

化学系（三年制）試用教材

# 基础化学

下 册

廈門大学化学系編

一九七二年十二月

# 毛主席语录

教育必須为无产阶级政治服务，必須同生产劳动相結合。

学制要縮短。課程設置要精簡。教材要彻底改革，有的首先删繁就簡。

一个正确的認識，往往需要經過由物质到精神，由精神到物质，即由實踐到認識，由認識到實踐这样多次的反复，才能夠完成。这就是馬克思主义的認識論，就是辯証唯物論的認識論。

# 目 录

## 第八章 化学反应速度和化学平衡..... (1)

### 第一节 化学反应速度..... (2)

- 一、化学反应速度表示法
- 二、反应物的浓度对反应速度的影响
- 三、温度对反应速度的影响
- 四、催化剂对反应速度的影响

### 第二节 化学平衡..... (12)

- 一、化学反应的可逆性和化学平衡
- 二、影响化学平衡的因素
- 三、催化作用与化学平衡

## 第九章 电解质溶液中的离子平衡..... (21)

### 第一节 弱酸、弱碱的电离平衡..... (21)

- 一、一元弱酸、一元弱碱的电离平衡
- 二、多元弱酸的电离平衡
- 三、影响弱酸弱碱电离平衡的因素
- 四、溶液的酸碱度
- 五、缓冲溶液

### 第二节 盐的水解平衡..... (33)

- 一、盐的水解平衡
- 二、中和—水解平衡的移动

### 第三节 沉淀—溶解平衡..... (40)

- 一、难溶电解质的溶度积常数
- 二、沉淀—溶解的相互转化

## 第十章 氧化还原反应..... (46)



第一节 氧化还原反应的实质.....	(46)
一、氧化还原的概念	
二、氧化还原反应的实质	
第二节 由电极电位序判断氧化还原反应的方向.....	(49)
第三节 氧化还原反应方程式的配平.....	(51)
一、离子电子法配平氧化还原反应式	
二、氧化数法配平氧化还原反应式	
第四节 氧化还原当量.....	(54)
第五节 原电池与电解池.....	(55)
<b>第十一章 第五、六、七主族元素.....</b>	<b>(58)</b>
第一节 氮族元素.....	(58)
一、单质的主要性质	
二、氮族元素的氢化物	
三、氮的含氧酸和含氧酸盐	
四、磷的重要化合物	
五、砷、锑、铋的重要化合物	
第二节 氧族元素.....	(76)
一、氧族元素的氢化物	
二、氧化物及其水合物	
三、金属硫化物与多硫化物	
四、硫的含氧化合物	
第三节 卤族元素.....	(89)
一、单质的主要性质	
二、卤化氢和卤化物	
三、卤素的含氧酸及其盐	
四、拟卤素	
<b>第十二章 络合物.....</b>	<b>(104)</b>
第一节 络合物的基本概念.....	(104)

- 一、络合物与其他分子间化合物的区别
- 二、配位学说要点

第二节 配位键的本质..... (106)

- 一、配位键的形成
- 二、配位键的本质

第三节 螯合物..... (108)

第四节 络离子的离解平衡..... (110)

第十三章 过渡元素概论..... (113)

第一节 铜族与锌族..... (115)

- 一、概述
- 二、离子的主要化学性质
- 三、铜的冶炼原理

第二节 铁系与铂系..... (126)

- 一、铁系元素
- 二、铂系元素简介

第三节 周期系 IIIB—VIIB 族各元素..... (133)

- 一、锰族元素
- 二、铬族元素
- 三、钒族元素
- 四、钛族元素
- 五、稀土元素

第四节 过渡元素化合物的通性..... (141)

- 一、过渡元素的变价
- 二、过渡元素化合物的键型
- 三、过渡元素离子和化合物的颜色
- 四、过渡元素氧化物及水合氧化物的酸碱性
- 五、过渡元素离子的络合倾向
- 六、“镧系收缩”效应

附录一 国际原子量表 (1971 年修订)

附录二 标准电位表 (25°C)

## 第八章 化学反应速度和化学平衡

化学反应有些进行得很快，有些却很慢。例如火药爆炸，反应在几万分之一秒内完成；照相底片的感光，水溶液中酸碱的中和及其他离子反应，也都进行得非常迅速。大多数的化学反应，特别是许多有机化学反应往往需要数小时以至数日才能完成；而塑料、橡胶的老化，金属的腐蚀等进行得更慢，需要数月或数年才能显示出其变化；至于煤层的形成、岩石的风化则更加缓慢，甚至经过几十年也不容易觉察其变化。

