

高等医药院校教材

无机化学

(供中药专业用)

主编 巫壁辉 副主编 贝自英

上海科学技术出版社

高等医药院校教材

无机化学

(供中药专业用)

主 编 巫璧辉

副 主 编 贝自英

编 委 宗大颀

丁长山

黄寅墨

上海科学技术出版社

高等医药院校教材

无机化学

(供中药专业用)

巫璧辉 主编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 19.75 插页 1 字数 484,000

1985年6月第1版 1985年6月第1次印刷

印数 1-114,400

统一书号: 13119·1251 定价: 3.30 元

前 言

为了提高教材质量,促进高等中医药教育事业的发展,卫生部于1983年8月在上海召开了全国高等中医院校普通课、西医课教材编审会议,成立首届全国高等中医院校普通课、西医课教材编审委员会;组成十七个学科编审小组,根据卫生部1982年10月颁发的中医、针灸、中药各专业教学计划对各科教学大纲作了修订;并组织编写本套教材。

中医学院的普通课和西医课教材主要是为培养中医药高级专门人才服务的。本套教材是根据各专业培养目标对本门学科的要求,按照新的教学大纲,各编审小组制定了编写提纲,在总结二十多年来中医学院普通课、西医课教学经验的基础上编写而成。

在编写过程中,以辩证唯物主义和历史唯物主义为指导,力求从高等中医教育的实际出发,既保证教材内容的科学性、系统性和完整性,又贯彻“少而精”和理论联系实际的原则。在更新教材内容的同时,注意充实近年来运用现代科学技术研究中医药学的新成果,从而使本套教材为培养高级中医药人才编写出新的风格 and 特点。

本套教材包括《英语》、《日语》、《高等数学》、《数理统计方法》、《医用物理学》、《物理学》、《无机化学》、《有机化学》、《物理化学》、《分析化学》、《正常人体解剖学》、《组织学与胚胎学》、《生理学》、《生物化学》、《微生物与寄生虫学》、《病理学》、《药理学》、《西医内科学基础》和《西医外科学总论》等十九门学科,共二十二种教材。其中部分教材是在原有基础上更新、充实、修改而成。

教材质量的高低,将直接影响培养目标的实现。要使中医学院的普通课、西医课教材适应高等中医教育的需要,还要进行长期的努力。要通过大量实践,不断总结经验,加以提高,才能逐步完善。由于水平有限,经验不足,编写时间仓促,本套教材存在不足之处,恳切期望广大师生和读者随时提供宝贵意见,以便在今后修订时加以改进。

全国高等中医院校普通课、西医课
教材编审委员会
一九八四年十月

编写说明

《无机化学》教材是根据卫生部 1983 年 8 月召开的全国高等中医院校普通课、西医课教材编审会议的决定编写的,供全国高等中医院校中药专业使用。

根据教材会议的精神和教学大纲的要求,以“从实际出发,注意中药专业的需要,体现为中医中药专业培养目标服务的特点”作为编写的指导思想。故本教材强调突出中医药特色,取材新颖。以近代结构理论和四大平衡贯穿全书,前后呼应,紧密结合。叙述力求深入浅出,文字简炼。理论部分重视了联系中医药生产和科研实际,元素部分则分区或分区按族论述,加强了与基础理论的内在联系并侧重讲述基本性质,反应规律及其在医药中的应用,以期学生既能掌握基本概念和基础理论,又能通过整个课程的学习提高分析问题和解决问题的能力,并为后续课程打好基础。

本书所用数据的单位基本上采用国际单位制(SI 制),但有时也采用了一些允许和 SI 制暂时并用的其他单位。

教材中的小字部分以及实验内容供各院校选用。

参加本教材编写的教师(以姓氏笔划为序)有辽宁中医学院丁长山(第一、二章);南京中医学院贝自英(第六章);成都中医学院巫璧辉(第五章);安徽中医学院宗大颀(第四、八章);山东中医学院黄寅墨(第三、七章)。由巫璧辉任主编,贝自英任副主编。实验及插图由各编委分工负责编写及绘制。

我们衷心感谢在编审过程中给予大力支持和帮助的有关单位和同志,特别要感谢曹贤燮同志,他为教材的编审会作了大量的具体工作。

这是中医学院首次编写《无机化学》教材,由于经验不足,水平有限,加上编写时间仓促,不足和谬误之处在所难免。我们诚恳地希望兄弟院校及医药单位的老师和同学,在使用本教材时提出宝贵意见和建议,并给予批评指正。

