

WUJI JI FENXI HUAXUE



高职高专“十一五”规划教材

无机及分析化学

赵晓华 主编 王守华 主审



化学工业出版社

WUJI JI FENXI HUAXUE

高职高专“十一五”规划教材

无机及分析化学

赵晓华 主编 王守华 主审



化学工业出版社

北京

定价：34.00元

ISBN 978-7-122-03782-1

本书是高职高专“十一五”规划教材之一,为高职院校基础课程课改成果教材。为适应职业教育需要,本教材将“分析化学(定量分析化学)”与“无机化学”有机地整合在一起。全书分为理论部分和实验部分两大部分。理论部分主要内容有:化学反应速率和化学平衡、电解质溶液和离子平衡、氧化和还原、配合物、元素化合物知识简介、定量分析、沉淀滴定法、仪器分析法简介等内容,减少了“纯化学”的理论内容,降低了难度,增强了实用性。每章还设有“相关知识链接”,以扩大学生的知识面,提高学习兴趣。为满足高职强调实验操作训练的要求,教材加大了实验部分内容,精心设计了20个适用性强、操作简便、实验效果好的实验项目,各学校可根据实际情况选用。

本书主要适用于高职高专食品、轻工、农林、生物技术类专业,材料、环境等相关专业也可选用。

无机化学 第五版 李维德 主编

无机及分析化学

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学/刘晓华主编. —北京:化学工业出版社,2008.4

高职高专“十一五”规划教材

ISBN 978-7-122-02433-6

I. 无… II. 赵… III. ①无机化学-高等学校:技术学院-教材

②分析化学-高等学院:技术学院-教材 IV. 061

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第037821号

责任编辑:李植峰 梁静丽 郎红旗

文字编辑:陈 雨

责任校对:宋 夏

装帧设计:尹琳琳

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装 订:三河市东柳万龙印装有限公司

787mm×1092mm 1/16 印张13 1/4 彩插1 字数337千字 2008年6月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:24.00元

版权所有 违者必究

高职高专食品类“十一五”规划教材 建设委员会成员名单

主任委员	贡汉坤	逯家富					
副主任委员	杨宝进	朱维军	于雷	刘冬	徐忠传	朱国辉	丁立孝
	李靖靖	程云燕	杨昌鹏				
委员	(按照姓名汉语拼音排序)						
	边静玮	蔡晓雯	常锋	程云燕	丁立孝	贡汉坤	顾鹏程
	郝亚菊	郝育忠	贾怀峰	李崇高	李春迎	李慧东	李靖靖
	李伟华	李五聚	李霞	李正英	刘冬	刘靖	娄金华
	陆旋	逯家富	秦玉丽	沈泽智	石晓	王百木	王德静
	王方林	王文焕	王宇鸿	魏庆葆	翁连海	吴晓彤	徐忠传
	杨宝进	杨昌鹏	杨登想	于雷	臧凤军	张百胜	张海
	张奇志	张胜	赵金海	郑显义	朱国辉	朱维军	祝战斌

高职高专食品类“十一五”规划教材 编审委员会成员名单

主任委员	莫慧平						
副主任委员	魏振枢	魏明奎	夏红	翟玮玮	赵晨霞	蔡健	
	蔡花真	徐亚杰					
委员	(按照姓名汉语拼音排序)						
	艾苏龙	蔡花真	蔡健	陈红霞	陈月英	陈忠军	初峰
	崔俊林	符明淳	顾宗珠	郭晓昭	郭永	胡斌杰	胡永源
	黄卫萍	黄贤刚	金明琴	李春光	李翠华	李东风	李福泉
	李秀娟	李云捷	廖威	刘红梅	刘静	刘志丽	陆霞
	孟宏昌	莫慧平	农志荣	庞彩霞	邵伯进	宋卫江	隋继学
	陶令霞	汪玉光	王立新	王丽琼	王卫红	王学民	王雪莲
	魏明奎	魏振枢	吴秋波	夏红	熊万斌	徐亚杰	严佩峰
	杨国伟	杨芝萍	余奇飞	袁仲	岳春	詹忠根	张德广
	张海芳	张红润	赵晨霞	赵晓华	周晓莉	朱成庆	

高职高专食品类“十一五”规划教材建设单位

(按照汉语拼音排序)

