

国家示范性高职院校建设项目成果系列

HUAXUE ZONGHE WUJI HUAXUE

化学综合 ——无机化学

主 编 危 晴 副主编 刘俊英 甄志超



中国轻工业出版社

国家示范性高职院校建设项目成果系列

化学综合——无机化学

主 编 危 晴

副主编 刘俊英 甄志超



 中国轻工业出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

化学综合. 无机化学/危晴主编. —北京: 中国
轻工业出版社, 2011. 9

国家示范性高职院校建设项目成果系列

ISBN 978-7-5019-8360-5

I. ①化… II. ①危… III. ①无机化学—高等职业教
育—教材 IV. ①06

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 151620 号

责任编辑: 李 佳

策划编辑: 李亦兵

责任终审: 滕炎福

封面设计: 锋尚设计

版式设计: 王超男

责任校对: 吴大鹏

责任监印: 张 可

出版发行: 中国轻工业出版社 (北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 河北高碑店市德裕顺印刷有限责任公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2011 年 9 月第 1 版第 1 次印刷

开 本: 720 × 1000 1/16 印张: 13.25

字 数: 272 千字

书 号: ISBN 978-7-5019-8360-5 定价: 26.00 元

邮购电话: 010-65241695 传真: 65128352

发行电话: 010-85119835 85119793 传真: 85113293

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社邮购联系调换

100085J2X101ZBW

前 言

在高等职业教育课程改革中,基础课的改革对专业课程改革起着重要作用。为了探索提高基础课课程质量的方法,以求为专业课课程改革打下坚实基础,多年来,我们一直致力于高职教育的人才培养模式、课程模式、教学模式、学习模式的研究。经过多年的理论研究和实践探索,形成了“基于行动导向基础化学项目课程新模式”,为培养具有专业基本知识和实践技能,能在生产、检验、流通等专业领域中从事相应工作的高职层次技能型人才奠定基础。

《化学综合》就是基于上述考虑的教材尝试,全套教材分无机化学、有机化学、分析化学三册,既内容上各自独立又思想上一脉相承。全套教材编写宗旨是理论联系实际,突出高职特色。即以企业需求为导向,吸纳行业的新知识、新技术和新方法,理论知识以实验项目为中心,围绕项目任务展开学习,内容深度以“必需”、“够用”为原则。实验项目以本课程经典实验和有助于帮助理解理论知识的实验项目为选择依据,方法采用最新国家标准检测方法,涉及化工、食品、医药、环保等领域。

本书共分为两个部分,第一部分是学习单元,重点介绍化学反应速率和化学平衡、电解质溶液和沉淀-溶解平衡、原子结构和元素周期系及分子结构、氧化还原反应、配位化合物、非金属元素、过渡族主要元素。为引导学生进行有效学习,在每个学习单元前,列出了要掌握的知识点、技能点,帮助学生自主学习;学习单元中分必备知识与拓展知识,以方便教师和学生自主把握学习深浅;为便于学生自测学习效果,在每个学习单元后面附有相应的习题并在书后附有答案。第二部分是实验单元,共列出12个针对性强、操作简便、实验效果好的实验为实训项目,内容涉及面广,有利于拓展学生的知识面。

本教材主要编写人员有:北京电子科技职业学院危晴、刘俊英、甄志超。

为了使本教材适应行业发展及高职高专教育需要,编写参考了国内外先进的职业教育教材,并结合编者在国家示范性高职院校建设教改实践中的经验进行编写,但由于编者水平有限,难免会有疏漏与不当之处,恳请广大读者批评指正。

编者

2011年6月

目 录

1	学习单元一 化学反应速率和化学平衡
1	学习目标
1	必备知识
1	一、化学反应速率
2	二、影响化学反应速率的因素
3	三、可逆反应的化学平衡
6	四、化学平衡的移动
7	拓展知识
7	反应的速率方程
8	习题
11	学习单元二 电解质溶液和沉淀 - 溶解平衡
11	学习目标
11	必备知识
11	一、电解质溶液
13	二、酸碱电离平衡
16	三、盐类的水解
19	四、缓冲溶液
21	五、难溶电解质的沉淀 - 溶解平衡
24	拓展知识
24	一、溶液的通性
26	二、缓冲溶液 pH 的计算
29	习题
31	学习单元三 原子结构和元素周期系及分子结构
31	学习目标
31	必备知识
31	一、核外电子运动状态的近代描述
36	二、原子核外电子排布和元素周期表
45	三、化学键
54	四、分子间作用力