《无机化学》教材编写组

一九八四年八月

目 录

1 电解质溶液	1
要求	1
1.1 弱电解质的电离	1
1.1.1 电离度	1
1.1.2 水的电离与 pH 值	2
1.1.3 一元弱酸(碱)的电离平衡及其计算	4
1.1.4 多元弱酸的电离	10
1.1.5 酸效应	11
1.1.6 同离子效应	12
1.2 缓冲溶液	13
1.2.1 缓冲原理及 pH 值的计算	14
1.2.2 缓冲溶液的性质	17
1.2.3 缓冲溶液的选择和配制	18
1.3 盐类的水解	20
1.3.1 各种类型盐的水解常数及 pH 值 (或 pOH 值)的计算	21
1.3.1.1 弱酸强碱盐	21
1.3.1.2 弱碱强酸盐	22
1.3.1.3 弱酸弱碱盐	23
1.3.1.4 酸式盐	25
1.3.1.5 多元弱酸强碱盐	25
1.3.1.6 强酸强碱盐	26
1.3.2 水解的抑制和利用	26
1.4 强电解质溶液理论	27
1.4.1 活度和活度系数	27
1.4.2 离子强度	28
1.4.3 盐效应	30
1.5 酸碱的质子论	31
1.5.1 酸碱质子理论的基本要点	31
1.5.2 酸碱反应和酸碱平衡	32
1.5.3 酸碱的强度	33
习题	35
2 难溶强电解质的沉淀平衡	37
要求	37
2.1 难溶电解质的溶度积	37
2.1.1 溶度积常数 K_{sp}	37
2.1.2 沉淀的生成与溶解	40
2.1.2.1 沉淀的生成与转化	40
2.1.2.2 沉淀的溶解	43
2.1.2.3 同离子效应和盐效应对沉淀 生成与溶解的影响	46
2.2 沉淀反应的某些应用	48
2.2.1 在药物生产上的应用	48
2.2.2 在药物质量控制上的应用	48
习题	50
3 氧化还原反应	52
要求	52
3.1 氧化还原反应	52
3.1.1 氧化还原反应的实质	52
3.1.2 氧化数	53
3.1.3 氧化还原反应方程式的配平	54
3.1.3.1 氧化数法	54
3.1.3.2 离子-电子法	55
3.2 电极电位	57
3.2.1 原电池	57
3.2.2 电极电位	58
3.2.2.1 电极电位的概念	58
3.2.2.2 电极电位的测定	59
3.2.2.3 影响电极电位的因素	61
3.3 电极电位的应用	65
3.3.1 判断氧化剂、还原剂的相对强弱	65
3.3.2 判断氧化还原反应的方向	65
3.3.3 判断氧化还原反应进行的程度	67
3.3.4 元素电位图	68
习题	70
4 原子结构与周期系	73
要求	73
4.1 核外电子运动的特殊性	73
4.1.1 量子化特征	73
4.1.1.1 氢原子光谱	73
4.1.1.2 玻尔理论	74
4.1.2 波粒二象性	75
4.1.3 不确定关系(测不准关系)	76
4.2 核外电子运动状态的描述	76
4.2.1 波函数和原子轨道	78
4.2.2 几率密度、电子云和几率	78
4.2.2.1 几率密度和电子云	78
4.2.2.2 几率和几率密度	79
4.2.3 电子运动状态的图象表示	79
4.2.3.1 原子轨道角度分布图	80
4.2.3.2 电子云角分布图	80
4.2.3.3 径向分布图	81
4.2.3.4 电子云黑点图和界面图	83
4.2.4 四个量子数	83
4.2.4.1 主量子数(n)	84
4.2.4.2 角量子数(l)	84

4.2.4.3 磁量子数(m)	85	5.2.5.4 键级	124
4.2.4.4 自旋量子数(m_s)	85	5.3 分子的极性	125
4.3 核外电子排布和元素周期表	85	5.3.1 极性分子和非极性分子	125
4.3.1 多电子原子轨道的能级	86	5.3.2 偶极矩	125
4.3.1.1 屏蔽效应, 钻穿效应	86	5.3.3 共价键的部分离子性	126
4.3.1.2 科顿原子轨道能级图	88	5.4 分子间的作用力与氢键	127
4.3.2 核外电子排布原则和电子排布	89	5.4.1 范德华力	127
4.3.2.1 包里不相容原理	92	5.4.2 氢键	129
4.3.2.2 能量最低原理	92	5.5 离子的极化	131
4.3.2.3 洪特规则	93	5.5.1 极化作用的强弱	131
4.3.3 原子结构与元素周期性的关系	94	5.5.2 离子的变形性	131
4.3.3.1 电子层结构和周期的划分	94	5.6 晶体	132
4.3.3.2 电子层结构和族的划分	94	5.6.1 晶体和非晶体	132
4.3.3.3 电子层结构和元素的分区	95	5.6.2 晶体的共同性质	133
4.4 元素某些性质的周期性	95	5.6.2.1 面角守恒定律	133
4.4.1 原子半径	95	5.6.2.2 晶体的各向异性	134
4.4.1.1 共价半径(r_c)	95	5.6.2.3 晶体的熔点	134
4.4.1.2 范德华半径(r_r)	96	5.6.3 晶体的基本类型	134
4.4.1.3 金属半径(r_M)	96	5.6.3.1 离子晶体	134
4.4.2 电离能(I)	97	5.6.3.2 分子晶体	136
4.4.3 电子亲和能	98	5.6.3.3 原子晶体	136
4.4.4 电负性	98	5.6.3.4 金属晶体	136
习题	100	习题	137
5 分子结构	102	6 配位化合物(络合物)	139
要求	102	要求	139
5.1 离子键	102	6.1 配位化合物的基本概念	139
5.1.1 离子键的形成	102	6.1.1 什么叫配位化合物	139
5.1.2 离子的特征	103	6.1.2 配位化合物的组成	140
5.1.2.1 离子的电荷	103	6.1.3 配位化合物的命名	142
5.1.2.2 离子的半径	103	6.1.4 配位化合物的立体构型和几何异构	143
5.1.2.3 离子的电子构型	103	6.1.4.1 配合物的立体构型	143
5.2 共价键	104	6.1.4.2 配位化合物的几何异构	143
5.2.1 电子配对法	104	6.2 配合物的化学键理论	145
5.2.1.1 共价键的本性	104	6.2.1 价键理论	145
5.2.1.2 共价键的特征	106	6.2.2 晶体场理论	148
5.2.2 杂化轨道理论	107	6.2.2.1 晶体场理论的基本要点	148
5.2.2.1 杂化与杂化轨道	108	6.2.2.2 晶体场效应与配合物性质的关系	153
5.2.2.2 杂化轨道的类型	108	6.3 配位化合物的性质	156
5.2.3 价层电子对互斥(或 VSEPR)理论	111	6.3.1 配合物的形成和离解平衡	156
5.2.3.1 判断分子结构的规则	111	6.3.1.1 稳定常数	156
5.2.3.2 判断分子结构的实例	113	6.3.1.2 配位平衡的移动	159
5.2.4 分子轨道理论	115	6.3.2 配合物的氧化还原性	161
5.2.4.1 分子轨道理论的基本要点	115	6.3.3 配合物的取代反应和配合物的活动性	164
5.2.4.2 σ 轨道和 π 轨道	117	6.3.3.1 配合物的取代反应	164
5.2.4.3 分子轨道的能量次序——能级图	119	6.3.3.2 配合物的活动性	165
5.2.5 共价键的属性	122	6.4 配合物的类型	165
5.2.5.1 键能	122	6.4.1 单核简单配合物	165
5.2.5.2 键长	123	6.4.2 螯合物	166
5.2.5.3 键角	123		

