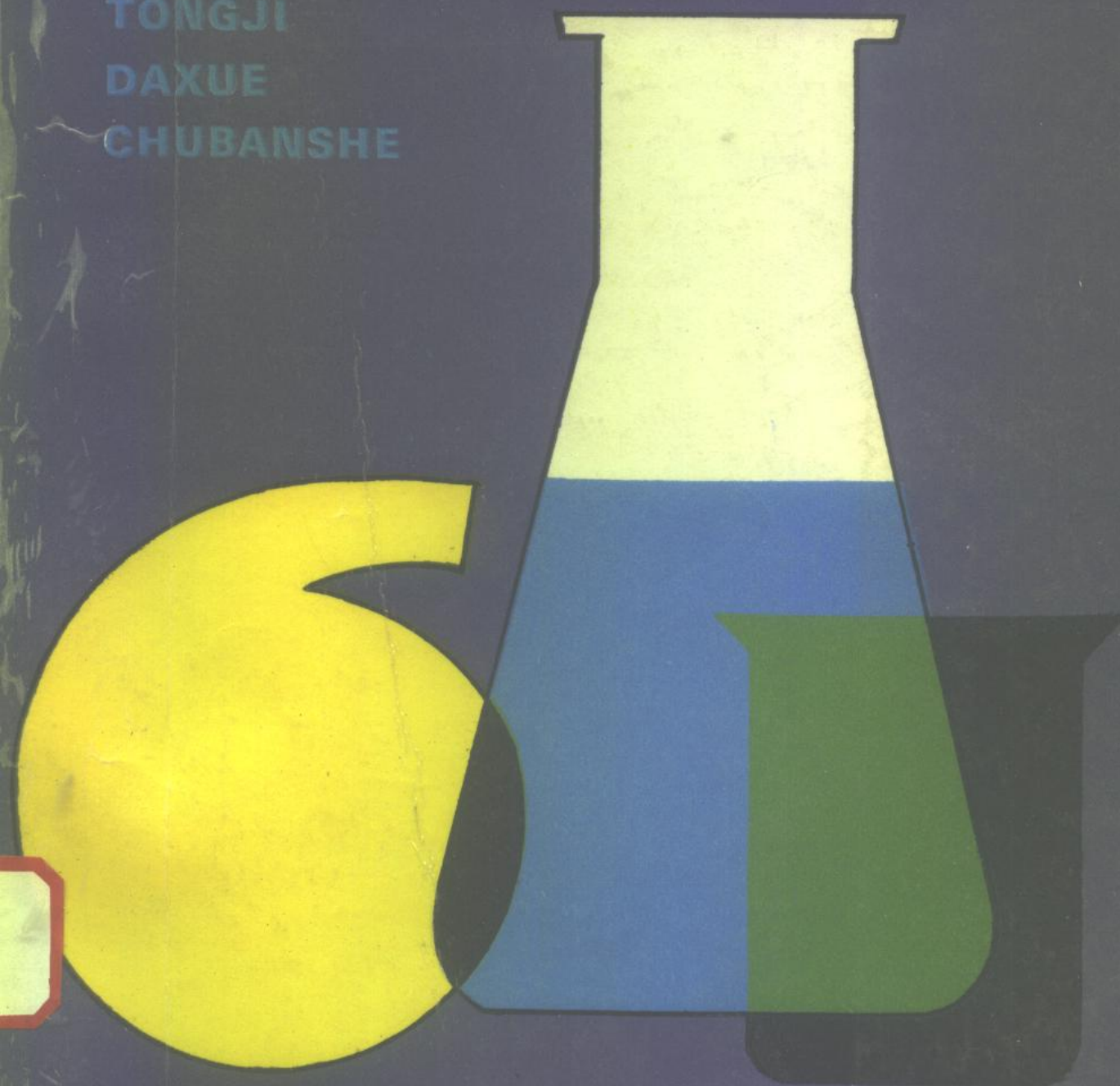


普通化学

同济大学普通化学及无机化学教研室 编著

TONGJI
DAXUE
CHUBANSHE



同济大学出版社

普通化学

同济大学普通化学及无机化学教研室 编著

同济大学出版社

(沪)新登字204号

内 容 提 要

本教材共分“基础部分”和“应用讲座”两部分，第一编为基础部分，是按普通化学教学的基本要求编写的，共分九章，包括化学反应的规律、溶液化学、电化学、原子结构、分子结构与晶体结构、非金属及化合物等，每章后有小结、复习思考题、习题，并附有习题答案，便于学生自我检测；第二编为应用讲座部分，是结合不同专业中化学的一些大的应用方面编写的，共分十一讲，内容有生命化学、原子能和太阳能、高纯硅、光刻技术、电化学加工、无机胶凝材料等，反映了有关领域中与化学相关的一些新发展和新成就。

