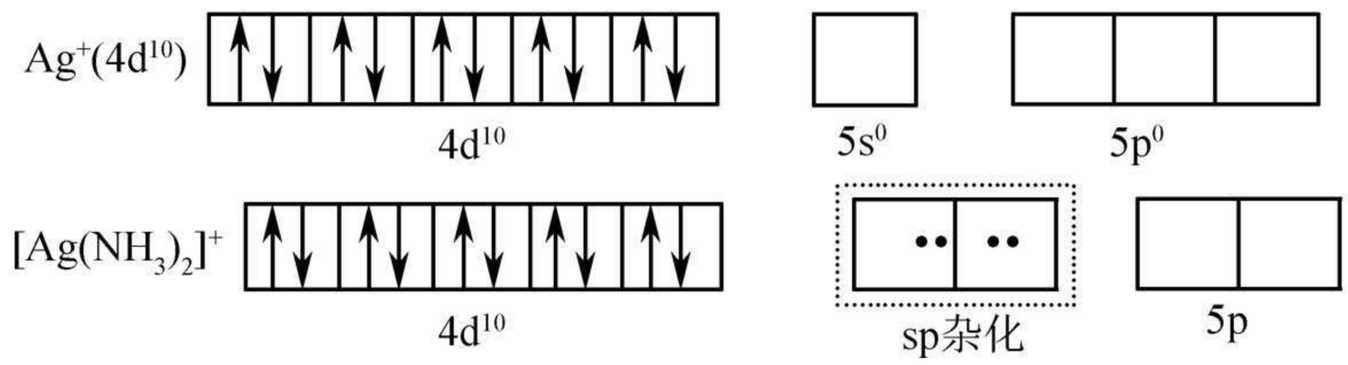
中心离子利用哪些空轨道杂化成键，这既与中心离子的价电子层结构有关，又与配位体的配位原子的电负性或给出电子对的能力有关。特别是对（$n-1$）d轨道尚未填满的过渡金属离子，是用次外层的（$n-1$）d轨道与ns、np轨道杂化成键，还是用ns、np、nd轨道杂化成键，要考虑到配位原子的影响。根据中心离子提供参加杂化的轨道类型不同，价键理论将配合物分成内轨型配合物和外轨型配合物。

（一）外轨型配合物

当配位原子为卤素、氧等电负性较大的原子时，因为它们不易给出孤电子对，其电场对中心离子的影响较小，中心离子原有的价电子层结构不变，仅用外层的ns、np、nd空轨道进行杂化，生成能量相同具有一定空间构型的一组杂化轨道与配体结合，由此形成的配合物称为外轨型配合物。

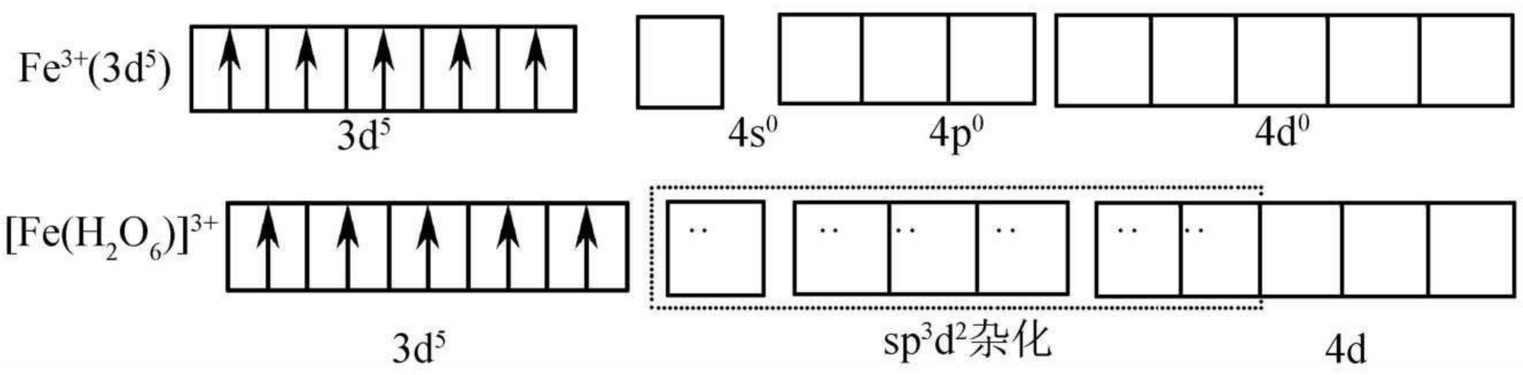
下面以$[Ag(NH_3)_2]^+$为例说明外轨型配合物的形成。实验证明$[Ag(NH_3)_2]^+$中两个配位键是完全相同的。Ag^+的价电子轨道是Ag^+与NH_3形成$[Ag(NH_3)_2]^+$时，Ag^+提供两个空轨道，以接受NH_3分子中N原子提供的孤电子对。Ag^+是以5s轨道和1个5p轨

道杂化形成两个等性的 sp 杂化轨道，分别接受 2 个 NH_3 提供的孤电子对。所以，$[Ag(NH_3)_2]^+$ 配离子的空间构型为直线形。



轨道图中虚线框内是中心离子 Ag^+ 提供的两个杂化轨道，其中的黑点表示 2 个 NH_3 分子中 N 原子上的孤对电子形成两个配位键。

一些 d 轨道未充满的过渡金属离子形成配合物时，d 轨道也参与杂化成键。例如：Fe^{3+} 离子的价电子层结构是 $3d^5 4s^0 4p^0 4d^0$，当 Fe^{3+} 离子与 H_2O 形成配离子时，Fe^{3+} 离子的原有价电子层结构保持不变，用 1 个 4s 轨道、3 个 4p 轨道和 2 个 4d 轨道进行 sp^3d^2 杂化，形成具有八面体构型的 6 个杂化轨道，分别接纳 6 个 H_2O 分子中的 O 原子所提供的孤对电子，形成 6 个配位键。构成了具有八面体空间构型的$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 配离子。

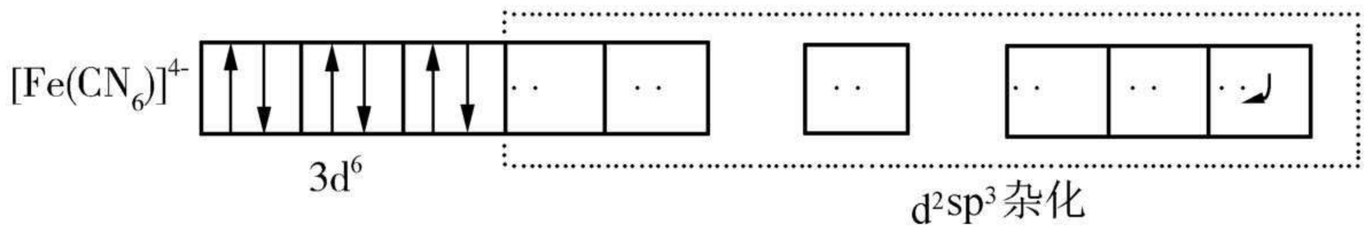


在上述配合物中，中心离子均提供最外层的 ns、np、nd 轨道杂化成键，故称为外轨型配合物。形成外轨型配合物时，中心离子的内层电子排布没有发生变化，未成对的 d 电子尽可能分占轨道而自旋平行，所以外轨型配合物也称为高自旋型配合物。它们常常具有未成对电子数较多、顺磁性、磁矩越大的特点。由于中心离子以能量较高的最外层轨道杂化成键，故外轨型配合物的稳定性较小。

（二）内轨型配合物

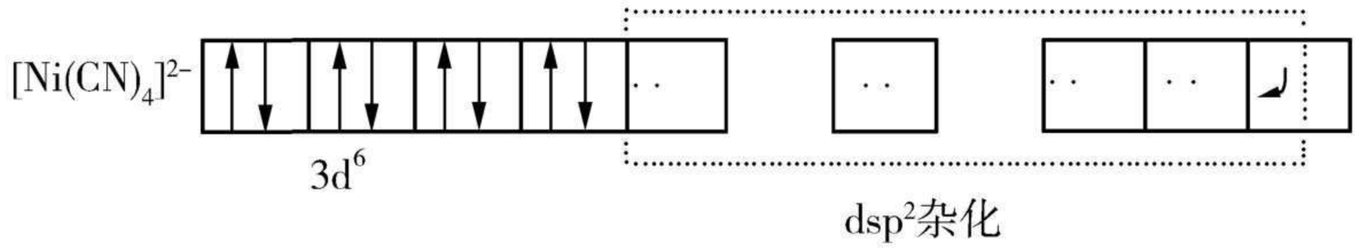
当配位原子为碳、氮等电负性较小的原子时，在形成配价键时较易给出孤对电子，对中心离子的影响较大，形成配合物时能使中心离子的价电子层结构发生电子重排，空出能量较低的次外层（$n-1$）d 轨道参与成键，由（$n-1$）d 轨道和 ns、np 轨道参加杂化与配体结合，由此形成的配合物称为内轨型配合物。

例如 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 配离子的形成，当 Fe^{2+} 与 CN^- 形成配位键时，Fe^{2+} 的原有的电子层结构发生变化，3d 轨道中的 6 个价电子进行重排而空出 2 个 3d 轨道，并用 2 个 3d 轨道和 1 个 4s 轨道、3 个 4p 轨道进行 d^2sp^3 杂化，形成 6 个杂化轨道，分别接纳 6 个 CN^- 中的配位原子 C 所提供的孤对电子，形成 6 个配位键，配离子的空间构型也是八面体型。



内轨型配合物还包括 dsp^2 杂化的平面四方形构型的配合物和 dsp^3 杂化的三角双锥构型的配合物。如$[Ni(CN)_4]^{2-}$ 配离子的形成，当 Ni^{2+} 离子与 CN^- 形成配位键时，Ni^{2+} 离子

的 3d 轨道在 CN^- 的影响下，原有的电子层结构发生变化，3d 轨道中的 8 个价电子进行重排，而空出 1 个 3d 轨道。此空轨道与 1 个 4s 轨道、2 个 4p 轨道进行 dsp^2 杂化，形成 4 个杂化轨道分别接纳 4 个 CN^- 中的配位原子 C 所提供的孤对电子，形成 4 个配位键，配离子的空间构型为平面正方形。



像 $[Fe(CN)_6]^{4-}$、$[Ni(CN)_4]^{2-}$ 这类配离子，中心离子是以（$n-1$）d、ns、np 轨道杂化成键的，由于内层轨道参与了杂化成键，故称为内轨型配合物。形成内轨型配合物时，中心离子内层轨道 d 电子发生重排，使配合物中自旋平行的未成对电子数减少，磁矩变小，甚至变为逆磁性物质。所以内轨型配合物也称为低自旋配合物。中心离子是以能量较低的内层轨道参与杂化成键，所以内轨型配合物的稳定性比外轨型大。

现以 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 和 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 为例，将两类配合物的特性总结于表 10－2 中。

表 10－2　内轨型和外轨型配合物的比较

配离子	$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$
类型	外轨型配合物	内轨型配合物
自旋状态	高自旋态	低自旋态
杂化轨道	sp^3d^2	d^2sp^3
空间构型	正八面体	正八面体
单电子数目	$n=5$	$n=0$
稳定性	较差	稳定

三、配合物的立体构型

在配离子中，中心离子居于配离子的中心，配体在其周围，它们相对于中心离子的位置是按照一定空间位置分布的，这种分布称为配合物的立体构型。这是因为能量相近的 s、p、d 轨道杂化后形成杂化轨道具有方向性，它直接关系到配合物的立体构型。而中心离子所采用的杂化方式主要由中心离子的结构特性决定，此外也与配位数有关，中心离子要提供与配位数相等的杂化轨道形成配位键。由于不同的杂化方式使杂化轨道的空间构型不同，在形成配位键时要求配体必须从特定的空间位置接近中心离子，以保证原子轨道的最大重叠，形成稳定的共价键，所以可以根据中心离子的杂化方式判断配合物的空间构型（表 10－3）。

表 10－3　配合物杂化轨道类型与空间构型的关系

配位数	杂化轨道类型	空间构型	实例
2	sp	直线形	$[Ag(NH_3)_2]^+$，$[Cu(CN)_2]^-$
3	sp^2	平面三角形	$[CuCl_3]^{2-}$，$[HgI_3]^-$
4	sp^3	正四面体形	$[Zn(CN)_4]^{2-}$，$[FeCl_4]^-$，$[Ni(CO)_4]$，$[ZnCl_4]^{2-}$
	dsp^2	平面四方形	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$，$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$，$[Ni(CN)_4]^{2-}$，$[PtCl_4]^{2-}$
6	d^2sp^3	正八面体形	$[Fe(CN)_6]^{3-}$，$[FeF_6]^{3-}$，$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
	sp^3d^2		$[W(CO)_6]$，$[Tr(H_2O)_6]^{3+}$

价键理论简单明了，能成功地说明配合物化学键的形成、中心离子的配位数、配合物的空间构型、稳定性和磁性问题。但价键理论只是定性的理论，不能解释成键电子的能量问题，对配合物的颜色特征、稳定性及光谱性质不能给出圆满的解释。其根本原因是它孤立地考虑中心离子与配体的成键，忽略了配体所形成的电场对中心离子价层 d 轨道能量的影响。而以后发展起来的晶体场理论和配位场理论使这些问题得到比较满意的解释。

第三节　配合物在水溶液中的状况

一、配位平衡

（一）配合物的稳定常数

配离子是中心离子（原子）与配位体之间以配位键结合的复杂离子，一般情况下，它能够稳定存在，不易离解为简单离子。例如，将过量的氨水加入 $AgNO_3$ 溶液中，有 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 配离子生成，若向此溶液中加入 NaCl，不见有 AgCl 沉淀，似乎 Ag^+ 离子已完全与 NH_3 配合成 $[Ag(NH_3)_2]^+$。可是加入 KI 溶液后，却有黄色 AgI 沉淀析出，说明溶液中仍有未被配合的 Ag^+ 离子，即 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 还可能解离出少量的 Ag^+ 离子。可见，在溶液中，配合反应和解离反应同时存在，即存在下列配位平衡：

$$Ag^+ + 2NH_3 \underset{\text{离解}}{\overset{\text{配位}}{\rightleftharpoons}} [Ag(NH_3)_2]^+$$

根据化学平衡原理，平衡常数式可表示为

$$K_{稳} = \frac{[Ag(NH_3)_2]^+}{[Ag^+] \cdot [NH_3]^2} \qquad (10-1)$$

$K_{稳}$ 称为配离子稳定常数。$K_{稳}$ 越大，说明生成配离子的倾向越大，配合物越稳定。不同的配合物，其稳定常数不同。表 10－4 列出一些常见配离子的稳定常数（$\lg K_{稳}$ 为稳定常数的对数值）。

表 10-4 一些常见配离子的稳定常数

配离子	$K_{稳}$	$\lg K_{稳}$
$[Ag(NH_3)_2]^+$	1.1×10^7	7.05
$[Cu(NH_3)_2]^+$	7.3×10^{10}	10.86
$[Ag(CN)_2]^-$	1.3×10^{21}	21.11
$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$	2.87×10^9	9.46
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	2.09×10^{13}	13.32
$[HgI_4]^{2-}$	6.76×10^{29}	29.83
$[FeF_6]^{3-}$	2.04×10^{14}	14.31
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	1×10^{42}	42
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	1.58×10^{35}	35.20

（二）配合物的不稳定常数

配离子的稳定性也可用解离常数（不稳定常数），即用 $K_{不稳}$ 表示。

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

$$K_{不稳}=\frac{[Ag^+][NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2]^+} \qquad (10-2)$$

配离子的不稳定常数越大，说明配离子解离的倾向越大，配离子越不稳定。显然，同一个配离子的 $K_{稳}$ 和 $K_{不稳}$ 互为倒数关系，即 $K_{稳}=\frac{1}{K_{不稳}}$。

二、配位平衡的移动

若用 M^{n+} 表示中心原子，用 L^- 表示配体，它们间的配位平衡为

$$M^{n+} + xL^- \rightleftharpoons [ML_x]^{(n-x)+}$$

配位平衡与其他化学平衡一样，是相对的，有条件的。当平衡条件发生改变时，平衡就会移动。根据平衡移动原理，系统中任何一组分浓度的改变，都会使配位平衡发生移动，并在新的条件下建立新的平衡。例如，改变溶液 pH，使 L^- 离子生成共轭酸，或使 M^{n+} 离子生成弱碱，加沉淀剂使 M^{n+} 离子生成沉淀，加还原剂改变 M^{n+} 离子的氧化态，均能使配位平衡发生移动。

（一）溶液酸度的影响

根据酸碱理论，在配位化合物中，配体都是电子的给予体，是碱。当溶液的 pH 减小时，配体可与溶液中的 H^+ 离子结合生成共轭酸，使配位平衡发生移动，导致配离子离解。这种因配体与 H^+ 离子结合而导致配离子离解的作用叫做酸效应。溶液的 pH 越小，越容易使配离子离解，酸效应越明显。例如，在 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子中加酸，NH_3 可与 H^+ 形成 NH_4^+，使 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子离解：

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$$

平衡移动方向 ↓ $+H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$

根据酸碱理论，配合物的中心原子都是电子对的接受体，是酸。当溶液的 pH 增大

时，中心原子可与水溶液中的 OH^- 离子结合生成弱碱，使配位平衡发生移动，导致配离子离解。这种因金属离子与溶液中 OH^- 离子结合而导致配离子离解的作用叫做水解效应。溶液的 pH 越大，使配离子离解越容易，水解效应越明显。例如，Fe^{3+} 在碱性介质中容易发生水解反应，溶液的碱性愈强，水解程度愈大[生成 $Fe(OH)_3$ 沉淀]。

$$[FeF_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6F^-$$

平衡移动方向：$+ 3OH^- \rightleftharpoons Fe(OH)_3\downarrow$

在溶液中，酸效应和水解效应同时存在，究竟哪种效应为主，将取决于溶液中配离子的稳定性常数，配体的碱性强弱以及金属离子氢氧化物的溶解度等因素。一般采用不生成氢氧化物沉淀的前提下提高溶液的 pH，以保证配离子的稳定性。

（二）沉淀反应的影响

当配合物的中心原子可与某种试剂（即沉淀剂）形成沉淀时，加入沉淀剂则会破坏配位平衡，使配位平衡向离解方向移动。配离子的稳定性越低，沉淀物的溶解度越小，配离子越容易离解。反之，配离子的稳定性越高，即配体的配位能力越强，沉淀物的溶解度越大，配离子越难离解。用此原理，可根据实际需要，完成配离子和沉淀之间的转化。例如，向含有氯化银沉淀的溶液中加入氨水时，沉淀即溶解，生成配合物 $[Ag(NH_3)_2]^+$。

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$$

平衡移动方向：$+ 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+$

在上述溶液中再加入溴化钠溶液，又有淡黄色的沉淀 AgBr 生成，平衡关系为

$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$$

平衡移动方向：$+ Br^- \rightleftharpoons AgBr\downarrow$

这类体系属于多重平衡，每一个都包括配位平衡和沉淀平衡。根据多重平衡原理，可计算出这些反应的平衡常数，判断反应进行的程度，并计算出有关组分的浓度。

例 10－1　欲使 0.10 mol AgCl 溶于 1 L 氨水中，所需氨水的最低浓度为多少？已知：AgCl 的 $K_{sp}=1.77\times10^{-10}$，$K_{稳}=1.1\times10^{7}$。

解：设 0.10 mol AgCl 溶解达到平衡时氨水的浓度为 x mol/L，有

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-$$

平衡浓度（mol/L）	x	0.10	0.10

$$K=\frac{[Ag(NH_3)_2^+][Cl^-]}{[NH_3]^2}\cdot\frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}=K_{sp}\cdot K_{稳}$$
$$=1.77\times10^{-10}\times1.1\times10^{7}$$
$$=1.9\times10^{-3}$$

则

$$\frac{0.10\times0.10}{x^2}=1.9\times10^{-3}$$

解得　　$x=[NH_3]=2.3\ mol/L$

由上述反应可知，溶解 0.10 mol AgCl，必定消耗 0.20 mol 氨水，故所需氨水的最低浓度为

$$c_{NH_3}=2.3+0.2=2.5\ mol/L$$

（三）氧化还原反应的影响

配合物的中心原子的电荷较高时，可作氧化剂。在此溶液中加入还原剂，可使配位平衡向配离子离解方向移动。如在 $[FeCl_4]^-$ 溶液中，加入 KI 溶液，I^- 离子可将 $[FeCl_4]^-$ 配离子中的 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+}，使 Fe^{3+} 离子浓度降低，导致 $[FeCl_4]^-$ 离子不断离解。反应如下

$$[FeCl_4]^-+2KI\rightleftharpoons FeCl_2+I_2+2KCl$$

这是氧化还原平衡对配位平衡的影响。反之，配位平衡对氧化还原平衡也同样有影响。金属离子形成配离子后，金属离子浓度降低，从而使金属的电极电势降低。形成的配离子越稳定，溶液中金属离子的浓度就越低，相应的电极电势越小。金属离子的氧化性越弱，金属单质的还原性越强。

例 10-2　试计算 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+e\rightleftharpoons Ag^++2S_2O_3^{2-}$ 体系的 φ^{ϕ} 值(298 K)。

已知　$K_{稳,}[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}=2.9\times10^{13}$　　$\varphi^{\phi}_{Ag^+/Ag}=0.793\ V$

解：首先计算平衡时，$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 溶液中的 Ag^+ 离子浓度：

$$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}\rightleftharpoons Ag^++2S_2O_3^{2-}$$

$$K=\frac{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}=K_{稳}$$

由于体系处于标态下，故配离子和配体的浓度均为 1 mol/L

$$\frac{1.0}{[Ag^+]\cdot[1.0]^2}=K_{稳}=2.9\times10^{13}$$

$$[Ag^+]=3.4\times10^{-14}\ mol/L$$

根据能斯特方程　$\varphi_{Ag^+/Ag}=\varphi^{\phi}_{Ag^+/Ag}+0.059\ 1\lg[Ag^+]$

$$=0.793+0.059\ 1\lg[3.4\times10^{-14}]$$
$$=0.793+(-0.79)$$
$$=0.003\ V$$

该值也就是体系 $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}+e\rightleftharpoons Ag+2S_2O_3^{2-}$ 的 φ^{ϕ} 值。

即　　$\varphi^{\phi}_{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}/Ag}=0.003\ V$

（四）配合物之间的转化

若在一种配合物的溶液中，加入另一种能与中心离子生成更稳定的配合物的配体，则会发生配合物之间的转化作用。例如在 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 溶液中，加入 KCN，发生如下反

应：

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad (K_{稳} = 1.12\times10^7)$$

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- \qquad (K_{稳} = 1.3\times10^{21})$$

根据多重平衡规则，下式减上式得总反应：

$$[Ag(NH_3)_2]^+ + 2CN^- \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^- + 2NH_3$$

$$K = \frac{[Ag(CN)_2^-]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]\cdot CN^-]^2} = \frac{[Ag(CN)_2^-]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]\cdot CN^-]^2}\cdot\frac{[Ag^+]}{[Ag^+]}$$

$$= \frac{[Ag(CN)_2^-]}{[Ag^+]\cdot[CN^-]^2}\cdot\frac{[Ag^+]\cdot[NH_3]^2}{[Ag(NH_3)_2^+]} = \frac{K_{稳,[Ag(CN)_2]^-}}{K_{稳,[Ag(NH)_3]^+}} = \frac{1.3\times10^{21}}{1.12\times10^7} = 1.16\times10^{14}$$

一种配离子转化为另一种配离子的可能性和程度，取决于两种配离子的稳定常数，一般情况下由稳定性差的转化成稳定性较大的配合物，$K_{稳}$ 相差越大，转化总反应的平衡常数 K 值也就越大，配合物转化的越完全。因此，在含有$[Ag(NH_3)_2]^+$的溶液中，加入足量的 CN^-时，$[Ag(NH_3)_2]^+$将被破坏而转化生成$[Ag(CN)_2]^-$。

第四节　配合物的应用

一、在生物学方面的应用

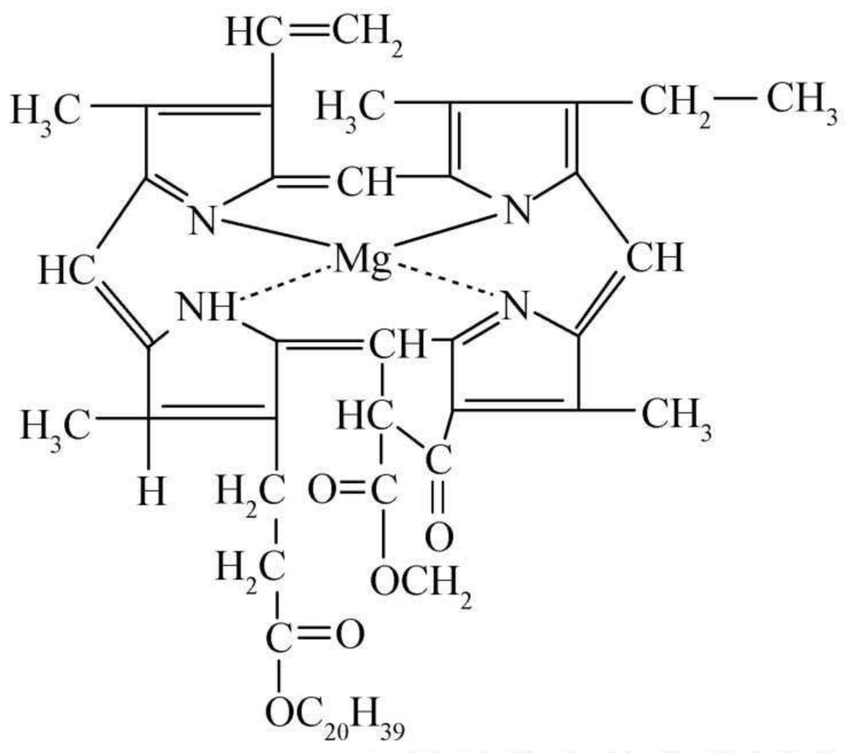
（一）叶绿素的光合作用

植物的绿色色素称为叶绿素，现在已知存在着几种非常相似但不等同的叶绿素分子，它们都是以 Mg^{2+}作为中心原子的卟啉类螯合物。

植物的光合作用是一系列光化学氧化还原过程，最终把 CO_2 和 H_2O 合成葡萄糖并释放出 O_2：

$$6CO_2 + 6H_2O = C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

叶绿素的功能是吸收可见光红色部分（近 700 nm）的光子并将激发能传给反应链中的其他部分，以引起一系列光化学反应，所以叶绿素称为光合作用的催化剂。



叶绿素具有这种功能的原因在于螯合物中存在着卟啉环共轭多烯结构，使它易于吸收可见光而被激发。镁卟啉螯合物的形成使体系能量不易散发，而且可以加速不同激发态之间的转化过程，从而加速一系列光化学氧化还原反应。现在已知在光合作用中，不只是镁螯合物在起作用，至少有四种金属（Mg、Mn、Fe、Cu）离子的螯合物在共同完成这个作用。