59	拓展知识
59	一、氢原子的玻尔模型
60	二、电子的波粒二象性
61	三、波函数
62	习题
65	学习单元四 氧化还原反应
65	学习目标
65	必备知识
65	一、氧化还原反应方程式的配平
68	二、电极电势
73	三、电极电势的影响因素
74	四、电极电势的应用
79	拓展知识
79	电极电势的相关计算
80	习题
83	学习单元五 配位化合物
83	学习目标
83	必备知识
83	一、配合物的基本知识
87	二、配位平衡
89	拓展知识
89	一、配合物的价键理论
94	二、配位平衡的计算
96	习题
99	学习单元六 非金属元素
99	学习目标
99	必备知识
99	一、概述
101	二、卤族元素

105	三、氧族元素
111	四、氮族元素
117	五、碳族元素
121	六、硼元素及其化合物
121	习题
124	学习单元七 过渡族主要元素
124	学习目标
124	必备知识
124	一、铬、锰、铁
140	二、铜、银、汞
144	习题
147	实验单元
147	实验一 无机化学实验基本操作
152	实验二 溶液的配制
154	实验三 化学反应速率和化学平衡
157	实验四 醋酸的电离度和电离常数的测定
158	实验五 电离平衡和沉淀-溶解平衡
161	实验六 氧化还原反应
164	实验七 配合物的生成和性质
167	实验八 非金属元素的性质(一)——卤素与氧族元素
171	实验九 非金属元素的性质(二)——氮、磷、碳、硅、硼
175	实验十 粗盐的提纯
177	实验十一 铬、锰、铁
180	实验十二 铜、银和汞
183	附录一 酸碱的离解常数 (298.15K)
185	附录二 溶度积常数 (298.15K)
187	附录三 标准电极电势 (298.15K)
192	附录四 元素周期表
194	学习单元习题答案
202	参考文献

学习单元一 化学反应速率和化学平衡

学习目标

知识点：

1. 会求具体化学反应的化学反应速率以及转化率。
2. 会根据吕·查德原理判断化学平衡移动的方向。

技能点：

1. 能根据反应现象判断化学平衡移动的方向。
2. 能根据吕·查德原理给出实际生产中反应的合理反应条件。

必备知识

一、化学反应速率

1. 化学反应的平均速率

反应速率是指给定条件下反应物通过化学反应转化为产物的速率，即一定条件下，单位时间内某化学反应的反应物或生成物浓度的变化。对于均匀体系的恒容反应，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。

浓度单位常用 mol/L 表示，时间常用秒 (s)、分 (min)、小时 (h) 表示，化学反应速率单位可以表示为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 、 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 、 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{h})$ 。

化学反应速率又分为平均速率和瞬时速率（瞬间比率）两种表示方法。

平均速率表示为： $\bar{v} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$

平均速率用反应物或生成物表示都可以，实际工作中如何选择，往往取决于哪一种物质更易通过实验监测其浓度变化。对于一般的化学反应，平均速率表示满足下面的等式。

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons y\text{Y} + z\text{Z}$$
$$\bar{v} = -\frac{\Delta c_{\text{A}}}{a\Delta t} = -\frac{\Delta c_{\text{B}}}{b\Delta t} = \frac{\Delta c_{\text{Y}}}{y\Delta t} = \frac{\Delta c_{\text{Z}}}{z\Delta t}$$

2. 化学反应的瞬时速率

随着反应的进行,反应物的浓度不断减少,各时间段内反应的平衡速率在不断减小。如果将时间间隔取无限小,则平均速率的极限值即为在某时间反应的瞬时速率。图1-1中曲线上某一点的斜率,即为该时间反应的瞬时速率,由图中可以看出随着反应的进行瞬时速率在不断减小。

例如,对于反应 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (45°C),如图1-1所示:

$$v = -\frac{dc_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \bar{v}$$

当 $c_{\text{N}_2\text{O}_5} = 0.90 \text{ mol/L}$ 时,瞬时速率 $v = 5.4 \times 10^{-4} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$ 。

