

郑胤飞 杨海艳 编著

復旦大學附屬中學

化學選修課講義

学林出版社

High School Affiliated To Fudan University

内 容 提 要

本书涵盖基础化学理论部分、元素无机化学部分以及有机化学部分。共十讲,包括化学平衡和酸碱电离平衡、电化学与氧化还原反应、过渡元素与络合物、化学键和分子结构、化学热力学、化学动力学以及有机化学等。各讲均以循序渐进的方式阐述原理、归纳知识,并且适当的配以例题解析。

本书可作为高中化学竞赛教程;也可作为选修化学的高中学生的提高读书;也可供中学化学教师作教学参考资料。本书还可作为高等院校相关专业学生学习化学时的辅助教材。

目 录

第一讲 化学平衡与酸碱电离平衡

第一节 化学平衡和电离、水解平衡的定性讨论	1
第二节 平衡常数的表达	3
第三节 弱酸和弱碱的电离平衡	5
第四节 同离子效应和缓冲溶液	6
第五节 多元酸的多级电离	7
第六节 盐的水解	10
第七节 两性物质水溶液的 pH 值	13
1. 酸式盐	13
2. 弱酸弱碱盐	15

第二讲 电化学 氧化还原反应

第一节 电对及其电势	18
第二节 原电池	20
1. 定 义	20
2. 半电池反应	20
3. 锌锰干电池	21
4. 铅蓄电池	22
5. 钢铁的电化腐蚀	22
第三节 标准电极电势和 Nernst 方程	22
1. 标准电极电势	22
2. 化学分析中常用的氧化剂和还原剂	23
3. Nernst 方程	24
4. 相邻电对的标准电极电势	25
第四节 氧化还原反应平衡和平衡常数	26
第五节 溶液酸度和离子沉淀对电极电势的影响	29
1. 溶液酸度对电极电势的影响	29
2. 离子沉淀对电极电势的影响	30
第六节 电 解	31
1. 电 解	31
2. 电解 CuSO_4 溶液和电解饱和食盐水	31
3. 电解精炼和电镀	32
4. 超电势	33

第三讲 过渡元素 络合物

第一节 概 述	34
---------------	----

第二节	络合物	35
1.	络合物概念	35
2.	络合物的组成	35
3.	络离子的空间构型	36
4.	络合物的稳定性和稳定常数	38
第三节	铬	40
1.	概 述	40
2.	Cr(Ⅲ)	41
3.	Cr(VI)	41
第四节	锰	42
1.	概 述	42
2.	锰(Ⅱ)	43
3.	MnO ₂	43
4.	KMnO ₄	43
第五节	铁、钴、镍	45
1.	概 述	45
2.	铁、钴、镍的氧化物和氢氧化物	45
3.	铁、钴、镍(Ⅱ)的盐	46
4.	铁、钴(Ⅲ)的盐	46
5.	铁、钴、镍的络合物	47
第六节	铜族和锌族元素	49
1.	铜和铜的氧化物、氢氧化铜	49
2.	铜盐和铜的络合物	50
3.	铊和汞	52
第四讲	化学键和分子结构	
第一节	离子键	54
1.	离子键	54
2.	NaCl 形成过程的 Born-Haber 循环	54
3.	离子晶体	55
第二节	共价键	55
1.	共价键	55
2.	电子配对法	55
3.	杂化轨道	56
4.	分子轨道法	57
5.	配位键	58
6.	原子晶体	58
第三节	金属键	59
第四节	分子间作用力 氢键	60
第五节	晶体结构	60
1.	晶体和空间点阵	60

2. 离子晶体	61
3. 金属晶体	63
4. 原子晶体和分子晶体	64

第五讲 化学热力学

第一节 热力学概念	66
1. 体系与环境	66
2. 状态函数	66
第二节 热力学第一定律	66
第三节 准静态过程与可逆过程	67
第四节 焓	69
第五节 热容	70
第六节 理想气体绝热过程的功和过程方程式	71
第七节 化学反应的热效应	73
1. Hess 定律	73
2. 化合物的生成焓	74
3. 温度发生变化的反应热	74
第八节 理想气体的卡诺循环	76
第九节 热力学第二定律	77
1. 自发变化的不可逆性	77
2. 热力学第二定律	78
第十节 熵和克劳修斯不等式	78
第十一节 熵变的计算	79
1. 等温过程中的熵变	79
2. 非等温过程中的熵变	81
3. 理想气体非等温变化中的熵变	81
第十二节 Gibbs 自由能	82
第十三节 ΔG 的计算	83
1. 基本计算	83
2. 等温条件下化学反应的 ΔG 与平衡常数	84