北京电子科技职业学院

北京农业职业学院

滨州市技术学院

滨州职业学院

长春职业技术学院

常熟理工学院

重庆工贸职业技术学院

重庆三峡职业技术学院

东营职业学院

福建华南女子职业学院

福建宁德职业技术学院

广东农工商职业技术学院

广东轻工职业技术学院

广西农业职业技术学院

广西职业技术学院

广州城市职业学院

海南职业技术学院

河北交通职业技术学院

河南工贸职业技术学院

河南农业职业技术学院

河南濮阳职业技术学院

河南商业高等专科学校

河南质量工程职业学院

黑龙江农业职业技术学院

黑龙江畜牧兽医职业学院

呼和浩特职业学院

湖北大学知行学院

湖北轻工职业技术学院

黄河水利职业技术学院

济宁职业技术学院

嘉兴职业技术学院

江苏财经职业技术学院

江苏农林职业技术学院

江苏食品职业技术学院

江苏畜牧兽医职业技术学院

江西工业贸易职业技术学院

焦作大学

荆楚理工学院

景德镇高等专科学校

开封大学

漯河医学高等专科学校

漯河职业技术学院

南阳理工学院

内江职业技术学院

内蒙古大学

内蒙古化工职业学院

内蒙古农业大学职业技术学院

内蒙古商贸职业学院

平顶山工业职业技术学院

日照职业技术学院

陕西宝鸡职业技术学院

商丘职业技术学院

深圳职业技术学院

沈阳师范大学

双汇实业集团有限责任公司

苏州农业职业技术学院

天津职业大学

武汉生物工程学院

襄樊职业技术学院

信阳农业高等专科学校

杨凌职业技术学院

永城职业学院

漳州职业技术学院

浙江经贸职业技术学院

郑州牧业工程高等专科学校

郑州轻工职业学院

中国神马集团

中州大学

《无机及分析化学》编写人员

主 编 赵晓华 (滨州职业学院)

副 主 编 王卫红 (滨州技术学院)

李伟华 (商丘职业技术学院)

张红润 (平顶山工业职业技术学院)

参编人员 (按姓名笔画排序)

王卫红 (滨州技术学院)

方志宏 (信阳农业高等专科学校)

申 森 (黄河水利职业技术学院)

李伟华 (商丘职业技术学院)

沈泽智 (重庆三峡职业技术学院)

张红润 (平顶山工业职业技术学院)

张艳君 (信阳农业高等专科学校)

赵晓华 (滨州职业学院)

柏芳青 (滨州职业学院)

陶玉霞 (黑龙江畜牧兽医职业技术学院)

程爱昀 (济宁职业技术学院)

谭锡军 (荆楚理工学院)

主 审 王守华 (滨州职业学院)

序

作为高等教育发展中的一个类型,近年来我国的高职高专教育蓬勃发展,“十五”期间是其跨越式发展阶段,高职高专教育的规模空前壮大,专业建设、改革和发展思路进一步明晰,教育研究和教学实践都取得了丰硕成果。各级教育主管部门、高职高专院校以及各类出版社对高职高专教材建设给予了较大的支持和投入,出版了一些特色教材,但由于整个高职高专教育改革尚处于探索阶段,故而“十五”期间出版的一些教材难免存在一定程度的不足。课程改革和教材建设的相对滞后也导致目前的人才培养效果与市场需求之间还存在着一定的偏差。为适应高职高专教学的发展,在总结“十五”期间高职高专教学改革成果的基础上,组织编写一批突出高职高专教育特色,以培养适应行业需要的高级技能型人才为目标的高质量的教材不仅十分必要,而且十分迫切。

教育部《关于全面提高高等职业教育教学质量的若干意见》(教高[2006]16号)中提出将重点建设好3000种左右国家规划教材,号召教师与行业企业共同开发紧密结合生产实际的实训教材。“十一五”期间,教育部将深化教学内容和课程体系改革、全面提高高等职业教育教学质量作为工作重点,从培养目标、专业改革与建设、人才培养模式、实训基地建设、教学团队建设、教学质量保障体系、领导管理规范化等多方面对高等职业教育提出新的要求。这对于教材建设既是机遇,又是挑战,每一个与高职高专教育相关的部门和个人都有责任、有义务为高职高专教材建设作出贡献。