（二）维生素 B_{12}的辅酶作用

维生素 B_{12}是 Co^{3+}离子的卟啉类配合物，其中 5 个配位原子为 N，第 6 个配位原子为

CN^-离子。维生素 B_{12}及其衍生物具有多种生理功能，例如参与蛋白质的合成、叶酸的储存以及硫醇酶的活化等。不过维生素 B_{12}的主要功能是促使红细胞成熟，没有它，血液中就会出现一种没有细胞核的巨红细胞，引起恶性贫血症。

（三）钼铁蛋白和铁蛋白的固氮作用

氮进入植物并由此进入人体的主要途径是硝酸盐的还原作用和固氮作用。这两种生命过程中的催化剂都是固氮酶。固氮酶中含两种蛋白质，其中一种蛋白质的相对分子质量约为 250 000，每分子含 2 个钼原子、24～32 个铁原子以及几乎相同数目的硫离子，称钼铁蛋白；另-种蛋白质的相对分子质量约为 70 000，每分子含 4 个铁原子和 4 个硫原子，称铁蛋白。二者协同作用，使植物可在常温、常压且无氧的条件下将分子氮转化为氨或铵盐。

综上所述，配位化合物与生命过程密切相关。开展生物体内各种金属大分子配合物的研究，弄清上述过程中金属的状态及功能，将不仅加深对生命现象的了解，而且也对现代工业技术的发展有重要的作用。例如人工合成的卟啉配合物和血红素一样，能可逆地吸收氧气，因此有可能在人造血中代替血红蛋白。但目前制得的“人造血”在体温下还不稳定。

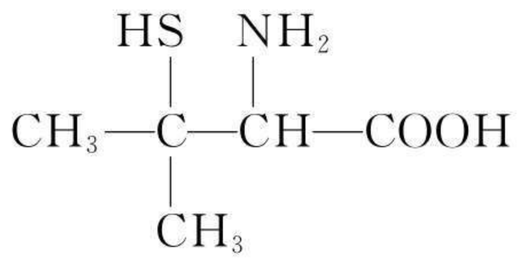
二、在医学方面的应用

（一）体内金属离子含量的控制

环境污染、职业性中毒、过量服用金属元素药物以及金属代谢障碍均能引起体内 Hg、Pb、Cd、As、Be 等污染元素的积累和 Fe、Ca、Cu 等必需元素的过量，造成金属中毒。

对于体内的有毒或过量的金属离子，一般可选择合适的配体（或螯合剂）与其结合而排出体外。这种方法称为螯合疗法，所用的螯合剂称为促排剂（或解毒剂）。促排剂必须满足一系列要求：它们必须是水溶性的，而且在生理的 pH 条件下，仍有足够的螯合能力；它们与欲排除的金属离子所形成的配合物的稳定性必须大于该金属与体内生物大分子所形成的配合物的稳定性；它们在治疗的浓度下对人体没明显的毒性。

例如 D-青霉胺常用来排除体内积累的铜和治疗或控制 Wilson 氏病。D-青霉胺的结构式为



它能和 Cu^{2+}离子螯合，形成相对分子质量约为 2 600 的深紫色配合物。每天 1～2 g 的剂量能使初疗者排出 8～9 mg Cu^{2+}，而且不会引起正常储存铜的释放。

（二）杀菌、抗病毒作用

某些配合物有抗病毒的活性。病毒的核酸和蛋白体均为配体，能和配阳离子作用，生成生物金属配合物。配阳离子或和细胞外病毒作用，或占据细胞表面防止病毒的吸附，或防止病毒在细胞内的再生，从而阻止病毒的增殖。抗病毒的配合物一般是以二价的Ⅶ、Ⅷ族过渡金属作中心原子，以 1，10-菲绕啉或其他乙酰丙酮为配体的配合物。

（三）抗癌药物

1964 年，美国科学家 Rosenberg 发现顺-$[PtCl_2(NH_3)_2]$（简称顺铂）对人体生殖泌

尿系统、头颈部以及其他软组织的恶性肿瘤有显著疗效，和其他抗癌剂联合作用时有明显的协同作用。目前顺铂已用于临床中。顺铂之所以能抑制癌变，是由于其中的 Pt（Ⅱ）能与癌细胞核中的脱氧核糖核酸（DNA）上的碱基相结合，从而破坏遗传信息的复制和转录等过程，抑制了癌细胞的分裂。

10 年后，Connor 等人又合成了另一种新的 Pt(Ⅱ)配合物，即顺-$[PtCl_2(C_5H_9NH_2)_2]$。它在抑制血浆细胞癌方面，效率要比顺铂高 30～40 倍。进一步的研究表明，凡具有顺式结构 $[Pt(Ⅱ)A_2X_2]$（A 为胺类，X 为酸根）的中性配合物均具有抗癌活性。但能够作为第二代铂抗癌新药的候选者且目前仍在继续进行临床试验的只有三种，即 1，1-环丁二甲酸二氨合铂（Ⅱ）（简称碳铂）、顺-二氯-反-二羟基-顺-二异丙胺合铂（Ⅳ）（简称异丙铂）和 1R，2R-环己二胺草酸合铂（Ⅱ）。与顺铂相比，它们的显著优点是对肾脏无毒性，且水溶性增大。除了铂以外，对其他非铂抗癌金属配合物也在进行研究。例如一类通式为 $(\eta-C_5H_5)_2MX_2$ 的有机金属化合物（其中 M 为 Ti、V、Nb、Ta、Mo 或 W；X 为 NCS^-、N_3^-或卤离子），对艾氏腹水癌及淋巴白血病均有抑制作用；通式为 $R_2SnL_2X_2$ 的有机锡（其中 R 为脂肪族或芳香族烃基，L_2 为 1，10-菲绕啉或联吡啶等含氮双齿配体，X 为卤离子）对淋巴白血病和肾腺癌显示较高的活性。总体来说，目前对抗癌药物的研究，还处在探索、筛选、动物实验或临床试用的阶段。

三、在分析化学中的应用

（一）检验离子的特效试剂

通常利用螯合剂与某些金属离子生成有色难溶的中性螯合物，作为检验这些离子的特征反应。例如二甲基二肟是 Ni^{2+} 的特效试剂，在严格的 pH 值和氨的浓度条件下，它与 Ni^{2+} 反应生成鲜红色的螯合物沉淀；又如 Cu^{2+} 的特效试剂（铜试剂，即二乙氨基二硫代甲酸钠），在氨性溶液中能与 Cu^{2+} 反应生成棕色螯合物沉淀。

（二）掩蔽剂

当试液中所含多种组分对于测定互有干扰时，需采用掩蔽剂消除干扰。例如利用 KSCN 鉴定 Co^{2+} 离子时，若溶液中同时存在 Fe^{3+} 离子，由于 Fe^{3+} 与 SCN^- 生成血红色的 $Fe(NCS)^{2+}$ 配离子而干扰 Co^{2+} 的检出反应，因此应加入 NaF 掩蔽 Fe^{3+} 离子，使之生成更稳定的无色 FeF_6^{3-} 配离子，消除对 Co^{2+} 离子鉴定反应的干扰。

（三）萃取分离

当金属离子与有机螯合剂形成中性配合物时，一般难溶于水而易溶于有机溶剂。因此将某些金属离子从水溶液（水相）中萃取到有机溶剂（有机相）中，从而达到分离金属的目的。例如在含有 Fe^{3+}、La^{3+}、Ca^{2+} 的水溶液中，用 0.10 mol/L 的乙酰丙酮/苯萃取物，因所形成的整合物的稳定常数按上述离子的顺序降低且差别较大，故 Fe^{3+} 优先进入有机相中。经几次操作，即可完全分离。

（四）在重量分析法中作为沉淀剂

用某些有机螯合剂与金属离子反应生成的中性配合物沉淀，多数组成恒定，相对分子质量相当大，且易于过滤和洗涤，因此可大大提高重量分析的精确度。例如 8-羟基喹啉能从热的 $HAc-Ac^-$ 缓冲溶液中定量沉淀出 Cu^{2+}、Cd^{2+}、Al^{3+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}、Co^{2+}、Zn^{2+}、Mn^{2+} 等离子，一方面可与 Ca^{2+}、Sr^{2+} 等离子进行分离，另一方面可定量测定上述

离子的含量。

（五）在配位滴定法中的应用

配位滴定法中的滴定剂和金属离子指示剂均可与金属离子形成配合物，但前者的稳定性较高，而且在一定 pH 范围内，游离指示剂的颜色与其金属离子配合物的颜色有明显的不同，因此可用于指示滴定终点的到达。例如测定水的总硬度时，可用氨性缓冲溶液调节至 pH＝10，以铬黑 T 为指示剂，用 EDTA 标准溶液滴定。由于 Ca^{2+}、Mg^{2+} 与铬黑 T 和 EDTA 所形成的配合物有如下的稳定顺序：

$$Ca^{2+}-EDTA > Mg^{2+}-EDTA > MgIn^{-} > CaIn^{-}$$

因此，滴定前加入铬黑 T 时，它首先与 Mg^{2+} 形成紫红色的配合物 $MgIn^{-}$；当滴入 EDTA 后，EDTA 先与 Ca^{2+} 螯合，然后与 Mg^{2+} 螯合，直至与铬黑 T 螯合的 Mg^{2+} 也被 EDTA 夺取后，铬黑 T 就游离出来，这时溶液由紫红色变为游离指示剂的蓝色，滴定达到终点。

知识链接——生命系统对铁元素的争夺

尽管铁元素是地壳中丰度第四的元素，但生物体很难吸收足够量的铁以满足自身的需要，如人体缺铁导致缺铁性贫血，植物缺铁导致的枯叶病会使叶子变黄。生命系统之所以会缺铁主要是与生命诞生的演进过程有关：由于在漫长的地质年代中，地球环境发生改变，早期的生命可以在海洋中得到充分的二价铁（可溶于水），然而，由于大气中的氧气含量不断上升，大量的二价铁被氧化生成了难溶于水的三价铁。存留于水中的二价铁不足以支持生命系统。微生物为了适应环境的变化，分泌出一种可以和铁络合的化学物质——siderophore 铁载体。铁载体可以与三价铁生成易溶于水的配位化合物——ferrichrome 铁色素（铁载体的 6 个氧原子与 Fe^{3+} 形成配键，形成非常稳定的配合物，其 $K_{稳}$ 值大约为 10^{30}。铁载体甚至可以把玻璃中的铁提取出来，也可以很容易地从铁的氧化物中把三价铁溶解出来）。铁色素是电中性的，这可以使它很容易通过细胞膜进入细胞。当铁色素的稀溶液加入到细胞悬浮液中，1 h 后，铁色素就完全转移至细胞内。此时，三价铁会被酶催化反应还原为二价铁，从铁色素中脱出（二价铁与铁载体形成的配合物的稳定性较低）。微生物借此可从周围的环境中获取自身所需要的铁。

人类可从食物中获取所需的铁并在小肠中吸收。Transferrin 蛋白（转铁蛋白）与铁结合并将其转运过小肠壁至人体各处组织中。一个正常成人体内大约有 4 g 铁，其中 75％以血红蛋白的形式存在于血液中，其余大部分以 transferrin 蛋白携带。

在血液中的细菌同样需要获得生长和繁殖所需的铁。细菌通过分泌铁载体入血，和血液中的 transferrin 蛋白争夺铁。转铁蛋白和铁色素的稳定常数大约相同。毫无疑问，细菌能获得的铁越多，其生长和繁殖的速度越快，危害也越大。数年前，新西兰的医院定期给新生儿补铁，结果发现补铁的婴儿比未补铁的婴儿相比，细菌感染的概率增加了 8 倍。可以想象，血浆中超出正常需要的铁使细菌得以生长和繁殖。

在美国，婴儿出生后的一年之内补铁被视为一个常规的医疗手段。这是由于母乳中几乎不含铁。最新的研究成果表明，给新生儿补铁是不恰当的，也是不明智的。

随着细菌在血液中不断地增加，细菌必须合成新的铁载体以满足其需要。研究发现，当体温超过 37 ℃时，其合成速率减慢；而当体温达到 40 ℃时，合成完全停止。这就提示我们：高烧实际上是人体自身抵抗外来入侵的微生物的一种自然的反应机制。

目标检测

一、填空题

1. 在配离子中，作为中心离子必须具有_____。作为配位体的配位原子必须具有_____。

2. NH_3 分子作为配位体是因为 N 原子有_____。

3. NH_3 分子中有_____个配位原子，乙二胺作配体，则有_____个配位原子。它们分别属于_____配体和_____配体。

4. 配合物主要可分为_____和_____两大类。

5. 具有_____结构的配合物称为螯合物，螯合物的配体属于_____。

二、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 下列离子属于复杂离子的是（　　）。

A. NH_4^+　　B. SO_4^{2-}　　C. K^+　　D. $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

2. 使 AgCl 沉淀溶解，采用的方法是（　　）。

A. 加 NaOH　　B. 加 H_2SO_4　　C. 加 H_2O_2　　D. 加 $NH_3 \cdot H_2O$

3. 配合物中特征化学键是（　　）。

A. 离子键　　B. 共价键　　C. 配位键　　D. 氢键

4. 下列物质不能作配体的是（　　）。

A. CN^-　　B. NH_3　　C. H_2O　　C. CH_4

三、简答题

1. 指出下列化合物的内界、外界、中心离子、配位体、配位原子和配位数，并用系统命名法命名。

$K_2[PtCl_6]$　　$K_3[FeF_6]$　　$(NH_4)_2[Hg(SCN)_4]$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$　　$K_3[Fe(CN)_6]$　　$K_4[Fe(CN)_6]$

2. 根据下列化合物的名称写出配合物的化学式。

（1）六氯合锑（V）酸铵

（2）四碘合汞（Ⅱ）酸钾

（3）硫酸四氨合铜（Ⅱ）

（4）六硫氰合铁（Ⅲ）酸钾

3. 解释下列现象。

（1）在 $NH_4Fe(SO_4)_2$ 溶液中加入 KSCN，可出现血红色反应。

（2）在 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液中加入 KSCN，无血红色反应。

（3）AgCl 沉淀溶于氨水，再加 HNO_3 酸化，则又有 AgCl 沉淀析出。

（4）$AgNO_3$ 能从 $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$ 的溶液中将所有的氯沉淀为 AgCl，但在 $[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ 溶液中，仅能沉淀出 1/4 的氯。

4. 在 $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ 溶液中，分别加入少量下列物质：

（1）NHO_3　（2）氨水　（3）$(NH_3)_2S$ 溶液　（4）NaCN 溶液　（5）NaOH 溶液

下述平衡向什么方向移动？

$$[ZN(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$$

四、计算题

1. Zn^{2+}离子与氨水组成的溶液中有一半的金属离子与NH_3形成了配离子。平衡时自由氨浓度为5.0×10^{-3} mol/L，求$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$配离子的$K_{稳}$（298 K）。

2. 若在1.0 L氨水中刚好溶解了0.020 mol的AgCl，氨水的浓度最低应为多少？

3. 10 mL 0.10 mol/L的$CuSO_4$溶液与10 mL 6.0 mol/L的$NH_3\cdot H_2O$混合并达平衡，计算溶液中Cu^{2+}、NH_3及$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$的浓度各是多少？若向此混合溶液中加入0.010 mol的固体NaOH，是否有$Cu(OH)_2$沉淀生成？

第十一章　非金属元素选述

学习目标

通过学习常见非金属元素及其重要化合物的性质，熟悉非金属元素性质中的一些变化规律。掌握碳、氮、硫、磷的氧化物、含氧酸及其盐的性质及应用。了解卤族、氧族元素、氮族元素、碳族和硼族元素的通性以及这些元素在生物体内的分布，了解一些常用的非金属药物。

元素及其化合物是无机化学的重要内容之一，也是各门化学学科的基础。通过学习常见元素及其化合物的理化性质，熟悉它们在工农业生产以及药学方面的应用，可提高化学的应用能力。

第一节　卤素及其化合物

周期系第ⅦA族元素称为卤族元素，简称卤素，原文是成盐元素。包括氟（F）、氯（Cl）、溴（Br）、碘（I）、砹（At）5种元素，砹是放射性元素。

一、卤素的通性

卤素原子的价电子构型为ns^2np^5，它们是各周期元素中电负性最大，而原子半径最小的元素，所以是各周期中最活泼的非金属元素，很容易获得一个电子，形成氧化数为-1价的化合物。该族元素从氟到碘，随着元素原子序数的递增，原子半径依次增大，核对外层电子的引力逐渐减小，元素的电负性递减，非金属性依次减弱。卤素的一些基本性质见表11-1。

表11-1　卤素的一些基本性质

性　质	氟（F）	氯（Cl）	溴（Br）	碘（I）
原子序数	9	17	35	53
相对原子质量	18.99	35.45	79.90	126.9
价电子结构	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^5$	$5s^25p^5$
原子半径/pm	64	99	114	133

续表

性　质	氟（F）	氯（Cl）	溴（Br）	碘（I）
主要氧化数	−1、0	−1、0、+1、+3、+5、+7	−1、0、+1、+3、+5、+7	−1、0、+1、+3、+5、+7
电负性	3.98	3.16	2.96	2.66
电子亲和能/（kJ/mol）	322	348.7	324.5	295
第一电离能/（kJ/mol）	1 681	1 251	1 140	1 008

二、卤素单质

（一）物理性质

卤素单质可用 X_2 表示，它们均为非极性双原子分子，分子间以色散力结合，随着卤素原子半径的增加，色散力增加，熔点、沸点依次升高。常温下，F_2 和 Cl_2 是气体，Br_2 是液体，而 I_2 为易升华的固体。

卤素单质均有颜色。随着相对分子质量的增大，颜色依次由浅黄、黄绿、红棕到紫黑依次加深。卤素单质均有刺激性气味，强烈刺激眼、鼻、气管等黏膜，吸入较多蒸气会严重中毒，甚至造成死亡。液溴对皮肤能造成难以痊愈的灼伤，使用时应注意安全。卤素单质的一些物理性质见表 11-2。

表 11-2　卤素单质的一些物理性质

性　质	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
常温下状态	气	气	液	固
颜色	淡黄	黄氯	棕红	紫黑
熔点/K	53.56	172.16	265.92	386.86
沸点/K	84.96	238.46	331.16	456.16
溶解度（mol/L）		0.090（气）	0.21	0.0013

卤素单质难溶于水，易溶于有机溶剂。Cl_2、Br_2、I_2 的水溶液分别称为氯水、溴水、碘水，另外 I_2 易溶于碘化物（KI）中与 I^- 形成 I_3^-。I_2 的溶解度越大，溶液的颜色越深。

$$I_2 + I^- \rightleftharpoons I_3^-$$

（二）化学性质

卤素单质的化学性质很活泼，都具有氧化性。其中 F_2、Cl_2、Br_2 均为强氧化剂，I_2 是一种中等强度的氧化剂。主要化学性质有：

（1）与金属的反应：卤素与金属反应，生成金属卤化物。氟和氯可与所有金属反应；溴和碘可与除贵金属以外的大多数金属反应，但反应较慢。

（2）与氢气反应：卤素都能与氢气直接化合，生成卤化氢，反应活性按氟、氯、溴、碘顺序依次减弱。

（3）与水的反应：一类是对水的氧化作用：

$$2X_2 + 2H_2O = 4HX + O_2\uparrow \quad （碘不能进行）$$

另一类反应是卤素的歧化反应：

$$X_2 + H_2O = HX + HXO \quad （氟不能发生歧化反应）$$

（4）置换反应：卤素单质与卤离子间的氧化还原反应称为卤素间的置换反应。卤素的氧化能力及卤离子的还原能力大小顺序为：

氧化能力：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$

还原能力：$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$

所以 F_2 能氧化 Cl^-、Br^- 和 I^-，置换出 Cl_2、Br_2、I_2；Cl_2 能置换出 Br_2 和 I_2；而 Br_2 只能置换出 I_2。

$$Cl_2 + 2Br^- = 2Cl^- + Br_2$$

$$Cl_2 + 2I^- = 2Cl^- + I_2$$

$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$

三、卤化氢和氢卤酸

卤素单质与氢气直接反应，生成卤化氢。卤化氢通式为 HX，是共价型化合物，都是具有强烈刺激性气味的无色气体，卤化氢的熔点和沸点除 HF 外按 HCl、HBr、HI 的顺序依次增大。这是因为随着相对分子质量的增大分子间色散力增大的缘故。HF 的熔点、沸点反常地高，是因为分子之间有氢键，形成缔合分子引起的。

卤化氢为极性分子，极易溶于水，卤化氢的水溶液叫做氢卤酸。除氢氟酸是弱酸外，其余都是强酸，酸性按 HF、HCl、HBr、HI 顺序递增。HX 还具有还原性，它的还原性随 HX 热稳定性依次降低，还原性强弱顺序为：

$$HF < HCl < HBr < HI$$

氢氯酸俗称盐酸，市售浓盐酸相对密度为 1.19 g/cm^3，约含 HCl 37%，浓度为 12 mol/L。属于挥发性强酸，人体的胃液里，含盐酸为 95～105g/L，内服可补充胃酸不足，用于治疗酸缺乏症。

四、卤素的含氧酸及其盐

除氟外，其他卤素都可以生成氧化数为＋1、＋3、＋5、＋7 的含氧酸，即 HXO、HXO_2、HXO_3、HXO_4。其中只有氯的化合物有较多的实际用途。在此主要讨论氯的含氧酸及其盐。表 11－3 中列出了氯的含氧酸及其盐性质递变情况。

表 11－3　氯的含氧酸及其盐性质递变规律

酸	氧化数	盐
↓ 热稳定性增高		
↓ 酸强度增加		
↑ 氧化性增强		
$HClO$	＋1	$MClO$
$HClO_2$	＋3	$MClO_2$
$HClO_3$	＋5	$MClO_3$
$HClO_4$	＋7	$MClO_4$
		↓ 热稳定性增高
		↓ 氧化性增强

← 氧化性增强

→ 热稳定性增高

（一）次氯酸及其盐

1. 次氯酸　氯气和水作用生成次氯酸和盐酸

$$Cl_2 + H_2 = HClO + HCl$$

常温下次氯酸（HClO）具有刺鼻的气味，其稀溶液无色，浓溶液显黄色。HClO 是弱酸，18 ℃时，$K_a = 2.95 \times 10^{-8}$。主要化学性质是弱酸性和不稳定性。在溶液中有两种分解方式：

$$2HClO = 2HCl + O_2$$

$$3HClO = 2HCl + HClO_3$$

在光照或有催化剂存在时，次氯酸的分解反应按照第一个反应进行，次氯酸的杀菌、漂白作用基于第一个反应；加热时，主要按第二个方式发生歧化反应。次氯酸的稳定性小于次氯酸盐，常用的次氯酸盐主要有次氯酸钠和漂白粉。

2. 漂白粉　漂白粉是次氯酸钙、氯化钙和氢氧化钙的混合物，有效成分是$Ca(ClO)_2$。将氯气通入熟石灰中制得：

$$2Cl_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$$

漂白粉及次氯酸盐是常用的杀菌消毒剂，其漂白作用主要是基于次氯酸的氧化性。所以漂白粉加酸后才能有较好的使用效果。漂白粉及次氯酸盐露置在空气中会逐渐失效，是因为空气中的 CO_2 和 H_2O 与其作用生成 HClO，而 HClO 不稳定发生分解作用。

（二）氯酸及其盐

氯酸可用氯酸钡与稀硫酸作用制得：

$$BaClO_3 + H_2SO_4 = BaSO_4 \downarrow + 2HClO_3$$

氯酸是强酸，强度接近盐酸和硝酸。其稀溶液在室温时较稳定，当遇热或溶液浓度超过 40％时，即迅速分解，甚至能引起爆炸：

$$8HClO_3 = 3O_2 \uparrow + 2Cl_2 \uparrow + 4HClO_4 + 2H_2O$$

氯酸又是很强的氧化剂，能将还原剂（如 I_2 等）氧化：

$$2HClO_3 + I_2 = 2HIO_3 + Cl_2 \uparrow$$

氯酸钾是重要的氯酸盐，固体氯酸钾是一种强氧化剂，与易燃物质（如硫、磷、碳）、有机物、硫酸等混合后经摩擦受撞击发生燃烧或爆炸，通常用于制造火柴、炸药、信号弹和礼花。实验室常用它加热到 200 ℃时，分解制备少量 O_2。

$$2KClO_3 \xrightarrow[MnO_2]{\text{加热}} 2KCl + 3O_2 \uparrow$$

（三）高氯酸及其盐

用浓硫酸与高氯酸钾作用，可制得高氯酸：

$$KClO_4 + H_2SO_4\ (\text{浓}) = KHSO_4 + HClO_4$$

高氯酸是无机酸中最强的酸。浓的高氯酸具有强的氧化性，而冷和稀的高氯酸没有明显的氧化性。市售的高氯酸试剂的质量分数为 60％～62％，不稳定，与易燃物相遇会发生猛烈爆炸。

高氯酸的盐较稳定，一般是可溶的，但 K^+、Rb^+、Cs^+、NH_4^+ 的高氯酸盐溶解度却很小。有些高氯酸盐有较显著的水合作用。例如，无水高氯酸镁、高氯酸钡都是高效的干燥剂，吸湿后经加热脱水，又能重复使用。