本书采用了新的规范化的物理量表述，所用常数为编者所能找到的最新数据，是一本理论与实际有机结合、反映编者教改成果的教材，适合高等工科院校各专业学生及有关专业技术人员阅读参考。

普 通 化 学
同济大学普通化学
及无机化学教研室 编著
同济大学出版社出版
(上海四平路 1239 号)
新华书店上海发行所发行
同济大学印刷厂印刷

开本：787×1092 1/16 印张：21.75 字数：550 千字

1993 年 8 月第1版 1993 年 8 月第1次印刷

印数：1—4500 定价：11.00 元

ISBN 7-5608-1084-5/0.111

前 言

高等工科院校的普通化学教学,是高等工科教育中必不可少的基础教育,是造就现代工程师知识结构中不可缺少的部分。从这一目标出发,工科高校的普通化学教学内容,应使学生懂得当代化学学科的主要领域中的基本原理和基础知识,了解当代化学科学发展的大致情况和主要方向。虽然这些内容看起来比较侧重理论,比较抽象,与具体专业的关系也不甚紧密,但这是一种基础教育,应是各类专业都需要的,这正是普通化学的特征。过分强调结合专业,结合实际,而忽视排斥必需的基础理论和基本规律的内容,难免会失之偏颇。普通化学毕竟不同于各种专业化学,也有别于应用化学或化学实例。特别是,当今中学化学教学改革,使中学化学教学内容更贴近生活体系,从当今人类生产生活中的若干重要化学问题着手,注重拓宽学生的知识面,而不再强调学科体系,教学内容的深度也根据需要作了相应的调整,比以前有所降低。从中等教育的总体目标看,中学化学教育的这种改革方向,是应充分予以肯定的。而这必然会对大学化学教育提出新的要求。大学的化学教育应有别于中等教育,应教给学生较系统、较完整的化学基本知识。因此我们有充分的理由相信,在现代高等工科教育中,普通化学教学不仅是必不可少的,而且应保持其化学学科体系和一定的理论深度。但是,普通化学毕竟是高等工科院校非化学专业的基础化学,在阐述化学基础理论的深度和广度方面应有别于化学专业的基础化学,而在实际应用方面则应适当增加篇幅内容。当代科学技术的发展表明,各门学科的最新发展往往是和不同学科间的交叉渗透紧密相关的。当代科学技术的许多最新成就中,都直接包含着化学的最新成就。化学已渗透到许多学科专业领域。这些专业的学生如果对必要的化学基础理论或有关的化学新成就缺乏了解,就难以了解他们本专业中的一些最新发展。因此,为了提高工科大学普通化学教学质量,还必须尽可能给学生介绍结合不同专业的应用实例和最新的发展成就。这是我们广大普通化学教师从教学实践中得到的共识。

但是按教学计划能够安排给普通化学课程的教学时数毕竟是有限的,要在有限的课时内,达到上述教学要求是困难的。为了解决这个矛盾,作为教学改革的一种探索,我们从1986年开始,对教学内容和教学方法实行改革。适当精讲基础部分内容,省出4~6学时,让学生自由选听讲座。同时动员教师按不同专业方向,开办若干个讲座,作为普通化学课堂教学的补充。每个讲座约两小时左右,全部安排在晚上课余时间,便于学生自由选听。但规定每个学生至少选听两次讲座,以补足课程的总学时。试行的结果颇受学生的欢迎,也得到有关专业系科和校教务部门的好评。

这本《普通化学》就是这种教改的成果在教材上的体现。我们设想把教材变成积木式的,可以按不同的需要取舍组合。

教材分两大部分。第一编是基础部分,主要是按普通化学教学的基本要求编写的。第二编是应用讲座部分,主要是结合不同专业中化学的一些大的应用方面来编写的,是从讲座的讲稿中选编出来的,今后将不断修改,补充更新。这本教材经过几年试用,这次编写时,在内容取舍和编排上作了较大的修改补充,采用了我国法定计量单位。所用的常数都采用了我们所能找到的最新数据。一些物理量的表述也尽量采用新的规范化表述。本书第一编共分九

章,由石振球编写第一、三、六章,由何大刚编写第二、五、八章,由施宪法编写第四、七章,由汤惠民编写第九章;第二编分十一讲,由陈与德编写第一讲,由汤惠民编写第二、十、十一讲,由施宪法编写第三、四、五讲,由石振球编写第六讲,由何大刚编写第七讲,由陈秉垵编写第八、九讲。全书由施宪法最后修改定稿。

承蒙华东化工学院朱裕贞教授、复旦大学谢高阳教授审阅了全书初稿,并提出了宝贵意见,特此表示衷心的感谢。

这本教材是同济大学化学系无机普通化学教研室全体同志改革教学内容的成果,也是我们进行教材改革的一种尝试。由于编者的水平限制,加之时间匆促,定有许多不足之处,错误也是在所难免的,敬请各位同仁和广大读者批评指正。