化学工业出版社为中央级综合科技出版社,是国家规划教材的重要出版基地,为我国高等教育的发展做出了积极贡献,被新闻出版总署领导评价为“导向正确、管理规范、特色鲜明、效益良好的模范出版社”,最近荣获中国出版政府奖——先进出版单位奖。依照教育部的部署和要求,2006年化学工业出版社在“教育部高等学校高职高专食品类专业教学指导委员会”的指导下,邀请开设食品类专业的60余家高职高专骨干院校和食品相关行业企业作为教材建设单位,共同研讨开发食品类高职高专“十一五”规划教材,成立了“高职高专食品类‘十一五’规划教材建设委员会”和“高职高专食品类‘十一五’规划教材编审委员会”,拟在“十一五”期间组织相关院校的一线教师和相关企业的技术人员,在深入调研、总体规划的基础上,编写出版一套食品类相关专业基础课、专业课及专业相关外延课程教材——“高职高专‘十一五’规划教材★食品类系列”。该批教材将涵盖各类高职高专院校的食品加工、食品营养与检测和食品生物技术等专业开设的课程,从而形成优化配套的高职高专教材体系。目前,该套教材的首批编写计划已顺利实施,首批60余本教材将于2008年陆续出版。

该套教材的建设贯彻了以应用性职业岗位需求为中心,以素质教育、创新教育为基础,以学生能力培养为本位的教育理念;教材编写中突出了理论知识“必需”、“够用”、“管用”的原则;体现了以职业需求为导向的原则;坚持了以职业能力培养为主线的原则;体现了以常规技术为基础、关键技术为重点、先进技术为导向的与时俱进的原则。整套教材具有较好的系统性和规划性。此套教材汇集众多食品类高职高专院校教师的教学经验和教改成果,又

得到了相关行业企业专家的指导和积极参与,相信它的出版不仅能较好地满足高职高专食品类专业的教学需求,而且对促进高职高专课程建设与改革、提高教学质量也将起到积极的推动作用。希望每一位与高职高专食品类专业教育相关的教师 and 行业技术人员,都能关注、参与此套教材的建设,并提出宝贵的意见和建议。毕竟,为高职高专食品类专业教育服务,共同开发、建设出一套优质教材是我们应尽的责任和义务。

前 言

近年来,随着高等教育教学改革的不断深入,教学内容和课程体系都随之发生了较大的变化。其中,学制的缩短使基础课课时不断压缩,这就要求基础课要在有限的时间内为专业课和专业基础课提供必需的知识。无机及分析化学是高职高专食品、生物技术、生物制药、医学和化工等专业的基础课或专业基础课,为了适应高职诸专业的实际教学需要,我们编写了《无机及分析化学》一书。

本书在编写过程中力求体现近年来高职高专的教学改革成果,突出高职高专的教学特点,本着深入浅出的指导思想和职业院校对基础课的“实用为主、够用为度”和“应用为本”的原则,把无机化学和分析化学知识有机地融合在一起。精简了部分偏深、偏难或应用性不强的理论内容,按照四大平衡对应四大滴定的思路对教材进行编写;精选了元素化合物知识;提供了与内容联系密切的相关链接;突出高等职业教育的特点,注重学生技能的形成,加大了实验的比重;同时,精选了典型的复习题以对各知识点进行巩固。

本教材在教学内容的编排上符合教学规律,尽力做到层次分明。每章都首先对学习目标进行了简要的说明,在章后都有“本章小结”。如此,既有利于学生对知识点的把握,又有利于学生对知识的梳理,从而有效地帮助学生有条理地学习,促进学生知识的掌握和能力的形成。

《无机及分析化学》的教学时数为64~96学时(含实验),本书按学时上限进行编写,精选的复习题题量也较大,各学校可根据教学实际选用。在实验的编排上设计了一些选做实验(用“※”号标注),各学校在使用过程中可自主选择。

在本书编写和出版过程中,许多同志付出了艰辛的劳动。滨州职业学院的王守华先生担任本书的主审,对书稿提出了很多宝贵的意见,在此表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,且时间仓促,书中不足之处在所难免,我们诚恳地期望本书的使用者批评指正。

