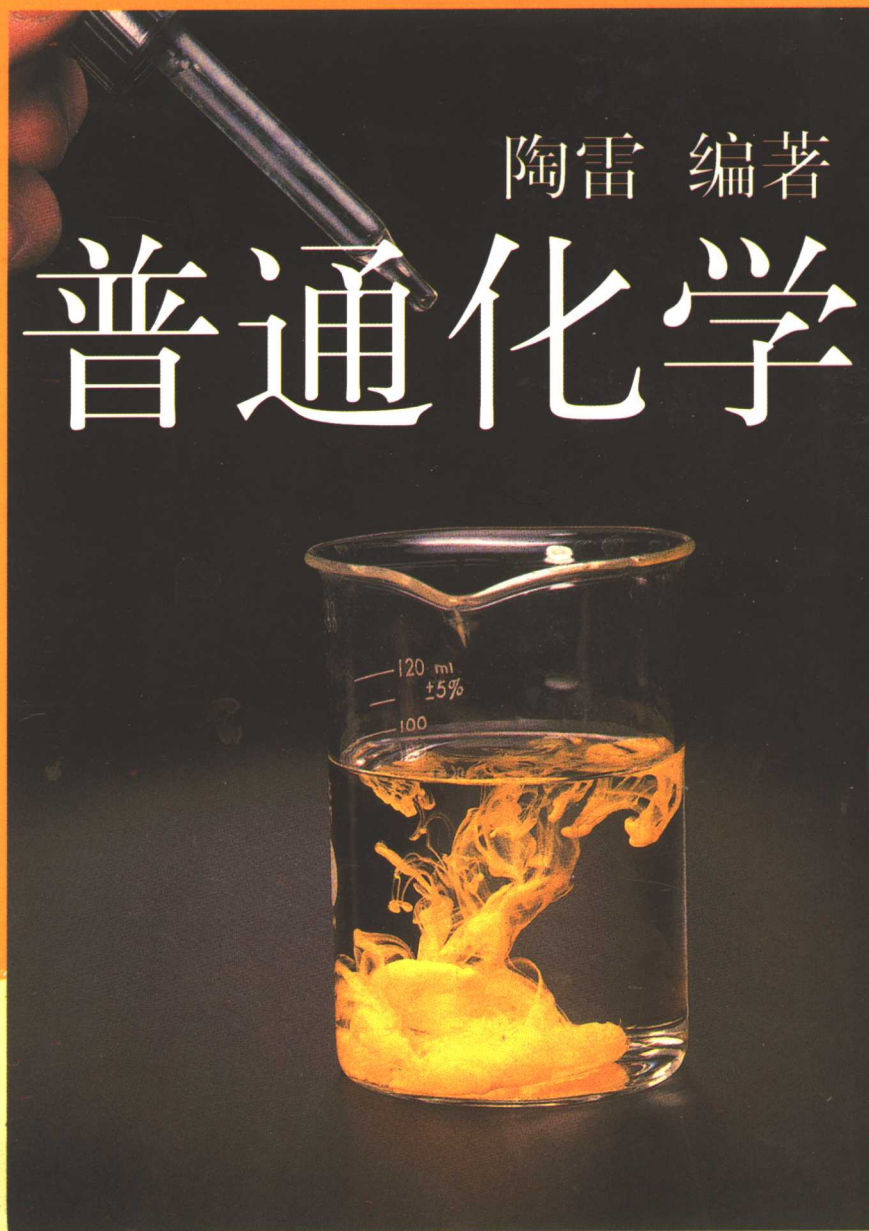


21世纪网络系列教材

陶雷 编著

普通化学



H																			6A	7A
Li*	Be																		O	F
Na	Mg																	S	Cl	
K	Ca	Sc																Se	Br	
	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb					Te	I	
	La*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po					At	
	Ac†	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(1)	(2)	(2)											

* Ce Pr 同济大学出版社 Tb Dy Ho Er Tm Yb

† Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No

普通化学

陶 雷 编著

同济大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通化学/陶雷编著. —上海:同济大学出版社,
2001. 8

ISBN 7-5608-2285-1

I. 普... II. 陶... III. 普通化学—高等学校—教材 IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 022283 号

普通化学

作者 陶雷

责任编辑 曹炽康 责任校对 谢卫奋 装帧设计 陈益平

**出版
发行**

同济大学出版社

(上海四平路 1239 号 邮编 200092 电话 021-65985622)

经销 全国各地新华书店

印刷 同济大学印刷厂印刷

开本 787mm×1092mm 1/16

印张 18.5 插页:1

字数 473600

版次 2001年8月第1版 2001年8月第1次印刷

书号 ISBN 7-5608-2285-1/O·190

定价 25.00 元

本书若有印装质量问题, 请向本社发行部调换

内容提要

本书共九章,既有从宏观的角度阐述化学热力学、化学反应的四大平衡、电化学和环境化学等,又有从微观的角度叙述原子结构、分子结构、共价键和杂化轨道理论。

本教材依据全国工科大学化学课程教学指导委员会制定的普通化学课程教学基本要求,为适应知识不断更新和世界科技迅猛发展的需要,结合远程教学(函授教学、网络教学)的特点,内容力求精练,概念由浅入深,深度和广度适中,文字通俗易懂,便于学生自学。每章附有习题,在适当的章节后附有阶段测验,便于学生自己检查学习效果。

