

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

# 普通化学

 **e-BOOK**  
内部资料 非卖品

## 第四版修订说明

随着经济和科技的发展、教育改革的深化，对高等学校教学内容和体系的改革提出了更高的要求，为此我们在调查研究并进行多次教学试验的基础上，修订了第三版，主要的原则是：

(1) 从中学化学的实际出发，以工科《普通化学课程教学基本要求》(修订稿)为依据。

(2) 保持《普通化学》第三版的两条主线。无机部分按金属元素化学和非金属元素化学编写，有机部分改写为有机高分子化合物。各章正文中编写有联系工科实际的专题，如能源、大气污染、水污染、金属腐蚀、金属的表面处理与加工、无机非金属材料、有机高分子材料的改性等。

(3) 保证重点，削枝强干，以利教学。各章内容提要和学习要求、正文、小结及习题等均以主要要求为中心，进行了调整、删简或充实。

(4) 贯彻我国法定计量单位。

(5) 配合正文，精选选读材料，涉及到这些内容的复习思考题、习题等仍用\*号标出，书末增加了一些主要的参考文献和《普通化学课程教学基本要求(不低于70学时)》，以利在保证满足基本要求的前提下，因材施教。

此外，还注意数据、图表和知识的更新，适当介绍一些我国的有关实际，并重视教学法的改进。

本书是在工科普通化学课程教学指导小组的指导下，结合不少兄弟院校和我校的教学经验编写的。本版修订初稿、二稿分别于1991年、1992年夏完成，先后三次在浙江大学光学仪器、化工机械、检测、制冷等专业试用。本版二稿经北京理工大学刘天和教授、东北工学院乐秀毓教授精心审阅，提出了不少宝贵意见。审稿后，根据审稿意见，作了修改。在此一并谨致谢意。

本书第四版共分八章，其中绪言及第一、二章由李明馨编写，第七章由王明华编写，第六章由宋宗箴编写，第四章由张瑜、王明华编写，第五章由周庭午编写，第三章由周永秋编写，第八章由朱远黛编写。全书由李明馨、王明华、宋宗箴负责修改、统稿。

由于编写者水平有限，书中错误及不妥之处希读者批评指正。

浙江大学普通化学教研组

1994年月

### 第三版修订说明

《普通化学》(1981年修订本)出版后,已有多数。这几年来,随着经济和科技、教育的迅速发展,化学与工程技术以及有关学科间的相互渗透也增强了。这就要求对工科普通化学的内容作出相应的充实、调整或取舍。这次修订的主要原则是:

(1) 以1983年中学化学教学大纲为依据,尽可能删减重复内容。

(2) 保持1981年版《普通化学》的体系和主线,但作了一些调整和充实。在体系上,将第一章改为热化学;原第五章至第八章改为第五章至第七章,将原子与分子结构合为第五章;无机化学按主族元素和副族元素分两章编写,晶体结构结合主族介绍,配位化合物结合副族介绍;原第九章改为第八章。在内容上,加强了化学热力学,充实了动力学的一些基础知识,扩大酸碱概念并简化有关计算,增加胶体溶液,注意物质结构理论与物质性质的联系,增加与工科有关的实例及应用。

(3) 扩大知识面,各章均增写了选读材料。对与工科实际或现代工程技术发展有关或与基本理论有关的内容作专题式的知识简介,如能源、大气污染、水污染及处理、电解的应用以及一些工程材料等等,以适应各种不同的需要。

(4) 采用我国法定计量单位。

此外,注意教学法的改进,着重阐明疑难,以利自学;适当更新了一些数据,调整并充实了一些习题。

对于某些与正文要求有关,需作进一步说明的内容,仍用小号字排印,供教师选用或学生参考;涉及到这些内容的复习思考题、习题等则用\*号标出。

本书是在工科普通化学课程教学指导小组的指导下,结合我们的教学经验编写的。本版修订初稿于1985年夏完成,同年秋在浙江大学化工机械、应用电子技术等专业试用;后又参考1985年11月工科化学课程教学指导委员会普通化学课程教学指导小组扩大会议通过的《基本要求》意见稿作了修改。

初稿经华中工学院叶康民、苏嫦、东北工学院乐秀毓等审阅。审稿后,根据审稿意见作了修改。不少兄弟院校也对本书的修订提供了许多建设性的意见。在此一并谨致谢意。

参加本书第三版编写工作的有李明馨(编写绪言及第一、二章)、刘湘兰(编写第八章)、张瑜(编写第四章)、周庭午(编写第五章)、王明华(编写第六章)、周永秋(编写第三章)、陈林根(编写第七章)。全书由李明馨负责修改、统稿。编写过程中,李博达曾参加讨论及审阅。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正。

浙江大学普通化学教研组

1986年10月

## 第二版修订说明

根据当前化学教学形势发展的需要,我教研组对1978年2月编写的工科《普通化学》一书作了较大的修改和充实,主要原则是:

(1) 基本肯定并保持1978年版《普通化学》的体系和主线。

(2) 注意与1980年中学化学教学大纲(全日制十年制学校)和教材相衔接,避免不必要的重复,并删减一些偏于专业的或与后继课程相重复的内容。

(3) 充实、提高一些内容,主要是下列三方面:引入化学热力学并提及动力学的一些基本知识;充实、提高了对一些现代物质结构理论基本要点的介绍;加强某些定量计算,初步引入一些分析化学的知识。

全书仍分九章。1978年版《普通化学》的第一章改为物质的聚集状态与溶液,第七、八两章改为第七章单质与无机化合物,新增绪言及第八章络合物。对于某些加深或加宽的内容,用小号字排印,供教师选用或学生自学;涉及到小号字部分的复习思考题、习题等则用\*号标出。书末增加习题答案及一些附表。

本书修订初稿于1979年夏完成,同年秋在浙江大学热能、内燃、低温等专业试用;后又参考1980年5月工科化学教材编审委员会扩大会议审订的《普通化学》(80学时)教学大纲,作了修改。

书稿经天津大学冯慈珍、傅恩淮,西安交通大学谢启新等同志主审,参加审稿的有工科化学教材编审委员会普通化学、无机化学编审小组的编委以及北京工业学院、成都科技大学、哈尔滨工业大学、国防科技大学、合肥工业大学、太原工学院和昆明工学院等单位代表。审稿后,根据审稿意见作了修改。不少兄弟院校也对本书的修订提供了许多建设性意见。在此一并谨致谢意。

参加本书编写工作的有李博达(编写绪言及第八章)、陈克(编写第五、六章)、李明馨(编写第二、七章)、刘湘兰(编写第一、九章)、陈时淇(编写第三章)、张瑜(编写第四章及习题答案)等同志。

由于编写者水平有限,书中错误及不妥之处希读者批评指正!

浙江大学普通化学教研组

1981年1月

## 第一版前言

普通化学是一门关于物质及其变化规律的基础课，是培养又红又专高级技术人才所必需的一门基础课。在本课程中应当系统地讲授化学基本理论和知识；运用辩证唯物主义观点阐明化学规律；贯彻理论联系实际原则，反映工科院校的特点，适当地结合工程专业并反映现代科学技术的新成就。本课程的教学目的是使学生掌握必需的化学基本理论、基本知识和基本技能；了解这些理论、知识和技能在工程上的应用；培养分析和解决一些化学实际问题的能力；培养辩证唯物主义观点；为今后学习后继课程及新理论、新技术打下比较宽广而巩固的化学基础，以适应四个现代化的需要。

本书是根据 1977 年 11 月高等学校工科基础课化学课程教材编写会议制订的《高等学校工科基础课普通化学教材编写大纲（初稿）》编写的。编写时，以马列主义、毛泽东思想为指导，努力贯彻理论联系实际的原则，教材内容力求精简，由浅入深，通俗易懂，便于自学。

本书的基本理论以化学平衡和物质结构理论为主。化学平衡理论主要用来判断化学反应进行的方向及程度；物质结构理论主要用来解释物质的物理、化学性质。叙述部分联系周期系阐明单质、化合物性质的递变规律。理论部分和叙述部分适当地穿插，以加强相互联系。

在内容安排上，化学平衡以讨论水溶液中的反应为主，兼顾气体及高温反应的平衡；叙述部分以介绍物质的通性为主，兼顾工程上某些主要的无机物和有机物的特性。在化学运算方面，通过溶液浓度、当量定律、化学平衡等必要的计算，熟悉基本运算方法，进一步巩固基本概念。在联系生产实际方面，通过工程材料、金属腐蚀及其防止、工业用水、工业用油及其处理等内容的介绍，加深对基本理论的理解和运用。

由于工科各类专业对化学知识要求不同，学生的程度亦有差异，因此使用本书时，务希结合学生实际与专业要求，加以适当增减。

参加本书编写工作的有季博达（编写第一章）、陈克（编写第五、六章）、李明馨（编写第七、八章）、刘湘兰（编写第九章）、陈时淇（编写第三章）、张瑜（编写第二、四章）等同志。由于编写人水平有限，加之时间仓促，缺点错误及不当之处希读者批评指正！

浙江大学普通化学教研组

1978 年 2 月

# 普通化学

## 绪 言

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律和变化过程中能量关系的学科。

在科学技术和生产中，化学起着重要作用，而当前科学技术发展的一个特点是各门学科之间在较高水平上的相互渗透。近几十年来，材料、能源、环境保护和安全等等均迅速发展并不断提出新的要求，这些无不与化学有关。例如，材料的研制和维护需要研究物质的组成、结构和化学变化，需要化学处理和安全防腐；而能量（如燃料燃烧所产生的热量或化学能量）的利用与转换就涉及化学热力学知识。人们面临的课题，往往需要综合运用多种学科的知识才能解决。对于工程技术人员来说，在设计、施工、生产中能否运用物质性质及其变化的化学观点，并在一定程度上考虑物质及其在特定环境中可能发生的化学变化及其影响，采取适当措施，较高水平地完成工作，这能反映出工程技术人员的素质，也是当前重要的现实问题。

化学有许多分支学科，如无机化学、有机化学、分析化学、物理化学和高分子化学以及燃料化学、环境化学、工业化学等等。普通化学作为一门基础课程，则是对化学作一整体的阐述和研讨，但可根据需要而有其侧重面。由于多数高等工业学校的不少专业无后续化学课，因此，普通化学的教学应有一定程度的独立性和完整性。

本课程的教学目的，主要是使广大工科学生在一定程度上能具有一些必需的近代化学基本理论、基本知识和基本技能，并了解这些理论知识和技能在工程实际上的应用，培养学生具有化学观点，为今后学习和工作打下一定的化学基础。

本书的内容在化学基本理论和基本知识方面主要包括热化学，化学反应的方向、程度和速率，水化学，电化学，物质结构基础以及金属元素化学，非金属元素化学，有机高分子化合物等；在联系工程实际方面主要包括能源、大气污染、水污染、金属腐蚀及防止、金属材料及表面处理、非金属材料、有机高分子材料及改性等。

在内容安排上，全书在基本理论和基本知识方面主要贯穿两条主线。前一条是从宏观的热化学开始，引入一些化学热力学和化学动力学基础，并在水化学和电化学中予以应用。后一条是从微观的物质结构基础开始，联系周期系，重点阐述一些与工科有关的典型物质的性质及应用。这两条主线，既各有其侧重面，又互有关联。同时各章均有侧重联系工程实际的专题，主要是有关能源、环境化学和材料化学方面的内容。

现代科学技术的蓬勃发展和科学知识的迅速增长，促使人们需要不断地学习和更新知识。大学阶段是学生的一个重要的学习阶段，但他们在以后的学习和工作中必然会遇到许多新的情况和课题，需要在原有的基础上，通过自学、研究、继续提高，才能有所前进、发展和创新。因此，在教学中要重视基础，并注意能力的培养；也就是通过教学，除使学生掌握知识和技能外，要十分重视培养和提高他们的自学、分析、研究、写作、创新等方面的能力。掌握知识和提高能力是相互联系、相互促进的。如何发挥教师的主导作用，同时调动学生的积极性和主动性，使学生自己成为学习的主体，这是需要深入研讨的课题。本书各章均有内容提要和学习主要要求，在主要要求中凡下面画有波纹线的要求内容均依据《普通化学课程教学基本要求（不低于 70

学时)》(见书末附录 11)写出,然后是正文,再后有各章小结。这三者是相互配合的。学生应在认真学习、有所熟悉的基础上,做好教师指定的习题。本书各章除正文外,均有一些小号字及选读材料,在保证满足基本要求的前提下,可根据不同专业及学习条件的实际情况,因材施教,进行选择、取舍或补充。或者精讲、或者自学,方式亦可灵活运用。另外,正文中的例题也用小号字。

普通化学实验是本课程不可缺少的一个重要环节(另编写有配合本书的《普通化学实验》)。通过实验课的开设,不仅可以加深、巩固并扩大学生对所学的基本理论和基本知识的理解,还可以训练基本操作技能;并培养独立操作、观察记录、分析、归纳、撰写报告等多方面的能力以及科学工作方法。



## 第一章 热化学能源

**内容提要和学习要求** 化学反应发生时，伴随有能量的变化，其形式虽有多种，但通常多以热的形式放出或吸收。燃料燃烧所产生的热量和化学反应中所发生的能量转换和利用都是能源的重要课题。本章着重讨论如何用实验方法测量化学反应的热效应和如何从理论上计算化学反应的热效应这两个问题，并适当介绍能源中的燃料。

本章学习的主要要求可分为以下几点：

(1) 了解用弹式热量计测量等容热效应 ( $q_v$ ) 的原理，熟悉  $q_v$  的实验计算法。

(2) 了解状态函数的意义。了解化学反应中的焓变在一般条件下的意义。理解等压热效应 ( $q_p$ ) 与反应中的焓变的关系。了解  $q_v$  与反应中的内能变的关系。初步掌握化学反应的标准摩尔焓变 ( $\Delta_r H_m^\ominus$ ) 的近似计算。

(3) 适当了解能源中的燃料燃烧反应的热效应。

### 1.1 反应热效应的测量

化学反应时所放出或吸收的热叫做反应的热效应，简称热效应或反应热。研究化学反应中热与其他能量变化的定量关系的学科叫做热化学。

任何物质总是和它周围的其他物质相联系着的，为了科学研究的需要，尤其在考虑诸如热化学这方面的内容时，必须规定待研究物质的范围，也就是要把被研究的对象和周围的物质隔离开来。这种被研究的对象叫做系统，系统以外的周围物质叫做环境。

系统可以通过一个边界（范围）与它的环境区分开来；这个边界可以是具体的，也可以是假想的。例如，在一只容器里研究硫酸与氢氧化钠在水溶液中的反应，通常就把含有硫酸和氢氧化钠的水溶液作为系统，而溶液以外的周围物质如容器、溶液上方的空气等作为环境。显然，这系统与环境是通过溶液的界面这个具体的边界区分开来的，如果用锌来代替氢氧化钠，锌将会与稀硫酸反应产生氢气，逸出液面而扩散到空气中。若该容器是完全密闭的，则可以将密闭在容器中的空气以及产生的氢气包括在系统内，该系统还是可以有具体的边界与环境区分开。若该容器不是密闭的，则系统与环境的边界只能是假想的。

硫酸与氢氧化钠在水溶液中发生中和反应，会放出热，使水溶液的温度升高。如果该容器是完全密闭且绝热的，又假设在容器中只有此水溶液而无空气，则一定量的硫酸和氢氧化钠将会由于反应而放出一定的热量，将被溶液所吸收而使溶液的温度升高至某一定值，即反应所放出的热量等于溶液所吸收的热量。可用下式表示：

$$\begin{aligned} q &= -c_s \cdot m_s \cdot (T_2 - T_1) \\ &= -C_s \cdot T \end{aligned} \quad (1.1)$$

式中， $q$  表示一定量反应物在给定条件下的反应热效应； $c_s$  表示溶液的比热容； $m_s$  表示溶液的质量； $C_s$  表示溶液的热容， $C_s = c_s \cdot m_s$ ； $T$  表示溶液终态温度  $T_2$  与始态温度  $T_1$  之差。对于反应热  $q$ ，负号表示放热，正号表示吸热。

比热容  $c$  的定义是热容  $C$  除以质量，即  $c = C/m$ ，国际单位制（简称 SI）基本单位为  $J \cdot Kg^{-1} \cdot K^{-1}$ ，

---

热[量]的符号也可用  $Q$ 。由于本书用  $Q$  表示反应商，选用  $q$  表示热[量]。

常用单位为  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。热容  $C$  的定义是系统吸收的微小热量  $q$  除以温度升高  $dT$ ，即  $C = q/dT$ ，热容的 SI 基本单位为  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

上述反应热的测量较简单，因为反应在水溶液中进行，反应本身不涉及气体，而且放出的热量不怎么大，可以全部被溶液所吸收。对于涉及气体的反应，或者对于反应热很大，会使系统达到高温的反应，例如燃料的燃烧，情况就较复杂。这不仅需要特制的能够耐高压的密闭容器，而且还要另有能够吸收热量的介质，如水等。常用的有弹式热量计，其主要仪器系一厚壁钢制可密闭的容器叫做钢弹，如图 1.1 所示。

测量反应热时，将已知质量的反应物（固态或液态，若需通入氧气使其氧化或燃烧，氧气按仪器说明书充到一定的压力）全部装入该钢弹内，密封后将钢弹安放在一金属（钢质）容器中，然后往此金属容器内加入足够的已知质量的水，将钢弹淹没在金属容器的水中，并应与环境绝热（图 1.1 中在金属容器与环境之间有一绝热外套）。精确测定系统的起始温度  $T_1$  后，用电火花引发反应，反应放出的热，能使系统（包括钢弹及内部物质、水和金属容器等）的温度升高。温度计所示最高读数即为系统的终态温度  $T_2$ 。

弹式热量计所吸收的热可分为两个部分：一部分是加入的水所吸收的，另一部分是钢弹及内部物质和金属容器等（简称钢弹组件）所吸收的。前一部分的热，以  $q(\text{H}_2\text{O})$  表示，仍可按式 (1.1) 计算，只是溶液换成了水，且由于是吸热，用正号表示，即

$$q(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}_2\text{O}) \cdot m(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T = C(\text{H}_2\text{O}) \cdot \Delta T$$

后一部分的热以  $q_b$  表示，钢弹及内部物质和金属容器等的热容的总和简称钢弹组件的总热容，以符号  $C_b$  表示，则

$$q_b = C_b \cdot \Delta T$$

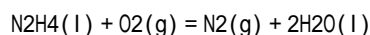
显然，反应所放出的热等于水所吸收的热和钢弹组件所吸收的热，从而可得：

$$\begin{aligned} q &= - \{ q(\text{H}_2\text{O}) + q_b \} \\ &= - \{ C(\text{H}_2\text{O}) \Delta T + C_b \Delta T \} = - C \Delta T \quad (1.2) \end{aligned}$$

常用燃料如煤、天然气、汽油等的燃烧反应热均可按此法测得（见 1.4 节）。这里介绍一种火箭燃料联氨（又称为胂， $\text{N}_2\text{H}_4$ ）燃烧反应热的测量。

例 1.1 将  $0.500\text{gN}_2\text{H}_4(l)$  2t000048\_0007\_0 在盛有  $1210\text{gH}_2\text{O}$  的弹式热量计的钢弹内（通入氧气）完全燃烧尽。系统的热力学温度由  $293.18\text{K}$  上升至  $294.82\text{K}$ 。已知钢弹组件在实验温度时的总热容  $C_b$  为  $848\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ 。试计算在此条件下联氨完全燃烧所放出的热量。

解：联氨在空气或氧气中完全燃烧的反应为



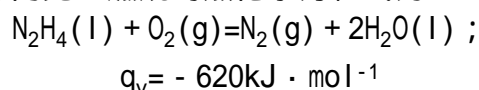
已知水的比热容为  $4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，根据式 (1.2)，对于  $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$  来说，

$$\begin{aligned} q &= - \{ C(\text{H}_2\text{O}) \Delta T + C_b \Delta T \} = - \{ C(\text{H}_2\text{O}) + C_b \} \Delta T \\ &= - (4.18\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1210\text{g} + 848\text{J} \cdot \text{K}^{-1})(294.82\text{K} - 293.18\text{K}) \\ &= - 9690\text{J} = - 9.69\text{kJ} \quad 2t000048_0007_1 \end{aligned}$$

注意：式 (1.2) 中的  $q$  是指一定量反应物在给定条件下的反应热；显然，此热量与所用反应物的质量有关。上例所测得的热量  $-9.69\text{kJ}$  是对  $0.500\text{gN}_2\text{H}_4$  而言的，也可用  $-9.69\text{kJ}/0.500\text{g}(\text{N}_2\text{H}_4)$  表示。若要以  $1\text{molN}_2\text{H}_4$  计，则可乘以  $\text{N}_2\text{H}_4$  的摩尔质量  $M(\text{N}_2\text{H}_4) = 32.0\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，即

$$q = \frac{-9.69\text{kJ}}{0.500\text{g}} \times 32.0 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 620\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

化学反应与热效应的关系常用热化学方程式表示之。由于反应的热效应与反应时的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态有关，所以在写热化学方程式时，通常应标明反应的温度、压力以及反应物、生成物的量和聚集状态。应当指出，同一反应可以在定容或定压条件下进行；前者如在上述弹式热量计内进行，后者如在敞口容器中进行，此时反应的热效应可分为等容(或定容)热效应与等压(或定压)热效应，分别以  $q_v$  与  $q_p$  表示。例如，上述联氨在弹式热量计内完全燃烧的热化学方程式为

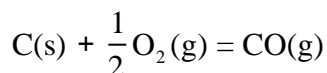


它表明在实验温度和定容条件下，联氨完全燃烧时每摩尔  $[\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$  放出 620kJ 的热。

## 1.2 反应热效应的理论计算

### 1.2.1 盖斯定律

用上述实验方法测量反应的热效应，有两个问题值得提出。第一，所测得的反应热效应是  $q_v$  而不是  $q_p$ 。但化学反应通常是在常压下进行的，则等压热效应可如何求得？第二，有些反应的热效应，包括新设计反应时所需要的反应热效应，难以直接用实验测得，则这些反应的热效应又如何可得知？例如，在煤气生产过程中，下列反应是很重要的。



工厂设计或工艺改革时需要该反应的热效应数值，而实验很难测定，因为由单质碳与氧不能直接生成纯粹的一氧化碳，总会有一些二氧化碳生成。

先讨论第二个问题。

1840年盖斯(G. H. Hess)从分析定压下反应热效应的实验结果，总结出**一条重要定律**：总反应的热效应只与反应的始态和终态(包括温度、反应物和生成物的量及聚集状态等)有关，而与变化的途径无关。此定律适用于定压或定容条件下。据此，可计算一些很难直接用或尚未用实验方法测定的反应热效应。例如，在 101.325kPa 和 298.15K 下，1mol C(石墨)完全燃烧生成  $\text{CO}_2(\text{g})$ ，可以有两种途径，如图 1.2 中的(1)及(2) + (3)。

在 SI 中，用到物质的量 ( $n$ ) 和它的单位摩尔 (mol) 时，应将基本单元指明。基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子，或是这些粒子的特定组合。基本单元可以简称单元，如  $\text{H}$ ,  $2\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ,  $(2\text{H}_2 + \text{O}_2)$  等。 $[\text{N}_2\text{H}_4(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})]$  是这一反应的基本单元(见 1.2.3 节)。

也有定压燃烧热量计(如火焰热量计)，测得的是  $q_p$  而不是  $q_v$ ，可参阅参考文献[4]。

盖斯是瑞士籍俄国化学家。因此他的原名有用俄文表示的，也有用英文表示的。

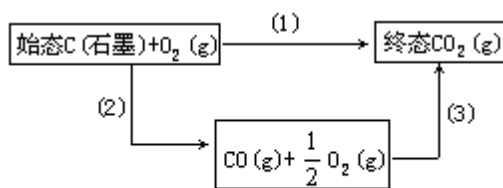


图 1.2  $C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$  反应热的计算

途径(1)：一步反应，即反应(1)，将 1mol C(石墨) 直接完全燃烧成  $CO_2(g)$ ， $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$ ，其反应热效应为

$$q_{p,1}(298.15K) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (可测知)}$$

途径(2)：分步反应，先假设 1mol C(石墨) 不完全燃烧但均成为  $CO(g)$ ，

$C(\text{石墨}) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ ，即反应(2)，其反应热效应为

$$q_{p,2}(298.15K) \text{ (难以直接测知)}$$

然后再由  $CO(g)$  完全燃烧成为  $CO_2(g)$ ， $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$ ，即反应

(3)，其反应热效应为

$$q_{p,3}(298.15K) = -283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ (可测知)}$$

根据盖斯定律，可得：

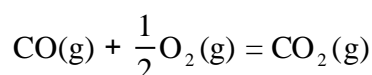
$$q_{p,1}(298.15K) = q_{p,2}(298.15K) + q_{p,3}(298.15K)$$

$$q_{p,2}(298.15K) = q_{p,1}(298.15K) - q_{p,3}(298.15K)$$

$$= \{ (-393.5) - (-283.0) \} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

上述计算表明，石墨不完全燃烧生成  $CO(g)$  时所放出的热量  $q_{p,2}$  只有石墨完全燃烧生成  $CO_2(g)$  时所放出的热量  $q_{p,1}$  的 1/4 多一些，从而可以理解使燃料完全燃烧的经济意义。但这需设计出不同的途径，较为麻烦。可以根据盖斯定律，用另一种更为简捷的方法来计算反应热效应，将在后面介绍。对于第一个问题，涉及  $q_v$  与  $q_p$  的相互关系，主要有两种情况。一种情况较简单，在反应中没有气态物质参加或生成（例如溶液中的酸碱中和反应），或者虽有气态物质参加或生成，但气体反应物的化学计量数之和等于气体生成物的化学计量数之和（例如石墨完全燃烧与  $O_2$  化合生成  $CO_2$  的反应）。此时系统的总体积及总压力一般可认为没有发生改变。这就是说，反应可认为是在定容和定压的条件下进行的，反应的热效应既是等容热效应  $q_v$ ，也是等压热效应  $q_p$ 。另一种情况较复杂，气体反应物的化学计量数之和不等于气体生成物的化学计量数之和。例如



或  $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$

如果反应是在弹式热量计内进行的，所测定的反应热效应为等容热效应  $q_v$ 。如果反应是在敞口容器中（可认为是在通常大气压力的定压条件下）进行的，则反应热效应为等压热效应  $q_p$ 。前者系统没有体积的改变；而后者系统则有体积的改变。在上例中，系统将向环境作压缩功或环境将向系统作膨胀功。

膨胀功和压缩功可总称为体积功，在定压时可简单地以  $-p \Delta V$  表示之， $\Delta V$  指系统体积的改变(负号和  $\Delta V$  的意义将在后面介绍)。显然，此时反应的  $q_v$  与  $q_p$  不会相等；另外，也表示反应发生时伴随的能量变化可有多种转换的形式，而不能仅藉热量的形式来解决。要了解这类问题，就需要研究化学反应(又称为化学变化)中能量的转换和传递问题。

研究在化学变化和物理变化中伴随发生的能量转换和传递的学科是化学热力学，简称热力学。本章只讨论与热化学密切有关的能量守恒定律。

### 1.2.2 能量守恒定律

在任何过程中能量是不会自生自灭的，只能从一种形式转化为另一种形式，在转化过程中能量的总值不变，这就是能量守恒定律，又称为能量守恒与转化定律。燃料燃烧、酸碱中和时都放出热，这些热量是从哪里来的？碳酸钙、氧化汞的分解需要吸收热，这些热量又到哪里去了？热是能的一种转换和传递形式，在吸热反应中所吸收的热转换为系统物质内部的能，而在放热反应中所放出的热则是由系统物质原有的内部的能部分转变而来的。系统内各种物质的微观粒子都在不停地运动和相互作用着，以各种形式的能表现出来，如分子平动能、分子转动能、分子振动能、分子间势能、原子间键能、电子运动能、核内基本粒子间核能等。系统内部这些能的总和叫做系统的内能或热力学能，以  $U$  表示。在化学变化或物理变化发生时，常伴随有系统与环境之间的能量转换和传递，且是以热和功(除热以外的其他形式传递的能，如体积功、电功等均称为功)的形式表现出来的。这种能量转换和传递的结果必然会导致系统内能的变化。

要了解系统变化中所发生的能量转换关系，就需要确定系统的状态——始态和终态。所谓系统的状态就是指用来描述这个系统的诸如温度、压力、体积、质量和组成等物理性质和化学性质的总和。当这些性质都有确定值时，就说系统处于一定的状态。以  $\text{CO}_2$  气体的系统为例，要描述它的状态，通常可用给定的压力  $p$ (如  $p=101.325\text{kPa}$ )、体积  $V$ (如  $V=24.5\text{dm}^3$  或  $\text{L}$ )、温度  $T$ (如  $T=298.15\text{K}$ )和物质的量  $n$ ( $n$  等于质量被摩尔质量除的商)来描述。用来描述系统状态的这些个别性质或物理量叫做状态函数。它们决定于状态本身，而与变化过程的具体途径无关。

状态函数的这一称谓是由于描述系统的个别物理量可用其他物理量的函数关系式来表示。例如， $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  均是物理量，对于理想气体，根据理想气体方程式：

$$pV=nRT \quad (1.3)$$

$P$  可用下列物理量的函数关系式来表示：

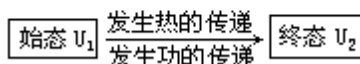
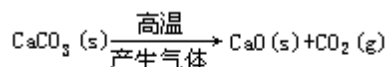
$$P = nRT/V$$

式中， $R$  是比例常数，叫做摩尔气体常数，目前最佳值为  $(8.314510 \pm 0.000070)\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

上述  $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $n$  等是常用的状态函数，但没有一个是能量的状态函数。系统的内能( $U$ )是状态函数，且是一种能量的状态函数。由于物质结构的复杂性和内部微观粒子相互作用的多样性，系统物质内能的绝对值还难以确定。但系统内能的变化可以通过热和功来确定。在实际应用中只要知道系统内能

的变化值就可以了。

如果有一系统处于某一状态，具有一定的内能，以  $U_1$  表示，环境与系统发生了一定量热  $q$  的传递和一定量功  $w$  的传递，这个系统终止于另一种状态，其内能由  $U_1$  变成  $U_2$ 。以  $\text{CaCO}_3$  热分解为例，可简单表达如下：



反应中反应物减少，常用负号(-)表示，生成物增加，常用正号(+)表示。因此反应中系统的内能变  $U = -U_1 + U_2 = U_2 - U_1$ ，而热和功的传递则分别用  $q$  和  $w$  表示。根据能量守恒定律，可得

$$U = q + w \quad (1.4)$$

$U$  简称(反应的)内能变。  $U$  的具体数值可为正(+)值或负(-)值；与  $q$  的正、负号表示相仿，环境向系统作功(即系统接受功)时，  $w$  为正值，系统向环境作功时，  $w$  为负值。例如，对于  $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightarrow \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的反应，系统向环境作了体积功(以  $w$  表示)，  $w$  为负值，而该反应是吸热的，  $q$  为正值。

功的形式有多种，这里只讨论体积功  $w$  与反应热效应的关系。

#### 1. 定容或定压下只作体积功的反应或过程

(1) 若在定容条件下(如在弹式热量计内)，由于反应或过程中系统的体积不变即  $\Delta V = 0$ ，也就是说，系统与环境之间未产生体积功，即  $w = 0$ 。而此时的反应热效应为等容热效应，即  $q = q_v$ ，则式(1.4)变为

$$U = U_2 - U_1 = q_v \quad (1.5)$$

反应中系统内能的变化( $U$ )在数值上等于等容热效应  $q_v$ 。

(2) 若在定压条件下(通常在大气压力下敞口容器中进行的反应可认为属此)，不少涉及气体的化学反应会发生很大的体积变化(从  $V_1$  变到  $V_2$ )，因此可认为反应系统与环境之间产生了体积功  $w$ ，而此时的反应热效应可认为是等压热效应  $q_p$ ，则式(1.4)变为

$$U = q_p + w$$

令  $H = U + pV$ ，在定压条件下

$$H = U + pV \quad (pV) = U + p \Delta V$$

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

比较  $U = q_p + w$  与  $U = H - p \Delta V$ 。若反应中无体积功，即  $w = 0$ ， $\Delta V = 0$ ，则该两式分别变为  $U = q_p$  与  $U = H$ 。由此可见

$$q_p = H_2 - H_1 \quad (1.6)$$

而  $w = -p \Delta V = -p(V_2 - V_1)$

$H$  叫做系统的焓。 $\Delta H$  是反应或过程中系统的焓的变化，简称(反应的)焓变。由于  $U$ 、 $p$ 、 $V$  等性质都是系统的状态函数， $H$  是  $U$  和  $p$ 、 $V$  的一种组合形式，当然也是系统的状态函数。由式(1.6)可知，一般反应的焓变  $\Delta H$  在数值上等于等压热效应  $q_p$ ，同盖斯定律所得的结论一致，它只与系统的始态和终态有关而与反应的过程无关。

如果系统从环境吸热，则  $\Delta H$  为正值，如果系统向环境放热，则  $\Delta H$  为负

值。

对于反应中  $U$ 、 $H$ ，按我国国家标准应以反应的摩尔内能变  ${}_rU_m$ 、摩尔焓变  ${}_rH_m$  表达，基本单位均为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，下角标  $r$  代表化学反应， $m$  与名称中的摩尔的(molar)相应。为便于当前教学，本书仍按习惯简写为内能变  $U$ 、焓变  $H$ 。据此，反应中体积功应为

$$W = -p \Delta V_m = -p(V_{m,2} - V_{m,1})$$

式中， $\Delta V_m$  表示摩尔体积变化，基本单位为  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若  $P$  的单位用  $\text{kPa}$ ，则  $W$  的基本单位为  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

## 2. 定温定压下只作体积功的反应或过程

有气体参加或生成气体时，若将气体看作理想气体，则根据理想气体  $PV=nRT$  方程式对于反应： $aA(g)+bB(g)=gG(g)+dD(g)$  中任一气体来说，

$$PV=nRT$$

或

$$pV_m=p(V/n)=RT$$

当系统的温度和压力不变时，化学反应方程式两边所发生的摩尔体积变化( $\Delta V_m$ )决定于化学反应方程式中气态物质的化学计量数的变化( $\Delta \nu$ )。

$$p \Delta V_m = \Delta \nu \cdot RT$$

式中， $\Delta \nu = (g+d)-(a+b)$ ，均为纯数，是无量纲的。

从而可得：

$$W = -p \Delta V_m = -\Delta \nu \cdot RT \quad (1.7)$$

$$U = q_p + w = q_p - p \Delta V_m$$

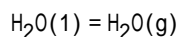
或

$$U = H - \Delta \nu \cdot RT \quad (1.8)$$

注意：化学反应过程中固体与液体的体积改变(与气体的相比)不大，在  $\Delta \nu$  中均不计入。

例 1.2 在 100 和 101.325kPa 下，由 1mol  $\text{H}_2\text{O}(l)$  汽化变成 1mol  $\text{H}_2\text{O}(g)$ 。在此汽化过程中  $H$  和  $U$  是否相等？若  $H$  等于  $40.63\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则  $U$  为多少？

解：该汽化过程：



是在定温定压和只做体积功的条件下进行的。根据式(1.8)

$$U = H - \Delta \nu \cdot RT$$

$$\begin{aligned} U &= \{ 40.63 - (1 - 0) \times \frac{8.314}{1000} \times (273 + 100) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= \{ 40.63 - 3.10 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 37.53\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

在通常情况下，反应或过程的体积功的绝对值小于  $5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，例 1.2 中的体积功  $w = U - H = -3.10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，也就是说  $U$  与  $H$  之间的差别在数值上是很小的。若  $H$  数值较大，则  $H \approx U$ 。

化学热力学表明，理想气体作等温膨胀时，其内能不变。据此，对于在定温定压下只作体积功的一般反应(或过程)来说，式(1.8)中的  $U$  数值，虽然与式(1.5)中的条件有所不同，但仍可用  $q_v$  代入来进行估算，则可得

$$q_v = q_p - p \Delta V_m = q_p - \Delta \nu \cdot RT \quad (1.9)$$

由于化学反应通常是在常压下进行的，就反应热效应来说， $H$  将比  $U$  更具有实际意义。用弹式热量计所测定的反应热效应常为  $q_v$ ，有时就需要通过计算而求得  $q_p$  或  $H$ 。加之有些反应热效应不能直接或尚未用实验测定，而用前面所说的盖斯定律的方法，需设计不同的途径，用已知反应的热效应来计算，不仅不经济，且不方便。如果我们能确定系统各物质的焓值，就可以用之来计算反应的焓变。

### 1.2.3 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

## 1. 物质的标准摩尔生成焓

与内能(U)相似,各物质的焓(H)的绝对值也是难以确定的。但在实际应用中人们关心的是反应或过程中系统的焓变( $\Delta H$ )。为此人们采用了相对值的办法,即规定了物质的相对焓值。

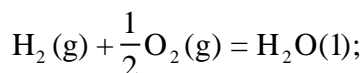
由于焓的数值会随具体条件的不同而有所改变,在化学热力学中规定压力为标准压力  $P^\ominus$  (在气体混合物中,系指各气态物质的分压均为标准压力  $p^\ominus$ ) 或溶液中溶质(如水合离子或分子)的浓度(确切地说应为有效浓度或活度)均为标准浓度  $c^\ominus$  的条件为标准条件。若某物质或溶质是在标准条件下就称之为处于标准状态。

按国标号 GB3102.8 - 92 物理化学和分子物理学的量和单位,标准压力  $P^\ominus$  一般选择为 100kPa。对于纯液体 B 或纯固体 B,标准状态是指在标准压力  $P^\ominus$  时看作理想的纯液体 B 或纯固体 B。对于溶液中的溶质 B,标准状态是指在标准压力  $P^\ominus$  和标准质量摩尔浓度  $m^\ominus$  (即上述标准浓度)时看作理想的溶质 B。

考虑到目前的实际情况,本书所采用手册的数据,绝大部分是在 101.325kPa 压力下的,所以标准压力  $P^\ominus$  仍取 101.325kPa(标准浓度  $c^\ominus$  取  $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )。

关于单质和化合物的相对焓值(见书末附录 3),规定在标准条件下由指定的单质生成单位物质的量的纯物质时反应的焓变叫做该物质的标准摩尔生成焓;通常选定温度为 298.15K,作为该物质在此条件下的相对焓值,以  ${}_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$  表示,本书仍按习惯简写为标准生成焓  ${}_f H(298.15\text{K})$ , 标 $\ominus$ 代表“标准”(可读作“标准”),下角标 f 代表“生成”。

以在此条件下氢气和氧气作用生成液态  $\text{H}_2\text{O}$  的反应为例:



$${}_f H(298.15\text{K}) = -285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$  的标准生成焓  ${}_f H(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K})$  为  $-285.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。而任何指定的单质的标准生成焓为零,实际上也就是把在此条件下指定的单质的相对焓值作为零。

关于水合离子的相对焓值(见书末附录 4),规定以水合氢离子的标准摩尔生成焓为零;通常选定温度为 298.15K,称之为水合  $\text{H}^+$  离子在 298.15K 时的标准摩尔生成焓,以  ${}_f H_m^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$  表示,本书正文中仍按习惯简写为标准生成焓  ${}_f H(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K})$ , 即

$${}_f H(\text{H}^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) = 0$$

式中 aq 是拉丁字 aqua(水)的缩写,  $\text{H}^+(\text{aq})$  表示水合氢离子。

据此,可以获得其他水合离子在 298.15K 时的标准生成焓。

## 2. 反应的标准摩尔焓变

在标准条件下反应或过程的摩尔焓变叫做反应的标准摩尔焓变,以  ${}_r H_m^\ominus$  表示,本书正文中仍按习惯简写为标准焓变  ${}_r H$ 。

根据盖斯定律和标准生成焓的定义,可以得出关于 298.15K 时反应标准焓变  ${}_r H(298.15\text{K})$  的一般计算规则。

$${}_r H(298.15\text{K}) = \sum \{ {}_f H(298.15\text{K}) \}_{\text{生成物}}$$

---

通常是在所选择的温度  $T$  和压力  $P (=P^\ominus)$  时的最稳定的形式。



$$- \{ \sum_f H^\circ(298.15\text{K}) \}_{\text{反应物}} \quad (1.10)$$

反应的标准焓变等于各生成物的标准生成焓乘以化学计量数的总和减去各反应物的标准生成焓乘以化学计量数的总和。

这可设想如图 1.3 所示的循环而求得(读者可自推导之)。

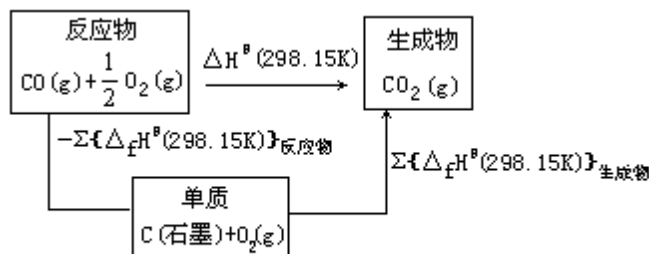


图1.3  $\text{CO}(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g})$  反应标准焓变的计算

对于某一个反应： $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$ ，在 298.15K 时反应的标准焓变  $H^\circ(298.15\text{K})$  可按下式求得。

$$H^\circ(298.15\text{K}) = \{ g \sum_f H^\circ(\text{G}, 298.15\text{K}) + d \sum_f H^\circ(\text{D}, 298.15\text{K}) \} - \{ a \sum_f H^\circ(\text{A}, 298.15\text{K}) + b \sum_f H^\circ(\text{B}, 298.15\text{K}) \} \quad (1.11)$$

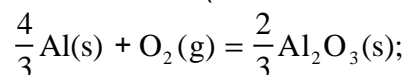
应用此公式时应注意：

(1)  $H^\circ$  的计算是系统终态的  $\sum_f H^\circ$  值减去始态的  $\sum_f H^\circ$  值，切勿颠倒。

(2) 公式中应包括反应中所涉及的各种物质，并需考虑其聚集状态。

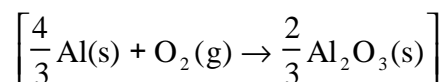
(3) 公式中应包括反应方程式中的化学计量数  $g$ 、 $d$ 、 $a$ 、 $b$ ，不要遗漏。

$H^\circ$  的数值与反应方程式的写法(方程式中的化学计量数)有关。例如：

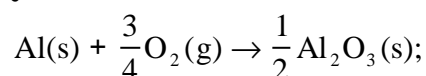


$$H^\circ(298.15\text{K}) = -1117.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

它表明在 298.15K 和标准条件下，按上述化学反应(计量)方程式进行每摩尔反应：

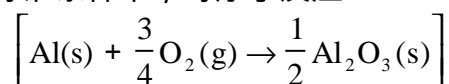


放出 1117.1kJ 的热量。



$$H^\circ(298.15\text{K}) = -837.9 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

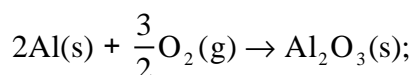
它表明在 298.15K 和标准条件下，每摩尔反应：



放出 837.9kJ 的热量。

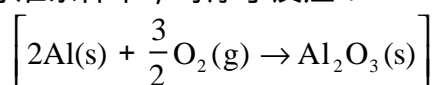
反应  $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$  也可表示为  $-a\text{A} - b\text{B} + g\text{G} + d\text{D} = 0$  或  $-v_a\text{A} - v_b\text{B} + v_g\text{G} + v_d\text{D} = 0$  或  $\sum \nu_i \text{A}_i = 0$ ，即生成物的化学计量数用正号，反应物的用负号。而式(1.11)则写作  $\sum \nu_i H^\circ(298.15\text{K}) = 0$ 。

较确切地说是：它表明在 298.15K 和标准条件下，按上述化学反应(计量)方程式进行每摩尔的反应进度时，放出 1117.1kJ 的热量。对于一般反应，反应进度  $\xi$  的定义是  $d\xi = dn_B/v_B$ 。这涉及反应变化所转移的量，与化学反应(计量)方程式的写法有关。 $\xi = 1\text{mol}$  时，我们说进行了 1mol 反应。



$$\Delta H (298.15\text{K}) = -1675.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

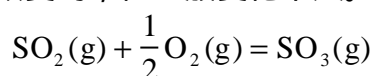
它表明在 298.15K 和标准条件下，每摩尔反应：



放出 1675.7kJ 的热量。

因此，在写  $\Delta H (298.15\text{K})$  的数值时，应指明与之相应的反应方程式。

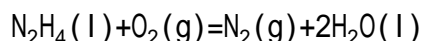
(4) 由于有的生成反应是吸热反应，而有的则是放热反应，所以各种物质的  $\Delta_f H (298.15\text{K})$  的数值有的是正值，有的是负值。运算过程中，正负号不可疏忽。(5) 物质的标准生成焓是相对焓值，但不影响反应焓变的计算(可通过盖斯定律来予以理解)。(6) 如果系统温度不是 298.15K，而是其他温度，则反应的  $\Delta H$  是会有些改变的，但一般变化不大。例如，下列反应：



$\Delta H (298.15\text{K})$  为  $-98.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，而  $\Delta H (873\text{K})$  为  $-96.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在近似估算中，往往就近似地将  $\Delta H (298.15\text{K})$  作为其他温度 T 时的  $\Delta H (T)$ 。

**例 1.3** 试用标准生成焓的数据，计算联氨( $\text{N}_2\text{H}_4$ )在空气或氧气中完全燃烧时反应的标准焓变  $\Delta H (298.15\text{K})$ 。

**解：**写出有关的反应方程式，并在各物质下面标出其标准生成焓(查书未附录 3)的值。



$$\Delta_f H (298.15\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 50.63 \quad 0 \quad 0 \quad -285.83$$

根据式(1.10)，得

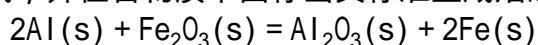
$$\begin{aligned} \Delta H (298.15\text{K}) &= \{ \Delta_f H (\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + 2 \Delta_f H (\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) \} \\ &\quad - \{ \Delta_f H (\text{N}_2\text{H}_4, \text{l}, 298.15\text{K}) + \Delta_f H (\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &= \{ 0 + 2 \times (-285.83) - 50.63 - 0 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 622.29\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此计算值可与例 1.1 中用弹式热量计所测得的反应热  $q_v$  为  $-620\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  相对比(为什么?)。若燃烧产物  $\text{H}_2\text{O}$  以气态计，则计算结果又如何?能否与所测得的  $q_v$  相对比(为什么?)。

一些氧化还原反应也会放出大量热。例如，将金属铝粉和三氧化二铁(或四氧化三铁)的混合物(称为铝热剂)点火时，铝将使三氧化二铁还原成铁，反应放出大量的热(温度可达 2000 以上)能使铁熔化，而应用于诸如钢轨的焊接。可利用标准生成焓的数据计算这一反应的  $\Delta H (298.15\text{K})$ 。

**例 1.4** 试计算铝粉和三氧化二铁的反应的  $\Delta H (298.15\text{K})$ 。

**解：**写出有关的化学方程式，并在各物质下面标出其标准生成焓的值。



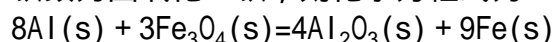
$$\Delta_f H (298.15\text{K}) / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad 0 \quad -824.2 \quad -1675.7 \quad 0$$

根据式(1.11)，得

$$\Delta H (298.15\text{K}) = \{ \Delta_f H (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15\text{K}) + 2 \Delta_f H (\text{Fe}, \text{s}, 298.15\text{K}) \}$$

$$\begin{aligned}
& - \{ 2 \quad fH (\text{Al}, \text{s}, 298.15\text{K}) + \quad fH (\text{Fe}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15\text{K}) \} \\
& = \{ (-1675.7) + 0 - 0 - (-824.2) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-2} \\
& = -851.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-2}
\end{aligned}$$

若将三氧化二铁改为四氧化三铁，则化学方程式为



可求得  $H(298.15\text{K}) = -3347.6 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

注意：由于所涉及的这两个给出的化学方程式的写法不同，不能直接比较这两个反应的  $H(298.15\text{K})$  值。为了进行对比，通常均以与同一对比标准如  $1\text{mol Al}(\text{s})$  的反应式来表达，可分别将上述两个反应的  $H(298.15\text{K})$

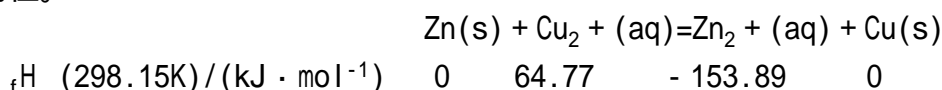
乘以  $\frac{1}{2}$  和  $\frac{1}{8}$  (为什么?)，从而得到  $-425.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  和  $-418.45 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，

基本相仿。

上述对比原则也适用于 6.1 节中单质活泼性(与  $\text{O}_2$  反应)的对比[见表 6.1，对比标准为  $1\text{mol O}_2(\text{g})$ ]。

例 1.5 试用标准生成焓的数据，计算反应： $\text{Zn}(\text{s}) + \text{Cu}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$  的  $H(298.15\text{K})$ ，并简单说明其意义。

解：在反应方程式中各物质下面标出其标准生成焓(查书末附录 3 及 4) 的值。



根据式(1.11)，得

$$\begin{aligned}
H(298.15\text{K}) & = \{ \quad fH (\text{Zn}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) + \quad fH (\text{Cu}, \text{s}, 298.15\text{K}) \} \\
& = \{ \quad fH (\text{Zn}, \text{s}, 298.15\text{K}) + \quad fH (\text{Cu}^{2+}, \text{aq}, 298.15\text{K}) \} \\
& = \{ (-153.89) + 0 - 0 - 64.77 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
& = -218.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

这表明该氧化还原反应能放出相当大的能量，在电池反应中这部分能量与反应的电功有着一定的转换关系(但两者的数值并不相等，见第四章)。

如何合理使用反应热或化学反应所放出的能量是科技工作者所关心的问题。在下节能源及第四章电化学中将作简单介绍。

### 1.3 能源

能源是指能够向人们提供能量的自然资源。能源的形式有多种，如燃料、核能、太阳能、水力、地热、风能、潮汐能等等；其中燃料的燃烧涉及一般化学反应的热效应，而核能与太阳能则涉及原子核反应的热效应。这里简单介绍有关燃料的一些情况、热量大小、存在问题和可能发展的前途等，以资比较并扩大视野[1]。

#### 1.3.1 煤炭

我国是以煤炭为主要能源的国家，60 年代以来，石油工业迅速发展，煤炭所占能源消费量的比例逐渐下降，但仍保持其优势地位。1949 年我国原煤产量仅 0.320 亿吨，居世界第 10 位；1986 年原煤产量达到 8.90 亿吨，上升到世界第 2 位；1990 年增到 10.9 亿吨。

煤炭通常指天然存在的泥煤、褐煤、烟煤和无烟煤以及人工产品木炭、

焦炭、煤球等。我国原煤产量以烟煤为主，1985年烟煤占总产量的75.4%、无烟煤占20.9%、褐煤占3.7%。

煤的主要成分是碳、氢、氧三种元素，还有少量氮、硫、磷和一些稀有元素。煤中还含有泥、砂等矿物杂质和水分。

碳(以石墨计)在298.15K时完全燃烧的热化学方程式为  $C(\text{石墨}) + O_2(g) = CO_2(g)$ ； $H(298.15K) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  对于1.000g碳(石墨)来说， $H(298.15K) = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。但原煤中含有的氢，燃烧时与氧化合生成水，也产生热。用热量计测定煤完全燃烧时发生的热量叫做高发热值；扣除水蒸发(汽化)热(即生成物  $H_2O$  以气态计)所得的热量叫做低发热值。表1.1中列出一些煤炭的成分和高发热值。

表 1.1 煤炭的成分和高发热值

种类	质量分数 w/%			高发热值 $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
	C	H	O	
木材	50	5	45	20900
泥煤	57	5	38	24300
褐煤	62	5	33	21300
褐煤	70 ~ 78	5 ~ 6	13 ~ 24	24300 ~ 30500
烟煤	80 ~ 90	5 ~ 6	3 ~ 11	30500 ~ 36800
无烟煤	90 ~ 92	4	3 ~ 4	30500 ~ 35600

注：摘自参考文献[2]第15页(单位自  $\text{Kcal} \cdot \text{kg}^{-1}$  换算为  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

从表1.1中可以看出，通常煤完全燃烧所放出的高发热值约为  $30000 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$  或  $30 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

氧、硫、磷是煤中的有害成分。氧化合(消耗)煤中碳、氢可燃成分。硫燃烧变成  $SO_2$ 、 $SO_3$  和  $H_2S$  等有害气体，腐蚀燃烧室，污染大气。炼焦煤中的硫会转入焦炭，用于冶炼会降低钢铁质量。煤炭按含硫的质量分数  $w$  可分为四类：低硫煤， $w(S) < 1.5\%$ ；中硫煤， $w(S) = 1.5\% \sim 2.5\%$ ；高硫煤  $w(S) = 2.5\% \sim 4.0\%$ ；富硫煤， $w(S) > 4\%$ 。我国煤的含硫的质量分数多数为  $0.5\% \sim 3.0\%$ ，低的小于  $0.2\%$ ，最高达  $5\%$ 。华北、华东地区浅部煤层硫分低，但深层则硫分较高，南方煤田的硫分一般较高。

含磷过多的煤不适用于炼铁，以免进入钢铁使之发脆。我国煤的含磷量都较低，一般  $w(P) = 0.001\% \sim 0.1\%$ ，最高不到  $1\%$ ，大都符合  $0.05\%$  以下的工业要求。

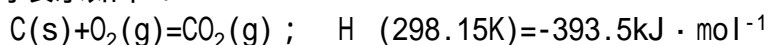
世界上煤的蕴藏量远较石油和天然气的丰富。据估计如果改为以燃煤为主的经济体制，全世界所需的能量可以用不少世纪。

煤的最大缺点是固体燃料，燃烧反应速率慢，利用效率低，且不适用于多数运输业(尤其是汽车)的需求。此外，燃烧煤时还会产生二氧化硫这类有毒的气体，将导致严重的大气污染。解决的办法是将煤炭转变为汽化燃料或液化燃料。在我国，煤蕴藏量很丰富，尤其应注意这一问题。煤炭汽化和液化方法有几十种。产品类别也众多。下面简单介绍几种煤炭的汽化燃料和液化燃料。

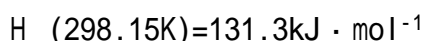
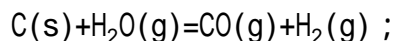
按国家标准，用下角标 c 表示燃烧反应。所以严格地说，应写成  $(298.15K) = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  及  $ch(298.15K) = -32.8 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ， $ch$  是标准比燃烧焓。本书均简化为  $H$ 。

### 1. 水煤气

这主要是以空气加水蒸气作为汽化剂的方法。将空气通过装有灼热焦炭(隔绝空气加热煤所产生的含碳量很高的残余物)的塔柱,会发生放热反应,主要反应可表示如下:

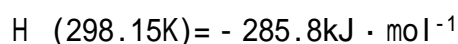
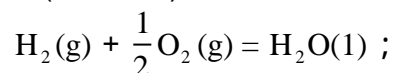
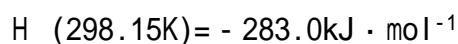
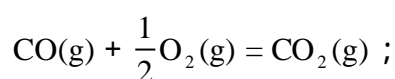


放出的大量热可使焦炭的温度上升到约 1500 。切断空气,将水蒸气通过热焦炭,发生下列反应:



(这里反应的标准焓变均按石墨 298.15K 时的计。)生成了所谓的水煤气。由于这一反应是吸热的,焦炭的温度将逐渐降低,因此这一方法需要间歇操作。

水煤气中的 CO 和 H<sub>2</sub> 完全燃烧时可放出大量热。

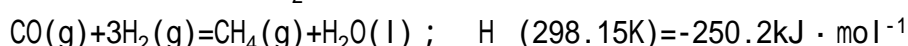


水煤气的缺点是 CO 有剧毒,用空气进行碳-氧反应,由于产生的煤气被空气中的 N<sub>2</sub> 稀释而使煤气的高发热值降低。另外,这一制备方法不够方便,还有待改进。我国有用加压汽化和长焰煤制水煤气的方法。

### 2. 合成气

这主要是以氧气加水蒸气作为汽化剂的方法。将纯氧气和水蒸气在加压下通过灼烧的煤,可使煤中的苯、酚(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH)等挥发出来,并生成一种气态燃料混合物,其体积分数约为 40% H<sub>2</sub>、15% CO、15% CH<sub>4</sub> 和 30% CO<sub>2</sub>,称之为合成气。此方法不仅可直接用煤而不用焦炭,且可连续进行。

若将煤气中的 CO 和 H<sub>2</sub> 进行甲烷化反应:

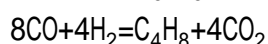
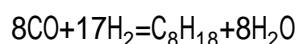
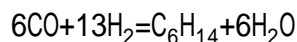


可得到相应于天然气的高发热值煤气,称为合成天然气。

### 3. 煤炭的液化燃料

煤炭液化工艺可分为直接液化和间接液化。下面介绍一种间接液化方法。

用上述合成气为原料,在 101.325kPa 和 473K(即 200 )并有适当的催化剂存在下,CO 与 H<sub>2</sub> 能反应生成多种直链烷烃和烯烃,碳链链长大都有 3~20 个碳原子,例如:



从而可制得汽油、柴油和液化石油气。目前成本还偏高。

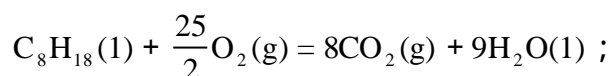
我国有用间接液化法生产甲醇的研究,也有进行直接液化工艺的研究。

### 1.3.2 石油和天然气

石油又称为原油。我国有较丰富的石油资源，但旧中国石油工业几乎是空白。我国石油地质学家针对特殊的地质条件，提出了独创性的陆相找油理论，据此，找到了大庆等一些大油田。1950年我国原油产量居世界第27位，1986年达到1.30亿吨，居世界第5位，1990年增到1.38亿吨。

石油是多种碳氢化合物(简称烃)的混合物，其中含有链烷烃、环烷烃、芳香烃和少量含氧和含硫的有机物质。石油经过分馏和裂化等加工过程后可得到石油气、汽油、煤油、柴油、润滑油等等一系列的产品。与外国石油相比，我国大部分石油具有以下特点：轻质油收率较低；原油中烷烃多，其中正烷烃含量高；渣油中沥青质少；含硫量低，但含氮量偏高；钒含量很低，镍含量中等。

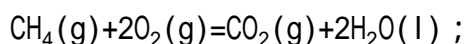
石油加工产品中最重要的燃料是汽油。汽油中最有代表性的组分是辛烷(C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>)。辛烷完全燃烧的热化学方程式可表达如下：



$$\text{H} (298.15\text{K}) = -5440\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于1.000gCH<sub>18</sub>来说， $\text{H} (298.15\text{K}) = -47.7\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

天然气是一种低级烷烃的混合物，主要组分为甲烷(CH<sub>4</sub>)，尚含有乙烷(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)、丙烷(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)等。甲烷完全燃烧的热化学方程式为



$$\text{H} (298.15\text{K}) = -890\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于1.000gCH<sub>4</sub>来说， $\text{H} (298.15\text{K}) = -55.6\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

我国是世界上最早开采和利用天然气的国家。早在公元前221年，我国就在四川省自流井气田钻成深约100m的天然气管。但我国天然气工业的发展与石油工业很不相称，1986年天然气产量为137.6 × 10<sup>8</sup>m<sup>3</sup>，居世界第17位，需要加强天然气的勘探和开发。

汽油和天然气使用方便，燃烧反应热也大。但由于世界能源消耗急剧增长，而蕴藏量毕竟有限，有人估计按目前世界能源消耗速率加上人口增长等因素，不过几十年，这些已发现的燃料即将消耗尽。

### 1.3.3 氢能

原煤、原油、天然气等从自然界取得的未经加工的能源称为一次能源。煤气、焦炭、各种石油制品等由一次能源经过加工(不限于一次转化过程)而取得的能源称为二次能源。氢气是二次能源，且是一种干净、无毒、无污染的能源，并具有燃烧反应速率快，高发热值大[ $\text{H} (298.15\text{K}) = -286\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 即 $\text{H} (298.15\text{K}) = -143\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ ]，资源(H<sub>2</sub>O)丰富，应用范围广、适应性强等特点。

对氢能的研究，目前有下列三方面。

#### 1. 氢气的制取

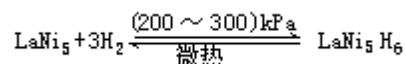
制氢气的方法很多。例如，可以从水煤气中取得氢气，但这仍需用燃料煤炭为原料，不够理想。目前认为最有前途的有光分解法和电解水法。

光分解法可藉催化剂吸收太阳光辐射使水分解为氢气和氧气。

电解水法可用原子能电站的电作为电源。

## 2. 氢气的贮存

氢气密度小，不利于贮存。例如，在 15MPa 压力下，40dm<sup>3</sup> 的钢瓶只能装 0.5kg 氢气。若将氢气液化，则需耗费很大能量，且容器需绝热，很不安全。目前有采用使之形成固态金属型氢化物的贮存方法。例如，镧镍合金 LaNi<sub>5</sub> 能吸收氢气形成金属型氢化物 LaNi<sub>5</sub>H<sub>6</sub>：



加热金属型氢化物时，H<sub>2</sub> 即放出。LaNi<sub>5</sub> 合金可相当长期地反复进行吸氢和放氢，且贮氢量大。1kgLaNi<sub>5</sub> 合金在室温和 250kPa 压力下可贮 15g 以上氢气。

## 3. 氢能的利用

目前有关氢能利用的许多工作尚处于试验阶段。1980 年我国研制成功了第一辆用氢能的汽车。1985 年苏联也利用 Ti、Fe、V 合金氢化物进行了用氢气和汽油作为混合燃料的汽车的试验。若在汽油中加入质量分数约为 4% 的氢气，则可节油 40%，且无需对汽油发动机作很大的改进，废气中的 CO 也可减少 90%。贮氢金属的其他应用也很活跃，并已取得一些可喜的进展。

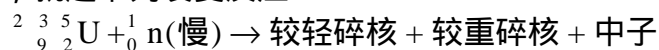
# 选读材料 核能和太阳能

## 核能

### 1. 核裂变

矿物燃料究竟还能延续使用多长时间，这是有争议的，但这些燃料的供应毕竟有限，而且已出现了所谓“能源危机”。从目前和不远的将来来看，经济上可以实现且具有取代矿物燃料的能力的重要能源是核裂变，简称裂变。通常所说的核电站就是利用核裂变所产生的能量来发电的。我国自行设计的 300MW(兆瓦)秦山核电站已投产发电，广东 1800MW 核电站工程进展也迅速。对发电成本的分析表明，我国华东地区核电站的发电成本比煤电站的低百分之几，广东省核电站的成本低得还要多些。

核裂变反应是在中子( ${}_0^1\text{n}$ )轰击下使较重的原子核分裂成较轻的原子核的反应。目前正在运转的核电站所使用的燃料是铀同位素 U-235。用慢中子轰击 U-235 时，就起下列裂变反应：



裂变产物非常复杂，已知的产物至少有 35 种元素(从  ${}_{30}\text{Zn}$  到  ${}_{64}\text{Gd}$ )，而放射性核有 200 种以上。核裂变时，释放出大量的能，直接与所发生的质量减少相联系。这可用爱因斯坦(A.Einstein)公式进行计算。

$$E = m \cdot c^2 \quad (1.12)$$

式中 E 表示系统能量改变量，即

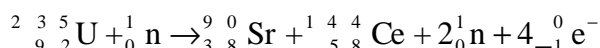
$$E = E_{\text{生成物}} - E_{\text{反应物}}$$

m 表示系统质量改变量，即

$$m = m_{\text{生成物}} - m_{\text{反应物}}$$

c 表示光速，等于  $2.9979 \times 10^8 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

以下列裂变反应为例：



已知 ${}^2_9{}^3_2{}^5_2\text{U}$ 、 ${}^9_3{}^0_8\text{Sr}$ 、 ${}^1_5{}^4_8\text{Ce}$ 、 ${}^1_0\text{n}$ (中子)和 ${}^0_{-1}\text{e}^-$ (电子)的摩尔质量分别为234.9934、89.8864、143.8816、1.00867和 $0.00055\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以

$$\begin{aligned} m &= \{ (89.8864 + 143.8816 + 2 \times 1.00867 + 4 \times 0.00055) \\ &\quad - (234.9934 + 1.00867) \} \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -0.2145\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ E &= m \cdot c^2 = (-0.2145\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (2.9979 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2 \\ &= -1.928 \times 10^{16}\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -1.928 \times 10^{13}\text{kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -1.928 \times 10^{13}\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -1.928 \times 10^{10}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于1.000gU-235来说，因U-235的摩尔质量为 $235\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以

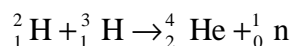
$$E = -1.928 \times 10^{10}\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{1.000\text{g}}{235\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = -8.20 \times 10^7\text{kJ}$$

通常可以  $E = -8.20 \times 10^7\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  表示。

在核裂变过程中，每1g参加反应的U-235放出的能量约为 $8 \times 10^7\text{kJ}$ 。而每1g煤完全燃烧时放出的热量约为30kJ。这就是说1gU-235裂变所产生的能量相当于约 $2.7 \times 10^6\text{g}$ 煤燃烧时所放出的能量，这是核燃料的明显优点，但是核裂变产物大多具有放射性，裂变产物如Sr-90(半衰期为29年!)是极其危险的污染物。这些放射性裂变产物的贮存与最后处理必须有极其严格的安全措施。

## 2. 核聚变

核聚变是使很轻的原子核在异常高的温度下合并成较重的原子核的反应。这种反应进行时放出更大的能量。以氘( ${}^2_1\text{H}$ )与氚( ${}^3_1\text{H}$ )核的聚变反应为例：



根据式(1.12)：

$$E = m \cdot c^2$$

已知 ${}^2_1\text{H}$ 、 ${}^3_1\text{H}$ 、 ${}^4_2\text{He}$ 和 ${}^1_0\text{n}$ 的摩尔质量分别为2.01355、3.01550、4.00150和 $1.00867\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以

$$\begin{aligned} m &= \{ (4.00150 + 1.00867) - (2.01355 + 3.01550) \} \text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -0.01888\text{g}\cdot\text{mol}^{-1} \\ E &= m \cdot c^2 = (-0.01888\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}) \times (2.9979 \times 10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1})^2 \\ &= -1.697 \times 10^{15}\text{g}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{mol}^{-1} \\ &= -1.697 \times 10^9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

对于1.000g的核燃料来说，因H-2和H-3的摩尔质量分别为2.014和 $3.016\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，所以

$$\begin{aligned} E &= -1.697 \times 10^9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \times \frac{1.000\text{g}}{(2.014 + 3.016)\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} \\ &= -3.37 \times 10^8\text{kJ} \end{aligned}$$

通常可以  $E = -3.37 \times 10^8\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  表示。

核聚变与核裂变以及煤、辛烷(汽油代表性组分)、甲烷(天然气主要组分)、氢气完全燃烧所放出的能量或热量可以比较如下：



反应	放出的能量或热量/(kJ · g <sup>-1</sup> )	相应比值
煤完全燃烧	30	1
辛烷完全燃烧	48	1.6
甲烷完全燃烧	56	1.9
氢气完全燃烧	143	4.8
U-235 核裂变	$8.2 \times 10^7$	$2.7 \times 10^6$
氘与氚核聚变	$3.4 \times 10^8$	$1.1 \times 10^7$

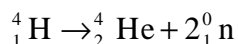
由此可知, 1g 燃料核聚变所产生的能量约为核裂变相应能量的 4 倍。除了这一明显的优点外, 核聚变产物不是放射性的, 所以由聚变反应堆所产生的公害可以大为减少。

聚变所需的主要燃料是氘, 可以从重水中取得。在普通海水中含有摩尔分数约为 0.015% 的重水。有人估计地球上海水的总质量约为  $1.3 \times 10^{27}$ g, 只需海水中约  $2 \times 10^{-13}$ % 的重水所获得的氘的聚变所产生的能量就可满足目前全世界 1 年的需用。

核聚变反应的发生需要有异常高的温度(例如几千万度以上)。氢弹爆炸(核聚变反应)所需要的这种高温是藉核裂变反应触发核聚变而产生的。但欲将核聚变用于发电, 就需要提供一种设备, 能使这异常高的温度维持足够长的时间(例如 1 秒以上)以导致聚变反应的进行。目前这方面的研究工作已向较低温度核聚变反应发展。

## · 太阳能

光谱分析表明, 在太阳的气氛中有大量氢和氦存在。对于太阳释放惊人的能量起主要作用的总反应, 有人认为可用下列反应方程式表示之:



式中  ${}_1^0\text{e}$  表示正电子。

有人估计地球接受来自太阳的巨大能量每年总共有  $2 \times 10^{21}$ kJ。只要能利用它的万分之一就可满足目前世界上所需的能量。

对太阳能的利用有光-热转换和光-电转换等方法。

光-热转换法通常是用聚光器或集热器将太阳辐射能直接转换成热能。太阳灶是目前我国利用较多的太阳能设备, 但材料技术还待改进。

光-电转换法通常是用太阳能电池将太阳辐射能直接转换成电能的。但太阳能电池所需半导体材料的成本还偏高。

## 本章小结

### 重要的基本概念:

系统与环境; 热容(C); 等容热效应( $q_v$ )与等压热效应( $q_p$ ); 状态函数; 内能变( $\Delta U$ ); 热( $q$ )与功( $w$ ); 焓(H)与焓变( $\Delta H$ ); 298.15K 时, 物质的标准摩尔生成焓 [ ${}_f\text{H}_m^\ominus(298.15\text{K})$ ] 与反应的标准摩尔焓变 [ ${}_r\text{H}_m^\ominus(298.15\text{K})$ ]; 高发热值与低发热值。

注意: 化学热力学中规定了物质的标准状态。要熟记物质在不同情况时

标准状态的定义和符号。

### 1.1 反应热效应的测量

可用弹式热量计来测量反应的热效应：

$$q = - \{ C(H_2O) T + C_b T \} = - C T \quad (1.2)$$

如果反应中没有气态物质参加或生成，或者反应前后气体分子总数没有发生改变，则测得的反应热效应可认为既是等容热效应( $q_v$ )，也是等压热效应( $q_p$ )。如果反应前后气体分子总数发生改变，则测定的是等容热效应( $q_v$ )。

通常所谓的反应热效应若不特别说明，都是指等压热效应。

### 1.2 反应热效应的理论计算

#### 1.2.1 盖斯定律

#### 1.2.2 能量守恒定律

$$U = q + w \quad (1.4)$$

1. 定容或定压下只做体积功的一般反应

$$(1) \text{ 定容过程} \quad U = q_v \quad (1.5)$$

$$(2) \text{ 定压过程} \quad H = q_p \quad (1.6)$$

\*2. 定温定压下和只作体积功的反应

$$w = - p V_m = - v \cdot RT \quad (1.7)$$

$$U = H - p V_m = H - v \cdot RT \quad (1.8)$$

式中， $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

#### 1.2.3 标准摩尔生成焓和反应的标准摩尔焓变

根据盖斯定律，在 298.15K 时反应的标准摩尔焓变  ${}_r H_m^\theta(298.15\text{K})$  可由生成物和反应物的标准摩尔生成焓  ${}_f H_m^\theta(298.15\text{K})$  求得。

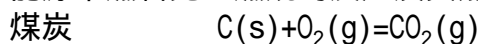
$${}_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = \{ {}_f H_m^\theta(298.15\text{K}) \}_{\text{生成物}} - \{ {}_f H_m^\theta(298.15\text{K}) \}_{\text{反应物}} \quad (1.10)$$

$$\text{或} \quad {}_r H_m^\theta(298.15\text{K}) = \{ g {}_f H_m^\theta(G, 298.15\text{K}) + d {}_f H_m^\theta(D, 298.15\text{K}) \} - \{ a {}_f H_m^\theta(A, 298.15\text{K}) + b {}_f H_m^\theta(B, 298.15\text{K}) \} \quad (1.11)$$

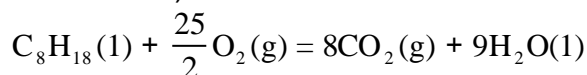
反应的  ${}_r H_m^\theta$  随温度而有些改变，但一般变化不大，在近似计算中，往往将  ${}_r H_m^\theta(298.15\text{K})$  作为其他温度 T 时的  ${}_r H_m^\theta(T)$ 。

### 1.3 能源

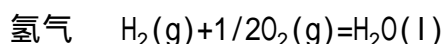
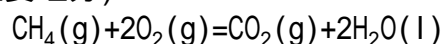
能源中燃料完全燃烧的反应及其热效应(高发热值)主要如下：



辛烷(汽油中代表性组分)



甲烷(天然气中主要组分)



反应	高发热值(kJ · g <sup>-1</sup> )	相应比值
煤完全燃烧	30	1
辛烷完全燃烧	48	1.6
甲烷完全燃烧	56	1.9
氢气完全燃烧	143	4.8

## 复习思考题

- 区别下列概念：
  - (1)系统与环境；
  - (2)比热容与热容；
  - (3)等容反应热与等压反应热；
  - (4)反应热效应与焓变；
  - (5)标准摩尔生成焓与反应的标准摩尔焓变。
  - (6)高发热值与低发热值；
  - \* (7)一次能源与二次能源。
- 用弹式热量计测量反应热效应的原理如何？对于一般反应来说，用弹式热量计所测得的热量是否就等于反应的热效应？为什么？
- 热化学方程式与一般的化学反应方程式有何异同？书写热化学方程式时有哪些应注意之处？
- 什么叫做状态函数？ $q$ 、 $w$ 、 $H$  是否是状态函数？为什么？
- 说明下列符号的意义：
 
$$q, q_p, U, H, \quad {}_r H_m^{\ominus}, \quad {}_f H_m^{\ominus} (298.15K)$$
- $q$ 、 $H$ 、 $U$  之间， $p$ 、 $V$ 、 $U$ 、 $H$  之间存在哪些重要关系？试用公式表示之。
- 能否用弹式热量计测知反应的  $H$ ？举例说明。
- 理想气体方程式中  $R$  的数值是多少？单位是什么？
- 化学热力学中所说的“标准状态”意指什么？对于单质、化合物和水合离子所规定的标准摩尔生成焓有何区别？
- 试根据标准摩尔生成焓的定义，说明在该条件下指定单质的标准摩尔生成焓必须为零。
- 如何应用盖斯定律来计算反应的焓变？
- 如何利用物质的  ${}_f H_m^{\ominus} (298.15K)$  的数据，计算燃烧反应与中和反应的  ${}_r H_m^{\ominus} (298.15K)$ ？举例说明。
- 煤炭中通常含有哪些元素？用作燃料时，哪些是有益的？哪些是有害的？为什么？
- 煤的主要组分碳、汽油中代表性组分辛烷、天然气中主要组分甲烷以及氢气各自的高发热值可如何进行计算，并进行比较？

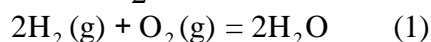
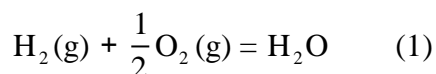
## 习 题

- 是非题(对的在括号内填“+”号，错的填“-”号)
  - (1)已知下列过程的热化学方程式为



则此温度时蒸发 1mol  $\text{UF}_6(\text{l})$ ，会放出热 30.1kJ。 ( )

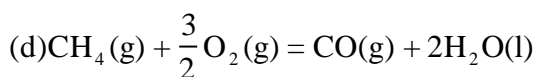
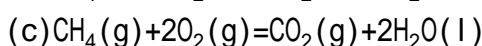
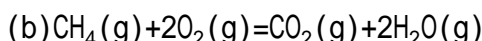
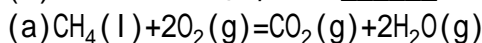
(2) 在定温定压条件下，下列两化学方程式所表达的反应放出的热量是一相同的值。 ( )



(3) 反应的  $\Delta_r H$  就是反应的热效应。 ( )

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1) 在下列反应中，反应\_\_\_\_\_所放出的热量最大。



(2) 通常，反应热效应的精确的实验数据是通过测定反应或过程的\_\_\_\_\_而获得的。

(a)  $\Delta_r H$  (b)  $p$  (c)  $q_p$  (d)  $q_v$

3. 填空题

使可燃样品(质量为 1.000g)在弹式热量计内完全燃烧，以测定其反应热，必须知道：

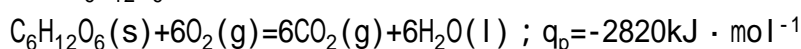
(1) \_\_\_\_\_

(2) \_\_\_\_\_

(3) \_\_\_\_\_

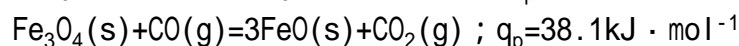
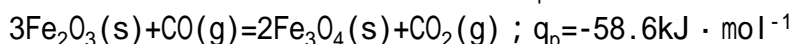
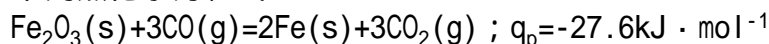
\*4. 钢弹的总热容  $C_b$  可藉一已知反应热效应的数值的样品而求得。设将 0.500g 苯甲酸( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ ) 在盛有 1209g 水的弹式热量计的钢弹内(通入氧气)完全燃烧尽，系统的温度由 296.35K 上升到 298.59K。已知在此条件下苯甲酸完全燃烧的反应热效应为  $-3226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。试计算该钢弹的总热容。

5. 葡萄糖  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  完全燃烧的热化学反应方程式为

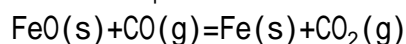


当葡萄糖在人体内氧化时，上述反应热效应的热量约 30% 可用作肌肉的活动能力。试估计一食匙葡萄糖(3.8g)在人体内氧化时，可获得的肌肉活动的能量。

6. 已知下列热化学方程式：



不用查表，计算下列反应的  $q_p$ 。

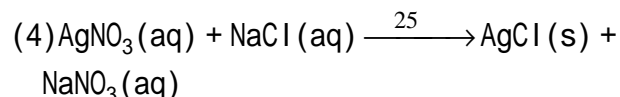
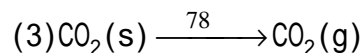
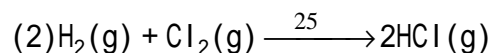
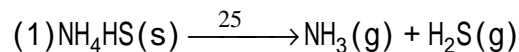


[提示：根据盖斯定律利用已知反应方程式，设计一循环，使消去  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，而得到所需反应方程式。若以(1)，(2)，(3)，(4)依次表示所给出

的反应方程式，则可得  $6q_{p,4}=3q_{p,1}-q_{p,2}-2q_{p,3}$  ]

\*7. 已知乙醇 ( $C_2H_5OH$ ) 在 351K 和 101.325kPa 时的蒸发热为  $39.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试估算  $1\text{mol}C_2H_5OH(l)$  在该蒸发过程中的  $w$  (体积功) 和  $U$ 。

8. 在下列反应或过程中， $q_v$  与  $q_p$  有区别吗？简单说明。



\*9. 根据第 8 题中所列的化学方程式，试计算下列反应或过程中  $U$  与  $H$  之间的能量差值。

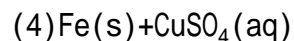
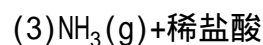
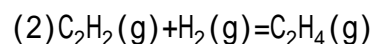
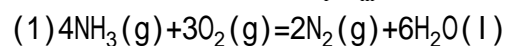
(1)  $2.00\text{mol}NH_4HS(s)$  的分解；

(2) 生成  $1.00\text{mol}HCl(g)$ ；

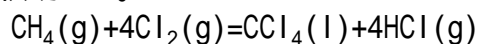
(3)  $5.00\text{mol}CO_2(s)$  (干冰) 的升华；

(4) 沉淀出  $2.00\text{mol}AgCl(s)$ 。

10. 计算下列反应的  ${}_rH_m^\theta$  (298.15K)。



11. 计算下列反应的 (1)  ${}_rH_m^\theta$  (298.15K)；\* (2)  ${}_rU_m^\theta$  (298.15K) 和 \* (3) 298.15K 时的体积功  $w$ 。



12. 近 298.15K 时在弹式热量计内使  $1.0000\text{g}$  正辛烷 ( $C_8H_{18}$ , l) 完全燃烧，测得此反应热效应为  $-47.79\text{kJ}$  (对于  $1.0000\text{g}C_8H_{18}$  液体而言)。试根据实验的测定，估算正辛烷 ( $C_8H_{18}$ , l) 完全燃烧的 (1)  $q_v$ ；\* (2)  ${}_rH_m^\theta$  (298.15K)。

13. 利用  $CaCO_3$ 、 $CaO$  和  $CO_2$  的  ${}_rH_m^\theta$  (298.15K) 的数据，估算煅烧  $1000\text{kg}$  石灰石 (以纯  $CaCO_3$  计) 成为生石灰所需热量。又在理论上要消耗多少燃料煤 (以通常煤完全燃烧所放出的高发热值估算)？14. 设反应物和生成物均处于标准状态，试通过计算说明 298.15K 时究竟是乙炔 ( $C_2H_2$ ) 还是乙烯 ( $C_2H_4$ ) 完全燃烧会放出更多热量：(1) 均以  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  表示；(2) 均以  $\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  表示。

## 第二章 化学反应的基本原理

**大气污染内容提要和学习要求** 本章将在热化学的基础上进而讨论化学反应的一些基本原理，着重讨论反应进行的方向、程度和速率这三个大问题，在以后各章中择要予以应用。本章较偏重于气体反应，并适当介绍大气污染及其防治。

本章学习的主要要求可分为以下几点：

(1) 了解化学反应中的熵变及吉布斯函数变在一般条件下的意义。初步掌握化学反应的标准摩尔吉布斯函数变 ( $\Delta_r G_m^\ominus$ ) 的近似计算，能应用  $\Delta_r G_m$  或  $\Delta_r G_m^\ominus$  判断反应进行的方向。

(2) 理解标准平衡常数(K)的意义及其与  $\Delta_r G_m^\ominus$  的关系，并初步掌握有关计算。理解浓度、压力和温度对化学平衡的影响。

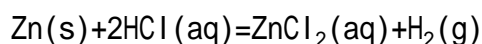
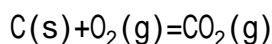
(3) 了解浓度、温度与反应速率的定量关系。了解元反应和反应级数的概念。能用阿仑尼乌斯公式进行初步计算。能用活化能和活化分子的概念，说明浓度、温度、催化剂对化学反应速率的影响。

(4) 了解环境化学中大气主要污染物及其防治。

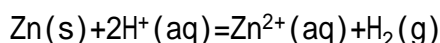
### 2.1 化学反应的方向和吉布斯函数变

#### 2.1.1 影响反应方向的因素

有些物质混合在一起，在给定条件下反应一经开始，不需要外加能量，就能自动地进行下去。例如，碳在空气中燃烧生成二氧化碳，锌与稀盐酸作用生成氢气等等。



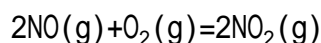
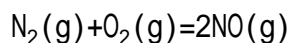
或



这种在给定条件下不需要外加能量而能自己进行的反应或过程叫做自发反应或过程。

反之，上述这些反应是不能自发地向相反方向进行的。

反应能否自发进行，还与给定的条件有关。例如，在通常条件下空气中的氮气与氧气是不能自发地化合生成一氧化氮的。但是，汽车行驶时汽油在内燃机室燃烧产生高温时，在这样的条件下，吸入的空气中的氮气与氧气就能自发地化合生成足以导致污染量的一氧化氮，随着排出的废气而散布于空气中，并能逐渐与空气中的氧气化合生成二氧化氮，使空气污染：



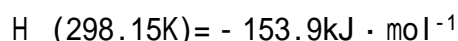
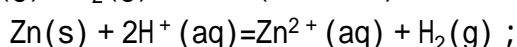
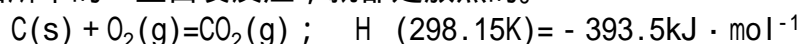
显然这些情况是人们所关心的。那么，根据什么来判断化学反应的方向或者说反应能否自发进行呢？

自然界中能看到不少自发进行的过程。例如，物体受到地心吸力而落下，水从高处流向低处等等。在这些自发进行的物理过程中，有着能量的变化，系统的势能降低或损失了。这表明一个系统的势能有自然变小的倾向，或者说系统倾向于取得最低的势能。在化学反应中同样也伴随着能量的变化，但

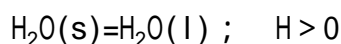
情况要复杂得多。在第一章中曾指出系统发生化学变化时，由于旧的化学键破裂与新的化学键建立，不仅系统的内能发生了变化，而且系统与环境之间还有着热与功这些形式的能量传递。例如，燃料燃烧而放热，电池反应产生电功。这些化学反应是自发的。这样，对于一个自发的化学反应来说，在反应物转变为生成物的过程中，可认为也是系统损失了某种能量，从而推动了反应的自发进行。

### 1. 反应的焓变

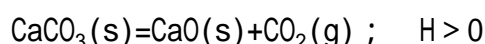
远在一百多年前，有些化学家就希望找到一种能用来判断反应或过程是否能自发进行或者说反应的自发性的依据。鉴于许多能自发进行的反应或过程是放热的，有人曾试图用反应的热效应或焓变来作为反应能否自发进行的判断依据，并认为放热越多（ $\Delta H$  值越负），物质间的反应越可能自发进行。本节开始所举的一些自发反应，就都是放热的。



但是有些反应或过程却是向吸热方向进行的。例如，冰变成水是一吸热过程：



在 101.325kPa 和高于 273.15K(即 0 $^{\circ}$ C)如 283K 时，冰可以自发地变成水。又如，工业上将石灰石(主要组分为  $\text{CaCO}_3$ )煅烧使分解为生石灰(主要组分为  $\text{CaO}$ )和  $\text{CO}_2$  的反应是一吸热反应：



在 101.325kPa 和 1183K(即 910 $^{\circ}$ C)时， $\text{CaCO}_3$  能自发且剧烈地进行热分解生成  $\text{CaO}$  和  $\text{CO}_2$ 。显然，这些情况不能仅用反应或过程的焓变来解释。这表明在给定条件下要判断一个反应或过程能否自发进行，除了焓变这一重要因素外，还有其他因素。

应当指出，“不需要外加能量”不是说反应或过程中系统与环境之间不存在能量的变换或转化。而是说，在给定条件下自发反应或过程不需要另有其他外力的作用。例如，上述  $\text{CaCO}_3$  的热分解反应的给定条件是 101.325kPa 和 1183K，只要存在这一条件，该反应就能自发进行。在自发进行的过程中，不论是放热还是吸热，总的来说，系统的能量还是有所降低或损失的。以后将逐步说明。

### 2. 反应的熵变

前面提到自然界中有一类自发过程的普遍情况，即系统倾向于取得最低的势能。实际上，还有另一类自发过程的普遍情况。例如，将一瓶氨气放在室内，如果瓶是开口的，则不久氨气会扩散到整个室内与空气混合，这个过程是自发进行的，但不能自发地逆向进行。又如，往一杯水中流入几滴蓝墨水，蓝墨水就会自发地逐渐扩散到整杯水中，这个过程也不能自发地逆向进行。这表明在上述两种情况下，过程能自发地向着混乱程度增加的方向进行，或者说系统中有秩序的运动易变成无秩序的运动。之所以如此，是因为后一情况实现的可能性远比前一情况的大。这里用一简单的实验来予以说明。如图 2.1 所示，将一些黑球和白球整齐有序地排列在一只烧杯内，只要摇一两下，这些黑白球就会变得混乱无序了。如果再摇，则无论摇多少次，要想恢

复到原来整齐有序的情况几乎是不可能的。这就是说，系统倾向于取得最大的混乱度(或无序度)。系统内物质微观粒子的混乱度(或无序度)可用熵来表达，或者说系统的熵是系统内物质微观粒子的混乱度(或无序度)的量度，以符号  $S$  表示之。系统的熵值越大，系统内物质微观粒子的混乱度越大。在反应或过程中系统混乱度的增加就用系统熵值的增加来表达。

## 图 2.1 有序变为无序

系统内物质微观粒子的混乱度是与物质的聚集状态有关的。在绝对零度时，理想晶体内分子的热运动(平动、转动和振动等)可认为完全停止，物质微观粒子处于完全整齐有序的情况。热力学中规定：在绝对零度时，任何纯净的完整晶态物质的熵等于零。因此，若知道某一物质从绝对零度到指定温度下的一些热化学数据如热容等，就可以求出此温度时的熵值，称为这一物质的规定熵(与内能和焓不同，物质的内能和焓的绝对值是难以求得的)。单位物质的量的纯物质在标准条件下的规定熵叫做该物质的标准摩尔熵，以  $S_m^\ominus$  表示，本书仍按习惯简写为标准熵

$S$ 。书末附录 3 中也列出了一些单质和化合物在 298.15K 时的标准熵  $S$  (298.15K)的数据；注意： $S$  (298.15K)的 SI 单位为  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

与标准生成焓相似，对于水合离子，因溶液中同时存在正、负离子，规定处于标准条件时水合  $\text{H}^+$  离子的标准熵值为零，通常把温度选定为 298.15K，从而得到一些水合离子在 298.15K 时的标准熵(这与水合离子的标准生成焓相似，也是相对值)。书末附录 4 中也列出了一些水合离子在 298.15K 时的标准熵的数据。

根据上面讨论并比较物质的标准熵值，可以得出下面的一些规律。

(1)对同一物质而言，气态时的标准熵大于液态时的，而液态时的标准熵又大于固态时的。例如：

$$\begin{aligned} S(\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) &= 188.72 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &> S(\text{H}_2\text{O}, \text{l}, 298.15\text{K}) &= 69.91 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2)同一物质在相同的聚集状态时，其标准熵值随温度的升高而增大。例如：

$$\begin{aligned} S(\text{Fe}, \text{s}, 500\text{K}) &= 41.2 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &> S(\text{Fe}, \text{s}, 298.15\text{K}) &= 27.3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(3)一般说来，在温度和聚集状态相同时，分子或晶体结构较复杂(内部微观粒子较多)的物质的标准熵大于(由同样元素组成的)分子或晶体结构较简单(内部微观粒子较少)的物质的标准熵。例如：

$$\begin{aligned} S(\text{C}_2\text{H}_6, \text{g}, 298.15\text{K}) &= 229 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &> S(\text{CH}_4, \text{g}, 298.15\text{K}) &= 186 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

熵也是状态函数，反应的标准摩尔熵变以  $\Delta_r S_m^\ominus$  表示，本书正文中简写为标准熵变  $S$ ，其计算及注意点与  $H$  的相似，只是反应  $a\text{A} + b\text{B} = g\text{G} + d\text{D}$  中各物质的标准熵  $S$  的数值均是正值。

---

这就是所谓的热力学第三定律(实际上是一假设，不能用实验方法加以证明，因为我们无法达到绝对零度)。

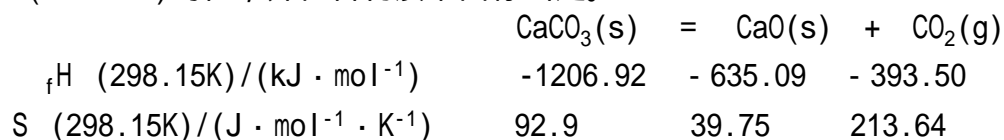


$$\begin{aligned}
& S(298.15\text{K}) \\
& = \{ S(298.15\text{K}) \}_{\text{生成物}} - \{ S(298.15\text{K}) \}_{\text{反应物}} \quad \text{或} \quad S(298.15\text{K}) \\
& = \{ gS(G, 298.15\text{K}) + dS(D, 298.15\text{K}) \}^* \\
& \quad - \{ aS(A, 298.15\text{K}) + bS(B, 298.15\text{K}) \} \quad (2.1)
\end{aligned}$$

应当指出，虽然物质的标准熵随温度的升高而增大，但只要温度升高时，没有引起物质聚集状态的改变，则每个生成物的标准熵乘上其化学计量数所得的总和随温度升高而引起的增大与每个反应物的标准熵乘上其化学计量数所得的总和的增大通常相差不是很大。所以反应的  $S$  与  $H$  相似，通常在近似计算中，可忽略温度的影响，而用  $S(298.15\text{K})$  来代替其他温度  $T$  时的  $S(T)$ 。

例 2.1 试计算石灰石( $\text{CaCO}_3$ )热分解反应的  $H(298.15\text{K})$  和  $S(298.15\text{K})$  并初步分析该反应的自发性。

解：写出化学方程式，从附录 3 查出反应物和生成物的  ${}_fH(298.15\text{K})$  和  $S(298.15\text{K})$  的值，并在各物质下面标出之。



根据式(1.11)，得

$$\begin{aligned}
H(298.15\text{K}) &= \{ {}_fH(\text{CaO}, \text{s}, 298.15\text{K}) + {}_fH(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\
&\quad - \{ {}_fH(\text{CaCO}_3, \text{s}, 298.15\text{K}) \} \\
&= \{ (-635.09) + (-393.50) - (-1206.92) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 178.33 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

根据式(2.1)，得

$$\begin{aligned}
S(298.15\text{K}) &= \{ S(\text{CaO}, \text{s}, 298.15\text{K}) + S(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\
&\quad - \{ S(\text{CaCO}_3, \text{s}, 298.15\text{K}) \} \\
&= \{ (39.75 + 213.64) - 92.9 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= 160.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

反应的  $H(298.15\text{K})$  为正值，表明此反应为吸热反应。从系统倾向于取得最低的能量这一因素来看，吸热不利于反应自发进行。但反应的  $S(298.15\text{K})$  为正值，表明反应过程中系统的熵值增大。从系统倾向于取得最大的混乱度这一因素来看，熵值增大，有利于反应自发进行。因此，该反应的自发性究竟如何？还需要进一步探讨(见表 2.1 及例 2.2)。

要探讨反应的自发性，就需对系统的  $H$  与  $S$  所起的作用进行相应的定量比较。在任何化学反应中，由于有新物质生成，系统的焓值一般都会发生改变，而在一定条件下，反应或过程的焓变是可以与系统的熵变联系起来。以下面的物质聚集状态的变化过程为例。在 101.325kPa 和 273.15K 时冰与水的平衡系统中水可以变成冰而放热，冰也可以变成水而使无序度或混乱度增加，冰和水的共存表明这两种相反方向的倾向达到平衡。若适当加热使系统的热量增加(系统仍维持 273.15K)，则平衡就向着冰融化成水的方向移动，固态水分子由于吸热使无序度或混乱度突然增加而成为液态水分子。这就是说，冰吸热熔化成水，使水分子熵增大。

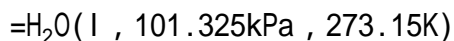
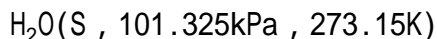
---

式(2.1)也可用下式表示： ${}_tS(298.15\text{K}) =$  [见式(1.11)注]。

根据热力学的推导,在特定条件下的恒温过程中系统所吸收或放出的热量(以  $q_r$  表示)与系统的熵变  $\Delta S$  有着下列关系:

$$\Delta S = \frac{q_r}{T} \quad (2.2)$$

对于上述冰融化成水的过程:



如果尽可能设法使符合上述关系的条件,则就能自冰在 101.325kPa 和 273.15K 时的熔化热  $q_{fus}(H_2O)$  (fus 代表 fusion 融化),计算出冰熔化的熵变。

已知 101.325kPa 和 273.15K 下,此过程的  $q_r$  即为  $q_{fus}(H_2O)$ , 等于  $6007J \cdot mol^{-1}$ , 可得

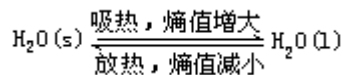
$$\Delta S^\theta = \frac{q_{fus}(H_2O)}{T} = \frac{6007J \cdot mol^{-1}}{273.15K} = 21.99J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

式(2.2)表明在特定条件下的恒温过程中,  $T \Delta S = q_r$ 。所以  $T \Delta S$  是相应于能量的一种转化形式,可以与通常的  $q$  或  $H$  相比较。

既然化学反应自发性的判断不仅与焓变  $H$  有关,而且与熵变  $S$  有关,能否把这两个因素以能量的形式组合在一起,作为反应或过程自发性的统一的衡量标准?我们将在下面讨论这一问题。

### 3. 反应的吉布斯函数变

仍以冰和水的相互转变为例来探讨自发过程进行的条件,可表达如下式:



在 101.325kPa 和 273.15K 时,冰和水可以共存,即达到平衡;在 273.15K 以上如 298K 时,冰将融化而转变为水;在 273.15K 以下如 248K 时,水将凝固而转变为冰。简单分析如下。

(1)由于冰转变为水的熔化过程是吸热的,  $H$  为正值,不利于过程的自发进行;而从固体转变为液体时,熵值将增大,  $S$  为正值,有利于过程的自发进行。在 273.15K 时前一因素的能量  $H$  数值为  $6007J \cdot mol^{-1}$ ,与后一因素的能量形式  $T \Delta S$  的数值  $273.15 \times 21.99J \cdot mol^{-1}$  恰好相等,因而处于平衡状态。

(2)随着温度的改变,  $H$  和  $S$  的数值都将发生一些变化,但变化小,可近似地以  $H(273.15K)$  和  $S(273.15K)$  的数值来处理。这样,在 298K 时,由于  $T$  自 273.15K 增大到 298K,  $T \Delta S$  的数值将大于  $H$  的数值,即熵值增大使  $T \Delta S$  的影响占优势,于是冰转变为水的过程能自发进行。

---

这实际上是热力学中的一种可逆过程。所谓可逆过程是指经过无限多的微步骤、经历无限长的时间而能作最大功的过程,只需将条件作无限小的逆变化,系统即可改变方向而沿相同的途径逆向进行,若继续下去,最后可以使系统恢复到原始状态;即当反应或过程是可逆过程时,若系统返回原始状态,可以没有能量的获得或消耗,系统和环境都可以恢复原始状态。这虽然是理想的概念,但是用热力学来处理实际问题时,它起着重要的作用。式(2.2)中  $q$  的下角标  $r$  代表可逆过程,  $q_r$  代表在恒温可逆过程中吸收或放出的热量。

(3)在 248K 时,由于 T 自 273.15K 减小到 248K, T S 的数值将小于 H 的数值,即 H 这因素占优势,于是冰转变为水的过程不能自发进行,相反,水转变为冰的放热过程能自发进行。

综合上述,并将 T S 与 H 的相互比较关系推论至 T S 与 H,则可得

H < T S 冰 水 过程可自发进行

H = T S 冰  $\rightleftharpoons$  水 平衡状态

H > T S 冰 水 非自发过程,但逆过程可自发进行这就是说自发过程的条件应为

$$H < T S$$

或

$$H - T S < 0$$

若以 H<sub>1</sub> 和 S<sub>1</sub> 分别表示系统始态时的 H 和 S, H<sub>2</sub> 和 S<sub>2</sub> 分别表示系统终态时的 H 和 S, 则

$$H = H_2 - H_1, \quad S = S_2 - S_1$$

代入上式,可得

$$(H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1) < 0$$

即

$$(H_2 - TS_2) - (H_1 - TS_1) < 0$$

H - TS 是热力学函数的一种组合形式,若以 G 表示这种组合,即

$$G = H - TS$$

G 叫做系统的吉布斯函数。它是由系统的状态函数 H 和 T、S 所组合的,当然也是状态函数。可认为吉布斯函数 G 是经过系统内熵值(实际是 TS)校正后的焓。

定温条件下

$$G = H - T S$$

或写成

$$G_r = H_r - T S_r \quad (2.3)$$

上述自发过程的条件则变为

$$G_2 - G_1 = \Delta G < 0$$

G 表示反应或过程的吉布斯函数的变化,简称吉布斯函数变。

从能量和作功的意义来说,反应的  $\Delta G$  是反应在定温定压条件下进行时可用作非体积功(如电功)的那部分能量(见 4.1 节)。

### 2.1.2 反应自发性的判断

1. 以  $\Delta G$  为判断标准对于像冰转变为水这些简单的物理过程来说,在定温定压的情况下:

$\Delta G < 0$  自发过程,过程能向正方向进行

$\Delta G = 0$  平衡状态

$\Delta G > 0$  非自发过程,过程能向逆方向进行 (2.4)

这是否也适用于化学反应呢?根据化学热力学的推导,可以证明,对于在定温定压下只作体积功的一般反应来说,上述条件也是适用的。这样,反应的吉布斯函数变  $\Delta G$  就可作为判断反应或过程能否自发进行的统一的衡量标准。

$\Delta G$  作为反应或过程自发性的统一衡量标准,实际上包含着焓变( $\Delta H$ )和熵变( $\Delta S$ )这两个因素。由于  $\Delta H$  和  $\Delta S$  均既可为正值,又可为负值,就有可

能出现下面的四种情况，可概括于表 2.1 中。

表 2.1 定压下一般反应自发性的几种情况

反 应	H	S	G= H - T S	(正)反应的自发性
$H_2(g)+Cl_2(g)=2HCl(g)$	-	+	-	自发
$CO(g)=C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)$	+	-	+	非自发
$CaCO_3(s)=CaO(s)+CO_2(g)$	+	+	升高至某温度时， 由+值变-值	升高温度，有利于反 应能自发进行
$N_2(g)+3H_2(g)=2NH_3(g)$	-	-	降低至某温度时 由+值变-值	降低温度，有利于反 应能自发进行

上述 、 两个反应是化合反应，大多数化合反应是放热的， H 为负值。而 、 两个反应是热分解反应，热分解反应通常是吸热的， H 为正值。

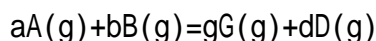
上述 、 两个反应中生成物的气体分子总数小于反应物的气体分子总数；即反应后气体分子总数将减少， S 为负值。反应 在反应后有气体产生。反应 在反应前后气体分子总数并不改变，反应的 S 值很小，但系统的熵值还是略有所增大，即 S 为正值。

应当注意：在上述 、 两种情况中， G 由正值变负值或由负值变正值的温度决定于 H 与 S 的相对大小，即决定于反应系统的本性。

## 2. 以 G 为估计标准

(1) G 与 G 的关系 与 H 相对应， G 表示标准条件下反应或过程的吉布斯函数变。

由于自发过程的判断标准是 G，但 G 是任意条件下反应或过程的吉布斯函数变，显然它将随着系统中反应物和生成物的分压(对于气体)或浓度(对于水合离子或分子)的改变而改变。 G 与 G 之间的关系可由化学热力学推导得出，称为热力学等温方程式。对于涉及气体的反应：



可用下式表示：

$$\Delta G = \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\{p(G)/p^\ominus\}^g \{p(D)/p^\ominus\}^d}{\{p(A)/p^\ominus\}^a \{p(B)/p^\ominus\}^b}$$

式中，R 是摩尔气体常数；p(A)、p(B)、p(G)、p(D)分别表示气态物质 A、B、G、D 处于任意条件时的分压；p/p<sup>⊖</sup> 为相对分压。

对于反应物或生成物中的固态或液态的纯物质，则在式(2.5)中它们的分压与标准压力之比 p/p<sup>⊖</sup> 不出现。

$$\frac{\{p(G)/p^\ominus\}^g \{p(D)/p^\ominus\}^d}{\{p(A)/p^\ominus\}^a \{p(B)/p^\ominus\}^b}$$

是生成物分压与标准压力之比以化学方程

式中的化学计量数为指数的乘积和反应物分压与标准压力之比以化学计量数为指数的乘积的比值。为了简便起见，常称之为反应商，以 Q 表示。所以式(2.5)亦可简写为

$$G = G^\ominus + RT \ln Q$$

显然，若所有气体的分压均处于标准条件，即所有分压 p 均为标准压力 p<sup>⊖</sup>，则所有的(p/p<sup>⊖</sup>)均为 1(相对分压的 SI 单位为 1，一般不写出)，Q=1，

$\ln Q=0$ ，式(2.5)即变为  $G = G^\ominus$ 。

对于水溶液中的离子反应，由于变化的不是气体的分压  $p$  而是水合离子(或分子)的浓度  $c$ ，根据化学热力学的推导，此时各反应物和生成物的( $p/p^\ominus$ )将换为各反应物和生成物的水合离子的相对浓度( $c/c^\ominus$ )。于是对于反应：

$$\begin{aligned} & aA(aq) + bB(aq) = gG(aq) + dD(aq) \\ \Delta G &= \Delta G^\ominus + RT \ln \frac{\{p(G)/p^\ominus\}^g \{p(D)/p^\ominus\}^d}{\{p(A)/p^\ominus\}^a \{p(B)/p^\ominus\}^b} \\ &= \Delta G^\ominus + RT \ln Q \end{aligned} \quad (2.6)$$

标准浓度  $c^\ominus$  一般选择为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，因此在数值上  $c/c^\ominus = c$ ，但相对浓度的 SI 单位为 1，一般不写出。

显然，若所有水合离子(或分子)的浓度均处于标准条件，同样可得  $Q=1$ ， $\ln Q=0$ ， $G = G^\ominus$ 。

(2)用  $G$  对反应自发性的估计对于反应物和生成物的分压或浓度均已知的系统来说，是可以用品(2.5)或式(2.6)来计算给定温度下的  $G$  的，从而预测反应的自发性。

但在许多情况下，往往只知系统中反应物的分压或浓度，生成物的分压或浓度并不明确，特别是在设计反应时要估计反应进行的可能性。这样，就难以具体计算反应的  $G$  了。对于一般反应在定温定压条件下，按道奇(B.F.Dodge)的方法，可用  $G$  大致判断如下：

$G < 0$  反应有希望自发进行。

$0 < G < +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  反应的可能性是有怀疑的，应进一步研究。

$G > +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  反应是非常不利的，只有在特殊条件下，方可有利反应进行。

这是由于反应物A、B的分压(或浓度)通常远远大于生成物G、D的分压(或浓度)，或者说

$$\begin{aligned} & p(A)^a \cdot p(B)^b \gg p(G)^g \cdot p(D)^d \\ & \frac{\{p(G)/p^\ominus\}^g \cdot \{p(D)/p^\ominus\}^d}{\{p(A)/p^\ominus\}^a \cdot \{p(B)/p^\ominus\}^b} = Q \ll 1 \end{aligned}$$

$$\ln Q \ll \ln 1 = 0$$

即通常

$$\ln Q \text{ 为负值}$$

$$G = G^\ominus + (\text{负值})$$

可以看出，若  $G < 0$ ，则通常  $G$  亦小于零；若  $G > 0$ ，则  $G$  可为正值或负值；若  $G$  为较大的正值(对于一般情况，尤其温度不高时，如  $G > +40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，则通常  $G$  将大于零。

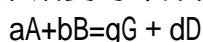
### 2.1.3 反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算及应用

#### 1.298.15K 时反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

(1)利用物质的  ${}_f G^\ominus(298.15\text{K})$  的数据而求得  $G$  与物质的焓相似，物质的吉布斯函数的绝对值也是难以测定而采用相对值的方法。关于单质和化合物的相对吉布斯函数值(见书末附录 3)，规定在标准条件下由指定的单质生

成单位物质的量的纯物质时反应的吉布斯函数变,叫做该物质的标准摩尔生成吉布斯函数。而任何指定的单质的标准摩尔生成吉布斯函数为零。关于水合离子的相对吉布斯函数值(见书末附录 4),规定水合  $H^+$  离子的标准摩尔生成吉布斯函数为零。物质的标准摩尔生成吉布斯函数均以  ${}_fG_m$  表示,本书正文中仍按习惯简写为标准生成吉布斯函数  ${}_fG$ 。

反应的标准摩尔吉布斯函数变以  ${}_rG_m$  表示,本书正文中简写为标准吉布斯函数变  $G$ 。与反应的标准焓变的计算相似,298.15K 时反应



的标准吉布斯函数变  $G$  (298.15K) 等于各生成物的标准生成吉布斯函数乘以化学计量数的总和减去各反应物的标准生成吉布斯函数乘以化学计量数的总和,即

$$\begin{aligned} G(298.15K) &= \sum \{\Delta_f G^\theta(298.15K)\}_{\text{生成物}} - \sum \{\Delta_f G^\theta(298.15K)\}_{\text{反应物}} \\ &= \{g\Delta_f G^\theta(G,298.15K) + d\Delta_f G^\theta(D,298.15K)\} \\ &= \{a\Delta_f G^\theta(A,298.15K) + b\Delta_f G^\theta(B,298.15K)\} \end{aligned} \quad (2.7)$$

(2) 利用物质的  ${}_fH$  (298.15K) 和  $S$  (298.15K) 的数据,先算出  $H$  (298.15K) 和  $S$  (298.15K),再按式(2.3)而求得,即

$$\begin{aligned} G_T^\theta &= H_T^\theta - T S_T^\theta \\ G(298.15K) &= H(298.15K) - 298.15K \cdot S(298.15K) \end{aligned} \quad (2.8)$$

## 2. 其他温度时反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算

对于其他温度时反应的  $G$  或  $G_T^\theta$  又可如何求得?由于反应的  $G$  值会随温度的改变而改变,有的甚至改变很大(为什么?)因此,不能用式(2.7)来计算,但可考虑利用式(2.8)。

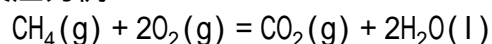
前面曾提到, $H$  或  $H$ 、 $S$  或  $S$  的值随温度的改变而变化较小,在近似计算中可将其他温度  $T$  时的  $H_T^\theta$  或  $S_T^\theta$  分别以  $H(298.15K)$  或  $S(298.15K)$  代替,即  $H_T^\theta = H(298.15K)$  或  $S_T^\theta = S(298.15K)$ ,则根据式(2.8)可得

$$G_T^\theta = H(298.15K) - T S(298.15K) \quad (2.9)$$

顺便指出, $G$  或  $G_T^\theta$  与标准平衡常数  $K$  及温度有关,可相互换算,因此也可利用标准平衡常数  $K$  的数值而求得  $G_T^\theta$ 。这将在 2.2 节中介绍。

## 3. 反应的摩尔吉布斯函数变的计算

上述几个计算公式都是在标准条件下的,而实际的条件不一定是标准的。以甲烷的燃烧反应为例:



系统中涉及的气体至少有  $CH_4$ 、 $O_2$  与  $CO_2$  三种。按标准条件的确切定义,则反应中所有气体的分压均应分别为 101.325kPa(不是总压为 101.325kPa;分压与总压的关系见 2.2 节),即

$$p(CH_4) = 101.325kPa$$

$$p(O_2) = 101.325kPa$$

$$p(\text{CO}_2) = 101.325\text{kPa}$$

显然在通常的实际情况下,这一反应的吉布斯函数变不会是标准条件下的  $G^\ominus$ , 而是任意条件下的  $G$ 。

反应的  $G$  与  $G^\ominus$  可根据实际的具体条件用等温方程式(2.5)或式(2.6)进行换算:

$$G = G^\ominus + RT \ln Q$$

例 2.2 试计算石灰石( $\text{CaCO}_3$ )热分解反应的  $G^\ominus$  (298.15K)和  $G$  (1273K), 并分析该反应的自发性。解: 化学方程式为



(1)  $G^\ominus$  (298.15K)的计算

方法( ) : 利用  ${}_fG^\ominus$  (298.15K)的数据, 按式(2.7)可得:

$$\begin{aligned} G^\ominus(298.15\text{K}) &= \{ {}_fG^\ominus(\text{CaO}, \text{s}, 298.15\text{K}) + {}_fG^\ominus(\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &\quad - \{ {}_fG^\ominus(\text{CaCO}_3, \text{s}, 298.15\text{K}) \} \\ &= \{ (-604.04) + (-394.36) - (-1128.04) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.44 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

方法( ) : 利用  ${}_fH^\ominus$  (298.15K)和  $S^\ominus$  (298.15K)的数据, 如例 2.1 先求得反应的  $H^\ominus$  (298.15K)和  $S^\ominus$  (298.15K), 再按式(2.8)可得:

$$\begin{aligned} G^\ominus(298.15\text{K}) &= H^\ominus(298.15\text{K}) - 298.15\text{K} \cdot S^\ominus(298.15\text{K}) \\ &= (178.33 - 298.15 \times \frac{160.5}{1000}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 130.48 \text{ 或 } 130.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2)  $G$  (1273K)的计算

可利用  $H^\ominus$  (298.15K)和  $S^\ominus$  (298.15K)的数值, 按式(2.9)求得。

$$\begin{aligned} G(1273\text{K}) &= H^\ominus(298.15\text{K}) - 1273\text{K} \cdot S^\ominus(298.15\text{K}) \\ &\quad + (178.33 - 1273 \times \frac{160.5}{1000}) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -26.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(3)反应自发性的分析

可按反应的  $G$  值大致判断反应的自发性。

在 298.15K 时,  $G = 130.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 40 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 反应自发进行的可能性非常小, 或者说不能自发进行。

在 1273K 时,  $G = -26.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$ , 反应能自发进行。

也可根据空气中  $\text{CO}_2$  的体积分数约为 0.03%。即  $\text{CO}_2$  的分压约为 30Pa, 求得  $G$  值而进行反应自发性的分析。

对于反应:  $\text{CaCO}_3(\text{s}) = \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$

$$Q = p(\text{CO}_2) / p$$

按式(2.5)可得:

$$G = G^\ominus + RT \ln \{ p(\text{CO}_2) / p \}$$

在 298.15K 时

$$\begin{aligned} G &= 130.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K} \\ &\quad \times \ln \{ 30\text{Pa} / (101.325 \times 10^3\text{Pa}) \} \\ &= (130.4 - 20) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 110 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于  $G > 0$ ，所以反应不能自发进行。

在 1273K 时

$$\begin{aligned} G &= -26.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 8.314 \times 10^{-3} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &\quad \times 1273 \text{K} \times \ln \{ 30 \text{Pa} / (101.325 \times 10^3 \text{Pa}) \} \\ &= \{ (-26.0) + (-86.0) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -112.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

由于  $G < 0$ ，所以反应能自发进行。

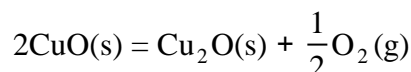
上述分析结论与按  $G$  分析所得的结论一致。

#### 4. 反应的标准摩尔吉布斯函数变和摩尔吉布斯函数变的应用

$G$  和  $G$  的应用甚广。除用来估计、判断反应的自发性外，还可估算反应能自发进行的温度条件。举例说明于下。

例 2.3 在室温下金属铜线暴露在约 101.325kPa 的空气中时，其表面逐渐覆盖一层黑色氧化物  $\text{CuO}$ 。当此铜线被加热超过一定温度后，黑色氧化物就转变为红色氧化物  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。在更高温度时，氧化物覆盖层会逐渐消失。以在标准条件下， $\text{CuO}$  转化成  $\text{Cu}_2\text{O}$  为例，分析说明之。

解：写出有关化学方程式：



(1) 分别算出反应的  $H$  (298.15K) 和  $S$  (298.15K)。

$$\begin{aligned} H(298.15\text{K}) &= \{ \quad_f H(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}, 298.15\text{K}) \\ &+ \frac{1}{2} \quad_f H(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} - 2 \quad_f H(\text{CuO}, \text{s}, 298.15\text{K}) \\ &= \{ (-168.6 + 0) - 2 \times (-157.3) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 146.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S(298.15\text{K}) &= \{ S(\text{Cu}_2\text{O}, \text{s}, 299.15\text{K}) + \frac{1}{2} S(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &\quad - 2S(\text{CuO}, \text{s}, 298.15\text{K}) \\ &= \{ (93.14 + \frac{1}{2} \times 205.03) - 2 \times 42.63 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 110.40 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.1104 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 估算反应能自发进行的温度条件对于此类反应，可以应用  $G_T^\circ$ 、 $H(298.15\text{K})$ 、 $S(298.15\text{K})$  来讨论。当  $p(\text{O}_2) = p(\text{空气}) = p$  时：

$$\begin{aligned} \text{而 } G &= H(298.15\text{K}) - T S(298.15\text{K}) \\ &= 146.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 0.1104 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

反应能自发进行的条件为  $G < 0$ ，即

$$G = 146.0 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - T \times 0.1104 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

$$\text{则 } T > \frac{146.0}{0.1104} \text{K} = 1322 \text{K}$$

在大气环境(接近标准条件)下，加热到温度高于约 1322K 时， $\text{CuO}$  将能自发转化为  $\text{Cu}_2\text{O}$ 。

推论：对于在大气环境(接近标准条件)下， $H > 0$ 、 $S > 0$  的上述一类反应，由于  $G = H(298.15\text{K}) - T S(298.15\text{K})$ ，则在  $G$



$G = 0$  的温度  $T$  以上时,反应开始能不断地进行。若以  $T$ (转变)表示此温度,则

$$T(\text{转变}) = H(298.15\text{K}) / S(298.15\text{K})$$

后面还将介绍  $G$  或  $G$  的一些其他应用,如计算标准平衡常数  $K$  (见 2.2 节),计算原电池的最大电功和电动势(见 4.1 节),判断高温时单质与氧气结合能力的大小次序(见 6.1 节)等。

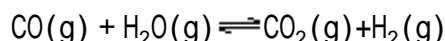
解决了反应的方向即自发性问题,下面就讨论一自发反应究竟能进行到什么程度,也就是化学平衡的问题。

## 2.2 化学反应进行的程度和化学平衡

### 2.2.1 化学平衡和平衡常数

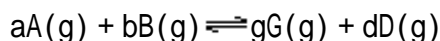
#### 1. 平衡常数的表达式

通常,化学反应都具有可逆性,只是可逆的程度有所不同。例如, $\text{CO}$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  生成  $\text{CO}_2$  与  $\text{H}_2$  的反应的可逆程度比较显著。



如果分别在几个密闭容器中均加入  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2$ ,但量不同,把容器都加热到某一温度(如  $673\text{K}$ ),并保持该温度,则反应会进行到一定程度,容器中各物质的含量或浓度不再改变,表观上好像停顿了,也就是说达到了平衡状态。各物质平衡时的含量可用分析方法测定。实验数据表明:在一定温度下达到平衡时,生成物浓度与反应物浓度的乘积之比可用一个常数来表示,称为平衡常数。

从实验得出的有关平衡常数的结论也可以从化学热力学的等温方程式推导得出。对于气体反应:



如果各气体作为理想气体,则有

$$\Delta G = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{\{p(\text{G})/p\}^g \{p(\text{D})/p\}^d}{\{p(\text{A})/p\}^a \{p(\text{B})/p\}^b}$$

对于一般反应来说,当反应的  $G=0$  时,反应即达到平衡,此时系统中气态物质的分压  $p$  均成为平衡时的分压  $p^{\text{eq}}$ 。则上式就变为

$$0 = \Delta G^\theta + RT \ln \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p\}^b}$$

$$\ln \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p\}^b} = -\Delta G^\theta / RT$$

在给定条件下,反应的  $T$  和  $G$  均为定值,则  $-\Delta G^\theta / RT$  亦为定值,即

$$\ln \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p\}^b} = \text{定值}$$

也就是

$$\frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p\}^b} = \text{常数}$$

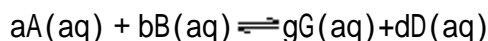
令此常数为  $K$ ，即得平衡常数表达式：

$$\frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p\}^b} = K \quad (2.10)$$

并可得到：

$$\ln K = -G/RT \quad (2.11)$$

对于水溶液中的反应：



同理可得：

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{G})/c\}^g \{c^{\text{eq}}(\text{D})/c\}^d}{\{c^{\text{eq}}(\text{A})/c\}^a \{c^{\text{eq}}(\text{B})/c\}^b}$$

达到平衡时， $G=0$ ，可得平衡常数表达式：

$$\frac{\{c^{\text{eq}}(\text{G})/c\}^g \{c^{\text{eq}}(\text{D})/c\}^d}{\{c^{\text{eq}}(\text{A})/c\}^a \{c^{\text{eq}}(\text{B})/c\}^b} = K \quad (2.12)$$

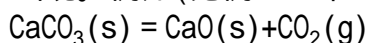
$$\ln K = -G^\circ/RT$$

$K$  称为标准平衡常数，对于给定反应来说，其值与温度有关，而与分压或浓度无关，常简称平衡常数。

与  $G^\circ$  相应，平衡常数表达式不仅用于化学反应的平衡系统，也适用于物理变化的平衡系统(见 3.1 节)。对于平衡常数表达式有几点应注意：

(1) 与  $G^\circ$  相应，不论反应过程的具体途径如何，都可根据总的化学方程式，写出平衡常数表达式。

(2) 平衡常数表达式中，各物质的浓度(或气体的分压)均为平衡时的浓度或分压。对于反应物或生成物中的固态或液态的纯物质，则在平衡常数表达式中它们的分压或浓度不出现。例如(见例 2.2 中的计算)：

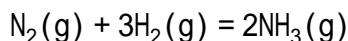


的标准平衡常数表达式为

$$K = p^{\text{eq}}(\text{CO}_2)/p$$

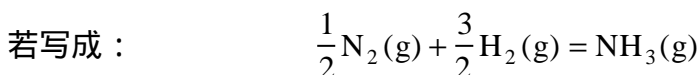
(3) 与  $G^\circ$  相应，平衡常数的表达式也是与化学方程式的书写方式有关。因此，在表达或应用平衡常数时，必须注意与其相对应的化学方程式的书写方式。

例如，合成氨的平衡系统若写成：



则

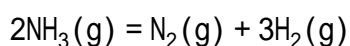
$$K = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p\} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p\}^3}$$



则

$$K' = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p\}}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p\}^{1/2} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p\}^{3/2}}$$

若用氨的分解方程式来表达：



则

$$K'' = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p\} \{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p\}^3}{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p\}^2}$$

$$K = (K'')^2$$

这里

$$K = \frac{1}{K''^{\theta}}$$

(4)与  $G$  相应，平衡常数与温度有关。

## 2. 平衡常数的意义和有关计算

平衡常数的大小可以表示反应能进行的程度。通常平衡常数  $K$  越大，表示达到平衡时生成物分压或浓度越大，或反应物分压或浓度越小，也就是(正)反应可以进行越彻底。但应注意，必须是同一温度、且平衡常数表达式的形式(包括指数)相类似的反应才能用平衡常数的值来直接比较，否则需进行换算。

利用某一反应的平衡常数，可以从起始时反应物的量，计算达到平衡时各反应物和生成物的量以及反应物的转化率。某反应物的转化率是指该反应物已转化了的量占其起始量的百分率，即

$$\text{某反应物的转化率} = \frac{\text{某反应物已转化的量}}{\text{某反应物起始的量}} \times 100\%$$

当然，也可以反过来计算。

(1)分压(或浓度)、 $G$  与平衡常数的关系在有关平衡常数的计算中，有几点应注意：

计算中常需涉及一定体积的起始时反应物和生成物物质的量与平衡时反应物和生成物物质的量之间的运算关系；其关键在于反应中各物质发生的物质的量的变化之比即为化学方程式中这些物质的化学计量数之比。

由于用压力表测得的是混合气体的总压力，直接测量各组分气体的分压很困难。通常需用分压定律来计算有关组分气体的分压。分压定律有下列两个关系式。

第一，混合气体的总压力( $p$ )等于各组分气体(A, B, ……)的分压力( $p(\text{A})$ ,  $p(\text{B})$ , ……)之和。

$$p = p(\text{A}) + p(\text{B}) + \dots \quad (2.13)$$

例如， $p(\text{空气}) = p(\text{O}_2) + p(\text{N}_2) + p(\text{CO}_2) + \dots$

第二，某组分气体的分压力(简称分压)与混合气体的总压力(简称总压)之比等于该组分气体物质的量与混合气体总的物质的量之比(即该组分气体的摩尔分数)：

$$\frac{p(\text{A})}{p} = \frac{n(\text{A})}{n} \quad \text{或} \quad p(\text{A}) = \frac{n(\text{A})}{n} \times p$$

$$\frac{p(\text{B})}{p} = \frac{n(\text{B})}{n} \quad \text{或} \quad p(\text{B}) = \frac{n(\text{B})}{n} \times p \quad (2.14)$$

对于组分气体的分压与标准压力  $p$  的相对分压来说，

$$\frac{p(A)}{p^\theta} = \frac{n(A)}{n} \times \frac{p}{p^\theta}$$

$$\frac{p(B)}{p^\theta} = \frac{n(B)}{n} \times \frac{p}{p^\theta} \quad (2.15)$$

例 2.4  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \xrightarrow{673\text{K}} \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  是工业上用水煤气制取氢气的反应之一。如果在 673K 时用相等的物质的量的  $\text{CO}(\text{g})$  和  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  (例如均为 2.00mol) 在密闭容器中反应, (a) 估算该温度时反应的  $K$ ; (b) 估算该温度时  $\text{CO}$  的最大转化率; (c) 若将  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的起始量改为 4.00mol,  $\text{CO}$  的最大转化率又如何?