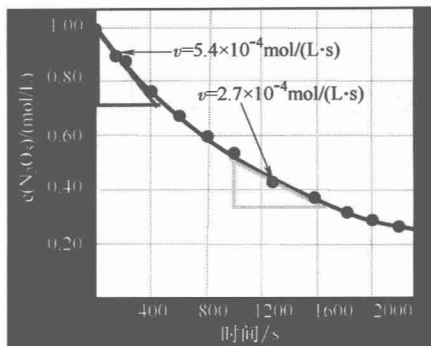


图1-1 N_2O_5 浓度随时间变化曲线

二、影响化学反应速率的因素

化学反应速率的大小取决于反应物本身的性质。此外,还受浓度、压力、温度、催化剂等外界条件的影响。

(一) 浓度对反应速率的影响

在硫代硫酸钠溶液中加入稀硫酸,将发生如下反应:



由于反应中有不溶于水的硫的生成,使溶液变浑浊。因此,反应的快慢可借助溶液中出现浑浊所需要的时间来量度和比较。实验结果表明,在其他条件不变的情况下,增加反应物的浓度,反应速率增加,反之,减少反应物的浓度,反应速率减小。

(二) 压力对反应速率的影响

对于有气态物质参加的反应,压力影响反应的反应速率。在一定温度时,增大压力,气态反应物的浓度增大,则反应速率增大;反之,降低压力,反应速率减小。

对于没有气体参加的反应,由于压力对反应物浓度的影响很小,所以当其他反应条件不变时,改变压力对反应速率没有影响。

(三) 温度对反应速率的影响

多数化学反应,无论是吸热还是放热反应,升高温度反应速率都会显著增加(只有少数反应例外,如 $2\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{NO}_2$, 温度升高,反应速率反而减小),例如,氢气与氧气在常温下几年也观察不到反应的迹象,但是当温度升高到 600°C ,反应即可迅速进行,甚至发生爆炸。

对多数反应来说, 温度升高 10°C , 反应速率大约增加到原来的 2~4 倍。

(四) 催化剂对反应速率的影响

大量实验结果证明使用催化剂可以改变化学反应的反应速率, 但催化剂本身在反应前后化学性质和数量并不发生变化。

加快反应速率的催化剂称为正催化剂, 减慢反应速率的催化剂称为负催化剂。可以根据具体的反应选择不同效应的催化剂。

综上所述, 许多实验和事实都证明, 对于同一个化学反应来说, 条件不同时, 反应速率会发生变化。除了上述影响因素外, 光、电磁波、溶剂的性质、反应物颗粒的大小、反应物之间的接触状况等都对反应速率有所影响。

三、可逆反应的化学平衡

(一) 化学平衡

1. 可逆反应和化学平衡

对于反应 $\text{HNO}_3 + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, 此反应只能向正反应方向进行。对于只能向一个方向进行的反应, 称为不可逆反应。

对于反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$, 此反应能向正、逆两个方向进行。对于同时能向正、逆两个方向进行的反应, 称为可逆反应。

可逆的化学反应进行到一定程度时 ($v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$), 各组分的浓度或分压不再随时间而改变, 化学反应达到平衡, 称为化学平衡。

2. 化学平衡的特点

(1) 平衡是动态的 系统各组分无限期保持恒定并不意味着正、逆反应的终止, 只不过朝两个方向进行的速率相等而已。如反应:



平衡时, CaCO_3 仍在不断分解为 CaO 和 CO_2 , CaO 和 CO_2 仍在不断形成 CaCO_3 (用放射性同位素 ^{14}C 标记法)。

(2) 到达平衡状态的途径是双向的 对上述反应, 不论从哪个方向进行都能到达同一平衡状态。温度一经确定, CO_2 的平衡压力也就确定, 在该压力下产生 CO_2 的速率等于它转化为 CaCO_3 的速率。

(二) 平衡常数

1. 经验平衡常数

可逆化学反应平衡的研究始于 19 世纪中期, 前人对各种可逆反应平衡体系的组分进行取样和浓度 (或分压) 分析, 以期可以找出可逆反应处于平衡状态时的特征, 表 1-1 所列的实验数据即为一例。

对于化学反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons{1473\text{K}} \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
设 $\frac{[\text{CO}][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = K$, 将该反应不同的起始浓度、平衡浓度、 K 值列入表 1-1 中:

表 1-1

反应起始浓度、平衡浓度与平衡常数 K 三者关系

序号	起始浓度/(mol/L)				平衡浓度/(mol/L)				K
	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	
1	0.01	0.01	0	0	0.004	0.004	0.006	0.006	2.3
2	0.01	0.02	0	0	0.0022	0.0122	0.0078	0.0078	2.3
3	0.01	0.01	0.001	0	0.0041	0.0041	0.0069	0.0059	2.4

可见, 对于该反应, 在一定温度下, 虽然起始浓度和平衡时组成不同, 但 K 是不变的。

经过大量的实验, 归纳总结出 K 作为特征的实验平衡常数, 又称经验平衡常数。

2. 标准平衡常数

计算平衡常数时, 若某组分为溶液, 则其平衡浓度先除以标准浓度 $c^\ominus = 1\text{mol/L}$, 若组分为气体, 则其平衡浓度先除以标准态的压力 $p^\ominus = 100\text{kPa}$, 则所得的平衡常数为标准平衡常数, 用 $K_c^\ominus$, $K_p^\ominus$ 表示。

(1) K 表达式可直接根据化学计量方程式写出

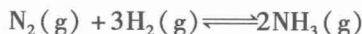


$$K_c^\ominus = \frac{c_{\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5}/c^\ominus \cdot c_{\text{H}_2\text{O}}/c^\ominus}{c_{\text{CH}_3\text{COOH}}/c^\ominus \cdot c_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}/c^\ominus}$$

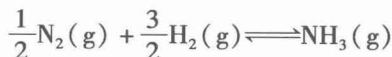


$$K_p^\ominus = \frac{c_{\text{CO}_2}/c^\ominus \cdot (c_{\text{H}_2\text{O}}/c^\ominus)^2}{c_{\text{CH}_4}/c^\ominus \cdot (c_{\text{O}_2}/c^\ominus)^2}$$

(2) K 的数值与化学计量方程式的写法有关



$$K_1^\ominus = \frac{[p_{\text{NH}_3}/p^\ominus]^2}{[p_{\text{N}_2}/p^\ominus][p_{\text{H}_2}/p^\ominus]^3}$$



$$K_2^\ominus = \frac{[p_{\text{NH}_3}/p^\ominus]}{[p_{\text{N}_2}/p^\ominus]^{\frac{1}{2}}[p_{\text{H}_2}/p^\ominus]^{\frac{3}{2}}}$$

显然, $K_1^\ominus \neq K_2^\ominus$, 若已知 500°C , $K_1^\ominus = 7.9 \times 10^{-5}$,

则 $K_2^\ominus = \sqrt{K_1^\ominus} = 8.9 \times 10^{-3}$ 。

(3) 气相反应和液相反应标准平衡常数的表达式

对于气相反应 $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ 标准平衡常数的表达式为:

$$K_p^\ominus = \frac{[p_{\text{C}}/p^\ominus]^c \cdot [p_{\text{D}}/p^\ominus]^d}{[p_{\text{A}}/p^\ominus]^a \cdot [p_{\text{B}}/p^\ominus]^b}$$

对于溶液中的反应标准平衡常数的表达式为:

$$K_c^\theta = \frac{[c_C/c^\theta]^c \cdot [c_D/c^\theta]^d}{[c_A/c^\theta]^a \cdot [c_B/c^\theta]^b}$$

标准平衡常数 K^θ 用以定量表达化学反应的平衡状态, 值越大, 则平衡混合物中的生成物越多而反应物越少, 反之亦然。

书写标准平衡常数注意事项:

①式中浓度或分压是指系统平衡状态的浓度或分压, 指数是该化学反应式的化学计量数;

②标准平衡常数与化学反应计量式相对应, 受温度影响, 注意相应温度;

③化学反应式中的纯固态、液态物质的浓度在平衡常数中不列出, 例如:



$$K_p^\theta = \frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\theta}$$

④稀溶液中水可视为常数, 平衡常数中不列出, 但当水是反应产物时, 书写标准平衡常数必须列出。

3. 标准平衡常数的意义

(1) 判定化学反应进行的程度, K^θ 越大, 反应朝正向进行的程度越大, 说明反应进行得越彻底;