第六讲 化学动力学

第一节 基元反应和总反应	89
第二节 简单级数反应的速率方程	91
1. 一级反应	91
2. 二级反应	92
3. 三级反应	93
4. 零级反应	94
第三节 对峙反应和平行反应	95
1. 1-1 级对峙反应	95
2. 2-2 级对峙反应	96
3. 二级平行反应	97

第四节 Arrhenius 经验式	97
第七讲 有机化学概述	
第一节 引言	99
1. 有机化学与有机化合物	99
1-1 有机化学	99
1-2 有机化合物	99
2. 有机化合物的分类	99
2-1 按碳架形状划分	99
2-2 按官能团划分	100
3. 有机化合物的特性	102
4. 有机分子的表示方法	103
第二节 有机化合物的结构特征	103
1. “四价碳”与杂化轨道理论	103
1-1 碳原子的特殊成键能力	103
1-2 σ 键和 π 键	105
1-3 键参数比较	105
2. 电子效应	108
2-1 诱导效应	108
2-2 共轭效应	108
3. 有机物的酸碱性	109
3-1 酸性	109
3-2 碱性	110
4. 分子间作用力及其影响	111
4-1 分子间的作用力	111
4-2 对物理性质的影响	112
第三节 有机物的命名	113
1. 带支链烷烃	113
2. 单官能团化合物	114
3. 多官能团化合物	116
3-1 脂肪族	116
3-2 脂环族、芳香族	116
3-3 杂环	116
4. 顺反异构体	117
4-1 顺反命名法	117
4-2 Z、E 命名法	117
5. 旋光异构体	117
5-1 R、S 构型	117
5-2 D、L 构型	119
第四节 有机物的异构现象	119
1. 构造异构	119

2. 立体异构	121
2-1 顺反异构(几何异构)	121
2-2 对映异构(旋光异构)	122
2-3 构象异构	125
第五节 有机反应	126
1. 反应历程	126
1-1 均裂	126
1-2 异裂	127
1-3 协同	127
2. 反应活性中间体	127
2-1 自由基	127
2-2 碳正离子	128
2-3 碳负离子	128
2-4 碳烯	128
2-5 苯炔	129
3. 反应类型	129
第八讲 有机反应类型	
第一节 取代反应	131
1. 自由基取代	131
1-1 烷烃的卤代	131
1-2 环烷烃的卤代	132
1-3 α -H 的卤代	132
2. 亲核取代	133
2-1 卤代烃的取代	133
2-1-1 反应方程式	134
2-1-2 反应物活性比较	134
2-1-3 有机金属化合物的形成	135
2-1-4 反应机理	135
2-2 醇的取代	138
2-2-1 醇与氢卤酸的反应	138
2-2-2 醇的成酯反应	138
2-2-3 分子间脱水	139
2-3 羧酸的取代	140
2-4 羧酸衍生物的取代	141
2-5 重氮盐的取代	142
3. 亲电取代	143
3-1 sp^3 -s 型 C-H 键(叁键碳上氢)的取代反应	143
3-2 sp^2 -s 型 C-H 键(双键碳上氢)的取代反应	144
3-2-1 苯的取代反应	144
3-2-2 苯环上亲电取代反应的历程	146

3-2-3 苯环上亲电取代的定位规律	146
3-3 萘环上的亲电取代反应	151
第二节 加成反应	151
1. 催化氢化	151
1-1 烯烃的催化加氢	151
1-2 炔烃的催化加氢	152
2. 亲电加成	152
2-1 烯烃的亲电加成	152
2-1-1 与卤素的加成	152
2-1-2 与 HX 加成	154
2-1-3 与 H_2SO_4 加成	156
2-1-4 水合作用	156
2-1-5 与次卤酸的加成	156
2-1-6 $\text{Hg}(\text{OAc})_2\text{-NaBH}_4$ 反应	157
2-1-7 烯烃的硼氢化反应	157
2-2 炔烃的亲电加成	157
2-2-1 和卤素的加成	157
2-2-2 和 HX 的加成	158
2-2-3 和 H_2O 的加成	158
2-2-4 炔烃与乙硼烷加成	158
2-3 小环烷烃的亲电加成	159
2-3-1 加氢	160
2-3-2 加卤素	160
2-3-3 加氢卤酸	160
3. 烯烃的游离基加成	160
4. 亲核加成反应	161
4-1 Michael 加成反应	161
4-2 炔烃的亲核加成	161
4-3 $\text{C}=\text{O}$ 双键的亲核加成	161
4-3-1 反应历程	162
4-3-2 羰基活性	162
4-3-3 亲核加成	163
4-3-4 羟醛缩合	165
4-3-5 加成——消除反应	166
5. 共轭二烯烃的加成反应	169
5-1 共轭加成	169
5-2 环加成反应(Diels-Alder 反应)	170
6. 芳香环的加成反应	171
6-1 苯环的加成反应	171
6-2 萘环的加成反应	171

