

高等学校教学用書

普通化學

第二冊

H. L. 格琳卡著

高等教書出版社

高等学校教学用书



普通化学

第一册

H. L. 格琳卡著
朱慧楠等譯

(重譯本)

高等教育出版社

本書系根据苏联国立化学科技書籍出版社 (Государственное научно-техническое издательство химической литературы) 出版的格琳卡 (Н. Л. Гринка) 著“普通化学”(Общая химия) 1952年第五版修订版譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等学校非化学系用教科書。

全書計二十六章，譯本分四册出版。

參加本册翻譯和校对工作的为大连工学院朱慧楠、李相魁、鄭佩珍、俞飞白、陆文汉、張指銘、刘康时七位同志。在翻譯中，承苏联專家 B. B. 米哈依洛夫 (B. B. Михайлов) 同志給予帮助和指導，在这里謹向他表示謝意。

本書原由商务印書館出版，自 1956 年 12 月起改由本社出版。

普通化学

第二册

Н. Л. 格琳卡著

朱慧楠等譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇号

(北京市書刊出版業營業執可證字第〇五四号)

天津第一印刷厂印刷 新華書店總經售

統一書號13010·213 開本787×1002 1/27 印張 12 1/27 字數 95,000

一九五二年十一月東北教育出版社初版(共印 20,000)

一九五三年二月重印第一版(共印 132,000)

一九五六年十二月北京新一版

一九五六年十二月天津第一次印刷
印數 00001~28,000 定價(元) 0.44

第二冊目次

第八章 化學動力學與化學平衡	207
62. 化學反應的速度	207
63. 化學平衡	214
64. 呂·查德里原理	220
第九章 氢	224
65. 自然界中的氫	224
66. 氢的制取	224
67. 氢的性質和用途	227
68. 原子氫	230
69. 別凱托夫金屬置換順序	231
70. 氧化-還原反應	233
第十章 水·溶液	237
水	237
71. 自然界中的水	237
72. 水的物理性質	238
73. 水的化學性質	242
溶液	243
74. 溶液的性質	244
75. 溶解過程	244
76. 溶液的濃度	245
77. 溶解度	249
78. D. H. 門德雷耶夫的水化學說	253
79. 過飽和溶液	257
第十一章 溶液的性質	258
80. 濲透壓力	258
81. 溶液的蒸氣壓	263
82. 溶液的凝固和沸點	264
第十二章 電離學說	271
83. 酸、鹼和鹽溶液的性質與根據稀溶液所導出的定律的偏差	271
84. 溶液的電導	274

85. 电离学說.....	276
86. 离解過程.....	281
87. 电流通過溶液的機構.....	284
88. 离解度.....	287
89. 由溶液的電導測定离解度.....	290
90. 强电解質和弱电解質.....	295
91. 离解常数.....	299
92. 強电解質在溶液中的狀況.....	301
93. 从电离学說的觀点來看酸、鹼和鹽的性質.....	303
94. 氢氧化物及其离解.....	305
95. 离子平衡的移动.....	308
96. 电解質溶液中的反应是其离子的反应.....	311
97. 离子方程式.....	313
98. 电解質溶液中互換反应的機構.....	314
99. 离子方程式的組成方法.....	320
100. 水的离解.....	321
101. 酸类的水解.....	324
102. 对于酸、鹼性質的新觀点.....	329

人名对照表

第八章 化学动力学与化学平衡

化学动力学是化学中的一个部門，它研究有关化学反应过程的一般規律。本章的內容就是化学动力学原理的簡要叙述。

62. 化学反应的速度 化学反应的研究告訴我們，反应可以各种極不相同的速度进行。有时反应进行得非常快，以致实际上可認為它是瞬間的；例如，許多在水溶液中进行的鹽、酸及鹼之間的反应，或是所謂爆炸的反应。相反地，在另一些情况下，反应速度非常慢，想要得到微量的反应产物，甚至需要好几年以至几百年。

