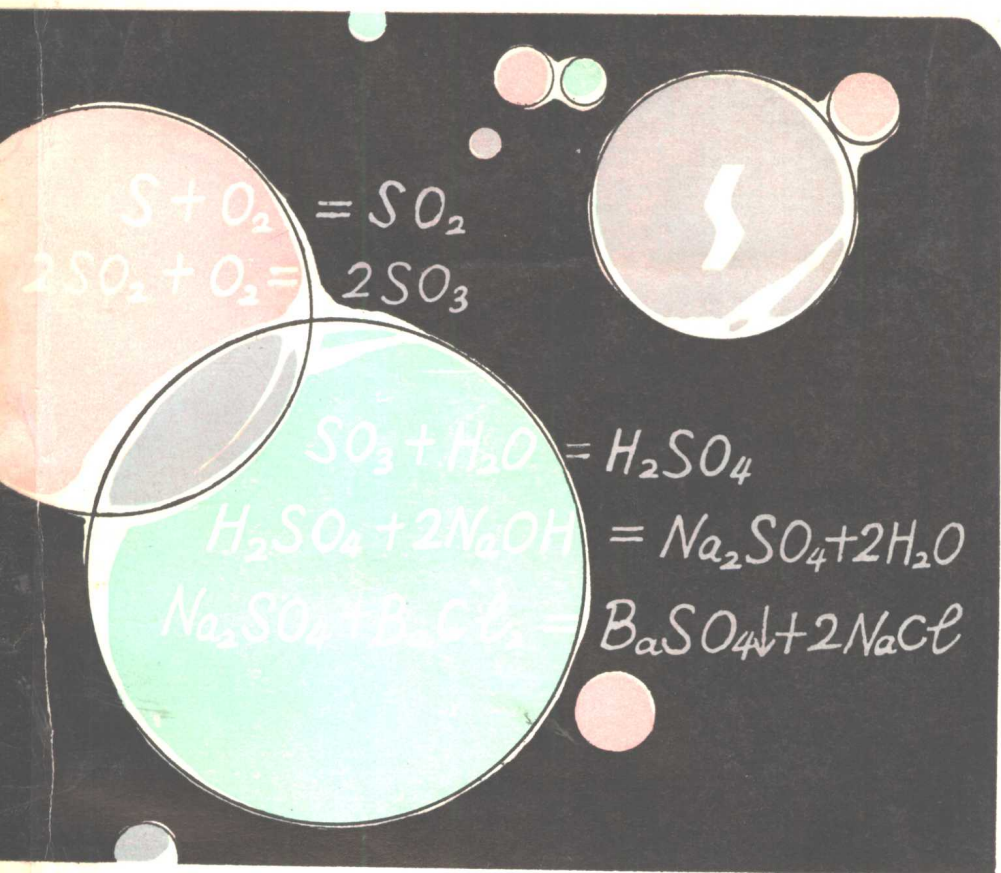




化学 方程式的组成

化学方程式的组成

〔苏〕 A. A. 库德里亚夫契夫 著

池迺书 译

陈 案 陈琼琳 审校

福建人民出版社

一九八三·福州

化学方程式的组成

池迺书 译

*

福建人民出版社出版

(福州得贵巷27号)

福建省新华书店发行

福建新华印刷厂印刷

电本850×1168毫米 1/32 9.75印张 1插页 231千字

1983年11月第1版

1983年11月第1次印刷

印数: 1—6,650

书号: 7173·576 定价: 1.30元

译者的话

为了帮助读者深刻理解无机化学的基本原理，正确应用化学方程式，深入了解各种化学反应过程的本质，我们译出了苏联A.A.库德里亚夫契夫编著的《化学方程式的组成》（1979年第五次修订版），作为无机化学教学参考书和自学指导书。

原书共分五篇。第一、二篇分别就电解质溶液中的各种反应，特别是对氧化还原反应，作了较详尽的理论分析，并针对各类反应拟就若干示范性例题和习题。第三篇依照周期表的顺序，结合各族元素的性质，编选了五百多道组成化学方程式的练习题。第四篇对各种典型习题的解题思路作了讨论。第五篇罗列了部分较复杂习题的答案。书后还备有附录。为了培养读者独立分析和思考能力，并鉴于头两篇已有若干示范性例题，以减少篇幅，我们删去原书第四、五两篇和附录部分。