五、卤素在生物体内的分布及作用

卤素广泛存在于生物体内，是生物体内的重要元素，在生命活动中起重要作用。

（1）氟是人体必需的微量元素，存在牙齿和骨骼等组织中。骨骼中氟含量为0.01%～0.02%，齿骨中的氟以CaF_2的形式存在。氟被吸收后，通过吸附或离子交换等过程在组织和牙齿中取代羟基磷灰石的羟基，使之转化为氟磷灰石，在牙齿的表面形成坚硬的保护层，使牙齿硬度增高，抗酸腐蚀性增强，从而抑制嗜酸菌的活性。缺氟时，牙釉中氟磷灰石减少，致密性减弱，易受口腔微生物和酸破坏，易发生龋齿。体内氟过量时，会影响钙、磷正常代谢，影响牙齿釉棱晶的形成，出现斑点和色素沉着，使牙齿发黄。

（2）氯是生物体内的宏观元素，主要以Cl^-离子形式分布在细胞外液等体液中，和K^+、HPO_4^{2-}离子等起着共同维持体液的渗透压和酸碱平衡的重要作用。人体中的氯主要靠食盐补充，当氯化钠缺乏时就会出现胃酸减少、食欲减退、精神不振等现象。但氯化钠过量也会引起高血压等疾病。

（3）碘是人体必需的微量元素。人体内的甲状腺是含碘量最高的组织。甲状腺素是甲状腺分泌的激素，这种激素对人体的生长和智力的发展是必不可少的。当人缺碘时，导致甲状腺肿大，幼儿缺碘主要病症是呆痴、身体矮小、聋哑等，所以日常饮食中常用加碘盐来补充碘。内服复方碘溶液，小剂量用于治疗单纯性甲状腺肿大，大剂量用于治疗甲状腺危象。外用配制碘酒用作消毒剂，碘仿用作防腐剂。

六、常用的含卤素药物

1. 氯化钠　用于配制生理盐水，浓度为9 g/L，大量用于出血过多、严重腹泻等所引起的缺水症，也可用于洗涤伤口。

2. 氯化钾　化学性质与氯化钠相似，但生理作用与氯化钠完全不同，不能互相代替。氯化钾用于各种原因所致的钾缺乏症和低血钾症，亦可用于洋地黄等强心苷药物中毒、抗心律失常和作为利尿剂的辅助用药。

3. 氯化钙　带有结晶水的氯化钙为无色晶体，无水氯化钙有很强的吸水性，是常用的干燥剂。临床上可用于钙缺乏症，也可用作抗过敏药。

4. 碘　碘为消毒防腐药，具有很强的消毒杀菌作用，主要用于配制碘甘油和碘酊。

第二节　氧族元素

周期系第ⅥA族元素称为氧族元素，包括氧（O）、硫（S）、硒（Se）、碲（Te）、钋（Po）五种元素。氧、硫是非金属元素，硒、碲是稀有元素，而钋是放射性元素。最重要的是氧和硫两种元素。

在自然界中，氧是地壳中含量最大和分布最广的元素，约占48.6%（质量分数），是丰度占第一位的元素。在大气中，氧以单质状态存在，约占21%（体积分数）。氧也是动植物体中极为重要的元素。硫在自然界中含量较少，它在自然界中以单质硫和化合态硫两种形态存在。本节主要讨论氧和硫的单质及其重要化合物的性质。

一、氧族元素的通性

氧族元素的价电子构型为 ns^2np^4。当本族元素与电负性小于它们的元素化合时，形成氧化数为-2的化合物，表现出较强的非金属性。在ⅥA族中氧的非金属性最强（仅次于氟），所以在一般化合物（H_2O_2 和 OF_2 除外）中的氧化数都为-2。硫、硒、碲与电负性比它们大的元素化合时，形成氧化数为+2、+4、+6的共价化合物。本族元素的原子半径从氧到钋增大，而电负性和电离能则降低。由氧向钋过渡，元素的非金属性逐渐减弱，而金属性逐渐增强。有关氧族元素的一些基本性质见表11-4。

表11-4 氧族元素的基本性质

性质	氧（O）	硫（S）	硒（Se）	碲（Te）	钋（Po）
原子序数	8	16	34	52	84
相对原子质量	16.00	32.06	78.96	127.6	210
价电子构型	$2s^22p^4$	$3s^23p^4$	$4s^24p^4$	$5s^25p^4$	$6s^26p^4$
原子半径/pm	66	104（S_8）	117（灰）	137	167
主要氧化数	-2、0	-2、0、+2 +4、+6	-2、0、+2 +4、+6	-2、0、+2 +4、+6	-
电负性	3.44	2.58	2.55	2.10	2.00
第一电离能/（kJ/mol）	1 320	1 055	947	875	812
第一电子亲和能/（kJ/mol）	141	200	195	190	

二、氧、臭氧和过氧化氢

（一）单质氧

氧单质有两种同素异形体：O_2 和 O_3，最稳定的是 O_2。

氧（O_2）是同核双原子分子，分子内原子之间以共价双键相互结合，是非极性分子。氧分子间仅存在着微弱的分子间作用力（色散力），难溶于水，293 K时，1mL水仅能溶解0.03 mL氧。标准状况下，氧气是无色、无味、无臭的气体，液态氧和固态氧都是显淡蓝色。O_2 最主要的化学性质是氧化性。

纯净的臭氧（O_3）是浅蓝色的气体，因有刺激性臭味而称“臭氧”。它是单质中唯一的极性分子，有毒。臭氧比氧气易溶于水，不稳定，易分解为氧气。臭氧有较强的氧化性，常利用 O_3 的氧化性及不会造成二次污染的特点，用于消毒饮用水，O_3 还可作漂白剂和消毒剂，作用强、速度快。

（二）过氧化氢

纯的过氧化氢（H_2O_2）是淡蓝色的黏稠液体，可与水以任何比例混溶，其水溶液俗称双氧水，含量在3%～30%。过氧化氢在液态和固态时，由于氢键的存在而产生分子的缔合，使它具有较高的的沸点（423 K）和熔点（272 K）。过氧化氢的缔合程度比水高。

过氧化氢为极性分子，分子中有—过氧键（-O-O-），使分子中氧的氧化数为-1，处于氧的中间价态，使 H_2O_2 具有氧化还原性，分子中两个氢原子，可以分别离解，故显

酸性。

过氧化氢的化学性质主要表现在以下几方面：

1. 不稳定性　常温下分解缓慢，加热或更高温度时，纯的过氧化氢激烈分解而爆炸。遇热、光、酸、碱、重金属等可加速分解。因此，应保存在避光、低温的棕色瓶中。

$$2H_2O_2 \xlongequal{} 2H_2O + O_2\uparrow$$

2. 弱酸性　H_2O_2 是一种二元弱酸（$Ka_1 = 1.55\times10^{-12}$，$Ka_2 = 1\times10^{-26}$），在水溶液中第一级解离平衡为

$$H_2O_2 + H_2O \xlongequal{} H_3O^+ + HO_2^-$$

H_2O_2 能与强碱作用生成过氧化物，如：

$$H_2O_2 + Ba(OH)_2 \xlongequal{} BaO_2 + 2H_2O$$

3. 氧化还原性　H_2O_2 中氧的氧化数为-1，处于中间氧化态，所以 H_2O_2 既可作氧化剂，也可作还原剂，在酸性介质中是强氧化剂；还原性只有遇到更强的氧化剂，才表现出来：

$$H_2O_2 + 2HI \xlongequal{} I_2 + 2H_2O$$

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \xlongequal{} 2Mn^{2+} + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

H_2O_2 作氧化剂最突出的优点是氧化性强，而不引入杂质。过氧化氢的水溶液具有消毒、防腐、漂白等作用，医药上用稀 H_2O_2 作为消毒杀菌剂，在工业上用来漂白丝、毛织物及油画、纸浆等。90%的 H_2O_2 曾作为火箭燃料的氧化剂。

三、硫、硫化氢和金属硫化合物

（一）硫

硫单质俗称硫黄，是分子晶体。常见的晶体硫呈淡黄色，有微臭味，不溶于水，易溶于二硫化碳、四氯化碳等非极性有机溶剂中。单质硫有多种同素异形体，最常见的有斜方硫、单斜硫和弹性硫，在一定条件下它们可相互转化。其中，斜方硫和单斜硫都含有 S_8 分子。

硫的化学性质比较活泼，易接受电子，形成-2价的化合物，也可给出电子，形成+4、+6价的化合物，显示还原性。例如：

1. 氧化性　硫与金属、氢、碳等还原性较强的物质直接作用生成硫化物。

$$S + H_2 \xlongequal{\triangle} H_2S$$

$$Hg + S \xlongequal{} HgS$$

2. 还原性　硫与非金属或与氧化性的酸作用，表现出还原性。

$$S + 3F_2 \xlongequal{} SF_6$$

$$S + 6HNO_3 \xlongequal{\triangle} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

3. 硫与碱作用　硫溶于热碱，发生歧化反应生成硫化物和亚硫酸盐。

$$3S + 6NaOH \xlongequal{} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

（二）硫化氢

H_2S 是唯一可稳定存在于自然界的硫的氢化物。实验室常用硫化亚铁与稀的硫酸作用制得：

$$FeS+H_2SO_4 \xlongequal{} H_2S+FeSO_4$$

硫化氢（H_2S）是一种无色、有臭鸡蛋味的气体。硫化氢有剧毒，是一种大气污染物，当空气中的 H_2S 的体积分数超过 0.001 时，就会迅速引起头痛、眩晕等症状。吸入大量 H_2S 会导致昏迷甚至死亡。其毒理作用为吸入后麻醉人的中枢神经，并影响呼吸系统，与呼吸酶和血红蛋白中的铁结合生成沉淀，使 Fe^{2+} 失去正常的生理作用。经常与 H_2S 接触会引起慢性中毒，出现感觉变坏、头痛、消瘦等症状。因此，在任何情况下都不允许把 H_2S 向空气中排放。

硫化氢气体可溶于水，其饱和溶液的浓度为 0.1 mol/L，硫化氢的水溶液称为氢硫酸。硫化氢的主要化学性质表现在如下几方面。

1. 弱酸性　硫化氢的水溶液为二元弱酸，298 K 时，在水溶液中的解离平衡为

$$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^- \quad K_{a_1} = 9.1\times10^{-8}$$

$$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-} \quad K_{a_2} = 1.1\times10^{-12}$$

2. 还原性　硫化氢中硫的氧化数为-2，为最低氧化态，因此 H_2S 显示较强的还原性。氢硫酸在常温下可被空气中的 O_2 氧化析出单质硫而变混浊：

$$2H_2S+O_2 \xlongequal{} 2S\downarrow +2H_2O$$

硫化氢与强氧化剂作用，可生成更高氧化态的化合物，如：

$$H_2S+4Cl_2+4H_2O \xlongequal{} H_2SO_4+8HCl$$

$$H_2S+H_2SO_4\text{（浓）} \xlongequal{} SO_2\uparrow +2H_2O+S\downarrow$$

（三）金属硫化物

金属硫化物根据溶解性可分为可溶性硫化物和难溶性硫化物，而易水解和难溶性是其主要性质。

1. 水解性　由于氢硫酸是一个很弱的酸，硫化物无论是易溶或微溶于水都会发生一定程度的水解，而使溶液显碱性。如：

$$Na_2S+H_2O \xlongequal{} NaHS+NaOH$$

$$Al_2S_3+6H_2O \xlongequal{} 2Al(OH)_3\downarrow +3H_2S\uparrow$$

2. 溶解性　除了碱金属、铵盐和部分碱土金属的硫化物可溶解外，多数金属硫化物难溶于水，且有特征颜色，故常在分析化学上用于鉴定和分离金属离子。可溶性硫化物的固体或溶液均易被空气中的 O_2 所氧化，并生成多硫化物。因此，可溶性硫化物不宜长期存放。

$$2Na_2S+O_2+H_2O \xlongequal{} 2S\downarrow +4NaOH$$

四、硫的重要含氧酸及其盐

硫能形成多种含氧酸，硫的含氧酸有下述特点：同类酸中，正酸系列比亚酸系列的酸性强；焦酸比单酸的酸性强；中心原子氧化值低的主要表现还原性，氧化值较高的，主要显示氧化性。常见硫的含氧酸见表 11－5。

表 11－5　常见硫的含氧酸

名称	硫酸	亚硫酸	硫代硫酸	焦硫酸	过二硫酸
化学式	H_2SO_4	H_2SO_3	$H_2S_2O_3$	$H_2S_2O_7$	$H_2S_2O_8$

这些含氧酸大多不能以游离态形式存在，而是以对应盐的形式存在。本节主要讨论亚硫酸、硫酸及其盐和硫代硫酸钠的性质。

（一）亚硫酸及其盐

SO_2 易溶于水，其水溶液为亚硫酸溶液。亚硫酸是一种二元弱酸（$K_{a1}=1.2\times10^{-2}$、$K_{a2}=5.6\times10^{-8}$），不稳定，室温下遇酸分解，放出二氧化硫：

$$SO_3^{2-}+2H^+=\!=\!=SO_2+H_2O$$

亚硫酸及其亚硫酸盐中硫的氧化数都为＋4，处于中间氧化态。因此，亚硫酸既有氧化性，又有还原性，以还原性为主。亚硫酸盐还原性比亚硫酸还强。亚硫酸盐在空气中不稳定，在使用亚硫酸盐溶液时，应临时配制。

$$2MnO_4^-+5SO_3^{2-}+6H^+=\!=\!=2Mn^{2+}+5SO_4^{2-}+3H_2O$$

$$2H_2SO_3+O_2=\!=\!=2H_2SO_4$$

当它们遇到强还原剂时，才表现出氧化性。如：

$$H_2SO_3+2H_2S=\!=\!=3S\downarrow+3H_2O$$

（二）硫酸及其盐

硫酸（H_2SO_4）是硫的含氧酸中最重要的一种酸。纯硫酸是一种无色油状液体，熔点为 283.4 K，沸点为 603.2 K，凝固点为 283.36 K，能以任何比例与水混溶。市售的浓硫酸相对密度为 1.84 g/cm^3，质量分数为 98.3%，浓度约为 18.4 mol/L。

硫酸是一种难挥发的二元强酸。稀硫酸具有酸的一切通性，能与金属活动顺序在 H 以前的金属，如 Zn、Mg、Fe 等反应放出氢气。浓硫酸与稀硫酸的存在形式不同，因而具有不同于稀硫酸的特性，主要表现在以下几方面：

1. 吸水性和脱水性　浓硫酸具有强的吸水性，能与水以任何比例混合，混合时水合作用极其强烈，并放出大量的热。因此在稀释浓硫酸时，要将浓硫酸缓慢地倾入水中，并不断搅拌，绝不能将水倾入浓硫酸中！否则浓硫酸会因剧烈的水合作用而暴沸，发生伤害事故。由于浓硫酸有强吸水性，实验室常用它作干燥剂，以干燥氢气、氯气和二氧化碳等气体。浓硫酸不但可吸水，而且还具有很强的脱水性，它能将有机物分子中的氢和氧按水的比例脱去，使有机物碳化。例如，在蔗糖里加入一些浓硫酸，蔗糖就被浓硫酸脱水变成黑色的碳：

$$C_{12}H_{22}O_{11}\xrightleftharpoons{\text{浓硫酸}}12C+11H_2O$$

浓硫酸由于其强氧化性和脱水性，对动植物组织有严重破坏作用，如烧坏皮肤和损坏衣物等，因而有很强的腐蚀性，使用时要特别注意安全。

2. 氧化性　浓硫酸是一种强氧化剂，加热时氧化性更显著，它可以氧化许多非金属和金属元素，其还原产物通常与还原剂的强度和量有关。例如：

$$Cu+2H_2SO_4\text{（浓）}=\!=\!=CuSO_4+SO_2\uparrow+2H_2O$$

$$H_2SO_4\text{（浓）}+2HI=\!=\!=I_2+SO_2\uparrow+2H_2O$$

$$5H_2SO_4\text{（浓）}+4Zn=\!=\!=4ZnSO_4+H_2S\uparrow+4H_2O$$

$$4H_2SO_4\text{（浓）}+3Zn=\!=\!=3ZnSO_4+S\downarrow+4H_2O$$

常温下，冷浓硫酸与某些金属如铁、铝等接触并不发生反应，这是因为冷浓硫酸能够使金属表面生成一层致密的氧化物薄膜，阻止内部金属继续与硫酸起反应，这种现象称为金属的“钝化”。因此，常用铁罐或铝罐运输、存放冷浓硫酸，但绝不能盛放稀硫酸。

硫酸是二元强酸，可以形成酸式盐和正盐两种类型的盐。只有碱金属有酸式盐，且都易溶于水；正盐大部分易溶于水，仅 Ag_2SO_4、$HgSO_4$、$CaSO_4$ 微溶；$SrSO_4$、$BaSO_4$ 和 $PbSO_4$ 难溶。大多数硫酸盐形成时都带有结晶水，将带有结晶水的硫酸盐称作矾。如 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$（绿矾）、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$（胆矾）、$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$（皓矾）、$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$（明矾）。

硫酸钠（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）：俗称芒硝或朴硝，中药称玄明粉或元明粉，无水 Na_2SO_4 有吸湿性。可用作缓泻剂。

（三）硫代硫酸钠

硫代硫酸（$Na_2S_2O_3$）可以看做是硫酸分子中的一个非羟基氧原子被一个硫原子取代所得到的产物。由于 $Na_2S_2O_3$ 极不稳定，至今未制得游离的硫代硫酸，只制得硫代硫酸盐。硫代硫酸钠是硫代硫酸盐中最重要的一种。

硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$）俗名海波或大苏打，为无色透明的柱状晶体，易溶于水，其水溶液因 $S_2O_3^{2-}$ 离子的水解而呈碱性。

$$S_2O_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS_2O_3^- + OH^-$$

硫代硫酸钠的主要化学性质表现为以下几方面：

1. 不稳定性　$Na_2S_2O_3$ 在中性、碱性溶液中较稳定，遇强酸迅速分解，析出单质硫，并放出 SO_2 气体：

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = S\downarrow + NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$$

溶于水中的 CO_2、O_2 及某些微生物也能促使硫代硫酸钠分解，因此配制 $Na_2S_2O_3$ 溶液时应使用新煮沸冷却后的蒸馏水，并加入一定量的 NaOH，调节溶液 pH 值在 8～9。否则硫代硫酸钠将分解而析出硫，使溶液变黄。储存 $Na_2S_2O_3$ 固体时要密封。

2. 还原性　硫代硫酸钠是中等强度的还原剂，与较弱的氧化剂 I_2 作用时，碘能将硫代硫酸钠氧化成连四硫酸钠：

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

这一反应是分析化学中应用碘量法定量测定碘的重要反应。$Na_2S_2O_3$ 的水溶液在实验室久置，出现混浊，是被空气中及水中的氧所氧化的缘故。

$Na_2S_2O_3$ 与强氧化剂如 Cl_2、Br_2 等反应时，可被氧化为硫酸钠。例如：

$$Na_2S_2O_3 + 4Cl_2 + 5H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HCl$$

因此，$Na_2S_2O_3$ 可作为卤素中毒的解毒剂和制剂过程中的抗氧剂。

3. 配位性　硫代硫酸根（$S_2O_3^{2-}$）离子具有较强的配位能力，可作为单齿配体或双齿配体，与一些金属离子形成稳定的配合物。例如，不溶于水的 AgBr 可以溶解在 $Na_2S_2O_3$ 溶液中，就是基于此性质。

$$2S_2O_3^{2-} + AgBr = [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

照相术中用 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 做定影剂，使底片上未感光的 AgBr 形成 $[Ag(S_2O_3)_2]^-$ 而溶解，晾干后就得到底片。

在医药中，根据 $Na_2S_2O_3$ 的还原性和配位能力强的性质，可内服硫代硫酸钠作为氰化物及重金属中毒的解毒剂。

五、氧族元素在生物体内的分布及作用

氧是生物体最重要的宏观元素之一。氧参与形成水和有机物大分子（蛋白质、脂类、

核酸、糖类）等，这些生物大分子及小分子水则是一切生命体的物质基础，机体的组织细胞必须不断靠氧的呼吸维持生命，机体的生命活动需要消耗大量的氧。而植物的光合作用又向空间输送氧。因此，保护绿色植被，就是保护氧在自然界中的生物循环，也就是保护人类的生存环境。

硫是生物体必需的宏观元素，主要参与形成酪蛋白。硫在蛋白质中的质量分数为0.3%～2.5%，另外，动物体内的硫大部分存在于毛发和软骨等组织中。

硒是人类生长、发育过程中重要的必需微量元素之一。它广泛存在于人体组织和器官之中，人的各重要器官包括大脑、心脏、肾脏、肝脏、胰脏等，都需要一定量的硒以维持正常功能。硒具有抗氧化、抗衰老，保护修复细胞，提高红细胞的携氧能力和人体免疫力，解毒排毒等生理作用。硒还被称为“抗癌之王”。缺硒会导致头晕目眩、胸闷气短、心慌，患克山病、大骨节病、心血管病、糖尿病、肝病、前列腺病、心脏病、癌症等多种疾病。但摄入量过高，会使人头痛、精神错乱、肌肉萎缩，甚至中毒致命。

六、常用的含氧族元素药物

1. 氧气　氧气常用于缺氧的预防和治疗，主要用于维持正常的呼吸，如CO中毒、心血管病、肺炎、肺水肿等患者使用。

2. 药用硫　药用硫分为升华硫（S_8）、沉降硫和洗涤硫。升华硫用于配制成10%的硫黄软膏，外用治疗疥疮、真菌感染及牛皮癣等。洗涤硫和沉降硫既可外用也可内服，内服有消炎、镇咳、轻泻作用。

3. 过氧化氢溶液　H_2O_2溶液又称双氧水，作消毒、防腐剂，药房中常用双氧水的浓度为3%，用于清洗疮口，治疗化脓性中耳炎、口腔炎。1%的双氧水可用于含漱。

4. 硫代硫酸钠　硫代硫酸钠（$Na_2S_2O_3 \cdot 2H_2O$）用作解毒剂，静脉注射用于解氰化物、铅、汞、铁、砷和碘等中毒，外用可治疗疥癣和慢性皮炎等皮肤病。

第三节　氮族元素

周期系第ⅤA族元素称为氮族元素，包括氮（N）、磷（P）、砷（As）、锑（Sb）和铋（Bi）五种元素。氮、磷为非金属元素，铋为金属元素，砷和锑属准金属元素。

一、氮族元素的通性

氮族元素价电子构型为ns^2np^3，与卤族元素和氧族元素相比较，要获得3个电子，形成-3价离子显然是困难的。氮族元素中除电负性较大的氮和磷能与电负性较小的活泼金属形成少数的-3价的离子型化合物外，一般形成氧化数为+3、+5的共价型化合物。其中+5价的化合物在酸性介质中显示强氧化性，特别是HNO_3和铋酸盐。自上而下氧化数为+3的物质稳定性增加，而氧化数为+5的物质稳定性降低。从氮到铋随着原子序数的递增，原子半径增大，元素的电负性、第一电离能依次减小。因此，元素的非金属性依次减弱，金属性逐渐增强。氮族元素的一些基本性质见表11-6。

表 11-6 氮族元素的基本性质

性质	氮（N）	磷（P）	砷（As）	锑（Sb）	铋（Bi）
原子序数	7	15	33	51	83
相对原子质量	14.01	30.97	74.92	121.76	208.98
价电子构型	$2s^2 2p^3$	$3s^2 3p^3$	$4s^2 4p^3$	$5s^2 5p^3$	$6s^2 6p^3$
共价半径/pm	70	110	121	141	152
主要氧化数	-3、+2、+3、+4、+5	-3、+3、+5	-3、+3、+5	+3、+5	+3、+5
电负性	3.04	2.19	2.18	2.05	2.02
第一电子亲和能/（kJ/mol）	58	75	58	59	-33
第一电离能/（kJ/mol）	1 409	1 020	953	840	710

氮在自然界中以单质和化合物形式存在，大气中以 N_2 分子形式存在，约占空气的78.1%（体积分数）。

二、氨和铵盐

（一）氨

常温下氨是一种具有刺激性气味的无色气体，氨极易溶于水，1 L 水能溶解 700 L 的氨，因与水作用时，氨和水以氢键结合，形成缔合分子。通常将氨的水溶液叫氨水。一般市售的氨水的相对密度为 0.91，含氨约为 28%，浓度约为 15 mol/L。在实验室中常用铵盐和碱反应来制备少量氨气。

$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 \xlongequal{} CaCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$$

氨的化学性质比较活泼，可以归纳为三类：

1. 加合反应　从氨的结构看，氨分子中氮原子上有孤对电子，能与许多分子或离子通过配位键发生加合作用，形成各种形式的配合物或氨的加合物。如可以结合质子，使 NH_3 显示碱性。

$$NH_3 + H^+ \rightleftharpoons NH_4^+$$

氨溶于水主要形成一水合氨分子（$NH_3 \cdot H_2O$），其中一小部分水合分子发生解离作用，使氨水溶液呈碱性：

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

氨也可以与许多金属离子形成氨配离子，如 $[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$、$[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ 等，正是由于配合物的形成，使许多难溶化合物可以溶解于氨水。

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \xlongequal{} [Cu(NH_3)_4](OH)_2$$

2. 取代反应　NH_3 分子中的 H 原子可被其他原子或原子团取代，取代氢的基团可以为金属、非金属及其他基团。

$$2Na + 2NH_3 \xlongequal{} H_2\uparrow + 2NaNH_2$$

$$HgCl_2 + 2NH_3 \xlongequal{} Hg(NH_2)Cl + NH_4Cl$$

3. 还原性　氨中的氮原子氧化数为-3，处于最低价态，因此具有还原性，容易被一

些氧化剂氧化。如 NH_3 在纯氧中燃烧生成 N_2 和水。

$$4NH_3+3O_2 \xlongequal{} 2N_2+6H_2O$$

（二）铵盐

氨与酸反应得到相应的铵盐，铵盐大多数为无色晶体，易溶于水。由于 NH_4^+ 离子的半径与 K^+ 离子相近，许多铵盐和钾盐的晶型及溶解度也相近，因此铵盐的性质与碱金属盐类似，主要化学性质如下：