反应速度是用單位時間內作用物濃度的变化來測定的。單位体积內所含物質的量稱為濃度。在測定反应速度时，濃度通常是用1升內所含物質的克分子数來表示。假定在某一瞬間，某一作用物的濃度在1升內是2克分子，經過1分鐘后，其濃度在1升內成为1.8克分子，因此，在1分鐘內濃度就減少了0.2克分子。濃度的減少証明了在1分鐘內，1升中所含的該物質里有0.2克分子發生了作用。所以，濃度变化的大小，可以作为單位時間內物質发生变化的量的尺度，亦即反应速度的尺度。根据这一点，反应速度以單位時間內1升中克分子数的变化來表示。在上述情形下，反应速度为0.2克分子/分。

因为物質是按當量發生作用的，所以可根据任一作用物濃度的变化，来决定反应的速度。

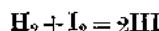
每一反应的速度除与作用物性質有关外，还要看反应进行时所处的条件而定。这些条件中最重要的是：濃度、溫度和催化剂。首先，我們來討論濃度对反应速度的影响。

根据分子运动学說的概念，很容易了解反应速度和作用物濃度的关系。我們以一定溫度下某一体积內互相混合的兩种气态物質間的反应为例来研究之。

气体分子以很大的速度向各个不同的方向运动，因此不可避免地要互相接触，互相碰撞。显然，分子間的相互作用只有在它們碰撞时方可能發生。因此，分子碰撞愈頻繁，则作用物变为新的产物愈快，反应速度也愈大。而分子碰撞頻率，又首先与單位体积內的分子数有关，亦即与作用物的濃度有关。

不应認為分子間每一碰撞都必定生成新的分子。我們可以充分証明，事实并不如此。应用分子运动学說可以計算出，在單位時間內，当一定濃度和一定溫度下，作用物分子間應發生多少次碰撞，同时，由实验測定的反应速度告訴我們在这一段時間內实际上有多少分子發生作用。結果發現，后一数目总是小于前一数目。显然，在分子間具有一定百分数的較“活化”的分子，亦即在碰撞时具有較大能量的分子；只有当这些活化分子碰撞时，才發生化学的相互作用，其他的分子則在碰撞后就分开，并不發生变化。但不管在个别情况下活化分子的百分数如何，它們在單位体积內的絕對数目，以及由此而决定的有效碰撞数，將隨濃度的增加而增大，因此反应速度也將增大。

現在讓我們試行确定反应速度和作用物濃度間量的关系。为了这个我們要來討論某一具体反应，例如，由碘和氢生成碘化氢的反应：



假定在某一溫度下，將等体积的氢和碘蒸气混合于容器中，并将混合物压缩到每一气体的濃度等于 0.1 克分子/升。这时反应开始。設在这些条件下，在 1 分鐘內 H_2 及 I_2 各有 0.0001 克分子变成 HI ，即反应速度等于 0.0001 克分子/分。假使增加某一气体（例

如氫)的濃度到二倍、三倍或四倍時(即在該容器內加入相當量的氫),則在單位時間內H₂和I₂分子間的碰撞數顯然也增加到同樣的倍數,因此,它們間的反應速度也增加到同樣的倍數。當兩種氣體的濃度同時增加時,假定一種氣體增加到兩倍,而另一種氣體增加到四倍,則反應速度就增加到八倍,而成為:0.0001×2×4=0.0008克分子/分。由此得出下面的結論:

化學反應的速度與各作用物濃度的乘積成正比。俄國科學家H. H. 別凱托夫在1865年首先得出這個對化學非常重要的結論。後來這結論稱為質量作用定律。

現在讓我們從最簡單的反應着手,研究如何用數學式來表示質量作用定律。這種最簡單的反應,正如HI的生成一樣,是一種物質的一個分子與另一物質的一個分子互相作用所發生的反應。因為我們現在所注意的只是參加反應的物質,所以我們可以用一般的化學方程式來表示這種反應:



以[A]及[B]分別表示物質A和B的濃度,以v表示在該濃度下反應的速度,則

$$v = K \cdot [A] \cdot [B]$$

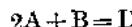
式中K為一比例系數,對於某一反應來說,在一定溫度下為一常數,稱為速度常數。它表明作用物的性質和作用物彼此間相互作用的趨勢對於反應速度的影響。

假使在上式中取[A]=1及[B]=1,則得

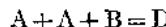
$$v = K$$

由此可見,當作用物濃度(或其相乘積)等於1時,則速度常數K的數值等於反應速度。

假如參加相互作用的不只是某物質的一個分子,而是若干個分子,則反應速度的表示法稍有不同,例如:



或



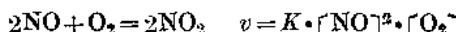
为了要使这个反应能够發生，兩分子的 A 和一分子的 B 应当同时参加碰撞。数学的分析指明，在这种情况下，物質 A 的濃度在反应速度方程式中应当出現兩次：

$$v = K \cdot [A] \cdot [A] \cdot [B] = K \cdot [A]^2 \cdot [B]$$

在一般情况下，假如有 m 个分子 A 与 n 个分子 B 同时發生作用，则反应速度方程式的形式如下：

$$v = K \cdot [A]^m \cdot [B]^n$$

下面的这些具体例子說明了上述的情形：



一切反应的速度都逐渐地不断减小，这是因为相互作用的物質在漸漸消耗，它們的濃度也就愈来愈小。所以，当談到反应速度时，我們总是指在某一瞬間的速度，也就是假定在該瞬間內的濃度可以保持不变，繼續到一定時間（几分、几小时）^①，而物質發生变化的量。

所有关于反应速度与作用物濃度間关系的結論，都不能推广到参加反应的固态物質上去。因为固态物質仅在其表面上發生作用，所以在这情况下反应速度和体积濃度(объемная концентрация)無关，而与固态物質表面的大小有关。所以，如果在反应中除气体和溶質外，尚有固态物質参加时，则反应速度(在固态物質粉碎到一定的程度的情况下)仅随着气体或溶質的濃度而变化。例如，煤燃燒时

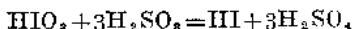


它的反应速度只和氧的濃度成正比：

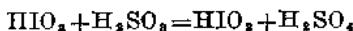
^① 因为反应速度的時間單位常采用分或小时之故。——譯者

$$v = K[\text{O}_2]$$

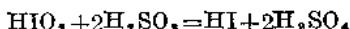
在实际测定反应速度时，常常遇到似乎不符合于质量作用定律的情形。这可能是因为很多反应分成若干个阶段来进行，即分为几个連續的、更簡單的反应过程的缘故。在此情形下，质量作用定律适用于每一个个别基本反应，但不适用于整个的总反应。例如碘酸 HIO_3 与亚硫酸 H_2SO_3 的反应，以总的方程式来表示为：



根据测定的结果，这一反应速度的增加不与 H_2SO_3 浓度的三次方成正比，而几乎正好与其一次方成正比。这好像与质量作用定律相矛盾。然而，假定所研究的反应分两个阶段进行，则 HIO_3 首先按照下面的方程式慢慢地变成亚碘酸 HIO_2 （这个化合物目前还不清楚）：



然后 HIO_2 很快地与 H_2SO_3 发生作用，而生成 HI 及 H_2SO_4 ：

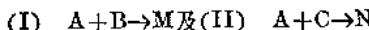


在这种情形下所观察到的反应速度，显然是由第一个慢的反应速度所决定，即依照质量作用定律，这一反应速度的增加，应与 H_2SO_3 浓度的一次方而不是与其三次方成正比。（实际上这一反应的进行还要复杂些。）

经过多次的研究确定，大多数气体的反应都是非常复杂而并不服从质量作用定律的简单形式的。所以，没有研究反应的实际机构，而只根据普通的化学方程式，尚不能肯定地判断该反应的速度将怎样地随着浓度而变化。

俄国科学家 H. A. 希洛夫（见第 157 节）曾研究过溶液中的化学反应动力学，特别是所谓“共轭反应”的机构。他的卓越的研究工作，阐明了化学动力学中最重要的问题——化学反应的机构问题。

假设在两个反应中，有一个作用物是共同的

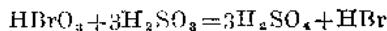


而且其中第二反应仅当第一反应存在时才能进行，则这两个反应称为共轭反应。对于两个反应都参与的物质 A 称为作用体，直接和作用体起反应的物质 B 称为诱导剂，而仅当有诱导剂存在时才能和 A 起反应的物质 C 则称为受作用体。