7.	环醚的性质	171
第三节	消除反应	172
1.	卤代烃的消除反应	172
2.	醇的消除反应	173
3.	β -消除反应的机理	174
4.	1,1- α -消除反应	175
5.	脱羧反应和二元羧酸的受热反应	175
第四节	聚合反应	177
1.	聚合反应的分类	177
1-1	按反应机理分类	177
1-2	按单体和聚合物在组成和结构上发生的变化分类	177
2.	加聚反应	178
3.	缩聚反应	178
4.	如何判断有机高分子化合物的单体	179
4-1	由加聚反应生成高聚物的单体的判断	179
4-2	由缩聚反应生成高聚物的单体的判断	180
4-3	开环聚合物的单体的判断	181
第五节	有机化学中的氧化还原反应	182
1.	燃烧反应	183
2.	烯烃的氧化反应	183
2-1	与 KMnO_4 反应	183
2-2	与 OsO_4 反应	184
2-3	臭氧化反应	184
2-4	环氧化反应	185
3.	炔烃的氧化反应	185
3-1	臭氧化反应	185
3-2	与 KMnO_4 反应	185
4.	芳香环的氧化反应	186
4-1	苯环的氧化	186
4-2	苯环侧链的反应	186
4-3	萘环的氧化	186
5.	醇的氧化反应	187
5-1	脱氢氧化反应	187
5-2	Oppenauer 氧化反应	188
5-3	邻二醇氧化反应	188
6.	酚的氧化反应	190
7.	醚的氧化反应	190
8.	醛的特殊反应	191
8-1	与 Tollens 试剂反应	191
8-2	与 Fehling 试剂反应	191

9.	催化氢化	192
9-1	烯烃的催化加氢	192
9-2	炔烃的催化加氢	192
9-3	碱金属加液氮的其他还原	193
10.	碳氧双键的还原反应	193
10-1	醛或酮的还原	193
10-2	Clemmenson 还原反应	195
第六节	分子重排	196
1.	Wagner-Meerwein 重排	196
2.	Pinacol 重排	196
3.	Hoffmann 重排	196
4.	Beckmann 重排	196
5.	烯丙基重排	197
第九讲	有机分析	
第一节	化学分析	198
1.	烃类	198
2.	卤代烃	198
3.	含氧化合物	198
4.	含氮化合物	200
5.	氨基酸	200
6.	糖类	201
第二节	波谱分析	202
1.	紫外光谱(UV)	202
2.	红外光谱(IR)	203
3.	核磁共振谱(NMR)	204
第十讲	有机实验	
第一节	安全知识	207
第二节	常见溶剂的无水处理	207
第三节	常见基本操作	208
1.	蒸馏	208
2.	重结晶与过滤	209
3.	干燥	210
附: 练习题		212
练习题答案		232

第一讲 化学平衡与酸碱电离平衡

第一节 化学平衡和电离、水解平衡的定性讨论

外界条件如何影响反应速度和化学平衡

结合下表讨论外界条件变化对化学反应速度和化学平衡的影响。此表表示在合成氨可逆反应“ $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{Q}$ ”达平衡后,改变某些条件,反应器中有关数据的变化趋势(变大、变小或不变)。表中除前两行外,其余变化条件中均包括恒温。[]表示物质的平衡摩尔浓度, α 是 N_2 的反应转化率。

	$V_{\text{正}}$	$V_{\text{逆}}$	平衡移动方向	$[\text{N}_2]$	$[\text{H}_2]$	$[\text{NH}_3]$	α_{N_2}
恒容加热	↑	↑	←	↑	↑	↓	↓
恒容降温	↓	↓	→	↓	↓	↑	↑
恒容加 N_2	↑	—	→	↑	↓	↑	↓
恒容加 HCl	—	↓	→	↓	↓	↓	↑
恒容加 He	—	—	—	—	—	—	—
恒压加 He	↓	↓	←	↓	↓	↓	↓
恒温加压	↑	↑	→	↑	↑	↑	↑
使用催化剂	↑	↑	—	—	—	—	—

