



华东师范大学
函授教材

无机化学讲义

(第三册)

华东师范大学化学系編
无机化学教研组

华东师范大学函授部

华东师范大学函授教材

无机化学讲义

(附学习指导书)

第三册

华东师范大学化学系 編
无机化学教研组

华东师范大学函授部

1959年

无机化学讲义

(第三册)

华东师范大学化学系无机化学教研组编

(内部读物 凭证发行)

*

华东师范大学函授部出版

(上海中山北路3663号)

上海新华印刷厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 公厘 1/27 印张 2 14/27 字数 56,000

1959年6月第1版

1959年6月第1次印刷

印数 1—6,8000

定 价：(十二) 0.32 元

目 录

第七章 化学反应速度、化学平衡.....(1)

§7—1 化学反应速度(1)

§7—2 影响反应速度的因素(2)

§7—3 化学平衡(9)

§7—4 影响化学平衡的条件 吕·查德里原理(13)

学习法指导.....(21)

参考書.....(23)

习题.....(23)

第八章 水、溶液、胶体(25)

§8—1 水的物理性质,水的缩合现象.....(25)

§8—2 水的状态图(27)

§8—3 重氢与重水(28)

§8—4 物质的溶解过程及其热效应(32)

§8—5 饱和溶液 及过饱和溶液(32)

§8—6 溶液的浓度表示法及其相互换算(38)

§8—7 溶解度(38)

§8—8 无机盐的结晶和提纯,结晶水化物、风化及潮解(42)

§8—9 渗透现象、渗透压力、范特——荷甫定律(44)

§8—10 溶液的蒸气压下降,沸点上升,凝固点(冰点)
下降,拉乌尔定律,溶液中溶质分子量的测定(46)

§8—11 溶液的凝固、低共熔混合物、冷剂(51)

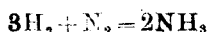
§8—12 分散系的分类(53)

§8—13 胶体溶液的特性(55)

§8—14 胶体的稳定性,胶粒荷电情况.....	(57)
§8—15 胶体的聚沉(加电解质,加相反电荷的胶体, 改变温度).....	(59)
学习法指导.....	(61)
参考书.....	(62)
习题.....	(63)

第七章 化学反应速度、化学平衡

在化学反应中,作用物质间的重量比例,是根据配平的化学方程式来计算的。例如在合成氨的反应中,根据下列方程式



就可以计算出氢与氮作用时的重量比例为 6:28。但是这样计算出来的结果,只是表示起作用的那一部分物质间的重量比例。至于实际上,如果取 6 分重量的氢和 28 分重量的氮混合在一处,它们是否能全部作用成氨,这是要看反应进行时的条件而定。在一般情况下,它们可能只有一部分作用成氨,余下一部分不起作用。同时,这个化学方程式也只告诉我们 H_2 与 N_2 相作用时最后可以生成 NH_3 ,至于它们的中間反应过程如何,每个单位时间内将有多少氨生成,方程式中是没有表示出来的。因此,研究化学反应时,除了要知道作用物质间的重比例之外,还需研究在各种条件之下,反应所能完成的程度以及反应进行的速度。化学反应速度与化学平衡就是研究有关这些方面的一般规律。本章内容将对这些规律作简要的叙述。

化学反应速度

§ 7—1 化学反应速度

研究化学反应的结果告诉我们,各种不同的化学反应,常有不同的反应速度。有的反应进行得很快,例如炸药爆炸、溶液中的酸、硷中和作用等,都是在顷刻间完成的。另外也有一些反应进行得非常缓慢,需要经过几小时、几个月、甚至若干年才能完成。例如在地球内部的动植物残骸在没有空气进入的情况下分解成为泥煤、煤或石油的过程就需要几十万年才能完成。因此,反应速度的变动范围是很大的。