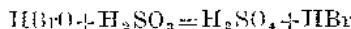
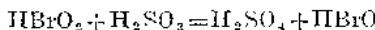
当有亚硫酸存在时，亚砷酸 H_3AsO_3 被溴酸 HBrO_4 所氧化的反应就是共轭反应的一个例子。溴酸（在这里是作用体）氧化亚硫酸，但不直接氧化亚砷酸。可是，如果用溴酸来与亚硫酸（诱导剂）和亚砷酸的混合物相作用，则

亞硫酸和亞砷酸就都可以被溴酸所氧化了。

希洛夫的理論把共軛反應的機構解釋如下：化學作用一般不是直接按照總的反應方程式進行，而是經過一系列中間階段的。因此，例如溴酸和亞硫酸之間的作用，總的方程式為



但這方程式只表示反應的總結果，而並未涉及反應的過程。很難希望一個 HBrO_3 分子一下子和三個 H_2SO_4 分子相作用，實際上反應很可能是分幾個階段進行的：



如果溴酸本身不能氧化亞砷酸，則對於上述反應階段的中間產物（如 HBrO_2 或 HBrO ）來說，這種氧化作用就是可能的了。這樣就說明了只有當誘導劑 H_2SO_4 存在時溴酸才能氧化亞砷酸這個事實。

從上面所舉例子可以看出，在共軛反應中，誘導劑的作用類似催化劑，能引起缺少了它就不發生的反應。但是應該把誘導劑和催化劑嚴格區別出來：前者在反應時是要被消耗的，而後者則不然。

除濃度以外，溫度也是影響反應速度很重要的一个因素。溫度對速度的影響是很大的。由實驗測定，每當溫度上升 10° 時，反應速度平均增大一、二倍。而當溫度降低時，反應速度就以相同的比例減少。

表示當溫度上升 10° 時一定反應的速度增大幾倍的數值，稱為反應的溫度系數。

根據上述，取反應的溫度系數為 2 時，不難計算，假使當 0° 時，反應在 10 分鐘內完成，則當 100° 時，它在 0.6 秒內就可完成了。相反地，當 100° 時在 10 分鐘內能完成的反應，當 0° 時，為了完成這一反應，便需要 7 天左右的時間。由此可知，很多在高溫下進行得很快的反應，在常溫下却進行得非常慢，甚至我們會覺得它好像完全沒有進行一樣（例如由氫及氧合成水）。

当溫度上升时，反应速度增加很多，这个現象不能仅以溫度上升时分子間碰撞次数的增加来解釋它。根据分子运动学說，分子运动速度的增加与絕對溫度的平方根成正比，但实际上反应速度的增大却要快得多。因此，我們应当認為溫度上升不仅使碰撞更加頻繁，同时也增加有效碰撞的次数。关于这一点，在某种程度上可能因为随着溫度的上升，分子变得較不稳定，于是更趋向于發生化学反应，这样就使得有效碰撞次数增加，亦即增加活化分子的百分率。

最后，对反应速度有很大影响的第三个因素是催化剂。催化剂是一种能改变反应速度而其本身的組成和份量在反应前后保持不变的物質。催化剂的影响通常是增加反应速度。有时催化剂可以使反应速度增加到 1000 倍或 1000 倍以上，最常用的催化剂是金属粉末。

由二氧化硫和氧合成三氧化硫的反应可以作为催化剂影响的一个好例子，这个反应就是接触法制硫酸的基础。

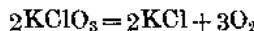
到此为止，我們所研究过的各种不同条件对反应速度的影响，主要只涉及在均匀系統(气体混合物、溶液)里进行的反应。在不均匀系統中反应的進行要复杂得多。

不均匀系統是由一些物理性質或化学性質各不相同的独立部分組成的，这些独立部分以一定的界面互相分开。不均匀系統內每一独立的均匀部分称为相。例如：冰、水和在它們上面的水蒸气組成一个三相(固体——冰，液体——水和气体——水蒸气)的不均匀系統；酸和被放在酸中的金属塊組成二相系統等等。

在不均匀系統里，反应总是在兩相的界面上进行的，因为只有在这里，兩相的分子才会互相碰撞。因此，不均匀系統的反应速度，除去上述三个因素外，还与作用相之間的接触面大小有关。凡接触面的增大，都会引起反应速度的增加。例如：表面很大的煤屑，