解: (a) 反应的  $K$  的估算

先计算反应的  $\Delta_r H^\ominus$  (298.15K) 和  $\Delta_r S^\ominus$  (298.15K), 然后按式(2.5)估算  $\Delta_r G^\ominus$  (673K)。

$$\begin{aligned} \Delta_r H^\ominus (298.15\text{K}) &= \{ \Delta_f H^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + \Delta_f H^\ominus (\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &\quad - \{ \Delta_f H^\ominus (\text{CO}, \text{g}, 298.15\text{K}) + \Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &= \{ (-393.50) + 0 - (-110.52) - (-241.82) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -41.16 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r S^\ominus (298.15\text{K}) &= \{ S^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + S^\ominus (\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &\quad - \{ S^\ominus (\text{CO}, \text{g}, 298.15\text{K}) + S^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &= \{ 213.64 + 130.574 - 197.56 - 188.72 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= -42.066 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = -0.042066 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\ominus (673\text{K}) &= \Delta_r H^\ominus (298.15\text{K}) - 673\text{K} \times \Delta_r S^\ominus (298.15\text{K}) \\ &= \{ (-41.16) - 673 \times (-0.042066) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -12.85 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

按式(2.11), 估算反应的  $K$

$$\begin{aligned} \ln K^\ominus &= \frac{-\Delta_r G^\ominus}{RT} \\ &= \frac{-(-12.85) \times 1000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 673 \text{K}} = 2.297 \\ K &= 9.94 \end{aligned}$$

(b)  $\text{CO}$  的最大转化率的估算

先根据化学方程式, 考虑各物质起始时与平衡时的物质的量的关系, 从而得到平衡时各气态物质的摩尔分数, 再根据分压定律, 求出其分压

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$
起始时物质的量/mol	2.00    2.00    0    0
反应中物质的量变化/mol	-x    -x    +x    +x
平衡时物质的量/mol	$2.00 - x$ $2.00 - x$ $x$ $x$
平衡时总的物质的量/mol	$4.00$

平衡时摩尔分数	$\frac{2.00 - x}{4.00}$ $\frac{2.00 - x}{4.00}$ $\frac{x}{4.00}$ $\frac{x}{4.00}$
---------	---

根据式(2.14), 可知上述平衡时各气态物质的摩尔分数乘以总压  $p$  即为

其平衡时的分压。

利用 K 表达式求解 x，从而计算 CO 的最大转化率即平衡时的转化率。

$$K = \frac{\{p^{eq}(\text{CO}_2)/p\} \{p^{eq}(\text{H}_2)/p\}}{\{p^{eq}(\text{CO})/p\} \{p^{eq}(\text{H}_2\text{O})/p\}} \quad 9.94 \quad 10.0$$

$$10.0 \frac{\{(x/4.00) \times (p/p^\theta)\} \{(x/4.00) \times (p/p^\theta)\}}{\{(2.00-x)/4.00 \times (p/p^\theta)\} \{(2.00-x)/4.00 \times (p/p^\theta)\}}$$

$$= x^2 / (2.00-x)^2$$

$$x/(2.00-x) = 3.16, x = 1.52\text{mol}$$

CO 的最大转化率  $1.52\text{mol}/2.00\text{mol}=0.76=76\%$

(c) 新条件下 CO 的最大转化率的估算由于  $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$  的起始量改为 4.00mol，则可得：

$$K = \frac{\{(y/6.00) \times (p/p^\theta)\} \{(y/6.00) \times (p/p^\theta)\}}{\{(2.00-y)/6.00 \times (p/p^\theta)\} \{(2.00-y)/6.00 \times (p/p^\theta)\}} \quad 10.0$$

$$y = 1.84\text{mol}, y = 4.82\text{mol} (\text{不合理})$$

CO 的最大转化率  $1.84\text{mol}/2.00\text{mol}=0.92=92\%$

虽然，藉此可制取更多的氢气，以节约燃料煤。

(2) 温度、H 与平衡常数的关系 温度对平衡常数的影响是与反应的热效应密切有关的。

大量实验表明，对于正反应是放热的这类平衡，例如  $\text{N}_2(\text{g})+3\text{H}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ ，随着温度升高，平衡常数值减小。

对于正反应是吸热的这类平衡，例如  $\text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$ ，随着温度升高，平衡常数增大。

上述情况可以进一步用化学热力学来讨论。根据式(2.11)和式(2.9)：

$$\ln K = - \frac{G}{RT}$$

$$G = H - T S \quad (298.15\text{K})$$

可得

$$\ln K = - \{ H - T S \} / RT$$

即  $\ln K = - H / RT + S / R \quad (2.16)$

对于一给定化学方程式，反应的  $H$  (298.15K) 和  $S$  (298.15K) 均为定值，则式(2.16)可变为

$$\ln K = A/T + B \quad (2.17)$$

式中  $A = - H (298.15\text{K}) / R$ ,  $B = S (298.15\text{K}) / R$

显然，若  $H (298.15\text{K})$  为负值(放热反应)，则 A 为正值。随着温度 T 的升高， $\ln K$  或 K 值将减小。若  $H (298.15\text{K})$  为正值(吸热反应)，则 A 为负值，随着温度 T 的升高， $\ln K$  或 K 值将增大。

应当注意：式(2-16)是一近似估算的关系式。

例 2.5  $\text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})\rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$  是高温加工处理钢铁零件时涉及脱碳氧化或渗碳的一个重要化学平衡式。试分别计算或估算该反应在 298.15K 和 1173K 时的标准平衡常数 K 值，并简单说明其意义。

解：(a) 298.15K 和 1173K 时反应 G 的求算按化学方程式  $\text{C}(\text{s})+\text{CO}_2(\text{g})=2\text{CO}(\text{g})$ ，固体碳以石墨计，可得：

$$H (298.15\text{K}) = \{ 2 \cdot H (\text{CO}, \text{g}, 298.15\text{K}) \}$$

$$\begin{aligned}
& -\{ \Delta_f H^\circ (\text{C}, \text{s}, 298.15\text{K}) + \Delta_f H^\circ (\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\
& = \{ 2 \times (-110.5) - 0 - (-393.5) \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
& = 172.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta S^\circ (298.15\text{K}) &= \{ 2S^\circ (\text{CO}, \text{g}, 298.15\text{K}) \} - \{ S^\circ (\text{C}, \text{s}, 298.15\text{K}) \\
&\quad + S^\circ (\text{CO}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\
&= \{ 2 \times 197.6 - 5.7 - 213.6 \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\
&= 175.9 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 0.1759 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}
\end{aligned}$$

再按式(2.9), 计算  $\Delta G^\circ (298.15\text{K})$  和  $\Delta G^\circ (1173\text{K})$  值。

$$\begin{aligned}
\Delta G^\circ (298.15\text{K}) &= \Delta H^\circ (298.15\text{K}) - T \Delta S^\circ (298.15\text{K}) \\
&= \{ 172.5 - 298.15 \times 0.1759 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= 120.1 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta G^\circ (1173\text{K}) &= \Delta H^\circ (298.15\text{K}) - T \Delta S^\circ (298.15\text{K}) \\
&= \{ 172.5 - 1173 \times 0.1759 \} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\
&= -33.8 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}
\end{aligned}$$

(b) 298.15K 和 1173K 时  $K$  值的求算

T=298.15K 时 :

$$\begin{aligned}
\ln K &= -\Delta G^\circ (298.15\text{K}) / RT \\
&= \frac{-120.1 \times 1000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K}} = -48.45 \\
K &= 9.1 \times 10^{-22}
\end{aligned}$$

T=1173K 时 :

$$\begin{aligned}
\ln K &= -\Delta G^\circ (1173\text{K}) / RT \\
&= \frac{-(-33.8) \times 1000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 1173\text{K}} = 3.466 \\
K &= 32
\end{aligned}$$

(c) 结果分析

温度由室温增至高温, 反应的  $\Delta G^\circ$  代数值急剧减小(甚至使反应由反应自发进行的可能性非常小, 或者说不能自发进行, 转变到能自发进行), 反应的  $K$  值显著增大。

在高温时若加工气氛中含有  $\text{CO}_2$ , 则  $\text{CO}_2$  会与钢铁零件表面的碳(不论以石墨碳或  $\text{Fe}_3\text{C}$  形式存在)反应, 引起脱碳、氧化现象。

化学热处理工艺中, 也有利用这一化学平衡, 在高温时含有 CO 的气氛中进行钢铁零件表面渗碳(见 6.3 节)。

### 2.2.2 化学平衡的移动

一切平衡都只是相对的和暂时的。化学平衡只是在一定的条件下才能保持。条件改变, 系统的平衡就会破坏, 气体混合物中各物质的分压或液体溶液中各溶质的浓度就发生变化, 直到与新的条件相适应, 系统又达到新的平衡。这种因条件的改变使化学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。

例 2-4 中已指出当反应  $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$  达到平衡后, 若再加入水蒸气, 各物质的量(或分压)都会随之而发生变化; 达到新的平衡时,

H<sub>2</sub> 的量可增大，而 CO 的转化率也可提高。实验表明，总压力的改变不影响这一化学平衡；这是因为反应前后气体分子总数没有改变。

从例 2-5 中可以看出，反应  $C(s)+CO_2(g)=2CO(g)$  的  $\Delta H$  是正值，即反应是吸热的。因此，系统达到平衡后，升高温度，会使平衡向增加生成物(正反应)的方向移动( $K$  值随着增大)。但增加总压力，则会使平衡向着生成 CO<sub>2</sub>(逆反应)的方向移动，这是因为反应平衡式右方生成物气态物质分子的总数大于反应平衡式左方反应物气态物质分子的总数。

浓度、压力和温度对于化学平衡的影响，可扼要归纳如下：在平衡系统内，增加反应物的浓度，平衡就向着减少反应物的浓度，也就是向着产生生成物的方向移动；对有气态物质存在的平衡，增加压力，平衡就向着减少压力，也就是在容积不变的条件下，向着减少气体分子总数的方向移动；升高温度(加热)，平衡就向着降低温度(吸热)的方向移动。

由此，可总结出一条普遍规律，即吕·查德里(A. L. LeChatelier)原理：假如改变平衡系统的条件之一，如浓度、压力或温度，平衡就向能减弱这个改变的方向移动。应用这个规律，可以改变条件，使所需的反应进行得更完全。

一般说来，系统内物质浓度或压力(实际是分压)的改变对平衡常数  $K$  是没有影响的，即对于一给定的反应方程式在定温下， $K$  值是常数。但是，温度升高会使吸热反应的  $K$  值增大，使放热反应的  $K$  值减少。这表明对于化学平衡的移动，浓度或压力所起的作用与温度所起的作用是不同的，但为什么都统一于一条普遍规律？这一规律的统一依据又是什么？

简单地说，浓度或压力的改变可能使反应商  $Q$  值改变而保持  $K$  值不变，温度的改变则使  $K$  值改变而保持  $Q$  值不变(指平衡系统未发生移动前)，从而导致平衡的移动，其结果都使系统最后达到  $Q=K$ 。根据等温方程式，可知系统的  $G=-RT\ln K + RT\ln Q=RT\ln(Q/K)=0$ ，而达到平衡状态。

化学平衡的移动实际上是系统条件改变后，再一次考虑化学反应的方向和程度的问题。根据等温方程式

$$G = G^\circ + RT\ln Q$$

又

$$G^\circ = -RT\ln K$$

合并上述两式，可得

$$G = -RT\ln K + RT\ln Q$$

即

$$G = RT\ln(Q/K) \quad (2.18)$$

根据式(2.18)，分析下列三种情况：

当  $G=0$ ，系统处于平衡状态，则

$$G = RT\ln(Q/K) = 0$$

所以

$$\ln(Q/K) = 0, Q/K = 1$$

即

$$Q = K$$

当  $G < 0$ ，化学反应能自发进行，则

$$G = RT\ln(Q/K) < 0$$

所以

$$\ln(Q/K) < 0, Q/K < 1$$

即

$$Q < K$$

当  $G > 0$ ，化学反应不能自发进行，则

$$G = RT\ln(Q/K) > 0$$

所以  $\ln(Q/K) > 0, Q/K > 1$   
 即  $Q > K$

这样，从化学平衡的观点来说，也可依据下列情况来判断反应的自发性或反应进行的方向：

$Q < K$  自发反应，反应能向正方向进行  
 $Q = K$  平衡状态  
 $Q > K$  非自发反应，反应能向逆方向进行

化学平衡和化学平衡的移动实际上是化学热力学在系统是否达到平衡和能达到怎样程度的平衡问题上的具体应用和说明。

我们知道燃料燃烧能放出大量的热，无论  $H$  或  $G$  都是负值，且绝对值  $|H|$  或  $|G|$  都很大；这些燃烧反应都是能自发且进行得相当彻底的。但为什么在常温时像煤炭之类却能贮放在空气中而觉察不出有什么反应？甚至像  $H_2$  气这种能与  $O_2$  气发生很剧烈的“爆炸”反应的气体，也能在露置于空气的情况下用锌与稀盐酸来制备之；而可以不考虑  $H_2$  气与空气中的  $O_2$  气的“爆炸”反应！这是因为化学热力学所讨论的反应的自发性或方向和进行的程度，都只是说明是否可能发生和可能达到的限度，也就是讨论可能发生的趋向性和程度。但是可能性不等于现实性。水能自高处向下流，这是可能性。但如果有堤坝拦阻，水是不能下流的；或者高处的水源与低处的水源间有一水道相通，但水道很细，则水虽然能下流，然而速率却很小，在短时间内我们还看不出高处水源的水量在减少，这是现实性，实际上涉及速率的问题。

### 2.3 化学反应速率

化学反应有些进行得很快，几乎在一瞬间就能完成。例如，炸药的爆炸、酸碱中和反应等；但是，也有些反应进行得很慢，例如，氢和氧的混合气体在室温下可以长久保持不发生显著的变化，许多有机化合物之间的反应也进行得较缓慢。因而，对一些反应，特别是对工农业生产有利的反应，需采取措施来增大反应速率以缩短生产时间，如钢铁冶炼以及氨、树脂、橡胶的合成等；但对另一些反应，则要设法抑制其进行，如金属的腐蚀、橡胶制品的老化等。

为了比较反应的快慢，需要明确化学反应速率的概念，规定它的单位。

化学反应速率(简称反应速率) 为  
 $=v_B^{-1}dc_B/dt$

式中  $v_B$  为反应中物质 B 的化学计量数(反应物用负值,生成物用正值)  $dc/dt$  表示由化学反应随时间(t)引起物质 B 的浓度( $c_B$ )变化速率。

例如，某给定条件下，氮气与氢气在密闭容器中合成氨，各物质浓度的变化如下：

	$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$		
起始时浓度/(mol · dm <sup>-3</sup> )	1.0	3.0	0
	↓ -0.2	↓ -0.6	↓ +0.4
2s(秒)后浓度/(mol · dm <sup>-3</sup> )	0.8	2.4	0.4



可知,  $N_2$  的  $dc_B/dt = -0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}$ ,  $H_2$  的  $dc_B/dt = -0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}$ ,  $NH_3$  的  $dc_B/dt = +0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}$ 。所以上例反应的反应速率 近似为

$$\begin{aligned} &= v_B^{-1} dc_B/dt \quad (-1)^{-1} (-0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}) \\ &= (-3)^{-1} (-0.6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}) \\ &= (+2)^{-1} (+0.4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}/2\text{s}) \\ &= 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \end{aligned}$$

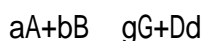
由于反应物的浓度随着反应的不断进行而不断减小, 反应速率也将随着而不断减小。上例中所求得反应速率实际上是该段时间间隔内的平均反应速率。时间间隔越短, 则其间发生的浓度变化越能反映真实的反应速率。真实的反应速率应指在某一瞬间的反应速率。

化学反应速率首先决定于反应物的性质。对某一给定的化学反应来说, 其反应速率一般都受着反应进行时所处条件的影响, 其中主要的是浓度(或压力)、温度和有无催化剂等。

### 2.3.1 浓度的影响和反应级数

众所周知, 燃料或钢铁在纯氧中的氧化反应比在空气中反应更剧烈, 即反应物氧气的浓度增大, 反应速率也增大。那么, 化学反应速率与反应物浓度之间究竟存在着怎样的定量关系呢?

实验证明, 在给定温度条件下, 对于元反应(即一步完成的反应), 反应速率与反应物浓度(以化学方程式中该物质的化学计量数为指数)的乘积成正比。这个定量关系(习惯上称为质量作用定律)可用反应速率方程式来表达。对于通式:



若为元反应, 则反应速率方程式为

$$= k \{c(A)\}^a \cdot \{c(B)\}^b \quad (2.19)$$

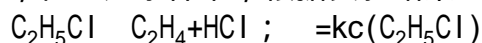
式中,  $k$  是一个比例常数, 叫做在该温度下反应的速率常数, 简称速率常数。反应物浓度的改变, 不会使  $k$  值发生改变。对于某一给定反应在同一温度、催化剂等条件下,  $k$  是一个定值。

当  $c(A) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c(B) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 上式变为

$$= k$$

所以反应速率常数  $k$  的物理意义是反应物浓度为单位浓度时反应速率的大小。如果在给定条件下  $k$  值大, 则这个反应的速率 也大。

上述表达式中,  $A$  和  $B$  浓度项的指数  $a$  和  $b$  叫做  $A$  和  $B$  的分反应的级数。对反应物  $A$  来说, 是  $a$  级反应, 对反应物  $B$  来说, 是  $b$  级反应, 若对总的反应来说, 则  $n = (a+b)$ , 叫做总反应级数。若不指明, 通常所说的反应级数就是总反应级数。例如, 在一定条件下, 根据实验结果:



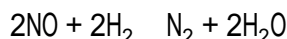
$a=1$ , 一级反应



$a + b = 1 + 1 = 2$ , 二级反应

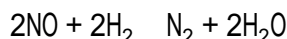
元反应是一步完成的, 由一个元反应组成的反应又称为简单反应。上述两例都是简单反应。但实际上许多反应是分成几步, 由几个连续的过程来进

行的，为非元反应，也可以说是由几个元反应组成的复杂反应。这时，质量作用定律虽然适用于其中每一个过程，但往往不适用于总的反应。例如，对于下列反应：



根据实验结果表明，其反应速率与氢气的浓度的一次方，而不是二次方成正比。

例 2.6 在 1073K 时，对下列反应：



进行了反应速率的实验测定，有关数据如下：

实验标号	起始时浓度 mol · dm <sup>-3</sup>		起始时反应速率 mol · dm <sup>-3</sup> · s <sup>-1</sup>
	c(NO)	c(H <sub>2</sub> )	
1	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	1.00 × 10 <sup>-3</sup>	3.19 × 10 <sup>-3</sup>
2	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	2.00 × 10 <sup>-3</sup>	6.36 × 10 <sup>-3</sup>
3	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	3.00 × 10 <sup>-3</sup>	9.56 × 10 <sup>-3</sup>
4	1.00 × 10 <sup>-3</sup>	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	0.48 × 10 <sup>-3</sup>
5	2.00 × 10 <sup>-3</sup>	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	1.92 × 10 <sup>-3</sup>
6	3.00 × 10 <sup>-3</sup>	6.00 × 10 <sup>-3</sup>	4.30 × 10 <sup>-3</sup>

(1) 写出这个反应的速率与反应物浓度的关系式，即反应速率方程式；

(2) 计算这个反应在 1073K 时的反应速率常数；

(3) 当 c(NO)=4.00 × 10<sup>-3</sup> mol · dm<sup>-3</sup>，c(H<sub>2</sub>)=5.00 × 10<sup>-3</sup> mol · dm<sup>-3</sup> 时，计算这个反应在 1073K 时的反应速率。

解：(1) 从实验标号 1 到 3 可以看出，当 c(NO) 保持不变，c(H<sub>2</sub>) 增加到原来浓度的 2 倍时，增加到原来速率的 2 倍；c(H<sub>2</sub>) 增加到原来的 3 倍时，也增加到原来的 3 倍。这种变化关系表明 与 c(H<sub>2</sub>) 成正比，即

$$v \propto c(\text{H}_2)$$

从实验标号 4 到 6 可以看出，当 c(H<sub>2</sub>) 保持不变，c(NO) 增加到原来浓度的 2 倍时，增加到原来速率的 4 倍；c(NO) 增加到原来的 3 倍时，增加到原来的 9 倍。这种变化关系表明 与 {c(NO)}<sup>2</sup> 成正比，即

$$v \propto \{c(\text{NO})\}^2$$

将两式合并，得

$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2)$$

即

$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2)$$

这是一个三级反应。

(2) 将实验标号 4 的数据代入上式：

$$0.48 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} = k (1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \times 6.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$k = 8.0 \times 10^4 \text{ dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

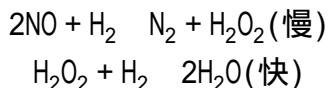
(3) 当 c(NO)=4.00 × 10<sup>-3</sup> mol · dm<sup>-3</sup>，c(H<sub>2</sub>)=5.00 × 10<sup>-3</sup> mol · dm<sup>-3</sup> 时，

---

实验标号 1 到 6 所得 k 的平均值为 8.4 × 10<sup>4</sup> dm<sup>6</sup> · mol<sup>-2</sup> · s<sup>-1</sup>。

$$\begin{aligned}
&=k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2) \\
&=8.0 \times 10^4 \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \times (4.00 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \\
&\quad \times 5.00 \times 10^{-1} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\
&=6.4 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}
\end{aligned}$$

经研究认为这个反应是按照下列连续的过程进行的：



在这两个过程中，第二个过程进行得很快。但是，要使第二个过程发生，必须先有  $\text{H}_2\text{O}_2$  生成。而生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的过程因进行得较缓慢，成为控制整个反应速率的过程，所以，总的反应速率取决于生成  $\text{H}_2\text{O}_2$  的速率。

若将上述第一个过程作为一个元反应，则可得：

$$v = k \{c(\text{NO})\}^2 \cdot c(\text{H}_2)$$

这就是用实验测得的反应速率方程式。

从例 2.6 还可以推知反应速率常数的单位会因反应级数的不同而不同。

综上所述，对于一般反应(不一定是元反应)，浓度与反应速率的关系可用下列反应速率方程式来表示。

$$v = k \{c(\text{A})\}^x \cdot \{c(\text{B})\}^y \quad (2.20)$$

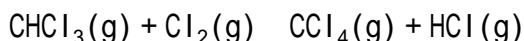
式中， $x$ 、 $y$  不一定分别等于反应通式中反应物 A、B 的化学计量数  $a$ 、 $b$ ，需由实验决定， $(x + y)$  就是总反应级数。这一定量关系，除适用于气体反应外，也适用于溶液中的反应。液态和固态纯物质由于浓度不变，在定量关系式中通常不表达出来。

研究表明，总反应的级数不仅有一、二、三级，还可以有零级或分数级。例如，金属钠与水的反应：



$$v = k, \text{ 零级反应}$$

又如，三氯甲烷(气)与  $\text{Cl}_2$ (气)的反应：



$$= kc(\text{CHCl}_3) \cdot \{c(\text{Cl}_2)\}^{\frac{1}{2}}$$

对这一反应，按化学方程式来看，化学计量数  $a=1$ 、 $b=1$ ，但实验结果则是  $x=1$ 、 $y=\frac{1}{2}$ ，即  $x + y = 1\frac{1}{2}$ ，该反应为  $1\frac{1}{2}$  级反应。它为非元反应，

$$= kc(\text{CHCl}_3) \cdot \{c(\text{Cl}_2)\}^{\frac{1}{2}} \text{ 是该反应实验所得的反应速率方程式。}$$

### 2.3.2 温度的影响和阿仑尼乌斯公式

温度对化学反应速率的影响特别显著。以氢气和氧气化合生成水的反应为例，在室温下氢气和氧气作用极慢，以致几年都观察不出有反应发生；如果温度升高到 873K，它们立即起反应，甚至发生爆炸。这表明当反应物浓度一定时，温度改变，反应速率会随着改变。由此可见，反应速率常数  $k$  随温度而变。升高温度，反应速率一般随着增大，显然反应速率常数  $k$  一般也增大。

### 1. 阿仑尼乌斯公式

阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)根据实验 提出在给定的温度变化范围内反应速率与温度之间有下列关系(阿仑尼乌斯公式)：

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.21)$$

若以对数关系表示，则为

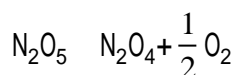
$$\ln(k/A) = -E_a/RT \quad (2.22)$$

$$\text{或} \quad \ln k = (-E_a/RT) + \ln A = \quad /T + \quad (2.23)$$

式中， $E_a$ 、 $A$  均为某给定反应的常数，可由实验求得。 $E_a$  叫做反应的活化能， $A$  叫做指前因子； $R$  是摩尔气体常数； $\quad = -E_a/R$ ， $\quad = \ln A$ 。

由于式(2.21)中  $T$  在指数项里，要表达  $k$  与  $T$  的关系不论计算或作图都较麻烦。而在式(2.23)中， $\ln k$  与  $1/T$  是直线关系。若以  $\ln k$  为纵坐标， $1/T$  为横坐标作图，可得一直线，斜率即为  $\quad$  或  $-E_a/R$ ，在纵坐标上(对应  $1/T$  为零)的截距即为  $\quad$  或  $\ln A$ 。因而只要有几个  $\ln k$  与  $T$  (或  $1/T$ ) 的相应数据，就可绘制直线，得到  $\quad$  或  $E_a$ 、 $A$  的数值。所以常用式(2.23)来表示  $k$  与  $T$  的关系。

现以  $N_2O_5$  在四氯化碳液体中的分解反应为例，说明  $k$  与  $T$  的关系。



在不同温度时由实验测得的速率常数列于表 2.2 中。

表 2.2 不同温度时  $N_2O_5$  的分解反应速率常数

温度 T/K	$\frac{1}{T} / K^{-1}$	$k/s^{-1}$ *	$\ln(k/s^{-1})$
338	0.002959	$487 \times 10^{-5}$	-5.325
328	0.003049	$150 \times 10^{-5}$	-6.502
318	0.003145	$49.8 \times 10^{-5}$	-7.605
308	0.003247	$13.5 \times 10^{-5}$	-8.910
298	0.003356	$3.46 \times 10^{-5}$	-10.272
273	0.003663	$0.0787 \times 10^{-5}$	-14.055

\* $N_2O_5$  的分解反应是一级反应，反应速率常数  $k$  的单位为  $s^{-1}$ 。

用表 2.2 中数据作图。若以  $\ln(k/s^{-1})$  为纵坐标， $\frac{10^3}{T} / K^{-1}$  为横坐标，可得到一直线，如图 2.2 所示。可求得直线斜率为  $-12460K$ ，截距为  $31.54$ 。

斜率  $\quad$  和截距  $\quad$  可用下列方法求得。在直线上找两点，取两点在纵坐标上的间距为  $y$ ，在横坐标上的间距为  $x$ ，则  $\quad = \frac{\Delta y}{\Delta x}$ 。例如，338K 时与 298K

时的两点都恰在直线上，根据此两点在表 2.2 中的数据，可得

$$\begin{aligned} &= y / x \\ &= \frac{(-10.272) - (-5.325)}{(0.003356 - 0.002959)K^{-1}} = \frac{-4.947}{0.000397 K^{-1}} = -12460K \end{aligned}$$

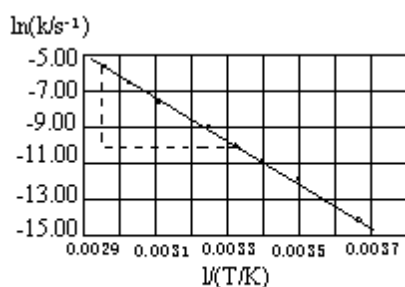


图 2.2  $\text{N}_2\text{O}_5$  分解反应  $\ln k$  与  $1/T$  关系图

将  $a = -12460\text{K}$ ,  $T = 298\text{K}$ ,  $\ln k = -10.272$  代入式 (2.23), 可得

$$\begin{aligned} -10.272 &= -12460\text{K}/298\text{K} + \\ &= -10.272 + 41.81 = 31.54 \end{aligned}$$

由于 
$$a = \frac{-E_a}{R}$$

所以 
$$\begin{aligned} E_a &= -R \times a = -8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times (-12460\text{K}) \\ &= 103600\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 103.6\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

从式 (2.23) 可以看出:

(1) 阿仑尼乌斯公式所表达的温度与反应速率常数的关系式 (2.23) 同温度与平衡常数的关系式 (2-16, 2-17) 有着相似的形式。但应注意, 一般说来, 前者中的活化能  $E_a$  为正值, 即直线斜率为负值, 而后者中的  $H$  (298.15K) 可为负值也可为正值, 即直线斜率  $A$  可为正值也可为负值。

(2) 阿仑尼乌斯公式表明, 若温度  $T$  增加, 则  $k$  增大, 所以  $\ln k$  也增大。

(3)  $k$  不仅与温度  $T$  有关, 且与活化能  $E_a$  有关。

利用阿仑尼乌斯公式, 可求得温度变化对反应速率的影响。这将在下面说明。

## 2. 温度变化与反应速率变化的关系

若以  $k(T_1)$ 、 $k(T_2)$  分别表示在温度  $T_1$ 、 $T_2$  时的  $k$  值, 则

$$\ln k(T_2) = \frac{a}{T_2} +$$

$$\ln k(T_1) = \frac{a}{T_1} +$$

两式相减可得:

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{a}{T_2} - \frac{a}{T_1} = a \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

根据反应速率方程式, 浓度不变时, 有下列关系:

$$v(T_2) = k(T_2) \cdot \{c(A)\}^x \cdot \{c(B)\}^y \quad (1)$$

$$v(T_1) = k(T_1) \cdot \{c(A)\}^x \cdot \{c(B)\}^y \quad (2)$$

式 (1)  $\div$  (2) 得:

$$\frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \frac{k(T_2) \cdot \{c(A)\}^x \cdot \{c(B)\}^y}{k(T_1) \cdot \{c(A)\}^x \cdot \{c(B)\}^y} = \frac{k(T_2)}{k(T_1)}$$

所以

$$\begin{aligned}\ln \frac{v(T_2)}{v(T_1)} &= \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = a \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \\ &= \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}\end{aligned}\quad 2.24$$

从式(2.24)可以看出：

(1) 对于给定的  $T_2$  与  $T_1$  来说 (设  $T_2 > T_1$ )，反应的  $E_a$  值与  $\ln\{k(T_2)/k(T_1)\}$  或  $\ln\{v(T_2)/v(T_1)\}$  成正比关系。

(2) 对于给定的  $E_a$  来说，若  $(T_2 - T_1)$  一定 (设  $T_2 > T_1$ )，则  $T_1 T_2$  与  $\ln\{k(T_2)/k(T_1)\}$  或  $\ln\{v(T_2)/v(T_1)\}$  成反比关系。

例 2.7 在 301K (即 28 °C) 时，鲜牛奶约 4 小时变酸，但在 278K (即 5 °C) 的冰箱内，鲜牛奶可保持 48 小时才变酸。设在该条件下牛奶变酸的反应速率与变酸时间成反比，试估算在该条件下牛奶变酸反应的活化能。若室温从 288K (即 15 °C) 升高到 298K (即 25 °C)，则牛奶变酸反应速率将发生怎样的变化？

解：(1) 反应活化能的估算

根据式(2.24)

$$\ln \frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

式中， $T_2=301\text{K}$ ， $T_1=278\text{K}$ 。

由于变酸反应速率与变酸时间成反比，已知 278K 时变酸时间  $t_1=48\text{h}$ ，301K 时变酸时间  $t_2=4\text{h}$ ，所以

$$\begin{aligned}\frac{v(T_2)}{v(T_1)} &= \frac{t_1}{t_2} = \frac{48\text{h}}{4\text{h}} \\ \ln \frac{v(T_2)}{v(T_1)} &= \frac{E_a(301\text{K} - 278\text{K})}{8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 278\text{K} \times 301\text{K}} \\ \ln \frac{48}{4} &= 2.485 \\ E_a &= \frac{8.314 \times 278 \times 301 \times 2.485}{23} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 75000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 75\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

(2) 反应速率随温度升高而发生的变化

若温度从 288K 升高到 298K，按式(2.24)可得：

$$\begin{aligned}\ln \frac{v(298\text{K})}{v(288\text{K})} &= \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1 T_2} \\ &= \frac{75000\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \times (298 - 288)\text{K}}{8.314\text{Jmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 288\text{K} \times 298\text{K}} = 1.051\end{aligned}$$

---

牛奶变酸的反应情况较复杂，其反应速率与具体条件（包括催化剂）有关。本例未作说明，也不要求分析具体过程，只要求在给定条件下作一总的估算。



能可用过渡态或活化络合物的能量与反应物分子的平均能量之差表示，如图 2.3 所示。

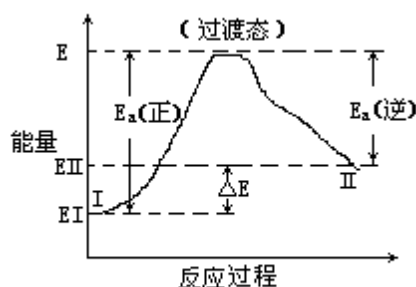


图 2.3 反应系统中活化能示意图

图 2.3 中简单表示出反应中的活化能。\$E\_I\$ 表示反应物分子的平均能量，\$E\_{II}\$ 表示生成物分子的平均能量，\$E\$ 表示过渡态或活化络合物所具有的能量，\$E\_a(\text{正}) = E - E\_I\$，它表示正反应的活化能。若该反应可逆向进行，则 \$E\_a(\text{逆}) = E - E\_{II}\$，它表示逆反应的活化能。

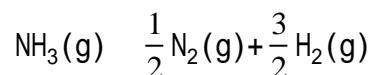
反应系统中的能量变化(\$\Delta E\$)只决定于系统终态的能量(\$E\_{II}\$)与始态的能量(\$E\_I\$)，而与反应过程的具体途径无关，即 \$\Delta E = E\_{II} - E\_I\$。系统的能量通常就指内能 \$U\$，所以 \$\Delta E = \Delta U\$。对于大多数化学反应来说，\$\Delta U\$ 与 \$\Delta H\$ (相应于 \$q\_v\$ 与 \$q\_p\$) 之差很小，可认为 \$\Delta U \approx \Delta H\$。因而可得

$$E_{II} - E_I = \Delta U \approx \Delta H \quad (2.25)$$

$$\{E - E_a(\text{逆})\} - \{E - E_a(\text{正})\} = \Delta H$$

即 
$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = \Delta H \quad (2.26)$$

例 2.8 氨分解反应：



的活化能约为 \$300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\$。试估算合成氨反应的活化能。

解：按氨分解反应为正反应进行估算。

(1) 查阅氨分解反应中各物质的 \$\Delta\_f H^\circ\$ (298.15K) 的数据，先计算出该反应的 \$\Delta H^\circ\$ (298.15K) (注意：需要以上述氨分解的反应方程式为依据)。

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ (298.15\text{K}) &= \left\{ \frac{1}{2} \Delta_f H^\circ (\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \right. \\ &\quad \left. + \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ (\text{H}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \right\} - \left\{ \Delta_f H^\circ (\text{NH}_3, \text{g}, 298.15\text{K}) \right\} \\ &= \{0 + 0 - (-46.11)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 46.11 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

(2) 设氨分解反应为正反应，已知其活化能 \$E\_a(\text{正}) = 300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\$，则合成氨反应为逆反应，其活化能为 \$E\_a(\text{逆})\$。按式(2.26)，作为近似计算，\$\Delta H\$ 可用 \$\Delta H^\circ\$ (298.15K) 代替，则可得

$$E_a(\text{正}) - E_a(\text{逆}) = \Delta H^\circ (298.15\text{K})$$

$$E_a(\text{逆}) = E_a(\text{正}) - \Delta H^\circ (298.15\text{K})$$

在不同的理论中活化能的概念或定义有差别。



$$300\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - 46.11\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 254\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

所以，合成氨反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{NH}_3(\text{g})$  的活化能约为  $254\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (这里  $\text{mol}^{-1}$  的涵义与 H 单位中  $\text{mol}^{-1}$  的涵义相同)。

本例也可按合成氨反应为正反应进行估算(读者试自行计算之)。

在阿仑尼乌斯公式中，反应的活化能是以负指数的形式出现的。这表明活化能大小与反应速率关系很大。在一定温度下，反应的活化能越大，则反应就越慢；若反应的活化能越小，则反应就越快。

例如，电解质溶液中正、负离子相互作用的许多离子反应的活化能很小(小于  $40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，这些反应的速率很大，实际上反应往往是瞬间或很短时间内完成的。相反，合成氨反应的活化能相当大(大于  $120\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，反应速率相当慢，这个反应在常温下进行得如此之慢，以致实际上不能觉察到它的进行。

硫代硫酸钠溶液被稀硫酸所分解的反应： $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq}) \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{S}(\text{s})$  活化能不太小也不太大( $40 \sim 120\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。这个反应的速率不太快也不太慢，以一般实验可测量的速率进行反应。

显然，这里所说的活化能大小和反应速率快慢都是相对的。

## 2. 加快反应速率的方法

从活化分子和活化能的观点来看，增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率。

活化分子总数 = 活化分子分数  $\times$  分子总数

(1) 增大浓度(或气体压力) 给定温度下活化分子分数一定，增大浓度(或气体压力)即增大单位体积内的分子总数，从而增大活化分子总数。显然，用这种方法来加快反应速率的效率通常并不高，而且是有限度的。

(2) 升高温度 分子总数不变，升高温度能使更多分子因获得能量而成为活化分子，活化分子分数可显著增加，从而增大单位体积内活化分子总数。

升高温度虽能使反应速率迅速地增加，而人们往往不希望反应在高温下进行，这不仅因为需要高温设备，耗费热、电这类能量，而且反应的生成物在高温下可能不稳定或者会发生一些副反应。

(3) 降低活化能 常温下一般反应物分子的能量并不大，活化分子的分数通常极小。如果设法降低反应所需的活化能，虽然温度、分子总数不变，也能使更多分子成为活化分子，活化分子分数可显著增加，从而增大单位体积内活化分子总数。

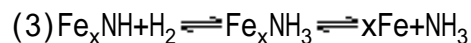
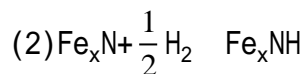
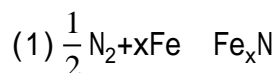
通常可选用催化剂以改变反应的过程，提供活化能较低的反应途径。

## 3. 催化剂

催化剂(又称为触媒)是能增加化学反应速率，而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。虽然在反应前后原则上催化剂的组成、化学性质不发生变化，但实际上它是参与了化学反应，改变了反应的过程(或历程)，降低了反应的活化能，只是在后来又被“复原”了。

例如，在没有催化剂存在时，合成氨反应的活化能很高(图 2.4 中的  $E_{a,1}$ )，当采用铁催化剂时，反应的活化能就降低到约  $126 \sim 167\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (图 2.4 中的  $E_{a,2}$ )。

经研究认为，采用铁催化剂时，合成氨的反应分几步进行：



从图 2.4 中可以看出，步骤(1)相应于从  $\frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$  到  $Fe_xN$  ( $H_2$  未标明) 的过程，步骤(2)和步骤(3)相应于从  $Fe_xN$  到  $NH_3$  ( $Fe$  未标明) 的过程；这三个步骤中以步骤(1)所需活化能  $E_{a,2}$  最大，是决定反应速率的步骤，步骤(2)和步骤(3)所需活化能较小，在图中未分别标明，仅以一虚线峰表示。还可以看出，催化剂的存在改变了反应过程的具体途径，降低了反应的活化能，从而增大了活化分子分数，并能显著地增加反应速率。

若  $E_{a,1}$  以  $254 kJ \cdot mol^{-1}$  计 (见例 2-8)， $E_{a,2}$  以平均值  $\frac{126+167}{2} kJ \cdot mol^{-1} = 146 kJ \cdot mol^{-1}$  计，根据式(2.23)并设反应中的 A 值不变，则可得

$$\ln k_1 = \frac{-E_{a,1}}{RT} + \ln A \quad (1)$$

$$\ln k_2 = \frac{-E_{a,2}}{RT} + \ln A \quad (2)$$

式(2) - 式(1)得

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{-E_{a,2}}{RT} - \frac{-E_{a,1}}{RT}$$

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT}$$

由于

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1}$$

所以

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{E_{a,1} - E_{a,2}}{RT}$$

如果  $T=298.15K$ ，可得

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{(254 - 146) \times 1000 J \cdot mol^{-1}}{8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 298.15 K} = 43.57$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 8.0 \times 10^{18}$$

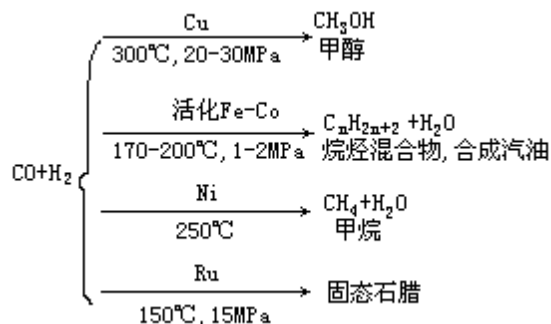
如果  $T=773K$  (合成氨反应时的温度)，可得

$$\ln \frac{v_2}{v_1} = \frac{(254 - 146) \times 1000 J \cdot mol^{-1}}{8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \times 773 K} = 16.80$$

$$\frac{v_2}{v_1} = 2.0 \times 10^7$$

从以上计算说明，有铁催化剂与无催化剂相比较，298K 和 773K 时的反应速率分别增大大约  $8 \times 10^{18}$  倍和  $2 \times 10^7$  倍！(低温时增大得更显著。)

催化剂还具有选择性，某一类反应只能用某些催化剂进行催化作用。例如，对不少有机物的去氢反应，往往用铂、钨、钽、铜或镍来做催化剂。而同样的反应物若选用不同的催化剂，有时可能进行不同的反应。例如，工业上用水煤气(主要成分为 CO 和 H<sub>2</sub>，见 1.4 节)为原料，使用不同的催化剂可得到不同的产物：



这样，当某一反应物系统可能有一些平行反应时，就可以选用某种高选择性的催化剂，以选择某一反应过程，来降低所希望的反应的活化能，增加所希望的反应的速率，同时抑制其他不需要的反应(副反应)的进行。

#### 2.3.4 影响多相反应速率的因素

系统中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相，相与相之间有明确的界面隔开。对于气态，不论是单相组分气体或气体混合物，其内部是完全均匀的，只有一个相，叫做单相系统。对于液态，若是溶液，要视其组成物质(组分)能否互溶，互溶的为一相(例如水和乙醇)，不互溶的为两相(例如水和苯)，甚至三相。对于固态，如果各组成物质不互溶，也不生成化合物，则一种纯物质为一相，而不论其颗粒大小和量多少；有多少种纯固态物质，便有多少相。多于一相的系统叫做多相系统。

上面讨论了影响化学反应速率的主要因素，所涉及的反应主要是单相反应。但在工程上实际所遇到的许多化学反应是多相反应，例如煤炭的燃烧、金属的氧化或腐蚀、金属在酸中的溶解、水泥的制造、钢的渗碳或渗氮等等。

对于多相反应来说，由于反应主要是在相与相之间的界面上进行的，因此多相反应的反应速率除了与上述的几个因素有关外，还和彼此作用的相之间的接触面大小有关。例如，刨花比木柴易燃，锌粉与盐酸作用比锌粒与盐酸作用要快得多。在生产上常把固态物质破碎成小颗粒或磨成细粉，将液态物质淋洒成滴流或喷成雾状的微小液滴，来增大相与相之间的接触面，以提高反应速率。在多相反应中，接触面增大，会使反应速率增加，实际上也就是使反应速率常数 k 值增大。因此，若给出 k 的值，应指出有关物质的粉碎度或分散度。

应当注意，微细分散的可燃物质，如面粉厂、纺织厂、煤矿中的“粉尘”，超过安全系数时会快速氧化而燃烧，甚至引起爆炸事故。

在使用催化剂的反应中多数催化剂为固体，而反应物则为气体或液体。这样，涉及催化剂的反应过程中往往发生了多相反应或过程。为了要增大反应速率，用来做催化剂的固体一般是多孔的或微细分散的，有时则把微细分散的催化剂(或称为催化活性物质)散布在多孔性的载体中，以提高催化活

性。例如，接触法制备硫酸的工业中所用的催化剂可将五氧化二钒( $V_2O_5$ )分散于硅藻土(自然界中一种多孔非晶体硅石  $SiO_2$ )中而制得。

多相反应速率还受着扩散作用的影响。这是由于扩散可以使还没有起作用的反应物不断地进入界面，同时使生成物不断地离开界面，从而增大反应速率。以煤炭的燃烧为例，鼓风可使未作用的氧气不断靠近煤炭表面，同时使生成的二氧化碳不断从煤炭表面离开，而使炉火烧得更旺。又如，金属与酸溶液作用，搅拌可以加快反应速率。工业上，常通过鼓风、搅拌或振荡等方法来加速扩散过程，使反应速率增大。

## 2.4 大气污染

大气污染及其防治是环境化学中的一个重要课题。

### 2.4.1 大气的污染物

排入大气中的污染物为数甚多，其中危害最大的有粉尘、硫氧化物、氮氧化物、一氧化碳等。

在讨论大气污染时，以前常用的所谓“浓度单位”为 ppm，有时也用质量浓度并用单位  $mg \cdot m^{-3}$  表示。对于气体，以前 1ppm 通常表示每  $10^6$  个气体分子中含有 1 个该溶质(或分散质)分子，或每  $10^6 mol$  气体中含有 1mol 该溶质(或分散质)；对于液体或固体，以前 1ppm 通常表示每  $10^6 g$  液体或固体中含有 1g 该溶质。

#### 1. 粉尘

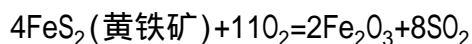
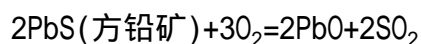
粉尘主要来自燃料燃烧时所产生的烟尘和工矿企业固体粉碎加工中所造成的粉尘。粉尘成分复杂，因来源不同而异，除尘埃、二氧化硅、炭黑、石棉等外，还有不少金属如铅、汞、镍、铬、镉及其氧化物等。

粉尘对人体健康危害很大，会刺激人的呼吸系统，引起支气管炎、哮喘、肺气肿甚至肺癌等疾病。粉尘由于比表面积大，可吸附其他物质，从而为  $SO_2$ 、NO 这类污染物进一步转化成  $SO_3$ 、 $NO_2$  提供催化作用的条件，更增加了它的危害性。粉尘落在金属表面，容易吸湿，会促使金属易受腐蚀。

我国规定居民区大气中飘尘(颗粒直径小于  $10 \mu m$  的粉尘)日平均最大允许含量为  $0.15 mg \cdot m^{-3}$ 。

#### 2. 硫氧化物

这是指  $SO_2$  和  $SO_3$ 。 $SO_2$  主要来自燃料燃烧和工矿企业煅烧硫化物矿石所产生的气体。例如，煤含硫的质量分数为  $0.5\% \sim 3\%$ ，但可高达  $5\%$ ，石油含硫的质量分数为  $0.5\% \sim 3\%$ ，这些硫大都以有机化合物形式存在，燃烧时生成  $SO_2$ 。又如：



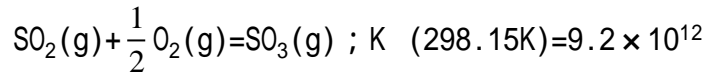
$SO_2$  当摩尔分数  $x(SO_2)$  达  $0.3 \times 10^{-6}$  时就能对植物造成严重伤害；当摩尔

---

ppm 实际上不是单位，它是百万分之几的英语 (parts per million) 的缩写，根据具体情况，可以物质 B 的摩尔分数  $x_B$ 、体积分数  $V_B$  或质量分数  $w_B$  表示。

分数  $x(\text{SO}_2)$  达  $8 \times 10^{-6}$  时就会使人感到难受，刺激呼吸系统粘膜，引起支气管炎、哮喘、肺气肿等疾病。

$\text{SO}_2$  还能转化为  $\text{SO}_3$ ：



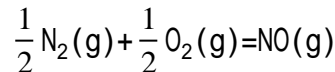
$\text{SO}_3$  易与水蒸气作用而生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，危害性比  $\text{SO}_2$  更大。

所幸，在没有催化剂时  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  的反应速率很慢，通常大气中  $\text{SO}_2$  转化为  $\text{SO}_3$  的不到 1%；但若大气中含有粉尘，就会引起催化作用，可使转化率提高到 5%，甚至更多。1952 年 12 月伦敦的烟雾事件就是由于在当时气候和地理条件下，产生的烟尘、 $\text{SO}_2$  等污染物难以扩散，且积累增长，达数日之久而造成的。许多人发生胸闷、咳嗽、喉痛、气管炎、肺炎等疾病，因而致死的在这一事件中数以千计。

我国规定居民区大气中硫氧化物(以  $\text{SO}_2$  计)日平均最大允许的质量浓度为  $0.15\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

### 3. 氮氧化物

这主要是指  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ 。在通常的大气条件下， $\text{N}_2$  气是惰性的，不会与  $\text{O}_2$  气化合，但在 1473K 或更高温度时(内燃机内部因燃烧反应而能达到的高温甚至可超过 2273K)， $\text{N}_2$  气可与  $\text{O}_2$  气按下列反应生成可检出量的  $\text{NO}$ 。



这可用化学热力学的数据估算出平衡常数来予以说明。

$$\begin{aligned} H(298.15\text{K}) &= \{ {}_f H(\text{NO}, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &- \{ \frac{1}{2} {}_f H(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + \frac{1}{2} H(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &= 90.25\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad S(298.15\text{K}) = \{ S(\text{NO}, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &- \{ \frac{1}{2} S(\text{N}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) + \frac{1}{2} S(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K}) \} \\ &= \{ 210.65 - (\frac{1}{2} \times 191.50 + \frac{1}{2} \times 205.03) \} \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 12.39\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad 0.0124\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

根据  $G(T) = H(298.15\text{K}) - T S(298.15\text{K})$  可得

$$G(298.15\text{K}) = (90.25 - 298.15 \times 0.0124)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 86.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G(1473\text{K}) = (90.25 - 1473 \times 0.0124)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 71.98\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G(2273\text{K}) = (90.25 - 2273 \times 0.0124)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 62.06\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于大气污染的含量要求极微，且内燃机中的反应是在高温下进行的，因此  $G > 40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  不能作为估算反应能否自发进行的依据，而需根据平衡常数估算出  $\text{NO}$  在空气中可能达到的含量。

按  $\ln K = \frac{-\Delta G^\theta}{RT}$ ，可得

$$\ln K(298.15\text{K}) = -34.92, \quad K(298.15\text{K}) = 6.8 \times 10^{-16}$$

$\ln K(1473\text{K}) = -5.88$ ,  $K(1473\text{K}) = 0.0028$

$\ln K(2273\text{K}) = -3.28$ ,  $K(2273\text{K}) = 0.038$

显然, 在 298K 时, 上述反应实际上不能进行。但在 1473K 时, 则能生成一些 NO。若不考虑内燃机中的压力变化, 而简单地以一般大气中的压力来估算, 1mol 空气中含有 0.78mol  $\text{N}_2$  和 0.21mol  $\text{O}_2$ 。设反应中  $\text{N}_2$  或  $\text{O}_2$  减少的量为  $x$ mol, 则平衡时 NO 的量可计算如下:

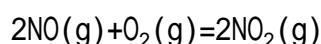
	$\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g})$		
起始时物质的量/mol	0.78	0.21	0
反应中物质的量变化/mol	-x	-x	+2x
平衡时物质的量/mol	0.78-x	0.21-x	2x
平衡时摩尔分数	$\frac{0.78-x}{1}$	$\frac{0.21-x}{1}$	$\frac{2x}{1}$

$$K^\theta = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NO})/p^\theta\}}{\{p^{\text{eq}}(\text{N}_2)/p^\theta\}^{1/2} \{p^{\text{eq}}(\text{O}_2)/p^\theta\}^{1/2}}$$
$$0.0028 \approx \frac{\{2x/1 \times p/p^\theta\}}{\{(0.78-x)/1 \times p/p^\theta\}^{1/2} \{(0.21-x)/1 \times p/p^\theta\}^{1/2}}$$
$$2x \approx 0.0028(0.78-x)^{1/2}(0.21-x)^{1/2}$$
$$\approx 0.0028(0.78)^{1/2}(0.21)^{1/2}$$
$$\approx 0.0011$$

这就是说, 在 1473K, 达到平衡时 1mol 空气中能生成约 0.0011mol NO, 同时由于高温时反应速率大大加快, 从而使 NO 在空气中的摩尔分数有可能达到 0.0011。

由此可知, 大城市中 NO 污染物主要来自汽车的排气。

在空气中, NO 与  $\text{O}_2$  反应, 慢慢转化为  $\text{NO}_2$ :



在室温时,  $v = kc^2(\text{NO}) \cdot c(\text{O}_2)$ ,  $k = 2.5 \times 10^7 \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

若在空气中 NO 的摩尔分数以  $0.40 \times 10^{-6}$  计(某一大城市中 NO 在大气中高峰时的含量),  $\text{O}_2$  的摩尔分数以 0.21 计, 由于 1mol 气体在 273K 时的体积为  $22.4\text{dm}^3$ , 在 298K 时的体积为  $22.4\text{dm}^3 \times 298\text{K}/273\text{K} = 24.45\text{dm}^3$ , 则可得在 298K 时

$$c(\text{NO}) = 0.40 \times 10^{-6} \text{mol} / 24.45\text{dm}^3 = 1.6 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$c(\text{O}_2) = 0.21 \text{mol} / 24.45\text{dm}^3 = 8.6 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

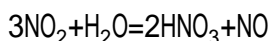
$$v = 2.5 \times 10^7 \text{dm}^6 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \times (1.6 \times 10^{-8} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^2 \times 8.6 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$
$$= 5.5 \times 10^{-11} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$$

这一转化速率是相当慢的, 3 小时可转化约  $1.7 \times 10^{-10} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。但由于粉尘等因素的影响, 实际转化速率可大大加快。据报道在某一大城市上午大气中 NO 的含量先上升达到最高峰(如摩尔分数约  $0.40 \times 10^{-6}$ )后, 随着 NO 含量的下降,  $\text{NO}_2$  的含量不断上升, 约 3 小时后达最高峰(如摩尔分数约  $0.23 \times 10^{-6}$ )后再逐渐下降。

NO 能刺激呼吸系统, 还能与血红素结合成亚硝基血红素而使人中毒。(血

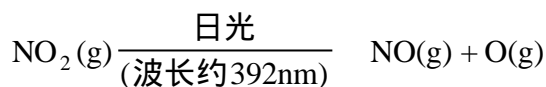
红素是血红蛋白分子的活化基团。血红蛋白的功能主要是运载 O<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub>。

NO<sub>2</sub> 能与水作用而生成 HNO<sub>3</sub>：

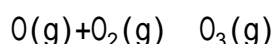


NO<sub>2</sub> 能严重刺激呼吸系统，并能使血红素硝化，危害性比 NO 的要大。然而大气中 NO<sub>2</sub> 更严重的危害可能是在形成光化学烟雾的过程中起了关键的作用。

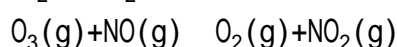
光化学烟雾的形成是从 NO<sub>2</sub> 的光化学分解开始的。



生成的氧原子可与 NO 进行逆向反应，但大多数与 O<sub>2</sub> 分子作用而生成臭氧 O<sub>3</sub>：

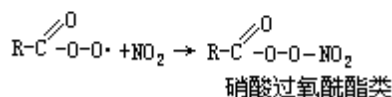
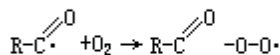
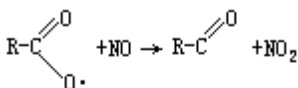
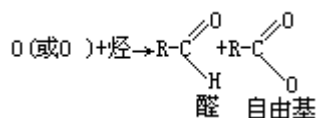


臭氧可与 NO 作用仍形成 O<sub>2</sub> 与 NO<sub>2</sub>：



如果仅上述作用，则经过这一循环，仍予复原，大气中 NO<sub>2</sub> 含量也没有增加。

但是当大气中有烃类存在时(汽车排气中有)，烃类(尤其是烯烃)能与氧原子(或臭氧 O<sub>3</sub>)作用，发生下列反应：



硝酸过氧酰酯类(peroxyacylnitrates 简写 PAN)如硝酸过氧乙酰酯(CH<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)以及醛类和 O<sub>3</sub> 等的氧化性和刺激性都很强，会使眼睛红肿、喉痛、呼吸困难等。

大气中光化学烟雾的一个典型组成如下：

No <sub>x</sub>	CO	SO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>	RCHO	...
0.20ppm	40ppm	0.20ppm	0.50ppm	0.60ppm	...

NO<sub>x</sub> 表示氮氧化物。298K 时，1ppm 相当于质量浓度(  $\frac{M}{24.45}$  )mg · m<sup>-3</sup>，式中 M

表示该物质的摩尔质量以“g”为单位的数值。

我国规定居民区大气中氮氧化物(以 NO<sub>2</sub> 计)日平均最大允许质量浓度为

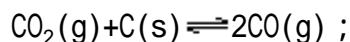
参见 Science167, 246 (1970)。

此处 1ppm 系按摩尔分数为 1×10<sup>-6</sup> 计，该物质的质量浓度为 (1×10<sup>-6</sup>M) g/24.45dm<sup>3</sup>= (1×10<sup>-3</sup>M) mg/(24.45×10<sup>-3</sup>) m<sup>3</sup>= (M/24.45) mg·m<sup>-3</sup>。

$0.10\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

#### 4. 一氧化碳

在理想条件下当过量  $\text{O}_2$  存在时，燃料能完全燃烧生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  等。但在实际条件下燃料燃烧往往是不完全的，总会有一些  $\text{CO}$  甚至  $\text{C}$  (烟灰) 生成；又由于燃烧温度很高， $\text{C}$  与  $\text{CO}_2$  存在下列平衡：



$$\Delta H (298.15\text{K}) = 172.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

因此，燃料燃烧时通常会有  $\text{CO}$  生成。一氧化碳能与血红素中的  $\text{Fe}$  结合，从而阻碍了血红蛋白的运载氧气的功能，当质量分数为 10% 的血红蛋白结合  $\text{CO}$  时就有中毒现象，20% 的血红素结合  $\text{CO}$  时可致死亡。中毒时人的中枢神经机能受损，乃致发生昏迷、痉挛而死亡。由于  $\text{CO}$  无色、无臭，人中毒而会失去知觉，因此更需十分警惕。

我国规定居民区大气中一氧化碳日平均最大允许质量浓度为  $4.00\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

### 2.4.2 大气污染的防治

当前大气的污染物主要来源于燃料的燃烧。除了改变矿物燃料的结构和组成 (例如，对煤和石油进行脱硫处理，将煤转化为气态或液态燃料) 外，还需改进燃烧条件，使燃料尽量燃烧完全 (例如，改进燃烧设备和方法)，并尽量减小污染物的排出。对于大气污染的防治，方法很多，择要简介于下。

#### 1. 粉尘的去除

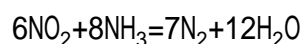
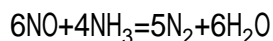
工业上采用多种除尘法。例如，使用静电除尘器以去除粉尘，效率很高 (质量分数可达 80% ~ 99.9%)。

#### 2. 硫氧化物的去除

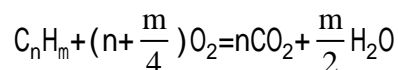
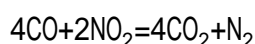
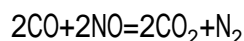
$\text{SO}_2$  和  $\text{SO}_3$  均为酸性氧化物，可采用氨水、氢氧化钠、碳酸钠或石灰乳  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  等碱性物质作为吸收剂以吸收去除之。

#### 3. 氮氧化物和一氧化碳的去除

$\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  具有氧化性，可采用催化还原法去除之。研究使用的还原剂有  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CH}_4$  等。以氨 ( $\text{NH}_3$ ) 为例，可用  $\text{CuO-CrO}$  (或  $\text{CuCrO}_2$ ) 为催化剂，使氮氧化物还原为  $\text{N}_2$ ，主要反应如下：



对于汽车尾气中氮氧化物这些污染物的防治，由于尾气中还含有汽油未完全燃烧的产物碳氢化合物  $\text{C}_n\text{H}_m$  和  $\text{CO}$  等还原性污染物，现有研究在排气中添加一个净气装置，以铂-铑 ( $\text{Pt-Rh}$ ) 合金为催化剂，使大量污染物快速反应而转化，主要反应如下：





## 选读材料放射性衰变和一级反应的特征

### 放射性衰变

利用各种原子核反应，人们已能制造很多种放射性同位素。放射性是指某些元素能不断地、自发地发出某种射线(如  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  射线等)的性质。

$\alpha$  射线是极高速度的  $\alpha$  粒子(即氦原子核  ${}^4_2\text{He}$ )流； $\beta$  射线是极高速度的  $\beta$  粒子(即电子  ${}^0_{-1}\text{e}^-$ )流； $\gamma$  射线是波长很短的电磁波(比 X 射线的波长还要短)，是高能光子流。由于这些射线具有一定的穿透能力，并在它们经过的地方产生电离作用，从而可以用仪器检查出这些放射性同位素的存在。

放射性同位素在工业、农业、医学以及科学研究工作上获得了广泛的应用。例如，利用放射性钴 Co-60( ${}^{60}_{27}\text{Co}$ )所放出的  $\gamma$  射线的高度穿透能力，可以检查高炉内壁耐火层的损坏情况。把放射性钴封砌在耐火层的不同深度里，在炉外可以用仪器检查它所放出的  $\gamma$  射线，若耐火层损坏，则钴逐渐熔入铁水中，再检查时就会发现放射性辐射强度的减弱情况，由此可以推知炉内壁损坏的程度。放射性物质所放出的  $\gamma$  射线可以透过金属板，当它透过时，有一部分会被金属吸收。金属板越厚， $\gamma$  射线就被吸收得越多，随着金属板厚薄的不同，在板的另一面可用仪器检查出不同大小的电流。利用这原理可以控制钢板轧辊的压力，使轧钢板保持一定的厚度，当然也可用来测定金属板的厚度并检验铸件、金属焊缝是否有内部缺陷如砂眼、气泡、夹杂物等(通常称为无损探伤)。根据试件密度、厚度不同，可采用不同的放射性同位素。通常厚度超过 50mm 的钢件探伤，可采用能放出能量较高的  $\gamma$  射线的 Co-60，而对薄的或原子序数较小的轻金属则可采用能放出能量较低的  $\gamma$  射线的 Ir-192( ${}^{192}_{77}\text{Ir}$ )、Cs-137( ${}^{137}_{55}\text{Cs}$ )、Eu-152( ${}^{152}_{63}\text{Eu}$ )等作为射线源。

同一元素的放射性同位素和非放射性同位素的化学性质都是一样的，若在某一元素里加入少量它的放射性同位素，则无论这元素到那里，经历什么变化，也必然有它的放射性同位素和它在一起。利用对于放射性的观察，便可以很快知道这元素到了什么地方，经历了什么变化。作这种用途的放射性同位素，叫做示踪原子。利用示踪原子可以了解许多化学反应的反应历程。例如，水煤气中的 CO 与  $\text{H}_2$  作用以铁作催化剂制取甲烷( $\text{CH}_4$ )和水的反应中，原先有认为是 CO 先与铁作用形成碳化铁( $\text{Fe}_3\text{C}$ )， $\text{Fe}_3\text{C}$  再与  $\text{H}_2$  作用生成  $\text{CH}_4$ ，后来利用示踪原子证明这种观点是不对的。在催化剂铁中掺入少量含放射性 C-14( ${}^{14}_6\text{C}$ )的碳化铁，然后使不带放射性的 CO 和  $\text{H}_2$  的混合物通过催化剂。检查制成的  $\text{CH}_4$  的放射性，发现放射性 C-14 仍留在催化剂中，说明碳化铁并未参加碳由 CO 转移到  $\text{CH}_4$  的过程。反应是在催化剂的表面上进行的。

在工业设备上利用示踪原子可作机械零件磨损的研究，对改进机械设计、采用材料与工艺过程有重要意义。如果将放射性同位素电镀(或扩散)于试件表面，而后测定润滑油的放射性以确定机械零件磨损的情况，用这种方

---

也称为放射性同位核素。核素是指含有一指定原子序数(质子数)和质量数(核子数)的原子。有相同原子序数而有不同质量数的核素，称为同位核素或同位素。有相同质量数而无相同原子序数的核素，称为同量异位核素或同量异位素。

法可检查出机械中直接观察不到的一些重要零件的磨损。在冶金工业和金相研究中，示踪原子应用也很广。例如，在炼钢时利用示踪原子可检查出某种成分在钢内的分布情况；金相研究中藉示踪原子可了解合金中不同组分原子的扩散、合金中各组分金属的分布以及热处理或机械加工时合金结构的变化等等。

一种放射性同位素经放射性辐射，转变为另一种原子核或同位素的变化叫做放射性衰变。若发出的是  $\alpha$  粒子或  $\beta$  粒子，则分别叫做  $\alpha$  衰变或  $\beta$  衰变。一块放射性物质中所含某放射性原子的数目经由衰变减少到一半所需的时间叫做半衰期。各种放射性同位素都有其特定的半衰期，其中有的极长，例如 U-238( $^{238}_{92}\text{U}$ )的  $\alpha$  衰变半衰期为  $4.5 \times 10^9\text{a}$ (年)，有的极短，例如 Po-214( $^{214}_{84}\text{Po}$ )的  $\alpha$  衰变半衰期为  $1.6 \times 10^{-4}\text{s}$ 。后者在非常短的时间内辐射尽，放出巨大能量，是极其危险的。

### · 一级反应的特征

研究指出，放射性衰变是一级反应。而一级反应的特征是其反应速率方程式为

$$v=kx \quad (2.27)$$

式中， $x$  为某一反应物的浓度或质量；并可得出下述结果，即一级反应中反应物分解至一半所需时间与浓度或质量无关，是一常数值，这就是半衰期。半衰期的计算公式可由式(2.27)推导而得，简介于下。

自式(2.27)通过数学推导(需用微积分)，可得一级反应的浓度或质量与时间的关系式为

$$\ln(x_0/x)=kt \quad (2.28)$$

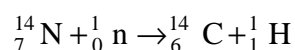
式中， $x_0$  为某一反应物起始时浓度或质量， $t$  是反应所需的时间。至半衰期时  $x=\frac{1}{2}x_0$ ， $t$  以  $t_{1/2}$  表示，可得：

$$kt_{1/2}=\ln(x_0/x)=\ln(x_0/\frac{1}{2}x_0)=\ln 2=0.693$$

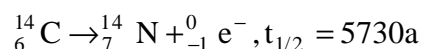
$$t_{1/2}=0.693/k \quad (2.29)$$

某些元素的衰变是估算考古学发现物、化石、矿物、陨石、月亮岩石以及地球本身年龄的基础。K-40 和 U-238 通常用于陨石和矿物年龄的估算，C-14 用于确定考古学发现物和化石的年代。

科学家认为大气的  $\text{CO}_2$  中 C-14 与 C-12 的比值是长时期保持恒定的(约每  $10^{12}$  个 C-12 原子中含有 1 个 C-14 原子)。来自太阳的宇宙线的中子  $^1_0\text{n}$  与大气中的  $^{14}_7\text{N}$  作用，产生 C-14：



C-14 又会衰变成  $^{14}_7\text{N}$ ：



$^{14}_6\text{C}$  以  $\text{CO}_2$  的形式在光合作用中结合碳水化合物(如糖等)时，直接或间接地为活的生物有机体所摄取。所有活的生物有机体均保持恒定的  $^{14}_6\text{C}/^{12}_6\text{C}$  的比值。生物有机体死亡后停止摄取碳水化合物，其  $^{14}_6\text{C}$  含量以上述衰变速率

降低；根据发现物中残剩的 ${}^6_{14}\text{C}/{}^6_{12}\text{C}$ 的比值，可以估算出有机体死亡的年代。

例 2.9 从考古发现的某古书卷中取出的小块纸片，测得其中 ${}^6_{14}\text{C}/{}^6_{12}\text{C}$ 的比值为现在活的植物体内 ${}^6_{14}\text{C}/{}^6_{12}\text{C}$ 比值的 0.795。试估算该古书卷的年代。

解：已知 ${}^6_{14}\text{C} \rightarrow {}^7_{14}\text{N} + {}^0_{-1}\text{e}^-$ ,  $t_{1/2} = 5730\text{a}$ ，可用式(2.29)求得此一级反应速率常数  $k$ 。

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730\text{a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}$$

根据式(2.28)，可得

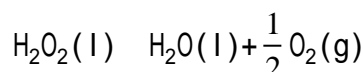
$$\ln(x_0/x) = kt = 1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1} \cdot t$$

自题意可知  $x = 0.795x_0$ ，所以

$$1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1} \cdot t = \ln \frac{x_0}{x} = \ln \frac{x_0}{0.795x_0} = \ln 1.26$$

$$t = \frac{\ln 1.26}{1.21 \times 10^{-4} \text{a}^{-1}} = 1900\text{a}$$

该古书卷为发现时约 1900 年前的遗物。应当指出，这一估算方法是以大气的  $\text{CO}_2$  中 ${}^6_{14}\text{C}/{}^6_{12}\text{C}$ 的比值历年不变为依据的。式(2.28)和式(2.29)也可用来计算进行一级反应的物质发生反应后降低至某一浓度或质量所需的时间，或在时间  $t$  时反应物的剩余浓度。例如，过氧化氢是一种重要的氧化剂，在医药上用  $\text{H}_2\text{O}_2$  (质量分数  $w$  为 3% 或以下) 作为消毒杀菌剂 (含嗽剂或伤口消毒)，在工业上用于漂白毛、丝、象牙、羽毛等。纯  $\text{H}_2\text{O}_2$  是一种火箭燃料的高能氧化剂。但  $\text{H}_2\text{O}_2$  很不稳定，极易分解。波长 320 ~ 380nm 的光会使  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解速率加快。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解是一级反应：



反应速率常数  $k$  为  $0.0410\text{min}^{-1}$ 。若质量分数  $w(\text{H}_2\text{O}_2) = 0.030 = 3.0\%$  (相应于  $0.88\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液以上述反应速率开始分解，则分解一半需 16.9min，而 30.0min 后，它的浓度将减小到  $0.26\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。因此，在实验室中常把  $\text{H}_2\text{O}_2$  装在棕色瓶内并置于阴凉处，有时还加入一些稳定剂如微量的焦磷酸钠 ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ )、锡酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ ) 或 8-羟基喹啉等以抑制某些杂质的催化分解作用。

## 本章小结

重要的基本概念：

自发反应或自发性；熵(S)与熵变( $\Delta S$ )；298.15K 时，物质的标准摩尔熵 [ $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ ] 与反应的标准摩尔熵变 [ $\Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ ]；吉布斯函数(G)与吉布斯函数变( $\Delta G$ )，298.15K 时，物质的标准摩尔生成吉布斯函数 [ $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$ ] 与反应的标准摩尔吉布斯函数变 [ $\Delta_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ ]；反应商(Q)与标准平衡常数(K)；反应速率(v)与反应速率常数(k)；无反应与反应级数；活化能与活化分子；单相系统与多相系统；硫氧化物与氮氧化物。

注意：

(1)在 298.15K 时 物质的标准摩尔生成吉布斯函数值用  ${}_fG_m^\theta(298.15K)$  表示[与  ${}_fH_m^\theta(298.15K)$  相对应] , 而物质的标准摩尔熵值则用  $S_m^\theta(298.15K)$  表示。

(2)与自发性和化学平衡有关的概念决定于系统的状态 , 而与反应速率有关的概念决定于反应的过程或具体的途径。

## 2.1 化学反应的方向和吉布斯函数变

### 2.1.1 影响反应方向的因素

定温条件下  ${}_rG_m = {}_rH_m - T {}_rS_m$  (2.3)

### 2.1.2 反应自发性的判断

#### 1. 以 $G$ 为判断标准

通常在定温定压和只做体积功的情况下 :

${}_rG_m < 0$  自发过程 , 反应能向正方向进行

${}_rG_m = 0$  平衡状态

${}_rG_m > 0$  非自发过程 , 反应能向逆方向进行

#### 2. 以 ${}_rG_m$ 为估计标准 (1) ${}_rG_m$ 与 ${}_rG_m^\theta$ 的关系

$${}_rG_m = {}_rG_m^\theta + RT \ln Q \quad (2.4)$$

对于气体反应 :

$$Q = \frac{\{p(G)/p^\theta\}^g \{p(D)/p^\theta\}^d}{\{p(A)/p^\theta\}^a \{p(B)/p^\theta\}^b}$$

对于水溶液中的(离子)反应 :

$$Q = \frac{\{c(G)/c^\theta\}^g \{c(D)/c^\theta\}^d}{\{c(A)/c^\theta\}^a \{c(B)/c^\theta\}^b}$$

#### (2) 用 ${}_rG_m^\theta$ 对反应自发性的估计

对一般反应来说 , 通常在定温定压条件下 :

${}_rG_m^\theta < 0$  反应有希望自发进行

$0 < {}_rG_m^\theta < +40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  反应的可能性是有怀疑的 , 应进一步研究

${}_rG_m^\theta > +40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  反应是非常不利的 , 只有在特殊条件下 , 反应方可成为有利

### 2.1.3 反应的标准摩尔吉布斯函数变的计算及应用

#### 1. ${}_rG_m^\theta(298.15K)$ 的计算

这可由生成物和反应物的  ${}_fG_m^\theta(298.15K)$  求得 , 也可由反应的  ${}_rH_m^\theta(298.15K)$  和反应的  ${}_rS_m^\theta(298.15K)$  求得。

$${}_rG_m^\theta(298.15K) = \{ {}_fG_m^\theta(298.15K) \}_{\text{生成物}} - \{ {}_fG_m^\theta(298.15K) \}_{\text{反应物}} \quad (2.7)$$

$${}_rG_m^\theta(298.15K) = {}_rH_m^\theta(298.15K) - 298.15K \times {}_rS_m^\theta(298.15K) \quad (2.8)$$

#### 2. ${}_rG_m^\theta(T)$ 的计算

$${}_rG_m^\theta(T) = {}_rH_m^\theta(298.15K) - T {}_rS_m^\theta(298.15K) \quad (2.9)$$

式中,  ${}_rS_m^\theta(298.15K)$ 可按式求得:

$${}_rS_m^\theta(298.15K) = \{S_m^\theta(298.15K)\}_{\text{生成物}} - \{S_m^\theta(298.15K)\}_{\text{反应物}} \quad (2.1)$$

3.  ${}_rG_m^\theta(T)$ 的计算[见式(2.4)]

## 2.2 化学反应进行的程度和化学平衡

### 2.2.1 化学平衡和平衡常数

#### 1. (标准)平衡常数的表达式

对于气体反应:

$$K^\theta = \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{G})/p^\theta\}^g \{p^{\text{eq}}(\text{D})/p^\theta\}^d}{\{p^{\text{eq}}(\text{A})/p^\theta\}^a \{p^{\text{eq}}(\text{B})/p^\theta\}^b} \quad (2.10)$$

$$\text{式中 } p(\text{B})/p = \{n(\text{B})/n\} \cdot \{p/p\}. \quad (2.15)$$

对于水溶液中的(离子)反应:

$$K^\theta = \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{G})/c^\theta\}^g \{c^{\text{eq}}(\text{D})/c^\theta\}^d}{\{c^{\text{eq}}(\text{A})/c^\theta\}^a \{c^{\text{eq}}(\text{B})/c^\theta\}^b} \quad (2.12)$$

2. 反应的  ${}_rG_m^\theta$ 与标准平衡常数  $K$ 、温度  $T$ 有着下列关系:

$$\ln K = -{}_rG_m^\theta/RT \quad (2.11)$$

\*3.  $K$ 与反应的  ${}_rH_m^\theta$ 、 $T$ 有着下列关系:

$$\ln K = -{}_rH_m^\theta/RT + {}_rS_m^\theta(298.15K)/R \quad (2.16)$$

$$\text{或} \quad \ln K = \Delta A/T + B \quad (2.17)$$

### 2.2.2 化学平衡的移动

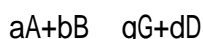
吕·查德里原理。

浓度或压力的改变,可能改变反应的  $Q$  而不改变  $K$ 。温度的改变会改变反应的  $K$ 。

## 2.3 化学反应的速率

### 2.3.1 浓度的影响和反应级数

浓度对反应速率的影响可用反应速率方程式来表达:



$$\text{对于元反应} \quad v = k \{c(\text{A})\}^a \cdot \{c(\text{B})\}^b \quad (2.19)$$

$$\text{对于一般反应} \quad v = k \{c(\text{A})\}^x \cdot \{c(\text{B})\}^y \quad (2.20)$$

$(a+b)$ 或 $(x+y)$ 叫做总反应级数。

### 2.3.2 温度的影响和阿仑尼乌斯公式

温度与反应速率常数的关系即阿仑尼乌斯公式同温度与平衡常数的关系有着相似的形式。

$$\ln k = \frac{-E_a}{RT} + \ln A = \frac{\alpha}{T} + \beta \quad (2.23)$$

$$\ln \frac{v(T_2)}{v(T_1)} = \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{-E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \quad (2.24)$$

### 2.3.3 反应的活化能和催化剂

从活化能和活化分子的观点来看,增加单位体积内活化分子总数可加快反应速率。

### 2.3.4 影响多相反应速率的因素

影响多相反应速率的因素，除浓度(或压力)、温度、活化能和催化剂外，还有接触面、扩散作用等。

## 2.4 大气污染

### 2.4.1 大气的污染物

大气污染物中危害最大的有粉尘、硫氧化物(以  $\text{SO}_2$  为主)、氮氧化物( $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$ )、一氧化碳等。

### 2.4.2 大气污染的防治

大气污染的防治中，对于硫氧化物常采用碱性物质作为吸收剂，对于氮氧化物通常可采用催化还原法。

## 复习思考题

1. 区别下列概念：

- (1) 标准摩尔生成焓与标准摩尔生成吉布斯函数；
- (2) 反应的吉布斯函数变与反应的标准摩尔吉布斯函数变；
- (3) 反应商与标准平衡常数；
- (4) 反应速率与反应速率常数；
- (5) 相与聚集状态；
- \* (6) 氮氧化物与光化学烟雾。

2. 说明下列符号的意义：

$S$ ,  $S_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g}, 298.15\text{K})$ ,  ${}_r S_m^\ominus(298.15\text{K})$ ,  $G$ ,  $G_m^\ominus(298.15\text{K})$ ,  ${}_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$ ,  $Q$ ,  $K$ ,  $E_a$

3. 要使木炭燃烧，必须首先加热，为什么？这个反应究竟是放热还是吸热反应？试说明之。这个反应的  ${}_r H$  是正值还是负值？

\*4. 不要查表，试比较下列物质  $S_m^\ominus(298.15\text{K})$  值的大小。

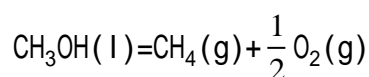
- (a)  $\text{Ag}(\text{s})$     (b)  $\text{AgCl}(\text{s})$     (c)  $\text{Cu}(\text{s})$   
(d)  $\text{C}_8\text{H}_8(\text{l})$     (e)  $\text{C}_6\text{H}_6(\text{g})$

5.  $H$ 、 $S$  与  $G$  之间， ${}_r H$ 、 ${}_r S$  与  ${}_r G$  之间， ${}_f G$  与  ${}_r G$  之间存在哪些重要关系？试用公式表示之。

6. 判断反应能否自发进行的标准是什么？能否用反应的焓变或熵变作为衡量的标准？为什么？

7. 如何用物质的  ${}_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、 $S_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、 ${}_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$  的数据，计算反应的  ${}_r G_m^\ominus(298.15\text{K})$  以及某温度  $T$  时反应的  ${}_r G_m^\ominus(T)$  的近似值？举例说明。

8. 有建议在实验室中用甲醇  $\text{CH}_3\text{OH}$  的分解来制备甲烷：



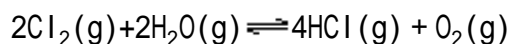
试问：

- (1) 在 101.325kpa 和 298.15K 条件下此反应能否自发进行？
  - (2) 此反应能自发进行的温度条件如何？试分析讨论之。  
(注意， $\text{CH}_3\text{OH}$  熔点为 175K，沸点为 338K)。
9. 能否用  $K$  来判断反应的自发性？为什么？

10. 如何利用物质的  $\Delta_f H_m^\ominus(298.15\text{K})$ 、 $S_m^\ominus(293.15\text{K})$ 、 $\Delta_f G_m^\ominus(298.15\text{K})$  的数据, 计算反应的  $K$  值? 写出有关的计算公式。

11. 试举出两种计算反应的  $K$  值的方法。

12. 对反应:



此反应的  $q$  为正值。将  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{O}_2$  四种气体混合后, 反应达到平衡。下列左面的操作条件改变对右面的平衡时的数值有何影响? (操作条件中没加注明的, 是指温度不变、容积不变)。

(1) 增大容器体积  $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量

(2) 加  $\text{O}_2$   $\text{H}_2\text{O}$  的物质的量

(3) 加  $\text{O}_2$   $\text{O}_2$  的物质的量

(4) 加  $\text{O}_2$   $\text{HCl}$  的物质的量

(5) 减小容器体积  $\text{Cl}_2$  的物质的量

(6) 减小容器体积  $\text{Cl}_2$  的分压

(7) 减小容器体积  $K$

(8) 提高温度  $K$

(9) 提高温度  $\text{HCl}$  的分压

(10) 加催化剂  $\text{HCl}$  的物质的量

13. 化学反应速率的涵义如何? 反应速率方程式如何表达?

14. 能否根据化学方程式来表达反应的级数? 为什么? 举例说明。

15. 阿仑尼乌斯公式有什么重要应用? 举例说明。对于“温度每升高 10, 反应速率通常增大到原来的 2~4 倍”这一实验规律, 你认为如何?

16. 对于单相反应, 影响反应速率的主要因素有哪些? 这些因素对反应速率常数是否有影响? 为什么?

\*17. 用锌与稀硫酸制取氢气, 反应的  $\Delta_r H$  为负值。在反应开始后的一段时间内反应速率加快, 后来反应速率又变慢。试从浓度、温度等因素来解释此现象。

18. 一个反应的活化能为  $180\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 另一个反应的活化能为  $48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在相似条件下, 这两个反应中哪一个进行较快些? 为什么?

19. 总压力与浓度的改变对反应速率以及平衡移动的影响有哪些相似之处? 有哪些不同之处? 举例说明。

20. 比较温度与平衡常数的关系式同温度与反应速率常数的关系式, 有哪些相似之处? 有哪些不同之处? 举例说明。

21. 对于多相反应, 影响化学反应速率的主要因素有哪些? 举例说明。

22. 对于大气污染中氮氧化物的防治, 除采用催化还原法外, 有建议使用碱溶液作吸收剂的方法, 你以为如何? 为什么?

\*23. 什么叫做光化学烟雾? 有哪些主要危害物? 如何防治?

## 习题

1. 是非题(对的在括号内填“+”号, 错的填“-”号)

(1)  $\Delta_r S$  为正值反应均是自发反应。 ( )

(2)在常温常压下,空气中的 $N_2$ 和 $O_2$ 是长期存在而不化合生成 $NO$ 。这表明此时该反应的吉布斯函数变是负值。( )

(3)某一给定反应达到平衡后,若平衡条件不变,则各反应物和生成物的分压或浓度分别为定值。( )

(4)对反应系统  $C(s)+H_2O(g)=CO(g)+H_2(g)$ ,  
 $rH_m^\theta(298.15K)=131.3kJ \cdot mol^{-1}$ 。由于化学方程式两边物质的化学计量数的总和相等,所以增加总压力对平衡无影响。( )

(5)上述反应达到平衡后,若升高温度,则正反应速率 $v(正)$ 增加,逆反应速率 $v(逆)$ 减小,结果平衡向右移动。( )

(6)反应的级数取决于反应方程式中反应物的化学计量数。( )

## 2. 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1)在定温定压条件下,某反应的  $rG_m^\theta(T)=10kJ \cdot mol^{-1}$ 。这表明该反应\_\_\_\_\_。

- (a)一定可能自发进行
- (b)一定不可能自发进行
- (c)是否可能自发进行,还需进行具体分析

(2)某温度时,反应  $H_2(g)+Br_2(g)=2HBr(g)$  的标准平衡常数  $K = 4 \times 10^{-2}$ , 则反应  $HBr(g)=\frac{1}{2}H_2(g)+\frac{1}{2}Br_2(g)$  的标准平衡常数  $K$  等于\_\_\_\_\_。

- (a)  $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$       (b)  $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$       (c)  $4 \times 10^{-2}$

(3)升高温度可以增加反应速率,主要是因为\_\_\_\_\_。

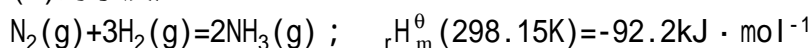
- (a)增加了分子总数
- (b)增加了活化分子%
- (c)降低了反应的活化能
- (d)促使平衡向吸热方向移动

(4)已知反应  $NO(g)+CO(g)=\frac{1}{2}N_2(g)+CO_2(g)$  的  $rH_m^\theta(298.15K)=-373.2kJ \cdot mol^{-1}$ , 要有利于取得有毒气体  $NO$  和  $CO$  的最大转化率,可采取的措施是\_\_\_\_\_。

- (a)低温低压
- (b)高温高压
- (c)低温高压
- (d)高温低压

## 3. 填空题

(1)对于反应:



若升高温度(约升高 100K), 则

$$rH_m^\theta \text{ _____,} \quad rS_m^\theta \text{ _____,}$$

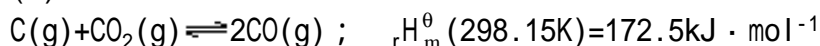
$$rG_m^\theta \text{ _____,} \quad K \text{ _____,}$$

$$v(正) \text{ _____,} \quad v(逆) \text{ _____.}$$

(只要求定性地指出温度升高的影响。可填写:不变,基本不变,增大,代数值增大,减小,代数值减小。)



(2)对于下列反应：



若增加总压力或升高温度或加入催化剂，则反应速率常数  $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$  和反应速率  $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$  以及标准平衡常数  $K$ 、平衡移动的方向等将如何？分别填入下表中。

	$k(\text{正})$	$k(\text{逆})$	$v(\text{正})$	$v(\text{逆})$	$K$	平衡移动方向
增加总压力						
升高温度						
加催化剂						

\*4.不用查表，将下列物质按标准熵  $S_m^\ominus(298.15\text{K})$  值由大到小的顺序排列，并简单说明理由。

(a)K(s)            (b)Na(s)            (c)Br<sub>2</sub>(l)

(d)Br<sub>2</sub>(g)            (e)KCl(s)

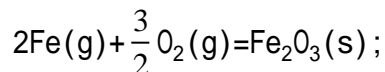
\*5.判断下列反应或过程中熵变的数值是正值还是负值。

(1)溶解少量食盐于水中。

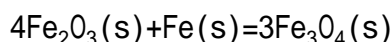
(2)活性炭表面吸附氧气。

(3)纯碳与氧气反应生成一氧化碳。

6.利用下列反应的  $rG_m^\ominus(298.15\text{K})$  值，计算 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(s) 在 298.15K 时的标准生成吉布斯函数。



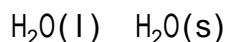
$$rG_m^\ominus(298.15\text{K}) = -742.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$rG_m^\ominus(298.15\text{K}) = -77.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

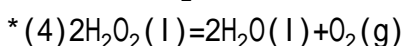
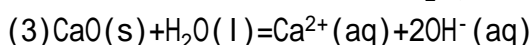
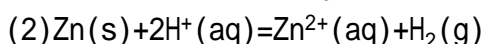
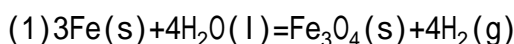
(参见第一章习题 6 提示。)

7.冰在 298.15K 时的标准摩尔生成吉布斯函数为  $-236.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过计算说明下列过程：



在 298.15K 和标准条件下能否自发进行，并分析其原因。

8.试用书末附录 3 及 4 中的数据，计算下列反应的  $rS_m^\ominus(298.15\text{K})$  和  $rG_m^\ominus(298.15\text{K})$  [若缺少  $S_m^\ominus(298.15\text{K})$  的数据，可先由  $fG_m^\ominus(298.15\text{K})$  及  $fH_m^\ominus(298.15\text{K})$  的数据求得  $rG_m^\ominus(298.15\text{K})$  及  $rH_m^\ominus(298.15\text{K})$ ，再推算出  $rS_m^\ominus(298.15\text{K})$  值]。

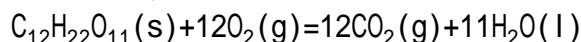


9.用锡石(SnO<sub>2</sub>)制取金属锡，有建议可用下列几种方法：

- (1)单独加热矿石，使之分解。
- (2)用碳(以石墨计)还原矿石(加热产生  $\text{CO}_2$ )。
- (3)用  $\text{H}_2(\text{g})$  还原矿石(加热产生水蒸汽)。

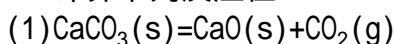
今希望加热温度尽可能低一些。试通过计算，说明采用何种方法为宜。

10. 糖在新陈代谢过程中所发生的总反应可用下式表示：



若在人体内实际上只有 30% 上述总反应的标准吉布斯函数变可转变成为功(非体积功即有用功)，则一食匙(3.8 克)糖在体温 37 时进行新陈代谢，可以作出多少功？

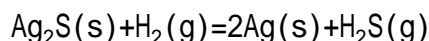
11. 计算下列反应在 298.15K 时(准确的)和 500K 时(近似的)K 值。



(2)  $\text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = \text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (注意：水在 298.15K 时和在 500K 时具有不同的聚集状态。)

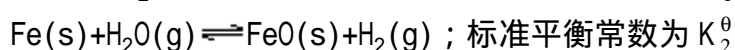
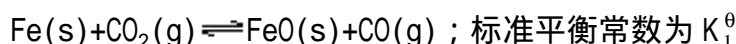
12. 某温度时 8.0mol  $\text{SO}_2$  和 4.0mol  $\text{O}_2$  在密闭容器中进行反应生成  $\text{SO}_2$  气体，测得起始时和平衡时(温度不变)系统的总压力分别为 300kPa 和 220kPa。试求该温度时反应： $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{SO}_3(\text{g})$  的平衡常数和  $\text{SO}_2$  的转化率。

13. 已知下列反应：



在 740K 时的  $K = 0.36$ 。若在该温度下，在密闭容器中将 1.0mol  $\text{Ag}_2\text{S}$  还原为银，试计算最少需用  $\text{H}_2$  的物质的量。

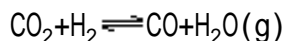
14. 已知下列反应：



在不同温度时反应的标准平衡常数值如下：

T/K	$K_1^\ominus$	$K_2^\ominus$
973	1.47	2.38
1073	1.81	2.00
1173	2.15	1.67
1273	2.48	1.49

试计算在上述各温度时反应：



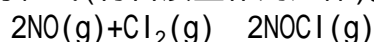
的标准平衡常数 K，并通过计算说明此反应是放热还是吸热的。

(参见第一章习题 6 提示。)

15. 已知反应： $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(\text{g}) = \text{HCl}(\text{g})$  在 298.15K 时的  $K = 4.9 \times 10^{16}$ ， ${}_r\text{H}_m^\ominus(298.15\text{K}) = -92.31\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，求在 500K 时的 K 值[近似计算，不查  $S_m^\ominus(298.15\text{K})$  和  ${}_fG_m^\ominus(298.15\text{K})$  数据]。

16. 估算反应： $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$  在 873K 时的标准摩尔吉布斯函数变和标准平衡常数。若系统中各组分气体的分压为  $p(\text{CO}_2) = p(\text{H}_2) = 127\text{kPa}$ ， $p(\text{CO}) = p(\text{H}_2\text{O}) = 76\text{kPa}$ (注意：此时系统不一定处于平衡状态)，计算此条件下反应的摩尔吉布斯函数变，并判断反应进行的方向。

17. 根据实验, 在一定温度范围内, 可按 NO 和 Cl<sub>2</sub> 的下列反应方程式来表达该反应的反应速率方程式(符合质量作用定律)。



(1) 写出该反应的反应速率表达式。

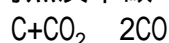
(2) 该反应的总级数是多少?

(3) 其他条件不变, 如果将容器的体积增加到原来的 2 倍, 反应速率如何变化?

(4) 如果容器体积不变而将 NO 的浓度增加到原来的 3 倍, 反应速率又将怎样变化?

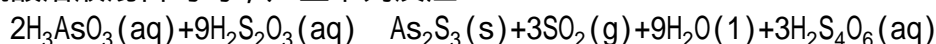
18. 有人认为: “温度对 k 的影响的关系式同温度对 K(或 K<sup>\*</sup>) 的影响的关系式有着相似的形式, 因此这两个关系式有着类似的意义”。这句话是否正确? 试简单说明之。

19. 根据实验结果, 在高温时焦炭中碳与二氧化碳的反应为



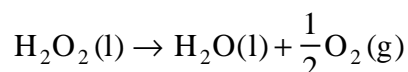
其活化能为  $40 \times 4.184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 计算自 900K 升高到 1000K 时, 反应速率的变化。

20. 将含有  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_3\text{AsO}_3$  和  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  的溶液与过量的稀硫酸溶液混合均匀, 产生下列反应:



今由实验测得在 17 °C 时, 从混合开始至溶液刚出现黄色的 As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 沉淀共需时 1515s; 若将上述溶液温度升高 10 °C, 重复上述实验, 测得需时 500s, 试求该反应的活化能 E<sub>a</sub> 值。(提示: 实验中, 反应速率常用某物质一定浓度改变所需的时间来表示。)

\*21. 在没有催化剂存在时, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的分解反应:



的活化能为  $75 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。当有铁催化剂存在时, 该反应的活化能就降低到  $54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算在 298K 时此两种反应速率的比值。

22. 对于下列平衡系统:  $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ , q 为正值。

(1) 欲使平衡向右移动, 可采取哪些措施?

(2) 欲使(正)反应进行得较快且较完全(平衡向右移动)的适宜条件如何? 这些措施对 K 及 k(正)、k(逆)的影响各如何?