1. 铵盐与碱加热放出氨气

$$NH_4^+ + OH^- \xlongequal{\triangle} NH_3 + H_2O$$

实验室利用此反应制备氨气，也是检验 NH_4^+（铵盐）的方法，因氨气能使润湿的红色石蕊试纸变蓝色。

2. 铵盐的分解反应　固体铵盐热稳定性差，受热极易分解，由挥发性酸形成的铵盐分解一般为 NH_3 和相应的酸。例如：

$$NH_4Cl \xlongequal{\triangle} HCl + NH_3\uparrow$$

由不挥发性酸形成的铵盐，受热时分解产物为氨和难挥发性的酸或酸式盐。例如：

$$(NH_4)_2SO_4 \xlongequal{\triangle} NH_3\uparrow + NH_4HSO_4$$

$$(NH_4)_3PO_4 \xlongequal{\triangle} 3NH_3\uparrow + H_3PO_4$$

由氧化性酸形成的铵盐，受热时发生氧化还原反应。例如：

$$2NH_4NO_3 \xlongequal{\triangle} 2N_2\uparrow + O_2\uparrow + 4H_2O$$

三、氮的含氧酸及其盐

（一）亚硝酸及其盐

亚硝酸（HNO_2）是一种不稳定的一元弱酸，286 K 时，$K_a = 7.2\times10^{-4}$，仅存在于冷的稀溶液中，受热时分解生成硝酸并放出一氧化氮气体。

$$3HNO_2 \xlongequal{} HNO_3 + H_2O + 2NO\uparrow$$

亚硝酸及其盐中的氮的氧化数为 +3，处于中间价态，既有氧化性又有还原性，但氧化性大于还原性。在酸性溶液中，亚硝酸及其盐显示强氧化性，能够氧化许多还原剂。例如：

$$2NaNO_2 + 2KI + 2H_2SO_4 \xlongequal{} I_2 + 2NO\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$$

亚硝酸盐是相当稳定的。亚硝酸盐易溶于水，均有毒，易转化为致癌物质亚硝胺。亚硝酸盐对机体的毒性是将亚铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，使其失去携氧能力，造成机体缺氧窒息。制作咸菜、酸菜、泡菜的容器下层，因处于缺氧状态，利于细菌繁殖，会自行产生亚硝酸盐；腌制鱼、肉食品作为防腐保鲜剂、发色助剂时，用量要严格限制。

（二）硝酸及其盐

纯硝酸是一种无色透明、易挥发的油状液体，沸点 356 K，能与水以任何比例相互混溶。市售的浓硝酸质量分数为 0.69～0.70，密度为 1.4 g/cm^3，约为 15 mol/L。硝酸的化学性质主要有以下几项。

1. 不稳定性　硝酸不稳定，见光或受热易分解产生 NO_2，硝酸溶液常呈现黄色或棕

色，是因为分解生成的红棕色的 NO_2 气体溶于 HNO_3 中的缘故。因此，硝酸应贮存在棕色瓶中。

$$4HNO_3 \xlongequal{} 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$$

2. 氧化性　浓硝酸最突出的化学性质是它的强氧化性。因为 HNO_3 中氮处于最高价态（+5），因而硝酸具有强氧化性，HNO_3 作氧化剂时，还原产物常取决于硝酸的浓度、还原剂的强度、反应温度。例如：

$$C + 4HNO_3(浓) \xlongequal{} CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu + 4HNO_3(浓) \xlongequal{} Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Cu + 8HNO_3(稀) \xlongequal{} 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

$$Zn + 10HNO_3(极稀) \xlongequal{} 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$$

由 3 份浓盐酸和 1 份浓硝酸（体积比）所组成的混合溶液，称为王水。氧化性比浓硝酸还要强，可溶解不溶于硝酸的金、铂等贵金属。

硝酸盐大多数为无色晶体，易溶于水，其水溶液没有氧化性，但酸化硝酸盐溶液，即显示出硝酸的氧化性。硝酸盐固体受热易分解放出氧气，因此高温条件下的硝酸盐固体也具有氧化性。例如：

$$2NaNO_3 \xlongequal{\triangle} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

$$2Pb(NO_3)_2 \xlongequal{\triangle} 2PbO + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$2AgNO_3 \xlongequal{P} 2Ag + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

四、磷的含氧酸及其盐

磷的含氧酸主要有正磷酸（H_3PO_4）、亚磷酸（H_3PO_3）和次磷酸（H_3PO_2）。正磷酸简称磷酸，是无色透明的晶体，易溶于水，和水以任何比例混溶。市售磷酸是黏稠的浓溶液，无挥发性，密度为 1.7 g/cm^3，质量分数为 0.85，约为 14.7 mol/L。磷酸是三元中强酸，无氧化性，它的逐级解离常数在 298K 时分别为：$K_1 = 7.5\times10^{-3}$，$K_2 = 6.2\times10^{-8}$，$K_3 = 2.2\times10^{-13}$。

磷酸（H_3PO_4）能形成三类磷酸盐：磷酸正盐（如 Na_3PO_4）、磷酸一氢盐（如 Na_2HPO_4）和磷酸二氢盐（如 NaH_2PO_4）。磷酸盐大多为无色晶体，所有的磷酸二氢盐都能溶于水，但磷酸一氢盐和正盐中仅钠盐、钾盐和铵盐易溶于水。这些可溶性磷酸盐在水溶液中都能发生不同程度的水解，使溶液呈现不同的酸碱性。正盐溶液因 PO_4^{3-} 离子水解而呈碱性：

$$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + OH^-$$

磷酸一氢盐溶液因 HPO_4^{2-} 离子水解的倾向大于自身电离的倾向，溶液呈碱性：

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + OH^-$$

磷酸二氢盐溶液因 $H_2PO_4^-$ 离子电离的倾向大于水解倾向，溶液呈弱酸性：

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$$

实验室及医药工作中常用各种磷酸盐配制缓冲溶液。

五、砷的重要化合物

1. 砷化氢　砷化氢（AsH_3）是无色、具有大蒜味的剧毒气体，有时又把它叫做胂。

室温下胂在空气中可以自燃：

$$2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$$

胂在缺氧条件下，受热分解为单质砷：

$$2AsH_3 = 2As + 3H_2\uparrow$$

这一反应就是医学上鉴定砷的马氏验砷法的根据。方法是把样品、锌和硫酸混合在一起，将生成的气体通入一热玻璃器皿中，如样品中有砷的化合物存在，则因生成的砷化氢在加热的条件下分解，生成的砷沉积在玻璃器皿的表面形成亮黑色的“砷镜”。这一方法能检出 0.007 mg As。

2. 砷的含氧化合物　砷能生成氧化数为＋3、＋5 的两种氧化物 As_2O_3 和 As_2O_5。As_2O_3 俗称砒霜，为剧毒的白色粉状固体。它略溶于水，生成亚砷酸：

$$As_2O_3 + 3H_2O = 2H_3AsO_3$$

As_2O_3 和 H_3AsO_3 是以酸性为主的两性化合物，在水溶液中存在下列平衡：

$$As^{3+} + 3OH^- \rightleftharpoons As(OH)_3 \approx H_3AsO_3 \rightleftharpoons 3H^+ + AsO^{3-}$$

加酸平衡向左移动，生成氧化态为＋3 价的砷盐；加碱平衡向向右移动，生成亚砷酸盐。As_2O_5 比 As_2O_3 的酸性强，其水合物砷酸（H_3AsO_4）易溶于水，是中等强度的酸。

3. 砷的盐　常见的砷盐有氯化砷及亚砷酸钠和砷酸钠。砷的可溶性盐溶于水时产生水解反应：

$$AsCl_3 + 3H_2O = H_3AsO_3 + 3HCl$$

配制这些盐的溶液时，要加相应的酸，以抑制其水解。

六、氮族元素在生物体内的分布及作用

氮是组成动植物蛋白质的最基本元素之一，氮元素在蛋白质中的质量分数为 13%～19%，是构成一切生命体的重要组成元素，但动植物体是无法直接利用大气中的氮元素合成蛋白质的。多数植物体通过吸收土壤中的铵盐和硝酸盐等合成蛋白质，部分植物作为动物的食料，植物蛋白就被动物利用在体内合成动物蛋白质。动物的排泄物及动植物本身腐烂分解后又转化为含氮的铵盐或硝酸盐等又进入自然界，这样就形成了氮化合物的基本生物循环。

磷是生命体的重要组成元素，主要存在于动植物体内的各种蛋白质、动物骨骼中大量的磷酸钙中及许多植物体的叶根部的大量磷酸盐中。

As（Ⅲ）是剧毒物质，其毒性主要是与体内的—SH（巯基）结合，阻碍有关生物酶的生理作用及抑制细胞呼吸。

七、常用的含氮族元素药物

1. 稀氨水　药用稀氨水的浓度为 9.5%～10.5%，为刺激药和消毒防腐药。给昏厥病人吸入氨气，可反射性引起中枢兴奋。外用可治疗某些昆虫叮咬伤和化学试剂（如氢氟酸）造成的皮肤沾染伤。

2. 亚硝酸钠　亚硝酸钠为解毒药。质量分数为 1%的 $NaNO_2$ 注射液主要用于治疗氰化物中毒。

3. 磷酸氢钙　磷酸氢钙为补钙药。常与维生素 D 共同服用，治疗钙缺乏症，适用于孕妇及幼儿钙质不足。

4. 三氧化二砷　As_2O_3 俗称砒霜，剧毒药。用于治疗慢性皮炎、牛皮癣等。亦可用于治疗慢性白血病，常配成亚砷酸钾溶液使用。

5. 雄黄　雄黄为中药矿物药，主要成分为硫化砷（As_4S_4），具有清热消肿解毒的功效。治疗热毒疮疔毒、疥癣及虫蛇咬伤等，亦可用于治疗疟疾和肠道寄生虫感染等。

第四节　碳族和硼族元素

一、碳族元素和硼族元素的通性

周期系第ⅣA族，包括碳（C）、硅（Si）、锗（Ge）、锡（Sn）、铅（Pb）五种元素，统称为碳族元素。碳族元素从典型的非金属元素（碳和硅）经准金属（锗）过渡到金属（锡和铅）。碳族元素原子价电子构型 ns^2np^2。

周期系第ⅢA族，包括硼（B）、铝（Al）、镓（Ga）、铟（In）、铊（Tl）五种元素，称为硼族元素，其中硼为非金属元素，其余为金属。硼族元素原子的价电子构型为 ns^2np^1。

有关碳族和硼族元素的性质分别见表 11－7 及表 11－8。

表 11－7　碳族元素的基本性质

性质	碳（C）	硅（Si）	锗（Ge）	锡（Sn）	铅（Pb）
原子序数	6	14	32	50	82
相对原子质量	12.01	28.09	72.59	118.7	207.2
价电子构型	$2s^22p^2$	$3s^23p^2$	$4s^24p^2$	$5s^25p^2$	$6s^26p^2$
原子半径/pm	77	117	122	140.5	175
氧化数	＋4、＋2	＋4、＋2	＋4、＋2	＋4、＋2	＋2、＋4
电负性	2.55	1.90	2.01	1.96	2.33
第一电离能/（kJ/mol）	1 093	793	767	715	722

表 11－8　硼族元素的基本性质

性质	硼（B）	铝（Al）	镓（Ga）	铟（In）	铊（Tl）
原子序数	5	13	31	49	81
相对原子质量	10.81	26.98	69.72	114.8	204.4
价电子构型	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
原子半径/pm	88	143	122	163	170
氧化数	＋3	＋3	＋1（＋3）	＋1、＋3	＋1、(＋3)
电负性	2.04	1.61	1.81	1.78	1.62
第一电离能/（kJ/mol）	807	583	585	541	596

碳族和硼族自上到下和其他主族元素一样，非金属性逐渐减弱，金属性逐渐增强。碳族和硼族同处于元素周期表的金属元素区和非金属元素区的交界处，使得两族中的一些元素及某些化合物的性质相似。

二、活性炭的吸附作用

活性炭、木炭、焦炭等都是无定型碳，活性炭具有较强的吸附作用，常被用来做脱色剂。例如，活性炭可以将糖水溶液中的有色物质吸附，使糖净化。

固体或液体表面吸引气体分子或溶解的其他溶质分子、离子，将其聚集到表面上的过程称为吸附作用。吸附作用是发生在物质表面上的，所以吸附作用的大小与物质的表面积有关。当一定质量的物质被分散的程度越大，即被分割得越细，以及孔隙越多，其总的表面积越大，吸附作用也就越大。起吸附作用的物质称为吸附剂，被吸附的物质称吸附质。固体吸附剂吸附作用的大小通常用吸附量来衡量。吸附量是指 1 g 吸附剂所吸附的吸附质的量（常用毫摩尔或毫克表示）。

活性炭是常用的固体吸附剂，它是具有高吸附能力的单质碳，是由木炭经特殊活化处理（除去孔隙间的杂质、增大表面积）而制得的。它表面疏松多孔，因而具有较大的吸附力。

固体吸附剂表面上的吸附按作用力性质的不同，通常分为物理吸附和化学吸附两类。物理吸附是指吸附剂与吸附质间仅靠分子间力相互作用，并无化学反应发生。化学吸附是指吸附剂分子和吸附质分子之间通过化学键结合。活性炭的吸附作用属于物理吸附。

三、碳的无机含氧酸及其盐

CO_2 溶于水只有一小部分转化成 H_2CO_3，大部分 CO_2 和 H_2O 分子之间以水合分子的形式存在。碳酸是一种二元弱酸，在水溶液中分步解离过程通常表示为：

$$H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = 4.3\times10^{-7}$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = 5.6\times10^{-11}$$

碳酸可形成正盐和酸式盐两种类型。下面是它们的一些主要性质。

1. 溶解性　所有的碳酸氢盐都溶于水，正盐中除 NH_4^+、碱金属（除 Li^+）的碳酸盐易溶外其余均难溶；酸式碳酸盐的溶解度一般大于正盐，但 Na^+、K^+、NH_4^+ 的碳酸氢盐除外。

2. 水解性　水解是碳酸盐的重要性质之一。可溶性的碳酸盐和酸式碳酸盐在水溶液中均易发生水解，使溶液分别呈强碱性和弱碱性。例如 Na_2CO_3 溶液和 $NaHCO_3$ 溶液的水解。

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

Na_2CO_3（俗名苏打、纯碱、洗涤碱）在水中的水解程度较大，上述两步反应都发生，但以第一步为主，溶液呈强碱性。$NaHCO_3$（俗称小苏打）在水溶液中，HCO_3^- 离子既有水解又有解离两种倾向，其中水解倾向大于解离倾向，因此，$NaHCO_3$ 溶液显弱碱性。

3. CO_3^{2-} 离子的沉淀反应　CO_3^{2-} 离子能与许多金属离子作用生成难溶性沉淀，沉淀反应大致有以下规律：

（1）Ca^{2+}、Ba^{2+} 等氢氧化物碱性较强的金属离子，其氢氧化物的溶解度比碳酸盐的溶解度大得多，与 CO_3^{2-} 离子作用形成碳酸盐沉淀：

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$

（2）Cu^{2+}、Zn^{2+}、Mg^{2+}、Pb^{2+} 等氢氧化物碱性较弱的金属离子，其氢氧化物的溶解

度与碳酸盐的溶解度相近，与 CO_3^{2-} 离子作用形成碱式碳酸盐沉淀：

$$2Cu^{2+}+2CO_3^{2-}+H_2O=\!=\!=Cu(OH)_2CO_3\downarrow+CO_2\uparrow$$

（3）Fe^{3+}、Al^{3+}、Cr^{3+} 等强水解性的金属离子，与 CO_3^{2-} 离子作用形成溶解度较小的氢氧化物沉淀：

$$2Fe^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O=\!=\!=2Fe(OH)_3\downarrow+3CO_2\uparrow$$

4. 热稳定性　碳酸盐受热分解为金属氧化物和二氧化碳（碱金属碳酸盐除外），酸式碳酸盐受热分解为碳酸盐、二氧化碳和水：

$$MgCO_3=\!=\!=MgO+CO_2\uparrow$$

$$Ca(HCO_3)_2=\!=\!=CaCO_3\downarrow+CO_2\uparrow+H_2O$$

5. 碳酸盐与酸反应　碳酸盐和酸式碳酸盐与酸反应，都能生成 CO_2。

$$K_2CO_3+2HCl=\!=\!=2KCl+CO_2\uparrow+H_2O$$

$$KHCO_3+HCl=\!=\!=KCl+CO_2\uparrow+H_2O$$

四、硅的含氧化合物

（一）二氧化硅

在自然界中，二氧化硅（SiO_2）有多种存在形式，统称硅石。二氧化硅是原子晶体，天然的二氧化硅（SiO_2）有晶态和无定形两种类型，石英是晶态（SiO_2）的一种，纯的石英（又叫水晶）为无色透明的棱柱状晶体，紫水晶、玛瑙和碧玉都是含有杂质的有色石英晶体。无定形二氧化硅有硅藻土、石英玻璃等。硅藻土是一种多孔、质氢、松软的固体，是低等水生植物硅藻的遗体。

二氧化硅的化学性质十分稳定，氢氟酸是唯一可使之溶解的酸：

$$SiO_2+4HF=\!=\!=SiF_4\uparrow+2H_2O$$

$$SiO_2+6HF\ (aq)=\!=\!=H_2SiF_6+2H_2O$$

SiO_2 是酸性氧化物，可溶于 NaOH 甚至与碳酸钠共熔都可以得到硅酸盐：

$$SiO_2+2NaOH=\!=\!=Na_2SiO_3+H_2O$$

玻璃含有 SiO_2，所以玻璃能被碱腐蚀。

（二）硅酸

硅酸的种类很多，有正硅酸 H_4SiO_4、偏硅酸 H_2SiO_3 和二偏硅酸 H_2SiO_5 等，常用通式 $xSiO_2\cdot yH_2O$ 表示。正硅酸（H_4SiO_4）经脱水聚合得偏硅酸（H_2SiO_3），偏硅酸的组成最简单，所以习惯上常用 H_2SiO_3 代表硅酸。

硅酸（H_2SiO_3）是一种几乎不溶于水的极弱的二元酸，其 $K_{a1}=2.2\times10^{-10}$，$K_{a2}=2\times10^{-12}$。SiO_2 是硅酸的酸酐，但 SiO_2 不溶于水，因此硅酸只能用可溶性硅酸盐与酸作用而制得：

$$Na_2SiO_3+2HCl=\!=\!=2NaCl+H_2SiO_3\uparrow$$

硅酸呈胶状，称硅酸凝胶。硅酸凝胶再经洗涤、干燥脱水等处理后，成为一种多孔性的固体，称为硅胶。硅胶具有较强的吸水能力和较大的表面积，在实际工作中常作为干燥剂、吸附剂和催化剂的载体。将少量氯化钴（$CoCl_2$）加入其中则制成变色硅胶。无水 $CoCl_2$ 呈蓝色，吸水后变为粉红色 $CoCl_2\cdot2H_2O$，根据其颜色变化判断硅胶的吸水程度。

（三）硅酸盐

硅酸的盐称为硅酸盐，在硅酸盐中只有钾、钠的硅酸盐可溶于水。可溶性 Na_2SiO_3 其水溶液由于水解显碱性，水解产物为二硅酸钠或多硅酸钠，多硅酸钠俗称水玻璃（工业上称泡花碱，表示为 $Na_2O \cdot nSiO_2$）。水玻璃有相当强的黏结能力，是工业上重要的黏合剂，还可作洗涤剂和肥皂的填充剂，也是制备硅胶和分子筛的原料。木材和织物浸泡过水玻璃，可以防腐、阻燃。

五、硼酸和硼砂

由于硼是亲氧元素，在自然界中主要是以硼酸或相应的硼酸盐的形式存在。

（一）硼酸

硼酸（H_3BO_3）为无色片状晶体，微溶于冷水，在热水中溶解度增大。硼酸是一元弱酸，在 293K 时，$K_a = 7.3 \times 10^{-10}$。硼酸的酸性并不是从自身分子的羟基中解离出 H^+ 离子，而是由于它溶解在水中，与水反应生成四羟基合硼酸根，同时放出 H^+：

$$H_3BO_3 + H_2O \rightleftharpoons [B(OH)_4]^- + H^+$$

硼酸和多元醇（如甘油、甘露醇等）结合，生成稳定的配合物，使硼酸的酸性增强，利用此性质，可用氢氧化钠滴定液测定硼酸含量。例如：

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} + H_3BO_3 \rightleftharpoons \left[\begin{array}{l} CH_2{-}O \\ | \quad \diagdown \\ CHOH \quad\quad B{-}O \\ | \quad \diagup \\ CH_2{-}O \end{array} \right]^- + H^+ + 2H_2O$$

（二）硼砂

硼砂是最常用的硼酸盐，是四硼酸钠的俗称。硼砂的分子式为 $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$。硼砂是无色半透明的结晶或白色结晶粉末，无臭，味咸，易失去结晶水而风化，在水溶液中显碱性。

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O \rightleftharpoons 2NaBO_2 + 2H_3BO_3$$

$$2NaBO_2 + 4H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 2H_3BO_3$$

两式合并表示为

$$Na_2B_4O_7 + 7H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + 4H_3BO_3 \rightleftharpoons 2Na[B(OH)_4] + 2H_3BO_3$$

硼砂的用途有很多，如在分析化学中，常利用硼砂与金属离子形成复盐的特征颜色进行“硼砂珠实验”来鉴别金属离子，在定量分析中作碱性基准物质标定盐酸溶液的浓度。在焊接金属时，用于熔去金属表面的氧化物。硼砂还可药用。

六、碳族和硼族元素在生物体内的分布及作用

碳是一切生物体不可缺少的组成元素之一。动植物的组织细胞都是由无数含碳的化合物构成的。在自然界中绿色植物利用光能、空气中的二氧化碳及水进行光合作用，合成结构复杂的有机化合物，并将光能以化学能的形式储存在这些有机物中。人类和动物将部分植物的种子、果实及植物体作为食料，在从中获取营养和能量的同时，又将有机物转化成 CO_2 排入大气中。此外，火山爆发、燃料燃烧等向大气排放 CO_2，而岩石风化、一些动植物遗体转化成矿物又将消耗去部分 CO_2。正是这种相互转化，使得自然界中的 CO_2 保持基

本平衡状态。

硅是生物体必需的宏量元素。硅在动物的骨骼、血管壁、皮肤和毛发中的含量较高。过量的硅对人类的健康有害。如长期吸入 SiO_2 粉尘，会造成职业病——硅肺。关于硅肺的发病原因目前尚不明了，亦无有效的治疗药物。

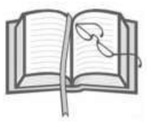
七、常用的含碳族和硼族元素药物

1. 药用炭　药用活性炭是一种吸附药，内服可以治疗各种腹泻、胃肠胀气，同时可以作为生物碱中毒、重金属盐中毒的解毒剂。

2. 碳酸氢钠　碳酸氢钠又名小苏打或重碳酸钠，为吸收性抗酸药。内服可中和胃酸及碱化尿液，5%碳酸氢钠注射液用于治疗酸中毒。

3. 硼酸和硼砂　硼酸具有杀菌作用，1%～4%的水溶液用于冲洗眼睛、漱口和洗涤伤口。4.5%～5.5%的硼酸软膏用于治疗皮肤溃疡和褥疮。含量为47.5%～52.5%的硼酸甘油滴耳剂，用于治疗中耳炎。

硼砂又名盆砂，内服能刺激胃液分泌，外用时作用和硼酸相似。硼砂也是治疗咽喉炎及口腔炎的冰硼散和复方硼砂含漱剂的主要成分。



目标检测

一、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 过氧化氢与 KI 或 $KMnO_4$ 反应时所起的作用为（　　）。

A. 氧化剂、氧化剂　　B. 还原剂、还原剂

C. 还原剂、氧化剂　　D. 氧化剂、还原剂

2. 目前对于环境造成很大危害的酸雨主要是由下述哪种气体污染造成的。（　　）

A. CO_2　　B. H_2S　　C. SO_2　　D. CO

3. 加热就可以生成少量氯气的一组物质是（　　）。

A. $NaCl/H_2SO_4$　　B. $NaCl/MnO_2$　　C. HCl/Br_2　　D. $HCl/KMnO_4$

4. 下列性质中哪些不属于 HF 的特殊性。（　　）

A. 易形成分子间氢键　　B. 易与氧化硅反应

C. 可形成配合物　　D. 特殊的溶解性

5. 下列不属于浓硫酸特性的是（　　）。

A. 脱水性　　B. 吸水性　　C. 还原性　　D. 氧化性

6. 药房中常用双氧水的浓度是（　　）。

A. 1%　　B. 30%　　C. 3%　　D. 0.3%

7. 下类酸中能够腐蚀玻璃的是（　　）。

A. 盐酸　　B. 硫酸　　C. 硝酸　　D. 氢氟酸

8. 下列离子中，遇热的 NaOH 溶液能产生无色气体的是（　　）。

A. CO_3^{2-}　　B. NH_4^+　　C. SO_3^{2-}　　D. $S_2O_3^{2-}$

9. 下列酸中，属于一元弱酸的是（　　）。

A. HCl　　B. H_2CO_3　　C. H_3PO_4　　D. H_3BO_3

10. 下列离子中，遇酸分解，产生无色气体和淡黄色沉淀的是（　　）。

A. CO_3^{2-}　　B. SO_3^{2-}　　C. $S_2O_3^{2-}$　　D. NH_4^+

二、填空题

1. 临床上使用的无机药物漂白粉的有效成分为_____，双氧水的浓度规格是_____，用于净水的明矾的化学式为_____，用于治疗皮肤溃疡和褥疮的药用无机物是_____。