本书可与同济大学电子音像出版社出版的电子图书配套,可作为高等工科大学土建类、环境类、机电类专业远程教学(函授、网络)的教材,也可供高等工科大学非化工类各专业学生和教师参考。

前 言

高等工科院校的普通化学教学,是高等工院校非化工类专业的一门重要基础课,也是培养和造就 21 世纪建设人才必不可少的基础知识之一。

本教材依据全国工科大学化学课程教学指导委员会制定的普通化学课程教学基本要求,为适应知识不断更新和世界科学技术迅猛发展的需要,结合远程教学(函授教学、网络教学)的特点,内容力求精练,概念由浅入深,深度和广度适中,文字通俗易懂,便于自学。每章附有习题,在适当章节后附有阶段测验,便于自己检查学习效果。

本教材以化学反应中的四大平衡(弱酸、弱碱的电离平衡、难溶电解质的沉淀溶解平衡、氧化还原平衡、配位化合物的配合解离平衡)为主线,阐述化学平衡的概念和标准平衡常数的计算,取代了过去的经验平衡常数(浓度平衡常数、压力平衡常数)的计算。

本教材采用《中华人民共和国法定计量单位》,积极贯彻《量和单位国家标准(1993)》,以保证概念的科学性。例如引入“化学计量数”、“化学反应进度”等概念,取代了过去的“化学反应系数”概念,以便准确表示化学反应速率。本教材采用的数据尽可能求新。

本教材还可与由同济大学电子音像出版社出版的 CD-ROM《普通化学》网络教材配套使用。该光碟中以彩色动画的形式,对一些抽象又难以理解的化学原理及概念进行了十分形象地描述,有助于学生对教材的学习理解。

本教材在编写过程中,曾得到同济大学理学院化学系博士生导师施宪法教授和普通化学及无机化学教研室全体教师的大力支持和帮助。同济大学理学院化学系博士生导师吴庆生教授和姚天明、杨勇副教授审阅了书稿,并提出许多宝贵意见。同时,本教材在出版过程中,曾得到同济大学出版社许多同志的大力合作。在此一并表示感谢。

由于编者的水平所限,书中一定存在缺点和不妥之处,敬请各位同仁、专家和广大读者给予批评和指正。

陶 雷

2001 年 5 月于同济大学

目 录

第一章 化学反应的基本规律	(1)
第一节 化学反应速率	(1)
第二节 化学平衡	(9)
第三节 化学热力学基础	(18)
第四节 化学反应的方向	(24)
第五节 化学平衡的移动	(33)
第二章 溶液与离子平衡	(39)
第一节 稀溶液的通性	(39)
第二节 单相离子平衡	(46)
第三节 多相离子平衡	(65)
第三章 氧化还原与电化学	(79)
第一节 氧化还原反应的基本概念	(79)
第二节 电极电势	(83)
第三节 吉布斯自由能变与电池电动势的关系	(96)
第四节 电解与电镀	(99)
第五节 金属的腐蚀与防护	(104)
第一次测验试题	(108)
第四章 原子结构与周期系	(111)
第一节 单电子原子的结构	(111)
第二节 多电子原子的结构	(127)
第三节 核外电子排布与元素周期表	(132)
第四节 元素基本性质的周期性	(134)
第五章 分子结构与晶体结构	(145)
第一节 离子键	(145)
第二节 共价键	(147)
第三节 金属键	(159)
第四节 分子之间作用力	(160)
第五节 晶体结构	(166)
第六节 离子的极化	(171)
第二次测验试题	(175)

第六章 非金属元素及其化合物	(177)
第一节 非金属概述.....	(177)
第二节 卤化物.....	(180)
第三节 氧化物和硫化物.....	(185)
第四节 碳酸盐、碳酸氢盐的热稳定性	(191)
第五节 硝酸盐和亚硝酸盐.....	(193)
第六节 硅酸盐.....	(195)
第七章 金属及配位化合物	(201)
第一节 金属概述.....	(201)
第二节 配位化合物.....	(205)
第三节 配价键理论.....	(209)
第四节 配离子在溶液中的稳定性.....	(217)
第五节 配合物的应用.....	(223)
第三次测验试题.....	(227)
第八章 有机高分子化合物	(229)
第一节 有机高分子化合物的基本概念.....	(229)
第二节 高分子化合物的合成.....	(231)
第三节 高分子化合物的结构和性能.....	(233)
第四节 高分子化合物材料及应用.....	(236)
第九章 环境化学	(243)
第一节 概述.....	(243)
第二节 天然水体及水体污染.....	(246)
第三节 大气及大气污染.....	(255)
第四节 土壤污染.....	(267)
附录 I 我国法定计量单位	(270)
附录 II 一些常用的物理化学常数(IUPAC 1988 年推荐值)	(272)
附录 III 国际原子量表(1985 年)*	(273)
附录 IV 一些化合物的相对分子质量	(275)
附录 V 某些物质的标准摩尔生成焓、标准摩尔生成吉布斯自由能、标准 摩尔熵(298.15K)	(278)
参考文献	(285)