编 者

1992年5月于同济大学

目 录

第一编 基础部分

第一章 化学反应的基本规律	1
§ 1-1 化学反应速率	1
§ 1-2 化学平衡	6
§ 1-3 焓	12
§ 1-4 熵	18
§ 1-5 吉布斯自由能	20
第二章 溶液与胶体	31
溶液	31
§ 2-1 溶液的一般概念	31
§ 2-2 稀溶液的依数性	32
酸、碱和离子平衡	36
§ 2-3 酸和碱	36
§ 2-4 酸碱平衡	38
§ 2-5 沉淀-溶解平衡	45
§ 2-6 有关离子平衡的计算	48
胶体	53
§ 2-7 分散体系	53
§ 2-8 胶体的特性	53
§ 2-9 胶团的结构	55
§ 2-10 溶胶的稳定性和聚沉	56
§ 2-11 凝胶	58
第三章 电化学与金属腐蚀	63
§ 3-1 原电池	63
§ 3-2 电极电位	65
§ 3-3 吉布斯自由能变与电动势的关系	73
§ 3-4 电解	77
§ 3-5 化学电源	81
§ 3-6 金属腐蚀与防护	84
第四章 原子结构与周期系	92
§ 4-1 氢原子光谱和玻尔原子模型	92
§ 4-2 量子力学对氢原子结构的说明	95

§ 4-3 多电子原子中的电子排布	103
§ 4-4 元素性质的周期性变化与原子结构的关系	110
第五章 分子结构与晶体结构	124
§ 5-1 离子键	124
§ 5-2 共价键	125
§ 5-3 分子的几何构型	132
§ 5-4 分子间作用力	136
§ 5-5 晶体的内部结构	140
第六章 非金属及其化合物	151
§ 6-1 非金属概论	151
§ 6-2 卤化物	154
§ 6-3 氧化物与硫化物	156
§ 6-4 碳化物、氮化物、硼化物	161
§ 6-5 氢化物	162
§ 6-6 碳和氮的含氧酸盐	163
§ 6-7 硅酸盐	166
第七章 金属及配位化合物	172
§ 7-1 金属概论	172
§ 7-2 配位化合物的组成、分类和命名	178
§ 7-3 配合物中的化学键	185
§ 7-4 配离子在溶液中的稳定性	196
§ 7-5 配合物的某些应用	205
第八章 有机高分子化合物	211
§ 8-1 高分子化合物的基本概念	211
§ 8-2 高分子化合物的合成	212
§ 8-3 高分子化合物的结构和性能	213
§ 8-4 几种重要的高分子合成材料	217
第九章 化学·环境·人类	229
§ 9-1 引言——人与环境	229
§ 9-2 大气	230
§ 9-3 水	236
§ 9-4 土壤	240

习题答案

附录 1 我国法定计量单位

附录 2 基本物理常数

附录 3 一些物质的标准生成焓标准生成吉布斯自由能和标准熵的数据

附录 4 国际原子量表

化学元素周期表

第二编 应用讲座部分

第一讲	生命化学·····	255
第二讲	原子能和太阳能·····	264
第三讲	重要的微电子材料——高纯硅·····	271
第四讲	光刻技术和光致抗蚀剂·····	279
第五讲	电化学加工·····	287
第六讲	无机胶凝材料·····	293
第七讲	塑料在建筑中的应用·····	298
第八讲	表面活性剂及其应用·····	310
第九讲	阻燃剂及其应用·····	319
第十讲	固体废弃物的处理、利用与处置·····	329
第十一讲	钢筋混凝土的腐蚀和防护·····	334

第一编 基础部分

第一章 化学反应的基本规律

本章介绍化学反应速率和反应级数。用活化能的概念阐明浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。由质量作用定律引出平衡常数表达式。通过有关计算，明确平衡常数的意义和浓度、压力、温度对平衡移动的影响。简明介绍热力学状态函数焓、熵、吉布斯自由能的概念。应用盖斯定律，作反应焓变、熵变、吉布斯自由能变的计算。应用吉布斯自由能变判断反应进行的方向。从标准吉布斯自由能变计算反应平衡常数。

§1-1 化学反应速率

有些化学反应进行得很快，几乎在一瞬间就能完成。例如炸药爆炸、酸碱中和反应等。但是，也有一些反应进行得很慢，例如，氢和氧的混合气体在室温下可以长久保持而不发生显著的变化；水泥的水化过程则长达数十年之久。即使是同一反应，在不同的条件下，反应速率也不相同。例如，钢铁在室温时氧化较慢，高温下钢铁则迅速氧化。在生产实践中常常需要采取措施来增大反应速率，以便缩短生产时间。对一些不利的反应（如金属腐蚀等），则设法抑制其进行。有关化学反应速率的规律是我们应掌握的化学反应基本规律之一。

