

高
校
材

面向二十一世纪高职高专教材

无机化学

Inorganic Chemistry

主 编 曹子英

副主编 李 杰 孙红梅



哈尔滨地图出版社

面向二十一世纪高职高专教材

无机化学

主 编 曹子英

副主编 李 杰 孙红梅

哈尔滨地图出版社

• 哈尔滨 •

图书在版编目(CIP)数据

无机化学/曹子英主编. —哈尔滨:哈尔滨地图出版社,
2007.5

ISBN 978-7-80717-619-0

I. 无… II. 曹… III. 无机化学 IV. 061

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 076964 号

哈尔滨地图出版社出版、发行

(地址:哈尔滨市南岗区测绘路2号 邮政编码:150086)

牡丹江市教育印刷有限责任公司印刷

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:12.5 字数:320千字

2007年5月第1版 2006年5月第1次印刷

ISBN 978-7-80717-619-0

印数:1~1 000 定价:29.80元

前 言

当今科学技术飞速发展,高等职业教育面临着空前的发展机遇和挑战。在如火如荼的高职高专教育改革中,教材建设意义重大。正是在这样的背景下,本教材应运而生。本教材是根据教育部制定的《高职高专教育无机化学课程教学基本要求》,结合多年的教学实践而编写的。适用于高职高专化工、制药、医学、食品、林学、农学、环保、材料等专业,亦可供相关技术人员及师范专业学生学习时参考。本书由化学反应速率和化学平衡,溶液,酸碱平衡,沉淀溶解平衡,氧化还原平衡和电化学基础,原子结构和元素周期律,分子结构和晶体结构,配位化合物,重要非金属元素及其化合物,重要金属元素及其化合物,无机化学实验等部分组成。

无机化学是化学学科之基础,也是化学教学入室之门。无机化学不仅是中学化学的延伸和大、中学化学教学的结合部,而且也是后续课的基础,它具有承前启后的重要作用。在教材编写过程中,我们既坚持高职高专培养目标和无机化学课程教学基本要求,又充分体现以人为本的教育理念;既注意无机化学学科本身的发展,又考虑高职高专学生的实际需要,力求使教材易教易学。

对无机化学知识的处理,我们以“必需”和“够用”为原则,在保持教学内容科学性的基础上适当降低难度,并注意与高中化学课程的衔接;既考虑课程教学的基本要求,又考虑学生终生发展对无机化学知识的需求。

本教材的总教学时数为70~80学时(含实验)。在实际教学过程中,不同院校可根据专业的实际需要选择教学内容和实验项目,采用模块化、弹性化的教学方式。

本书由牡丹江大学曹子英担任主编,哈尔滨师范大学阿城学院的李杰和牡丹江大学的孙红梅为副主编。编写的具体分工为:曹子英编写第2,3,9,10章和第11章的11.1,11.2,11.3;李杰编写第1,4,6章和11章的11.4实验精选的实验1至实验7;孙红梅编写第5,7,8章和11章11.4实验精选的实验8至实验13。

本教材的编写得到了作者所在院校的大力支持,在此表示诚挚的谢意。

由于编者水平有限,况且教材创新亦决非易事,因此不足之处和错误在所难免,恭请广大读者和同行批评指正。

编者

2007年5月

目 录

第 1 章 化学反应速率和化学平衡	(1)
1.1 化学反应速率	(1)
1.2 化学平衡	(6)
1.3 化学平衡的移动	(9)
习题	(12)
第 2 章 溶液	(14)
2.1 溶液的浓度	(14)
2.2 稀溶液的依数性	(15)
2.3 溶胶	(18)
2.4 工业水处理简介	(20)
习题	(23)
第 3 章 酸碱平衡	(24)
3.1 酸碱理论基础	(24)
3.2 溶液的酸碱性和 pH	(26)
3.3 弱电解质的电离平衡	(28)
3.4 盐溶液的酸碱性	(32)
习题	(40)
第 4 章 沉淀溶解平衡	(42)
4.1 沉淀溶解平衡和溶度积规则	(42)
4.2 影响沉淀溶解平衡的因素	(44)
4.3 溶度积规则的应用	(45)
习题	(51)
第 5 章 氧化还原平衡和电化学基础	(52)
5.1 氧化还原反应	(52)
5.2 原电池和电极电势	(53)
5.3 电极电势的应用	(57)
5.4 电解及其应用	(59)
5.5 金属的腐蚀与防护	(61)
习题	(67)
第 6 章 原子结构和元素周期律	(68)
6.1 原子核外电子运动特征	(68)
6.2 电子运动状态的描述	(70)
6.3 元素周期律	(72)
6.4 原子结构与元素性质的关系	(74)
习题	(78)
第 7 章 分子结构和晶体结构	(79)