23. 设汽车内燃机内温度因燃料燃烧反应达到 1300 °C, 试估算此温度时反应  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{NO}(\text{g})$  的  $r_m^\ominus$  和 K 的数值, 并联系反应速率简单说明在大气污染中的影响。

## 第三章 水化学水污染

**内容提要和学习要求** 第二章已讨论了化学平衡的一般原理。由于许多重要的化学平衡或化学反应存在于水溶液中，水溶液中的化学平衡或化学反应具有一些特殊的规律，需作进一步的讨论。

本章着重介绍以下内容：简述溶液的通性及应用，进而讨论可溶电解质在水溶液中的单相离子平衡，再讨论难溶电解质的多相离子平衡，最后介绍水的污染及其处理。

本章学习的主要要求可分为以下几点：

- (1)了解溶液的通性(蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降及渗透压)。
- (2)明确酸碱的解离平衡、分级解离和缓冲溶液的概念，能进行溶液 pH 值的基本计算，能进行同离子效应等离子平衡如缓冲溶液的计算，了解配离子(络离子)的解离平衡及平衡移动。
- (3)初步掌握溶度积和溶解度的基本计算。了解溶度积规则及其应用。
- (4)了解环境化学中水的主要污染物及其某些处理方法的原理。

### 3.1 溶液的通性

溶液是由溶质和溶剂组成的。由不同的溶质和水或其他溶剂组成的溶液可以有不同的性质。例如溶液的颜色、导电能力、体积的变化等等。但是所有的溶液都具有一些共同的性质，即通性。

溶液的通性，在这里只扼要讨论由不同的难挥发性溶质 B 和溶剂 A 组成的溶液都会引起溶液的蒸气压下降、沸点上升和凝固点下降，以及溶液渗透压等。工业上应用的干燥剂、抗凝剂、冷冻剂以及反渗透技术都与这些性质有关。下面按溶质的不同分为非电解质溶液和电解质溶液分别讨论之。

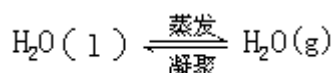
#### 3.1.1 非电解质溶液的通性

根据实验结果得知：难挥发的非电解质稀溶液的性质(溶液的蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和溶液渗透压)与一定量溶剂中所溶解溶质的物质的量成正比。此定律叫做稀溶液定律，又称为依数定律。以上性质又称为稀溶液的依数性。

##### 1. 溶液的蒸气压下降

(1)蒸气压 如果把一杯液体如水置于密闭的容器中，液面上那些能量较大的分子就会克服液体分子间的引力从表面逸出，成为蒸气分子。这个过程叫做蒸发又称为气化。蒸发是吸热过程，也是系统熵值增大的过程。相反，蒸发出来的蒸气分子在液面上的空间不断运动时，某些蒸气分子可能撞到液面，为液体分子所吸引而重新进入液体中，这个过程叫做凝聚。凝聚是放热过程，同时系统的熵值减小。由于液体在一定温度时的蒸发速率是恒定的，蒸发刚开始时，蒸气分子不多，凝聚的速率远小于蒸发的速率。随着蒸发的进行，蒸气浓度逐渐增大，凝聚的速率也就随之加大。当凝聚的速率和蒸发的速率达到相等时，液体和它的蒸气就处于平衡状态。此时，蒸气所具有的压力叫做该温度下液体的饱和蒸气压。或简称蒸气压。

以水为例，在一定温度下达到如下相平衡时：



$\text{H}_2\text{O}(g)$ 所具有的压力  $p(\text{H}_2\text{O})$  即为该温度下的蒸气压。例如 100 时， $p(\text{H}_2\text{O})=101.325\text{kPa}$ 。

(2)蒸气压下降 由实验可测出 若往溶剂(如水)中加入任何一种难挥发的溶质，使它溶解而生成溶液时，溶剂的蒸气压力便下降。即在同一温度下，溶有难挥发溶质 B 的溶液中，溶剂 A 的蒸气压力总是低于纯溶剂 A 的蒸气压力。在这里，所谓溶液的蒸气压力实际是指溶液中溶剂的蒸气压力，(因为溶质是难挥发的，其蒸气压可忽略不计)。同一温度下，纯溶剂蒸气压力与溶液蒸气压力之差叫做溶液的蒸气压下降。

溶液的蒸气压力比纯溶剂的要低的原因可以理解如下：由于溶剂溶解了难挥发的溶质后，溶剂的一部分表面或多或少地被溶质的微粒所占据，从而使得单位时间内从溶液中蒸发出的溶剂分子数比原来从纯溶剂中蒸发出的分子数要少，也就是使得溶剂的蒸发速率变小。纯溶剂气相与液相之间原来势均力敌的蒸发与凝聚两个过程，在加入难挥发溶质后，由于溶剂蒸发速率的减小，使凝聚占了优势，结果使系统在较低的蒸气浓度或压力下，溶剂的蒸气(气相)与溶剂(液相)重建平衡。因此，在达到平衡时，难挥发溶质的溶液中溶剂的蒸气压力低于纯溶剂的蒸气压力。显然，溶液的浓度越大，溶液的蒸气压下降越多。

在一定温度时 难挥发的非电解质稀溶液中溶剂的蒸气压下降( $\Delta p$ )与溶质的摩尔分数成正比。其数学表达式为

$$\Delta p = \frac{n(B)}{n} \times p(A) \quad (3.1)$$

式中， $n(B)$ 表示溶质 B 的物质的量， $n(B)/n$  表示溶质 B 的摩尔分数， $p(A)$ 表示纯溶剂的蒸气压。

## 2. 溶液的沸点上升和凝固点下降

在水与水蒸气的相平衡中，由于水的蒸发是吸热的，温度升高， $K$  增大，水的蒸气压力增大。表 3.1 中列出了一些不同温度时水的蒸气压值。

日常生活中可以看到：在严寒的冬季里，晾洗的衣服上结的冰可以逐渐消失；大地上的冰雪不经融化也可以逐渐减小乃至消失；而樟脑(萘)丸在常温下就易逐渐挥发。这些现象都说明固

表 3.1 不同温度时水和冰的蒸气压力

温度	-20	-15	-10	-6	-5	-4	-3	-2	-1	0
冰的蒸气压/Pa	103	165	260	369	402	437	476	518	563	611
水的蒸气压/Pa				391	422	455	490	527	568	611
温度/	5	10	20	30	40	60	80	100	150	200
水的蒸气压/Pa	873	1228	2339	4246	7381	19932	47373	101325	475720	1553600

注：摘自参考文献[3]第 6-11 ~ 13 页。

体表面的分子也能蒸发。如果把固体放在密封的容器内，固体(固相)和它的

蒸气(气相)之间也能达成平衡,此时固体具有一定的蒸气压。固体的蒸气压也随温度的升高而增大。表 3.1 中也列出了一些在 0 以下不同温度时冰及水的蒸气压。

当某一液体的蒸气压等于外界压力时,液体就会沸腾,此时的温度称为该液体的沸点,以 bp(boilingpoint 的缩写)表示。而某物质的凝固点(或熔点)是该物质的液相蒸气压和固相蒸气压相等时的温度,以 fp(freezingpoint 的缩写)表示。若固相蒸气压大于液相蒸气压,则固相就要向液相转变,即固体熔化。反之,若固相蒸气压小于液相蒸气压,则液相就要向固相转变。总之,若固液两相的蒸气压不等,两相就不能共存,必有一相要向另一相转化。

一切可形成晶体的纯物质,在给定条件下,都有一定的凝固点和沸点。但溶液的情况并非如此,一般由于溶质的加入会使溶剂的凝固点下降、溶液的沸点上升。而且溶液越浓,凝固点和沸点改变越大。

这些现象是由于溶液中溶剂的蒸气压下降所引起的。现在通过水溶液的例子来说明这个问题。

以蒸气压为纵坐标,温度为横坐标,画出水和冰的蒸气压曲线,如图 3.1 所示。水在正常沸点(100 即 373.15K)时其蒸气压恰好等于外界压力(101.325kPa)。如果水中溶解了难挥发性的溶质,其蒸气压就要下降。因此,溶液中溶剂的蒸气压曲线就低于纯水的蒸气压曲线,在 373.15K 时溶液的蒸气压就低于 101.325kPa。要使溶液的蒸气压与外界压力相等,以达到其沸点,就必须把溶液的温度升到 373.15K 以上。从图 3.1 可见,溶液的沸点比水的沸点高  $T_{bp}$ (沸点上升度数)。

从图 3.1 还可以看到,在 273.16K 时,冰的蒸气压曲线和水的蒸气压曲线相交于一点,即此时冰的蒸气压和水的蒸气压相等,均为 611Pa。由于溶质的加入使所形成的溶液的溶剂蒸气压下降。这里必须注意到,溶质是溶于水而不溶于冰中,因此只影响水(液相)的蒸气压,对冰(固相)的蒸气压则没有影响。这样在 273.16K 时、溶液的蒸气压必定低于冰的蒸气压,冰与溶液不能共存,冰要转化为水,所以溶液在 273.16K 时不能结冰。如果此时溶液中放入冰,冰就会融化,在融化过程中要从系统中吸收热量,因此系统的温度就会降低。在 273.16K 以下某一温度时,冰的蒸气压曲线与溶液的溶剂蒸气压曲线可以相交于一点,这温度就是溶液的凝固点。它比纯水的凝固点要低  $T_{tp}$ (凝固点下降度数)。

---

这里说的是纯液体水与冰和水蒸气组成的系统。如果液体水和冰置于大气环境下,液体水溶有空气并达到饱和,此时水的凝固点为 273.15K。在初级课程中,常常忽略这种差别,并作为大气压力下的情况来讨论。

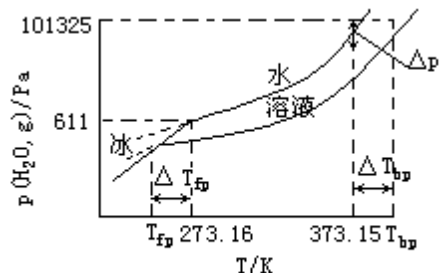


图3.1 水溶液的沸点上升和凝固点下降示意图

溶液的溶剂蒸气压力下降度与溶液的浓度有关，而溶剂的蒸气压力下降又是溶液沸点上升和凝固点下降的根本原因。因此，溶液的沸点上升和凝固点下降也必然与溶液的浓度有关。

难挥发的非电解质稀溶液的沸点上升和凝固点下降与溶液的质量摩尔浓度(所谓质量摩尔浓度  $m$  是指在  $1\text{kg}$  溶剂中所含溶质的物质的量)成正比，可用下列数学式表示：

$$T_{bp} = k_{bp}m \quad (3.2)$$

$$T_{fp} = k_{fp}m \quad (3.3)$$

式中  $k_{bp}$  与  $k_{fp}$  分别称做溶剂的摩尔沸点上升常数和溶剂的摩尔凝固点下降常数(单位为  $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。表 3.2 中列出了几种溶剂的沸点、凝固点、 $k_{bp}$  和  $k_{fp}$  的数值。

表 3.2 一些溶剂的摩尔沸点上升和摩尔凝固点下降常数

溶剂	沸点	$k_{bp}$		$k_{fp}$
		凝固点		
		$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$		$\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$
醋酸	117.9	2.530	16.66	3.90
苯	80.100	2.53	5.533	5.12
氯仿	61.150	3.62	-	-
萘	217.955	5.80	80.29	6.94
水	100.00	0.515	0.0	1.853

注：摘自参考文献[7]表 10-17，表 10-22。

在生产和科学实验中，溶液的凝固点下降这一性质得到广泛的应用。例如，汽车的散热器(水箱)的用水中，在寒冷的季节，通常加入乙二醇  $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$  使溶液的凝固点下降而防止结冰。

### 3. 渗透压

渗透必须通过一种膜来进行，这种膜上的孔只能允许溶剂的分子通过，而不能允许溶质的分子通过，因此叫做半透膜。若被半透膜隔开的两边溶液的浓度不等(即单位体积内溶剂的分子数不等)，则可发生渗透现象。如按图 3.2 的装置用半透膜把溶液和纯溶剂隔开，这时溶剂分子在单位时间内进入溶液内的数目，要比溶液内的溶剂分子在同一时间内进入纯溶剂的数目为多。结果使得溶液的体积逐渐增大，垂直的细玻璃管中的液面逐渐上升。渗

对于凝固点下降，可不必考虑溶质是否难挥发。

天然的半透膜如动物的膀胱、肠衣、细胞膜；人工的半透膜如硝化纤维膜、醋酸纤维膜、聚砜纤维膜等。

透是溶剂通过半透膜进入溶液的单方向扩散过程。

图 3.2 一个显示渗透现象的简单装置

若要使膜内溶液与膜外纯溶剂的液面相平，即要使溶液的液面不上升，必须在溶液液面上增加一定压力。此时单位时间内，溶剂分子从两个相反的方向通过半透膜的数目彼此相等，即达到渗透平衡。这样，溶液液面上所增加的压力就是这个溶液的渗透压力。因此渗透压是为维持被半透膜所隔开的溶液与纯溶剂之间的渗透平衡而需要的额外压力。

图 3.3 测定渗透压装置示意图

图 3.3 中描绘了一种测定渗透压装置的示意图。在一只坚固(在逐渐加压时不会扩张或破裂)的容器里，溶液与纯水间有半透膜隔开，溶剂(纯水)有通过半透膜流入溶液的倾向。加压力于溶液上方的活塞上，使观察不到溶剂的转移(即溶液和纯水两液面相平)。这时所必须施加的压力就是该溶液的渗透压，可以从与溶液相连接的压力计读出。

如果外加在溶液上的压力超过了渗透压，则反而会使溶液中的溶剂向纯溶剂方向流动，使纯溶剂的体积增加，这个过程叫做反渗透。反渗透的原理广泛应用于海水淡化、工业废水或污水处理(见 3.4 节)和溶液的浓缩等方面。

难挥发的非电解质稀溶液的渗透压与溶液的浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )及绝对温度成正比。若以  $\pi$  表示渗透压， $c$  表示浓度( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )， $T$  表示热力学温度， $n$  表示溶质的物质的量， $V$  表示溶液的体积，则

$$\pi = cRT = \frac{n}{V} RT$$

或

$$V = Nrt \quad (3.4)$$

这一方程式的形式与理想气体方程式完全相似， $R$  的数值也完全一样，但气体的压力和溶液的渗透压产生的原因是不同的。气体由于它的分子运动碰撞容器壁而产生压力，但溶液的渗透压是溶剂分子渗透的结果。

渗透压在生物学中具有重要意义。有机体的细胞膜大多具有半透膜的性质，渗透压是引起水在生物体中运动的重要推动力。渗透压的数值相当可观，以 298.15K 时  $0.100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液的渗透压为例，可按式(3.4)计算如下：

由于  $R = 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ，浓度的单位应转换为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，即  $c = 0.100 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 0.100 \times 10^3 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ，所以

$$\begin{aligned} \pi &= cRT = 0.100 \times 10^3 \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \times 8.314 \text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298\text{K} \\ &= 248 \text{kPa} \end{aligned}$$

一般植物细胞汁的渗透压约可达 2000kPa，所以水分可以从植物的根部运送到数十米高的顶端。

人体血液平均的渗透压约为 780kPa。由于人体有保持渗透压在正常范围的要求，因此，对人体注射或静脉输液时，应使用渗透压与人体内的基本相等的溶液，在生物学和医学上这种溶液称为等渗溶液，例如临床常用的是质量分数 5.0% ( $0.28 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 葡萄糖溶液，否则由于渗透作用，可产生严重后果。如果把血红细胞放入渗透压较大(与正常血液的相比)的溶液中，血红

---

对于渗透压不等的两种溶液，渗透压高的称为高渗溶液；渗透压低的称为低渗溶液。渗透压略高(与正



细胞中的水就会通过细胞膜渗透出来，甚至能引起血红细胞收缩并从悬浮状态中沉降下来；如果把这种细胞放入渗透压较小的溶液中，血液中的水就会通过血红细胞的膜流入细胞中，而使细胞膨胀，甚至能使细胞膜破裂。

### 3.1.2 电解质溶液的通性

电解质溶液，或者浓度较大的溶液也与非电解质稀溶液一样具有溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等性质。在日常生活中可见到如海水不易结冰，其凝固点低于 273.15K，而沸点则可高于 373.15K。又如，工业上或实验室中常采用某些易潮解的固态物质，如氯化钙、五氧化二磷等作为干燥剂，就是因为这些物质能使其表面所形成的溶液的蒸气压力显著下降，当它低于空气中水蒸气的分压时，空气中水蒸气可不断凝聚而进入溶液，即这些物质能不断地吸收水蒸气。若在密闭容器内，则可进行到空气的分压等于这些物质的(饱和)溶液的蒸气压为止。

再如，利用溶液凝固点下降这一性质，盐和冰的混合物可以作为冷冻剂。冰的表面上有少量水，当盐与冰混合时，盐溶解在这些水里成为溶液。此时，由于所生成的溶液中水的蒸气压力低于冰的蒸气压力，冰就融化。冰融化时要吸收融化热，使周围物质的温度降低。例如，采用氯化钠和冰的混合物，温度可以降低到 251K；用氯化钙和冰的混合物，可以降低到 218K。在金属表面处理(见 6.3 节)中，利用溶液沸点上升的原理，使工件在高于 373K 的水溶液中进行处理。例如，使用含 NaOH 和 NaNO<sub>2</sub> 的水溶液能将工件加热到 413K 以上。

不仅是水溶液，还可应用固态溶液凝固点下降原理来制备低熔合金(见 6.2 节)。例如钢铁因含有合金元素或杂质，所以其熔点比纯铁的要低。

在金属热处理工艺中，若将钢铁工件在空气中加热到高温时会发生氧化和脱碳现象(钢铁中的碳与氧作用使钢铁中碳成分减少)。因此，加热常在盐浴中进行，盐浴往往用几种盐的混合物(熔融盐)，使熔点下降并可调节所需温度范围。例如，BaCl<sub>2</sub> 的熔点为 963 ，NaCl 的熔点为 801 ，而含 77.5 %BaCl<sub>2</sub> 和 22.5%NaCl 的混合盐的熔点则下降到 630 左右。

但是，稀溶液定律所表达的这些依数性与溶液浓度的定量关系不适用于浓溶液和电解质溶液。这是因为在浓溶液中，溶质的微粒较多，溶质微粒之间的相互影响以及溶质微粒与溶剂分子之间的相互影响大大加强。这些复杂的因素使稀溶液定律的定量关系产生了偏差。而在电解质溶液中，这种偏差的产生则是由于电解质的解离(旧称电离)。例如，一些电解质水溶液的凝固点下降数值都比同浓度(m)非电解质溶液的凝固点下降数值要大。这一偏差可用电解质溶液与同浓度的非电解质溶液的凝固点下降的比值  $i$  来表达，如表 3.3 所示。

对于这些电解质溶质的稀溶液，蒸气压下降、沸点上升和渗透压的数值也都比同浓度的非电解质稀溶液的相应数值要大，而且存在着与凝固点下降类似的情况。

---

常血液相比)的溶液只要注射量较少、注射速度较慢，也可被人体内液体稀释为等渗溶液。因而不会有危险。

可以看出，强电解质如 NaCl、HCl (AB 型) 的  $i$  接近于 2， $K_2SO_4$  (A<sub>2</sub>B 型) 的  $i$  在 2~3 间；弱电解质如  $CH_3COOH$  的  $i$  略大于 1。因此，对同浓度 ( $mol \cdot kg^{-1}$  或  $mol \cdot dm^{-3}$ ) 的溶液来说，其沸点高低或渗透压大小的顺序为：

表 3.3 几种电解质质量摩尔浓度为  $0.100 mol \cdot kg^{-1}$  时在水溶液中的  $i$  值

电解质	观察到的 $T_{fp}/K$	按式(3.3)计算的 $T_{fp}/K$	$i = T_{fp} / T_{fp}$
NaCl	0.348	0.186	1.87
HCl	0.355	0.186	1.91
$K_2SO_4$	0.458	0.186	2.46
$CH_3COOH$	0.188	0.186	1.01

A<sub>2</sub>B 或 AB<sub>2</sub> 型强电解质溶液 > AB 型强电解质溶液  
> 弱电解质溶液 > 非电解质溶液

而蒸气压或凝固点的顺序则相反。

弱电解质在水溶液中是小部分解离的；而强电解质在水溶液中可认为是完全解离成离子的，但由于离子相互作用的结果，每一离子周围在一段时间内总有一些带异号电荷的离子包围着，这种周围带异号电荷的离子形成了所谓的“离子氛”。在溶液中的离子不断运动，使离子氛随时拆散，又随时形成。由于离子氛的存在，离子受到牵制，不能完全独立行动。这就是强电解质溶液的  $i$  值不等于正整数以及实验测得的解离度小于 100% 的原因。这种由实验测得的解离度，并不代表强电解质在溶液中的实际解离百分率，所以叫做表观解离度。溶液越浓或离子电荷数越大，强电解质的表观解离度越小。

为了定量地描写强电解质溶液由于静电引力限制了离子的活动，而不能百分之百地发挥应有的效应，引入了活度的概念。所谓活度就是将溶液中离子的浓度乘上一个校正因子——活度因子。设溶液浓度为  $c$ ，活度因子为  $f$ ，则活度  $a$  为

$$a = fc$$

用活度代替浓度后所进行的一些计算，较符合实验结果，所以又称之为有效浓度。

活度因子直接反映溶液中离子活动的自由程度。一般说来，活度因子越大，表示离子活动的自由程度越大。溶液越稀，活度因子越接近于 1；当溶液无限稀释时，活度因子等于 1，离子活动的自由程度为 100% (表示离子间距离远，相互没有影响) 时，活度等于离子的浓度。在一般化学计算中，准确度要求不高时，强电解质在稀溶液中的离子浓度往往以 100% 解离计算。例如  $0.1 mol \cdot dm^{-3}$  HCl 溶液，水合  $H^+$  浓度可近似以  $0.1 mol \cdot dm^{-3}$  计。

### 3.2 水溶液中的单相离子平衡

水溶液中的单相离子平衡一般可分为酸、碱的解离平衡及配离子的解离平衡两类。

#### 3.2.1 酸和碱在水溶液中的解离平衡

## 1. 酸和碱的概念

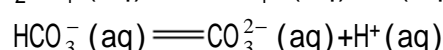
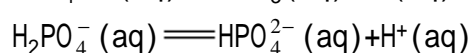
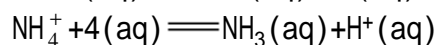
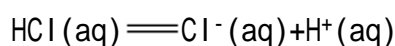
水溶液的酸碱性常用 pH 值表示，酸性溶液的  $\text{pH} < 7$  即  $c(\text{H}^+, \text{aq}) > 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，碱性溶液的  $\text{pH} > 7$ ，即  $c(\text{H}^+, \text{aq}) < 10^{-7} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

电离理论(1884 年)认为：解离时所生成的正离子全部都是  $\text{H}^+$  的化合物叫做酸；所生成的负离子全部是  $\text{OH}^-$  的化合物叫做碱。

电离理论将不是氢氧化物，溶于水也不生成“氢氧化铵”的氨  $\text{NH}_3$  认为是碱；而将碳酸钠  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  认为是盐。虽然两者的水溶液都呈碱性，而且  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  俗称纯碱。对于两者水溶液 pH 值的计算方法也各异。

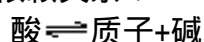
酸碱质子理论又称为质子传递理论(1923 年)认为：凡能给出质子的物质(分子或离子)都是酸；凡能与质子结合的物质都是碱。简单地说，酸是质子的给体，而碱是质子的受体。酸碱质子理论对酸碱的区分只以  $\text{H}^+$  为判据，认为  $\text{NH}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  中的  $\text{CO}_3^{2-}$  都是碱，对于两者水溶液 pH 值的计算均使用同一简单公式；而且还有其它不少优点。据此，本书采用酸碱质子理论。

在水溶液中：



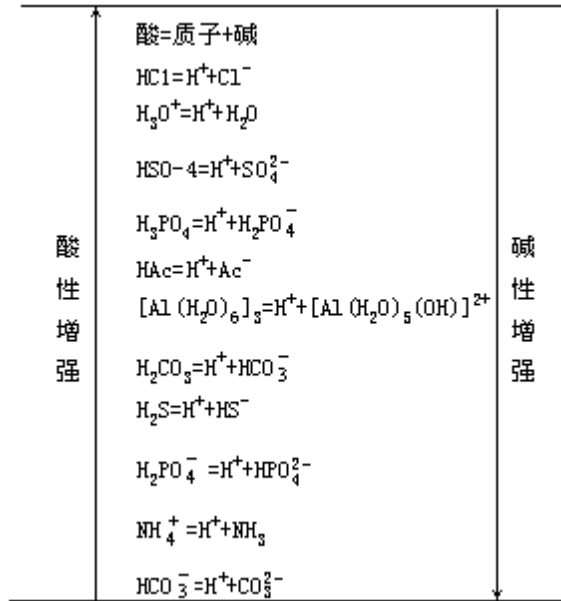
$\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ 、 $\text{HCO}_3^-$  都能给出质子，所以它们都是酸。由此可见，酸可以是分子、正离子或负离子。

酸给出质子的过程是可逆的，因此，酸给出质子后，余下的部分  $\text{Ac}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{HPO}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  都能接受质子，它们都是碱。所以碱也可以是分子或离子。酸与对应的碱存在如下的相互依赖关系：



这种相互依存、相互转化的关系被叫做酸碱的共轭关系。酸失去质子后形成的碱叫做该酸的共轭碱，例如  $\text{NH}_3$  是  $\text{NH}_4^+$  的共轭碱。碱结合质子后形成的酸叫做该碱的共轭酸，例如  $\text{NH}_4^+$  是  $\text{NH}_3$  的共轭酸等。酸与它的共轭碱(或碱与它的共轭酸)一起叫做共轭酸碱对。表 3.4 中列出了一些常见的共轭酸碱对。

表 3.4 一些常见的共轭酸碱对



## 2. 酸和碱在水溶液中的离子平衡及 pH 值的计算

除少数强酸、强碱外，大多数酸和碱溶液中存在着解离平衡，其平衡常数  $K$  叫做解离常数，也可分别用  $K_a$  和  $K_b$  表示，其值可用热力学数据算得，也可藉实验测定。

以计算氨水的  $K_b^\theta$  为例来说明。先写出氨水溶液中的解离平衡，并从附录 3 及 4 中查得各物质  $fG^\theta$  (298.15K) 的数值。

$$\text{NH}_3(\text{aq})+\text{H}_2\text{O}(\text{l})\rightleftharpoons\text{NH}_4^+(\text{aq})+\text{OH}^-(\text{aq})$$

$$fG^\theta(298.15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad -26.57 \quad -237.18 \quad -79.37 \quad -157.29$$

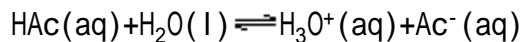
$$G^\theta(298.15\text{K})=\{fG^\theta(\text{NH}_4^+,\text{aq},298.15\text{K})+fG^\theta(\text{OH}^+,\text{aq},298.15\text{K})\}$$

$$-\{fG^\theta(\text{NH}_3,\text{aq},298.15\text{K})+fG^\theta(\text{H}_2\text{O},\text{l},298.15\text{K})\}$$

$$=(-79.37)+(-157.29)-(-26.57)-(-23.718)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

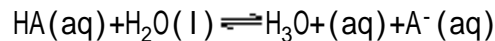
$$=27.09\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

(1)一元酸 以醋酸 HAc 为例，



或简写为  $\text{HAc}(\text{aq})\rightleftharpoons\text{H}^+(\text{aq})+\text{Ac}^-(\text{aq})$

若以 HA 表示酸，则可写成如下通式：



或简写为  $\text{HA}(\text{aq})\rightleftharpoons\text{H}^+(\text{aq})+\text{A}^-(\text{aq})$

根据式(2.12)，可得

$$K_a(\text{HA})=\frac{\{c^{\text{eq}}(\text{H}^+,\text{aq})/c^\theta\}\cdot\{c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-,\text{aq})/c^\theta\}}{c^{\text{eq}}(\text{HA},\text{aq})/c^\theta}$$

由于  $c^\theta=1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，一般在不考虑  $K_a$  的单位时，可将上式简化为

---

水溶液中的平衡常数有许多是实验测定值，且用  $K$  ( $K_a$  或  $K_b$ ) 表示；若明确由热力学数据算得，则可用  $K^\theta$  表示。

$$K_a(\text{HA}) = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{A}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{HA})} \quad (3.5)$$

但应注意浓度  $c$  是有量纲的，在表达  $c$  的具体数值时应当注明其单位  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

设一元酸的浓度为  $c$ ，解离度为  $a$ ，则

$$K_a = \frac{ca \cdot ca}{c(1-a)} = \frac{ca^2}{1-a} \quad (3.6)$$

当  $a$  很小时， $1-a \approx 1$ ，则

$$K_a \approx ca^2 \quad (3.7)$$

$$a \approx \sqrt{K_a / c} \quad (3.8)$$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = ca \approx \sqrt{K_a \cdot c} \quad (3.9)$$

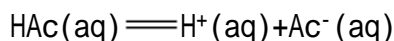
式(3.8)表明：溶液的解离度与其浓度平方根成反比。即浓度越稀，解离度越大，这个关系式叫做稀释定律。

$a$  和  $K_a$  都可用来表示酸的强弱，但  $a$  随  $c$  而变；在一定温度时， $K_a$  不随  $c$  而变，是一个常数。

例 3.1 计算  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中的  $\text{H}^+(\text{aq})$  浓度及其 pH 值。

解：从附录 5 查得 HAc 的  $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$ 。

方法(1)设  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中  $\text{H}^+(\text{aq})$  的平衡浓度为  $x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则



平衡时浓度 / ( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )     $0.100 - x$      $x$      $x$

$$K_a = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{HAc})} = \frac{x \cdot x}{0.100 - x} = 1.76 \times 10^{-5}$$

由于  $K_a$  很小，所以  $0.100 - x \approx 0.100$

$$\frac{x^2}{0.100} \approx 1.76 \times 10^{-5}$$

$$x \approx 1.33 \times 10^{-3}$$

即  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \approx 1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

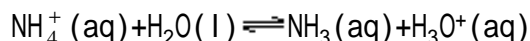
方法( )直接代入式(3.9)(注意，上面的  $x$  即等于  $ca$ )

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \approx \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{1.76 \times 10^{-5} \times 0.100} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$1.33 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

从而可得  $\text{pH} = -\lg(1.33 \times 10^{-3}) = 2.88$

可以用类似方法计算  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中的  $\text{H}^+(\text{aq})$  浓度及 pH 值。 $\text{NH}_4\text{Cl}$  在溶液中以  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  和  $\text{Cl}^-(\text{aq})$  存在。 $\text{Cl}^-(\text{aq})$  在溶液中可视为中性，因而只考虑  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  这一弱酸的解离平衡即可：



简写为  $\text{NH}_4^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$

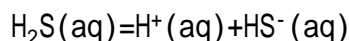
查附录 6 得  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$  的  $K_a = 5.65 \times 10^{-10}$ ，所以

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+, \text{aq}) = \sqrt{K_a \cdot c} = \sqrt{5.65 \times 10^{-10} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

$$= 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

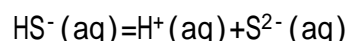
$$\text{pH} = \lg(7.5 \times 10^{-6}) = 5.12$$

(2) 多元酸 多元酸的解离是分级进行的, 每一级都有一个解离常数, 以在水溶液中的硫化氢  $\text{H}_2\text{S}$  为例, 其解离过程按以下两步进行。一级解离为



$$K_{a1} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{HS}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{H}_2\text{S})} = 9.1 \times 10^{-8}$$

二级解离为



$$K_{a2} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{S}^{2-})}{c^{\text{eq}}(\text{HS}^-)} = 1.1 \times 10^{-12}$$

式中,  $K_{a1}$  和  $K_{a2}$  分别表示  $\text{H}_2\text{S}$  的一级解离常数和二级解离常数。一般情况下, 二元酸的  $K_{a1} \gg K_{a2}$ 。  $\text{H}_2\text{S}$  的二级解离使  $\text{HS}^-$  进一步给出  $\text{H}^+$ , 这比一级解离要困难得多, 因为带有两个负电荷的  $\text{S}^{2-}$  对  $\text{H}^+$  的吸引比带一个负电荷的  $\text{HS}^-$  对  $\text{H}^+$  的吸引要强得多。又由于一级解离所生成的  $\text{H}^+$  能促使二级解离的平衡强烈地偏向左方, 所以二级解离的解离度比一级解离的要小得多。计算多元酸的  $\text{H}^+$  浓度时, 若  $K_{a1} \gg K_{a2}$ , 则可忽略二级解离平衡, 与计算一元酸  $\text{H}^+$  浓度的方法相同, 即应用式(3.9)作近似计算, 不过式中的  $K_{a1}$  应改为  $K_{a2}$ 。

例 3.2 已知  $\text{H}_2\text{S}$  的  $K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$ ,  $K_{a2} = 1.1 \times 10^{-12}$ 。计算在  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{S}$  溶液中  $\text{H}^+(\text{aq})$  的浓度和 pH 值。

解: 根据式(3.9):

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a1} \cdot c} = \sqrt{9.1 \times 10^{-8} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}$$

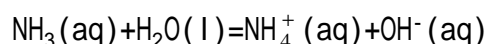
$$= 9.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = \lg(9.5 \times 10^{-5}) = 4.0$$

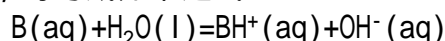
对于  $\text{H}_2\text{CO}_3$  和  $\text{H}_3\text{PO}_4$  等多元酸, 可用类似的方法计算其  $\text{H}^+$  的浓度和溶液的 pH 值。

$\text{H}_3\text{PO}_4$  是中强酸,  $K_{a1}$  较大 ( $K_{a1} = 7.52 \times 10^{-3}$ )。在按一级解离平衡计算  $\text{H}^+$  浓度时, 不能应用式(3.9)进行计算(即不能认为  $c-x \approx c$ )。需按例 3.1 中的方法(1)并解一元二次方程得到  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+)$ 。

(3) 碱 以弱碱  $\text{NH}_3$  为例,



若以 B 代表弱碱, 可写成如下通式:



$$K = K_b = \frac{c^{\text{eq}}(\text{BH}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{B})} \quad (3.10)$$

一般化学手册中不常列出离子酸、离子碱的解离常数, 但根据已知分子酸的  $K_a$  (或分子碱的  $K_b$ ), 可以方便地算得其共轭离子碱的  $K_b$  (或共轭离子酸的  $K_a$ )。以  $\text{Ac}^-$  为例:

$$K_b = \frac{c^{\text{eq}}(\text{HAc}) \cdot c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}$$

Ac<sup>-</sup>的共轭酸是 HAc :

$$\begin{aligned} \text{HAc}(\text{aq}) &= \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq}) \\ K_b \cdot K_a &= \frac{c^{\text{eq}}(\text{HAc}) \cdot c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)} \times \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}{c^{\text{eq}}(\text{HAc})} \\ &= c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) \end{aligned}$$

H<sup>+</sup>(aq)和 OH<sup>-</sup>(aq)的浓度的乘积是一常数,叫做水的离子积,用 K<sub>w</sub>表示,在常温(22 )时, K<sub>w</sub>=1.0 × 10<sup>-14</sup>。

任何共轭酸碱的解离常数之间都有同样的关系,即

$$K_a \cdot K_b = K_w \quad (3.11)$$

K<sub>a</sub>、K<sub>b</sub>互成反比,这体现了共轭酸碱之间的强度的关系,酸越强,其共轭碱越弱,强酸(如 HCl、HNO<sub>3</sub>)的共轭碱(Cl<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)碱性极弱,可认为是中性的。

根据式(3.10),只要知道共轭酸碱中酸的解离常数 K<sub>a</sub>,便可算得共轭碱的解离常数 K<sub>b</sub>,或已知碱的解离常数 K<sub>b</sub>,便可算得共轭酸的解离常数 K<sub>a</sub>。例

如,已知 HAc 的 K<sub>a</sub>=1.76 × 10<sup>-5</sup>,则 Ac<sup>-</sup>的 K<sub>b</sub>= $\frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.76 \times 10^{-5}} = 5.68 \times 10^{-10}$ 。

书末附录 6 中列出了一些共轭酸碱的解离常数 K<sub>a</sub>和 K<sub>b</sub>。

与一元酸相仿,一元碱的解离平衡中:

$$K = K_b = ca^2 / 1 - a \quad (3.12)$$

当 a 很小时,

$$K = K_b \quad ca^2 \quad (3.13)$$

$$a = \sqrt{K_b / c} \quad (3.14)$$

$$c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) = ca = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (3.15)$$

从而可得  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_w / c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)$

注意:式(3.12)~式(3.15)与式(3.6)~式(3.9)是完全一致的,只是前者用 K<sub>b</sub>代替后者的 K<sub>a</sub>,用 c(OH<sup>-</sup>)代替 c(H<sup>+</sup>)。

不仅可用式(3.15)计算氨水溶液的 pH 值,也可用来计算诸如 Ac<sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等离子碱水溶液的 pH 值。以 0.10 mol · dm<sup>-3</sup> NaAc 溶液为例,由于 Na<sup>+</sup>(aq)可视为中性,因而只需考虑 Ac<sup>-</sup>(aq)这一碱的解离平衡。因 K<sub>b</sub>(Ac<sup>-</sup>,aq)=5.68 × 10<sup>-10</sup>,可按式(3.15)计算:

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) &= \sqrt{K_b \cdot c} = \sqrt{5.68 \times 10^{-10} \times 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \\ &= 7.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_w / (7.5 \times 10^{-6}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.3 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\text{pH} = -\lg(1.3 \times 10^{-9}) = 8.9$$

对于 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>(aq),则可近似地以一级解离常数 K<sub>b</sub>计算。

Ac<sup>-</sup>(aq)的解离平衡在电离理论中认为是弱酸强碱盐(如 NaAc)的水解反应。

顺便指出 ,pH 值还可以用实验方法进行测定 ,如用 pH 试纸或用 pH 计等。测定得知 ,一些常见的液体都具有一定范围的 pH 值 ,如表 3.5 所示。

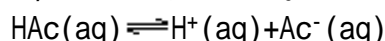
表 3.5 一些常见液体的 pH 值

液体	pH	液体	pH
柠檬汁	2.2 ~ 2.4	牛奶	6.3 ~ 6.6
酒	2.8 ~ 3.8	人的唾液	6.6 ~ 7.5
醋	约 3.0	饮用水	6.5 ~ 8.0
番茄汁	约 3.5	人的血液	7.3 ~ 7.5
人尿	4.8 ~ 8.4	海水	约 8.3

### 3. 缓冲溶液和 pH 的控制

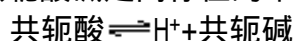
(1)同离子效应和缓冲溶液与所有的化学平衡一样 ,当溶液的浓度、温度等条件改变时 ,弱酸、弱碱的解离平衡会发生移动。就浓度的改变来说 ,除用稀释的方法外 ,还可在弱酸、弱碱溶液中加入具有相同离子的强电解质 ,以改变某一离子的浓度 ,从而引起弱电解质解离平衡的移动。例如 ,往 HAc 溶液中加入 NaAc ,由于  $Ac^-$  浓度增大 ,使平衡向生成 HAc 的一方移动 ,结果就降低了 HAc 的解离度。又如 ,往 HF 溶液中加入 NaF ( $F^-$  浓度增大) ,往  $NH_3$  水溶液中加入  $NH_4Cl$  ( $NH_4^+$  浓度增大) ,也都会降低 HF、 $NH_3$  等在水中的解离度。由此可见 ,在弱酸溶液中加入该酸的共轭碱 ,或在弱碱的溶液中加入该碱的共轭酸时 ,可使这些弱酸或弱碱的解离度降低。这种现象叫做同离子效应。

这种溶液具有一种很重要的性质 ,其 pH 值能在一定范围内不因稀释或外加的少量酸或碱而发生显著变化。也就是说 ,对外加的酸和碱具有缓冲的能力。例如 ,在 HAc 和 NaAc 的混合溶液中 ,HAc 是弱电解质 ,解离度较小 ;NaAc 是强电解质 ,完全解离 ;因而溶液中 HAc 和  $Ac^-$  的浓度都较大。由于同离子效应 ,抑制了 HAc 的解离 ,而使  $H^+$  浓度较小。



当往该溶液中加入少量强酸时 , $H^+$  离子与  $Ac^-$  离子结合形成 HAc 分子 ,则平衡向左移动 ,使溶液中  $Ac^-$  浓度略有减少 ,HAc 浓度略有增加 ,但溶液中  $H^+$  浓度不会有显著变化。如果加入少量强碱 ,强碱会与  $H^+$  结合 ,则平衡向右移动 ,使 HAc 浓度略有减少 , $Ac^-$  浓度略有增加 , $H^+$  浓度仍不会有显著变化。这种对酸和碱具有缓冲作用或缓冲能力的溶液叫做缓冲溶液。

可用通式来表示这种共轭酸碱之间存在的平衡 :



外加少量酸 ,平衡向左移动 ,共轭碱与  $H^+$  结合生成共轭酸 ;外加少量碱 ,平衡向右移动 ,共轭酸转变成共轭碱和  $H^+$ 。其中的共轭酸如 HAc、HF、 $NH_4^+$ 、 $HCO_3^-$ 、 $H_2CO_3$ 、 $H_2PO_4^-$  等起抵抗碱的作用 ;共轭碱如  $Ac^-$ 、 $F^-$ 、 $NH_3$ 、 $CO_3^{2-}$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HPO_4^{2-}$  等起抵抗酸的作用。组成缓冲溶液的一对共轭酸碱 ,如 HAc- $Ac^-$ 、 $NH_4^+$ - $NH_3$ 、 $H_2PO_4^-$ - $HPO_4^{2-}$  等也称为缓冲对。

根据共轭酸碱之间的平衡 ,可得 :



$$K_a = \frac{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}$$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a \times \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})} \quad (3.16)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})} \quad (3.17)$$

式(3.16)中  $K_a$  为共轭酸的解离常数，式(3.17)中  $\text{p}K_a$  为  $K_a$  的负对数，即  $\text{p}K_a = -\lg K_a$ 。

例 3.3 (1) 计算含有  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 与  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  NaAc 的缓冲溶液的水合  $\text{H}^+$  浓度、pH 值和 HAc 的解离度。

(2) 若往  $100 \text{ cm}^3$  上述缓冲溶液中加入  $1.00 \text{ cm}^3 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl 溶液后，则溶液的 pH 值变为多少？

解：(1) 根据式(3.16)：

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a \times \frac{c^{\text{eq}}(\text{HAc})}{c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)}$$

由于  $K_a = 1.76 \times 10^{-5}$

$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{HAc}) &= c(\text{HAc}) - x & c(\text{HAc}) &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-) &= c(\text{Ac}^-) + x & c(\text{Ac}^-) &= 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \end{aligned}$$

所以  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = (1.76 \times 10^{-5} \times \frac{0.100}{0.100}) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

根据式(3.17)：

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{HAc})}{c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-)} = 4.75 - \lg \frac{0.100}{0.100} = 4.75$$

由于  $c = c^{\text{eq}}(\text{HAc}) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，所以 HAc 的解离度

$$a = \frac{1.76 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}} \times 100\% = 0.0176\%$$

(读者可与例 3.1 的计算结果进行比较，并自行求得  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HAc 溶液中 HAc 的解离度  $a = 1.33\%$ )。

(2) 加入的  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl 由于稀释，浓度变为

$$\frac{1.00 \text{ cm}^3}{(100 + 1.00) \text{ cm}^3} \times 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \approx 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

因 HCl 在溶液中完全解离，加入的  $c(\text{H}^+) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  由于加入的  $\text{H}^+$  的量相对于缓冲溶液中  $\text{Ac}^-$  的量来说是较小的，可以认为这些加入的  $\text{H}^+$  可与  $\text{Ac}^-$  完全结合成 HAc 分子，从而使溶液中  $\text{Ac}^-$  浓度减小，HAc 浓度增大。若忽略体积改变的微小影响，则

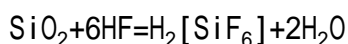
$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{HAc}) &= (0.100 + 0.0100 - x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (0.110 - x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ c^{\text{eq}}(\text{Ac}^-) &= (0.100 - 0.0100 + x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = (0.090 + x) \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \\ \text{pH} &\approx 4.75 - \lg \frac{(0.110 - x)}{(0.090 + x)} \approx 4.75 - \lg \frac{0.110}{0.090} = 4.66 \end{aligned}$$

上述缓冲溶液不加盐酸时，pH 值为 4.75；加入  $1.00 \text{ cm}^3 1.00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  HCl 后，pH 值为 4.66。两者相差 0.09，说明 pH 值基本不变。若加入

1.00cm<sup>3</sup>1.00mol·dm<sup>-3</sup>NaOH 溶液后, 则 pH 值为 4.84(读者可自行计算), 也基本不变。

显然, 当加入大量的强酸或强碱, 溶液中的弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸中的一种消耗将尽时, 就失去缓冲能力了。所以, 缓冲溶液的缓冲能力是有一定限度的。

(2)缓冲溶液的应用和选择缓冲溶液在工业、农业、生物学等方面应用很广。例如, 在硅半导体器件的生产过程中, 需要用氢氟酸腐蚀以除去硅片表面没有用胶膜保护的那部分氧化膜 SiO<sub>2</sub>, 反应为



如果单独用 HF 溶液作腐蚀液, 水合 H<sup>+</sup>浓度太大, 而且随着反应的进行水合 H<sup>+</sup>浓度会发生变化, 即 pH 值不稳定, 造成腐蚀的不均匀。因此需应用 HF 和 NH<sub>4</sub>F 的混合溶液进行腐蚀, 才能达到工艺的要求。又如, 金属器件进行电镀时的电镀液中, 常用缓冲溶液来控制一定的 pH 值。在制革、染料等工业以及化学分析中也需应用缓冲溶液。在土壤中, 由于含有 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 和 NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 以及其他有机弱酸及其共轭碱所组成的复杂的缓冲系统, 能使土壤维持一定的 pH 值, 从而保证了植物的正常生长。人体的血液也依赖 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-NaHCO<sub>3</sub> 等所形成的缓冲系统以维持 pH 值在 7.4 附近。如果酸碱度突然发生改变, 就会引起“酸中毒”或“碱中毒”, 当 pH 值的改变超过 0.5 时, 就可能会导致生命危险。

在实际工作中常会遇到缓冲溶液的选择的问题。从式(3.17)可以看出: 缓冲溶液的 pH 值取决于缓冲对或共轭酸碱对中的 K<sub>a</sub> 值以及缓冲对的两种物质浓度之比值。缓冲对中任一种物质的浓度过小都会使溶液丧失缓冲能力。因此两者浓度之比值最好趋近于 1。如果此比值为 1, 则

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

所以, 在选择具有一定 pH 值的缓冲溶液时, 应当选用 pK<sub>a</sub> 接近或等于该 pH 值的弱酸与其共轭碱的混合溶液。例如, 如果需要 pH=5 左右的缓冲溶液, 选用 HAc-Ac<sup>-</sup>(HAc-NaAc)的混合溶液比较适宜, 因为 HAc 的 pK<sub>a</sub> 等于 4.75, 与所需的 pH 值接近。同样, 如果需要 pH=9、pH=7 左右的缓冲溶液, 则可以分别选用 NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>-NH<sub>4</sub>Cl)、H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>-HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>)的混合溶液(见表 3.6)。

表 3.6 常用缓冲溶液及其 pH 范围

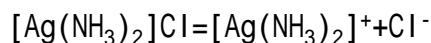
pH 值范围	组 成		酸的 pK <sub>n</sub>
	酸性组分	碱性组分	
2.8 ~ 4.6	甲酸 (HCOOH)	氢氧化钠 (NaOH)	3.75
3.4 ~ 5.1	苯乙酸 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COOH)	苯乙酸钠 (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> COONa)	4.31
3.7 ~ 5.8	醋酸 (HAc)	醋酸钠 (NaAc)	4.75
4.1 ~ 5.9	邻苯二甲酸氢钾 (KOOCC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> COOH)	氢氧化钠 (NaOH)	5.41
5.9 ~ 8.0	磷酸二氢钠 (NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	磷酸氢二钠 (Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> )	7.21
7.8 ~ 10.0	硼酸 (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> )	氢氧化钠 (NaOH)	9.14
8.3 ~ 10.2	氯化铵 (NH <sub>4</sub> Cl)	氨 (NH <sub>3</sub> )	9.25
9.6 ~ 11.0	碳酸氢钠 (NaHCO <sub>3</sub> )	碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	10.25

### 3.2.2 配离子的解离平衡

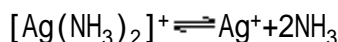
由一个简单正离子(称为中心离子)和几个中性分子或它种离子(称为配位体)结合而成的复杂离子叫做配离子,又称为络离子,如[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>、[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>等。含有配离子的化合物称为配位化合物,简称配合物(见6.1节)。如[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Cl、[Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]SO<sub>4</sub>等,这些配合物又称为配盐。

#### 1. 配离子的解离平衡

配盐是配合物中的一种,它由两部分组成:一部分是配离子(如[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>),它几乎已经失去了简单离子(如Ag<sup>+</sup>)原有的性质;另一部分是带有与配离子异号电荷的离子(如Cl<sup>-</sup>),它们仍保留着原有的性质。配盐在水中能充分解离:



但配离子却类似于弱电解质,是一类难解离的物质,在水溶液中只有少量解离,存在着解离平衡。[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>配离子总的解离平衡可简单表达如下:



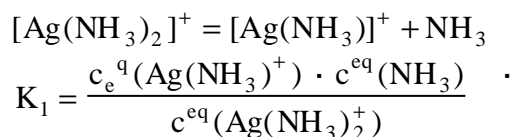
其总的解离常数为

$$K = \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+, \text{aq}) / c^\theta\} \{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3, \text{aq}) / c^\theta\}^2}{\{c^{\text{eq}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+, \text{aq}) / c^\theta\}}$$

与上节相仿,在不考虑K的单位时,可将上式简化为

$$K = \frac{\{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+)\} \{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)\}^2}{c^{\text{eq}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}$$

[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup>配离子在溶液中的解离和多元弱电解质的解离一样,也是分级进行的。其一级解离为



二级解离为

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+ = \text{Ag}^+ + \text{NH}_3$$

$$K_2 = \frac{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)}{c^{\text{eq}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)^+)}$$

$$K_1 \cdot K_2 = K$$

对同一类型(配位体数目相同)的配离子来说,  $K$  越大, 表示配离子越易解离, 即配离子越不稳定。所以配离子的  $K$  又称为不稳定常数, 用  $K_i$  表示(见书末附录 7)。

配离子的稳定性也可用配离子的稳定常数  $K_f$  来表示,  $K_f$  是由中心离子与配位体生成配离子反应(称为配合反应)的平衡常数。例如:

$$[\text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$$

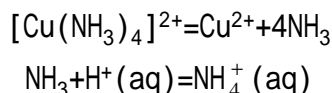
$$K_f = \frac{c^{\text{eq}}(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+)}{\{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+)\} \{c^{\text{eq}}(\text{NH}_3)\}^2}$$

对同一类型的配离子来说,  $K_f$  越大, 配离子越稳定, 显然, 反之则越不稳定。  $K_f$  与  $K_i$  互成倒数关系:

$$K_f = \frac{1}{K_i}$$

## 2. 配离子解离平衡的移动

与所有的平衡系统一样, 改变配离子解离平衡时的条件, 平衡将发生移动。有时, 改变溶液的酸度, 也会引起配离子解离平衡的移动。若往深蓝色的  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液中加入少量稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 溶液会由深蓝色转变为浅蓝色。这是由于加入的  $\text{H}^+(\text{aq})$  与  $\text{NH}_3$  结合, 生成了  $\text{NH}_4^+(\text{aq})$ , 促使  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  进一步解离:



也可写成  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 4\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{NH}_4^+(\text{aq})$

在配离子反应中, 一种配离子可以转化为另一种更稳定的配离子, 即平衡移向生成更难解离的配离子的方向。对于相同配位数的配离子, 通常可根据配离子的  $K_i$  来判断反应进行的方向。例如:

$$[\text{HgCl}_4]^{2-} + 4\text{I}^- = [\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{Cl}^-$$

$$K_i([\text{HgCl}_4]^{2-}) = 8.55 \times 10^{-16}, K_i([\text{HgI}_4]^{2-}) = 1.48 \times 10^{-30}$$

由于  $K_i([\text{HgCl}_4]^{2-}) \gg K_i([\text{HgI}_4]^{2-})$ , 即  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  更不稳定, 因此若往含有  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  的溶液中加入足够的  $\text{I}^-$ , 则  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$  将解离而转化生成  $[\text{HgI}_4]^{2-}$ 。

在 6.1 节中将进一步介绍有关配离子的情况。

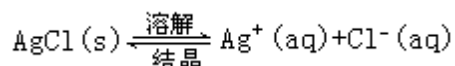
## 3.3 难溶电解质的多相离子平衡

以上讨论了可溶电解质单相系统的离子平衡。在科学研究和工业生产中, 经常要利用沉淀反应来制备材料、分离杂质、处理污水以及鉴定离子等。怎样判断沉淀能否生成? 如何使沉淀析出更趋完全? 又如何使沉淀溶解? 为了解决这些问题, 就需要研究在含有难溶电解质和水的系统中所存在的固体

和液体中离子之间的平衡，也就是多相系统的离子平衡及其移动。

### 3.3.1 多相离子平衡和溶度积

所谓“难溶”的电解质在水中不是绝对不能溶解的。例如，AgCl 在水中的溶解度虽然很小，但还会有一定数量的 Ag<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>离子离开晶体表面而溶入水中。同时，已溶解的 Ag<sup>+</sup>和 Cl<sup>-</sup>又会不断地从溶液中回到晶体的表面而析出。在一定条件下，当溶解与结晶的速率相等时，便建立了固体和溶液中离子之间的动态平衡，这叫做多相离子平衡，又称为溶解平衡。



其平衡常数表达式为

$$K^\theta = K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = \{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+, \text{aq}) / c^\theta\} \{c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-, \text{aq}) / c^\theta\}$$

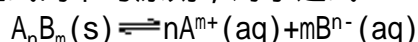
与上节相仿，在不考虑 K 的单位时，可将上式简化为

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

为了表明这种平衡常数的特殊性，通常用  $K_{\text{sp}}$  代替 K 以示区别，并可把难溶电解质的化学式注在后面。

此式表明：难溶电解质的饱和溶液中，当温度一定时，其离子浓度的乘积为一常数，这个平衡常数  $K_{\text{sp}}$  叫做溶度积常数，简称溶度积。

根据平衡常数表达式的书写原则，对于通式：



溶度积的表达式为

$$K_{\text{sp}}(\text{A}_n\text{B}_m) = \{c^{\text{eq}}(\text{A}^{m+}) / c^\theta\}^n \cdot \{c^{\text{eq}}(\text{B}^{n-}) / c^\theta\}^m$$

简化为 
$$K_{\text{sp}}(\text{A}_n\text{B}_m) = \{c^{\text{eq}}(\text{A}^{m+})\}^n \cdot \{c^{\text{eq}}(\text{B}^{n-})\}^m \quad (3.18)$$

与其他平衡常数一样， $K_{\text{sp}}$  的数值既可由实验测得，也可以应用热力学数据来计算。后者需用  $K_{\text{sp}}^\theta$  表示。

例 3.4 计算 25 时 AgCl 的溶度积。

解：写出 AgCl 的溶解平衡表达式，并查书末附录 3 及 4，可得：

$$\begin{aligned} \text{AgCl}(\text{s}) & \rightleftharpoons \text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) \\ fG^\theta(298.15\text{K}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} & \quad -109.80 \quad 77.124 \quad -131.26 \\ G(298.15\text{K}) & = fG(\text{Ag}^+, \text{aq}, 298.15\text{K}) \\ & = \{77.124 + (-131.26) - (-109.80)\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ & = 55.66 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\ln K = -G / RT$$

在 25 时，

$$\begin{aligned} \ln K & = \ln K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = \frac{-55.66 \times 1000 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{K}} \\ & = -22.45 \end{aligned}$$

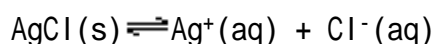
$$K_{\text{sp}}^\theta(\text{AgCl}) = 1.78 \times 10^{-10}$$

书末附录 8 中列出了一些常见难溶电解质的溶度积。

例 3.5 在 25 时，氯化银的溶度积为  $1.77 \times 10^{-10}$ ，铬酸银的溶度积

为  $1.12 \times 10^{-12}$ ，试求氯化银和铬酸银的溶解度(以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  表示)。

解：(1) 设  $\text{AgCl}$  的溶解度为  $s_1$  (以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为单位)，则根据



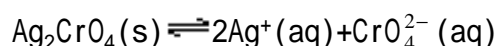
可得：

$$c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) = c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = s_1$$

$$K_{\text{sp}} = c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) = s_1 \cdot s_1 = s_1^2$$

$$s_1 = \sqrt{K_{\text{sp}}} = \sqrt{1.77 \times 10^{-10}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

(2) 设  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度为  $s_2$  (以  $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  为单位)，则根据



可得：

$$c^{\text{eq}}(\text{CrO}_4^{2-}) = s_2$$

$$c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) = 2s_2$$

$$K_{\text{sp}} = \{c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+)\}^2 \cdot \{c^{\text{eq}}(\text{CrO}_4^{2-})\} = (2s_2)^2 \cdot s_2 = 4s_2^3$$

$$s_2 = \sqrt[3]{K_{\text{sp}}/4} = \sqrt[3]{\frac{1.22 \times 10^{-12}}{4}} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} = 6.54 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

上述计算结果表明， $\text{AgCl}$  的溶度积  $K_{\text{sp}}$  虽比  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的  $K_{\text{sp}}$  要大，但  $\text{AgCl}$  的溶解度 ( $1.33 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 反而比  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  的溶解度 ( $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 要小。这是因为  $\text{AgCl}$  是 AB 型难溶电解质， $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$  是  $\text{A}_2\text{B}$  型难溶电解质，两者的类型不同且两者的溶度积数值相差不大。对于同一类型的难溶电解质，可以通过溶度积的大小来比较它们的溶解度大小。例如，均属 AB 型的难溶电解质  $\text{AgCl}$ 、 $\text{BaSO}_4$  和  $\text{CaCO}_3$  等，在相同温度下，溶度积越大，溶解度也越大；反之亦然。但对于不同类型的难溶电解质，则不能认为溶度积小的，溶解度也一定小。

必须指出，上述溶度积与溶解度的换算是一种近似的计算，忽略了难溶电解质的离子与水的作用等情况。

### 3.3.2 溶度积规则及其应用

#### 1. 溶度积规则

对一给定难溶电解质来说，在一定条件下沉淀能否生成或溶解可从溶度积的概念来判断。例如，当混合两种电解质的溶液时，若有关的两种相对离子浓度(以溶解平衡中该离子的化学计量数为指数)的乘积(即反应商  $Q$ )大于由该两种有关离子所组成的物质的溶度积(即  $K_{\text{sp}}$ )，就会产生该物质的沉淀；若溶液中相对离子浓度的乘积小于溶度积，则不可能产生沉淀。又如，往含有沉淀的溶液中(此时有关相对离子浓度的乘积等于溶度积)加入某种物质而使其中某一离子浓度减小，由于相对离子浓度的乘积小于溶度积，则沉淀必将溶解。

这里相对离子浓度的乘积的表达式为

$$Q = \{c(\text{A}^{m+})/c\}^n \{c(\text{B}^{n-})/c\}^m$$

简写为

$$Q = \{c(\text{A}^{m+})\}^n \{c(\text{B}^{n-})\}^m$$

由上所述可知，根据溶度积可以判断沉淀的生成和溶解，这叫做溶度积

规则。

$$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m > K_{sp} \quad \text{有沉淀析出}$$

$$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m = K_{sp} \quad \text{饱和溶液}$$

$$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m < K_{sp} \quad \text{不饱和溶液, 无沉淀析出}$$

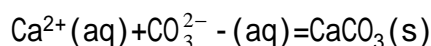
现以碳酸钙为例说明之。往盛有  $1.00\text{dm}^3$  纯水的烧杯中加入  $0.10\text{cm}^3$  (约 2 滴)  $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{CaCl}_2$  溶液和  $0.10\text{cm}^3 0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液。此时, 混合液中  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度均约为  $1.0 \times 10^{-6}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

$$\begin{aligned} Q &= c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = (1.0 \times 10^{-6}) \times (1.0 \times 10^{-6}) \\ &= 1.0 \times 10^{-12} < K_{sp}(\text{CaCO}_3) = 4.96 \times 10^{-9} \end{aligned}$$

因而不能生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀。如果  $\text{CaCl}_2$  溶液的浓度为  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 与等体积等浓度的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液混合, 则

$$\begin{aligned} Q &= c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.050 \times 0.050 \\ &= 2.5 \times 10^{-3} > K_{sp}(\text{CaCO}_3) \end{aligned}$$

因而有白色  $\text{CaCO}_3$  沉淀产生。离子方程式如下:



当  $\text{CaCO}_3$  固体与溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  之间建立了平衡时, 该溶液为  $\text{CaCO}_3$  的饱和溶液。此时,

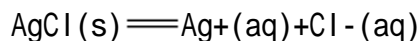
$$c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = K_{sp}(\text{CaCO}_3)$$

在给定条件下, 溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度不再改变。

与其他任何平衡一样, 难溶电解质在水溶液中的多相离子平衡也是相对的、有条件的。例如, 在上述  $\text{CaCO}_3(\text{s})$  溶解平衡的系统中加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液, 由于  $\text{CO}_3^{2-}$  的浓度增大, 使  $c(\text{Ca}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) > K_{sp}(\text{CaCO}_3)$ , 平衡向生成  $\text{CaCO}_3$  沉淀的方向移动, 直到溶液中离子浓度乘积等于溶度积为止。当达到新平衡时, 溶液中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度减小了, 也就是降低了  $\text{CaCO}_3$  的溶解度。这种因加入含有共同离子的强电解质, 而使难溶电解质溶解度降低的现象也叫做同离子效应。

例 3.6 求 25 时,  $\text{AgCl}$  在  $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$  溶液中的溶解度。

解: 设  $\text{AgCl}$  在  $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{NaCl}$  溶液中的溶解度为  $x\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。则在  $1.00\text{dm}^{-3}$  溶液中所溶解的  $\text{AgCl}$  的物质的量等于  $\text{Ag}^+$  在溶液中的物质的量, 即  $c(\text{Ag}^+) = x\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。而  $\text{Cl}^-$  的浓度则与  $\text{NaCl}$  的浓度及  $\text{AgCl}$  的溶解度有关,  $c(\text{Cl}^-) = (0.0100 + x)\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。



平衡时浓度/ $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$                        $x$                        $0.0100 + x$

将上述浓度代入溶度积常数表达式中, 得

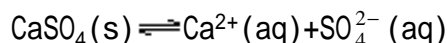
$$\begin{aligned} c^{\text{eq}}(\text{Ag}^+) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Cl}^-) &= K_{\text{eq}} \\ x(0.0100 + x) &= 1.77 \times 10^{-10} \end{aligned}$$

由于  $\text{AgCl}$  溶解度很小,  $0.0100 + x \approx 0.0100$ , 所以  $x \times 0.0100 = 1.77 \times 10^{-10}$ ,  $x = 1.77 \times 10^{-8}$ , 即  $\text{AgCl}$  的溶解度为  $1.77 \times 10^{-8}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

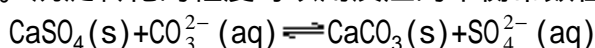
本例中所得  $\text{AgCl}$  的溶解度与  $\text{AgCl}$  在纯水中的溶解度 ( $1.33 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) 相比要小得多。这说明由于同离子效应, 难溶电解质的溶解度降低了。

## 2. 沉淀的转化

在实践中，有时需要将一种沉淀转化为另一种沉淀，例如，锅炉中的锅垢的主要组分为  $\text{CaSO}_4$ 。由于锅垢的导热能力很小(导热系数只有钢铁的  $1/50 \sim 1/30$ )，阻碍传热，浪费燃料，还可能引起锅炉或蒸气管的爆裂，造成事故。但  $\text{CaSO}_4$  不溶于酸，难以除去。若用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液处理，则可使  $\text{CaSO}_4$  转化为疏松而可溶于酸的  $\text{CaCO}_3$  沉淀，便于锅垢的清除。



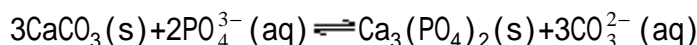
由于  $\text{CaSO}_4$  的溶度积( $K_{\text{sp}}=7.10 \times 10^{-5}$ )大于  $\text{CaCO}_3$  的溶度积( $K_{\text{sp}}=4.96 \times 10^{-9}$ )，在溶液中与  $\text{CaSO}_4$  平衡的  $\text{Ca}^{2+}$  与加入的  $\text{CO}_3^{2-}$  结合生成溶度积更小的  $\text{CaCO}_3$  沉淀。从而降低了溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度，破坏了  $\text{CaSO}_4$  的溶解平衡，使  $\text{CaSO}_4$  不断溶解或转化。沉淀转化的程度可以用反应的平衡常数值来表达。



$$\begin{aligned} K &= \frac{c^{\text{eq}}(\text{SO}_4^{2-})}{c^{\text{eq}}(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{c^{\text{eq}}(\text{SO}_4^{2-}) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})}{c^{\text{eq}}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot c^{\text{eq}}(\text{Ca}^{2+})} \\ &= \frac{K_{\text{sp}}(\text{CaSO}_4)}{K_{\text{sp}}(\text{CaCO}_3)} = \frac{7.10 \times 10^{-5}}{4.96 \times 10^{-9}} = 1.43 \times 10^4 \end{aligned}$$

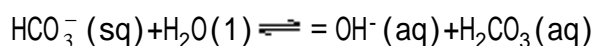
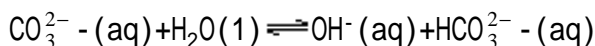
上述平衡常数较大，表明沉淀转化的程度较大。

对于某些锅炉用水来说，虽经  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  处理，已使  $\text{CaSO}_4$  转化为易除去的  $\text{CaCO}_3$ 。但  $\text{CaCO}_3$  在水中仍有一定的溶解度，当锅炉中水不断蒸发时，溶解的少量  $\text{CaCO}_3$  又会不断地沉淀析出。如果要进一步降低已经  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  处理的锅炉水中的  $\text{Ca}^{2+}$  浓度，还可以再用磷酸三钠  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  补充处理，使生成磷酸钙  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  沉淀而除去。

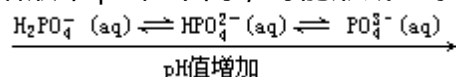


$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的溶解度为  $1.14 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  比  $\text{CaCO}_3$  的溶解度  $7.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  更小，反应向着生成更难溶解或更难解离的物质的方向进行。

锅炉用水可以在进入锅炉前预先处理，有时也可以在炉内进一步处理。若为后者，对于高压锅炉不宜加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，因为  $\text{CO}_3^{2-}$  在高温时能与  $\text{H}_2\text{O}$  发生下列反应：



$\text{OH}^-$  的局部高浓度能导致锅炉碱蚀致脆，这对高压锅炉是危险的。若加入磷酸盐，则不会发生以上情况， $\text{PO}_4^{3-}$  可与水中存在的  $\text{Ca}^{2+}$  形成疏松而易于除去的磷酸钙沉淀，且随着溶液中 pH 值不同，可能形成一系列的磷酸盐。



这些磷酸盐的混合物实际上起着缓冲溶液的作用，有助于使锅炉水保持在一定的 pH 范围内。

一般说来，由一种难溶的电解质转化为更难溶的电解质的过程是很易实现的；而反过来，由一种很难溶的电解质转化为不太难溶的电解质就比较困难。但应指出，沉淀的生成或转化除与溶解度或溶度积有关外，还与离子浓

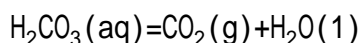
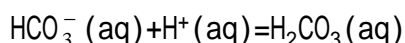
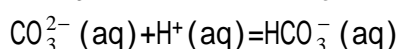
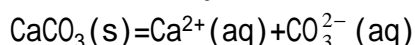


度有关。当涉及两种溶解度或溶度积相差不大的难溶物质的转化，尤其有关离子的浓度有较大差别时，必须进行具体分析或计算，才能明确反应进行的方向。

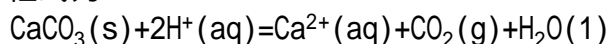
### 3. 沉淀的溶解

在实际工作中，经常会遇到要使难溶电解质溶解的问题。根据溶度积规则，只要设法降低难溶电解质饱和溶液中有关离子的浓度，使离子浓度乘积小于它的溶度积，就有可能使难溶电解质溶解。常用的方法有下列几种。

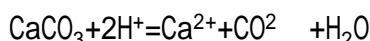
(1) 利用酸碱反应 众所周知，如果往含有  $\text{CaCO}_3$  的饱和溶液中加入稀盐酸( $\text{HCl}$ )，能使  $\text{CaCO}_3$  溶解，甚至生成  $\text{CO}_2$  气体。这一反应的实质是利用酸碱反应使  $\text{CO}_3^{2-}$  (碱) 的浓度不断降低，难溶电解质  $\text{CaCO}_3$  的多相离子平衡发生移动，因而使沉淀溶解。这包括下列平衡和反应：



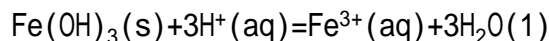
总的离子方程式为



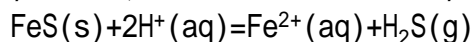
或简写为



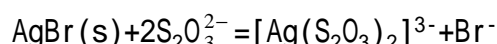
难溶金属氢氧化物加入强酸后，由于生成极弱的电解质  $\text{H}_2\text{O}$ ，使  $\text{OH}^-$  浓度大为降低，从而使金属氢氧化物溶解，例如用盐酸溶解  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ：



部分金属硫化物，如  $\text{FeS}$ 、 $\text{ZnS}$  等也能溶于稀酸，例如：



(2) 利用配合反应当难溶电解质中的金属离子与某些试剂(配合剂)形成配离子时，会使沉淀或多或少地溶解。例如照相底片上未曝光的  $\text{AgBr}$ ，可用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液( $\text{Na}_2\text{S}_3\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  俗称海波)溶解，反应式为



但  $\text{AgBr}$  难溶于氨水溶液中，这是因为  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  的  $K_i$  ( $3.46 \times 10^{-14}$ ) 比  $[\text{Ag}(\text{NH}_2)_3]^+$  的  $K_i$  ( $8.93 \times 10^{-8}$ ) 要小得多，即  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  是更难解离的物质。

制造氧化铝的工艺通常是由  $\text{Al}^{3+}$  与  $\text{OH}^-$  反应生成  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，再由  $\text{Al}(\text{OH})_3$  焙烧而得  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 。在制取  $\text{Al}(\text{OH})_3$  的过程中，根据同离子效应加入适当过量的沉淀剂  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ，可使溶液中  $\text{Al}^{3+}$  更加完全地沉淀为  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。但应注意不能加入过量强碱如  $\text{NaOH}$ ，否则  $\text{Al}(\text{OH})_3$  将溶解。通常认为  $\text{Al}(\text{OH})_3$  是两性氢氧化物，加入过量强碱实际上形成了诸如  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$  的配离子。

---

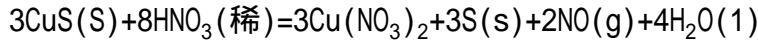
所谓“完全”并不是使溶液中的某种离子全部沉淀下来，实际上这也是做不到和不必要的。通常只要溶液中残留的离子浓度不超过  $1 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，就可以认为沉淀完全了。

通常也可以  $\text{AlO}^-$  (aq) 或简单地以  $\text{AlO}^-$  表示。



或  $\text{Al}^{3+} + 4\text{OH}^- = [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$

(3) 利用氧化还原反应有一些难溶于酸的硫化物如  $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CuS}$ 、 $\text{PbS}$  等，它们的溶度积太小，不能像  $\text{FeS}$  那样溶解于非氧化性酸，但可以加入氧化性酸使之溶解。例如，加入  $\text{HNO}_3$  作氧化剂，使发生下列反应：



由于  $\text{HNO}_3$  能将  $\text{S}^{2-}$  氧化为  $\text{S}$ ，从而大大降低了  $\text{S}^{2-}$  的浓度，当  $c(\text{Cu}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) < K_{\text{sp}}(\text{CuS})$  时， $\text{CuS}$  即可溶解。

### 3.4 水的污染

水的污染及其防治是环境化学中的一个重要课题。

#### 3.4.1 水中的污染物

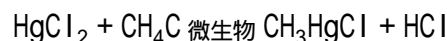
水是一种宝贵的自然资源，不但为人类生活、动植物生长所不可缺少，而且在工业生产上有多种用途，例如，可作为传递热量的介质、工艺过程中的溶剂、洗涤剂、吸收剂，也可用作生产的原料或反应介质。

由于水是一种很好的溶剂，所以天然水即使未被污染也是不纯的，总含有一些溶质。例如，海洋中的水含有各种元素的可溶性盐的总质量分数约为 3.5%，其中主要为氯化钠。井水、泉水及地面上、江河中的水则往往含有泥砂悬浮物及钙、镁等元素的可溶性盐。除了水中的天然杂质以外，人类的生活和工农业生产又给水源带进了许多污染物，有固态的，也有液态的。固态的有各类矿物(粘土、石英等)微粒形成的胶态物质或悬浮物，一些有机物(腐植质、蛋白质等)和无机物(金属的水合氧化物等)形成的悬浮颗粒和污泥，以及各种夹杂物。对于液态的污染物，按化学成分可以分为无机污染物和有机污染物两类。

##### 1. 无机污染物

无机污染物中，毒性较显著的有汞、镉、铅、铬等重金属的离子和非金属砷的化合物以及氰化物。重金属离子的致害作用在于使人体中的酶失去活性，它们的共同特点是即使含量很小也有毒性，因为它们能在生物体内积累，不易排出体外，因此危害很大。

水中的汞来源于汞极电解食盐厂、汞制剂农药厂、用汞仪表厂等的废水。汞中毒后，会引起神经损害、瘫痪、精神错乱、失明等症状，称为水俣病。汞的毒性的大小与其存在形态有关，+1 价汞的化合物如甘汞  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  (难溶于水) 毒性小，而 +2 价汞的毒性就大。水中的无机汞在微生物的作用下会转变成有机汞：



有机汞如  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  离子的毒性更大，50 年代发生在日本的水俣病就是无机汞转变为有机汞，累积性的汞中毒事件。我国规定工业废水中汞的最大允许排放浓度(以  $\text{Hg}$  计)为  $0.05\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

水中镉的主要存在形态是  $\text{Cd}^{2+}$ ，来源于金属矿山、冶炼厂、电镀厂、某

些电池厂、特种玻璃制造厂及化工厂等的废水。镉有很高的潜在毒性，饮用水中含量不得超过  $0.01\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，否则将因累积而引起贫血、肾脏损害，并且使大量钙质从尿中流失，引起骨质疏松。日本富山镉中毒事件就是镉污染所引起。中毒后骨骼变脆，全身骨节疼痛难忍，称为骨疼病。我国工业废水中镉的最大允许排放浓度(以 Cd 计)为  $0.1\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

水中铅的主要存在形态为  $\text{Pb}^{2+}$ ，来源于金属矿山、冶炼厂、电池厂、油漆厂等的废水。铅能毒害神经系统和造血系统，引起痉挛、精神迟钝、贫血等。我国工业废水中铅的最大允许排放浓度(以 Pb 计)为  $1.0\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

水中铬的主要存在形态是铬酸根离子 ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) 或重铬酸根离子 ( $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ )。来源于冶炼厂、电镀厂及制革、颜料等工业的废水。铬的毒害作用是引起皮肤溃疡、贫血、肾炎等，并可能有致癌作用。 $\text{Cr}^{3+}$  是人体中的一种微量营养元素，但过量也会引起毒害。我国工业废水中铬的最大允许排放浓度(以+6价 Cr 计)为  $0.5\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

水中砷的主要存在形态是亚砷酸根离子 ( $\text{AsO}_3^{2-}$ ) 和砷酸根离子 ( $\text{AsO}_4^{3-}$ )， $\text{AsO}_3^{2-}$  的毒性比  $\text{AsO}_4^{3-}$  的要大。冶金工业、玻璃陶瓷、制革、染料和杀虫剂生产的废水中都含有砷或砷的化合物。砷中毒会引起细胞代谢紊乱、肠胃道失常、肾衰退等。我国工业废水中砷的最大允许排放浓度(以 As 计)为  $0.5\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

氰化物的毒性很强，在水中以  $\text{CN}^-$  存在。若遇酸性介质，则  $\text{CN}^-$  能生成毒性极强的挥发性氢氰酸 HCN。氰化物主要来源于电镀、煤气、冶金等工业的废水。 $\text{CN}^-$  的毒性是由于它与人体中的氧化酶结合，使氧化酶失去传递氧的作用，引起呼吸困难，全身细胞缺氧而窒息死亡。口腔粘膜吸进约 50mg 氢氰酸，瞬时即能致死。我国工业废水中氰化物的最大允许排放浓度(以  $\text{CN}^-$  计)为  $0.5\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

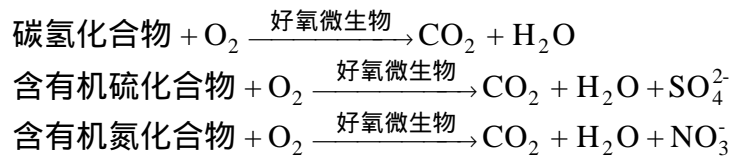
此外，在水中还有一些金属离子如： $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  等，它们虽然都是人体营养上必要的微量元素，但过量时对人体也会引起毒害。此外，水中的  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  还会增加水的硬度。含  $\text{Fe}^{2+}$  或  $\text{Fe}^{3+}$  量高的水不仅要产生水垢，还会形成锈斑。冶金和金属加工时的酸洗工序、合成纤维等工业所排放的酸性废水中含有  $\text{H}^+$  或其他离子酸，以及氯碱、造纸、印染、制革、炼油等工业所排放的碱性废水中含有  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$  等离子均可使废水的 pH 值发生变化(pH 值过低或过高)，会消灭或抑制一些有助于水净化的细菌及微生物的生长，从而影响了水的自净能力(水中某些微生物能分解有机污染物而使水净化)，同时也增加了对水下设备和船舶的腐蚀作用。并使农作物生长受影响。我国规定对酸、碱废水 pH 值的最大允许排放标准是大于 6、小于 9。

## 2. 有机污染物

有机污染物主要有碳氢化合物、蛋白质、脂肪、农药(包括杀虫剂、杀菌剂、除草剂等)、多苯环化合物、合成洗涤剂等。

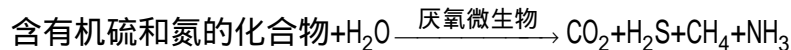
城市生活污水和食品、造纸等工业废水中含有大量的碳氢化合物、蛋白质、脂肪等。它们在水中的好氧微生物(指生活时需要氧气的微生物)的参与下，与氧作用分解(通常也称为降解)为结构简单的物质时，要消耗水中溶解的氧，所以常常称这些有机物为耗氧有机物。

微生物分解有机物的主要反应可简单表达如下：



水中含有大量耗氧有机物时，水中溶解的氧将急剧下降，降至低于  $4\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，鱼就难以生存。若水中含氧量太低，这些有机物又会在厌氧微生物(指在缺氧的环境中才能生活的微生物)作用下，与水作用产生甲烷、硫化氢、氨等物质，即发生腐败，使水变质。

这类反应可简单地总表达如下：



有机氯农药、多苯环化合物和合成洗涤剂在水中很难被微生物分解。因而称为难降解有机物。这些有机物被生物吸收后会导致累积中毒，通过食物链(即一种生物以另一种生物为食，另一种生物再以第三种生物为食……，彼此形成一个以食物联结起来的链)逐步被浓缩而造成严重危害，个别的还有致癌作用。

酚类具有特殊的臭味，主要来自焦化、煤气、有机合成等工业废水。酚类毒害机理主要是能与细胞原浆中的蛋白质发生化学反应，形成不溶性蛋白质而使细胞失去活性。低浓度的酚可使细胞变性，高浓度的酚甚至可以导致死亡。我国规定工业废水中酚的最大允许排放浓度为  $0.5\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

油类主要来源于石油工业、机械加工、汽车和飞机的保养维修、煤气、油脂加工等工业废水。由于油比水要轻，又不溶于水，因此覆盖在水面上形成薄膜层，每一吨石油可覆盖 12 平方公里的海面。阻止空气中的氧气溶解，造成水中生物因缺氧而死亡。油膜还可降低海水的蒸发量，吸收更多的太阳辐射，能使海洋表面层水温升高，甚至导致大气气候异常。含油污水灌田，因油膜的粘附会使农作物枯死。

### 3.4.2 水污染的处理

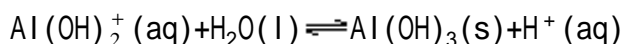
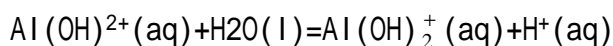
为改善环境质量，保护人民健康，对于要送回到环境中的工业废水和生活污水应加以处理，使其达到国家规定的排放标准<sup>[11]</sup>，再行排放。

废水处理的方法很多，各种方法都有其特点和适用范围。较大颗粒悬浮物、夹杂物可用重力分离法、过滤法分离；对不易沉降、很细小的悬浮物和胶态物质(见本章选读材料)可用混凝法；对于可溶性的无机污染物则可用化学反应的方法使其与所加试剂(药品)发生反应，而从废水中分离出去或者改变污染物的性质，也可用离子交换、电渗析、反渗透等方法将它们分离；对于有机污染物，通常采用生物法处理，该法是利用微生物对复杂有机污染物的降解作用，把有毒物质转化为无毒物质，使污水得到净化。实际处理中，有时需采用几种方法联合使用才能达到要求。下面介绍混凝法和化学法。

#### 1. 混凝法

水中若有很细小的淤泥及其他污染物微粒存在，它们往往形成不易沉降的胶态物质悬浮于水中。此时可加入混凝剂使其沉降。

铝盐和铁盐是最常用的混凝剂。以铝盐为例，铝盐与水的反应通常可表达如下：



根据平衡移动原理可知，pH 值不同， $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_2^+$  和  $\text{Al}(\text{OH})_3$  三种形态所占比例不同。它们可从三个方面发挥混凝作用：中和胶体杂质的电荷；在胶体杂质微粒之间起粘结作用；自身形成氢氧化物絮状体，在沉淀时对水中胶体杂质起吸附卷带作用。

影响混凝过程的因素有 pH 值、温度、搅拌强度等。其中以 pH 值最为重要。采用铝盐作为混凝剂时，pH 值应控制在 6.0 ~ 8.5 的范围内。采用铁盐时，pH 值控制在 8.1 ~ 9.6 时效果最佳。

在混凝过程中，有时还同时投加细粘土、膨润土等作为助凝剂。其作用是形成核心，使沉淀物围绕核心长大，增大沉淀物密度，加快沉降速度。

新型的无机高分子混凝剂如聚氯化铝  $[\text{Al}_2(\text{OH})_n\text{Cl}_{6-n}\text{xH}_2\text{O}]_m$ ，由于净水效果好，价廉，所以普遍采用。近年来发展起来的有机高分子絮凝剂，如聚丙烯酰胺（俗称 3# 絮凝剂）能强烈地快速地吸附水中胶体颗粒及悬浮物颗粒形成絮状物，大大加快了凝聚速度。

在实际操作中，有时使用复合配方的混凝剂，净化的效果更为理想。例如，投加铁盐和聚丙烯酰胺的复合配方处理皮毛工业废水，要比单一药剂的效果更好。

## 2. 化学法

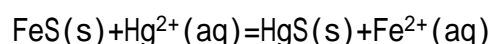
主要介绍以沉淀反应和氧化还原反应为主的处理方法的原理。

(1) 以沉淀反应为主的处理法对于各种有毒或有害的金属离子可加入沉淀剂与其反应，使生成氢氧化物、碳酸盐或硫化物等难溶物质而除去。常用的沉淀剂有： $\text{CaO}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{S}$  等。例如，硬水软化方法之一，是用石灰-苏打 ( $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 使水中的  $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  转变为  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaCO}_3$  沉淀而除去。若欲除去酸性废水中的  $\text{Pb}^{2+}$ ，一般可投加石灰水，使生成  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀。废水中残留的  $\text{Pb}^{2+}$  浓度与水中的  $\text{OH}^-$  浓度（即 pH 值）有关。根据同离子效应，加入适当过量的石灰水，可使废水中残留的  $\text{Pb}^{2+}$  进一步减少；但石灰水的用量不宜过多，否则会使部分  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  沉淀溶解（为什么？）。

对于酸性废水，还可加入石灰石、电石渣 [主要组分为  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ] 等来调节 pH 值。对于碱性废水，可加入废酸或通入烟道气（含二氧化碳或二氧化硫等）来调节 pH 值。也可使酸性废水与碱性废水相互调节，以达到排放标准或去除重金属离子的目的。

又如，含  $\text{Hg}^{2+}$  的废水中加入  $\text{Na}_2\text{S}$ ，可使  $\text{Hg}^{2+}$  转变成  $\text{HgS}$  沉淀而除去。

沉淀转化法也被应用于废水处理。例如，用  $\text{FeS}$  处理含  $\text{Hg}^{2+}$  的废水，发生以下反应：



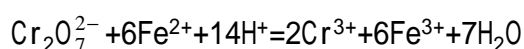
该反应的平衡常数  $K$  值相当大（约  $7.9 \times 10^{33}$ ，读者可自行计算），因此，沉淀转化程度很高。

近年来，在沉淀法的基础上发展了吸附胶体浮选（absorbing colloid flotation 简称 ACF）处理含重金属离子废水的新技术。方法是利用胶体物质 [如  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  胶体] 作为载体，可使重金属离子（如  $\text{Hg}^{2+}$ 、

Cd<sup>2+</sup>、Pb<sup>2+</sup>等)吸附在载体上;然后加入表面活性剂[或称为捕收剂(见第五章选读材料),如十二烷基磷酸钠与正己醇以1:3比例的混合物],使载体疏水,则重金属离子会附着于预先在加压下溶解的空气所产生的气泡表面上,浮至液面而除去。本法与一般沉淀法相比,具有速度快、泥渣量少、重金属离子高度富集等优点。

(2)以氧化还原反应为主的处理法利用氧化还原反应将水中有毒物转变成无毒物、难溶物或易于除去的物质是水处理工艺中较重要的方法之一。常用的氧化剂有O<sub>2</sub>(空气)、Cl<sub>2</sub>(或NaClO)、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>等,常用的还原剂有FeSO<sub>4</sub>、Fe粉、SO<sub>2</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>等。例如,水处理中常用曝气法(即向水中不断鼓入空气),使其中的Fe<sup>2+</sup>氧化,并生成溶度积很小的Fe(OH)<sub>3</sub>沉淀而除去。又如Cl<sub>2</sub>可将废水中的CN<sup>-</sup>氧化成无毒的N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>等。

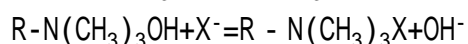
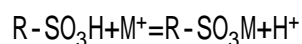
对于Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>,则可加入FeSO<sub>4</sub>作还原剂,使发生以下反应:



然后再加NaOH,调节溶液的pH值为6~8,使Cr<sup>3+</sup>生成Cr(OH)<sub>3</sub>沉淀而从污水中除去。

### 3. 离子交换法

离子交换法的原理是利用离子交换树脂能与水中杂质离子进行交换反应,将杂质离子交换到树脂上去,达到使水纯化的目的。离子交换树脂是一种人工合成的不溶于水的高分子化合物。按交换的性能,一般可分为阳离子(又称为正离子)交换树脂和阴离子(又称为负离子)交换树脂。它们均由树脂母体(有机高聚物)及活性基团(能起交换作用的基团)两部分组成。阳离子交换树脂含有的活性基团如磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)能以H<sup>+</sup>离子与溶液中的金属离子或其他正离子发生交换;阴离子交换树脂含有的活性基团如季胺基[-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH]能以OH<sup>-</sup>离子与溶液中的负离子发生交换。若以R表示树脂母体部分,则阳离子交换树脂可表示为R-SO<sub>3</sub>H,阴离子交换树脂可表示为R-N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>OH。水中杂质离子(正离子以M<sup>+</sup>表示,负离子以X<sup>-</sup>表示)与离子交换树脂的交换反应分别可表示如下:



### 4. 电渗析法和反渗透法

电渗析法和反渗透法都是应用薄膜分离新技术的水处理工艺。电渗析法的原理是在一外加直流电源作用下,水中的正、负离子分别向阳、阴两极迁移。在阴、阳两极之间布置了若干对离子交换膜[一张阳离子交换膜(简称阳膜)和一张阴离子交换膜(简称阴膜)称为一对],由于阳膜只允许正离子通过,阴膜只允许负离子通过,在电场作用下,水中的正离子在向阴极迁移过程中能透过阳膜而不能通过阴膜,负离子在向阳极迁移过程中能透过阴膜而不能通过阳膜。待处理水经这样处理后,造成了淡水区和浓水区,如图3.4所示,把淡水汇总引出,可得到较纯的水或称为除盐水。

反渗透法是应用一种强度足以经受所用的高压力,同时又只能让水分子透过,不让待处理水中杂质离子透过的薄膜(半透膜),在相当大的外加压力下,能将纯水从含杂质离子的水中分离出来(见3.1节)的工艺。

## 选读材料 胶体

这里着重讨论胶体的稳定性和应用。

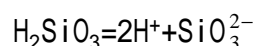
### · 胶体的稳定性

物质(称之为分散质)可以各种程度分散在另一种物质之中形成分散系统,简称分散系。分散系可按分散质的粒子大小来分类。粒子直径小于  $10^{-9}\text{m}$  的分散系称为溶液,如氯化钠溶液,是单相系统;粒子直径大于  $10^{-7}\text{m}$  的分散系称为粗分散系,如粘土分散在水中的悬浮液和奶油分散在水中的乳状液(牛奶);粒子直径介于  $10^{-9} \sim 10^{-7}\text{m}$  之间的分散系称为胶体分散系,如氢氧化铁、硅酸胶体溶液,常叫做溶胶。胶体中的粒子是由较多的分子或离子聚集而成,这些粒子各以一定的界面与周围的介质分开,属于超微多相系统。悬浮液和乳状液由于有些性质与胶体的类似,所以通常与胶体一起讨论。

胶体与溶液不同,是热力学不稳定的系统。因为溶胶粒子的运动使它们彼此经常碰撞、紧密接触,可结成较大的粒子而下沉。但事实上不少溶胶可以保持数月、数年、甚至更长时间而不发生沉降。显然在溶胶内有某些可以防止粒子变大的因素在起作用,使溶胶保持稳定,其中主要的因素是溶胶粒子带有电荷。

胶体粒子带有电荷的原因在于胶体是一个高度分散的系统,胶体粒子的总表面积非常大,因而具有高度的吸附能力,并能选择性地吸附某种异号电荷的离子。

以工业生产和实验室中常遇到的硅酸溶胶为例,由于硅酸分子不断失水缩合为体型结构的大分子,通常认为有  $m$  个  $\text{SiO}_2$  相互结合(聚集)形成胶核。胶核表面的  $\text{SiO}_2$  与水作用生成  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,它按下式解离:



胶核选择性地吸附  $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{SiO}_3^{2-}$  又能吸引溶液中过剩的带异号电荷的  $\text{H}^+$ 。由于离子都是水合或水化的(以水为介质时),部分水合离子与胶核较紧密地联系在一起,形成吸附层;另一部分水合离子(这里主要是  $\text{H}^+$ )较为远离,形成扩散层。由胶核和吸附层构成的部分叫做胶粒,胶粒和扩散层一起组成胶团。图 3.5 是硅酸胶团的极其简化的示意图,也可以用下面的示意式来简单表示:

图 3.5 硅酸溶液的胶粒示意图

硅酸胶粒通常带负电荷,胶粒与扩散层离子的联系是疏松的。通常所谓的胶体粒子就是指胶粒。

当带同号电荷的胶体粒子由于不停地运动而相互接近时,彼此间就会产生斥力。这种斥力将使胶粒分开而有利于溶胶的稳定。此外,由于胶团范围内的离子都是水合或水化的,胶体粒子也被水合离子所包围着。这好象在胶粒周围形成了水化层,而水化层或多或少地具有定向排列的结构。当胶粒相互接近时,将使水化层受到挤压而变形,并有力图恢复原来那种程度的定向排列结构的趋向,即水化层表现出弹性,成为胶粒接近的机械阻力。这也阻碍了胶粒的结合和聚沉,有利于溶胶的稳定。

## · 胶体的应用

胶体在工农业生产上的应用很广，除了水污染的处理中应用胶体外，现从以下两方面来讨论。

### 1. 胶体的保护和乳化

有时需要加入某种物质来保护胶体，使胶体保持稳定，例如，照像用的胶卷的感光层，是用动物胶来保护的。动物胶保护着极细的溴化银悬浮粒子，阻止它们结合为较粗的粒子而聚沉。血液中所含的难溶盐类，如碳酸钙、磷酸钙等，也是靠血液中蛋白质的保护而以胶体存在的。这些高分子化合物如动物胶、蛋白质、淀粉、聚乙烯醇等的分子较大，在适当的溶剂中可以形成溶液。高分子化合物的溶液是单相的均匀溶液，溶质是以单个高分子化合物的分子形式存在的。但从粒子或分散度的大小来看，由于高分子化合物的分子量很大，分子大小远远超过低分子物质的分子或离子，而与胶体粒子的大小相仿。它们吸附在被保护的胶体粒子表面上，形成网状和凝胶状结构的吸附层，略有弹性和机械强度，能阻碍胶体粒子的结合和聚沉，因而对胶体具有保护作用。

这种保护作用对悬浮液和乳状液也有效。例如，在地质钻探中，钻井中的泥浆(悬浮液)可藉加入淀粉等高分子化合物来予以保护，阻碍其聚沉。又如，当水和油放在一起剧烈振荡时，能形成乳状液，但放置不久就分成两层。要获得稳定的乳状液，必须加入乳化剂。乳化剂大都是表面活性物质，如皂类，其分子的一端 $-COO^-$ 是对水有亲和力的极性基，也称为亲水基，另一端 $-R$ 是对非极性溶剂有亲和力的烃基，也称为亲油基。乳化剂组成中对水有亲和力的极性基因朝向水，而非极性基团烃基则朝向油。这样，在油滴或水滴周围就形成了一层有一定机械强度的保护膜，阻碍了分散的油滴或水滴的相互结合和凝聚而使乳状液变得较稳定。这种由于加入表面活性物质使形成稳定的乳状液的作用叫做乳化作用。

生产实际中常遇到的乳状液，其组成中的一种液体多半是水，另一种液体是不溶于水的有机化合物，如煤油、苯等，习惯上统称为“油”。若水为分散剂而油为分散质，则称为水包油型乳状液，以符号  $O/W$ (Oil/Water)表示。例如，牛奶就是奶油分散在水中形成的  $O/W$  型乳状液。若油为分散剂而水为分散质，则称为油包水型乳状液，以符号  $W/O$ (Water/Oil)表示。例如，新开采出来的含水原油就是细小水珠分散在石油中形成的  $w/O$  型乳状液，如图 3.6 所示。

图 3.6 表面活性物质稳定乳状液示意图

乳状液的应用很广，例如，机械工业中高速切削时所用的冷却液，往往采用  $O/W$  型乳状液，它具有散热较快、不沾工具并能洗去切屑的特点。内燃机中所用的汽油和柴油若制成含水量的质量分数约 10% 的  $W/O$  型乳状液，则可以节省燃料。农业上用的杀虫剂一般都配制成  $O/W$  型乳状液，便于喷雾，可使少量农药均匀地分散在大面积的农作物上，以达到降低成本、提高效率的目的。



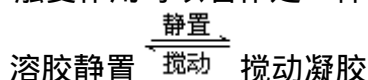
在工业生产中也会遇到一些有害的乳状液。例如，以 W/O 型乳状液形式存在的含水原油会促使石油设备腐蚀，而且不利于石油的蒸馏。因此必须设法破坏这种乳状液。为要破坏有害的乳状液，可加入破乳剂。所谓破乳剂也是一种表面活性物质，能强烈地吸附于油-水界面上，以取代原来在乳状液中形成保护膜的乳化剂，而生成一种新膜。这种新膜的强度低，较易被破坏。例如，异戊醇是一种能强烈地吸附于油-水界面的破乳剂，但其碳链太短，不能形成牢固的保护膜。此外，还可用升高温度、加入电解质以及用机械搅拌等方法来破乳。

## 2. 胶体的凝聚

还有一类多少带有固体性质的胶体系统，叫做凝胶。例如，食品中的粉皮、奶酪、人体上的皮肤、肌肉都是凝胶，甚至河岸两旁的淤泥、土壤也都可以看成是凝胶。大分子溶液通常能够自发地形成凝胶。胶体溶液(或溶胶)和悬浮液在适当的条件下也可以形成凝胶。大分子溶液中溶剂化了的长链(或溶胶的长形颗粒)在运动过程中相互碰撞，溶剂化比较薄弱的环节，相互联系起来，组成一个遍及于整个溶胶松软的立体结构网，液体就被机械地包裹起来，失去了流动性，从而形成凝胶。这一过程称为凝聚。

例如，往硅酸溶液中加入电解质时，通常并不发生沉淀，而是生成硅酸凝胶，随着存放时间的增长或干燥，会逐渐排出阿络结构中的水分，而它的骨架维持不变，此时凝胶便成为多孔性物质。干燥的硅酸凝胶(硅胶)具有很大的比表面，是一种很好的吸附剂，放在潮湿空气中能吸收水分，因而可作为干燥剂。硅酸凝胶也用于铸型的制造，由于具有一定机械强度的网状结构的凝胶存在于砂粒之间，使砂粒相互粘结在一起，从而使铸型具有一定强度。

某些凝胶在经过机械搅动后，凝胶变为溶胶；静置时，溶胶又变为凝胶，这种现象叫做触变作用。触变作用可以看作是一种可逆过程，可表示如下：



在石油钻探中，需要触变性泥浆。钻探的泥浆在流动时变成溶胶，可以用动力较小的泵来维持它的循环，使泥浆把岩粉从钻孔中带出来。一旦循环停止，泥浆全部变成凝胶，岩屑就随泥浆固定下来，以免沉积井底而造成卡钻事故。当钻机开动时，泥浆又变成溶胶，岩粉颗粒仍然悬浮在泥浆中。

## 本章小结

### 重要的基本概念：

渗透压；酸的解离常数  $K_a$  与碱的解离常数  $K_b$ ；共轭酸碱对；同离子效应与缓冲溶液；配离子；配离子的不稳定常数与稳定常数；溶度积  $K_{sp}$  与溶度积规则；水中的无机污染物与有机污染物。

### 3.1 溶液的通性

#### 3.1.1 非电解质溶液的通性

难挥发性非电解质的稀溶液的溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压与一定量溶剂中溶质的物质的量成正比。

#### 3.1.2 电解质溶液的通性

难挥发性的电解质溶液也具有溶液蒸气压下降、沸点上升、凝固点下降和渗透压等现象，但稀溶液定律所表明的这些依数性与溶液浓度的定量关系

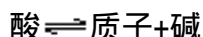
却发生偏差(从而引入  $i$  值)。强电解质的  $i$  值 AB 型的近于 2,  $A_2B$  或  $AB_2$  型的在 2~3 之间, 弱电解质的  $i$  值略大于 1。

### 3.2 水溶液中的单相离子平衡

#### 3.2.1 酸和碱在水溶液中的解离平衡

1. 酸碱质子理论认为, 凡能给出质子的分子或离子都是酸; 凡能与质子结合分子或离子都是碱。

酸和碱的共轭关系为



2. 酸和碱在水中的离子平衡及 pH 值的计算酸、碱的解离常数  $K$  (也可分别用  $K_a$ 、 $K_b$  表示) 可应用热力学数据按下列公式计算 (298.15K 时) :

$$\ln K^\theta = \frac{-\Delta_r G_m^\theta}{RT}$$

(1) 一元酸 (HAc, HF)

例如:  $\text{HAc}(\text{aq}) = \text{H}^+(\text{aq}) + \text{Ac}^-(\text{aq})$

$$K = K_a = \frac{ca^2}{1-a} \quad (3.6)$$

$a$  很小时  $K_a \approx ca^2$  (3.7)

$$a \approx \sqrt{K_a / c} \quad (3.8)$$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = ca \approx \sqrt{K_a \cdot c} \quad (3.9)$$

(2) 多元酸 ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ )

分级解离。

$\text{H}^+$  浓度可按一级解离常数近似计算, 即上面公式中的  $K_a$ 、 $a$  相应用  $K_{a1}$ 、 $a_1$  代替。

(3) 碱 ( $\text{NH}_3$ )

例如:  $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

$$K = K_b = \frac{ca^2}{1-a} \quad (3.12)$$

$a$  很小时  $K_b \approx ca^2$  (3.13)

$$a \approx \sqrt{K_b / c} \quad (3.14)$$

$$c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) = \sqrt{K_b \cdot c} \quad (3.15)$$

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_w / c^{\text{eq}}(\text{OH}^-)$$

3. 缓冲溶液和 pH 的控制同离子效应, 可使弱酸或弱碱的解离度降低。缓冲溶液是由弱酸及其共轭碱或弱碱及其共轭酸所组成的溶液。缓冲溶液具有在外加少量酸、碱时, pH 值保持基本不变的性质。

$$c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a \times \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})} \quad (3.16)$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg \frac{c^{\text{eq}}(\text{共轭酸})}{c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})} \quad (3.17)$$

当  $c^{\text{eq}}(\text{共轭酸}) = c^{\text{eq}}(\text{共轭碱})$  时,  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = K_a$

$$\text{pH} = \text{p}K_a$$

在选择具有一定 pH 值的缓冲溶液时,应当选用  $pK_a$  接近或等于该 pH 值的缓冲对或共轭酸碱对的混合溶液。

注意:计算溶液的 pH 时,应先区分是单一的酸或碱,还是有同离子效应,还是缓冲溶液。

### 3.2.2 配离子的解离平衡

配离子是由一个简单正离子和几个中性分子或它种离子结合而成的复杂离子。

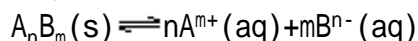
1. 配离子在溶液中存在着解离平衡。配离子的解离常数又称为不稳定常数  $K_i$  (它的倒数即配合平衡的平衡常数称为稳定常数  $K_f$ )。对相同类型的配离子来说,  $K_i$  越小,配离子越难解离,即配离子越稳定。

2. 在配离子解离平衡中,改变平衡的条件,可引起平衡向生成更难解离或更难溶解的物质方向移动。

### 3.3 难溶电解质的多相离子平衡

#### 3.3.1 多相离子平衡和溶度积

1. 难溶电解质在溶液中存在着溶解平衡:



溶度积的表达式为

$$K_{sp} = \{C^{eq}(A^{m+})/c\}^n \cdot \{c^{eq}(B^{n-})/c\}^m$$

简写为

$$K_{sp} = \{C^{eq}(A^{m+})\}^n \cdot \{c^{eq}(B^{n-})\}^m \quad (3.18)$$

2. 对于单一难溶电解质在水中的溶解度(s),可计算如下:

$$AB \text{ 型} \quad s = \sqrt{K_{sp}}$$

$$A_2B \text{ 或 } AB_2 \text{ 型} \quad s = \sqrt[3]{K_{sp}/4}$$

注意:对于不同类型的难溶电解质,  $K_{sp}$  越小,溶解度不一定越小,电解质不一定越难溶解。

#### 3.3.2 溶度积规则及其应用

1. 溶度积规则

$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m < K_{sp}$  时,溶液未饱和,无沉淀析出;

$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m = K_{sp}$  时,为饱和溶液;

$Q = \{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m > K_{sp}$  时,会有  $A_nB_m$  沉淀析出,直到溶液中  $\{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m = K_{sp}$  时为止。

2. 沉淀的转化

一种难溶电解质在适当的条件下可以转化为更难溶的电解质。

3. 沉淀的溶解

若向含有难溶电解质  $A_nB_m$  沉淀的溶液中加入某种能降低某一离子浓度的物质,如强酸、配合剂、氧化剂等,使  $\{c(A^{m+})\}^n \cdot \{c(B^{n-})\}^m < K_{sp}$  时,则沉淀  $A_nB_m$  就会溶解。

### 3.4 水的污染

#### 3.4.1 水中的污染物

1. 在水中的无机污染物主要有  $Hg^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Cr_2O_7^{2-}$  (或  $CrO_4^{2-}$ )、 $AsO_3^{2-}$ 、 $CN^-$  等正离子和负离子。

2. 在水中的有机污染物主要有碳氢化合物、蛋白质、脂肪等耗氧有机物和农药、多苯环化合物、合成洗涤剂。

### 3.4.2 水污染的处理

1. 混凝法是应用加混凝剂(如铝盐和铁盐等)的方法使水中非常细小的悬浮物或胶态物质沉降。

2. 化学法主要应用沉淀反应和氧化还原反应使水中有害离子转变成难溶物质从废水中分离出去, 或者使有毒物质转变为无毒物质。

## 复习思考题

1. 为什么水中加入乙二醇可以防冻? 比较在内燃机水箱中使用乙醇或乙二醇的优缺点。[提示: 查阅溶质的沸点, 乙二醇的沸点为 470K]

2. 什么叫做渗透压? 什么叫做反渗透? 盐碱土地上栽种植物难以生长, 试以渗透现象解释之。

3. 稀溶液定律的内容如何? 对具有相同质量摩尔浓度的非电解质溶液、AB 型及  $A_2B$  型电解质溶液来说, 凝固点高低的顺序应如何进行判断?

4. 为什么氯化钙和五氧化二磷可作为干燥剂? 而食盐和冰的混合物可以作为冷冻剂?

5. 酸碱质子理论如何定义酸和碱? 什么叫做共轭酸碱对?

\*6. 为什么某酸越强, 则其共轭碱越弱, 或某酸越弱, 其共轭碱越强? 共轭酸碱对的  $K_a$  与  $K_b$  之间有何定量关系?

7. 下列说法是否正确? 若不正确, 则予以更正。

(1) 根据  $K_a \propto c^2$ , 弱酸的浓度越小, 则解离度越大, 因此酸性越强(即 pH 值越小)。

(2) 在相同浓度的一元酸溶液中,  $c(H^+)$  都相等, 因为中和同体积同浓度的醋酸溶液或盐酸溶液所需的碱是等量的。

8. 为什么计算多元弱酸溶液中的氢离子浓度时, 可近似地用一级解离平衡进行计算?

9. 为什么  $Na_2CO_3$  溶液是碱性的, 而  $ZnCl_2$  溶液却是酸性的? 试用酸碱质子理论予以说明。以上两种溶液的离子碱或离子酸在水中的单相离子平衡如何表示?

10. 往氨水中加少量下列物质时,  $NH_3$  的解离度和溶液的 pH 值将发生怎样的变化?

(1)  $NH_4Cl(s)$                       (2)  $NaOH(s)$

(3)  $HCl(aq)$                         (4)  $H_2O(l)$

11. 下列几组等体积混合物溶液中哪些是较好的缓冲溶液? 哪些是较差的缓冲溶液? 还有哪些根本不是缓冲溶液?

(1)  $10^{-5} mol \cdot dm^{-3} HAc + 10^{-5} mol \cdot dm^{-3} NaAc$

(2)  $1.0 mol \cdot dm^{-3} HCl + 1.0 mol \cdot dm^{-3} NaCl$

(3)  $0.5 mol \cdot dm^{-3} HAc + 0.7 mol \cdot dm^{-3} NaAc$

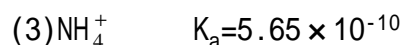
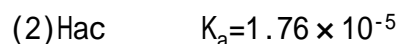
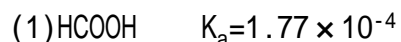
(4)  $0.1 mol \cdot dm^{-3} NH_3 + 0.1 mol \cdot dm^{-3} NH_4Cl$

(5)  $0.2 mol \cdot dm^{-3} HAc + 0.0002 mol \cdot dm^{-3} NaAc$

12. 当往缓冲溶液中加入大量的酸或碱, 或者用大量的水稀释时, pH

值是否仍保持基本不变？说明其原因。

13. 欲配制 pH 值为 3 的缓冲溶液，已知有下列物质的  $K_a$  数值：



问选择哪一种弱酸及其共轭碱较合适？

14. 配离子的不稳定性可用什么平衡常数来表示？是否所有的配离子都可用该常数直接比较它们的不稳定性的大小？为什么？

15. 若要比一些难溶电解质溶解度的大小，是否可以根据各难溶电解质的溶度积大小直接比较？即溶度积较大的，溶解度就较大，溶度积较小的，溶解度也就较小？为什么？

16. 如何从化学平衡观点来理解溶度积规则？试用溶度积规则解释下列事实。

(1)  $\text{CaCO}_3$  溶于稀  $\text{HCl}$  溶液中。

(2)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  溶于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液中。

\* (3)  $\text{ZnS}$  能溶于盐酸和稀硫酸中，而  $\text{CuS}$  不溶于盐酸和稀硫酸中，却能溶于硝酸中。

(4)  $\text{BaSO}_4$  不溶于稀盐酸中。

17. 往草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )溶液中加入  $\text{CaCl}_2$  溶液，得到  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀。将沉淀过滤后，往滤液中加入氨水，又有  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  沉淀产生。试从离子平衡观点予以说明。

\* 18. 试从难溶物质的溶度积的大小及配离子的不稳定性常数或稳定常数的大小定性解释下列现象。

(1) 在氨水中  $\text{AgCl}$  能溶解， $\text{AgBr}$  仅稍溶解，而在  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中  $\text{AgCl}$  和  $\text{AgBr}$  均能溶解。

(2)  $\text{KI}$  能自配盐  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$  溶液中将  $\text{Ag}^+$  沉淀为  $\text{AgI}$ ，但不能从配盐  $\text{K}[\text{Ag}(\text{CN})_2]$  溶液中使  $\text{Ag}^+$  以  $\text{AgI}$  沉淀形式析出。

19. 要使沉淀溶解，可采用哪些措施？举例说明。

20. 本章总共提到哪几类离子平衡？它们各自的特点是什么？特征的平衡常数是什么？\* 如何利用热力学数据，计算得到这些平衡常数？

21. 废水中主要有哪些无机污染物？列举几种毒性强、对人体危害很大的重金属的主要存在形态和毒害作用。

22. 废水中主要有哪些有机污染物？列举几种重要的有机污染物，并指出引起毒害的主要原因。

23. 为什么对水中存在的很细小的污染物微粒可用混凝法处理？对溶于水中的有毒离子，如某些重金属离子、 $\text{CN}^-$  等可用化学沉淀反应和氧化还原反应进行处理？举例说明。

## 习 题

1. 是非题(对的在括号内填“+”号，错的填“-”号)

(1) 两种分子酸  $\text{HX}$  溶液和  $\text{HY}$  溶液有同样的 pH 值，则这两种酸的浓度

( $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )相同。 ( )

(2)  $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCN}$  溶液的 pH 值比相同浓度的  $\text{NaF}$  溶液的 pH 值要大, 这表明  $\text{CN}^-$  的  $K_b$  值比  $\text{F}^-$  的  $K_b$  值要大。 ( )

(3) 有一由  $\text{HAc}-\text{Ac}^-$  组成的缓冲溶液, 若溶液中  $c(\text{HAc}) > c(\text{Ac}^-)$ , 则该缓冲溶液抵抗外来酸的能力大于抵抗外来碱的能力。 ( )

(4)  $\text{PbI}_2$  和  $\text{CaCO}_3$  的溶度积均近似为  $10^{-9}$ , 从而可知两者的饱和溶液中  $\text{Pb}^{2+}$  的浓度与  $\text{Ca}^{2+}$  的浓度近似相等。 ( )

(5)  $\text{MgCO}_3$  的溶度积  $K_{sp}=6.82 \times 10^{-6}$ , 这意味着所有含有  $\text{MgCO}_3$  的溶液中,  $c(\text{Mg}^{2+})=c(\text{CO}_3^{2-})$ , 而且  $c(\text{Mg}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-})=6.82 \times 10^{-6} \text{ mol}^{12} \cdot \text{dm}^{-6}$ 。

( )

## 2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内)

(1) 往  $1 \text{ dm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HAc}$  溶液中加入一些  $\text{NaAc}$  晶体并使之溶解, 会发生的情况是\_\_\_\_\_。

(a)  $\text{HAc}$  的  $K_a$  值增大 (b)  $\text{HAc}$  的  $K_a$  值减小

(c) 溶液的 pH 值增大 (d) 溶液的 pH 值减小

(2) 设氨水的浓度为  $c$ , 若将其稀释 1 倍, 则溶液中  $c(\text{OH}^-)$  为\_\_\_\_\_。

(a)  $\frac{1}{2}c$  (b)  $\frac{1}{2}\sqrt{K_b \cdot c}$

(c)  $\sqrt{K_b \cdot c/2}$  (d)  $2c$

(3) 下列各种物质的溶液浓度均为  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 按它们的渗透压递减的顺序排列是\_\_\_\_\_。

(a)  $\text{HAc}-\text{NaCl}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6-\text{CaCl}_2$

(b)  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6-\text{HAc}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$

(c)  $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}-\text{HAc}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

(d)  $\text{CaCl}_2-\text{HAc}-\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6-\text{NaCl}$

(4) 设  $\text{AgCl}$  在水中, 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{CaCl}_2$  中, 在  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NaCl}$  中以及在  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{AgNO}_3$  中的溶解度分别为  $s_0$ 、 $s_1$ 、 $s_2$  和  $s_3$ , 这些量之间的正确关系是\_\_\_\_\_。

(a)  $s_0 > s_1 > s_2 > s_3$  (b)  $s_0 > s_2 > s_1 > s_3$

(c)  $s_0 > s_1 = s_2 > s_3$  (d)  $s_0 > s_2 > s_3 > s_1$

(5) 下列物质在同浓度  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中溶解度(以  $1 \text{ dm}^3 \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液中能溶解该物质的物质的量计)最大的是\_\_\_\_\_。

(a)  $\text{Ag}_2\text{S}$  (b)  $\text{AgBr}$  (c)  $\text{AgCl}$  (d)  $\text{AgI}$

[提示: 考虑  $K_{sp}$ ]

## 3. 填空题

在下列各系统中, 各加入约  $1.00 \text{ g NH}_4\text{Cl}$  固体并使其溶解, 对所指定的性质(定性地)影响如何? 并简单指出原因。

(1)  $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$  溶液(pH 值)\_\_\_\_\_。

(2)  $10.0 \text{ cm}^3 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{NH}_3$  水溶液(氨在水溶液中的解离度)\_\_\_\_\_。

(3)  $10.0 \text{ cm}^3$  纯水(pH 值)\_\_\_\_\_。

(4)  $10.0 \text{ cm}^3$  带有  $\text{PbCl}_2$  沉淀的饱和溶液( $\text{PbCl}_2$  的溶解度)\_\_\_\_\_。

4. 将下列水溶液按其凝固点的高低顺序排列之。

- (1)  $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{NaCl}$
- (2)  $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- (3)  $1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$
- (4)  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{CH}_3\text{COOH}$
- (5)  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{NaCl}$
- (6)  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
- (7)  $0.1\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}\text{CaCl}_2$

5. 海水中盐的总浓度约为  $0.60\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (以质量分数计约为 3.5%)。若均以主要组分 NaCl 计, 试估算海水开始结冰的温度和沸腾的温度, 以及在 25 时用反渗透法提取纯水所需的最低压力 (设海水中盐的总浓度若以质量摩尔浓度  $m$  表示时也近似为  $0.60\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。

6. (1) 写出下列各种物质的共轭酸。

- (a)  $\text{CO}_3^{2-}$  (b)  $\text{HS}^-$  (c)  $\text{H}_2\text{O}$  (d)  $\text{HPO}_4^{2-}$  (e)  $\text{NH}_3$  (g)  $\text{S}^{2-}$

(2) 写出下列各种物质的共轭碱。

- (a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (b)  $\text{HAc}$  (c)  $\text{HS}^-$  (d)  $\text{HNO}_2$  (e)  $\text{HClO}$  (f)  $\text{H}_2\text{CO}_3$

7. 在某温度下  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氢氰酸 (HCN) 溶液的解离度为 0.010%, 试求在该温度时 HCN 的解离常数。

8. 计算  $0.050\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  次氯酸 (HClO) 溶液中的  $\text{H}^+$  的浓度和次氯酸的解离度。

9. 已知氨水溶液的浓度为  $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

(1) 求该溶液中的  $\text{OH}^-$  的浓度、pH 值和氨的解离度。

(2) 在上述溶液中加入  $\text{NH}_4\text{Cl}$  晶体, 使其溶解后  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的浓度为  $0.20\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。求所得溶液的  $\text{OH}^-$  的浓度、pH 值和氨的解离度。

(3) 比较上述 (1)、(2) 两小题的计算结果, 说明了什么?