第一章 化学反应的基本规律

化学是研究物质的组成及其变化的科学。研究物质的变化仅限于研究物质的化学变化,即化学反应。研究化学反应包含两个方面的内容:其一是该化学反应能否进行,即反应的方向如何,反应的程度如何,也即研究化学平衡,此属化学热力学研究的范畴;其二是该化学反应的反应快慢问题,即研究反应速率的大小及如何按研究者的意志改变反应速率,此属化学动力学研究的范畴。有些反应从化学热力学角度认为是可以进行的,但从化学动力学角度看似乎不反应。例如常温下氢气和氧气化合成水,从化学热力学角度看,反应进行的趋势相当大,但因其反应速率太小,将氢气和氧气放在同一容器中,常温下,长久也看不到有生成水的迹象。又有些反应,其化学反应速率很快,反应的程度并不大。例如在一定温度下,NO₂ 气体聚合成 N₂O₄ 的反应,反应速率极大,但反应达平衡时,混合气体中 N₂O₄ 的百分含量却很低,这说明正反应的趋势很小。

本章要讨论的就是上述两个内容以及所涉及的有关基本规律。

第一节 化学反应速率

不同的化学反应,其反应速率往往有很大的差别。有些化学反应进行很快,几乎在一瞬间就能完成。例如火药的爆炸、酸碱中和反应等。但有些化学反应进行得十分缓慢,例如氢气与氧气在常温常压下反应,又如煤和石油的生成反应要经过几十万年之久才能完成,而大多数有机合成反应也进行得较缓慢。即使同一反应,在不同的条件下,其反应速率也不相同,例如将氢气与氧气混合成一定的比例并用火点燃,立即会发生爆炸而生成水。再例如夏季食物易腐败、在潮湿环境下的钢铁易腐蚀等等。故改变外界条件,也可改变化学反应速率。因此我们必须了解化学反应速率的一般规律,以及影响反应速率的各种因素,以便人为地改变和控制化学反应速率。

一、化学反应速率的定义及其表示法

化学反应速率是指在一定条件下,反应物转化为生成物的速率。原来具体是用单位时间内反应物浓度的减少量或生成物浓度的增加量来表示。即

$$\bar{v}_{\text{生成物}} = \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1-1)$$

$$\bar{v}_{\text{反应物}} = \frac{-\Delta c}{\Delta t} \quad (1-2)$$

浓度一般用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 时间根据反应速率的快慢而定, 反应速率缓慢可用小时(h)或分(mim), 反应速率快则可用秒(s)单位来表示。

例 1-1 工业上合成氨反应: 将氢气和氮气(空气中的主要成分)用压缩机压缩后送入合成塔, 在 773K 温度和 $3.0 \times 10^7 \text{Pa}$ 高压条件下, 以及在铁触媒(催化剂)下合成为氨。反应及各物质浓度的变化如下:

	N_2	+	3H_2	$\xrightarrow[3.0 \times 10^7 \text{Pa}]{773\text{K, Fe}}$	2NH_3
起始浓度 $c_{\text{起}}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	1.0		3.0		0
2s 末浓度 $c_{\text{末}}$ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.8		2.4		0.4

求该反应的反应速率。

解 由上可知反应进行至 2s 末时, 反应中各物质的浓度变化量分别为:

$$\Delta c_{\text{N}_2} = 0.8 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 1.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = -0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Delta c_{\text{H}_2} = 2.4 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 3.0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = -0.6 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$\Delta c_{\text{NH}_3} = 0.4 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} - 0 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} = +0.4 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Δc 的正负号分别表示浓度的增大量和减少量。则根据原来反应速率的具体表示法可得 2s 内的平均反应速率为:

$$\bar{v}_{\text{N}_2} = \frac{-\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta t} = \frac{-(-0.2) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2\text{s}} = 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{H}_2} = \frac{-\Delta c_{\text{H}_2}}{\Delta t} = \frac{-(-0.6) \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2\text{s}} = 0.3 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$\bar{v}_{\text{NH}_3} = \frac{\Delta c_{\text{NH}_3}}{\Delta t} = \frac{0.4 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2\text{s}} = 0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$$

通过计算可见反应速率若用不同的物质表示, 数值就不同 ($\bar{v}_{\text{N}_2} \neq \bar{v}_{\text{H}_2} \neq \bar{v}_{\text{NH}_3}$)。这是因为在一般化学反应中, 各种反应物的消耗量和各种生成物的增加量并不是等同的, 所以若用原来化学反应速率表示的方法就显得太不方便。但任何化学反应均按一定比例定量进行的, 即按配平的化学方程式进行, 也就是说化学反应中的各种反应物的消耗量和生成物的增加量与反应方程式中的各物质项的反应系数有关。例如上述合成氨反应中 N_2 , H_2 , NH_3 的反应系数分别为 1, 3, 2, 那么反应中每消耗 1mol 的 N_2 , 必然要消耗 3mol 的 H_2 , 同时必有 2mol 的 NH_3 生成。因此目前国际上普遍采用新的化学反应速率表示法, 即用反应进度随时间的变化率来表示化学反应的速率。用符号 ξ 表示(或用符号 j 表示)。

$$\xi = d\xi/dt \quad (1-3)$$

上式中 $d\xi/dt$ 表示反应在 t 瞬时的瞬时速率,但通常测得的反应速率是对某一段时间间隔而言,即指平均速率 $(\Delta\xi/\Delta t)$,瞬时速率与平均速率的关系如下:

$$\xi = d\xi/dt = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta\xi/\Delta t \quad (1-4)$$