【例1】某合成氨反应在恒容容器中达平衡时 N_2 、 H_2 、 NH_3 的物质的量分别为 a 、 $3a$ 、 $0.5a$ mol。再往容器中通入 0.2 mol N_2 、 0.6 mol H_2 和 0.1 mol NH_3 ,平衡移动_____。

- A. 向正向 B. 向逆向 C. 不发生 D. 方向无法确定

解:对题中所示的变化,前表似乎没有列入,其实不然。仔细分析,原来新加入的三种气体的量同是原平衡时所有三种气体的 $0.2/a$ 倍,这种同倍数的增加浓度相当于对反应容器加压。如此考虑,我们才容易判断本题答案为A。

【例2】在注射器中充入 NO_2 ,化学平衡后在恒温下压缩针筒,当体积减小 $1/4$ 时,气体_____。

- A. 颜色比原来深 B. 颜色比原来浅 C. 颜色不变 D. 压强不变

解:这里的平衡当指 NO_2 的可逆双聚, NO_2 红棕色,双聚后的 N_2O_4 无色。题目问的是颜色,实为要求判断 NO_2 的摩尔浓度变化。通过类似合成氨的讨论,知道压缩体积时两种气体的摩尔浓度都提高,颜色要加深,尽管平衡向双聚方向移动。同理,气体的总压也仍是提高的。答:A

(一) 外界条件对 HAc 电离平衡的影响

加入物质\有关数值	$[Ac^-]$	$[H^+]$	$[HAc]$	pH	α
HCl	↓	↑	↑	↓	↓
NaOH(orMg)	↑	↓	↓	↑	↑
NH ₃	↑	↓	↓	↑	↑
Na ₂ CO ₃	↑	↓	↓	↑	↑
NH ₄ Cl	↓	↑	↑	↓	↓
CH ₃ COONa	↑	↓	↑	↑	↓
CH ₃ COOH	↑	↑	↑	↓	↓
H ₂ O(大量)	↓	↓	↓	↑	↑
加热	↑	↑	↓	↓	↑

(二) 外界条件对 NH₃ · H₂O 电离平衡的影响

加入物质\有关数值	$[NH_4^+]$	$[OH^-]$	$[NH_3 \cdot H_2O]$	pH	α
HCl	↑	↓	↓	↓	↑
NaOH	↓	↑	↑	↑	↓
NH ₃	↑	↑	↑	↑	↓
Na ₂ CO ₃	↓	↑	↑	↑	↓
NH ₄ Cl	↑	↓	↑	↓	↓
CH ₃ COOH	↑	↓	↓	↓	↑
H ₂ O(大量)	↓	↓	↓	↓	↑
加热	↑	↑	↓	↑	↑

(三) 外界条件对 NaAc 水解平衡的影响

加入物质\有关数值	$[Ac^-]$	$[HAc]$	$[OH^-]$	pH	α
HCl	↓	↑	↓	↓	↑
NaOH	↑	↓	↑	↑	↓
NH ₃	↑	↓	↑	↑	↓
Na ₂ CO ₃	↑	↓	↑	↑	↓
NH ₄ Cl	↓	↑	↓	↓	↑
CH ₃ COONa	↑	↑	↑	↑	↓
CH ₃ COOH	↑	↑	↑	↓	↓
H ₂ O(大量)	↓	↓	↓	↓	↑
加热	↓	↑	↑	↑	↑

(四) 外界条件对 NH₄Cl 水解平衡的影响

加入物质\有关数值	$[NH_4^+]$	$[NH_3 \cdot H_2O]$	$[H^+]$	pH	α
HCl	↑	↓	↑	↓	↓
NaOH	↓	↑	↓	↑	↑
NH ₃	↑	↑	↓	↑	↓
Na ₂ CO ₃	↓	↑	↓	↑	↑
NH ₄ Cl	↑	↑	↑	↓	↓
CH ₃ COOH	↑	↓	↑	↓	↓
H ₂ O(大量)	↓	↓	↓	↑	↑
加热	↓	↑	↑	↓	↑

第二节 平衡常数的表达

对可逆反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$, 有

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{n_c^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \times V^{-\gamma} (\text{mol/L})^\gamma \quad (\gamma = (c+d) - (a+b))$$

若是气体反应,

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{n_c^c n_D^d}{n_A^a n_B^b} \times \left(\frac{p_{\text{总}}}{n_{\text{总}}} \right)^\gamma \quad (\text{atm}^\gamma) \quad (\text{或 Pa}^\gamma)$$

