



技师学校规划教材

无机化学

WUJI HUAXUE

张健 ● 主 编
陈勇 李华 ● 副主编
李怀亮 ● 主 审



化学工业出版社

技师学校规划教材

无机化学

张 健 主编
陈 勇 李 华 副主编
李怀亮 主审



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书是根据《技师学院专业目录及教学计划汇编》并结合技师学院培养目标编写而成的, 主要内容
包括化学反应速率与化学平衡、电解质溶液、氧化还原反应与电化学、原子结构和元素周期律、配位化
合物、重要的非金属元素及其化合物、重要的金属元素及其化合物以及培养学生操作技能的 10 个实验。
为方便学生自学, 每章开始设有“学习目标”, 章后有“本章小结”及有关习题, 并附有答案, 有利于
学生对所学知识的巩固和综合能力的培养。

本书可作为技师学院化工工艺、化学检验与工业分析专业及其他相关专业的教材, 也可作为其他相
关专业和职工培训及工人自学等用书。

图书在版编目 (CIP) 数据

无机化学/张健主编. —北京: 化学工业出版社,
2010.7

技师学校规划教材

ISBN 978-7-122-08761-4

I. 无… II. 张… III. 无机化学-教材 IV.
O61

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 105253 号

责任编辑: 陈有华 旷英姿
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 刘志茹
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装: 北京市白帆印务有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张 9½ 彩插 1 字数 219 千字 2010 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 18.00 元

版权所有 违者必究

前 言

本书是根据《技师学院专业目录及教学计划汇编》并结合技师学院培养目标编写而成的，适合技师学院及各类培养中高级技能人才的学校和单位选用，可作为技师学校和高级技工学校化工工艺、化学检验与工业分析专业及其他相关专业的教材，也可作为其他相关专业和职工培训及工人自学等用书。

随着中国先进生产力的迅速提升与发展，社会对高技能人才尤其是技师需求的呼声越来越高。如何培养技师适应先进生产力的发展要求，责无旁贷地落在了技师学院的肩上。而现行职业教育已不能满足现代社会发展对教育的功能要求，传统课程的教学模式已不能适应职业教育的要求。职业院校要以培养学生的职业能力为导向，以现代课程理论为指导，强调理论知识以“必需、够用”为度，加强教学内容的针对性和实用性。根据以上原则，编者按照无机化学教学大纲，在保证为专业课服务的基础上，对无机化学原理部分进行了精选，难度有所降低，将无机化学理论知识与实验两者结合起来，重点掌握基本概念，强化知识的应用与训练，以提高学生的实际操作技能，突出“做中学、做中教”的职业教育特点，以适应新形势下对无机化学的教学要求。

本教材内容包括化学反应速率与化学平衡、电解质溶液、氧化还原反应与电化学、原子结构和元素周期律、配位化合物、重要的非金属元素及其化合物、重要的金属元素及其化合物以及培养学生操作技能的相关实验。为方便学生自学，每章开始设有“学习目标”，章后有“本章小结”及有关习题，并附有答案，有利于学生对所学知识的巩固和综合能力的培养。

本书由张健主编，陈勇、李华副主编，李怀亮主审。全书由张健统稿整理。其中李华编写第一章，陈勇编写第二章，仇文卿编写第三章，张健、苗菁编写第四、五章，张健、杨明明编写第六、七章，李登玉编写第八章，参加本教材审稿及帮助指导工作的有刘爱德、蒋邦彦、亓相云、王宏祥、丁海波、李厚强、胡晓秋、吴宏领等老师。在编写过程中参考了部分已出版的教材，从中得到不少有益的启发，在此对相关作者表示衷心的感谢。