从式(1-3)和式(1-4)中均引出了新的物理量 ξ 。 ξ 是人们用来描述和表征化学反应进行的程度的物理量,即称为化学反应的反应进度。单位为 mol。某一化学反应的反应进度的变化量 $d\xi$ 是指反应中任何一种反应物或生成物在某一阶段中物质的量的改变 $\Delta n(dn)$ 与其相应的化学计量数 ν 的商值,见式(1-5)。

$$d\xi = dn/\nu = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \Delta n/\nu \quad (1-5)$$

式中 ν 是指化学计量数,是指化学反应方程式中各物质项的系数,反应物 ν 取负值,生成物 ν 取正值。

通常通过实验测得的反应进度是指某一段时间内的反应进度,例 1-1 中指反应在 (0~2)s 的间隔内的反应进度如下:

$$\begin{aligned} d\xi_{N_2} &= \frac{\Delta n_{N_2}}{\nu_{N_2}} = \frac{\Delta c_{N_2} \cdot V}{\nu_{N_2}} = \frac{-0.2 \text{ mol}}{-1} = 0.2 \text{ mol} \\ d\xi_{H_2} &= \frac{\Delta n_{H_2}}{\nu_{H_2}} = \frac{\Delta c_{H_2} \cdot V}{\nu_{H_2}} = \frac{-0.6 \text{ mol}}{-3} = 0.2 \text{ mol} \\ d\xi_{NH_3} &= \frac{\Delta n_{NH_3}}{\nu_{NH_3}} = \frac{\Delta c_{NH_3} \cdot V}{\nu_{NH_3}} = \frac{+0.4 \text{ mol}}{+2} = 0.2 \text{ mol} \end{aligned}$$

通过计算可见,无论用哪种物质计算的反应进度,其数值是相同的 ($\xi_{N_2} = \xi_{H_2} = \xi_{NH_3}$)。如此根据新的化学反应速率表示法,见式(1-3),得出的反应速率是单一数值,决不存在用不同的物质表示会有不同速率的问题。例 1-1 题中化学反应速率应是 $\xi = \frac{d\xi}{dt}$,是指 (0~2)s 内平均反应速率 $\frac{\Delta\xi}{\Delta t} = \frac{0.2 \text{ mol}}{2 \text{ s}} = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$,其含义是该反应在 (0~2)s 时间内每秒钟反应进度是 0.1mol。当然也可用物质的浓度变化来表示,即反应速率是指单位体积中反应进度随时间的变化率,用符号 v 表示,见式(1-6)。

$$v = \xi/V = d\xi/V \cdot dt = dn_A/\nu_A \cdot V \cdot dt = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{dc_A}{dt} \quad (1-6)$$

式中 dn_A 是指反应中物质 A 在 V 体积中的变化量, dc_A 是指物质 A 的浓度变化量, ν_A 是指物质 A 的化学计量数。不难看出式(1-6)中的 v 是指瞬时反应速率。若求某一段时间间隔内的平均反应速率可用下列公式,见式(1-7):

$$\bar{v} = \frac{1}{\nu_A} \cdot \frac{\Delta c_A}{\Delta t} \quad (1-7)$$

从式(1-6)和式(1-7)中可见用反应中任一物质的浓度量变化的反应速率也是单一数值。单位是 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ 。如例 1-1 中需求的反应速率

$$\begin{aligned}\bar{v} &= \frac{1}{\nu_{\text{N}_2}} \cdot \frac{\Delta c_{\text{N}_2}}{\Delta t} = \frac{1}{-1} \times \frac{-0.2 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}}{2 \text{s}} \\ &= 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}.\end{aligned}$$

二、影响化学反应速率的因素

能影响化学反应速率的外界因素有浓度、压力、温度及催化剂。现分别讨论如下：

1. 增加反应物的浓度可使反应速率加快

这个结论可用碰撞理论*来解释。碰撞理论认为，反应物分子间的相互碰撞是反应进行的先决条件。反应物分子间碰撞的频率越高，反应速率越大。但并非每次碰撞都能发生反应，故碰撞又分有效碰撞和无效碰撞两种，即将能使反应物之间发生反应的碰撞称为有效碰撞。反应物中能发生有效碰撞的分子称为活化分子，活化分子是一些具有超过某一临界能量的分子。单位体积内活化分子数的多少是决定单位体积内有效碰撞频率高低，而单位体积内有效碰撞的频率则决定化学反应的速率。

根据碰撞理论可知：因为在一定温度下，对某一化学反应而言，反应物中活化分子组的百分数是一定的。若增加反应物的浓度，即增加单位体积内反应物分子总数，也就是增加单位体积内活化分子数，即增加单位体积内有效碰撞次数，使反应速率加快。