对理想气体, 将 K_p 式和 K_c 式相除, 得到:

$$K_p = K_c (RT)^\gamma \quad (\text{此式在形式上与理想气体气态方程 } p = CRT \text{ 有相似之处})$$

若 $\gamma = 0$, $K_p = K_c$, 且无单位。

气体常数使用时要注意单位。

$$R = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol} = 0.082 \text{ atmL/K} \cdot \text{mol}$$

单位换算时要注意摩尔浓度“mol/L”中的“L”不是国际标准单位。

【例 3】在一恒容容器中, 绝对温度为 T 时, 反应 $2A(g) \rightleftharpoons 2B(g) + C(g)$ 达平衡。

(1) 已知平衡时总压为 p , A 的分解率为 α , 写出 K_p 的表达式 $K_p(p, \alpha)$ 。

(2) 已知 A 的起始浓度为 $n \text{ mol/L}$, A 的分解率为 α , 写出 K_p 的表达式 $K_p(n, \alpha)$ 。

$$\begin{array}{ccccccc} \text{解: } 2A(g) & \rightleftharpoons & 2B(g) & + & C(g) & & \Sigma \\ n(1-\alpha) & & n\alpha & & (1/2)n\alpha & & n + (1/2)n\alpha \end{array}$$

$$K_p(p, \alpha) = \frac{\alpha^2 (1/2)\alpha}{(1-\alpha)^2} \times \frac{p}{1 + (1/2)\alpha} = \frac{\alpha^3 p}{(1-\alpha)^2 (2+\alpha)}$$

将 $p = (n + (1/2)n\alpha)RT$ 代入上式, 得

$$K_p(n, \alpha) = \frac{n\alpha^3 RT}{2(1-\alpha)^2}$$

另一种方法是先求出 $K_c = \frac{n\alpha^3}{2(1-\alpha)^2}$, 再由 $K_p = K_c (RT)^\gamma$ 换算得 $K_p(n, \alpha)$ 。

【例 4】1000℃时, 乙烷分解达平衡: $C_2H_6(g) \rightleftharpoons C_2H_4(g) + H_2(g)$, $K_p = 4.0 \times 10^4 \text{ Pa}$ 。

(1) 平衡时总压为 p , C_2H_6 的分解率为 α_1 , 写出 K_p 的表达式 $K_p(p, \alpha_1)$ 。

(2) $p_1 = 2.1 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 求 α_1 值。

(3) 1000℃时, 将上述混合气体的体积扩大为原体积的 d 倍, 再次平衡时 C_2H_6 的分解率变为 α_2 。为计算 α_2 , 可充分利用已知的 α_1 和 p_1 。写出 K_p 的表达式 $K_p(p_1, \alpha_1, \alpha_2)$ 。

解: 分解达平衡后, 体系内的总压应是分解前的 $1 + \alpha$ 倍。

$$(1) K_p = \frac{\alpha_1^2 p_1}{1 - \alpha_1^2}$$

$$(2) \alpha_1 = \sqrt{\frac{K_p}{p_1 + K_p}} = \sqrt{\frac{0.4}{2.1 + 0.4}} = 0.4$$

$$(3) p_2 = p_1 \frac{n_2 V_1}{n_1 V_2} = \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \times \frac{p_1}{d}$$

$$K_p = \frac{\alpha_2^2 p_2}{1 - \alpha_2^2} = \frac{\alpha_2^2}{1 - \alpha_2^2} \times \frac{1 + \alpha_2}{1 + \alpha_1} \times \frac{p_1}{d} = \frac{\alpha_2^2 p_1}{d(1 - \alpha_2^2)(1 + \alpha_1)}$$

【例 5】1000K 及 1atm 下, 设以 1mol $\text{SO}_2(\text{g})$ 与 $1/2\text{mol O}_2(\text{g})$ 进行反应, 达平衡后, $\text{SO}_3(\text{g})$ 的物质的量为 0.46mol。

(1) 求 K_p 值。

(2) 若总压从 1atm 增加到 2atm, 求 SO_2 的转化率。

(3) 若在反应体系中加入 2mol 惰性气体, 总压仍为 1atm, 求 SO_2 的转化率。

解:

	$2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$		Σ
起始值	1	0.5	0
平衡值(1)	0.54	0.27	0.46 1.27
(2)	$1-\alpha$	$0.5-0.5\alpha$	α $1.5-0.5\alpha$
(3)	$1-\alpha$	$0.5-0.5\alpha$	α $3.5-0.5\alpha$

$$(1) K_p = \frac{0.46^2}{0.54^2 \times 0.27} \times 1.27 = 3.41 \text{atm}^{-1}$$

$$(2) \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2 (0.5-0.5\alpha)} \times \frac{1.5-0.5\alpha}{2} = \frac{\alpha^2 (3-\alpha)}{2(1-\alpha)^3} = K_p$$