限于编者水平有限，书中难免有不妥之处，敬请同行和广大读者批评指正。

编者
2010 年 4 月

目 录

第一章 化学反应速率与化学平衡	1
第一节 化学反应速率	1
第二节 影响化学反应速率的因素	2
一、浓度对化学反应速率的影响及质量作用定律	2
二、温度对化学反应速率的影响	3
三、压力对反应速率的影响	4
四、催化剂对化学反应速率的影响	4
第三节 化学平衡	5
一、可逆反应与化学平衡	5
二、化学平衡常数	6
三、化学平衡常数的计算和应用	8
第四节 化学平衡的移动	9
一、浓度对化学平衡移动的影响	10
二、温度对化学平衡移动的影响	10
三、压力对化学平衡移动的影响	11
四、催化剂与化学平衡	11
五、勒夏特列原理	11
六、化学平衡移动原理在工业生产中的应用	12
本章小结	12
思考与练习	13
第二章 电解质溶液	15
第一节 强电解质和弱电解质	15
一、电解质和非电解质	15
二、电解质的电离	15
三、强电解质和弱电解质	15
第二节 弱电解质的电离平衡	17
一、电离平衡与电离平衡常数	17
二、电离度	17
三、离子方程式	18
第三节 溶液的酸碱性	19
一、水的离子积常数	19
二、溶液的酸碱性与 pH	19
三、酸碱指示剂	21
第四节 盐类水解	21

一、强碱弱酸盐溶液	21
二、强酸弱碱盐溶液	22
三、弱酸弱碱盐溶液	22
四、强酸强碱盐溶液	23
第五节 缓冲溶液	23
一、同离子效应	23
二、缓冲溶液	23
三、缓冲溶液应用	25
第六节 沉淀-溶解平衡	25
一、溶度积	26
二、溶度积与溶解度的相互转换	26
三、沉淀的生成和溶解	27
四、沉淀反应的某些应用	27
本章小结	27
思考与练习	29
第三章 氧化还原反应与电化学	30
第一节 氧化还原反应	30
一、氧化还原反应的本质	30
二、氧化剂与还原剂	31
三、氧化还原反应方程式的配平	31
第二节 原电池	33
一、原电池装置	33
二、原电池装置的表示方法	34
第三节 电解	34
一、电解与电解装置	34
二、电解的应用	36
第四节 电极电势	36
一、电极电势的概念	36
二、电极电势的应用	38
第五节 金属的腐蚀及防护	39
一、金属的腐蚀	39
二、金属的防护	41
本章小结	41
思考与练习	42
第四章 原子结构和元素周期律	44
第一节 原子结构	44
一、电子的发现	44
二、原子的组成	44
三、同位素	45

第二节 核外电子运动状态	46
一、电子云	46
二、核外电子运动状态的描述	46
第三节 原子核外电子排布	48
一、核外电子排布规律	48
二、周期中各元素原子的电子层结构	48
三、原子电子层结构与元素周期表的关系	48
第四节 原子结构与元素性质的关系	50
一、原子半径	50
二、电离能	50
三、电子亲和能	52
四、电负性	52
五、元素的金属性和非金属性	53
六、氧化态	53
第五节 分子结构和晶体结构	53
一、分子间力和分子晶体	54
二、离子键和离子晶体	55
三、金属键与金属晶体	56
四、原子晶体	56
本章小结	56
思考与练习	58
 第五章 配位化合物	 59
第一节 配位化合物的基本概念	59
一、配位化合物的定义	59
二、配位化合物的组成	59
三、配位化合物的命名	60
第二节 配位化合物的稳定性	61
一、配位化合物的稳定常数	61
二、配位平衡的移动	62
三、配位化合物稳定常数的应用	63
第三节 配位化合物的应用	64
本章小结	65
思考与练习	66
 第六章 重要的非金属元素及其化合物	 67
第一节 卤素及其化合物	67
一、卤素的通性	67
二、卤素单质及其重要化合物	68
三、拟卤素	71
第二节 氧族元素及其化合物	71

一、氧族元素的通性	71
二、氧、臭氧、过氧化氢	72
三、硫及其重要化合物	74
第三节 氮族元素及其化合物	76
一、氮族元素的通性	76
二、氮及其重要化合物	76
三、磷及其重要化合物	80
第四节 碳族元素及其化合物	82
一、碳族元素的通性	82
二、碳族元素的单质及其重要化合物	83
第五节 其他常见的非金属元素及其化合物	85
一、硼及其重要化合物	85
二、稀有气体	87
本章小结	88
思考与练习	89
 第七章 重要的金属元素及其化合物	91
第一节 碱金属和碱土金属	91
一、碱金属和碱土金属的通性	91
二、碱金属单质及其重要化合物	92
三、碱土金属单质及其重要化合物	95
第二节 铝、锡、铅及其化合物	98
一、铝及其重要化合物	98
二、锡、铅及其重要化合物	100
第三节 铜、锌副族及其化合物	103
一、铜及其重要化合物	103
二、锌、镉、汞及其重要化合物	105
三、银及其重要化合物	107
第四节 铬、锰、铁、钴、镍及其化合物	108
一、铬及其化合物	108
二、锰及其化合物	111
三、铁、钴、镍及其化合物	113
本章小结	116
思考与练习	117
 第八章 实验	119
实验一 酸碱滴定	119
实验二 化学反应速率与化学平衡	120
实验三 电离平衡和沉淀反应	122
实验四 纯水的制备	123
实验五 氧化还原反应	126