10. 试计算 25 时  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{H}_3\text{PO}_4$  溶液中  $\text{H}^+$  的浓度和溶液的 pH 值 (提示: 在  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  酸溶液中, 当  $K_a > 10^{-4}$  时, 不能应用  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = \sqrt{K_a \cdot c}$  这一近似公式)。

11. 根据书末附录 5 和附录 6, 将下列化合物的  $0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  溶液按 pH 值增大的顺序排列之。

(1)  $\text{HAc}$  \* (2)  $\text{NaAc}$  (3)  $\text{H}_2\text{SO}_4$

(4)  $\text{NH}_3$  \* (5)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (6)  $\text{NH}_4\text{Ac}$

12. 取  $50.0\text{cm}^3 0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  某一元弱酸溶液, 与  $20.0\text{cm}^3 0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{KOH}$  溶液混合, 将混合溶液稀释至  $100\text{cm}^3$ , 测得此溶液的 pH 值为 5.25。求此一元弱酸的解离常数。

13. 在烧杯中盛放  $20.00\text{cm}^3 0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  氨的水溶液, 逐步加入  $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{HCl}$  溶液。试计算:

(1) 当加入  $10.00\text{cm}^3\text{HCl}$  后, 混合液的 pH 值;

(2) 当加入  $20.00\text{cm}^3\text{HCl}$  后, 混合液的 pH 值;

(3) 当加入  $30.00\text{cm}^3\text{HCl}$  后, 混合液的 pH 值。

14. 现有  $1.0\text{dm}^{-3}$  由 HF 和  $\text{F}^-$  组成的缓冲溶液。试计算:

(1) 当该缓冲溶液中含有  $0.10\text{mol HF}$  和  $0.30\text{mol NaF}$  时, 其 pH 值等于多

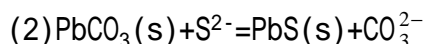
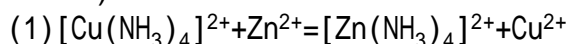
少？

\* (2) 往(1)缓冲溶液中加入 0.40gNaOH(s)，并使其完全溶解(设溶解后溶液的总容积仍为 1.0dm<sup>3</sup>)，问该溶液的 pH 值等于多少？

(3) 当缓冲溶液的 pH=6.9 时， $c^{\text{eq}}(\text{HF})$  与  $c^{\text{eq}}(\text{F}^-)$  的比值为多少？

15. 现有 125cm<sup>3</sup>1.0mol·dm<sup>-3</sup>NaAc 溶液 欲配制 250cm<sup>3</sup>pH 值为 5.0 的缓冲溶液，需加入 6.0mol·dm<sup>-3</sup>HAc 溶液多少 cm<sup>3</sup>？

16. 判断下列反应进行的方向，并作简单说明(设各反应物质的浓度均为 1mol·dm<sup>-3</sup>)



17. 根据 PbI<sub>2</sub> 的溶度积，计算(在 25 时)：

(1) PbI<sub>2</sub> 在水中的溶解度(mol·dm<sup>-3</sup>)；

(2) PbI<sub>2</sub> 饱和溶液中的 Pb<sup>2+</sup>和 I<sup>-</sup>离子的浓度；

(3) PbI<sub>2</sub> 在 0.010mol·dm<sup>-3</sup>KI 饱和溶液中 Pb<sup>2+</sup>离子的浓度；

(4) PbI<sub>2</sub> 在 0.010mol·dm<sup>-3</sup>Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中的溶解度(mol·dm<sup>-3</sup>)。

18. 将 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液与 NaCl 溶液混合，设混合液中 Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的浓度为 0.20mol·dm<sup>-3</sup> 问：

(1) 当在混合溶液中 Cl<sup>-</sup> 的浓度等于 5.0 × 10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup> 时，是否有沉淀生成？

(2) 当混合溶液中 Cl<sup>-</sup> 的浓度多大时，开始生成沉淀？

(3) 当混合溶液中 Cl<sup>-</sup> 的浓度为 6.0 × 10<sup>-2</sup>mol·dm<sup>-3</sup> 时 残留于溶液中 Pb<sup>2+</sup> 的浓度为多少？

19. 欲净化水，可加入 F<sup>-</sup>，使其在水中的质量分数为 1.0 × 10<sup>-4</sup>%。问往 Ca<sup>2+</sup> 浓度为 2.0 × 10<sup>-4</sup>mol·dm<sup>-3</sup> 的水中按上述情况加入 F<sup>-</sup> 时，是否会产生沉淀？

\*20. 工业废水的排放标准规定 Cd<sup>2+</sup> 降到 0.10mg·dm<sup>-3</sup> 以下即可排放。若用加消石灰中和沉淀法除去 Cd<sup>2+</sup>，按理论上计算，废水溶液中的 pH 值至少应为多少？



## 第四章 电化学 金属腐蚀

**内容提要和学习要求** 第三章着重讨论了非氧化还原反应。本章从氧化还原反应出发,简单介绍原电池的组成、半反应式以及电极电势的概念,着重讨论浓度对电极电势的影响以及电极电势的应用:比较氧化剂还原剂的相对强弱,判断氧化还原反应进行的方向和程度,计算原电池的电动势等。介绍电解池中电极产物及电解的应用,电化学腐蚀及其防护的原理。

本章学习的主要要求可分为以下几点:

(1)了解电极电势的概念,能用能斯特方程式进行有关计算。

(2)能应用电极电势的数据判断氧化剂和还原剂的相对强弱及氧化还原反应自发进行的方向和程度。了解摩尔吉布斯函数变  ${}_rG_m$  与原电池电动势、 ${}_rG_m^\ominus$  与氧化还原反应平衡常数的关系。

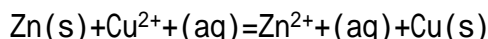
(3)联系电极电势概念,了解电解的基本原理,了解电解在工程实际中的某些应用。

(4)了解金属腐蚀及防护原理。

### 4.1 原电池和电极电势

#### 4.1.1 原电池

1.原电池的组成对于一个能自发进行的氧化还原反应,例如:



根据第二章学过的知识,很容易算得 298.15K 时该反应的标准摩尔吉布斯函数变。

$${}_rG_m^\ominus(298.15\text{K}) = -212.55\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

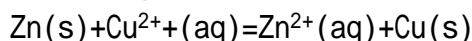
那么,能不能将此反应的标准摩尔吉布斯函数变直接转变为电能呢?

实验室中可采取如图 4.1 的装置来达到这一转变。将锌的氧化反应与  $\text{Cu}^{2+}$  的还原反应分别在两只烧杯中进行。一只烧杯中放入硫酸锌溶液和锌片,另一只烧杯中放入硫酸铜溶液和铜片,将两只烧杯中的溶液用盐桥联系起来,用导线连接锌片和铜片,并在导线中间连一只电流计,就可以看到电流计的指针发生偏转。此时,反应吉布斯函数的降低转变为电能。这种把氧化还原反应中电子的转移直接转变为电能的装置叫做原电池。

盐桥通常是一 U 形管,其中装入含有琼胶的饱和氯化钾溶液。在氧化还原反应进行过程中,Zn 氧化成  $\text{Zn}^{2+}$ ,使硫酸锌溶液因  $\text{Zn}^{2+}$  增加而带正电荷; $\text{Cu}^{2+}$  还原成 Cu 沉积在铜片上,使硫酸铜溶液因  $\text{Cu}^{2+}$  减少而带负电荷。这两种电荷都会阻碍原电池中反应的继续进行。当有盐桥时,盐桥中的  $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  分别向硫酸铜溶液和硫酸锌溶液扩散( $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  在溶液中迁移速度近于相等)。从而保持了溶液的电中性,电流就能继续产生。

#### 2.原电池的半反应式和图式

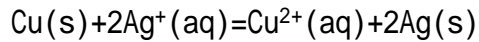
(1)原电池的半反应式原电池中所进行的氧化还原反应是分别在两个电极上发生的。在铜锌原电池中,电池反应为



在负极上发生 Zn 的氧化反应:  $\text{Zn(s)} = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

在正极上发生  $\text{Cu}^{2+}$  的还原反应:  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{Cu(s)}$

若用 Cu 片和硫酸铜溶液与 Ag 片和硝酸银溶液组成银铜原电池,由于铜比银要活泼,铜为负极、银为正极,电池反应为

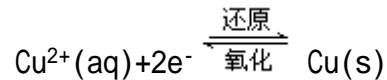


在负极上发生 Cu 的氧化反应： $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$

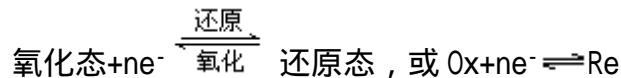
在正极上发生  $\text{Ag}^+$  的还原反应： $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$

对于自发进行的电池反应，都可以把它分成两个部分（相应于两个电极的反应），一个表示氧化剂的（被）还原，一个表示还原剂的（被）氧化。对于其中的任一部分称为原电池的半反应式。

从上述两个原电池中可以看出，在铜锌原电池中是  $\text{Cu}^{2+}$  的还原；在银铜原电池中是 Cu 的氧化，上述式与式互为逆反应：



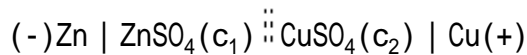
对于这种可逆的氧化还原反应，可以用一个通式表示：



式中 n 是按所写电极反应中电子的化学计量数。Ox、Re 是国际通用符号，分别是 Oxidationstate(氧化态)和 Reducingstate(还原态)的缩写。

从上面的半反应式可以看出，每一个电极反应中都有两类物质：一类是可作还原剂的物质，称为还原态物质，如上面所写的半反应中的 Zn、Cu、Ag 等；另一类是可作氧化剂的物质，称为氧化态物质，如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$  等。氧化态和相应的还原态物质能用来组成电对，通常称为氧化还原电对，并用符号“氧化态/还原态”表示。这里只把作为氧化态和还原态的物质用化学式表示出来，通常不表示电极液的组成。例如，铜锌原电池中的两个半电池的电对可分别表示为  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  和  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。

(2)原电池的图式原电池的装置可用图式来表示。例如，铜锌原电池可用下列图式来表示：



按规定，负极写在左边，正极写在右边，以双虚垂线( $\parallel$ )表示盐桥，以单垂线(|)表示两个相之间的界面。盐桥的两边应该是半电池组成中的溶液。同一个铜电极，在铜锌原电池中作为正极，这时表示为  $\text{CuSO}_4(\text{c}_2) | \text{Cu}(+)$ ，但是在银铜原电池中作为负极，这时表示为  $(-)\text{Cu} | \text{CuSO}_4(\text{c}_2)$ 。

可用来组成半电池电极的氧化还原电对，除金属及其对应的金属盐溶液以外，还有非金属单质及其对应的非金属离子(如  $\text{H}_2$  和  $\text{H}^+$ ， $\text{O}_2$  和  $\text{OH}^-$ )、同一种金属不同价的离子(如  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{2+}$ )等。对于后两者，在组成电极时常需外加导电体材料如 Pt，以氢电极为例，可表示为  $\text{H}^+(\text{c}) | \text{H}_2 | \text{Pt}$ 。

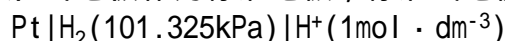
#### 4.1.2 电极电势

原电池能够产生电流的事实，说明在原电池的两极之间有电势差存在，也说明了每一个电极都有一个电势。由于原电池两个电极的电势不同，因而原电池能够产生电流。如果能确定电极电势的绝对值，就可以定量地比较金属在溶液中的活泼性。但到目前为止，测定电极电势的绝对值尚有困难。在实际应用中同焓、吉布斯函数一样，只需要知道它们的相对值而不必去追究它们的绝对值。

在实验中，我们能精确测量原电池反应的电动势，当选择某一电极作为标准，人为地规定它的电极电势为零，而把其他电极与此标准电极组成的原电池的电动势的相对大小，作为该电极反应的电极电势。就好像以海平面为

零作为衡量山的高度一样。

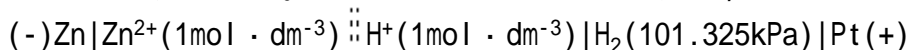
国际上规定标准氢电极作为标准电极，标准氢电极为



并规定在任何温度下，标准氢电极的(平衡)电极电势为零(即所谓氢标)，以  $\varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2)=0.0000\text{V}$  表示。这样，以标准氢电极作为负极与待定电极作为正极组成的原电池的电动势的数值就是该待定电极的电极电势。例如，在下列原电池中：



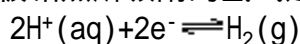
原电池的电动势就等于铜电极的标准电极电势。这里铜电极为原电池的正极，所以电极电势为正值。若给定电极为原电池的负极，如在下列电池中：



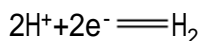
锌为原电池的负极，则其电极电势取负值。由于上述待定电极均处于标准条件下，所以对应的电极电势均为电极反应的标准电势，简称标准电极电势，以  $\varphi^\ominus$  表示。(也有用  $E$  表示标电势的，为避免与电动势  $E$  相混淆，本书用  $\varphi$  表示电极电势。)

#### 图 4.2 氢电极示意图

标准氢电极的组成和结构如图 4.2 所示。它是将镀有一层疏松铂黑的铂片插入标准  $\text{H}^+$  浓度的酸溶液中，并不断通入压力为 101.325kPa 的纯氢气流。这时溶液中的氢离子与被铂黑所吸附的氢气建立起下列动态平衡：



通常简写为

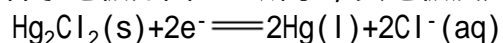


虽然标准氢电极用作其他电极的电极电势的相对比较标准，但是标准氢电极要求氢气纯度很高、压力稳定，并且铂在溶液中易吸附其他组分而中毒、失去活性。因此，实际上常用易于制备、使用方便且电极电势稳定的甘汞电极或氯化银电极等作为电极电势的对比参考，称为参比电极。

#### 图 4.3 甘汞电极示意图

下面介绍两种常用的参比电极。

(1)甘汞电极 甘汞电极如图 4.3 所示，其电极反应为



在温度  $T$  时的电极电势为

---

1953 年，IUPAC 对电极反应标准电势规定：将标准氢电极作为发生氧化反应的负极，将待定电极作为发生还原反应的正极，组成原电池反应的标准电动势  $E$  的数值与正、负号即为待定电极 的数值与正负号。

采用铂黑是为了增加铂的表面积，使氢气充分吸附；同时起着对电化学反应的催化作用，用来加速电极上的反应速率，使它容易达到平衡。

在这里是假设氢气为理想气体。在实验工作中，氢气的不理想性可以校正，氢气压力也不必调到 101.325kPa，只要压力稳定就可以，因为可以通过校正或外推获得所需结果。关于这方面的讨论，可见参考文献[4]。

$$\varphi(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) = \varphi^\theta(\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\theta}$$

式中  $F$  为法拉第常数(见 4.1.3),  $R$  为摩尔气体常数。从上式可见, 甘汞电极的电极电势大小与  $\text{KCl}$  溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度有关, 因而有饱和甘汞电极、 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  甘汞电极和  $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  甘汞电极等之分。它们在  $298.15\text{K}$  时的电极电势分别为  $0.2412\text{V}$ 、 $0.2801\text{V}$  和  $0.3337\text{V}$ 。

(2) 氯化银电极氯化银电极的电极反应为



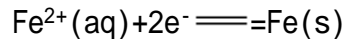
在温度  $T$  时电极电势为

$$\varphi(\text{AgCl}/\text{Ag}) = \varphi^\theta(\text{AgCl}/\text{Ag}) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{c(\text{Cl}^-)}{c^\theta}$$

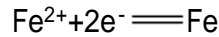
也与  $\text{KCl}$  溶液中  $\text{Cl}^-$  浓度有关。当  $c(\text{Cl}^-) = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 温度为  $298.15\text{K}$  时, 电极电势为  $0.22233\text{V}$ 。

如上所述, 可利用标准氢电极或参比电极测得一系列待测电极的(氢标)标准电极电势。书末附录 9.1 中列出  $298.15\text{K}$  时一些氧化还原电对的标准电极电势, 附录 9.2 中列出一些碱性条件下的标准电极电势, 表都是按  $\varphi^\theta$  代数值由小到大的顺序自上而下排列的。由于同一还原剂或氧化剂在不同介质中的产物和标准电极电势可能是不同的, 所以在查阅标准电极电势数据时, 要注意电对的具体存在形式、状态和介质条件等都必须完全符合。

与标准电极电势相对应的电极反应中, 应标明反应式中各物质(包括氧化态、还原态物质及介质等)的状态(如  $\text{s}$ 、 $\text{l}$ 、 $\text{g}$ 、 $\text{aq}$  等)。若不会引起混淆, 一般也可抱物质的状态省略。例如:



可简写为



前面所讨论的电极电势, 是在电极反应中氧化态物质与其对应的还原态物质处于可逆平衡状态, 即氧化态 +  $n\text{e}^- \rightleftharpoons$  还原态时, 且在整个原电池中无电流通过的条件下测得的。这种电极电势称为可逆电势或平衡电势。

#### 4.1.3 原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变

一个能自发进行的氧化还原反应, 可以设计成一个原电池, 把化学能转变为电能, 然而作为该电池反应推动能力的摩尔吉布斯函数变与所组成的原电池的电动势之间有什么联系呢? 根据化学热力学, 如果在能量转变的过程中, 化学能全部转变为电功而无其他的能量损失, 则在等温、定压条件下, 摩尔吉布斯函数变( ${}_rG_m$ )等于原电池可能作的最大电功( $w_{\max}$ )即

$${}_rG_m = w_{\max}$$

若一个原电池的电动势为  $E$ , 有一定量电荷  $Q$  由原电池的负极移动到正极时, 原电池作的最大电功在数值上为  $Q \cdot E$ 。当原电池的两极在氧化还原反应中有单位物质的量的电子发生转移时, 就产生  $96485\text{C}$ (库仑)的电量; 如果氧化还原反应中表示电子得失的化学计量数为  $n$ , 则产生  $n \times 96485\text{C}$  的电量, 因此

$$Q = nF$$

式中  $F$  叫做法拉第(Faraday)常数, 其值为  $96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 从而可得:

$${}_rG_m = G = w_{\max} = -nFE \quad (4.1a)$$

式中负号表示系统向环境作功。

当原电池处于标准状态，即溶液具有理想稀薄溶液特性，且有关离子浓度为  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，压力为  $p=p^\ominus = 101.325\text{kPa}$  (通常选用温度为  $298.15\text{K}$ )，此时的电动势就是原电池的标准电动势  $E^\ominus$ ， $G^\ominus$  就是  $G^\ominus$ 。即

$$-G^\ominus = nFE^\ominus \quad (4.1b)$$

式中  $E^\ominus$  的 SI 单位是  $\text{V}$ ， $G^\ominus$  的 SI 单位是  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

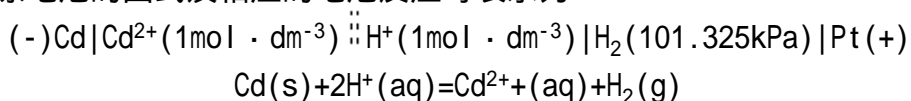
根据式(4.1)就可以从电极电势计算反应的吉布斯函数变。

例 4.1 计算由标准氢电极和标准镉电极组成的原电池反应的标准吉布斯函数变。

解：查附录 9.1 可得

$$\varphi^\ominus(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0.4030\text{V}, \quad \varphi^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.0000\text{V}$$

$\varphi^\ominus$  较小的标准镉电极应作为原电池的负极， $\varphi^\ominus$  值较大的标准氢电极作为正极，原电池的图式及相应的电池反应可表示为



根据标准电极电势的数据可计算该原电池的标准电动势  $E^\ominus$  即，

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{正}) - \varphi^\ominus(\text{负}) = 0\text{V} - (-0.4030\text{V}) = 0.4030\text{V}$$

电池反应中  $n=2$ ，代入式(4.1)可得该原电池反应的标准吉布斯函数变为

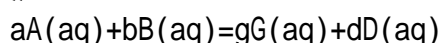
$$\begin{aligned} G^\ominus &= -nFE^\ominus = -2 \times 96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1} \times 0.4030\text{V} = -77770\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -77.77\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

#### 4.1.4 浓度的影响和能斯特方程式

##### 1. 浓度对原电池电动势的影响

上面讨论的原电池电动势都是在各离子浓度为  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的标准电动势。然而当原电池工作一段时间后，原电池中各种离子浓度就要发生变化，相应的电动势也不再是标准电动势。那么，在电解质溶液的浓度(或气体的分压)变化时，原电池的电动势将发生怎样的变化呢？

对于一个原电池反应：



其反应的吉布斯函数变可按热力学的等温方程式求得：

$$G = G^\ominus + RT \ln \frac{\{c(\text{G})/c^\ominus\}^g \{c(\text{D})/c^\ominus\}^d}{\{c(\text{A})/c^\ominus\}^a \{c(\text{B})/c^\ominus\}^b}$$

联系式(4.1)，将  $G^\ominus = -nFE^\ominus$  和  $G = -nFE$  代入上式，即得：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{c(\text{G})/c^\ominus\}^g \{c(\text{D})/c^\ominus\}^d}{\{c(\text{A})/c^\ominus\}^a \{c(\text{B})/c^\ominus\}^b} \quad (4.2a)$$

当选定温度为  $T=298.15\text{K}$  时，式(4.2a)可变换为较为简便的计算式(4.2b)。因为式中  $F=96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $R=8.314\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并把以  $e$  为底的自然对数换算成以 10 为底的常用对数，则

$$\frac{RT}{F} \times 2.303\text{V} = 0.05917\text{V}$$

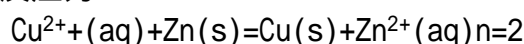
$$E = E^\ominus - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c/(G)/c^\ominus\}^g \{c/(D)/c^\ominus\}^d}{\{c/(A)/c^\ominus\}^a \{c/(B)/c^\ominus\}^b} \quad (4.2b)$$

式(4.2a)即为表达浓度(压力)及温度与原电池电动势关系的能斯特(W.Nernst)方程式。式(4.2b)是298.15K时浓度(分压)对原电池电动势影响的能斯特方程式。

当各种离子浓度均为  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $E = E^\ominus$ , 即为标准电动势。当浓度不为  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 可根据式(4.2)进行计算。

**例 4.2** 已测得某铜锌原电池的电动势为  $1.06\text{V}$ , 并已知其中  $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.020\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 问该原电池中  $c(\text{Zn}^{2+})$  为多少?

**解:** 该原电池反应为



从附录 9.1 查得  $\varphi^\ominus(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0.7618\text{V} < \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$ , 可知锌电极作负极, 铜电极作正极。该原电池的标准电极电势为

$$E^\ominus = \varphi^\ominus(\text{正}) - \varphi^\ominus(\text{负}) = 0.3419\text{V} - (-0.7618\text{V}) = 1.1037\text{V}$$

根据能斯特方程式:

$$E = E^\ominus - \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{c(\text{Cu}^{2+})}$$

将有关数据代入, 得:

$$1.06\text{V} = 1.1037\text{V} - \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c(\text{Zn}^{2+})}{0.020}$$

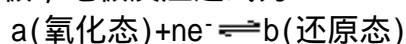
解得:  $c(\text{Zn}^{2+}) = 0.045\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

## 2. 浓度对电极电势的影响

原电池的电动势是由原电池两极的电极电势决定的, 原电池在使用一段时间后电动势变小, 反映了原电池中发生氧化还原反应后各有关离子浓度发生的变化引起了电极电势的变化。

离子浓度对电极电势的影响也可从热力学推导而得如下结论。

对于任意给定的电极, 电极反应通式为



其相应的浓度对电极电势影响(298.15K 时)的通式为

$$\varphi = \varphi^\ominus + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{氧化态})/c^\ominus\}^a}{\{c(\text{还原态})/c^\ominus\}^b}$$

$$\text{或} \quad \varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{还原态})/c^\ominus\}^b}{\{c(\text{氧化态})/c^\ominus\}^a} \quad (4.3)$$

由于  $c^\ominus = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , 若不考虑对数项中的单位时, 则(4.3)也可简写为

$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{c^b(\text{还原态})}{c^a(\text{氧化态})}$$

此方程式称为电极电势的能斯特方程式, 简称能斯特方程式。

应用能斯特方程式时应注意以下几点:

(1) 若电极反应式中氧化态、还原态物质前的化学计量数不等于 1, 则氧化态、还原态物质的相对浓度应以对应的化学计量数为指数。

(2) 对于原电池反应或电极反应中, 若某一物质是固体或液体(如液态溴)

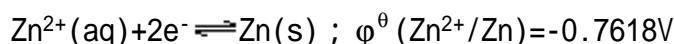
则不列入方程式中；若是气体 B 则用相对压力  $p_B/p$  表示。例如，对于  $H^+/H_2$  电极，电极反应为  $2H^+(aq)+2e^-=H_2(g)$ ，则计算时水合氢离子用相对浓度  $c(H^+)/c^\theta$  表示，而氢气用相对分压  $p(H_2)/p^\theta$  表示，即

$$\varphi(H^+/H_2) = \varphi^\theta(H^+/H_2) + \frac{0.05917V}{2} \lg \frac{\{p(H_2)/P^\theta\}}{\{c(H^+)/c^\theta\}^2}$$

(3)若在原电池反应或电极反应中，除氧化态和还原态物质外，还有  $H^+$  或  $OH^-$  参加反应，则这些离子的浓度及其在反应式中的化学计量数也应根据反应式写在能斯特方程式中。

例 4.3 计算  $Zn^{2+}$  浓度为  $0.00100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的锌电极的电极电势 (298.15K)。

解：从附录 9.1 查得锌的标准电极电势：

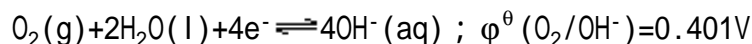


当  $c(Zn^{2+})=0.00100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，锌的电极电势 (298.15K 时) 为

$$\begin{aligned} \varphi(Zn^{2+}/Zn) &= \varphi^\theta + \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{c^a(\text{氧化态})}{c^b(\text{还原态})} \\ &= -0.7618V + \frac{0.05917V}{2} \lg(0.00100) \\ &= -0.851V \end{aligned}$$

例 4.4 计算  $OH^-$  浓度为  $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，氧的电极电势  $\varphi(O_2/OH^-)$  ( $p(O_2)=101.325\text{kPa}$ ,  $T=298.15\text{K}$ )。

解：从附录 9.1 可查得氧的标准电极电势：



式中  $OH^-$  的化学计量数不等于 1，所以在能斯特方程式中应以其化学计量数作为相应浓度的指数。

当  $c(OH^-)=0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，氧的电极电势为

$$\begin{aligned} \varphi &= \varphi^\theta - \frac{0.05917V}{n} \lg \frac{c^4(OH^-)}{\{P(O_2)/p^\theta\}} \\ &= \varphi^\theta - \frac{0.05917V}{4} \lg \frac{(0.100)^4}{(101.325/101.325)} \\ &= 0.401V - \frac{0.05917V}{4} \lg(0.100)^4 = 0.460V \end{aligned}$$

若把电极反应式写成  $\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e^-=2OH^-$ ，会不会影响结果呢？可以通过计算予以说明。根据电极反应式，此时电极电势的计算式为

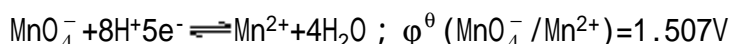
$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{0.05917V}{2} \lg c^2(OH^-) = 0.401V - \frac{0.05917V}{2} \lg(0.100)^2 = 0.460V$$

从计算结果可以看出，只要是已配平的电极反应，反应式中各物质的化学计量数各乘以一定的倍数，对电极电势的数值并无影响。

例 4.5 求高锰酸钾在  $c(H^+)=1.000 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时的弱酸性介质中的电极电势。设其中的  $c(MnO_4^-)=c(Mn^{2+})=1.000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $T=298.15\text{K}$ 。

解：在酸性介质中， $MnO_4^-$  的还原产物为  $Mn^{2+}$  离子，其电极反应和标准电

极电势为



上述电极反应中还有  $\text{H}^+$  参加反应,  $\text{H}^+$  浓度的改变对电极电势的影响可用能斯特方程式计算如下:

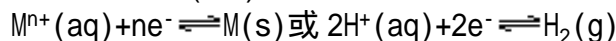
$$\begin{aligned}\varphi(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) &= \varphi^\theta(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) + \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg \frac{c(\text{MnO}_4^-)c^8(\text{H}^+)}{c(\text{Mn}^{2+})} \\ &= 1.507\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{5} \lg(1.000 \times 10^{-5})^8 \\ &= 1.507\text{V} - 0.473\text{V} = 1.034\text{V}\end{aligned}$$

介质的酸碱性不仅影响  $\text{KMnO}_4$  的电极电势, 而且还影响其被还原产物(见 7.2 节)。

从以上所举例子可以看出:

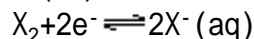
(1) 氧化态或还原态物质离子浓度的改变对电极电势有影响, 但在通常情况下影响不大。如在例 4.3 中, 当金属离子浓度减小到为原来的 1/1000 时, 电极电势改变不到 0.1V。

(2) 氧化态物质金属离子( $\text{M}^{n+}$ )或氢离子浓度的减小会使电极反应:



有利于向左进行, 即金属或氢气较容易失去电子成为正离子而进入溶液, 使金属或氢气的电极电势代数值变小, 也就是使金属或氢气的还原性增强。若增大金属离子或氢离子浓度, 则金属或氢的电极电势代数值增大, 而使金属或氢气的还原性减弱。

(3) 还原态物质非金属离子( $\text{X}^-$ )浓度减小会使电极反应:



有利于向右进行, 即非金属单质将较容易得到电子成为负离子而进入溶液, 使非金属的电极电势代数值增大, 也就是使非金属单质的氧化性增强。若增大非金属离子浓度, 则非金属单质的氧化性将减弱。

(4) 介质的酸碱性对含氧酸盐氧化性的影响较大。一般说来, 含氧酸盐在酸性介质中表现出较强的氧化性。例如,  $\text{KMnO}_4$  作为氧化剂, 当介质中的  $\text{H}^+$  浓度从  $1.000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  降低到  $1.000 \times 10^{-5}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时,  $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$  电对的电极电势从 1.507V 降低到 1.034V。

从浓度对电极电势的影响还可以看出, 金属电极的电极电势会因其离子浓度的不同而不同。由两种不同浓度的某金属离子的溶液分别与该金属所形成的两个电极, 也可以组成一个原电池, 这种电池称为浓差电池[见本章复习思考题 8 和习题 1(1)及 3(2)]。

## 4.2 电极电势的应用

电极电势数值是电化学中很重要的数据, 除了用以计算原电池的电动势和相应的氧化还原反应的摩尔吉布斯函数变外, 还可以比较氧化剂和还原剂的相对强弱、判断氧化还原反应进行的方向和程度等。下面介绍这些方面的内容。

### 4.2.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较



电极电势的大小反映了氧化还原电对中的氧化态物质和还原态物质在水溶液中氧化还原能力的相对强弱。若氧化还原电对的电极电势代数值越小，则该电对中的还原态物质越易失去电子，是越强的还原剂；其对应的氧化态物质就越难得到电子，是越弱的氧化剂。若电极电势的代数值越大，则该电对中氧化态物质是越强的氧化剂，其对应的还原态物质就是越弱的还原剂。例如，有下列三个电对：

电对	电极反应	标准电极电势 $\varphi^\ominus / V$
$I_2 / I^-$	$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.5355
$Fe^{3+} / Fe^{2+}$	$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.771
$Br_2 / Br^-$	$Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-(aq)$	+1.066

从标准电极电势可以看出，在离子浓度为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的条件下， $I^-$  是最强的还原剂，它可以还原  $Fe^{3+}$  或  $Br_2$ ；而其对应的  $I_2$  是最弱的氧化剂，它不能氧化  $Br^-$  或  $Fe^{2+}$ 。 $Br_2$  是最强的氧化剂，它可以氧化  $Fe^{2+}$  或  $I^-$ ；而其对应的  $Br^-$  是最弱的还原剂，它不能还原  $I_2$  或  $Fe^{3+}$ 。 $Fe^{3+}$  的氧化性比  $I_2$  的要强而比  $Br_2$  的要弱，因而它只能氧化  $I^-$  而不能氧化  $Br^-$ ； $Fe^{2+}$  的还原性比  $Br^-$  的要强而比  $I^-$  的要弱，因而它可以还原  $Br_2$  而不能还原  $I_2$ 。

一般说来，当电对的氧化态或还原态离子浓度不是  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  或者还有  $H^+$  或  $OH^-$  参加电极反应时，应考虑离子浓度或溶液酸碱性对电极电势的影响，运用能斯特方程式计算  $\varphi$  值后，再比较氧化剂或还原剂的相对强弱。然而，对于简单的电极反应，离子浓度的变化对  $\varphi$  值的影响不大，因而只要两个电对在标准电极电势表中的位置相距较远时，通常也可直接用  $\varphi^\ominus$  来进行比较；而对于含氧酸盐，在介质酸性  $H^+$  浓度不为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时必须进行计算再行比较。

例 4.6 下列三个电对中，在标准条件下哪个是最强的氧化剂？若其中的  $MnO_4^-$  (或  $KMnO_4$ ) 改为在  $pH=5.00$  的条件下，它们的氧化性相对强弱次序将发生怎样的改变？

$$\varphi^\ominus (MnO_4^- / Mn^{2+}) = +1.507V$$

$$\varphi^\ominus (Br_2 / Br^-) = +1.066V$$

$$\varphi^\ominus (I_2 / I^-) = +0.5355V$$

解：(1) 在标准状态下可用  $\varphi^\ominus$  值的相对大小进行比较， $\varphi^\ominus$  值的相对大小次序为

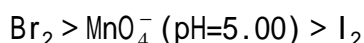
$$\varphi^\ominus (MnO_4^- / Mn^{2+}) > \varphi^\ominus (Br_2 / Br^-) > \varphi^\ominus (I_2 / I^-)$$

所以在上述物质中  $MnO_4^-$  (或  $KMnO_4$ ) 是最强的氧化剂， $I^-$  是最强的还原剂。

(2)  $KMnO_4$  溶液中的  $pH=5.00$ ，即  $c(H^+) = 1.00 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，根据能斯特方程式进行计算(见例 4.5)，得  $\varphi (MnO_4^- / Mn^{2+}) = 1.034V$ 。此时电极电势相对大小次序为

$$\varphi (Br_2 / Br^-) > \varphi (MnO_4^- / Mn^{2+}) > \varphi^\ominus (I_2 / I^-)$$

这就是说，当  $pH=1.00$  变为  $pH=5.00$ ，酸性减弱时， $KMnO_4$  的氧化性减弱了，它的氧化性变成介于  $Br_2$  与  $I^-$  之间。此时氧化性的强弱次序为



顺便指出，在选用氧化剂和还原剂时，还必须注意具体的情况。例如，要从溶液中将  $\text{Cu}^{2+}$  还原而得到金属铜，若只从电极电势考虑，可选用金属钠作为还原剂。但实际上，金属钠放入水溶液中，首先便会与水作用，生成  $\text{NaOH}$  和  $\text{H}^+$ ，而生成的  $\text{NaOH}$  进而与  $\text{Cu}^{2+}$  反应生成  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  沉淀。若选用较活泼的金属锌，则过量的锌与还原产物铜会混在一起而不易分离。而选用像  $\text{H}_2\text{SO}_4$  这样的还原剂就较合理，一方面可将  $\text{Cu}^{2+}$  还原成铜，另一方面又易于分离。

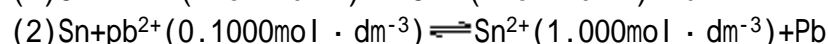
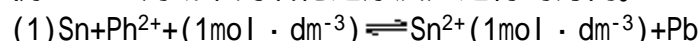
#### 4.2.2 氧化还原反应方向的判断

一个氧化还原反应能否自发进行，可用反应的吉布斯函数变来判断。若反应的  $G < 0$ ，反应就能自发进行；若反应的  $G > 0$ ，反应就不能自发进行；若反应的  $G = 0$ ，则反应处于平衡状态。

氧化还原反应的吉布斯函数变与原电池电动势的关系为  $G = -nFE$ ，其中  $n$  为正值， $F$  为常数(亦为正值)，因而只有当原电池的电动势  $E > 0$  时， $G$  才能小于零。因此只要  $E > 0$ ，亦即  $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$  时，也就是说作为氧化剂电对的电极电势的代数值大于作为还原剂电对的电极电势的代数值时，就能满足反应自发进行的条件。这样，根据组成氧化还原反应的两电对的电极电势，就可以判断氧化还原反应进行的方向。

对于简单的电极反应，由于离子浓度对电极电势影响不大，如果两电对的标准电极电势数值相差较大(如大于  $0.2\text{V}$ )，则即使离子浓度发生变化也还不会使  $E$  值的正负号发生变化，因此对于非标准条件下的反应仍可以用  $E > 0$  或  $\varphi^\theta(\text{正}) > \varphi^\theta(\text{负})$  来进行判别。但如果还有  $\text{H}^+$  或  $\text{OH}^-$  参加，则必须用  $E > 0$  或  $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$  来进行判别，即要利用能斯特公式先求出非标准条件下的电极电势  $\varphi$  再行判断。

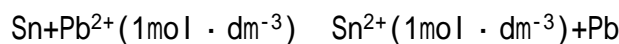
例 4.7 判断下列氧化还原反应进行的方向。



解：先从附录 9.1 中查出各电对的标准电极电势。

$$\varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = -0.1375\text{V}, \quad \varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.1262\text{V}$$

(1) 当  $c(\text{Sn}^{2+}) = c(\text{Pb}^{2+}) = 1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，可用  $\varphi^\theta$  值直接比较，因为  $\varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) > \varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})$ ，此时  $\text{Pb}^{2+}$  作氧化剂、 $\text{Sn}$  作还原剂。反应按下列反应正向进行：



(2) 当  $c(\text{Sn}^{2+}) = 1.000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ， $c(\text{Pb}^{2+}) = 0.1000\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时，因两电极的标准电极电势相差甚小( $0.0113\text{V}$ )，所以要考虑离子浓度对  $\varphi$  值的影响，此时

$$\begin{aligned} \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^{2+}) &= \varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg c(\text{Pb}^{2+}) \\ &= -0.1262\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg(0.1000) = -0.1558\text{V} \end{aligned}$$

$\varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = \varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) > \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})$ ，所以反应按(1)中反应逆向进

行, 即



### 4.2.3 氧化还原反应进行程度的衡量

氧化还原反应进行的程度也就是氧化还原反应在达到平衡时, 生成物相对浓度与反应物相对浓度之比, 可由氧化还原反应的标准平衡常数  $K^\theta$  的大小来衡量。对于水溶液中及无气体参与的氧化还原反应  $a\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) = g\text{G}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$ , 其能斯特方程式为

$$E = E^\theta - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{G})/c^\theta\}^g \{c(\text{D})/c^\theta\}^d}{\{c(\text{A})/c^\theta\}^a \{c(\text{B})/c^\theta\}^b}$$

也可简写为

$$E = E^\theta - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{c^g(\text{G}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}$$

当反应达到平衡时, 系统的  $G=0$ , 由  $G=-nFE$ , 可知氧化还原反应达到平衡时, 原电池的电动势  $E=0$ , 此时反应商  $\{c(\text{D})/c^\theta\}^d \{c(\text{G})/c^\theta\}^g / \{c(\text{A})/c^\theta\}^a \{c(\text{B})/c^\theta\}^b$  即为标准平衡常数  $K^\theta$ 。将上述关系式代入式(4.2), 即可得 (在 298.15K 时)SI 制的计算式:

$$E^\theta = \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg K^\theta$$

或

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.05917\text{V}}$$

从式(4.4)可以看出, 在 298.15K 时氧化还原反应的平衡常数只与标准电动势  $E^\theta$  有关, 而与溶液的起始浓度无关。同时, 只要知道由氧化还原反应所组成的原电池的标准电动势, 就可以计算出氧化还原反应可能进行的程度。

例 4.8 计算例 4.7 中反应(1)的标准平衡常数, 并分析该反应能进行的程度(298.15K 时)。



从例 4.7 已知该反应在标准条件下能自发进行, 并算得该原电池的标准电动势  $E^\theta = 0.0113\text{V}$ 。根据式(4.4), 可以计算该反应在 298.15K 时的标准平衡常数。

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.05917\text{V}} = \frac{2 \times 0.0113\text{V}}{0.05917\text{V}} = 0.382$$

即

$$\lg \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = 0.382$$

$$K^\theta = \frac{c(\text{Sn}^{2+})}{c(\text{Pb}^{2+})} = 2.41$$

可得

$$c(\text{Sn}^{2+}) = 2.41c(\text{Pb}^{2+})$$

从计算结果可知, 当溶液中  $\text{Sn}^{2+}$  浓度等于  $\text{Pb}^{2+}$  浓度的 2.41 倍时, 反应便达到平衡状态。由此可见, 此反应进行得不很完全。

例 4.9 计算下列反应在 298.15K 时的标准平衡常数  $K^\theta$ 。



解: 先设想按上述氧化还原反应所组成的一个标准条件下的原电池:

负极  $\text{Cu(s)} = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$ ;  $\varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0.3419\text{V}$

正极  $2\text{Ag}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- = 2\text{Ag(s)}$ ;  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0.7996\text{V}$

原电池的标准电动势为

$$E = \varphi^\ominus(\text{正}) - \varphi^\ominus(\text{负}) = \varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag}) - \varphi^\ominus(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) \\ = 0.7996\text{V} - 0.3419\text{V} = 0.4577\text{V}$$

代入公式(4.4)求标准平衡常数：

$$\lg K^\ominus = \frac{nE^\ominus}{0.05917\text{V}} = \frac{2 \times 0.4577\text{V}}{0.05917\text{V}} = 15.47 \\ K^\ominus = 3.0 \times 10^{15}$$

从以上结果可以看出，该反应进行的程度是相当彻底的。一般说来，当  $n=1$  时， $E > 0.3\text{V}$  的氧化还原反应的  $K$  值大于  $10^5$ ；当  $n=2$  时， $E > 0.2\text{V}$  的氧化还原反应的  $K$  值大于  $10^6$ ，此时可认为反应就能进行得相当彻底。

应当指出，以上对氧化还原反应方向和程度的判断，都是从化学热力学的角度进行讨论的，并未涉及反应速率问题。对于一个具体的氧化还原反应的可行性即现实性，还需要同时考虑反应速率的大小。

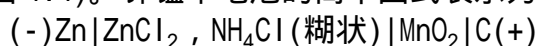
#### 4.2.4 化学电源

借自发的氧化还原反应将化学能直接转变为电能的装置叫做化学电源。它所供应的电源比较稳定可靠，又便于移动，因而化学电源工业是电化学工业的一个重要部分。下面简单介绍一些常见的化学电源。

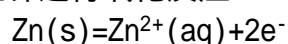
##### 1. 酸性电池

在酸性电池中的电解质是酸性的，常用的锌锰干电池和铅蓄电池都属于酸性电池。

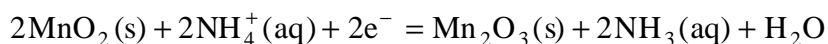
(1) 锌锰干电池 锌锰干电池是日常生活中常用的直流电源。它以金属锌筒作为负极，正极物质为  $\text{MnO}_2$  和石墨棒(导电材料)，两极间为  $\text{ZnCl}_2$  和  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的糊状混合物(见图 4.4)。锌锰干电池的简单图式表示为



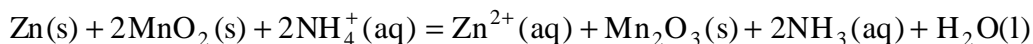
接通外电路放电时，负极上锌进行氧化反应：



正极上  $\text{MnO}_2$  发生还原反应：



电池总反应为



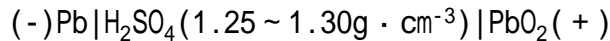
锌锰干电池的电动势为  $1.5\text{V}$ ，与电池的大小无关。锌锰干电池的缺点是产生的  $\text{NH}_3$  气能被石墨棒吸附，引起极化，导致电动势的下降。锌锰干电池在放电以后不能使电池复原，所以称为一次电池或原电池。

图 4.4 锌锰干电池示意图

(2) 铅蓄电池 铅蓄电池是用两组铅锑合金格板(相互间隔)作为电极导电材料，其中一组格板的孔穴中填充二氧化铅，在另一组格板的孔穴中填充海绵状金属铅，并以稀硫酸(密度为  $1.25 \sim 1.3\text{g} \cdot \text{cm}^3$ )作为电解质溶液而组成

的。

铅蓄电池在放电时相当于一个原电池的作用(图 4.5b)，其简单图式表示为



放电时两极反应为

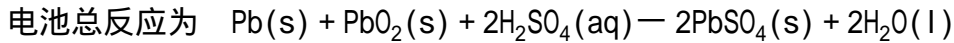
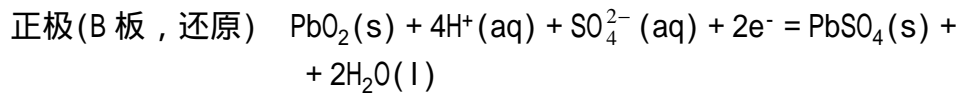
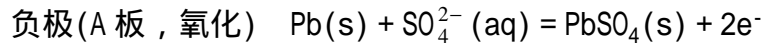


图 4.5 铅蓄电池充放电示意图

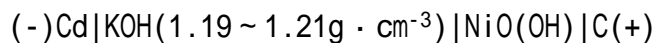
铅蓄电池在放电以后，可以利用外界直流电源进行充电，输入能量(见图 4.5a)，使两电极恢复原状，而使铅蓄电池可以循环使用，所以这种电池又称为二次电池。

在正常情况下，铅蓄电池的电动势为 2.0V。电池放电时，随着  $\text{PbSO}_4$  沉淀的析出和  $\text{H}_2\text{O}$  的生成， $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液的浓度降低、密度减小，因而用密度计(又称为比重计)测量硫酸溶液的密度，可以方便地检查出蓄电池的情况。一般在一只充电的蓄电池中硫酸的密度在  $1.25 \sim 1.30\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  之间。若硫酸密度低于  $1.20\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，则表示已部分放电，需充电后才能使用。铅蓄电池在充电时的两极反应即为上述放电时两极反应的逆反应。

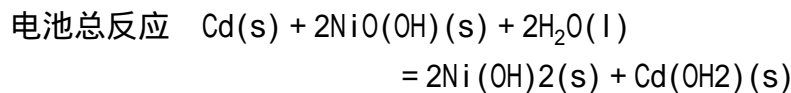
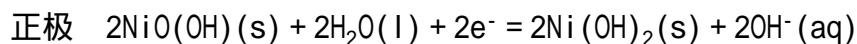
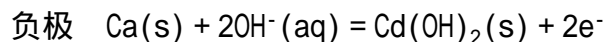
铅蓄电池的充放电可逆性好，稳定可靠，温度及电流密度适应性强，价格低，因此使用很广泛。主要缺点是笨重。主要用作汽车和柴油机车的启动电源；搬运车辆，坑道、矿山车辆和潜艇的动力电源以及变电站的备用电源。

## 2. 碱性电池

(1) 镉镍电池它是常见的一种碱性蓄电池，可用简单图式表示为



放电时的电极反应为

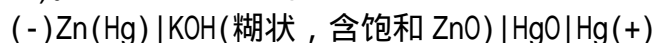


充电反应即为上述反应的逆反应。

图 4.6 锌汞电池示意图

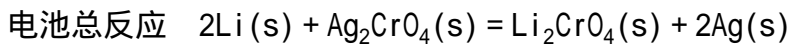
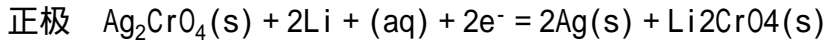
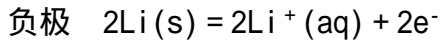
镉镍蓄电池的内部电阻小，电压平稳，反复充放电次数多，使用寿命长，且能在低温环境下工作，常用于航天部门和用作电子计算器及收录机的电源。

(2) 锌汞电池(纽扣电池)它是以锌汞齐为负极， $\text{HgO}$  和碳粉(导电材料)为正极，含有饱和  $\text{ZnO}$  的  $\text{KOH}$  糊状物为电解质，其中  $\text{ZnO}$  与  $\text{KOH}$  形成  $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$  配离子(见图 4.6)。该电池可用简单图式表示为



锌汞电池的特点是工作电压稳定，整个放电过程中其电压变化不大，保持在 1.34V 左右。锌汞电池可制成钮扣形状(钮扣电池)，用作助听器、心脏起搏器等小型装置的电源。

(3) 锂-铬酸银电池它是以锂为负极的还原剂，铬酸银为正极的氧化剂，其导电介质为含有高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)的碳酸丙烯酯。原电池的电极反应为



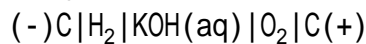
锂-铬酸银电池是一种采用有机电解质的新型电池。它的优点是单位体积所含能量高，体积很小，稳定性好，可用于微电流工作的仪器设备中。

### 3. 燃料电池

燃料电池与前面介绍的电池略有不同，它不是把还原剂、氧化剂物质全部贮藏在电池内，而是在工作时不断从外界输入氧化剂和还原剂，同时将电极反应产物不断排出电池。因此，燃料电池是名副其实地把能源中燃料燃烧反应的化学能直接转化为电能的“能量转换机器”。能量转换率很高，理论上可达 100%。实际转化率约为 70%。

燃料电池以还原剂(如氢气、肼、烃、甲醇、煤气、天然气等)为负极反应物质，以氧化剂(如氧气、空气等)为正极反应物质。

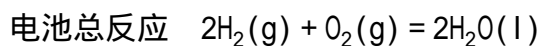
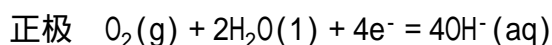
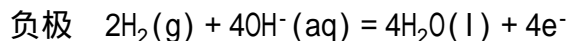
为了使燃料便于进行电极反应，要求电极材料兼具有催化剂的特性，可用多孔碳、多孔镍和铂、银等贵金属作电极材料。燃料电池的电解质常用 KOH 溶液。现在氢-氧燃料电池已经研制出来(见图 4.7)，并用于宇航等场合。氢-氧燃料电池的燃烧产物为水，因此对环境无污染。电池可用简单图式表示为



电极反应为

图 4.7 燃料电池示意图

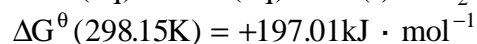
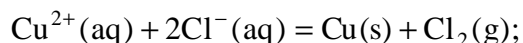
1 - 氢气入口 2、3 - 正负极接电柱 4 - 空气入口 5、11 - 隔板 6 - 多孔正极板 7 - 空气和水蒸气出口 8 - 由氢氧化钾溶液组成的电解质 9 - 氢气和水蒸气出口 10 - 多孔负极板



目前，应用磷酸式燃料电池的发电厂已经运转发电，它应用磷酸作电解质，用天然气和空气作为电池的还原剂和氧化剂。

### 4.3 电解

对于一些不能自发进行的氧化还原反应，例如：



可以通过电解池，使用外加电能的方法迫使反应进行。

在电解池中，与直流电源的负极相连的极叫做阴极，与直流电源的正极

相连的极叫做阳极。电子从电源的负极沿导线进入电解池的阴极；另一方面，电子又从电解池的阳极离去，沿导线流回电源正极。这样在阴极上电子过剩，在阳极上电子缺少，电解液(或熔融液)中的正离子移向阴极，在阴极上可得到电子，进行还原反应；负离子移向阳极，在阳极上可给出电子，进行氧化反应。在电解池的两极反应中氧化态物质得到电子或还原态物质给出电子的过程都叫做放电。

#### 4.3.1 分解电压和超电势

在电解一给定的电解液时，需要对电解池施以多少电压才能使电解顺利进行是电解过程的一个重要问题。下面以铂作电极，电解  $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为例说明之。

将  $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液按图 4.8 的装置进行电解，通过可变电阻 R 调节外电压 V，从电流计 A 可以读出在一定外加电压下的电流数值。当接通电流后，可以发现，在外加电压很小时，电流很小；电压逐渐增加到 1.23V 时，电流增大仍很小，电极上没有气泡发生；只有当电压增加到约 1.7V 时，电流开始剧增，而以后随电压的增加，电流直线上升。同时，在两极上有明显的气泡发生，电解能够顺利进行。通常把能使电解得以顺利进行的最低电压称为实际分解电压，简称分解电压。

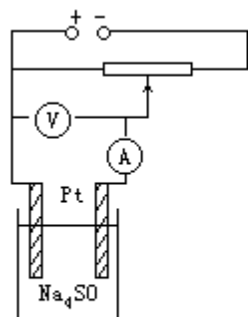


图 4.8 测定分解电压的装置示意图

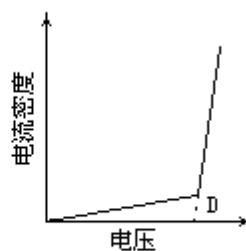


图 4.9 测定分解电压的电压-电流密度曲线

如果把上述实验结果以电压为横坐标，以电流密度为纵坐标作图，可得图 4.9 的曲线。图中 D 点的电压读数即为实际分解电压。各种物质的分解电压是通过实验测定的。

产生分解电压的原因为何？可以从电极上的氧化还原产物进行分析。在电解硫酸钠溶液时，阴极上析出氢气 ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$ )，阳极上析出氧气  $2\text{OH}^- = \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$ ，而部分氢气和氧气分别吸附在铂表面，组成了氢氧原电池：



该原电池的电子流方向与外加直流电源电子流的方向相反。因而至少需要外加一定值的电压以克服该原电池所产生的电动势，才能使电解顺利进行。这样看来，分解电压是由于电解产物在电极上形成某种原电池，产生反向电动势而引起的。

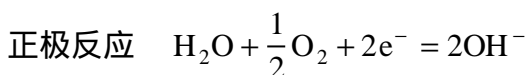
分解电压的理论数值可以根据电解产物及溶液中有关离子的浓度计算得

---

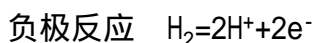
单位电极面积内的电流称为电流密度。

到。例如，上述原电池的电动势是正极(氧电极)的电极电势与负极(氢电极)电极电势之差，其值计算如下 [ $p(\text{O}_2)$ 和  $p(\text{H}^+)$ 均以  $101.325\text{kPa}$  计]。

在  $0.100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中， $c(\text{OH}^-)=1.00 \times 10^{-7}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}=c(\text{H}^+)$ ，



$$\begin{aligned} \text{正极电势} \quad \varphi(\text{O}_2 / \text{OH}^-) &= \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{\{p(\text{O}_2) / P^\theta\}^{1/2}}{c^2(\text{OH}^-)} \\ &= 0.401\text{V} - \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg(1.00 \times 10^{-7}) = 0.815\text{V} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{负极电势} \quad \varphi(\text{H}^+ / \text{H}_2) &= \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg \frac{c^2(\text{H}^+)}{\{p(\text{H}_2) / P^\theta\}} \\ &= 0\text{V} + \frac{0.05917\text{V}}{2} \lg(1.00 \times 10^{-7})^2 = 0.414\text{V} \end{aligned}$$

此电解产物组成的氢氧原电池的电动势为

$$E = \varphi(\text{正}) - \varphi(\text{负}) = 0.815\text{V} - (-0.414\text{V}) = 1.23\text{V}$$

理论上计算所得的分解电压为  $1.23\text{V}$ ，然而实际的分解电压约为  $1.7\text{V}$ 。为什么实际分解电压大于理论分解电压？下面分析其原因。

在 4.1 节中所讨论的电极电势、电动势以及电动势与吉布斯函数变的关系都是在电极处于平衡状态而电极上并无电流(或仅有极少量电流)通过时的条件下进行的。但当有可察觉量的电流通过电极时，电极的电势会与上述的平衡电势有所不同。这种电极电势偏离了没有电流通过的电极电势值的现象在电化学上统称为极化。电解池中实际分解电压与理论分解电压之间的偏差，除了因电阻所引起的电压降以外，就是由于阴、阳极的极化所引起的。它包括浓差极化和电化学极化两个方面。

(1)浓差极化 浓差极化是由于离子扩散速率缓慢所引起的。它可以通过搅拌和升高温度使离子的扩散速率增大而使之减小。

在电解过程中，由于离子在电极上放电的速率较快而溶液中离子扩散速率较慢，电极附近的离子浓度较溶液中其他部分的要小。在阴极上是正离子被还原，当正离子浓度减小时，根据能斯特方程式可知，其电极电势代数值将减少；在阳极上负离子被氧化，当负离子浓度减小时，其电极电势代数值增大。总的结果是使实际分解电压的数值增大。

(2)电化学极化 电化学极化是由电解产物析出过程中某一步骤(如离子的放电、原子结合为分子、气泡的形成等)反应速率迟缓而引起电极电势偏离平衡电势的现象。即电化学极化是由电化学反应速率决定的。

在电流通过电极时，若电极反应进行较慢，就会改变电极上的带电程度，使电极电势偏离平衡电势(即理论电极电势)。以上面所举电解  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为例，若阴极上  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$  的反应不够快，则阴极上电子过剩，此时的电极比平衡电极要带更多的负电荷，使阴极实际析出电极产物的电势比其平衡电势更低；在阳极上，若  $\text{OH}^-$  氧化为  $\text{O}_2$  的速率不够快，则阳极上带有更多的正电荷，致使阳极实际析出电极产物的电势比其平衡电势更高。电解时电解池的实际分解电压  $E(\text{实})$  与理论分解电压  $E(\text{理})$  之差(在消除因电阻所引起的电压



降和浓差极化的情况下)称为超电压  $E(\text{超})$ ，即

$$E(\text{超}) = E(\text{实}) - E(\text{理})$$

由于两极的超电势均取正值，所以电解池的超电压等于阴极超电势（阴）与阳极超电势（阳）之和。即

$$E(\text{超}) = E(\text{阴}) + E(\text{阳})$$

表 4.1298.15K 时  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  在一些电极上的超电势

电 极	电流密度 / ( $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$ )				
	10	100	1000	5000	50000
从 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中释放 $\text{H}_2(\text{g})$					
Ag	0.097	0.13	0.30	0.48	0.69
Fe	-	0.56	0.82	1.29	-
石墨	0.002	-	0.32	0.60	0.73
光亮 Pt	0.0000	0.16	0.29	0.68	-
镀 Pt	0.0000	0.030	0.041	0.048	0.051
Zn	0.048	0.75	1.06	1.23	-
从 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{KOH}$ 溶液中释放 $\text{O}_2(\text{g})$					
Ag	0.58	0.73	0.96	-	1.13
Cu	0.42	0.58	0.66	-	0.79
石墨	0.53	0.90	1.09	-	1.24
光亮 Pt	0.72	0.85	1.28	-	1.49
镀 Pt	0.40	0.52	0.64	-	0.77
从饱和 NaCl 溶液中释放 $\text{Cl}_2(\text{g})$					
石墨	-	-	0.25	0.42	0.53
光亮 Pt	0.008	0.03	0.054	0.161	0.236
镀 Pt	0.006	-	0.026	0.05	-

注：摘自参考文献[13]第 6 - 20 页。

以上述电解  $0.100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液为例，可知该电解池的超电压为

$$E(\text{超}) = E(\text{实}) - E(\text{理}) = 1.70\text{V} - 1.23\text{V} = 0.47\text{V}$$

影响超电势的因素主要有以下三个方面：

电解产物的本质 金属的超电势一般很小，气体的超电势较大，而氢气、氧气的超电势则更大。

电极的材料和表面状态 同一电解产物在不同的电极上的超电势数值不同，且电极表面状态不同时超电势数值也不同(见表 4.1)。

电流密度 随着电流密度增大超电势增大。因此表达超电势的数据时，必须指明电流密度的数值或具体条件(见表 4.1)。

#### 4.3.2 电解池中两极的电解产物

在讨论了分解电压和超电势的概念以后，便可进一步讨论电解时两极的

产物。如果电解的是熔融盐，电极采用铂或石墨等惰性电极，则电极产物只可能是熔融盐的正、负离子分别在阴、阳两极上进行还原和氧化后所得的产物。例如，电解熔融  $\text{CuCl}_2$ ，在阴极得到金属铜，在阳极得到氯气。

如果电解的是盐类水溶液，电解液中除了盐类离子外还有水解离出来的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  离子，当对电解池施以一定电压后，哪种离子首先在阳极和阴极分别发生氧化和还原反应而析出呢？

### 1. 判别依据

综合考虑电极电势和超电势的因素得出，在阳极上进行氧化反应的首先是析出电势(考虑超电势因素后的实际电极电势)代数值较小的还原态物质；在阴极上进行还原反应的首先是析出电势代数值较大的氧化态物质。那么，影响析出电势代数值大小的因素是什么呢？简单说明于下。

### 2. 析出电势代数值大小的决定因素

(1) 离子及其相应电对在标准电极电势表中的位置在阴极，标准电极电势代数值较大的氧化态物质(正离子)最先在阴极还原。在阳极，标准电极电势代数值较小的还原态物质(阳极金属或负离子)最先在阳极氧化。

(2) 离子浓度 离子浓度对电极电势的影响，可以根据能斯特方程式进行计算。对于简单离子，在通常情况下[一般为  $(0.1 \sim 6) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]，浓度对电极电势的影响不大；对于  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$ ，溶液 pH 值对电极电势产生的影响较大。例如，在中性溶液(如  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液)中， $\text{pH}=7$ ， $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)=-0.414\text{V}$ ， $\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)=0.815\text{V}$ 。

(3) 电解产物的超电势有关电解产物的超电势数值，可通过查阅表 4.1 或有关手册得到。阴极超电势使阴极析出电势代数值减小。例如， $\text{H}_2$  在电流密度  $100\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  下，铁电极上的超电势为  $0.56\text{V}$ 。阳极超电势使阳极析出电势代数值增大。例如， $\text{O}_2$  在电流密度  $100\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$  下，石墨电极上的超电势为  $0.90\text{V}$ 。

### 3. 简单盐类水溶液电解产物的一般情况

阴极：(1) 电极电势代数值比  $\text{H}^+$  大的金属正离子首先在阴极还原析出；一些电极电势比  $\text{H}^+$  小的金属正离子如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等则由于  $\text{H}^+$  的超电势较大，在酸性较小时，这些金属正离子的析出电势代数值仍大于  $\text{H}^+$  的析出电势代数值(可小于  $-1.0\text{V}$ )，所以在一般情况下它们也较  $\text{H}^+$  易于被还原而析出。如果电解池的电压很大，则氢气也能够与这些金属一起在阴极析出。

(2) 标准电极电势代数值较小的金属离子，如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  等在阴极不易被还原，而是水中的  $\text{H}^+$  被还原成  $\text{H}_2$  而析出(要还原  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等为相应金属必须采用相应的熔融盐进行电解)。

阳极：(1) 金属材料(除 Pt 等惰性电极外，如 Zn 或 Cu、Ag 等)作阳极时，金属阳极首先被氧化成离子溶解。

(2) 用惰性材料作电极时，溶液中存在  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等简单负离子时，如果从标准电极电势数值来看， $\varphi^\ominus(\text{O}_2/\text{OH}^-)$  比它们的要小，似乎应该是  $\text{OH}^-$  在阳极上易于被氧化而产生氧气。然而由于溶液中  $\text{OH}^-$  浓度对  $\varphi(\text{O}_2/\text{OH}^-)$  的影响较大，再加上  $\text{O}_2$  的超电势较大， $\text{OH}^-$  析出电势可大于  $1.7\text{V}$ ，甚至还要大。因此在电解  $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$  等简单负离子的盐溶液时，在阳极可以优先析出  $\text{S}$ 、 $\text{Br}_2$  和  $\text{Cl}_2$ 。

(3) 用惰性阳极，溶液中存在复杂离子如  $\text{SO}_4^{2-}$  等时，由于其电极电势代

数值 $[\varphi^\theta(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})=+2.01V]$ 比 $\varphi(O_2/OH^-)$ 还要大,因而一般都是 $OH^-$ 首先被氧化而析出氧气。

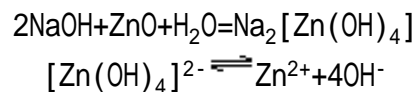
在电解NaCl浓溶液(以石墨作阳极,铁作阴极)时,在阴极能得到氢气,在阳极能得到氯气;在电解ZnSO<sub>4</sub>溶液(以铁作阴极,石墨作阳极)时,在阴极能得到金属锌,在阳极能得到氧气。

### 4.3.3 电解的应用

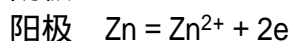
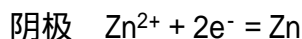
电解的应用很广,在机械工业和电子工业中广泛应用电解进行金属材料的加工和表面处理。最常见的是电镀、阳极氧化、电解加工等。在我国目前又应用电刷镀的方法对机械的局部破损进行修复,在铁道、航空、船舶和军事工业等方面均已应用。下面简单介绍电镀、阳极氧化和电刷镀的原理。

#### 1. 电镀

电镀是应用电解的方法将一种金属镀到另一种金属零件表面上的过程。以镀锌为例说明电镀的原理。它是将被镀的零件作为阴极材料,用金属锌作为阳极材料,在锌盐溶液中进行电解。电镀用的锌盐通常不能直接用简单锌离子的盐溶液。若用硫酸锌作电镀液,由于锌离子浓度较大,结果使镀层粗糙、厚薄不均匀,镀层与基体金属结合力差。若采用碱性锌酸盐镀锌,则镀层较细致光滑。这种电镀液是由氧化锌、氢氧化钠和添加剂等配制而成的。氧化锌在氢氧化钠溶液中形成 $Na_2[Zn(OH)_4]$ 溶液。



NaOH一方面作为配合剂(见6.1节),另一方面又可增加溶液的导电性。由于 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 配离子的形成,降低了 $Zn^{2+}$ 离子的浓度,使金属晶体在镀件上析出的过程中有个适宜(不致太快)的晶核生成速率,可得到结晶细致的光滑镀层。随着电解的进行, $Zn^{2+}$ 不断放电,同时 $[Zn(OH)_4]^{2-}$ 不断解离,能保证电镀液中 $Zn^{2+}$ 的浓度基本稳定。两极主要反应为



#### 2. 阳极氧化

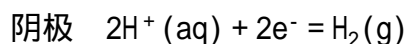
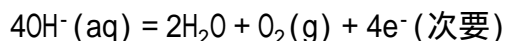
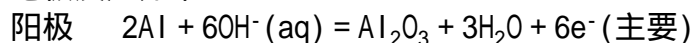
有些金属在空气中就能生成氧化物保护膜,而使内部金属在一般情况下免遭腐蚀。例如,金属铝与空气接触后即形成一层均匀而致密的氧化膜( $Al_2O_3$ ),而起到保护作用。但是这种自然形成的氧化膜厚度仅 $0.02 \sim 1 \mu m$ ,保护能力不强。另外,为使铝具有较大的机械强度,常在铝中加入少量其他元素,组成合金。但一般铝合金的耐蚀性能不如纯铝,因此常用阳极氧化的方法使其表面形成氧化膜以达到防腐耐蚀的目的。阳极氧化就是把金属在电解过程中作为阳极,使之氧化而得到厚度达到 $5 \sim 300 \mu m$ 的氧化膜。现以铝及铝合金的阳极氧化为例说明之。

将经过表面抛光、除油等处理的铝及铝合金工件作为电解池的阳极材

---

结晶分两个步骤进行,晶核的形成和晶核的生长。如果晶核的形成速率较快,而晶核的生长速率较慢,则生成的结晶数目较多,晶粒较细。反之,晶粒较粗。

料，并用铅板作为阴极材料，稀硫酸[或铬酸、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )]溶液作为电解液。通电后，适当控制电流和电压条件，阳极的铝制工件表面就能(被)氧化而生成一层氧化铝膜。阳极氧化过程中氧化膜的生成是两种不同的化学反应同时进行的结果。一种是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的形成反应，另一种是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  被电解液不断溶解的反应。当生成速率大于溶解速率时，氧化膜就能形成，并保持一定的厚度。电极反应如下：



阳极氧化所得氧化膜能与金属结合得很牢固，因而大大地提高铝及其合金的耐腐蚀性和耐磨性，并可提高表面的电阻和热绝缘性。经过阳极氧化处理的铝导线可做电机和变压器的统组线圈。除此以外，氧化物保护膜还富有多孔性，具有很好的吸附能力，能吸附各种染料。常用各种不同颜色的染料使吸附于表面孔隙中，以增强工件表面的美观或作为使用时的区别标记。例如，光学仪器和仪表中有些需要降低反光性的铝合金制件的表面往往用黑色染料填封。对于不需要染色的表面孔隙，需进行封闭处理，使膜层的疏孔缩小，并可改善膜层的弹性、耐磨性和耐蚀性。所谓封闭处理通常是将工件浸在重铬酸盐或铬酸盐溶液中；有认为此时重铬酸根或铬酸根离子能为氧化膜所吸收而形成碱式盐  $[\text{Al}(\text{OH})\text{Cr}_2\text{O}_7]$  或  $[\text{Al}(\text{OH})\text{CrO}_4]$ 。

### 3. 电刷镀

当较大型或贵重的机械发生局部损坏后，整个机械就不能使用，这样就会造成经济上的损失。那末，能不能对局部损坏进行修复呢？电刷镀就是能以很小的代价，修复价值较高的机械的局部损坏的一种技术。目前已得到广泛应用。几年来，已为国家创造与恢复使用价值达数十亿元，而被誉为“机械的起死回生术”。这是一种较理想的机械维修技术。

图 4.10 电刷镀工作原理示意图

1-工件(阴极) 2-电镀液加入管 3-棉花涤棉包套 4-石墨阳极 5-镀笔  
6-直流电源 7-电镀液回收盘

电刷镀是按照图 4.10 的装置进行工作的。它的阴极是经清洁处理的工件，阳极用石墨(或铂铱合金、不锈钢等)，外面包以棉花色套，称为镀笔。在镀笔的棉花包套中浸满金属电镀溶液，工件在操作过程中不断旋转，与镀笔间保持相对运动。当把直流电源的输出电压调到一定的工作电压后，将镀笔的棉花包套部分与工件接触，就可将金属镀到工件上。

电刷镀的电镀液不是放在电镀槽中，而是在电刷镀过程中不断滴加电镀液，使之浸湿在棉花包套中，在直流电的作用下不断刷镀到工件阴极上。这样就把固定的电镀槽改变为不固定形状的棉花包套，从而摆脱了庞大的电镀槽，使设备简单而操作方便。

电刷镀 可以根据需要对工件进行修补，也可以采用不同的镀液，镀上铜、锌、镍等。例如，对某远洋轮发电机的曲轴修复时，可先镀镍打底，然后依次镀铜、镀镍、镀铜，以达到性能上的一定要求。

## 4.4 金属的腐蚀及其防止

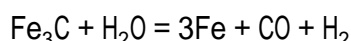
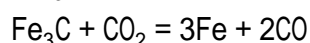
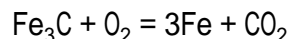
当金属与周围介质接触时，由于发生化学作用或电化学作用而引起的破坏叫做金属的腐蚀。金属的腐蚀现象十分普遍，例如钢铁制件在潮湿空气中很容易生锈，钢铁在加热炉中加热时会生成一层氧化皮，地下的金属管道遭受腐蚀而穿孔，化工机械在强腐蚀性介质(酸、碱、盐)中也较易腐蚀，铝制品在潮湿空气中使用后表面会出现一层白色粉末等。金属遭到腐蚀后，会使整个的机器设备和仪器仪表不能使用而造成经济上的巨大损失；另一方面，由于机械的局部腐蚀损坏引起如锅炉爆炸、石油管破裂等重大事故。因此，了解腐蚀发生的原理及防护方法有十分重要的意义。

### 4.4.1 腐蚀的分类

根据金属腐蚀过程的不同特点，可以分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。

#### 1. 化学腐蚀

单纯由化学作用而引起的腐蚀叫做化学腐蚀。金属在干燥气体或无导电性的非水溶液中的腐蚀，都属于化学腐蚀。例如，金属和干燥气体(如  $O_2$ 、 $H_2S$ 、 $SO_2$ 、 $Cl_2$  等)接触时，在金属表面上生成相应的化合物(如氧化物、硫化物、氯化物等)。温度对化学腐蚀的影响很大。例如，钢材在常温和干燥的空气里并不易腐蚀，但在高温下就容易被氧化，生成一层由  $FeO$ 、 $Fe_2O_3$  和  $Fe_3O_4$  组成的氧化皮，同时还会发生脱碳现象。这主要由于钢铁中的渗碳体( $Fe_3C$ )与气体介质作用所产生的结果，例如：



反应生成的气体产物离开金属表面，而碳便从邻近的、尚未反应的金属内部逐渐扩散到这一反应区，于是金属层中的碳逐渐减少，形成了脱碳层(见图 4.11)。钢铁表面由于脱碳致使硬度减小、疲劳极限降低。

此外，在原油中含有多种形式的有机硫化物，它们对金属输油管及容器也会产生化学腐蚀。

#### 2. 电化学腐蚀

当金属与电解质溶液接触时，由电化学作用而引起的腐蚀叫做电化学腐蚀。金属在大气中的腐蚀，在土壤及海水中的腐蚀和在电解质溶液中的腐蚀都是电化学腐蚀。

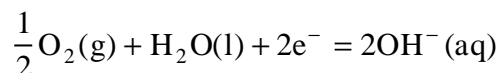
电化学腐蚀的特点是形成腐蚀电池。在腐蚀电池中，负极上进行氧化过程，负极常叫做阳极；正极上进行还原过程，正极常叫做阴极。

电化学腐蚀可分为析氢腐蚀、吸氧腐蚀和差异充气腐蚀。其阳极过程均是金属阳极溶解。

---

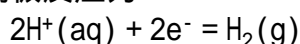
正负极是根据电极电势代数值的大小来区分的，阴阳极则是根据电极反应的性质(阳极发生氧化反应，阴极发生还原反应)来区分的。在讨论腐蚀问题时，常用阴阳极而不用正负极。

一般工业生产中钢铁在大气中的腐蚀主要是吸氧腐蚀。尽管钢铁表面处于一些酸性水膜中，但是只要空气中的氧气不断溶解于水膜，并扩散到阴极，则由于  $O_2/OH^-$  电对的电极电势大于  $H^+/H_2$  电对的电极电势，而且腐蚀速率很慢，空气中的氧气可不断溶入水膜中，致使吸氧腐蚀仍然是主要的。吸氧腐蚀电池的阴极反应为



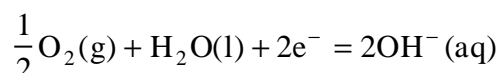
即使纯铁在浓度为  $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的硫酸溶液的薄膜下，也是如此。

但是如果将铁完全浸没在上述硫酸溶液中时，铁与酸的反应速率快，空气中的氧气来不及不断进入水溶液中，这时便可能发生析氢腐蚀，腐蚀电池的阴极反应为



所以，在钢铁酸洗时就可能发生析氢腐蚀。

金属表面常因氧气分布不均匀而引起腐蚀。例如，钢管埋在地下土地有砂土部分和粘土部分，砂土部分氧气比较容易渗入而粘土部分氧气不易渗入，这样，埋在砂土部分那一端的钢管接触到的氧气浓度(或分压)比粘土部分那一端的要大，根据阴极反应：



氧气的分压对电极电势的影响为

在氧气分压较大处，相应电极电势  $\varphi$  值较大(为阴极)，而在氧气分压较小处，相应电极电势  $\varphi$  值较小(为阳极)，这样就形成了一个腐蚀电池(见图 4.12)。靠近粘土部分钢管作为腐蚀电池的阳极而被腐蚀。这种腐蚀又称为差异充气腐蚀。它在地下管道、石油井架、轮船水线上下等地方会有发生。

#### 4.4.2 腐蚀电池的非平衡电势、极化作用和腐蚀速率

在一定条件下，某一金属是否腐蚀了或腐蚀了多少，还与腐蚀速率密切相关。测量腐蚀速率最直接的方法是经典的失重法。腐蚀速率一般以每单位表面积、在单位时间内金属的失重表示。

影响金属腐蚀速率的因素较多，包括金属的活泼性、金属在特定介质中的电极电势和环境的酸度、湿度及污染物等。这里就腐蚀电池的电极电势和极化作用对腐蚀速率的影响作一简单介绍。

在讨论腐蚀电池时，要注意腐蚀电池的电极电势与前面所介绍的平衡电势是不相同的。平衡电势是指电极反应  $M \rightleftharpoons M^{n+}(aq) + ne^-$  达到平衡时的电极电势，包括反应物质的平衡和电荷平衡。即它的氧化反应是  $M \rightarrow M^{n+}(aq) + ne^-$ ；而它的还原反应是  $M^{n+}(aq) + ne^- \rightarrow M$ ，且互为可逆反应。

然而在腐蚀电池中，金属通常不是在含有该金属离子的溶液中。如果将铁片和铜片插入  $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液中组成一个腐蚀电池，此时铁和铜电极也各有其电极电势。此时的电极反应又是怎样的呢？现以铁电极为例说明如下。

铁与 HCl 溶液间的氧化反应是  $Fe \rightarrow Fe^{2+}(aq) + 2e^-$ ，但电极的还原反应却

是  $2\text{H}^+(\text{aq})+2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 。在电极上氧化反应的物质和还原反应的物质是不相同的，它的氧化反应和还原反应也不是可逆的。这种电极电势的建立并不表示电极反应已达到平衡状态，因而称为非平衡电势。非平衡电势最后能达到一个恒定的数值，称为稳定电势。稳定电势与溶液的成分、浓度、温度、搅拌情况以及金属表面状态有关，且不服从能斯特方程式。因此，必须通过实验测定。表 4.2 列出了一些金属在不同介质中的非平衡电势数值。

在 4.3 节中已经提到，当有可觉察量的电流通过电极时，将发生电极的极化，极化作用使腐蚀电池阴极(正极)的电极电势代数值变得更小，阳极(负极)的电极电势代数值变得更大。在接通电路后，腐蚀电池的电动势  $[E=\varphi(\text{正})-\varphi(\text{负})]$  比未接通电路前减小，这就使腐蚀电池的电流减小，因而降低了金属的腐蚀速率。如果没有极化作用，金属腐蚀速率将会大几十倍甚至几百倍。所以极化作用是减缓金属腐蚀的一个重要因素。

表 4.2 一些金属在不同介质中的非平衡电势  $\varphi$  (V)

金属	3%NaCl 溶液	$0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{Na}_2\text{SO}_4$ 溶液
镁	-1.6	-1.36
铝	-0.6	-0.47
锰	-0.91	-
锌	-0.83	-0.81
铬	+0.23	-
铁	-0.50	-0.26
镉	-0.52	-
钴	-0.45	-
镍	-0.02	+0.035
铅	-0.26	0.26
锡	-0.25	0.17
铈	-0.09	-
铋	-0.18	-
铜	+0.05	+0.24
银	+0.20	+0.31

#### 4.4.3 金属腐蚀的防止

金属防腐的方法很多。例如，可以根据不同的用途选用不同的金属或非金属使组成耐腐合金以防止金属的腐蚀；也可以采用油漆、电镀、喷镀或表面钝化等使形成金属覆盖层而与介质隔绝的方法以防止腐蚀。下面介绍缓蚀剂法和阴极保护法。

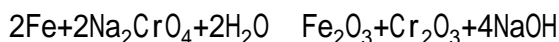
##### 1. 缓蚀剂法

在腐蚀介质中，加入少量能减小腐蚀速率的物质以防止腐蚀的方法叫做缓蚀剂法。所加的物质叫做缓蚀剂。

在石油工业中  $\text{H}_2\text{S}$  气体及 NaCl 溶液对管道及容器的腐蚀、酸洗除锈工艺中酸对被洗金属的腐蚀、工业用水中水对容器的腐蚀、金属切削工艺中切削液对金属工件的腐蚀以及锅炉的腐蚀等等方常采用缓蚀剂防腐。

缓蚀剂按其组分可分成无机缓蚀剂和有机缓蚀剂两大类。

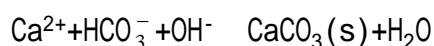
(1)无机缓蚀剂在中性或碱性介质中主要采用无机缓蚀剂，如铬酸盐、重铬酸盐、磷酸盐、碳酸氢盐等。它们主要是在金属的表面形成氧化膜或沉淀物。例如，铬酸钠( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ )在中性水溶液中，可使铁氧化成氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )，并与铬酸钠的还原产物  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  形成复合氧化物保护膜。



又如，在含有氧气的近中性水溶液中，硫酸锌对铁有缓蚀作用。这是因为锌离子能与阴极上产生的  $\text{OH}^-$  ( $\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}+4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$ ) 反应，生成难溶的氢氧化锌沉淀保护膜。



碳酸氢钙 $[\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2]$ 也能与阴极上产生的  $\text{OH}^-$  反应生成碳酸钙沉淀保护膜。



聚磷酸盐[如六偏磷酸钠  $\text{Na}_6(\text{PO}_3)_6$ ]的保护作用是由于能形成带正电荷的胶体离子，例如，六偏磷酸钠能与  $\text{Ca}^{2+}$  形成  $[\text{Na}_5\text{CaP}_6\text{O}_{18}]^{n+}$  配离子，向金属阴极部分迁移，生成保护膜。因而对于含有一定钙盐的水，聚磷酸盐是一种有效的缓蚀剂。

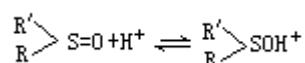
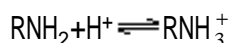
(2)有机缓蚀剂在酸性介质中，无机缓蚀剂的效率较低，因而常采用有机缓蚀剂。它们一般是含有 N、S、O 的有机化合物。常用的缓蚀剂有乌洛托品[六次甲基四胺( $\text{CH}_2$ ) $_6\text{N}_4$ ]、B-5(乌洛托品与苯胺的缩合物)、若丁(其主要组分为二邻苯甲基硫脲)等。

不同的缓蚀剂各自对某些金属在特定的温度和浓度范围内才有效，具体需由实验决定。

在有机缓蚀剂中还有一类气相缓蚀剂，它们是一类挥发速率适中的物质，其蒸气能溶解于金属表面的水膜中。当金属制品吸附缓蚀剂后，再用薄膜包起来，就可达到缓蚀的作用。常用的气相缓蚀剂有亚硝酸二环己烷基胺  $[(\text{C}_6\text{H}_{11})_2\text{NH}_2\text{ONO}]$ 、碳酸环己烷基胺  $[(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2)_2\text{CO}_2]$  和亚硝酸二异丙烷基胺  $[(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}_2\text{ONO}]$  等。

有许多有机缓蚀剂能形成吸附膜。它的极性基团(如  $\text{RNH}_2$  中的  $-\text{NH}_2$  基)是亲水性的，而非极性基团(如  $\text{RNH}_2$  中的  $-\text{R}$  基)是亲油性的。在吸附时，它的极性基团吸附于金属表面，而非极性基团则背向金属表面。对于缓蚀剂分子的被吸附机理，主要有两种理论解释，即物理吸附理论和化学吸附理论。

物理吸附主要依靠静电引力。含有氮、硫等元素的有机缓蚀剂在酸性水溶液中能与  $\text{H}^+$  或其他正离子结合。例如，胺类( $\text{RNH}_2$ )或者亚砷类  $\begin{matrix} \text{R}' \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix} \text{S}=\text{O}$  化合物，与  $\text{H}^+$  离子的结合：



这些离子能以单分子层吸附在金属表面，使酸性介质中的  $\text{H}^+$  难以接近金属表面，从而阻碍了金属的腐蚀。

化学吸附是由缓蚀剂分子中极性基团中心原子(如氮、硫等)的未共用电



子对与金属原子形成配价键而引起的。例如，烷基胺 R-NH<sub>2</sub> 在铁表面上的吸附是烷基胺中的氮原子(有未共用电子对)与铁原子以配价键相结合的结果。

## 2. 阴极保护法

阴极保护法就是将被保护的金属作为腐蚀电池的阴极(原电池的正极)或作为电解池的阴极而不受腐蚀。前一种是牺牲阳极(原电池的负极)保护法,后一种是外加电流法。

(1) 牺牲阳极保护法 这是将较活泼金属或其合金连接在被保护的金属上,使形成原电池的方法(见图 4.13)。较活泼金属作为腐蚀电池的阳极而被腐蚀,被保护的金属则得到电子作为阴极而达到保护的目。一般常用的牺牲阳极材料有铝合金、镁合金、锌合金和锌铝镉合金等。

图 4.13 牺牲阳极保护法示意图

牺牲阳极法常用于保护海轮外壳、锅炉和海底设备。牺牲阳极的表面积与被保护金属的表面积应有适当比例。通常前者为被保护金属表面积的 1%~5%左右,分散布于被保护金属的表面。

(2) 外加电流法 这是在外加直流电的作用下,用废钢或石墨等作为阳极,将被保护金属作为电解池的阴极而进行保护的方法。

阴极保护可以单独使用,也可以与涂料防腐法联合使用。后者,当涂料受到损伤或存在微孔时仍能有阴极保护的作用,从而可以延长涂料的使用寿命,又能减小阴极保护电流,减小电能的消耗。

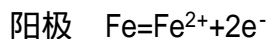
## 选读材料 电抛光、电解加工和非金属电镀

### 电抛光

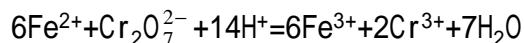
电抛光是金属表面精加工方法之一。用电抛光可获得平滑和有光泽的金属表面。

电抛光的原理是在电解过程中,利用金属表面上凸出部分的溶解速率大于金属表面上凹入部分的溶解速率,从而使金属表面平滑光亮。

电抛光时,将工件(钢铁)作为阳极材料,可用铅板作为阴极材料,在含有磷酸、硫酸和铬酐(CrO<sub>3</sub>)的电解液中进行电解。此时工件(阳极)铁的表面(被)氧化而溶解。



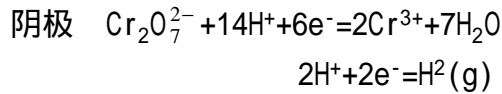
产生的 Fe<sup>2+</sup>离子能与溶液中的 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>(铬酐在酸性介质中形成 Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>)发生氧化还原反应:



生成的 Fe<sup>3+</sup>又进一步与溶液中的磷酸二氢根形成磷酸二氢盐[Fe(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]和硫酸盐[Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]。由于阳极附近盐的浓度不断增加,在金属表面形成一种粘性薄膜(见图 4.14)。这种薄膜的导电性不良,并能使阳极的电极电势代数值增大;同时在金属凹凸不平的表面上粘性薄膜厚薄分布不均匀,凸起部分薄膜较薄,凹入部分薄膜较厚,因而阳极表面各处的电阻有所不同。凸起部分电阻较小,电流密度较大,这样就使凸起部分比凹入部分溶解得较快,于是粗糙的平面逐渐得以平整。这种薄膜还有另一种作用,即在阳极溶解时能

使其表面形成一层氧化物薄膜，使金属处于轻微的钝化状态，因而使阳极溶解不致过快。电抛光时阴极的主要反应为

图 4.14 电抛光形成薄膜示意图



## · 电解加工

电解加工是利用金属在电解液中可以发生阳极溶解的原理，将工件加工成型。就阳极溶解来说，它与电抛光相似。但电抛光时，阳极和阴极之间距离较大(100mm 左右)，电解液在槽中是不流动的，因此，通过的电流密度小，金属去除率低，不能用来明显地改变阳极(工作)的原有形状。

电解加工的装置如图 4.15 所示。电解加工时，工件作为阳极，模件(工具)作为阴极。两极之间保持很小的间隙(0.1 ~ 1mm)，使高速流动的电解液从中通过以达到输送电解液和及时带走电解产物的作用，使阳极金属能较大量地不断溶解，最后成为与阴极模件工作表面相吻合的形状。

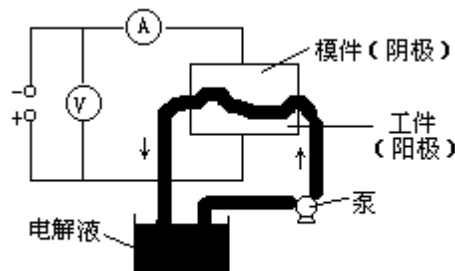


图4.15 电解加工示意图

电解加工成型的过程如图 4.16 所示。图中的细直线表示通过阴极与阳极之间的电流，细直线密集处表示电流密度大。阴极与阳极之间距离最近的地方电阻最小，通过的电流密度最大，所以此处溶解得最快。随着溶解的

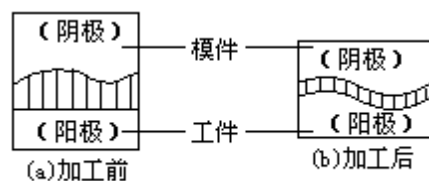
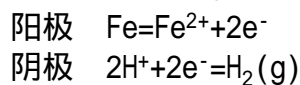


图4.16 电解加工成型示意图

进行，阴极不断地向阳极推进，阴极与阳极之间距离差别逐渐缩小，直到间隙相等，电流密度均匀，此时工件表面形状已与模件工作表面形状吻合。

电解加工过程中，电解液的选择与被加工材料有密切的关系。常用的电解液是 14% ~ 18% NaCl 溶液，适用于大多数黑色金属或合金的电解加工。下面以钢件加工为例，简单表示电解过程中的电极反应：



反应产物  $\text{Fe}^{2+}$  与溶液中  $\text{OH}^-$  结合生成  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，并可进一步被溶解于电解液中的氧气所氧化而生成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 。

电解加工的范围广，能加工高硬度金属或合金以及复杂型面的工件。加

工质量较好,节省工具。但这种方法只能加工能电解的金属材料,精密度只能满足一般要求,模件阴极要根据工件需要设计成专门形状。

## ·非金属电镀

金属的电镀是众所周知的,但在非金属如塑料、陶瓷、玻璃、木材等材料上进行电镀是否有可能呢?目前,在非金属材料上进行电镀已经可以实现,其主要关键是采用化学镀的方法,使非金属表面转变为金属表面,然后再进行一般的电镀,以达到一定的工艺要求。下面简单介绍化学镀的原理。

化学镀是指使用合适的还原剂使镀液中的金属离子还原成金属而沉积在非金属零件表面的一种镀覆工艺。为使金属的沉积过程只发生在非金属零件表面上而不发生在溶液中,就先要将非金属表面进行预处理,使非金属表面具有催化性能。从而使还原剂能在非金属表面的催化作用下进行还原。下面以通常用的ABS工程塑料(见8.3节)化学镀铜为例说明之。

ABS(苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物)在化学镀铜之前,必须进行预处理,主要有下面几步。

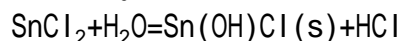
(1)除油 除油的目的是清除表面的污垢,提高镀层的结合力,一般可用碱和有机溶剂等溶液进行除油(见6.4节)。

(2)粗化 粗化的作用是使塑料零件表面呈微观的粗糙不平的状态,以增大镀层与塑料间的接触面。

粗化液的主要组分是由铬酐( $\text{CrO}_3$ )、硫酸、磷酸、重铬酸盐等酸性物质和强氧化剂所组成的。它能与塑料表面的高分子化合物反应而使表面形成凹槽、微孔,使塑料表面变粗糙。粗化液还能使塑料表面的高分子化合物发生断链,使长链变成短链,同时还可能发生氧化、磺化等作用,使表面断链处生成较多的亲水性极性基团如羰基( $\text{>C=O}$ )、羟基( $-\text{OH}$ )、磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )等,而提高表面的亲水性,有利于化学结合,提高镀层与基体的结合力。

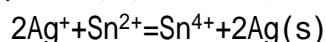
(3)敏化 敏化的作用是在经粗化的零件表面上吸附一层易于氧化的金属离子(如 $\text{Sn}^{2+}$ ),用于还原某一金属离子(如 $\text{Ag}^+$ )。最常用的敏化剂是氯化亚锡的酸性溶液。

经敏化液浸渍过的零件,表面附有一层敏化液。移入清洗槽中时,二价锡盐遇水发生水解作用,可能生成微溶于水的凝胶状的碱式氯化亚锡(见7.2节)薄层,一般厚度为1~200nm。



(4)活化 活化是在镀层表面吸附一层具有催化活性的金属微粒,形成催化中心,使 $\text{Cu}^{2+}$ 能够在这些催化中心上发生还原作用。

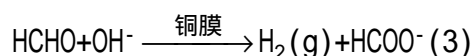
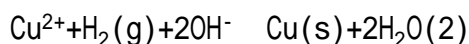
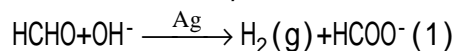
活性处理是将经敏化处理过的零件与具有催化活性的金属(如银、钯等)的化合物(如 $\text{AgNO}_3$ 等)的溶液进行反应。此时零件表面的二价锡离子就将 $\text{Ag}^+$ 离子还原成为金属银微粒,使其紧紧附着在零件的表面上,其反应为



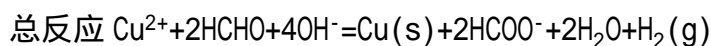
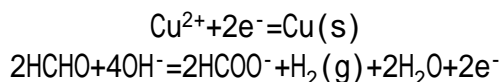
这些金属银微粒具有催化活性,是化学镀的结晶中心。

经过上述处理的零件,其表面已经具有催化活性的金属银粒子。此时将该零件置于含有铜离子及还原剂的水溶液中,使其发生催化还原作用而连续地沉积出金属铜。常用的一种化学镀铜液是由硫酸铜、酒石酸钾钠、氢氧化

钠、甲醛(HCHO)和少量稳定剂组成的，反应可表达如下：



式(1)为以 Ag 微粒作催化剂时的反应。式(2)为使铜离子还原的反应。式(3)为自动催化过程，以已还原的铜膜作为自催化表面。以上反应主要可概括为



物件经化学镀后，表面附着一层厚度为 0.05 ~ 0.2 μm 的金属导电薄层，并不能满足产品在防腐、耐磨、耐热、导电等方面的要求。因此必须再采用常规电镀的方法，镀到所需的厚度。

## 本章小结

**重要的基本概念：**

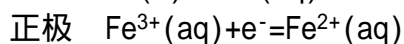
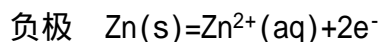
氧化还原半反应式与氧化还原电对；电极电势与标准电极电势；实际分解电压与理论分解电压；超电势；析氢腐蚀、吸氧腐蚀与差异充气腐蚀；缓蚀剂；阴极保护法。

### 4.1 原电池和电极电势

#### 4.1.1 原电池

自发进行的氧化还原反应可以组成原电池而将化学能转变为电能。负极上还原剂失电子进行氧化反应，正极上氧化剂得电子进行还原反应。半反应式中氧化态和相应的还原态物质组成电极，又称为氧化还原电对，如  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 。

原电池可用图式表示，例如  $(-)\text{Zn}|\text{Zn}^{2+}||\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}|\text{Pt}(+)$ ，对应的电极反应为



#### 4.1.2 电极电势

标准电极电势是以标准氢电极的电极电势  $\varphi^\theta(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$  作为比较标准的相对值。

#### 4.1.3 原电池的电动势与电池反应的摩尔吉布斯函数变

$${}_rG_m = -nFE \quad \text{及} \quad {}_rG_m^\theta = -nFE^\theta \quad (4.1)$$

式中 F 叫做法拉第常数，其值为  $96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 4.1.4 浓度的影响和能斯特方程式

对于电池反应  $\text{A}(\text{aq}) + b\text{B}(\text{aq}) = g\text{G}(\text{aq}) + d\text{D}(\text{aq})$ ，在 298.15K 时的电动势为

$$E = E^\theta - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{G})/c^\theta\}^g \{c(\text{D})/c^\theta\}^d}{\{c(\text{A})/c^\theta\}^a \{c(\text{B})/c^\theta\}^b} \quad (4.2)$$

对于氧化还原半反应  $a(\text{氧化态}) + ne^- = b(\text{还原态})$ ，在 298.15K 时的电极电势为

$$\varphi = \varphi^\theta + \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{氧化态})/c^\theta\}^a}{\{c(\text{还原态})/c^\theta\}^b}$$

或

$$\varphi = \varphi^\theta - \frac{0.05917\text{V}}{n} \lg \frac{\{c(\text{还原态})/c^\theta\}^b}{\{c(\text{氧化态})/c^\theta\}^a} \quad (4.3)$$

式(4.2)和(4.3)叫做能斯特方程式(298.15K 时)。

注意：(1)若组成氧化还原电对的物质是气体，则用相对压力( $p/p^\theta$ )表示。

对于金属或  $H_2$  电对来说，当氧化态物质金属正离子或  $H^+$  浓度减小时，电极电势代数值减小，而使金属单质或氢气的还原性增强；对于一些非金属来说，则当还原态物质非金属负离子浓度减小时，电极电势代数值增大，而使非金属单质的氧化性增强。

(2)对于有  $H_2$  或  $OH^-$  参加的氧化还原反应，介质的酸碱性对电极电势有较大影响，在计算时也应根据反应式或半反应式把  $H^+$  或  $OH^-$  列入能斯特方程式中。

## 4.2 电极电势的应用

### 4.2.1 氧化剂和还原剂相对强弱的比较

电极电势代数值越小，则该电对中的还原态物质是越强的还原剂；电极电势代数值越大，则该电对中的氧化态物质是越强的氧化剂。

### 4.2.2 氧化还原反应方向的判断

电极电势代数值较大的氧化态物质与电极电势代数值较小的还原态物质发生的氧化还原反应能自发进行。即  $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$ ，相当于  $\Delta_r G_m < 0$ 。

### 4.2.3 氧化还原反应进行程度的衡量

氧化还原反应在达到平衡时进行的程度可由标准平衡常数  $K$  的大小反映出来。在 298.15K 时，根据：

$$\lg K^\theta = \frac{nE^\theta}{0.05917\text{V}} \quad (4.4)$$

只要知道由该氧化还原反应组成原电池的标准电动势，就可以计算标准平衡常数  $K$ 。

### 4.2.4 化学电源

化学电源是采用还原剂作负极，氧化剂作正极，在一定介质条件下，利用自发进行的氧化还原反应发电的装置。最常用的锌锰干电池、铅蓄电池是酸性电池；镉镍蓄电池是碱性电池，应用于小型装置的有锌汞电池等。燃料电池是通过电池的形式将燃料直接氧化而发电的一种化学电源。

## 4.3 电解

### 4.3.1 分解电压和超电势

电解池中能使电解顺利进行的最低电压为实际分解电压。由电解产物所形成的原电池产生的反电动势就是理论分解电压。实际分解电压与理论分解电压的差异主要是由电极的极化所引起的。电解时，实际分解电压与理论分解电压之差(在消除因电阻所引起的电压降和浓差极化的情况下)称为超电压。电解池的超电压可认为是阴极上超电势与阳极上超电势之和。超电势恒为正值。

### 4.3.2 电解池中两极的电解产物

对于简单盐类水溶液，电极产物的一般情况如下：

阴极：析出电势代数值大的氧化态物质首先在阴极得电子而放电。由于  $H^+$  的超电势较大，且一般情况下  $H^+$  浓度较小，使  $H^+$  的析出电势可小于  $-1.0V$ ，致使  $Zn^{2+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  等金属离子都先于  $H^+$ ，被还原为金属析出 ( $Na^+$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Al^{3+}$  等在水溶液中不会被还原)。

阳极：析出电势代数值小的还原态物质首先在阳极失去电子而放电。由于  $OH^-$  的实际析出电势可大于  $1.7V$ ，致使阳极放电先后次序为：可溶性金属 (如  $Zn$ 、 $Cu$ ) 阳极；简单离子  $S^{2-}$ 、 $Br^-$ 、 $Cl^-$ ； $OH^-$ ； $SO_4^{2-}$  难被氧化。

### 4.3.3 电解的应用

1. 电镀 被镀零件作为阴极材料。
2. 阳极氧化 如铝或铝合金工件作为阳极材料。
3. 电刷镀 用镀笔作阳极，工件作阴极、并在操作中不断旋转。

### 4.4 金属的腐蚀及其防止

金属的腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两大类。化学腐蚀是金属与腐蚀性干燥气体或在有机物中单纯发生了化学反应而形成的；而电化学腐蚀则是在 (潮湿) 空气、电解质溶液或海水、河水等中发生的，因而形成了腐蚀电池。一般金属在大气中、甚至酸性不太强的水膜中的腐蚀主要是吸氧腐蚀，差异充气腐蚀实质上也是吸氧腐蚀 (吸氧浓差腐蚀)。

金属的防腐方法主要有组成合金法、保护层法、缓蚀剂法和阴极保护法。缓蚀剂法是在腐蚀介质中加入少量能大大减慢腐蚀速率的物质 (可分为无机缓蚀剂和有机缓蚀剂) 来防止腐蚀的方法，阴极保护法是用电化学方法把被保护金属作为腐蚀电池的阴极 (正极) 或电解池的阴极而达到防腐的方法。

## 复习思考题

1. 什么是氧化还原的半反应式？原电池的电极反应与氧化还原半反应式的对应关系如何？

2. 如何用图式表示原电池？

3. 什么叫做标准电极电势？标准电极电势的正负号是怎么确定的？

4. 怎样利用电极电势来决定原电池的正、负极，并计算原电池的电动势？

5. 原电池的电动势与离子浓度的关系如何？电极电势与离子浓度的关系如何？

6. 查阅标准电极电势表时，如何理解既要注意价态 (氧化值)，又要注意物质的具体存在形式和介质条件。

7. 怎样理解介质的酸性增强， $KMnO_4$  的电极电势代数值增大、氧化性增强？

8. 同一种金属及其盐溶液能否组成原电池？试举出两种不同情况的例子。

9. 判断氧化还原反应进行方向的原则是什么？什么情况下必须用  $\varphi$  值？什么情况下可以用  $\varphi^\theta$  值？

10. 试从有关电对的电极电势 (如  $\varphi (Sn^{2+}/Sn)$ 、 $\varphi (Sn^{4+}/Sn^{2+})$  及  $\varphi (O_2/H_2O)$ )，说明为什么常在  $SnCl_2$  溶液加入少量纯锡粒以防止  $Sn^{2+}$  被空气 ( $O_2$ )

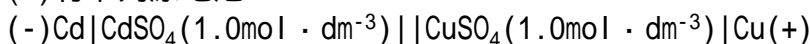
氧化？

11. 判断氧化还原反应进行程度的原则是什么？与  $E$  有关，还是只与  $E$  有关？
12. 由标准锌半电池和标准铜半电池组成原电池：  
(-)Zn|ZnSO<sub>4</sub>(1mol·dm<sup>-3</sup>)||CuSO<sub>4</sub>(1mol·dm<sup>-3</sup>)|Cu(+)  
(1) 改变下列条件对原电池电动势有何影响？  
(a) 增加 ZnSO<sub>4</sub> 溶液的浓度；  
(b) 在 ZnSO<sub>4</sub> 溶液中加入过量的 NaOH；  
(c) 增加铜片的电极表面积；  
(d) 在 CuSO<sub>4</sub> 溶液中加入 H<sub>2</sub>S。  
(2) 当铜锌原电池工作半小时以后，原电池的电动势是否会发生变化？为什么？
13. 试分别写出铅蓄电池和镉镍蓄电池在放电时的两极反应。
14. 燃料电池的组成有何特点？试写出氢-氧燃料电池的两极反应及电池总反应式。
15. 原电池和电解池在结构和原理上各有何特点？各举一例说明(从电极名称、电极反应、电子流方向等方面进行比较)。
16. 实际分解电压为什么高于理论分解电压？简单说明超电压或超电势的概念。
17. H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> 电对的电极电势代数值往往比 Zn<sup>2+</sup>/Zn 电对的或 Fe<sup>2+</sup>/Fe 电对的要大，为什么电解锌盐或亚铁盐溶液时在阴极常得到金属锌或金属铁？
18. 用电解法精炼铜，以硫酸铜为电解液，粗铜为阳极，精铜在阴极析出。试说明通过此电解法可以除去粗铜中的 Ag、Au、Pb、Ni、Fe、Zn 等杂质的原理。
19. 电镀锌和铝的阳极氧化在原理上有何差别？写出它们的电极反应。
20. 电刷镀有什么特点？它的优点是什么？简单说明之。
21. 通常大气腐蚀主要是析氢腐蚀还是吸氧腐蚀？写出腐蚀电池的电极反应。
22. 防止金属腐蚀的方法主要有哪些？各根据什么原理？

## 习题

1. 是非题(对的在括号内填“+”，错的填“-”号)
  - (1) 取两根铜棒，将一根插入盛有 0.1mol·dm<sup>-3</sup>CuSO<sub>4</sub> 溶液的烧杯中，另一根插入盛有 1mol·dm<sup>-3</sup>CuSO<sub>4</sub> 溶液的烧杯中，并用盐桥将两只烧杯中的溶液连结起来，可以组成一个浓差原电池。 ( )
  - (2) 金属铁可以置换 Cu<sup>2+</sup>，因此三氯化铁不能与金属铜反应。 ( )
  - (3) 电动势  $E$  (或电极电势  $\varphi$ ) 的数值与反应式(或半反应式)的写法无关，而标准平衡常数  $K$  的数据，随反应式的写法(即化学计量数不同)而变。 ( )
  - (4) 钢铁在大气的中性或弱酸性水膜中主要发生吸氧腐蚀，只有在酸性较强的水膜中才主要发生析氢腐蚀。 ( )

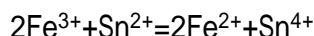
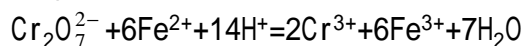
(5)有下列原电池：



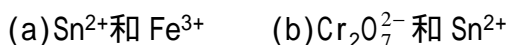
若往  $\text{CdSO}_4$  溶液中加入少量  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,或往  $\text{CuSO}_4$  溶液中加入少量  $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  晶体,都会使原电池的电动势变小。( )

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

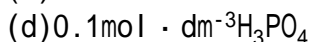
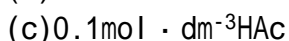
(1)在标准条件下,下列反应均向正方向进行:



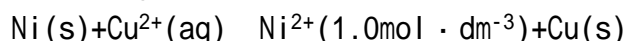
它们中间最强的氧化剂和最强的还原剂是\_\_\_\_\_。



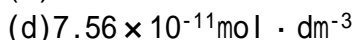
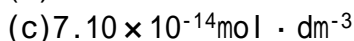
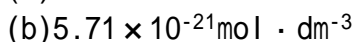
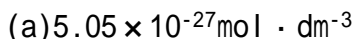
(2)有一个原电池由两个氢电极组成,其中有一个是标准氢电极,为了得到最大的电动势,另一个电极浸入的酸性溶液[设  $p(\text{H}_2)=101.325\text{kPa}$ ]应为\_\_\_\_\_。



(3)在下列电池反应中



当该原电池的电动势为零时,  $\text{Cu}^{2+}$ 浓度为\_\_\_\_\_。



(4)电镀工艺是将欲镀零件作为电解池的\_\_\_,阳极氧化是将需处理的部件作为电解池的\_\_\_\_\_。



3. 填空题

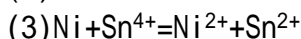
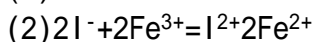
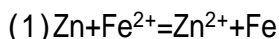
(1)有一种含  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 和  $\text{I}^-$ 的溶液,要使  $\text{I}^-$ 被氧化而  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 不被氧化,则在常用的氧化剂(a)  $\text{KMnO}_4$  酸性溶液, (b)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  酸性溶液, (c) 氯水和 (d)  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  溶液中应选\_\_\_\_\_为最适宜。

(2)有下列原电池

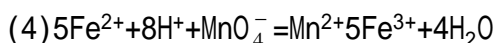
$(-)\text{Pt}|\text{Fe}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})||\text{Fe}^{2+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}), \text{Fe}^{3+}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})|\text{Pt}(+)$  该原电池的负极反应为\_\_\_\_\_, 正极反应为\_\_\_\_\_。

(3)电解含有下列金属离子的盐类水溶液:  $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Ba}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 。\_\_\_\_\_能被还原成金属单质; \_\_\_\_\_不能被还原成金属单质。

4. 写出下列化学方程式的氧化反应及还原反应的半反应式(须配平)。



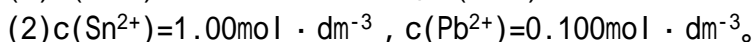
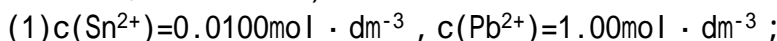




5. 将上题各氧化还原反应组成原电池, 分别用图式表示各原电池。

6. 参见标准电极电势表, 分别选择一种合适的氧化剂, 能够氧化: (1)  $\text{Cl}^-$  成  $\text{Cl}_2$ ; (2)  $\text{Pb}$  成  $\text{Pb}^{2+}$ ; (3)  $\text{Fe}^{2+}$  成  $\text{Fe}^{3+}$ 。再分别选择一种合适的还原剂, 能够还原: (a)  $\text{Fe}^{2+}$  成  $\text{Fe}$ ; (b)  $\text{Ag}^+$  成  $\text{Ag}$ ; (c)  $\text{NO}_2^-$  成  $\text{NO}$ 。

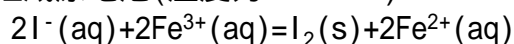
7. 将锡和铅的金属片分别插入含有该金属离子的溶液中并组成原电池(用图式表示, 要注明浓度)。



分别计算原电池的电动势, 写出原电池的两电极反应和电池总反应式。

8. 求反应  $\text{Zn} + \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + \text{Fe}$  在 298.15K 时的标准平衡常数。若将过量极细的锌粉加入  $\text{Fe}^{2+}$  溶液中, 求平衡时  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  浓度对  $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$  浓度的比值?

9. 将下列反应组成原电池(温度为 298.15K):



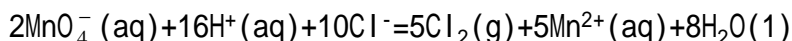
(1) 计算原电池的标准电动势;

(2) 计算反应的标准摩尔吉布斯函数变;

(3) 用图式表示原电池;

(4) 计算  $c(\text{I}^-) = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  以及  $c(\text{Fe}^{3+}) = c(\text{Fe}^{2+})/10$  时, 原电池的电动势。

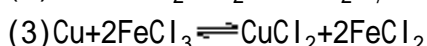
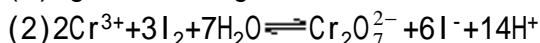
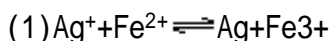
10. 当  $\text{pH} = 5.00$ , 除  $\text{H}^+(\text{aq})$  离子外, 其余有关物质均处于标准条件下时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之。



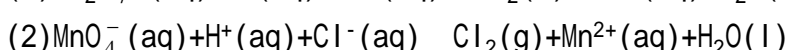
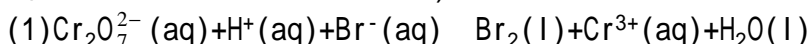
11. 由镍电极和标准氢电极组成原电池。若  $c(\text{Ni}^{2+}) = 0.0100 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 原电池的电动势为 0.315V, 其中镍为负极, 计算镍电极的标准电极电势。

12. 由两个氢电极  $\text{H}_2(101.325\text{kPa}) | \text{H}^+(0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt}$  和  $\text{H}_2(101.325\text{kPa}) | \text{H}^+(x \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}) | \text{Pt}$  组成原电池, 测得该原电池的电动势为 0.016V。若后一电极作为该原电池的正极, 问组成该电极的溶液中  $\text{H}^+$  的浓度  $x$  值为多少?

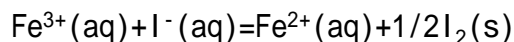
13. 判断下列氧化还原反应进行的方向(设离子浓度均为  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ):



14. 在  $\text{pH} = 4.0$  时, 下列反应能否自发进行? 试通过计算说明之(除  $\text{H}^+$  及  $\text{OH}^-$  外, 其他物质均处于标准条件下)。



15. 计算下列反应的标准平衡常数和所组成的原电池的标准电动势。



又当等体积的  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{Fe}^{3+}$  和  $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{I}^-$  溶液混合后, 会产生什么现象?

16. 由标准钴电极( $\text{Co}^{2+}$ 和  $\text{Co}$  组成)与标准氯电极组成原电池, 测得其电动势为  $1.64\text{V}$ , 此时钴电极为负极。已知  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)=1.36\text{V}$ , 问:

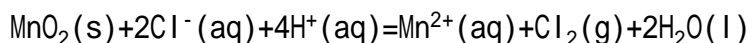
(1) 标准钴电极的电极电势为多少(不查表)?

(2) 此电池反应的方向如何?

(3) 当氯气的压力增大或减小时, 原电池的电动势将发生怎样的变化?

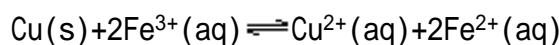
(4) 当  $\text{Co}^{2+}$  的浓度降低到  $0.010\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  时, 原电池的电动势将如何变化? 数值是多少?

17. 从标准电极电势值分析下列反应向哪一方向进行?



实验室中是根据什么原理, 采取什么措施, 利用上述反应制备氯气的?