加压平衡向正向移动, 一定有 $\alpha > 0.46$, 试值时可先取 $\alpha = 0.50$ 以上, 得 $\alpha = 0.53$ 。

$$(3) \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)^2 (0.5-0.5\alpha)} \times (3.5-0.5\alpha) = \frac{\alpha^2 (7-\alpha)}{2(1-\alpha)^3} = K_p$$

扩容平衡向逆向移动, 一定有 $\alpha < 0.46$, 试值时可先取 $\alpha = 0.40$ 以下, 得 $\alpha = 0.36$ 。

【例 6】将 0.1mol H_2 和 0.2mol CO_2 通入抽空的瓶中, 发生反应

(1) $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$, 平衡, 其中水蒸气的摩尔百分数为 10%。再在容器中加入过量的 CoO 和 Co , 容器中又增加了如下平衡:

(2) $\text{CoO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{Co} + \text{H}_2\text{O}$,

(3) $\text{CoO} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{Co} + \text{CO}_2$ 。温度不变, 此时容器中水蒸气的摩尔百分数为 30%。请计算 $K_{(1)}$ 、 $K_{(2)}$ 和 $K_{(3)}$ 。

解: 三个反应均不改变气体压强和总物质的量(0.3mol), 平衡常数 $K_c = K_p = K$ 。

$$K_{(1)} = \frac{0.03^2}{0.07 \times 0.17} = 7.56 \times 10^{-2}$$

达新平衡后, $K_{(1)}$ 、 $K_{(2)}$ 和 $K_{(3)}$ 同时满足。 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 占 30% (0.09mol), 据 H 元素的总量, H_2 为 0.01mol,

$$K_{(2)} = 0.09/0.01 = 9$$

$$(3) = (2) - (1)$$

$$K_{(3)} = K_{(2)}/K_{(1)} = 119$$

【例 7】反应(1) $2\text{NaHCO}_3 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$

(2) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$

已知在 323K 各自平衡时, 反应(1)的离解压为 3998Pa, 反应(2)的水蒸气压力为 6051Pa。计算由 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 所组成的体系在平衡时 CO_2 的分压。

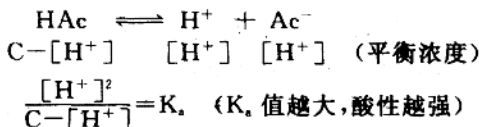
$$\text{解: } K_{p_1} = p_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{CO}_2} = (3998/2)^2$$

$$K_{p_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}^2 = 6051^2$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{K_{p_1}}{\sqrt{K_{p_2}}} = 660 \text{Pa}$$

第三节 弱酸和弱碱的电离平衡

弱酸的电离是可逆的,如



由求根公式解出:

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

若电离度很小, $[\text{H}^+] \ll C$, 则可近似计算:

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

这时

$$\alpha = [\text{H}^+]/C = \sqrt{K_a/C} < 5\%$$

更严格、更方便的近似计算判据是 $C/K_a > 500$ 。

【例8】已知 25℃ 时 HAc 的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ 。分别计算 1.0、0.1、0.01、0.001 mol/L HAc 溶液的 $[\text{H}^+]$ 、pH、 α 。

解: 据近似计算判据, 最稀的 0.001 mol/L 溶液不能作近似计算 ($0.001/(1.8 \times 10^{-5}) < 500$), 其余皆可。

$$1.0 \text{ mol/L 时, } [\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 1.8 \times 10^{-5}} = 4.24 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.37 \quad \alpha = 0.42\%$$

0.1 mol/L 时, $[\text{H}^+] = 1.34 \times 10^{-3}$ (是前值的 $1/\sqrt{10}$, 电离平衡右移, 但 $[\text{H}^+]$ 补不到原来的水平) $\text{pH} = 2.87$ (比前值低 0.5) $\alpha = 1.34\%$ (是前值的 $\sqrt{10}$ 倍)

$$0.01 \text{ mol/L 时, } [\text{H}^+] = 4.24 \times 10^{-4} \text{ (是前值的 } 1/\sqrt{10})$$

$$\text{pH} = 3.37 \text{ (比前值低 0.5)} \quad \alpha = 4.24\% \text{ (是前值的 } \sqrt{10} \text{ 倍)}$$