不同的化学反应速度固然不同，即使同一反应，在不同的外界条件下进行时，其速度也不一样。例如氢气和氧气能够化合成水，但在常温常压下反应慢到觉察不出其变化；然而，只要将氢气和氧气的混合物的温度升高到  $600^{\circ}\text{C}$  左右，氢和氧就迅速化合，甚至发生爆炸。又如纯净的乙炔可以化合成苯，但在常温下，反应进行极为缓慢，以至觉察不出苯的生成；可是，若在乙炔中放置某种催化剂，乙炔合成为苯的速度就大大加快。在化学工业生产中，温度和催化剂常是提高化学反应速度的最重要的外界条件。此外，反应物的浓度（或气态反应物的压力）也是影响反应速度的重要条件。工厂的生产效率在很大程度上取决于生产过程中进行的化学反应的快慢。如何使反应速度提高，以提高生产能力，这就涉及化学反应速度问题。

化学反应完成的程度也很不一样，有些反应进行得很完全，而有些却很不完全。例如，将等体积的  $1.00\text{M}$   $\text{HCl}$  和  $1.00\text{M}$   $\text{NaOH}$  溶液混合，发生中和反应，生成水和氯化钠，溶液中余下的  $\text{H}^+$  和  $\text{OH}^-$  的浓度各为  $1.00 \times 10^{-7}\text{M}$ （在  $25^{\circ}\text{C}$ ），表明反应进行很完全。而氮气和氢气按克分子比  $1:3$  混合，在  $300$  大气压和  $500^{\circ}\text{C}$  条件下，只有  $42\%$  的  $\text{N}_2$  和  $\text{H}_2$  转变成  $\text{NH}_3$ 。在化学中，常常用转化率（见上册 6 面）来表示反应完成的程度。反应完成的程度大小直接影响工业生产的产量。如何使反应进行得更完全些，以提高产量，这就涉及化学平衡问题。

化学反应进行的速度快慢和转化率的高低，主要决定于反应物的化学性质，这是发生化学变化的内因；其次决定于反应物的浓度、温度、压力和催化剂等外界条件的影响，这些是外因。因此，认识和掌握化学反应速度和化学平衡的基本规律以及外界条件对它们的影响，就有可能选择最适宜的反应条件，能动地控制反应的进行，尽可能地使化工生产中的化学反应进行得更快些、更完全些；而对那些有害的化学反应，如金属腐蚀、橡胶老化等，也可以采取各种措施使其速度减慢。

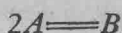
外界条件对反应速度和化学平衡的影响是错综复杂的，本章将首先分别讨论反应物浓度、温度和催化剂等对反应速度及化学平衡的影响，最后结合个别生产实例对速度和平衡问题进行综合分析。

## 第一节 化学反应速度

### 一、化学反应速度表示法

#### (一) 反应速度表达式

研究化学反应速度时，为便于对不同反应的速度进行比较，需要有一种统一的表示反应速度的方法。通常，化学反应速度是用反应物或产物的浓度在单位时间内的变化量来表示。若浓度以克分子/升表示，而时间根据反应的快慢采用秒、分或小时作单位，则反应速度的单位分别为：克分子/升·秒、克分子/升·分或克分子/升·小时。例如，在下列反应中



若最初  $A$  的浓度为 0.05 克分子/升，经过 2 分钟后，其浓度降为 0.03 克分子/升，这时，生成物  $B$  的浓度也从 0 增至 0.01 克分子/升。如果以单位时间内反应物  $A$  的浓度的减小量或生成物  $B$  的浓度的增大值来表示反应速度，则分别表示为：

$$v_A = \frac{(0.05 - 0.03) \text{ 克分子/升}}{2 \text{ 分}} = 0.01 \text{ 克分子/升} \cdot \text{分}$$

和

$$v_B = \frac{0.01 \text{ 克分子/升}}{2 \text{ 分}} = 0.005 \text{ 克分子/升} \cdot \text{分}$$

对于同一反应，用单位时间内反应物浓度的减小量或生成物浓度的增大值表示反应速度，有时数值是不相同的，所以说明反应速度时，必须指明是以反应体系中哪一物质的浓度对时间的变化量表示的。实际上，上述反应的两种速度值所表示的意义是一致的。因为，在上述反应中 2 克分子  $A$  反应生成 1 克分子  $B$ ，故在单位时间内， $A$  浓度的减小值应是  $B$  浓度增大值的 2 倍，即  $v_A = 2v_B$ 。

上述反应速度的定义可用数学式表示如下：当反应自  $t_1$  时刻进行到  $t_2$  时刻，反应物或产物的浓度由  $c_1$  变为  $c_2$ ，那么，在这段时间内反应的速度为：

$$v = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

分式前的正负号是这样确定的：如果用单位时间内反应物浓度的变化值表示反应速度，由于在反应过程中反应物浓度在减小着，所以  $c_2$  必然小于  $c_1$ ， $(c_2 - c_1)$  为负值，为使反应速度具有正值，因此分式前应取负号；若用单位时间内生成物浓度的变化值表示反应速度， $(c_2 - c_1)$  为正值，故应取正号。