实验六	配位化合物的生成和性质	127
实验七	物质鉴别及混合离子的分离鉴定	129
实验八	用废电池的锌皮制备硫酸锌	130
实验九	牛奶酸度和钙含量的测定	132
实验十	给定阳离子范围未知混合液分析 (设计实验)	133
附录		134
附录一	弱酸弱碱在水中的电离常数	134
附录二	难溶电解质的溶度积常数	135
附录三	标准电极电势表 (25℃)	136
附录四	配位化合物的稳定常数	139
习题参考答案		140
参考文献		141

元素周期表

第一章 化学反应速率与化学平衡

学习目标

1. 了解化学反应速率的概念及表示方法。
2. 掌握浓度、压力、温度和催化剂等对化学反应速率的影响和质量作用定律。
3. 理解可逆反应与化学平衡、化学平衡常数的意义，掌握有关化学平衡的计算。
4. 掌握化学平衡移动的原理及其在实际生产中的应用。

研究化学反应时，我们最关心两个问题：一是化学反应进行的快慢，即化学反应速率问题；二是反应进行的完全程度即化学平衡问题。显然在化工生产中若能使反应速率加快，又能使反应进行程度接近完全，就可以又快又多地生产出产品来，提高生产效率；而对于那些对人类危害甚大的化学反应，如金属腐蚀、塑料、橡胶老化等，若能采取适当的方法有效地降低反应速率和反应进行的完全程度，就可以尽可能地抑制不利反应的发生和进行。这两个问题直接关系到产品的产量、质量以及设备的使用寿命，因此必须研究化学反应速率和化学平衡的规律，以便运用这些规律控制化学反应，更好地为生产和科学实验服务。

第一节 化学反应速率

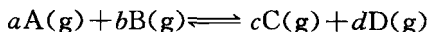
研究化学反应的结果表明，各种化学反应的速率有很大差别。有的反应瞬间完成，如火药爆炸、中和反应和沉淀反应；有的反应进行得很慢，如氢气和氧气常温下化合成水、金属腐蚀、橡胶和塑料的老化，需要很长时间才能观察到它的变化；煤和石油的形成则需要经过几十万年的时间。另外，即使是同一反应在不同的条件下，反应快慢也不相同。

化学反应速率是用来衡量化学反应进行快慢的物理量，符号为“ v ”。通常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示，其表达式为：

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

浓度的单位用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，时间的单位是根据具体反应进行的快慢用秒 (s)、分 (min) 或小时 (h) 表示。所以化学反应速率的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

对于任一反应：



平均速率用反应物浓度变化量表示为：

$$v(\text{A}) = -\frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t} \quad v(\text{B}) = -\frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t}$$

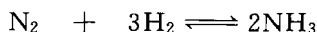
若以生成物浓度变化量表示, 则为:

$$v(\text{C}) = \frac{\Delta c(\text{C})}{\Delta t} \quad v(\text{D}) = \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}$$

当用反应物表示化学反应速率时, 由于反应物浓度减少, 其变化为负值, 为使反应速率为正值, 通常在浓度变化符号前加一负号。

【例 1-1】 在一定条件下, 由 N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应为 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, 在 t 时刻 $[\text{N}_2] = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2] = 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。3min 后测得 $[\text{N}_2] = 0.7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{H}_2] = 2.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_3] = 0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求该反应的反应速率。

解



起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 1 3 0

3min 后浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.7 2.1 0.6

当以 N_2 的浓度变化来表示时, 反应速率为:

$$v(\text{N}_2) = -\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = -\frac{0.7-1}{3-0} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

以 H_2 的浓度变化来表示时, 反应速率为:

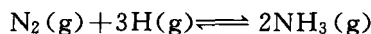
$$v(\text{H}_2) = -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{\Delta t} = -\frac{2.1-3}{3-0} = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

以 NH_3 的浓度变化来表示时, 反应速率为:

$$v(\text{NH}_3) = \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{\Delta t} = \frac{0.6-0}{3-0} = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