一、化学反应速率(v)的表示法

化学反应速率可用单位时间内反应物浓度的减小(或生成物浓度的增加)来表示。浓度常用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、时间通常用秒(s)作单位。

$$v = \frac{-\Delta C_{\text{反应物}}}{\Delta t}$$

对于反应物、生成物化学计量数不相同的反应，如果用不同物质的浓度变化来表示反应速率时，其数值是不相同的。例如，给定条件下，氮与氢在密闭容器中合成氨，各物质的浓度变化如下

	$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$		
起始时浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0	3.0	0
2 秒后浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.8	2.4	0.4

以 N_2 的浓度变化表示合成氨的反应速率 v_{N_2} ，则

$$v_{\text{N}_2} = \frac{-\Delta C_{\text{N}_2}}{t} = \frac{(1.0 - 0.8)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\text{s}} = 0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

以 H_2 的浓度变化表示其反应速率 v_{H_2} ，则

$$v_{\text{H}_2} = \frac{-\Delta C_{\text{H}_2}}{t} = \frac{(3.0 - 2.4)\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\text{s}} = 0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$$

因此,用具体数值表示某一反应速率时,宜注明是以哪种物质的浓度变化来表示的。在本书中,如不注明选用哪种物质,则是指化学方程式中系数为 1 的物质。

由于反应物的浓度随着反应进行不断减小,反应速率也将随着不断减小。上例中所计算的反应速率实际上是该段时间内的平均反应速率。而真正的反应速率应指在某一瞬间的反应速率,即瞬时反应速率。

瞬时反应速率可用浓度对时间的导数(浓度随时间的变化率)来表示。

$$v = \frac{-dc_{\text{反应物}}}{dt}$$

国际纯粹和应用化学联合会推荐用反应进度随时间的变化率表示化学反应速率。用这种表达方式,对于任一指定的化学反应,不论选用哪一种物质来表示化学反应速率,其数值均相同,因而也不必注明选用何种物质。

反应进度是描述反应进行程度的物理量,用符号 ξ 表示,单位为 mol。反应进度的定义为

$$\xi = \frac{\{n_B(\xi) - n_B(0)\}}{\nu_B}$$

式中, B 是代表反应中任一物质的符号。 ν_B 为物质 B 的化学计量数。这是一个无量纲的量,但有正负之区别:对于反应物其值为负,对于产物其值为正。 $n_B(\xi)$ 和 $n_B(0)$ 分别表示反应进度为 ξ 和反应进度为零(即刚开始反应)时物质 B 的量。

对于有限的变化

$$\Delta \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

对于微小的变化

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}$$

式中, $d\xi$ 表示反应进度的微小变化; dn_B 表示物质 B 的量的微小变化。

化学反应速率可用反应进度随时间的变化率表示,其数学表达式为

$$\dot{\xi} = \frac{d\xi}{dt}$$

式中, $\dot{\xi}$ 表示化学反应速率,单位为 $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$ 。 $\frac{d\xi}{dt}$ 表示反应进度随时间的变化率,也就是在 t 瞬时的反应速率。

若反应体系的体积为 V ,且 V 不随时间而变化,则可用下式表示化学反应速率

$$v = \frac{\dot{\xi}}{V} = \frac{d\xi}{V dt}$$

因

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B}, \quad c_B = \frac{n_B}{V}$$

所以

$$v = \frac{1}{V \nu_B} \cdot \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{dc_B}{dt}$$

对于有限量的变化

$$v = \frac{1}{\nu_B} \cdot \frac{\Delta c_B}{\Delta t}$$

上式中, 化学反应速率 v 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. 用 $dc_B/v_B dt$ 表示物质 B 的浓度随时间的变化率. 这样定义的化学反应速率和物质的选择无关.

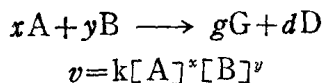
例如, 对于反应

$$\begin{aligned} \text{N}_2 + 3\text{H}_2 &= 2\text{NH}_3 \\ v &= \frac{1}{\nu_{\text{N}_2}} \cdot \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} = \frac{1}{(-1)} \cdot \frac{dc_{\text{N}_2}}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_{\text{H}_2}} \cdot \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} = \frac{1}{(-3)} \cdot \frac{dc_{\text{H}_2}}{dt} \\ &= \frac{1}{\nu_{\text{NH}_3}} \cdot \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = \frac{1}{2} \cdot \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} \end{aligned}$$

二、浓度对反应速率的影响

先讨论均相反应*中浓度对反应速率的影响.