7.1	离子键 共价键	(79)
7.2	杂化轨道理论与分子的几何构型	(83)
7.3	分子间作用力与氢键	(85)
7.4	晶体	(88)
	习题	(90)
第8章	配位化合物	(92)
8.1	配位化合物的组成和命名	(92)
8.2	配位化合物的结构	(93)
8.3	配位化合物的稳定性	(95)
	习题	(101)
第9章	重要非金属元素及其化合物	(104)
9.1	卤素及其化合物	(104)
9.2	氧、硫、硒及其化合物	(109)
9.3	氮、磷、砷及其化合物	(115)
9.4	碳、硅、硼及其化合物	(121)
9.5	稀有气体 大气和大气污染	(125)
	习题	(127)
第10章	重要金属元素及其化合物	(130)
10.1	钠、钾及其重要化合物	(130)
10.2	镁、钙及其重要化合物	(132)
10.3	铝、锡、铅及其重要化合物	(133)
10.4	铜族、锌族元素及其重要化合物	(136)
10.5	铁、钴、镍、锰、铬、钛及其化合物	(139)
	习题	(142)
第11章	无机化学实验	(143)
11.1	无机化学实验概述	(143)
11.2	无机化学实验基本操作	(145)
11.3	几种仪器的使用	(158)
11.4	实验精选	(165)
	参考文献	(194)

第1章 化学反应速率和化学平衡

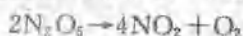
任何一个化学反应都涉及两方面的问题：一是反应进行的快慢，即化学反应的速率问题；二是反应进行的程度，即有多少反应物转化为生成物，也就是化学平衡问题。因此，对于化学反应不仅要研究它的速率、进行的方向和限度，还要研究如何改变反应速率，如何应用化学平衡移动原理控制反应方向和限度，以解决实际问题。

1.1 化学反应速率

1.1.1 化学反应速率的定义及其表示方法

化学反应速率是衡量化学反应进行得快慢的物理量。它反映了在单位时间内反应物或生成物的量的变化情况。对于恒容条件下进行的均相反应，可采用在单位时间内，单位体积中反应物或生成物的量的变化来表示化学反应速率。化学反应速率用符号 v 表示，单位是： $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

在具体表示反应速率时，可用化学方程式中任意一物质的浓度变化量来表示，但一定要注明是哪种物质。如 N_2O_5 在气相或在四氯化碳溶剂中的分解：



其反应速率可分别表示为：

$$\begin{aligned}v(\text{N}_2\text{O}_5) &= \left| \frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} \right| \\v(\text{NO}_2) &= \left| \frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} \right| \\v(\text{O}_2) &= \left| \frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t} \right|\end{aligned}$$

式中： Δt ——时间间隔；

$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)$ —— Δt 时间内反应物 N_2O_5 的浓度变化；

$\Delta c(\text{NO}_2)$ —— Δt 时间内生成物 NO_2 的浓度变化；

$\Delta c(\text{O}_2)$ —— Δt 时间内生成物 O_2 的浓度变化。

当用反应物浓度变化表示反应速率时，由于其浓度变化为负值（随着反应的进行，反应物不断被消耗），为使反应速率为正值，取其绝对值。

1.1.2 化学反应速率理论和活化能

一、碰撞理论

碰撞理论是在气体分子运动论的基础上建立的，该理论首先认为化学反应发生的先决条件是反应物分子之间的相互碰撞。在气相反应中，反应物分子不断发生碰撞，但大多数碰撞并不发生反应，只有少数碰撞才能发生反应。这种能够发生反应的碰撞称为有效碰撞。

气体分子在容器中不断地无规则运动，互相碰撞，互相交换能量。因此，每一个分子的运动速率是不相同的。这里，可以用统计的方法认识气体分子运动的规律。将一定温度下气体

分子运动速率的分布规律(即分子动能的分布规律)用图形表示出来,得到一定温度下的分子能量分布曲线(见图 1-1)。能量分布曲线说明一定温度下,具有不同能量分子的分布情况。

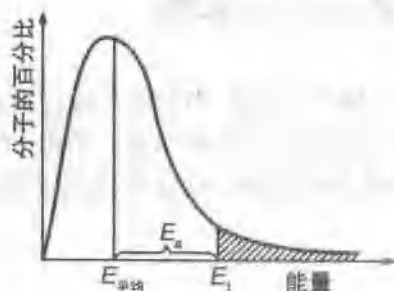


图 1-1 分子的能量分布曲线

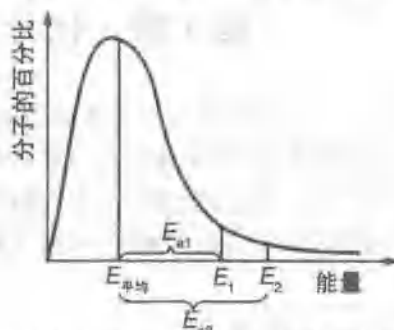


图 1-2 活化分子的比例与活化能的关系

由图 1-1 可以看出,一定温度下,具有很低和很高动能的分子数都很少,具有平均动能 $E_{\text{平均}}$ 的分子数则相当多。碰撞理论认为,只有极少数能量比平均能量高得多的分子,它们的碰撞才是有效碰撞。能发生有效碰撞的分子称为活化分子。通常把活化分子具有的最低能量与分子平均能量的差值叫做反应的活化能。图 1-1 中 E_1 表示活化分子具有的最低能量。活化能用 E_a 表示,则:

$$E_a = E_1 - E_{\text{平均}}$$

化学反应速率主要取决于单位时间内有效碰撞的次数,而有效碰撞次数又与反应的活化能密切相关。图 1-1 中画斜线的区域的面积表示活化分子在所有分子中所占的百分数。

在一定温度下,活化能越大,活化分子所占的比例就越小(见图 1-2),于是单位时间内有效碰撞的次数就减少,反应进行得就越慢。反之,活化能越小,活化分子所占比例就越大,单位时间内有效碰撞就越多,反应进行得就越快。