#### (二) 平均速度与瞬时速度

随着化学反应的进行，反应物浓度不断降低，一般反应速度也跟着变小，上面所表

示的反应速度只能代表  $t_1$  到  $t_2$  这段时间内反应的平均速度，以  $\bar{v}$  表示：

$$\bar{v} = \pm \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

其中  $\Delta c$  (读为 delta  $c$ ) 表示浓度  $c$  的改变量。

时间间隔  $\Delta t$  越小，上述表达式越能准确代表这一时间间隔内反应的速度。当  $\Delta t$  无限接近于零时，比值  $\frac{\Delta c}{\Delta t}$  所趋近的极限就代表该时刻的反应速度，称为反应的瞬时速度，用  $v$  表示：

$$v = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \pm \frac{\Delta c}{\Delta t}$$
$$= \pm \frac{dc}{dt}$$

所以，反应的真实速度  $v$  可定义为浓度对时间的微商。

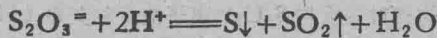
## 二、反应物的浓度对反应速度的影响

我们知道，物质在纯氧中燃烧比在空气中燃烧激烈得多。显然，反应物的浓度越大，反应速度也越大，反应就越激烈。下面着重讨论反应速度与反应物浓度的关系。

### (一) 质量作用定律

许许多多的实验现象表明，化学反应的速度与反应物的浓度有关。对于简单的反应（就是指一步完成、且无副反应的不可逆反应），反应物浓度越大，反应速度也越大；反之，反应物浓度越小，反应速度就越小。那末，反应速度与反应物浓度之间究竟存在什么关系？下面就以硫代硫酸钠与硫酸的反应为例来说明二者的关系。

在溶液中，硫代硫酸钠与硫酸发生如下的反应：



反应产生的硫呈白色细粉状析出，析出的硫达到一定的浓度，溶液便呈现浑浊，可以直接观察出来。因此，这反应进行的快慢可以用反应物均匀混合至溶液呈现浑浊所需的时间来量度。如果用硫代硫酸钠溶液和硫酸溶液配制一系列的反应溶液，使其中硫酸的浓度都一样，而硫代硫酸钠的浓度不同。显然，反应进行得越快，则从溶液均匀混合（要迅速进行）到溶液开始呈现浑浊所需的时间 ( $t$ ) 越短。若溶液开始呈现浑浊时硫的浓度为  $c$ ，则上述反应的平均速度为：

$$\bar{v} = \frac{c}{t}$$

假设溶液开始浑浊时硫的浓度  $c$  为定值，于是可以用  $1/t$  表示反应的相对速度。实验结果记录于下：



号	0.100M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 的 体积, 毫升	0.100M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 的体积, 毫升	水的体积, 毫升	反应溶液中 H <sup>+</sup> 的浓度, M	反应溶液中 S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 的浓 度, M	开始浑浊所 需时间, 秒	1/t
1	100	100	0	0.100	0.050	42.9	0.0233
2	100	80	20	0.100	0.040	54.0	0.0185
3	100	60	40	0.100	0.030	72.3	0.0138
4	100	40	60	0.100	0.020	108	0.0093
5	100	20	80	0.100	0.010	216	0.0046

以 H<sup>+</sup> 离子浓度为 0.100M 时反应的相对速度与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的浓度作图, 得到如图 1 所示的直线。实验结果表明, 上述反应的速度与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子的浓度成正比。

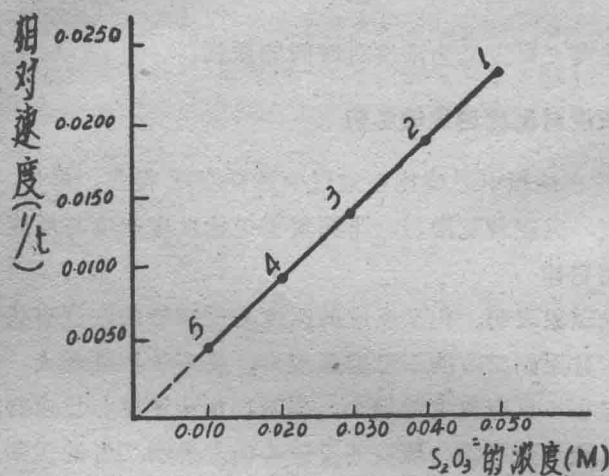
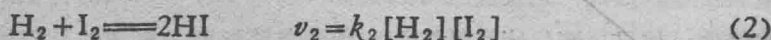
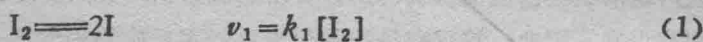
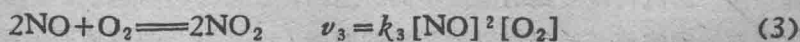