(2) 判定化学反应是否处于平衡状态。

(三) 化学平衡的有关计算

化学平衡计算的注意事项:

(1) 写出配平的化学反应方程式, 并注明物质的聚集状态 (如果物质有多种晶型, 还应注明是哪一种)。

(2) 当涉及各物质的初始量、变化量、平衡量时, 关键是搞清楚各物质的变化量之比即反应式中各物质的化学计量数之比。

[例 1-1] 恒温恒容下, $2\text{GeO}(\text{g}) + \text{W}_2\text{O}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{GeWO}_4(\text{g})$

若反应开始时, GeO 和 W_2O_6 的分压均为 100.0 kPa, 平衡时 $\text{GeWO}_4(\text{g})$ 的分压为 98.0 kPa。求平衡时 GeO 和 W_2O_6 的分压以及反应的标准平衡常数。

[解:] $2\text{GeO}(\text{g}) + \text{W}_2\text{O}_6(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{GeWO}_4(\text{g})$

开始 p_B/kPa	100.0	100.0	0
---------------------	-------	-------	---

变化 p_B/kPa	-98.0	$-\frac{98.0}{2}$	98.0
---------------------	-------	-------------------	------

平衡 p_B/kPa	$100.0 - 98.0$	$100.0 - \frac{98.0}{2}$	98.0
---------------------	----------------	--------------------------	------

$$p_{\text{GeO}} = 100.0 \text{ kPa} - 98.0 \text{ kPa} = 2.0 \text{ kPa}$$

$$p_{\text{W}_2\text{O}_6} = 100.0 \text{ kPa} - \frac{98.0}{2} \text{ kPa} = 51.0 \text{ kPa}$$

$$K^\theta = \frac{[p_{\text{CeWO}_4}/p^\theta]^2}{[p_{\text{CeO}}/p^\theta]^2 [p_{\text{W}_2\text{O}_6}/p^\theta]} = \frac{(98.0/100)^2}{(2.0/100)^2 (51.0/100)} = 4.7 \times 10^3$$

(四) 化学反应程度的判定

1. 标准平衡常数与反应商的关系

对于反应 $aA(\text{aq}) + bB(\text{aq}) \rightleftharpoons cC(\text{aq}) + dD(\text{aq})$

将各物质的浓度或分压按平衡常数的表达式列出分式称为反应商（符号为 Q ），其表达式为：

$$Q = \frac{[p_C/p^\theta]^c \cdot [p_D/p^\theta]^d}{[p_A/p^\theta]^a \cdot [p_B/p^\theta]^b}$$

当 $Q < K^\theta$ ，系统处于不平衡状态，反应向正反应方向进行；

$Q = K^\theta$ ，系统处于平衡状态，反应达到平衡；

$Q > K^\theta$ ，系统处于不平衡状态，反应向逆反应方向进行。

[例 1-2] 对于合成氨（500℃、 $2.03 \times 10^4 \text{ kPa}$ ）反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $K^\theta = 1.57 \times 10^{-5}$ ，反应达到平衡时，测得： $p_{\text{N}_2} = 4.34 \times 10^3 \text{ kPa}$ ， $p_{\text{H}_2} = 1.30 \times 10^3 \text{ kPa}$ ， $p_{\text{NH}_3} = 2.92 \times 10^3 \text{ kPa}$ ，判断该反应是否处于平衡状态？

[解:] 求该反应的反应商 Q ：

$$Q = \frac{[p_{\text{NH}_3}/p^\theta]^2}{[p_{\text{N}_2}/p^\theta] \cdot [p_{\text{H}_2}/p^\theta]^3} = 8.94 \times 10^{-6}$$

因为 $Q < K^\theta$ ，故系统处于不平衡状态，反应向生成氨方向进行。

2. 转化率

对于化学反应， K^θ 越大，反应朝正向进行的程度越大，说明反应进行得越彻底，反应物的转化率越高；化学反应达到平衡时，反应物转化为生成物的百分率称为转化率 α 。

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

反应体积不变情况下，反应物的转化率 α 可由下式表达。

$$\alpha = \frac{\text{反应物的起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}} \times 100\%$$