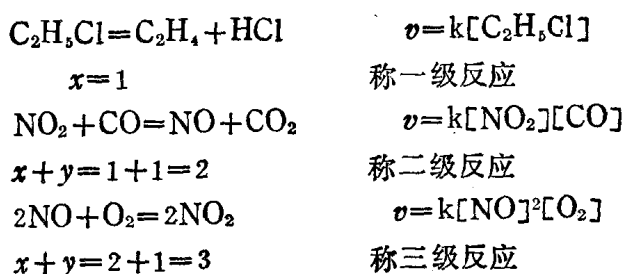
由大量实验结果, 可总结出质量作用定律: 在一定条件下, 对一些简单的化学反应来说, 反应速率与反应物浓度(以方程式中该物质的系数为指数)的乘积成正比:



上述 v 的表达式称为反应速率方程式, 又称作质量作用定律表达式. 式中比例常数 k 称为反应速率常数. k 的物理意义是各反应物浓度都等于 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应速率的大小. 表征了该化学反应在反应速率方面的本质特征. 对于某一给定的反应, k 值与反应物的浓度无关, 只随温度而变.

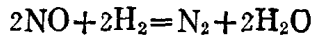
对于有气态物质参加的反应来说, 压力对反应速率也有影响. 根据 $PV = nRT$ 或 $P = \frac{n}{V}RT$, 可以看出, 当温度、体积一定时, 气体的压力和浓度成正比. 加大压力, 就增大了气体的浓度, 故反应速率也就加快. 压力对液态和固态物质的影响很小, 可以忽略.

反应速率方程式中各反应物浓度项指数的总和($x+y$)称为反应级数. 例如, 根据实验结果



应当指出, 上述反应速率的规律性仅适用于那些一步完成的简单反应——基元反应. 对于一些较复杂的非基元反应(复杂反应)来说, 整个反应过程由几个基元反应组成. 这种情况下, 总的反应速率取决于其中最慢的一步, 反应速率方程式亦应由此而定. 例如, 对下列反应

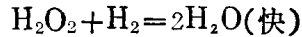
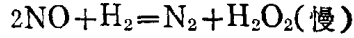
* 物体中任何具有相同的物理性质和化学性质的部分叫做相. 相与相之间有明确的界面隔开. 反应物和生成物都在同一相中的反应称均相反应(如气相反应).



由实验测出此反应的速率方程式为

$$v = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]$$

经研究,认为这个反应按下列连续变化的过程分两步进行



在这两个反应中,第一个反应进行得较慢,所以总的反应速率就取决于第一个反应的速率。其速率正是和氢浓度的一次方成正比。这与实验结果是吻合的。

由此可见,反应级数要由实验测定,不能仅从化学方程式的系数来推断。

三、温度对反应速率的影响

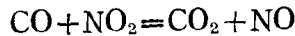
温度对化学反应速率的影响很显著。反应速率一般随温度的升高而增大,但对不同的反应,增大的程度不同。实验指出,温度每升高 10°C ,反应速率通常增加到原来的 $2\sim 4$ 倍。

当反应物浓度为定值时,改变温度,反应速率会随着改变。这就是说,反应速率常数 k 是随着温度改变而改变的。温度升高, k 值一般增大。

1887年瑞典化学家阿仑尼乌斯(S. Arrhenius)总结了大量实验数据,得出温度与反应速率常数的定量关系

$$\lg k = A - \frac{B}{T}$$

式中: k 是反应速率常数; T 是绝对温度; A 和 B 都是常数。以反应



为例,表 1-1 列出了这个反应在 $600\sim 800\text{K}$ 之间的反应速率常数。

温度对反应 $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ 速率常数的影响

表 1-1

温 度 T/K	600	650	700	750	800
速率常数 $k/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	0.028	0.22	1.30	6.0	23

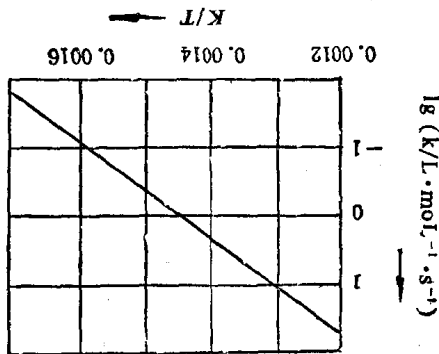


图 1-1 $\lg k$ 和 $\frac{1}{T}$ 关系

用上表的数据,以 $\lg k$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图,可得一条直线,如图 1-1 所示。从图中的截距和斜率可求得 A 和 B 。

进一步的研究指出,常数 B 和反应的活化能 E_a 有关。上式可改写为

$$\lg k = A - \frac{E_a}{2.303RT}$$

该式称为阿仑尼乌斯公式。式中,摩尔气体常数 $R = 8.314510 \pm 0.000070 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。一般计算时,