编者
2008年2月

目 录

第一章 化学反应速率和化学平衡	1	第七节 沉淀溶解平衡	37
第一节 化学反应速率	1	一、沉淀溶解平衡的计算	37
第二节 影响反应速率的因素	3	二、沉淀溶解平衡的应用	39
一、浓度对化学反应速率的影响	3	本章小结	41
二、温度对化学反应速率的影响	4	相关链接	42
三、压力对化学反应速率的影响	4	复习题	43
四、催化剂对化学反应速率的影响	5	第三章 氧化还原和电化学	47
五、影响反应速率的其他因素	5	第一节 氧化还原反应的基本知识	47
第三节 化学平衡	6	一、氧化还原反应与氧化值	47
一、可逆反应和化学平衡	6	二、氧化还原反应的配平	48
二、化学平衡常数	7	第二节 原电池与电极电势	49
第四节 化学平衡的移动	9	一、原电池	49
一、浓度对化学平衡的影响	9	二、电极电势	50
二、压力对化学平衡的影响	11	三、能斯特方程	51
三、温度对化学平衡的影响	12	第三节 电极电势的应用	52
本章小结	13	一、计算原电池的电动势	52
相关链接	14	二、判断氧化剂和还原剂的相对强弱	52
复习题	15	三、判断氧化还原反应进行的方向和程度	53
第二章 电解质溶液和离子平衡	18	四、元素的电势图及其应用	54
第一节 强电解质溶液和弱电解质溶液	18	本章小结	55
第二节 水的离解和溶液的 pH	19	相关链接	56
一、水的离解平衡	19	复习题	57
二、溶液的酸碱性和 pH	20	第四章 原子结构和元素周期律	59
三、酸碱指示剂	22	第一节 核外电子的运动状态	59
第三节 弱酸、弱碱的离解平衡	22	一、氢原子光谱	59
一、一元弱酸、弱碱的离解平衡	22	二、玻尔理论	60
二、多元弱酸的离解平衡	24	三、核外电子的波粒二象性	60
第四节 同离子效应和缓冲溶液	26	四、核外电子运动状态的近代描述	61
一、同离子效应	26	第二节 核外电子排布	64
二、缓冲溶液	27	一、多电子原子的能级	64
第五节 盐类的水解	30	二、核外电子排布规律	66
一、盐的水解	30	三、核外电子的排布	67
二、盐类水解的计算	33	第三节 元素周期律	70
三、影响水解平衡的因素	34	一、原子半径	70
第六节 酸碱质子理论	35	二、电离能	71
一、酸碱的概念	35	三、电子亲和能	72
二、酸碱反应	35	四、元素的电负性	73
三、溶液的酸碱性	36		

本章小结	74	第二节 分析质量的保证	117
相关链接	74	一、误差的基本概念	117
复习题	75	二、准确度和精密度	118
第五章 配位化合物	77	三、有效数字及其运算规则	120
第一节 配合物的基本概念	77	四、可疑测量值的取舍	121
一、配合物的定义	77	五、提高分析结果准确度的方法	122
二、配合物的组成	77	本章小结	123
三、配合物的命名和化学式的书写	80	相关链接	123
第二节 配合物的结构	81	复习题	124
一、配合物价键理论的基本要点	81	第八章 滴定分析法	126
二、配合物的空间构型	81	第一节 滴定分析法概述	126
三、外轨型配合物与内轨型配合物	84	一、基本概念	126
第三节 配合物在水中的状况	84	二、滴定分析的反应条件	126
一、配位平衡及配位化合物的稳定常数	84	三、滴定分析法的主要方式	127
二、配位平衡的移动	86	四、基准物质与标准溶液	127
第四节 螯合物	89	五、滴定分析法的计算	129
一、螯合物与螯合剂	89	第二节 酸碱滴定法	130
二、螯合物的稳定性	91	一、酸碱指示剂	130
本章小结	91	二、滴定曲线、突跃范围与指示剂的选择	132
相关链接	92	三、酸碱标准溶液的配制和标定	135
复习题	92	第三节 氧化还原滴定法	136
第六章 元素、化合物知识简介	94	一、氧化还原滴定法的指示剂	136
第一节 碱金属和碱土金属	94	二、常用氧化还原滴定法介绍	137
一、碱金属和碱土金属元素概述	94	第四节 沉淀滴定法	142
二、碱金属和碱土金属的单质	95	一、概述	142
三、重要化合物及其性质	96	二、银量法确定理论终点的方法	143
第二节 卤素	98	三、沉淀滴定法应用示例	145
一、卤素的通性	98	第五节 配位滴定法	146
二、卤素单质	99	一、配位滴定法概述	146
三、卤化氢和氢卤酸	100	二、配位滴定法的基本原理	147
四、卤化物	101	三、应用示例	148
五、卤素的含氧酸及其盐	102	本章小结	149
第三节 氧硫氮磷	103	相关链接	150
一、氧及其化合物	104	复习题	150
二、硫及其化合物	105	第九章 分光光度法	152
三、氮及其化合物	108	第一节 分光光度法的基本原理	152
四、磷及其化合物	110	一、光的基本性质	152
本章小结	112	二、物质对光的选择性吸收	153
相关链接	113	三、光吸收的基本定律——朗伯-比耳定律	154
复习题	114	四、偏离朗伯-比耳定律	155
第七章 定量分析概述	116	第二节 比色分析法与分光光度法	155
第一节 定量分析的任务和作用	116	一、比色分析法	155
一、定量分析的分类	116	二、分光光度法	156
二、定量分析的程序	117		