不仅是不同的化学反应具有不同的反应速度;就是同一个反应,在不同的条件下也有不同的反应速度。例如铁粉在高温时于纯氧中,能

够迅速燃烧；而在普通情况下，铁块钝化，就比较缓慢。

反应速度是用单位时间内作用物质的浓度变化来表示的。所谓浓度就是单位体积内所含物质的量，通常以一升中所含物质的克分子数来表示。假定在某一瞬间，某一作用物的浓度在一升内是2克分子，经过一分鐘后，它的浓度变成1.8克分子/升，那么在这一分鐘内该物质的浓度降低了0.2克分子/升，也就是说在这时间之内一升中所含的该物质已经有0.2克分子发生了作用。所以这时候的反应速度，如果以该物质的浓度变化来表示，就是0.2克分子/升·分。

当一个反应包含几种反应物时，我们可以选用一物质的浓度变化来表示反应速度。因为测定了一种反应物的浓度变化之后，其余反应物的浓度变化就可以根据化学方程式的确定。例如氮与氢合成氨的反应，如果测定了氮的浓度变化率为3克分子/升·分，那么根据方程式计算，氢的浓度变化率就是1克分子/升·分。随便采用那一物质的浓度变化来表示反应速度，都具有同样的意义。

研究化学反应速度，不论在实际上和理論上都有重大的意义。显然，当我们实际应用某一反应时，必须预先了解在一定条件下反应将以怎样的速度进行，然后我们才有可能去創造适当的条件，使反应能够以我们所希望的速度进行。在工业生产中，为了增加产品的产率，我们必须采取各项措施来加速反应的进行，使在不增加设备和管理费用的条件下，提高产量；但是有时为了防止某种有害的变化，我们也要采取相反的措施来抑制这类变化的进行，以减少物资的损失，例如金属的腐蚀、食品的腐烂等等。其次通过反应速度和影响反应速度的条件的研究，也可以在理論上闡明化学反应中的許多重要环节，并能使我们更深入地了解反应本身的机构。

§7—2 影响反应速度的因素

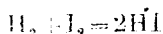
决定反应速度的因素很多，除了反应物质的性质之外，其中最重要的是：浓度、温度和催化剂。其次，可見光、紫外綫、X射綫、放射性物质的放射作用以及放电作用等也都能影响反应速度。

首先，我們来討論浓度对反应速度的影响。为了簡單起见，我們先

研究在一定温度下所有反应物质都是气体的反应。

根据分子运动論，很容易了解反应速度和作用物濃度的关系。气体分子以很大的速度向各个不同的方向运动，因此，彼此間必然会发生碰撞。显然，分子間的相互作用只有它們碰撞时才可能发生。当其他的条件相同时，单位体积內的分子数目愈多即作用物的濃度愈大，在单位時間內分子間碰撞的次数就愈多，因而反应速度也就愈快。

为了确定反应速度和作用物濃度間的定量关系，我們可以先来考虑一个具体的反应。例如，在高温时，氢和碘蒸气生成碘化氢的反应：



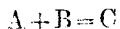
假定在某一温度下，氢和碘蒸气的濃度分别等于 0.1 克分子/升，并且这时的反应速度为 0.0001 克分子/升·分。如果將氢濃度增加到二倍，那么在单位時間內 H_2 和 I_2 分子間的碰撞次数显然也增加到二倍，因此，它們間的反应速度也增加到二倍，即等于 $2 \times 0.0001 = 0.0002$ 克分子/升·分；如果將两种气体的濃度同时增加，氢的濃度增加到 2 倍，碘蒸气的濃度增加到 4 倍，那么反应速度就会增加到原来的 $2 \times 4 = 8$ 倍，而成为 $0.0001 \times 2 \times 4 = 0.0008$ 克分子/升·分。由此可得出下面的結論：