6.4.3 多核配合物	168	8.1.2.1 铬(III)化合物	214
6.4.3.1 羟桥配合物	168	8.1.2.2 铬(VI)化合物	215
6.4.3.2 多酸	169	8.1.2.3 铬(VI)化合物和铬(III)化合物间的转化	216
6.4.4 π 配合物	169	8.1.3 锰的化合物	217
6.5 酸碱电子理论和软硬酸碱原则	169	8.1.3.1 锰(II)化合物	217
6.5.1 酸碱的电子理论	169	8.1.3.2 锰(IV)化合物	218
6.5.2 软硬酸碱原则	170	8.1.3.3 锰(VII)化合物	218
6.6 配合物的应用	171	8.1.4 铁的化合物	219
习题	173	8.1.4.1 氢氧化物和氧化物	219
7 s 区和 p 区元素	175	8.1.4.2 铁(II)盐	220
要求	175	8.1.4.3 铁(III)盐	220
7.1 s 区元素	175	8.1.4.4 铁(II)、铁(III)的配合物	221
7.1.1 碱金属和碱土金属的通性	175	8.1.5 钴、镍的重要化合物	222
7.1.2 碱金属和碱土金属的化合物	178	8.1.5.1 钴、镍的氢氧化物	222
7.1.2.1 氢化物	178	8.1.5.2 钴盐和镍盐	223
7.1.2.2 氧化物	178	8.1.5.3 钴、镍配合物	223
7.1.2.3 氢氧化物	179	8.2 ds 区元素	225
7.1.2.4 重要的盐类	180	8.2.1 通性	225
7.1.3 s 区元素在医药中的应用	181	8.2.2 某些重要的氧化物和氢氧化物	225
7.2 p 区元素	181	8.2.3 铜的重要化合物	226
7.2.1 卤族元素	182	8.2.3.1 铜(II)盐	226
7.2.1.1 通性	182	8.2.3.2 铜(II)和铜(I)的相互转化	227
7.2.1.2 化合物	184	8.2.3.3 铜(I)、铜(II)的配合物	228
7.2.1.3 卤素在医药中的应用	188	8.2.4 银的重要化合物	228
7.2.2 氧族元素	189	8.2.5 汞的重要化合物	229
7.2.2.1 通性	189	8.2.5.1 硝酸汞和硝酸亚汞	229
7.2.2.2 化合物	191	8.2.5.2 氯化汞和氯化亚汞	230
7.2.2.3 氧族元素在医药中的应用	196	8.2.5.3 硫化汞	230
7.2.3 氮族元素	196	8.2.5.4 汞(I)和汞(II)的互相转化	230
7.2.3.1 通性	196	8.3 d、ds 区元素在医药中的应用	231
7.2.3.2 化合物	197	习题	232
7.2.3.3 氮族元素在医药中的应用	202	9 实验部分	234
7.2.4 碳族元素	202	化学实验须知	234
7.2.4.1 通性	202	实验一 溶液的配制和浓度标定的训练	245
7.2.4.2 化合物	203	实验二 电解质溶液	247
7.2.4.3 碳族元素在医药中的应用	206	实验三 醋酸电离度和电离常数的测定	250
7.2.5 硼族元素	206	实验四 溶度积常数的测定	253
7.2.5.1 通性	206	实验五 氧化还原反应	256
7.2.5.2 化合物	207	实验六 药用氯化钠的制备(一)	258
7.2.5.3 硼族元素在医药中的应用	208	实验七 药用氯化钠的制备(二)	260
习题	209	实验八 配合物的生成、性质和应用	263
8 d 区和 ds 区元素	211	实验九 银氨配离子配位数的测定	266
要求	211	实验十 磷基水杨酸铜配合物的组成及稳定常数的测定	267
8.1 d 区元素	211	实验十一 硫酸亚铁铵的制备	271
8.1.1 通性	211	实验十二 卤素和硫	272
8.1.1.1 单质的相似性	211	实验十三 磷砷硼	275
8.1.1.2 氧化态的多变性	212	实验十四 铬锰铁	277
8.1.1.3 配合物的形成	213	实验十五 铜银汞	280
8.1.1.4 水合离子的颜色	214		
8.1.2 铬的化合物	214		