上述计算说明, 同一反应的反应速率, 当用不同物质的浓度变化来表示时, 数值是不同的。在化学反应中, 由于各物质是按化学反应方程式的定量关系反应, 因此, 在以各物质浓度表示的反应速率之间也存在一定的数量关系, 化学反应速率之比等于化学方程式中的化学计量数之比。所以, 同一反应用不同物质表示的化学反应速率之间是可以相互换算。

对于反应



$$v(\text{N}_2) = \frac{1}{3}v(\text{H}_2) = \frac{1}{2}v(\text{NH}_3)$$

一个反应的速率不是固定不变的, 对一般的反应来说, 反应速率随着反应物浓度的降低而不断减慢。因此反应速率公式表示的速率是一段时间内的平均速率, 不同时刻反应速率不同。

第二节 影响化学反应速率的因素

一、浓度对化学反应速率的影响及质量作用定律

大量实验表明, 在一定温度下, 增加反应物的浓度可以加快反应速率。这个结论可以用活化分子概念加以解释。在一定的温度下, 对某一化学反应来说, 反应物的活化分子百分数是一定的。而且单位体积内反应物的活化分子数和反应物分子总数 (即反应浓度) 又成正比。所以当增加反应物浓度时单位体积内的活化分子数也必然相应地增多, 从而增加了单位时间内反应物分子间的有效碰撞次数, 导致反应速率加快。

1. 基元反应和非基元反应

实验表明,绝大多数反应并不是简单地一步就能完成,而是分步进行的。一步能完成的反应称为基元反应。但真正的基元反应并不多,大多数反应为非基元反应。

2. 质量作用定律

1863年,挪威化学家古尔德堡(Guldberg)和瓦格(Waage)在实验的基础上提出了质量作用定律:基元反应的化学反应速率与各反应物浓度系数次方的乘积成正比,质量作用定律又称为经验速率方程式。

例如,在一定温度下,下列基元反应: $m\text{A}+n\text{B}\longrightarrow p\text{C}+q\text{D}$

则质量作用定律表达式为 $v=k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$

式中 v ——反应的瞬时速率;

k ——反应的速率常数;

m ——反应式中A物质的化学计量系数;

n ——反应式中B物质的化学计量系数。

应用质量作用定律要注意以下几个问题。

① 质量作用定律只适用于基元反应,一般不适用于非基元反应。

② 稀溶液中溶剂参与的反应,其速率方程不必标出溶剂的浓度。

③ 对于具有一定表面积固体或纯液体参加的多相反应,其反应速率与固体或纯液体的量(或浓度)无关。

二、温度对化学反应速率的影响

温度是影响化学反应速率的重要因素之一,对于大多数反应来说,温度升高反应速率随之加快。根据实验结果可以发现温度每升高 10°C ,化学反应速率加快 $2\sim 4$ 倍。这是一条近似规律。

温度升高使化学反应加快的原因可以从两个方面来理解:一方面,温度升高时,分子热运动加快,单位时间内分子间的有效碰撞次数增加,使反应速率加快。但是,这不是主要原因,因为根据气体分子运动论计算,温度每升高 10°C ,碰撞次数仅增加 2% 左右,实际上反应速率要增加 $2\sim 4$ 倍,比 2% 大得多。所以更主要的原因是因为温度升高使一些能量较低的分子获得了能量,从而成为活化分子,增加了反应物中活化分子数,因而大大加快了反应速率。

化学反应发生的必要条件是反应物的粒子间要发生碰撞。如果反应物的分子间互不接触,就谈不上发生化学反应,但不是分子间的每一次碰撞都能发生化学反应。以气体间的反应来说,气体分子是以极大的速率向各个方向做不规则运动,气体分子在单位时间内的碰撞次数是一个大得惊人的数字,若每一次碰撞都能发生反应,那么一切反应都能瞬间完成。例如 $[\text{HI}]=10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$,在 500°C 时,1L容器内碰撞次数可高达 $3.5\times 10^{28}\text{次}\cdot\text{s}^{-1}$,但实验证明,此反应速率仅为 $1.2\times 10^{-8}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。这说明在反应物分子发生亿万次碰撞中,只有极少数次发生反应。这种能发生反应的碰撞称为有效碰撞,而把发生有效碰撞的分子称为活化分子。单位体积内活化分子数占分子总数的百分比称为活化分子百分数。