图 1 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 与 H<sup>+</sup> 反应的相对速度与 S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> 离子浓度的关系 (H<sup>+</sup> 离子浓度为 0.100M)

对于下列的反应, 实验结果表明, 反应速度与反应物浓度的关系分别为:

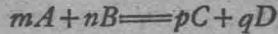


和



$v_1$ 、 $v_2$  和  $v_3$  分别表示反应 (1)、(2) 和 (3) 的速度;  $[\text{I}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$  等等分别表示 I<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 等等反应物的浓度;  $k_1$ 、 $k_2$  和  $k_3$  是有关反应的反应速度常数。

综合大量的实验事实总结出如下的结论: 在恒温下, 简单反应的速度与反应物的浓度 (各自以反应式中反应物分子式前的系数为方次) 的乘积成正比。这一反应速度与反应物浓度之间的定量关系称为质量作用定律。例如在下列的一般简单反应



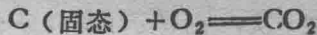
中，在恒温条件下，反应速度既与反应物  $A$  的浓度的  $m$  次方成正比，也与反应物  $B$  的浓度的  $n$  次方成正比。用数学式表示为：

$$v = k[A]^m[B]^n$$

其中  $[A]$ 、 $[B]$  及  $[C]$  分别表示反应物  $A$  和  $B$  及产物  $C$  的浓度； $k$  是比例常数，称为反应速度常数。在一定的温度下， $k$  的数值与反应物的浓度无关。反应速度常数可理解为各反应物的浓度都是单位浓度（例如  $1M$ ）时反应的速度。从上述反应速度表达式不难看出，当  $[A] = [B] = 1M$  时， $v = k$ 。对于不同的反应， $k$  值不一样。所以  $k$  值的大小主要决定于反应本身，是比较不同反应的速度的重要参数；其次， $k$  的数值也同温度有关，关于这一点将在下面讨论。

我们应用质量作用定律时，应该对具体的情况作具体的分析，也就是必须注意下述几种情况：

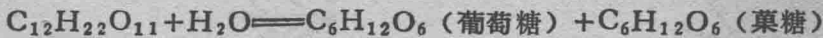
1. 当有固态物质参加反应时，固态纯物质的密度是确定的，因此，它的浓度可看作是常数值，所以在质量作用定律的表示式中，就没有表示出固态物质的浓度<sup>①</sup>。例如碳的燃烧反应：



其反应速度可近似地看成只与氧的浓度有关，即

$$v = k[O_2]$$

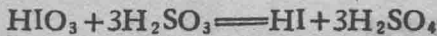
2. 如果作为溶剂的水也参加反应，且由于反应进行引起水的浓度的变化极小，往往把水的浓度当作常数值，同样，在质量作用定律表达式中也没有表示出水的浓度。例如，蔗糖的水解反应：



实验表明其反应速度与蔗糖的浓度成正比，表示为：

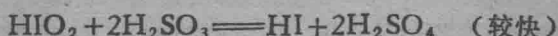
$$v = k[C_{12}H_{22}O_{11}]$$

3. 若化学反应是分步进行的，质量作用定律只适用于各个个别的简单反应，而不适用于总反应。例如，碘酸（ $HIO_3$ ）与亚硫酸的反应，总反应式是：



实验测得其反应速度与  $H_2SO_3$  的一次方成正比，而不象按总反应式所表示的与  $H_2SO_3$  的三次方成正比。根据实验事实推断，这个反应实际上是分下列两步进行的：

<sup>①</sup>当然，这类反应的速度是同固态反应物的表面积大小有关，例如，粉煤燃烧比块煤燃烧要快得多，就是这个道理。这个问题本课程不打算深入讨论。



由于第一步反应进行较慢，总反应的速度当然受较缓慢的第一步反应所控制，也就是说，反应速度应与  $\text{H}_2\text{SO}_3$  的一次方成正比。

必须指出，一般化学反应式只表明原始的反应物是什么，最后得到的产物是什么，而并没有说明反应是怎样进行的。因此，描述反应速度与反应物浓度关系的质量作用定律表达式，是依据实验结果写出的，而不能机械地一律按照反应式来表述（如果反应式不是代表简单反应，就会得出不符合实际情况的错误结果）。

## (二) 质量作用定律的解释

反应物  $A$  和  $B$  反应生成  $C$  的必要条件是  $A$  和  $B$  的分子必须相互碰撞。根据分子运动论，在气体和液体中，所有的分子都在不停地运动着，在单位时间内分子相互碰撞的次数是非常巨大的。反应体系中反应物的浓度越大，反应物分子相互碰撞的机会越多，反应速度就越大。由于三个分子或更多的分子同时碰撞的机会远比双分子碰撞的机会少得多，这类反应比较少见，所以我们在下面只讨论双分子碰撞的次数与反应物分子的浓度的关系。