二、过渡状态理论简介

过渡状态理论认为,化学反应并不是通过反应物分子之间的简单碰撞而完成的。在由反应物分子形成产物分子的过程中,必须经过一个中间过渡状态。例如,HI 分解为 H_2 和 I_2 这个反应,按下式进行:



整个反应的反应速率取决于第一步,因此重点分析第一个基元反应的速率^①。只有高能量的 HI 分子按一定的方向相碰撞,才能破坏反应物分子中的 H—I 键,以生成 H—H 键。这样的碰撞才是能发生化学反应的有效碰撞(见图 1-3)。两个分子碰撞前的能量越大,碰撞就越剧烈,分子可以在碰撞中取得足够的能量从而改组反应物分子的化学键。

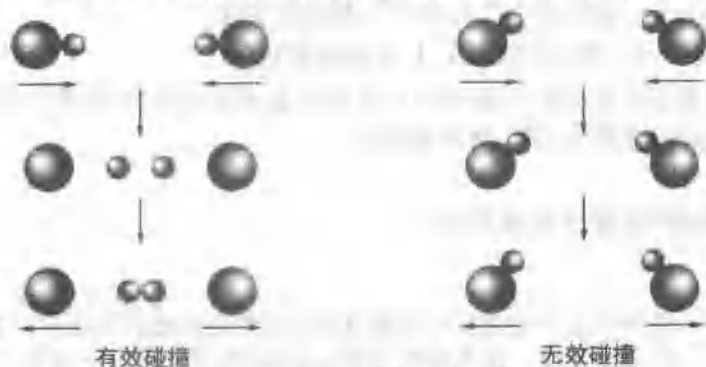
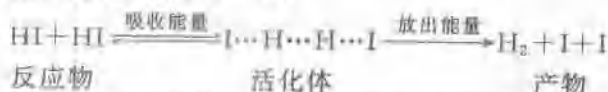


图 1-3 有效碰撞和无效碰撞

^① 基元反应即一步完成的反应,又称简单反应,1.1.3 中将作介绍。

当反应物分子在碰撞中取得了足够的能量以后,就形成了一个称为“活化体”的过渡状态。在活化体中,旧的化学键已经减弱,新的化学键正在形成。活化体的寿命很短,一经生成,就很快向生成物分子转化或回到反应物分子状态:



由稳定的反应物分子过渡到活化体的过程叫做活化过程。活化过程中吸收的能量称为活化能,因此,活化能是基态反应物平均能量与活化体间的能量差。

图 1-4 中, A 点表示基态反应物分子的平均能量, B 点表示活化体的能量。C 点是产物的平均能量。由图可见, $E_{a1} = 180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是正反应的活化能, $E_{a2} = 21 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是逆反应的活化能; $\Delta H = 159 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 是反应的热效应。

正反应吸收的活化能大于反应时放出的能量,所以总的结果是吸热反应。逆反应则是放热反应,因为它吸收的活化能小于反应放出的能量。正反应的活化能减去逆反应的活化能等于该反应的热效应:

$$E_{a1} - E_{a2} = \Delta H$$

正、逆反应进行过程中,都一定经过同一活化体。

活化能是决定反应速率的内在因素,其大小一般为 60 ~ 250 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

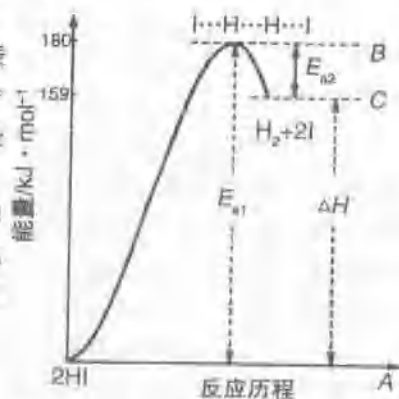


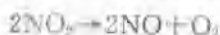
图 1-4 基元反应 $2\text{HI} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{I}$ 能量示意图

1.1.3 影响化学反应速率的因素

一、浓度对化学反应速率的影响

在一定温度下,增加反应物的浓度可以增大反应速率。这个现象可用碰撞理论进行解释。

化学反应经历的途径叫做反应历程。实验表明,绝大多数化学反应并不是一步就能完成的,而往往是分步进行的。一步完成的反应称基元反应,由一个基元反应构成的化学反应称为简单反应。例如:



由两个或两个以上基元反应构成的化学反应称为复杂反应。例如 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HI}(\text{g})$ 为复杂反应。它由以下两个基元反应组成:



复杂反应的化学反应速率,取决于组成该反应各基元反应中速率最慢的一步,我们把它叫做该复杂反应的定速步骤。

在一定温度下,反应物中活化分子的百分比是一定的,但是当反应物浓度增大时,单位体积内活化分子数也增多。这样,有效碰撞增多,反应速率加快。对于有气体参加的反应来说,增大体系的压力,就意味着增加浓度,反应也会加快。这就是恒温下增加反应物浓度,反应速率加快的原因。

在恒温下,基元反应的速率与反应物浓度以其计量数为指数的幂的乘积成正比。这就是

质量作用定律, 又称基元反应的速率方程。对于一般基元反应:



该反应的速率方程可写为:

$$v = k c^a(A) \cdot c^b(B)$$

式中: v ——反应的瞬时速率;

$c(A)$ ——A 物质的瞬时浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$c(B)$ ——B 物质的瞬时浓度, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

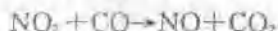
a ——反应式中 A 物质的化学计量数;

b ——反应式中 B 物质的化学计量数;

k ——反应的速率常数。

当反应物的浓度等于单位浓度(即 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)时, 反应速率与速率常数在数值上相等。所以速率常数在数值上等于反应物浓度为单位浓度时的反应速率^①。在相同的条件下, 可以通过比较不同反应的 k 值大致确定反应速率的快慢, 即 k 值越大, 反应速率越快。 k 值只取决于化学反应的本性, 在恒温下, 反应速率常数 k 不因反应物浓度的变化而变化。温度变化时, k 值也随着变化。不同的反应有不同的速率常数, 它可通过实验来测定。

对于基元反应, 可以根据质量作用定律, 按照化学方程式写出其速率方程。但是对于复杂反应来说, 其速率方程必须通过实验确定。例如:



当温度高于 225°C 时, 该反应是一步完成的简单反应, 其速率方程为:

$$v = k c(\text{NO}_2) \cdot c(\text{CO})$$

但是, 当温度低于 225°C 时, 实验测得其速率与 NO_2 浓度的平方成正比, 而不是与 NO_2 和 CO 浓度的乘积成正比, 其速率方程为:

$$v = k c^2(\text{NO}_2)$$

这说明低温时该反应是分步进行的复杂反应。其反应机理可能是:



因为第一个基元反应速率较慢, 整个反应的速率由它决定, 因而该反应的速率与 NO_2 浓度的平方成正比。

根据实验测定的速率方程, 如果各物质的浓度的方次与化学方程式给出的系数不一致, 说明这个反应一定是分步进行的复杂反应。

速率方程中各反应物浓度幂的方次之和称为该反应的反应级数, 用 n 来表示, 即对速率方程:

$$v = k c^a(A) \cdot c^b(B)$$

反应级数 $n = a + b$, 此反应称为 n 级反应。

化学反应速率除与反应物浓度有关外, 有气体参加的反应, 压力对反应速率也有影响; 有固体参加的反应, 固体粒子的大小与反应速率也有很大的关系。如煤的燃烧反应:



由于气体浓度与压力成正比, 因此, 氧分压越大, 反应速率越大。该反应还与煤的颗粒

^① 速率常数 k 的单位较复杂, 本书不作介绍, 有关计算中 k 的单位均略去。

大小有关,煤粉的燃烧就比煤块快得多。这是因为多相反应中,反应总是在界面上进行,增大接触面,能使反应速率加大。

必须指出,具有一定表面积 of 固体或纯液体,它们的浓度是固定不变的,可视为常数,因而不影响反应速率。在速率方程中,所谓反应物的浓度只包括气态反应物和溶液的浓度,而不包括固体和纯液体的浓度。

二、温度对化学反应速率的影响

温度是影响化学反应速率的重要因素之一。温度升高时分子运动速率增大,分子间碰撞频率增加,反应速率加大。无论对于吸热反应还是放热反应,温度升高时反应速率都是加大的。

1889年阿伦尼乌斯(S. A. Arrhenius)总结了大量实验事实,指出反应速率常数和温度间的定量关系为:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

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

式中: A ——碰撞频率因子;

R ——理想气体常数;

E_a ——活化能;

e ——自然对数的底;

T ——热力学温度。

上述三个式子均称为阿伦尼乌斯公式。

阿伦尼乌斯公式定量表示了温度对反应速率的影响。对于某指定的化学反应,活化能 E_a 可视为一个定值,速率常数仅取决于温度。由于 k 和 T 的关系是一个指数函数, T 的微小改变将会使 k 值发生很大的变化。

例 1-1 对于下列反应:



其碰撞频率因子 $A = 4.3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 103.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 27°C 时的速率常数是 k 。

解 根据阿伦尼乌斯公式:

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

将数据代入公式得

$$\lg k = \lg 4.3 \times 10^{13} - \frac{103300}{2.303 \times 8.31 \times 300} = -4.36$$

$$k = 4.36 \times 10^{-5}$$

用同样的方法可以算出 37°C 和 127°C 时的速率常数分别为 1.66×10^{-4} 和 1.38 。可看出,当温度升高 10°C 时,反应速率常数大约增加为原来的 4 倍;升高 100°C 时,反应速率常数大约增加为原来的 3×10^4 倍。

阿伦尼乌斯公式不仅说明了反应速率与温度的关系,而且还可以说明活化能对反应速率的影响。这种影响可以通过图 1-5 看出。从阿伦尼乌斯公式可知, $\lg k$ 对 $1/T$ 图应为一直线。图 1-5 所示的两条不同的直线,分别代表活化能不同的两个化学反应。较陡的直线 I 代表活

活化能较大的反应,较平缓的直线Ⅱ代表活化能较小的反应。从图中可以得出以下结论:

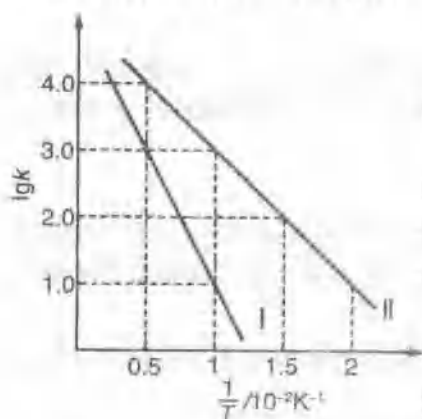


图 1-5 温度与反应速率常数的关系

①在指定温度下,活化能较小的化学反应其反应速率常数大;

②对于活化能大小不同的两个反应,升高温度时具有较大活化能的反应,其反应速率常数增加的倍数比活化能低的反应增加的倍数大。也就是说,升高温度更有利于活化能较高的反应。

三、催化剂对化学反应速率的影响

催化剂之所以能提高化学反应速率,是由于催化剂改变了反应历程,降低了反应的活化能。如图 1-6 所示,图中 E_{a1} 是原反应的活化能, E_{a2} 是加催化剂后反应的活化能, $E_{a1} > E_{a2}$ 。加催化剂使活化能降低,活化分子的百分数增加,有效碰撞次数增多,从而使反应速率大大提高。

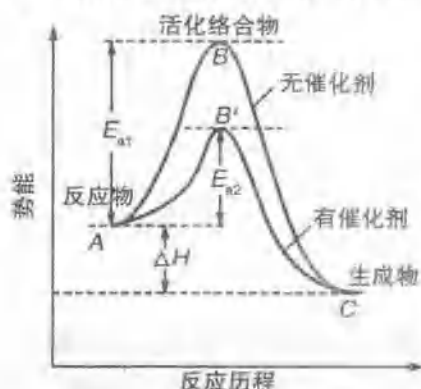


图 1-6 催化反应和原反应的能量示意图

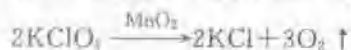
需要说明的是,加入催化剂后,正反应的活化能降低的数值与逆反应的活化能降低的数值是相等的。这表明催化剂不仅加大正反应的速率,同时也加大逆反应的速率。由图 1-6 还可以看到,催化剂的存在并不改变反应物和生成物的相对能量。也就是说,一个反应有无催化剂,反应体系的始态和终态都不发生改变,所不同的只是具体途径。

1.2 化学平衡

1.2.1 可逆反应和化学平衡

一、可逆反应与不可逆反应

化学反应可分为可逆反应和不可逆反应。氯酸钾在二氧化锰催化下分解反应:



这个反应在给定条件下反应物几乎可以完全转变为生成物,而生成物几乎不可能转变为反应物。像这种在同一条件下几乎只能向一个方向进行的化学反应称为不可逆反应。不可逆反应可用“ $\rightarrow$ ”或“ $=$ ”表示(本书统一用前者表示)。但是,对于绝大多数化学反应来说,在同一条件下,反应物不仅可以向着生成物方向进行,而且生成物还可以向着反应物方向进行。例如在高温下:



在 CO 与水蒸气作用生成 CO_2 与氢气的同时,也进行着 CO_2 与 H_2 反应生成 CO 与水蒸气的过程。这种在同一条件下,可以向两个相反方向进行的化学反应称为可逆反应,用“ $\rightleftharpoons$ ”表示可逆反应。在可逆反应中,习惯把从左向右进行的反应叫正反应,从右向左进行的反应叫逆反应。应该说明的是,几乎所有的化学反应都具有一定的可逆性,可逆性是化学反应的普遍特征。

二、化学平衡

前面介绍了反应的可逆性,那么可逆反应有什么特点呢?可以通过反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 进行讨论。

在 $2\,000\text{ }^\circ\text{C}$ 时,把 CO 和 H_2O 置于密闭的容器中,起初只有反应物,正反应速率 $v_{\text{正}}$ 最大,随着反应的进行,CO 和 H_2O 不断减少, $v_{\text{正}}$ 逐渐减小,而且由于 CO_2 和 H_2 的生成,逆反应也开始发生。随着生成的 CO_2 和 H_2 量不断增多,正反应速率减小,逆反应速率逐渐加大,最后 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$,即单位时间内, CO_2 和 H_2 的生成量和消耗量相等。该过程见图 1-7。此时反应系统中,各物质的量不再发生变化,反应处于平衡状态。