第三节 显色反应和显色剂	158	实验十三 果蔬中总酸度的测定	188
一、显色反应	158	* 实验十四 维生素 C 含量的测定	189
二、显色剂	160	实验十五 重铬酸钾法测铁	190
本章小结	160	* 实验十六 溴化钾含量的测定	192
相关链接	161	实验十七 EDTA 标准溶液的配制和标定	193
复习题	161	实验十八 水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 含量的测定	194
第十章 实验实训	163	* 实验十九 污水中化学耗氧量的测定	195
实验一 无机与分析化学实验的基本操作	163	实验二十 钙片含钙量的测定	196
实验二 氯化钠的提纯	167	* 实验二十一 KMnO_4 最大吸收波长的测定	197
实验三 化学反应速率和化学平衡	168	附录	199
实验四 乙酸离解度和离解常数的测定	171	附录 1 一些弱电解质的标准解离常数	199
实验五 配合物的生成和性质	172	附录 2 常见配离子的稳定常数	199
实验六 分析天平的使用	174	附录 3 标准电极电势表 (25℃)	200
实验七 酸度计的使用	176	附录 4 难溶电解质的溶度积 (18~25℃)	203
实验八 常用滴定仪器的使用	178	参考文献	204
实验九 盐酸标准溶液的配制与标定	185	元素周期表	205
* 实验十 混合碱中碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定	186		
实验十一 氢氧化钠溶液的配制与标定	187		
实验十二 苯甲酸含量的测定	188		

第一章 化学反应速率和化学平衡

学习目标

1. 了解化学反应速率的概念及表示方法。
2. 掌握浓度、温度及催化剂对反应速率的影响。
3. 了解化学平衡的概念；理解平衡常数的意义。
4. 掌握有关化学平衡的计算。
5. 熟悉有关化学平衡移动原理。

任何一个化学反应都涉及两个方面的问题：一个是反应进行的快慢，即化学反应速率问题，这是化学动力学研究的课题；另一个是反应进行的方向和程度，即化学平衡问题，它属于化学热力学研究的范畴。这两个问题无论对理论研究和生产实践都有重要意义。本章将分别对化学反应速率和化学平衡作一些初步介绍，为以后学习电离平衡、氧化还原平衡、配位离解平衡和有关元素、化合物的性质打下初步的理论基础。

第一节 化学反应速率

不同的化学反应进行的快慢程度往往不相同，如酸碱中和反应、溶液中的某些离子反应等瞬间即可完成，反应釜中乙烯的聚合过程按小时计算，室温条件下普通塑料橡胶的老化速率按年计，而自然界岩石的风化、石油和煤的形成则按百年以至千年计算。一般用化学反应速率来表示化学反应进行的快慢。

化学反应速率通常以单位时间内反应物或生成物浓度变化的正值来表示。

设一反应： $A+B \rightarrow Y+Z$ ，在反应中，反应物 A 和 B 的浓度不断减少，生成物 Y 和 Z 的浓度不断增加。

对于上述反应，如以反应物 A 表示，则反应速率为：

$$v = -\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$$

式中， Δt 为时间间隔； $\Delta c(A)$ 为在 Δt 时间间隔内 A 物质浓度的变化。

由于 $\Delta c(A)$ 为负值，为了保持反应速率为正值，需在前面加一个负号。

如以生成物 Y 表示，则反应速率为：

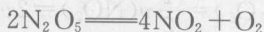
$$v = \frac{\Delta c(Y)}{\Delta t}$$

式中， $\Delta c(Y)$ 为在 Δt 时间间隔内 Y 物质浓度的变化。

浓度的单位一般采用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ （或 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ），时间的单位根据具体反应可以用 s(秒)、min(分) 或 h(小时) 表示，反应速率的单位则为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 或 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 等。