有效碰撞包含两种含义:一是分子碰撞的取向对头与否,碰撞的方向不对头为非有效碰撞,如图1-1(a)中没发生反应,而图1-1(b)中则发生了有效碰撞;二是视分子碰撞时的能量关系,碰撞时双方的动量不足不能发生有效碰撞。

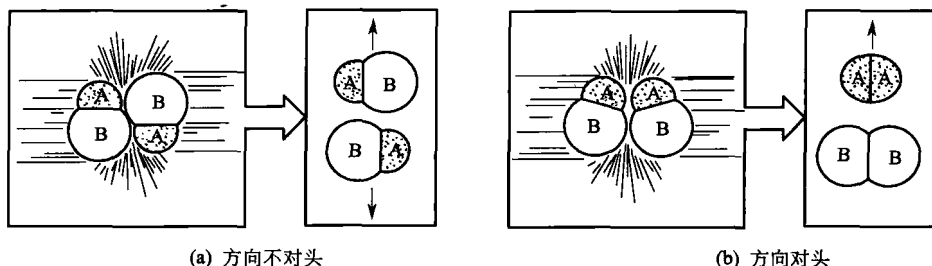


图 1-1 碰撞取向与化学反应发生的关系

物质内部蕴藏着化学能，在一定的温度下，具有一定的平均能量 $E_{\text{平均}}$ ，但也有少数分子具有比这平均能量更高或更低的能量。设活化分子具有的最低能量为 E_1 ，它与分子的平均能量 $E_{\text{平均}}$ 之差称为活化能。也可以看成把平均能量的分子变成活化分子所需要的最低能量称活化能。

反应热与正逆反应的活化能有关，设正反应的活化能为 E_{a1} ，逆反应的活化能为 E_{a2} 。如图 1-2 中， $E_{a1} - E_{a2} > 0$ 为放热反应，如图 1-3 中， $E_{a1} - E_{a2} < 0$ 为吸热反应。在化学反应中，反应的活化能越低，则在一定温度下活化分子数越多，有效碰撞次数也越多，反应速率就越快。反之，活化能越高，反应速率也就越慢。

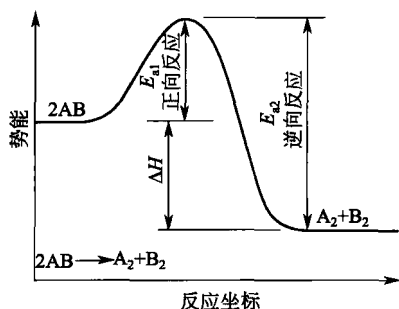


图 1-2 放热反应示意图

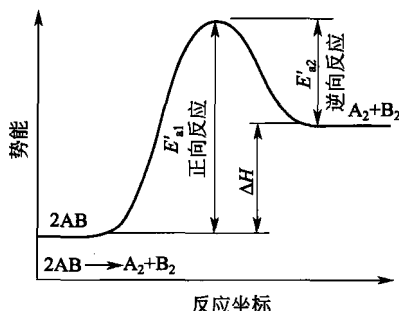


图 1-3 吸热反应示意图

三、压力对反应速率的影响

对于有气体参与的化学反应，其他条件不变时（除体积），增大压强，即体积减小，反应物浓度增大，单位体积内活化分子数增多，单位时间内有效碰撞次数增加，反应速率加快；反之则减小。

四、催化剂对化学反应速率的影响

在化学反应中，能显著改变化学反应速率而本身在反应前后的组成、数量和化学性质保持不变的物质叫催化剂。凡能加快反应速率的叫正催化剂；能减慢反应速率的叫负催化剂。通常所说的催化剂一般是指正催化剂，常常把负催化剂叫阻化剂或抑制剂。催化剂改变化学反应速率的作用叫催化作用。

催化剂能显著地加快反应速率，是由于它能使反应的活化能显著降低，增加了活化分子百分数，从而使活化分子数迅速增加，反应速率随之加快。如图 1-4 所示。

催化剂只能改变反应的历程，增大反应速率，不能使不发生反应的物质间起反应，不能改变反应体系的始态和终态，它只是同等程度地降低了正、逆反应的活化能，即同等程

度地改变了正、逆反应的反应速率。

催化剂具有严格的选择性,不同反应要求不同的催化剂,如 H_2 和 O_2 化合生成水的反应可用钨粉作催化剂; SO_2 制取 SO_3 的过程需要用 V_2O_5 作催化剂。另外,相同的反应使用不同的催化剂,会得到不同的产物。催化剂的这种选择性,在化工生产中的意义特别重大。生产中,往往一种新型催化剂的出现,能引起生产的巨大变革。目前关于酶催化剂的研究,取得了很大进展,现已发现,有的酶催化剂比非酶催化剂提高反应速率达十几万倍。其催化作用的特点是具有高度的专一性、高度的催化效率、高度不稳定性及活性可调性。