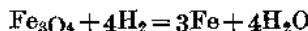
燃烧起来，比大块的煤要快得多；又如若取粉碎的金属放入酸中，则金属溶解的速度就大大地加速，诸如此类。决定不均匀系统反应速度的另外一个重要因素是扩散作用，由于扩散，反应物尚未作用的部分可继续进入界面。用人工的方法摇动和搅拌来加快扩散过程，可以使反应速度大大提高。

63. 化学平衡 很多化学反应进行结果，过程能达到全部完成，作用物完全变为反应产物，即所谓反应进行到底。例如氯酸钾当加热时，毫無剩余地全部变成氯化钾和氧：



反过来从氯化钾和氧制取氯酸钾，至少就我們所知的条件而言，是不可能的。这种反应称为实际上不可逆的或單向的反应。

四氧化三铁和氢相互作用的反应具有另一种性质。假如将氢在灼热的四氧化三铁上面通过，则后者变成铁，而氢和四氧化三铁中的氧化合生成水：



但是另一方面，在同样的温度下，使水蒸气和铁粉作用，却可以得到四氧化三铁和氢。假如把上面的方程式从右向左读时，则这一反应也可以用该方程式来表示：



因此在同一温度下，可能进行两个方向完全相反的反应：从四氧化三铁和氢生成铁和水蒸气，而铁和水蒸气则又生成四氧化三铁和氢。

这种在同一条件下，既能向某一方向又能向另一方向进行的反应，称为可逆的或双向的反应。

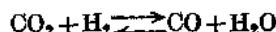
为了表示化学过程是可逆的，在反应式中用两个方向相反的箭头来代替等号：



从左向右进行的反应通常称为正反应，与此相反的反应称为逆反应。

可逆反应的特性是在密闭的容器内反应不能进行到底。甚至即使所取的作用物是等当量的，它们也永远不会全部耗费而都生成反应产物。反应只能进行到一定程度，然后就好像是停顿了一样。

我們用具体的例子來說明这个現象。在高温时二氧化碳和氢相互作用，生成一氧化碳和水。这反应是可逆的，可用下式来表示：



由实验测得，假如混合一克分子二氧化碳和一克分子氢，并把混合物加热到 1200° ，則在生成 0.6 克分子一氧化碳和同量的水时，反应即到达極限。因此反应物中剩下 0.4 克分子二氧化碳及 0.4 克分子氢沒有發生作用：



反应物質最初的量(克分子)	1	1	0	0
到达反应極限时物質的量(克分子)	0.4	0.4	0.6	0.6

不难了解，我們所研究的反应“停頓”的原因是由于有逆反应的缘故。实际上，当二氧化碳和氢混合以后，在它们之間就开始相互作用，結果生成了 CO 和 H_2O 分子。随着这反应的进行，作用物质的浓度降低，同时反应速度也愈来愈小。就在此时，在混合物中自从 CO 和 H_2O 分子出現的一瞬间起，便有了产生逆反应的可能性。CO 和 H_2O 分子互相碰撞，可以重新变成 CO_2 和 H_2 分子。最初，当 CO 和 H_2O 分子还很少的时候，發生的碰撞也是非常少的。但是，随着 CO 和 H_2O 分子的增加，碰撞开始愈来愈頻繁；而当正反应的速度减低时，逆反应的速度却在增加。最后就达到正逆兩反应速度相等，也就是說在每一單位時間內， CO_2 和 H_2 分子減少多

少，由于逆反应就会重新生成多少。从这时开始，虽然最初所取的物质 CO_2 和 H_2 还没有全部发生作用，但所有四种气体的浓度却停止变化了。

假如我們开始不用二氧化碳和氢，而用一氧化碳和水，所得到的最后結果也是相同的。

当作用物的濃度不变时，此系統的狀態称为化学平衡。当正反应和逆反应速度相等时，即达到化学平衡。

在达到平衡时，我們好像覺得反应已經停止而不再向前进行。但是，这只是表面上的停止；实际上正逆两个反应繼續进行着，只不过其中一个反应的結果与另一反应的結果互相抵消而已。

因为化学平衡并非由于反应的停頓所引起，而是由于两个方向相反的反应速度相等的缘故，所以化学平衡实质上是动的平衡。这个平衡可以和水槽中当一面注水、同时另一面又放水所得到的平衡相比拟。假如注入水槽的水量和流出的水量相等，则槽里的水量不发生变化；与此完全相同，在到达化学平衡后，每一物质的量都不再变化。