如果在单位体积的容器内有 2 个  $A$  分子和 5 个  $B$  分子，并假设在某一段时间内，每个  $A$  分子能够与各个  $B$  分子碰撞一次，则  $A$  分子与  $B$  分子碰撞  $2 \times 5 = 10$  次；要是  $A$  分子的数目增加一倍，即为 4 个，那么在同样的时间内， $A$  分子和  $B$  分子将碰撞  $4 \times 5 = 20$  次，即碰撞的次数也增加一倍。由此推理，两种反应物分子相互碰撞的次数是与它们的浓度乘积成正比的，因而，化学反应的速度也与反应物的浓度的乘积成正比，这就是质量作用定律。

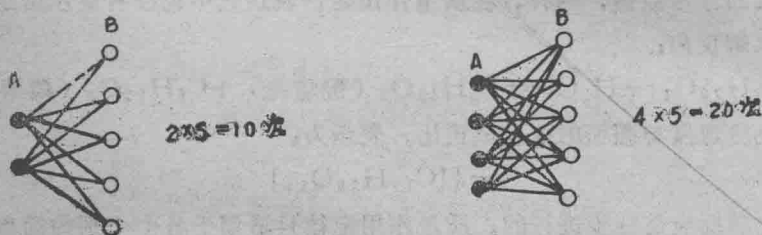


图2 双分子碰撞的次数与分子浓度的关系

## 三、温度对反应速度的影响

### (一) 反应速度与温度的关系

温度对化学反应的速度的影响很大。一般说来，温度高，反应速度就大。因此，在化工生产中的化学反应，都要求在有利于生产的温度条件下进行。例如，生产硫酸时， $\text{SO}_2$  被  $\text{O}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$  的反应必须在高于  $400^\circ\text{C}$  的温度下进行；由乙炔合成苯时，反

反应器内的温度也应保持在 200—250°C。对上述两反应，若温度过低，生产能力就显著降低。大量实验结果表明，温度每升高 10°C，化学反应的速度一般增大为原来的 2—4 倍。如以  $k_t$  表示在温度为  $t^\circ\text{C}$  时的反应速度常数， $k_{t+10}$  为在温度  $(t+10)^\circ\text{C}$  时的反应速度常数，则上述关系可表示如下：

$$\frac{k_{t+10}}{k_t} = \gamma = 2 \sim 4$$

$\gamma$  称为反应速度的温度系数。

## (二) 化学反应的活化能

如何解释温度对化学反应速度的影响呢？毛主席教导说：“唯物辩证法认为外因是变化的条件，内因是变化的根据，外因通过内因而起作用。”温度作为加速化学反应的一个条件，是化学变化的外因，因此，温度对化学反应速度的影响必定是通过反应体系本身内在性质的变化而起作用。

我们知道，反应物分子必须发生碰撞，反应才能进行。但是，是否每一碰撞都可以成功地实现反应呢？我们只要从下述三方面对分子间的碰撞频率（单位时间内碰撞的次数）与实际反应速度的大小进行比较，立即可以得出否定的结论。

以下列双分子反应为例：



首先，计算表明，在常温常压下 1 立方厘米的  $A$  和  $B$  (1:1) 混合气体中， $A$  分子与  $B$  分子互相碰撞每秒约达  $10^{29}$  次；而在同样的条件下， $A$  和  $B$  分别只有  $10^{19}$  个分子。因此，在一秒钟内每个  $A$  分子同  $B$  分子碰撞约  $10^{10}$  次。要是每一次碰撞都发生反应的话，那么，上述反应在极短的时间 ( $10^{-10}$  秒) 内就可以进行完毕。实际上，反应进行要慢得多。

其次，对于不同的双分子反应，反应物分子间的碰撞频率相差不大，而反应速度却相差很大。

最后，温度升高，固然分子的碰撞频率也增大，但增大不多，根据计算结果，即使温度从 300°K 升至 600°K，分子的碰撞频率仅增大 0.4 倍，而实际上温度只要升高 10°C，反应速度就要增大 1—3 倍。

这些事实清楚地表明，并不是反应物分子的每一次碰撞都能够发生反应的。

现在就来讨论这样一个问题：反应物分子应具备什么条件才能一碰撞就发生反应。

原来，在一定温度下，反应体系中各个分子所具有的能量是不相同的，而是有一定的分布状况（图 3）。温度改变（如从  $T_1$  升高到  $T_2$ ），分布状况也改变。在任何温