附录	282	(2) 碱溶液	285
1. SI 基本单位及常用常数	282	6. 无机酸、碱在水中的电离常数	286
(1) SI 基本单位	282	7. 难溶化合物的溶度积(K_{sp}) 25°C	287
(2) 一些乘积因子的符号	282	8. 常用酸碱指示剂	288
(3) 常用物理和化学常数	282	9. 标准电极电位表(25°C)	288
(4) 单位换算	283	(1) 在酸性溶液中	288
2. 常用无机化合物在水中的溶解度		(2) 在碱性溶液中	293
(g/100g H ₂ O)	283	10. 原子半径和离子半径	295
3. 常压下气体在水中的溶解度		11. 元素的电离能	300
(ml/100 ml)	284	12. 一些元素的电子亲和能	302
4. 普通有机溶剂的性质	284	13. 络离子的稳定常数	302
5. 常用酸碱的比重、百分浓度、摩尔浓度和		14. 人体若干必需金属元素的存在及其作用	305
当量浓度	285	15. 国际原子量表	306
(1) 酸溶液	285	元素周期表	

1 电解质溶液

要求

1. 在中学化学平衡概念的基础上, 进一步熟悉电离平衡常数的意义, 掌握溶液中一元弱电解质的电离平衡及其计算。

2. 了解多元弱酸的分级电离及近似计算。

3. 掌握缓冲溶液的作用原理、计算、配制、影响缓冲容量的因素。

4. 掌握各种盐类水溶液 pH 值的计算。

5. 了解强电解质在溶液中的行为以及活度、活度系数、离子强度等概念。

6. 掌握同离子效应, 了解同离子效应和盐效应的区别。

7. 理解酸碱质子理论。

电解质在水溶液中, 因受水的影响可以在不同程度上解离成为离子。因此, 通常把能在水中解离成为离子的物质称为电解质, 它们溶于水后所组成的溶液称为电解质溶液。

由于电解质种类不同, 它们在溶液中存在的状态也有所不同, 并反映出它们各自的特性, 下面分别进行讨论。

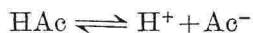
1.1 弱电解质的电离

1.1.1 电离度

在水溶液中仅能部分电离的电解质称为弱电解质。弱酸、弱碱和少数难电离的物质都是弱电解质, 如 HAc 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 HgCl_2 等。弱电解质溶于水后可电离成离子, 而电离出来的离子也能再结合成原来的分子, 因此, 弱电解质在溶液中的电离过程, 是一个可逆的过程。由分子电离出来的离子与未电离的分子处于平衡状态。例如醋酸在水中的电离为:



为方便起见, 通常可把 H_3O^+ 简写为 H^+ (单独的 H^+ 在溶液中是不存在的)。所以上述方程式也可写为:



达到电离平衡时, HAc 分子在不断地电离成 H^+ 和 Ac^- , 而电离出来的 H^+ 和 Ac^- 也在不断地重新结合成 HAc 分子。由于这两个相反方向的速度相等, 单位体积中已经电离的 HAc 分子数在 HAc 总分子数中占的百分数, 在一定情况下就不再有变化。因此, 单位体积溶液中, 已电离的分子数对溶质的分子总数 (已经电离的分子数和未电离的分子数之和) 之比叫做该溶质在这个条件下的电离度。电离度用 α 来表示:

$$\alpha = \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{分子总数}} \times 100\%$$

例如在 25°C 时, 浓度为 0.1M 的 HAc 溶液中, 每 1000 个 HAc 分子中有 13 个分子电离成 H^+ 和 Ac^- , 因此, 电离度为:

$$\alpha = \frac{13}{1000} \times 100\% = 1.3\%$$

电离度通常是用测定电解质溶液的电导求得的, 其他方法如利用范特荷甫系数, 也可计算出电解质在溶液中的电离度, 这里不再介绍。

电离度大小受以下几方面因素的影响:

(1) 电解质的本性 不同的弱电解质, 在相同浓度时, 它们的电离度不同, 与弱电解质分子内部化学键的极性强弱不同有关。一般来说, 极性愈弱, 愈不易电离, 电离度就愈小, 所以电离度的大小, 可以表示弱电解质的相对强弱(表 1-1)。

表 1-1 几种 0.1 M 弱酸溶液的电离度(18°C)