化学反应速率与反应物的浓度之间的定量关系可用质量作用定律来表述。即对某基元反应来说，其反应速率与反应物浓度以其化学计量数的绝对值为指数的幂的连乘积成正比。

例如，基元反应： $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$

其反应速率与 NO_2 的浓度成正比，又与 CO 的浓度成正比。其数学表达式为：

$$v \propto c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}}$$

$$v = k c_{\text{NO}_2} \cdot c_{\text{CO}}$$

式中 k 称为反应速率常数，此式称为反应速率方程式，亦称为质量作用定律表达式。

再例如，基元反应： $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$

其反应速率方程式可表达为：

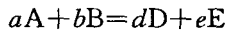
$$v = k' c_{\text{NO}_2}^2$$

式中 k' 也是反应速率常数，但 $k' \neq k$ ，即指不同的化学反应具有不同的反应速率常数，同一反应在不同温度下其 k 值也不相同。所以反应速率常数 k 仅与反应的本质和温度有关，与反应物浓度无关。 k 的物理意义是在一定温度下（通常指 298.15K）各反应物的浓度均等于 $1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时的化学反应速率。由此可见不同的化学反应， k 值越大的反应，其化学反应速率越快。 k 值常由实验测得。

* 1918年，路易斯(Lewis)运用气体分子运动论的成果提出的反应速率碰撞理论。

那么不难推出反应速率方程式的通式如下：

若基元反应的化学方程式为：



则其反应速率方程式为：

$$v = kc_A^a c_B^b \quad (1-8)$$

式中 a 和 b 分别为反应物 A 和 B 的化学计量数的绝对值。反应物浓度项指数的总和 $(a+b)$ 称为反应的反应级数。例如前面的 NO_2 分解反应为二级反应，式(1-8)表明其反应为 $(a+b)$ 级反应。

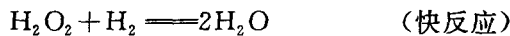
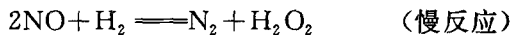
基元反应是指反应物只经一步反应就能生成生成物的化学反应，也叫简单反应。而大部分化学反应并不是简单反应，一般由两个或多个基元反应组成，则称之为非基元反应，又称为复杂反应。

非基元反应的反应速率仅由各步反应中反应速率最慢的一步所决定。非基元反应中各步反应内反应速率最慢的一步，称为化学反应速率的决定步骤。

例如，非基元反应：



实际上是由两个基元反应组成的复杂反应：



由此可见，第一步反应是整个化学反应的速率决定步骤。即总反应的反应速率取决于第一步反应的反应速率。所以整个反应的反应速率方程式为：

$$v = kc_{\text{NO}}^2 c_{\text{H}_2}$$

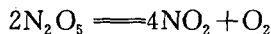
反应速率方程式表明反应速率虽与 NO 浓度的二次方成正比，但与 H_2 浓度的一次方成正比，显然不同于基元反应的反应速率表达式。那么，该非基元反应是三级反应而不是四级反应。

对于给定一个化学反应方程式(用上面反应通式表示)，当不知道该反应是否属于基元反应时，该反应的反应速率方程表达式应是：

$$v = kc_A^x c_B^y \quad (1-9)$$

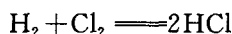
式中 x 和 y 的值应通过实验测得。只有当 $x=a$ ，同时 $y=b$ 时，该反应才是基元反应，否则均为非基元反应。当然该反应的反应级数应为 $(x+y)$ 级。

例如，某化学反应方程式为：



由实验测得该反应的反应速率方程为 $v = kc_{\text{N}_2\text{O}_5}$ ，那么可见该反应是一级反应，属非基元反应。

又例如,某化学反应方程式为:



由实验测得该反应的反应速率方程为 $v = kc_{\text{H}_2}c_{\text{Cl}_2}^{1/2}$, 那么可见该反应是一级半反应, 属非基元反应。因此反应级数可以是整数, 也可以是分数, 甚至可为零。反应级数为零的反应称零级反应, 即指该反应的反应速率与反应物浓度无关。例如 N_2O 气体吸附在金粉表面热分解为 N_2 和 O_2 的反应。

这里应注意的是:(1) 质量作用定律表达式中的 v 是指瞬时反应速率。(2) 在质量作用定律表达式中单位, 浓度单位用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, 反应速率 v 的单位一般为 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$, 对反应速率慢的反应可用 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$ 表示, k 可认为是无量纲的, 但也可认为 k 的单位与反应级数有关。(3) 若反应物中有固体或纯液体(常指液体有机物)参与反应, 则反应速率方程中其浓度不计在内。

2. 增高温度可使反应速率加快

温度对化学反应速率的影响极为显著。以氢气和氧气化合生成水的反应为例, 在常温下氢气和氧气作用十分缓慢, 以致几年都观察不到有水生成。如果温度升高到 873K, 它们立即反应, 并发生猛烈的爆炸。