当温度一定时，化学反应速度与各作用物濃度的乘积成正比。

这个結論是在 1865 年由俄国科学家 И. И. 別凱托夫所首先提出，后来在 1867 年又經挪威的学者甘德葆和瓦格所确立，并称之为质量作用定律。

現在我們再从一般的化学反应来研究质量作用定律的数学形式。

設有起于 A、B 两分子間的反应：



以 $[\text{A}]$ 及 $[\text{B}]$ 分别表示物质 A 和 B 的濃度，以 v 表示在該濃度下反应的速度，則

$$v \propto [\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

$$v = k[\text{A}] \cdot [\text{B}]$$

式中 k 为一比例系数。对某一反应來說，在一定条件下为一常数，称为速度常数。 k 值的大小必須用实验方法来測定，它与反应物质的性质、

温度及其他条件有关,而与浓度无关,即浓度变化时 k 值不影响。

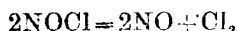
当 $[A]=1$, $[B]=1$ 时,

则

$$v=k.$$

由此可见,当作用物的浓度(或其相乘积)等于 1 时,则速度常数 k 在数值上等于反应速度。

假如参加相互作用的不仅是某物质的一个分子,而是若干个分子,则反应速度的表示法稍有不同。例如氯化亚硝酸(NOCl)的分解反应:



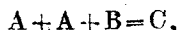
同时参加碰撞反应的两个分子系属于同一物质,因而它的反应速度就应与它的浓度平方成正比。

$$v = k[\text{NOCl}]^2.$$

同理,如果是一个由三个分子同时参加碰撞而发生的反应:



或



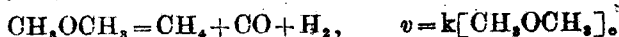
则反应速度就应表示成:

$$v = k[\text{A}]^2 \cdot [\text{B}],$$

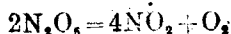
下面的具体例子,说明了上述的情形:



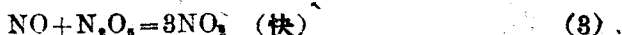
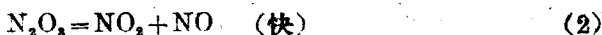
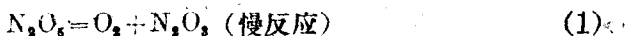
也有一些气体的分解反应,系单分子的自发分解反应,即在分解过程中似乎不含有碰撞机构。例如甲醚的分解:



此外五氧化二氮(N_2O_5)蒸气的分解反应,也是单分子的反应。



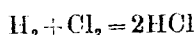
虽然从它的总方程式看,似乎是由两个分子同时参加的反应,但是实际上测得这个反应的速度是与 N_2O_5 的浓度的一次方,而不是二次方成正比。经研究证明, N_2O_5 的分解是分成几个连续的阶段来进行的。



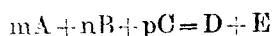
在上列过程中，第一阶段的反应进行得最慢，其余都比较快，因此，反应的总速度就应由第一个最慢的反应速度来决定。依照质量作用定律，后者的反应速度正是和 N_2O_5 浓度的一次方成正比。所以 N_2O_5 蒸气分解的速度就应由下式来表示：

$$v = k[N_2O_5]$$

通过这个例子，我們可以明了，单凭普通的总化学方程式来判断反应速度与作用物浓度的关系是不够的，我們还必须了解反应的实际机构。又如氫气和氯气間的光化反应：



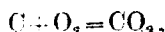
从表面上推测，生成 HCl 的速度，似乎应该是和 $[H_2] \cdot [Cl_2]$ 成正比，和生成 HI 的反应一样。但是实际上，这个反应的发生，经过光的照射，只要部分氯分子吸收光能而活化后即起爆炸式的連鎖反应，与氫和氯的浓度几乎没有关系。所以我們应用质量作用定律时，必须以实验为根据，而不能把它作为一个普遍适用的公式。例如反应式：