弱 酸	化 学 式	电离度 $\alpha(\%)$
磷酸	H_3PO_4	26
亚硫酸	H_2SO_3	20
氢氟酸	HF	15
水杨酸	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOH}$	10
亚硝酸	HNO_2	6.5
醋酸	CH_3COOH	1.33
碳酸	H_2CO_3	0.17
氢硫酸	H_2S	0.07
氢氰酸	HCN	0.007

(2) 溶液的浓度 同一弱电解质溶液, 浓度愈小, 电离度愈大。所以弱电解质的电离度随溶液浓度的降低而增大(表 1-2)。

表 1-2 不同浓度醋酸溶液的电离度和氢离子浓度(25°C)

溶 液 浓 度 $C(M)$	0.2	0.1	0.02	0.001
电离度 $\alpha(\%)$	0.934	1.33	2.96	12.4
氢离子浓度 $(M) [\text{H}^+] = C\alpha$	1.868×10^{-3}	1.33×10^{-3}	5.92×10^{-4}	1.24×10^{-4}

为什么同一弱电解质, 溶液越稀, 电离度会越大呢? 这是由于稀释显著减慢了离子重新结合成分子的速度, 因而浓度越稀, 电离度越大。但决不可以认为溶液越稀, H^+ 离子的浓度也越大, 因为氢离子浓度等于溶液总浓度乘以电离度; $[\text{H}^+] = C\alpha$ 较稀的溶液虽然电离度 α 值较大, 但溶液总浓度 C 减小了。所以, 稀释后电离度的增加, 不等于 H^+ 浓度增大, 反之亦然。电离度的大小仅表示分子转化为离子的百分率。

(3) 溶剂的性质 同一物质在不同的溶剂中电离度也不同。例如氯化氢在水中(即盐酸)的电离度极大, 但氯化氢在苯中就不电离。这是因为苯分子没有极性的缘故。溶剂的酸性也影响电离度, 例如氯化氢溶于醋酸中电离度就很小了。

(4) 温度影响 因电离过程的热效应一般不显著, 故温度对电离度影响不大, 但水分子的电离有较明显的吸热现象, 故温度上升时水的电离度较明显地增大。

(5) 溶液中其它电解质的存在对电离度也有影响 详见同离子效应和盐效应的内容。

1.1.2 水的电离与 pH 值

实验证明水是一个很弱的电解质, 因为它有非常微弱的导电性。这是由于水发生了自

偶电离:



可以简写成:



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

由实验测得纯水在 25°C 时, H^+ 和 OH^- 离子的浓度都是 $10^{-7}M$ 。可见水的电离度是很小的, 故可忽略已电离的水量, 而未电离的水又是纯溶剂, 其浓度为一常数, 合并常数项得:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_e[\text{H}_2\text{O}] = K_w$$

K_w 代表稀溶液中氢离子浓度和氢氧离子浓度的乘积, 是一个很重要的常数, 称为水的离子积常数, 简称水的离子积。 25°C 时 K_w 的值等于 1×10^{-14} 。温度对 K_w 值影响很大, 随温度的升高, K_w 值迅速增大。

由于水的电离平衡而得到的水的离子积公式表明了一个重要规律: 水溶液中 H^+ 和 OH^- 离子浓度的乘积在一定温度下总是一个常数, 这一规律同时指明了这两种离子的依存关系以及它们之间的数量关系。 H^+ 表征酸的特性, OH^- 表征碱的特征。在水溶液中, 中性是指 $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, 酸性指 $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, 碱性指 $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ 。在室温下可以定义:

$$\text{酸性 } [\text{H}^+] > 1 \times 10^{-7} M$$

$$\text{中性 } [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} M$$

$$\text{碱性 } [\text{H}^+] < 1 \times 10^{-7} M$$

因此, 水溶液的酸性、中性和碱性可以用 $[\text{H}^+]$ 统一表示, 中性就是酸性和碱性的界限。凡是在水溶液中, 不论是酸性、中性和碱性都同时存在 H^+ 和 OH^- 离子, 只不过它们的相对浓度有所不同。

一般在很稀的溶液中, 用 $[\text{H}^+]$ 表示溶液的酸碱度时, 数值常用 10 的负几次方表示, 很不方便, 而且在很稀的溶液中, 离子的浓度一般只需要知道它的数量级, 也就是它的方次数。因此常采用 $[\text{H}^+]$ 的负对数 $-\text{pH}$ 来表示稀溶液的酸碱度。

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

pH 值与 $[\text{H}^+]$ 的关系: pH 值越小, $[\text{H}^+]$ 越大, 酸度越高; 相反, pH 值越大, $[\text{H}^+]$ 越小, 酸度越低。中性溶液的 pH 是 7。

同样, $[\text{OH}^-]$ 也可用 pOH 表示:

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

室温下, $K_w = 10^{-14}$

$$\text{p}K_w = -\lg 10^{-14} = 14$$

故:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

由表 1-3 知道, 当 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 小于 $1M$ 的溶液时, 用 pH 表示酸碱度比较简便; 若大于 $1M$ 时, 用 pH 并不简便, 例如表 1-4。

当溶液中 $[\text{H}^+]$ 或 $[\text{OH}^-]$ 大于 $1M$ 时, 可直接写出 H^+ 或 OH^- 的摩尔浓度, 一般不用 pH 值来表示溶液的酸碱度。