此结论也可用碰撞理论来解释。温度是体系能量的标志。故一定的温度, 体系的分子平均能量一定, 分子中活化分子百分数也一定。所以当升高温度时, 使体系的分子平均能量升高, 虽分子总数不变, 但分子中活化分子的百分数增大, 单位体积内反应物分子间有效碰撞次数增多, 则反应速率加快。

经大量实验结果发现, 如反应物浓度恒定, 温度每升高 10K, 反应速率大约增大 2~3 倍。在质量作用定律表达式中的反应速率常数 k 值的大小也与温度有关, 温度越高, k 值越大, 则反应速率也越快。

1889 年阿仑尼乌斯(Arrhenius)总结了大量实验数据, 指出反应速率常数 k 和温度 T 的定量关系为:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (1-10)$$

对式(1-10)经数学处理, 得

$$\lg k = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT} \quad (1-10')$$

上述两式称为阿仑尼乌斯公式。式中 k 为反应速率常数, E_a 为反应活化能, T 为绝对温度, R 为摩尔气体常数 ($R = 8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), A 为常数, 称为“指前因子”或“频率因子”。在一定的温度范围内, 反应活化能 E_a 和指前因子 A 均不随温度的变化而变化。因此从式(1-10')可见, 反应速率常数 k 的对数 $\lg k$ 与绝对温度的倒数 $\frac{1}{T}$ 成直线关系, 即若用 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应为一直线, 直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 截距为 $\lg A$ (图 1-1)。

图 1-1 中两条斜率不同的直线, 分别代表活化能不同的两个化学反应的 $\lg k$ 与 $\frac{1}{T}$ 的关

系直线。斜率较小的直线 I 代表活化能较小的反应，斜率较大的直线 II 代表活化能较大的反应。故不难看出，活化能较大的反应，其反应速率随温度升高增加较快；活化能较小的反应，其反应速率随温度升高增加不快，所以升高温度更有利于活化能较大的反应进行。

反应的活化能是指活化分子所具有的最低能量与反应物的平均能量之差值，用 E_a 表示。图 1-2 表示了反应活化能 E_a 的概念。图 1-2 中的 E_1 和 E_3 分别代表反应物分子的平均能量和生成物分子的平均能量。 E_2 为活化分子所具有的最低能量。则活化能 $E_a = E_2 - E_1$ 。而 $E_3 - E_1$ 的差值表示了该反应的热效应，或称化学反应热，用 ΔH 表示。由图 1-2 可见 $\Delta H < 0$ ，故为放热反应；反之，若 $E_3 > E_1$ ，则 $\Delta H > 0$ ，为吸热反应。

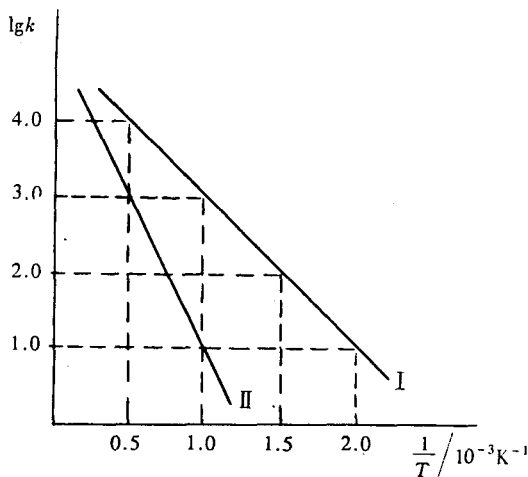


图 1-1 温度与反应速率常数的关系

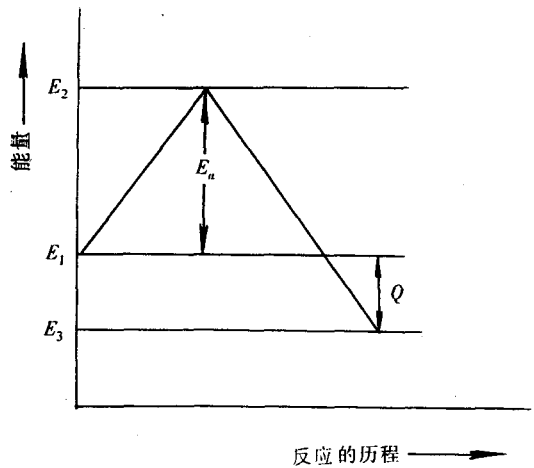
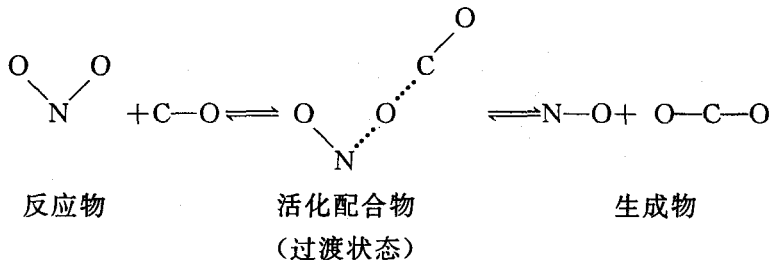