18. 用图式表示下列反应可能组成的原电池, 并计算反应的标准平衡常数。



19. 用两极反应表示下列物质的主要电解产物。

(1) 电解  $\text{NiSO}_4$  溶液, 阳极用镍, 阴极用铁;

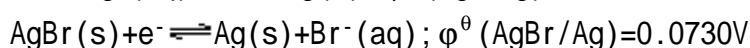
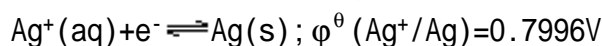
(2) 电解熔融  $\text{MgCl}_2$ , 阳极用石墨, 阴极用铁;

(3) 电解  $\text{KOH}$  溶液, 两极都用铂。

\*20. 电解镍盐溶液, 其中  $c(\text{Ni}^{2+})=0.10\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。如果在阴极上只要  $\text{Ni}$  析出, 而不析出氢气, 计算溶液的最小  $\text{pH}$  值(设氢气在  $\text{Ni}$  上的超电势为  $0.21\text{V}$ )。

21. 分别写出铁在微酸性水膜中, 与铁完全浸没在稀硫酸( $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )中发生腐蚀的两极反应式。

\*22. 已知下列两个电对的标准电极电势如下:



试从  $\varphi^\ominus$  值及能斯特方程式, 计算  $\text{AgBr}$  的溶度积。

\*23. 银不能溶于  $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{HCl}$  溶液, 却可以溶于  $1.0\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  的  $\text{HI}$  溶液, 试通过计算说明之。[提示: 溶解反应为  $2\text{Ag}(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{I}^-(\text{aq}) = 2\text{AgI}(\text{s}) + \text{H}_2(\text{g})$ , 可从  $\varphi^\ominus(\text{Ag}^+/\text{Ag})$  及  $K_{\text{sp}}^\ominus(\text{AgI})$ , 求出  $\varphi^\ominus(\text{AgI}/\text{Ag})$ , 再判别。]

## 第五章 物质结构基础

**内容提要和学习要求** 前几章主要应用化学热力学和化学动力学的概念讨论了物质间进行反应的可能性和现实性，从宏观上表明了各种物质性质的差异。为了深入了解物质的性质及其变化规律的根本原因，还必须进一步研究物质的微观结构。

本章主要讨论电子在核外的运动状态和核外电子分布的一般规律，以及周期系与原子结构的关系；并介绍化学键、分子的空间构型及晶体的基本类型等有关分子结构和晶体结构的基础知识。

本章学习的主要要求可分以下几点：

(1) 联系原子核外电子运动的特征(量子化、波粒二象性、统计性)，了解波函数、四个量子数和电子云的基本概念，了解 s、p、d 波函数和电子云的角度分布示意图。

(2) 掌握周期系元素的原子的核外电子分布的一般规律及其与长式周期表的关系，明确原子(及离子)的外层电子分布和元素按 s、p、d、ds、f 分区的情况。联系原子结构了解元素的某些性质的一般递变情况。

(3) 了解共价键的价键理论的基本要点以及键长、键角和键能的概念。了解分子电偶极矩的概念及其应用于区分极性分子与非极性分子。能联系杂化轨道理论(s-p 型)说明一些典型分子的空间构型。

(4) 在明确化学键、分子间力(以及氢键)的本质及特性的基础上，了解晶体结构及其对物质性质的影响。

### 5.1 氢原子结构的近代概念

在研究原子结构时，首先从研究氢原子结构入手。自氢原子光谱发现后，1913 年丹麦物理学家玻尔(N·Bohr)为了解释这一事实，对原子结构作了设想，他假设原子中电子只能以一固定半径  $r$  绕原子核作圆周运动，同时不辐射能量，只有当电子在不同轨道上发生跃迁时才放出或吸收能量。并运用牛顿力学定律推算了氢原子的轨道半径  $r$  和能量  $E$  以及电子从高能态跃迁至低能态时辐射光的频率  $\nu$ 。它们都与正整数  $n$  有关，可分别表示如下：

$$r = a_0 n^2 \quad (5.1)$$

$$E = -\frac{1312}{n^2} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (5.2)$$

$$\nu = 3.29 \times 10^{15} \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad (5.3)$$

式中  $a_0 = 0.053 \text{ nm}$ ，通常称为玻尔半径， $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ ，称为主量子数， $n_1 < n_2$ 。

玻尔理论成功地解释了氢原子光谱，并提出了原子能级和主量子数  $n$  等重要概念，对光谱学的研究以及近代原子结构的发展作出了一定的贡献。但玻尔理论不能说明多电子原子的光谱，也不能解释原子如何形成分子的化学键本质(例如氢原子形成氢分子的化学键)。这主要是由于诸如原子、电子等

---

玻尔理论及其发展，通常称为旧量子论，除主量子数外，又提出了角量子数、磁量子数和自旋量子数。

微观粒子与宏观物体不同，前者遵循着特有的运动特征和规律，即能量的量子化、波粒二象性和统计性。

### 5.1.1 微观粒子的波、粒二象性

在本世纪初，明确了光既具有波动性，又具有微粒性。1924年，德布罗衣(deBroglie)在这一事实的启发下，提出了具有静止质量的微观粒子(如电子)也具有波粒二象性的特征，并预言微观粒子的波长  $\lambda$  和质量  $m$ 、运动速率  $v$  可通过普朗克常数  $h(6.625 \times 10^{34} \text{J} \cdot \text{S})$  联系起来：

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (5.4)$$

例如，对于电子，其质量为  $9.1 \times 10^{-31} \text{kg}$ ，若电子的运动速率为  $1.0 \times 10^6 \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ，则通过式(5.4)可求得其波长为  $0.73 \text{nm}$ ，这与其直径(约  $10^{-6} \text{nm}$ )相比，显示出明显的波动特征。相反地，对于宏观物体，因其质量大，它们所显示的波动性是极其微弱的，通常可不予考虑。

德布罗衣的预言被电子衍射实验所证实。1927年，毕柏曼等人以极弱的电子束通过金属箔使发生衍射，实验中电子几乎是一个一个地通过金属箔。如果实验时间较短，则在照相底片上出现若干似乎是不规则分布的感光点[见图 5.1(a)]，这表明电子显粒子性。若实验时间较长，则底片上就形成了衍射环纹[见图 5.1(b)]，显示出了电子的波动性，这说明了就一个微粒(电子)的一次行为来说，显然不能确定它究竟要落在哪一点，但若重复进行许多次相同的实验，则就能显示出电子在空间位置上出现衍射环纹的规律。所以电子的波动性是电子无数次行为的统计结果。从所得衍射图像可知，衍射强度大的区域表示电子出现的次数多，即电子出现的几率较大；衍射强度较小的区域表示电子出现次数少，即电子出现的几率较小。衍射强度是物质波强度的一种反映。统计解释认为，在空间任一点物质波的强度与微粒出现的几率密度成正比。因此电子等物质波是具有统计性的几率波。它与由于介质振动引起的机械波(例如常见的水波)有所不同。

图 5.1 华柏曼等的电子衍射实验结果示意图

### 5.1.2 波函数

既然微观粒子的波是一种几率波，根据量子力学原理，微观粒子在空间某特定位置上出现的几率大小可用波函数平方的数值来衡量。因此要描写微观粒子的运动状态，必需寻找各种条件下的波函数。下面先讨论波函数。

波函数不是一个具体的数值，而是用空间坐标(如  $x$ 、 $y$ 、 $z$ )来描写波的数学函数式，以表征原子中电子的运动状态，所以习惯上将波函数称为原子轨道。若设法将代表电子不同运动状态的各种波函数与空间坐标的关系用图的形式表示出来，还可得到各种波的图形。

氢原子中代表电子运动状态的波函数可以通过求解薛定谔

(E.Schrödinger)方程 而得到,但求解过程很复杂,下面只介绍求解所得到的一些重要概念。

### 1. 波函数和量子数

求解薛定谔方程不仅可得到氢原子中电子的能量  $E$  与主量子数  $n$  有关的以及式(5.2)相同的计算公式,而且可以自然地导出主量子数  $n$ 、角量子数  $l$  和磁量子数  $m$ 。或者说,求解结果表明,波函数的具体表达式与上述三个量子数有关。现简单介绍三个量子数于下。

(1)主量子数  $n$  可取的数值为  $1, 2, 3, 4, \dots$ 。它是确定电子离核远近(平均距离)和能级的主要参数, $n$  值越大,表示电子离核的平均距离越远,所处状态的能级越高。

(2)角量子数  $l$  可取的数值为  $0, 1, 2, \dots, (n-1)$ , 共可取  $n$  个数。 $l$  的数值受  $n$  的数值限制,例如,当  $n=1$  时, $l$  只可取  $0$  一个数值;当  $n=2$  时, $l$  可取  $0$  和  $1$  两个数值;当  $n=3$  和  $4$  时, $l$  分别可取  $0, 1, 2$  三个数值和  $0, 1, 2, 3$  四个数值。 $l$  值基本上反映了波函数即习惯上称为原子轨道(或简称轨道)的形状。 $l=0, 1, 2, 3$  的轨道分别称为  $s, p, d, f$  轨道。

(3)磁量子数  $m$  可取的数值为  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm l$ , 共可取  $(2l+1)$  个数值, $m$  的数值受  $l$  数值的限制,例如,当  $l=0, 1, 2, 3$  时, $m$  依次可取  $1, 3, 5, 7$  个数值。 $m$  值基本上反映波函数(轨道)的空间取向。

当三个量子数的各自数值一定时,波函数的函数式也就随之而确定。例如,当  $n=1$  时, $l$  只可取  $0, m$  也只可取  $0$  一个数值。 $n, l, m$  三个量子数组合形式有一种即  $(1, 0, 0)$ , 此时波函数的函数式也只有一种,即氢原子基态波函数(见式 5.6);当  $n=2, 3, 4$  时, $n, l, m$  三个量子数组合的形式依次有  $4, 9, 16$  种,并可得到相应数目的波函数或原子轨道。

氢原子轨道与  $n, l, m$  三个量子数的关系列于表 5.1 中。

除上述确定轨道运动状态的三个量子数以外,量子力学中还引入第四个量子数,习惯上称为自旋量子数  $m_s$  (这原是从研究原

表 5.1 氢原子轨道与三个量子数的关系

$n$	$l$	$m$	轨道名称	轨道数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	}4
2	1	$0, \pm 1$	2p	
3	0	0	3s	}9
3	1	$0, \pm 1$	3p	
3	2	$0, \pm 1, \pm 2$	3d	
4	0	0	4s	}16
4	1	$0, \pm 1$	4p	
4	2	$0, \pm 1, \pm 2$	4d	
4	3	$0, \pm 1, \pm 2, \pm 3$	4f	

子光谱线的精细结构中提出来的)。虽然从量子力学的观点来看,电子并不存

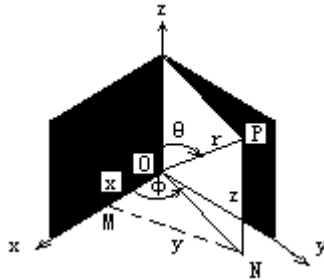
---

简单地薛定谔方程是一个如下的二阶偏微分方程: 式中  $\psi$  为电子的波函数, $m$  为电子的质量, $E$  为电子的总能量, $V$  为电子的势能。对氢原子来说,电子的势能为  $-\frac{e^2}{r}$ ,  $e$  为电子的电荷, $r$  为电子与核之间的距离。某些求解的结果可见表 5.2。

在像地球那样绕自身轴而旋转的经典的自旋概念,  $m_s$  有两个值  $\left(+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}\right)$ , 通常可用向上和向下的箭头(“↑” “↓”)来表示电子的两种所谓自旋状态。两个电子处于不同的所谓自旋状态叫做自旋反平行, 可用符号“↑↓”或“↓↑”表示; 处于相同的所谓自旋状态叫做自旋平行, 可以用符号“↑↑”或“↓↓”表示。

综上所述, 电子在核外运动可以用四个量子数来确定。

## 2. 波函数(原子轨道)的角度分布图



对空间一点的位置, 除可用直角坐标  $x$ 、 $y$ 、 $z$  来描述外, 还可用球坐标  $r$ 、 $\theta$ 、 $\phi$  来表示。代表原子中电子运动状态的波函数以球坐标  $(r, \theta, \phi)$  表示更为合理, 同时也便于薛定谔方程的求解。

从图 5.2, 可得直角坐标和球标的转换关系如下:

$$\begin{aligned} x &= r \sin \theta \cos \phi \\ y &= r \sin \theta \sin \phi \\ z &= r \cos \theta \end{aligned}$$

经坐标系变换后以直角坐标描述的波函数  $\psi(x, y, z)$  转化为以球坐标描述的波函数  $\psi(r, \theta, \phi)$  (见表 5.2)。在数学上又可将氢原子的  $\psi(r, \theta, \phi)$  分解成两部分:

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r) \cdot Y(\theta, \phi) \quad (5.5)$$

式中,  $R(r)$  表示波函数的径向部分, 它是变量  $r$  即电子离核距离的函数;  $Y(\theta, \phi)$  表示波函数的角度部分, 它是两个角度变量  $\theta$  和  $\phi$  的函数。

表 5.2 氢原子的波函数 ( $a_0$ =玻尔半径)

轨道	$\Psi(r, \theta, \phi)$	$R(r)$	$Y(\theta, \phi)$
1s	$\sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2s	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{8a_0^3}} (2 - \frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$
2pz	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \cos\theta$	$\sqrt{\frac{1}{24a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0}$	$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$
2px	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin\theta \cos\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \cos\phi$
2py	$\frac{1}{4} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} (\frac{r}{a_0}) e^{-r/2a_0} \sin\theta \sin\phi$		$\sqrt{\frac{3}{4\pi}} \sin\theta \sin\phi$

例如，氢原子基态波函数可分为以下两部分：

$$\Psi_{1s} = \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} e^{-r/a_0} = R_{1s} \cdot Y_{1s} = 2\sqrt{\frac{1}{a_0^3}} e^{-r/a_0} \cdot \sqrt{\frac{1}{4\pi}} \quad (5.6)$$

若将波函数的角度部分  $Y(\theta, \phi)$  随  $\theta, \phi$  角而变化的规律以球坐标作图，可以获得波函数或原子轨道的角度分布图，如图 5.3 所示。现举例说明如下。

图 5.3 s、p、d 原子轨道角度分布立体示意图

所有 s 轨道波函数的角度部分都和 1s 轨道的相同，其值为

$$Y_s = \sqrt{\frac{1}{4\pi}}$$

它是一个与角度 ( $\theta, \phi$ ) 无关的常数，所以它的角度分布图是一个以半径为  $\sqrt{\frac{1}{4\pi}}$  的球面 (见图 5.3)。

又如所有的  $p_z$  轨道波函数的角度部分为

$$Y_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$$

$Y_{pz}$  值随  $\theta$  角的大小而改变，若以球坐标按  $Y_{pz}$  作图，可得两个相切于原点的球面 (见图 5.3)，即为  $p_z$  轨道的角度分布图。

$p_z$  轨道角度分布图的画法如下：

根据  $Y_{pz} = \sqrt{\frac{3}{4\pi}} \cos\theta$ ，先列出不同  $\theta$  时的  $Y_{pz}$  值，如下表所示：

	0°	30°	60°	90°	120°	150°	180°
cos	1.00	0.87	0.80	0	-0.50	0.87	-1.00
$Y_{pz}$	0.49	0.42	0.24	0	-0.24	-0.42	-0.49

再从原点出发，引出不同  $\theta$  时的直线，并令直线的长度等于相应角时的  $Y_{pz}$

值。例如， $\theta = 30^\circ$  时， $Y_{pz}$  值为 0.42，在该角度的直线上量取 0.42 个单位的线段，并标出端点。连接不同  $\theta$  角时线段的端点，就可以得到如图 (5.4) 所示的两个相切于原点的圆。因  $Y_{pz}$  值与  $\phi$  角无关，可将该圆绕 z 轴旋转  $180^\circ$ ，可得两个相切的球面 (见图 5.3)。

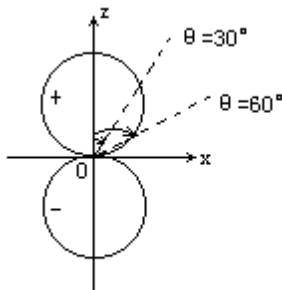


图5.4  $P_z$  原子轨道的角度分布示意图

图中球面上每点至原点的距离，代表在该角度上  $Y_{pz}$  数值的大小；正、负号表示波函数角度部分  $Y_{pz}$  在这些角度上为正值或负值。整个球面表示  $Y_{pz}$  随  $\theta$  和  $\phi$  角变化的规律。

由于在 z 轴上  $\theta$  角为  $0^\circ$ ， $\cos \theta = 1$ ，所以  $Y_{pz}$  在沿 z 轴的方向出现极大值，也就是说  $p_z$  轨道的极大值沿 z 轴取向。从图 5.3 看到 3 个 p 轨道角度分布的形状相同，只是空间取向不同。它们的极大值分别沿 x、y、z 三个轴取向，所以三种轨道分别称为  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  轨道。

五种 d 轨道的角度分布图中， $d_{z^2}$  和  $d_{x^2-y^2}$  等两种轨道  $Y$  的极大值都在沿 z 轴和 x、y 轴的方向上， $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  等三种轨道  $Y$  的极大值都在沿两个轴间 (x 和 y、y 和 z、x 和 z)  $45^\circ$  夹角的方向上。除  $d_{z^2}$  轨道外，其余四种轨道的角度分布图的形状相同，只是空间取向不同 (见图 5.3)。

上述这些原子轨道的角度分布图在化学键的形成中有着重要意义。

### 5.1.3 电子云

#### 1. 电子云与几率密度

波函数 ( $\psi$ ) 本身虽不能与任何可以观察的物理量相联系，但波函数平方 ( $\psi^2$ ) 可以反映电子在空间某位置上单位体积内出现的几率大小，即几率密度。这又如何来理解呢？

电子与光子一样具有二象性，所以可再以光波的情况作比较。从光的波动性分析，光的强度与光波的振幅平方成正比；从光的粒子性来考虑，光的强度与光子密度成正比。若将波动性和微粒性统一起来，则光的振幅平方与光子密度成正比。把这个概念移用过来，电子波的波函数平方 ( $\psi^2$ ) 与电子出现的几率密度就有着正比关系。若以  $\rho$  为电子出现的几率密度，则

$$\psi^2 \propto \rho$$

因而认为波函数的平方 ( $\psi^2$ ) 可用来反映电子在空间某位置上单位体积内出现的几率大小，即出现的几率密度。例如，按式 (5.6) 可以写出氢原子基态的波函数即  $1s$  的平方 (几率密度) 形式为

$$\psi_{1s}^2 = \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \quad (5.7)$$



式(5.7)表明 1s 电子在核外出现的几率密度是电子离核的距离  $r$  的函数。 $r$  越小,即电子离核越近,出现的几率密度越大;反之, $r$  越大,电子离核越远,则几率密度越小。若以黑点的疏密程度来表示空间各点的几率密度的大小,则  $r^2$  大的地方,黑点较密,表示电子出现的几率密度较大; $r^2$  小的地方,黑点较疏,表示电子出现的几率密度较小。这种以黑点的疏密表示几率密度分布的图形叫做电子云。氢原子基态电子云呈球形(见图 5.5)。应当注意,对于氢原子来说,只有 1 个电子,图中黑点的数目并不代表电子的数目,而只代表 1 个电子在瞬间出现的那些可能的位置。

当氢原子处于激发态时,也可以按上述规则画出各种电子云的图形,例如 2s、2p、3s3p、3d、...,但要复杂得多。为了使问题简化,也可以分别从两个不同的侧面来反映电子云,即画出电子云的径向分布图和角度分布图。

图 5.5 氢原子 1s 电子云

### 2. 电子云角度分布图

电子云的角度分布图是波函数角度部分平方( $Y^2$ )随  $\theta$ 、 $\phi$  角变化关系的图形(见图 5.6)其画法与波函数角度分布图相似。这种图形反映了电子出现在核外各个方向上几率密度的分布规律;其特征如下:

(1)从外形上观看到 s、p、d 电子云角度分布图的形状与波函数角度分布图相似,但 p、d 电子云角度分布图稍“瘦”些。

(2)波函数角度分布图中有正、负之分,而电子云角度分布图则无正、负号。

电子云角度分布图和波函数角度分布图都只与  $l$ 、 $m$  两个量子数有关,而与主量子数  $n$  无关。

电子云角度分布图只能反映出电子在空间不同角度所出现的几率密度,并不反映电子出现几率离核远近的关系,反映后一关系的图形是电子云的径向分布图。

图 5.6 s、p、d 电子云角度分布立体示意图

### 3. 电子云径向分布图

电子云径向分布图通常是反映在半径为  $r$ (即电子离核的距离)、厚度为  $dr$  的球壳中,电子出现的几率( $4\pi r^2R^2dr$  或  $r^2R^2dr$ )的大小。 $4\pi r^2R^2$  或  $r^2R^2$  的数值越大表示电子在该球壳中出现的几率也越大,但这种图形只能反映电子出现几率的大小与离核远近的关系,不能反映几率与角度的关系。

从电子云的径向分布图(见图 5.7)可以看出,当主量子数增大时,例如,从 1s、2s 到 3s 轨道,电子离核的平均距离越来越远。当主量子数相同而角量子数增大时,例如 3s、3p、3d 这 3 个轨道电子离核的平均距离则较为接近。所以习惯上将  $n$  相同的轨道合并称为一电子层,在同一电子层中将  $l$  相同的轨道合并称为一电子亚层。

顺便指出,上述电子云的角度分布和径向分布的图形都只是反映电子云的两个侧面。氢原子的 1s、2p、3d 电子云的完整形状如图 5.8 所示。

图 5.8 氢原子的 1s、2p、3d 电子云的示意图

## 5.2 多电子原子结构和周期系

在已发现的 109 种元素中，除氢以外的原子都属于多电子原子。在多电子原子中，电子不仅受原子核的吸引，而且还存在着电子之间的相互排斥，作用于电子上的核电荷数以及原子轨道的能级也远比氢原子中的要复杂。

### 5.2.1 多电子原子轨道的能级

氢原子轨道的能量决定于主量子数  $n$ ，在多电子原子中，轨道能量除决定于主量子数  $n$  以外，还与角量子数  $l$  有关。根据光谱实验结果，可归纳出以下三条规律。

(1) 当角量子数  $l$  相同时，随着主量子数  $n$  值的增大，轨道能量升高。例如， $E_{1s} < E_{2s} < E_{3s}$  等。

(2) 当主量子数  $n$  相同时，随着角量子数  $l$  值的增大轨道能量升高。例如， $E_{ns} < E_{np} < E_{nd} < E_{nf}$ 。

(3) 当主量子数和角量子数都不同时，有时出现能级交错现象。例如，在某些元素中， $E_{4s} < E_{3d}$ ， $E_{5s} < E_{4d}$  等。

图 5.9 原子轨道的能级与原子序数的关系示意图

影响多电子原子能级的因素较复杂，随着原子序数的递增各元素原子轨道的能级还会发生变化。

从图 5.9 可以看出自 7 号元素氮(N)开始至 20 号元素钙(Ca)，它们的 3d 轨道能量高于 4s 轨道能量，出现了交错现象。从 21 号元素钪(Sc)开始，3d 能量急剧下降，出现了 3d 轨道能量又低于 4s 轨道能量。由此可知 3d 和 4s 轨道能级交错并不发生在所有元素之中。其余如 4d 和 5s、5d 和 6s 等轨道也有类似情况。

### 5.2.2 核外电子分布和周期系

#### 1. 核外电子分布的三个原理

原子中电子的分布可根据光谱数据来确定，如表 5.3 所列。各元素原子中电子的分布规律基本上遵循三个原理，即泡利(Pauli)不相容原理、最低能量原理以及洪德(Hund)规则。

泡利不相容原理指的是一个原子中不可能有四个量子数完全相同的两个电子。它解决了每一个原子轨道或电子层中可容纳的电子数。

最低能量原理则表明核外电子分布将尽可能优先占据能级较低的轨道，以使系统能量处于最低。它解决了  $n$  或  $l$  值不同的轨道中，电子的分布规律。为了表达或书写周期系中元素原子的电子分布形式，鲍林(L. Pauling)提出了多电子原子轨道的所谓近似能级高低顺序： $1s$ ； $2s$ ， $2p$ ； $3s$ ， $3p$ ； $4s$ ， $3d$ ， $4p$ ； $5s$ ， $4d$ ， $5p$ ； $6s$ ， $4f$ ， $5d$ ， $6p$ ； $7s$ ， $5f$ ...。它们反映了长式周期系中各元素原子中电子的一般分布规律：

$$\begin{array}{ll} 1s^1 & 1s^2 \\ 2s1^{-2} & 2p^{1-6} \end{array}$$



续表

周 期	原 子 序 数	元 素 符 号	电 子 层															
			K		L		M		N		O		P		Q			
			1s	2s	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
4	31	Ga	2	2 6	2 6	10	2 1											
	32	Ge	2	2 6	2 6	10	2 2											
	33	As	2	2 6	2 6	10	2 3											
	34	Se	2	2 6	2 6	10	2 4											
	35	Br	2	2 6	2 6	10	2 5											
	36	Kr	2	2 6	2 6	10	2 6											
5	37	Rb	2	2 6	2 6	10	2 6			1								
	38	Sr	2	2 6	2 6	10	2 6			2								
	39	Y	2	2 6	2 6	10	2 6	1		2								
	40	Zr	2	2 6	2 6	10	2 6	2		2								
	41	Nb	2	2 6	2 6	10	2 6	3		1								
	42	Mo	2	2 6	2 6	10	2 6	4		1								
	43	Tc	2	2 6	2 6	10	2 6	5		2								
	44	Ru	2	2 6	2 6	10	2 6	6		1								
	45	Rh	2	2 6	2 6	10	2 6	7		1								
	46	Pd	2	2 6	2 6	10	2 6	8										
	47	Ag	2	2 6	2 6	10	2 6	10		1								
	48	Cd	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2								
	49	In	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 1								
	50	Sn	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 2								
	51	Sb	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 3								
	52	Te	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 4								
	53	I	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 5								
	54	Xe	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 6								
6	55	Cs	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 6				1				
	56	Ba	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 6				2				
	57	La	2	2 6	2 6	10	2 6	10		2 6	1			2				
	58	Ce	2	2 6	2 6	10	2 6	10 1		2 6	1			2				
	59	Pr	2	2 6	2 6	10	2 6	10 3		2 6				2				
	60	Nd	2	2 6	2 6	10	2 6	10 4		2 6				2				

续表

周 期	原 子 序 数	元素符号	电 子 层															
			K		L		M		N		O		P		Q			
			1s	2s	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
6	61	Pm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	5	2 6				2				
	62	Sm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	6	2 6				2				
	63	Eu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	7	2 6				2				
	64	Gd	2	2 6	2 6	10	2 6	10	7	2 6	1			2				
	65	Td	2	2 6	2 6	10	2 6	10	9	2 6				2				
	66	Dy	2	2 6	2 6	10	2 6	10	10	2 6				2				
	67	Ho	2	2 6	2 6	10	2 6	10	11	2 6				2				
	68	Er	2	2 6	2 6	10	2 6	10	12	2 6				2				
	69	Tm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	13	2 6				2				
	70	Yb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6				2				
	71	Lu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	1			2				
	72	Hf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	2			2				
	73	Ta	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	3			2				
	74	W	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	4			2				
	75	Re	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	5			2				
	76	Os	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	6			2				
	77	Ir	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	7			2				
	78	Pt	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	9			1				
	79	Au	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			1				
	80	Hg	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2				
6	81	Tl	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	1			
	82	Pb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	2			
	83	Bi	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	3			
	84	Po	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	4			
	85	At	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	5			
	86	Rn	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	6			
7	87	Fr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	6			1
	88	Ra	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	6			2
	89	Ac	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2	6	1		2

续表

周 期	原 子 序 数	元素符号	电 子 层															
			K		L		M		N		O		P		Q			
			1s	2s	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
7	90	Tb	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10			2 6	2			2
	91	Pa	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	2		2 6	1			2
	92	U	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	3		2 6	1			2
	93	Np	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	4		2 6	1			2
	94	Pu	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	6		2 6				2
	95	Am	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	7		2 6				2
	96	Cm	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	7		2 6	1			2
	97	Bk	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	9		2 6				2
	98	Cf	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	10		2 6				2
	99	Es	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	11		2 6				2
	100	Md	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	12		2 6				2
	101	No	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	13		2 6				2
	102	Lr	2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6				2
	103		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	1			2
	104		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	2			2
	105		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	3			2
	106		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	4			2
107		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	5			2	
108		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	6			2	
109		2	2 6	2 6	10	2 6	10	14	2 6	10	14		2 6	7			2	

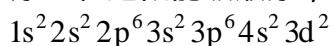
\* 单框中的元素 过渡元素；双框中的元素 镧系或锕系元素。

洪德规则说明处于主量子数和角量子数都相同的轨道中的电子，总是先占据磁量子数不同的轨道，而且自旋量子数相同，即自旋平行。它解决了  $n$ 、 $l$  值相同的轨道中，电子的分布规律。

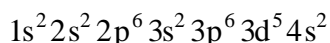
按上述电子分布的三个基本原理和近似能级顺序，可以写出大多数元素原子的电子分布式。

## 2. 核外电子分布式和外层电子分布式

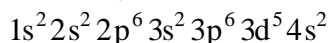
多电子原子核外电子分布的表达式叫做电子分布式。例如，钛(Ti)原子有 22 个电子，按上述三个原理和近似能级顺序，电子的分布情况应为



但在书写电子分布式时，要将 3d 轨道放在 4s 前面，与同层的 3s、3p 轨道一起，即钛原子的电子分布式应为



又如，锰原子中有 25 个电子，其电子分布式应为



由于必需服从洪德规则，所以 3d 轨道上的 5 个电子应分别分布在 5 个 3d 轨道上，而且自旋平行。此外，铬、钼、铜、银和金等原子的  $(n-1)d$  轨道上的

电子都处于半充满状态或全充满状态(见表 5.3)，通常是比较稳定的。

由于化学反应中通常只涉及外层电子的改变，所以一般不必写完整的电子分布式，只需写出外层电子分布式即可。外层电子分布式又称为外层电子构型。对于主族元素即为最外层电子分布的形式。例如，氯原子的外层电子分布式为  $3s^23p^5$ 。对于副族元素则是指最外层 s 电子和次外层 d 电子的分布形式。例如，上述钛原子和锰原子的外层电子分布式分别为  $3d^24s^2$  和  $3d^54s^2$ 。对于镧系和锕系元素一般除指最外层电子以外还需考虑处于外数(自最外层向内计数)第三层的 f 电子。

应当指出，当原子失去电子而成为正离子时，一般是能量较高的最外层的电子先失去，而且往往引起电子层数的减少。例如， $Mn^{2+}$  的外层电子构型是  $3s^23p^63d^5$ ，而不是  $3s^23p^63d^34s^2$  或  $3d^34s^2$ ，也不能只写成  $3d^5$ 。又如， $Ti^{4+}$  的外层电子构型是  $3s^23p^6$ 。原子成为负离子时，原子所得的电子总是分布在它的最外电子层上。例如， $Cl^-$  的外层电子分布式是  $3s^23p^6$ 。有关离子的外层电

表 5.4 原子外层电子构型与周期系分区

1	IA								0
2									
3	s 区	IIA						IIIA	VIA
4	$ns^1 \sim ns^2$		IIIB	VII	IB	IIB		p 区	
5			d 区		ds 区			$ns^2 np^1 \sim ns^2 np^6$	
6			$(n-1)d^1 ns^2 \sim (n-1)d^8 ns^2$ (有例外)		$(n-1)d^{10} ns^1$	$(n-1)d^{10} ns^2$			
镧系元素		f 区							
锕系元素		$(n-2)f^1 ns^2 \sim (n-2)f^{14} ns^2$ (有例外)							

子构型将在 5.3 节中作进一步介绍。

### 3. 核外电子分布和周期系

原子核外电子分布的周期性是元素周期律的基础。而元素周期表是周期律的表现形式。周期表有多种形式，现在常用的是长式周期表(见本书后附的元素周期表)。

元素在周期表中所处的周期号数等于该元素原子的电子层数。对元素在周期表中所处族的号数来说，主族元素以及第 I、II 副族元素的号数等于最外层电子数；第 III 至第 VIII 副族元素的号数等于最外层电子数与次外层 d 电子数之和。I 族元素包括三个纵行，最外层电子数与次外层 d 电子数之和为 8 至 10。零族元素最外层电子数为 8 或 2。

根据原子的外层电子构型可将周期系分成 5 个区，即 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区。表 5.4 反映了原子外层电子构型与周期系的关系。

从表 5.4 可以看出，原子的外层电子构型呈现明显地周期性变化，因此元素的性质也表现出周期性的变化规律。现举例说明如下：

(1) 元素的氧化值 同周期主族元素从左至右最高氧化值逐渐升高，并等于所属族的外层电子数或族数。副族元素的原子中，除最外层 s 电子外，次外层的 d 电子也可能参加反应。因此，d 区副族元素的最高氧化值一般等于最外层的 s 电子和次外层 d 电子之和(但不大于 8)。第 III 至第 VIII 副族元素与主族相似，同周期从左至右最高氧化值也逐渐升高，并等于所属族的族数。

ds 区的第 副族元素的最高氧化值为+2，即等于最外层的 s 电子数。而第 副族中 Cu、Ag、Au 的最高氧化值分别为+2，+1，+3。除钌(Ru)和锇(Os)外，第 族中其他元素未发现有氧化值为+8 的化合物。此外，副族元素大都有可变氧化值。表 5.5 中列出了第 4 周期副族元素的主要氧化值。

(2)元素的金属性和非金属性与元素的电负性 金属元素

表 5.5 第 4 周期副族元素的主要氧化值

族	B		B					B		B
元素	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
氧化值									+1	
				+2	+2	+2	+2	+2	+2	+2
	+3	+3	+3	+3		+3	+3	+3		
		+4	+4		+4					
			+5							
				+6	+6					
					+7					

易失电子变成正离子，非金属元素易得电子变成负离子。因此常用金属性表示在化学反应中原子失去电子的能力，非金属性表示在化学反应中原子得电子的能力。元素的金属性和非金属性往往与元素的电负性数值相关。为了衡量分子中各原子吸引电子的能力，鲍林在化学中引入了电负性的概念。电负性数值越大，表明原子在分子中吸引电子的能力越强；电负性值越小，表明原子在分子中吸引电子的能力越弱。一般金属元素(除铂系，即钌、铑、钯、铱、铂以及金外)的电负性数值小于 2.0，而非金属元素(除 Si 外)则大于 2.0。鲍林从热化学数据得到的电负性数值列于图 5.10 中。

从图 5.10 中可以看出，主族元素的电负性具有较明显的周期性变化，而副族的电负性值则较接近，变化规律不明显。f 区的镧系元素的电负性值更为接近。反映在金属性和非金属性上，主族元素也显示了较明显的周期性变化规律，而副族元素的变化规律则不明显。

应当指出，元素的金属性和非金属性一般体现为单质的还原性和氧化性，但并不完全一致，这将在 6.1 节、7.1 节中进一步介绍。

此外，元素的原子半径也呈现出周期性的变化，并且主族元素的变化比副族元素的更为明显(见图 5.11)。以第 2 周期为例，从左到右可以看出电负性数值逐渐增大，而原子半径逐渐减小。这表明电负性与原子半径有着内在的联系。

图 5.10 元素的电负性数值

注：摘自参考文献[22]第 175 页。

图 5.11 元素的原子半径(nm)

注：摘自参考文献[7]第 3-121 ~ 126 页 (单位自 换算为 nm)。

### 5.3 化学键和分子间相互作用力



### 5.3.1 化学键

通常除稀有气体外，物质都是通过原子相互化合而成分子或晶体的形式存在。分子或晶体中的原子决不是简单地堆砌在一起的，而是存在着强烈的相互作用力。化学上将这种分子或晶体中原子(或离子)之间强烈的作用力叫做化学键。化学键主要有金属键、离子键和共价键等三类。

#### 1. 金属键

金属键是存在于金属晶体内部的化学键，将在 5.4 节中介绍。

#### 2. 离子键

当电负性值较小的活泼金属(如第Ⅰ主族的 K、Na 等)和电负性值较大的活泼非金属(如第Ⅶ主族的 F、Cl 等)元素的原子相互靠近时，因前者易失电子形成正离子，后者易获得电子而形成负离子，从而正、负离子以静电引力结合在一起形成了离子型化合物。这种由正、负离子之间的静电引力形成的化学键叫做离子键。离子键无饱和性也无方向性。离子键通常存在于离子晶体中(见 5.4 节)。

能形成典型离子键的正、负离子的外层电子构型一般都是 8 电子的，称为 8 电子构型。例如，在离子化合物 NaCl 中， $\text{Na}^+$ 和  $\text{Cl}^-$ 的外层电子构型分别是  $2s^22p^6$  和  $3s^23p^6$ 。

对于正离子来说，除了 8 电子构型的以外，还有其他类型的外层电子构型，主要是：

(1) 9~17 电子构型，如  $\text{Fe}^{3+}(3s^23p^63d^5)$ 、 $\text{Cu}^{2+}(3s^23p^63d^9)$ ；

(2) 18 电子构型，如  $\text{Cu}^+(3s^23p^63d^{10})$ 、 $\text{Zn}^{2+}(3s^23p^63d^{10})$ 。

由这些非 8 电子构型的正离子与一些负离子(如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{I}^-$  等)形成的化学键并不是典型的离子键，而是一类由离子键向共价键过渡的化学键(见 7.1 节)。

#### 3. 共价键

同种非金属元素或电负性数值相差不很大的不同种元素(一般均为非金属，有时也有金属与非金属)，一般以共价键结合形成共价型单质或共价型化合物。

运用量子力学近似处理可说明共价型分子中化学键的形成，常用的有价键理论和分子轨道理论两种。

(1) 价键理论 价键理论以相邻原子之间电子相互配对为基础来说明共价键的形成。1927 年海特勒(W.Heitler)和伦敦(F.London)运用量子力学原理处理氢分子的结果认为：当两个氢原子相互靠近，且它们的 1s 电子处于自旋状态反平行时，两电子才能配对成键；当两个氢原子的 1s 电子处于自旋状态平行时，两电子则不能配对成键。

当两个氢原子相互靠近，且它们的 1s 电子处于自旋状态反平行时，电子不再固定于 1 个氢原子的 1s 轨道，也可以出现于另 1 个氢原子的 1s 轨道中。这样，相互配对的电子就为两个原子轨道所共用。同时由于两个原子轨道的相互作用而发生重叠，使两核间电子出现的几率密度增大，从而增加了两核对电子的吸引，导致系统能量降低而形成了稳定分子。相反，当两个氢原子相互靠近，而两个 1s 电子处于自旋状态平行时，则两个原子轨道不能重叠。此时两核间的电子出现的几率密度相对地减小，好像在自旋平行的电子之间产生了一种排斥作用，使系统的能量相对地升高，因而这两个氢原子不能成

键。在两个相互重叠的原子轨道中不可能出现两个自旋平行的电子，这与每一个原子轨道中不可能出现两个自旋平行的电子一样，也是符合泡利不相容原理的。

将海特勒-伦敦对氢分子研究的结果定性地推广到其他分子，从而发展为价键理论，主要有下列两点：

原子所能形成的共价键数目受到未成对电子数的限制，即原子中的 1 个未成对电子只能以自旋状态反平行的形式与另一原子中的 1 个未成对电子相遇时，才有可能配对成键。所以共价键具有饱和性，例如， $H-H$ 、 $Cl-Cl$ 、 $H-Cl$  等分子中 2 个原子各有 1 个未成对电子，可以相互配对，形成 1 个共价(单)键；又如， $NH_3$  分子中的 1 个氮原子有 3 个未成对电子，可以分别与 3 个氢原子的未成对电子相互配对，形成 3 个共价(单)键。电子已完全配对的原子不能再继续成键，稀有气体如 He 以单原子分子存在，其原因就在于此。因此在分子中，某原子所能提供的未成对电子数一般就是该原子所能形成的共价(单)键的数目，称为共价数。

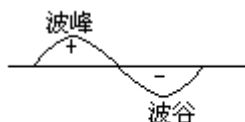


图5.12 波峰和波谷示意图

原子轨道相互重叠时，必须考虑描述原子轨道的波函数的正、负号，只有同号轨道才能实行有效的重叠。

因为电子运动具有波的特性，原子轨道的正、负号类似于经典机械波中含有波峰和波谷部分(见图 5.12)；当两波相遇时，同号则相互加强(如波峰与波峰或波谷与波谷相遇时相互叠加)，异号则相互减弱甚至完全抵消(如波峰与波谷相遇时，相互减弱或完全抵消)。

原子轨道重叠时，总是沿着重叠最多的方向进行，重叠部分越多，共价键越牢固，这就是原子轨道的最大重叠条件。除 s 轨道外，p、d 等轨道的最大值都有一定的空间取向，所以共价键具有方向性。例如， $HCl$  分子中氢原子的 1s 轨道与氯原子的  $3p_x$  轨道有四种可能的重叠方式(见图 5.13) 其中(c)为异号重叠，(d)由于同号和异号两部分相互抵消而为零的重叠，所以(c)、(d)都不能有效重叠而成键。只有(a)、(b)为同号重叠，但当两核距离为一定时，(a)的重叠比(b)的要多。可以看出，氯化氢分子采用(a)的重叠方式成键可使 s 和  $p_x$  轨道的有效重叠最大。

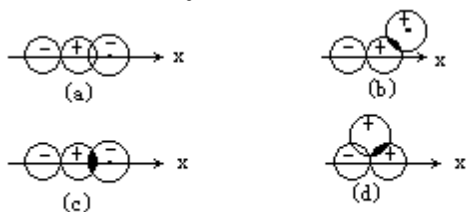


图5.13 s和 $p_x$ 轨道(角度分布 $\theta$ )的重叠方式示意图

根据上述原子轨道重叠的原则，s 轨道和 p 轨道有两类不同的重叠方式，即可形成两类重叠方式不同的共价键。一类叫做 **σ 键**，另一类叫做 **π 键**，如图 5.14 所示。

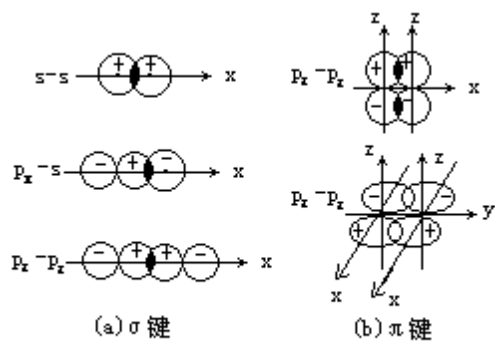


图5.14  $\sigma$  键和  $\pi$  键(重叠方式)示意图

键的特点是原子轨道沿两核联线方向以“头碰头”的方式进行重叠，重叠部分发生在两核的联线上。键的特点是原子轨道沿两核联线方向以“肩并肩”的方式进行重叠，重叠部分不发生在两核的联线上。共价单键一般是键，在共价双键和叁键中，除键外，还有键。例如， $N_2$ 分子中的N原子有3个未成对的p电子( $p_x, p_y, p_z$ )，2个N原子间除形成 $p_x-p_x$ 的键以外，还能形成 $p_y-p_y$ 和 $p_z-p_z$ 2个相互垂直的键，如图5.15所示。

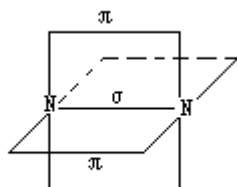


图5.15 氮分子中的叁键示意图

一般说来，键没有键牢固，比较容易断裂。因为键不像键那样集中在两核的联线上，原子核对电子的束缚力较小，电子运动的自由性较大。因此，含双键或叁键的化合物(例如不饱和烃)，一般容易参加反应。但在某些分子如 $N_2$ 中也有可能出现强度很大的键，使 $N_2$ 分子的性质不活泼。

### (2)分子轨道理论

分子轨道理论是目前发展较快的一种共价键理论。它强调分子的整体性。当原子形成分子后，电子不再局限于个别原子的原子轨道，而是从属于整个分子分子轨道。

分子轨道可以近似地通过原子轨道适当组合而得到。以双原子分子为例，两个原子轨道可以组成两个分子轨道。当两个原子轨道(即波函数)以相加的形式组合时，可以得到成键分子轨道；当两个原子轨道(即波函数)以相减的形式组合时，可以得到反键分子轨道。若与原来两个原子轨道相比较，成键分子轨道中两核间电子云密度增大，能量降低；反键分子轨道中两核间电子云密度减小，能量升高。例如，氢分子中，2个氢原子的1s轨道经组合后形成两个能量高低不同的分子轨道，一个为成键分子轨道，另一个为反键分子轨道，如图5.16所示。

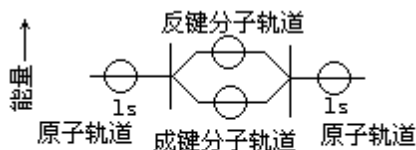


图5.16 氢原子轨道和分子轨道的能量关系示意图

分子轨道中电子的分布也与原子中电子的分布一样，服从泡利不相容原理、最低能量原理和洪德规则。根据这些规律，氢分子中 2 个电子应分布在成键分子轨道中，并且自旋状态反平行。

### 5.3.2 分子的极性和分子的空间构型

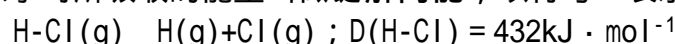
#### 1. 共价键参数

表征共价键特性的物理量称为共价键参数。例如键长、键角和键能等。目前实验上可以获得有关它们的数据，从而可用于预测共价型分子的空间构型、分子的极性以及稳定性等性质。

(1) 键长 分子中成键原子的两核间的距离叫做键长。键长与键的强度(或键能)有关。一般说来，单键的键长若较小，则单键乃至所形成分子较稳定。

(2) 键角 分子中相邻两键间的夹角叫做键角。分子的空间构型与键长和键角有关。

(3) 键能 共价键的强弱可以用键能数值的大小来衡量。一般规定，在 298.15K 和 101.325kPa 下断开气态物质(如分子)中，单位物质的量的化学键而生成气态原子时所吸收的能量叫做键解离能，以符号  $D$  表示。例如：

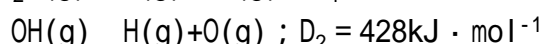
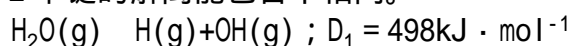


对双原子分子来说，键解离能可以认为就是该气态分子中共价键的键能  $E$ ，例如：

$$E(\text{H-Cl}) = D(\text{H-Cl}) = 432\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

对于两种元素组成的多原子分子来说，可取键解离能的平均值作为键能。

多原子分子如水分子中，含有 2 个 O - H 键，实验数据证明，由于 2 个键的解离先后不同，2 个键的解离能也各不相同。



$$\text{则 O - H 键的键能 } E(\text{O - H}) = \frac{498 + 428}{2} = 463\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

表 5.6 298K 时一些共价键的键能(kJ · mol<sup>-1</sup>)

---

有些书刊中将键能定义为 298.15K 和 101.325kPa 下气态物质(如分子)中，两气态原子之间形成单位物质的量的化学键时所释放的能量。由于习惯上键能均取正值，本书为简便起见，采用与描述键解离能一致的即吸收的能量这一概念来描述键能。

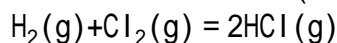
单 键			
H - H 435	C - H 413	N - N 159	F - F 158
H - N 391	C - C 347	N - O 222	F - Cl 253
H - P 567	C - N 293	N - Cl 200	Cl - Cl 242
H - Cl 431	C - O 351	O - H 463	Cl - Br 218
H - Br 366	C - S 255	O - O 143	Br - Br 193
H - I 298	C - Cl 351	O - F 212	I - Cl 208
	C - Br 293		
	C - I 234	S - H 339	I - Br 175
	Si - Si 226	S - S 268	I - I 151
	Si - O 368		
双键	叁键		
C = C 598	N N946		
C = O 803	C C820		
O = O 498	C O1076		
C = S 477			
N = N 418			

注，摘自参考文献 [ 23 ] 第 250 页。

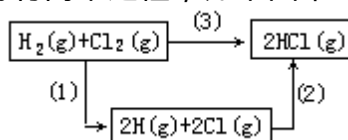
表 5.6 中列出了一些共价键的键能数值。一般说来，键能数值越大表示共价键强度越大。

化学反应过程实质上是反应物化学键的破坏和生成物化学键的组成的过程。因此，气态物质化学反应的热效应就是化学键改组前后键解离能或键能总和的变化。利用键能数据，可以估算一些反应热效应或反应的标准焓变。

例 5.1 用键能数据估算下列反应的  $\Delta H$  (298.15K)。



解：设此反应的进行有两个途径，如下图中的(1)+(2)和(3)。



根据盖斯定律可得：

$$\begin{aligned} \Delta H (298.15\text{K}) &= H_1^\theta (298.15\text{K}) + H_2^\theta (298.15\text{K}) \\ &= \{E(\text{H} - \text{H}) + E(\text{Cl} - \text{Cl})\} + 2\{-E(\text{H} - \text{Cl})\} \\ &= \{(435 + 242) - 2 \times 431\} \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -185 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

此值与按热力学数据所得：

$$\Delta H (298.15\text{K}) = 2 \times (-92.31 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = -184.62 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

基本相符。一般说来，气态反应的标准焓变可以利用反应物的键能总和减去生成物的键能总和而近似求得(注意，这里的计算是反应物在前，生成物在后。为什么?)，即

$$\Delta H (298.15\text{K}) = E_{\text{反应物}} - E_{\text{生成物}} \quad (5.8)$$

从键能或键解离能估算所得到反应的  $\Delta H$  (298.15K) 没有热力学数值精确，但有利于从微观方面来理解反应热效应的本质，并可估算一些实验测量有困难的反应热效应。

## 2. 分子的极性和电偶极矩

在分子中，由于原子核所带正电荷的电量和电子所带负电荷的电量是相等的，所以就分子的总体来说，是电中性的。但从分子内部这两种电荷的分布情况来看，可把分子分成极性分子和非极性分子两类。

设想在分子中正、负电荷都有一个“电荷中心”。正、负电荷中心重合的分子叫做非极性分子，正、负电荷中心不重合的分子叫做极性分子。分子的极性可以用电偶极矩来衡量。若分子中正、负电荷中心所带的电量为  $q$ ，距离为  $l$ ，两者的乘积叫做电偶极矩，以符号  $\mu$  表示，单位为  $C \cdot m$  (库·米)。

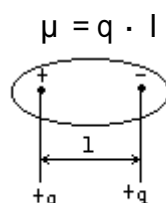


图5.17 电偶极示意图

虽然对极性分子中的  $q$  和  $l$  的数值无法测得，但可通过实验方法测出  $\mu$  的数据。表 5.7 中列出了一些物质的分子的电偶极矩和分子的空间构型。

分子电偶极矩的数值可用于判断分子极性的大小，电偶极矩

表 5.7 一些物质的分子的电偶极矩和分子的空间构型

分 子		电偶极矩/ ( $10^{-30} \cdot C \cdot m$ )	空间构型
双原子分子	HF	6.07	直线形
	HCl	3.60	直线形
	HBr	2.74	直线形
	HI	1.47	直线形
	CO	0.37	直线形
	N <sub>2</sub>	0	直线形
	H <sub>2</sub>	0	直线形
三原子分子	HCN	9.94	直线形
	H <sub>2</sub> O	6.17	V 字形
	SO <sub>2</sub>	5.44	V 字形
	H <sub>2</sub> S	3.24	V 字形
	CS <sub>2</sub>	0	直线形
	CO <sub>2</sub>	0	直线形
四原子分子	NH <sub>3</sub>	4.90	三角锥形
	BF <sub>3</sub>	0	平面三角形
五原子分子	CHCl <sub>3</sub>	3.37	四面体形
	CH <sub>4</sub>	0	正四面体形
	CCl <sub>4</sub>	0	正四面体形

注：摘自参考文献[3]第9-6 ~ 7页

数值越大表示分子的极性也越大， $\mu$  值为零的分子即为非极性分子。对双原子分子来说，分子的极性和键的极性是一致的。例如，H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 等分子是由非极性共价键组成，整个分子的正、负电荷中心是重合的  $\mu$  值为零，所以是非极性分子。又如，卤化氢分子是由极性共价键组成，整个分子的正、负电荷

中心是不重合的  $\mu$  值不为零，所以是极性分子。在卤化氢分子中从 HF 到 HI，由于氢与卤素之间的电负性相差值依次减小，共价键的极性也逐渐减弱，而从表 5.7 中  $\mu$  的数值来看，分子的极性也是逐渐减弱的。在多原子分子中分子的极性和键的极性往往不一致。例如， $\text{H}_2\text{O}$  分子和  $\text{CH}_4$  分子中的键(O - H 和 C - H 键)都为极性键，但从  $\mu$  的数值来看， $\text{H}_2\text{O}$  分子是极性分子， $\text{CH}_4$  是非极性分子。这与分子的空间构型有关(将在下面介绍)。

### 3. 分子的空间构型和杂化轨道理论

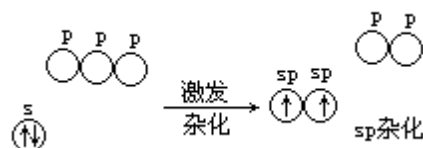
共价型分子中各原子在空间排列构成的几何形状叫做分子的空间构型。例如，甲烷分子为正四面体形，水分子为“V”字形，氨分子为三角锥形等(见表 5.7)。为了从理论上予以说明，鲍林等人以价键理论为基础，提出杂化轨道理论。成功地解释了多原子分子的空间构型和价键理论所不能说明的一些共价分子的形成(如  $\text{CH}_4$  等)。现按周期系族数递增的次序，举例说明一些典型分子的空间构型与杂化轨道的关系。

(1)  $\text{HgCl}_2$  分子 它的中心原子是第 Ⅱ 副族的汞，其最外层电子分布式为  $6s^2$ ，并不包含未成对电子。但实验事实表明 1 个汞原子与 2 个氯原子以 2 个完全相同的共价键结合成直线形的  $\text{HgCl}_2$  分子，在水中很难解离。根据价键理论，不具有未成对电子的汞原子不可能与 2 个氯原子形成共价键，因此对于上述  $\text{HgCl}_2$  分子的结构，用价键理论是难以说明的。

杂化轨道理论认为，在  $\text{HgCl}_2$  分子中汞原子参与成键的轨道已不是原来的 6s 轨道和 6p 轨道，而在成键过程中，已“混合”起来，重新组成 2 个成一直线的新的轨道[见图 5.18(a)]。这种在

图 5.18 sp 杂化轨道角度分布和 sp 杂化过程的示意图

成键时，中心原子中能级相近的轨道打乱“混合”重新组成新轨道的过程叫做轨道杂化，所形成的新轨道叫做杂化轨道。由 1 个 s 轨道与 1 个 p 轨道“混合”组成的杂化轨道称为 sp 杂化轨道[见图 5.18(b)]。每 1 个 sp 杂化轨道含有  $\frac{1}{2}$  s 成分和  $\frac{1}{2}$  p 成分，性质完全相同。在整个杂化和成键过程中，汞原子的 6s 孤对电子(又称为独对电子)中的 1 个被激发至 6p 轨道，产生 2 个未成对电子。电子的激发、轨道的杂化和成键事实上是同时进行的。



汞原子以 2 个 sp 杂化轨道分别和 2 个氯原子的 3p 轨道重叠，形成直线形  $\text{HgCl}_2$  分子。

(2)  $\text{BF}_3$  分子 它是平面三角形结构的分子[见图 5.19(a)]中心原子是第 Ⅲ 主族的硼(B)，其外层电子分布式为  $2s^2 2p^1$ ，在成键过程中，有 1 个 2s 电子激发至 2p 轨道，形成了 3 个未成对电子，同时 B 原子的 1 个 s 轨道与 2 个 p 轨道进行杂化，形成 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道，对称地分布在 B 原子周围，互成  $120^\circ$  角[见图 5.19(b)]。每 1 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道含有  $\frac{1}{3}$  s 成分和  $\frac{2}{3}$  p 成分。

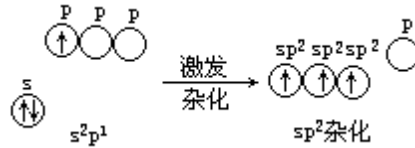


图 5.19  $\text{BF}_2$  分子的空间构型和  $\text{sp}^2$  杂化轨道角度分布示意图

硼原子以 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道各与 1 个 F 原子的 2p 轨道重叠形成平面三角形的  $\text{BF}_3$  分子。

(3)  $\text{CH}_4$  分子 它是正四面体形结构的分子[见图 5.20(a)]。中心原子是第 Ⅳ 主族的碳(C)，其外层电子分布式为  $2\text{s}^22\text{p}^2$ 。在成键过程中有 1 个 2s 电子激发至 2p 轨道，产生 4 个未成对电子，同时 C 原子的 1 个 2s 轨道与 3 个 p 轨道杂化，形成 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道，对称地分布在 C 原子周围，互成  $109^\circ 18'$  [见图 5.20(b)]。每 1 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道含有  $\frac{1}{4}$  s 成分和  $\frac{3}{4}$  p 成分。碳原子以 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道各与 1 个氢原子的 1s 轨道重叠形成正四面体形的  $\text{CH}_4$  分子。

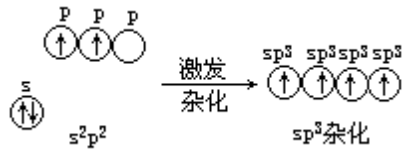


图 5.20  $\text{CH}_4$  的空间构型和  $\text{sp}^3$  杂化轨道角度分布示意图

上述  $\text{sp}$ 、 $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  杂化中，中心原子分别为第 Ⅰ 族(主族或副族)和第 Ⅱ、Ⅲ 主族元素，所形成杂化轨道的夹角(分别为  $180^\circ$ ， $120^\circ$ ， $109^\circ 28'$ )随杂化轨道包含的 s 成分的减少和 p 成分的增多而减小。同时在同一类杂化中形成的杂化轨道的性质完全相同，所以这类杂化叫做等性杂化。然而，对于第 Ⅴ 主族和第 Ⅵ 主族元素，在与其他原子成键时又是如何构成分子的呢？现以  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2\text{O}$  分子为例进一步说明。

(4)  $\text{NH}_3$  分子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子 前者为三角锥形结构的分子，后者为 字形结构分子(见图 5.21)。中心原子分别为第 Ⅴ 主族的氮(N)和第 Ⅵ 主族的氧(O)。N 原子的外层电子分布式为  $2\text{s}^22\text{p}^3$ ，有 3 个未成对的 p 电子。若 3 个相互垂直的 p 轨道各与 1 个 H 原子的 1s 轨道重叠，则  $\text{NH}_3$  分子中的键角  $\text{H-N-H}$  应为  $90^\circ$ ，但根据实验测定键角为  $107^\circ$ 。O 原子外层电子分布式为  $2\text{s}^22\text{p}^4$ ，有 2 个未成对的 p 电子。若 2 个相互垂直的 p 轨道各与 1 个 H 原子的 1s 轨道重叠，则  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的键角  $\text{H-O-H}$  也应为  $90^\circ$ ，但根据实验测定键角为  $104^\circ 40'$ 。

图 5.21  $\text{NH}_3$  分子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子的空间构型示意图

(阴影处表示孤对电子所占据的杂化轨道)

杂化轨道理论认为  $\text{NH}_3$  分子中的 N 原子和  $\text{H}_2\text{O}$  分子中的 O 原子在成键过程中都形成 4 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道，如果 4 个杂化轨道是等性的，则键角  $\text{H-N-H}$ 、 $\text{H-O-H}$  也应是  $109^\circ 28'$ 。 $\text{NH}_3$  分子中有 1 个  $\text{sp}^3$  杂化轨道由未参与成键的孤对



电子所分布。H<sub>2</sub>O 分子中有 2 个 sp<sup>3</sup> 杂化轨道分别由孤对电子所分布，这样 4 个杂化轨道所含的成分就不完全一样。在孤对电子所分布的杂化轨道中，杂化轨道的形状更接近于 s 轨道，所以 s 成分相对地要多一些 ( $> \frac{1}{4}$ )，而成键电子对所分布的杂化轨道中 s 成分相对地要少一些 ( $< \frac{1}{4}$ )，即相应的 p 成分要多一些 ( $> \frac{3}{4}$ )。随着 p 成分的增多，杂化轨道间的夹角应减小。若为纯 p 轨道，则成键轨道间的夹角应为 90°。NH<sub>3</sub> 分子和 H<sub>2</sub>O 分子中成键电子对所分布的杂化轨道由于 p 成分较多，使其夹角小于 109° 28'，向 90° 方向有所偏近，分别为 107° 和 104° 40'，而 H<sub>2</sub>O 分子中的 p 成分更多，所以其成键轨道间的夹角比 NH<sub>3</sub> 分子中的更小。这种由于孤对电子的存在，使各个杂化轨道中所含的成分不同的杂化叫做不等性杂化。NH<sub>3</sub> 分子和 H<sub>2</sub>O 分子中的轨道杂化属于 sp<sup>3</sup> 不等性杂化，CH<sub>4</sub> 分子中的轨道杂化属于 sp<sup>3</sup> 等性杂化。因此，甲烷分子的空间构型完全对称，而氨和水分子的空间构型为不完全对称，从而反映在分子的极性上有着显著的差异，前者为非极性分子，而后两者为极性分子。上述由 s 轨道和 p 轨道所形成的杂化轨道和分子的空间构型可归纳于表 5.8 中。

表 5.8 一些杂化轨道的类型与分子的空间构型

杂化轨道类型	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>	sp <sup>3</sup> (不等性)	
参加杂化的轨道	1 个 s、1 个 p	1 个 s、2 个 p	1 个 s、3 个 p	1 个 s、3 个 p	
杂化轨道数	2	3	4	4	
成键轨道夹角	180°	120°	109° 28'	90° < < 109° 28'	
空间构型	直线形	平面三角形	(正)四面体形	三角锥形	“V”字形
实例	BeCl <sub>2</sub> , HgCl <sub>2</sub>	BF <sub>3</sub> , BCl <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub> , SiCl <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub> , PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> S
中心原子	Be( A), Hg( B)	B( A)	C, Si( A)	N, P( A)	O, S( A)

对杂化轨道理论的讨论，应注意以下几点：

(1) 形成杂化轨道的数目等于参加杂化的原子轨道数。

(2) 杂化轨道角度分布的图形[见图 5.18(b)]与原来 s 轨道和 p 轨道的不同，一头大一头小。这样在成键时，要比未经杂化的原子轨道重叠得更多，所形成的共价键也更加牢固。这就是原子轨道为什么进行杂化的原因所在。

### 5.3.3 分子间相互作用力

分子间的相互作用力包括分子间力和氢键。

#### 1. 分子间力

共价分子相互接近时可以产生性质不同的结合力。当非极性分子相互靠近时，由于电子的不断运动和原子核的不断振动，要使每一瞬间正、负电荷中心都重合是不可能的，在某一瞬间总会有偶极存在，这种偶极叫做瞬间偶极。瞬间偶极之间总是处于异极相吸的状态。由瞬间偶极产生的分子间力叫做色散力。

当极性分子相互靠近时，色散力也起着作用。此外，它们还存在着固有偶极。由于固有偶极的相互作用，极性分子在空间就按异极相吸的状态取向[见图 5.22(b)]。由固有偶极之间的取向而产生的分子间力叫做取向力。由于取向力的存在，使极性分子更加靠近[见图 5.22(c)]，同时在相邻分子的固有偶极作用下，使每个分子的正、负电荷中心更加分开，产生了诱导偶极[见图 5.22(d)]。诱导偶极与固有偶极之间产生的分子间力叫做诱导力。因此，在极性分子之间还存在着诱导力。诱导力还存在于非极性分子与极性分子之间。

图 5.22 极性分子相互作用的示意图

总之，在非极性分子与非极性分子之间只存在着色散力；在极性分子之间存在着色散力、诱导力和取向力。取向力、诱导力和色散力的总和通常叫做分子间力、又称为范德华(VanderWaals)力。其中色散力在各种分子之间都有，而且一般也是最主要的；只有当分子的极性很大(如  $H_2O$  分子之间)时才以取向力为主；而诱导力一般较小，如表 5.9 所示。

表 5.9 分子间作用能( $kJ \cdot mol^{-1}$ )的分配

分子	取向	诱导	色散	总能量
$H_2$	0	0	0.17	0.17
Ar	0	0	8.48	8.48
Xe	0	0	18.40	18.40
CO	0.003	0.008	8.79	8.79
HCl	3.34	1.1003	16.72	21.05
HBr	1.09	0.71	28.42	30.22
HI	0.58	0.295	60.47	61.36
$NH_3$	13.28	1.55	14.72	29.55
$H_2O$	36.32	1.92	8.98	47.22

注：摘自参考文献[24]第 136 页。

分子间作用能很小(一般为  $0.2 \sim 50 kJ \cdot mol^{-1}$ )，与共价键的键能(一般为  $100 \sim 450 kJ \cdot mol^{-1}$ )相比可以差 1~2 个数量级。分子间力没有方向性和饱和性。分子间力的作用范围很小，它随分子之间距离的增大而迅速减弱。所以气体在压力较低的情况下，因分子间距离较大，可以忽略分子间力的影响。

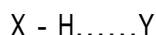
## 2. 氢键

除上述三种分子间力之外，在某些化合物的分子之间或分子内还存在着与分子间力大小接近的另一种作用力——氢键。氢键是指氢原子与电负性较大的 X 原子(如 F、O、N 原子)以极性共价键相结合时，还能吸引另一个电负性较大，而半径又较小的 Y 原子(X 原子也可与 Y 原子相同，也可不同)的孤

---

从量子力学理论导出这种力的理论公式与光的色散公式相似而得名。

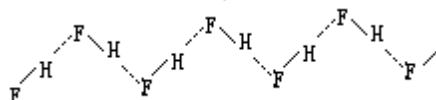
对电子所形成的分子间或分子内的键。可简单示意如下：



能形成氢键的物质相当广泛，例如，HF、H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>、无机含氧酸和有机羧酸、醇、胺、蛋白质以及某些合成高分子化合物等物质的分子(或分子链)之间都存在着氢键。因为这些物质的分子中，含有 F - H 键、O - H 键或 N - H 键。而

醛、酮，例如，乙醛  $\left( \text{CH}_3\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \right)$  和丙酮  $\left( \text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)$  等有机物的分子中虽有氢、氧原子存在，但与氢原子直接连接的是电负性较小的碳原子，所以通常这些同种化合物的分子之间不能形成氢键。

氢键具有饱和性和方向性。例如，固体 HF 中氢键结构可简单表达如下：



氢键的键能比化学键要弱得多，与分子间力有相同的数量级。但分子间存在氢键时，大大加强了分子间的相互作用。氢键在生物化学中也有着重要意义。例如，人体内的蛋白质分子中存在着大量的氢键，有利于蛋白质分子的稳定存在。

### 3. 分子间相互作用力对物质性质的影响

由共价型分子组成的物质的物理性质如熔点、沸点、溶解性等与分子的极性、分子间力以及氢键有关。举例说明如下。

#### (1) 物质的熔点和沸点

由共价型分子以分子间力(有的还有氢键)结合成的物质，因分子间的相互作用力较弱，所以这类物质的熔点都较低。从图 6.1 和表 5.10 中可以看出，对于同类型的单质(如卤素或惰性气体)

表 5.10 某些物质的摩尔质量对物质熔点、沸点的影响

物质	摩尔质量 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	熔点	沸点
CH <sub>4</sub> (天然气主要组分)	16.04	-182.0	-164
正 C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> (汽油组分)	114.23	-56.8	125.7
正 C <sub>13</sub> H <sub>28</sub> (煤油组分)	184.37	-5.5	235.4
正 C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> (柴油组分)	226.45	18.1	287

注：摘自参考文献[3]第 3 - 271 ~ 501 页

和化合物(如直链烃)，其熔点一般随摩尔质量(或相对分子质量)增大而升高。这主要是由于在同类型的这些物质中，分子的变形程度一般随摩尔质量的增加而增大，从而使分子间的色散力随摩尔质量的增大而增强。这些物质的沸点变化规律与熔点的类似。

但是，四氯化碳(CCl<sub>4</sub>)的摩尔质量与正十一烷(C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>)的非常接近，分别为 154g · mol<sup>-1</sup>和 156g · mol<sup>-1</sup>，而两者的沸点却相差很大。四氯化碳的沸点为 76.5 °C、正十一烷的沸点为 195 °C。又如，氩(Ar)的摩尔质量为 222g · mol<sup>-1</sup>，远比 CCl<sub>4</sub>的要大，而氩的熔点却比 CCl<sub>4</sub>的要低(-23 °C)。这就说明不同类型的物质之间并不存在上述规律。

含有氢键的物质的熔点、沸点比其同类型无氢键存在的物质的要高。例

如，第 Ⅰ 主族元素的氯化物的熔、沸点随摩尔质量增大而升高(HF、HCl、HBr、HI 的沸点分别为 20 、 -85 、 -57 、 -36 )，但 HF 因分子间存在氢键，其熔点、沸点比同类型氯化物的要高，呈现出反常现象。第 Ⅱ、Ⅲ 主族元素的氯化物的情况也类似。

(2)物质的溶解性 影响物质在溶剂中溶解程度的因素较复杂。一般说来，“相似者相溶”是一个简单而较有用的经验规律。即极性溶质易溶于极性溶剂；非极性(或弱极性)溶质易溶于非极性(或弱极性)溶剂。溶质与溶剂的极性越相近，越易互溶。例如，碘易溶于苯或四氯化碳，而难溶于水。这主要是碘、苯和四氯化碳等都为非极性分子，分子间存在着相似的作用力(都为色散力)，而水为极性分子，分子之间除存在范德华力外还有氢键，因此碘难溶于水。

通常用的溶剂一般有水和有机物两类。水是极性较强的溶剂，它既能溶解多数强电解质如 HCl、NaOH、K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等，又能与某些极性有机物如丙酮、乙醚、乙酸等相溶。这主要是由于这些强电解质(离子型化合物或极性分子化合物)与极性分子 H<sub>2</sub>O 能相互作用而形成正、负水合离子；而乙醚和乙酸等分子不仅有极性，且其氧原子藉孤对电子能与水分子中的 H 原子形成氢键，因此它们也能溶于水。但强电解质却难为非极性分子的有机溶剂所溶解，或者说非极性溶剂分子难以克服这些电解质本身微粒间的作用力，而使它们分散或溶解。

有机溶剂主要有两类：一类是非极性和弱极性溶剂，如苯、甲苯、汽油以及四氯化碳、三氯甲烷、三氯乙烯、四氯乙烯和某些其他卤代烃等。它们一般难溶或微溶于水，但都能溶解非极性或弱极性的有机物，如机油、润滑油。因此，在机械和电子工业中常用来清洗金属部件表面的润滑油等矿物性油污；另一类是极性较强的有机溶剂，如乙醇、丙酮以及低分子量的羧酸等。

这类溶剂的分子中，既包含有羟基(-OH)、羰基( $\text{>C=O}$ )、羧基( $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{OH} \end{matrix}$ )这类极性较强的基团，并且还含有烷基类基团，前者能与极性溶剂如水相溶，而后者则能溶解于弱极性或非极性的有机物，如汽油、卤代烃等。根据这一特点，在金属部件清洗过程中，往往先以甲苯、汽油或卤代烃等去除零件表面的油污(主要是矿物油)，然后再以这类极性溶剂(如丙酮)洗去残留在部件表面的非极性或弱极性溶剂，最后以水洗净。为使其尽快干燥，可将经水洗后的部件用少量乙醇擦洗表面，以加速水分挥发。这一清洗过程主要依赖于分子间相互作用力的相似，即“相似者相溶”的规律。

金属在切削等机械加工过程中，除会沾有矿物性油脂(润滑油等)外，往往还残留有动物性油脂(如高级脂肪酸的甘油酯)，对于这类油脂一般也可用碱液去除(见 6.3 节)。

顺便指出，如肥皂这类物质，在分子中，一端含有极性较强的羧基( $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{OH} \end{matrix}$ )，另一端则是碳链较长的烷基(如含 17 个碳原子的烷基)，前者与水分子有较强的作用力，所以易溶于水，而后者与油类分子有较强的作用力，因此，肥皂在水中可以达到去除织物上的油污的目的。包括肥皂在内的这类物质属于表面活性剂，在工业生产和科研中用途甚广。这将在本章选读材料中介绍。

## 5.4 晶体结构

物质常以气态、液态和固态三种形态存在。工程中所应用的材料主要是固体。固体物质可分为晶体和非晶体两类。内部微粒作有规律排列构成的固体叫做晶体；微粒作无规则排列构成的固体叫做非晶体。晶体中微粒按一定方式有规则周期性地排列构成的几何图形叫做晶格，如图 5.23 所示。在晶格中排有微粒的那些点叫做格点(或称为晶格点)。

在晶体和非晶体中，由于内部微粒排列的规整性不同而呈现出不同的特征。晶体一般具有一定的几何形状和一定的熔点，同时往往有各向异性的特征。而非晶体则无一定的外形和固定的熔点，加热时先软化，随温度的升高，流动性逐渐增大，直至融熔状态。非晶体往往是各向同性的。

图 5.23 氯化钠的晶体结构示意图

### 5.4.1 晶体的基本类型

根据晶体中格点上微粒间作用力的不同，可分为如下四种基本晶体类型：

#### 1. 离子晶体

格点上交替排列着正、负离子，其间以离子键结合而构成的晶体叫做离子晶体。典型的离子晶体主要是由活泼金属元素与非金属元素形成的化合物的晶体。由于离子键不具有方向性和饱和性，所以在离子晶体中各离子将与尽可能多的异号离子接触，以使系统尽可能处于最低能量状态而形成稳定的结构。因此离子晶体配位数(晶体中与 1 个微粒最邻近的其他微粒的数目)一般较高。例如，氯化钠晶体中，每个微粒的配位数为 6(见图 5.23)。离子晶体中没有单独的分子存在，只有在高温蒸汽中才能以单分子形式存在。

在离子晶体中，由于微粒间以较强的离子键相互作用，所以离子晶体一般具有较高的熔点和较大的硬度，延展性差，较脆。多数离子晶体易溶于水等极性溶剂。离子晶体的水溶液或熔融液都易导电。

离子晶体的熔点、硬度等特性与晶体的晶格能大小有关。这通常是指在 101.325kPa 和 298.15K 条件下，由气态正、负离子形成单位物质的量的离子晶体所释放的能量。可粗略地认为它与正、负离子的电荷(分别以  $z_+$ 、 $z_-$  表示)和正、负离子的半径(分别以  $r_+$ 、 $r_-$  表示)有关：

$$E_L \propto \frac{|z_+ \cdot z_-|}{r_+ + r_-} \quad (5.9)$$

一些正、负离子的半径列于表 5.11 中。从式(5.9)可以看出，若离子的电荷数越多，离子的半径越小，离子晶体的晶格能也就越大，其晶格也越稳定。因此，当离子的电荷数相同时，晶体的熔点和硬度随着正、负离子间距离的增大而降低(见表 5.12)。当正、负离子间距离相近时，则晶体的熔点和硬度取决于离子的电荷数(见表 5.13)。

#### 2. 原子晶体

以共价键形成的固体物质可以分为两类晶体，即原子晶体和

表 5.11 离子半径 (nm)

			Li <sup>+</sup>	Be <sup>2+</sup>	B <sup>3+</sup>	C <sup>4+</sup>	N <sup>5+</sup>						
			0.068	0.044	0.023	0.016	0.013						
N <sup>3-</sup>	O <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>	P <sup>5+</sup>						
0.171	0.132	0.133	0.097	0.066	0.051	0.042	0.035						
	S <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Sc <sup>3+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	V <sup>5+</sup>						
	0.184	0.181	0.133	0.099	0.073	0.068	0.059						
								Cr <sup>6+</sup>	Mn <sup>7+</sup>				
								0.044	0.046				
	Se <sup>2-</sup>	Br <sup>-</sup>	Rb <sup>+</sup>	Sr <sup>2+</sup>	Y <sup>3+</sup>			Mo <sup>6+</sup>					
	0.191	0.196	0.148	0.112	0.0893			0.062					
	Te <sup>2-</sup>	I <sup>-</sup>	Cs <sup>+</sup>	Ba <sup>2+</sup>	La <sup>3+</sup>			W <sup>6+</sup>					
	0.221	0.220	0.167	0.135	0.1032			0.062					
外层 8 个电子 (第一行外层 2 个电子)													
	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Ge <sup>4+</sup>	As <sup>5+</sup>		Ge <sup>3+</sup>	
	0.080	0.074	0.072	0.072	0.072	0.096	0.074	0.062	0.053	0.046		0.07	
Cr <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>3+</sup>										
0.063		0.064	0.063										
						Ag <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Sn <sup>4+</sup>	Sb <sup>5+</sup>		Sn <sup>2+</sup>	
						0.126	0.097	0.081	0.071	0.062		0.09	
					Au <sup>3+</sup>	Au <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Ti <sup>3+</sup>	Pb <sup>4+</sup>	Bi <sup>5+</sup>	Ti <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
					0.085	0.137	0.110	0.095	0.084	0.074	0.147	0.12	
外层 9 ~ 17 个电子							外层 18 个电子					外层 18+	

注：摘自对考文献[3]第 12-1 页 (单位自 换泉为 nm)。

表 5.12 离子半径对一些氧化物熔点的影响

氧化物 (r <sub>+</sub> +r <sub>-</sub> )n/m	MgO	CaO	SrO	BaO
	0.198	0.231	0.244	0.266
熔点/	2852	2614	2430	1918
莫氏硬度	5.5 ~ 6.5	4.5	3.8	3.3

表 5.13 离子的电荷对晶体的熔点和硬度的影响

离子化合物	NaF	CaO
(r <sub>+</sub> +r <sub>-</sub> )\nm	0.23	0.231
z <sub>+</sub> · z <sub>-</sub>	1	4
熔点/	993	2614
莫氏硬度	3.2	4.5

分子晶体。

格点上排列的微粒为原子，原子之间以共价键结合构成的晶体叫做原子

晶体。属原子晶体的物质，单质中常见的除金刚石外，还有可作半导体的单晶硅和锗，它们都是第Ⅳ主族元素。在化合物中如碳化硅(SiC)、砷化镓(GaAs)、方石英(SiO<sub>2</sub>)等也属于原子晶体。由于共价键具有饱和性和方向性，所以原子晶体一般配位数不高。以典型的金刚石原子晶体为例，每一个碳原子在成键时以 sp<sup>3</sup> 等性杂化形成 4 个 sp<sup>3</sup> 杂化轨道，与邻近另外 4 个碳原子以 4 个共价键构成四面体，所以金刚石中碳原子的配位数为 4。无数的碳原子相互连接构成体型的骨架结构(见图 7.1)。SiC 和 GaAs 等晶体的结构与金刚石相似，只是两种不同原子相间排列而已。至于方石英(SiO<sub>2</sub>)的晶体结构，如图 5.24 所示，每 1 个硅原子位于四面体的中心，每 1 个氧原子与 2 个硅原子相连。在原子晶体中并没有独立存在的原子或分子，化学式 SiC、SiO<sub>2</sub> 等只代表晶体中各种元素原子数的比例。

图 5.24 方石英的晶体结构示意图

图 5.25 二氧化碳的晶体结构示意图

### 3. 分子晶体

格点上排列的微粒为共价分子或单原子分子以分子间力(某些还含有氢键)结合构成的晶体叫做分子晶体。分子晶体通常包括非金属单质以及由非金属之间(或非金属与某些金属)所形成的化合物。例如，CO<sub>2</sub> 是分子晶体，其晶体结构如图 5.25 所示。CO<sub>2</sub> 分子占据立方体的八个顶角和六个面的中心位置。分子晶体与原子晶体或离子晶体不同，在晶体中，存在着独立的分子，例如 CO<sub>2</sub> 分子。化学式 CO<sub>2</sub> 代表 1 个分子的组成即分子式。由于分子间力没有方向性和饱和性，所以分子晶体内部的分子一般尽可能趋于紧密堆积的形式，配位数可高达 12。因分子间力较弱，所以分子晶体的熔点较低，一般低于 400 左右，并具有较大的挥发性，如碘和萘晶体。分子晶体硬度小，在固态和熔融态都不导电，在格点上的微粒虽是电中性的分子，但一些分子晶体如冰醋酸溶于水后生成水合离子，则能导电。

值得注意的是二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和方石英(SiO<sub>2</sub>)这两种化合物。C 和 Si 都是第Ⅳ主族元素，前者为分子晶体，而后者为原子晶体，但由于晶体结构不同，导致物理性质不一样。CO<sub>2</sub> 晶体在 -78.5 时即升华，而 SiO<sub>2</sub> 的熔点却高达 1610 ，这说明晶体结构中微粒间作用力的不同，对物质的物理性质影响是很大的。

### 4. 金属晶体

格点上排列的微粒为金属原子或正离子，这些原子和正离子与从金属原子上脱落下来的自由电子以金属键结合构成的晶体叫做金属晶体。绝大多数金属元素的单质和合金都属于金属晶体。

金属元素的原子半径一般较非金属的要大，而最外层电子数又较少，因此，金属晶体中原子的最外层电子受原子核的引力较非金属弱，很容易从金属原子上脱落下来，自由地从一个原子移向另一个原子成为自由电子。原子脱下电子后成为正离子。这样好像这些自由电子为金属中许多原子或正离子所共有。在金属中这种自由电子与原子(或正离子)之间的作用力叫做金属键。由于金属键没有方向性和饱和性，所以金属晶体中金属原子一般也尽可能趋于密堆积的形式，配位数较高，可达 12。

金属晶体中没有单独存在的原子，通常以元素符号代表金属单质的化学

式。

在金属单质中，熔点、硬度等差异较大，这主要与金属键的强弱有关。有关金属单质一些物理性质的差别见 6.1 节。

#### 5.4.2 过渡型晶体

许多固体物质如某些单质或由一般金属与非金属元素形成的化合物往往不属于上述四种基本晶体类型，而是属于过渡型晶体，主要有链状结构晶体和层状结构晶体。

##### 1. 链状结构晶体

在天然硅酸盐晶体中的基本结构单位是 1 个硅原子和 4 个氧原子所组成的四面体，根据这种四面体的连接方式不同，可以得到不同结构的硅酸盐。若将各个四面体通过两个顶角的氧原子分别与另外两个四面体中的硅原子相连，便构成链状结构的硅酸盐负离子，如图 5.26 所示。图中虚线表示四面体，直线表示共价键。这些硅酸盐负离子具有由无数硅、氧原子通过共价键组成的长链形式，链与链之间充填着金属正离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 等)。由于带负电荷的长链与金属正离子之间的静电作用能比链内共价键的作用能要弱，因此，若沿平行于链的方向用力，晶体往往易裂开成柱状或纤维状。石棉就是类似这类结构的晶体。

图 5.26 硅酸盐负离子单链结构示意图

##### 2. 层状结构晶体

图 5.27 石墨的层状结构示意图

石墨是典型的层状结构晶体，在石墨中每 1 个碳原子以  $\text{sp}^2$  杂化形成 3 个  $\text{sp}^2$  杂化轨道，分别与相邻的 3 个碳原子形成 3 个  $\text{sp}^2$ - $\text{sp}^2$  重叠的键，键角为  $120^\circ$ ，构成一个正六角形的平面层，如图 5.27 所示。在层中每个碳原子还有 1 个垂直于  $\text{sp}^2$  杂化轨道的 2p 轨道，其中各有剩余的 1 个 2p 电子。这种相互平行的 p 轨道可以相互重叠，形成遍及整个平面层的离域的大键。由于大键的离域性，电子能沿着每一平面层方向移动，使石墨具有良好的导电、传热性，并具有光泽。值得注意的是石墨的这种性质是由于石墨的特殊结构所决定的，对于其它层状结构的晶体一般并不具有石墨的这种良好的导电性。

在石墨晶体中同层原子间的距离为  $0.142\text{nm}$ ，但层间的距离较长，为  $0.335\text{nm}$ ，因而层间的作用力远弱于层中碳原子间的共价键。层与层易滑动，工业上常用作润滑剂和铅笔芯的原料。类似石墨结构的氮化硼(BN)为白色粉末状，有“白色石墨”之称，是一种比石墨更耐高温的固体润滑剂。

层状结构的鳞片石墨(似鱼鳞的片状石墨)在常温下与浓硝酸和浓硫酸的混合酸或高锰酸钾溶液等氧化剂作用，可以形成结构较复杂的层间化合物，从而可使石墨层间距离由原来  $0.335\text{nm}$  增大至一倍左右，这些层间化合物在高温条件下大部分分解成气体逸出。所产生的气体足以克服石墨层间的作用力，而使石墨层间距离大大膨胀，其体积可增大几十乃至上百倍，所以这种石墨称为膨胀石墨或柔性石墨。膨胀石墨很轻，密度是原来的 1%左右。但膨胀石墨仍具有六方晶格的结构，它既具有普通石墨所具有的耐高温、耐腐



蚀、自润滑等特性，又具有普通石墨所没有的独特的柔软性和弹性。因此，近年来国内外常用压缩的膨胀石墨制品作为一种新颖的密封材料，普遍用于石油、化工、机械、电力和宇航等方面以代替橡胶、石棉等密封材料。

过渡型晶体中微粒间往往不只存在单一的作用力，所以这类晶体，有时也称为混合型晶体。

在实际晶体中，大都存在着结构的缺陷，致使实际晶体偏离了理想晶体。晶体缺陷通常有点缺陷、线缺陷、面缺陷和体缺陷。

在晶体中，构成晶体的微粒在其平衡位置上作热振动，当温度升高时，微粒获得足够能量使振幅增大，可脱离原来的位置而“逃脱”，这样在晶格中便出现空缺[见图 5.28(a)中的 M 处]。另一方面，从晶格中脱落的粒子又可进入晶格的空隙，形成间隙粒子，这类缺陷在实际晶体中较普遍存在。此外，在晶体中某些格点的位置能被杂质原子所取代，这样就使具有规整的格点便出现了无序的排列，如图 5.28(b)、(c)所示。上述三种缺陷都属于点缺陷。在晶格中出现线状格点的短缺或错乱的现象叫做线缺陷，如图 5.29 所示。线缺陷又称位错。所谓位错即是晶格的某一部分相对于另一部分发生了位移。如果将点缺陷和线缺陷推及平面和空间即构成面缺陷和体缺陷。面缺陷主要指格点中缺少一层粒子而形成了“层错”现象；体缺陷则指完整的格点中存在着空洞或包裹物。

图 5.28 晶体中点缺陷示意图

除上述几类缺陷外，实际应用的固体往往是多晶体。它是由许多微小的单晶体所组成的，而这些单晶体在堆砌时晶面常出现相互倾斜，这样就使得在实际晶体中，不能实现格点严格的周期性排列，也就是说结构上偏离了理想晶体。

图 5.29 晶体中线缺陷示意图

总之在实际晶体中存在着各种缺陷。由于晶体的缺陷引起格点发生畸变，使正常晶体结构受到一定程度的破坏或搅乱，从而导致晶体的某些性质发生变化。例如，由于缺陷使格点发生畸变，一般将引起机械强度的降低。同时对晶体的韧性、脆性等性能也会产生显著的影响。但当大量的位错(线缺陷)存在时，由于位错之间的相互作用，阻碍位错运动，也会提高晶体的强度。此外，晶体的导电性与缺陷密切相关。例如，离子晶体在电场的作用下，离子会通过缺陷的空位而移动，从而提高了离子晶体的电导率；对于金属晶体来说，由于缺陷引起晶格畸变而使电阻率增大，导电性能降低；对于作半导体材料的固体而言，晶体的某些缺陷将会增加半导体的电导率。

## 选读材料 表面活性剂

### 表面活性剂的特性和分类

由共价型分子组成的液体或固体中，内部分子在各个方向上受周围分

表 5.14 常见的几类表面活性剂

类型	化合物类别	实例*
阳离子型	伯胺盐	$[\text{RNH}_3]^+\text{Cl}^-$
	仲胺盐	$[\text{R-NH}_2]^+\text{Cl}^-$
	叔胺盐	$[\text{R-NH}]^+\text{Cl}^-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{R-N}^+ \end{array}$
	季胺盐	$[\text{R-N-CH}_3]^+\text{Cl}^-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \\   \\ \text{R-N}^+ \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
阴离子型	羧酸盐	$\text{R-COONa}$
	硫酸酯盐	$\text{R-O-SO}_3\text{Na}$
	硝酸盐	$\text{R-SO}_3\text{Na}$
	磷酸酯盐	$\text{R-O-PO}_3\text{Na}_2$
续表		
类型	化合物类别	实例*
两性	氨基酸类	$\text{R-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R-N} \end{array}$
	内胺盐类	$\text{R-N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{R-N}^+ \end{array}$
非离子型	聚乙二醇类	$\text{R-O}(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n\text{H}$
	多元醇类	$\text{R-COOCH}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_2\text{OH} \\ \diagdown \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

\* R 代表烃基（包括脂肪烃和芳香烃）。

子的引力是相等的，而处于表面的分子则不同，内部分子对它的引力要大于表面外部气体(如空气)分子对它的作用力，于是导致液体或固体表面具有一种自动收缩的趋势而产生了表面张力。凡能降低表面张力的物质叫做表面活性剂。

在表面活性剂的分子结构中，一般包含两部分：一部分是具有较强极性、易溶于水的亲水基，例如羟基(-OH)、羧基( $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ )、磺酸基(-SO<sub>3</sub>H)、氨基(-NH<sub>2</sub>)；另一部分是极性很弱，难溶于水而溶于油的亲油基(又称为憎水基)，例如烷基。烷基或脂肪烃分子中所包含的碳原子一般为 8~12 个，特殊的可达 20 个；碳链过长将降低整个分子的亲水性而失去表面活性剂的功效。通常将这类既亲油又亲水的分子称为“双亲”分子。根据表面活性剂分子所包含的亲水基的不同，一般分为阳离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和两性表面活性剂等四大类。分子中亲水基为正离子的叫做阳离子型表面活性剂；亲水基为负离子的叫做阴离子型表面活性剂；在水中不产生离子的叫做非离子型表面活性剂，这类活性剂的亲水基一般为羟基(-OH)或醚键( $-\overset{|}{\text{C}}-\text{O}-\overset{|}{\text{C}}-$ )。两性表面活性剂一般认为是同时具有阳离子型与阴离子型组合成的活性剂。从广义上说，还可包括阳离子型与非离子型组合成的活性剂以及阴离子型与非离子型组合成的活性剂。常见的表面活性剂列于表 5.14 中。

氨基酸类两性表面活性剂在碱性条件下的行为与阴离子型表面活性剂接

近，而在酸性条件下的行为与阳离子型表面活性剂的性质接近。

## 表面活性剂的应用

表面活性剂的应用甚广，现举例说明于下。

### 1. 洗涤剂

洗涤剂是一种使用面很广的表面活性剂。肥皂是最普通的一种。肥皂是包含 17 个碳原子的硬脂酸钠盐，但肥皂有两大缺点。一是制造肥皂需消耗大量动、植物油脂；二是肥皂在硬水中洗涤衣服时会转变成难溶的硬脂酸钙盐和镁盐，降低了去污能力，并使纺织品变硬、变黄。近代仿造肥皂的结构，制造了许多合成洗涤剂，可以弥补肥皂的这些缺点。商品中合成洗涤剂一般有固体粉状的洗衣粉和液体洗净剂。它们的主要成分不外乎上述提及四种类型的表面活性剂，其中广泛使用的是阴离子型合成洗涤剂，如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基磺酸钠，其分子结构分别为  $R-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$  和  $\text{RSO}_3\text{Na}$  (R 为 12 个碳原子的烷基，其他的也有 13 个或 14 个碳原子的烷基)。当这类洗涤剂用来洗涤衣服或织物上的油污时，由于亲油基与油脂类分子之间有较强的相互作用力而进入油污中。另一端的亲水基与水分子之间存在较强的作用力而溶于水，这样通过洗涤剂分子使水分子包围了油污，降低了油污与织物之间的表面(界面)张力，再经搓洗，振动便可除去织物上的油污。

### 2. 乳化剂

两种互不相溶的液体，若将其中一种均匀地分散成极细的液滴于另一液体中，便形成乳状液。例如，在水中加入一些油，通过搅拌使油成为细小的油珠，均匀地分散于水中，于是油和水形成了乳状液。但这种系统很不稳定，稍置片刻便可使油水分层。若往该系统中加入一些表面活性剂，由于表面活性剂的“双亲”分子能将油和水连接一起，并增强了它们的作用力，此时形成的乳状液能在较长时间内稳定地存在，所用的表面活性剂叫做乳化剂。例如，在苯和水混合后的不稳定系统中，加入肥皂振荡后便能形成相当稳定(像牛奶一样)的乳状液，这里肥皂即为乳化剂。

乳化剂常用于配制农药乳剂。目前生产的农药大都为难溶于水的有机物，一般先将农药溶于有机溶剂(如煤油、二甲苯等)，然后加入乳化剂混合均匀便成为乳剂。在使用时只需往乳剂中加一定量的水，成为乳状液，便可供大面积喷洒。同时由于表面活性剂对虫体的润湿和渗透作用，也提高了杀虫效果。乳化剂还广泛用于医药、食品以及合成树脂和纤维等工业。

### 3. 起泡剂

泡沫是不溶性气体分散于液体或熔融固体中所形成的分散系统。例如，用机械搅拌液态水，这时进入水中的空气被水膜包围形成了气泡，但这些气泡不稳定，当停止搅拌时很快就会消失。若对溶有表面活性剂的水溶液进行搅拌使其产生气泡，这时由于表面活性剂分子的亲油基与空气所含分子之间的作用力而伸向气泡内部，亲水基则伸向水膜，从而形成了坚固的液膜，使泡沫能保持较长时间稳定地存在。由于起泡剂能稳定泡沫，所以起泡剂的存在就能产生大量的泡沫。这种能稳定泡沫作用的表面活性剂叫做起泡剂。常见的起泡剂如肥皂、十二烷基苯磺酸钠等，它们都具有良好的起泡性能。

起泡剂常用于制造灭火器，由于大量的泡沫覆盖燃烧物的表面，使其与空气中的氧气隔绝，这样便可达到灭火的效果。起泡剂也用于泡沫浮选法以

提高矿石的品位。这主要是将矿石粉碎成粉末，加水搅拌并吹入空气和加入起泡剂及捕集剂(使矿物成憎水性)等，使产生气泡。这时，由于矿物表面的疏水性，粘附在气泡上而浮起，这样便可收集之，舍去沉在底下不需要的较粗大的矿石碎块。起泡剂也可用来分离固体物质乃至分离溶液中的溶质等。

此外，在铸造、金属切削等工艺中表面活性剂也起了重要作用。

## 本章小结

### 重要的基本概念：

波函数、量子数与电子云；波函数角度分布与电子云角度分布；原子和离子的电子分布式与外层电子分布式；金属性与电负性；化学键；键长、键角和键能(键解离能)；极性分子与分子电偶极矩；等性杂化与不等性杂化；分子间力与氢键；晶格与格点；金属晶体、离子晶体、原子晶体、分子晶体以及链状结构晶体与层状结构晶体。

### 5.1 氢原子结构的近代概念

#### 5.1.1 微观粒子的波粒二象性

原子中电子运动具有能量量子化、波粒二象性和统计性的特征。电子波是一种几率波。

#### 5.1.2 波函数

波函数(又称为原子轨道)，它表征着原子中电子的运动状态。波函数由三个量子数确定。主量子数  $n$ 、角量子数  $l$ 、磁量子数  $m$  分别确定了轨道的能量(多电子原子轨道能量还与  $l$  有关)、基本形状和空间取向等特征。此外，自旋量子数  $m_s$  的两个值分别代表两种不同的所谓自旋状态。

#### 5.1.3 电子云

波函数的平方表示电子在核外空间某位置上单位体积内出现的几率大小，即几率密度。用黑点疏密的程度描述原子核外电子的几率密度分布规律的图形叫做电子云。

波函数角度分布图( $Y$ )和电子云角度分布图( $Y^2$ )的对比如下：

轨道名称	$Y$	$Y^2$
s 轨道	圆球形，为正值(1种)	圆球形，为正值(1种)
p 轨道	双球形，有正、负值，在轴向出现极大值(3种)	形状较 $Y_p$ “瘦”些，均为正值，在轴向出现极大值(3种)
d 轨道	较复杂，有正、负值，(5种)	形状较 $Y_d$ “瘦”些，均为正值(5种)

### 5.2 多电子原子结构和周期系

#### 5.2.1 多电子原子轨道的能级

多电子原子的轨道能量由  $n$ 、 $l$  决定，并随  $n$ 、 $l$  值的增大而升高。 $n$ 、 $l$  都不同的轨道能量可出现交错。

#### 5.2.2 核外电子分布和周期系

多电子原子核外电子分布一般遵循三个基本规则，以使系统的能量最低。元素原子的外层电子构型按周期系可分为五个区，各区元素原子的外层电子构型如下：

分区	s	d	ds	p	f
外层电子构型	$ns^1 \sim 2$	$(n-1)d^1 \sim 8ns^2$	$(n-1)d^{10}ns^1 \sim 2$	$ns^2np^1 \sim 6$	$(n-2)f^1 \sim 14ns^2$

元素的性质随原子外层电子构型的周期性变化而变化，例如：

### 1. 元素的氧化值

主族元素：同周期从左至右最高氧化值逐渐升高，并等于最外层电子数，且等于所属族的族数。

副族元素：第 副族至第 副族同周从左至右最高氧化值也逐渐升高，一般等于最外层 s 电子和次外层 d 电子数之和，并等于所属族的族数，第 副族和第 族例外。

### 2. 元素的电负性

主族元素的电负性值具有明显的周期性变化规律。而副族元素的电负性值则彼此较接近。元素的电负性数值越大，表明原子在分子中吸引电子的能力越强。元素的金属性与电负性值相关，一般金属元素(除铂系和金外)电负性值小于 2.0，而非金属元素(除 Si 外)的电负性值大于 2.0。

## 5.3 化学键与分子间相互作用力

### 5.3.1 化学键

1. 金属键 金属晶体中，自由电子与原子(或正离子)之间形成的化学键。

2. 离子键 由正、负离子的静电引力形成的化学键。

(1) 负离子一般仅有外层 8 电子结构。

(2) 正离子有外层 8 电子、9 ~ 17 电子和 18 电子等构型。

典型的离子键通常存在于正、负离子为 8 电子构型的一些化合物(由活泼金属元素与非金属元素组成)中。

3. 共价键 可用价键理论和分子轨道理论来说明。价键理论认为共价键的形成是由于相邻两原子之间自旋状态不同的未成对电子相互配对而形成的。在成键时原子轨道实现最大程度的重叠。所以共价键具有饱和性和方向性。

### 5.3.2 分子的极性和分子的空间构型

1. 共价键参数有键长、键角和键能。

2. 分子的极性与电偶极矩 极性分子和非极性分子可用电偶极矩  $\mu$  值来衡量。极性分子(如  $H_2O$ )的  $\mu > 0$ ，非极性分子(如  $CH_4$ )的  $\mu = 0$ 。

3. 分子的空间构型与杂化轨道理论 杂化轨道理论强调成键时能级相近的原子轨道互相杂化，以增强成键能力，可以用来解释分子的空间构型。一般有  $sp$ 、 $sp^2$ 、 $sp^3$  等性杂化以及  $sp^3$  不等性杂化。对应于上述三种等性杂化的典型分子的空间构型分别呈直线形(如  $HgCl_2$ )、平面三角形(如  $BF_3$ )、正四面体形(如  $CH_4$ )。这些均为非极性分子。对应于  $sp^3$  不等性杂化(有孤对电子)的典型分子的空间构型有三角锥形(如  $NH_3$ )、“V”字形(如  $H_2O$ )，均为极性分子。

### 5.3.3 分子间相互作用力

1. 分子间力 主要有色散力、诱导力和取向力三种。一般以色散力为主，并在同类型物质中随摩尔质量的增大而增强，分子间力很弱。

2. 氢键 含有 H - F、O - H、N - H 键的分子间或分子内存在有氢键(如水、无机含氧酸、醇、羧酸、胺等)。氢键的强度与分子间力的强度相似。氢键有方向性和饱和性。对于分子晶体，一般说来，分子间力稍强或有氢键存在(分子间)的物质的熔点、沸点稍高。

极性溶质易溶于极性溶剂(如 HCl 易溶于水)；非极性或弱极性溶质易溶于非极性或弱极性溶剂(如 I<sub>2</sub> 可溶于苯、矿物性油可溶于汽油等)。能互相形成氢键的，一般也易于相互溶解(如乙醇能溶于水)。

## 5.4 晶体结构

### 5.4.1 晶体的基本类型

晶体的基本类型	离子晶体	原子晶体	分子晶体	金属晶体
格点上的微粒	正、负离子	原子	分子	金属原子或正离子
实例	NaCl	金刚石(C)	CO <sub>2</sub>	Fe
微粒间作用力	离子键	共价键	分子间力	金属键
熔沸点	较高	高	低	一般较高，部分低
硬度	较大	大	小	一般较大，部分小
导电性	水溶液或熔融液易导电	绝缘体或半导体	一般不导电	良导体

### 5.4.2 过渡型晶体

链状结构晶体 - - 链内的原子以共价键结合构成长链。链与链之间易断裂，如石棉。层状结构晶体 - - 层内各原子以共价键结合构成层片，层间易断裂或相对移动，如石墨。

## 复习思考题

1. 微观粒子有何特性？电子波是一种什么性质的波？与经典机械波有何不同？
2. n、l、m 三个量子数的组合方式有何规律？这三个量子数各有何物理意义？
3. 波函数与几率密度有何关系？电子云图中黑点疏密程度有何涵义？
4. 比较波函数的角度分布图与电子云的角度分布图的特征。
5. 多电子原子的轨道能级与氢原子的有什么不同？
6. 多电子原子外层电子构型可分为几类？如何表示？举例说明。
7. 在长式周期表中 s 区、p 区、d 区、ds 区和 f 区元素各包括哪几个族？每个区所有的族数与 s、p、d、f 轨道可分布的电子数有何关系？
8. 试简单说明电负性的涵义及其在周期系中的一般递变规律？电负性与金属性、非金属性有何联系？
9. 金属正离子的外层电子构型主要有哪几类？如何表示？举例说明。
10. 为什么说共价键具有饱和性和方向性？
11. 试比较 BF<sub>3</sub> 和 NF<sub>3</sub> 两种分子结构(包括化学键、分子极性和空间构型等)。
12. 举例说明杂化轨道的类型与分子空间构型的关系。有什么规律？试联系周期系简单说明。

13. 指出下列说法的错误：

(1) 氯化氢(HCl)溶于水后产生  $H^+$  和  $Cl^-$ ，所以氯化氢分子是由离子键形成的。

(2) 四氯化碳的熔点、沸点低，所以  $CCl_4$  分子不稳定。

(3) 色散力仅存在于非极性分子之间。

(4) 凡是含有氢的化合物的分子之间都能产生氢键。

14. 比较下列各对物质沸点的高低，并简单说明之。

(1) HF 和 HCl      (2)  $SiH_4$  和  $CH_4$

(3)  $Br_2$  和  $F_2$

15. 水分子与乙醇分子间能形成氢键，这是由于两者分子中都包含有 O - H 键，乙醚分子与水分子之间能否形成氢键？为什么？是否只有含 O - H 键的分子才能与水分子形成氢键？

16. 什么叫做晶格？什么叫做格点？

17. 离子的电荷和半径对典型的离子晶体性能有何影响？离子晶体的通性有哪些？

18. 在稀有气体的晶体中，格点上的微粒是原子。稀有气体是否属于原子晶体？为什么？

19. 为什么干冰( $CO_2$  固体)和石英的物理性质差异很大？金刚石和石墨都是碳元素的单质，为什么物理性质不同？

20. 金属晶体的特性与金属键有何联系？

21. 过渡型晶体主要有哪两类？举例说明。

## 习 题

1. 是非题(对的在括号内填“+”号，错的填“-”号)

(1) 当主量子数  $n=2$  时，其角量子数只能取一个数，即 1。

( )

(2) p 轨道的角度分布图为“8”形，这表明电子是沿“8”轨迹运动的。

( )

(3) 多电子原子轨道的能级只与主量子数  $n$  有关。( )

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

(1) 已知某元素+2 价离子的电子分布式为  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ ，该元素在周期表中所属的分区为\_\_\_\_\_。

(a) s 区 (b) d 区 (c) ds 区 (d) f 区 (e) p 区

(2) 下列各晶体中熔化时只需要克服色散力的是\_\_\_\_\_。

(a)  $HgCl_2$  (b)  $CH_3COOH$  (c)  $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

(d)  $SiO_2$  (e)  $CHCl_3$  (f)  $CS_2$

(3) 下列各分子中，中心原子在成键时以  $sp^3$  不等性杂化的是\_\_\_\_\_。

(a)  $BeCl_2$  (b)  $PH_3$  (c)  $H_2S$  (d)  $SiCl_4$

(4) 下列各物质的分子间只存在色散力的是\_\_\_\_\_。

(a)  $CO_2$  (b)  $NH_3$  (c)  $H_2S$  (d)  $HBr$

(e)  $SiF_4$  (f)  $CHCl_3$  (g)  $CH_3OCH_3$

(5) 下列各种含氢的化合物中含有氢键的是\_\_\_\_\_。

(a)HCl (b)HF (c)CH<sub>4</sub> (d)HCOOH (e)H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>

### 3. 填空题

#### (1) 填充下表

原子序数	原子的外层电子构型	未成对电子数	周期	族	所属区
16					
19					
42					
48					

(2) 下列各物质的化学键中，只存在 键的是\_\_\_\_\_；同时存在 键和 键的是\_\_\_\_\_。

(a)PH<sub>3</sub> (b)乙烯 (c)乙烷 (d)SiO<sub>2</sub> (e)N<sub>2</sub>

4. 符合下列电子结构的元素，分别是哪一区的哪些(或哪一种)元素？

(1) 外层具有两个 s 电子和两个 p 电子的元素。

(2) 外层具有 6 个 3d 电子和 2 个 4s 电子的元素。

(3) 3d 轨道全充满，4s 轨道只有 1 个电子的元素。

5. 下列各种元素各有哪些主要氧化值？并各举出一种相应的化合物。

(1)Cl (2)Pb (3)Mn (4)Cr (5)Hg

6. 列表写出外层电子构型分别为 3s<sup>2</sup>、2s<sup>2</sup>2p<sup>3</sup>、3d<sup>10</sup>4s<sup>2</sup>、3d<sup>5</sup>4s<sup>1</sup>、4d<sup>1</sup>5s<sup>2</sup> 的各元素的最高氧化值以及元素的名称。

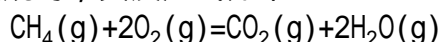
7. 写出下列各种离子的外层电子分布式，并指出它们各属何种外层电子构型。

(1)Mn<sup>2+</sup> (2)Cd<sup>2+</sup> (3)Fe<sup>2+</sup> (4)Ag<sup>+</sup> (5)Se<sup>2-</sup> (6)Cu<sup>2+</sup> (7)Ti<sup>4+</sup>

8. 下列化合物晶体中既存在有离子键，又有共价键的是哪些？

(1)NaOH (2)Na<sub>2</sub>S (3)CaCl<sub>2</sub> (4)Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (5)MgO

\*9. 甲烷与氧气燃烧时，其反应式如下：



试用键能数据，估算该反应在 298.15K 时的标准摩尔焓变  $\Delta_r H_m^\ominus$  (298.15K)。

10. 试写出下列各化合物分子的空间构型，成键时中心原子的杂化轨道类型以及分子的电偶极矩(是否为零)。

(1)SiH<sub>4</sub> (2)H<sub>2</sub>S (3)BCl<sub>3</sub> (4)BeCl<sub>2</sub> (5)PH<sub>3</sub>

11. 比较并简单解释 BBr<sub>3</sub> 与 NCl<sub>3</sub> 分子的空间构型。

12. 下列各物质的分子之间，分别存在何种类型的作用力？(不能仅用分子间力表示)

(1)H<sub>2</sub> (2)SiH<sub>4</sub> (3)CH<sub>3</sub>COOH (4)CCl<sub>4</sub> (5)HCHO

13. 乙醇和二甲醚(CH<sub>3</sub>OCH<sub>3</sub>)的组成相同，但前者的沸点为 78.5，而后者的沸点为 -23。为什么？

14. 下列各物质中哪些可溶于水？哪些难溶于水？试根据分子的结构，简单说明之。

(1) 甲醇(CH<sub>3</sub>OH) (2) 丙酮( $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ )

(3) 氯仿(CHCl<sub>3</sub>) (4) 乙醚(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)



(5) 甲醛(HCHO) (6) 甲烷(CH<sub>4</sub>)

15. 判断下列各组中两种物质的熔点高低。

(1) NaF、MgO

(2) BaO、CaO

(3) SiC、SiCl<sub>4</sub>

(4) NH<sub>3</sub>、PH<sub>3</sub>

16. 试判断下列各组物质熔点的高低顺序，并作简单说明。

(1) SiF<sub>4</sub>、SiCl<sub>4</sub>、SiBr<sub>4</sub>、SiI<sub>4</sub>、

(2) PI<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub>、PF<sub>3</sub>、PBr<sub>3</sub>

17. 试判断下列各种物质各属何种晶体类型以及格点上微粒间的作用力，并写出熔点从高至低的顺序。

(1) KCl (2) SiC (3) HI (4) BaO

## 第六章 金属元素化学与材料

**内容提要和学习要求** 在前面已经讨论过的化学热力学与平衡、化学动力学以及物质结构等基本理论的基础上,本章起讨论有关元素化学以及它们作为某种材料在各生产实际中应用等方面的内容,以扩大化学的基本知识,并巩固和加深上述基本理论的理解。本章主要讨论金属单质的物理性质和化学性质,并适当联系物质结构作简要解释;介绍某些工程上常见的金属和合金材料的性能与用途,以及为改善材料某些性能或防止金属腐蚀而进行的表面加工处理过程中的有关化学原理。

本章学习的主要要求可分为以下几点:

(1)联系物质结构基础知识,了解金属单质的熔点、硬度以及导电性等物质性质的一般规律和典型实例。

(2)联系化学热力学基础知识,了解金属单质的还原性以及常温与高温下与氧结合能力的变化情况。了解金属的配合特性以及一般配合物的组成、命名和某些特殊配合物的概念。了解配合物价键理论的基本要点以及配合物的一些实际应用。

(3)联系周期系和物质结构,了解工程上某些金属及合金材料与化学有关的特性及应用。

(4)了解金属材料表面加工与处理过程中的有关化学原理。

### 6.1 金属单质的物理性质

在迄今已发现的 109 种化学元素中,有 87 种属于金属元素,其余的为非金属元素。金属单质一般具有金属光泽、良好的导电性、导热性和延展性,而非金属单质则不然,但位于周期表 p 区中硼 - 硅 - 砷 - 碲 - 碲这一对角线附近的一些元素的性质介于金属元素和非金属元素之间。各种金属单质的性质有所差异,它们无不与各金属元素的原子结构以及晶体结构有关;若将金属单质的各种性质变化与周期系相联系,毕竟还是有着某些规律的。

#### 6.1.1 熔点、沸点和硬度

在图 6.1、图 6.2 和图 6.3 中分别列出了一些单质的熔点、沸点和硬度的数据。

从图 6.1 中可以看出,熔点较高的金属单质集中在第 Ⅰ副族附近;钨的熔点为 3410 ,是熔点最高的金属。第 Ⅰ副族的两侧向左和向右,单质的熔点趋于降低;汞的熔点为 -38.842 ,是常温下唯一为液态的金属,铯的熔点也仅 28.40 ,低于人体温度。

金属单质的沸点变化(见图 6.2)大致与熔点变化是平行的,钨也是沸点最高的金属。金属单质的硬度数据不全,但自图 6.3 中仍可看出,硬度较大的也位于第 Ⅰ副族附近,铬是硬度最大的金属(莫氏硬度为 9.0),而位于第 Ⅰ副族两侧的单质的硬度趋于减小。

金属单质的密度也存在着较有规律性的变化,一般说来,各周期中开始的元素,其单质的密度较小,而后面的密度增大。

在工程上,可按金属的这些物理性质不同来划分金属。例如,一般将密

度小于  $5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的称为轻金属，它们包括元素周期表中的 s 区(镭除外)金属以及钪、钇、铪和铝等。密度大于  $5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的其他金属则称为重金属。按金属的熔点高低来划分，则有高熔点金属和低熔点金属。低熔点轻金属多集中在 s 区，低熔点重金属多集中在第 Ⅱ 副族以及 p 区，而高熔点重金属则多集中在 d 区。通常所说的耐高温金属就是指熔点等于或高于铬的熔