例 1 $0.10M$ HAc 的电离度是 1.34% , 计算它的 pH 。

解 因 $[\text{H}^+] = C\alpha = 0.10 \times 1.34\% = 0.00134 = 1.34 \times 10^{-3} M$

表 1-3 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 、pH、pOH 的关系

$[H^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH	溶液
10^0	10^{-14}	0	14	↑ 酸性增强 中性 ↓ 碱性增强
10^{-1}	10^{-13}	1	13	
10^{-2}	10^{-12}	2	12	
10^{-3}	10^{-11}	3	11	
10^{-4}	10^{-10}	4	10	
10^{-5}	10^{-9}	5	9	
10^{-6}	10^{-8}	6	8	
10^{-7}	10^{-7}	7	7	
10^{-8}	10^{-6}	8	6	
10^{-9}	10^{-5}	9	5	
10^{-10}	10^{-4}	10	4	
10^{-11}	10^{-3}	11	3	
10^{-12}	10^{-2}	12	2	
10^{-13}	10^{-1}	13	1	
10^{-14}	10^0	14	0	

表 1-4 溶液中 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 大于 1M 时的 pH pOH

$[H^+]$	2M	4M	6M	$[OH^-]$	2M	4M	6M
pH	-0.3	-0.6	-0.78	pH	14.3	14.6	14.78
pOH	14.3	14.6	14.78	pOH	-0.3	-0.6	-0.78

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(1.34 \times 10^{-3}) = -(\lg 1.34 + \lg 10^{-3})$$
$$= -(0.13 - 3.00) = -(-2.87) = 2.87$$

例 2 已知溶液的 pH 等于 8.88，计算氢离子浓度。

解
$$pH = -\lg[H^+] = 8.88$$
$$\lg[H^+] = -8.88 = \bar{9}.12$$
$$[H^+] = 1.32 \times 10^{-9} M$$

例 3 溶液的 pH 值 4.35，计算氢离子浓度。

解
$$pH = -\lg[H^+] = 4.35$$
$$\lg[H^+] = -4.35 = 0.65 - 5 = \bar{5}.65$$

查反对数得：

$$[H^+] = 4.47 \times 10^{-5} M$$

pH 值的概念不仅在化学中很重要，而且在生物学、微生物学、生物化学、药理学、病理学、药物分析和药剂工作中也很重要。例如正常人的血液 pH 值为 7.35~7.45，在药物注射液的 pH 值原则上应接近血液的 pH 值，但考虑到药物的稳定性和溶解度，故对各种注射剂的 pH 值都有规定。

测定溶液 pH 值的方法很多，通常使用的有电位测定法和利用酸碱指示剂变色性能的缓冲比色法。

1.1.3 一元弱酸(碱)的电离平衡及其计算

在溶液中能给出一个质子的弱酸叫一元弱酸。在溶液中能给出一个氢氧离子的弱碱叫一元弱碱。

前面已经提到弱电解质在水溶液中的电离是可逆的, 开始阶段, 弱电解质溶于水后, 有一部分分子首先电离, 电离速度大于离子再结合速度, 但随着溶液中离子数目增多, 离子碰撞机会便增加, 因而离子再结合的速度也增大, 最后, 两者的速度相等时, 溶液中分子数目(或浓度)不再减少, 离子数目(或浓度)也不再增多, 达到了动态平衡, 这种平衡叫弱电质的电离平衡。

醋酸是一个典型的一元弱酸, 在水溶液中建立如下电离平衡:



应用化学平衡的质量作用定律, 其平衡常数表达式可写为:

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{H}_2\text{O}][\text{HAc}]} = K_c$$

对所有稀溶液来说, $[\text{H}_2\text{O}]$ 实际上是相同的。从下口五种不同浓度的醋酸溶液, 可以清楚地知道水的摩尔浓度均为 $55 M$, 是一个常数。

$[\text{HAc}]$	1 升溶液中水的重量	$[\text{H}_2\text{O}]$
$0.01 M$	998 g	$55.4 M$
$0.05 M$	996 g	$55.3 M$
$0.10 M$	993 g	$55.2 M$
$0.20 M$	988 g	$54.9 M$
$0.25 M$	985 g	$54.7 M$

为简化起见, 一般书写弱酸电离反应式时, 将 H_3O^+ 用 H^+ 表示, 并将 H_2O 从反应式中略去, 故 HAc 的电离反应式以 $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 来表示。

将 $55 M$ 代入上面平衡常数表达式,

$$K_c \times 55 = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = K_a$$

式中的 $[\text{HAc}]$ 表示平衡时未电离的醋酸分子的浓度, $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Ac}^-]$ 是 H^+ 离子和 Ac^- 离子的平衡浓度。 K_a 叫做弱酸的电离常数。

根据平衡常数的物理意义, 电离常数可以表示电离平衡时弱电解质电离为离子的趋势大小。 K_a 值愈大, 表示电离程度愈大。因此, 可以由电离常数的大小, 看出弱电解质电离能力的强弱。