在使用催化剂的反应中,微量杂质常常会使催化剂的催化活性大大降低甚至丧失,这种现象称为催化剂中毒。因此,在使用催化剂的反应中,必须保持原料的纯净,防止催化剂中毒。

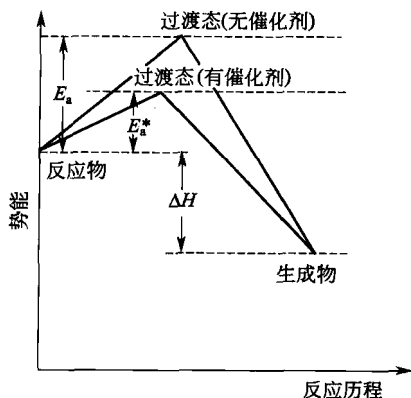


图 1-4 催化剂降低活化能示意图

第三节 化学平衡

化学反应其实用价值的大小不仅取决于反应速率,更取决于反应进行的程度。不同的反应进行的程度是不同的,有一些可以进行到底,然而大多数化学反应进行到一定程度即达到平衡状态。在化工生产中只有反应速率快、原料能最大限度转化为产物的反应,才能保证最好的经济效益。因此研究化学平衡问题,显得特别重要。

一、可逆反应与化学平衡

如果一个反应在同一条件下,既能向正反应方向进行又能向逆反应方向进行,这样的反应叫做可逆反应。可逆反应符号为“ $\rightleftharpoons$ ”。例如 SO_2 与 O_2 在催化剂的作用下反应生成 SO_3 , 同样条件下 SO_3 也可以分解为 SO_2 和 O_2 。其反应式为: $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 。

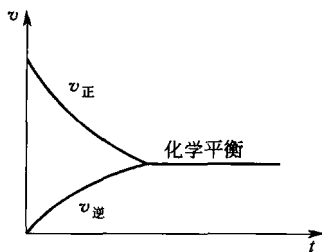


图 1-5 化学平衡状态示意图

通常把从左向右进行的反应称为正反应,从右向左进行的反应称为逆反应。一定温度下,密闭容器中,当可逆反应的正反应速率和逆反应速率相等时,体系所处的状态叫做化学平衡,如图 1-5 所示。

化学平衡的特征如下:

(1) “等”——处于密闭体系的可逆反应,化学平衡状态建立的条件是正反应速率和逆反应速率相等。即 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$ 。这是可逆反应达到平衡状态的重要标志。

(2) “定”——当一定条件下可逆反应一旦达到平衡状态(可逆反应进行到最大程度)时,在平衡体系的混合物中,各组成成分的含量(即反应物与生成物的物质的量、物质的量浓度、质量分数、体积分数等)保持一定(即不随时间的改变而改变)。这是判断体系是否处于化学平衡状态的重要依据。

(3) “动”——指定化学反应已达化学平衡状态时,反应并没有停止,实际上正反应

与逆反应始终在进行,且正反应速率等于逆反应速率,所以化学平衡状态是动态平衡状态。

(4) “变”——任何化学平衡状态均是暂时的、相对的、有条件的(与浓度、压力、温度等有关),一旦条件改变原平衡发生变化,在新的条件下建立新的平衡。化学平衡与达到平衡的过程无关(化学平衡状态既可从正反应方向开始达到平衡,也可以从逆反应方向开始达到平衡)。

二、化学平衡常数

1. 实验平衡常数

如一可逆反应: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$

当反应达到平衡时,体系中各物质的分压不再变化。例如,1200℃时,在密闭容器中分别加入不同比例的 CO_2 、 H_2 、 CO 和 H_2O 的混合气体,其实验有关数据见表 1-1。

表 1-1 实验有关数据

实验编号	物质的起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				$\frac{c(\text{CO})c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2)c(\text{H}_2)}$
	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	
1	1	1	0	0	0.4	0.4	0.6	0.6	2.25
2	1	2	0	0	2.2	0.122	0.78	0.78	2.26
3	1	1	0.1	0	0.41	0.41	0.69	0.59	2.42
4	0	0	0	2	0.82	0.82	1.18	1.18	2.07