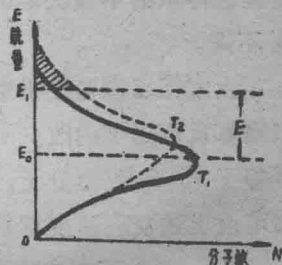


图 3 分子运动的能量分布



度下，能量很大或很小的分子都比较少。普通的反应物分子碰撞时不发生反应，只有少数能量足够大的分子（称为活化分子）相碰才能发生反应。活化分子所具有的能量比分子的平均能量  $E$ 。至少要多出一定的数值，这一能量差值  $E$  就称为该反应的活化能。

如果令  $N$  代表分子总数（相当于曲线内的总面积），而  $N^*$  为活化分子数目（相当于阴影部分的面积），根据分子运动的能量分配定律：

$$\frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

其中  $R$  为气体常数， $T$  为绝对温度。

若反应物的浓度为单位浓度时，反应物分子的总碰撞频率为  $A$ ，活化分子的碰撞（有效碰撞）频率为  $A^*$ ，则

$$\frac{A^*}{A} = \frac{N^*}{N} = e^{-\frac{E}{RT}}$$

或

$$A^* = A e^{-E/RT}$$

根据前面的讨论，反应速度常数  $k$  可理解为各反应物的浓度都是单位浓度时反应的速度。如果只有活化分子碰撞时才发生反应，则上述的活化分子的碰撞频率  $A^*$  实际上就是反应物的浓度为单位浓度时反应的速度，即  $A^*$  就是反应速度常数  $k$ 。于是

$$k = A^* = A e^{-E/RT}$$

化学反应需要活化能。要是反应不需要活化能，那末，反应物分子的每一次碰撞都能够发生反应，反应就可以瞬间完成。事实上，活化能小到 10 千卡/克分子时，反应速度已快到难以实验测定了。从上式看出，活化能  $E$  越大， $k$  越小，反应进行也越慢。若使反应温度升高，则由于外界对反应体系中的分子提供能量，便有更多的反应物分子获得了能量成为活化分子，活化分子增多就使化学反应的速度增大。反应活化能的大小是由反应体系的本质决定的，不同反应的活化能大小不一样，所以反应速度常数  $k$  的数值也不同。

上式把反应速度常数  $k$  与活化能  $E$  联系起来，如果已知反应的活化能，则从上式可以推算反应温度的改变引起反应速度常数发生多大的变化。比如说，某一反应的活化能  $E$  等于 30 千卡/克分子，若反应温度由  $T_1 = 400^\circ \text{K}$  升高到  $T_2 = 410^\circ \text{K}$ （即升高  $10^\circ$ ），则可由上述反应速度常数与活化能的关系式求出该反应的反应速度的温度系数  $\gamma$ 。若在  $T_1$  和  $T_2$  条件下反应速度常数分别为  $k_1$  和  $k_2$ ，于是根据上述公式得出：①

$$k_2 = A \cdot e^{-30000 / 2 \times 410} \quad (R \sim 2 \text{ 卡/克分子} \cdot \text{度})$$

①温度改变时，分子的总碰撞频率  $A$  变化相对较小得多，因此，在这里假定  $A$  是基本上不变。

$$k_1 = A \cdot e^{-30000 / 2 \times 400}$$

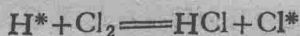
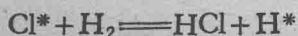
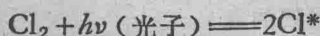
于是求出：

$$\gamma = \frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{30000}{800} - \frac{30000}{820}} \approx 2.5$$

即反应温度升高  $10^\circ$ ，此反应的速度增大为原来的 2.5 倍。反应的活化能越大，温度系数也越大，对于这一类反应，提高温度将较大幅度地增大反应速度，这一点在化工生产和科学实验上是很有实际意义的。

综合上述不难看出，温度这个外因是通过反应物分子能量的改变（内因）而影响化学反应的速度。

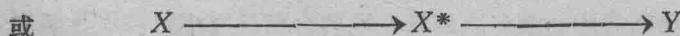
要提高反应物分子的能量使分子活化，以加速化学反应的进行，除升高反应温度外，还可以借助光的辐射、高速电子的撞击等等办法实现。例如氢和氯在暗处混合并不发生反应，但是，一经太阳光照射，立即发生爆炸反应生成氯化氢。反应的进程可表示如下：



先是氯分子吸收光子而成为活化的氯原子  $\text{Cl}^*$ ，后者与氢分子反应生成  $\text{HCl}$  和  $\text{H}^*$ （活化的氢原子）， $\text{H}^*$  又和  $\text{Cl}_2$  反应产生  $\text{HCl}$  和  $\text{Cl}^*$ ……；这样反应迅速地延续下去，直至反应物之一作用完为止。