下面以 N_2O_5 在 CCl_4 中的分解反应为例说明反应速率的表示。

N_2O_5 在 CCl_4 溶液中按下式分解：



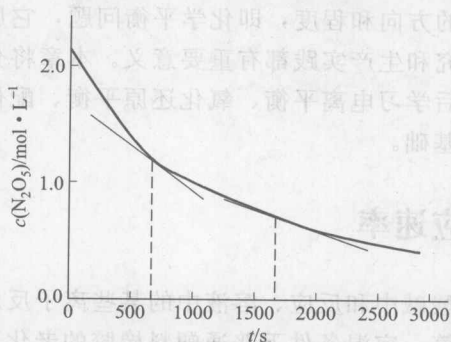
分解反应的数据列于表 1-1。

表 1-1 在 CCl_4 溶液中 N_2O_5 的分解速率 (25°C)

t/s	$\Delta t/\text{s}$	$c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\bar{v}(\text{N}_2\text{O}_5)/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
0	0	2.10	—	—
100	100	1.95	-0.15	1.5×10^{-3}
300	200	1.70	-0.25	1.3×10^{-3}
700	400	1.31	-0.39	9.9×10^{-4}
1000	300	1.08	-0.23	7.7×10^{-4}
1700	700	0.76	-0.32	4.5×10^{-4}
2100	400	0.56	-0.20	3.5×10^{-4}
2800	700	0.37	-0.19	2.7×10^{-4}

注：此表引自高职高专化学教材编写组，《无机化学》，2000 年 8 月第二版，高等教育出版社。

从表 1-1 可以看出随着反应的进行，反应物 N_2O_5 的浓度在不断减小，各时间段内反应的平均速率在不断减小。将 N_2O_5 浓度对时间作图，得图 1-1。



在表示与测定反应速率时要注意以下几点：

① 化学反应速率随时间而改变。在 N_2O_5 分解的第一个 100s 内， N_2O_5 的浓度减少 $0.15\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，随后的 200s 内减少 $0.25\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，紧接着的 400s 内减少 $0.39\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。由此可以类推，在同样的时间间隔内， N_2O_5 的分解速率都是不同的，即使在 2s 内，前 1s 和后 1s 的反应速率也是有差别的。所以表 1-1 中所列举的都是平均速率。

平均速率 $\bar{v}$ 的计算：

$$\bar{v} = -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{c(\text{N}_2\text{O}_5)_2 - c(\text{N}_2\text{O}_5)_1}{t_2 - t_1}$$

式中， $\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)$ 为 N_2O_5 的浓度； Δt 为时间间隔。

如在第一个时间间隔 100s 内：

$$\begin{aligned}\bar{v} &= -\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} = -\frac{(1.95 - 2.10)\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}{(100 - 0)\text{s}} \\ &= 1.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}\end{aligned}$$

如果将时间间隔取无限小，则平均速率的极限值即为某时间反应的瞬时速率，图 1-1 中曲线上某一点的斜率，即为该时刻的瞬时速率，由图中可以看出，随着反应的进行，瞬时速率也在逐渐减小。

② 在 N_2O_5 的分解反应中， N_2O_5 的分解和 NO_2 的产生是同时发生的，所以反应速率可以用 N_2O_5 浓度的降低表示，也可以用 NO_2 或 O_2 浓度的增加表示。两种表示方法的具体数值既有联系又有差别。

根据反应方程式，每减少 1mol N_2O_5 时，同时会生成 2mol 的 NO_2 和 0.5mol 的 O_2 。故 NO_2 的生成速率必然是 N_2O_5 分解速率的 2 倍，而 O_2 的生成速率是 N_2O_5 分解速率的 $\frac{1}{2}$ 。

由此可得到分别用这三种物质表示的反应速率之间的关系为：

$$v(\text{N}_2\text{O}_5) = \frac{1}{2}v(\text{NO}_2) = 2v(\text{O}_2)$$

因此, 用 $-\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}$ 、 $+\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t}$ 或 $+\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}$ 表示反应速率的数值虽不同, 但实际含义相同。在表示反应速率时必须指明具体物质, 以免混淆。另外还需指出, 以后提到的反应速率均指瞬时速率。

第二节 影响反应速率的因素

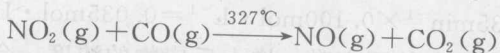
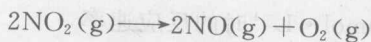
不同的化学反应有着不同的化学反应速率。反应物的组成、结构和性质差异是起决定性作用的因素, 是影响化学反应速率的内在原因。如酸碱中和反应就比氮气与氢气合成氨的反应快得多。