常取四位有效数字。

四、反应的活化能

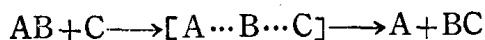
上面的讨论不仅表明了浓度、温度对反应速率的影响,而且从阿仑乌斯公式可看出活化能与反应速率常数有关。现在从气体分子运动理论来讨论气相反应的速率问题。

发生反应的先决条件是反应物分子间的相互碰撞。一般说来,在气相反应物体系中反应物分子间的相互碰撞机会还是较多的,但并非每一次碰撞都能发生反应。

因为在化学反应过程中,反应物原子间的化学键必须先减弱以致断裂,然后再与其它原子形成新的化学键,生成新物质。因此,只有那些具有足够能量的反应物分子(或原子)间的碰撞才有可能引发反应。这种能够发生反应的碰撞叫做有效碰撞。

根据气体分子运动理论,在任何给定的温度下,体系中各分子具有的动能是不同的,但分子能量的分布却有一定的规律,而且体系中分子具有一定的平均能量。对许多反应来说,在通常情况下,大多数分子的动能不够大,它们间的碰撞不能发生化学反应。而只有少数能量足够高的分子才有可能发生有效碰撞,从而发生反应。这种分子称为活化分子。通常把活化分子所具有的最低限能量与反应物分子平均能量之差称为活化能 E_a^* 。

现代反应速率理论认为:当反应物的活化分子相互碰撞或彼此接近时,先形成“活化络合体”。



反应物 活化络合体 产物

这种“活化络合体”能量高,不稳定,寿命短促,一经生成就很快转变成产物。

图 1-2 简单表示出反应体系中的活化能。 E_1 表示反应物分子的平均能量, E_2 表示活化分子所具有的最低限能量, E_3 表示产物分子的平均能量,则 $E_2 - E_1$ 表示反应活化能 E_a 。 $E_3 - E_1$ 表示反应的热效应 Q 。图中表示 $Q < 0$ (放热反应)。

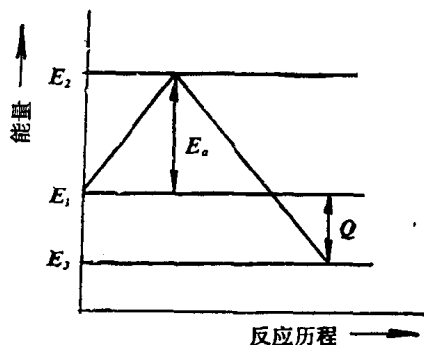


图 1-2 活化能示意图

一般化学反应的活化能在 $60 \sim 240 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。可以预料,反应的活化能愈小,反应速率愈大。

通过上述讨论可以说明浓度、温度和催化剂对反应速率的影响:

(1) 当反应物浓度增加时,单位体积内分子总数增多,活化分子数相应增多,单位时间内有效碰撞次数也增多,因此,反应速率就加快。

(2) 当温度升高时,反应物分子运动速度增加,使单位时间内分子间的碰撞次数增加。更重要的是分子的平均能量增加了,使活化分子所占的百分数大大增加。温度即使升高不多(如几十度)往往会使活化分子的百分数成倍、成十倍地增加。因此升高温度常能使反应速率迅速地增加。

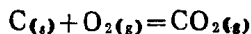
(3) 催化剂是能增加化学反应速率,而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。催化剂能改变反应的历程,降低反应的活化能,从而大大增加了活化分子的百分数,明显增加反应速率。

五、多相反应

• 关于活化能定义,迄今尚无统一看法,有人把“活化络合体”的平均能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能。

在两相之间或多相之间发生的反应称**多相反应**。在日常生活和工业生产中有许多反应是多相反应。例如，煤粉燃烧，石灰石煅烧成石灰，水泥的生产和水化过程等。

在多相反应的质量作用定律表达式中，通常不包括固态物质或液态纯物质的浓度（这些浓度是常数，可并入反应速率常数内）。例如，对煤的燃烧



其反应速率方程式通常为

$$v = k[O_2],$$

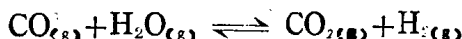
因为多相反应过程比单相反应（均相反应）复杂，通常只在相界面上发生反应。例如，气体或液体在固体表面上的反应可以认为包括下列五个步骤：

- (1) 反应物分子向固体表面扩散；
- (2) 反应物分子被吸附在固体表面上；
- (3) 反应物分子在固体表面上发生反应，形成生成物；
- (4) 生成物分子从固体表面上解吸；
- (5) 生成物分子通过扩散离开固体表面。

从上列几个步骤可以看出，对多相反应而言，除了反应物的浓度，温度等因素影响反应速率外，接触面积和扩散作用等因素也都会影响反应速率。例如，同样化学成分的水泥，如果磨得更细，就可使水泥水化反应速率加快，水泥固化时间缩短，水泥强度也随之快速增强。