2. H_2O_2 溶液又称_____，作_____、_____剂，药房中常用双氧水的浓度为 3%，用于清洗疮口，治疗化脓性中耳炎、口腔炎。

3. 浓硫酸由于其_____和_____性，对动植物组织有严重破坏作用，如烧坏皮肤和损坏衣物等，因而有很强的_____，使用时要特别注意安全。

三、判断题（对的打√，错的打×）

1. 臭氧（O_3）的活性介于氧分子（O_2）和氧原子（O）之间。（　　）

2. I_2 难溶于水中，却易溶于乙醇、苯等有机溶剂和 KI 溶液中。（　　）

3. 硝酸盐的分解方式只有一种。（　　）

4. 硼酸是三元弱酸。（　　）

5. 可以用硝酸与硫化亚铁作用制备硫化氢。（　　）

四、简答题

1. 为什么实验室中 H_2S、Na_2S 和 Na_2SO_3 溶液不能够长期存放？

2. 为什么配制 $SnCl_2$ 溶液时必须向溶液中加入盐酸和锡粒？

第十二章　金属元素选述

学习目标

通过学习，掌握碱金属、碱土金属的通性以及 NaOH、KOH、$Al(OH)_3$ 的性质；熟悉 Na_2O_2、碱金属氢氧化物、常见碱金属和碱土金属盐类的性质，熟悉铝、锡、铅的重要化合物及它们常见盐类的性质；了解它们在生物体内的分布和作用以及生产、生活中的实际应用，尤其在药学方面的应用。

本章讨论的是 s 区及 p 区的部分金属元素、重要化合物的性质及其在医药学中的应用。d 区及 ds 区的过渡金属将在下一章中讨论。

第一节　碱金属元素

周期系中第ⅠA族元素称为碱金属元素，包括锂（Li）、钠（Na）、钾（K）、铷（Rb）、铯（Cs）、钫（Fr）六种金属元素。因其氧化物溶于水呈碱性而称为碱金属。钾、钠属于常见元素，锂、铷、铯属于稀有金属，钫属于放射性元素。

一、碱金属的通性

碱金属元素的价电子构型为 ns^1，原子半径是同周期元素中最大的，第一电离能是同周期元素中最小的，金属性是同周期元素中最强的。碱金属单质极易失去最外层唯一的价电子，表现为强还原性。碱金属元素通常只有+1氧化态，它们所形成的化合物一般是离子型的。碱金属元素的基本性质见表 12-1。

表 12-1　碱金属元素基本性质

性质	锂（Li）	钠（Na）	钾（K）	铷（Rb）	铯（Cs）
原子序数	3	11	19	37	55
相对原子质量	6.941	22.99	39.098	85.47	132.9
价电子构型	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$
原子半径/pm	152.0	185.8	227.2	247.5	265.5
主要氧化数	+1	+1	+1	+1	+1
电负性	0.98	0.93	0.82	0.82	0.79
第一电离能/(kJ/mol)	521	499	421	405	371

由表12－1可知，从上到下，碱金属元素的原子半径递增，电负性递减，金属活泼性增强。

碱金属单质能直接或间接与卤素、氧、硫、氮、磷等电负性较大的非金属作用。碱金属均能与水反应。锂与水反应缓慢，钠与水反应剧烈，钾、铷、铯遇水即燃烧，甚至发生爆炸。因此，碱金属应存放在煤油中。因锂的密度最小，可以浮在煤油上，所以将其浸在液体石蜡或封存在固体石蜡中。

二、碱金属的氧化物和氢氧化物

（一）氧化物

碱金属有多种氧化物：普通氧化物 M_2O、过氧化物 M_2O_2、超氧化物 MO_2 和臭氧化物 MO_3。

1. 普通氧化物　碱金属氧化物都是白色固体，从 Li_2O 到 Cs_2O 颜色由白→黄→橙红依次加深，热稳定性依次减小，与水反应的程度依次增强。M_2O 与水作用生成氢氧化物 MOH：

$$M_2O+H_2O=\!=\!=2MOH$$

2. 过氧化物　碱金属都能形成过氧化物，其中最重要的是 Na_2O_2。钠在空气中燃烧生成的就是淡黄色的 Na_2O_2。Na_2O_2 易吸潮，与水或稀酸反应产生 H_2O_2，并立即分解放出氧气：

$$Na_2O_2+2H_2O=\!=\!=H_2O_2+2NaOH$$

$$2H_2O_2=\!=\!=2H_2O+O_2\uparrow$$

Na_2O_2 与 H_2O_2 一样具有杀菌、漂白作用。Na_2O_2 能吸收 CO_2 产生 O_2，可用做潜水员、飞行员呼吸面具中的供氧剂和 CO_2 吸收剂。

$$2Na_2O_2+2CO_2=\!=\!=O_2+2Na_2CO_3$$

3. 超氧化物　碱金属在过量的氧气中燃烧即得超氧化物 MO_2（除金属锂外）。NaO_2 可在 500 ℃和 300 MPa 压力下，用 Na_2O_2 与 O_2 反应制得。超氧化物都是固体强氧化剂，能与水剧烈反应，也能吸收 CO_2 放出 O_2。如：

$$2KO_2+2H_2O=\!=\!=H_2O_2+2KOH+O_2\uparrow$$

$$4KO_2+2CO_2=\!=\!=3O_2+2K_2CO_3$$

所以，超氧化物也能用作供氧剂和 CO_2 吸收剂，如 KO_2 常用于急救器中。

（二）氢氧化物

碱金属的氢氧化物对纤维、皮肤、玻璃等都有强烈的腐蚀作用，故称它们为苛性碱。NaOH（苛性钠或烧碱）和 KOH（苛性钾）是最常用的碱。它们都是低熔点的白色晶状固体。除氢氧化锂外，其余的氢氧化物都易溶于水，并放出大量的热。在空气中，苛性碱易潮解，吸收 CO_2 生成碳酸盐。如：

$$2NaOH+CO_2=\!=\!=H_2O+Na_2CO_3$$

所以苛性碱必须密封保存，苛性碱固体或浓溶液不能存放在玻璃容器中，盛放苛性碱稀溶液的试剂瓶必须用橡皮塞。分析化学中要配制不含 Na_2CO_3 的 NaOH 溶液的方法是：先配制 NaOH 饱和溶液，密闭静置，使 Na_2CO_3 沉淀析出，然后取上清液，用煮沸后冷却的新鲜蒸馏水稀释到所需浓度即可。

三、常见的碱金属盐类

常见的碱金属盐类有卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐和硫化物等。主要有以下通性。

1. 易溶于水　除极少数阴离子的碱金属盐难溶于水外，几乎所有的碱金属盐均易溶于水，且在溶液中完全电离。

2. 热稳定性大　碱金属盐大多为离子型晶体。它们的熔点通常较高，热稳定性较大。高温时，卤化物挥发而难分解；硫酸盐既难挥发，又难分解；碳酸盐除 Li_2CO_3 外，其余更难分解；唯有硝酸盐热稳定性较低，加热到一定温度就可分解，例如：

$$4LiNO_3 \xlongequal{773\ K} 2Li_2O + 4NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

$$2NaNO_3 \xlongequal{653\ K} 2NaNO_2 + O_2\uparrow$$

3. 具有特征焰色反应　碱金属挥发性盐类在高温无色火焰中灼烧，火焰呈特殊颜色。如 Li^+、Na^+、K^+ 的焰色反应分别呈红色、黄色和紫色，而 Rb^+ 和 Cs^+ 的焰色反应均呈紫红色。此性质常用于碱金属离子的定性鉴别。

四、碱金属元素在生物体内的分布及作用

锂属于作用尚未确定的元素，但 Li 在人体的血液及许多器官和组织中均有分布，它主要影响中枢神经系统。

钠是人体必需元素。人体内所含钠的质量分数约为 0.16%，以 Na^+ 存在。其总量的 80%分布在细胞外液中，主要生物功能是维持细胞外液的渗透压和电荷平衡，参与神经信息的传递过程，维持心血管系统的正常功能。

钾也是人体必需元素，主要以 K^+ 形式分布在细胞内液中，是细胞内液最重要的阳离子之一。其主要生物功能是维持细胞内液渗透压，稳定细胞的内部结构，参与神经信息的传递过程，维持心血管系统的正常功能，同时它也是某些酶的激活剂，参与许多生理化学反应。

五、常用的含碱金属元素药物

1. 碳酸锂　Li_2CO_3 为抗狂躁药，主要用于治疗狂郁型精神病、甲状腺功能亢进、急性痢疾、白细胞减少症、再生障碍性贫血及某些妇科疾病等。

2. 氯化钠　临床上用 NaCl 配制生理盐水，生理盐水主要用于出血过多或补充因腹泻引起的缺水症。另外，生理盐水具有消炎作用，可用于洗涤伤口。

3. 氯化钾　KCl 可用于治疗各种原因引起的缺钾症，它也是一种利尿药，多用于心脏性或肾脏性水肿。

4. 碘化钾　KI 用于配制碘酊。

5. 硫代硫酸钠　$Na_2S_2O_3$ 制剂内服可用于治疗氰化物、砷、汞、铅、铋、碘中毒，外用治疗慢性皮炎等。

第二节　碱土金属元素

周期系第ⅡA族元素称为碱土金属元素，包括铍（Be）、镁（Mg）、钙（Ca）、锶（Sr）、钡（Ba）和镭（Ra）六种元素。由于本族元素钙、锶、钡的氧化物的性质兼有碱性和“土性”（化学上把难溶于水、难熔融的性质称为“土性”。黏土的主要成分 Al_2O_3 即具有“土性”），因此称为碱土金属。镁、钙是常见元素，铍是稀有金属，镭是放射性元素。

一、碱土金属的通性

碱土金属元素原子的价电子构型为 ns^2，属于活泼金属元素，但与相邻的碱金属相比较，原子半径减小，电负性减小，失电子能力减弱，碱土金属元素通常呈＋2氧化态，所形成的化合物大多为离子型的。碱土金属元素的基本性质见表12－2。

表12－2　碱土金属元素的基本性质

性质	铍（Be）	镁（Mg）	钙（Ca）	锶（Sr）	钡（Ba）
原子序数	4	12	20	38	56
相对原子质量	9.012	24.305	40.078	87.62	137.327
价电子构型	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$
原子半径/pm	111.3	160	197.3	215.1	217.3
主要氧化数	＋2	＋2	＋2	＋2	＋2
电负性	1.57	1.31	1.0	0.95	0.89
第一电离能/(kJ/mol)	899.4	737.7	589.8	549.5	502.9

碱土金属单质除铍是钢灰色，其余具有银白色金属光泽，硬度和密度较小。碱土金属单质表现为强还原性。除铍外，都能与水反应，生成氢氧化物和氢气，并放出热量，但剧烈程度不如碱金属。碱土金属单质也能与氧气、卤素、氮气及氢气等作用。

二、碱土金属的氧化物和氢氧化物

（一）碱土金属氧化物

1. 普通氧化物　碱土金属在空气中燃烧可生成普通氧化物（MO），也可从碳酸盐或硝酸盐加热分解制得。碱土金属氧化物都是白色固体，熔点很高。CaO 俗称生石灰，常用作干燥剂。

2. 过氧化物　除铍外，其他碱土金属都能形成过氧化物，其中，过氧化物以 BaO_2 较为重要，BaO 与 O_2 加热到 400 ℃以上即可得到 BaO_2。

$$2BaO + O_2 \xrightarrow{\triangle} 2BaO_2$$

BaO_2 与稀酸反应生成 H_2O_2，是 H_2O_2 的实验室制法：

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2$$

过氧化钡也可作供氧剂、引火剂等。

（二）碱土金属氢氧化物

碱土金属氢氧化物都是白色固体。它们的碱性小于碱金属氢氧化物，其中 $Be(OH)_2$ 具有两性，$Mg(OH)_2$ 是中强碱，其余是强碱。碱土金属氢氧化物在水中的溶解度较小，$Be(OH)_2$ 和 $Mg(OH)_2$ 难溶于水，$Ca(OH)_2$ 微溶于水，其余可溶于水。

三、常见的碱土金属盐类

常见的碱土金属盐类有卤化物、硝酸盐、硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐等。碱土金属盐类具有以下通性。

1. 水溶性小　碱土金属硝酸盐和氯化物易溶于水，氯酸盐、高氯酸盐和醋酸盐可溶，碳酸盐、磷酸盐和硫酸盐等一般难溶于水。

2. 热稳定性大　碱土金属盐类一般具有较高的热稳定性，难以分解。只有硝酸盐和碳酸盐受热到一定温度时才分解。

3. 焰色反应　钙、锶、钡的挥发性盐能产生焰色反应，分别呈橙红色、红色和绿黄色火焰。利用焰色反应原理，能制造节日燃放的各色焰火。例如，红色焰火的配方为：$KClO_3$ 34%、$Sr(NO_3)_2$ 45%、炭粉 10%、镁粉 4%、松香 7%。绿色焰火的配方：$Ba(ClO_3)_2$ 38%、$Ba(NO_3)_2$ 40%、S 22%。

四、碱土金属元素在生物体内的分布及作用

镁是人体必需元素，是内部结构稳定剂和细胞内酶的辅因子，在人体中主要分布在细胞内。Mg^{2+} 是人体多种生物酶的特异性激活剂，能催化许多重要的生化反应，Mg^{2+} 的激活功能往往不能用其他二价离子代替。在细胞质内，葡萄糖被氧化成水和二氧化碳，在氧化过程中 Mg^{2+} 起到了催化作用。另外，Mg^{2+} 参与维持人体肌肉正常的新陈代谢；参与骨骼的形成；调节中枢神经系统的功能；参与 DNA 复制和蛋白质合成等。在植物体内，Mg^{2+} 是叶绿素的中心离子，也是植物果实形成时的重要元素。土壤中缺镁，可导致食道癌发病率升高。

钙也是人体必需元素，其中 99%的钙分布在骨骼和牙齿中，1%的钙分布在细胞外液、血浆及软组织中。钙能降低毛细血管和细胞膜的通透性，具有稳定蛋白质结构的作用，是许多酶的激活剂，参与维持正常的心率节律、肌肉收缩、神经系统兴奋和凝血过程。成年人缺钙，会引发骨质软化症和骨质疏松症，引起抽筋及凝血功能不全等。小儿缺钙，会引起生长迟缓、骨骼变形。

锶和钡对人体的作用尚未确定。可溶性钡盐对人体有剧毒，致死量为 0.8 g。

五、常用的含碱土金属元素药物

1. 氧化镁　MgO 是制酸药，主要用于配制内服药剂以中和过多的胃酸，临床上主要用于治疗伴有便秘的胃酸过多症及消化道溃疡等。常用的制剂有：

（1）美乳：$Mg(OH)_2$ 乳状液。

（2）镁钙片：每片含 MgO 0.1g、$CaCO_3$ 0.5 g。

（3）制酸散：MgO 和 $NaHCO_3$ 混合制成的散剂。

2. 硫酸镁　$MgSO_4$ 又称泻盐，内服作缓泻剂和十二指肠引流剂。注射剂主要用于抗

惊厥。

3. 钙盐　常用的钙盐类药物主要有：葡萄糖酸钙、磷酸氢钙、乳酸钙和氯化钙。主要用于治疗急性血缺乏症、防治慢性营养性钙缺乏症、抗炎、抗过敏以及作为镁中毒时的拮抗剂。

含水硫酸钙（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）的矿石称为石膏。内服石膏有清热泻火功效。煅石膏粉末外用可治疗湿疹、烫伤、疥疮溃烂等。石膏在低于 453 K 时煅烧，失去部分结晶水，生成烧石膏（$CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$），外科用于制石膏绷带。

4. 钡盐　硫酸钡为诊断用药，因其性质稳定，难溶于水、酸、碱或有机溶剂，在胃肠道内无吸收，能阻止 X 线通过，所以 $BaSO_4$ 制剂常用于消化道造影。

第三节　铝、锡、铅的重要化合物

一、铝及其重要化合物

1. 氧化铝　氧化铝（Al_2O_3）是不溶于水的白色晶体粉末，主要有两种晶形：$\alpha-Al_2O_3$ 和 $\gamma-Al_2O_3$。自然界中以结晶形态存在的 $\alpha-Al_2O_3$ 俗称刚玉，硬度仅次于金刚石和金刚砂（碳化硅），晶体中含有微量杂质而呈现各种鲜明的颜色称为宝石。如含有 Cr（Ⅲ）的称为红宝石，含有 Fe（Ⅱ、Ⅲ）或 Ti（Ⅳ）的称为蓝宝石，含有少量 Fe_3O_4 的称为刚玉粉。$\alpha-Al_2O_3$ 具有硬度大、密度大、高温稳定、抗化学腐蚀、不溶于酸碱等特点，常用作高硬质材料、耐磨材料和高温耐火材料。如机床的轴承、钟表的钻石、耐抗高温达 2073K 的刚玉锅。$\gamma-Al_2O_3$ 具有质轻、硬度小，疏松多孔和较大的表面积等特点，故有很强的吸附性能和催化活性，称为活性氧化铝，广泛用于层析工作中的吸附剂和催化剂。

Al_2O_3 是两性氧化物，既能与酸反应，也能与碱反应。

$$2Al_2O_3 + 6HCl = 2AlCl_3 + 3H_2O$$

$$Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$$

2. 氢氧化铝　$Al(OH)_3$ 是白色粉末，不溶于水，它是一种典型的两性氢氧化物，既能与酸反应，又能与碱反应，其碱性稍强于酸性，故溶液偏弱碱性：

$$2Al(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$$

因为氨水为弱碱，即使加热煮沸也不能使 $Al(OH)_3$ 溶解，因此可用氨水检验 Al^{3+} 离子，反应生成絮状沉淀，该沉淀溶于醋酸和强碱溶液。

$$AlCl_3 + 3NH_3 \cdot H_2O = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$$

3. 硫酸铝　无水 $Al_2(SO_4)_3$ 为白色粉末，硫酸铝易与铵的硫酸盐结合而形成复盐，这种复盐通常又称为矾。如明矾又称铝钾矾 $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$。它是无色晶体，易溶于水并水解，产生的 $Al(OH)_3$ 溶胶有很强的吸附能力，可吸附水中悬浮的杂质并形成沉淀，使水变澄清。因此，明矾常用作净水剂。

二、锡及其重要化合物

锡易形成常见氧化数＋2、＋4 的氧化物、氢氧化物及其盐。

1. 氧化物　氧化亚锡（SnO）为黑色粉末，可由热的二价锡盐溶液与碳酸钠作用得到。氧化锡（SnO_2）为白色固体，可由金属锡在空气中加热得到。SnO_2 不溶于水，也难溶于酸或碱。可制成 N 型半导体，当吸附 H_2、CO、CH_4 等具有还原性和可燃性气体时，其导电性明显改变。因此，SnO_2 常被用于制造半导体气敏元件，检测上述气体，从而避免中毒、火灾、爆炸等事故的发生。SnO_2 还可用于制作不透明的玻璃、珐琅和陶瓷。

2. 氢氧化物　在 Sn^{2+} 溶液中加入适量的氢氧化物或碱金属的碳酸盐，可析出白色氢氧化亚锡沉淀：

$$2Sn^{2+} + 2OH^- = Sn(OH)_2 \uparrow$$

氢氧化亚锡为两性化合物，既能溶于酸，又能溶于过量的碱。

在 Sn^{4+} 的溶液中加入氢氧化钠、碳酸钠或氨溶液，可析出白色胶状的氢氧化锡沉淀。这种氢氧化锡沉淀又叫 α-锡酸，它实际是 SnO_2 的水合物。$SnO_2 \cdot xH_2O$，也是两性物质，既溶于酸也溶于碱。

3. 氯化亚锡　$SnCl_2$ 为白色固体，是常用的重要还原剂，能把 $HgCl_2$ 还原为白色的氯化亚汞沉淀：

$$2HgCl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- = Hg_2Cl_2 \downarrow + [SnCl_6]^{2-}$$

$SnCl_2$ 过量时，还能将 Hg_2Cl_2 继续还原为单质汞（Hg）：

$$Hg_2Cl_2 + Sn^{2+} + 4Cl^- = 2Hg \downarrow + [SnCl_6]^{2-}$$

上述反应很灵敏，常用来检验 Hg^{2+} 离子或 Sn^{2+} 离子的存在。

$SnCl_2$ 易被空气中的 O_2 氧化，还易于水解，所以在配制 $SnCl_2$ 溶液时，常将 $SnCl_2$ 固体溶解于少量的浓盐酸中，再加水稀释。还应在刚配好的溶液中加入少量锡以防止 Sn^{2+} 被氧化。

三、铅及其重要化合物

铅易形成常见氧化数为＋2、＋4 的氧化物、氢氧化物及其盐。

1. 氧化物　铅主要形成氧化铅（PbO）和二氧化铅（PbO_2）以及这两种氧化态的混合物四氧化三铅（Pb_3O_4）和三氧化二铅（Pb_2O_3）。PbO 为黄色固体，水中煮沸转为红色 PbO，俗称“密陀僧”。PbO 是碱性氧化物，但具有两性，既能与酸反应，又能与碱反应。

$$PbO + 2HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + H_2O$$

$$PbO + NaOH + H_2O = Na[Pb(OH)_2]\text{（亚铅酸钠）}$$

PbO 大量用于制造铅蓄电池、铅玻璃和铅的化合物。高纯度的 PbO 是制造铅靶彩色电视光导摄像管靶面的关键材料。

PbO_2 为棕色固体，是一种强氧化剂，难溶于水，两性偏酸。与浓硫酸作用放出 O_2，与浓盐酸作用放出 Cl_2：

$$2PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + O_2 \uparrow + 2H_2O$$

$$PbO_2 + 4HCl\text{（浓）} = PbCl_2 + Cl_2 \uparrow + 2H_2O$$

Pb_3O_4 为红色粉末，俗称“铅丹”或“红丹”。化学式表示为 $2PbO \cdot PbO_2$。铅丹分子组成中含有＋4 氧化态铅的化合物，和 PbO_2 一样，在酸性介质中也具有强氧化性。涂在钢铁上防锈蚀效果好，用作红色颜料。铅丹还具有杀灭细菌、寄生虫和制止黏液分泌的作用，医药上用作外科药膏。

2. 氢氧化物　在 Pb^{2+} 离子的溶液中加入适量的氢氧化物或碱金属的碳酸盐，可析出 $Pb(OH)_2$ 沉淀：

$$Pb^{2+} + 2OH^- = Pb(OH)_2 \downarrow$$

$Pb(OH)_2$ 可溶于硝酸和醋酸中，生成可溶性的硝酸铅和醋酸铅。$Pb(OH)_2$ 也能溶于过量的氢氧化钠溶液生成 $[Pb(OH)_3]^-$：

$$Pb(OH)_2 + OH^- = [Pb(OH)_3]^-$$

3. 铅盐　铅化合物大多难溶于水，有颜色，有毒。铅盐中最重要的是醋酸铅和硝酸铅，它们都易溶于水，在医药上较重要的是醋酸铅。$Pb(Ac)_2$ 又名铅糖或铅霜，有甜味，剧毒。其毒性在于 Pb^{2+} 与蛋白质分子中的半胱氨酸的巯基反应，生成难溶盐。在中草药有效成分提取、分离中，利用醋酸铅能与多种成分发生沉淀反应的性质，可分离有效成分和杂质。$PbCrO_4$ 为黄色沉淀，难溶于水，但溶于硝酸和氢氧化钠中。分别生成 CrO_7^{2-} 和 $[Pb(OH)_3]$。$PbCrO_4$ 可由 Pb^{2+} 与 CrO_4^{2-} 反应得到：

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4 \downarrow$$

这一反应常用于鉴定 Pb^{2+}，也可用于鉴定 CrO_4^{2-}。

碳酸铅（$PbCO_3$）为难溶于水的白色沉淀，可溶于稀酸和氢氧化钠溶液中。碳酸铅易水解，在可溶性的铅盐溶液中加入碳酸钠溶液可得到碱式碳酸铅沉淀：

$$2Pb^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O = [Pb(OH)_2]CO_3 \downarrow + CO_2 \uparrow$$

碱式碳酸铅俗称铅白，是一种白色颜料。

四、常见的含金属铝的药物

1. $Al(OH)_3$　内服用于中和胃酸，其产物 $AlCl_3$ 有收敛和局部止血作用，它是较好的抗酸药，常制成 $Al(OH)_3$ 凝胶剂或片剂，作用缓慢持久。同时还具有保护溃疡面及吸附有害物质的作用，用于治疗胃、十二指肠溃疡。

2. 明矾　具有收敛作用，0.5%～2%的溶液用于洗眼或含漱。外科用煅明矾作伤口的收敛性止血剂及治疗皮炎或湿疹。内服有祛痰燥湿、敛肺止血的功效。

知识链接——环境污染中对人体有害的元素

铅、镉、汞、铊等金属对环境的污染问题日益引起人们的重视。其毒性机制是抑制生物高分子活性必需基团的功能、取代生物高分子中的必需金属离子，或者改变生物高分子的活性构象，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剧毒。它们主要危害造血系统、神经系统，伤害肾脏，对儿童智力产生不可逆的影响。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。多吃含 Fe 丰富的食品，使血中铁含量升高，增强了铁和血红素的亲和作用，同时能促使血红素与铅的解离，具有一定的排铅效果。

（2）汞：我国明代（1637 年）宋应星就记录了对汞中毒的预防。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 6 530 人中毒，其中 459 人死亡。

（3）镉：第二次世界大战后，日本富山县神通川流域发生的骨痛病是镉造成的。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。本病潜伏期一般为2～8年，长者可达10～30年。初期，腰、背、膝、关节疼痛，随后遍及全身，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。铊及其化合物全部有毒。铊中毒的原因有医源性、食物性、职业性和环境性。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。