它的正向反应速度是否和 $[A]^m \cdot [B]^n \cdot [C]^p$ 成正比，就很成問題。因为許多反应，正象 N_2O_5 的分解反应一样，是分成若干連續的阶段来进行的。在这些連續的阶段反应中，各个阶段的反应速度不同，最慢阶段的速度决定着总反应的速度，因而质量作用定律也就只适用于各个阶段的反应，而不适用于总的反应。一般說来，两个分子参加的反应最为常見，三个以上分子参加的反应就比较稀少。

在反应过程中，反应物质的浓度不断减小，因而反应速度也逐渐降低。所以在外界条件不变时，任一化学反应的速度都不是常数，而是随時間而变更的。

若参加反应的物质除气体及溶解物外还有固体，則反应速度式中只应包括气体或溶解物的浓度。因为固体物质起反应时，只有在它表面上的质点才能参加作用，故反应速度只与固体表面的大小有关，这时来談固体物质的浓度是没有意义的。例如：燃煤时的反应，



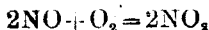
它的反应速度只空气中氧的浓度成正比：

$$v = k[\text{O}_2],$$

由于气体的压力和它的浓度成正比,所以上式中氧的浓度也可以改用它的分压来表示,不过这时反应速度常数也应跟着改变。

$$v = k'p_{\text{O}_2}$$

在质量作用定律公式中,所有气态反应物的浓度,都可以同样改用分压来表示。例如:



$$v = k[\text{NO}]^2 \cdot [\text{O}_2] = k'p_{\text{NO}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}$$

根据质量作用定律,就能找出许多增加单相反应速度的工艺措施。如果是在溶液中进行的反应,我们就应尽可能提高溶液的浓度。例如选择适当的溶剂、蒸发或冷冻溶剂、在生产过程中不断补充新溶质,使溶液经常接近于饱和等,都是提高溶液浓度的有效办法。至于气体反应物的浓度,我们可用压缩或加压液化的方法来提高。从质量作用定律还能得到这样一个结论:提高反应速度式中浓度方次最高的反应物的浓度,就能收到最好的效果。例如在 NO 与 O_2 的反应中,从速度公式可以看出,增加 NO 的浓度就最能增快反应速度,因为这个反应的速度是与 NO 浓度的二次方成正比,而只与 O_2 浓度的一次方成比例。如果把 NO 的浓度增加到原来的两倍,反应速度将增到原来的四倍;反之,如果把 O_2 的浓度增加到同样的倍数,反应速度却只增加到原来的两倍。但是在实际生产中,为了提高产率和速度,并从经济观点出发,我们往往是过量地加入比较价廉的反应物。例如在上述反应中,为了尽量使 NO 转化为 NO_2 ,我们宁可增加 O_2 的浓度,因为空气是无需代价的。

提高反应物的浓度,不仅能使反应加速,而且还能使设备的体积减小,并提高设备的生产能力和改善其他经济技术指标。

如果为了某种原因,不希望反应进行得过快,我们就可以采取相反的措施,例如,加入惰性物质(或反应生成物),使反应物的浓度降低,从而减慢速度;其次将某种反应物不要一次加入,而分成小量,慢慢加入,也是经常采用的一种办法。

除了反应物质的浓度以外,温度对反应速度也有很大的影响。举例如来说,在 300°C 时 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ 这一反应的速度是小到无法测

量的；当升高到 700°C 时，反应就立刻爆炸，而在瞬间完成。

由实验测定，每当温度升高 10°C 时，大多数反应的速度约增加到 2—4 倍，这种增加的倍数，常称为反应速度的温度系数。对不同的反应来说，增加的倍数是不同的。因此，这个经验规则，只能用来大略地估计温度对反应速度的影响。

根据上述，假定反应的温度系数为 2 时，则 100°C 时的反应速度将为 0°C 时的 $2^{10} = 1024$ 倍，即在 100°C 时 10 分钟能完成的反应，在 0°C 时就需要七天多的时间。