§ 1-2 化学平衡

在同一条件下，既能向一个方向进行，又能向相反方向进行的反应称为**可逆反应**。对于这种反应，在化学方程式中用两个相反的箭头（ \rightleftharpoons ）来代替等号（ $=$ ）。例如。

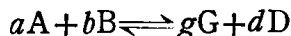


我们把从左向右进行的反应称为**正反应**，把从右向左进行的反应称为**逆反应**。几乎所有的化学反应都是可逆的，只是程度不同而已*。

对于一个可逆反应，当通过适当步骤，使其正反应速率和逆反应速率相等，这时反应物和生成物的浓度不再随时间改变，这种状态称为**化学平衡**。体系在平衡状态时，尽管反应物和生成物的浓度保持不变，外观上反应“停顿”了，但是正、逆反应仍在继续进行，只不过在单位时间内每一种物质生成多少也就消耗多少。所以化学平衡是一种动态平衡。

一、平衡常数

实验表明，对任一可逆反应



在一定温度下达到平衡时，生成物浓度以化学方程式中的计量数为指数的乘积与反应物浓度以化学方程式中的计量数为指数的乘积之比是一个常数。

$$K_c = \frac{[G]^g [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

K_c 称为在该温度下反应的**浓度平衡常数**，简称**平衡常数****。上式称为**化学平衡常数表达式**。

* 某些反应由于一个方向（正反应）进行的程度远远大于相反方向（逆反应）进行的程度，这种情况下可称为不可逆反应。

** 由反应物和生成物的平衡浓度求出来的平衡常数 K_c ，以及由气相反应物和生成物的分压力，求出来的平衡常数 K_p ，都是经验平衡常数。它们与严格地按热力学概念导出的标准平衡常数 K^\ominus 是有区别的。

由质量作用定律可导出平衡常数表达式,并可证明 K_c 和反应历程无关。

例如



(1) 如果是基元反应,则按质量作用定律可写出

$$v_{正} = k_{正} [A]^2 [B]$$

$$v_{逆} = k_{逆} [A_2B]$$

达到平衡时,

$$v_{正} = v_{逆}$$

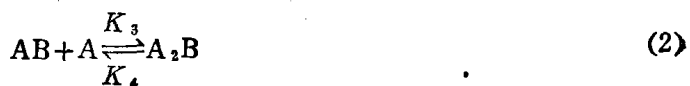
则

$$k_{正} [A]^2 [B] = k_{逆} [A_2B]$$

即

$$\frac{k_{正}}{k_{逆}} = \frac{[A_2B]}{[A]^2 [B]} = K_c$$

(2) 如果反应历程分二步进行



则在平衡时可分别写出

$$K_1 = \frac{[AB]}{[A][B]} \quad (3)$$

$$K_2 = \frac{[A_2B]}{[AB][A]} \quad (4)$$

由(3)式得

$$[AB] = K_1 [A][B] \quad (5)$$

由于在同一系统中,各物质的平衡浓度只能有一个数值,所以可把(5)式代入(4)式,得

$$K_2 = \frac{[A_2B]}{[A]} \cdot \frac{1}{K_1 [A][B]}$$

或

$$\frac{[A_2B]}{[A]^2 [B]} = K_1 K_2 = K_c$$

对于气体反应,可用平衡时各组分气体的分压来写出压力平衡常数 K_p 。下面先简单介绍分压的概念和分压定律。

在实际工作中常遇到两种或多种不同气体所组成的气体混合物。例如,空气是由氧气、氮气等组成的混合物。把不同气体混合在一起,如果它们不起化学作用(或反应已达到平衡),分子之间的引力又可忽略,则它们就互不干扰,如同单独存在一样,各自对器壁施加压力。某一组分气体对器壁所施加的压力叫做该气体的分压力,它等于该气体单独占有与混合气体相同体积时所产生的压力。混合气体的总压力等于各组分气体的分压力之和。这称作分压定律。如用 $P_{总}$ 表示混合气体的总压,用 p_A 、 p_B 、 p_C ……表示混合气体中A、B、C等组分气体的分压力,则分压定律可用下述数学式表达:

$$P_{总} = p_A + p_B + p_C + \dots$$

若混合气体由A、B两种气体组成,其量分别为 n_A 、 n_B , V 为对混合气体的体积,根据气体状态方程式可得

$$p_A = \frac{n_A}{V} RT \quad (1)$$

$$p_B = \frac{n_B}{V} RT \quad (2)$$

混合气体的总压力

$$P_{\text{总}} = p_A + p_B = \frac{n_A + n_B}{V} RT$$

设 n 为混合气体的总量, 即 $n = n_A + n_B$, 则上式可写成

$$P_{\text{总}} = \frac{n}{V} RT \quad (3)$$

由此可见, 气体状态方程不仅适用于单组分的气体, 也适用于多组分的混合气体。

将式(3)分别除式(1)、式(2)可得

$$\frac{p_A}{P_{\text{总}}} = \frac{n_A}{n} \quad \text{或} \quad p_A = P_{\text{总}} \frac{n_A}{n}$$