点(1857 )的金属。

一般说来，固态金属单质都属于金属晶体，排列在格点上的金属原子或金属正离子依靠金属键结合构成晶体；金属键的键能较大，可与离子键或共价键的键能相当。但对于不同金属，金属键的强度仍有较大的差别，这与金属的原子半径、能参加成键的价电子数以及核对外层电子的作用力等有关。每一周期开始的碱金属的原子半径是同周期中最大的(见图 5.11)，价电子又最少，因而金属键较弱，所需的熔化热小，熔点低。除锂外，钠、钾、铷、铯的熔点都在 100 以下。它们的硬度和密度也都较小。从第 Ⅰ 主族的碱土金属开始向右进入 d 区的副族金属，由于原子半径的逐渐减小，参与成键的价电子数的逐渐增加(d 区元素原子的次外层 d 电子也有可能作为价电子)以及原子核对外层电子作用力的逐渐增强，金属键的键能将逐渐增大，因而熔点、沸点等也逐渐增高。第 Ⅱ 副族原子未成对的最外层 s 电子和次外层 d 电子的数目较多，可参与成键，又由于原子半径较小，所以这些元素单质的熔点、沸点最高。第 Ⅲ 副族以后，未成对的 d 电子数又逐渐减小，因而金属单质的熔点、沸点又逐渐降低。部分 ds 区及 P 区的金属，其晶体类型有从金属晶体向分子晶体过渡的趋向，这些金属的熔点较低。

### 6.1.2 导电性

金属都能导电，是电的良好导体，处于 p 区对角线附近的金属，如锗，导电能力介于导体与绝缘体之间，是半导体(见 7.1 节)。图 6.4 中列出了一些单质的电导率数据。

从图 6.4 中可以看出，银、铜、金、铝是良好的导电材料，而银与金较昂贵、资源稀少，仅用于某些电子器件连接等特殊场合；铜和铝则广泛应用于电器工业中。金属铝的电导率为铜的 60%左右，但密度不到铜的一半；再则铝的资源十分丰富，在相同的电流容量下，使用铝制电线比铜线质量更轻，因此常用铝代

替铜来制造导电材料，特别是高压电缆。

钠的电导率仅为电导率最高的银的 1/3，但钠的密度比铝的更小，钠的资源也十分丰富，目前国外已有试用钠导线的，价格仅为铜的 1/7；惟钠十分活泼，用钠作导线时，表皮采用聚乙烯包裹，并用特殊装置连接。

应当指出，金属的纯度以及温度等因素对金属的导电性能影响相当重要。金属中杂质的存在将使金属的电导率大为降低，所以用作导线的金属往

---

有时也有以密度小于  $4.5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  的金属称为轻金属的。

往是相当纯净的。例如按质量分数计，一般铝线的纯度均在 99.5% 以上。温度的升高，通常能使金属的导电率下降，对于不少金属来说，温度每相差 1K，导电率将变化约 0.4%。金属的这种导电的温度特性也是有别于半导体的特征之一。

金属键理论 可以很好解释金属的导电性能。金属晶体中存在的自由电子是引起金属导电的根本原因，即金属是属于电子导体。对于金属中微粒排列十分规整的理想晶体来说，在外电场的作用下，晶体内的自由电子几乎可以无阻碍地定向运动。但当金属晶体中存在其他杂质原子(缺陷)时，对电子的运动有阻碍作用，金属的导电性下降。温度的升高，这种阻碍作用更为显著，金属的导电性也将会降低。

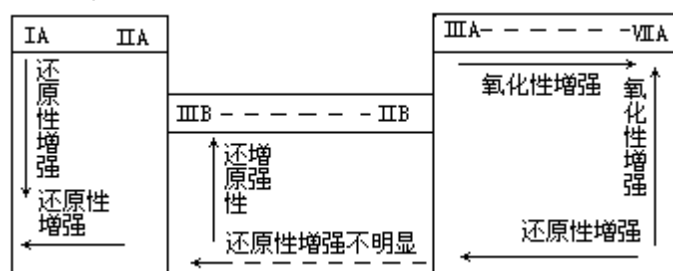
## 6.2 金属单质的化学性质

由于金属元素的电负性较小，在进行化学反应时倾向于失去电子，因而金属单质最突出的化学性质总是表现出还原性。

### 6.2.1 还原性

#### 1. 金属单质的活泼性

金属单质的还原性与金属元素的金属性虽然并不完全一致，但总体的变化趋向还是服从元素周期律的。即在短周期中，从左到右由于一方面核电荷数依次增多，原子半径逐渐缩小，另一方面最外层电子数依次增多，同一周期从左到右金属单质的还原性逐渐减弱。在长周期中总的递变情况和短周期是一致的。但由于副族金属元素的原子半径变化没有主族的显著，所以同周期单质的还原性变化不甚明显，甚至彼此较为相似。在同一主族中自上而下，虽然核电荷数增加，但原子半径也增大，金属单质的还原性一般增强；而副族的情况较为复杂，单质的还原性一般反而减弱。可简单表达如下：



现就金属与氧的作用和金属的溶解分别说明如下：

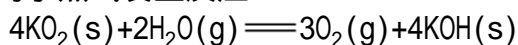
(1) 金属与氧的作用 s 区金属十分活泼，具有很强的还原性。它们很容易与氧化合，与氧化合的能力基本上符合周期系中元素金属性的递变规律。

s 区金属在空气中燃烧时除能生成正常的氧化物(如  $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ )外，还能生成过氧化物(如  $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{BaO}_2$ )。过氧化物中存在着过氧离子  $\text{O}_2^{2-}$ ，其中含有过氧键 - O - O -。这些过氧化物都是强氧化剂，遇到棉花、木炭或银粉等还原性物质时，会发生爆炸，所以使用它们时要特别小心。

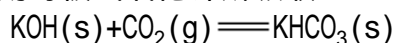
钾、铷、铯以及钙、锶、钡等金属在过量的氧气中燃烧时还会生成超氧

化物(如  $\text{K}_2\text{O}_2$ 、 $\text{BaO}_4$  等)。

过氧化物和超氧化物都是固体储氧物质，它们与水作用会放出氧气，装在面具中，可供在缺氧环境中工作的人员呼吸用。例如，超氧化钾能与人呼吸时所排出气体中的水蒸气发生反应：



呼出气体中的二氧化碳则可被氢氧化钾所吸收：



p 区金属的活泼性一般远比 s 区金属的要弱。锡、铅、铊、铋等在常温下与空气无显著作用。铝较活泼，容易与氧化合，但在空气中铝能立即生成一层致密的氧化物保护膜，阻止氧化反应的进一步进行，因而在常温下，铝在空气中很稳定。

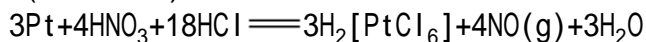
d 区(除第 Ⅷ 副族外)和 ds 区金属的活泼性也较弱。同周期中各金属单质活泼性的变化情况与主族的相类似，即从左到右一般有逐渐减弱的趋势，但这种变化远较主族的不明显。例如，对于第 4 周期金属单质，在空气中一般能与氧气作用。在常温下钪在空气中迅速氧化；钛、钒对空气都较稳定；铬、锰能在空气中缓慢被氧化，但铬与氧气作用后表面形成的三氧化二铬( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )也具有阻碍进一步氧化的作用；铁、钴、镍在没有潮气的环境中与空气中氧气的作用并不显著，镍也能形成氧化物保护膜；铜的化学性质比较稳定，而锌的活泼性较强，但锌与氧气作用生成的氧化锌薄膜也具有一定的保护性能。

前面已指出，在金属单质活泼性的递变规律上，副族与主族又有不同之处。在副族金属中，同周期内的相似性较同族间的相似性更为显著，且第 4 周期中金属的活泼性较第 5 和第 6 周期金属的为强，或者说副族金属单质的还原性往往有自上而下逐渐减弱的趋势。例如对于第 Ⅷ 副族，铜(第 4 周期)在常温下不与干燥空气中的氧气化合，加热时则生成黑色的  $\text{CuO}$ ，而银(第 5 周期)在空气中加热也并不变暗，金(第 6 周期)在高温下也不与氧气作用。

(2) 金属的溶解 金属的还原性还表现在金属单质的溶解过程中。这类氧化还原反应可以用电极电势予以说明。

s 区金属的标准电极电势代数值一般甚小，用  $\text{H}_2\text{O}$  作氧化剂即能将金属溶解(金属被氧化为金属离子)。铍和镁由于表面形成致密的氧化物保护膜面对水较为稳定。

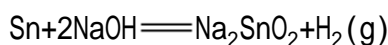
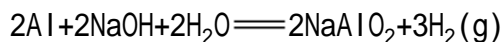
p 区(除铊、铋外)和第 4 周期 d 区金属(如铁、镍)以及锌的标准电极电势虽为负值，但其代数值比 s 区金属的要大，能溶于盐酸或稀硫酸等非氧化性酸中而置换出氢气[显然，酸中  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$  代数值比水中的  $\varphi(\text{H}^+/\text{H}_2)$  代数值要大，为什么？]。而第 5、6 周期 d 区和 ds 区金属以及铜的标准电极电势则多为正值，这些金属单质不溶于非氧化性酸(如盐酸或稀硫酸)中，其中一些金属必须用氧化性酸(如硝酸)予以溶解(此时氧化剂已不是  $\text{H}^+$  了)。一些不活泼的金属如铂、金需用王水溶解，这是由于王水中的浓盐酸可提供配合剂  $\text{Cl}^-$  而与金属离子形成配离子(见本节金属的配合性能)，从而使金属的电极电势代数值大为减小(为什么？)的缘故。



铌、钽、钇、铈、镱、铱等不溶于王水中，但可藉浓硝酸和浓氢氟酸组

成的混合酸予以溶解。

应当指出，p区的铝、镓、锡、铅以及d区的铬，ds区的锌等还能与碱溶液作用。例如：



这与这些金属的氧化物或氢氧化物保护膜具有两性有关，或者说由于这些金属的氧化物或氢氧化物保护膜能与过量NaOH作用生成配离子(例如， $\text{AlO}_2^-$ 实质上可认为是配离子 $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ 的简写)。

第5和第6周期中，第Ⅱ副族的锆、铪，第Ⅲ副族的铈、钍，第Ⅳ副族的铀、钍以及第Ⅴ副族的钨、铼等金属不与氧、氯、硫化氢等气体反应，也不受一般酸碱的侵蚀，且能保持原金属或合金的强度和硬度。它们都是耐蚀合金元素，可提高钢在高温时的强度、耐磨性和耐蚀性。其中铈、钍不溶于王水中，钍可用于制造化学工业中的耐酸设备。

第Ⅵ族的铂系金属钌、铑、钯、铱、铂以及第Ⅶ副族的银、金，化学性最为不活泼(银除外)，统称为贵金属。这些金属在常温，甚至在一定的高温下不与氟、氯、氧等非金属单质作用；其中钌、铑、钯和铂甚至不与王水作用。铂即使在它的熔化温度下也具有抗氧化的性能，常用于制作化学器皿或仪器零件，例如铂坩埚、铂蒸发器、铂电极等。保存在巴黎的国际标准米尺也是用质量分数为10%Ir和90%Pt的合金制成的。铂系金属在石油化学工业中广泛用作催化剂。

顺便指出，副族元素中的第Ⅲ副族，包括镧系元素和铀系元素单质的化学性质是相当活泼的。常将第Ⅲ副族的钪和15种镧系元素合称为稀土元素。

稀土金属单质的化学活泼性与金属镁的相当。在常温下，稀土金属能与空气中的氧气作用生成稳定的氧化物(进一步的介绍可见本章选读材料)。

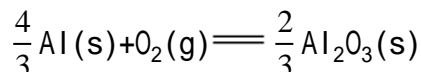
## 2. 温度对单质活泼性的影响

上面所讨论的金属单质的活泼性主要强调了在常温下变化的规律。众所周知，金属镁在空气中能缓慢地氧化，使表面形成白色的氧化镁膜，当升高到一定温度(着火温度)时，金属镁即能燃烧，同时发生耀眼的白光。这表明，升高温度将会有利于金属单质与氧气的反应。但高温时，金属单质的活泼性递变的规律究竟如何呢？由于标准电极电势是用来衡量金属在溶液中失去电子能力的；在高温下，金属的还原性是需要从化学热力学以及化学动力学来予以阐明。现以高温时一些常见金属单质(同时也联系有关非金属单质)与氧的作用，即与氧结合能力的强弱为例，作些简单说明。

第二章中曾指出，在可对比的情况下，反应的G值越负，或K值越大，表明该反应进行的可能性越大，进行得可能越彻底。对于单质与氧气反应来说，也表明该单质与氧的结合能力越强。为了便于各单质间的对比，常以单质与 $1\text{mol O}_2$ 反应的方程式来表达。在任意温度T下，反应的标准吉布斯函数变G(T)可近似地按式(2.9)进行估算：

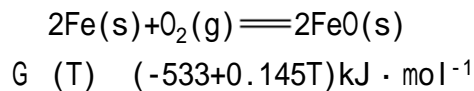
$$G(T) = H(29.15\text{K}) - T S(29.15\text{K})$$

例如，对于金属铝与氧气反应的方程式以及G(T)的表达式为



$$G(T) = (-1117 + 0.208T)\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

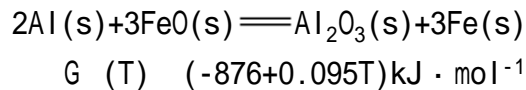
而金属铁与氧气作用生成氧化亚铁的为



可以看出,由于金属单质与氧气反应在一定温度范围内生成固态氧化物,反应的  $S(T)$ [或  $S(298.15\text{K})$ ]为负值,所以反应的  $G(T)$ 代数值随  $T$  的升高而变大。即从化学热力学的角度上说,在高温下金属与氧的结合能力比在常温下金属与氧的结合能力要弱。例如,在室温下,银与氧反应的

$G(T)$ 为负值,但当温度升高到  $408\text{K}$  以上时,其  $G(T)$ 为正值,在标准条件下,氧化银就不再生成了。但在通常的高温条件(金属单质及其氧化物均为固态)下,绝大多数金属(例如上述的铝和铁即是,而金、铂等则不然)与氧反应的  $G(T)$ 都是负值,这也是大多数金属,除能引起钝化的以外,无论是在干燥的大气中或是在潮湿的大气中都能引起腐蚀的原因。

此外,若对比上述铝和铁分别与氧的结合能力的强弱,将上述两反应式相减,再乘以  $3/2$ ,可得



在通常的高温条件下,该反应的  $G(T)$ 也是一负值,表明该反应进行的可能性很大,并可能进行得相当彻底。所以金属铝能从钢铁中夺取氧而作为钢的脱氧剂。

按上述方法计算结果表明,在  $873\text{K}$  时,单质与氧气结合能力由强到弱的顺序大致为

Ca Mg Al Ti Si Mn Na Cr Zn Fe  $\text{H}_2$  C Co Ni Cu 可以看出,这一顺序与常温时单质的活泼性递变情况并不完全一致。温度不仅影响着单质与氧的反应可能性,从化学动力学角度上说,高温时加快了反应速率。上述镁与氧气在高温时反应剧烈,主要是加快了反应速率。金属的高温氧化在设计气体透平机、火箭引擎、高温石油化工设备时都应当引起重视的。

表 6.1 中列出了按上述方法求得的一些单质与氧气反应的  $G(T)$ 值和

表 6.1 一些单质与氧气反应的  $G(T)$ 值与温度的近似关系

反 应	$\Delta G^{\circ}(T) \approx \Delta H^{\circ}(298.15K) - T\Delta S^{\circ}(298.15K)$	
	$\Delta H^{\circ}(298.15K)$	$\Delta S^{\circ}(298.15K)$
	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\frac{4}{3}\text{Al} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Al}_2\text{O}_3$	-1117	0.208
$2\text{Ca} + \text{O}_2 = 2\text{CaO}$	-1270	0.311
$2\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	-221	-0.179
$\text{C}(\text{石墨}) + \text{O}_2 = \text{CO}_2$	-394	-0.003
$2\text{CO} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2$	-566	0.173
$2\text{Co} + \text{O}_2 = 2\text{CoO}$	-478	0.175
$\frac{4}{3}\text{Cr} + \text{O}_2 = \frac{2}{3}\text{Cr}_2\text{O}_3$	-760	0.183
$4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$	-337	0.151
$2\text{Fe} + \text{O}_2 = 2\text{FeO}$	-533	0.145
$6\text{FeO} + \text{O}_2 = 2\text{Fe}_3\text{O}_4$	-639	0.257
$4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 = 6\text{Fe}_2\text{O}_3$	-472	0.266
$2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-484	0.089
$2\text{Mg} + \text{O}_2 = 2\text{MgO}$	-1203	0.216
$2\text{Mn} + \text{O}_2 = 2\text{MnO}$	-770	0.150
$4\text{Na} + \text{O}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}$	-828	0.260
$2\text{Ni} + \text{O}_2 = 2\text{NiO}$	-479	0.189
$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2(\text{石英})$	-911	0.182
$\text{Ti} + \text{O}_2 = \text{TiO}_2$	-945	0.186
$2\text{Zn} + \text{O}_2 = 2\text{ZnO}$	-697	0.201

温度的近似关系。

从表 6.1 可算得在 298.15K 和  $p(\text{O}_2)=101.325\text{kPa}$  时, Ti、Na、Mn、Fe、Co、Ni、Ca、C 与  $\text{O}_2$  反应生成  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\text{CoO}$ 、 $\text{NiO}$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{CO}$  的  $G(298.15\text{K})$  值分别为 -890, -750, -725, -490, -426, -423, -1177 和  $-274\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。即在 298.15K 时, 这些单质与氧气结合能力的强弱大致为 Ca、Ti、Na、Mn、Fe、Co、Ni、C; 与 873K 时的顺序有所不同。

在空气中, 通常  $p(\text{O}_2)=0.21 \times 10^{-3}\text{Pa}$ , 根据

$G = G^{\circ} - 8.314 \times 10^{-3}\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 298.15\text{K} \times \ln\{p(\text{O}_2)/p^{\circ}\}$  算得的  $G$  值也有上述的顺序。这个顺序与前述标准状态下的基本一致。

用表 6.1 的数据, 以  $G(T)$  为纵坐标, 温度  $T$  为横坐标作图, 可得到一些单质与氧气反应的标准吉布斯函数变与温度的关系线, 如图 6.5 所示。

从图 6.5 中可以看出, 反应的  $G(T)-T$  线位置越低,  $G(T)$  代数值越小, 反应自发进行的可能性越大, 单质与氧气的结合能力也越大, 而氧化物的热稳定性越大。因此处于图下方的单质可将其上方的氧化物还原。例如, 钙、镁、铝、钛、硅、锰等都可以还原铁的氧化物, 所以在铸钢熔炼过程中可用作脱氧剂。

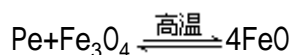
由于这些直线的斜率不同, 某些直线还互有交错。这样, 在不同温度范围内, 某些单质与氧气结合能力的强弱顺序可以发生改变。例如, 在图 6.5 中的虚线所示温度(873K)下, 可得到前述 873K 时一些单质与氧气结合能力的



强弱顺序。

值得注意，图中一般直线都向上倾斜，而  $2C+O_2=2CO$  反应的直线却向下倾斜，这表明温度越高，碳的还原能力越强，可将大多数金属的氧化物还原。

温度不仅会影响金属与氧的结合能力，而且还会影响金属与氧气反应的产物。对于氧化值可变的金属来说，高温下生成低氧化值的金属氧化物的倾向较大，而常温下生成高氧化值的金属氧化物的倾向较大。例如，从图 6.5 中可以看出(若综合 Fe 和 FeO 分别与氧气反应)，铁在高温时以生成 FeO 为主，常温时则以  $Fe_2O_3$  为主。



### 3. 金属的钝化

图 6.5 一些单质与氧气反应的  $G(T)$  值与温度的近似关系

上面曾提到一些金属(如铝、铬、镍等)与氧的结合能力较强，但实际上在一定的温度范围内，它们还是相当稳定的。这是由于这些金属在空气中氧化生成的氧化膜具有较显著的保护作用，或称为金属的钝化。粗略地说，金属的钝化主要是指某些金属和合金在某种环境条件下丧失了化学活性的行为。最容易产生钝化作用的有铝、铬、镍和钛以及含有这些金属的合金。

金属由于表面生成致密的氧化膜而钝化，不仅在空气中能保护金属免受氧的进一步作用，而且在溶液中还因氧化膜的电阻有妨碍金属失电子的倾向，引起了电化学极化，从而使金属的电极电势值变大，金属的还原性显著减弱。铝制品可作为炊具，铁制的容器和管道能被用于贮运浓  $HNO_3$  和浓  $H_2SO_4$ ，就是由于金属的钝化作用。

金属的钝化，必须满足如下两个条件：首先，金属所形成的氧化膜在金属表面必须是连续的，即所生成的氧化物的体积必须大于因氧化而消耗的金属的体积。s 区金属(除铍外)氧化物的体积小于金属的体积，这一些氧化膜是不可能连续的，对金属没有保护作用，而大多数其他金属氧化物的体积大于金属的体积，有可能形成保护膜。

其次，表面膜本身的特性是钝化的充分条件。氧化膜的结构必须是致密的，且具有较高的稳定性，氧化膜与金属的热膨胀系数相差又不能太大，使氧化膜在温度变化时不致于剥落下来。例如，钼的氧化物  $MoO_3$  膜在温度超过 520 时就开始挥发；钨的氧化物  $WO_3$  膜较脆，容易破裂，这些氧化膜也不具备保护性的条件。而铬、铝等金属，不仅氧化膜具有连续的致密结构，而且氧化物具有较高的稳定性。利用铬的这种优良抗氧化性能而制成不锈钢(钢铁中含铬的质量分数超过 12%)，其原因也就在于此。

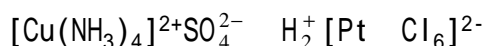
金属的钝化对金属材料的制造、加工和选用具有重要的意义。例如，钢铁在 570 以下经发黑处理所形成的氧化膜  $Fe_3O_4$  能减缓氧原子深入钢铁内部，而使钢铁受到一定的保护作用；但当温度高于 570 时，铁的氧化膜中增加了结构较疏松的 FeO，所以钢铁一般对高温抗氧化能力较差。如果在钢中加入铬、铝和硅等，由于它们能生成具有钝化作用的氧化膜，有效地减慢了高温下钢的氧化，一种称为耐热钢的材料就是根据这一原理设计制造的。

### 6.2.2 配合性能

在 3.2 节中曾提到  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  等金属离子能形成配离子，如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 、 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  等。含有配离子的化合物是配位化合物，简称配合物（或称为络合物），如  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 、 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  等。铂、金溶解于王水中生成的  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  和  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  也是配合物。几乎所有的金属元素都能形成配合物。

### 1. 配合物的组成

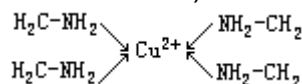
(1) 简单配合物 以  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  为例，金属离子  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Pt}^{4+}$  为中心离子，通常也称为配离子的形成体。在它的周围直接配位着一些中性分子或负离子，叫做配位体，简称配体，如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}^-$ 。



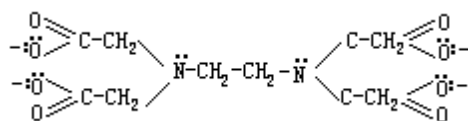
中心离子      配位体      中心离子      配位体

能提供配位体的物质称为配合剂。在配位体中，与中心离子直接相结合的原子叫做配位原子，如上述  $\text{NH}_3$  中的 N 原子和  $\text{Cl}$  原子。配位原子必须具有孤对电子，可以提供与中心离子共用，称为配位键，简称配键。与中心离子直接相结合的配位原子的总数叫做配位数，最常见的配位数是 2，4 和 6。

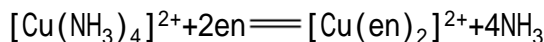
(2) 特殊配合物 在上面所述的配合物中，每一个配位体只含有一个配位原子，而在另外一类配位体中，每一个配位体可以含有不只一个配位原子。每一个配位体只能提供一个配位原子的配位体称为单齿配体，而含有两个或两个以上配位原子的配位体称为多齿配体。能提供多齿配体的物质称为螯合剂。例如乙二胺(ethylenediamine，简称为 en)  $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$  中含有 2 个配位原子(N 原子)。乙二胺能与中心离子如  $\text{Cu}^{2+}$  以环状结构键合而形成稳定的配离子，可表示(以符号“ ”表示配位键)如下：



乙二胺四乙酸(ethylenediaminetetraacetic acid，简称为 edta)是一种六齿配体，它能与许多金属离子形成十分稳定的配离子。在乙二胺四乙酸根离子中，4 个羧基上的氧原子(标有孤对电子的)和 2 个氨基上的氮原子都是配位原子：



这类由多齿配体形成的环状结构配离子称为螯合离子，含有螯合离子的配合物称为螯合物(或称为内配合物)。螯合离子一般相当稳定。例如，如果往  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  溶液中加入乙二胺，则会发生下列反应：



这是由于配离子  $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$  较  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  更为稳定，使 en 取代  $\text{NH}_3$  而与  $\text{Cu}^{2+}$  配合。

如果配位化合物的形成体是中性原子，配位体是 CO 分子，这类配合物称为羰合物。第 II 副族到第 VIII 族等金属能与 CO 直接作用而生成羰合物。例如，在 43 °C、 $p(\text{CO}_2)$  为 101.325 kPa 时，CO 能与镍直接作用生成挥发性的、极毒的羰合物  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  液体：

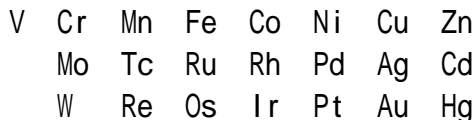


若把  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  加热到 50 ，它就会分解成为 Ni 和 CO。利用这类反应可以提取高纯度的金属。

(3) 价键理论 从微观方面看 配合物与一般化合物的区别在于它们组成元素的原子间的结合方式 - - 化学键不同。价键理论认为配合物的中心离子(或原子)与配位体间的化学键是配位键。这一理论的基本要点如下：

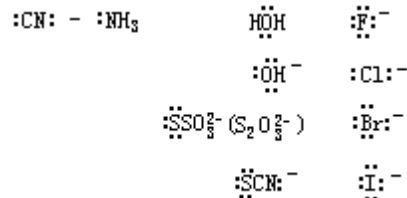
(a) 中心离子(或原子)有空的价电子轨道可接受由配位体的配位原子提供的孤对电子而形成配位键。

一般配合物的中心离子(或原子)如下：



它们都是位于 d 区及 ds 区的副族元素；其中最常见的是第 族及第 、第 副族元素的离子，如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$  等。中心离子(或原子)的价电子轨道通常指  $(n-1)d$ 、 $ns$ 、 $np$  轨道，有时也包括  $nd$  轨道。

配位体的配位原子必须有孤对电子可提供。常见的无机配位体有：



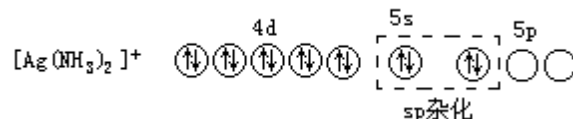
(b) 在形成配位化合物时，中心离子所提供的空轨道进行杂化，形成各种类型的杂化轨道，从而使配合物具有一定的空间构型。例如， $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  就是以  $sp$  杂化轨道形成直线形的空间构型。

$\text{Ag}^+$  的价电子轨道中电子分布为



其中 4d 轨道已全充满，而 5s 和 5p 轨道是空的。每一个空轨道可接受  $\text{NH}_3$  提供的 1 对孤对电子，共可接受 4 对孤对电子，形成配位数最高为 4 的配合物。但  $\text{Ag}^+$  的配合物的配位数通常为 2。这说明了中心离子和配位体的性质(如离子电荷、离子半径等)也影响配位数的多少。在  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  中， $\text{Ag}^+$  采用  $sp$  杂化轨道与  $\text{NH}_3$  形成配位键，空间构型为直线形。

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$  在中心离子  $\text{Ag}^+$  的价电子轨道中的电子分布为



虚线内表示配位体  $\text{NH}_3$  分子中 N 原子所提供的孤对电子。


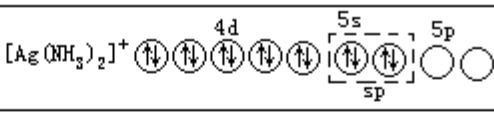

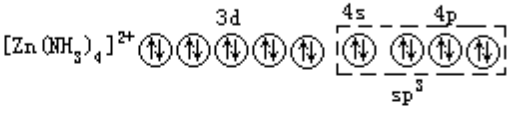

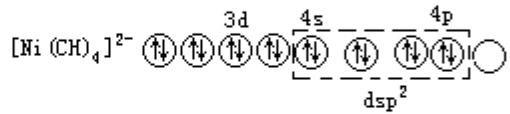
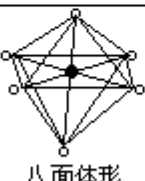
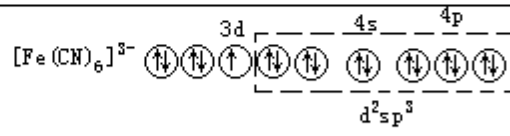
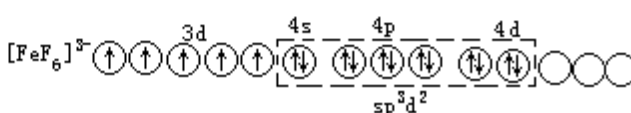
其他配离子或配合物，由于中心离子的空的价电子轨道可包括  $(n-1)d$ 、 $ns$ 、 $np$  或  $nd$  轨道，杂化轨道类型与配合物的空间构型要复杂些(见表 6.2)

## 2. 配位化合物的命名

配位化合物的命名方法服从一般无机化合物的命名原则。

若与配阳离子(即配离子是正离子)结合的负离子是简单酸根如  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  或  $\text{OH}^-$  离子, 则该配合物叫做“某化某”; 若与配阳离子结合的负离子是复杂酸根如  $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Ac}^-$  等, 则叫做“某酸某”; 若配合物含有配阴离子(即配离子是负离子), 则在配阴离子后加“酸”字, 也叫做“某酸某”, 即把配阴离子也看成是一个复杂酸根离子。

配位化合物命名方法较一般无机化合物复杂的问题是配离子的命名。配离子命名时, 配位体名称列在中心离子(或中心原子)之前, 用“合”字将二者联在一起。在每种配位体前用二、三、四等数字表示配位体的数目(配位体仅一个的“一”字常被省略), 对于较复杂的配位体, 则将配位体均写在括号中, 以避免混淆。在中心离子之后用带括号的罗马数字( )、( )等表示中心离子的氧化值。例如:

配位数	杂化轨道	空间构型	实例
2	$sp$	 直线形	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 
4	$sp^3$	 四面体形	$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 
	$dsp^2$	 平面四方形	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ 
6	$d^2sp^3$	 八面体形	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ 
	$3p^3d^2$	同上	$[\text{FeF}_6]^{3-}$ 

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  氯化二氨合银( )

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{SO}_4$  硫酸二(乙二胺)合铜( )

$\text{H}[\text{AuCl}_4]$  四氯合金( )酸

$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  六氰合铁( )酸钾

若某种配合物中配位体不止一种时, 不同配位体名称之间以中圆点“·”分开。配位体列出的顺序按如下规定(摘要): 在配合物中若既有无机配位体又有有机配位体时, 则无机配位体排在前, 有机配位体排在后; 在同是无机配位体或同是有机配位体中, 先负离子而后中性分子; 同类配位体的名称, 按配位原子元素符号的英文字母顺序排列。例如:

配位化合物的确切定义是由可以给出孤对电子(或多个不定域电子)的离子或分子(称为配体)和接受孤对电子(或多个不定域的空位)的原子或离子(统称为中心原子)所形成的化合物。其命名原则见参考文献[27]。

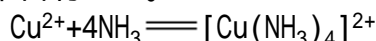
$K[PtCl_3(C_2H_4)]$	三氯·(乙烯)合铂( )酸钾
$[CoCl(NH_3)_3(H_2O)_2]Cl_2$	二氯化氯·三氨·二水合钴( )
$Co_2(CO)_8$	八羰合二钴

### 3. 配位化合物的应用

配位化合物的应用很广,除利用配合反应可使某些物质溶解(见 3.3 节和 6.2.1)外,现再简单介绍两点如下:

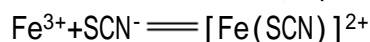
(1)离子的定性鉴定 许多副族元素的水合离子显有颜色,这是由于这些元素离子与水分子形成配离子而呈现的颜色,如  $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$  配离子呈浅蓝色,  $[Co(H_2O)_6]^{3+}$  配离子呈粉红色。如果副族元素离子具有未成对的 d 电子,由它们作为中心离子而形成的配离子往往显有颜色。例如,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  离子呈深蓝色,  $[Co(NO_2)_6]^{3-}$  配离子呈黄色,  $[Co(NH_3)_6]^{3+}$  配离子呈橙色。如果副族元素离子不存在未成对的 d 电子,由它们所形成的配离子就是无色的,如  $[Ag(NH_3)_2]^+$ 。

一些金属离子与配合剂形成配位化合物时会引起颜色的改变,这可用来鉴定溶液中某种金属离子。例如,氨水能与溶液中的  $Cu^{2+}$  反应生成深蓝色的  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 。当往待鉴定溶液中加入氨水时,若出现  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  所具有的深蓝色,则表示原溶液中含有  $Cu^{2+}$ 。



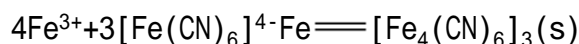
为验证无水酒精是否含有水,可往酒精中投入白色的无水硫酸铜固体,若变成浅蓝色(水合铜离子的颜色),则表明酒精中含有水。

溶液中的  $Fe^{3+}$  能与  $SCN^-$  形成血红色的物质,主要是  $[Fe(SCN)]^{2+}$  配离子:



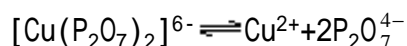
该反应对鉴定溶液中的  $Fe^{3+}$  相当灵敏。

也可以用形成有色的难溶配合物来鉴定某些离子。例如,  $Fe^{3+}$  能与  $[Fe(CN)_6]^{4-}$  反应生成深蓝色沉淀  $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$  (俗称普鲁士蓝),因而  $K_4[Fe(CN)_6]$  可用作鉴定  $Fe^{3+}$  的试剂。



许多螯合物带有颜色。例如,丁二肟在弱碱性条件下能与  $Ni^{2+}$  形成鲜红色的、难溶于水而易溶于乙醚等有机溶剂的螯合物。这是鉴定溶液中是否有  $Ni^{2+}$  存在的灵敏反应。

(2)离子浓度的改变和控制 在电镀工艺(见 4.3 节)中,要求在镀件上析出的镀层厚度均匀、光滑细致、与底层金属的附着力强。这常用含有配合剂的电镀液来实现。金属离子与配合剂形成配离子后,就金属离子(原来的简单离子)来说,浓度是显著降低了,但就可能利用的金属离子(简单离子或配离子中的中心离子)来说,则总的浓度并没有改变,即仍可保证原来金属离子总数的供应。配离子的存在起了控制金属离子浓度的作用。例如,在电镀铜工艺中,一般不直接用  $CuSO_4$  溶液作电镀液,而常加入配合剂焦磷酸钾( $K_4P_2O_7$ ),使形成  $[Cu(P_2O_7)_2]^{6-}$  配离子。溶液中存在下列平衡:



$Cu^{2+}$  的浓度降低,在镀件(阴极)上 Cu 的析出电势代数值减小,同时析出速率也可得到控制,从而有利于得到较均匀、较光滑、附着力较好的镀层。

配离子的形成可显著降低有关金属离子的浓度，这为人体重金属中毒提供了一种有效的解毒方法。例如，edta(或其离子)是一种有强螯合能力的配合剂，不仅能与副族金属离子配合，而且还能与 s、p 区的一些金属离子配合。若人体中有铅中毒，可肌肉注射含 edta 离子的溶液，使  $Pb^{2+}$  以配离子形式进入溶液而从人体中排出。edta 离子也可用于从人体中去除金属元素的放射性同位素，尤其是钚(Pu)。

### 6.3 金属和合金材料

上面所述的金属的性质是指纯金属而言的。金属作为一种材料使用，具备许多可贵的使用性能和加工性能，其中包括良好的电、热传导性，高的机械强度，较为广泛的温度使用范围，良好的铸造、压力加工和切削加工等性能。金属材料在国民经济以及科学技术各领域得到十分广泛的应用，即使在新材料发展层出不穷的今天，金属材料在产量和使用面上依然占有极为重要的地位。我国锡、铅、钒、钼、铁和锌等的蕴藏量名列世界前茅，钛、锑、钨和稀土金属的蕴藏量居世界第一位，为金属材料的利用提供了丰厚的物质基础。但是工程上实际使用的材料不都是纯金属，而绝大多数是合金。这是因为纯金属远不能满足工程上提出的众多的性能要求，而且从经济上说，制取纯金属并不可取。

#### 6.3.1 合金的基本结构类型

合金是由两种或两种以上的金属元素(或金属和非金属元素)组成的，它具有金属所应有的特征。钢就是由铁和碳两种元素组成的合金。古代青铜(铜和锡的合金)的使用，可以将使用合金的年代追溯得很早。

合金的结构比纯金属的要复杂得多。根据合金中组成元素之间相互作用的情况不同，一般可将合金分为三种结构类型：相互溶解的形成金属固溶体；相互起化学作用的形成金属化合物；并不起化学作用的形成机械混合物。前两类都是均匀合金；而后一类合金不完全均匀，其机械性能如硬度等性质一般是各组分的平均性质，但其熔点降低。焊锡是机械混合物的一个例子，它是由锡和铅形成的合金。

下面简单介绍前两类合金。

##### 1. 金属固溶体

一种溶质元素(金属或非金属)原子溶解到另一种溶剂金属元素(较大量的)的晶体中形成一种均匀的固态溶液，这类合金称为金属固溶体。金属固溶体在液态时为均匀的液相，转变为固态后，仍保持组织结构的均匀性，且能保持溶剂元素的原来晶格类型。

按照溶质原子在溶剂原子格点上所占据的位置不同，又可将金属固溶体分为置换固溶体和间隙固溶体。

在置换固溶体中，溶质原子部分占据了溶剂原子格点的位置，如图 6.6(b)所示。当溶质元素与溶剂元素在原子半径、电负性以及晶格类型等因素都相近时，形成置换固溶体。例如钒、铬、锰、镍和钴等元素与铁都能形成置换固溶体。在间隙固溶体中，溶质原子占据了溶剂原子格点的间隙之中，如图 6.6(c)所示。氢、硼、碳和氮等一些原子半径特别小的元素与许多副族金属

元素能形成间隙固溶体。

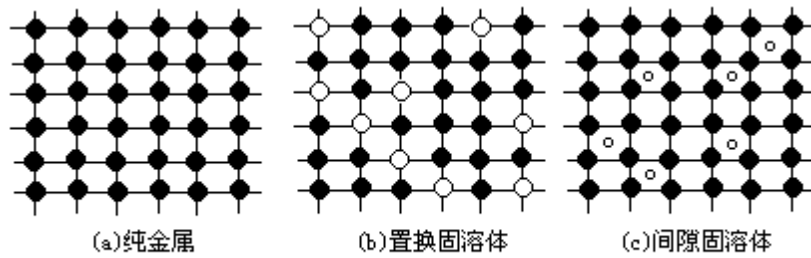


图6.6 金属固溶体与纯金属的格点对比

应当指出，当溶剂原子格点溶入溶质原子后，多少能使原来的格点发生畸变，它们能阻碍外力对材料引起的形变，因而使固溶体的强度提高，同时其延展性和导电性将会下降。固溶体的这种普遍存在的现象称为固溶强化。固溶体的强化原理对钢的性能和热处理具有重大意义。

## 2. 金属化合物

当合金中加入的溶质原子数量超过了溶剂金属的溶解度时，除能形成固溶体外，同时还出现新的相，这第二相可以是另一种组成的固溶体，而更常见的是形成金属化合物。金属化合物种类很多，从组成元素来说，可以由金属元素与金属元素，也可以由金属元素与非金属元素组成。前者如  $Mg_2Pb$ 、 $CuZn$  等；后者如硼、碳和氮等非金属元素与 d 区金属元素形成的化合物，分别称为硼化物、碳化物和氮化物，它们具有某些独特的性能，对金属和合金材料的应用起着重大的作用。现以碳化物为例予以简单说明。

碳能与大多数元素形成化合物。碳与电负性比碳小的元素形成的二元化合物，除碳氢化合物外，称为碳化物。碳化物可分为三种类型。与一般的化合物相似，碳化物有离子型和共价型的。离子型碳化物通常是指活泼金属的碳化物，如碳化钙( $CaC_2$ )，熔点较高(2300 )，它的工业产品叫做电石。共价型碳化物是指非金属硅或硼的碳化物，如碳化硅( $SiC$ )、碳化硼( $B_4C$ )。但与绝大多数固态时属于分子晶体的共价化合物(如二氧化碳、甲烷等)不同， $SiC$ 、 $B_4C$  熔点高(分别为 2827 、2350 )、硬度大(与金刚石相近)，为原子晶体。然而，与一般的化合物不同，碳化物还有一类金属型的。

金属型碳化物是由碳与钛、锆、钒、铌、钽、钼、钨、锰、铁等 d 区金属作用而形成的，例如  $WC$ 、 $Fe_3C$  等。这类碳化物的共同特点是具有金属光泽，能导电导热，熔点高，硬度大，但脆性也大。

金属型碳化物的形成是由于这些 d 区金属不大活泼，不能与碳以离子键形成离子型化合物，也不形成共价型化合物。碳原子半径小(0.077nm)，能溶于这些 d 区金属中而形成固溶体；当碳含量超过溶解度极限时，在适宜条件下能形成金属型化合物(即金属化合物)，又称为间隙化合物。这时金属晶格由一种格点排列方式转变为另一种排列方式。在 d 区金属原子

表 6.3 一些 d 区元素碳化物、氮化物和硼化物的熔点和硬度

---

更确切地说，间隙化合物是金属化合物的一种类型。

族	B	B	B			B			
碳化物	TiC	VC	V <sub>2</sub> C	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub>	Mn <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	Mn <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C
显微硬度*/ (10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	2.942	2.054		1.324	1.310	1.618			~ 0.843
熔点/	3150	2810		1895	1730	1550	1520	1520	1650
碳化物	ZrC	NbC	Nb <sub>2</sub> C	MoC	Mo <sub>2</sub> C				
显微硬度/ (10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	2.868	1.923	2.082			1.470			
熔点/	3530	3480		2700		2410			
碳化物	HfC	TaC	Ta <sub>2</sub> C	WC	W <sub>2</sub> C		3		
显微硬度/ (10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	2.857	1.568	1.681	1.746		2.422			
熔点/	3890	3880	3400	2720		2730			
氮化物	TiN	VN	NbN	CrN	Mo <sub>2</sub> N			Fe <sub>2</sub> N	Fe <sub>4</sub>
显微硬度/ (10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	1.955	1.491	1.369	1.072		0.618			
熔点/	3205	2360	2300	1500				560	67
硼化物	TiB <sub>2</sub>	VB <sub>2</sub>	NbB	Cr <sub>2</sub> B	Mo <sub>2</sub> B			FeB	FeB
显微硬度/ (10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	3.236	2.746	2.153	1.324		2.452		1.765 ~ 1.961	1.373 ~
熔点/	2980	2400	2280	1890		2140		1540	138

注：主要摘自参考文献[26]第205~259页。硬度单位自 kg · mm<sup>-2</sup> 换算成 N · m<sup>-2</sup>。

\* 显微硬度与莫氏硬度的关系大致如下：

莫氏硬度	7	8	9	10
显微硬度/(10 <sup>-2</sup> N · m <sup>-2</sup> )	0.816	1.314	1.765	6.865

中价电子较多，形成金属键后还有多余的价电子与进入格点间隙中的碳原子形成共价键，这可能是这类碳化物的熔点和硬度特别高，甚至可能超过原金属的原因。

与离子化合物或共价化合物不同，间隙化合物本身还能溶解它的组成元素而形成以间隙化合物为溶剂的固溶体，因而其成分可以在一定范围内变化。例如，碳化钛的组分可在 TiC<sub>0.5</sub> ~ TiC 之间变动，所以其化学式并不符合正常化合价规则。

d 区金属元素形成的硼化物和氮化物一般具有与相应碳化物相似的性质，即具有高的熔点和硬度。表 6.3 中列出了一些 d 区金属元素的碳化物、氮化物和硼化物的熔点和硬度。

### 6.3.2 常见的金属和合金材料

#### 1. 轻金属和轻合金

轻金属集中于周期系中的 s 区以及与其相邻的某些元素。除铍和镁外，其余 s 区金属单质都比较软且很活泼，所以工程上使用的主要是由镁、铝和



钛等金属以及由它们所形成的合金。藉助于轻合金的密度小的优势，在交通运输、航空航天等领域中得到广泛的应用，并且是重要的轻型结构材料。

(1) 镁和镁合金 镁的密度仅  $1.738\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，是工业上常用的金属中最轻的一种。纯镁的机械强度很低。镁的化学性质活泼，在空气中极易被氧化，且镁的氧化膜结构疏松，不能起保护作用。纯镁的主要用途是配制合金，其次用于化学工业和制造照明弹、烟火等。镁合金中的加入元素主要有铝、锌和锰等。

在一定的含量范围内，铝和锌的加入都能使镁合金的晶粒细化，强度提高，锰的加入可提高材料的抗蚀能力。镁合金的密度小，单位质量材料的强度(比强度)高，能承受较大的冲击载荷，具有优良的机械加工性能。一般用于制造仪器、仪表零件，飞机的起落架轮，纺织机械中的线轴、卷线筒以及轴承体等。

(2) 铝和铝合金 铝具有良好的导电、导热性能，铝表面生成的氧化膜十分稳定，具有保护作用，藉阳极氧化制作的人工氧化膜，其耐蚀性更高。铝主要用于制作建筑材料、导电材料以及食品包装等。铝合金中的加入元素主要有镁、锰、铜、锌和硅等。

铝合金通过一定温度的热处理后快速冷却，产生的过饱和固溶体，放置一段时间后，会逐渐析出金属化合物，此时合金的强度将有显著的提高(这种现象称为“时效硬化”)。含有铜、镁为主的铝合金(例如含质量分数 3.8% ~ 4.9% 的铜、1.2% ~ 1.8% 的镁和 0.3% ~ 0.9% 的锰)通过上述处理时效硬化后的硬铝在飞机制造工业中用作蒙皮、构件和铆钉等。也可以用来制造内燃机活塞、汽缸等。

(3) 钛和钛合金 纯钛具有较高的熔点和强度，密度为  $4.54\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，尤其是单位质量材料的强度特别高，且可以在极为广阔的温度范围内保持其机械强度，在 600 以下具有良好的抗氧化性，对海水及许多酸具有良好的耐蚀性。此外，地壳中钛的储量极为丰富。工业钛是制造化工设备、船舶用零件等的优良材料。钛的合金中加入元素主要有铝、钒、铬、钼、锰和铁等。

这些合金元素能与钛形成置换固溶体或金属化合物而使合金强度提高。此外，铝的加入还能改善合金的抗氧化能力，钼可显著提高合金对盐酸的耐蚀性，锡能提高合金的抗热性。钛合金是制造飞机、火箭发动机、人造卫星外壳和宇宙飞船船舱等的重要结构材料。例如，火箭发动机壳材料广泛使用的钛合金中含有质量分数 6% 的铝和 4% 的钒。

钛和钛合金已成为一种极有发展前途的新型结构材料，它们的年产量有迅速上升的趋势。我国钛的产量列居世界前茅。

## 2. 合金钢和硬质合金

处于周期系 d 区的副族金属具有熔点高、硬度大的特点，它们作为合金元素加入碳钢中制成合金钢，以满足某种特殊的性能要求。也可以利用它们与硼、碳、氮等非金属元素形成高熔点、高硬度的碳化物、氮化物和硼化物制成硬质合金。

合金钢中常用的合金元素有 d 区的钛、锆、钒、铌、铬、钼、钨、锰、钴、镍以及 p 区的铝和硅等。

这些元素在碳钢中能形成固溶体或金属化合物。由于合金元素的原子半径和晶格类型与碳钢中碳的原子半径和晶格类型不同，合金元素的加入，会引起碳钢晶格的畸变，因而可提高钢的抗变形能力；同时钢的硬度、强度增

大，而韧性、塑性下降。合金钢与含碳量相同的普通碳钢相比，具有晶粒细致、耐磨性和韧性良好，以及更高的机械性能和其他特殊性能(如耐酸、耐热、高强度)。例如，一般工具钢刀具当温度高达 300 以上时硬度就显著降低，使切削过程不能进行。但高速钢(又称为锋钢)刀具当温度接近 600 时，仍能保持着足够的硬度和耐磨性，因而在较高的切削速度下，仍能进行切削，并提高了寿命。这主要是由于在高速钢中含有大量钨、钼、钒等碳化物的缘故。又如，含铬质量分数大于 12%的不锈钢具有良好的抗蚀能力；钢中加入铬、铝和硅，由于能生成具有保护性的氧化膜，这种合金钢具有良好的耐热性，称为高温合金；加入质量分数为 12% 锰的锰钢具有很高的耐磨性。

合金钢的用途十分广泛。我国是铬、镍资源较为贫乏的国家，开拓和研究含锰等金属元素的合金钢是重要课题。

第 Ⅵ 族、第 Ⅶ 族副族金属与碳、氮、硼等所形成的间隙化合物，由于硬度和熔点特别高，因而统称为硬质合金。例如，YG6 是含质量分数 94%WC 和 6%Co( Co 用作“粘结剂”)的钨钴硬质合金，YT14 是含质量分数 78%WC、14%TiC 和 8%Co 的钨钴钛硬质合金。硬质合金即使在 1000~1100 还能保持其硬度，硬质合金刀具的切削速率可比高速刀具的高 4~7 倍或更多，所以硬质合金是制造高速切削和钻探等工具主要部位的优良材料。

一种称为“万能硬质合金”的是在钛钨类硬质合金的基础上，加入碳化钽或碳化铌而制造成的。它可以在更高的工作温度下保持高硬度，同时耐磨性更好，适合于制作加工各种钢和铸铁的刀具，用途广泛。

### 3. 低熔金属和低熔合金

从图 6.1 中可以看出，第 Ⅰ 主族、第 Ⅱ 副族以及 p 区金属单质大多数是熔点较低的金属。但由于第 Ⅰ 主族金属活泼，p 区的镓、铟、铊等资源稀少，常用的有汞、锡、铅、铋和铊等低熔金属及其合金。

由于汞在室温时呈液态，而且在 0~200 时的体积膨胀系数很均匀，又不浸润玻璃，因而常用作温度计、气压计中的液柱。汞也可作恒温设备中的电开关接触液。当恒温器加热时，汞膨胀并接通了电路从而使加热器停止加热；当恒温器冷却时，汞便收缩，断开电路使加热器再继续工作。

铋、镉、汞的晶体结构都较特殊，尤其是汞。汞的晶体结构较不规则，晶格变形较大，格点上微粒之间距离也较长，相互的作用力较小，这大概是汞熔点低的原因。汞容易与许多种金属形成合金。汞的合金叫做汞齐。

必须指出，汞有一定的挥发性，汞的蒸气有毒。由于汞的密度较大 ( $13.546\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )，又是液体，使用时如果不小心，就易溅失。对溅失的汞滴，必须谨慎地收集起来。由于锡容易与汞形成合金，锡箔能被汞浸润，可以用来回收遗留在缝隙处的汞。汞与硫黄也容易直接化合，因此，把滴散的汞回收以后，在可能尚留有汞的地方应撒上一层硫黄，使其生成硫化汞。汞与铁几乎不生成汞齐，所以除瓷瓶外，汞也可以用铁罐来贮运。

铋的某些合金的熔点在 100 以下，例如，由质量分数 50%铋、25%铅、13%锡和 12%镉组成的所谓伍德(Wood)合金，其熔点为 71 ，应用于自动灭火设备、锅炉安全装置以及信号仪表等。用质量分数 37%铅和 63%锡组成的合金的熔点为 183 ，用于制造焊锡。铅很软，在铅中加入铋可以增加铅的硬度和强度。含铋质量分数为 12%的铅合金较硬，可用于制造枪弹等。一种

---

如 W18Cr4V (表示含质量分数约 18%钨、约 4%铬和 1%钒的合金钢)、W6Mo5Cr4V2 钢等。

含质量分数 80% 铅、15% 铈和 5% 锡的铅合金，熔点为 240 ，不仅易于熔铸，硬度较大，而且当它凝固时体积会膨胀，用于熔铸铅字可以得到字迹清晰的字模。锡中加入适量铈而组成的轴承合金(例如含质量分数 82% 锡、14% 铈和 4% 铜)，质硬且耐磨，是制造轴承的良好材料。

顺便提及，还有一种熔点仅为-12.3 的液体合金，含质量分数 77.2% 钾和 22.8% 钠，目前用作原子能反应堆的冷却剂。

#### 4. 金属电工材料

金属作为电工材料，主要是利用它具有较高的导电性，作为导电材料。导电材料可分为常用导电材料和特殊导电材料两大类。常用导电材料常指用于电流的输送，要求材料具有良好的导电性能，并具有一定的机械强度和抗腐蚀性；而特殊导电材料则具有某种特殊的电性能以及电量与其他物理量相互转换的功能。

(1)常用导电材料 铜和铝是目前最常用的导电材料，一般选用它们的纯金属。导电用铜常选用含铜质量分数为 99.90% 的工业纯铜，在某些电子仪器用零件以及高精度仪器、仪表中还需用无氧铜或无磁性高纯铜。在某些仪器、仪表的特殊零件等场合，除要求具有良好导电性能外，还要求提高机械强度、弹性和韧性以及电阻随温度变化的稳定性，需用铜合金，如银铜合金、铬铜合金、铍铜合金等。导电用铝常选用含铝质量分数在 99.5% 以上的工业纯铝，也有使用铝合金的，以提高材料的强度和耐热性。

(2)特殊导电材料 电阻合金是特殊导电材料中的一种。与常用导电材料相比，电阻合金具有较大的电阻率，此外，一般还要求具有不大的电阻温度系数、电阻值的稳定可靠以及能在恶劣的环境下工作的能力(要求耐热、耐湿、耐蚀)等。常用的电阻合金有铜锰、铜镍和铜铬等合金。例如，一种铜锰合金的平均电阻温度系数为  $2 \times 10^{-6}$ ，电阻值几乎不受温度变化的影响。与此相反，对温度敏感的热敏电阻器则希望具有更高的电阻温度系数。用铂金属制作的铂热敏电阻器，它在温度为 0 ~ 100 范围内的平均电阻温度系数为  $3.927 \times 10^{-3}$ ，可以用作温度的测量。国际上以标准铂电阻温度计作为国际温标自 13.81K 到 903.89K 温度范围内的基准器，它的精度可达 0.001K，甚至 0.0001K。

高电阻值的电阻合金，通过其电阻将电能转换为热能而用于制造各种发热电阻元件。这类电热材料要求电阻率高、耐高温和高温下的抗氧化能力，它们有贵金属及其合金(如铂、铂铱等)，高熔点金属及其合金(如钨、钼、钽等)以及铁、镍合金(如铁铬铝、镍铬、镍铬铁等)。

具有一定热电特性的导电材料还可以制作热电偶，用于温度的测量和控制。热电偶是将两种不同成分的热电材料的一端焊接在一起，若其焊接的一端与另一端处于不同温度下，这两种热电材料的两端就会因温度差而产生温差电势，测定热电偶所产生的温差电势值即可获得对应的温度值，这种温度测量的方法还便于加热炉内温度的自动控制。适合较低温度测量的有铜和康铜合金(0 ~ 300 )等，用于中等温度测量的有镍铬和镍铝合金(200 ~ 1100 )等，用于高温测量的有铂铑合金和铂(0 ~ 1450 )、铱铑合金和铱(800 ~ 2000 )，铱是在 2000 以上时唯一不被氧化的金属)等。

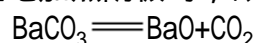
---

电阻温度系数是指温度每改变 1K 时电阻值的相对变化。

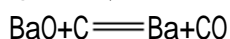
康铜合金是质量分数 60% 的铜与 40% 的镍组成的合金。

(3)阴极材料 从图 6.4 中可以看出, s 区金属的导电性一般较好。值得注意, 它们不仅在外电场下能导电, 而且有些金属如铯经光照射后会逸出电子, 产生电流。这是由于铯原子的最外层只有 1 个 s 电子, 且原子半径较大, 它的电离能很小。这样, 电子从其表面逸出所需要的能量也小。当铯受到光照射时, 电子就会从其表面逸出。这种现象称为光电效应。铯、铷和钾都具有这种产生光电效应的性能, 它们可用来制造光电管中光电阴极的材料。由于光电管能把光信号迅速而灵敏地转变为电信号, 因此在科学技术中得到广泛应用。

热的激发也可使某些 s 区金属逸出电子, 这种因热能激发金属而放射出的电子称为热电子, s 区中的钡在不太高的温度下就能有热电子的发射, 用它可制造电子仪器中的电子管阴极。一般热电子发射是在高温下产生的, 温度越高, 发射的热电子也越多, 所以阴极常由耐高温的金属如钨、钼 (掺有少量碳和硅等杂质) 等制造的。但为了使热电子发射的温度不致太高而损耗阴极和耗费电能, 常在阴极金属丝上涂覆一层碳酸钡 (实际上常用碳酸钡和碳酸锶或碳酸钙的混合物), 当通电加热阴极时, 碳酸盐将发生分解, 如:



产生的 BaO 又可与阴极金属丝中的碳、硅等发生反应:



析出的钡紧附在阴极上。由于钡参与了阴极的热电子发射, 因而可达到降低阴极的热电子发射温度的目的。

### 5. 超导材料

一般金属材料的导电率将随温度的下降而增大, 而当温度接近绝对零度的温度范围内, 随着温度的下降, 其导电率趋近于一有限的常数。而对某些纯金属或合金等有所例外, 它们在某一特定的温度附近, 其导电率将突然增至无穷大, 这种现象称为超导电性。具有超导电性的材料称为超导材料。超导材料从一有限导电率的正常状态向无限大导电率的超导态转变时的温度称为临界温度, 常用  $T_c$  表示。

除温度对超导电性有影响外, 外加磁场和通过电流的强度也会影响材料的超导电性。将处于超导态的材料置于一定强度的磁场中时, 其磁感应强度将为零, 呈完全的抗磁性。而当外加磁场强度超过某临界值时, 或通过超导体的电流强度超过某临界值时, 都将会使材料从超导态回到正常态。这种磁场强度和电流强度的临界值分别称为临界磁场 (用  $H_c$  表示) 和临界电流 (用  $I_c$  表示)。所以, 材料的超导电性是受温度以及外加磁场和电流限制的。

材料的超导电性将给科学技术的发展带来一次新的革命, 为国民经济各领域中的应用展示了美好的前景。例如, 利用超导材料的超导电性, 可制造超导发电机、电动机, 大大减轻其重量、体积并提高其输出功率。利用超导材料的抗磁性, 超导磁铁与铁路路基导体间所产生的磁性斥力, 可制成超导悬浮列车。它具有阻力小、能耗低、无噪声和时速大 (目前这类试验性列车的运行速率可达到  $600\text{km} \cdot \text{h}^{-1}$ ) 等优点, 是一种很有发展前途的交通工具。

---

能被磁场所排斥的物质称为抗磁性物质。

在目前所发现的超导材料中, 有些具有两个临界磁场。

最早发现超导现象的是荷兰物理学家昂纳斯(H.K.Onnes)。他在 1911 年发现汞在 4.15K 时出现了零电阻，但在这样低的温度(液氮的温度范围)下工作给超导材料的应用带来严重的障碍。半个多世纪以来，人们在寻找具有更高  $T_c$ 、 $H_c$  和  $I_c$  的超导材料过程中发现，约近 30 种元素的金属单质以及数千种合金和化合物都可具有超导性能，但直到 1973 年为止，得到的最高临界温度的超导材料是  $Nb_3Ge$ ，它的  $T_c$  为 23.2K。近年来，对化合物超导材料的研究有了可喜的长进。我国在这方面的成就已跻身于国际先进之列。一类稀土(如钇-钡-铜-氧)超导化合物的  $T_c$  可达 125K 左右(液氮的温度范围)。

## 6.4 金属的表面处理和加工

在上一节中，曾经指出金属材料具有许多优良的性能，在工程上得到广泛的应用。但金属材料还存在一些弱点。例如，它们大多存在着强度与韧性的矛盾，即强度大的往往显脆性；大多数金属有自发转化为氧化物的倾向，即在大气中会自发引起金属的腐蚀(见第四章)。为了满足工程上对金属材料的各项性能指标，特别是改善材料表面的某种特性，延长材料的使用寿命，常对金属材料表面进行各种处理。实际上，日常使用的大多数金属制品都是经过了某种处理的。必须指出，某些金属表面处理有时还可同时达到多种目的，其中包括成品的美观。

### 6.4.1 金属的表面处理

#### 1. 金属的化学热处理

金属的化学热处理是金属热处理的一个分支。我国早在春秋时期就已掌握了钢铁的热处理技术。由于古代战争的需要，人们采用高温渗碳工艺将铁制成钢，随后又发展和完善了淬火工艺。明末的科学巨著《天工开物》是对我国金属冶炼和加工处理的科学总结，也是世界上最早完成的科学著作之一。

一般热处理是通过一定的加热、保温和冷却，以改变金属的组织 and 性能，它包括退火、正火、淬火和回火等工艺。例如，钢的退火是将工件加热到一定温度、经保温后缓慢冷却至室温的热处理工艺，它可以达到提高钢的塑性、降低其硬度、消除内应力、便于切削加工等目的。在机器制造中，许多工件在锻造、冲压、焊接以后，常需进行退火处理，以保持其原来的组织结构。而钢的淬火是将工件加热到更高温度，经保温后迅速冷却的热处理工艺。由于工件的迅速冷却，这时钢中的过量的碳(以  $Fe_3C$  的形式存在)在铁固溶体中处于过饱和状态，使钢的晶格发生强烈变形，因而可以使钢硬而脆，但内应力增大。淬火可以改变整个工件的特性，也可以仅针对其表面进行处理。工件的整体淬火常在盐浴炉内进行，藉熔融盐以保持一定温度。例如，以  $BaCl_2$  作盐浴，工作温度可在 1100 ~ 1350 °C；以  $NaCl$  作盐浴，工作温度则在 850 ~ 1100 °C。如果将工件表面通过快速加热，在热量来不及传导至工作基体之前立即迅速冷却，可以使工件基体仍保持原来的强度和韧性，而其表面则具有一定的硬度。机械设备中的齿轮、轴颈等工件都可采用表面淬火处理。

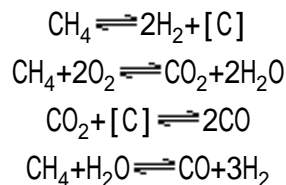
综上所述可以看出，加热是金属热处理的主要手段。加热和冷却速率的

快慢以及加热的温度高低，对冷却后金属的组织 and 性能有着重大的影响。

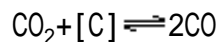
化学热处理是将工件放在一定介质气氛中加热到一定温度，藉金属与介质发生化学反应而使工件表面的化学成分发生变化，以达到表面与工件基体具有不同的组织结构与性能的目的。它包括渗碳、渗氮、碳氮共渗、渗硼以及渗金属等工艺。经化学热处理的工件表面的性能，常比表面热处理（如淬火）有较大范围的改善，它的硬度更高，耐磨性更好，某些还具有耐热、耐蚀、抗疲劳等特性。

渗碳是使碳原子渗入金属表面使其形成金属碳化物的过程。作为渗碳的工作介质有固体、气体和液体等三大类，如碳、烃类、碳酸盐等。尽管工作介质的品种繁多，但渗碳过程的实质不外包括三个基本过程：工作介质（渗碳剂）的分解、生成活性的碳原子，活性碳原子被金属表面吸收以及碳原子向金属内层扩散而形成渗碳层。

渗碳剂在实际化学热处理中所进行的反应是十分复杂的。例如，在低碳钢的气体渗碳过程中，渗碳剂甲烷在 1173 ~ 1203K 的渗碳炉内进行一系列反应，并且在一定条件下达到总体平衡关系：



式中，[C]表示炉内混合气体中活性的碳原子，也可以看作是被吸收于钢表面层中的碳原子。在上述诸多反应中，与渗碳工艺有直接重要关系的是下列平衡：



根据式(2.11)和式(2.10)，当上述反应达到平衡时，

$$\begin{aligned} G &= -RT \ln K \\ K^\theta &= \frac{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}) / p^\theta\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\theta\}} \end{aligned}$$

例 2.5 中且已指出，当  $T=1173\text{K}$  时， $K = 32$ 。

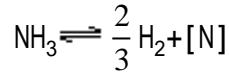
在渗碳工艺中，常将反应达到平衡时的相对分压比  $\frac{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}) / p^\theta\}^2}{\{p^{\text{eq}}(\text{CO}_2) / p^\theta\}}$  称为碳势。碳势反映渗碳工艺过程中化学反应达到平衡时，工件中碳的含量。显然控制渗碳炉中的碳势是十分重要的。控制碳势可以使工件达到预期的性能。如果气氛中 CO 与 CO<sub>2</sub> 的相对分压比  $\frac{\{p(\text{CO}) / p^\theta\}^2}{\{p(\text{CO}_2) / p^\theta\}}$  大于碳势（即  $Q > K$ ），则上述平衡会向左移动（向逆方向进行），钢的渗碳得以实现；反之，如果渗

---

必须再次指出，由于渗碳工艺过程中涉及众多的反应，对不同反应，碳势有不同的表示法，但它们都反映渗碳的化学反应达到平衡时，工件中碳的含量，并且这一特性始终是针对纯铁碳系而言的。如果所有反应均已达到总体平衡，则炉内各组分的碳势均相等。

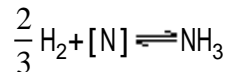
碳炉气氛中的  $\frac{\{p(\text{CO})/p^\theta\}^2}{\{p(\text{CO}_2)/p^\theta\}}$  小于碳势 (即  $Q < K$ ), 则将造成工作的脱碳。

渗氮是使氮原子渗入金属表面使其形成金属氮化物 (如  $\text{Fe}_2\text{N}$ 、 $\text{Fe}_4\text{N}$  等) 的过程, 常用氨作为渗氮的工作介质, 氨在渗氮温度 (常为  $753 \sim 973\text{K}$ ) 下可分解出活性的氮原子:



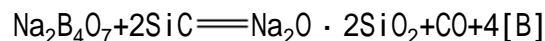
形成的氮化物使工件具有很高的硬度和良好的耐磨性、耐蚀性和抗疲劳性。

与渗碳工艺相似, 可以用氮势来表达渗氮反应达到下列平衡时, 工件中氮的含量:



渗氮过程中需控制氮势  $\frac{\{p^{\text{eq}}(\text{NH}_3)/p^\theta\}}{\{p^{\text{eq}}(\text{H}_2)/p^\theta\}^{3/2}}$ 。

渗硼可使金属表面形成金属的硼化物 (如  $\text{FeB}$ 、 $\text{FeB}_2$ )。渗硼剂种类很多, 使用的含硼化合物如硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、碳化硼 ( $\text{B}_4\text{C}$ ) 等, 它们在高温反应时可分解出活性的硼原子。例如, 添加有碳化硅的硼砂在  $1173\text{K}$  左右分解出硼原子的反应可简单表达如下:



渗硼层具有很高的硬度和耐磨性、耐蚀性, 但它的脆性较大, 因而使渗硼的应用受到一定的限制。

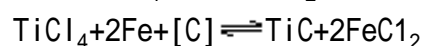
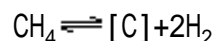
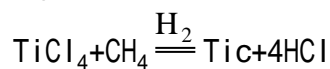
渗金属的实质是金属材料表面层的合金化过程, 它是使另一种金属原子渗入金属表面层的过程。因而渗金属能使钢工件表面具有某些合金钢或特种钢的特性, 如耐磨、耐蚀以及耐热等性能。例如, 渗铝和渗硅可提高抗氧化能力, 渗铬可提高抗蚀性和耐磨。

由于金属原子的半径比碳、氮、硼等原子的要大, 因而金属原子在工件金属晶格中的扩散较为困难, 渗金属工艺一般采用的温度比较高, 时间也较长。

对渗铝、渗铬或渗硅工艺来说, 可先分别使铝、铬或硅形成  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{CrCl}_2$  或  $\text{SiCl}_4$  气体, 并均匀地分布在钢件表面, 然后在钢表面分解出具有活性的  $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  或  $\text{Si}$  原子而渗入钢件表面。

## 2. 化学气相沉积

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, 简写 CVD) 工艺是将金属的碳化物、氮化物、硼化物或氧化物直接沉积 (涂覆) 在金属材料表面的过程。例如, 在钢铁工件上涂覆  $\text{TiC}$  的化学气相沉积工艺中, 可以将  $\text{TiCl}_4$  蒸气在氢气的带载下通入装有工件的高温 (一般为  $900 \sim 1200$ ) 反应炉内, 并与烃类 (如甲烷) 进行一系列反应, 这些反应可简单表达如下:

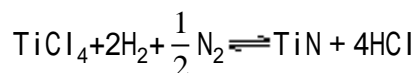


此外, 存在于钢铁固溶体内的碳也可以进行如下反应:



为了防止高温下金属被氧气所氧化而影响涂覆层的质量，通常需预先将反应炉抽成真空而后再通入氢气、氩气或氮气作为保护气氛，也可使用脱氧剂(如钙、镁或铝金属)。

对于生成 TiN 的主要反应可简单表达如下：



化学气相沉积工艺所达到的目的与化学热处理似乎十分相似，但经化学气相沉积所产生的涂覆层具有与基体金属结合牢固、涂层厚度均匀、结构致密、质量稳定等优点。此外，这类涂覆层还具有类似于润滑油膜的作用，因此可作为无油润滑减摩层，使工件的磨损大为降低。TiC 涂层的硬度比铬的硬度还要大，可作为刀具和模具。化学气相沉积的最大缺点是工艺工作温度较高。

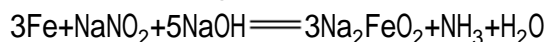
涂覆 TiN 的硬质合金不仅外观美观，呈金黄色，可作为装饰品的仿金镀层，而且用它作刀具，切削时磨损少，比普通硬质合金允许有更大的切削速率，刀具寿命也可提高好几倍。TiN 涂覆层的化学稳定性比 TiC 的要好，抗蚀性和抗氧化性能均优良。

### 3. 金属的钝化处理

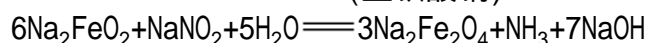
在 4.4 节中曾已指出，金属材料的腐蚀给国民经济带来了不可低估的损失。为了防止金属的腐蚀，除采取改变金属本身的组分(如不锈钢)、组织结构以及介质条件等措施外，还可以在金属表面施加涂覆层，如金属表面的合金化(像前面介绍的渗氮、渗金属那样)、金属表面的金属涂覆(下面介绍)和金属表面的无机化合物涂覆等。这里介绍有关无机化合物这一类涂覆层的工艺的基本原理。

无机化合物涂覆是在金属表面人为地涂覆钝化层，它包括氟化物、氧化物、磷酸盐和铬酸盐等。金属涂覆这类化合物膜后，一方面可使金属的电极电势的代数值变大，从而降低金属的活泼性，另一方面可以使金属表面与腐蚀电解质隔离开来，从而减缓了金属的腐蚀速率。这种使金属在某种环境下形成耐腐蚀的状态的处理过程称为金属的钝化处理，其中以氧化和磷化处理最为常见。

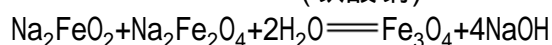
(1) 钢铁的发黑处理 铁在空气中所生成的氧化物膜，由于结构较疏松，并不具有保护内层金属的能力。如果将钢铁工件浸入一定温度(如 135 ~ 150 )有氧化剂的碱性溶液(主要成分为氢氧化钠、亚硝酸钠等)中加热进行氧化处理(称为钢铁的发黑)，在工件表面会生成蓝黑色的四氧化三铁膜(膜厚一般达 0.5 ~ 1.6 μm)。化学反应可简单表示如下：



(亚铁酸钠)



(铁酸钠)



钢铁发黑处理不仅使工件表面具有防锈作用，还可以美化工件，并有操作简便、成本低廉等优点。枪身、汽车和缝纫机部件，特别是照相机的快门和光圈叶片常利用这一处理工艺完成的。



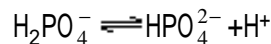
顺便提及，将铝合金在一定温度(85 ~ 100 )的有氧化剂的碱性溶液(主要成分为氢氧化钠、铬酸钠和碳酸钠)中浸渍；镁合金在有氧化剂的酸性溶液(主要成分为重铬酸钾、铬酐、醋酸，温度为 60 ~ 80 )中浸渍，同样也可获得一定防蚀能力的氧化物保护膜。

(2)金属的磷化处理 磷化处理是在金属表面形成难溶的磷酸盐膜而使金属钝化的处理过程。

磷酸为三元酸，按习惯上的说法，它所对应的盐有三种形式，即正盐、一氢盐和二氢盐。大多数金属的二氢盐可溶于水，而一氢盐较难溶，正盐则更难溶于水。尽管磷化膜的生成机理相当复杂，但它们都是以下述的基本平衡为工艺基础的：

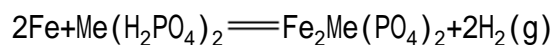
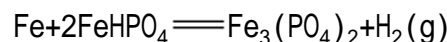
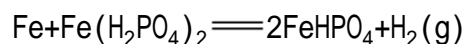
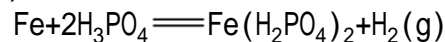


这实质上是一种共轭酸碱对建立的平衡关系：



磷化反应取决于溶液的 pH 值。

磷化常在含有磷酸锰铁盐(俗称马日夫盐)或磷酸锌盐的溶液中进行的。当铁制工件浸入磷化液中时，金属铁与  $\text{H}_3\text{PO}_4$  作用，铁将溶解并析出氢气。事实上磷化反应是很复杂的，若以  $\text{Me}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  表示磷酸锰铁混合盐(Me 表示  $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$  等金属离子)，磷化反应可简单表示如下：



在工件与溶液的接触面上，磷酸一氢盐和磷酸盐的浓度不断增加。当它们达到饱和后，即开始沉积在金属表面上，生成了难溶的复合磷酸盐膜，即磷化膜。温度对磷化膜质量的影响很大。按温度高低分为高温磷化(85 ~ 98 )、中温磷化(50 ~ 70 )和低温磷化(< 35 )三种。降低磷化温度，磷化时间需加长，磷化膜的耐蚀性将有所下降。磷化膜具有一定的耐磨性和电绝缘性，它在铁制工作表面上有较强的吸附力，结合牢固，可作为油漆的良好底层。许多机械和仪器零件常采用磷化处理。

#### 4. 金属表面的金属镀覆

在金属材料表面镀覆其他金属也可达到防止金属腐蚀、改善金属表面性能和美观等目的。这类镀覆有电镀、化学镀(见 4.3 节和第四章选读材料)、喷镀和热浸镀等。热浸镀锡主要用于马口铁、铜线、冷冻机部件等；马口铁因铁表面被电极电势代数值较之更大的锡所覆盖，而使铁免遭腐蚀，但一旦锡层破坏，反而将加速铁的腐蚀进程。热浸镀锌主要用于铁丝、薄铁、螺栓、螺母及建筑材料等，它主要是利用锌有适度的钝化作用而保护铁免遭腐蚀。热浸镀铝是近来发展起来的一种工艺，它有许多其他镀层所不及的优点。例如，铝在铁表面上的附着力大，镀层牢固；铝的抗氧化性强，具有强的光反射性能。它主要用于食品贮藏罐、反射镜、交通工具及家具等。

#### 6.4.2 金属的表面加工

一些藉外加电源对金属进行的电解加工技术已在第四章选读材料中介

绍，这里只讨论某些利用化学方法对金属表面进行的加工处理。

### 1. 金属表面的预处理

金属材料在进行上述各项加工处理前往往需经过去油、去锈等加工处理。这种预处理的质量优劣对材料的随后的处理成败影响甚大。金属去油、去锈处理方法有机械法和化学法；这里主要介绍化学法。

(1)去油 金属材料在机械加工时，极易在表面上残存微量的油膜，这些油污有动物性油脂、植物性油脂、矿物性油脂以及无机杂质等。可以按照油污的不同成分，采取各种去除油污的方法。例如，对于可皂化的动、植物油脂常用碱处理使之皂化，使用的处理液常以碳酸钠为主，添加氢氧化钠、磷酸钠、硅酸钠、硼砂或碳酸氢钠等。去油处理后的工件需及时用水冲洗，所用的水需是软水，以防止水中的金属离子形成难溶的金属皂附着在工件表面上。对于难以皂化的油脂，可按油脂分子的极性，选择不同的有机溶剂处理；弱极性或非极性的可用汽油、煤油或三氯乙烯作溶剂，强极性的可用丙酮、酒精等。近来常采用表面活性剂处理材料表面油污，可得到满意的结果(见第五章选读材料)。

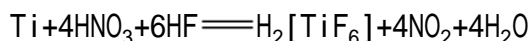
(2)去锈 常用的化学法去锈是将金属工件在酸中浸渍。常用的酸有盐酸、硫酸、磷酸和氢氟酸等。用磷酸处理铁表面的氧化膜比用硫酸或盐酸处理的要好。磷酸酸性较弱，且酸洗后生成的难溶性磷酸一氢盐膜，处理后可直接涂漆，但它的价格较贵。氢氟酸的加入可溶解铸件上的砂子(主要成分为 $\text{SiO}_2$ )。

酸洗过程实际上也是一种电化学腐蚀过程。在金属氧化物被酸溶解的同时，铁作为阳极也会被溶解，而作为阴极的表面会有氢气析出。新生的氢原子容易被铁表层吸收，进入铁晶格内(形成间隙固溶体或间隙化合物)而使钢铁变脆，这种现象称为“氢脆”。氢脆将使钢铁的机械强度大为降低。为了克服上述发生的不利因素，常在酸洗液中添加缓蚀剂(见4.4节)以防止基体铁的过度浸蚀，并有抑制氢的渗透作用；酸洗后的工件必须长时间放置或作加温处理，以消除氢脆的不利影响。

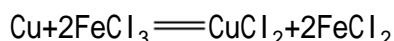
### 2. 金属表面的化学加工

金属表面的化学加工是利用化学反应使金属表面部分溶解，以获得规定的表面尺寸和改变表面性状的加工方法。它包括化学蚀刻和化学抛光等处理过程。

大多数金属可用酸作为腐蚀液。对于某些不溶于一般氧化性酸的金属，需用氧化性酸与配合剂组成的混合液。例如，在常温下相当稳定的金属钛，与硝酸-氢氟酸的反应可表达如下：



对于具有两性的金属，如铝、铬等，也可用碱作腐蚀液。制作印刷电路时，腐蚀带有铜箔的绝缘板所用的氧化剂是三氯化铁，它与铜的反应可表达如下：



(1)化学蚀刻 这是将金属表面按规定的部位用腐蚀液使之溶解，而在工件上留下凹槽或孔洞的一种加工方法。

为了成批生产，这类加工工艺是采用光刻法进行的。待加工金属工件被

涂覆一层具有抗蚀能力的保护层，这种保护材料称为光致抗蚀剂，在其上方放置一按需要绘制的图版(俗称掩膜底版)进行曝光。由于图版中有透明部分和不透明部分(即墨线处)，曝光后在抗蚀剂膜上留下了相对应的曝光部分和未曝光部分。由于曝光后这种已经过抗蚀剂的涂覆使金属表面对溶剂的溶解能力发生了变化，在用溶剂处理以后，金属表面会留下不溶性的保护膜，它具有抗蚀作用而保护金属免受腐蚀，而未经保护的金属表面在腐蚀液的作用下则留下了所需的凹槽。最后去除抗蚀剂膜即为所需成品。

(2)化学抛光 这是利用化学腐蚀使金属工件表面造成平滑和光泽化的加工法。当金属工件与腐蚀液接触时，表面的凸出部位由于所接触的腐蚀液有更多的更换机会，腐蚀液浓度较大，腐蚀速率较快，因而较凹进部位总是优先被腐蚀，从而使金属表面平滑。对于钢铁的腐蚀液最好用焦磷酸，它的抛光效果最佳。

金属表面的化学加工对高硬或加工性能差的金属材料的加工十分重要。一些金属表面化学加工常用的腐蚀液的组分列于表 6.4 中。

表 6.4 某些金属材料化学加工的腐蚀液

工艺过程	金属材料	腐蚀液的组分
化学蚀刻	不锈钢	硝酸 - 盐酸 - 氢氟酸 - 醋酸
	铜	三氯化铁
	铝	磷酸；氢氧化钠 - 高锰酸钾
	铬	氢氧化钠 - 高锰酸钾
	钼	氢氧化钠 - 过氧化氢；硝酸 - 磷酸
	钛及钛合金	硝酸 - 氢氟酸 - 醋酸
	金	硝酸 - 盐酸；氰化钠 - 过氧化氢
化学抛光	钢铁	焦磷酸
	铜及铜合金	磷酸 - 硝酸 - 醋酸
	铝	硝酸 - 氢氧化钠；硝酸 - 氟化铵
	锌	铬酸 - 硫酸

## 选读材料 稀土金属

### · 稀土元素的存在

15 种镧系元素与钇一起统称为稀土元素。“稀土”是从 18 世纪沿用下来的名称，这是因为当时认为这类元素的矿物比较稀少，而且获得的氧化物难熔化，也难溶于水，酷似“土”。实际上，稀土元素在地壳中的含量比常见的金属元素铅、锌、锡等都高，其中以铈、镧和钕等元素的含量为最丰；含量最低的稀土元素铕也比金、银、铂和汞的要高。钷是人造放射性元素，几乎不存在于地壳中。稀土元素的最重要矿石是一种磷酸盐矿，又称为独居石。我国的内蒙古地区储藏有丰富的稀土矿石，是生产稀土金属的重要基地。

稀土元素不仅原子外层电子构型彼此十分相似，且原子半径很相近，因而它们的化学性质十分相似，在自然界它们往往共生在同一矿石中，分离和

提取纯金属相当困难。即使在今天，工程上应用的仍然很少是某一纯金属，而更多的是它们的混合物，或称为混合稀土。按稀土元素在矿石中的存在和性质的相似程度，常将它们分为两组：钪组和钇组。钪组包括镧、铈、钕、钐、铕、钆，也包括铽；钇组包括钷、铽、镝、钬、铱、铪、铈、铊和铀。

### . 稀土元素的性质

表 6.5 中列出了稀土元素的一些重要性质。为了便于比较，将钷也列入表中。

稀土金属单质都具有银白色的金属光泽，只有镨和钕略带淡黄色。它们的密度除钷外，都大于  $5\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ，都是重金属；硬度不大；熔点在约 800 ~ 1660 之间。

稀土金属新切开的表面，在空气中将迅速氧化而变暗。由于氧化膜不够致密，氧化作用将继续下去，所以，一般将稀土金属保存在煤油中，使与空气隔绝。稀土金属的着火温度较低(约 200 )，且与氧化合时放出的热量较大，因此，稀土金属和铁(质量比为 7 : 3)的合金可用作打火机里的火石，由火石磨出的细屑在空气中剧烈氧化而着火。

在加热时，稀土金属能与硫强烈作用，生成稳定的硫化物。

一般说来，镧系元素原子的最外层和次外层的电子数都相同，仅外数第三层电子数不同，所以诸如电极电势、氧化物的酸碱性、溶解度等都很接近。稀土元素在化合物中表现的氧化值一般是+3，但有些元素还可是+4 或+2 的。

从表 6.5 中可以看出，不少稀土元素氧化值为+3 的水合离子是有颜色

表 6.5 稀土元素(附钷)的一些重要性质

元素	原子序数	密度 g · cm	熔点	沸点	原子半径 nm	氧化值	M <sup>3+</sup> 离子半径 nm	M <sup>3+</sup> 离子 4f 电子数	M <sup>3+</sup> (sq)
Sc	21	2.989	1541	2836	0.1606	+3	0.081	f <sup>0</sup>	无色
Y	39	4.469	1552	3338	0.181	+ 3	0.093	f <sup>0</sup>	无色
La	57	6.145	918	3464	0.1877	+3	0.106	f <sup>0</sup>	无色
Ce	58	6.77	798	3443	0.1825	+3 , +4	0.103	f <sup>1</sup>	无色
Pr	59	6.776	981	3520	0.1828	+ 3, + 4	0.101	f <sup>2</sup>	黄绿
Nd	60	7.008	1021	3074	0.1821	+ 3	0.100	f <sup>3</sup>	紫红
Pm	61	7.264	1042	3000	0.1810	+ 3	0.098	f <sup>4</sup>	黄
Sm	62	7.520	1074	1794	0.1802	+ 2, + 3	0.096	f <sup>5</sup>	浅红
Eu	63	5.244	822	1527	0.2042	+ 2, + 3	0.095	f <sup>6</sup>	无色
Gd	64	7.901	1313 ± 1	3273	0.1802	+3	0.094	f <sup>7</sup>	近于无
Tb	65	8.230	1356	3230	0.1782	+3,+4	0.092	f <sup>8</sup>	浅黄
Dy	66	8.551	1412	2567	0.1773	+3	0.091	f <sup>9</sup>	棕黄
Ho	67	8.795	1470	2700	0.1766	+ 3	0.089	f <sup>10</sup>	粉红
Er	68	9.066	1529	2868	0.1567	+ 3	0.088	f <sup>11</sup>	浅红
Tm	69	9.82	1545	1947	0.1746	+ 3	0.087	f <sup>12</sup>	无色
Yb	70	{ 9.82 6.966( ) }	819	1196	0.1940	+ 2, + 3	0.086	f <sup>13</sup>	无色
Lu	71	9.841	1663	3402	0.1734	+ 3	0.085	f <sup>14</sup>	无色

注：摘自参考文献[3]第4 - 3 ~ 39页和参考文献[7]第3 - 121 ~ 126页。

的，这与它们的4f电子数有关。离子中不存在未成对f电子的如La<sup>3+</sup>(f<sup>0</sup>)、Lu<sup>3+</sup>(f<sup>14</sup>)，是无色的；此外，4f电子数为1, 6, 7, 8, 13的离子也是无色或近于无色的。这可认为是由于全空或接近全空、半充满或接近半充满以及全充满或接近全充满的4f电子亚层比较稳定，这些f电子难以被可见光所激发。当离子中的电子能被可见光激发而发生跃迁时，就吸收相应的光子而呈现出与吸收光互补的颜色。从表6.5中还可以看出，自La<sup>3+</sup>到Gd<sup>3+</sup>的颜色变化情况与自Gd<sup>3+</sup>到Lu<sup>3+</sup>的有类似之处。

### 稀土元素的用途

在钢和合金中加入稀土元素对其性能的改善具有独特的效果。

稀土金属相当活泼(与金属镁相当)，与氢、氮、氧和硫等的化学亲和力很大，所以在冶金上，稀土金属可以作为合金的脱氧剂、脱硫剂，以除去合金中的有害杂质。例如，在钢中加入质量分数约0.2%~0.3%的稀土，就可使钢中含氧的质量分数比原来的要降低40%~50%。

在合金中加入稀土元素一般可以细化晶粒，改善组织结构，因而可以增加其机械强度，改善其加工性能。例如，在不锈钢中加入少量的铈，能使其耐腐蚀性能显著增强；在铸铁中加入适量的铈，可使其强度提高一倍以上，耐磨性能和耐疲劳性能都可提高，韧性也高；在防锈耐热钢中加入少量稀土后，能显著提高其热加工塑性，同时高温下的抗氧化性也增强了；铈被认为是铝的最好合金元素，它能提高铝的机械强度。

稀土元素具有特殊的催化作用。稀土催化剂已广泛应用于化学工业和石

油化学工业中。稀土分子筛催化剂可使石油裂化反应的催化效率和寿命大为提高；我国首创用稀土催化剂合成橡胶。铈的化合物能促进新陈代谢作用，而用以制造某些含稀土的药物；稀土作为酶的组成部分而用来制造微量元素化肥和农药，在农业上的应用有着广阔的前景。

稀土合金具有良好的吸氢和析氢性能，可以用于制作贮氢材料(见 1.3.3 节)。

铈、镨和钕为不良导体，可作为介电材料。稀土的硫化物、硒化物和碲化物都是半导体。含稀土的陶瓷电容器具有耐高压、高温以及介电常数大、绝缘性能优良等特点，氧化钕是陶瓷电容器的重要成分。

由于稀土元素价电子大多分布在 4f 亚层上，未成对的 4f 电子能被可见光激发而发生跃迁，使稀土具有优异的光学性能。用稀土的卤化物作发光物质做成的新型气体放电光源 - - 镝钬灯，具有功率大、发光效率高、体积小等优点。用稀土化合物制作的荧光粉比传统的荧光材料亮度更大，色彩更鲜艳，且寿命更长，掺铕的氧化钇或硫酸钇( $Y_2O_3$ -Eu 或  $Y_2O_2S$ -Eu)是理想的彩色电视荧光材料。铈、镨、钕和钕等的氧化物是陶瓷和玻璃的着色剂，加入稀土的陶瓷和玻璃颜色十分鲜艳。

稀土元素属于第 Ⅲ 副族，其氧化物的熔点较高(大多在 2000 以上)、硬度较大。加入铈、镨等氧化物的耐火材料可有效地增加高温稳定性。二氧化铈是一种广泛使用的新型抛光材料，它比传统的氧化铁(又称为红粉)具有抛光效率高、抛光质量高的优点。

一些稀土元素的原子核对中子的吸收性质有很大差别，稀土金属本身的熔点也较高(一般在 800 以上)，所以稀土金属是原子能工业的重要材料。钕吸收中子的能力小，可作为原子反应堆中的核燃料容器；钐和钐等对中子的吸收能力较强，它们的合金可用来制造核反应堆中的控制棒和屏蔽材料。

## 本章小结

### 重要的基本概念：

轻金属与重金属；耐高温金属与低熔点金属；过氧化物与超氧化物；金属的钝化；配位化合物与螯合物；配位体与配位原子；金属固溶体与金属化合物；间隙化合物与硬质合金；金属的化学热处理；金属的化学气相沉积；金属的钝化处理；金属的化学蚀刻。

### 6.1 金属单质的物理性质

#### 6.1.1 熔点、沸点和硬度

1. s 区金属单质的硬度和密度较小，是轻金属，多数是熔点较低的金属。这与它们的原子半径较大有关。

2. d 区金属单质大都熔点较高、硬度较大，尤其是第 Ⅲ ~ Ⅷ 副族(除锰外)是耐高温金属。这与它们的价电子一般较多、且原子半径一般较小有关。最难熔的金属是钨，最硬的金属是铬。

3. 第 Ⅲ 副族和 p 区金属单质是低熔点金属。这与它们的晶体结构有向分子晶体逐渐转变的趋势有关。汞是熔点最低的金属。

#### 6.1.2 导电性

金属大多是良导体，尤其是 ds 区的银、铜和 p 区的铝。金属的导电率一般随温度升高而下降，杂质对金属的导电能力影响很大。

## 6.2 金属单质的化学性质

### 6.2.1 还原性

1. 金属单质的化学性质主要表现为还原性。同周期中，从左到右金属的还原性逐渐减弱，而副族金属的还原性减弱的趋势不比主族金属的明显。同族中，主族金属自上而下金属还原性逐渐增强，而副族金属(除第Ⅷ副族外)自上而下还原性大多有逐渐减弱的趋势。稀土金属的活泼性或还原性与镁的相当。

(1) 绝大多数金属都能与氧作用。s区金属与氧作用时，除能生成正常的氧化物外，还能生成过氧化物(如 $\text{Na}_2\text{O}_2$ 、 $\text{BaO}_2$ )和超氧化物(如 $\text{KO}_2$ 、 $\text{BaO}_4$ )。

(2) 大多数s区金属(除铍、镁外)能与水作用；第4周期d区金属(如铁、镍)及锌等能溶于非氧化性酸；第5、6周期副族元素金属(如银、金、铂)需溶于氧化性酸或同时含有配合剂的混合酸中；p区的铝、镓、锡以及铍、铬、锌等金属不仅能溶于酸，还能溶于碱。

2. 在高温时，金属的还原性通常需考虑反应的 $rG_m^\theta$ 与温度的变化关系，其活泼性顺序可以与常温时的不同。

3. 一些金属如铝、铬等虽然较活泼，但与氧作用后所生成的氧化物膜具有保护作用而使金属钝化。

### 6.2.2 配合性能

1. 副族金属离子(如 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等)作为中心离子，可与一些中性分子或负离子(作为配位体)以配位键相结合，形成配位化合物。在配位体中，与中心离子直接结合的原子叫做配位原子，配位原子的总数叫做中心离子的配位数，最常见的特征配位数是2, 4, 6。例如，配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 中，中心离子是 $\text{Ag}^+$ ，配位体是 $\text{NH}_3$ ，配位原子是N，配位数是2。

按一个配位体所含的配位原子数目不同分配位体为单齿配体(如 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 等，它们都只含有1个配位原子)和多齿配体(如en、edta等，它们都含有多个配位原子)。多齿配体能与中心离子形成环状结构的螯合离子，如 $[\text{Cu}(\text{en})_2]^{2+}$ 。螯合物一般较为稳定。

2. 价键理论认为，中心离子(或原子)空的价电子轨道可接受由配位体的配位原子提供的孤对电子而形成配位键，以不同形式的轨道杂化使配合物具有不同的空间构型，如 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中 $\text{Ag}^+$ 以sp杂化并与 $\text{NH}_3$ 中N的孤对电子成键，呈直线形。

3. 配位化合物的命名原则服从一般无机化合物的，以“某酸某”或“某化某”称谓。配离子的命名顺序一般为

配位体数目 - 配位体 - 合 - 中心离子 - (中心离子的氧化值)例如，称配合物 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ 为氯化二氨合银( )。

4. 利用一些配离子的特征颜色可鉴定溶液中的某种金属离子。例如， $\text{Cu}^{2+}$ 加 $\text{NH}_3$ 可得深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ， $\text{Fe}^{3+}$ 加 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 可得深蓝色沉淀 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。简单金属离子加入配合剂后所生成的难解离配离子，可用以控制溶液中的金属离子浓度，而应用于电镀等方面。

## 6.3 金属和合金材料

### 6.3.1 合金的基本结构类型

1. 工程上常用的金属材料是合金。合金分为金属固溶体、金属化合物和

金属机械混合物等三种基本结构类型。

2. 当合金中加入的溶质金属数量超过了溶剂金属的溶解度时，除能形成金属固溶体外，金属间或金属与非金属间还能相互作用，形成金属化合物。d 区金属与碳、氮、硼等形成的金属化合物属于间隙化合物，例如 WC、Fe<sub>2</sub>N 和 FeB 等。间隙化合物的化学式不符合正常化合价规则，并具有金属光泽、熔点高、硬度和脆性大等特性。

### 6.3.2 常见的金属和合金材料

1. 重要的轻合金有镁合金、铝合金和钛合金，为 s 区及其附近金属的合金。

2. d 区金属元素是常用的合金钢元素；d 区金属，尤其是第 IV~VI 副族元素与碳、氮、硼等元素形成的间隙化合物，称为硬质合金。硬质合金具有高熔点、高硬度、良好耐磨性能等特性在工程上的应用十分广泛。

3. 低熔合金主要集中在 p 区元素，重要的低熔合金有锡、铅、铋和铟等组成的合金。

4. 铜和铝是最常用的导电金属，纯度要求高。

### 6.4 金属的表面处理和加工

#### 6.4.1 金属的表面处理

1. 渗碳、渗氮或渗硼等化学热处理工艺的原理是在高温下使活性非金属原子渗入并在金属表面形成间隙化合物。化学气相沉积工艺的原理则是使间隙化合物涂覆在金属表面上。它们既可保持材料内部的韧性又增强表层的强度、硬度和耐磨性、抗蚀性。

2. 金属的发黑处理和磷化处理可使金属表面人为形成钝化膜而增强了材料的抗蚀能力。

#### 6.4.2 金属的表面加工

1. 碱或有机溶剂(如汽油、煤、丙酮)可以作为金属表面的去油剂；酸可作为金属表面的去锈剂。

2. 利用金属的溶解作用可对金属进行表面化学加工，根据金属的不同性质和加工要求选择不同的腐蚀液。用于化学蚀刻的腐蚀液的主要组分是酸(如 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>)或氧化剂(如 FeCl<sub>3</sub>)，有时还需要配合剂(如 F<sup>-</sup>)或碱(如 NaOH)。

## 复习思考题

1. 与主族元素金属单质相比，副族元素金属单质的熔点、沸点和硬度等性质有什么特点？如何理解？

2. 列举(1)耐高温金属；(2)硬度很大的金属；(3)良导电金属；(4)不活泼的金属各 2~3 种，并写出这些金属元素原子的外层电子分布式。

3. 比较 s 区和 ds 区金属：(1)原子的外层电子构型；(2)物理性质；(3)化学性质。

4. 耐腐蚀的金属集中在周期系的哪些区？为什么在第 4 周期副族元素中有些金属如铬也具有耐蚀性？

5. 在金属的热加工中，常用镁、钙、硅、锰或碳(以单质或合金形式)作为脱氧剂。试指出它们在 873K 时脱氧能力的强弱次序。你作出这一判断的依据是什么？

6. 什么叫做配位化合物？什么叫做配合剂？什么叫做螯合剂？各举 2~



3 个例子说明。

7. 举例说明中心离子配位体的数目和中心离子配位数的区别。

8. 配位键是如何形成的？为什么说副族元素易于形成配离子？列举若干常见的配离子，并命名之。

9. 电镀铜时，电镀液中加  $K_4P_2O_7$  有什么好处？

10. d 区元素的碳化物、氮化物和硼化物有什么特性？举例说明之。

11. 分别举出下列材料的一些主要性能和用途：(1) 硬质合金；(2) 低熔合金；\* (3) 超导材料。

12. 周期系中金属元素的分区与工程上使用的金属材料的性能有什么内在联系(见书末元素周期表)？轻金属为什么集中在 s 区以及它附近的金属？

13. 为什么要对金属材料进行表面加工处理？试举例说明。

14. 举例简述金属渗碳处理的化学过程，为什么要控制渗碳过程中的碳势？

15. 什么叫做化学气相沉积？它与化学热处理相比，有什么异同之处？

16. 钢铁经发黑处理后在表面生成的钝化膜的主要成分是什么？为什么它能起保护金属的作用？

17. 金属磷化处理后生成的磷化膜有什么特性？

18. 什么叫做化学蚀刻？什么叫做化学抛光？

19. 在金属表面的化学加工中，对钢铁、铜、铝和钛所用的腐蚀液的组分为什么有所不同？

20. 金属在进行各种加工处理前，为什么需要进行预处理？怎样处理金属表面的油污？

\*21. 钢铁制件酸洗后，为什么容易变脆？如何防止或减少这种危害？

\*22. 何谓稀土元素？它们的化学性质怎样？有什么用途？

## 习 题

1. 是非题(对的在括号内填“+”号，错的填“-”号)

(1) 就金属单质的熔点来说，大致有这样的趋势：周期表中部的熔点较高，而左右两端的熔点较低。 ( )

(2) 在金属电动序中位置越前的金属越活泼，因而也一定越容易遭受腐蚀。 ( )

(3) 在配离子中，中心离子的配位数等于每个中心离子所拥有的配位体的数目。 ( )

(4) 金属渗碳的目的是通过使金属表面形成金属碳化物而提高金属表面的硬度、强度和耐蚀性。 ( )

2. 选择题(将正确的答案的标号填入空格内)

(1) 下列物质中具有金属光泽的是\_\_\_\_\_。

(a)  $TiO_2$  (b)  $TiCl_4$  (c)  $TiC$  (d)  $Ti(NO_3)_4$

(2) 易于形成配离子的金属元素是位于周期表中的\_\_\_\_\_。

(a) p 区 (b) d 区和 ds 区 (c) s 区和 p 区 (d) s 区

(3) 在配离子  $[PtCl_3(C_2H_4)]^-$  中，中心离子的氧化值是\_\_\_\_\_。

(a)+3 (b)+4 (c)+2 (d)+5

(4)用于合金钢中的合金元素可以是\_\_\_\_\_。

(a)钠和钾 (b)钼和钨 (c)锡和铅 (d)钙和钡

\* (5)超导材料的特性是它具有\_\_\_\_\_。

(a)高温下低电阻 (b)低温下零电阻

(c)高温下零电阻 (d)低温下恒定电阻

### 3. 填空题

(1)熔点较低的金属元素分布在周期表的\_\_\_\_\_区和\_\_\_\_\_区,按其单质的密度的不同分别称它们为低熔点\_\_\_\_\_金属和低熔点\_\_\_\_\_金属。

(2)\_\_\_\_\_叫做单齿配体,例如\_\_\_\_\_ ; \_\_\_\_\_叫做多齿配体,例如\_\_\_\_\_。

(3)填写下表:

单质特性	化学符号	原子的外层电子分布式
最难熔的金属		
最硬的金属		
熔点最低的金属		
导电性最佳的金属		

(4)目前最常用的导电材料是\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_金属,要求它们纯度的质量分数分别在\_\_\_\_\_ %和\_\_\_\_\_ %以上。

(5)金属表面沾有可皂化的油脂可用\_\_\_\_\_除去,沾有难以皂化的油脂可用\_\_\_\_\_除去;化学去除金属表面的锈蚀一般采用\_\_\_\_\_方法。

4. 比较单质碳(金刚石)和钛:

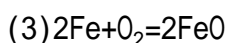
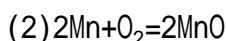
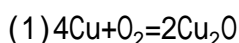
(1)原子的外层电子构型 (2)元素的电负性

(3)晶体类型 (4)熔点

(5)硬度 (6)常温时的氧化还原性

5. 写出钾与氧气作用分别生成氧化物、过氧化物以及超氧化物的三种反应的化学方程式以及这些生成物与水反应的化学方程式。

6. 分别估算下列反应在 873K 时的  $rG_m^0(873K)$  值,并比较 Cu、Mn 和 Fe 在该温度下与  $O_2$  结合能力的强弱。

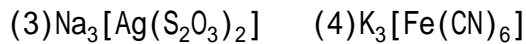
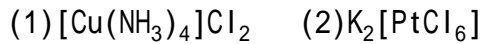


(FeO 的热力学数据可用  $Fe_{0.947}O$  的代替)

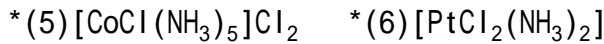
7. 写出(1) 锌与稀硫酸; (2) 铜与浓硝酸; (3) 金与王水反应的化学方程式,并指出这些酸中起氧化作用以及起配合作用的元素。

8. 金属的超氧化物是固体储氧物质,它与水反应生成的氧气可模拟为空气成分供人体呼吸用。试通过计算说明 100g 超氧化钾与水完全反应生成的氧气在标准状态与体温(37.0 )条件下可维持人体呼吸多长时间? 设人体呼吸时每分钟需空气  $8.0dm^3$ ; 不考虑水蒸气分压的影响; 人体呼出的  $CO_2$  与 KOH 作用并不影响  $O_2$  的生成量。

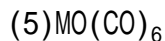
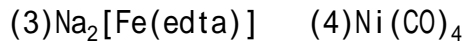
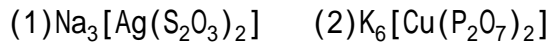
9. 指出下列配位化合物中心离子的氧化值和配位数,以及配离子的电荷数。



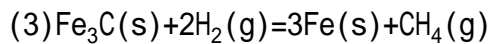
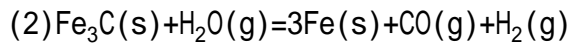
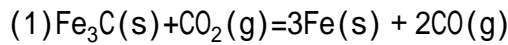
10. 命名下列配合物，并指出中心离子及其氧化值。



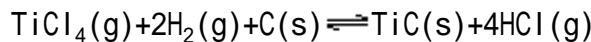
11. 下列物质中，哪些是螯合物？\*哪些是羰合物？



\*12. 写出下列反应的标准平衡常数  $K$  表达式，并分别讨论该系统处于什么条件下有利于钢铁的渗碳？什么条件下则有利于钢铁的脱碳？



13. 采用化学气相沉积法在钢铁表面涂覆碳化钛的反应可简单表达如下：



已知该反应的  $\Delta_r H_m^\ominus(298.15\text{K})$  为负值，试问单从热力学角度考虑，欲沉积 TiC 时的温度采用高温还是低温有利？为什么？

\*14. 已知铁在 910 °C 时进行渗碳的主要反应为



$$K = 1.11 \times 10^4$$

在渗碳室内铁工件处于  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$  的体积比为 80 : 20 的混合气氛中，渗碳室的总压力为 101.325kPa 时，铁工件是脱碳还是渗碳？

15. 写出钢铁的碱性发黑和磷化处理的主要反应方程式。

16. 什么叫做硬质合金？它有什么重要应用？

17. 写出碳化钨的化学式及其特性。

\*18. 稀土金属应怎样保存？为什么要这样保存？

## 第七章 非金属元素化学与材料

**内容提要和学习要求** 在生产和科研中，人们经常遇到的，除第六章所述的金属和合金材料外，还有非金属及其化合物、无机材料等。这些物质具有哪些重要的物理性质和化学性质？本章主要讨论非金属单质及其化合物的物理和化学性质，并联系物质结构、周期系及化学热力学给以适当解释。介绍常用无机非金属材料中的有关化学问题和一些重要应用。

本章学习的主要要求可分为以下几点：

(1)联系物质结构基础知识及周期系，了解金属单质及其化合物的熔点、沸点、硬度以及导电性等物理性质的一般规律和典型实例。

(2)联系周期系和电极电势，了解或熟悉某些非金属单质及其化合物的氧化还原性、酸碱性、热稳定性及与水作用等化学性质的一般规律或特性。

(3)联系周期系和物质结构，了解工程上某些无机非金属材料与化学有关的特性及应用。

### 7.1 非金属单质和化合物的物理性质

#### 7.1.1 熔点、沸点、硬度和晶体结构

如 5.4 节所述，晶体微粒间作用力的性质和大小，对晶体的熔点、沸点、硬度等性质有重大影响。而晶体在工程材料中占有十分重要的地位，若能事先根据单质或化合物的组成与结构，以及组成元素在周期表中的位置，区分晶体所属类型并判别微粒间作用力的大小，就可大致了解晶体所具有的一般性质，这对选择和使用工程材料无疑是十分有益的。下面联系非金属单质及其重要化合物所属晶体类别来讨论性质。

##### 1. 非金属单质

目前已知的 22 种非金属元素大都集中在周期表右上方，除氢外，都在 p 区。非金属元素单质的晶体结构见表 7.1 及图 7.1。除稀有气体以单原子分子存在外，所有其他非金属单质都至少由两个原子通过共价键结合在一起。例如， $H_2$ 、卤素、 $O_2$ 、 $N_2$  都是由共价键结合而成的双原子分子，属分子晶体；周期表中部的金刚石、硅是由很多原子结合而成的原子晶体（其中每个原子均以 4 个  $sp^3$  杂化轨道参与成键），硼也近于原子晶体；处于 p 区非金属与金属边界的磷、砷、硒、碲，甚至碳（石墨）等出现了层状、链状等过渡型结构的多种同素异性体。

非金属单质的熔点、沸点、硬度，按周期表呈现明显的规律：两边（左边的  $H_2$ ，右边的稀有气体、卤素等）的较低，中间（C、Si 等原子晶体）的较高。有关数据已列在图 6.1 ~ 图 6.3 中。这完全与他们的晶体结构相适应。例如，非金属硅，由于每个原子以  $sp^3$  杂化轨道形成具有金刚石型结构[见图 7.1(d)] 的原子晶体，整个晶体由共价键联系着，晶格较牢固，熔点、沸点高，硬度大。但随后的元素由于未配对电子数逐渐减少，不再以  $sp^3$  杂化轨道形成原

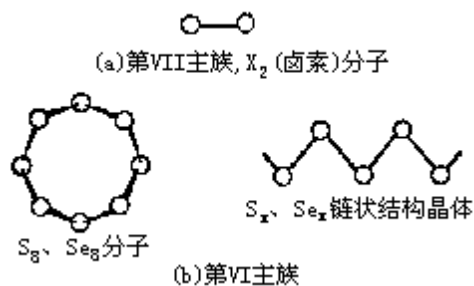
---

氢一般放在 s 区的第 Ⅰ 主族，但从其电子分布及可形成 -1 价离子 ( $H^-$ ) 等性质，也可放在第 Ⅶ 主族。

1989 年又发现了单质碳的第三种结构型式，一类新的同素异性体：球烯碳 (fullerenes)。例如球烯-C60，球烯-C70，它是一类球形的共轭烯烃，分子呈笼状骨架形（似足球）。

子晶体。常见的单质磷为黄磷(又称为白磷)和红磷。黄磷晶体是由单个的  $P_4$  分子通过分子间力结合形成的分子晶体。红磷的晶体结构还没有十分肯定, 有人认为它是链状结构晶体。在一定条件下黄磷也可转变成一种黑色的同素异性体, 叫做黑磷。黑磷具有石墨状的层状结构, 并有导电性。常见的单质硫(正交硫、单斜硫)晶体是由单个  $S_8$  分子[见图 7.1(b)]通

族	IA 族	IIA 族	IIIA 族	IVA 族	VA 族	VIA 族	VIIA 族
非金属 元素 单质 的 晶 体 类 型	$H_2$ 分子晶体						$(H_2)$ 分子晶体
			B 近于原子晶体	C 金刚石 原子晶体 石墨 层状结构晶体	$N_2$ 分子晶体	$O_2$ 分子晶体	$F_2$ 分子晶体
				Si 原子晶体	P 黄磷 分子晶体 黑磷 层状结构晶体	S 正交硫、单斜硫 分子晶体 弹性硫 链状结构晶体	$Cl_2$ 分子晶体
					As 黄砷 分子晶体 灰砷 层状结构晶体	Se 红硒 分子晶体 灰硒 链状结构晶体	$Br_2$ 分子晶体
						Te 灰碲 链状结构晶体	$I_2$ 分子晶体
							At
	熔点	低			高		



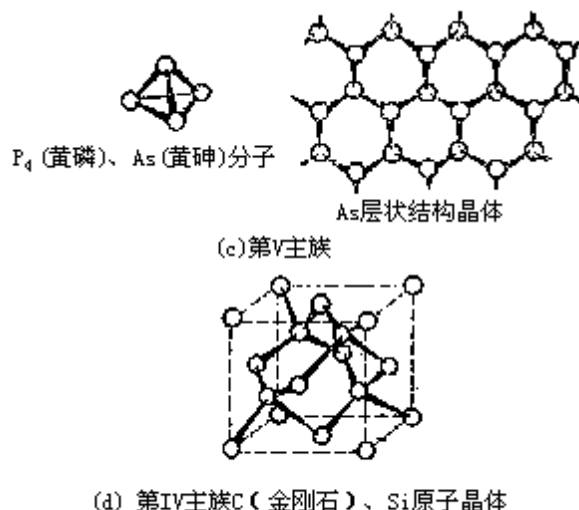


图7.1 一些非金属单质的分子或晶体结构示意图

过分子间力结合而成的分子晶体。将约 250 的液态硫迅速倾入冷水，硫就凝结成可以拉伸的弹性物质，叫做弹性硫( $S_x$ )。弹性硫具有链状结构。自硅至磷(以及其后的硫、氯、氩)，由于单质的晶体结构从原子晶体突然变到分子晶体，晶体中晶格微粒间的作用力骤然变小(由原子晶体中的强大共价键变为分子晶体中的弱小分子间力)，单质的熔点、沸点急剧降低。另一条规律是，稀有气体、卤素(氧族和氮族也基本如此)的熔点、沸点从上到下逐渐升高，这与同族元素单质从上到下分子体积增大(从而色散力增大)的方向相一致。所以稀有气体的熔点、沸点是同周期单质中最低的，氦的熔点、沸点又是所有物质中最低的。 $N_2$ 、Ar、He 等常用作低温介质和保护气氛(见 7.3.2)。

## 2. 卤化物

卤化物是指卤素与电负性比卤素小的元素所组成的二元化合物。卤化物中着重讨论氯化物。

表 7.2 和表 7.3 中分别列出了一些氯化物的熔点和沸点。从表中可以看出，大致分成三种情况：活泼金属的氯化物如  $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $BaCl_2$  等的熔点、沸点较高；非金属的氯化物如  $PCl_3$ 、 $CCl_4$ 、 $SiCl_4$  等的熔点、沸点都很低；而位于周期表中部的金属元素的氯化物如  $AlCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $CrCl_3$ 、 $ZnCl_2$  等的熔点、沸点介于两者之间，大多偏低。