可见，转化率除了与反应温度有关，还和反应物的起始状态有关。

四、化学平衡的移动

外界条件改变，旧的平衡被破坏，经过一段时间可逆反应又在新条件下建立起新的平衡，这种外界条件改变时一种平衡状态向另一种平衡状态的转化过程称为化学平衡移动。影响化学平衡的因素主要有浓度、温度、压力、催化

剂等。

1. 浓度对化学平衡的影响

实验证明：增大反应物浓度或减小生成物浓度时平衡将沿正反应方向移动；减小反应物浓度或增加生成物浓度时平衡则沿逆反应方向移动。

2. 压力对化学平衡的影响

实验证明：增加体系的压力，平衡向体积减少的方向移动，减小体系的压力，平衡向体积增大的方向移动。

注意：(1) 压力变化只影响反应前后气体体积有变化的反应系统；

(2) 压力变化对平衡的影响实质是通过浓度的变化起作用的。改变压力对无气相参与的系统影响甚微，不参与反应的气体不影响平衡的移动。

3. 温度对化学平衡的影响

实验证明：升高温度，平衡向吸热的方向移动，降低温度，平衡向放热的方向移动。

反应的反应热用 Q 表示，反应热为反应中破坏反应物分子中化学键所需要的热量或生成物分子形成时所释放的热量。如果 $Q > 0$ ，表示反应吸热，用“-”表示在方程式的右边。如果 $Q < 0$ ，表示反应放热，用“+”表示在方程式的右边。如果一个反应正反应是吸热反应，则逆反应是放热反应；反之亦然。

4. 催化剂对化学平衡的影响

催化剂使正、逆反应的反应速率增加或减少相同的倍数，因此，使用催化剂不能改变平衡的移动方向，只能增加或减少达到平衡的时间。

假如改变影响平衡体系的条件之一，如温度、压力、浓度，平衡就向着减弱这个改变的方向移动，这一平衡移动的原理称作吕·查德里原理。

拓展知识

反应的速率方程

用来表示反应速率与反应物浓度之间定量的关系式称为速率方程，又称速率定律。

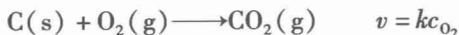
1. 基元反应的速率方程

一步就能够完成的反应称作基元反应。对于基元反应，反应速率与反应物浓度的乘积成正比。

基元反应： $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ ，反应速率方程为 $v = k(c_A)^a(c_B)^b$ ， k 称为速率常数，与温度有关，与浓度无关；用不同物质的浓度表示 v 时， k 也不同。

各反应物浓度项指数之和 ($n = a + b$) 称为反应级数。

对于多相反应, 固态反应物的浓度和不互溶的纯液体反应物的浓度不写入速率方程。如:



对气相反应和有气相参与的反应, 速率方程中的浓度项可用分压代替。

2. 非基元反应的速率方程

两步或两步以上才能完成的反应称作非基元反应。

如: $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 是由两个基元反应步骤完成的反应:



总反应的反应速率由慢反应的反应速率控制, 所以 $v = kc_{\text{I}_2}$ 。

复杂反应的速率方程只能通过实验获得。

习 题

一、选择题

1. 某温度时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HBr}(\text{g})$ 的标准平衡常数 $K^\theta = 4 \times 10^{-2}$, 则反应 $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{Br}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HBr}(\text{g})$ 的标准平衡常数 K^θ 等于 ()。

A. $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$

B. $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$

C. 4×10^{-2}

2. 已知汽车尾气无害化反应 $2\text{NO}(\text{g}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的反应为放热反应, 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. 一个化学反应达到平衡时, 下列说法正确的是 ()。

A. 各物质的浓度或分压不随时间而变化

B. 正、逆反应的速率常数相等

C. 如果寻找到该反应的高效催化剂, 可提高其平衡转化率

4. 已知: $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$, 若反应速率分别用 v_{NH_3} , v_{O_2} , v_{NO} , $v_{\text{H}_2\text{O}}$ [mol/(L·min)] 表示, 则关系正确的是 ()。

A. $4v_{\text{NH}_3} = 5v_{\text{O}_2}$

B. $5v_{\text{O}_2} = 6v_{\text{H}_2\text{O}}$

C. $3v_{\text{NH}_3} = 2v_{\text{H}_2\text{O}}$

D. $4v_{\text{O}_2} = 5v_{\text{NO}}$

5. 下列体系加压后, 对化学反应速率没有影响的是 ()。





6. 在密闭容器中进行如下反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3 + \text{Q}$, 温度一定时, 若将平衡体系中各物质的浓度都增加到原来的 2 倍, 则产生的结果是 ()。