同一化学反应在不同的条件下, 反应速率也有着明显的差别。例如, 硫在空气中缓慢燃烧, 产生微弱的淡蓝色火焰; 而硫在纯氧中则迅速燃烧, 并发出明亮的淡紫色火焰; 食物在夏天比在冬天更容易变质; 这些都说明化学反应速率还受到许多外界条件的影响。影响化学反应速率的外界因素很多, 主要有浓度、压力、温度、催化剂等。学习掌握这些因素对化学反应速率的影响规律, 可以根据不同的需要, 采取适当措施, 控制化学反应速率, 使其更好地为人们的生活、生产服务。

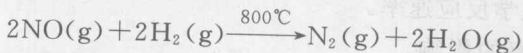
一、浓度对化学反应速率的影响

1. 元反应和非元反应

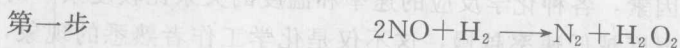
实验表明, 绝大多数化学反应并不是简单地一步完成, 往往是分步进行的, 一步就能完成的反应称为元反应。例如:



分几步进行的反应称为非元反应。例如:



实际上是分两步进行的:

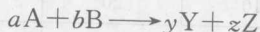


每一步为一个元反应, 总反应即为两步反应的加和。

2. 经验速率方程

化学家们在大量实验的基础上总结出: 对于元反应, 其反应速率与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度指数在数值上等于元反应中各反应物前面的化学计量系数。这种定量关系可用经验速率方程 (亦称质量作用定律) 来表示。

例如, 对于元反应:



反应速率

$$\begin{aligned} v &\propto \{c(\text{A})\}^a \cdot \{c(\text{B})\}^b \\ &= k \{c(\text{A})\}^a \cdot \{c(\text{B})\}^b \end{aligned}$$

上式称为速率方程。式中, $c(\text{A})$ 和 $c(\text{B})$ 分别为反应物 A 和 B 的浓度, 其单位通常采用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示; k 为用浓度表示的反应速率常数。当都为 $1 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $v=k$ 。因此 k 的物理意义是单位浓度时的反应速率。

如为气体反应, 因体积恒定时, 各组分气体的分压与浓度成正比, 故速率方程也可表示为:

$$v = k' \{p(A)\}^a \cdot \{p(B)\}^b$$

式中, $p(A)$ 和 $p(B)$ 分别为 A 和 B 的分压; k' 为用分压表示时的反应速率常数。

关于速率常数 k , 说明如下。

① 速率常数 k 取决于反应物的本性, 其他条件相同时快反应通常有较大的速率常数。 k 小的反应在相同条件下反应速率较慢。

② 对于指定的反应来说, k 值与温度、催化剂等因素有关, 而与浓度无关, 通常温度升高, k 值变大。

对于非元反应, 由实验得到的速率方程中浓度 (或分压) 的指数, 往往与反应式中的化学计量系数不一致。化学反应速率与路径密切相关, 速率方程式中浓度的方次要由实验确定, 不能直接按化学方程式的计量系数写出, 故称为经验速率方程。

已知某浓度时的反应速率, 即可计算出 k 值。知道 k 值, 便可计算任一浓度时的反应速率。

【例 1】 340K (66.85℃) 时, N_2O_5 浓度为 $0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其分解反应的速率为 $0.056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 计算该反应的速率常数及浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率 (已知该反应为元反应)。

解:

(1) 求 k

$$v = k \cdot c(N_2O_5)$$

$$k = \frac{v}{c(N_2O_5)} = \frac{0.056 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}}{0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} = 0.35 \text{ min}^{-1}$$

(2) 求 N_2O_5 浓度为 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时的反应速率

$$v = k \cdot c(N_2O_5) = 0.35 \text{ min}^{-1} \times 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 0.035 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

大量实验都可以证明: 当其他条件不变时, 增大反应物的浓度, 会增大化学反应速率; 减小反应物的浓度, 会减小化学反应速率。

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, 各种化学反应的速率和温度的关系比较复杂, 对于一般的反应, 温度越高速率越快, 温度越低速率越慢, 这不仅是化学工作者熟悉的现象, 也是人们熟知的生活常识, 夏季室温高, 食物容易腐烂变质, 而放在冰箱里的食物就能储存较长的时间; 高压锅煮饭比常压下要快, 是因为高压锅内沸腾的温度比常压下高出 10°C 左右。