一旦在某些物质之間建立了化学平衡，则当条件不改变时，平衡可以永久保持。但是只要改变平衡状态中某一物质的濃度，则平衡立即被破坏，同时所有其余物质的濃度也开始改变。

例如，在容器中有 CO_2 、 H_2 、 CO 和 H_2O 处于平衡状态，現在再加一些二氧化碳到容器中去。 CO_2 濃度增加，显然地使正反应暫时取得了对逆反应的优势，加快了向右方进行的反应。由于这样， CO_2 和 H_2 的濃度开始逐渐减少，而 CO 和 H_2O 的濃度則增加起来。这种濃度的变化，將繼續进行，直到在一方面， CO 和 H_2O 的增加和另一方面、 CO_2 与 H_2 的減少，使正逆两个反应的速度相等时为止。这时又重新建立平衡，但所有四种物质已在另一濃度下，而不是先前的濃度了。

因平衡被破坏而引起的浓度变化过程，称为平衡的轉移或移动。假如在方程式右边的物质的浓度增加（当然在左边的物质的浓度同时减少）就說平衡向右移动或是按正反应的方向进行；当左边的物质的浓度增加时，就說平衡向左移动。例如，在上面所研究的情形下，因为 CO 和 H₂O 的浓度增加，平衡向右移动。

于是我們得出，当正反应和逆反应的速度相等时，才达到化学平衡。現在，我們用数学式来表示达到平衡的情况。

假定有一个可逆反应，用下面的普遍方程式表示：



式中 A 和 B 是两个物质，由它们生成新的物质 C 和 D。用 [A]、[B]、[C]、[D] 分别来表示这些物质的浓度。用 v_1 来表示正反应（按上面一个箭头的方向进行的反应）速度，用 v_2 来表示逆反应速度。因反应速度与作用物浓度的乘积成正比，所以对于正反应

$$v_1 = K_1 \cdot [A] \cdot [B]$$

同样地，对于逆反应

$$v_2 = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

当达到平衡时，两种反应速度相等，即

$$K_1 \cdot [A] \cdot [B] = K_2 \cdot [C] \cdot [D]$$

移項，将常数 K_1 及 K_2 置于等号的一边，得

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = \frac{K_1}{K_2}$$

因 K_1 及 K_2 为常数，所以它们的比值也是常数。以 K 表示之，得

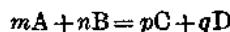
$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K$$

式中 [C]、[D]、[A] 和 [B] 表示在平衡状态下，各相应物质的浓度。

上面所导出的公式为质量作用定律应用于可逆反应的数学公式。它的物理意义如下：

在可逆反应中，对一定反应，在一定温度下，当生成物質濃度的乘积，除以參加反应物質濃度的乘积，等于某定值时，即达到平衡。

如參加一个反应的各物質分子不止一个时：

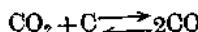


則公式具有如下形式：

$$\frac{[C]^p \cdot [D]^q}{[A]^m \cdot [B]^n} = K$$

常数 K 称为 平衡常数。对于每一反应而言，平衡常数有一定
的值，它与濃度無关，但随溫度而变化。这个数值是 K_1 和 K_2 的比
值，因而也就是同一溫度和單位濃度下正反应比逆反应所快的倍
数；如果我們注意到这些，就不难理解它的物理意义了。

假如反应中有固态物質參加，則它們的濃度不包括在平衡常
数公式內，因此，同样地把它們的濃度也就不包括在反应速度公式
內（見前），例如，二氧化碳和灼热的碳之間的反应



其平衡常数形式如下：

$$K = \frac{[CO]^2}{[CO_2]}$$

这个反应的平衡，只可能因二氧化碳或一氧化碳的濃度改变
而被破坏，而碳的量則不論它增加或者减少，对平衡状态都不能产
生任何影响。

利用平衡常数方程式，容易断定当作用物中一个或另一个的
濃度改变时，平衡將如何移动。这里我們用大家所熟悉的二氧化
碳和氢的反应为例來說明。

这反应的平衡常数可用下式来表示：

$$K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]}$$