- ①平衡不发生移动 ②平衡向正反应方向移动 ③平衡向逆反应方向移动
④ NH_3 的百分含量增加 ⑤正、逆反应速率都增大

A. ①②③

B. ②③④

C. ①②⑤

D. ②④⑤

7. 在一密闭容器中, 反应 $a\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons b\text{B}(\text{g})$ 达平衡后, 保持温度不变, 将容器体积增加一倍, 当达到新的平衡时, B 的浓度是原来的 60%, 则 ()。

A. 平衡向正反应方向移动

B. 物质 A 的转化率减少

C. 物质 B 的质量分数减少

D. $a > b$

8. 化学反应: $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$ 达到化学平衡时, 根据以下条件, 选择正确的选项填空。

(1) 升高温度时, C 的量增加, 此反应 ()。

A. 是放热反应

B. 没有显著的热量变化

C. 是吸热反应

D. 原化学平衡没有发生移动

(2) 如果 A, B, C 都是气体, 达到平衡时减小压强, 那么 ()。

A. C 的浓度会增大

B. 平衡向正反应方向移动

C. 平衡不移动

D. 平衡向逆反应方向移动

(3) 如果已知 B 是气体, 增大压强时, 化学平衡向逆反应方向移动, 那么 ()。

A. A 是气体, C 是固体

B. A, C 都是气体

C. A、C 都是固体

D. A 是固体、C 是气体

二、填空题

1. 可逆反应 $\text{A}(\text{g}) + 2\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g}) + \text{Q} (\text{Q} > 0)$, 在一定条件下达到平衡。若改变条件, 将变化情况 (增大、减小、不变) 填入空格:

(1) 升高温度, B 的转化率 _____, $v_{\text{正}}$ _____, $v_{\text{逆}}$ _____。

(2) 加催化剂, A 的物质的量 _____, $v_{\text{正}}$ _____, $v_{\text{逆}}$ _____。

(3) 保持温度和压强不变加入稀有气体, 则 C 的物质的量 _____, A 的转化率 _____。

(4) 保持温度和体积不变加入稀有气体, 则 A 的转化率 _____。

(5) 若温度和体积不变, 反应从 A, B 开始至平衡, 在这个变化过程中, 容器内气体的密度 _____, 压强 _____。

2. 对于下列反应: $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) - \text{Q}$, 若增加总压力或升高温度或加入催化剂, 则反应速率 $v_{\text{正}}$ 、 $v_{\text{逆}}$ 以及标准平衡常数 K^θ 、平衡移动的方向将如何? 分别填入下表。

	$v_{\text{正}}$	$v_{\text{逆}}$	$K^{\ominus}$	平衡移动方向
增加总压力				
升高温度				
加催化剂				

三、简答题

合成氨 (500°C , $2.03 \times 10^4 \text{ kPa}$) 反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的 $K^{\ominus} = 1.57 \times 10^{-5} \text{ kPa}$, 化学反应平衡时, 测得 $p_{\text{NH}_3} = 2.92 \times 10^3 \text{ kPa}$, $p_{\text{N}_2} = 4.34 \times 10^3 \text{ kPa}$, $p_{\text{H}_2} = 1.30 \times 10^3 \text{ kPa}$ 。判断该反应是否处于平衡状态。

四、计算题

1. 蔗糖水解反应如下:



若蔗糖的起始浓度为 0.05 mol/L , 反应达到平衡时蔗糖水解了 60% , 求平衡常数。

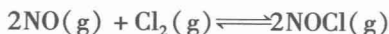
2. 使 1 mol HCl 与 0.48 mol O_2 混合, 在 660 K 和 100 kPa 达到平衡时, 生成 0.40 mol 的 Cl_2 。



试求: (1) 各气体的平衡分压; (2) 平衡常数 $K_p^{\ominus}$ 。

五、问答题 (选做)

研究指出下列反应在一定温度范围内为基元反应:



- (1) 写出该反应的速率。
- (2) 该反应的级数是多少?
- (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?