### （三）活化能与反应热

活化能与化学反应的热效应也有关系。反应物分子在参加反应前，先要经过活化的过程，然后处于活化状态的分子才能够发生反应转变为产物。这种反应的历程可用下式表示：



既然化学反应由这两个过程组成，则反应的热效应就应该由这个过程的热效应来决定。从图 4 看出，第一步活化过程 ( $X \rightarrow X^*$ ) 吸收能量  $E_1$ ，而第二步转化过程 ( $X^* \rightarrow Y$ ) 释出能量  $E_2$ ，因此，反应的总热效应  $Q$  为：

$$Q = E_2 - E_1$$

即

$$\text{反应热} = \text{活化分子转化热} - \text{活化能}$$

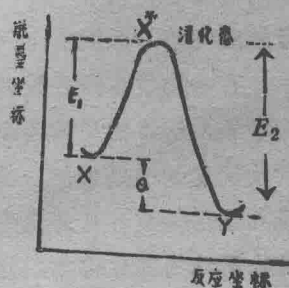


图 4 反应时能量的变化

如果上述反应是可逆的（见本章二节），则在逆反应中  $E_2$  为活化能， $E_1$  成为活化分子转化热；即  $Y$  在转变为  $X$  以前，也须经过活化阶段，吸收能量  $E_2$ ，而后，活化分子才转化成  $X$ ，并释出能量  $E_1$ 。这时逆反应的热效应为：

$$Q' = E_1 - E_2$$

从上述两式可以看出，当  $E_1 < E_2$  时， $Q$  为正值，而  $Q'$  为负值，即正反应为放热反应，其逆反应即为吸热反应；反之，如  $E_1 > E_2$ ，则  $Q$  为负值， $Q'$  为正值，即正反应为吸热反应，逆反应为放热反应。

#### 四、催化剂对反应速度的影响

升高温度，增大反应物的浓度虽然能提高反应速度，但都有一定的局限性，而提高反应速度的最有效措施是使用催化剂。一种新催化剂的使用往往使某种新产品的生产由“可能”变成“现实”；一种催化剂的改进常常使产量成倍地增长；一种新催化剂的出现又往往大大简化生产流程，为国家节约大量的设备和投资。因此，催化科学技术的发展，对我国社会主义建设有着重要的意义。

##### （一）催化剂与催化作用

许多化学反应由于另一物质的存在而使反应速度显著增大，这个现象称为催化作用。这种能提高反应速度，而反应后其化学组成和重量保持不变的物质，称为催化剂。催化剂有时可以使反应的速度提高千万倍。催化剂在化学工业生产上有着更重要的意义，许多本来进行很缓慢、不符合工业生产要求的反应，由于有效催化剂的发现与应用而实现工业生产。这样的例子很多，诸如  $\text{SO}_2$  氧化为  $\text{SO}_3$  的反应、合成氨反应、乙炔合成苯、石油裂化等等反应都由于催化剂的应用而实现工业生产，促进硫酸工业、氮肥工业、塑料工业，合成纤维和合成橡胶等工业的迅速发展。

一般所说的催化剂是指能够使反应速度增大的正催化剂。另一类使反应速度减小的外加物质，则称为负催化剂。

催化剂与反应物同处于均匀的气相或液相时，称为单相或均相的催化作用。如果催化剂与反应物属于不同的相（催化剂自成一相），例如在氨的合成反应中，反应物氢和氮组成气相，而铁催化剂为固相，这类催化作用称为多相或复相的催化作用。

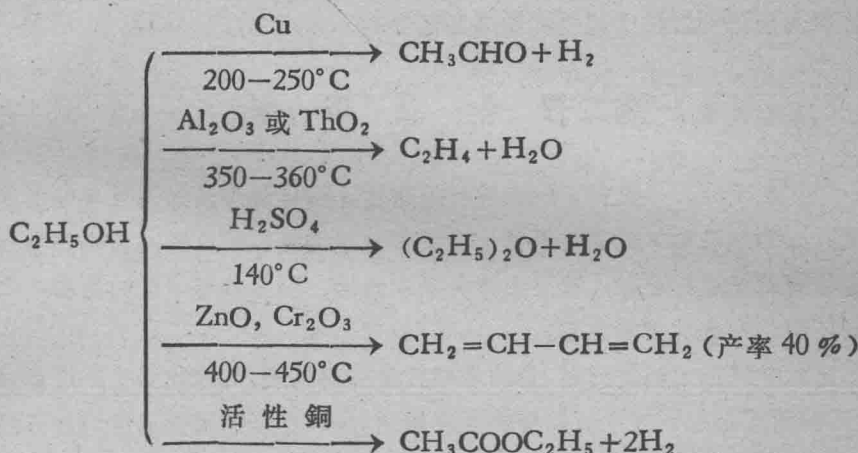
有些物质本身并没有催化活性，但把它们加入催化剂中却能使催化剂的催化活性大为增加，这种物质称为助催（化）剂。例如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  或  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  可用作合成氨反应的铁催化剂的助催剂，使铁的催化活性提高 10 倍。而另一些物质（即使很少量），当混入催化剂或者被催化剂表面所吸附时，催化活性会急剧地降低，甚至完全丧失，这样的物质称为催化毒物。这种催化毒物的存在使催化剂降低或丧失活性的现象称为催化剂的中毒。例如，硫、磷和砷的化合物是钨催化剂的毒物，反应气体中只要含有少量这类