离子型卤化物中  $NaCl$ 、 $KCl$ 、 $BaCl_2$  熔点、沸点较高，稳定性好，受热不易分解，这类氯化物的熔融态可用作高温时的加热介质，叫做盐溶剂。 $CaF_2$ 、 $NaCl$ 、 $KBr$  晶体可用作红外光谱仪棱镜。位于周期表中部元素的卤化物中过渡型的  $AlCl_3$ 、 $CrCl_2$  及分子型的  $SiCl_4$  易挥发，通常稳定性较好，但在高温时能在钢铁工件表面分解出具有活性的铝或铬、硅原子，渗入工件表层，因而可用于渗铝、渗铬、渗硅工艺中(见 6.4 节)；易气化的  $SiCl_4$ 、 $SiHCl_3$ (三氯硅甲烷)可被还原为硅而用于半导体硅的制取。利用共价型  $Wl_2$ (二碘化钨)易挥发，且稳定性差，高温能分解为单质的性质，可在灯管中加入少量碘制得碘钨灯。当灯管中钨丝受热升华到灯管壁(温度维持在 250 ~ 650 )时，可以与碘化合成  $Wl_2$ 。 $Wl_2$  蒸气又扩散到整个灯管，碰到高温的钨丝便重新分解，并又把钨沉积在灯丝上。这样循环不息，可以大大提高灯的发光效率和寿命。

物质的熔点、沸点主要决定于物质的晶体结构。氯是活泼非金属，它与很活泼金属 Na、K、Ba 等化合形成离子型氯化物，晶态时是离子晶体，晶格点上的正、负离子间作用着较强的离子键，晶格能大，因而熔点、沸点较高；氯与非金属化合形成共价型氯化物，固态时是分子晶体，因而熔点、沸点较低。但氯与一

表 7.2 氯化物的熔点 ( )

	IA												
1	HCl -114.8												
		IIA											
2	LiCl 605	BeCl <sub>2</sub> 405											
3	NaCl 801	MgCl <sub>2</sub> 714											
			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII			IB	IIB	
4	KCl 770	CaCl <sub>2</sub> 782	ScCl <sub>3</sub> 939	TiCl <sub>4</sub> -25 TiCl <sub>3</sub> 440d	VCl <sub>4</sub> -28	CrCl <sub>3</sub> 约 1150 CrCl <sub>2</sub> 824	MnCl <sub>2</sub> 650	FeCl <sub>3</sub> 306 FeCl <sub>2</sub> 672	CoCl <sub>2</sub> 724	NiCl <sub>2</sub> 1001	CuCl <sub>2</sub> 620 CuCl 430	ZnCl <sub>2</sub> 283	
5	RbCl 718	SrCl <sub>2</sub> 875	YCl <sub>3</sub> 721	ZrCl <sub>4</sub> 437*	NbCl <sub>5</sub> 204.7	MoCl <sub>5</sub> 194		RuCl <sub>3</sub> >500d	RhCl <sub>3</sub> 475d	PdCl <sub>2</sub> 500d	AgCl 455	CdCl <sub>2</sub> 568	
6	CsCl 645	BaCl <sub>2</sub> 963	LaCl <sub>3</sub> 860	HfCl <sub>4</sub> 319s	TaCl <sub>5</sub> 216	WCl <sub>6</sub> 275 WCl <sub>5</sub> 248		OsCl <sub>3</sub> 550d	IrCl <sub>3</sub> 763d	PtCl <sub>4</sub> 370d	AuCl <sub>3</sub> 254d AuCl 170d	HgCl <sub>2</sub> 276 Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 400s	

注：摘自参考文献[3]，第 4-41 ~ 119 页。

\* 系在加压下。d 表示分解。s 表示升华。FeCl<sub>2</sub>、RhCl<sub>3</sub>、OsCl<sub>3</sub>、BiCl<sub>3</sub> 的数据有个温度范围，本表系取平均值。

表 7.3 氯化物的沸点 ( )

	IA											
1	HCl -84.9		I IA									
2	LiCl 1342	BeCl <sub>2</sub> 520										
3	NaCl 1413	MgCl <sub>2</sub> 1412										
			IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII		IB	IIB	
4	KCl 1500s	CaCl <sub>2</sub> >1600	ScCl <sub>3</sub> 825s	TiCl <sub>4</sub> 136.4	VCl <sub>4</sub> 148.5	CrCl <sub>3</sub> 1300s	MnCl <sub>2</sub> 1190	FeCl <sub>3</sub> 315d	CoCl <sub>2</sub> 1049	NiCl <sub>2</sub> 973s	CuCl <sub>2</sub> 933d CuCl 1490	ZnCl <sub>2</sub> 732
5	RbCl 1390	SrCl <sub>2</sub> 1250	YCl <sub>3</sub> 1507	ZrCl <sub>4</sub> 331s	NbCl <sub>5</sub> 254	MoCl <sub>5</sub> 268			RhCl <sub>3</sub> 800s		AgCl 1550	CdCl <sub>2</sub> 960
6	CsCl 1290	BaCl <sub>2</sub> 1560	LaCl <sub>3</sub> >1000	HfCl <sub>4</sub> 319s	TaCl <sub>5</sub> 242	WCl <sub>6</sub> 346.7 WCl <sub>6</sub> 275.6	ReCl <sub>4</sub> 500				AuCl <sub>3</sub> 265s AuCl 289.5d	HgCl <sub>2</sub> 302

注：摘自参考文献[3]，第4-41 ~ 119页。

\* s表示升华。d表示分解。LiCl、ScCl<sub>3</sub>的数据有一个温度范围，本表系取平均值。

般金属元素(包括 Mg、Al 等)化合，往往形成过渡型氯化物。例如，FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>、MgCl<sub>2</sub>、CdCl<sub>2</sub>等，固态时是层状(或链状)结构晶体，不同程度地呈现出离子晶体向着分子晶体过渡的性质，因而其熔点、沸点低于离子晶体的，但高于分子晶体的，常易升华。然而，若细看表 7.2 中熔点数据，可发现两个有趣的问题：第一，IA 族元素氯化物(除 LiCl 外)的熔点自上而下逐渐降低，这完全符合 5.4 节中所述的离子晶体的规律。而 A 族元素氯化物，虽都有较高的熔点(说明基本上属于离子晶体，BeCl<sub>2</sub>除外)，但自上而下熔点逐渐升高，变化趋势恰好相反，表明还有其他因素在起作用。第二，多数过渡金属及 p 区金属氯化物不但熔点较低，且一般说来，同一金属元素的低价态氯化物的熔点比高价态的要高。例如熔点：FeCl<sub>2</sub> > FeCl<sub>3</sub>；SnCl<sub>2</sub> > SnCl<sub>4</sub>。

离子极化理论能说明离子键向共价键的转变，并解释上述的两个问题。

离子极化理论是从离子键理论出发，把化合物中的组成元素看作正、负离子，然后考虑正、负离子间的相互作用。元素的离子一般可以看作球形，正、负电荷的中心重合于球心[见图 7.2(a)]。在外电场的作用下，离子中的原子核和电子会发生相对位移，离子就会变形，产生诱导偶极，这种过程叫做离子极化[见图 7.2(b)]。事实上离子都带电荷，所以离子本身就可以产生电场，使带有异号电荷的相邻离子极化[见图 7.2(c)]。



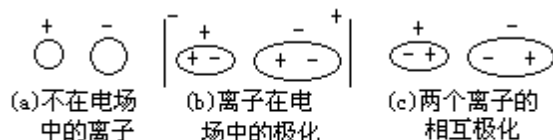


图7.2 离子极化作用示意图

离子极化的结果，使正、负离子之间发生了额外的吸引力，甚至有可能使两个离子的轨道或电子云产生变形而导致轨道的相互重叠，趋向于生

### 图 7.3 离子键向共价键转变的示意图

成极性较小的键(见图 7.3)，即离子键向共价键转变。从这个观点看，离子键和共价键之间并没有严格的界限，在两者之间存在着一系列过渡状态。例如，极性键可以看成是离子键向共价键过渡的一种形式。

离子极化作用的强弱与离子的极化力和变形性两方面因素有关。

离子使其他离子极化而发生变形的能力叫做离子的极化力。离子的极化力决定于它的电场强度，简单地说，主要决定于下列三个因素。

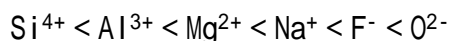
(1)离子的电荷电荷数越多，极化力越强。

(2)离子的半径半径越小，极化力越强。

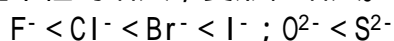
(3)离子的外层电子构型外层 8 电子构型(稀有气体原子结构)的离子(如  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ )极化力弱，外层 9~17 电子构型的离子(如  $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ )以及外层 18 电子构型的离子(如  $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ )等极化力较强。

离子的变形性(即离子可以被极化的程度)的大小也与离子的结构有关，主要也决定于下列三个因素。

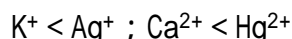
(1)离子的电荷 随正电荷数的减少或负电荷数的增加，变形性增大。例如变形性



(2)离子的半径 随半径的增大，变形性增大。例如变形性



(3)离子的外层电子构型外层 18，9~17 等电子构型的离子变形性较大，具有稀有气体外层电子构型的离子变形性较小。例如变形性



根据上述规律，由于负离子的极化力较弱，正离子的变形性较小，所以考虑离子间极化作用时，一般说来，主要是考虑正离子的极化力引起负离子的变形。只有当正离子也容易变形(如外层 18 电子构型的+1、+2 价正离子)时，才不容忽视两种离子相互之间进一步引起的极化作用(称之为附加极化效应)，从而加大了总的离子极化作用。

离子极化理论是离子键理论的重要补充，由于离子极化作用引起键的极性减少，使相应的晶体会从离子型逐渐变成过渡型直至共价型(一般为分子晶体)，因而往往会使晶体的熔点降低、在水中溶解度减少、颜色加深等。

离子极化对晶体结构和熔点等性质的影响，可以第 3 周期的氯化物为例，如表 7.4 所示，由于  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ 的离子电荷依次递增而半径减小，极化力依次增强，引起  $\text{Cl}^-$ 发生变形的程度也依次增大，致使正负离子轨道的重叠程度增大，键的极性减小，相应的晶体由  $\text{NaCl}$  的离子晶体转变为层状的  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{AlCl}_3$  的过渡型晶体，最后转变为  $\text{SiCl}_4$  的共价型分子晶体，其熔点、沸点、导电性也依次递减。

表 7.4 第 3 周期中一些氯化物的性质

氯化物	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>
正离子	Na <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Si <sup>4+</sup>
r <sub>+</sub> /nm	0.095	0.065	0.050	0.041
熔点/	801	714	190(加压下)	-70
沸点/	1413	1412	177.8(升华)	57.57
摩尔电导率 (熔点时)	大	尚大	很小	零
晶体类型	离子晶体	层状结构晶体	层状结构晶体	分子晶体

对于前述的第 Ⅱ 主族及 p 区、过渡金属的氯化物的熔点规律，可作如下解释。由于 Cl<sup>-</sup> 负离子半径较大，有一定变形性，而第 Ⅱ 主族的 Sr<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Be<sup>2+</sup> 的离子半径比同周期的第 Ⅱ 主族金属离子的半径要小得多，且电荷数为+2。因而正离子的极化力随之有所增强。这就使得第 Ⅱ 主族金属的氯化物的晶体结构，随着极化作用的增强，自下而上，由 BaCl<sub>2</sub> 的离子晶体逐渐转变为 MgCl<sub>2</sub> 的层状结构晶体或 BeCl<sub>2</sub> 的链状结构晶体(气态 BeCl<sub>2</sub> 是电偶极矩为零的共价型分子)。BeCl<sub>2</sub>、MgCl<sub>2</sub> 可溶于不少有机溶剂，甚至 SrCl<sub>2</sub> 也颇溶于酒精。这些都说明第 Ⅱ 主族金属的氯化物由于极化作用已有逐渐向分子晶体过渡的趋向。许多过渡金属及 p 区金属的氯化物，由于正离子电荷数较多，外层电子又可为 9~17、或 18 等电子构型，而可具有较强的极化力，使这些氯化物往往具有自离子型向分子型转变的过渡型晶体的结构，所以大多熔点、沸点比离子晶体的要低。而且由于较高价态“离子”电荷数较多、半径较小，因而具有较强的极化力，就易使其氯化物带有更多的共价性(易偏向分子晶体)。所以高价态金属氯化物比低价态的熔点、沸点往往要低些，挥发性也要强些。

又如，AgCl、AgBr、AgI 颜色逐渐加深而在水中的溶解度却依次减少；同种元素的硫化物的颜色常比相应的氧化物或氢氧化物的深等，都可从离子极化作用的增强得到解释。

### 3. 氧化物

氧化物是指氧与电负性比氧的要小的元素所形成的二元化合物。人类在生产活动中大量地使用各种氧化物，地壳中除氧外丰度较大的硅、铝、铁就以多种氧化物存在于自然界，例如 SiO<sub>2</sub>(石英砂)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(粘土的主要组分)、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 等。

表 7.5 中列出了一些氧化物的熔点。氧化物的沸点的变化规律基本和熔点的一致，数据不再列表；一些金属氧化物(包括 SiO<sub>2</sub>) 的硬度见表 7.6。总的说来，与氯化物相类似，但也存在一些差异。金属性强的元素的氧化物如 Na<sub>2</sub>O、BaO、CaO、MgO 等是离子晶体，熔点、沸点大都较高。大多数非金属元素的氧化物如 SO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CO<sub>2</sub> 等是共价型化合物，固态时是分子晶体(见图 5.25)，熔点、沸点低。但与所有的非金属氯化物都是分子晶体不同，非金属硅的氧化物 SiO<sub>2</sub>(方石英)是原子晶体(见图 5.24)，熔点、沸点较高。大多数金属性不大强的元素的氧化物是过渡型化合物，其中一些较低价态金属的氧化物如 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NiO、TiO<sub>2</sub> 等可以认为是离子晶体向原子晶体的

过渡，或者说介于离子晶体和原子晶体之间，熔点较高。而高价态金属的氧化物如  $V_2O_5$ 、 $CrO_3$ 、 $MoO_3$ 、 $Mn_2O_7$  等，由于“金属离子”与“氧离子”相互极化作用强烈，偏向于共价型分子晶

	IA											
1	H <sub>2</sub> O 0.000											
		I IA										
2	Li <sub>2</sub> O >1700	BeO 2530										
3	Na <sub>2</sub> O 1275S Na <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 460d	MgO 2852										
			II IB	IV B	VB	V IB	VI IB	VII B	VIII		IB	II B
4	K <sub>2</sub> O 380 K <sub>2</sub> O 350d	CaO 2614		TiO <sub>2</sub> 1840	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 690	CrO <sub>3</sub> 196 Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2266	Mn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 5.9 MnO <sub>2</sub> 535d	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1565 FeO 1369	CoO 1795	NiO 1984	CuO 1326 Cu <sub>2</sub> O 1235	ZnO 1975
5	RbO <sub>2</sub> 432 Rb <sub>2</sub> O 400d	SrCl <sub>2</sub> 875	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2410	ZrO <sub>2</sub> 2715	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1520	MoO <sub>3</sub> 795		RuO <sub>4</sub> 25.5	Rh <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1125d	PdO 870	Ag <sub>2</sub> O 230d	CdO >1500
6	Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 400 Cs <sub>2</sub> O 400d	BaO 1918 BaO <sub>2</sub> 450	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2307	HfO <sub>2</sub> 2758	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1872	WO <sub>3</sub> 1473	Re <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 约 297	OsO <sub>4</sub> 40.6	IrO <sub>2</sub> 1100d	PtO 550d	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 160d	HgO 500d Hg <sub>2</sub> O 100d

注：摘自参考文献[3]，第4-41 ~ 119页。

\* 系在加压下。d表示分解。s表示升华。 $P_2O_5$ 、 $Br_2O$ 、 $I_2O_5$ 、 $TiO_2$ 、 $Rh_2O_3$ 、 $SeO_2$ 的数据有一个温度范围，本表

表 7.6 一些金属氧化物和二氧化硅的硬度

氧化物	BaO	SrO	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
莫氏硬度	3.3	3.8	4.5	5.5-6.5	5.5-6	5-6	6-7	7-9	9

体，可以认为是离子晶体向分子晶体的过渡，熔点、沸点较低。其次，当比较表 7.2 和表 7.5 时可发现，大多数相同价态的某金属的氧化物的熔点都比其氯化物的要高。例如，熔点： $MgO > MgCl_2$ 、 $Al_2O_3 > AlCl_3$ 、 $Fe_2O_3 > FeCl_3$ 、 $CuO > CuCl_2$  等。

从上可见，原子型、离子型和某些过渡型的氧化物晶体，由于具有熔点高、硬度大、对热稳定性高的共性，工程中常可用作磨料、耐火材料、绝热材料及耐高温无机涂层材料等。

### 7.1.2 导电性和固体能带理论

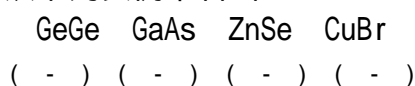
#### 1. 非金属及其化合物的导电性

如 6.1 节所述，金属导体、半导体和绝缘体的主要差别在于电导率的大小。导体非常容易导电，电导率很大，一般大于  $10\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ；绝缘体很难，以致全然不导电，电导率小于  $10^{-11}\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ；而半导体则介于中间，电导率为  $10^{-11} \sim 10\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

非金属单质中，位于周期表 p 区右上部的元素(如  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{O}_2$ )及稀有气体元素(如 Ne、Ar)的单质为绝缘体，位于周期表 p 区对角线附近的元素单质大都具有半导体的性质(见图 6.7)，其中硅和锗是公认最好的，其次是硒，其他半导体单质各有缺点。例如，碘的蒸气压大、硼的熔点高、磷有毒等，因而应用不多。位于周期表左边的大多数金属及其合金是导体，已在 6.1 节中讨论过。

非金属元素的化合物中，大多数离子晶体(如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaO}$  在固态时)和分子晶体(如  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CCl}_4$ )都是绝缘体。一些无机化合物和某些有机化合物是半导体。应用最广的化合物半导体是所谓 - (主)族化合物，以及 - 族化合物，如  $\text{GaAs}$ 、 $\text{InSb}$ 、 $\text{GaP}$  以及如  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{ZnSe}$  等。此外， $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PbS}$ 、 $\text{PbSe}$  等也是应用较多的半导体。

若把一些化合物半导体看成是由单质半导体衍生而来，则有助于了解半导体的化学键。例如可从下列实例中看出：



这些具有 8 个价电子 的半导体的化学键，是共价键或共价键与离子键(不是金属键!)之间的过渡键型(或者说，半导体的化学键除 Ge、Si 等少数共价键外，大多可以看成是由于极化而引起由离子键向共价键过渡而形成的键)。

与金属的导电情况不同，大多数半导体、绝缘体的电导率随温度升高而迅速增加。这是由于导电本质不同而引起的，半导体通常是由于热激发(见 7.3 节)产生价电子和空穴而导电，金属则是由于自由电子的存在而导电。

作为单质半导体的材料要求有很高的纯度。例如，半导体锗的纯度要在 99.999999%(8 个“9”)以上。但有时却要掺入少量杂质以改变半导体的导电性能。恰当地掺入某种微量杂质(即掺杂)会大大增加半导体的导电性，这是半导体不同于金属的另一个重要特征。半导体硅和锗中最常用的掺杂元素是第 V 主族元素磷、砷、锑和第 II 主族元素硼等。藉此可以制成各种半导体器件，将在 7.3 节中讨论。

## 2. 固体能带理论

金属、半导体和其他许多固体的电子结构可以用固体能带理论来描述。下面介绍的是以分子轨道理论为基础发展起来的固体能带理论。它可以解释金属自由电子模型所不能说明的许多实验规律和事实。例如，固体材料为何有导体、半导体和绝缘体之分，半导体为何具有与导体不同的特性等。

以钠为例，如果两个钠原子形成  $\text{Na}_2$  分子，按照分子轨道理论，若不考虑内层电子，两个 3s 原子轨道可组合形成两个分子轨道：一个能量较低的形成键分子轨道和一个能量较高的反键分子轨道。当原子数增加到很大数目 n 时，由此组合的相应的分子轨道数也很大，这些分子轨道的能级之间相差极

---

$\text{GeGe}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{ZnSe}$  与  $\text{CuBr}$  是具有相同原子数和价电子数的等电子体。

由于内层电子不易成键，此处只考虑价电子的能带。

小，几乎连成一片，形成了具有一定上限和下限的能带，如图 7.4 所示。这样，在金属钠晶体中，由于 3s 原子轨道之间的相互作用，3s 轨道的能级发生了分裂，形成 3s 能带。对于 1molNa 金属，在 3s 能带中有  $N_A$  (阿佛加德罗常数) 个分子轨道，按泡利不相容原理可容纳  $2N_A$  个电子。而 1molNa 金属只有  $N_A$  个电子，只能充满 3s 能带中能级较低的一半分子轨道，其他一半是空的。此时，3s 能带是未饱和的能带，简称未饱和带，如图 7.5(a) 左图。

金属晶体中存在这种未饱和的能带是金属能导电的根本原因。未饱和带中的电子在外界电场影响下，并不需要消耗多少能量即能跃入该未饱和带的空的分子轨道中去，使金属具有导电性。

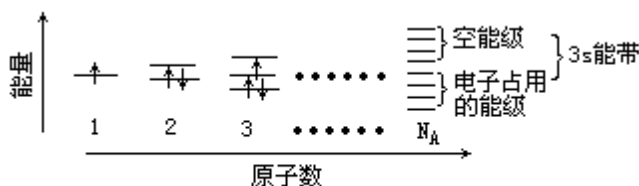


图7.4 金属钠中3s能带形成示意图

又如，镁的 3s 能带是全充满的，如图 7.5(a) 右图，这种能带叫做满带。满带中没有空轨道，似乎不能导电。但镁的 3s 能带和 3p 能带发生部分重叠，3p 能带原应是一个没有电子占据的空带，然而有部分 3s 能带中的电子实际上也进入 3p 能带。一个满带和一个空带相互重叠的结果好像连接成一个范围较大的未饱和带一样，所以镁和其他碱土金属都是良导体。

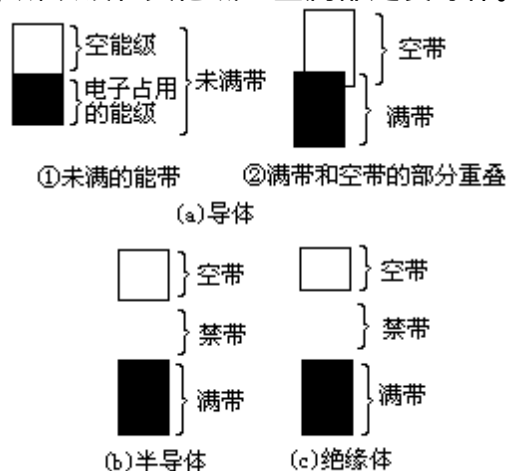


图7.5 导体、半导体和绝缘体的能带模型示意图

导体、半导体、绝缘体的能带中电子分布的情况各具有明显的特征，如图 7.5 所示。导体中存在未饱和带(由于电子未充满或能带重叠)。绝缘体的特征是价电子所处的能带都是满带，且满带与相邻的空带之间存在一个较宽的禁带。例如，绝缘体金刚石禁带的能隙( $E_g$ )为 5.2eV (或  $500\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )，是个典型的绝缘体。半导体的能带与绝缘体的相似，但半导体的禁带要狭窄得多(一般在 1eV 左右)。例如，半导体硅和锗的禁带的能隙分别为 1.12eV 和 0.67eV。

典型的半导体硅和锗晶体存在着另一种能带重叠情况。晶体硅和锗都是金刚石型结构，每个原子以 4 个  $sp^3$  杂化轨道成键，并形成两组均可容纳  $4N_A$

1eV  $1.602 \times 10^{-19}\text{J}$ 。以单位物质的量计时，1eV 相当于  $9.648 \times 10^4\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

个电子的能带，能级较低的能带为满带，能级较高的能带为空带，其间间隔着  $E_A$  较小的禁带。因而具有典型半导体的能带结构。

金属的导电主要是通过未满带中的电子来实现的。温度上升时，由于金属中原子和离子的热振动加剧，电子与它们碰撞的频率增加，电子穿越晶格的运动受阻，从而导电能力降低。因此金属电导率随温度升高而有所下降。绝缘体不能导电主要是因为禁带的宽度较大，一般都大于  $5\text{eV}$ ，在一般温度下电子难以藉热运动而跃过禁带。半导体则由于禁带宽度较小，一般均小于  $2\sim 3\text{eV}$ ，虽然在很低温度时不能导电，但当升高至适当温度(例如室温)时就可有少数电子藉热激发，跃过禁带而导电。因此，根据能带理论可以说明导体、半导体和绝缘体导电性的区别。

应当指出，绝缘体与半导体的区别不是绝对的。绝缘体在通常情况下是不导电的，但在相当高的温度或高的电压下，满带中的电子可能跃过较宽的禁带，而使绝缘体变为半导体。值得注意，零族元素单质(稀有气体)在高电压下，由于原子中电子被激发而能导电，并能发出各种颜色的光，广泛应用于电光源制造。例如，日光灯管是将汞和氙气充入玻璃管制成的；航空、航海用的发红光的指示灯中充有氖气，加一些汞蒸气后则又发射蓝光；紫外灯管中充有氙气；“人造小太阳”就是在石英管中充有氙气的氙灯。

## 7.2 非金属单质和化合物的化学性质

非金属单质与化合物的化学性质涉及范围很广。现联系周期系和化学热力学，选择一些在化学和工程上有重要价值的非金属单质和重要无机化合物，着重讨论氧化还原性、酸碱性、热稳定性等，并从中了解某些规律及在实际中的应用。

### 7.2.1 氧化还原性

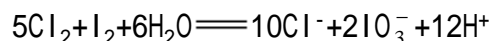
#### 1. 非金属单质

与金属单质不同，非金属单质的特性是易得电子，呈现氧化性，且其性质递变基本上符合周期系中非金属性递变规律及标准电极电势  $\varphi^\ominus$  的顺序。但除  $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$  外，大多数非金属单质既具有氧化性又具有还原性。在实际中有重要意义的，可分成下列四个方面。

(1)较活泼的非金属单质如  $\text{F}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  具有强氧化性，常用作氧化剂。其氧化性强弱可用  $\varphi^\ominus$  定量判别，对于指定反应既可以从  $\varphi(\text{正}) > \varphi(\text{负})$ ，也可从反应的  $G < 0$  来判别反应自发进行的方向。

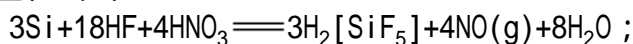
例如我国四川盛产井盐，盐卤水约含碘  $0.5\sim 0.7\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ ，若通入氯气可制碘，这是由于  $\text{Cl}_2 + 2\text{I}^- = 2\text{Cl}^- + \text{I}_2$ 。

这时必须注意，通氯气不能过量。因为过量  $\text{Cl}_2$  可将  $\text{I}_2$  进一步氧化为无色  $\text{IO}_3^-$  而得不到预期的产品  $\text{I}_2$ 。

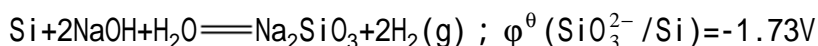


从电极电势看，这是由于  $\varphi^\ominus(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1.358\text{V} > \varphi^\ominus(\text{IO}_3^-/\text{I}_2) = 1.195\text{V}$ ， $\text{Cl}_2$  具有较强的氧化性， $\text{I}_2$  则具有一定的还原性。

(2)较不活泼的非金属单质如 C、H<sub>2</sub>、Si 常用作还原剂。例如，作为我国主要燃料的煤或用于炼铁的焦炭，就是利用碳的还原性；硅的还原性不如碳强，不与任何单一的酸作用，但能溶于 HF 和 HNO<sub>3</sub> 的混合酸中，也能与强碱作用生成硅酸盐和氢气：

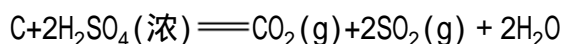
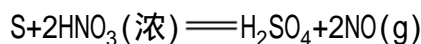


$$\varphi^\theta(\text{SiF}_6^{2-}/\text{Si})=-1.24\text{V}$$



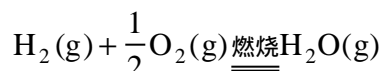
铸造生产中用水玻璃(硅酸钠水溶液)与砂造型时，为了加速水玻璃的硬化作用，常在水玻璃与砂的混合料中加入少量硅粉。硅酸钠与水作用生成硅酸和氢氧化钠，硅粉与生成的氢氧化钠按上式反应并放出大量热，加速铸型的硬化，这种型砂生产上叫做水玻璃自硬砂。

较不活泼的非金属单质在一般情况下还原性不强，不与盐酸或稀硫酸等作用。但碘、硫、磷、碳、硼等单质均能被浓硝酸或浓硫酸氧化生成相应的氧化物或含氧酸。例如：



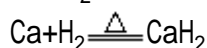
(3)大多数非金属单质既具有氧化性又具有还原性，其中 Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub>、I<sub>2</sub>、P<sub>4</sub>、S<sub>8</sub> 等能发生歧化反应。

以 H<sub>2</sub> 为例，高温时氢气变得较为活泼，能在氧气中燃烧，产生无色但温度较高的火焰(氢氧焰)：

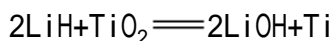


由于反应放出大量热[ H (298.15K)=-241.8kJ·mol<sup>-1</sup>]，氢氧焰可用于焊接钢板、铝板以及不含碳的合金等。在一定条件下，氢气和氧气的混合气体遇火能发生爆炸，因此工程或实验室中使用氢气时要注意安全。

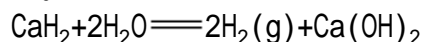
但是，氢气与活泼金属反应时则表现出氧化性。例如



反应生成物氢化锂和氢化钙都是离子型氢化物，这些晶体中氢以 H<sup>-</sup> 离子状态存在，它们是优良的还原剂，能将一些金属氧化物或卤化物还原为金属。例如



这些离子型氢化物也能与水迅速反应而产生氢气，用于救生衣、救生筏、军用气球和气象气球的充气。

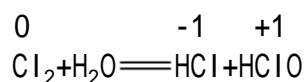


也可利用此反应来测定并排除系统中的痕量湿气，因而氢化钙可用作有效的干燥剂和脱水剂。

又如，氯气与水作用生成盐酸和次氯酸(HClO)，是典型的歧化反应：

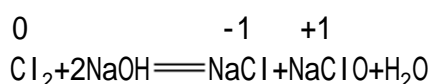
可燃气体及某些还原性粉尘(如煤粉、面粉、铝粉等)一般都存在爆炸界限。为了避免事故发生，使用这类物质时，必须注意使可爆炸物的浓度不处于爆炸范围内。

20 时 1 体积水可溶解约 2.15 体积的氯气，溶解的 Cl<sub>2</sub> 大约有 1/3 与水发生了反应(见本章习题 6)。反

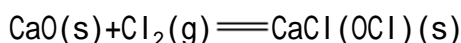


溴(液)、碘(固)与水的作用和氯(气)与水的作用相似,但依  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  的顺序,反应的趋势或程度依次减小。这与卤素的标准电极电势  $\varphi^\ominus$  的数值自  $\text{Cl}_2$  到  $\text{I}_2$  依次减小相吻合。

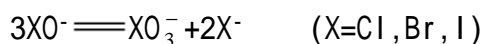
卤素极易溶于碱溶液,可以看作是由于碱的存在,促使上述卤素(以  $\text{Cl}_2$  为例)与水反应的平衡向右移动所致。 $\text{Cl}_2$  与  $\text{NaOH}$  溶液的反应可表示为



氯与生石灰反应生成钙盐,可作为洗衣房的固体漂白剂、游泳池的杀藻剂和杀菌剂。



次卤酸离子( $\text{ClO}^-$ 、 $\text{BrO}^-$ 、 $\text{IO}^-$ )都易于歧化成相应的卤离子( $\text{X}^-$ )和卤酸根离子( $\text{XO}_3^-$ )



尽管上述三种  $\text{XO}^-$  歧化反应的平衡常数都很大,但歧化反应的速率差别很大。在任何温度时,  $\text{IO}^-$  的歧化反应最快,而  $\text{BrO}^-$  在室温时反应速率适中( $\text{BrO}^-$  的溶液,只有在低温时才能制成)。在室温下  $\text{ClO}^-$  的歧化反应很慢(活化能很高),因此其溶液可以保持适当时期,这是次氯酸盐能作为液体漂白剂出售的原因。这个有趣的稳定性实例,是由反应速率而不是由热力学决定的。

(4) 一些不活泼的非金属单质如稀有气体、 $\text{N}_2$  等通常不与其他物质反应,常用作惰性介质或保护性气体(见 7.3.2)。

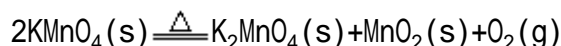
## 2. 无机化合物

在众多的无机化合物中,下面选择在科学研究和工程实际中有较多应用的  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{NaNO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等,联系电极电势介绍氧化还原性、介质的影响及产物的一般规律。

(1) 高锰酸钾 锰原子核外的  $3d^5 4s^2$  电子都能参加化学反应,氧化值为 +1 到 +7 的锰化合物都已发现,其中以 +2, +4, +6, +7 较为常见。

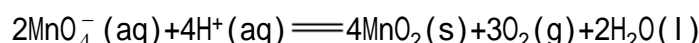
在 +7 价锰的化合物中,高锰酸盐是最稳定的,应用最广的是高锰酸钾  $\text{KMnO}_4$ 。它是暗紫色晶体,在溶液中呈高锰酸根离子  $\text{MnO}_4^-$  特有的紫色。

$\text{KMnO}_4$  固体加热至 200 以上时按下式分解:



在实验室中有时也可利用这一反应制取少量的氧气。

$\text{KMnO}_4$  在常温时较稳定,但在酸性溶液中不稳定,会缓慢地按下式分解:



在中性或微碱性溶液中,  $\text{KMnO}_4$  分解的速率更慢。但是光对  $\text{KMnO}_4$  的分解起催化作用,所以配制好的  $\text{KMnO}_4$  溶液需贮存在棕色瓶中。

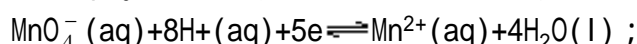
$\text{KMnO}_4$  是一种常用的氧化剂,其氧化性的强弱与还原产物都与介质的酸度密切相关。在酸性介质中它是很强的氧化剂,氧化能力随介质酸性的减弱而

---

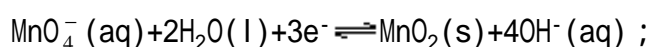
应生成的  $\text{HClO}$  又会进一步缓慢地分解成  $\text{HCl}$  和  $\text{O}_2$ 。



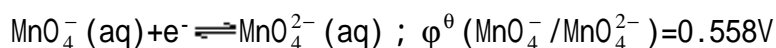
减弱，还原产物也不同。这也可从下列有关的电极电势看出：



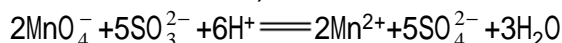
$$\varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) = 1.507\text{V}$$



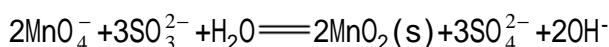
$$\varphi^\ominus (\text{MnO}_4^- / \text{MnO}_2) = 0.595\text{V}$$



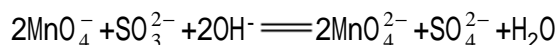
在酸性介质中， $\text{MnO}_4^-$ 可以氧化  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，甚至  $\text{Cl}^-$ 等，本身被还原为  $\text{Mn}^{2+}$  (浅红色，稀溶液为无色)。例如：



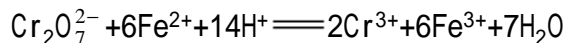
在中性或弱碱性溶液中， $\text{MnO}_4^-$ 可被较强的还原剂如  $\text{SO}_3^{2-}$ 还原为  $\text{MnO}_2$  (棕褐色沉淀)：



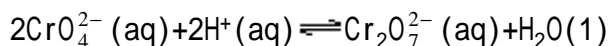
在强碱性溶液中， $\text{MnO}_4^-$ 还可以被 (少量的) 较强的还原剂如  $\text{SO}_3^{2-}$ 还原为  $\text{MnO}_4^{2-}$  (绿色)：



(2) 重铬酸钾 它是常用的氧化剂。在酸性介质中+6价铬 (以  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在) 具有较强的氧化性。可将  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 等氧化，而  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 被还原为  $\text{Cr}^{3+}$ 。分析化学中可藉下列反应测定铁的含量 (先使样品中所含铁全部转变为  $\text{Fe}^{2+}$ )：



在重铬酸盐或铬酸盐的水溶液中存在下列平衡：



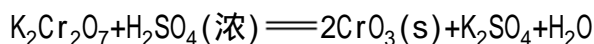
(黄色)

(橙色)

$$K = \{c^{\text{eq}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) / c\} / \{c^{\text{eq}}(\text{CrO}_4^{2-}) / c\}^2 \{c^{\text{eq}}(\text{H}^+) / c\}^2 = 1.2 \times 10^{14}$$

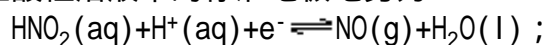
加酸或加碱可以使上述平衡发生移动。酸化溶液，则溶液中以重铬根离子  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 为主而显橙色；若加入碱使呈碱性，则以铬酸根离子  $\text{CrO}_4^{2-}$ 为主而显黄色。

实验室使用的铬酸洗液是  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 饱和溶液和浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 混合制得的。它具有强氧化性，用于洗涤玻璃器皿，可以除去壁上沾附的油脂等。在铬酸洗液中常有暗红色的针状晶体析出，这是由于生成了铬酸酐  $\text{CrO}_3$ ：

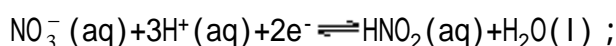


洗液经反复使用多次后，就会从棕红色变为暗绿色 ( $\text{Cr}^{3+}$ ) 而失效。为了防止+6价铬 (是致癌物质) 的污染，现大都改用合成洗涤剂代替铬酸洗液。

(3) 亚硝酸盐 亚硝酸盐中氮的氧化值为+3，处于中间价态，它既有氧化性又有还原性。在酸性溶液中的标准电极电势为

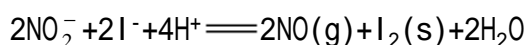


$$\varphi^\ominus (\text{HNO}_2 / \text{NO}) = 0.983\text{V}$$

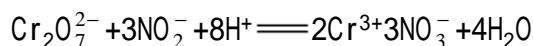


$$\varphi^{\ominus}(\text{NO}_3^-/\text{HNO}_2)=0.934\text{V}$$

亚硝酸盐在酸性介质中主要表现为氧化性。例如，能将 KI 氧化为单质碘， $\text{NO}_2^-$  被还原为 NO：



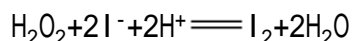
亚硝酸盐遇较强氧化剂如  $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Cl}_2$  时，会被氧化为硝酸盐：



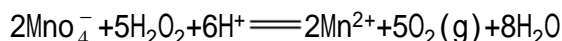
亚硝酸盐均可溶于水并有毒，是致癌物质。

(4) 过氧化氢  $\text{H}_2\text{O}_2$  中氧的氧化值为 -1，介于零价与 -2 价之间， $\text{H}_2\text{O}_2$  既具有氧化性又具有还原性，并且还会发生歧化反应。

$\text{H}_2\text{O}_2$  在酸性或碱性介质中都显相当强的氧化性。在酸性介质中， $\text{H}_2\text{O}_2$  可把  $\text{I}^-$  氧化  $\text{I}_2$  (并且还可以将  $\text{I}_2$  进一步氧化为碘酸  $\text{HIO}_3$ )， $\text{H}_2\text{O}_2$  则被还原为  $\text{H}_2\text{O}$  (或  $\text{OH}^-$ )：



但遇更强的氧化剂如氯气、酸性高锰酸钾等时， $\text{H}_2\text{O}_2$  又呈显还原性而被氧化为  $\text{O}_2$ 。例如：

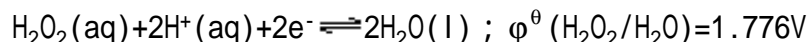
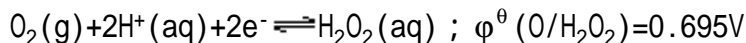


已用放射性同位素证实此反应产生的  $\text{O}_2$  全部来自还原剂  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，而不是来自  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{MnO}_4^-$ 。即  $\text{H}_2\text{O}_2$  与  $\text{O}_2$  的化学计量数必须相等。

$\text{H}_2\text{O}_2$  的分解反应是一个歧化反应：



根据标准电极电势(酸性介质中)：



可知， $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂的  $\varphi^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$  大于它作还原剂的  $\varphi^{\ominus}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2)$ ，因此上述  $\text{H}_2\text{O}_2$  的歧化反应是热力学上可自发进行的反应，即液态  $\text{H}_2\text{O}_2$  是热力学不稳定的。但无催化剂存在时，在室温下，它分解得还不算快。很多物质，如  $\text{I}_2$ 、 $\text{MnO}_2$  以及多种重金属离子 ( $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  等) 都可使  $\text{H}_2\text{O}_2$  催化分解，分解时可发生爆炸同时放出大量的热。在见光或加热时  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解过程也会加速。因此  $\text{H}_2\text{O}_2$  应置于棕色瓶中，并放在阴冷处。 $\text{H}_2\text{O}_2$  的水溶液较为稳定，在阴暗处可保存较久。通常应用的是质量分数为 3% 或 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液。微量的焦磷酸钠或 8-羟基喹啉可阻止  $\text{H}_2\text{O}_2$  的分解。

实践中广泛利用  $\text{H}_2\text{O}_2$  的强氧化性、漂白和杀菌作用。 $\text{H}_2\text{O}_2$  作为氧化剂使用时不会引入杂质。 $\text{H}_2\text{O}_2$  能将有色物质氧化为无色，且不像氯气要损害动物性物质，所以  $\text{H}_2\text{O}_2$  特别适用于漂白象牙、丝、羽毛等物质。 $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液具有杀菌作用，质量分数为 3% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液在医学上用做消毒剂。质量分数为 90% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液曾作为火箭燃料的氧化剂。

### 7.2.2 酸碱性

### 1. 氧化物及其水合物的酸碱性

周期系主族及副族元素的氧化物及其水合物，都可以看作是非金属元素氧的化合物或氢氧化物，这样的集中安排与讨论有助于理解周期系的规律性。

根据氧化物对酸、碱的反应不同，可将氧化物分为酸性、碱性、两性和不成盐的等四类。不成盐氧化物(也有人称之为惰性氧化物)与水、酸或碱不起反应，例如 CO、NO、N<sub>2</sub>O 等。与酸性、碱性和两性氧化物相对应，它们的水合物也有酸性、碱性和两性的。氧化物的水合物不论是酸性、碱性和两性，都可以看作是氢氧化物，即可用一个简化的通式 R(OH)<sub>x</sub> 来表示，其中 x 是元素 R 的氧化值。在写酸的化学式时，习惯上总把氢列在前面；在写碱的化学式时，则把金属列在前面而写成氢氧化物的形式。例如，硼酸写成 H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 而不写成 B(OH)<sub>3</sub>；而氢氧化镧是碱，则写成 La(OH)<sub>3</sub>。

当元素 R 的氧化值较高时，氧化物的水合物易脱去一部分水而变成含水较少的化合物。例如，硝酸 HNO<sub>3</sub>(H<sub>5</sub>NO<sub>5</sub> 脱去 2 个水分子)；正磷酸 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(H<sub>5</sub>PO<sub>5</sub> 脱去 1 个水分子)等。对于两性氢氧化物如氢氧化铝，则既可写成碱的形式 Al(OH)<sub>3</sub>，也可写成酸的形式：



(氢氧化铝)(正铝酸)(偏铝酸)

那么周期系中元素的氧化物及其水合物的酸碱性的递变有什么规律呢？

#### (1) 氧化物及其水合物的酸碱性强弱的一般规律

(a) 周期系各族元素最高价态的氧化物及其水合物，从左到右(同周期)酸性增强，碱性减弱；自上而下(同族)酸性减弱，碱性增强。这一规律在主族中表现明显，如表 7.7 所示。

表 7.7 周期系主族元素最高价态的氧化物的水合物的酸碱性

	IA	IIA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA		
								酸性增强 →	
碱性增强 ↓	LiOH (中强碱)	Be(OH) <sub>2</sub> (两性)	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (弱酸)	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (弱酸)	HNO <sub>3</sub> (强酸)	-	-	↑ 酸性增强	
	NaOH (强碱)	Mg(OH) <sub>2</sub> (中强碱)	Al(OH) <sub>3</sub> (两性)	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (弱酸)	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (中强酸)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (强酸)	HClO <sub>4</sub> (极强酸)		
	KOH (强碱)	Ca(OH) <sub>2</sub> (中强碱)	Ga(OH) <sub>3</sub> (两性)	Ge(OH) <sub>4</sub> (两性)	H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub> (中强酸)	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> (强酸)	HBrO <sub>4</sub> (强酸)		
	RbOH (强碱)	Sr(OH) <sub>2</sub> (中强碱)	In(OH) <sub>3</sub> (两性)	Sn(OH) <sub>4</sub> (两性)	H[Sb(OH) <sub>6</sub> ] (弱酸)	H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub> (弱酸)	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> (中强酸)		
	CsOH (强碱)	Ba(OH) <sub>2</sub> (强碱)	Tl(OH) <sub>3</sub> (弱碱)	Pb(OH) <sub>4</sub> (两性)		-	-		
	← 碱性增强								

副族情况大致与主族有相同的变化趋势，但要缓慢些。以第 4 周期中第 ~ 副族元素最高价态的氧化物及其水合物为例，它们的酸碱性递变顺序如下：

← 碱性增强				
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{V}_2\text{O}_5$	$\text{CrO}_3$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$
$\text{Sc}(\text{OH})_3$	$\text{Ti}(\text{OH})_4$	$\text{HVO}_3$	$\text{H}_2\text{CrO}_4$ 和 $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{HMnO}_4$
氢氧化钪	氢氧化钛	偏钒酸	铬酸 重铬酸	高锰酸
碱	两性	弱酸	中强酸	强酸
酸性增强 →				

同一副族，例如，在第 副族元素最高价态的氧化物的水合物中， $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (中强酸) 的酸性比  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  (弱酸) 和  $\text{H}_2\text{WO}_4$  (弱酸) 的要强。

同一族元素较低价态的氧化物及其水合物，自上而下一般也是酸性减弱，碱性增强。例如， $\text{HClO}$ 、 $\text{HBrO}$ 、 $\text{HIO}$  的酸性逐渐减弱；又如在第 V 主族元素+3 价态的氧化物中， $\text{N}_2\text{O}_3$  和  $\text{P}_2\text{O}_3$  呈酸性， $\text{As}_2\text{O}_3$  和  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  呈两性，而  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  则呈碱性；与这些氧化物相对应的水合物的酸碱性也是这样。

(b) 同一元素形成不同价态的氧化物及其水合物时，一般高价态的酸性比低价态的要强。例如：

$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
弱酸	中强酸	强酸	极强酸

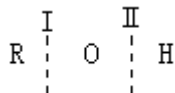
					酸性增强
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$\text{Mn}(\text{OH})_3$	$\text{Mn}(\text{OH})_4$	$\text{H}_2\text{MnO}_4$	$\text{HMnO}_4$	
碱	弱碱	两性	弱酸	强酸	

			酸性增强
$\text{CrO}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\text{CrO}_3$	
碱性	两性	酸性	

酸性增强

### (2) 对上述规律的解释

氧化物的水合物的酸碱性是无机化合物最基本的性质之一，对其解释，论述甚众；但就整个周期系的定性递变规律来说，还是用 ROH 离子键理论来解释较为简单明了。R(OH)<sub>x</sub> 型化合物总起来说可以按两种方式解离：



如果在 处(R-O 键)断裂，化合物发生碱式解离；如果在 处(O-H 键)断裂，就发生酸式解离。若简单地把 R、O、H 都看成离子，考虑正离子 R<sup>x+</sup>和 H<sup>+</sup>分别与负离子 O<sup>2-</sup>之间的作用力。H<sup>+</sup>离子半径很小，它与 O<sup>2-</sup>之间的吸引力是较强的。如果 R<sup>x+</sup>离子的电荷数越多，半径越小，则它与 O<sup>2-</sup>之间的吸引力越大，它与 H<sup>+</sup>之间的排斥力也越大。对不同的 R(OH)<sub>x</sub> 而言，R<sup>x+</sup>是主要的可变因素，所以应用此理论时，主要就看 R<sup>x+</sup>的吸 O<sup>2-</sup>、斥 H<sup>+</sup>能力的大小。以第 3 周期的

---

亚磷酸的结构较特殊，可用  $\text{HPO}(\text{OH})_2$  表示，与磷酸的结构  $(\text{HO})\text{PO}(\text{OH})_2$  相似；亚磷酸的酸性也与磷酸的相近，是中强酸，比亚硝酸的酸性还强一些。

元素为例，从表 5.4 中的数据可以看出， $\text{Na}^+$ 或  $\text{Mg}^{2+}$ 由于离子电荷数较少而半径较大，与  $\text{O}^{2-}$ 之间的作用力相对来说不够强大，还不能和  $\text{H}^+$ 与  $\text{O}^{2-}$ 之间的作用力相抗衡，因而  $\text{NaOH}$ 和  $\text{Mg}(\text{OH})_3$ 这两种化合物都发生碱式解离。 $\text{Al}^{3+}$ 由于电荷数更多而半径更小，与  $\text{O}^{2-}$ 之间的作用力已能和  $\text{H}^+$ 与  $\text{O}^{2-}$ 之间的作用力相抗衡，因而  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 可按两种方式解离，是典型的两性氢氧化物。其余的四种氢氧化物，由于  $\text{R}^{x+}$ 的离子电荷数从+4 到+7 依次增多而半径依次减小，使  $\text{R}^{x+}$ 的吸  $\text{O}^{2-}$ 、斥  $\text{H}^+$ 能力逐渐增大，因而酸性依次增强。 $\text{HClO}_4$ 是最强的无机酸。

又如， $\text{As}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ 离子的电荷数相同，而半径依次增大， $\text{R}^{3+}$ 的吸  $\text{O}^{2-}$ 、斥  $\text{H}^+$ 能力依次减弱，因此它们的氢氧化物的酸性依次减弱，碱性依次增强。

再如， $\text{Cl}^{7+}$ 、 $\text{Cl}^{5+}$ 、 $\text{Cl}^{3+}$ 、 $\text{Cl}^+$ 的电荷数依次减少而半径依次增大， $\text{R}^{x+}$ 的吸  $\text{O}^{2-}$ 、斥  $\text{H}^+$ 能力依次减弱，因此  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{HClO}_3$ 、 $\text{HClO}_2$ 、 $\text{HClO}$ 的酸性依次减弱。

综上所述， $\text{R}$ 的电荷数(氧化值)对氧化物的水合物的酸碱性确实起着重要作用。一般说来， $\text{R}$ 为低价态(+3)金属元素(主要是  $s$ 区和  $d$ 区金属)时，其氢氧化物多呈碱性， $\text{R}$ 为较高价态(+3~+7)非金属或金属性较弱的元素(主要是  $p$ 区和  $d$ 区元素)时，其氢氧化物多显酸性， $\text{R}$ 为中间价态(+2~+4)一般金属( $p$ 区、 $d$ 区及  $ds$ 区的元素)时，其氢氧化物常显两性，例如  $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Sb}^{3+}$ 、 $\text{Ti}^{4+}$ 、 $\text{Mn}^{4+}$ 、 $\text{Pb}^{4+}$ 等的氢氧化物。

上面的讨论是离子键理论的简单阐述。实际上  $\text{R}^{x+}$ 电荷数的增多和半径的减小，表现为正离子  $\text{R}^{x+}$ 极化力的增大，就离子极化理论的观点来说，这将导致  $\text{R}(\text{OH})_x$ 中  $\text{O}-\text{H}$ 间键的减弱以致断裂，从而更易发生酸式解离，使酸性增加。显然，更确切地说，在考虑  $\text{R}^{x+}$ 的作用力(极化力)时，还应包括正离子的外层电子构型。例如， $\text{NaOH}$ 是强碱， $\text{CuOH}$ 一般认为是中强碱，并略具酸性，若仅从离子  $\text{R}^{x+}$ 的电荷(都为+1)和半径 [ $r(\text{Na}^+)=0.097\text{nm}$ 、 $r(\text{Cu}^+)=0.096\text{nm}$ ]难以说明这种较大的差别，但若同时考虑到外层电子构型： $\text{Na}^+$ 为外层 8 电子构型、 $\text{Cu}^+$ 为外层 18 电子构型， $\text{Cu}^+$ 的极化力比  $\text{Na}^+$ 的要大得多(实际上  $\text{CuOH}$ 还有附加极化作用)，导致  $\text{CuOH}$ 中  $\text{O}-\text{H}$ 键的容易断裂，因此碱性减弱、酸性增强。

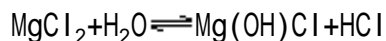
氧化物及其水合物的酸碱性是工程实际中广泛利用的性质之一。例如，耐火材料的选用、炼铁时的成渣反应、三废的处理、金属材料表面处理等许多方面都需考虑和利用物质的酸碱性。

## 2. 氯化物与水的作用

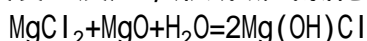
由于很多氯化物与水的作用会使溶液呈酸性，且按酸碱质子理论，反应的本质是正离子酸与水的质子传递过程。所以列在酸碱标题之下讨论。氯化物按其与水作用的情况，主要可分成三类。

(1)活泼金属如钠、钾、钡的氯化物在水中解离并水合，但不与水发生反应，水溶液的  $\text{pH}$ 值并不改变。

(2)大多数不太活泼金属(如镁、锌等)的氯化物会不同程度地与水发生反应，尽管反应常常是分级进行和可逆的，却总会引起溶液酸性的增强。它们与水反应的产物一般为碱式盐与盐酸。例如：



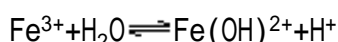
把预先在 800 °C 加热过的氧化镁和 30% 氯化镁溶液混合，使氧化镁与氯化镁与水反应的产物盐酸发生反应，形成碱式氯化镁：



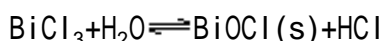
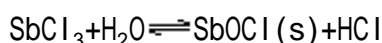
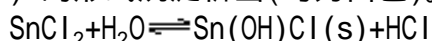
产物逐渐硬化，结成白色坚硬的固体。这种固体叫做镁氧水泥，除用作建筑材料外，还用来制造磨石和砂轮等。

又如，在焊接金属时常用氯化锌浓溶液以清除钢铁表面的氧化物，主要是利用  $\text{ZnCl}_2$  与水反应而产生的酸性。

较高价态金属的氯化物(如  $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{CrCl}_3$ )与水反应的过程比较复杂。但一般仍简化表示为以第一步反应为主(注意，一般并不产生氢氧化物的沉淀)。例如：

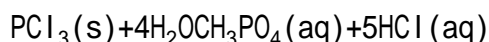
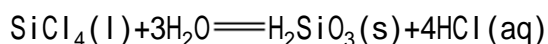
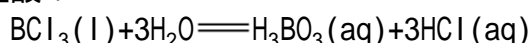


值得注意：p 区三种相邻元素形成的氯化物，氯化亚锡( $\text{SnCl}_2$ )、三氯化锑( $\text{SbCl}_3$ )、三氯化铋( $\text{BiCl}_3$ )与水反应后生成的碱式盐在水或酸性不强的溶液中溶解度很小，分别以碱式氯化亚锡[ $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ ]、氯氧化锑( $\text{SbOCl}$ )、氯氧化铋( $\text{BiOCl}$ )的形式沉淀析出(均为白色)。



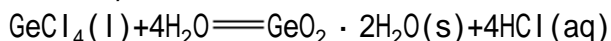
它们的硫酸盐、硝酸盐也有相似的特性，可用作检验亚锡、三价锑或三价铋盐的定性反应。在配制这些盐类的溶液时，为了抑制其水解，一般都先将固体溶于相应的浓酸，再加适量水而成。(为了防止用作还原剂的  $\text{Sn}^{2+}$  久置被空气氧化，可在  $\text{SnCl}_2$  溶液中加入少量纯锡粒。)

(3) 多数非金属氯化物和某些高价态金属的氯化物与水发生完全反应。例如， $\text{BCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 、 $\text{PCl}_5$  等与水能迅速发生不可逆的完全反应，生成非金属含氧酸和盐酸：



这类氯化物在潮湿空气中成雾的现象就是由于强烈地与水作用而引起的。在军事上可用作烟雾剂。特别是海战时，空气中水蒸气较多，烟雾更浓。生产上可藉此用沾有氨水的玻棒来检查  $\text{SiCl}_4$  的系统是否漏气。

四氯化锗与水作用，生成胶状的二氧化锗的水合物和盐酸：

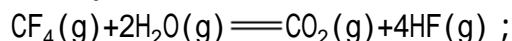


所得的胶状水合物在水内不久即聚集为粗粒，在空气中脱水得到二氧化锗晶体。工业上从含锗的原料中，使锗形成  $\text{GeCl}_4$  而挥发出来( $\text{GeCl}_4$  易挥发的理由何在?)，将经精馏提纯的  $\text{GeCl}_4$  与水作用得到  $\text{GeO}_2$ ，再用纯氢气还原，可以制得纯度较高的锗。最后用区域熔融法进一步提纯，可得半导体材料用的高纯锗(纯度可达 10 个“9”，相当于一百亿个锗原子中只混进了 1 个杂质原子)。

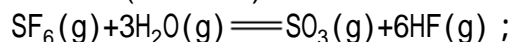
---

$\text{SbOCl}$ 、 $\text{BiOCl}$  分别是  $\text{Sb}(\text{OH})_2\text{Cl}$ 、 $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$  的脱水产物。

顺便指出,有些非金属卤化物(如  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CF}_4$  等)通常不与水作用,并非由于热力学原因。例如,如果从反应的标准摩尔吉布斯函数变来看,下列反应是可以自发进行的。



$$G(298.15\text{K}) = -151\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$G(298.15\text{K}) = -302\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

但在通常情况下却观察不到  $\text{CF}_4$  或  $\text{SF}_6$  有与水作用的现象。这是由于反应所需的活化能太大的缘故。

分子晶体  $\text{SF}_6$ (六氟化硫)不但与水不作用,也不与强酸或强碱反应,化学稳定性好、不着火,能耐受高电压而不致击穿,是优异的气体绝缘材料( $\text{SF}_6$  在  $-63.8^\circ\text{C}$  升华),主要用于变压器及高电压装置中。

$\text{CF}_4$  在化学性质上是惰性的且非常稳定。一些含氟卤代烃是有用的润滑剂、溶剂和绝缘体。氟氯烷,例如,  $\text{CCl}_3\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2\text{F}_2$  和  $\text{CClF}_3$  等,总称氟利昂(freon)。由于它们是惰性、无毒并有较大的蒸发热,因而广泛地用作致冷剂(又称为冷冻剂)。例如家用电冰箱中,一般用二氟二氯甲烷(简称 F-12)或二氟一氯甲烷(简称 F-22)作致冷剂。近几年来已查明氟利昂是破坏高空臭氧层的主要物质。进入同温层的氟利昂,受到波长为  $200\text{nm}$  太阳紫外光的辐射分解生成氯原子,原子态氯和  $\text{NO}$  类似,能使  $\text{O}_3$  催化分解,一个氟利昂分子能够破坏几千个  $\text{O}_3$  分子,从而消耗臭氧层,使高空出现臭氧层空洞。所以国际上已开始禁止或限期停止使用氟利昂作为致冷剂。

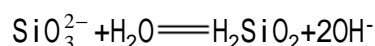
### 3. 硅酸盐与水的作用

硅酸盐绝大多数难溶于水也不与水作用。硅酸钠、硅酸钾是常见的可溶性硅酸盐。将二氧化硅与烧碱或纯碱共熔,可得硅酸钠,其反应式为



硅酸钠或硅酸钾的熔体呈玻璃状,溶于水所得的粘稠溶液叫做水玻璃。平常所说的水玻璃,就是指硅酸钠的水溶液,俗称泡花碱,在工程中有广泛应用。市售水玻璃常因含有铁盐等杂质而呈蓝绿色或浅黄色。硅酸钠写成  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (或  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ) 是一种简化表示方法,实际是多硅酸盐,可表示为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$ 。市售水玻璃的  $m$  一般在 3 左右。通常把  $m$  叫做水玻璃的“模数”。

由于硅酸的酸性很弱( $K_{a1}^0 = 1.7 \times 10^{-10}$ , 比碳酸的酸性还弱),硅酸钠(或硅酸钾)在水中强烈与水作用而使溶液呈碱性,其反应可简化表示为(按酸碱质子理论此反应可看成是离子碱  $\text{SiO}_3^{2-}$  与  $\text{H}_2\text{O}$  的质子传递反应):

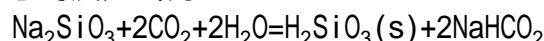


水玻璃有相当强的粘结能力,是工业上重要的无机粘结剂。

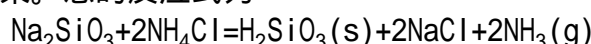
---

常用的无机粘结剂,除水玻璃外,机械工业中还广泛应用磷酸-氧化铜粘结剂。它是将  $\text{H}_3\text{PO}_4$  和  $\text{CuO}$  细粉按一定配比和工艺调合而成的甘油状溶液。为了减缓固化速率,延长胶液的使用期,常加入适量氢氧化铝作为缓冲剂。与有机粘结剂相比,能耐高温是无机粘结剂的最大特点,而性脆、不耐冲击是其主要缺点。

在一定范围内，水玻璃的模数越大，水玻璃的粘结性越高，硬化速率越快，但粘结后强度较低。因此正确选择模数或加入化学试剂(如  $\text{NH}_4\text{Cl}$  或  $\text{NaOH}$ )来调节模数，是保证粘结质量的一个重要因素。例如，水玻璃常用作铸造型砂的粘结剂，制成的型砂能自然干燥，也可用二氧化碳处理使之干燥，不需要烘干。这是因为二氧化碳与硅酸钠和水作用产物  $\text{NaOH}$  发生中和反应，促进了硅酸钠的继续与水反应，形成硅酸胶状物质，逐渐变成相当稠厚、粘结力很强的硅酸凝胶。总的反应式为



如果用氯化铵代替二氧化碳加入水玻璃中，由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  水溶液呈酸性，也可以得到类似的结果。总的反应式为



这就是铸造工艺中用氯化铵作为水玻璃硬化剂的原因。反应生成的硅酸凝胶将型砂粘结起来，便使型砂具有一定的强度，这就是水玻璃的粘结机理。

水玻璃还用来粘合碎云母片，做成电热器的耐热云母板。用水玻璃和碳酸钙捏和成团，即成耐火油灰，可用来粘玻璃和瓷器，它硬化快，且呈白色。水玻璃和水泥混合，成为能迅速硬化的水泥，可用于砌炉子。水玻璃还应用于纸浆上胶、蛋类保护、木材和织物的防火处理及建筑地基的加固等。

### 7.2.3 热稳定性

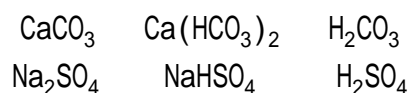
工程中许多材料或介质并非总是在室温下工作，因此研究物质受热后的稳定性有着广泛的意义。例如在化学热处理中用的盐溶剂，应是热稳定的，而用作渗碳或渗氮的物质，则应在不太高的温度下即能分解出活性的碳或氮(见 6.4 节)。下面着重讨论含氧酸盐的热稳定性。

#### 1. 热稳定性的一般规律

影响含氧酸盐热稳定性的因素较复杂，不仅与含氧酸根的结构有关，而且与金属正离子的性质有关。归纳起来，含氧酸盐的热稳定性有如下一般规律。

(1) 含氧酸盐的热分解一般是吸热反应，升高温度有利于热分解。

(2) 对于同一种含氧酸，其正盐比相应的酸式盐要稳定，酸式盐又比相应的含氧酸要稳定。例如



#### 热稳定性增加

(3) 对于同一种含氧酸的盐，钠、钾等活泼金属的盐比一般金属的盐要稳定(见表 7.8)。例如热稳定性： $\text{CaCO}_3 > \text{FeCO}_3$ ； $\text{NaNO}_3 > \text{AgNO}_3$ ； $\text{CaSO}_4 > \text{ZnSO}_4$ 。

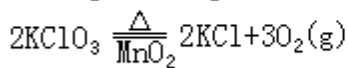
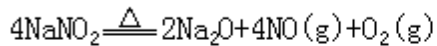
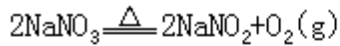
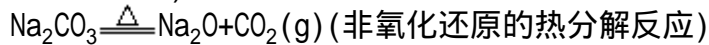
表 7.8 一些碳酸盐的热分解温度 [ $p(\text{CO}_2)=101.325\text{kPa}$ ]



碳酸盐	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	BeCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>2</sub>
热分解温度/	~ 1100	25	540	910	1289	1360	
碳酸盐	NaHCO <sub>3</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	ZnCO <sub>3</sub>	CdCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>
热分解温度/	270	58	282	170	350	360	300

(4)同一金属离子与不同酸根所形成的盐,其稳定性取决于对应酸的稳定性。一般说来,酸较不稳定,其对应的盐也较不稳定;酸较稳定,其盐也较稳定。例如热稳定性:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> > Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>等。

应当指出,就热分解反应的本质而言,可以是非氧化还原反应,也可以是氧化还原反应。前者如碳酸盐、磷酸盐等热分解时不产生氧气;后者如硝酸盐、亚硝酸盐、氯酸盐、高锰酸盐等,热分解时常常产生氧气(因而,高温时具有强氧化性)。例如



} (氧化还原的热分解反应)

## 2. 热稳定性与吉布斯函数变

含氧酸盐的热稳定性可以用化学热力学进行分析。

从热力学观点看,在一定条件下,热分解反应的推动力是反应的吉布斯函数变  $G$ ,也可用标准平衡常数  $K$  来衡量。这些热力学函数间的相互关系已在第二章中介绍过:

$$G = H - TS \quad S = -RT \ln(K/Q)$$

热分解反应的  $G$  越小,分解趋势越大。热分解反应一般是吸热的、且伴随有气体产生的熵增大过程,因此,升高温度有利于分解反应的自发进行。从理论上讲,升至足够高的温度,使  $TS$  项的影响超过  $H$  项,都可使反应的  $G < 0$  而自发分解。自发分解的最低温度的估算可参见第二章例 2.3。

如果热分解反应的焓变  $H$  是很大的正值,此物质对热将是非常稳定的。因为只有在很高的温度时  $G$  才可能是负值。

应当指出,物质的热分解温度不同于物质刚刚开始分解的温度。例如,在标准条件下,对 CaCO<sub>3</sub> 而言,其热分解温度通常是指分解产物 CO<sub>2</sub> 气体的分压达到 101.325kPa 时的温度(约 910 °C),而刚刚开始分解的温度是指 CaCO<sub>3</sub> 分解放出 CO<sub>2</sub> 气体的分压等于此时空气中 CO<sub>2</sub> 分压(约 30Pa,参见例 2.2)时的温度(约 530 °C)。两者相差甚大。这种情况就好像水的沸腾和蒸发一样。当水的蒸气压超过空气中的水蒸气分压时,水开始蒸发,但只有到水蒸气分压等于外界大气压力时,水才会激烈气化而沸腾。

## 7.3 无机非金属材料

无机非金属材料简称无机材料,有悠久的历史。近几十年来,又得到了飞速发展。它包括各种金属与非金属元素形成的无机化合物和非金属单质材

料。主要有传统硅酸盐材料和新型无机材料等。前者主要是指陶瓷、玻璃、水泥、耐火材料、砖瓦、搪瓷等以天然硅酸盐为原料的制品，一般都含有硅酸盐。新型无机材料是用人工合成方法制得的不含硅或很少含  $\text{SiO}_2$  的材料，它包括一些不含硅的氧化物(单一氧化物如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和复合氧化物如  $\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$  即  $\text{BaTiO}_3$  等)、氮化物、碳化物、硼化物、卤化物、硫的化合物和碳素材料(如石墨)以及其他非金属单质(如硒)等。这些物质均需经高温处理才能成为有用的材料或制品。此外，无机材料还有一些无机粘结剂、低温材料与保护气氛等。

许多无机材料的特点是耐高温、抗氧化、耐磨、耐腐蚀和硬度大，而脆性是其不足。其中的无机工程结构材料主要是利用其强度，特别是耐高温强度，而无机功能材料还有诸如热、声、光、电、磁学等方面的特殊性能，利用这种特殊性能做成的各种功能材料，已成为许多科学技术领域中的关键性材料。

本节择要介绍半导体材料、低温材料和保护气氛、硅酸盐材料、耐热高强结构材料和耐火材料等中的有关化学问题，并介绍一些重要应用。

### 7.3.1 半导体材料

#### 1. 半导体的导电机理

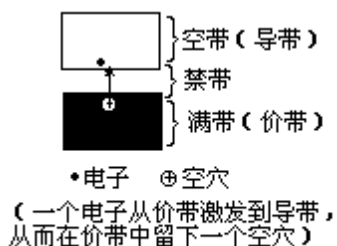


图7.6 半导体中的两类载流子示意图

与金属依靠自由电子导电不同，半导体中可以区分出两类载流子(电子和空穴)导电机理，如图 7.6 所示。由于半导体禁带较窄，不要太多的能量就能使至少有少数具有足够热能的电子从满带(又称为价带)激发到空带(又称为导带)，而在价带中留下空穴。因为价带中的电子原来已满，是定域的，不能在晶体中自由运动，所以不起导电作用，而导带中的电子几乎可以自由地在晶体中运动而传导电流。现在价带中有电子被激发而留下空穴，在外电场作用下，价带中的其他电子就可受电场作用而移动来填补这些空穴，但这些电子又留下新的空穴，因此空穴不断转移，就好像是带正电的粒子沿着跟上述这些移动电子相反的方向转移。这就是说，半导体的导电是藉电子和空穴这两类载流子的迁移来实现的。即受热激发到导带中的电子和价带中的空穴同时都给半导体的导电作出贡献。

#### 2. 半导体的种类

按化学组成，半导体可分为单质半导体和化合物半导体；按半导体是否含有杂质又可分为本征半导体和杂质半导体。一些重要半导体及其性质列于

---

无机材料的脆性，主要表现在两个方面：一是经不起碰撞摔打，即抗机械冲击性能差；二是经不起冷热冲击，即抗热震性能差。

表 7.9 中。

表 7.9 室温下一些半导体物质的性质

半导体		禁带宽度 $E_g/eV$	迁移率 ( $cm^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}$ )		电导率 ( $S \cdot m^{-1}$ )	熔点/	
			电子	空穴			
单质半导体	Si	1.107	1900	500	$5 \times 10^{-4}$	1410	
	Ge	0.67	3800	1820	2.2	937.4	
化合物半导体	-族化合物	AlSb	1.60	200 ~ 400	550	$2 \times 10^{-5}$	1238
		GaAs	1.35	8800	400	$2.5 \times 10^{-7}$	
		InAs	0.36	33000	460	$3.3 \times 10^3$	
		InSb	0.163	78000	750	$1.67 \times 10^3$	
	-族化合物	ZnS	3.54	180	5		2100
		CdS	2.42				1750
		CdTe	1.44	1200	50		1365
	-SiC	2.3	4000			3070	

注：摘自参考文献[3]，第 12 - 58 页。

本征半导体可以是高纯材料，(例如，大规模集成电路用硅的纯度必须达到 9 个“9”，现在已制得纯度为 14 个“9”的单晶硅。)导带中的电子数完全受禁带的能隙大小和温度的支配。

非本征半导体(即杂质半导体)的电导率比不含杂质的本征半导体的要高得多。例如，25 时纯硅的本征电导率约为  $10^{-4} S \cdot m^{-1}$ ，然而通过适当的掺杂，其电导率可以增加几个数量级。其次，非本征半导体的电导率可以通过控制掺杂物的浓度准确地加以控制。这就有可能设计和生产具有合意电导率值的材料。所以，无论是单质半导体或是化合物半导体，实际上最重要的和最常用的都是杂质半导体，其中有 P-型半导体(空穴半导体)和 n-型半导体(电子半导体)之分。其载流子是由微量的杂质或晶格的缺陷所决定的。

现以单质半导体的两种掺杂为例，说明杂质对半导体导电机构和电导率等的影响。

首先来看少量第 III 族元素(如硼)掺杂锗的效应。一些硼原子代替了具有金刚石型结构的正四面体位置上的锗原子形成了置换固溶体。按共价键理论，硼只有 3 个价电子，在硼掺杂的锗中，有 1 个 B - Ge 键必然少 1 个电子。按能带理论，发现与每个单电子 B - Ge 键联系的能级并不形成锗的价带的一部分，而是构成一个略高于价带顶的分立能级[见图 7.7(a)]，这种能级称为受主能级，因为它能接受 1 个电子。受主能级和价带顶之间的能隙  $E_d$  很小，约为  $0.01eV$ ，所以价带中的电子较易接受能量激发到受主能级上去，留在价带中的正电荷空穴能转移，从而形成 p-型导电过程(P 表示 positive，意指带有正电荷的空穴)。这种材料称为 P-型半导体或空穴半导体。这类半导体的导电机理基本上决定于价带中空穴的运动，而其空穴浓度较之纯半导体晶体中的空穴浓度增加了好多倍，所以它的电导率显著地增加了。

现在考虑第 V 族元素(如锑)掺杂锗的效应。一些锑原子取代了具有金刚石型结构的锗，但每个锑原子的价电子比形成 4 个 Ge - Sb 共价键所需的要多 1 个。按能带描述这个额外电子占有导带底下面约  $0.01eV$  处的分立能级。[图 7.7(b)，硅中掺杂第 V 主族，其  $E_d$  值约为  $0.04eV$ 。]这些能级可以作为提供

电子的施主能级，其中的电子因为  $E_d$  较小，易接受能量激发到导带上去，在导带中它们能自由运动。这种材料称为电子半导体或 n-型半导体(n 表示 negative，意指带有负电荷的电子)。

### 3. 半导体的应用

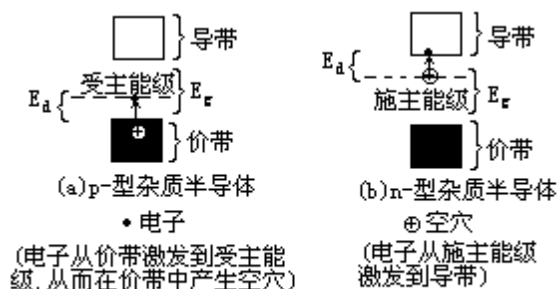


图7.7 杂质半导体能带模型示意图

半导体的应用十分广泛，形成了门类众多的半导体技术。半导体的应用主要是制成具有特殊功能的元器件，如晶体管、集成电路、整流器和可控整流器、半导体激光器、发光二极管以及各种光电探测器件、各种微波器件、日光电池等。就半导体材料而言，目前以掺杂的硅、锗、砷化镓应用为最多。

如果将一个 p-型半导体与一个 n-型半导体相接触，组成一个 p-n 结，这时由于两类半导体的空穴和电子数不等就会产生接触电势差，在 P-n 结上电流只能沿一个方向流过，所以 P-n 结是个整流器。可以说整个晶体管技术就是在 p-n 结的基础上发展起来的。把各种类型的半导体适当组合，可制成各种晶体管。随着超精细加工小型化技术的发展，制成各种集成电路，广泛用于电子计算机、通讯、雷达、宇航、制导、电视等技术。

利用半导体电导率随温度升高而迅速增大的特点，可制成各种热敏电阻(常用过渡金属氧化物制成)，广泛用于测量温度，不但测量精度高，且温度计可以做得十分细小。利用光照能使半导体电导率大大增加的性质，可制造光敏电阻(常用非晶态硒或硫化物制成)，用于自动控制、遥感、静电复印等。由于半导体中截流子的密度随温度改变会发生显著变化，可藉此制成半导体致冷装置，用于保藏电子元件、血液和疫苗等。利用单晶硅可将太阳光的辐射能量直接转变为电能，虽其效率和火力发电的差不多，但要贵数十倍。而近年来改用非晶态硅，因其对太阳光的吸收系数比单晶的要大 10 倍，若用单晶硅需要 0.2mm 厚才能有效地吸收太阳光，而改用非晶态硅则只需要 0.001mm 厚就够了。非晶态硅的制备也比单晶硅的要方便、成本低。

## 7.3.2 低温材料和保护气氛

### 1. 低温材料

低温材料范围很广。这里主要介绍无机低温介质材料，顺便也介绍一些低分子有机物低温介质材料。

许多分子晶体由于其熔点、沸点很低，在实验室和工程实际中广泛用作低温冷溶和低温介质材料。例如，冰、液氨、干冰(固态  $\text{CO}_2$ )、液氮、液氩、液氦以及一些低分子有机化合物(如氯仿、二硫化碳、四氯化碳及氟利昂等)是常用的致冷剂。对于工业上较大规模使用的致冷剂，还要考虑有较大的比热容与蒸发潜热、较小的腐蚀性与毒性、价廉等。较常用的有水、冰水混合

物、冰水和食盐的混合物、液氩、液氮等。要获得更低的温度就只得使用较为昂贵的液氩、液氦、液氮。利用液氦已获得  $4 \times 10^{-9} \text{K}$  的超低温。由于氦的沸点低(约 4.3K)且性质也接近于理想气体，所以适合于作超低温温度计。

## 2. 保护气氛

某些科学技术或生产实际中要求非氧化性气氛或惰性气氛，以避免系统中物质或工件与氧气或其他介质成分反应，这时就需抽去空气，充以保护气体。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$  和稀有气体氩等常用作保护气体。这不但是因为它们具有较低的沸点，而且即使在较高温度下化学性质也很不活泼。例如，钢铁工件在氮气中加热或焊接可以达到防止氧化、脱碳的效果；一些催化反应为了避免氧气参与反应或使催化剂变性等，需要二氧化碳或氮气作为保护气氛；为了延长电灯泡或日光灯管的钨灯丝的使用寿命(防止钨丝的氧化并降低钨丝的蒸发速度)，制作时先抽真空再充以少量的氮气(用于电灯泡中)或汞和氩气(用于日光灯管中)；高温处理或焊接较活泼金属如镁、铝、钛及其合金，以及不锈钢时，由于在氮气中受热时也会与  $\text{N}_2$  反应(例如生成  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ )而受到破坏，所以这些操作既要非氧化性气氛，也不能用氮气气氛，可改用稀有气体如氩作保护气体，以防止金属的氧化及氮化。近年发展起来的氩-氧炼钢可驱净钢水中的氢和氮，以增强钢的抗腐蚀性和耐氧化性。

在氩气中煅烧的电弧叫做氩弧。用氩弧焊接不但可以防止工件被氧化或与氮反应，而且还可以获得优质的焊口。另外，用氩气保护进行金属热处理也卓有成效。氩气还用作大型气相色谱仪的载体和用于超低温物理测试技术等。

## 7.3.3 硅酸盐材料和耐火材料

### 1. 天然硅酸盐

硅酸盐是硅酸或多硅酸的盐，在自然界分布很广，硅酸盐和硅石( $\text{SiO}_2$ )是构成地壳的主要组分。长石、云母、石棉、粘土等都是天然硅酸盐，它们的化学式很复杂，可以把它们看作是二氧化硅和金属氧化物的复合氧化物。

举例如下：

正长石  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  或  $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$

白云母  $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{K}_2\text{H}_4\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_6$

高岭土  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Al}_2\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_9$

石棉  $\text{CaO} \cdot 3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2$  或  $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{SiO}_3)_4$

滑石  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$

泡沸石  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{Na}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

天然硅酸盐的用途很广，是工业上的重要材料，也是制造玻璃、陶瓷、耐火材料、水泥等的原料。花岗岩和粘土都是重要的建筑材料。石棉能耐酸

---

为测量温度必须选择一种物质，它的某种性质(如长度或体积、压力、电阻、电势等)单调地随着温度的改变而改变。只有理想气体或性质非常接近理想气体的氦气等，才符合  $pV=f(T)$  的关系，从而适合于低温气体测温技术。

纯净的粘土——高岭土是制造陶器、瓷器最重要的原料。制造瓷器是我国首创的，所以瓷器的英文名称叫 china，高岭土的英文名称叫 chinaclay。

耐热，用作保温材料。云母透明而耐热，用作炉窗和电子仪器的绝缘材料。泡沸石用作硬水的软化剂。

天然硅酸盐不论组成多么复杂，也不论是哪种金属正离子，就其晶体内部结构来说，基本结构单元都是  $\text{SiO}_4$  四面体。硅占据四面体的中心，4 个氧则占据 4 个角顶，如图 7.8 所示。

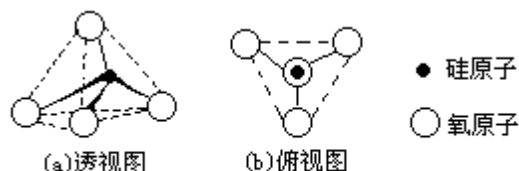


图7.8  $\text{SiO}_4^{4-}$  负离子的四面体结构示意图

在硅酸盐中，由于硅氧四面体互相公用顶点方式不同，可连接成多种结构型式，如链状(见图 5.26，石棉具有双链结构，呈纤维状，并可以织成耐高温的绳子和布)、层状(云母具有层状结构，易裂成薄片)和骨架状(见图 5.24 -方石英)等。

## 2. 水泥

水泥是硅酸盐工业制造的最重要材料，大量地用于建筑业。

**通常的水泥** 硅酸盐水泥，又称为波特兰(Portland)水泥，是由粘土和石灰石调匀，放入旋转窑中于 1500 以上温度煅烧成熔块，再混入少量石膏，磨粉后制成。硅酸盐水泥熟料的矿物组分及其大致含量见表 7.10。

煅烧形成的这四种主要组分是无水物质，对水是不稳定的，所以水泥必须干燥保存。水泥的粘合作用是由于水与水泥中化合物反应而产生的。加入水后，系统便处于不平衡状态，必然发生化学反应。当水泥与适量的水调和时，先形成一种可塑性的浆状物，具有可加工性，随着时间的推移，逐渐失去了可塑性，硬度和强度逐渐增加，直至最后能变成具有相当强度的石状固体。水

表 7.10 硅酸盐水泥熟料的矿物组分及大致含量

组分	化学式	符号	质量分数
硅酸三钙	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_3\text{S}$	37% ~ 60%
硅酸二钙	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	$\text{C}_2\text{S}$	15% ~ 37%
铝酸三钙	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{C}_3\text{A}$	7% ~ 15%
铁铝酸四钙	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{C}_4\text{AF}$	10% ~ 18%

泥从浆状物向固态的过渡称为凝结。

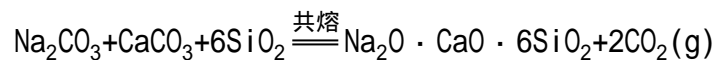
当利用水泥作凝结材料时，通常将它与砂子及水混和，这种混合物称为水泥砂浆。当水泥砂浆与碎石混和时得到混凝土。混凝土是重要的建筑材料，可供建造拱门、桥、水池、住宅等。以钢筋为骨架的混凝土结构称为钢筋混凝土结构。

某些工业“废渣”中含有大量硅酸盐，可加以利用。例如，将炼铁炉渣在出炉时淬冷，得到质轻多孔的粒状物，其主要组分为  $\text{CaO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等，与石灰石及石膏共磨可制成矿渣水泥，变“废”为宝。

除硅酸盐水泥外，还有适应各种不同用途的特种水泥，例如高铝水泥和耐酸水泥等。

## 3. 玻璃

普通玻璃(又称为钠玻璃)是用石英砂、纯碱和石灰石共熔而制得的一种无色透明的熔体：



这种熔体不是晶体，称作玻璃态物质，它没有一定的熔点，而是在某一温度范围内逐渐软化。在软化状态时，可以将玻璃制成各种形状的制品。

改变玻璃的成分或对玻璃进行特殊处理，可制成有各种特殊性能的玻璃。如玻璃光导纤维、微晶玻璃、微孔玻璃、钢化玻璃、光色玻璃、光学玻璃和钾玻璃等，作为新型无机工程材料而得以广泛应用。

若在玻璃原料中加入某些金属氧化物，使它具有对一定波长范围的光有选择性吸收或透过的特性，可制成各种颜色的有色玻璃。例如，加入  $\text{CoO}$ ，玻璃呈蓝色；加入  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ，玻璃呈绿色；加入  $\text{MnO}_2$ ，玻璃呈紫色；加入  $\text{Cu}_2\text{O}$ ，玻璃呈红色。用钾代替普通玻璃中的钠时，可得到耐热又耐化学腐蚀的钾玻璃，用于制造化学仪器。用铅代替普通玻璃中的钙时，便可得到高折射率的铅玻璃，用来制造光学仪器和射线保护屏。在钠铝硼硅酸盐玻璃中加入卤化银感光剂等，可制成具有光色互变性能的光色玻璃，受到光照时颜色变暗、停止光照又可逆地恢复到原来的颜色，现已普遍用作变色玻璃。

钢化玻璃是将玻璃进行淬火处理或用化学方法处理而制成的。它的抗弯强度比普通玻璃的要大 5~7 倍，只有受到强烈冲击时才会破坏，而且碎片棱角圆滑、不甚飞溅、不易伤人，是很好的安全玻璃。可用作汽车、飞机和高层建筑的窗玻璃，也可用来制造化工设备。有一种用锤子、砖头甚至枪弹都打不碎的钢化玻璃，称为防盗玻璃，是由两片钢化玻璃中间夹一层聚碳酸酯制成的。

在玻璃中加入晶核形成剂(如金、银、铜的盐类)，经有控制的热处理，可制得各种性能的微晶玻璃(又称为玻璃陶瓷)。它有优良的机械性能，比高碳钢要硬、比铝要轻、机械强度比普通玻璃的要大 6 倍多，又耐磨，有极高的热稳定性和优良的耐热冲击性，并可通过调节组成来控制热膨胀系数。所以用途十分广泛，可用于无线电、化工、食品、建筑等工业部门以及航空、导弹和原子能技术等方面。

将熔融玻璃通过细孔拉丝可制得直径 2~10nm 的玻璃纤维。它具有强度高、不燃、不导电、不导热、化学稳定性高等优良特性。将它与各种树脂配合制得新型复合结构材料 玻璃钢，以及玻璃布、玻璃纸、玻璃云母制品、玻璃纤维过滤材料等，广泛用于汽车、航空、造船、建筑和化工等行业中。近 20 多年来，已将玻璃纤维制成光导纤维，用于电讯传输、医学及电视等方面。

#### 4. 耐火材料

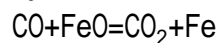
耐火材料一般是指耐火温度不低于 1580 ，并在高温下能耐气体、熔融金属、熔融炉渣等物质侵蚀，而且有一定机械强度的无机非金属固体材料 ，可用于高炉、平炉、炼钢电炉、各种热处理加热炉、电炉等。常用耐火材料的主要组分是一些高熔点氧化物，按其化学性质可分为酸性、碱性和中性耐火材料。

---

这里所述的耐火材料的主要组分，并不限于硅酸盐，但许多硅酸盐材料及其制品都可用作耐火材料，所以与硅酸盐材料合在一起讨论。

酸性耐火材料的主要组分是  $\text{SiO}_2$  等酸性氧化物，如硅砖；碱性耐火材料的主要组分是  $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$  等碱性氧化物，如镁砖；中性耐火材料的主要组分是  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等两性氧化物，如高铝砖。酸性耐火材料在高温下易与碱性物质发生反应而受到侵蚀。碱性耐火材料在高温下易受酸性物质的侵蚀。而中性耐火材料由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  等两性氧化物经高温灼烧后生成了一种在化学上惰性的变体，既不易与酸性物质作用，又不易与碱性物质作用，因而抗酸、碱侵蚀的性能较好。所以选用耐火材料时必须注意耐火材料及周围介质的酸碱性。用  $\text{SiC}$ 、氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )和石墨等可制成比上述材料更耐高温又抗腐蚀的特种耐火材料，但其抗高温氧化性能不如氧化物耐火材料。

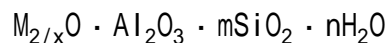
顺便指出，选用耐火材料，还应注意炉气的氧化还原性质。例如，若炉气中含有较多的一氧化碳，在高温下  $\text{CO}$  极易与耐火材料中某些金属氧化物(如  $\text{FeO}$ )作用，将金属还原出来。



同时， $\text{Fe}$  及  $\text{FeO}$  有加速  $\text{CO}$  分解( $2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$ )的催化作用，使耐火材料间隙中发生碳的沉积，也会导致耐火材料强度下降而破碎。因此，这种耐火材料要求铁的氧化物的质量分数在 3% 以下(称为抗渗碳砖)。又如，含  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (熔点为 2266 )的耐火材料，高温时适宜于在氧化性气氛中使用，若在还原性气氛中使用，就可能被还原成金属铬(熔点为 1875 )而使耐火温度降低。

### 5. 分子筛

分子筛是一种人工合成的泡沸石型水合铝硅酸盐晶体。它是由  $\text{SiO}_4$  和  $\text{AlO}_4$  四面体结构单元组成的多孔性晶体，空隙排列整齐，孔径均匀，有极大的内表面。它是一种新型高效能、高选择性的吸附剂、干燥剂、分离剂和催化剂。化学组成可用下式表示：



式中  $x$  是金属元素  $\text{M}$ (一般为  $\text{Na}$ 、 $\text{K}$  或  $\text{Ca}$ )的氧化值。

近年来，我国在分子筛的制备、研究和应用方面都有很大的发展。在化工、冶金、石油、电子、医药等工业中得到了广泛的应用，其中最常用的有 A 型、X 型、Y 型等几种。

分子筛具有筛分不同大小的分子的能力。与普通筛子不同，普通筛子是小于筛孔的物质可以通过筛子，大于筛孔的物质筛不过去。分子筛却相反，一般说来，小于分子筛筛孔的分子进入分子筛后易被吸附于孔穴中(即吸附作用产生在孔穴的内部)；大于分子筛孔径的分子则难以进入孔穴中，而从分子筛小晶粒之间的空隙中通过。由于分子筛的吸附有高选择性，例如对极性分子(如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等)的吸附比对非极性分子(如  $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$  等)的要强；对不饱和有机物(如乙炔、乙烯等)的吸附比对饱和有机物(如乙烷等)的要强。因此，分子筛可作为空气及某些非极性气体(如  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CH}_4$ )等的高效能干燥剂，也可用于气体的分离等。又如，A 型分子筛的吸附作用可使空气中的水分从原来 4000ppm 左右下降到 10ppm 以下。分子筛可用以吸去影响真空度的各种有害气体，保证真空度，因而应用于电子工业和半导体工业中。它还能进行

---

分子筛中  $m=2$  的叫做 A 型，A 型中又有 3A、4A、5A 等，其孔径分别约为 0.30、0.42、0.50nm； $m=2.2 \sim 3.0$  的叫做 X 型，有 10X、13X 等，其孔径约分别为 0.50、0.80nm； $m=3.1 \sim 5.0$  的叫做 Y 型，孔径约为 1.00nm。



其它干燥剂所难以达到的高温干燥及低温干燥。再如，在液态空气沸点相近的低温下(-180 ~ -175 )，它仍能保持很高的吸附能力，脱除氩气中的微量 O<sub>2</sub>，可将 O<sub>2</sub> 的浓度降低到 5ppm 以下，从而制得高纯度的氩气(氩的纯度可达 99.996%)。此外，在环境保护方面分子筛可用来吸附含硫(如 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S)、含氮(如 NO、NO<sub>2</sub>)尾气等有害气体，在钢铁工业上则被用来富集空气中氧气，在国防工业上则被用来提取铀等物质。

### 7.3.4 耐热高强结构材料

随着各种新技术的发展，特别是空间技术和能源开发技术，对耐热高强结构材料的需要越趋迫切。例如，航天器的喷嘴、燃烧室内衬、喷气发动机叶片以及能源开发和核燃料等。非氧化物系等新型陶瓷材料，如 SiC、BN、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 等，有可能同时满足耐高温和高强度的双重要求，而成为目前最有希望的耐热高强结构材料。现择要介绍于下。

#### 1. 碳化硅

将石英砂和过量焦炭的混合物放在电炉中加热，可制得粉状碳化硅晶体。



碳化硅是具有金刚石型结构的原子晶体，熔点高(2827 )、硬度大(近似于金刚石)，所以又称为金刚砂。它具有优良的耐热和导热性，抗化学腐蚀性能也很好，即使在高温下也不受氯、氧或硫的侵蚀，不与强酸作用，甚至发烟硝酸和氢氟酸的混合酸也不能侵蚀它。但由于制作上的困难，长期以来，SiC 并没有以其优良性能为人们所广泛利用，而只用作磨料和砂轮等。一直到近 20 年来，在制造技术上有重大突破以后，制得高致密(密度很大)的碳化硅，才焕发出光辉，跻身于新型重要无机材料之中。

高致密的碳化硅耐高温抗氧化，在高温下又不易变形，是很好的高温结构材料。在空气中可在 1700 高温下稳定使用，可作高温燃气轮机的涡轮叶片、高温热交换器、火箭的喷嘴及轻质防弹用品等。SiC 还可用作电阻发热体、变阻器、半导体材料(单晶)。例如，若用 SiC 或 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 制成陶瓷发动机(柴油机或燃气轮机)可望将工作温度从现在的 1100 提高到 1200 以上，则热机效率可由目前的 40% 提高到 50% 以上，可节省燃料 20% ~ 30%。

#### 2. 氮化硼

以 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 NH<sub>4</sub>Cl，或单质硼和 NH<sub>3</sub> 为原料，利用加压烧结方法可制得高密度的氮化硼(BN)陶瓷。作为新型无机材料而独树一帜。它兼有许多优良性能，不但耐高温、耐腐蚀、高导热、高绝缘，还可很容易地进行机械加工，且加工精度高(可达 0.01mm)、密度小、润滑、无毒，是一种理想的高温导热绝缘材料，用途广泛。

通常制得的氮化硼具有石墨型的六方层状结构，俗称白色石墨，它是比石墨更耐高温的固体润滑剂。和石墨转变为金刚石的原理相似，六方层状结构 BN 在高温(1800 )、高压(8000MPa)下可转变为金刚石型的立方晶体 BN，

---

具有石墨层状结构的 MoS<sub>2</sub> 是比 BN 更多使用的固体润滑剂。

其键长、硬度(莫氏硬度 9.8 ~ 9.9)均与金刚石的相近,而耐热性比金刚石的要好(熔点约 3000 ,可承受 1500 ~ 1800 高温),是新型耐高温超硬材料。用立方 BN 制作的刀具适用于切削既硬又韧的钢材,其工作效率是金刚石的 5 ~ 10 倍。

由于氮化硼和单质碳是原子数和电子数都相同的等电子体,都具有如上所述的相似的两种几何构型和性质就容易理解了。氮化硼和金刚石、石墨、二氧化硅等实质上都是无机高分子。

### 3. 氮化硅和赛仑

利用特殊烧结法制得的氮化硅( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )陶瓷是一种烧结时不收缩的无机材料,耐热震性好,抗氧化性强。它是用硅粉作原料,先用通常成型方法做成所需的形状,在氮气中及 1200 高温下进行初步氮化,使其中一部分硅粉与氮反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,这时整个工件已具有一定的强度。这个初步氮化了的工件,可以像金属工件一样,进行车削、铣刨及钻孔等机械加工,修制出精确的尺寸,然后在 1350 ~ 1450 的高温炉中进行第二次氮化,使所有硅粉都反应生成  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,这时所得的制品,其尺寸变化在千分之一以内。用此法可制得形状很复杂的制品,如燃气轮机的燃烧室及晶体管的模具等。

用加压烧结法可制得致密度很高的  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,可作转子发动机的缸体、金属切削工具、燃气轮机的涡轮叶片和高温轴承等,在空气中的使用温度可高达 1400 。

赛仑是由硅、铝的氧化物和氮化物合成的新型陶瓷材料,它的英文名 sialon 就是由 Si - Al - O - N 组成的。与  $\text{SiC}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  相比,赛仑尚处于基础研究阶段,但已发现它在高温下具有比  $\text{Si}_3\text{N}_4$  更优越的机械性质和抗化学腐蚀的能力,预料不久会有广泛的工业应用。

## 选读材料 无机功能材料

新型无机材料从应用的角度来看,主要着眼于它的特征物理性质,包括热学、力学、电学、磁学、光学性质,以及由热、力、电、磁、光、声等相互作用的物理效应呈现出的各种功能。前述的半导体材料实际上就是一种重要的功能材料。在此再择要介绍几种具有不同作用的功能材料。

### . 固体电解质

大多数晶态物质,如  $\text{NaCl}$  或  $\text{MgO}$ ,在室温下具有低的离子电导率,是电的绝缘体。固体电解质是一种例外,其中的一部分离子能够导电,是一种以离子形式导电的晶体。例如,1967 年发现的  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  晶体在室温下就具有银离子高电导率( $\text{Ag}^+$ 在晶体中的电导率为  $27\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ),与熔盐的相近,所以称之为固体电解质。

---

无机高分子材料也是当前化学和材料科学的重要课题。引人注目的无机高分子有:聚氮化硫( $(\text{SN})_n$ )、聚磷腈 等。

固体电解质又称为固体离子导体或快离子导体、超离子导体,其电导率一般认为与熔盐等液体电解质相近,为  $0.1 \sim 1000\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

固体电解质为什么能导电？即晶体中离子是如何自由迁移的？从结构特征来看，固体电解质都是存在晶体缺陷的多晶体，在其中，一部分离子按照正常的晶格特征排列，而另一部分离子处于无序的结构状态。把固体电解质放在电场之中，这些无序分布的离子在电场作用下能定向迁移，输送电流，如同电解质水溶液或熔盐中的离子一样，所以固体电解质的主要结构特征是一部分离子按晶格规律构成固定的三维骨架，同时，在此骨架中具有大量空隙(晶格空位或微小晶粒间的空隙)和大小合适的通道，可供离子扩散并顺利通行。因而，固体电解质的结构和性质是介于正常晶态固体(具有规整的三维结构和不可移动的原子或离子)和液体电解质(没有规整的结构，但有可移动的离子)之间。

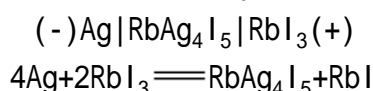
固体电解质本身既是导电的电解质，又不需要容器，可用以设计成电池或其他器件，可作为燃料电池、蓄电池、离子选择电极、电子器件、传感器等的电解质部分，在能源、自动分析与监测及某些工业生产和科学研究中，应用也日益广泛。

已知重要的固体电解质已有几十种，最值得注意的是  $\beta$ -AgI、 $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  和  $\text{ZrO}_2$  等三种。

### 1. $\beta$ -AgI 固体电解质

AgI 有  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  等多种晶型，在水溶液中  $\text{Ag}^+$  和  $\text{I}^-$  反应，沉淀出来的通常是  $\alpha$ -和  $\beta$ -AgI 的混合物，加热到 146℃，即可转变为  $\beta$ -AgI。 $\beta$ -AgI 的电导率为  $131\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，导电载流子全为  $\text{Ag}^+$ ，而不是电子。

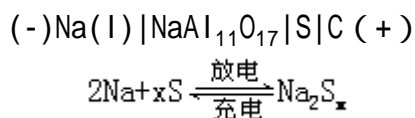
以 AgI 为基础，通过用 +1 价离子取代  $\beta$ -AgI 中的  $\text{Ag}^+$ ，得到的通式为  $\text{M}_x\text{AgI}_{1+x}$  的化合物，在室温附近具有较高的电导，其中  $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  是所知道的固体电解质中室温电导最高的一种。 $\text{RbAg}_4\text{I}_5$  可用于固态电池中，例如，



### 2. $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ 固体电解质

$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  是层状结构的固体电解质，300℃ 时的电导率约为  $10\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ，导电载流子是  $\text{Na}^+$ 。

$\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$  固体电解质目前主要用于制作钠硫电池。电池符号和电池反应为



由于钠硫电池的比能量高(约为铅蓄电池的 5 倍)、寿命长(已达千次循环以上)，不仅适用于车船的驱动能源和电站储能，而且用作卫星或潜艇电源，在减轻卫星重量、提高潜艇的隐蔽性和水下航速等方面也有重要意义。

### 3. $\text{ZrO}_2$ 固体电解质

二氧化锆固体电解质主要依靠氧离子  $\text{O}^{2-}$  的空穴导电。在高温时，晶体中缺陷增加，从而使其导电性增强，用它制成氧气气敏传感器，已广泛用于监测钢、铁、铜及其合金等金属熔体中的氧含量(测量精确且快速)，以及测量汽车尾气中氧含量等。它还用作高温燃料电池中的电解质，没有一般电解

---

电池的比能量，又称为电池的能量密度，是指电池实际输出能量与其质量之比。

质溶液的腐蚀问题，工作温度高( $ZrO_2$ 熔点为 2715 ，可耐高温)，可用天然气代替  $H_2$  作为电池的燃料，不需要用贵金属催化剂，为燃料电池的实用化提供了十分有利的条件。

## . 磁性材料

物质按磁性，主要可分为抗磁性、顺磁性、铁磁性和亚铁磁性。前两类为弱磁性，后两类为强磁性。从原子结构看，呈现抗磁性的物体是由元素的电子分布式中的电子层都为电子充满的原子、离子或分子组成的，如稀有气体、食盐、水以及绝大多数有机化合物；顺磁性物体的原子、离子或分子则具有未被电子填满的电子层(即具有未成对电子)。典型的顺磁性气体是  $O_2$ ，常见的顺磁体有过渡金属的盐类、稀土金属的盐类及氧化物。用作磁性材料的是具有强磁性的铁磁性材料和亚铁磁性材料。其微观特征是相邻原子或离子磁矩呈有序排列，宏观特征是在外磁场作用下具有明显的磁化强度。

磁性材料按化学成分大致可分为金属磁性材料与铁氧体两类。

1. 金属磁性材料 它主要是铁、镍、钴及其合金，如铁硅合金、铁镍合金、铁钴合金、钐钴合金以及锰铝合金等。它们具有金属的导电性能，通常呈现铁磁性。其中，金属软磁材料(指在较弱的磁场下，易磁化也易退磁的一种磁性材料)通常适用于低频、大功率的电力、电子工业，例如硅钢片广泛用作电力变压器。金属硬磁材料(指磁化后不易退磁而能长期保留磁性的一种磁性材料)如铝镍钴合金等，可用于制取体积小、重量轻的永磁器件，尤宜用于宇航等空间技术领域。

2. 铁氧体 它是以氧化铁为主要成分的磁性氧化物。因其制备工艺沿袭了陶瓷和粉末冶金工艺，所以有时也称之为磁性瓷。铁氧体的化学式为  $MFe_2O_4$  或  $MO \cdot Fe_2O_3$ ，其 M 是指  $Fe^{2+}$  以及离子半径与  $Fe^{2+}$  的相近的 +2 价金属离子，如  $Mn^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$ 、 $Co^{2+}$  等。例如，锰锌铁氧体、镍锌铁氧体、钡铁氧体等广泛应用于电视、广播、通讯等领域。

## . 压电材料

压电材料是一种可以使电能和机械能相互转换的功能材料。当机械力作用于压电材料使其极化而产生变形时，在其表面上会产生电荷(类似于分子极化使非极性分子的正负电荷中心产生位移而产生电偶极矩的情况)；或反之，加电压于压电材料会发生变形。例如，许多具有四面体结构的晶体如  $ZnO$ 、 $ZnS$  都具有压电转换的性能(因为施加剪切应力会使四面体变形)。在已发现的几千种压电材料中，锆钛酸铅(代号 PZT) 是最重要的压电物质之一，它实际上是一种陶瓷材料。压电材料已有许多重要应用并还在不断扩大，是电子技术中不可缺少的重要材料。例如，用作传声器、话筒、电磁点火系统

---

参见参考文献[39]第 127、696、996 页。

参见参考文献[35]第 150—156 页。

锆钛酸铅的化学式习惯上写成  $Pb(Zr, Ti)O_3$ ，可以看作是  $PbTiO_3$  中的约二分之一的 Ti 被 Zr 取代所得。

和打火机等的压电转换材料，用 PZT 做成的“火石”，打火次数可在 100 万次以上。

## · 光导纤维

光导纤维(光学纤维)简称光纤，是近 20 多年来迅速发展起来的以传光和传像为目的的一种光波传导介质。当前光纤的最大应用是激光通讯，即光纤通讯。它具有信息容量大(一根光纤能传送几千对信息)、重量轻(每公里同轴电缆需铜 1.1 吨、铅 3.7 吨，而石英光纤只需几公斤)、抗干扰、保密性好、耐腐等优点，是一种极为理想的通讯材料。有人将它看作是“信息社会”的一个重要标志。所以各国争相发展。我国从 70 年代初期就积极进行研究，现在已有许多条光纤通讯线路。光纤通讯也是我国“八五”计划中重点发展的项目之一。

光纤大多呈圆柱状，断面像铅笔(但包皮较薄)，中心是一支由高折射率的透明光学玻璃或塑料制成的细纤维芯，外面是一层低折射率的包皮(包皮的材料可以是塑料或玻璃)，从而使入射的激光在芯料和包皮料的界面上发生光的全反射，所以入射光几乎全部被封闭在芯料内部，经无数次全反射呈锯齿形向前传播，使光信号从一端送到纤维的另一端。这就是光纤传送讯号的基本原理。

为减少传光损耗，光纤通讯对光纤不但要求材料纯度高(比半导体材料的纯度还要高 100 倍)，且要有光学均匀性。所以不允许有铁、镍、铜、水等杂质，亦不能有气泡或晶体缺陷等。

光纤还可用于电视传真电话、光学、医学、工业生产的自动控制、电子和机械工业等各个领域。

## 本章小结

### 重要的基本概念：

价带、导带与禁带；歧化反应；热分解温度；p-型半导体与 n-型半导体；传统硅酸盐材料与新型无机材料；保护气氛。

### 7.1 非金属单质和化合物的物理性质

#### 7.1.1 熔点、沸点、硬度和晶体结构

1. 非金属单质除位于周期表主族元素中部的原子晶体金刚石、硅以及硼熔点高、沸点高、硬度大外，其左右两边的分子晶体或过渡型晶体单质大都熔点沸点低，稀有气体则更低。

2. 活泼金属的氯化物(如 NaCl、BaCl<sub>2</sub>)、氧化物(如 Na<sub>2</sub>O、MgO)大多属于熔点、沸点较高的离子晶体；非金属的氯化物及大部分非金属的氧化物都是熔点、沸点较低的分子晶体，但 SiO<sub>2</sub>(-方石英)属原子晶体，熔点高、硬度大。大多数金属性较弱的金属的氯化物(如 AlCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>3</sub>、ZnCl<sub>2</sub>、SnCl<sub>2</sub>)和氧化物(如 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等为过渡型晶体(一般为层状或链状结构)，其中较低价态金属的氯化物(如 FeCl<sub>2</sub>)和氧化物(如 NiO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)易偏向离子型或原子型(指氧化物)，熔点较高；而较高价态金属的氯化物(如 FeCl<sub>3</sub>、AlCl<sub>3</sub>)和氧化物(如 CrO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)易偏向于分子晶体，熔点较低，较易

挥发。\*(可用离子极化理论说明键型和晶型的过渡,并进而解释熔点高低等的一般规律。)

### 7.1.2 导电性

半导体、绝缘体和导体导电能力的差异可用固体能带理论加以解释。金属导体的能带特征是存在未满带,半导体的能带结构类似于绝缘体,唯其价带与导带之间的禁带较窄,一般在 1eV 左右。各类非金属化合物和单质具有不同的导电性。电导率随温度升高而增大,以及掺入适当的微量杂质会大大增加电导率,是半导体得以广泛应用的两个重要特性。

## 7.2 非金属单质和化合物的化学性质

### 7.2.1 氧化还原性

1. 易得电子呈现氧化性是非金属的特征,但实际上许多不太活泼的非金属单质既具有氧化性也可表现还原性,碳、氢则是工业上常用的重要还原剂。能发生歧化反应也是  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  等非金属单质的特性。

2.  $\text{KMnO}_4$  是常用的氧化剂,介质的酸碱性既影响其氧化性的强弱,也影响它(被)还原产物的形式。例如,在酸性介质中被还原为  $\text{Mn}^{2+}$ ,在中性或弱碱性介质中被还原为  $\text{MnO}_2$ 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在酸性介质中有强氧化性,被还原为  $\text{Cr}^{3+}$ 。中间价态的  $\text{NaNO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  既具有氧化性又具有还原性。

### 7.2.2 酸碱性

1. 氧化物及其水合物的酸碱性按周期及族呈有规律的递变。

(1) 最高价态的氧化物及其水合物,同周期从左到右,碱性减弱、酸性增强;同族自上而下,一般酸性减弱、碱性增强。

(2) 对同一元素,一般为高价态的酸性较强。

酸碱性的强弱主要决定于“中心离子”的电荷数(氧化值)和半径。一般金属(尤其是 P 区)的+2、+3 或+4 价的氧化物及其水合物常不同程度地呈现两性。

2. 氯化物与水作用的情况差异很大。

(1) 很活泼金属的氯化物如  $\text{NaCl}$ 、 $\text{BaCl}_2$  不与水作用(只发生溶解和水化)。

(2) 一般金属的氯化物如  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{FeCl}_3$ , 与水的作用常是可逆地分级进行的,反应大多较复杂,但往往都会引起溶液酸性增强。 $\text{SnCl}_2$  等较为特殊,会与水作用产生碱式盐的白色沉淀,但反应仍然是可逆的,所以可用先使其溶解于浓盐酸中,而后再稀释的方法配制清晰透明的溶液。

(3) 一些高价态金属的氯化物如  $\text{GeCl}_4$  和大多数非金属的氯化物( $\text{CCl}_4$  除外)与水完全反应,生成两种酸。

3. 可溶性硅酸盐如  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  与水强烈反应使溶液呈碱性。水玻璃是重要的无机粘结剂。

### 7.2.3 热稳定性

含氧酸盐受热一般易分解。热分解的难易与组成金属的活泼性及相应酸的热稳定性有关。一般规律:

正盐 > 酸式盐 > 酸; 活泼金属的盐 > 一般金属的盐

热稳定性的大小可从热力学函数进行分析。

## 7.3 无机非金属材料

### 7.3.1 半导体材料

半导体是藉电子或空穴的迁移而导电的。常用的半导体都是按需要进行掺杂的杂质半导体，有 n-型和 p-型半导体之分。其中以 Si、Ge，以及 III-V 族化合物 GaAs，II-VI 族化合物 ZnS 等应用较广。半导体的主要应用是制电子器件和集成电路等。

### 7.3.2 低温材料和保护气氛

一些具有低熔点、低沸点的分子晶体如  $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar、He 以及  $\text{CCl}_4$ 、 $\text{CHCl}_3$  等是常用的低温介质材料。 $\text{CO}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、Ar、He 还由于其化学不活泼性，可用作惰性保护气氛。

### 7.3.3 硅酸盐材料和耐火材料

水泥和玻璃都是以天然硅酸盐为主要原料经煅烧或熔融而得的制品，三者的组分都可看作是  $\text{SiO}_2$  和金属氧化物的复合氧化物。如普通水泥的主要组分为硅酸钙，普通玻璃的主要组分为  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_6$ 。常用的耐火材料是一些高熔点的氧化物，硅砖、镁砖、高铝砖分别属于酸性、碱性、中性耐火材料。

### 7.3.4 耐热高强结构材料

具有较强共价键结合的原子晶体  $\text{SiC}$ 、 $\text{BN}$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  等作为新型耐热高强结构材料，比常用的金属和耐热合金材料更耐高温和抗氧化，比氧化物或复合氧化物材料更具高的结构强度。

## 复习思考题

1. 非金属元素在周期表中有何独特位置？在 25 和 101.325kPa 时，各举 1~2 例说明哪些非金属单质是：

(1) 气体 (2) 液体 (3) 低于 100 度熔化的固体

2. 周期系非金属元素单质的氯化物和氧化物的熔点、沸点、硬度等性质的一般变化情况如何？这些性质及变化情况与晶体类型有何关系？联系实例说明。

3. 过渡型的金属氯化物及氧化物的熔点、沸点及晶体类型各有何特点(与晶体基本类型相比较)？

\*4. 离子极化理论的要点是什么？如何解释一般金属元素的氯化物的熔点规律？

5. 半导体元素在周期表中位置如何？半导体、导体与绝缘体的主要差别何在？怎样用固体能带理论进行解释？

6. 试简述半导体得以广泛应用的两个主要特性(一般是指温度及掺杂对半导体导电性的影响)。各举两种常用的单质半导体和化合物半导体。

7. 联系电极电势说明非金属单质的特性之一是易得电子而呈现氧化性。

8. 写出  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{I}_2$  在水中歧化反应的通式，并说明歧化反应的特点。

9. 介质的酸碱性对  $\text{KMnO}_4$  的电极电势和还原产物有何影响？

10. 举例说明具有中间价态的  $\text{H}_2\text{O}_2$  和  $\text{NaNO}_2$  的氧化还原性。

11. 试述氧化物及其水合物的酸碱性强弱递变的主要规律(同周期、同族以及同一元素不同价态)？按 ROH 离子键理论，酸性的强弱与  $\text{R}^{x+}$  的电荷及半径有何关系？列举强碱、强酸及两性氢氧化物各 3~4 种。

12. 有人认为：“碱性氧化物是指金属元素的氧化物，两性氧化物是指两

性元素的氧化物，酸性氧化物是指非金属元素的氧化物”。这种看法对吗？为什么？

13. 氯化物与水的作用情况大致可分为哪三种类型？试举实例说明之。

14. 可溶性硅酸盐水溶液的酸碱性如何？试用化学方程式说明之。

15. 含氧酸盐的热分解的一般规律如何？与  $r_{G_m}$  有何关系？

16. 如何理解碳酸盐的热分解温度？这与开始热分解的温度有何不同？如何利用热力学函数估算碳酸盐的热分解温度？

17. 半导体有哪两类载流子？何谓本征半导体或杂质半导体？以 Ge 的掺杂为例，说明 P-型半导体和 n-型半导体的主要差别。

18. 哪些物质适宜作保护气体和低温介质材料？与其物理和化学性质有何关系？为什么焊接镁、铝、钛及其合金或不锈钢时，不能在空气中进行，而要用氩气作保护气体？

19. 天然硅酸盐、普通水泥和普通玻璃在化学组成上有何共同之处？试将  $Ca_3SiO_5$  和  $Na_2CaSi_6O_{14}$  分别写成二氧化硅与金属元素氧化物的复合氧化物形式。它们分别是哪种硅酸盐制品的主要组分？

20. 酸性、碱性、中性耐火材料在组成和性质上的主要差别是什么？含  $Al_2O_3$  较高的高铝砖为什么是中性耐火材料，而不叫做两性耐火材料？

21. 可用作新型无机材料的 SiC、BN、 $Si_3N_4$  在性能上有什么共同特点？

## 习 题

1. 是非题(对的，在括号内填“+”号，错的填“-”号)

(1) 就主族元素单质的熔点来说，大致有这样的趋势：中部熔点较高，而左右两边的熔点较低。 ( )

(2) 半导体和绝缘体有十分类似的能带结构，只是半导体的禁带宽度要窄得多。 ( )

(3) 铝和氯气分别是较活泼的金属和活泼的非金属单质，因此两者能作用形成典型的离子键，固态为离子晶体。 ( )

(4) 活泼金属元素的氧化物都是离子晶体，熔点较高；非金属元素的氧化物都是分子晶体，熔点较低。 ( )

(5) 同族元素的氧化物  $CO_2$  与  $SiO_2$ ，具有相似的物理性质和化学性质。 ( )

2. 选择题(将正确答案的标号填入空格内)

(1) 在配制  $SnCl_2$  溶液时，为了防止溶液产生  $Sn(OH)Cl$  白色沉淀，应采取的措施是\_\_\_\_\_。

(a) 加碱 (b) 加酸 (c) 多加水 (d) 加热

(2) 下列物质中熔点最高的是\_\_\_\_\_。

(a) SiC (b)  $SnCl_4$  (c)  $AlCl_3$  (d) KCl

(3) 下列物质中酸性最弱的是\_\_\_\_\_。

(a)  $H_3PO_4$  (b)  $HClO_4$  (c)  $H_3AsO_4$  (d)  $H_2AsO_3$

(4) 下列物质中热稳定性最好的是\_\_\_\_\_。

(a)  $Mg(HCO_3)_2$  (b)  $MgCO_3$  (c)  $H_2CO_3$  (d)  $BaCO_3$

(5) 能与碳酸钠溶液作用生成沉淀，而此沉淀又能溶于氢氧化钠溶液的是



(a)AgNO<sub>3</sub> (b)CaCl<sub>2</sub> (c)AlCl<sub>3</sub> (d)Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

(6)+3 价铬在过量强碱溶液中的存在形式为\_\_\_\_\_。

(a)Cr(OH)<sub>3</sub> (b)CrO<sub>2</sub><sup>-</sup> (c)Cr<sup>3+</sup> (d)CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

### 3. 填空题

(1)\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_是耐热高强无机材料。

(2)\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_是半导体的两种载流子。

(3)\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_是较常用的半导体元素。

(4)\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_是两性氧化物。

\* (5)\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_可作磨料。

(6)\_\_\_\_\_是酸性耐火材料的主要组分；含有较多 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的耐火材料是\_\_\_\_\_性的耐火材料。

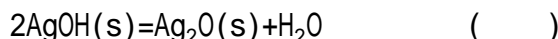
4. 自下列(a) ~ (h)中选择适当名词与题(1) ~ (8)相对应。

(a)同素异性体 (b)歧化反应 (c)无定形体

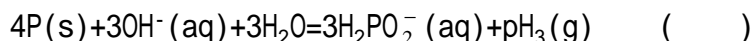
(d)化合物半导体 (e)热分解反应 (f)共价键

(g)色散力 (h)耐热高强无机材料

(1)白色氢氧化银在通常条件下极易分解为黑色氧化银。



(2)某种化学物质中的某原子同时发生氧化和还原反应。例如：



(3)红磷和黄磷 ( )

(4)普通玻璃 ( )

(5)BN 和 SiC ( )

(6)GaAs 和 ZnS ( )

(7)半导体单晶硅中相邻原子间的作用力 ( )

(8)可用作保护气体的氩单质分子间的作用力 ( )

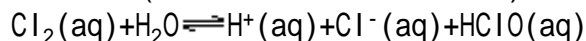
5. 比较下列各项性质的高低或大小次序。

(1)SiO<sub>2</sub>、KI、FeCl<sub>3</sub>、FeCl<sub>2</sub>的熔点

(2)金刚石、石墨、硅的导电性

(3)SiC、CO<sub>2</sub>、BaO 晶体的硬度

\*6.25 时氯气溶于水(溶解度为 0.090mol · dm<sup>-3</sup>)发生下列反应：



其标准平衡常数  $K = 4.2 \times 10^{-4}$ 。求在此温度下饱和氯水溶液中 H<sup>+</sup>、Cl<sup>-</sup>离子的浓度各是多少？

7. 完成并配平下列化学方程式(均指在水溶液中的反应)。

(1)NaNO<sub>2</sub>+KI+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(稀) -

(2)溴水中加入 AgNO<sub>3</sub> 溶液，产生浅黄色沉淀。

(3)铁片加入热浓 ZnCl<sub>2</sub> 溶液中，反应放出氢气。

(4)CO<sub>2</sub> 通入泡花碱溶液中，产生胶状物质。

8. 写出下列反应的现象及已配平的化学方程式或离子方程式。

(1) 将  $\text{H}_2\text{S}$  通入酸化的重铬酸钾溶液中

(2) 将  $\text{SO}_2$  通入酸化的高锰酸钾溶液中

9. 指出下列物质中哪些是氧化物、过氧化物或超氧化物？

(1)  $\text{Na}_2\text{O}_2$  (2)  $\text{KO}_2$  (3)  $\text{RbO}_2$  (4)  $\text{SrO}_2$

(5)  $\text{SnO}_2$  (6)  $\text{CrO}_3$  (7)  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

10. 下列各氧化物的水合物中, 哪些能与强酸溶液作用? 哪些能与强碱溶液作用? 写出反应的化学方程式。

(1)  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (2)  $\text{AgOH}$  (3)  $\text{Sn}(\text{OH})_2$

(4)  $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (5)  $\text{Cr}(\text{OH})_3$

11. 下列反应都可以产生氢气; (1) 金属与水; (2) 金属与酸; (3) 金属与碱; (4) 非金属单质与水蒸气; (5) 非金属单质与碱。试各举一例, 并写出相应的化学方程式。

12. 渗铝剂  $\text{AlCl}_3$  和还原剂  $\text{SnCl}_2$  的晶体, 均易潮解, 主要是因为均易与水反应。试分别用化学方程式表示之。要把  $\text{SnCl}_2$  晶体配制成溶液, 如何配制才能得到澄清的溶液?