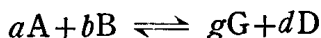
$$\frac{p_B}{P_{\text{总}}} = \frac{n_B}{n} \quad \text{或} \quad p_B = P_{\text{总}} \frac{n_B}{n}$$

混合气体中某组分气体的量与混合气体总量之比, 称为该组分气体的摩尔分数*。

$\frac{n_A}{n}$ 、 $\frac{n_B}{n}$ 分别为组分 A、B 的摩尔分数。

直接测量分压是较困难的。而测定某一组分的摩尔分数及混合气体的总压较方便, 这样便可计算出该组分的分压。

现在继续讨论压力平衡常数 K_p 。对于任何一个气相可逆反应(反应物和生成物都是气体)



可得

$$K_p = \frac{p_G^g p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

式中: p_A 、 p_B 、 p_G 、 p_D 分别表示 A、B、G、D 四种气体在平衡时的分压力。

下面再讨论平衡常数的特征和物理意义。

(1) 化学反应的平衡常数值表征了该化学反应正向进行的趋势及能够完成的程度的大小。是化学反应本身的一个热力学特征。每个化学反应都具有其本身特征的平衡常数值。不同的反应具有不同的平衡常数值。如一个反应的 K 值很大, 则反应正向进行的趋势很大。在平衡时, 体系主要由生成物组成; 反之, 如果 K 值很小, 到达平衡时, 这个反应基本上没有进行, 体系主要由反应物组成。故平衡常数的大小亦可用来表示反应进行的程度**。

(2) 化学反应的平衡常数是一个条件常数。对于一个确定的化学反应而言, 当一定温度时, K_c 的数值不随浓度而变化。对气体反应来说, K_p 的数值也不随压力而变化。但平衡

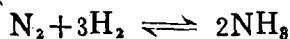
* 摩尔分数可用符号 X 表示, 即 $X_A = \frac{n_A}{n}$; $X_B = \frac{n_B}{n}$ 。

** 严格的说, 若对不同的反应进行比较, 则必须是同一类型的反应(各物质的化学计量数相同) 在同样的条件下才能用 K 作定量比较。

常数的数值随温度而变化。

书写平衡常数表达式时必须注意以下两点

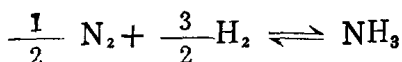
① 对于同一反应,如果反应方程式写法不同,相应就有不同的平衡常数值。例如,对于反应



则

$$K_c = \frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2][\text{H}_2]^3}$$

如果写成



则

$$K'_c = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{N}_2]^{1/2}[\text{H}_2]^{3/2}}$$

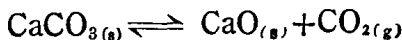
这里

$$K_c = (K'_c)^2$$

因此,在应用平衡常数的数据时,应该使用与该数据相对应的平衡常数表达式。

K_c 表达式中各物质浓度的单位通常用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, K_p 表达式中各气态物质的分压力,以及以后各章节中有关热力学计算中用到的气体分压力,都需将以 Pa 为单位的数值除以 100 kPa。 K_c 、 K_p 通常不必写出其单位*。

② 如果反应涉及固态物质或液态纯物质(在多相反应中),则在平衡常数表达式中,可不必写出它们的浓度或分压力。例如



$$K_p = p_{\text{CO}_2}$$

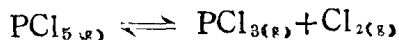
二、有关平衡常数的计算

平衡常数是反应进行程度的标志,知道了反应的平衡常数,就可计算体系平衡时反应物和生成物的含量,进而可算出反应物的转化率

$$\text{反应物的转化率}\% = \frac{\text{反应物起始浓度} - \text{反应物平衡浓度}}{\text{反应物起始浓度}} \times 100\%$$

上式中的反应物指同一种物质。当然,也可以反过来计算,即已知转化率、浓度等数据计算平衡常数。

例 1-1 在 250°C 和 $1 \times 10^5 \text{Pa}$ 下, PCl_5 按下式分解



已知离解度(即离解百分数) $\alpha = 80\%$ 求 K_p 。

解: 设 PCl_5 在起始时的量为 $n \text{ mol}$, 总压 $P = \frac{1.00 \times 10^5 \text{Pa}}{1.00 \times 10^5 \text{Pa}} = 1$, 则

	PCl_5	\rightleftharpoons	PCl_3	+	Cl_2
起始时物质的量/mol	n		0		0
平衡时物质的量/mol	$n(1-\alpha)$		$n\alpha$		$n\alpha$
平衡时物质的总量/mol			$n(1+\alpha)$		

* 参阅§1-5, p.20