目标检测

一、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 碱金属与碱土金属相比较，碱金属具有（　　）。

A. 较大的硬度　　B. 较高的熔点　　C. 较小的离子半径　　D. 较低的第一电离能

2. 下列碳酸盐或碳酸氢盐中不溶于水的是（　　）。

A. $CaCO_3$　　B. Na_2CO_3　　C. K_2CO_3　　D. $NaHCO_3$

3. 下列物质，在水中溶解度最小的是（　　）。

A. $CaCO_3$　　B. CaC_2O_4　　C. $Ca(OH)_2$　　D. $CaCl_2$

4. 下列金属中哪种金属由于密度小，将其浸在液体石蜡或封存在固体石蜡中？（　　）

A. Li　　B. Na　　C. Be　　D. Mg

5. 可以吸收乙醇中水分的氧化物是（　　）。

A. Na_2O　　B. K_2O　　C. MgO　　D. CaO

6. 下列哪种挥发性盐的焰色反应透过蓝色钴玻璃看到紫色？（　　）

A. 钾　　B. 钠　　C. 钙　　D. 钡

7. 碱金属离子的挥发性盐类在无色火焰中灼烧，火焰呈黄色的是（　　）。

A. Li^+　　B. Na^+　　C. K^+　　D. Ba^{2+}

8. 金属钠与金属钾相比较，钠的（　　）。

A. 金属性强　　B. 还原性强　　C. 第一电离能大　　D. 原子半径大

9. 下列哪种物质可以用来检验Al^{3+}离子？（　　）

A. 氨水　　B. 盐酸溶液　　C. 氢氧化钠溶液　　D. 氢氧化铝溶液

二、填空题

1. 碱金属氢氧化物又称作_____，具有_____性_____性。因此，贮存碱金属氢氧化物固体和浓溶液不能用_____容器。

2. 钙盐类药物主要有_____、_____乳酸钙和氯化钙。主要用于治疗急性血缺乏症、防治慢性营养性钙缺乏症等病症。

3. Na_2O_2 与 H_2O_2 一样具有_____、_____作用，Na_2O_2 与 H_2O 或 CO_2 反应时均会产生_____，因此常用作_____和_____。

三、简答题

1. 如何配制不含碳酸钠的氢氧化钠溶液？

2. 无水 $CaCl_2$ 是实验室常用的干燥剂，但为什么不能用于干燥乙醇和氨？

第十三章　过渡元素

学习目标

通过学习，掌握过渡金属元素的通性以及铬酸盐、重铬酸盐、高锰酸钾、二氧化锰及常见铬（Ⅲ）盐和锰（Ⅱ）盐等重要化合物的性质；掌握铁（Ⅲ、Ⅱ）盐及重要的（Ⅱ、Ⅲ）配合物的性质；掌握常见铜（Ⅱ）、锌（Ⅱ）、汞（Ⅰ、Ⅱ）盐的性质。熟悉常见过渡元素氧化物和氢氧化物的性质；熟悉体内微量元素的重要生物功能及汞的生物毒性。了解这些元素在生物体内的分布及作用，了解一些常用的过渡金属元素药物。

过渡金属元素是指那些性质从典型金属元素向非金属元素过渡的元素，通常指电子未完全填充满 d 轨道和 f 轨道的ⅢB 族～ⅡB 族的元素。即 d 区和 ds 区元素统称过渡元素。过渡元素通常分成第一、第二、第三过渡系列。第一过渡系的元素及其化合物应用较广，本章在简要介绍过渡元素通性的基础上，重点讨论几个重要过渡元素及其化合物的性质。

第一节　过渡元素的通性

一、过渡元素的基本性质变化特征

（一）过渡元素的价电子构型

过渡元素的价电子构型可用通式 $(n-1)\,d^{1\sim10}\,ns^{1\sim2}$ 表示。过渡元素是多电子原子，原子轨道能量变化比较复杂，由于 4s 和 3d、5s 和 4d、6s 和 5d 等轨道间的能级交错现象，又由于大多数过渡元素原子的最后一个电子填充在次外层 d 轨道上，受到的屏蔽效应较小，原子的有效核电荷较大，使得过渡元素的性质具有许多不同于主族元素的显著特征，并且这些性质的变化随 d 电子数目的变化而变化，与元素的价电子构型密切相关。第一过渡系元素的一些基本性质见表 13－1。

表 13－1　第一过渡系元素的一些基本性质

第一过渡系	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
原子序数	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
相对原子质量	44.96	47.88	50.94	51.99	54.94	55.85	58.93	58.69	63.55	65.38
原子半径/pm	164	147	135	130	135	126	125	125	128	137
电负性	1.36	1.54	1.63	1.66	1.55	1.83	1.88	1.91	1.90	1.65
第一电离能/（kJ/mol）	631	658	650	652.8	717.4	759.4	758	736.7	746	906

由表 13－1 的数据可以看到，同周期过渡元素的第一电离能比较近，原子半径随 d 电子数的变化而缓慢变化，因而金属性变化不显著。与主族元素相比较，从上到下，同族过渡元素的基本性质递变无规律可循，相反，从左到右同周期过渡元素的基本性质却有许多相似之处。

（二）原子半径

与同周期主族元素相比，过渡元素的原子半径一般比较小，同周期从左向右，原子半径依次减小，从上到下，同族过渡元素的原子半径增大并不显著，尤其是第二、第三过渡系元素的原子半径十分接近。

（三）电负性

过渡元素的电负性值相差不大，并且无论是同周期的还是同族的元素，其电负性递变均无规律可循。总的变化趋势是：从左到右或从上到下，电负性增大，但交错的现象十分多见，规律性也较差。因此，过渡元素的电负性不具备主族元素的递变规律，这是由过渡元素的特征价电子构型所决定的。

（四）磁性

多数过渡元素的原子或离子有未成对电子，具有顺磁性，可作为磁性材料。

二、过渡金属单质的物理性质

多数过渡金属（ⅡB 族除外）单质最主要的物理特性是：密度大、硬度大、熔点高、沸点高、导电性和导热性良好。这些性质与它们价电子特征构型关系密切。第一过渡系金属单质的主要物理性质见表 13－2。

表 13－2　第一过渡系金属单质的主要物理性质

金属	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
颜色	银白	暗灰	亮白	灰白	白灰	灰白	铁灰	白	铜红	银白
密度/（g/cm^3）	2.992	4.51	6.11	7.20	7.44	7.86	8.90	8.90	8.92	7.14
硬度		4.0		9.0	6.0	4.5	5.5	4.0	3.0	2.5
熔点/K	1 814	933	2 163	2 130	1 517	1 803	1 768	1 728	1 356	693
沸点/K	3 104	3 560	3 653	2 945	2 235	3 023	3 143	3 003	2 855	1 180
导电率（Hg＝1）			3.7	7.3		9.8	9.9	13.9	56.9	
导热率（Hg＝1）				8.3		9.5	8.3	7.0	51.3	

从表13—2看出：铬的硬度最大（仅次于金刚石），钨的熔点最高，锇的密度最大，铼的沸点最高。这是由于过渡族元素形成金属键时，不仅最外层的 ns 电子参与成键，次外层（$n-1$）d电子亦可参与金属键的形成，使金属键强度增大。

知识链接——过渡金属

过渡金属是现代工程技术材料中最重要的和应用最为广泛的金属。如钛用于制造飞机的发动机、坦克和军舰等，钒主要用于冶炼特种钢，钽可用于制造外科手术器械、连接折断的骨骼以及特种合金等，铬和钨被大量用于制造合金钢，可提高钢的耐高温程度、耐磨性以及耐腐蚀性，钨的熔点是3 683 K，是熔点最高的金属，因此用钨丝制作灯泡的灯丝以及高温电炉的发热元件等。

三、过渡金属的化学性质

（一）金属活泼性及反应性能

过渡金属中化学性质最活泼的是第ⅢB族元素，它们在空气中能迅速地被氧化，它们与水作用放出 H_2。这是因为该族元素的原子半径最大，次外层（$n-1$）d轨道上又只有1个电子，这个电子对元素的性质变化影响不显著，所以第ⅢB族元素的金属活泼性与第ⅡA族元素相近。在通常情况下，其他过渡元素不能直接与水作用。

第一过渡系元素除Cu外都是比较活泼的金属，在金属活动顺序表中均位于氢之前，都能从非氧化性稀酸中置换出 H_2。第二、第三过渡系元素的金属活泼性较差，它们中的大多数金属不能与强酸反应。例如：第ⅤB族的Nb和Ta，室温下它们不能被浓硝酸所腐蚀，Ta甚至在王水中也不能被腐蚀，但它们却能与硝酸和氢氟酸的混合溶液作用，生成稳定的配合物。

许多过渡金属都能与活泼的非金属元素直接作用，生成相应的化合物。有关过渡金属的反应性能及金属活泼性分类见表13－3。

表13－3　过渡元素的反应性能及金属活泼性分类

试剂	反应元素	金属活泼性分类	反应产物
H_2O	Se、Y、La	极活泼金属	$Sc(OH)_3$、$Y(OH)_3$、$La(OH)_3$
稀HCl或稀H_2SO_4	Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cd、Ti（热浓HCl）	活泼金属	M^{2+}或M^{3+}离子
	Cu、Ag		Cu^{2+}、Ag^{+}
稀HNO_3	V（热）、Mo、Tc、Pd、Re、Hg	不活泼金属	VO_2^{+}、MoO_4^{2-}、TcO_4^{-}、Pd^{2+}、ReO_4^{-}、Hg^{2+}
浓HNO_3			
王水	Zr、Hf、Pt、Au	极不活泼金属	ZrO_2、HfO_2、$[PtCl_6]^{2-}$、$[AuCl_4]^{-}$
HNO_3+HF	Nb、Ta、W	惰性金属	$[NbF_6]^{2-}$、$[TaF_7]^{2-}$、$[WOF_5]^{-}$
苛性碱（熔融）	Ru、Rh、Os、Ir(不溶于王水)	惰性金属	RuO_4^{2-}、Rh_2O_3、OsO_4、IrO_2

（二）氧化数特征

过渡元素原子价电子层的构型是：最外层 ns 轨道仅有1～2个电子，次外层（$n-1$）

d 轨道大多数处于未满状态（ⅠB、ⅡB 和 Pd 除外），并且这两个能级之间的能量相差不大。因此，在化学反应中，不但最外层的 ns 电子可参加成键，次外层（$n-1$）d 电子也能部分或全部参与成键，使过渡元素具有多种氧化数。例如 Mn 有 6 种氧化数，其中＋2、＋4、＋6、＋7 为常见氧化数。

通常，可变氧化数由＋2（ns^2 电子首先失去）依次增加到本族元素的最高氧化数（Ⅷ族例外），这一变化规律以第一过渡系元素最为典型。表 13－4 列出了第一过渡系元素的氧化数。

表 13－4　第一过渡系元素的氧化数

元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
价电子层结构	$3d^14s^2$	$3d^24s^2$	$3d^34s^2$	$3d^54s^2$	$3d^54s^2$	$3d^64s^2$	$3d^74s^2$	$3d^84s^2$	$3d^{10}4s^1$	$3d^{10}4s^2$
氧化数	＋2	＋2	＋2	＋2	＋2	＋2	＋2	＋2	＋1	＋2
	＋3	＋3	＋3	＋3	＋3	＋3	＋3	＋3	＋2	
		＋4	＋4	＋4	＋4	＋4	＋4	＋4		
			＋5	＋5	＋5	＋5				
				＋6	＋6	＋6				
					＋7					

（三）过渡元素水合离子的颜色

过渡元素的大多数水合离子常呈现一定的颜色，这是因为它的简单离子在水溶液中一般以$[M(H_2O)^6]^{n+}$配离子的形式存在。水合离子的颜色与 d 电子的构型有关。当 d 层有未成对电子时，其水合离子就有颜色。没有未成对 d 电子的离子，如 Zn^{2+}、Ag^+、Cu^+都是无色的。一些过渡元素水合离子的颜色如表 13－5 所示。

表 13－5　一些过渡元素水合离子的颜色

水合离子	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{4+}	Cr^{3+}	Mn^{2+}	Mn^{3+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
价电子层结构	$3d^0$	$3d^0$	$3d^1$	$3d^3$	$3d^5$	$3d^4$	$3d^6$	$3d^5$	$3d^7$	$3d^8$	$3d^9$	$3d^{10}$
未成对电子数	0	0	1	3	5	4	4	5	4	2	1	0
颜色	无	无	蓝	紫	肉	紫	浅绿	黄	粉红	绿	蓝	无

（四）过渡元素的配合物

过渡元素的原子或离子大多具有能量相近的（$n-1$）d、ns、np 空轨道，并且这些空轨道属于同一能级，使其容易作为配合物的中心离子接受配位体的孤对电子形成配位键。

第二节　重要过渡元素及其化合物

一、铬和锰

铬（Cr）和锰（Mn）分别是第四周期ⅥB族和ⅦB族元素，性质有所不同。它们都有多种氧化数，其氧化物及水合物，低价为碱性，高价为酸性，中间价态为两性。

（一）铬及其化合物

单质铬是银白色有光泽的金属。纯铬有延展性，含有杂质的铬硬而脆。含铬10%以上的钢材称为不锈钢。由于铬具有高硬度、耐磨、耐腐蚀、良好光泽等优良性能，常用作金属表面的镀层。如单质铬被电镀在汽车、自行车、手表、精密仪器零件的表面，以增加光泽、增强耐磨性和抗腐蚀性。

1. 铬的化学性质　铬的价电子层构型为$3d^5 4s^1$，主要氧化数为+3、+6。铬与浓HNO_3、浓H_2SO_4发生钝化作用。铬能与稀HCl或稀H_2SO_4作用，生成蓝色的Cr（Ⅱ）溶液，继而被空气中的O_2氧化为Cr（Ⅲ），溶液显绿色：

$$2Cr+2HCl=\!=\!=CrCl_2+H_2\uparrow$$

$$4CrCl_2+O_2+4HCl=\!=\!=4CrCl_3+2H_2O$$

2. 铬的重要化合物

（1）Cr_2O_3和$Cr(OH)_3$：Cr_2O_3是绿色固体，微溶于水，硬度大，显两性。常用作绿色颜料或研磨剂。向Cr(Ⅲ)盐溶液中加入适量碱，即有$Cr(OH)_3$灰蓝色的胶状沉淀生成。

Cr_2O_3和$Cr(OH)_3$具有明显的两性，例如，

$$Cr_2O_3+3H_2SO_4=\!=\!=Cr_2(SO_4)_3+3H_2O$$

$$Cr(OH)_3+3HCl=\!=\!=CrCl_3+3H_2O$$

$$Cr(OH)_3+NaOH=\!=\!=Na[Cr(OH)_4]$$

在碱性溶液中，Cr(Ⅲ)具有还原性，可被H_2O_2、Cl_2等氧化剂氧化成铬酸盐。例如，

$$2NaCrO_2+3H_2O_2+2NaOH=\!=\!=2Na_2CrO_4+4H_2O$$

（2）铬（Ⅲ）盐、（Ⅵ）盐：常见可溶性的铬（Ⅲ）盐主要有$Cr_2(SO_4)_3$、$CrCl_3$和$KCr(SO_4)_2$。常见可溶性的铬（Ⅵ）盐为铬酸盐（CrO_4^{2-}）和重铬酸盐（$Cr_2O_7^{2-}$）。在溶液中铬酸盐和重铬酸盐存在如下平衡：

$$2CrO_4^{2-}+2H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-}+H_2O$$

在酸性溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$占优势；在碱性溶液中，CrO_4^{2-}占优势。两者的相互转化取决于溶液的pH值。

在酸性溶液中，$Cr_2O_7^{2-}$具有强氧化性，其还原产物为Cr^{3+}。在分析化学中常用$K_2Cr_2O_7$来测定铁的含量。

$$K_2Cr_2O_7+6FeSO_4+7H_2SO_4=\!=\!=3Fe_2(SO_4)_3+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+7H_2O$$

$K_2Cr_2O_7$的饱和溶液与浓H_2SO_4按1∶7（体积比）混合，即可得到实验室常用的铬酸洗液。洗液的氧化性很强，在实验室中用于洗涤玻璃器皿上附着的油污。洗液经多次使

用后，若颜色由暗红色变为绿色，表明 Cr(Ⅵ)已转变为 Cr(Ⅲ)，洗液已失效。

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4(浓) = 2Cr_2O_3\downarrow(深红) + K_2SO_4 + H_2O$$

（二）锰及其化合物

锰是银白色金属，性坚而脆，主要用于制造合金钢。含锰 15％以上的锰钢具有良好的抗冲击、耐磨损及耐蚀性，可用作耐磨材料，如制造粉碎机、钢轨和装甲钢板等。

1. 锰的化学性质　锰的价电子层构型为 $3d^54s^2$，主要氧化数有＋2、＋4、＋6、＋7。锰的化学性质活泼，常温下锰易溶于非氧化性酸，生成锰（Ⅱ）。

$$Mn + 2H^+ = Mn^{2+} + H_2\uparrow$$

高温下能与许多非金属直接化合。

2. 锰的重要化合物

（1）锰（Ⅱ）盐：主要有 $MnCl_2$、$MnSO_4$ 等，均溶于水，只有少数弱酸盐 $MnCO_3$、MnS 等难溶于水。锰（Ⅱ）盐与碱液反应时，产生的白色胶状沉淀 $Mn(OH)_2$ 在空气中不稳定，迅速被氧化为棕色的 $MnO(OH)_2$（水合氧锰），在酸性溶液中，Mn^{2+} 十分稳定。

（2）锰（Ⅳ）化合物：最重要的是二氧化锰（MnO_2），为黑色粉末，不溶于水，是锰最稳定的氧化物。它是软锰矿的主要成分，用途很多，例如，用作干电池的去极化剂，玻璃工业的除色剂，火柴的助燃剂，某些有机反应的催化剂、氧化剂，以及合成磁性记录材料 $MnFeO_4$ 的原料。

锰（Ⅳ）处于中间价态，它具有氧化还原性，但以氧化性为主。在酸性介质中，MnO_2 是强氧化剂。例如，实验室常用二氧化锰与浓盐酸制备少量氯气。

$$MnO_2 + 4HCl(浓) = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

碱性介质中，MnO_2 具有还原性，例如，

$$3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

（3）锰（Ⅶ）的化合物：最重要的是高锰酸钾，$KMnO_4$ 俗称灰锰氧，深紫色晶体，能溶于水，是一种强氧化剂。对热不稳定，加热至 200 ℃以上即分解放出氧，是实验室制取少量氧气的简单方法：

$$2KMnO_4 \xlongequal{\triangle} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

$KMnO_4$ 溶液不很稳定，若有酸存在，则按下式分解：

$$4MnO_4^- + 4H^+ = 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$$

在中性或弱碱性溶液中也会分解，光对 MnO_4^- 的分解有促进作用，所以配好的 $KMnO_4$ 溶液，应保存在棕色瓶中。

$KMnO_4$ 是一种强氧化性，它的氧化能力随介质的酸性减弱而减弱，其还原产物也因介质的酸碱性不同而变化。例如，

酸性介质：$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$

中性介质：$2MnO_4^- + 2SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$

碱性介质：$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

二、铁、钴、镍

铁、钴、镍是第四周期Ⅷ族元素，它们的价电子构型为 $3d^64s^2$、$3d^74s^2$ 和 $3d^84s^2$。4s 轨道上都是 2 个电子，只是 3d 轨道上电子数不同。这三种元素在性质上十分相似，统称

为铁系元素。铁、钴、镍的单质都是具有光泽的银白色金属，密度大、熔点高，铁和镍的延展性好，而钴则较硬而脆。铁、钴、镍的合金都是良好的磁性材料。

铁系元素常见的氧化态是+2、+3。铁以+3而钴和镍以+2的化合物较为稳定。三者均为中等活泼的金属，能从非氧化性酸中置换氢气。冷、浓硝酸可使铁、钴、镍变成钝态，因此贮运浓HNO_3的容器和管道可用铁制品。铁能被浓碱溶液侵蚀，而钴和镍在强碱中的稳定性却比铁高，因此实验室在熔融碱性物质时，最好用镍坩埚。

（一）铁系元素的氧化物和氢氧化物

1. 氧化物　铁系元素都能形成氧化值为+2、+3的氧化物：有黑色的FeO、灰绿的CoO、暗绿的NiO，铁和钴还可以形成Fe_3O_4和Co_3O_4。

2. 氢氧化物　在Fe^{2+}、Co^{2+}、Ni^{2+}的溶液中加入碱，可得到相应的$M(OH)_2$，其中$Fe(OH)_2$易被空气中的氧氧化，变成Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)氧化物的混合色，最后变成红棕色的$Fe(OH)_3$沉淀：

$$Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3$$

新沉淀出来的$Fe(OH)_3$略呈两性，但碱性强于酸性。$Fe(OH)_3$溶于浓的强碱溶液，也溶于酸。$Co(OH)_2$在空气中慢慢地被O_2氧化成棕色的$Co(OH)_3$。$Ni(OH)_2$不能被空气中的O_2氧化。

（二）铁系元素的盐

1. Fe(Ⅱ)盐　氧化态为+2的铁、钴、镍盐，在性质上有许多相似之处。它们的强酸盐都易溶于水，并有微弱的水解，因而溶液显酸性。强酸盐从水溶液中析出结晶时，往往带有一定数目的结晶水，如$MCl_2 \cdot 6H_2O$、$MSO_4 \cdot 7H_2O$。水合盐晶体及其水溶液呈现各种颜色，而碳酸盐、磷酸盐、硫化物等弱酸盐都难溶于水。

（1）硫酸亚铁：$FeSO_4 \cdot 7H_2O$淡绿色，俗称绿矾。绿矾在工业上用于染色，制造蓝墨水和木材防腐，农业上用作农药、主治小麦黑穗病和条纹病，医药上用作补血剂，用于治疗缺铁性贫血。$FeSO_4 \cdot 7H_2O$易溶于水并水解，使溶液显酸性，在空气中放置时可逐渐失去部分结晶水，同时表面有碱性硫酸铁（Ⅲ）。

$$4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)SO_4$$

为防止水溶液中的$FeSO_4$被氧化或还原，必须加入足够量的H_2SO_4和Fe粒。

（2）氯化钴：最常见的Co(Ⅱ)盐是$CoCl_2 \cdot 6H_2O$，它在受热脱水过程中伴有颜色的变化：

$$\underset{\text{（粉红）}}{CoCl_2 \cdot 6H_2O} \overset{52.25\ ℃}{\rightleftharpoons} \underset{\text{（紫红）}}{CoCl_2 \cdot 2H_2O} \overset{90\ ℃}{\rightleftharpoons} \underset{\text{（蓝紫）}}{CoCl_2 \cdot H_2O} \overset{120\ ℃}{\rightleftharpoons} \underset{\text{（蓝色）}}{CoCl_2}$$

干燥的$CoCl_2$具有较强的吸水性，吸水量达饱和时即为粉红色的$CoCl_2 \cdot 6H_2O$，而一旦受热又会失去结晶水变为蓝色的$CoCl_2$。硅胶干燥剂中常含有$CoCl_2$，利用氯化钴的上述特性，可判断干燥剂硅胶的吸湿情况。

2. M(Ⅲ)盐　在铁系元素中，只有Fe能形成稳定的氧化值为+3的盐，常用的Fe(Ⅲ)盐有：三氯化铁（$FeCl_3$）、硫酸铁$Fe_2(SO_4)_3$、硫酸铁铵。最重要的是三氯化铁($FeCl_3$)，$FeCl_3$属于共价型化合物，熔点为555 K，沸点为588 K，易溶于有机溶剂中，也易溶于水，溶于水时发生强烈的水解反应。因此，在配制$FeCl_3$溶液时，一定要先加入适量的浓盐酸，抑制Fe^{3+}离子的水解反应。

$$Fe^{3+}+3H_2O \xlongequal{} Fe(OH)_3+3H^+$$

$FeCl_3$ 水解形成胶体溶液，它可和悬浮在水中带负电的泥沙等杂质一起聚沉，再加上有吸附作用，因此可作净水剂。在酸性溶液中 Fe^{3+} 是中强氧化剂，能将 I^- 氧化成单质 I_2。

$$2Fe^{3+}+2I^- \xlongequal{} I_2+2Fe^{2+}$$

（三）铁系元素的配合物

铁系元素能与 CN^-、SCN^-、$C_2O_4^{2-}$、F^-、Cl^-、CO 等许多配体形成配合物，常见的配合物有氨配合物、氰配合物、硫氰配合物及羰基配合物。例如，$[Co(NH_3)_6]^{3+}$、$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$、$K_3[Fe(CN)_6]$、$K_4[Fe(CN)_6]$、$Fe(CO)_5$ 等。其中 Fe^{3+} 与 SCN^- 离子作用，生成血红色的 $[Fe(SCN)_n]^{3-n}$ 离子，常作为鉴定 Fe^{3+} 离子的特效反应。

三、铜和银

铜、银是第四周期ⅠB族元素，它们的价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^1$。最外层只有 1 个 s 电子，次外层有 18 个电子。其屏蔽效应小于同周期的ⅠA族元素，因此ⅠB族与ⅠA族元素相比，虽然它们的最外层电子构型相同，但在性质上却有很大差异。铜是紫红色金属，银是银白色金属，它们的密度较大，熔点、沸点较高，具有优良的导电、传热性，延展性和机械加工性很好。铜的常见氧化态为+1、+2，银的常见氧化态为+1。

（一）铜的氧化物

1. 氧化亚铜　氧化亚铜（Cu_2O）为棕色固体，难溶于水，在自然界中以赤铜矿（Cu_2O）形式存在。溶液中形成的 Cu_2O 因颗粒大小不同，颜色可由黄、橙黄到棕红。临床上用碱性酒石酸钾钠的 Cu^{2+} 盐溶液检查尿糖，就是利用生成的 Cu_2O 沉淀量来判断尿糖的大致含量。

$$2[Cu(OH)_4]^{2-}+CH_2OH(CHOH)_4CHO \xlongequal{} Cu_2O\downarrow+CH_2OH(CHOH)_4COOH+2H_2O+4OH^-$$

Cu_2O 是碱性氧化物，溶于酸时即可发生歧化反应，生成 Cu^{2+} 离子和 Cu 沉淀。其反应为：

$$Cu_2O+2H^+ \xlongequal{} Cu^{2+}+Cu+H_2O$$

Cu_2O 可溶于氨水，生成无色的 $[Cu(NH_3)_2]^+$ 配离子。$[Cu(NH_3)_2]^+$ 配离子不稳定，易被空气中的 O_2 所氧化，生成深蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子：

$$4[Cu(NH_3)_2]^++O_2+8NH_3+2H_2O \xlongequal{} 4[Cu(NH_3)_4]^{2+}+4OH^-$$

2. 氧化铜　氧化铜（CuO）是难溶于水的碱性氧化物，易溶于酸生成相应的盐。

$$CuO(黑褐色)+2H^+ \xlongequal{} Cu^{2+}+H_2O$$

3. 氢氧化铜　氢氧化铜 $[Cu(OH)_2]$ 可由 Cu^{2+} 盐溶液与碱作用制得。$Cu(OH)_2$ 是淡蓝色沉淀，受热会发生脱水变成黑色的 CuO。

$$Cu(OH)_2 \xlongequal{加热} CuO+H_2O$$

$Cu(OH)_2$ 微显两性，易溶于酸，也能溶于浓的强碱溶液中，生成蓝紫色的 $[Cu(OH)_4]^{2-}$ 配离子。

$$Cu(OH)_2+2OH^- \xlongequal{} [Cu(OH)_4]^{2-}(蓝紫色)$$

$Cu(OH)_2$ 溶于氨水，生成深蓝色的 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 配离子。

$$Cu(OH)_2+4NH_3 \xlongequal{} [Cu(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-$$