0.001 mol/L 时,

$$[\text{H}^+] = \frac{-1.8 \times 10^{-5} + \sqrt{1.8^2 \times 10^{-10} + 4 \times 0.001 \times 1.8 \times 10^{-5}}}{2} = 1.25 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.90 \quad \alpha = 12.5\% > 5\%$$

若仍按近似计算, $[\text{H}^+] = 1.34 \times 10^{-4}$, 误差为 +6.9% ($\text{pH} = 3.87$)。

【例9】已知 25℃ 时 HF 的 $K_a = 7.2 \times 10^{-4}$ 。分别计算 1.0、0.1 mol/L HF 溶液的 $[\text{H}^+]$ 、pH、 α 。

$$\text{解: } 1.0 \text{ mol/L 时, } [\text{H}^+] = \sqrt{1.0 \times 7.2 \times 10^{-4}} = 2.68 \times 10^{-2}$$

$$\text{pH} = 1.57 \quad \alpha = 2.68\% \text{ (均强于同浓度的 HAc)}$$

0.1 mol/L 时已不能近似计算。

$$[\text{H}^+] = \frac{-7.2 \times 10^{-4} + \sqrt{7.2^2 \times 10^{-8} + 4 \times 0.1 \times 7.2 \times 10^{-4}}}{2} = 8.13 \times 10^{-3}$$

$$\text{pH} = 2.09 \quad \alpha = 8.13\% > 5\%$$

若仍按近似计算, $[\text{H}^+] = 8.49 \times 10^{-3}$, 误差为 +4% ($\text{pH} = 2.07$)。

同理对弱碱有

$$[\text{OH}^-] = \frac{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_bC}}{2}$$

若电离度很小, 即 $C/K_b > 500$ 时

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b C} \quad \alpha = \sqrt{K_b / C}$$

如果两种弱酸(HA 和 HA')溶液混合, 酸电离后有:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{A}'^-] = \frac{K_A[\text{HA}]}{[\text{H}^+]} + \frac{K_{A'}[\text{HA}']}{[\text{H}^+]}$$

由于两种酸的电离相互抑制, 多半可以近似计算, 即令

$[\text{HA}] = C_{\text{HA}}, [\text{HA}'] = C_{\text{HA}'}$, 混合酸溶液 $[\text{H}^+]$ 的近似计算式成为:

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_A C_{\text{HA}} + K_{A'} C_{\text{HA}'}}$$

【例 10】求 0.10mol/L HF 和 0.20mol/L HAc 的混合液的 pH 值。

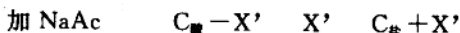
解: $[\text{H}^+] = \sqrt{7.2 \times 10^{-4} \times 0.10 + 1.8 \times 10^{-5} \times 0.20} = 8.7 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ pH=2.06

0.10mol/L HF 的 $[\text{H}^+] = 8.13 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, 0.20mol/L HAc 的 $[\text{H}^+] = 1.90 \times 10^{-3} \text{mol/L}$,

混合酸的 $[\text{H}^+]$ 比两者都大, 但不是两者的简单加和, 原因就在于两种酸电离的相互抑制。

第四节 同离子效应和缓冲溶液

在原醋酸溶液中加入对应的盐醋酸钠:



结果电离平衡向左(分子化方向)移动, $X' < X$ 。这种由于共同离子(如 Ac^-)的影响而使原平衡发生移动(如酸的电离度减小)的效应称为同离子效应。

$$K_a = \frac{X'(C_{\text{盐}} + X')}{C_{\text{酸}} - X'} \approx X' \frac{C_{\text{盐}}}{C_{\text{酸}}}$$

无同离子效应时, X 值已可能很小, X' 更小, 更可忽略不计。即平衡时有:

$$[\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$$

同理有

$$[\text{OH}^-] = K_b \times \frac{C_{\text{碱}}}{C_{\text{盐}}}$$

【例 11】某溶液中同时含有 HAc 和 NaAc, 浓度均为 0.10mol/L。计算 $[\text{H}^+]$ 、pH 和 HAc 的电离度。

解: $[\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}} = 1.8 \times 10^{-5} \text{mol/L}$

pH=4.74 $\alpha=0.018\%$

【例 12】a) 在 40ml 纯水中加入 1ml 0.2mol/L HCl。

$[\text{H}^+] = 0.2/41 \text{mol/L}$, pH=2.31, 下降了 4.69 个单位。

b) 在 40ml 纯水中加入 1ml 0.2mol/L NaOH。

$[\text{OH}^-] = 0.2/41$, pH=11.69mol/L, 上升了 4.69 个单位。

c) 在 40ml 0.1mol/L HAc 和 0.1mol/L NaAc 混合溶液中加入 1ml 0.2mol/L HCl。

$$[\text{H}^+] = K_a \frac{[\text{HAc}]}{[\text{Ac}^-]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{4.2/41}{3.8/41} = 1.99 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