对于可逆反应,当正、逆反应速率相等时,各物质的浓度不再发生变化,系统所处的状态叫做化学平衡状态。在这种状态下,正、逆反应仍在进行着,只不过它们进行的速率相等,所以化学平衡是动态平衡。若反应条件不改变,这种平衡可以一直持续下去,然而一旦条件发生变化,平衡便被破坏,直至建立新的平衡。

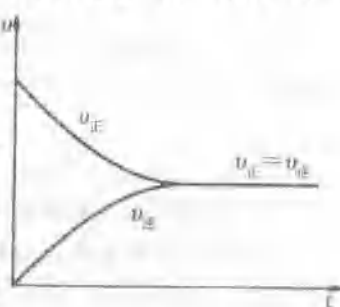


图 1-7 正、逆反应速率与化学平衡的关系

1.2.2 化学平衡常数及其物理意义

一、化学平衡常数

以反应 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 为例,恒温 $1\,200\text{ }^\circ\text{C}$ 时,在四个密闭容器中分别充入配比不同的 CO_2 , H_2 , CO 和 H_2O 的混合气体,其实验的各数据见表 1-1。

表 1-1 $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的实验数据 ($1\,200\text{ }^\circ\text{C}$)

编号	起始浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				平衡浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$				$\frac{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}$ (平衡时)
	CO_2	H_2	CO	H_2O	CO_2	H_2	CO	H_2O	
1	0.01	0.01	0.000	0.00	0.0040	0.00400	0.0060	0.0060	2.3
2	0.01	0.02	0.000	0.00	0.0220	0.0012	0.0078	0.0078	2.3
3	0.01	0.01	0.001	0.00	0.0041	0.0041	0.0069	0.0059	2.4
4	0.00	0.00	0.020	0.02	0.0082	0.0082	0.0118	0.0118	2.1

分析上面的实验数据,可以得出如下结论:

在恒温下,可逆反应无论从正反应开始,或是从逆反应开始,最后都能达到平衡。从各组分的平衡浓度来看,反应只能进行到某种程度便处于平衡状态。这时,产物的浓度乘积除以反应物浓度的乘积,便得到一个常数。这个常数叫做该反应的平衡常数 K_c 。如果起始浓度相同, K_c 的值越大,在平衡混合物中产物就越多,达到平衡时反应进行得越完全。这就是可逆反

应所具有的另一重要特点。 K_c 的值是随温度的不同而改变的,和浓度无关。

总结许多实验结果,对任何一个可逆反应:



在一定温度下,达到平衡时,体系中各物质的浓度间有如下关系:

$$\frac{c^g(G) \cdot c^h(H)}{c^a(A) \cdot c^b(B)} = K_c$$

K_c 可通过实验测得,所以称为实验平衡常数。由上式可知,在一定温度下,可逆反应达到平衡时,生成物的浓度以反应方程式中化学计量数为指数幂的乘积与反应物浓度以反应方程式中的计量数为指数幂的乘积之比是一常数。

如果化学反应是气相反应,则可用分压代替浓度^①,即上式可写成:

$$\frac{p^g(G) \cdot p^h(H)}{p^a(A) \cdot p^b(B)} = K_p$$

同一个反应的 K_c 和 K_p 一般是不相等的,但它们表示的却是同一个平衡状态,二者之间有固定的关系,即:

$$K_p = K_c(RT)^{\Delta n}$$

其中 $\Delta n = (g + h) - (a + b)$, 即反应前后气体的计量数之差。

二、平衡常数的物理意义

① 平衡常数是反应的特征常数,它不随物质的初始浓度(或分压)而改变,仅取决于反应的本性。一给定的反应,只要温度一定,平衡常数就是定值。

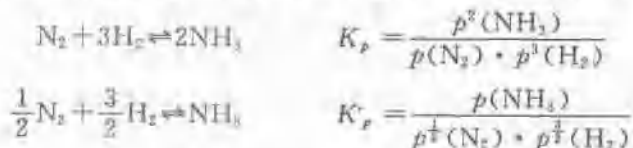
② 平衡常数不仅和物质的初始浓度无关,而且与反应是从正向开始进行还是从逆向开始进行无关。

③ 平衡常数的大小可以衡量反应进行的程度。一个反应的平衡常数值越大,说明平衡时生成物的浓度越大,反应物剩余的浓度越小(起始浓度相同)。

④ 平衡常数表达式表明在一定温度下体系达到平衡的条件。

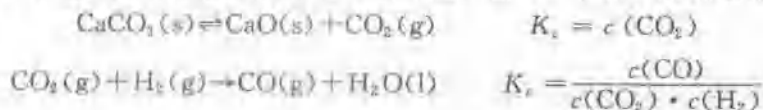
三、书写平衡常数表达式的注意事项

同一化学反应的化学方程式写法不同,平衡常数 K_c 或 K_p 值就不同。例如:

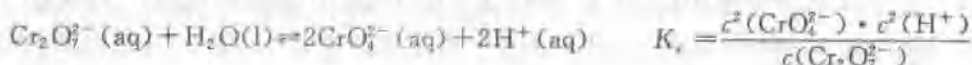


这里 $K_p \neq K_p'$, 而是 $K_p = (K_p')^2$ 。因此计算时要注意使用与反应方程式相对应的平衡常数公式。

如果反应中有纯固体或纯液体参加,它们的浓度不应写在平衡常数表达式中。例如:



稀溶液中进行反应,如有水参加,水的浓度也不写在平衡关系中。例如:



① 分压是指混合气体中的某种气体单独占有混合气体体积时所呈现的压强。

但是,非水溶液中的反应,如有水生成或有水参加的反应,此时水的浓度不可视为常数,必须表示在平衡关系中。如乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)和醋酸(CH_3COOH)的液相反应:



$$K_c = \frac{c(\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) \cdot c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

四、平衡转化率

化学反应在指定条件下的最大转化率,是根据体系达到平衡状态这个最大限度计算得到的。反应达到平衡时,已转化的某反应物的量与转化前反应物的量之比,称为平衡转化率,也叫理论转化率,它与所指定反应物有关,通常以 α 表示。

$$\alpha = \frac{\text{平衡时已转化的某反应物的量}}{\text{某反应物的起始总量}} \times 100\%$$

平衡转化率 α 越大,表示达到平衡时反应进行的程度越大。平衡常数和平衡转化率都可反映反应进行的程度,但平衡转化率与反应物的起始量有关,也可能随反应物的不同而不同。因此,平衡转化率不能确切表示反应进行的程度。

1.2.3 有关化学平衡的计算

化学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。这时反应物已最大限度地转变为生成物。平衡常数体现了各平衡浓度之间的关系,因此平衡常数与化学反应完成的程度之间必然有着内在的联系。

例 1-2 反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 在 500°C 时,平衡常数 $K_c = 9$, 如果 CO 和 H_2O 的起始浓度都是 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 求 CO 的平衡转化率。

解 设反应达到平衡时体系中 H_2 和 CO_2 的浓度为 $x \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则:

	$\text{CO}(\text{g})$	$+$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\rightleftharpoons$	$\text{H}_2(\text{g})$	$+$	$\text{CO}_2(\text{g})$
起始时浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0.02		0.02		0		0
平衡时浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$0.02 - x$		$0.02 - x$		x		x

$$K_c = \frac{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{CO}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x^2}{(0.02 - x)^2} = 9$$

$$x = 0.015 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

解得

即平衡时 CO 的浓度为 $0.02 - 0.015 = 0.005 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$, 因此 CO 转化掉 $0.02 - 0.005 = 0.015 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 。

所以 CO 的平衡转化率 $\alpha = \frac{0.015}{0.020} \times 100\% = 75\%$

1.3 化学平衡的移动

1.3.1 浓度对化学平衡移动的影响

在三氯化铁(FeCl_3)溶液中加入硫氰化钾(KSCN)溶液,会生成血红色的硫氰化铁($[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$),如果继续加入饱和 FeCl_3 或 KSCN 溶液,可以看到溶液颜色变深,说明生成的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_x]^{3-x}$ 浓度增加。反应的化学方程式为:



当反应达到平衡时, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 增加反应物 FeCl_3 或 KSCN 的浓度, 平衡被破坏, 反应物浓度增加, 正反应速率加大。随着反应的进行, 反应物逐渐被消耗, 生成物逐渐增多, 正反应速率减小, 逆反应速率加大。因此在一定时间之后, 正反应速率能够再一次等于逆反应速率, 反应又达到了平衡状态。但是, 这个新的平衡状态和前一个平衡状态不同了, 物质的组成发生了变化, 平衡发生了移动。

在其他条件不变的情况下, 增加反应物浓度或减小生成物浓度, 化学平衡向正反应方向移动; 增加生成物浓度或者减小反应物的浓度, 化学平衡向逆反应方向移动。

1.3.2 压力对化学平衡的影响

压力的变化对没有气体参加的液相反应和固相反应影响不大, 因压力对固体和液体的体积影响极小。对于有气体参加的反应来说, 改变压力可能和改变浓度一样, 对平衡是有影响的。现以氨的合成反应为例, 说明压力对平衡的影响。氨的合成的化学方程式为:



在该反应式中, 反应物的气体总分子数为 $\frac{4}{3}$ mol, 产物的气体总分子数为 2 mol, 反应前后气体分子总数是有变化的。

在一定温度下, 当上述反应达到平衡时, 各组分的平衡分压为 $p(\text{NH}_3)$, $p(\text{H}_2)$, $p(\text{N}_2)$, 则有:

$$\frac{p^2(\text{NH}_3)}{p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = K_p$$