对于同类型弱酸的相对强弱程度, 也可以由比较它们的 K_a (或 K_b) 值大小来决定。例如:

$$K_{\text{HAc}} = 1.76 \times 10^{-5}$$

$$K_{\text{HCN}} = 4.93 \times 10^{-10}$$

虽然 HAc 和 HCN 都是弱酸, 但后者的电离常数远小于前者, 故 HCN 是比 HAc 更弱的酸。表 1-5 汇列了一些一元弱酸在 25°C 时的电离常数。

K_a 和所有平衡常数一样, 电离常数也与温度有关而与浓度无关。不同温度下的电离常数不同(表 1-6)。

温度对平衡常数虽有影响, 但由于弱电解质电离的热效应不大, 故温度变化, 对电离常数的影响不大, 一般不影响其数量级。所以, 在室温范围内, 可以忽略温度对 K_a 的影响。

同一温度下, 不论弱电解质的浓度如何变化, 电离常数不会改变的。如实验测得 25°C 时不同浓度的醋酸溶液的电离常数, 其数值稳定为 1.76×10^{-5} (表 1-7)。

表 1-5 一些一元弱酸的电离常数(25°C)

弱 酸	电 离	电 离 常 数
氯代醋酸	$\text{CH}_2\text{ClCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_2\text{ClCOO}^-$	1.4×10^{-3}
蚁 酸	$\text{HCOOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCOO}^-$	1.8×10^{-4}
氢 氟 酸	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	3.53×10^{-4}
亚 硝 酸	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	4.6×10^{-4}
次 氯 酸	$\text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OCl}^-$	2.95×10^{-8}
氢 氰 酸	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	4.93×10^{-10}

表 1-6 HAc 溶液在不同温度下电离常数

温 度 (°C)	电离常数(K_a) $\times 10^{-5}$
10	1.729
20	1.753
30	1.750
40	1.703
50	1.633

表 1-7 不同浓度醋酸溶液的电离度和电离常数(25°C)

溶液浓度(M)	电离度 $\alpha(\%)$	电 离 常 数 K_a
0.2	0.934	1.76×10^{-5}
0.1	1.33	1.76×10^{-5}
0.02	2.96	1.80×10^{-5}
0.001	12.4	1.76×10^{-5}

根据电离常数和电离平衡关系式,可对溶液中有关物质的平衡浓度进行计算。

一元弱酸电离平衡的计算:

设 C_{HA} 为一元弱酸溶液的总浓度,则

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

$$[\text{HA}] = C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$$

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

实践证明当 $\frac{C_{\text{HA}}}{K_a} \geq 500$, 即其弱酸的电离度 $\alpha < 5\%$ 的情况下, $C_{\text{HA}} - [\text{H}^+] \simeq C_{\text{HA}}$,

$$K_a \simeq \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}}}$$

一元弱酸计算 $[\text{H}^+]$ 的最简式为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HA}}}$$

此时所得结果的相对误差约 2%, 这样的准确度就可满足需要。

当 $\frac{C_{\text{HA}}}{K_a} < 500$ 时, 需解一元二次方程:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+]^2}{C_{\text{HA}} - [\text{H}^+]}$$

$$[\text{H}^+]^2 + K_a[\text{H}^+] - K_a C_{\text{HA}} = 0$$

一元弱酸计算 $[\text{H}^+]$ 的近似式为:

$$[\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a \cdot C_{\text{酸}}}$$

例4 试求 0.1 M 的醋酸溶液的 $[\text{H}^+]$ 。

$$K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

解 因
$$\frac{C_{\text{HAc}}}{K_a} = \frac{0.10}{1.8 \times 10^{-5}} = 5555 > 500$$

故
$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a \cdot C_{\text{HAc}}} = \sqrt{1.8 \times 10^{-5} \times 0.1} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ M}$$

例5 试计算 0.10 M $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$ (乳酸) 的 $[\text{H}^+]$ 。 $K_a = 8.4 \times 10^{-4}$

解 因
$$\frac{C_{\text{酸}}}{K_a} = \frac{0.10}{8.4 \times 10^{-4}} = 119 < 500$$

故
$$[\text{H}^+]^3 + 8.4 \times 10^{-4} [\text{H}^+] - 8.4 \times 10^{-4} \times 0.10 = 0$$

$$[\text{H}^+] = 8.8 \times 10^{-3} \text{ M}$$

一元弱酸电离平衡的精确计算

前面介绍计算一元弱酸 $[\text{H}^+]$ 的最简式、近似式及使用公式时的条件, 但对于酸的浓度非常稀且酸极弱, 即酸溶液中 $[\text{H}^+]$ 约在 $10^{-7} \sim 10^{-6} \text{ M}$, 水离解的影响不能忽略, 计算这样的弱酸稀溶液的 $[\text{H}^+]$, 只能用精确的计算方法, 否则所得结果误差太大了。

下面用一元弱酸 HA 为例, 推导 $[\text{H}^+]$ 的精确计算公式, 弱酸 HA 的电离:



因在水溶液中, 弱酸的电离总是伴随着水的电离:



在这个体系中有四种离子的浓度需要加以考虑, 即 $[\text{HA}]$ 、 $[\text{A}^-]$ 、 $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 。因为它们的值是四个未知数, 所以必须找到四个联立方程式才能解出这四个未知数。