4. 硫酸铜　无水硫酸铜是白色粉末，吸水即变为蓝色。含 5 个结晶水的硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）俗称胆矾。最主要的化学性质是氧化性和 Cu^{2+} 离子的沉淀反应。

（1）氧化性：Cu^{2+} 的氧化性较弱，只在其还原产物 Cu^+ 生成难溶性的亚铜化合物或稳定的亚铜配合物时才表现出氧化性。例如：Cu^{2+} 离子氧化 I^- 离子为 I_2，其还原产物 Cu^+ 离子与溶液中过量 I^- 离子结合，生成 CuI 白色沉淀，此反应可用作 Cu^{2+} 离子的定性定量分析。

$$2Cu^+ + 4I^- \xlongequal{} I_2\text{（棕色）} + 2CuI\downarrow\text{（白色）}$$

这是由于反应体系中生成了难溶于水的 CuI 沉淀（CuI 的 $K_{sp}=1.27\times10^{-12}$），这就使得溶液中 Cu^+ 离子浓度大大降低，致使 Cu^{2+}/Cu^+ 的电极电势显著升高，Cu^{2+} 离子氧化性增强。

（2）沉淀反应：Cu^{2+} 常见的沉淀反应有：Cu^{2+} 盐与 Na_2CO_3 溶液反应，生成碱式碳酸铜沉淀，它是一种绿色颜料。

$$2Cu^{2+} + 2CO^{2-} + H_2O \xlongequal{} Cu_2(OH)_2CO_3\downarrow + CO_2\uparrow$$

Cu^{2+} 盐中通入 H_2S 气体，可生成黑色的 CuS 沉淀，此沉淀能溶于热 HNO_3 和 KCN 溶液中。

$$3CuS + 8HNO_3 \xlongequal{} 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\downarrow + 3S\downarrow + 4H_2O$$

$$2CuS + 10KCN \xlongequal{} 2K_3[Cu(CN)_4] + (CN)_2\uparrow + 2K_2S$$

（二）氧化银、银盐

1. 氧化银　氧化银（Ag_2O）呈棕黑色，微溶于水，溶液显碱性。Ag_2O 能溶于 HNO_3 生成 $AgNO_3$，也能溶于氨水生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 配离子。

Ag_2O 具有氧化性，可将 CO 氧化为 CO_2：

$$Ag_2O + CO \xlongequal{} 2Ag^+ + CO_2$$

故 Ag_2O 和 MnO_2、CoO_3、CuO 的混合物常用于防毒面具。

2. 硝酸银　硝酸银（$AgNO_3$）是几种可溶性银盐中最常用的一种，它是无色晶体，当 $AgNO_3$ 晶体或溶液中含有微量有机杂质时，遇光易分解。

$$2AgNO_3 \xlongequal{} 2Ag\downarrow\text{（灰黑色）} + 2NO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

因此，$AgNO_3$ 应保存在棕色瓶中。在 $AgNO_3$ 溶液中加入氨水，先生成 Ag_2O 沉淀，然后溶于过量氨水，生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 配离子。

$$2AgNO_3 + 2NH_3 + H_2O \xlongequal{} Ag_2O\downarrow + 2NH_4NO_3$$

$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \xlongequal{} 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^-$$

银（Ag^+）具有氧化性，能破坏和腐蚀有机组织。Ag^+ 作氧化剂时，本身则被还原成黑色的单质 Ag，故皮肤或衣物与 Ag^+ 盐接触后会变黑。医药上用 Ag^+ 的化合物配制外用杀菌和腐蚀剂。

利用 Ag^+ 与阴离子生成沉淀的特征颜色，可鉴别多种阴离子。例如，Ag_2CrO_4（砖红色）、Ag_3PO_4（黄色）、AgCl（白色）等。

Ag^+ 有很强的配位能力，常见的配合物有 $[Ag(NH_3)_2]^+$、$[Ag(CN)_2]^-$、$[Ag(SCN)_2]^-$、$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ 及 $[AgCl_2]^-$ 等配离子。

四、锌、镉、汞的重要化合物

锌（Zn）、镉（Cd）、汞（Hg）是周期表 ds 区中ⅡB 族，称为锌族元素。它们的价电子构型为 $(n-1)d^{10}ns^2$。最外层有 2 个电子，与碱土金属一样，但次外层（有 18 个电子）电子结构与碱土金属不同，因此在性质上有许多差异。例如，ⅡB 族元素原子的 ns 电子对受核的作用力强，较稳定。这种稳定性随原子序数的增加而增大，尤其是汞的 6s 电子对最稳定，造成金属键作用力最弱，其单质在常温下就是液体，能溶解许多金属形成汞齐。

锌、镉主要表现为＋2 氧化态，汞的常见氧化态为＋1 和＋2。镉的性质与锌相似。

（一）汞

常温下，汞是唯一液态金属，具有流动性，有“水银”之称。汞受热均匀膨胀且不润湿玻璃，故用于制造温度计。室温下汞的蒸气压很低，所以适用于制作气压计。汞蒸气在电弧中能导电，并能辐射出高强度的可见光和紫外光，可用于制造太阳灯。汞的另一重要性是能溶解许多金属形成汞齐，例如牙科用 Ag－Hg 合金修补龋齿等。汞有强烈的毒性，接触和使用汞时，应十分小心，最好在通风橱中进行操作。严禁将汞盛放在敞开的容器中，因为人体吸入汞蒸气会产生慢性中毒。

（二）锌的重要化合物

1. 氧化锌和氢氧化锌　ZnO 俗称锌白，可用作白色颜料，尤其是遇到 H_2S 不会变为黑色（ZnS 也是白色）。ZnO 还可用作催化剂、橡胶填料及油漆颜料。向锌盐溶液中加入适量的碱，即可生成白色沉淀 $Zn(OH)_2$。

ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 都有明显的两性，能与酸或碱作用生成相应的盐，$Zn(OH)_2$ 溶于碱生成四羟合锌离子，溶于氨水形成配合物。例如：

$$Zn(OH)_2+2HCl=\!=\!=ZnCl_2+2H_2O$$

$$Zn(OH)_2+2NaOH=\!=\!=Na_2[Zn(OH)_4]$$

$$Zn(OH)_2+4NH_3=\!=\!=[Zn(NH_3)_4](OH)_2$$

2. 常见盐　锌盐常见的有 $ZnCl_2$ 和 $ZnSO_4$。无水 $ZnCl_2$ 是白色、容易潮解的固体。它的溶解度是固体盐中最大的，有很强的吸水性，可溶于乙醇等有机溶剂中，在有机化学中常用作去水剂和催化剂。$ZnCl_2$ 的浓溶液能形成配合酸而具有显著的酸性——$H[ZnCl_2(OH)]$，它能溶解金属氧化物：

$$ZnCl_2+H_2O=\!=\!=H[ZnCl_2(OH)]$$

$$6H[ZnCl_2(OH)]+Fe_2O_3=\!=\!=3H_2O+2Fe[ZnCl_2(OH)]_3$$

$ZnCl_2$ 的浓溶液通常称为焊药水，俗名“熟镪水”，在焊接金属时用它溶解、清除金属表面上的氧化物而不损伤金属表面，焊接时水分蒸发后，熔盐覆盖在金属表面，使之不再氧化。浸过 $ZnCl_2$ 溶液的木材不易腐烂。

（三）汞的重要化合物

亚汞盐主要有硝酸亚汞 $Hg_2(NO_3)_2$ 和 Hg_2Cl_2（俗称甘汞）。$Hg_2(NO_3)_2$ 易溶于水。Hg_2Cl_2 无毒，味略甜，为白色固体，难溶于水，能溶于硝酸。在亚汞化合物中，汞（Ⅰ）以双聚体离子的形式存在，结构式表示为：$^{+}Hg:Hg^{+}$。即两个汞（Ⅰ）共用一对电子，以共价键结合，Hg_2^{2+} 离子在溶液中较稳定。

汞盐中最重要的是硝酸汞 $Hg(NO_3)_2$ 和氯化汞 $HgCl_2$。$Hg(NO_3)_2$ 易溶于水，溶解时仅部分电离，主要以 $HgNO_3^+$ 离子的形式存在。$HgCl_2$ 有剧毒，熔点很低（549 K），易升华，在冷水中溶解度较小，热水中易溶。$HgCl_2$ 在溶液中很少电离，主要以分子形式存在。

1. Hg_2^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的重要反应

（1）与氨水作用：生成白色的氨基氯化汞沉淀：

$$HgCl_2 + 2NH_3 = Hg(NH_2)Cl\downarrow + NH_4Cl$$

（2）与 NaOH 作用：

$$Hg^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow\text{（黄色）} + H_2O$$

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- = HgO\downarrow\text{（黄）} + Hg\downarrow\text{（灰黑）} + H_2O$$

（3）与 $SnCl_2$ 作用：在酸性溶液中，$HgCl_2$ 是个较强的氧化剂，可被 $SnCl_2$ 溶液还原为白色的 Hg_2Cl_2 沉淀。过量的 $SnCl_2$ 能将 Hg_2Cl_2 进一步还原为黑色的金属 Hg。

$$2HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + Hg_2Cl_2\downarrow$$

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2Hg\downarrow$$

在分析化学中，$HgCl_2$ 用以鉴定 Hg^{2+} 离子或 Sn^{2+} 离子。$HgCl_2$ 的 1∶1000 稀溶液常用于手术刀剪的消毒剂。

（4）与 KI 作用：$HgCl_2$ 与 KI 反应，先生成猩红色 HgI_2 沉淀，若加入过量的 KI 溶液，该沉淀溶解，生成无色的 $K_2[HgI_4]$。$K_2[HgI_4]$与 KOH 的混合液，称为奈斯勒试剂，是检验 NH_4^+ 的灵敏试剂。

$$HgCl_2 + 2KI = HgI_2\downarrow\text{（橙色）} + 2KCl$$

$$HgI_2 + 2KI = K_2[HgI_4]\text{（无色）}$$

五、过渡元素在生物体内的分布及作用

目前认为，在人体 18 种必需微量元素中有 9 种是过渡元素，并且除 Mo 外，其余 8 种过渡元素都分布在第一过渡系。过渡元素中已知的有害元素是 Cd、Hg、Cr(Ⅵ)。

要特别指出的是，当人体对某种微量元素的摄入量超过了肾脏和肠的排泄能力时，该元素就会在体内蓄积，造成对组织细胞、对脏器或对系统的损害，甚至引起严重的疾病。这时，必需元素就转变成有害元素了。因此，盲目地摄入微量元素所造成的危害往往比缺乏更为严重。

铬（Ⅲ）是人体必需微量元素，体内的铬主要与蛋白质、核酸及各种低分子配体形成配合物，它主要参与机体的糖代谢和脂肪代谢，并具有胰岛素加强剂的作用。铬是明确的有害元素，尤其是 Cr(Ⅵ)的毒性非常显著。铬对人体的毒性是使血液中的某些蛋白质沉淀，引起贫血、肾炎、神经炎等疾病。吸入含铬粉尘将引发呼吸道炎症并诱发肺癌。铬缺乏是糖尿病和动脉粥样硬化病变的病原性因素之一。

人体过量摄入钼时，将引起痛风、骨质多孔症等疾病。

锰（Ⅱ、Ⅲ）是人体必需微量元素，正常人体内锰元素的总含量微 10～20 mg，主要分布在骨骼、肝、肾、胰腺及组织中。锰（Ⅱ）参与软骨和骨组织形成时所需糖蛋白的合成，对血液的生成及循环和脂类的代谢产生一定的影响。缺锰将影响骨骼发育，引发骨质疏松，胰岛素合成与分泌量减少，还会引起中枢神经系统病变，脑功能异常。锰也具有毒

性，大量吸入，出现头痛、头昏、恶心等中毒现象。慢性锰中毒，早期以神经衰弱和植物神经功能障碍症状，晚期为锥体外系神经损伤症状，表现为帕金森综合征。通常认为贫血和儿童骨骼畸形与锰（Ⅱ）缺乏有关。过量吸入含锰化合物粉尘时，会引起肺炎和神经系统的中毒症状。

铁在人体中是最重要也是含量最多的生命必需微量元素。其中大部分是以血红蛋白和肌红蛋白的形式存在血液和肌肉组织中，其余与各种蛋白质和酶结合，分布在肝、骨髓及脾脏内。血红蛋白和肌红蛋白分别起载氧和储氧功能。机体缺铁可引起多种疾病：缺铁性贫血、中枢神经系统功能异常、机体免疫功能下降等。但铁也有一定毒性，过量摄入铁制剂，将诱发肿瘤或引起急性铁中毒。

钴是维生素 B_{12} 的组成元素。缺乏时会引起大细胞性贫血等疾病。

铜（Ⅱ）缺乏时，不仅影响体内的许多生化反应，还会影响机体的造血功能，引起食欲下降，心脏病等疾患。铜过量时还会导致肝、肾坏死，红细胞破裂等严重的病症。

锌是人体必需的微量元素，其含量仅次于铁。儿童缺锌会影响味觉、食欲，嗜睡，皮肤及眼科疾患，影响身高和体重。但体内锌过量也是十分有害的，如引起儿童顽固性贫血等。锌中毒时会造成头晕、呕吐、腹泻、出冷汗等症状。目前常用葡萄糖酸锌、甘草酸锌、枸橼酸锌等补锌药，用于治疗缺锌引起的疾病。

镉、汞对人体的毒害非常严重。镉进入人体后主要分布在肝和肾中，且排出十分缓慢，因而造成积累性镉中毒。镉对肾脏的损害最严重，它主要影响肾小管的重吸收功能，使大量的血钙经尿液排出体外，引起骨钙的大量损失，造成骨质疏松和骨软化，使中毒者产生无法忍受的骨痛感，称为“骨痛病”。另外，镉中毒还会引起肾性高血压、缺铁性贫血、呼吸系统损伤等病症。镉进入人体内的主要途径是含镉工业废水污染生活水源。

汞是有害元素。汞污染源主要来自工业污染、金矿开采冶炼、火山喷发、燃料污染和酸雨污染等。汞污染包括汞蒸气、无机汞盐、有机汞化合物。汞蒸气吸入人体后能迅速地渗透到各组织中，并以脑组织中的含量为高。因此，汞蒸气中毒对中枢神经系统的损害最为严重。无机汞进入人体后浓集于肾，对肾脏的损害非常严重，可造成肾功能丧失，使血液中的代谢废物无法经尿液排出体外。有机汞进入人体后主要浓集于肝、脑和肾，并产生严重的毒性反应。如典型的水俣病就是甲基汞中毒，症状是口腔炎、齿龈炎、头痛、发抖等。

六、常用的含过渡元素药物

1. 高锰酸钾　临床上常用 $KMnO_4$ 作杀菌、消毒、防腐剂（称为 PP 粉）。例如 0.05%～0.02%的 $KMnO_4$ 溶液常用于冲洗黏膜、腔道和伤口。1∶1000 的 $KMnO_4$ 溶液可用于有机磷中毒时洗胃等。$KMnO_4$ 的稀溶液还可用于浸洗水果、蔬菜、茶具等。

2. 铬（Ⅲ）盐　无机铬（Ⅲ）盐（如 $CrCl_3 \cdot 6H_2O$）已应用于临床治疗糖尿病和动脉粥样硬化症。如对老年糖尿病患者每天补充铬（Ⅲ）150 μg，患者糖耐量明显改善，血脂显著降低。

3. 硫酸亚铁　$FeSO_4$ 为抗贫血药，主要用于治疗缺铁性贫血，临床常配制成口服补铁药物。常用的口服补铁药物还有琥珀酸亚铁、枸橼酸铁胺、葡萄糖酸亚铁、乳酸亚铁、福马酸亚铁等。

4. 硫酸铜　$CuSO_4$ 对黏膜有收敛、刺激和腐蚀的作用，杀灭真菌作用强大。眼科用于腐蚀砂眼引起的眼结膜滤泡。外用可治疗真菌性皮肤病。内服有催吐作用。

5. 硝酸银　$AgNO_3$ 有收敛、腐蚀和杀菌作用。0.25%～0.5%的 $AgNO_3$ 溶液用于治疗眼科炎症，更高浓度的溶液用于治疗口腔、宫颈及其他组织的炎症。

6. 硫酸锌　$ZnSO_4$ 有收敛、腐蚀作用。眼科常用 0.3%～0.5%的 $ZnSO_4$ 溶液治疗结膜炎。$ZnSO_4$ 复方制剂外用可促进伤口愈合。葡糖糖酸锌和 $ZnSO_4$ 也用于配制内服药剂，治疗锌缺乏引起的病症。

7. 氧化锌　ZnO 具有收敛、促进创面愈合的作用，常用于配制外用复方散剂、混悬剂、软膏和锌糊等，用于治疗各种皮炎和湿疹等。

8. 氧化汞　黄色 HgO 俗称黄降汞，有较强的杀菌作用。1%的黄降汞眼膏用于治疗眼部炎症。

9. 氯化氨基汞　$HgNH_2Cl$ 又称白降汞，2.5%～5%的白降汞软膏用于治疗脓皮病和皮肤真菌感染。

10. 氯化亚汞　Hg_2Cl_2 俗称甘汞、轻粉，内服有轻泻、利尿作用，外用治疗慢性溃疡及皮肤病。

11. 氯化汞　$HgCl_2$ 俗称升汞，中药叫白降丹。杀菌力强，毒性极烈，有防腐作用，外科上用作消毒剂。

12. 硫化汞　红色硫化汞中药称之为朱砂、丹砂或辰砂，具有镇静安神和解毒的功效，内服用于治疗惊风、癫痫等症，外用配制复方制剂，具有消肿、解毒、止痛的功效。

目标检测

一、选择题（将每题一个正确答案的标号选出）

1. 清洗贮存 $KMnO_4$ 溶液试剂瓶内壁上的棕黑色沉淀，最合适的试剂是（　　）。

A. 浓硫酸　　B. 浓硝酸　　C. 浓盐酸　　D. 冰醋酸

2. 下列关于过渡元素通性的叙述中，错误的是（　　）。

A. 它们都是金属元素　　B. 它们都能作配合物的中心离子

C. 它们大多具有多种氧化数　　D. 它们的水合离子都没有颜色

3. 第一过渡系元素的价电子层包括（　　）。

A. $(n-1)$ d 和 ns　　B. nd 和 ns　　C. np 和 ns　　D. nd、np 和 ns

4. 变色硅胶中含有的物质是（　　）。

A. $CrCl_2$　　B. $CoCl_2$　　C. $CuCl_2$　　D. $CaCl_2$

5. $K_2Cr_2O_7$ 中元素 Cr 的氧化数是（　　）。

A. +6　　B. +7　　C. +5　　D. +4

6. $KMnO_4$ 在碱性介质中被还原时，其产物是（　　）。

A. Mn　　B. Mn^{2+}　　C. MnO_4^{2-}　　D. MnO_2

7. 人体中含量最多的生命必需微量元素是（　　）。

A. 铁　　B. 锌　　C. 锰　　D. 铬

8. 汞能用于制造温度计是因为（　　）。

A. 膨胀系数均匀，不润湿玻璃　　B. 室温下汞的蒸气压很低

C. 能溶解许多金属　　D. 常温时易挥发

9. 下列哪一种金属常被镀在其他金属表面起装饰作用，还起到增大钢材的硬度、耐磨性、耐热性和抗腐蚀性（　　）。

A. 锰　　B. 铬　　C. 铁　　D. 锌

二、填空题

1. 日常生活中及临床上常利用 $KMnO_4$ 的_____消毒杀菌。$KMnO_4$ 的溶液常用于冲洗黏膜、腔道和伤口，_____的 $KMnO_4$ 溶液用于有机磷中毒时洗胃。

2. 氯化亚汞俗称_____，内服有轻泻、利尿作用，外用治疗慢性_____和_____病。

3. 酸性介质中 $Cr_2O_7^{2-}$ 是_____，其还原产物为_____，Cr^{3+} 是铬在酸性介质中_____的形式。

4. ZnO 和 $Zn(OH)_2$ 都有明显的_____，既能溶于酸也能溶于碱，还能溶于_____形配合物。

三、简答题

1. $KMnO_4$ 溶液为什么保存在棕色瓶内？

2. 如何配制 Fe(Ⅱ)及 Fe(Ⅲ)盐溶液？

附　　录

附录Ⅰ　部分矿物药的名称、主要成分和功效

类 别	药物名称	主要成分	主要功效	中成药及汤剂
汞化合物	朱砂	硫化汞（HgS）	清心镇惊，安神解毒。用于心悸易惊、失眠多梦、癫痫发狂、小儿惊风、视物昏花、口疮、疮疡肿毒	朱砂安神丸
	红粉	氧化汞（HgO）	拔毒，除脓，去腐，生肌。用于痈疽疔疮、梅毒下疳、一切恶疮、肉暗紫黑、腐肉不去、窦道瘘管、脓水淋漓、久不收口	九转丹
	轻粉	氯化亚汞（Hg_2Cl_2）	清心镇惊，安神解毒。用于心悸易惊、失眠多梦、癫痫发狂、小儿惊风、视物昏花、口疮，喉痹、疮疡肿毒	桃花散、一扫光、白玉膏
铁化合物	自然铜	二硫化铁（FeS_2）	散淤，接骨，止痛。用于跌扑肿痛、筋骨折伤	八厘散、各种跌打丸
	磁石	四氧化三铁（Fe_3O_4）	平肝潜阳，聪耳明目，镇惊安神，纳气平喘。用于头晕目眩、视物昏花、耳鸣耳聋、惊悸失眠、肾虚气喘	磁朱丸
铅化合物	密陀僧	氧化铅（PbO）	用于痔疮、湿疹、溃疡、肿毒诸疮及刀伤等	一扫光、祖师麻药膏
	铅丹	四氧化三铅（Pb_3O_4）	解毒止痒，收敛生肌。用于黄水湿疮、疮疡不收	黄生丹、桃花散
铜化合物	胆矾	五水硫酸铜（$CuSO_4 \cdot 5H_2O$）	治风痰壅塞、喉痹、癫痫、牙苷、口疮、烂弦风眼、痔疮、肿毒	光明眼药水
	铜绿	碱式碳酸铜［$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$］	治目翳，烂弦风眼，痈疽、痔疮，喉痹，牙苷，臁疮，顽癣，风痰卒中	结乳膏
铝化合物	明矾	含水硫酸铝钾［$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$］	外用解毒杀虫，燥湿止痒。内服止血止泻，祛除风痰	明矾注射液、白金丸
	赤石脂	含水硅酸铝［$Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8 \cdot 4H_2O$］	涩肠，止血，生肌敛疮。用于久泻久痢、便血、脱肛、遗精、崩漏、带下；外治疮疡不敛、湿疹脓水浸淫等	赤石脂禹余粮汤，赤石脂散

续表

类 别	药物名称	主要成分	主要功效	中成药及汤剂
砷化物	雄黄	二硫化二砷（As_2S_2）	解毒杀虫，燥湿祛痰，截疟。用于痈肿疔疮、蛇虫咬伤、虫积腹痛、惊厥、疟疾	牛黄解毒丸、益金丸
	雌黄	三硫化二砷（As_2S_3）	治疥癣、恶疮、蛇虫蜇伤、癫痫、寒痰咳喘、虫积腹痛	癣药水、紫金丹
	砒霜	三氧化二砷（As_2O_3）	蚀疮去腐，平喘化痰，截疟。可治疗寒喘、疟疾、淋巴结与骨关节结核、牙苷、痔疮等症	疥药一扫光、龙虎丸
硅化合物	白石英	二氧化硅（SiO_2）	益气、安神、止咳、降遗、除湿痹、补五脏、利尿	保元化滞汤
	玛瑙	二氧化硅（SiO_2）	清热明目	秋毫散
镁化合物	滑石	含水硅酸镁［$Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$］	利尿通淋，清热解暑，祛湿敛疮。用于热淋、石淋、尿热涩痛、暑湿烦渴、湿热水泻；外治湿疹、湿疮、痱子	辰砂六一散
锌化合物	炉甘石	碳酸锌（$ZnCO_3$）	解毒，明目退翳，收湿止痒敛疮。用于目赤痛、肿眼缘赤烂、溃疡不敛、脓水淋漓、湿疮、皮肤瘙痒	妙喉散、生肌散
钙化合物	石膏	含水硫酸钙（$CaSO_4 \cdot 2H_2O$）	清热泻火，除烦止渴。用于外感热病、高热烦渴、肺热喘咳、胃火亢盛、头痛、牙痛	明目上清丸
	龙骨	主含碳酸钙（$CaCO_3$）磷酸钙［$Ca_3(PO_4)$］	敛气逐湿、止盗汗安神、涩精止血。用于夜卧盗汗、梦遗、滑精、肠风下血、泻痢。外用可敛疮口	琥珀安神丸 龙牡壮骨冲剂
	钟乳石	碳酸钙（$CaCO_3$）	温肺，助阳，平喘，制酸，通乳。用于寒痰喘咳、阳虚冷喘、腰膝冷痛、胃痛泛酸、乳汁不通	海马保肾丸、还少丹
	紫石英	氟化钙（CaF_2）	镇心安神，温肺，暖宫。用于失眠多梦、心悸易惊、肺虚咳喘、宫寒不孕	
钠化合物	芒硝	含水硫酸钠（$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$）	泻热通便，润燥软坚，清火消肿。用于实热便秘、大便燥结、积滞腹痛、肠痈肿痛；外治乳痈、痔疮肿痛	通便清心丸、化积丸、小儿化毒丸
	硼砂	四硼酸钠（$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$）	解毒防腐、清热化痰。用于口舌糜腐、咽喉肿痛、肺热咳喘、痰多艰咯、久咳喉痛等症	硼砂散、冰硼散
	大青盐	主含氯化钠（NaCl）夹有钾、镁、钙、镁盐等	治尿血、吐血、齿舌出血、目赤痛、烂弦风眼、牙痛	参茸大补丹