13. 比较下列各组化合物的酸性, 并指出你所依据的规律?

(1)  $\text{HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$

(2)  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{CrO}_3$ 、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$

14. 试估算  $\text{BaCO}_3(\text{s})$  在标准条件下的热分解温度。已知热分解反应  $\text{BaCO}_3(\text{s}) = \text{BaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$  的  ${}_r\text{H}_m^\theta(298.15\text{K}) = 266.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  ${}_r\text{S}_m^\theta(298.15\text{K}) = 171\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

15. 试用最简单的化学方法, 将下列各组内的固体物质彼此鉴别出来, 并写出有关的化学方程式。

\* (1) 大理石 ( $\text{CaCO}_3$ ) 和橄榄石 ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ )

(2) 石灰石和生石灰

(3)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{SnCl}_2$

(4)  $\text{CaH}_2$ 、 $\text{CaC}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$

16. 下列各组内的物质能否一起共存? 若不能共存, 则说明原因, 并写出有关的化学方程式(未注明状态的均指水溶液)。

(1)  $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$  与  $\text{Sn}(\text{s})$

(2)  $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

(3)  $\text{NaHCO}_3$  与  $\text{NaOH}$

(4)  $\text{NH}_4\text{Cl}$  与  $\text{Zn}(\text{s})$

(5)  $\text{NaAlO}_2$  与  $\text{HCl}$

(6)  $\text{NaAlO}_2$  与  $\text{NaOH}$

(7)  $\text{BiCl}_3(\text{s})$  与  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

17. 列举具有下列性能的化合物各 2~3 种, 并写出这些物质(或主要组分)的分子式或化学式。

(1) 熔点很高 (2) 硬度很大 (3) 碱性很强

(4) 酸性很强 (5) 很易与水反应 (6) 很易挥发

(7)溶解度很小 (8)热稳定性很好 (9)易热分解

(10)强氧化性

\*18.解释下列问题。

(1)为什么盛烧碱溶液的瓶塞不用玻璃塞，而盛  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$  的瓶不用橡皮塞？

(2) $\text{CaCO}_3$  的热分解温度是否就是  $\text{CaCO}_3$  刚刚开始分解的温度？

## 第八章 有机高分子化合物与材料

**内容提要和学习要求** 有机高分子化合物(又称为有机高聚物或聚合物)是一类重要的有机化合物。本章介绍有机高分子化合物的基本概念、结构和性能。介绍一些重要的有机高分子材料的性能、应用和改性。

本章学习的主要要求可分为以下几点：

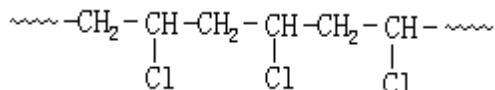
- (1)了解有机高聚物的一些基本概念、命名和合成原理。
- (2)了解有机高聚物的基本结构与基本特性(如弹性、塑性、机械性能、电绝缘性、溶解性、化学稳定性)及其间的关系。
- (3)了解若干重要有机高聚物(如工程塑料、合成橡胶、有机胶粘材料等)的特性和高分子复合材料的特性及应用。
- (4)了解有机高分子材料的某些改性方法。

### 8.1 高分子化合物概述

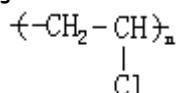
#### 8.1.1 高分子化合物的基本概念和特征

##### 1. 基本概念

高分子化合物的分子比低分子化合物的分子要大得多，一般有机化合物的相对分子质量为几十或几百，而有机高分子化合物的相对分子质量可自几万至几十万、几百万、甚至上千万。例如，通常聚氯乙烯的相对分子质量为5~15万，丁苯橡胶的为15~20万等。高分子化合物的相对分子质量虽然很大，但组成并不复杂，它们的分子往往都是由特定的结构单元通过共价键多次重复连接而成的。例如，聚氯乙烯的分子为



此长链分子的结构式常可简写为



式中  $\left(-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2-\text{CH}}\right)_n$  即为聚氯乙烯分子的特定结构单元，又称为**链节**。

$n$  为高分子链所含链节的数目，又称为**聚合度**。聚合度是衡量高分子化合物分子大小的一个指标，高分子化合物的聚合度通常都在1000以上。

同一种高分子化合物的分子链所含的链节数并不相同，所以高分子化合物实质上是由许多链节结构相同而聚合度不同的化合物所组成的混合物。因此，实验测得的高分子化合物的相对分子质量和聚合度实际上都是平均值，这也是与低分子化合物的明显不同之处。

不同的高分子化合物常具有不同的结构单元，通常将能提供结构单元的低分子化合物称为**单体**。如聚氯乙烯的单体为氯乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ 。

##### 2. 高分子化合物的特征

高分子化合物由于其很高的相对分子质量与长链结构，决定了它具有某

---

聚合物通常除指高聚物外有时还包括相对分子质量较低的低聚物。

些与低分子有机化合物不同的特征，主要如下：

(1)几乎无挥发性，常温下主要以固态或液态存在。固态高分子化合物有晶态与非晶态之分，且晶态与非晶态可同时存在于同一种高分子化合物中。

(2)高分子化合物的分子链很长，且互相缠绕[见图 8.1(a)]，使分子链间作用力的总和很大，因此能表现出一定的韧性和耐磨性。

图 8.1 聚合物分子结构的示意图

(3)由于长链分子通常呈卷曲状，因而高分子化合物通常显示有一定程度的弹性。

(4)高分子化合物的溶解过程很慢，有时只发生溶胀(见 8.2 节)，且溶液的粘度比一般的低分子化合物溶液的要大得多。

### 8.1.2 高分子化合物的命名和分类

#### 1. 高分子化合物的命名



高分子化合物有以结构为基础的系统命名法，虽较严格但太繁琐，尤其对结构较复杂的高分子化合物很少使用。目前通用的命名有下列两种。

##### (1)按原料单体或聚合物的结构特征命名

在单体名称前面冠以“聚”字，如大多数烯类单体形成的聚合物(见表 8.1)。

也有以聚合物的结构特征的名称结合单体名称来命名的。例如，由己二酸与己二胺合成的高聚物称为聚己二酰己二胺( $\{ \text{HN}(\text{CH}_2)_6\text{NH} - \text{CO}(\text{CH}_2)_4\text{CO} \}_n$ )。

由己二醇与对苯二甲酸合成的高聚物称为聚对苯二甲酸乙二醇酯( $\{ \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2\text{O} \}_n$ ) (见表 8.2)。

聚合物		单体		
名称	符号	结构(简)式	名称	结构(简)式
聚乙烯	PE	$\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-}$	乙烯	$\text{CH}_2\text{=CH}_2$
聚丙烯	PP	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   CH <sub>3</sub>	丙烯	$\text{CH}_2\text{=CH}$   CH <sub>3</sub>
聚苯乙烯	PS	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   	苯乙烯	$\text{CH}_2\text{=CH}$   
聚氯乙烯	PVC	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   Cl	氯乙烯	$\text{CH}_2\text{=CH}$   Cl
聚四氟乙烯	PTFE	$\text{-(CF}_2\text{-CF}_2\text{)}_n\text{-}$	四氟乙烯	$\text{CF}_2\text{=CF}_2$
聚丙烯腈	PAN	$\text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-}$   CN	丙烯腈	$\text{CH}_2\text{=CH}$   CN
聚甲基丙烯酸甲酯	PMMA	$\text{-(CH}_2\text{-C)}_n\text{-}$   CH <sub>3</sub>   COOCH <sub>3</sub>	甲基丙烯酸甲酯	$\text{CH}_2\text{=C}$   CH <sub>3</sub>   COOCH <sub>3</sub>
聚异戊二烯	PIP	$\text{-(CH}_2\text{-C=CH-CH}_2\text{)}_n\text{-}$   CH <sub>3</sub>	异戊二烯	$\text{CH}_2\text{=C-CH=CH}_2$   CH <sub>3</sub>

在单体名称(或简单地自单体名称中取一、二个字作简称)后面加“树脂”、“橡胶”或共聚物。例如,由苯酚和甲醛合成的树脂简称酚醛树脂;由丁二烯与苯乙烯合成的橡胶简称丁苯橡胶。由苯乙烯、丁二烯与丙烯腈合成的聚合物称为苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物。

类型 (结构特征)	聚合物		单体	
	名称	结构单元	名称	结构(简)式
聚醚 $\text{-(C-O-C)}_n\text{-}$	聚甲醛	$\text{-O-CH}_2\text{-}$	甲醛	$\text{H-C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{matrix}$
	聚二甲基苯醚	$\text{-O-}$  $\text{-}$	二甲基苯酚	$\text{CH}_3\diagdown$ $\text{HO-}$  $\text{CH}_3\diagup$
聚酯 $\text{-C(=O)-O-}$	聚对苯二甲酸乙二醇酯	$\text{-C(=O)-}$  $\text{-C(=O)-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-}$	乙二醇	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
			对苯二甲酸	$\text{HO}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}\text{C-}$  $\text{-C}\begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}\text{OH}$

续表

类型 (结构特征)	聚合物		单体	
	名称	结构单元	名称	结构(简)式
聚酰胺 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$	聚己二酰 己二胺	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \quad \text{O} \quad \quad \text{O} \\   \quad \quad   \quad \parallel \quad \quad \parallel \\ -\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{N}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}- \end{array}$	己二胺	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$
			己二酸	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{C}-\text{OH} \end{array}$
聚氨酯 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ -\text{O}-\text{C}-\text{N}- \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad   \\ -\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-\text{C}-\text{N}-\text{O} \quad \text{H} \\   \\ (\text{CH}_2)_6 \\   \\ \text{H}-\text{N} \\   \\ \text{O}=\text{C} \end{array}$	乙二醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$
			六次甲基二异氰酸酯	$\text{OCH}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$

## (2)按商品名命名

商品名是为简化命名或商品需要而产生的。例如，它将聚甲基丙烯酸甲酯命名为有机玻璃；将聚己二酰己二胺命名为尼龙-66，尼龙代表聚酰胺，尼龙后的数字中，前一个数字表示单体二元胺的碳原子数，后一个数字表示单体二元羧酸的碳原子数。用商品名命名，在纤维类高聚合物中用得十分普遍。我国习惯以“纶”作为合成纤维商品名的后缀，如涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维)、氯纶(聚氯乙烯纤维)等。

此外，为解决聚合物名称冗长，读写不便，可对常见的一些聚合物采用国际通用的英文缩写符号。例如，聚氯乙烯用PVC(polyvinylchloride)表示等(见表8.1)。

## 2. 高分子化合物的分类

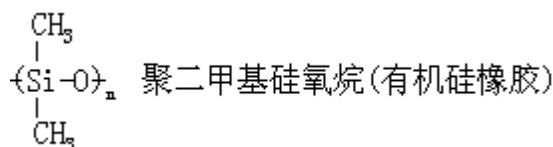
聚合物的种类已上千种，且仍在不断增加。为便于了解和研究已建立了多种分类法，常见的两种分类法如下：

### (1)按主链结构分类

**碳链聚合物** 主链完全由碳原子组成的聚合物。绝大多数烯类和二烯类的聚合物均属此类(见表8.1)。

**杂链聚合物** 主链除碳原子外，还含有氧、氮、硫等杂原子，如聚醚、聚酰胺等聚合物(见表8.2)。

**元素有机聚合物** 主链中无碳原子，而是由硅、硼、铝与氧、氮、硫、磷等原子组成，但侧基是由甲基、乙基、乙烯基、芳基等有机基团组成的聚合物。例如：



如果主链和侧基均无碳原子，则称为无机高分子化合物。

### (2)按性能和用途分类

高聚物主要用作材料，因此，可按所制得的材料性能和用途不同，将它们分为塑料、橡胶、纤维、胶粘材料，以及功能高分子(如离子交换树脂)等。

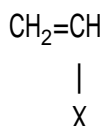
### 8.1.3 高分子化合物的合成

高分子化合物的原料来源丰富，主要来自煤、石油、天然气、农林副产物等资源。这些资源通常要经过一定的化工过程先制成低分子的有机化合物，如乙烯、乙醇、甲苯、苯酚、丁二烯等，然后用它们作单体来合成高聚物。通常按单体的结构不同，可将聚合反应分为加成聚合和缩合聚合两类，简称加聚和缩聚。

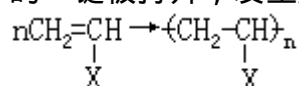
#### 1. 加聚反应

由一种或多种单体相互加成，或由环状化合物开环相互结合成聚合物的反应称为加聚反应。在此类反应的过程中没有产生其他副产物，生成的聚合物的化学组成与单体的基本相同。

加聚反应的进行是与单体含有不饱和键或环状结构分不开的。例如，乙烯类单体：

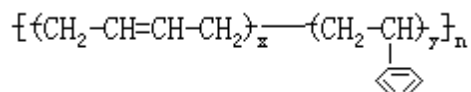


式中 X 表示取代基，如 - H、- Cl、- CN 及烷基基、苯基等。这类单体在光、热或引发剂作用下，双键中的  $\pi$  键被打开，发生加聚反应：



按照上式中 X 的不同，可以得到各种不同的乙烯类聚合物，它们大都属碳链聚合物。如表 8.1 所示。

表 8.1 中所列的聚合物都是由同一种单体聚合而成的，其分子链中只包含一种单体构成的链节，这种聚合反应称为均聚反应，生成的聚合物称为均聚物。如果由两种或两种以上单体同时进行聚合，则生成的聚合物含有多种单体构成的链节，这种聚合反应称为共聚反应，生成的聚合物称为共聚物。例如，由丁二烯和苯乙烯共聚得到的丁苯橡胶，含有两种单体构成的链节，可简单表示如下：



共聚物往往可兼具两种或两种以上均聚物的一些优异性能，因此，研究共聚反应很有实用意义。

#### 2. 缩聚反应

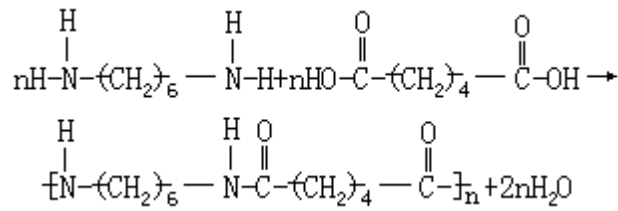
与醇、酸间脱水生成酯的反应相类似，聚合物合成中的缩聚反应是指由一种或多种单体互相缩合生成聚合物，同时析出其他低分子化合物(如水、氨、醇、卤化氢等)的反应。缩聚反应生成的聚合物的化学组成与单体的不同。

缩聚反应与低分子的缩合反应又不完全相同，它要求单体都必须具有两个或两个以上能参加反应的官能团(如 - OH、- NH<sub>2</sub>、- COOH、- Cl 等)。

一般含两个官能团的单体缩聚时，生成链型聚合物；含两个以上官能团的单体缩聚时可生成交联的体型聚合物。链型聚合物通常在溶剂中可溶，受热后可熔。例如，由己二酸和己二胺合成的尼龙-66，即利用己二酸分子两端的羧基(- COOH)和己二胺分子两端的氨基(- NH<sub>2</sub>)相互缩聚而成。其反应如



下：



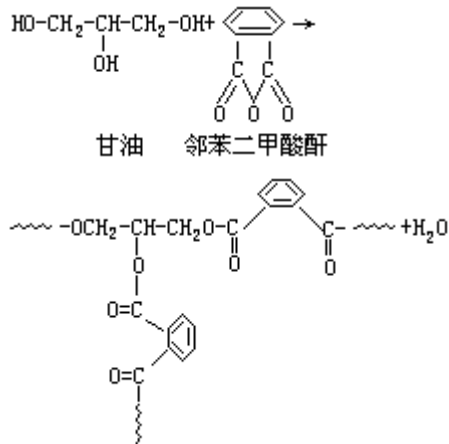
上述高聚物的链节中因含有酰胺键 ( $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$ )，因而属于聚酰胺类缩聚物。缩聚物往往都具有官能团的结构特征，如含  $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  或  $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$

等基团的高聚物分别称为聚醚或聚酯等，大部分缩聚物是杂链聚合物(见表 8.2)。

杂链聚合物并不都是由缩聚反应生成的。例如，聚己内酰胺 ( $\text{[NH}(\text{CH}_2)_6\text{CO}]_n$ )、聚环氧乙烷 [ $\text{[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_n$ ] 分别是由单

体己内酰胺 [ $\text{HN}(\text{CH}_2)_5\text{CO}$ ]、环氧乙烷 ( $\text{CH}_2-\text{CH}_2$ ) 开环聚合而成的。

单体之一含有两个以上官能团时，缩聚生成的为体型高聚物，通常不溶也不熔。例如，用于油漆工业中的醇酸树脂，就是由三元醇(甘油)和二元酸酐(邻苯二甲酸酐)经缩聚反应生成的聚酯。甘油有三个羟基，因此缩聚反应可在三维方向上发生。



## 8.2 高分子化合物的基本结构和基本特性

高聚物的许多特性如塑性、弹性、机械性能、电绝缘性、化学稳定性等，都与其结构有着密切的关系。

高聚物按其分子形状不同可分为链型(包括带支链的)聚合物和体型聚合物两大类，如图 8.1 所示。链型的高聚物除了分子链可以运动外，分子链中以单键(键)相连的相邻两链节之间还可以保持一定的键角而旋转，如图 8.2 所示(图中每个黑球表示一个链节与另一链节相连的碳原子)。因此，一个分子链在无外力作用时会有众多的分子空间形态，而呈伸直状的极少，绝大部分为卷曲状。若作用以外力时，分子链的形态会引起改变，同时引起物

体外形的改变。但当外力去除时，又能藉链节的旋转而恢复其卷曲形态。高分子链这种强烈卷曲的倾向称为(分子)链的柔顺性，它对高聚物的弹性和塑性等有重要影响。

固态高聚物按其分子链在空间的堆砌情况不同而分为晶态与非晶态。晶态高聚物中，分子链作有规则的排列；非晶态高聚物中，分子链的堆砌是无规则的。但一般的所谓晶态高聚物只能部分结晶；有结晶区，同时还有非晶区，即具有两相共存的特殊结构，并且每一个高聚物的分子链可贯穿好几个结晶区和非晶区(见图 8.3)。通常用结晶度作为结晶部分含量的量度。

图 8.2 键角固定的高分子链节的旋转示意图

图 8.3 聚合物中结晶区与非结晶区分布示意图

高聚物的结晶度依高聚物的种类、结晶条件等不同而异。结晶度的大小是影响高聚物及材料的机械强度、密度、耐热、耐溶剂(溶解性)等性能的重要因素。

对称整齐分子链有利于周期性的有序堆砌，形成结晶区，例如，聚乙烯、聚四氟乙烯，其链节结构对称，结晶度往往很高，其中聚乙烯的结晶度可高达 95%。

一般高聚物的结晶度只有 50%左右，例如乙烯类聚合物 $\left[ \text{CH}_2 - \text{CHR} \right]_n$ 中，随 R(可为  $-\text{CH}_2$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$  等)在空间的排列方式不同，就会导致聚合物链的立体构型(见图 8.4)不同，从而改变了结晶度，带来性质上的差异。

图 8.4 聚丙烯分子的立体构型示意图

图 8.4 中，自上而下表达了聚丙烯的三种不同的立体构型，它们依次称为全同立构、间同立构和无规立构。图中取代基  $-\text{CH}_3$  部分用网点表示。全同立构中的  $-\text{CH}_3$  位于碳-碳主链的同一侧；间同立构中的  $-\text{CH}_3$  交替地排列在碳-碳主链的两侧；而无规立构中的  $-\text{CH}_3$  则任意地排列在碳-碳主链的两侧。

全同立构与间同立构又称为有规立构。显然，它们的排列规整性要高于无规立构。大部分有规立构的聚合物由于分子链排列规整而有利于结晶，而无规立构的聚合物则一般不能结晶。例如，无规立构聚丙烯是一种很少有实用价值的橡胶状非晶态物质，而全同立构聚丙烯具有高度结晶性，熔点约 176℃，机械强度也较高，因此被广泛用于制造纤维、绳索和塑料制品等。

### 8.2.1 弹性和塑性

高聚物表现为刚性的、弹性的、还是塑性的，主要取决于其分子链之间的作用力，以及链的柔顺性。一般说来，分子链之间的作用力较大，而链节旋转又较困难时，则高聚物的刚性较大。此外，温度是一很重要的因素。

温度升高时，分子的热运动增强，高聚物(不形成气态，因它在气化前已分解)从固态转变为液态时一般没有确定的熔点(有一个熔融温度范围)。对链型非晶态高聚物来说，非但没有确定的熔点，而且随着温度的变化，它从固态逐步软化变为液态的过程中，还出现三种不同的物理形态，即玻璃态、高

---

指高聚物作为材料使用时抵抗变形的阻力。刚性较大，即难以变形。

弹态和粘流态(见图 8.5)。它们是分子处于不同运动状态的宏观表现。

当温度较低时,由于分子热运动的能量很低,尚不足以使分子链节或整个分子链产生运动,此时高聚物呈现如玻璃体状的固态,称为玻璃态。常温下的塑料一般处于玻璃态。

当温度升高到一定程度时,链节可以较自由地旋转了,但高聚物的整个分子链还是不能移动。此时在不大的外力作用下,可产生相当大的可逆性形变,当外力去除后,通过链节的旋转又恢复原状。而在外力作用下所产生的这种形变可能达到一个很大的数值,表现出很高的弹性,所以此温度下高聚物的形态称为高弹态。常温下的橡胶就处于高弹态。

当温度继续升高时,高聚物得到的能量足够使整个分子链都可以自由运动,从而成为能流动的粘液,其粘度比液态低分子化合物的粘度要大得多,所以称为粘流态。此时,外力作用下的形变在除去外力后,不能再恢复原状,所以又称为塑性态。塑料等制品的加工成型,即利用此阶段软化而可塑制的特性。室温或略高于室温时处于粘流态的聚合物,通常用作胶粘剂或涂料(如聚醋酸乙烯酯)。

因此,一个高聚物是弹性体还是塑性体,也不是绝对的,它们可以在改变温度的情况下,由上述的一种物理形态转变为另一种形态。橡胶(如天然橡胶)在室温时呈高弹态,若升高到一定温度后,可转变为粘流态;若降低到较低温度后,则可转变为玻璃态。又如,聚甲基丙烯酸甲酯、聚氯乙烯等树脂或塑料,在室温时呈玻璃态,若升高到一定温度后,也可转变为高弹态,继续升高温度,则可转变为粘流态。

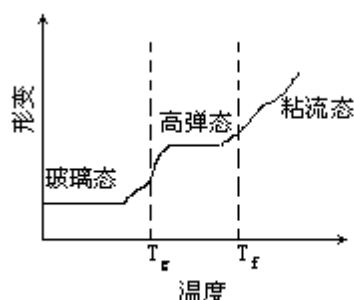


图 8.5 链型非晶态聚合物的物理形态与温度的关系

由高弹态向玻璃态转变的温度称为玻璃化温度,用  $T_g$  表示。由高弹态向粘流态转变的温度称为粘流化温度,用  $T_f$  表示。 $T_g$  是高聚物的一项重要性质,它的高低不仅可确定该高聚物是适合作橡胶或是适合作塑料,而且还能显示材料的耐热、耐寒性能。

通常将  $T_g$  高于室温的高聚物称为塑料;将  $T_g$  低于室温的高聚物称为橡胶。塑料要求在室温下保持固定的形状,因此,用作塑料的高聚物  $T_g$  要高;可是作为橡胶, $T_g$  与  $T_f$  之间温度的差值决定着橡胶类物质的使用温度范围, $T_g$  越低、 $T_f$  越高,则橡胶的耐寒性与耐热性越好,性能越优良。表 8.3 中列出了一些非晶态高聚物的  $T_g$  和  $T_f$  值。

表 8.3 一些非晶态高聚物的  $T_g$  和  $T_f$  值

此处所指的链节运动也包括由若干链节组成的分子链段的运动。

粘流化温度不仅与高聚物的结构有关,而且与其相对分子质量的大小有关,因此,严格说来, $T_f$  表示的

高聚物	$T_g/$	$T_f/$
聚氯乙烯	81	175
聚苯乙烯	100	135
聚甲基丙烯酸甲酯	105	150
聚丁二烯(顺丁橡胶)	-108	-
天然橡胶	-73	122
聚二甲基硅氧烷(硅橡胶)	-125	250

注：部分  $T_g$  数据摘自参考文献[3]第 13-4 ~ 11 页。

玻璃化温度  $T_g$  是高聚物的链节开始旋转的最低温度。显然，它的高低与分子链的柔顺性和分子链间的作用力大小有关。通常分子主链中引入环状结构如苯基，或主链上的取代基体积较大等，都会因减弱分子链的柔顺性而使  $T_g$  升高；另一方面，分子链中引入强极性基团，分子链间形成氢键或交联，以及聚合物的结晶度的提高等，都会使分子链间的作用力增大，从而也导致了  $T_g$  的升高。

通过共聚、加入增塑剂或采用定向聚合(见 8.3 节)等措施，可改变原来高聚物的  $T_g$ 。

$T_f$  的高低对于高聚物的加工成型有着十分重要的意义。一般说来， $T_f$  越低对加工越有利，但  $T_f$  较低的高聚物的耐热性往往不理想。

体型高聚物的分子链由于被化学键牢固地交联着，很难变形，因此，当温度改变时不会出现粘流态，交联程度大时甚至不会出现橡胶态，而只呈玻璃态。

### 8.2.2 机械性能

高聚物机械性能的指标主要有机械强度、刚性以及衡量韧性的冲击强度等。它们主要与分子链之间的作用力的大小等因素有关。

高聚物的平均相对分子质量(或平均聚合度)的增大，有利于增加分子链间的作用力，可使拉伸强度与冲击强度等有所提高。当相对分子质量超过一定的数值后，不但拉伸强度变化不大，而且会使  $T_f$  升高而不利于加工；而冲击强度有时仍可继续增大，如一种平均相对分子质量约  $5 \times 10^6$  的聚乙烯，其冲击强度和耐磨性约可达尼龙-66 的五倍。

高聚物分子链中含有的极性取代基或链间能形成氢键时，都可因增加分子链之间的作用力而提高其强度。例如，聚氯乙烯因含极性基团 -Cl，其拉伸强度一般比聚乙烯的要高。又如，在聚酰胺的长链分子中存在着酰胺键(-CO-NH-)，因此，分子链之间通过氢键的形成增强了作用，使聚酰胺显示了较高的强度。

适度交联有利于增加分子链之间的作用力。例如，聚乙烯交联后，冲击强度可提高 3 ~ 4 倍。但过分交联往往并不有利，例如由酚醛树脂制造的塑料

只是一个较宽的温度区间。

机械强度或简称强度，其含义较广，包括拉伸强度、压缩强度、弯曲强度等，通常除特别注明外，指的是拉伸强度。

韧性是相对脆性而言的，韧性好的特点是需吸收很大的能量才会发生断裂。

(俗称胶木), 常因交联程度过高而易于脆裂。

一般说来, 在结晶区内分子链排列紧密有序, 可使分子链之间的作用力增大, 机械强度也随之增高。纤维的强度和刚性通常比塑料、橡胶都要好, 其原因就在于制造纤维用的高聚物, 特别是经过拉伸处理后, 其结晶度是比较高的。结晶度的增加也会使链节运动变得困难, 从而降低了高聚物的弹性和韧性, 影响其冲击强度。

主链含苯环等的高聚物, 其强度和刚性比含脂肪族主链的高聚物的要高。因此, 新型的工程塑料大都是主链含芳环、杂环的。例如, 芳香尼龙  $[-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-]_n$  的强度比普通尼龙的要高。此外, 引入芳环、杂环取代基也会提高高聚物的强度与刚性, 例如聚苯乙烯的强度和刚性通常都超过聚乙烯的。

### 8.2.3 电绝缘性

高聚物按其结构对称性的不同, 可以分为非极性的和极性的两类。非极性高聚物是指分子链中链节结构对称的高聚物, 如聚乙烯、聚四氟乙烯等。极性高聚物是指分子链中链节结构不对称的高聚物, 如聚氯乙烯、聚酰胺等。

对于直流电来说, 由于高聚物内部一般没有自由电子和离子(或只有很少的自由电子或离子), 绝大多数具有较好的电绝缘性, 且差别甚微。但对交流电而言, 极性高聚物由于极性基团或极性链节会随着交变电场的方向发生周期性的取向而可以导电。这就是说, 高聚物的电绝缘性与其极性有关。一般说来, 高聚物的极性越小, 则其电绝缘性越好。通常可按其链节结构与电绝缘性能的不同, 分为下列几种情况:

(1)除含碳和氢外, 链节结构对称且无极性基团的高聚物如聚乙烯对直流电和交流电都绝缘。在聚四氟乙烯中, C - F 键虽有相当大的极性, 但由于整个链节结构的对称, 使键的极性相互抵消, 所以聚四氟乙烯是非极性高聚物, 可用作高频率的电绝缘材料(电介质)。

(2)除含碳和氢外, 虽无极性基团但链节结构不对称的高聚物, 如聚苯乙烯、天然橡胶等, 具有弱极性, 可用作中频率的电绝缘材料。(3)除含碳和氢外, 链节结构不对称且有极性基团的高聚物, 如聚氯乙烯、聚酰胺、酚醛树脂等, 具有极性, 可根据其极性的大小, 用作低频率或中频率的电绝缘材料。例如, 酚醛树脂、脲醛树脂、聚乙烯醇等强极性高聚物可用作低频率的电绝缘材料, 而聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰胺等极性高聚物则可用作中频率的电绝缘材料。分子的极性越大, 在外电场作用下因取向而极化的程度也越大, 通常可用相对介电常数  $\epsilon_r$  衡量分子的极化程度, 因而也就成了估测分子极性的物理量, 表 8.4 中列出了一些常见高聚物的相对介电常数。通常非极性高聚物的  $\epsilon_r = 2$ , 弱极性或中等极性高聚物的  $\epsilon_r = 2 \sim 4$ , 强极性高聚物的  $\epsilon_r > 4$ 。

表 8.4 常见高聚物的相对介电常数 \*

---

高聚物的相对介电常数是指电容器中充满高聚物时的电容和真空时的电容之比值。它表示绝缘材料贮存电能的能力。

高聚物		高聚物	
聚四氟乙烯	2.0	聚氯乙烯	3.2 ~ 3.6
聚丙烯	2.2	聚甲基丙烯酸甲酯	3.3 ~ 3.
9 低密度聚乙烯	2.25 ~ 2.35	尼龙-6	3.8
高密度聚乙烯	2.30 ~ 2.35	尼龙-66	4.0
聚苯乙烯	2.45 ~ 3.10	酚醛树脂	5.0 ~ 6.5

注：摘自参考文献[40]第 378 页。\*为交变频率 60Hz 时的 值。

#### 8.2.4 溶解性

固态低分子化合物的溶解是由于溶质分子直接产生溶剂化，进而分散于溶剂中；而高聚物的溶解需经历两个阶段：

(1)溶胀 溶剂分子渗入高聚物内部，使高分子链间产生松动，并通过溶剂化，使高聚物膨胀成凝胶状。此现象称为溶胀。

(2)溶解 高分子链从凝胶表面分散进入溶剂中，形成均一的溶液。

一般链型(包括带支链)的高聚物，在适当的溶剂中常可以溶解；但当链间产生交联而成为体型高聚物时，由于链间形成化学键而增强了作用，通常只发生溶胀而不能溶解，例如经硫化后的橡胶(见 8.4 节)。

晶态高聚物由于分子链堆砌较紧密，分子链之间的作用力较大，溶剂分子难以渗入其中，因此，其溶解常比非晶态高聚物要困难。一般需将其加热至熔点附近，待晶态转变为非晶态后，溶剂分子才能渗入，使高聚物逐渐溶解。例如，聚乙烯需在熔点(135 )附近才能溶于对二甲苯等非极性溶剂中。但极性的晶态高聚物却可以在常温下溶解于极性溶剂中。例如，尼龙在常温下可溶于甲酸等极性溶剂中，显然，尼龙能与溶剂形成氢键也是一个重要的原因。

此外，高聚物的相对分子质量与其溶解性也有关，相对分子质量大的高聚物，链间作用力大，显然不利于其溶解。

在有机高分子材料(如有机胶粘材料、涂料等)的配制或使用中，都有如何选择溶剂的问题。通常可用 5.3 节中所述物质溶解性的一些情况或规律来衡量，极性大的高聚物应选用极性大的溶剂；极性小的高聚物应选用极性小的溶剂。例如，未硫化的天然橡胶是弱极性的，可溶于汽油、苯、甲苯等非极性或非极性溶剂中；聚苯乙烯也是弱极性的，可溶于苯、乙苯等非极性或非极性溶剂中，也可溶于极性不太大的丁酮中。聚甲基丙烯酸甲酯(俗称有机玻璃)是极性的，可溶于极性的丙酮中。聚乙烯醇极性相当大，可溶于水或乙醇等极性溶剂中。

用上述物质溶解性的规律来选择溶剂是粗略的，有人考虑按化学热力学分析溶解过程，提出了“溶度参数相近”的原则。即高聚物的溶度参数与溶剂的溶度参数越接近，就越易溶解。溶度参数 的计算式如下：

$$\delta = \left( \frac{\Delta E}{V_m} \right)^{1/2}$$

式中 E 为高聚物的摩尔内聚能或溶剂的摩尔气化能， $V_m$  为高聚物或溶剂的摩尔体积。表 8.5 中列出了几种常用的溶剂和高聚物的溶度参数。对于一些极性较强的，或能与溶剂形成氢键等使分子链间相互作用增强的高聚物，若

不作修正，则不能完全服从“溶度参数相近”的原则。

表 8.5 常用的一些溶剂和高聚物的溶度参数

溶剂	溶度参数	高聚物	溶度参数/(J · cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>	
	(J · cm <sup>-3</sup> ) <sup>1/2</sup>		理论值	实验值
矿质松节油	14.1	聚四氟乙烯	12.7	
正辛烷	15.46	聚二甲基硅氧烷	14.9	15.3 ~ 15.5
乙醚	15.7	聚丙烯	16.2	16.0 ~ 16.4
环己烷	16.73	聚乙烯	16.6	16.2
乙酸(正)戊酯	17.0	天然橡胶	16.67	16.2 ~ 16.6
四氯化碳	17.6	聚丁二烯-苯乙烯	(85/15)17.34	17.4
甲苯	18.2		(75/25)17.46	17.2 ~ 17.6
乙酸乙酯	18.6		(60/40) 17.6	17.4 ~ 17.8
苯	18.71	氯丁橡胶		18.5
三氯甲烷	19.2	聚苯乙烯	18.65	18.6
氯苯	19.4	聚甲基丙烯酸甲酯	18.92	18.4 ~ 19.4
丙酮	20.0	聚氯乙烯	19.6	19.4
二硫化碳	20.5	环氧树脂	19.73	19.8 ~ 22.3
醋酸	25.8	酚醛树脂		21.5 ~ 23.5
乙醇	26.0	硝酸纤维素		21.7 ~ 23.5
乙二醇	29.0	聚甲醛(均聚)	22.9	22.5
苯酚	29.7	尼龙类		26.0 ~ 27.8
水	47.87	聚丙烯腈	26.07	31.5

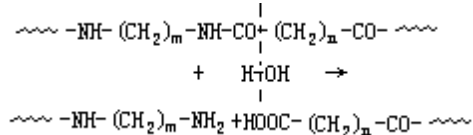
注：摘自参考文献[46]第5-26 ~ 27页[单位自(cal · cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>换算为(J · cm<sup>-3</sup>)<sup>1/2</sup>]。

### 8.2.5 化学稳定性和老化

化学稳定性通常是指物质对水、酸、碱、氧等化学因素的作用所表现的稳定性。一般高聚物主要由C-C、C-H、C-O等牢固的共价键连接而成，含活泼的基团较少，且分子链相互缠绕，使分子链上不少基团难以参与反应，因而一般化学稳定性较高。尤其是被称作“塑料王”的聚四氟乙烯，它不仅耐酸碱，还能经受煮沸王水的侵蚀。此外，高聚物一般是电绝缘体，因而也不受电化学腐蚀。

高聚物虽有较好的化学稳定性，但不同的高聚物的化学稳定性还是有差

异的。一些含  $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$ 、 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ 、 $-\text{CN}$  等基团的高聚物不耐水，在酸或碱的催化下会与水反应。尤其当这些基团在主链中时，对材料的性能影响更大。例如，聚酰胺与水的反应可简单用下式表示：



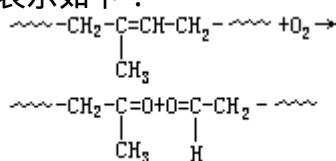
高聚物及其材料的缺点是不耐久，易产生常见的老化现象。老化是指高聚物及其材料在加工、贮存和使用过程中，长期受化学和物理(热、光、电、机械等)以及生物(霉菌)因素的综合影响，发生裂解或交联，导致性能变坏的

现象。例如，塑料制品变脆、橡胶龟裂、纤维泛黄、油漆发粘等。

高聚物的老化可归结为链的交联和链的裂解，或简称交联和裂解。裂解又称为降解(指大分子断链变为小分子的过程，上述聚酰胺与水的反应也是一种裂解)，它使高聚物的聚合度降低，以致变软、发粘，丧失机械强度。例如，天然橡胶易发生氧化而降解，使之发粘。老化通常以降解反应为主，有时也伴随有交联。交联可使链型高聚物变为体型结构，增大了聚合度，从而使之丧失弹性，变硬发脆。例如，丁苯橡胶等合成橡胶的老化以交联为主。

在引起高聚物老化的诸因素中，以氧、热、光最为重要。通常又以发生氧化而降解的情况为主，且往往是在光、热等因素影响和促进下发生的。

一般含双键或羟基、醛基等易氧化的基团的高聚物，易与氧气或其他氧化剂反应而降解。主链中含有双键的高聚物在室温下即可被氧化，加热则更加速了氧化。例如，天然橡胶、顺丁橡胶等便属于此类情况。天然橡胶与氧气发生的裂解反应可简单表示如下：



高聚物的氧化还会因紫外光的辐照而被加速，因紫外光能量高。例如，长期置于室外作遮盖用的聚乙烯薄膜，其韧性和强度会因光照而急剧下降，以致最终完全脆化碎裂，这就是紫外光促进氧化的结果。

高聚物有时也发生纯粹的热降解。例如，聚氯乙烯通常是在 180 ~ 200 下加工成型的，但在 100 ~ 120 下即开始分解，放出 HCl，使高聚物的强度降低。

若在高聚物分子链中引入较多的芳环、杂环结构，或在主链或支链中引入无机元素(如硅、磷、铝等)，均可提高其热稳定性。

为了延缓光、氧、热对高聚物的老化作用，通常可在高聚物中加入各类光稳定剂、抗氧剂(芳香族胺类如二苯胺  $\text{<img alt='benzene ring' data-bbox=$  - NH -  $\text{<img alt='benzene ring' data-bbox=$ 和酚类等)、或热稳定剂(如硬脂酸盐等)。

### 8.3 有机高分子材料的特性和应用

本节讨论的有机高分子材料均指有机高分子合成材料。由于它的出现，一方面大大减少了天然材料如木材、树脂、橡胶、皮革、棉花等的用量；另一方面与金属和合金材料、无机非金属材料相对比，它也显示出如资源丰富、质轻、耐腐蚀、易加工、柔韧性好等特点。因而，有机高分子材料在新材料中显得越来越重要。

有机高分子材料中，除橡胶外，塑料、纤维用高聚物在加工成材料前均称为合成树脂，以区别于加工成型后的塑料或纤维。而有机胶粘材料、离子交换树脂、涂料也都称为合成树脂，因它们都可以树脂形式不经加工，直接使用。

应当指出，各类有机高分子材料之间没有严格的界限。虽然从  $T_g$  的数据可反映出有些高聚物适合作橡胶，另一些适合作塑料，但若采用不同的合成

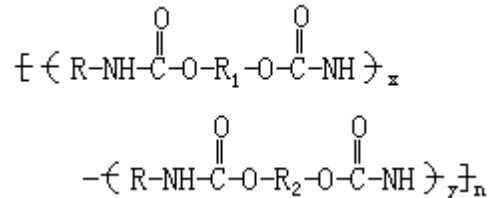
---

光稳定剂通常包括光屏蔽剂如炭黑、氧化锌、钛白粉等，与紫外光吸收剂如 2-羟基二苯酮等。



方法和工艺，同一种高聚物可制成不同的材料。例如，尼龙、涤纶可作纤维，其相应的高聚物也可制成塑料；环氧树脂既可配制成胶粘材料和涂料，也可加工成塑料。

随着高分子科学的发展，近年来已制得一类称作聚氨酯(见表 8.2)的新品种高聚物。它可用作泡沫塑料、橡胶、纤维、胶粘材料、涂料和合成皮革等，是典型的“多功能高聚物”，特别是一种称作热塑性弹性体的聚氨酯产品，例如：



它是一种介于橡胶与塑料之间的材料。由于分子链结构的特点，使它既具有橡胶的弹性，又可以用加工热塑性塑料的方法加工(不需硫化)。因而又称为“弹性塑料”。

下面摘要介绍一些工程塑料、合成橡胶和有机胶粘材料的性能和应用。

### 8.3.1 工程塑料

在加热、加压条件下可塑制成型，而在通常条件(室温、 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ )下能保持固定形状的高聚物叫做塑料。塑料的主要组分是合成树脂(约占总质量的40%~100%)，它对塑料的性能起决定性的作用。此外，为改进某些性能还常加入一些其他组分。

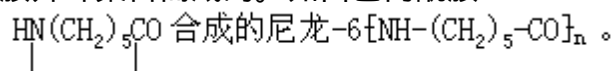
树脂可根据其受热后性能的不同分为热塑性树脂和热固性树脂，因而塑料也分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。热塑性塑料包含的是链型结构的树脂，加热成型时只发生物理变化，即遇热时树脂软化或变为粘稠流体，冷却后可获得一定形状的制品。若再加热又可使之软化，如此反复处理其性能基本不变。热固性塑料在加热成型时需加入固化剂或引发剂等，因而树脂的分子链间发生化学变化，交联而成三维体型结构，再加热不能重新熔融成型。

从塑料品种的发展来看，最初以酚醛这类热固性塑料为主。50年代后，逐渐转向以乙烯类热塑性塑料为主，形成了以酚醛、氨基与“四烯”(聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯)六大类为主的通用塑料，其产量占塑料总产量3/4以上。60年代前后，由于科学技术发展对新材料的需要，出现了一系列如聚酰胺、聚四氟乙烯、聚甲醛、聚碳酸酯、聚二甲基苯醚、聚砒等工程塑料。

工程塑料通常是指具有较高的机械强度和其他特殊性能的塑料，它们能代替金属作为工程技术上的结构材料。举例说明于下。

#### 1. 聚酰胺(PA)

聚酰胺即尼龙，是发现得最早、应用得最多的热塑性工程塑料。聚酰胺分两类：第一类是由二元胺与二元羧酸缩聚而成的；第二类是由环状的内酰胺开环聚合而成的。如由己内酰胺



尼龙通常具有韧性、耐磨、自润滑、抗霉性和无毒等优点，因而可代替

不锈钢和铝、铜等有色金属，用于制造机械、仪表仪器等零件。但尼龙制件常因吸水而引起尺寸变化。不同的尼龙性质有所差异，与尼龙-6相比，尼龙-66的拉伸强度较大，而吸水性较低；但尼龙-6具有熔点较低、较易加工的优点。只是两者的相对介电常数均较大，不宜用作高频率、低损耗的电绝缘材料。

尼龙-1010是我国首先发明的。它是利用农产品蓖麻油作原料制取的一种尼龙品种。尼龙-1010的吸水性小、耐油性好，主要用于制造机械、纺织等机械零件，如输油管、螺帽、轴承等。填充石墨或二硫化钼的尼龙可制各种机械的齿轮和滑轮；用玻璃纤维增强的尼龙还可以作水泵叶轮和叶片等。如8.2节中所述，聚酰胺制品有良好的机械强度是与其结构有关的。

## 2. 聚四氟乙烯(PTFE)

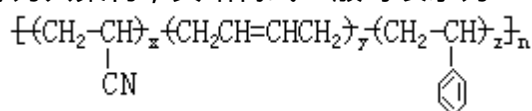
聚四氟乙烯是目前含氟塑料中综合性能最突出、应用最广的一种，其产量约占含氟塑料总产量的85%~90%。聚四氟乙烯是由四氟乙烯加聚而成的，由于聚合物分子中C-F键的键能高(485.6kJ·mol<sup>-1</sup>)、链节结构高度对称、结晶度高达90%以上，使它具有对任何酸、碱、王水和溶剂的卓越耐蚀性，并具有耐热、耐寒的特性，可在-200~250℃温度范围内使用。

聚四氟乙烯的电绝缘性能也是十分优异的，并且不受温度的影响和交流电频率的限制。此外，聚四氟乙烯具有较低的摩擦系数，使制得的零件耐磨损。以上这些性质都是其他塑料所不及的。聚四氟乙烯的缺点是刚性不够，以致影响零件尺寸的稳定性。

聚四氟乙烯可用作高温环境中化工设备的密封零件，以及在无油润滑条件下作轴承、活塞环等，其薄膜材料可用作电容器、通讯电缆的绝缘材料。

## 3. 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈共聚物(ABS)

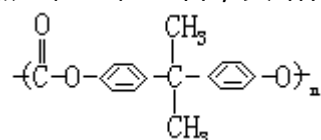
ABS是由苯乙烯(styrene,以S表示)与丙烯腈(acrylo-nitrile,以A表示)、丁二烯(butadiene,以B表示)三种不同单体加聚(这种加聚也称为共聚)而成的，因此称为共聚物，其结构式一般可表示为



ABS树脂既保持了聚苯乙烯优良的电性能和加工成型性，又由于其中丁二烯可提高弹性和冲击强度，丙烯腈可增加耐热、耐腐蚀性和表面硬度，使之成为综合性能优良的刚韧兼备的工程材料。ABS主要用于制造纺织器材，汽车、飞机的零件，仪表、洗衣机等家电的外壳。ABS的表面还可电镀，因此，在建筑行业中可代替金属、木材作装璜材料。

## 4. 聚碳酸酯(PC)

聚碳酸酯是一种新型热塑性工程塑料，其结构式可表示为



聚碳酸酯由于分子主链中引入了苯环，T<sub>g</sub>高达149℃，大大提高了耐热性能，且使用温度范围较宽(-100~130℃)。聚碳酸酯还具有良好的机械性能与电绝缘性能，特别是韧性好，具有优异的抗冲击性能，且透明度高达90%，因而被誉为“透明金属”。总之，聚碳酸酯不仅可代替金属，还可代替玻璃、木材等用作齿轮等机械零件、仪表外壳和照相灯罩、防弹玻璃以及防护用的

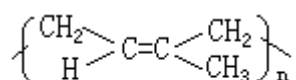
面盔等，而且还是宇航工程中不可缺少的材料。

### 8.3.2 合成橡胶

任何链型非晶态高聚物在玻璃化温度以上均可呈现高弹性，可称为弹性体。不过具有实际意义的弹性体一般是指  $T_g$  较低，即在相当宽的温度范围，如  $-50 \sim 100$  内，仍不失其弹性的高聚物，这类高聚物通常就称为橡胶。橡胶可分为天然橡胶与合成橡胶两大类。

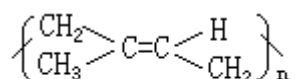
天然橡胶主要取自热带的橡胶树，其化学组成是聚异戊二烯（因此又称为异戊橡胶），这就启发人们用  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  异戊二烯单体合成异戊橡胶。

聚异戊二烯有顺式与反式两种构型，或称为顺、反异构体。它们的结构简式分别为：



顺式-1, 4-聚异戊二烯

顺式-1, 4-聚异戊二烯顺式指连在双键两个碳原子上的  $-\text{CH}_2$  基因位于双键的同一侧。



反式-1, 4-聚异戊二烯

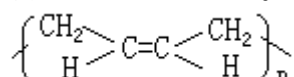
反式-1, 4-聚异戊二烯反式指连在双键两个碳原子上的  $-\text{CH}_2$  基因位于双键的两侧。

天然橡胶含质量分数约 98% 的顺式-1, 4-聚异戊二烯，即分子链中基本只含一种链节结构，其空间排列比较规整。直到 1954 年发现了钛催化剂和锂催化剂，才实现了使合成的异戊橡胶中顺式-1, 4-聚异戊二烯的含量提高到质量分数 95% 左右。这种催化聚合的方法称为“定向聚合”，又称为“立构规整聚合”。我国科学家还研制出一种稀土催化剂，它的性能比上述催化剂还要好，具有重要的学术意义和经济价值。

顺式-1, 4-聚异戊二烯适合作橡胶的关键，在于其分子结构具有三个特点：一是分子链的柔顺性较好；二是分子链间仅有较弱的作用力；三是分子链中一般含有容易进行交联的基团（如含不饱和的双键）。显然，其他类似结构的高聚物也可具备相似的性质。例如，以丁二烯及其衍生物加聚而成的丁二烯类合成橡胶。

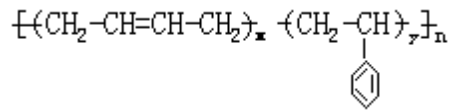
#### 1. 丁二烯类合成橡胶

顺式-1, 4-聚丁二烯习惯上称为顺丁橡胶。聚合物可用下式表示：



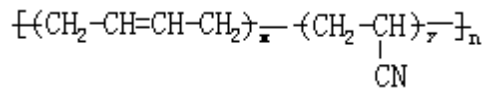
顺丁橡胶的结构规整有序，因而具有优良的耐磨性。它的弹性、耐老化性和耐低温性 ( $T_g = -105$ ) 也都超过天然橡胶，成为合成橡胶的第二大品种。缺点是抗撕裂能力差，易出现裂纹，特别是制成的轮胎抗滑性差，影响它在载重车中使用。通常采用橡胶共混方法（见 8.4 节）加以改善。

由 1,3-丁二烯与苯乙烯两种单体加聚得到的丁苯橡胶是合成橡胶中最大的品种。适当改变加聚时的条件能得到多种性质稍有不同的丁苯橡胶。一般说来,在丁苯橡胶中苯乙烯的质量分数约为 25%。聚合物一般可用下式表示:



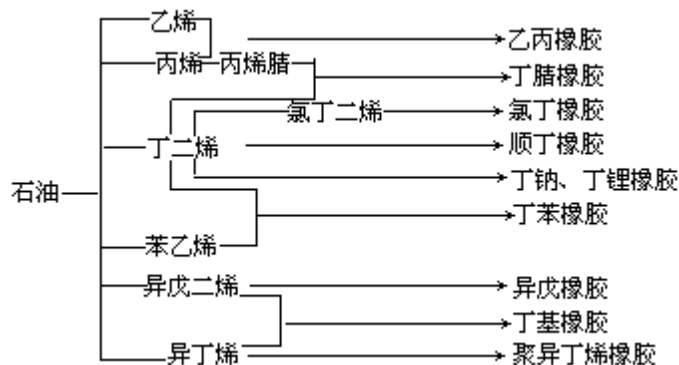
丁苯橡胶的耐老化性能、特别是耐磨性比天然橡胶的要好,可用来制轮胎、皮带等,且可与天然橡胶共混用作密封材料和电绝缘材料。然而它与天然橡胶、顺丁橡胶都有同样的缺点,即不耐油和有机溶剂。

由丁二烯与丙烯腈  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$  两种单体加聚,可制得丁腈橡胶,它一般可用下式表示:

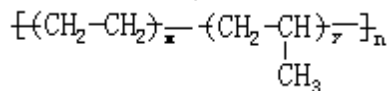


由于在分子中引入了极性基团 -CN,这种橡胶的最大优点是耐油,其拉伸强度比丁苯橡胶的要好,耐热性比天然橡胶的要好,但电绝缘性和耐寒性差,且塑性低、加工较困难。它主要用作机械上的垫圈以及制造飞机和汽车等需要耐油的零件。

随着科学技术的发展,合成橡胶的单体种类越来越扩大,除二烯烃外,许多烯烃(如乙烯、丙烯、异丁烯)经过均聚或共聚,都可以制得各种合成橡胶。如下所示:



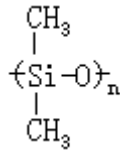
由乙烯和丙烯加聚可得乙丙橡胶,它一般可用下式表示:



由于分子链中不存在双键和极性基团,乙丙橡胶的耐热、耐老化性能均优于丁二烯类合成橡胶,而且电绝缘性能也较好,但抗撕裂性差。它主要用作电气绝缘零件。

## 2. 硅橡胶

硅橡胶属于有机硅聚合物,它是一种链型结构的聚硅氧烷(见本章选读材料)。例如,由二甲基硅二醇  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2]$  缩聚(析出  $\text{H}_2\text{O}$ )可得二甲基硅橡胶,它可用下式表示:



硅橡胶以硅氧链为主链，由于 Si - O 键能(368kJ · mol<sup>-1</sup>)较大，因此它是一种耐热性和耐老化性很好的橡胶。它的特点是既耐低温又耐高温，能在 -65 ~ 250 之间保持弹性，耐油、防水、电绝缘性能也很好。缺点是机械性能较差，易撕裂，耐碱性不及其他橡胶。硅橡胶可用作高温高压设备的衬垫、油管衬里、火箭导弹的零件和电绝缘材料等，且因制品柔软光滑，对人体无害，而用作医用高分子材料，如静脉插管、人造关节等。

### 8.3.3 有机胶粘材料

#### 1. 有机胶粘材料的分类和粘结原理

有机胶粘材料又称为粘合材料，它是一种具有优良的粘合性能，能将各种不同的固体材料(非金属或金属材料)牢固地粘结在一起的材料。有机胶粘材料的品种很多，并有多种分类方法。

(1)按有机胶粘材料的主要化学成分不同，可分为热固性树脂胶粘材料、热塑性树脂胶粘材料和橡胶型胶粘材料。

(2)按胶粘工艺的特点，可分为反应型胶粘材料、热熔型胶粘材料和溶剂挥发型胶粘材料。

(3)按用途不同，可分为结构胶和非结构胶。结构胶在粘结后能承受较大负荷，它们基本上以热固性树脂胶为主，而非结构胶只用来粘结承受力较小的制品或用作定位。

与传统的焊接、铆接、螺钉连接相比，粘结技术不仅方便、快速、经济、节能，且具有粘结力强、胶层密封、受力均匀、耐腐蚀、绝缘性能好等特点。因此，胶粘材料的应用已日趋广泛，从木材加工到建筑业的装修、密封，从电子、仪表工业中的胶接定位到医疗上的补牙、外科，乃至于宇航工程中整个飞机设计制造的基础，都离不开胶粘材料。那么粘结作用是如何产生的呢？

对胶粘材料的粘结作用有多种解释，但尚无完整理论。有认为是藉界面上胶粘材料分子与被粘材料的分子的彼此扩散、渗透；也有认为是藉界面上分子间的相互吸附。实际上吸附与扩散渗透都可能发生，在粘结强度较大时，胶粘材料与被粘材料之间还可能形成化学键。通常由于吸附的观点被采用得较多，因而，常将粘结看作主要是由于分子间力和氢键的作用。

#### 2. 有机胶粘材料的组成和性能

有机胶粘材料的主要成分(主体)也常称作基料或粘料。由于粘附作用要求胶粘材料分子与被粘材料分子在界面上充分接近，所以对基料的首要条件是粘度适当，能通过流动，较好地浸润被粘材料的表面。因此，通常选用的是些粘稠的液态单体(在粘结条件下容易聚合)和低聚物，或可在溶剂、热、压力作用下具有流动性的链型聚合物。另一方面，要求这些聚合物所含基团的极性要大、数量要多，以便有利于增加胶粘材料与被粘材料之间的粘附力。

顺便指出，为了保证粘结强度，除要求有较好的粘附力外，还要求胶粘

材料有较大的内聚能。一般说来，聚合物的相对分子质量较小时，其粘度较小，对被粘材料的粘附性较好。但相对分子质量太小时，会导致聚合物缺乏足够的内聚能而降低粘结强度。因此，对于一指定的聚合物，相对分子质量只有选在适当范围内，才能获得最佳粘结效果。例如，通常聚合度在 50 ~ 100 范围内的聚酰胺具有较好的粘结性能。

在配制胶粘材料时，除基料外，还常加入一些辅助成分，它们配合基料起到改善胶粘材料性能的作用。常加的辅助成分有调节粘度起增润作用的溶剂；能降低胶层脆性的增韧剂；以及各种填料、防老剂、防腐剂等。

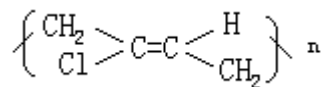
胶粘材料在粘结过程中通常呈液态，以利于浸润被粘材料表面，但最终必须用适当方法使之固化，才能使胶层承受各种负荷。固化的方法与胶粘材料的种类有关。

橡胶型胶粘材料或热塑性树脂胶粘材料主要利用溶剂挥发、乳液凝聚、熔融体凝固等物理过程进行固化，一般不需要加固剂；而热固性树脂胶粘材料则利用交联反应进行固化，往往还需在胶粘材料配方中加入固化剂。

### 3. 一些常用的有机胶粘材料

(1) 橡胶型胶粘材料 几乎所有的合成橡胶与天然橡胶都能用溶剂配成胶粘材料。它们粘结强度较低、耐热性不高，通常用作非结构胶，但胶层有优良的弹性，适于柔软的或热膨胀系数相差悬殊的材料，如橡胶与金属等材料的粘结。橡胶型胶粘材料中以氯丁橡胶胶粘材料最为重要，产量也最高。

氯丁橡胶胶粘材料的主要成分是聚氯丁二烯，该聚合物也有顺、反异构体，但通常以反式结构



为主，质量分数约为 80%。由于反式结构的对称性较好，使分子堆砌较有序而有利于结晶，从而使氯丁橡胶胶粘材料具较理想的粘结强度。另一方面，由于 C - Cl 键的极性，使其有良好的耐油、耐溶剂性能。它的缺点是耐寒性、贮存稳定性不够。

(2) 热固性树脂胶粘材料 常用的有环氧树脂胶粘材料、氨基树脂胶粘材料、聚氨酯树脂胶粘材料、有机硅树脂胶粘材料等。

例如，环氧树脂胶粘材料因其聚合物分子链中存在环氧基  $\text{-CH-CH}_2$  等极性

基团，当环氧树脂胶粘材料与被粘材料紧密接触时，这些极性基团容易与被粘材料组成中的极性部分(如玻璃、纤维素中的 - OH)相吸引，增强了相互之间的作用力。环氧树脂胶粘材料的粘结性很强，能粘结金属、木材、玻璃和陶瓷等各种材料，人们称它为万能胶。

顺便指出，环氧树脂胶粘材料在使用时，常须加入固化剂。通常使用的固化剂大多为酸酐类或胺类化合物。

环氧树脂的种类很多，应用最广的是二酚基丙烷环氧树脂，它是由环氧氯丙烷和双酚 A(二酚基丙烷)缩聚而成的。其结构(简)式如下：

---

将单位物质的量的液体或固体分子移至其分子链间作用力范围之外，以克服分子链间作用力所需的能量称为内聚能。它可衡量聚合物分子链之间作用力的大小。

又称为 E 型环氧树脂，按相对分子质量、分子链中环氧基团数的不同，又列有多种不同牌号。



科学和材料领域中将成为一个重要的方向。

通常采用的改性方法有共聚、共混、复合、交联、增强等，大体上可将它们分为化学法与物理化学法两大类。

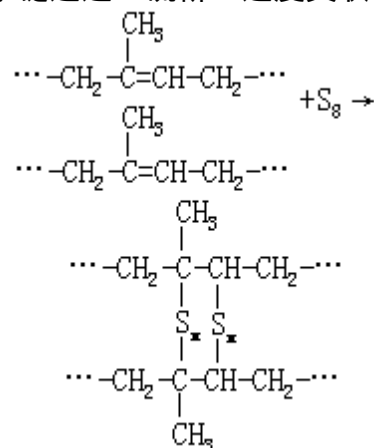
#### 8.4.1 有机高分子材料的化学改性

化学改性是藉化学反应改变高聚物本身的组成、结构，以达到材料改性的目的。常用的有下列三类反应。

##### 1. 交联反应

藉化学键的形成，使链型高聚物联接成为体型高聚物的反应称为交联反应。一般经适当交联的高聚物，在机械强度、耐溶剂和耐热等方面都比链型高聚物的有所提高，因而，交联反应常被用于高聚物的改性。

橡胶的硫化即是熟知的一种交联反应。未经硫化的橡胶(常称生橡胶)分子链之间容易产生滑动，受力产生形变后，不能恢复原状，其制品表现为：弹性小、强度低、韧性差、表面有粘性，且不耐溶剂。因此，使用价值不大。而硫化则可使橡胶的分子链通过“硫桥”适度交联，形成体型结构。例如：



经部分交联后的橡胶，可减少分子链之间的相对滑动，但仍允许分子链的部分延展和伸长，因此既提高了强度和韧性，又同时具有较好的弹性。部分交联还使橡胶在有机溶剂中的溶解变难了，但由于橡胶中仍留有溶剂分子能透入的空间，因此硫化后的橡胶只发生溶胀，具有耐溶剂性。若硫化过度，则溶胀也难发生了。总之，不论天然橡胶或合成橡胶都要进行硫化。目前用于橡胶工业中的硫化剂(即交联剂)已远不止硫黄一种，但习惯上仍将橡胶的交联都称为硫化。

##### 2. 加聚反应

由两种或两种以上不同单体通过加聚所生成的共聚物，往往在性能上有取长补短的效果，因而这种加聚反应(共聚反应)也常用作聚合物的改性。ABS工程塑料就是共聚改性的典型实例。

橡胶中共聚改性的实例就更多，例如，聚乙烯的链节结构对称，结晶度很高，因而不能成为橡胶材料。如果将丙烯与之共聚，即可破坏其结晶性，使之成为非晶态，由此得到了乙丙橡胶。对一些不含双键的橡胶，虽然其化学稳定性较好，但不易硫化，若加入少量异戊二烯与之共聚，即可改善此性能。

不同的单体在发生加聚时，它们聚合的序列方式可有多种。若以 A、B



分别表示两种不同单体形成的链节，则由于采用不同的聚合方法，所生成的二元共聚物可能有以下几种(见图 8.6)。

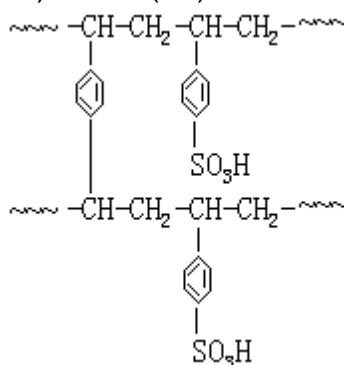
图 8.6 共聚物的类型

- (1)交替共聚物 在该共聚物中，A、B 键接的序列方式是交替的。
- (2)无规共聚物 在该共聚物中，A、B 键接的序列方式是无规则的。
- (3)嵌段共聚物 在该共聚物中，一长段 A 序列后接着一长段 B 序列，然后再接 A 序列.....。
- (4)接枝共聚物 在该共聚物中，如果由 A 组成主链，则 B 组成支链，键接到 A 主链上。

在高聚物的改性中，较有实际意义的是接枝共聚物与嵌段共聚物。

### 3. 官能团反应

官能团反应是化学改性的重要手段。常用的离子交换树脂就是利用官能团反应，在高聚物结构中引入可供离子交换的基因而制得的。离子交换树脂是属于一类称作功能高分子的高聚物，它不仅要求具有离子交换功能，且应具备不溶性和一定的机械强度。因此，先要制备高聚物母体(即骨架)，如苯乙烯-二乙烯苯共聚物(体型高聚物)，然后再通过官能团反应，在高聚物骨架上引入活性基团。例如，制取磺酸型阳离子交换树脂，可利用上述共聚物与  $H_2SO_4$  的磺化反应，引入磺酸基 -  $SO_3H$ 。由此所得离子交换树脂(简称为聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂)的结构(简)式可表示如下：



通常可简写为  $R-SO_3H$ (R 代表树脂母体) 磺酸基 -  $SO_3H$  中的氢原子能与溶液中的正离子进行离子交换。

同理，若利用官能团反应，在高聚物母体中引入可与溶液中负离子进行离子交换的基因，即可得阴离子交换树脂。例如，季胺型阴离子交换树脂  $R-N(CH_3)_3Cl$ 。

又如，聚氯乙烯虽产量高、用途广，但缺点是连续使用温度不高(仅 65 )。通过氯化处理后，获得的改性产品氯化聚氯乙烯(又称为过氯乙烯，用 CPVC 表示)可提高玻璃化温度，从而改善了 PVC 的耐热性能，连续使用温度可达到 105 ，常用作热水硬管。同时氯化后的聚氯乙烯具有良好的溶解性能和粘合性能，可用于制优质清漆涂料、溶液纺丝和胶粘材料等。

### 8.4.2 有机高分子材料的物理化学改性

高分子材料的物理化学改性是指在高聚物中掺和各种助剂(又称添加剂)、将不同高聚物共混、或用其他材料与高分子材料复合而完成的改性。可

见，它主要是通过混入其他组分来改变和完善原有高聚物的性能的。

### 1. 掺和改性

单一的聚合物一般往往难以满足性能与工艺上所有的要求，因此，除少数情况(如食品包装用的聚乙烯薄膜)外，在将聚合物加工或配制成塑料、胶粘材料等高分子材料时，通常要加入填料、增塑剂、防老剂(抗氧剂、热稳定剂、紫外光稳定剂)、着色剂、发泡剂、固化剂、润滑剂、阻燃剂等添加剂。

添加剂中有的用量相当可观，如填料(或称为填充剂)、增塑剂等；有的用量虽少，但作用明显。下面着重介绍填料与增塑剂的作用。

(1) 填料 常用的无机填料有碳酸钙、硅藻土、炭黑、滑石粉、金属氧化物等。有机填料用得较少，常用的有木粉、化学纤维、棉布、纸屑等。一般填料的加入量可占材料总质量的 40% ~ 70% 左右。

填料可以改善有机高分子材料的机械性能、耐热性、电性能以及加工性能等，同时还可降低塑料等的成本。通常藉填料与高聚物形成化学键，或降低高聚物分子链的柔顺性，对材料可产生增强作用。例如，橡胶中常用炭黑作填料，有时也用二氧化硅(又称为白炭黑)作填料，它们主要对橡胶起增强作用。对炭黑这类粉状填料而言，填料往往分散得越细，增强效果越好。

除橡胶外，塑料与胶粘材料中也常掺有填料。例如，酚醛树脂中加入木粉作填料，利用木粉能吸收部分冲击能量，从而改善了酚醛树脂的耐冲击性能。又如，采用金属粉末作填料，可赋予塑料以良好的导电性和导热性。再如，胶粘材料中加入填料后，除可提高胶粘材料的耐热性外，还可防止胶粘材料在固化时因收缩而降低强度。

应当指出，填料的影响比较复杂，不是所有的填料都能增加强度的，有些填料仅仅只是降低了材料的成本，如惰性填料。

(2) 增塑剂 增塑剂是一些能增进高聚物柔韧性和熔融流动性的物质。增塑剂的加入能增大高聚物分子链间的距离，减弱分子链之间的作用力，从而使其  $T_g$  和  $T_f$  值降低，材料的脆性和加工性能得以改善。例如，聚氯乙烯中加入质量分数为 30% ~ 70% 的增塑剂就成为软质聚氯乙烯塑料。

为了防止增塑剂在使用过程中渗出、挥发而损失，通常都选用一些高沸点(一般大于 300 )的液体或低熔点的固体有机化合物(如邻苯二甲酸酯类、磷酸酯类、脂肪族二元酸酯类、环氧化合物等)。此外，还常选用一些高聚物作增塑剂。例如，用乙烯-醋酸乙烯酯共聚物作聚氯乙烯的增塑剂。由于高聚物增塑剂的相对分子质量大、挥发性小，从而使增塑剂不易从高分子材料中游离出去，成为一种长效增塑剂。

### 2. 共混改性

将两种或两种以上不同的高聚物混合形成的共混高聚物(又称为高分子合金)具有纯组分所没有的综合性能。近年来，这个领域中的研究工作十分活跃，日益引起人们的重视。

聚合物共混物通常可按塑料-塑料共混、橡胶-橡胶共混、橡胶-塑料共混来分类。其中尤以橡胶与塑料共混的应用为突出。例如，丁苯橡胶与聚氯乙烯共混，可以改善聚氯乙烯的耐热、耐磨、耐老化等性能。橡胶与塑料共混的一个很大优点，还在可以使塑料增韧。例如，冰箱门上密封用的橡胶封条，就是聚氯乙烯与氯化聚乙烯共混的实例。橡胶与橡胶共混的实例更多。例如，丁腈橡胶与天然橡胶共混，可以提高天然橡胶的耐油性和耐热性。

### 3. 复合改性与复合材料

复合是指由两种或两种以上性质不同的材料组合，制得一种多相材料的过程。与共混相比，复合包含的范围更广；共混改性的组分材料仅限于高聚物，而复合改性的对象除高聚物外，还可包括金属材料与无机非金属材料。例如，7.3节中论及的纤维增强陶瓷复合材料。

早期为人们所利用的复合材料有纸筋石灰、钢筋混凝土、胶合板、包复金属(一种金属外包复另一种金属)等。现今的复合材料要远比早期的复合材料种类多，结构、成分复杂，性能也有更多改善。通常，复合材料大多是由以连续相存在的基体材料与分散于其中的增强材料两部分组成的。

这里着重讨论用纤维增强合成树脂的复合材料，或简称纤维增强塑料(常用FRP表示)。其中，纤维是材料的骨架，其作用是承受负荷、增加强度，它基本上决定了复合材料的强度和刚性。常用的纤维材料有：玻璃纤维、碳纤维、石墨纤维、硼纤维以及耐高温或强度较高的合成纤维如尼龙等。基体材料的主要作用是使纤维粘成型，且对承受的外力起着传导和分散作用。合成树脂基体材料除常用的酚醛、环氧、不饱和聚酯、有机硅等热固性树脂外，也有用热塑性树脂的。

基体材料与增强材料的复合效果是决定复合材料优于其组分材料的关键。一般认为，在基体材料与增强材料的两相界面上，除分子间力、氢键外，还可藉化学键结合。下面列举两类重要的复合材料。

(1)玻璃纤维增强塑料 它通常是将玻璃纤维用合成树脂(大多为热固性树脂)浸渍后，藉层压或缠绕等方法成型。所得复合材料又称为玻璃钢。合成树脂经与玻璃纤维复合后，材料的强度大大提高，可达到某些合金钢的水平，而其密度只有钢铁的1/5左右，即材料的比强度很高。同时，材料仍保持合成树脂具有的较高的耐化学腐蚀性、电绝缘性和易加工性能；而且，复合材料还克服了复合前玻璃纤维的脆性，具有较好的强韧性。因此，玻璃钢材料除可用于建筑业中作结构材料外，还广泛用于需耐蚀的石油化工设备和舰船制造，以及电子工业中印刷电路板的制造。

玻璃钢虽有很多优点，但它的刚性不如钢铁，即受力后形变较大，其次是耐高温性能较差，当温度超过400℃时，强度不易保持。为了改善这些性能，出现了强度和刚性均高的碳纤维、硼纤维等增强材料。

(2)碳纤维增强塑料 碳纤维是合成纤维如聚丙烯腈在稀有气体的气氛中，经高温碳化而制得的。它的特点是耐高温、质轻而硬、强度高。而且，只要在没有氧条件下，即使加热至1500℃以上，其强度与刚性也不降低。因此，碳纤维与柔顺性较好的合成树脂复合成的材料可谓是“柔中有刚”了。

碳纤维增强的热固性树脂主要用于强度和刚性要求较高，而密度要求较小的器械或设备中。由于酚醛树脂的耐热性好，用它和碳纤维制成的复合材料可作为宇宙飞行器外表面的防热层。而碳纤维与环氧树脂制成的复合材料由于强度高，多用于飞机和宇宙飞行器上作为结构材料。

### 选读材料 有机硅聚合物

有机硅聚合物是指主链由Si-O键或Si-N键、Si-B键等组成的元素有机高分子，它是有机高分子化合物的一个重要分支，其中又以Si-O键构

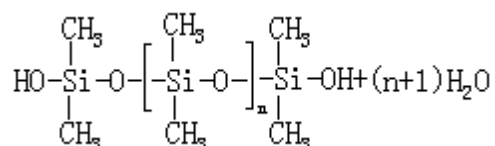
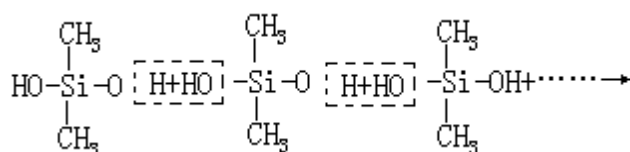
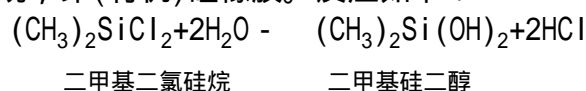
---

碳化温度1000℃左右可得碳纤维；碳化温度高至3100℃左右时，则可得石墨纤维，其性能更优于前者。

成主链结构的聚合物最为成熟，并取得了广泛的应用。此类聚合物称为聚有机硅氧烷，或简称聚硅氧烷。习惯上又称为有机硅或聚硅醚。按产品应用分类主要有硅油、硅橡胶和硅树脂三大类。

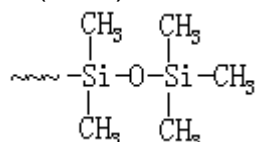
### 聚硅氧烷的合成

合成聚硅氧烷的原料是硅烷( $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ )的衍生物。例如，当用二甲基氯硅烷 $[(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2]$ 作单体，经与水反应(水解)、缩聚后可得链型的相对分子质量较高的聚硅氧烷，即(有机)硅橡胶。反应如下：



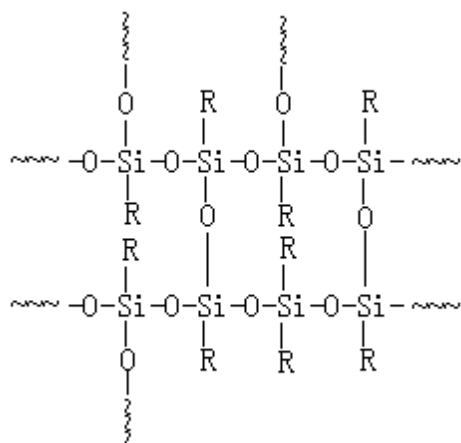
缩聚产物硅橡胶组成中取代基 - R(如 -  $\text{CH}_3$ )数与 Si 原子数之比  $R/\text{Si}=2$ 。

若用单体 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 混和后与水反应(水解)、缩聚，此时产物中的一元硅醇限制了分子链的增长，因而，生成相对分子质量较低(几百至几千之间)的油状聚合物，即(有机)硅油。例如：



硅油的组成中， $R/\text{Si} > 2$ 。

若用单体 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{SiCl}_3$ 混和后与水反应(水解)、缩聚，则最终得到体型结构的聚合物，即(有机)硅树脂。例如：



硅树脂的组成中， $R/\text{Si} < 2$ 。

通过对原料的组成和配比的改变，可调节  $R/\text{Si}$  值，以得到不同性质的硅

树脂。随 R/Si 值增大，树脂固化后的韧性增高，硬度减小。例如，通常清漆用硅树脂的 R/Si=1.4~1.6，而制备塑料用硅树脂的 R/Si=1.1~1.3。

### . 聚硅氧烷的结构和性能

与一般碳链或杂链高分子化合物相比，聚硅氧烷也具有长链结构和链节旋转带来的高弹性和可塑性等特征，而由 Si-O 键(键能大)构成的主链结构，则使其还具有比一般高分子化合物要好的热稳定性和突出的耐老化性能，经紫外线、臭氧、水等作用数年后影响仍十分微小。但聚硅氧烷的热稳定性还受有机取代基 R(如 -CH<sub>3</sub>、-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)性质的限制。一般认为其耐热程度为

苯基系：> 200 甲基系：200

乙基系：140 丙基系：120

乙烯基系：一般耐热程度略高于甲基系

聚硅氧烷由于主链四周排列着非极性的烷基，以及其分子链节结构的对称性而具有优异的疏水性与电绝缘性。水珠在其表面不能润湿而只能滚落。它作为良好的防水剂，可用于织物表面防水处理，或砖瓦、混凝土等材料的防潮。聚硅氧烷的电绝缘性能适合于较宽的温度范围和交变频率范围。特别是在受电弧和电火花作用时，一般有机高分子化合物常发生碳化，导致电绝缘性能下降，甚至完全丧失。而聚硅氧烷即使其有机基团受电弧作用被裂解，但表面剩下类似 SiO<sub>2</sub> 的 Si-O 结构仍具有良好的电绝缘性能。此外，用硅树脂绝缘的电动机即使在浸水环境中，仍可安全运转。

聚硅氧烷中的 Si-O 键的极性较大，一般有利于显示出较强的分子链之间的作用力，但由于主链周围的有机取代基(如-CH<sub>3</sub>)的屏蔽，使实际显示的分子链之间的作用力较弱。因此，温度改变对其性质产生的影响也就不明显了。例如，硅油最大的特点是其粘度受温度的影响小，可以在-70~300 之间保持流动，这是任何有机油类都比不上的。一般若温度从 38 降至-18 时，矿物油的粘度要增加约 110 倍，而硅油的粘度只增加约 2.5 倍。此外，低的分子链之间的作用力使硅油有较低的凝固点(-80~-50 )，使硅橡胶有较低的玻璃化温度(T<sub>g</sub>=-125 )，从而显示了较好的耐低温性能。但是，弱的分子链之间的作用力也导致硅橡胶、硅树脂的机械强度不高。若分子链中引入极性基团，则可提高机械强度。例如，用氯代苯基取代有机硅树脂分子链中的苯基，则由此制得的层压制品的刚性可明显提高。

此外，聚硅氧烷一般具有较好的抗酸、碱(除浓酸和浓碱外)和耐溶剂的性能，尤其是一些聚硅氧烷具有无毒害、生理惰性(对人体组织的反应极小，植入人体后不会引起排斥反应)的特点，因而可用于医疗和移植外科中。

### . 聚硅氧烷的应用

硅油的用途很广，可用作液压油、扩散泵油、高级变压器的绝缘油、精密机器的润滑油等。硅油及蜡溶于有机溶剂组成的硅油抛光剂，用于汽车、家具的抛光，比仅用硬蜡抛光所需时间少、效率高，且抛光面的光泽好、抗水、耐久。

硅树脂主要用于制造纤维增强塑料，例如，用硅树脂制成的玻璃钢在200~250℃长期连续使用，仍可保持优良的电性能，且耐电弧与疏水防潮，因此是电工行业的高级绝缘材料。若经酚醛树脂改性后，硅树脂的耐热性还可进一步提高，因此，目前已在宇航工业中用作结构材料。此外，硅树脂还用来制造各种电绝缘、耐热、耐腐蚀的涂料等。

硅橡胶除用作橡胶材料(见8.3节)外，还可用作胶粘材料以及密封材料等。常温硫化的硅橡胶可通过封装、嵌入等技术，用于电子工业中对电路和元件的绝缘和保护。此外，海绵硅橡胶胶条还可用作建筑物预制件裂缝和钢窗的密封，由于其弹性好、耐老化，可减少维修费用。

有机硅胶粘材料可以用硅树脂或硅橡胶配制而成，一般作非结构胶用，但使用温度范围宽(-60~500℃)，且其耐老化和电绝缘性能也是其他一些有机胶粘材料所不能替代的。

## 本章小结

### 重要的基本概念：

单体与链节；平均相对分子质量与平均聚合度；加聚与缩聚；高弹态与玻璃态；玻璃化温度 $T_g$ 与粘流化温度 $T_f$ ；溶解与溶胀；化学稳定性与老化；交联与降解；树脂与塑料；热固性与热塑性；顺式异构体与反式异构体。

### 8.1 高分子化合物概述

#### 8.1.1 高分子化合物的基本概念和特征(自己小结)

#### 8.1.2 高分子化合物的命名和分类

常采用按原料单体或聚合物的结构特征命名，和按聚合物的商品命名。也可用国际通用的英文缩写符号表示聚合物。

#### 8.1.3 高分子化合物的合成

高分子化合物的合成反应可分加聚与缩聚两大类。加聚反应的特征是不生成副产物，合成的高聚物的化学组成与单体的基本相同。例如，由 $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ 加聚而得的 $\text{-(CH}_2 - \text{CHCl)}_n\text{-}$ 缩聚反应在合成高聚物的同时还析出低分子化合物，生成的高聚物化学组成与单体的不同，例如由 $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ 与 $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ 缩聚而得的尼龙-66 $\text{-(HN} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH} - \text{CO} - (\text{CH}_2)_4 - \text{CO)}_n\text{-}$ 。

缩聚反应按生成的高聚物的分子结构不同，可分为链型缩聚与体型缩聚。一般含有两个官能团的单体缩聚时，形成链型高聚物；含有两个以上官能团的单体缩聚时，则生成交联的体型高聚物。

### 8.2 高分子化合物的基本结构和基本特性

高分子化合物的聚集状态只有液态和固态两种，固态高聚物又分晶态和非晶态。大多数晶态高聚物中，往往同时存在晶态和非晶态，只是结晶度不同而已。高聚物按分子结构的不同又可分为链型聚合物和体型聚合物。

链型非晶态的高聚物中，以单键相连的相邻两链节之间，可以保持一定键角旋转，使高分子链具有柔顺性。

#### 8.2.1 弹性和塑性

主要与分子链的柔顺性以及分子链之间的作用力等因素有关。分子链较柔顺，且分子链之间的作用力又较小的高聚物的弹性、塑性较好。

链型非晶态高聚物随温度不同可呈玻璃态、高弹态和粘流态。玻璃化温

度  $T_g$  和粘流化温度  $T_f$  的高低是分子链的柔顺性和分子链之间的作用力大小的宏观表现。

$T_g$  高于室温的高聚物适合作塑料，例如聚苯乙烯。一般  $T_f$  低，则可塑性好，便于加工。 $T_g$  低于室温的高聚物适合作橡胶，例如聚丁二烯。且  $T_g$  越低、 $T_f$  越高，橡胶的耐寒性与耐热性越好。

#### 8.2.2 机械性能

主要与分子链之间的作用力等因素有关。分子链中含极性取代基(如聚氯乙烯)、分子链之间形成氢键(如聚酰胺)、发生交联(如适度交联的聚乙烯)和高的结晶度(如用作纤维类的高聚物)等，均使分子链之间的作用力增大，从而有利于增加高聚物的机械强度(主要指拉伸强度)。

#### 8.2.3 电绝缘性

主要决定于高聚物分子链节结构的对称性和所含基团的极性等因素。链节结构对称的高聚物为非极性高聚物，如聚乙烯、聚四氟乙烯等。链节结构不对称的高聚物按其所含基团的极性分为强极性和弱极性。强极性的如酚醛树脂、聚乙烯醇等。弱极性的如聚苯乙烯、天然橡胶等。一般极性越小的聚合物电绝缘性能越好。

#### 8.2.4 溶解性

从高聚物自身组成、结构来看，主要决定于其分子链之间的作用力。通常，高聚物的相对分子质量增大、分子链之间交联、结晶的形成等，均有利分子链之间的作用力的增大，从而使高聚物变得难溶解(或难溶胀)，如硫化(交联)后的橡胶具有耐溶剂性。从溶剂的选择看，大致服从“相似者相溶”的经验规则。如聚甲基丙烯酸甲酯是极性的，可溶于极性的丙酮中，聚苯乙烯是弱极性的，可溶于弱极性的甲苯中。

#### 8.2.5 化学稳定性和老化

高聚物一般具有较高的化学稳定性，主要是基于它由 C - C、C - H 等较强的共价键结合而成的。但一些含 - CO - NH - 、 - COO - 、 - CN 等基团的高聚物在酸或碱催化下易与水反应，如聚酰胺。

高聚物不耐老化，易受光、热、氧等因素的综合影响而发生降解(或交联)，这与高聚物分子链中含有双键(如顺丁橡胶等)、易氧化基团等有关。

### 8.3 有机高分子材料的特性和应用

工程上常用的有机高分子材料有工程塑料、合成橡胶、有机胶粘材料等。

#### 8.3.1 工程塑料

有耐腐蚀性和电绝缘性最优的聚四氟乙烯，强度高和耐磨性优良的聚酰胺以及综合性能优良的 ABS(苯乙烯、丁二烯、丙烯腈的共聚物)等品种。

#### 8.3.2 合成橡胶

大多是丁二烯类的，如顺丁橡胶。还有一些为共聚物，如丁苯橡胶。它们的优点是耐磨、耐老化，弹性良好。硅橡胶是一种聚硅氧烷，其耐高温、耐低温性能、电绝缘性、耐老化性能等比一般合成橡胶更优异。橡胶不同于塑料，一般需经硫化才能获得足够的强度。

#### 8.3.3 有机胶粘材料

热固性树脂胶粘材料的强度较高，适合作结构胶，如环氧树脂胶粘材料。环氧树脂胶粘材料在使用时通常需加固化剂，如常用的酸酐类或胺类化合物。除热固性树脂胶粘材料外，还有热塑性树脂胶粘材料和橡胶型胶粘材料。

## 8.4 有机高分子材料的改性

有机高分子材料的改性比合成新品种高聚物更为经济、有效。目前常用的改性方法有化学改性与物理化学改性。

### 8.4.1 有机高分子材料的化学改性

主要是利用高聚物的反应，例如交联、加聚和官能团反应等。它主要是从改变高聚物本身组成、结构入手，以达到改善材料性能的目的。交联改性的典型实例是橡胶的硫化。经硫化(适度)的橡胶，强度、弹性和耐溶剂性等均有提高。加聚的实例有 ABS 工程塑料等；官能团反应的实例为离子交换树脂的制备。经改性后的高聚物往往具有较好的综合性能。

### 8.4.2 有机高分子材料的物理化学改性

主要是通过在高聚物中掺和助剂、将不同高聚物共混、以及高分子材料与其他材料的复合等过程，以达到材料改性的目的。

填料(如炭黑)、增塑剂(如一些酯类有机化合物)等助剂都是对高聚物掺和改性的成分。橡胶与塑料共混(如丁苯橡胶与聚氯乙烯)是共混改性中较重要的一种。将玻璃纤维或碳纤维与合成树脂复合，可获得纤维增强塑料。

## 复习思考题

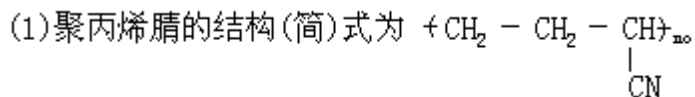
1. 如何按主链结构和用途的不同对高聚物进行分类？
2. 试举例说明缩聚反应和加聚反应有何不同特征。
- \*3. 加聚反应生成的是否都是碳链聚合物？举例说明。
4. 链型非晶态高聚物有哪几种不同的物理形态？这与高聚物的链节运动和分子链运动有什么联系？
5. 说明  $T_g$  的涵义和影响其高低的因素。
6. 联系图 8.5 说明用作塑料的高聚物，要求其  $T_g$  值高一些有利；而用作橡胶的高聚物，则要求其  $T_g$  值低一些有利。
7. 说明  $T_f$  的涵义。用作橡胶或塑料的高聚物是否均应选  $T_f$  值越低的越好？
8. 高聚物的弹性、塑性与分子链的柔顺性、分子链之间的作用力的大小有何关系？温度能否影响高聚物的弹性、塑性？
9. 影响高聚物机械性能的主要因素有哪些？尼龙的强度高与其分子链或链节结构有何联系？
10. 影响高聚物电绝缘性的主要因素有哪些？是否高聚物所含的基团极性越大，则电绝缘性能越差？
11. 定性地比较链型高聚物与体型高聚物(如橡胶硫化前后)、晶态高聚物与非晶态高聚物的溶解性能。
12. 高聚物的化学稳定性与老化是否有关？为什么丁苯橡胶、聚氯乙烯塑料等制品能耐酸，但是却不耐老化？
13. 有机高分子材料改性的目的是什么？举例说明何谓化学改性？何谓物理化学改性？
14. 各举 1~2 个实例，说明工程塑料、合成橡胶、有机胶粘材料的特性及其应用，并写出其结构(简)式。
15. 玻璃纤维增强塑料这类复合材料与其各组分材料(指基体材料与增强



材料)对比,性能上有何优异之处?

### 习 题

1.是非题(对的在括号内填“+”,错的填“-”号)



( )

\* (2)由加聚反应获得的均为碳链聚合物;由缩聚反应获得的均为杂链聚合物。

( )

(3)在晶态高聚物中,通常可同时存在晶态和非晶态两种结构。

( )

(4)任何链型非晶态高聚物在玻璃化温度以上均可呈现高弹性,因此都可作为橡胶来使用。

( )

(5)链节结构不对称的高聚物可以是强极性的、也可以是弱极性的;但链节结构对称的高聚物一定是非极性的。

( )

(6)不同于低分子化合物,高聚物的溶解过程通常必须先经历溶胀阶段。

( )

(7)树脂与塑料为同义语,因此,酚醛树脂就是俗称“胶木”的酚醛塑料。

( )

(8)一种高聚物只能制成一种材料。例如,聚氯乙烯只能用作塑料,不能加工成纤维。

( )

(9)聚酰胺是指主链中含  $\text{-N-C-}$  键的一类高聚物。



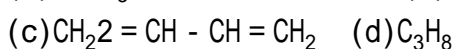
( )

\* (10)离子交换树脂是一类不溶性的体型高聚物,它含有活性基因,可用于净化水。

( )

2.选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)

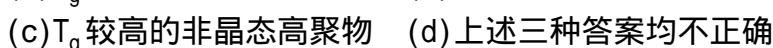
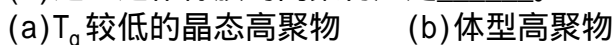
(1)下列化合物中,可用来合成加聚物的是\_\_\_\_\_。



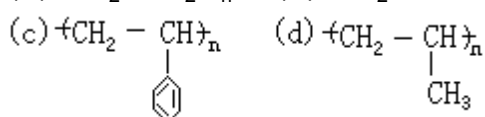
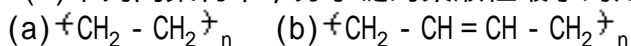
(2)下列化合物中,可用来合成缩聚物的是\_\_\_\_\_。



(3)适宜选作橡胶的高聚物应是\_\_\_\_\_。



\* (4)下列高聚物中,分子链的柔顺性最小的是\_\_\_\_\_。





(b)为\_\_\_\_\_型。

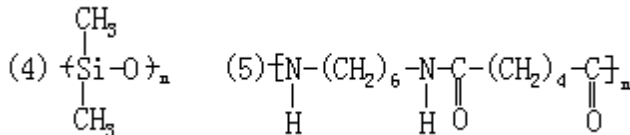
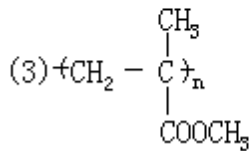
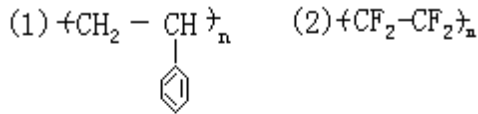
(7)工程塑料 ABS 是由\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_三种单体(写结构简式),通过\_\_\_\_\_反应而合成的。

(8)硅橡胶的主链是由\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_两种元素的原子构成的,因此,具有优良的\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_等性能。

\*(9)与热塑性树脂胶粘材料相比,热固性树脂胶粘材料的特点是强度较\_\_\_\_\_,如\_\_\_\_\_胶粘材料,它使用时常需加\_\_\_\_\_。

\*(10)增塑剂如\_\_\_\_\_等,填料如\_\_\_\_\_等,都是对高聚物掺和改性的重要助剂。将\_\_\_\_\_与\_\_\_\_\_ (指哪一类材料)复合后,可获得纤维增强塑料。

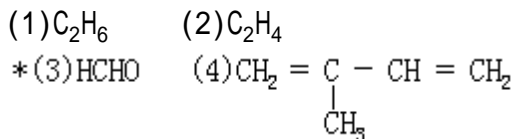
4.命名下列聚合物,并根据其主链结构指出它们属于碳链聚合物、杂链聚合物、还是元素有机聚合物?



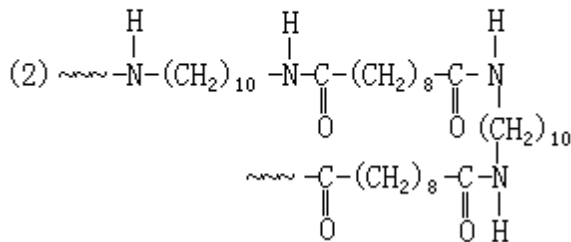
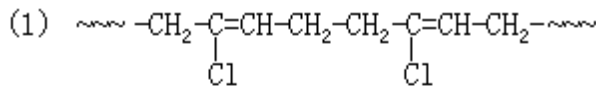
5.写出下列高聚物的结构(简)式及合成它的单体的结构(简)式。

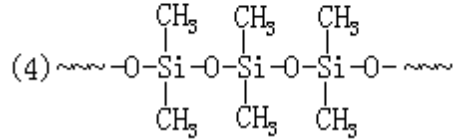
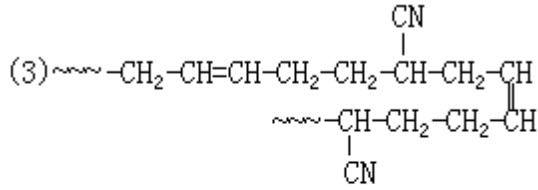
- (1)聚丙烯腈      (2)聚氯乙烯  
(3)丁苯橡胶      (4)尼龙-66  
(5)ABS 树脂

6.试分别指出能否直接使用下列物质作为唯一的单体(原料)进行聚合反应?若能进行,则写出聚合产物的名称和结构(简)式。



7.下列结构的高聚物是由何种单体合成的?并指出它们各可应用作哪一类有机高分子材料?





8. 指出下表中各链型非晶态高聚物在室温下处于什么物理形态？可作什么材料使用？

高聚物	$T_g/$	$T_f/$	$(T_g-T_f)/$
聚苯乙烯	100	135	35
聚甲基丙烯酸甲酯	105	150	45
聚异戊二烯(顺式)	-73	122	195
聚异丁烯	-74	200	274

9. 下列各种聚合物的聚合度是多少？

(1)  $\{ \text{NH} - (\text{CH}_2)_5 - \text{CO} \}_n$  相对分子质量为 100000

(2)  $\{ \text{CH}_2 - \text{CCl}_2 \}_n$  相对分子质量为 100000

(3)  $\{ \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \}_n$  相对分子质量为 100000

## 习题答案

### 第一章

3. (1) T

\*4.  $849\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

5.  $18\text{kJ}$

6.  $-16.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\*7.  $= -29.2\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   $U = 36.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\*9. (1)  $-9.92\text{kJ}$  (2) 0 (3)  $-8.10\text{kJ}$  (4) 0

10. (1)  $-1530.54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $-174.43\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $-86.40\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(4)  $-153.9\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

11. (1)  $rH_m^\theta(298.15\text{K}) = -429.82\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* (2)  $rU_m^\theta(298.15\text{K}) = -427.34\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* (3)  $= 2.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

12. (1)  $-5459\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

\* (2)  $-5470\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

13. 需热量  $1.78 \times 10^4\text{kJ}$ , 需消耗煤  $59.3\text{kg}$

14. (1)  $C_2H_2$ :  $rH_m^\theta(298.15K) = -1299.56kJ \cdot mol^{-1}$   
 $C_2H_4$ :  $rH_m^\theta(298.15K) = -1410.96kJ \cdot mol^{-1}$   
 (2)  $C_2H_2$ :  $H(298.15K)$  或  $c_h(298.15K) = -49.91kJ \cdot g^{-1}$   
 $C_2H_4$ :  $H(298.15K)$  或  $c_h(298.15K) = -50.30kJ \cdot g^{-1}$

## 第二章

3. (1)  $rH_m^\theta$  基本不变  
 \*4.  $d > c > e > a > b$   
 6.  $-1015.5kJ \cdot mol^{-1}$   
 7.  $rG_m^\theta(298.15K) = 0.5kJ \cdot mol^{-1}$   
 8. (1)  $307J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ,  $-66.8kJ \cdot mol^{-1}$   
 (2)  $-23.1J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ,  $-147.03kJ \cdot mol^{-1}$   
 9. 用  $H_2(g)$  还原锡石  
 10.  $= -19kJ$   
 11. (1)  $1.4 \times 10^{-23}$ ,  $5.6 \times 10^{-11}$   
 (2)  $2.5 \times 10^{26}$ ,  $2.2 \times 10^{10}$   
 12.  $K=81$ , 转化率=80% 13.  $3.8mol$   
 14. 

T/K	K
973	0.618
1073	0.905
1173	1.29
1273	1.66

  
 15.  $1.4 \times 10^{10}$   
 16.  $rG_m^\theta(873K) = 4.43kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $rG_m(873K) = -3.0kJ \cdot mol^{-1}$   
 17. (4) 反应速率为原来的 9 倍  
 19. 增到原来的 9.4 倍  
 20.  $80.2kJ \cdot mol^{-1}$   
 \*21.  $\frac{v_2}{v_1} = 4.8 \times 10^3$   
 23.  $rG_m^\theta(1573K) = 70.7kJ \cdot mol^{-1}$ ,  $K = 4.5 \times 10^{-8}$

## 第三章

5. 凝固点 -2.2  
 沸点 100.61  
 渗透压 3.0Mpa  
 7.  $1.0 \times 10^{-9}$   
 8.  $c^{eq}(H^+) = 3.8 \times 10^{-5}mol \cdot dm^{-3}$   
 $a = 0.076\%$   
 9. (1)  $c^{eq}(OH^-) = 1.9 \times 10^{-3}mol \cdot dm^{-3}$   
 $pH = 11.3$

- $a = 0.95\%$   
 (2)  $c^{\text{eq}}(\text{OH}^-) = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $\text{pH} = 9.3$   
 $a = 0.0090\%$   
 10.  $c^{\text{eq}}(\text{H}^+) = 2.4 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   $\text{pH} = 1.6$   
 12.  $3.75 \times 10^{-6}$   
 13. (1) 9.25  
 (2) 5.27  
 (3) 1.70  
 14. (1) 3.9  
 \* (2) 4.0  
 (3) 2.0  
 15.  $12 \text{cm}^3$   
 17. (1)  $1.29 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (2)  $c(\text{pb}^{2+}) = 1.29 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 $c(\text{I}^-) = 2.58 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (3)  $c(\text{Pb}^{2+}) = 8.5 \times 10^{-5} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (4)  $4.6 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 18. (1)  $Q = 5.0 \times 10^{-8}$ , 无沉淀  
 (2)  $c(\text{Cl}^-) > 7.6 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 (3)  $c(\text{Pb}^{2+}) = 3.3 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 19.  $\{c(\text{Ca}^{2+})\} \cdot \{c^2(\text{F}^-)\} = 5.6 \times 10^{-13}$ , 不会产生沉淀  
 \*20.  $\text{pH} > 9.9$

#### 第四章

7. (1)  $E = \varphi^\theta(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) - \varphi(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) = 0.0705 \text{V}$   
 (2)  $E = \varphi^\theta(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}) - \varphi(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = 0.0201 \text{V}$   
 8.  $K = 4.4 \times 10^{10}$   
 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Zn}^{2+}) = 2.3 \times 10^{-11}$   
 9. (1)  $E = 0.236 \text{V}$   
 (2)  $rG_m^\theta = -45.4 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$   
 (4)  $E = 0.058 \text{V}$   
 10.  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.03 \text{V} < \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , 不能自发进行  
 11.  $\varphi^\theta(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.256 \text{V}$   
 12.  $c(\text{H}^+) = 0.19 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$   
 14. (1)  $\varphi(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 0.680 \text{V} < \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , 不能自发进行  
 (2)  $\varphi(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1.128 \text{V} < \varphi^\theta(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)$ , 不能自发进行  
 15.  $K = 9.55 \times 10^3$   
 $E = 0.236 \text{V}$   
 16. (1)  $\varphi^\theta(\text{CO}_3^{2-}/\text{CO}) = -0.28 \text{V}$   
 (4) 电动势增加了  $0.06 \text{V}$ ,  $E = 1.7 \text{V}$

$$18. K = 3.19 \times 10^{14}$$

$$*20. \text{pH} = 1.3$$

$$*22. K_{\text{sp}}^{\ominus}(\text{AgBr}) = 5.3 \times 10^{-18}$$

$$*23. \text{AgI}(\text{s}) + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s}) + \text{I}^{-}(\text{aq}), \varphi^{\ominus}(\text{AgI}/\text{Ag}) = 0.15\text{V} < \varphi^{\ominus}(\text{H}^{+}/\text{H}_2)$$

## 第五章

4. (1) p 区, A

5. Cl: -1, +1, +3, +5, +7

6. Mg: +2, 金属镁

7.  $\text{Mn}^{2+}$ :  $3\text{s}^23\text{p}^63\text{d}^5$ , 9 ~ 17 电子构型

\*9.  $-180\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

14. 难溶于水: 氯仿、甲烷

15. (1)  $\text{NaF} < \text{MgO}$

(4)  $\text{NH}_3 > \text{PH}_3$

16. (1)  $\text{SiF}_4 < \text{SiCl}_4 < \text{SiBr}_4 < \text{SiI}_4$

## 第六章

6. (1)  $-205\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2)  $-639\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(3)  $-406\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

8. 20min

\*12. (1)  $\{p(\text{CO})/p\}^2 / \{P(\text{CO}_2)/P\} > K$ , 有利于渗碳

13. 低温

\*14.  $Q = 0.20 < K$ , 有利于铁工件的渗碳

## 第七章

2. (3)d

5. (1) 熔点:  $\text{SiO}_2 > \text{KI} > \text{FeCl}_2 > \text{FeCl}_3$

\*6. 近似解:  $c(\text{H}^{+}) = c(\text{Cl}^{-}) = 0.034\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

精确解:  $c(\text{H}^{+}) = c(\text{Cl}^{-}) = 0.029\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

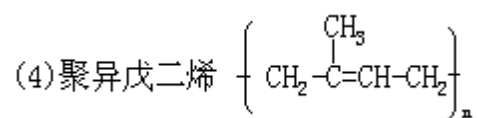
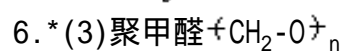
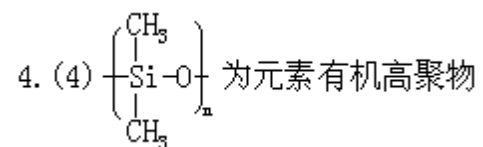
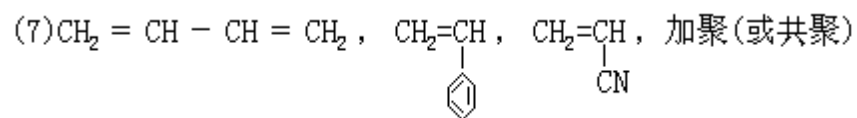
14. T  $1.56 \times 10^3\text{K}$

16. (1) 不能共存。  $\text{Sn}^{4+}$  与 Sn 会发生反应:  $\text{Sn}^{4+}(\text{aq}) + \text{Sn}(\text{s}) = 2\text{Sn}^{2+}(\text{aq})$

## 第八章

3. (1) 聚丙烯, 链节, 聚合度,  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$

(5)  $\begin{array}{c} \text{O} & \text{H} & \text{O} \\ \parallel & | & \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- & \text{或} & -\text{N}-\text{C}- \end{array}$ , 聚酯或聚酰胺, 双, 天然橡胶(或顺丁橡胶等)



9. (3)  $n=521$