弱酸电离达到平衡时

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K_a \quad (1)$$

水的电离达到平衡时

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w \quad (2)$$

设 $C_{\text{酸}}$ 为弱酸的最初浓度, $[\text{HA}]$ 为未电离的那部分 HA 分子浓度, $[\text{A}^-]$ 为已电离的那部分 HA 分子的浓度。在平衡状态时, 该物质的各种型体浓度之和, 必然等于该物质原始浓度 (分析浓度或最初浓度)。物质在化学反应中所遵守的这一规律, 称物料平衡 (或质量平衡)。它的数学表达式叫物料等衡式 (质量等衡式)。

$$C_{\text{酸}} = [\text{HA}] + [\text{A}^-] \quad (3)$$

任何电解质溶液, 都必须是电中性的, 所以正电荷总浓度, 必须等于负电荷总浓度。这一规律称电荷平衡, 其数学表达式叫电荷等衡式。

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-] \quad (4)$$

利用上面四个方程式来求出氢离子浓度的表达式。从电荷平衡关系式中得:

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

将公式(2)代入, 则

$$[\text{A}^-] = [\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (5)$$

物料平衡式可变为:

$$[\text{HA}] = C_{\text{酸}} - [\text{A}^-]$$

将公式(5)代入, 则

$$[\text{HA}] = C_{\text{酸}} - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad (6)$$

将公式(5)和(6)代入公式(1)中, 得:

$$\frac{[\text{H}^+]\left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]}\right)}{C_{\text{酸}} - [\text{H}^+] + \frac{K_w}{[\text{H}^+]}} = K_a \quad (1-1)$$

此式为计算一元弱酸 $[\text{H}^+]$ 的精确公式,将此式展开后,是一个含 $[\text{H}^+]$ 的一元三次方程式,解这个方程比较麻烦,为了计算方便,根据酸碱平衡的具体情况,常对(1-1)式作如下近似处理。

先将上式变成如下形式:

$$K_a C_{\text{酸}} = ([\text{H}^+] + K_a) \left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)$$

我们知道水的 H^+ 浓度为 $10^{-7} M$,酸再弱或其浓度再小,其酸度也不会比这个数值更小,当酸的 $K_a \ll 10^{-7}$ 或 $[\text{H}^+] \gg K_a$ 时,上式中的 $[\text{H}^+] + K_a \approx [\text{H}^+]$,则

$$K_a C_{\text{酸}} = [\text{H}^+] \left([\text{H}^+] - \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_a C_{\text{酸}} + K_w}$$

经这样近似处理后,三次方程变成较精确的二次方程,就不难解了。

例 6 试计算 $1.00 \times 10^{-5} M$ HCN 的 pH 值。

$$K_a = 4.93 \times 10^{-10}$$

解 HCN 是一个很弱的酸,浓度很稀,估计其 $[\text{H}^+]$ 会很小,计算这种弱酸的稀溶液只能用较精确的公式计算。

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4.93 \times 10^{-10} \times 1.00 \times 10^{-5} + 10^{-14}} = 1.22 \times 10^{-7} M$$

$$\text{pH} = 7 - \lg 1.22 = 6.91$$

若用最简式计算:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{4.93 \times 10^{-10} \times 1.00 \times 10^{-5}} = 7.02 \times 10^{-8} M$$

$$\text{pH} = 8 - \lg 7.02 = 7.15$$

从计算结果可看出,用最简式时,HCN 的 $\text{pH} = 7.15$ 竟呈弱碱性,得到荒谬的结论,所以在这种条件下即使

使 $\frac{C}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-5}}{4.93 \times 10^{-10}} > 500$,但也不可最简式。

当 $C_{\text{酸}}$ 和 K_a 都不很小,但 $C_{\text{酸}} \gg K_a$ 时,式(1-1)中的 $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ 可舍去,且 $C_{\text{酸}} - [\text{H}^+] \approx C_{\text{酸}}$ 则得:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{C_{\text{酸}} K_a}$$

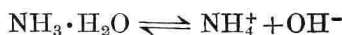
这是一元弱酸溶液中,给定弱酸的初浓度 $C_{\text{酸}}$ 时,计算 $[\text{H}^+]$ 常用的最简公式。

当 K_a 和 $C_{\text{酸}}$ 不是很小,即一元弱酸不是很弱,溶液的浓度不是很稀时,弱酸的电离是溶液中 $[\text{H}^+]$ 的主要来源,水电离的影响较小,式(1-1)中的 $\frac{K_w}{[\text{H}^+]}$ 可以舍去,于是得到:

$$[\text{H}^+]^2 = K_a (C_{\text{酸}} - [\text{H}^+]) \quad \text{或} \quad [\text{H}^+] = -\frac{K_a}{2} + \sqrt{\frac{K_a^2}{4} + K_a C_{\text{酸}}}$$

此式用来计算一元弱酸 H^+ 浓度的近似公式。

氨水是一个典型的一元弱碱,电离过程是:



根据质量作用定律,电离平衡式可以写为:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3][\text{H}_2\text{O}]} = K_b$$

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = K_b [\text{H}_2\text{O}] = K_b$$

K_b 是氨水的电离常数,25°C时, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ 。表1-8汇集了某些一元弱碱的电离常数。

对于一元弱碱溶液体系,亦用同一元弱酸溶液类似的方法处理。