杂质，就容易使铂催化剂失去活性。

## (二) 催化剂的特征

催化剂具有如下的特征：

1. 催化剂虽参与反应过程，但反应后无论化学组成或重量都不改变，因此催化剂的用量一般很少。
2. 催化剂只能改变反应的速度，却不能使原来不能进行的反应得以进行。
3. 催化剂具有高度的选择性。对某一反应具有很强活性的催化剂，对其他反应就不一定有催化作用。根据这一特点，往往可以选择适当的催化剂，使同时发生的几个平行反应中某一个别反应的速度加快，而不使其他的反应同时加快进行。例如，乙醇可发生下列反应产生各种不同的产物，但是选择适当的催化剂，可加速其中的个别反应，有利于生产该种特定产物。



因此，在化工生产中，利用催化剂的选择性来控制反应进行的方向常是获得特定产品的有效措施。

## (三) 催化剂影响反应速度的实质

从上面的讨论可以知道，活化能的大小是决定反应速度的重要因素。如果能降低活化能，就能够大大提高化学反应的速度。催化剂的作用就在于降低反应的活化能，因而加速化学反应的进行。催化剂引导反应走另一条反应途径，在这条反应途径上需要比原来低得多的反应活化能，因而反应必须消耗的能量降低，能够发生反应的分子（活化分子）数目相应增加（见图5）。 $E_1$ 为没有催化剂时的活化能，而 $E_2$ 为有催化剂时的活化能。通常非催化反应的活化能 $E_1=30\sim 45$ 千卡/克分子；对于催化反应， $E_2=16\sim 30$ 千卡/克分子。

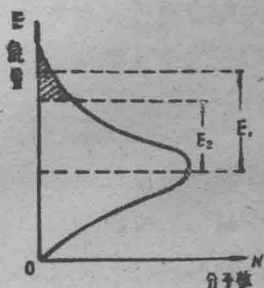


图5 催化剂降低活化能



我们计算一下活化能降低对反应速度的影响。假设非催化反应的活化能  $E_1 = 40$  千卡/克分子，催化反应的活化能  $E_2 = 20$  千卡/克分子，反应都是在  $500^\circ \text{K}$  进行。如果不考虑频率因子  $A$  的变化，可以估计催化剂使反应速度提高的倍数。若以  $k_1$  和  $k_2$  分别代表非催化反应和催化反应的速度常数，则

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_1}{RT}}$$

$$k_2 = Ae^{-\frac{E_2}{RT}}$$

于是：

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_1 - E_2}{RT}} = e^{\frac{20000}{2 \times 500}}$$

$$= e^{20}$$

$$\approx 8 \times 10^8$$

也就是说，加入催化剂后，反应速度提高几亿倍。

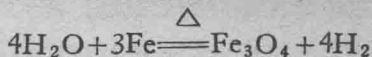
## 第二节 化学平衡

对于一个化学反应，不仅要了解它进行的速度，而且还应该知道反应究竟能够进行到什么程度。因为许多化学反应并不是一次反应就能将反应物全部转变成产物的，往往进行到一定程度就停止。这时，只要不改变反应条件，反应体系中反应物和产物的浓度都保持不变，即达到化学平衡状态。

我们研究化学反应的速度问题，为的是寻找最有利的条件，使化工生产过程以最适宜的速度进行；同时还必须研究反应进行的限度问题，探索尽可能地提高反应进行的限度的有效措施，这样，才能够在客观规律许可的范围内最大限度地提高生产力和原料利用率。

### 一、化学反应的可逆性和化学平衡

为什么许多化学反应不能进行到底呢？因为这些反应，在同样的外界条件下，能够自左向右进行，也能够自右向左进行，这种性质称为反应的可逆性。例如，使水蒸汽通过灼热的铁可以得到四氧化三铁和氢，但反应进行不完全；



反过来，使氢气通过灼热的  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ，也可以得到铁和水蒸汽。又例如，在水溶液中， $\text{Ag}^+$  与  $\text{Cl}^-$  可以生成  $\text{AgCl}$  沉淀；相反地， $\text{AgCl}$  固体在水中也微量溶解产生极少量的  $\text{Ag}^+$  和  $\text{Cl}^-$ 。一般说来，可逆性是化学反应的普遍特征。但是有些反应可逆性并不很显著，而另一些反应可逆性就比较显著。可逆性比较显著的反应称为可逆反应，通常用两个反向的箭号  $\rightleftharpoons$  来代替反应式中的等号。下列反应就是可逆反应的一些例子：