实验事实表明, 对多数反应来说, 温度升高 10°C , 反应速率大约增加到原来的 2~4 倍。表 1-2 列出了温度对 H_2O_2 与 HI 反应速率的影响。

表 1-2 温度对 H_2O_2 与 HI 反应速率的影响

$t/^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
相对反应速率	1.00	2.08	4.32	8.38	16.19	39.95

注: 此表引自高职高专化学教材编写组, 《无机化学》, 2000 年 8 月, 第 2 版, 高等教育出版社。

三、压力对化学反应速率的影响

当温度一定时, 一定量气体的体积与所受压力成反比。如果气体所受的压力增大一定的倍数, 则气体的体积缩小相应的倍数, 单位体积内气体的分子数 (即气体物质的浓度) 就会增加相应的倍数。因此, 压力只对有气体参加的化学反应的反应速率有影响。对于有气体参

加的反应来说,增大压力,气体反应物的体积减小,也就是增大气体反应物的浓度,因此可以增大化学反应的速率;减小压力,气体的体积增大,气体反应物的浓度减小,因此可以减小化学反应的速率。

由于改变压力对固体、液体的体积影响很小,它们的浓度几乎不发生改变,因此,可以认为压力不影响固体或液体物质间的反应速率。

四、催化剂对化学反应速率的影响

凡能显著改变化学反应速率,而本身的化学组成、性质及质量在反应前后都不发生变化,这样的物质称为催化剂。催化剂能改变反应速率的作用,称为催化作用。

有些催化剂能使缓慢的化学反应迅速进行,例如,用二氧化硫为原料制硫酸时,为加快反应速率,提高产量,用五氧化二钒作催化剂;氮气和氢气合成氨时用铁作催化剂等。把这种能加快反应速率的催化剂称为正催化剂。而在实际工作中并非所有的反应速率都要加快,如防止塑料、橡胶的老化和过氧化氢的保存,都需要添加某种物质以减慢反应速率,减慢反应速率的催化剂称为负催化剂。一般所说的催化剂指正催化剂,常常把负催化剂叫抑制剂或阻化剂。

催化剂具有选择性。一种催化剂往往只对某些特定的反应有催化作用。如五氧化二钒宜于二氧化硫的氧化,铁宜于合成氨等。催化剂的这种选择性,在生物催化作用中更为突出。酶是一种极为重要的高效能生物催化剂,酶对它所催化的反应有着严格的选择性,例如淀粉酶只能催化淀粉水解,脲酶只能催化尿素水解等。人体内有许多种酶,它们不但选择性高,而且能在常温、高压和近乎中性的条件下加速某些反应的进行。而工业生产中不少催化剂往往需要高温、高压等较苛刻的条件。因此,为了适应发展新技术的需要,模拟酶的催化作用已成为当今重要的研究课题,我国的科学工作者在化学模拟生物固氮酶的研究方面已处于世界前列。

关于催化剂对反应速率的影响,应注意以下几点。

- ① 催化剂对反应速率的影响是通过改变反应机理实现的。
- ② 对于可逆反应,催化剂同等程度地改变正、逆反应的速率。在一定条件下,正反应的优良催化剂必然也是逆反应的优良催化剂。例如,合成氨反应用的铁催化剂,也是氨分解反应的催化剂;有机化学中常用铂、钯等金属作加氢反应的催化剂,也是脱氢反应的催化剂。
- ③ 催化剂只能加速理论上认为可以实际发生的反应。对于理论上不能发生的反应,使用任何催化剂都是徒劳的。催化剂只能改变反应途径而不能改变反应发生的方向。

五、影响反应速率的其他因素

在非均匀系统中进行的反应,如固体和液体、固体和气体或液体和气体的反应等,除了上述几种影响因素外,还与反应物接触面的大小和接触机会有关。对固液反应来说,如将大块固体破碎成小块或磨成粉末,反应速率必然增大。对于气液反应,可将液态物质采用喷淋的方式以扩大与气态物质的接触面。对反应物进行搅拌,同样可以增加反应物的接触机会。此外,让生成物及时离开反应界面,也能增大反应速率。超声波、紫外光、激光和高能射线等会对某些反应的速率产生影响。

以上主要讨论了浓度、压强、温度、催化剂等外界条件对化学反应速率的影响。这些影响可以通过有效碰撞理论来解释。有效碰撞理论是总结大量气体反应的特征而提出的,简单地说,在化学反应中,反应物分子不断碰撞,在无数次碰撞中,大多数碰撞不发生反应,只