附录Ⅱ　常用酸、碱的密度和浓度

试剂名称	ρ /（g/mL）	ω /%	c/（mol/L）
盐酸	1.18～1.19	36～38	11.6～12.4
硝酸	1.39～1.40	65～68	14.4～15.2
硫酸	1.83～1.84	95～98	17.8～18.4
磷酸	1.69	85.0	14.6
高氯酸	1.68	70.0～72.0	11.7～12.0
冰醋酸	1.05	99.0～99.8	17.4
氢氟酸	1.13	40.0	22.5
氢溴酸	1.49	47.0	8.60
氨水	0.88～0.90	25.0～28.0	13.3～14.8

附录Ⅲ　酸、碱的电解常数

一、弱酸的电解常数（298 K）

弱酸	离解常数 K_a	pK_a
H_3AlO_4（铝酸）	$K_1=6.3\times10^{-12}$；	11.20
H_3AsO_4（砷酸）	$K_1=5.6\times10^{-3}$；$K_2=1.0\times10^{-7}$；$K_3=3.2\times10^{-12}$（292 K）	2.25；6.77；11.50
H_3AsO_3（亚砷酸）	$K_1=6.6\times10^{-10}$	9.18
H_3BO_3（硼酸）	5.8×10^{-10}	9.24
$H_2B_4O_7$（四硼酸）	$K_1=1.0\times10^{-4}$；$K_2=1.0\times10^{-9}$	4.00；9.00
HBrO（次溴酸）	2.0×10^{-9}	8.70
H_2CO_3（碳酸）	$K_1=4.2\times10^{-7}$；$K_2=4.7\times10^{-11}$	6.38；10.33
HCN（氢氰酸）	6.2×10^{-10}	9.21
H_2CrO_4（铬酸）	$K_1=1.8\times10^{-1}$；$K_2=3.2\times10^{-7}$	0.74；6.49
HClO（次氯酸）	2.8×10^{-8}	7.55
HF（氢氟酸）	6.6×10^{-4}	3.18
HIO（次碘酸）	2.3×10^{-11}	10.68
HIO_3（碘酸）	0.16	0.81
H_5IO_6（高碘酸）	$K_1=2.8\times10^{-2}$；$K_2=5.0\times10^{-9}$	1.57；8.30
H_2MnO_4（锰酸）	$K_2=7.1\times10^{-11}$	10.15
HNO_2（亚硝酸）	4.6×10^{-4}	3.37
H_2O_2（过氧化氢）	2.2×10^{-12}	11.66
H_2O	1.8×10^{-16}	15.74
H_3PO_4（磷酸）	$K_1=7.1\times10^{-3}$；$K_2=6.3\times10^{-8}$；$K_3=4.2\times10^{-13}$	2.15；7.20；12.38
H_3PO_3（亚磷酸）	$K_1=6.3\times10^{-2}$；$K_2=2.0\times10^{-7}$	1.20；6.70

续表

弱酸	离解常数 K_a	pK_a
H_2SO_4（硫酸）	$K_2=1.0\times10^{-2}$	2.00
H_2SO_3（亚硫酸）	$K_1=1.3\times10^{-2}$；$K_2=6.1\times10^{-3}$	1.89；2.21
$H_2S_2O_3$（硫代硫酸）	$K_1=0.25$；$K_2=3.2\times10^{-2}\sim2.0\times10^{-2}$	0.60；1.49～1.70
H_2S（氢硫酸）	$K_1=1.3\times10^{-7}$；$K_2=7.1\times10^{-15}$	6.89；14.15
H_2Se（氢硒酸）	$K_1=1.3\times10^{-4}$；$K_2=1.0\times10^{-11}$	3.89；11.00
H_2SeO_4（硒酸）	$K_2=2.2\times10^{-2}$	1.66
H_2SeO_3（亚硒酸）	$K_1=2.3\times10^{-2}$；$K_2=5.0\times10^{-9}$	1.64；8.30
HSCN（氰硫酸）	0.14	0.85
H_2SiO_3（硅酸）	$K_1=1.7\times10^{-10}$；$K_2=1.6\times10^{-12}$	9.77；11.80
H_2WO_4（钨酸）	$K_1=3.2\times10^{-4}$；$K_2=2.5\times10^{-5}$	3.49；4.60
NH_4^+（铵根离子）	5.8×10^{-5}	4.24
HCOOH（甲酸）	1.8×10^{-4}	3.74
CH_3COOH（乙酸）	1.76×10^{-5}	4.74
$CH_2ClCOOH$（一氯乙酸）	1.4×10^{-3}	2.86
$CHCl_2COOH$（二氯乙酸）	5.0×10^{-2}	1.30
CCl_3COOH（三氯乙酸）	0.23	0.64
$CH_2CHCOOH$（丙烯酸）	5.5×10^{-5}	4.26
$CH_3COCOOH$（丙酮酸）	3.2×10^{-3}	2.49
$H_2C_2O_4$（草酸）	$K_1=5.9\times10^{-2}$；$K_2=6.4\times10^{-5}$	1.23；4.19
$[CH_2(OH)COOH]_2$（酒石酸）	$K_1=9.1\times10^{-4}$；$K_2=4.3\times10^{-5}$	3.04；4.37
$H_3C_6H_5O_7$（柠檬酸）	$K_1=7.4\times10^{-4}$；$K_2=1.7\times10^{-5}$；$K_3=4.0\times10^{-7}$	3.13；4.76；6.40
H_4Y（乙二胺四乙酸）	$K_1=1.0\times10^{-2}$；$K_2=2.1\times10^{-3}$；$K_3=6.9\times10^{-7}$；$K_4=5.9\times10^{-11}$	2.00；
C_6H_5OH（苯酚）	1.1×10^{-10}	9.95
C_6H_5COOH（苯甲酸）	6.2×10^{-5}	4.21
$C_6H_4(OH)COOH$(水杨酸)	$K_1=1.1\times10^{-3}$；$K_2=4.1\times10^{-13}$	2.95；12.39
$C_6H_4(COOH)_2$(邻苯二甲酸)	$K_1=1.1\times10^{-3}$；$K_2=2.9\times10^{-6}$	2.95；5.54

二、弱碱的电解常数（298 K）

弱碱	离解常数 K_b	pK_b
$Al(OH)_3$(氢氧化铝)	$K_3=1.4\times10^{-9}$	8.86
AgOH（氢氧化银）	1.1×10^{-4}	3.96
$Zn(OH)_2$(氢氧化锌)	9.55×10^{-4}	3.02
$NH_3\cdot H_2O$（氨水）	1.76×10^{-5}	4.74
NH_2-NH_2（联氨）	$K_1=9.6\times10^{-7}$；$K_2=1.26\times10^{-15}$	6.02；14.9
NH_2OH（羟氨）	9.1×10^{-9}	8.04
$C_6H_5NH_2$（苯胺）	4.6×10^{-10}	9.34
C_5H_5N（吡啶）	1.7×10^{-9}	8.77
$(CH_2)_6N_4$（六次甲基四胺）	1.4×10^{-9}	8.85

附录Ⅳ　实验室常用缓冲溶液的配制

序号	名称	配制方法	pH
1	磷酸盐缓冲液	甲液：取磷酸 16.6 mL，加水至 1 000 mL，摇匀 乙液：取磷酸氢二钠 71.63 g，加水使溶解成 1 000 mL。取上述甲液 72.5 mL 与乙液 27.5 mL 混合，摇匀，即得	2.0
2	甲酸钠缓冲液	取 2 mol/L 甲酸溶液 25 mL，加酚酞指示液 1 滴，用 2 mol/L 氢氧化钠溶液中和，再加入 2 mol/L 甲酸溶液 75 mL，用水稀释至 200 mL，调节 pH 值至 3.25～3.30，即得	3.3
3	乙酸-醋乙钠缓冲液	取乙酸钠 18 g，加冰乙酸 9.8 mL，再加水稀释至 1 000 mL，即得	4.5
4	邻苯二甲酸盐缓冲液	取邻苯二甲酸氢钾 10 g，加水 900 mL，搅拌使溶解，用氢氧化钠试液（必要时用稀盐酸）调节 pH 值至 5.6，加水稀释至 1 000 mL，混匀，即得	5.6
5	乙酸-乙酸钠缓冲液	取乙酸钠 54.6 g，加 1 mol/L 乙酸溶液 20 mL 溶解后，加水稀释至 500 mL，即得	6.0
6	磷酸盐缓冲液	取磷酸二氢钾 0.68 g，加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 29.1 mL，用水稀释至 100 mL，即得	7.0
7	氨-氯化铵缓冲液	取氯化铵 1.07 g，加水使溶解成 100 mL，再加稀氨溶液调节 pH 值至 8.0，即得	8.0
8	硼酸-氯化钾缓冲液	取硼酸 3.09 g，加 0.1 mol/L 氯化钾溶液 500 mL 使溶解，再加 0.1 mol/L 氢氧化钠溶液 210 mL，即得	9.0
9	氨-氯化铵缓冲液	取氯化铵 5.4 g，加水 20 mL 溶解后，加浓氯溶液 35 mL，再加水稀释至 100 mL，即得	10.0
10	硼砂-碳酸钠缓冲液	取无水碳酸钠 5.30 g，加水使溶解成 1 000 mL；另取硼砂 1.91 g，加水使溶解成 100 mL。临用前取碳酸钠溶液 973 mL 与硼砂溶液 27 mL，混匀，即得	10.8～11.2

附录Ⅴ　常见难溶电解质的溶度积常数（298 K）

难溶强电解质	K_{sp}	难溶强电解质	K_{sp}
AgCl	1.76×10^{-10}	CuS	1.27×10^{-36}
AgBr	5.35×10^{-13}	$Fe(OH)_2$	4.87×10^{-17}
AgI	8.51×10^{-17}	$Fe(OH)_3$	2.64×10^{-39}
$AgBrO_3$	5.21×10^{-5}	HgS	6.44×10^{-53}
Ag_2CO_3	8.4×10^{-12}	$MgCO_3$	6.82×10^{-6}
Ag_2CrO_4	1.12×10^{-12}	$Mg(OH)_2$	5.61×10^{-12}
Ag_2SO_4	1.20×10^{-5}	$Mn(OH)_2$	2.06×10^{-13}
$BaCO_3$	2.58×10^{-9}	MnS	4.65×10^{-14}
$BaSO_4$	1.07×10^{-10}	$PbCO_3$	1.46×10^{-13}
$BaCrO_4$	1.17×10^{-10}	PbCrO	1.77×10^{-14}
$CaCO_3$	4.96×10^{-9}	PbI_2	8.49×10^{-9}
$CaC_2O_4H_2O$	2.34×10^{-9}	$PbSO_4$	1.82×10^{-8}
$Ca_3(PO_4)_2$	2.07×10^{-33}	PbS	9.04×10^{-29}
$CaSO_4$	7.10×10^{-5}	$ZnCO_3$	1.19×10^{-10}
CdS	1.40×10^{-29}	ZnS	2.93×10^{-25}

附录Ⅵ　酸性溶液中的标准电极电位（298 K）

	电极反应	φ^{ϕ} /V
Ag	$AgBr+e=\!=\!=Ag+Br^-$	+0.071
	$AgCl+e=\!=\!=Ag+Br^-$	+0.222 3
	$Ag_2CrO_4+2e=\!=\!=2Ag+CrO_4^{2+}$	+0.447
	$Ag^++e=\!=\!=Ag$	+0.799
Al	$Al^{3+}+3e=\!=\!=Al$	−1.662
As	$As+3H^++3e=\!=\!=AsH_3$	−0.608
	$H_3AsO_4+2H^++2e=\!=\!=H_2AsO_3+2H_2O$	+0.560
Bi	$BiOCl+2H^++3e=\!=\!=Bi+H_2O+Cl^-$	+0.158
	$BiO^++2H^++3e=\!=\!=Bi+H_2O$	+0.320
Br	$Br_2+2e=\!=\!=2Br^-$	+1.066
	$BrO_3^-+6H^++5e=\!=\!=\frac{1}{2}Br_2+3H_2O$	+1.482
Ca	$Ca^{2+}+2e=\!=\!=Ca$	−2.868
Cl	$ClO_4^-+2H^++2e=\!=\!=ClO_3^-+H_2O$	+1.189
	$Cl_2+2e=\!=\!=2Cl^-$	+1.358
	$ClO_3^-+6H^++6e=\!=\!=Cl^-+3H_2O$	+1.451

续表

	电极反应	φ^{ϕ} /V
	$ClO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 3H_2O$	+1.47
	$HClO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + H_2O$	+1.611
	$ClO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO_2 + H_2O$	+1.214
	$ClO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons HClO_2$	+1.277
	$HClO_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons HClO + H_2O$	+1.645
Co	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+}$	+1.83
Cr	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1.232
Cu	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$	+0.153
	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	+0.342
	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	+0.522
Fe	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	−0.447
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$	+0.358
	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	+0.771
H	$2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2$	+0.000
Hg	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	+0.281
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$	+0.851
	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$	+0.920
I	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	+0.535 5
	$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$	+0.536
	$IO_3^- + 6H^+ + 5e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + 3H_2O$	+1.195
	$HIO + H^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}I_2 + H_2O$	+1.493
K	$K^+ + e \rightleftharpoons K$	−2.931
Mg	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	−2.372
Mn	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	−1.185
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$	+0.558
	$MnO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$	+1.224
	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.507
	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$	+1.679
Na	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	−2.71
N	$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0.957
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 2H_2O$	+0.803
	$HNO_2 + H^+ + e \rightleftharpoons NO + H_2O$	+0.983
	$N_2O_4 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2NO + 2H_2O$	+1.035
	$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$	+0.934
	$N_2O_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2HNO_2$	+1.065
O	$O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2$	+0.695
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.776
	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons H_2O$	+1.229
P	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + H_2O$	−0.276
Pb	$PbI_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2I^-$	−0.365
	$PbCl_2 + 2e \rightleftharpoons Pb + 2Cl^-$	−0.267 5
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	−0.126 2
	$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$	+1.455

续表

	电极反应	φ^{ϕ} /V
	$PbO_2+SO_4^{2-}+4H^++2e=\!=\!=PbSO_4+2H_2O$	+1.691 3
S	$H_2SO_3+4H^++4e=\!=\!=S+3H_2O$	+0.449
	$S+2H^++2e=\!=\!=H_2S$	+0.142
	$SO_4^{2-}+4H^++2e=\!=\!=H_2SO_3+H_2O$	+0.172
	$S_4O_6^{2-}=\!=\!=2H_2O_3^{2-}$	+0.08
	$S_2O_8^{2-}+2e=\!=\!=2SO_4^{2-}$	+2.010
Sb	$Sb_2O_3+6H^++6e=\!=\!=2Sb+3H_2O$	+0.152
	$Sb_2O_5+6H^++4e=\!=\!=2SbO^++3H_2O$	+0.581
Sn	$Sn^{4+}+2e=\!=\!=Sn^{2+}$	+0.151
V	$V(OH)_4^++4H^++5e=\!=\!=V+4H_2O$	−0.254
	$VO^{2+}+2H^++e=\!=\!=V^{3+}+H_2O$	+0.337
	$V(OH)_4^++2H^++e=\!=\!=VO^{2+}+3H_2O$	+1.00
Zn	$Zn^{2+}+2e=\!=\!=Zn$	−0.763

附录Ⅶ　碱性溶液中的标准电极电位（298 K）

	电极反应	φ^{θ}/V
Ag	$Ag_2S+2e=\!=\!=2Ag+S^{2-}$	−0.691
	$Ag_2O+H_2O+2e=\!=\!=2Ag+2OH^-$	+0.342
Al	$H_2AlO_3^-+H_2O+3e=\!=\!=Al+4OH^-$	−2.33
As	$AsO_2^-+2H_2O+3e=\!=\!=As+4OH^-$	−0.68
	$AsO_4^{3-}+2H_2O+2e=\!=\!=AsO_2^-+4OH^-$	−0.71
Br	$BrO_3^-+3H_2O+6e=\!=\!=Br^-+6OH^-$	+0.61
	$BrO^-+H_2O+2e=\!=\!=Br^-+2OH^-$	+0.761
Cl	$ClO_3^-+H_2O+2e=\!=\!=ClO_2^-+2OH^-$	+0.33
	$ClO_4^-+H_2O+2e=\!=\!=ClO_3^-+2OH^-$	+0.17
	$ClO_2^-+H_2O+2e=\!=\!=ClO^-+2OH^-$	+0.66
	$ClO^-+H_2O+2e=\!=\!=Cl^-+2OH^-$	+0.81
Co	$Co(OH)_2+2e=\!=\!=Co+2OH^-$	−0.73
	$Co(NH_3)_6^{3+}+e=\!=\!=Co(NH_3)_6^{2+}$	+0.108
	$Co(OH)_3+e=\!=\!=Co(OH)_2+OH^-$	+0.17

续表

	电极反应	φ^{ϕ} /V
Cr	$Cr(OH)_3+3e=\!=\!=Cr+3OH^-$	−1.48
	$CrO_2^-+2H_2O+3e=\!=\!=Cr+4OH^-$	−1.2
	$CrO_4^{2-}+4H_2O+3e=\!=\!=Cr(OH)_3+5OH^-$	−0.13
Cu	$Cu_2O+H_2O+2e=\!=\!=2Cu+2OH^-$	−0.360
Fe	$Fe(OH)_3+e=\!=\!=Fe(OH)_2+OH^-$	−0.56
H	$2H_2O+2e=\!=\!=H_2+2OH^-$	−0.827 7
Hg	$HgO+H_2O+2e=\!=\!=Hg+2OH^-$	+0.097 7
I	$IO_3^-+3H_2O+6e=\!=\!=I^-+6OH^-$	+0.26
	$IO^-+H_2O+2e=\!=\!=I^-+2OH^-$	+0.485
Mg	$Mg(OH)_2+2e=\!=\!=Mg+2OH^-$	−2.690
Mn	$Mn(OH)_2+2e=\!=\!=Mn+2OH^-$	−1.56
	$MnO_4^-+2H_2O+3e=\!=\!=MnO_2+4OH^-$	+0.595
	$MnO_4^{2-}+2H_2O+2e=\!=\!=MnO_2+4OH^-$	+0.60
N	$NO_3^-+H_2O+2e=\!=\!=NO_2^-+2OH^-$	+0.01
O	$O_2+2H_2O+4e=\!=\!=4OH^-$	+0.501
S	$S+2e=\!=\!=S^{2-}$	−0.476 27
	$SO_4^{2-}+H_2O+2e=\!=\!=SO_3^{2-}+2OH^-$	−0.93
	$2SO_3^{2-}+3H_2O+4e=\!=\!=S_2O_3^{2-}+6OH^-$	−0.571
	$S_4O_6^{2-}+2e=\!=\!=2S_2O_3^{2-}$	+0.08
Sb	$SbO_2^-+2H_2O+3e=\!=\!=Sb+4OH^-$	−0.66
Sn	$Sn(OH)_6^{2-}+2e=\!=\!=HSnO_2^-+H_2O+3OH^-$	−0.93
	$HSnO_2^-+H_2O+2e=\!=\!=Sn+3OH^-$	−0.909

附录Ⅷ 元 素 周 期 表

族 / 周期	ⅠA	ⅡA	ⅢB	ⅣB	ⅤB	ⅥB	ⅦB	Ⅷ	Ⅷ	Ⅷ	ⅠB	ⅡB	ⅢA	ⅣA	ⅤA	ⅥA	ⅦA	0	电子层	0族电子数
1	1 H 氢 1.00794(7)																	2 He 氦 4.002602(2)	K	2
2	3 Li 锂 6.941(2)	4 Be 铍 9.012182(3)											5 B 硼 10.811(7)	6 C 碳 12.0107(8)	7 N 氮 14.0067(2)	8 O 氧 15.9994(3)	9 F 氟 18.9984032(5)	10 Ne 氖 20.1797(6)	L K	8 2
3	11 Na 钠 22.989770(2)	12 Mg 镁 24.3050(6)											13 Al 铝 26.981538(2)	14 Si 硅 28.0855(3)	15 P 磷 30.973761(2)	16 S 硫 32.065(5)	17 Cl 氯 35.453(2)	18 Ae 氩 39.948(1)	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 39.0983(1)	20 Ca 钙 40.078(4)	21 Sc 钪 44.955910(8)	22 Ti 钛 47.867(1)	23 V 钒 50.9415(1)	24 Cr 铬 54.9961(6)	25 Mn 锰 54.938049(9)	26 Fe 铁 55.845(2)	27 Co 钴 58.933200(9)	28 Ni 镍 58.6934(2)	29 Cu 铜 63.546(3)	30 Zn 锌 63.39(2)	31 Ga 镓 69.723(1)	32 Ge 锗 72.64(1)	33 As 砷 74.92160(2)	34 Se 硒 78.96(3)	35 Br 溴 79.904(1)	36 Kr 氪 83.80(1)	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 85.4678(3)	38 Sr 锶 87.62(1)	39 Y 钇 88.90585(2)	40 Zr 锆 91.224(2)	41 Nb 铌 92.90638(2)	42 Mo 钼 95.94(1)	43 Tc 锝 (97.99)	44 Ru 钌 101.07(2)	45 Rh 铑 102.90550(2)	46 Pd 钯 106.42(1)	47 Ag 银 107.8682(2)	48 Cd 镉 112.411(8)	49 In 铟 114.818(3)	50 Sn 锡 118.710(7)	51 Sb 锑 121.760(1)	52 Te 碲 127.60(3)	53 I 碘 126.90447(2)	54 Xe 氙 131.293(6)	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 132.90545(2)	56 Ba 钡 137.327(7)	57—71 La—Lu 镧系	72 Hf 铪 178.49(2)	73 Ta 钽 180.9479(1)	74 W 钨 183.84(1)	75 Re 铼 186.207(1)	76 Os 锇 190.23(3)	77 Ir 铱 192.217(3)	78 Pt 铂 195.078(2)	79 Au 金 196.96655(2)	80 Hg 汞 200.59(2)	81 Tl 铊 204.3833(2)	82 Pb 铅 207.2(1)	83 Bi 铋 208.98038(2)	84 Po 钋 (209.210)	85 At 砹 (210)	86 Rn 氡 (222)	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 (223)	88 Ra 镭 (226)	89—103 Ac—Lr 锕系	104 Rf 𨧀* (261)	105 Db 𨨏* (262)	106 Sg 𨭆* 183.84(1)	107 Bh 𨨨* (264)	108 Hs 𨭉* (265)	109 Mt 鿏* (268)	110 Ds 𫟼* (269)	111 Uuu * (272)	112 Uub * (277)								

原子序数 ← 19 K → 元素符号
钾 → 元素名称
相对原子质量 ← 39.0983
注*的是人造元素

镧系	57 La 镧 138.9055(2)	58 Ce 铈 140.116(1)	59 Pr 镨 140.90765(2)	60 Nd 钕 144.24(3)	61 Pm 钷* (147)	62 Sm 钐 150.36(3)	63 Eu 铕 151.964(1)	64 Gd 钆 157.25(3)	65 Tb 铽 158.92534(2)	66 Dy 镝 162.50(3)	67 Ho 钬 164.93032(2)	68 Er 铒 167.259(3)	69 Tm 铥 168.93421(2)	70 Yb 镱 173.04(3)	71 Lu 镥 174.967(1)
锕系	89 Ac 锕 (227)	90 Th 钍 232.0381(1)	91 Pa 镤 231.03588(2)	92 U 铀 238.02891(3)	93 Np 镎 (237)	94 Pu 钚 (239,244)	95 Am 镅* (243)	96 Cm 锔* (247)	97 Bk 锫* (247)	98 Cl 锎* (251)	99 Es 锿* (252)	100 Fm 镄* (257)	101 Md 钔* (258)	102 No 锘* (259)	103 Lr 铹* (260)

注：1. 相对原子质量录自 1999 年国际相对原子质量表，以$^{12}C=12$ 为基准。相对原子质量的末位数的准确度加注在其后括号内。
2. 括号内数据是天然放射性元素较重要的同位素的质量数或人造元素半衰期最长的同位素的质量数。

参 考 文 献

[1] 李炳诗，廖朝东．基础化学．郑州：河南科学技术出版社，2007.
[2] 李炳诗，张学红．基础化学．武汉：华中科技大学出版社，2010.
[3] 张天蓝．无机化学．北京：高等教育出版社，2006.
[4] 刘斌．无机及分析化学．北京：高等教育出版社，2006.
[5] 刘斌．无机化学．2 版．北京：中国医药科技出版社，2010.
[6] 许善锦．无机化学．4 版．北京：人民卫生出版社，2004.
[7] 侯新初．无机化学．北京：中国医药科技出版社，2004.
[8] 魏祖期．基础化学．7 版．北京：人民卫生出版社，2008.
[9] 高琳．基础化学．北京：高等教育出版社，2006.
[10] 高职高专化学教材编写组．无机化学．3 版．北京：高等教育出版社，2006.
[11] 古国榜，李朴．无机化学．2 版．北京：化学工业出版社，2006.
[12] 刘晶莹．无机化学．北京：中国医药科技出版社，2004.
[13] 李淑华．基础化学．北京：化学工业出版社，2008.
[14] 高职高专化学教材编写组．物理化学．2 版．北京：高等教育出版社，2000.

“十二五”高职高专药学类专业规划教材

人体结构与功能（第 2 版）
微生物学与免疫学基础（第 2 版）
无机化学
有机化学
分析化学（第 2 版）
生物化学与生化药品（第 2 版）
临床医学概论（第 2 版）
中医药基础
药物化学（第 2 版）
天然药物化学实用技术
药物分析（第 2 版）
药剂学（第 2 版）
天然药物学（第 2 版）
药理学（第 2 版）
药事管理与法规（第 2 版）
医药市场营销（第 2 版）
GMP、GSP、GAP 实用技术
药品经营与管理（第 2 版）
中医药膳实用技术
基础化学实验技术
天然药物鉴定技术（第 2 版）
天然药物提取分离技术
药品检验技术（第 2 版）
药物制剂技术（第 2 版）

策划编辑　范广红　赵振华
责任编辑　张晓东
责任校对　李振方
封面设计　张　伟
版式设计　栾亚平
责任印制　张　巍

ISBN 978-7-5349-5674-4
9 787534 956744 >
定价：32.00 元