关于温度升高反应速度增加的理由，我们可以这样考虑：当温度升高时，分子运动的速度增加，随之分子间的碰撞次数也增加，因而反应速度加快。然而，这还不是最主要的理由。根据分子运动论，分子运动的平均速度与绝对温度的平方根成正比，即在 100°C 时分子运动的平均速度只比在 0°C 时增大 1.2 倍 ($\sqrt{273} : \sqrt{373} = 1:1.2$)，而反应速度却增加得很多。所以温度升高反应速度增加的现象，就不能仅用分子运动加速和分子碰撞次数加多来解释。

应用分子运动论，可以计算出在一定条件下，单位时间内分子间的碰撞次数；同时从实验结果也可以得出在单位时间内实际发生反应的分子数目。结果发现，两者并不符合，实际发生反应的分子数目总是小于计算所得的碰撞次数。由此说明并不是反应物质分子间的每次碰撞都能发生反应，其中大部分的碰撞是无效的，这些分子碰撞后并没有发生变化便又分开了。我们知道，在同一温度下气体分子虽然具有一定的平均能量，但各个分子之间却具有大小不等的能量，只有那些比普通分子高出一定能量的分子碰撞时才能发生反应，这种碰撞称为有效碰撞，而这些分子就称为活化分子。活化分子在碰撞时所具有的能量比其他分子的平均能量要高，这种高出的能量就称为活化能。对某一定反应来说，在一定温度下，活化分子所占的百分数是一定的。

当温度升高时，不仅总的碰撞次数增加，而且活化分子的百分数也增加，两者同时增加的结果，就使得单位体积内有效碰撞次数大大地增加，所以反应速度也就很快地增加了。

对不同的反应物质来说温度升高，活化分子数目的增加程度是不

同的。因此,温度对各种不同反应的速度的影响也就不同。

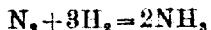
反应的活化能的大小是决定反应速度的主要因素。活化能愈大,在指定温度下具有这样大的活化能的分子就愈少,反应也就愈慢。反之,活化能愈小,反应就愈快。一般说来,在普通温度下,具有活化能小于 10 仟卡/克分子的反应进行得很快;而具有活化能大于 30 仟卡/克分子的反应进行得就很慢。

最后,对反应速度有很大影响的第三个因素是催化剂。催化剂是能改变反应速度,而其本身在反应終了仍保持其原有的组成和份量的一种物质。催化剂的影响通常是增加反应速度。现在催化剂无论是在工业上或实验室中都得到了广泛的应用。例如合成氨、接触法制造硫酸等工业中都是需要使用催化剂来加速反应过程的。

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统(气体混合物,溶液)里进行的反应。在不均匀系统中反应的进行要复杂得多。

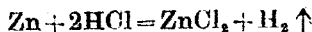
为了研究便利起见,我們常常把一个物体或一组相互作用着的物体从它周围的环境中划分开来,作为研究的对象,称之为系统。在系统中,本身全体均匀,具有一定界面,能与其他部分区别的独立部分,称为一个相。例如:冰——水——水蒸气系统中包括三个相。

如果在反应系统中所包含的物质都属于同一相时,就称为均匀系反应。例如合成氨的反应:



氮、氢、氨都同属于气相,彼此間没有界面存在。

相反地,如果在反应系统中包含了二个或二个以上的相时,就称为不均匀系反应。例如锌块溶于盐酸的反应:



包含有三个相——固体锌、溶液和氢气。

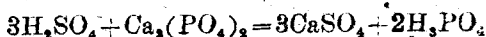
在均匀系统里,任何反应物的分子都能碰撞;而在不均匀系统里,反应就只能在两相的界面上进行,因为只有在这里,反应物的分子会互相碰撞。因此,不均匀系统的反应速度,除去上述三个因素外,还与作用物之间的接触面大小有关。接触面愈大,反应速度就愈快。例如:锌