如果平衡体系的总压力增加到原来的 2 倍, 这时各组分的分压则分别为 $2p(\text{NH}_3)$, $2p(\text{H}_2)$, $2p(\text{N}_2)$, 于是:

$$\frac{[2p(\text{NH}_3)]^2}{[2p(\text{N}_2)][2p(\text{H}_2)]^3} = \frac{4p^2(\text{NH}_3)}{16p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = \frac{1}{4} K_p$$

上式表明, 体系已经不再处于平衡状态, 反应必须朝着生成氨(即气体分子数减少)的正方向进行。在反应进行的过程中, 随着 $p(\text{NH}_3)$ 的不断增大, $p(\text{H}_2)$ 和 $p(\text{N}_2)$ 的下降, 最后达到一个新的平衡。

如果将平衡体系的总压力降低到原来的一半, 这时各组分的分压也分别减为原来的一半, 分别为 $\frac{1}{2}p(\text{NH}_3)$, $\frac{1}{2}p(\text{H}_2)$, $\frac{1}{2}p(\text{N}_2)$, 则

$$\frac{[\frac{1}{2}p(\text{NH}_3)]^2}{[\frac{1}{2}p(\text{N}_2)][\frac{1}{2}p(\text{H}_2)]^3} = \frac{\frac{1}{4}p^2(\text{NH}_3)}{\frac{1}{16}p(\text{N}_2) \cdot p^3(\text{H}_2)} = 4K_p$$

上式表明, 体系已经不再处于平衡状态, 反应必须朝着氨分解(即气体分子数增加)的逆反应方向进行。在反应进行的过程中, 随着 NH_3 的不断分解, $p(\text{NH}_3)$ 不断下降, $p(\text{H}_2)$ 和 $p(\text{N}_2)$ 不断升高, 反应最后达到一个新的平衡。

由此可见, 对于一个反应前后气体分子总数有变化的反应来说, 在恒温下, 增大压力, 平衡向气体分子总数减少的方向移动; 减小压力, 平衡向气体分子总数增加的方向移动。

如果一个有气体参加的可逆反应, 反应前后气体分子总数相等, 例如:



在一定温度下, 改变体系的压力对平衡则不发生影响。

设上述反应在恒温下达到平衡时,各组分的分压分别为: $p(\text{CO})$, $p(\text{H}_2\text{O})$, $p(\text{CO}_2)$ 和 $p(\text{H}_2)$ 则:

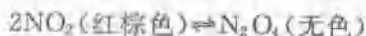
$$\frac{p(\text{H}_2) \cdot p(\text{CO}_2)}{p(\text{CO}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})} = K_p$$

当体系的总压力增加到原来的两倍时,各组分的分压分别为: $2p(\text{CO})$, $2p(\text{H}_2\text{O})$, $2p(\text{CO}_2)$ 和 $2p(\text{H}_2)$ 。由于压力平衡常数表达式的分子与分母总是同倍数地增大,所以,增加体系的压力,并不影响平衡。同理,当体系的总压力减少到原来的 $\frac{1}{2}$ 时,也并不影响平衡。

由此可见,在恒温下,在有气体参加的可逆反应中,如果气态反应物的总分子数和气态生成物的总分子数相等,增加或降低压力对平衡没有影响。

1.3.3 温度对化学平衡的影响

温度对化学平衡的影响与前两种情况有本质的区别。改变浓度或压力只能使平衡点改变,而温度的变化却导致了平衡常数值的变化。温度对化学平衡的影响是与化学反应的热效应密切相关的。例如:



$$\Delta H = -54.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

这是一个放热反应^①。当将充满 NO_2 与 N_2O_4 气体混合物的密封玻璃球放在冰水中时,球内气体颜色变浅,说明 NO_2 的浓度减小, N_2O_4 的浓度增大;而放在热水中时,球内气体颜色变深,说明 NO_2 的浓度增大, N_2O_4 的浓度减小。

由此可见,恒压下,升高温度,平衡向吸热反应方向移动;降低温度平衡则向放热反应方向移动。

1.3.4 催化剂与化学平衡

对于可逆反应,催化剂可同等程度地提高正、逆反应速率。因此,在平衡体系中加入催化剂后,正、逆反应的速率仍然相等,催化剂不会引起平衡常数的变化,也不会使化学平衡发生移动。但在未达到平衡的反应中,加入催化剂后,由于反应速率的提高,可以大大缩短达到平衡的时间,加速平衡的建立。

1.3.5 平衡移动原理

综合浓度、压力和温度等条件的改变对化学平衡的影响,有一个概括性的规律:假如改变平衡系统的条件之一,如浓度、压力或温度等,平衡将向减弱这个改变的方向移动。这就是勒夏特列(Le Chatelier)原理^②,又称平衡移动原理。

勒夏特列原理是一条普遍的规律,它对于所有的动态平衡都是适用的。但必须注意,它只能应用于已经达到平衡的系统,对于未达到平衡的系统是不能应用的。

① 可以根据 ΔH 的值来判断一个化学反应的热效应。若 $\Delta H > 0$, 该反应为吸热反应;若 $\Delta H < 0$, 该反应为放热反应。

② 1837 年法国科学家勒夏特列提出该原理,故称勒夏特列原理。