pH=4.70, 在原基础上下降了 0.04 个单位。

d) 在 40ml 0.1mol/L HAc 和 0.1mol/L NaAc 混合溶液中加入 1ml 0.2mol/L NaOH。

$$[\text{H}^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{3.8/41}{4.2/41} = 1.63 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

pH=4.79, 在原基础上上升了 0.05 个单位。

这就是说, 这种弱酸和对应盐的混合液对少量强酸强碱具有明显减缓酸碱度变化的作用。这种能够抵抗少量强酸强碱而保持溶液 pH 值基本不变的溶液称为缓冲溶液。

缓冲原理与同离子效应一致。上述溶液中加入酸时, 平衡左移, Ac^- 起到结合 H^+ 的作用。加碱时, 平衡右移, HAc 起到补充 H^+ 的作用。

弱酸~弱酸盐缓冲溶液中:

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \lg(C_{\text{酸}}/C_{\text{盐}})$$

当 $C_{\text{酸}}/C_{\text{盐}}=1$ 时, $\text{pH}=\text{p}K_a$ 。这时在溶液中加入强酸, 要使溶液的 pH 降低 1 个单位, 即 $(C_{\text{酸}}+X)/(C_{\text{盐}}-X)=10$, 可解得 X 高达 $(9/11)C$ (假定 $C_{\text{酸}}=C_{\text{盐}}=C$), 从中可见缓冲溶液的缓冲能力。当 $C_{\text{酸}}/C_{\text{盐}}$ 值从 0.1 改变到 10, $\text{pH}=\text{p}K_a \pm 1$ 。

从 $[\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_{\text{酸}}}{C_{\text{盐}}}$ 还可看出缓冲液能抗稀释。当然不能太稀,

由精确计算 $[\text{H}^+] = K_a \times \frac{C_{\text{酸}} - X}{C_{\text{盐}} + X}$ 可见太稀时, C 很小, X 不可忽略。

缓冲溶液一般由弱酸~弱酸盐、弱碱~弱碱盐组成。如 $\text{HAc} \sim \text{NaAc}$ 、 $\text{NH}_3 \sim \text{NH}_4\text{Cl}$ ($\text{p}K_a = 14 - \text{p}K_b = 9.3$)、 $\text{H}_2\text{CO}_3 \sim \text{NaHCO}_3$ ($\text{p}K_{a1} = 6.4$)、 $\text{NaHCO}_3 \sim \text{Na}_2\text{CO}_3$ ($\text{p}K_{a2} = 10.3$)、 $\text{H}_3\text{PO}_4 \sim \text{NaH}_2\text{PO}_4$ ($\text{p}K_{a1} = 2.1$)、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \sim \text{Na}_2\text{HPO}_4$ ($\text{p}K_{a2} = 7.2$)、 $\text{CH}_2\text{ClCOOH} \sim \text{CH}_2\text{ClCOONa}$ ($\text{p}K_a = 2.9$)、邻苯二甲酸~邻苯二甲酸氢钾 ($\text{p}K_{a1} = 3.0$)、 $\text{H}_3\text{BO}_3 \sim \text{NaH}_2\text{BO}_3$ ($\text{p}K_{a1} = 9.2$) 等。特殊需要时, 缓冲溶液中可以含有多种缓冲对。

缓冲溶液对化学、生物学等都具有重要意义。人体体液的 pH 值恒定在 7.4 左右, 其保证体系就含有多种缓冲对。

【例 13】设缓冲溶液的组成是 1.0mol/L NH_3 和 1.0mol/L NH_4Cl 。将 1.0ml 1.0mol/L NaOH 加入 50ml 缓冲溶液中, 计算引起的 pH 值变化。

解: 原溶液的 pH 值为 9.26。现

$$[\text{OH}^-] = K_b [\text{NH}_3]/[\text{NH}_4^+] = 1.8 \times 10^{-5} \times (51/49) = 1.9 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

pH=14-pOH=9.28。变化极微小。

第五节 多元酸的多级电离

多元酸在溶液中都是分级电离的。如氢硫酸:



无机酸两级电离常数间最常见的是相差 5 次方 (有机酸未必)。因此后级电离与前级电离不可比。从已带负电荷的离子中再电离出 H^+ 不容易, 加上同离子效应, 一级电离抑制了二级