由表 1-1 中的数据可以得出以下结论。

当温度一定时,无论 CO_2 和 H_2 的起始浓度如何,上述可逆反应达到平衡时生成物浓度的乘积与反应物浓度的乘积之比近似相等。对于任一可逆反应:



在一定温度下达到平衡时,各生成物平衡浓度幂的乘积与反应物平衡浓度幂的乘积之比为一常数,这就是实验平衡常数 K 。

$$K_c = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad (1-1)$$

在一定温度下,不论起始浓度如何,也不管反应从哪个方向开始进行,达到平衡状态时,上述关系总是成立的。

对于有气体参加的反应,由于温度一定时,气体的压力与浓度成正比,所以也可以用平衡时气体的分压来代替气体物质的浓度,上式可写成

$$K_p = \frac{p^c(\text{C}) p^d(\text{D})}{p^a(\text{A}) p^b(\text{B})} \quad (1-2)$$

实验平衡常数是有单位的,其单位取决于生成物与反应物的化学计量系数之差,即 K_c 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{\Delta n}$, K_p 的单位为 $(\text{Pa})^{\Delta n}$, 其中

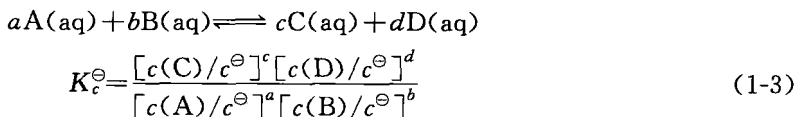
$$\Delta n = (c + d) - (a + b)$$

一般在使用平衡常数 K 时只给出数值而不标出单位。 K 值越大表示反应愈完全。

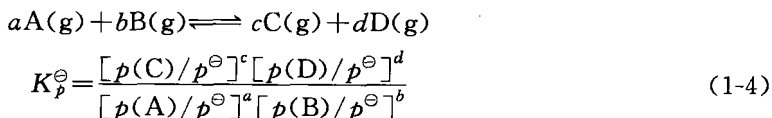
2. 标准平衡常数

标准平衡常数 $K^\ominus$ 是根据标准热力学函数计算得来的,又称为热力学平衡常数。热力学上规定平衡常数表达式中有关物质的浓度(或分压)都要分别除以其标准状态。溶液的标准状态 $c^\ominus$ 为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 气体分压的标准状态 $p^\ominus$ 为 101325Pa 。

对于反应



对于反应



$K^\ominus$ 是无量纲常数, 没有浓度平衡常数和压力平衡常数之分。为了简化书写一般用“[]”表示物质的相对浓度或相对压力。

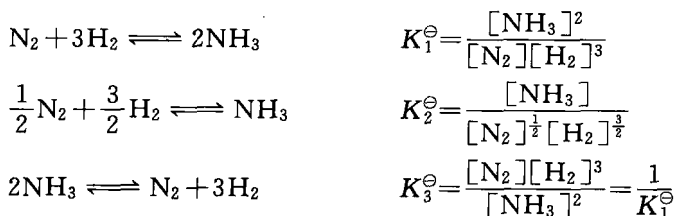
$$B \text{ 的相对浓度 } [B] = \frac{c(B)}{c^\ominus} \quad B \text{ 气体的相对分压 } [p(B)] = \frac{p(B)}{p^\ominus}$$

这样, 式(1-3) 和式(1-4) 可分别简写成

$$K^\ominus = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad \text{或} \quad K^\ominus = \frac{[p(C)]^c [p(D)]^d}{[p(A)]^a [p(B)]^b}$$

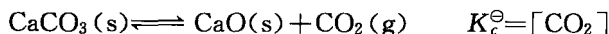
3. 书写和应用平衡常数时应注意的事项

① 在给定温度下, 对同一反应, 化学平衡常数表达式和数值决定于反应方程式的书写形式。例如, 合成氨反应:

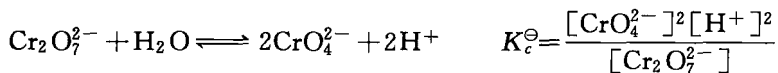


要注意不同反应方程式所对应的平衡常数不相同。

② 有固体或纯液体参加的可逆反应, 固体或纯液体的浓度可以看作常数, 不必写进平衡常数表达式中。例如:

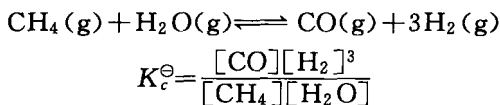


③ 稀溶液中进行的反应, 如果反应式中有水出现, 水的浓度不应写入平衡常数关系式中。例如:

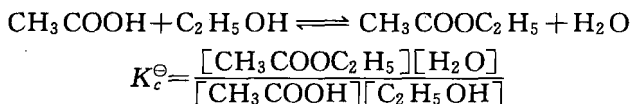


如果反应中有气相水或在非水溶剂中的反应有水生成 (或有水参与), 水的浓度就必须写入平衡常数关系式中。例如:

气相反应



非水溶剂反应



④ 对于气体反应，平衡常数 K 也可用 K_p 表示。 K_p 是用各物质的平衡分压表示的平衡常数。如： $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 的 K_p 可以表示为：

$$K_p^\ominus = \frac{[p(\text{SO}_3)]^2}{[p(\text{SO}_2)]^2 [p(\text{O}_2)]}$$

$K_c^\ominus$ 与 $K_p^\ominus$ 之间的关系式为：

$$K_c^\ominus = K_p^\ominus (RT)^{\Delta n}$$

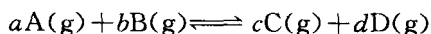
式中， Δn 为反应前后气体计量系数之差， $\Delta n = 0$ （即反应前后气体分子总数相等）时， $K_c^\ominus = K_p^\ominus$ 。

⑤ 如果某个反应可以表示为两个或多个反应总和，则总反应的平衡常数等于各分步反应的平衡常数的乘积。

4. 平衡常数的意义

(1) 平衡常数 (K) 它是衡量反应进行程度的一个特征常数，在一定温度下，每一个化学平衡都有自己的特征平衡常数。 K 值越大，表示反应进行的程度越大，即反应进行得越完全；反之， K 值越小，反应进行得越不完全。平衡常数 K 只与温度有关，不随浓度而改变。

(2) 浓度商的判断 对于任一可逆反应：



在某一时刻系统是否处于平衡状态？如果处于非平衡状态，则反应的方向如何？浓度商可以解决这些问题。在一定温度下，对于任一可逆反应（包括平衡状态和非平衡状态），其各物质的浓度或分压按照平衡常数表达式列出，即得到浓度商 Q ，其表达式为：

$$Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b} \quad \text{或} \quad Q = \frac{[p(\text{C})]^c [p(\text{D})]^d}{[p(\text{A})]^a [p(\text{B})]^b}$$

① 当 $Q < K$ 时，系统处于不平衡状态，反应将向正方向进行，直到达到平衡状态。

② 当 $Q > K$ 时，系统处于不平衡状态，反应将向逆方向进行，直到达到平衡状态。

③ 当 $Q = K$ 时，系统处于平衡状态，正逆反应都达到最大限度。

Q 和 K 的表达式形式虽然相同，但两者的概念不同。 Q 表达式中各物质的浓度是任意状态下的浓度，其商值是任意的；而 K 表达式中各物质的浓度是平衡时的浓度，其商值在一定温度下是一个常数。

三、化学平衡常数的计算和应用

某一化学反应的平衡常数值，可以通过实验测得。当已知平衡时各物质的浓度时，就可以计算出平衡常数 K_c ；反之利用 K_c 或 K_p ，也可以求出在平衡时各物质的平衡浓度，以及反应物的平衡转化率或产物的最大生成量。

平衡转化率是指平衡时已转化了的反应物的量与转化前反应物的总量之比，通常用 α 表示。

$$\alpha = \frac{\text{平衡时已转化的反应物的量}}{\text{反应物的总量}} \times 100\% = \frac{\text{起始浓度} - \text{平衡浓度}}{\text{起始浓度}} \times 100\%$$

平衡转化率越大，表示反应向正反应方向进行的程度越大。平衡常数和平衡转化率都可以反映反应进行的程度，但平衡常数与系统的起始状态无关，只与反应的温度有关；而平衡转化率除了与反应的温度有关外，还与系统的起始状态有关，使用时必须指明是哪种反应物的转化率，反应物不同，转化率的数值不同。

【例 1-2】某温度下，反应 $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{M} + \text{N}$ 在溶液中进行，平衡时各物质的浓度为：