粉比锌块容易溶于盐酸,煤粉比煤块易于燃烧,就是这个道理。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继续进入界面。用人工的方法摇动或搅拌来加速扩散过程,可以使反应速度大大提高。例如煤燃烧时,形成的二氧化碳气包围在煤块的周围,其余的氧气就必须通过这个气层才能与煤块接触,所以鼓风可以加速燃烧。

在工艺学中通常是采用下列各种方法来增加反应物的接触表面:

(1)压碎或研磨固体物质;(2)使液体喷散或雾化;(3)使气体呈气泡状态通过液体。在气体和液体的反应中,还可在反应设备中填充柱状填料、磁环、焦炭块或者装置隔板等,并在反应进行时,使液体从设备的顶端喷淋下来,气体则由下部逆流而上,这样两者便有更密切的接触机会,从而加速反应的进行。

在固体与液体或气体与固体的反应中,增加原始反应物的表面,还只是局部地解决了增加反应物接触表面的问题。在大多数这类反应过程中,往往由于最初在相界面生成的产物复盖着反应物的表面,以致妨碍反应的继续进行。因此在反应过程中,必须不断地使反应生成物离开接触界面,使反应物的表面重新裸露,而加速反应物新分子的接近。这在许多情况下都会产生良好的效果。例如,用硫酸分解磷酸钙以制取磷酸的反应:



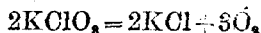
生成的 CaSO_4 将沉积在磷酸钙颗粒的表面,形成石膏外壳或石膏膜,就会阻碍硫酸向磷酸钙颗粒内部扩散。若将反应物不断地加以搅拌,则外壳或膜将被破坏,而新的硫酸即容易与之接近,从而便能显著地加速磷酸钙的分解过程。此外又如:氯气与石灰作用以制取漂白粉,及燃烧硫铁矿以制取二氧化硫时,也是为了同样的目的,在反应塔或机械爐内装置转动的耙臂,来搅动反应物,使反应得以顺利进行。

化学平衡

§7-3 化学平衡

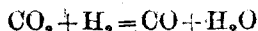
某些化学反应进行结果,实际上能达到全部完成,反应物完全变为

生成物，即所谓反应进行到底。例如氯酸钾当加热时，能全部分解成为氯化钾和氧：

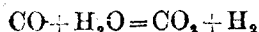


反过来从氯化钾和氧重新化合成成为氯酸钾，至少就我们所知道的条件而言，是不可能的。象这种反应就称为实际上不可逆的或单向的反应。

不可逆的反应比较少的，大多数的反应不属于这种类型，而具有另外的性质。例如，在高温度时，二氧化碳和氢相互作用，可以生成一氧化碳和水蒸气：

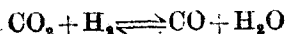


但是另一方面，在同样的温度下一氧化碳和水蒸气也能相互作用成为二氧化碳和氢：



显然，这个反应是上一反应的逆向反应。象这种在同一条件下，既能向某一方向又能向另一方向进行的反应，就称为可逆的或双向的反应。大多数的反应都属于这一类型，因而，研究这类反应进行时的规律就具有特殊重要的意义。

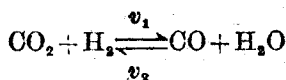
为了表示反应过程是可逆的，在反应式中用两个方向相反的箭头来代替等号：



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。

由于正反应和逆反应可以同时进行，所以可逆反应在密闭的容器内不能进行到底。纵然所取的反应物是按反应式所示的比例重量，它们也不会全部作用成为生成物。反应只能进行到一定程度，然后就好象是停顿了一样。

现在我们用具体数据来说明这个现象。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° 则在生成 0.6 克分子一氧化碳和同量的水时，反应即到达极限。因此反应物中剩下 0.4 克分子二氧化碳 0.4 克分子氢没有发生作用：