图 1-2 活化能示意图

反应活化能又可从现代化学反应速率理论* (过渡状态理论)来解释。该理论认为具有足够的反应物相互接近时，反应并不是简单的碰撞，而要经过一个中间的过渡状态，即反应物分子先形成活化配合物或称活化中间体。这是一种活泼而不稳定的过渡态，是反应物之间的一种松散结合，此时新的化学键未完全形成，旧的化学键未完全断裂。这种活化配合物的平均能量要比反应物平均能量和生成物平均能量都高，因而极不稳定，其很快转变为产物(旧化学键断裂、新化学键形成)，同时放出能量。

例： $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$ 的反应历程为：



* 20 世纪 30 年代艾林(Eyring)在量子力学和统计力学的基础上提出的新的化学反应速率理论。

反应活化能是指反应物之间要形成活化配合物所必需的能量,即指活化配合物的平均能量与反应物平均能量之差值,如同反应物分子必须克服的能垒。只有冲过能垒,反应才能进行。故反应活化能 E_a 大的反应,反应速率慢;反应活化能小的反应,反应速率快。一般化学反应的活化能在 $60\sim 240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间,即 E_a 小于 $60\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应能够瞬时发生, E_a 大于 $240\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的反应,其反应速率极慢。

反应活化能可用作图法求得(图 1-1),由实验数据作出 $\lg k\cdot\frac{1}{T}$ 的直线,直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$ 。即可求得 E_a 。

反应活化能也可通过实验数据,直接运用阿仑尼乌斯公式计算得到。若某化学反应在温度 T_1 时测出其反应速率为 k_1 或测出反应速率为 v_1 ,在温度 T_2 时测出该反应的 k_2 或 v_2 ,均可按下式计算:

$$\text{因} \quad \lg k_1 = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT_1} \quad \text{①}$$

$$\lg k_2 = \lg A - \frac{E_a}{2.303RT_2} \quad \text{②}$$

式②减去式①得:

$$\lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a(T_2 - T_1)}{2.303RT_1 T_2}$$

$$\text{所以} \quad E_a = \frac{2.303RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{k_2}{k_1} \quad (1-11)$$

同理,因为 $\lg \frac{v_2}{v_1} = \lg \frac{k_2}{k_1}$

$$\text{所以} \quad E_a = \frac{2.303RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \lg \frac{v_2}{v_1} \quad (1-12)$$

从式(1-11)和式(1-12),再次证实活化能大的反应,其反应速率随温度升高增加较快,即升高温度更有利于活化能较大的反应进行。

3. 催化剂能有效地改变反应速率

催化剂是一种能改变化学反应速率,其在反应前后本身质量和化学组成均不改变的物质。例如在工业合成氨工艺中,若无催化剂,则 N_2 与 H_2 的反应速率极慢,当使用铁作催化剂,在高温高压条件下,使得 N_2 与 H_2 的反应速率明显加快。像这种能加快反应速率的催化剂叫正催化剂,若能减慢反应速率的催化剂叫负催化剂。通常,若不明确指出是负催化剂,则指的是正催化剂。故大多数化工生产中均使用催化剂来提高反应速率,以达到提高生产效率之目的。

催化剂能加快反应速率的原因不同于前面所讨论的浓度、温度的影响。区别在于浓度、温度等因素一般不改变化学反应的历程,而使用催化剂是由于改变了化学反应的历程,使反应活化能降低,活化配合物的平均能量降低,使活化分子的百分数增加,大大有利于反应的

进行(图 1-3)。例如合成氨反应,没有催化剂时反应的活化能为 $326.4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,若加 Fe 作催化剂时,活化能降低至 $175.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。计算结果表明,在 773K 时加入催化剂后正反应的速率增加到原来的 1.57×10^{10} 倍。

从上述可见,催化剂是改变化学反应速率的有效措施。同样负催化剂在工业生产和科研中也有特殊的用途。例如,在塑料或橡胶制品中常要加入一些防老剂;在建筑塑料或化纤织物中常要添加一些阻燃剂,这些防老剂、阻燃剂均是负催化剂,以达到明显降低老化速率和阻缓着火燃烧之目的。

催化剂的品种繁多。生物催化剂和仿生催化剂是催化剂家族中的后起之秀。生物催化剂主要是指生物体内酶一类化合物。它们具有高效的催化作用,而且具有选择性,甚至达到专一的程度。生物体内的生化反应几乎都是在各种特定的酶(消化酶、水解酶、蛋白酶、氧化酶等)的催化作用下进行的。又例如,豆科植物根瘤细菌的固氮作用,叶绿素的光合催化作用等,都是由生物催化剂的神奇催化作用来实现的。仿生催化剂则是指人类模仿天然生物催化剂的结构、作用特点而设计、合成出来的一类催化剂。因为生物催化剂只有在生物体内才能起催化作用,而仿生催化剂要在稳定性及催化环境诸方面要高于生物催化剂。所以对仿生催化剂的研究有待探讨。

综上所述,仅是从化学动力学的角度考虑,用提高反应物的浓度(若是气相反应)增加反应物的分压,提高反应的温度或使用催化剂,可使化学反应速率提高。但要注意的是对于那些按化学热力学规律根本不能发生的化学反应,用上述方法是徒劳的。