反应物质最初的数量(克分子数)	1	1	0	0
到达反应极限时物质的量(克分子数)	0.4	0.4	0.6	0.6

反应物不能全部作用的原因是由于有逆反应的缘故。如果我们用 v_1 表示正反应的速度, v_2 表示逆反应的速度, 依照质量作用定律则有:

$$v_1 = k_1 [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]$$

$$v_2 = k_2 [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

当 CO_2 和 H_2 最初混合的一瞬间, 那时还没有 CO 及 H_2O 分子, $v_2 = 0$ 。相反的速度 v_1 是大的。在其后的片刻, 当有一部分 CO_2 与 H_2 发生了作用时, 在混合物中就出现了 CO 和 H_2O 分子, 同时也就有了逆向反应。随着反应的进行, 反应物的浓度逐渐降低, 而生成物的浓度则在逐渐增高。因此, 当正反应速度 v_1 减低时, 逆反应速度 v_2 却在增加。最后正、逆两反应的速度就可能达到相等。这时候, 在单位时间内, CO_2 和 H_2 分子因进行正向反应而减少多少, 由于逆反应就会重新生成多少。所以反应物虽然没有全部发生作用, 但所有四种气体的浓度却停止了变化了。

假如我们开始不用二氧化碳和氢, 而用一氧化碳和水蒸气, 最后所得的结果, 也是相同的。

在可逆反应中, 当正反应和逆反应的速度相等时, 反应系所达到的状态, 称为化学平衡。到达平衡时, 反应系中所有物质的浓度都不再发生变化, 从表面上看, 好象反应已经停止, 实际上正、逆两个反应都在继续进行着, 只不过其中一个反应的结果与另一个反应的结果互相抵消而已。所以化学平衡是动态的平衡。

利用上面所引用来表示正、逆反应的速度的公式, 可以得出平衡常数的概念。当到达平衡时 $v_1 = v_2$ 即:

$$k_1 [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] = k_2 [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}],$$

$$\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = \frac{k_1}{k_2}.$$

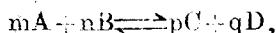
因 k_1 及 k_2 在一定外界条件下为常数, 所以它们的比值也是常数, 以 K 表示之, 得:

$$\frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = K$$

常数 K 称为平衡常数, 这是质量作用定律应用于可逆反应的数学公式。式中 $[\text{CO}]$ 、 $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 $[\text{CO}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 分别表示在平衡状态下 CO 、 H_2O 、 CO_2 、 H_2 四种物质的浓度。平衡常数的物理意义如下:

在可逆反应中, 于一定温度下, 当生成物浓度乘积与反应物浓度乘积的比值等于一个常数时, 反应即达到平衡。

所有可逆反应的平衡常数式, 都可用同样形式来表示。依下列方程式



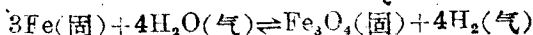
则有

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

式中 $[\text{C}]$ 、 $[\text{D}]$ 、 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 表示在平衡状态下, 各相应物质的浓度的方次数就是在化学方程式中该物质的系数。

对某一定的反应而言, 平衡常数 K 有一定的值, 它随温度而变化, 但与浓度无关。因为 K 是 k_1 和 k_2 的比值, 我们已知浓度对速度常数无影响, 所以浓度改变不致引起 K 值的变化。

假如反应中有固态物质参加时, 根据 §7-2 节所述理由, 固态物质的浓度不包括在质量作用定律的数学式中, 因此, 它也同样地不包括在平衡常数式中。例如, 水蒸气与灼热的铁粉之间的反应



其平衡常数式如下:

$$K = \frac{[\text{H}_2]^4}{[\text{H}_2\text{O}]^4}.$$

如果系气体间的反应, 我们也常用气体的分压力来表示平衡常数。

在一定温度下, 当气体反应到达平衡时, 在平衡混合物中, 各气体服从道尔顿分压定律, 有其独立的分压力。例如在合成氨的反应中, 到达平衡时, 设在 V 升容器中含有氮、氢、氨的克分子数分别为 n_{N_2} 、 n_{H_2} 、