第二节 化学平衡

在研究某一化学反应时,不但要讨论其反应速率,而且要讨论其反应的方向以及其正反应的完成程度。例如在化工生产中,要讨论该反应的得率是多少,即指反应物的转化率问题,这些就要涉及到化学平衡问题。本节将对可逆反应的化学平衡及影响化学平衡的因素加以讨论,并从定量的角度讨论正反应的程度,即平衡常数。

一、可逆反应与化学平衡

几乎所有的化学反应都是可逆反应,但各个化学反应的可逆程度大不相同。例如在 AgNO_3 溶液中加入 KI 溶液,即有黄色 AgI 沉淀生成:

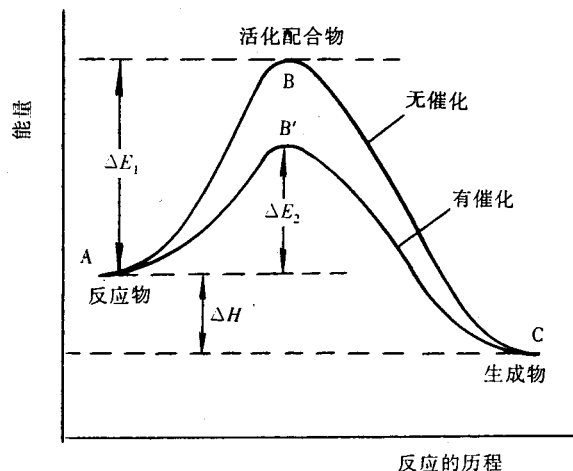
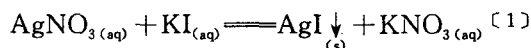


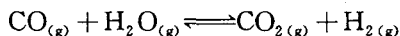
图 1-3 有催化与无催化的反应活化能比较



从表面上看,上述反应为不可逆反应,而且沉淀是瞬时产生的,反应速率极快。但本质上上述反应仍存在着 $\text{AgI}(\text{s})$ 的溶解过程,只不过是可逆的程度过小。

再例如 Cu 片放在 ZnSO_4 溶液中,根本看不出反应的进行。但本质上仍存在着 $\text{Cu}(\text{s}) + \text{ZnSO}_4(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{s}) + \text{CuSO}_4(\text{aq})$ 的极小程度的反应,只不过是可逆的程度极大而已。

所以上述的反应在本节中不加讨论,在以后有关章节中再讨论。这里所指的可逆反应是那些宏观上可测得出正、反方向进行的反应。例如高温下的反应



即上述反应在一定的条件下, $\text{CO}(\text{g})$ 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 作用可生成 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$, 同时 $\text{CO}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 又可反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。向右进行的反应叫正反应,向左进行的反应叫逆反应。这一类的化学反应称为可逆反应。故化学方程式中用可逆符号(\rightleftharpoons)代替等号。

由反应速率的质量作用定律可知正反应速率与反应物的浓度成正比;逆反应速率与生成物的浓度成正比。所以在上述可逆反应中,反应刚开始时由于反应物浓度大,正反应速率大,而生成物浓度为零,逆反应速率为零;反应一开始,随着生成物的生成, $v_{\text{逆}} \neq 0$, 并 $v_{\text{逆}}$ 逐渐随生成物浓度的增大而逐渐加快,反之 $v_{\text{正}}$ 随反应物浓度的下降而不断减慢。如此最终到达某一时刻,正反应速率等于逆反应速率,反应物和生成物的浓度不再随时间而改变。将这种存在于可逆反应体系中的平衡状态,称为化学平衡。

可逆反应达到化学平衡状态时,也就是该化学反应所能完成的最大程度,其定量关系用平衡常数表示。这里应指出的是:可逆反应在化学平衡状态时,只要外界条件不变,这种状态将保持不变。同时在平衡状态下,虽反应物和生成物的浓度均不再发生变化,但反应却并未停止,而只是正反应速率与逆反应速率相等而形成的一种动态平衡。

二、平衡常数

可逆反应达到平衡状态时,体系中各物质的浓度不再随时间而改变,这时的浓度称为平衡浓度。若把平衡浓度除以标准状态浓度^[2],即除以 c° ,则得到一个比值,即平衡浓度是标准浓度的倍数,这个倍数称为平衡时的相对浓度。化学反应达到平衡时,各物质的相对浓度也不再变化。

若是气相反应,化学反应达到平衡时,各气体物质的浓度不再改变。

例如某气相反应 $a\text{A}(\text{g}) + b\text{B}(\text{g}) = d\text{D}(\text{g}) + e\text{E}(\text{g})$

根据理想气体方程式及分压定律:

$$p_A V = n_A RT, \quad p_A = \frac{n_A}{V} RT = c_A RT;$$

[1] 反应中:aq表示水溶液,s表示固体,l表示液体,g表示气体,即表示物质的存在状态。

[2] 根据热力学规定,物质的标准态,纯固体或纯液体,其标准态是摩尔分数为1;气态物质,其标准状态分压为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$,溶液中的物质,其标准状态浓度为 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。即:标准态浓度 $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;标准态压强 $p^\circ = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。