本书译稿承蒙杨成章同志帮助修改，郑振英同志协助绘图，在此表示感谢。

由于我们水平有限，缺点和错误在所难免，恳请读者批评指正。

前 言

近代物质结构学说的发展，使我们有可能深入了解各种化学过程的本质，揭示反应的过程，说明各种条件的影响，预言化学过程可能具有的性质，并有意识地控制它们。要研究化学过程，就要善于应用化学用语，组成化学方程式，并根据方程式进行计算。

本书的任务是帮助学生巩固已经学过的无机化学的基本原理，教会他们应用方程式来加深理解各种重要的化学过程。书中着重讨论了互换反应和氧化—还原反应。由于氧化—还原反应具有重要的理论和实际意义，而学生在组成这类反应方程式时又常常感到困难，因此本书作了较详尽的阐述。

本书选择了一些最典型的化学反应。每一篇的开头是简要的原理部分，叙述了化学过程的本质和相应的方程式的组成方法。对一些特别复杂的反应，均举出化学方程式组成的实例，加以说明。

提供学生独立练习的材料是本书的重要组成部分。在完成这些练习时，不仅要学会配平化学方程式，而且还要懂得该化学过程进行的必要条件。例如，反应介质、反应物的浓度、温度、压力以及是否存在妨碍或促进化学反应进行的其他物质等，都是决定化学反应最基本的、最重要的条件。

无机化学课程对理解化学反应方程式组成的原则能给予很大帮助。

在本书第五版中，重新改写了“生成弱电解质的反应”、“生成络离子的反应”、“氧化—还原反应”等篇章，对氧化—还原反应的本质和定量的评述尤为详细。对某些氧化—还原反应

的机理和作为氧化—还原过程的电解以及判断一个化学反应将朝什么方向进行等问题也作了讨论。

.....

在第五版中难免还存在一些缺点。对一切有助于进一步提高本书质量的批评和建议，将以感激的心情予以采纳。

作 者

目 录

译者的话

前言

绪论.....(1)

第一篇 电解质溶液中的互换反应

第一章 电解质溶液中的反应.....(11)

一、生成沉淀的反应.....(27)

二、生成气体的反应.....(29)

三、生成弱电解质的反应.....(29)

四、生成络离子的反应.....(41)

第二章 电解质溶液中反应方程式的组成.....(48)

第二篇 氧化—还原反应

第一章 氧化—还原反应的本质特性.....(56)

一、氧化和还原与门捷列夫周期律的关系.....(56)

二、关于原子结构的初步知识.....(72)

三、还原剂与氧化剂.....(105)

四、氧化—还原反应的分类.....(124)

第二章 氧化—还原反应方程式的组成.....(132)

一、简单反应方程式的组成.....(132)

二、复杂反应方程式的组成.....(135)

三、组成氧化—还原反应方程式的一些特殊情况.....(150)

四、歧化反应和分子内氧化—还原反应方程式的组成.....(164)

五、有水参加的反应方程式的组成.....(164)

六、金属在酸和碱溶液中氧化反应方程式的组成	(166)
七、某些氧化—还原反应的机理	(171)
八、氧化—还原当量	(175)
第三章 氧化—还原反应的数量特性	(182)
一、电极电位—物质氧化—还原能力的量度	(182)
二、氧化—还原电位	(188)
三、氧化—还原电位表的应用以及从它得出的结论	(202)
四、作为氧化—还原过程的电解	(206)
五、金属的腐蚀与防护	(223)
六、化学反应方向的热力学确定	(233)

第三篇 组成化学方程式练习题

氢、氧、过氧化氢	(271)
碱金属	(272)
铜、银、金	(273)
铍、镁与碱土金属	(275)
锌、镉、汞	(276)
硼、铝和铗副族元素	(278)
碳、硅、锡、铅和钛副族元素	(279)
氮、磷、砷、锑、铋及钒副族元素	(284)
硫、硒、碲、钋	(290)
铬、钼、钨	(293)
卤素	(295)
锰	(297)
铁、钴、镍及铂族元素	(299)
镧系	(301)
锕系	(302)

元素周期表

绪 论

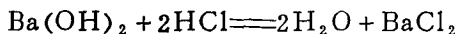
要学会如何组成化学方程式，首先就是要研究门捷列夫周期系中的各族元素和它们具有代表性特征的化合物的性质，以及掌握物质转变的基本规律，然后再根据这些知识合理地组成各种化学反应方程式。

在组成化学方程式时，不能根据自己的臆测随意地把原子或离子组成分子，也不能在方程式左边写出分子式之后，单凭自己的意愿在方程式右边随意组成新的分子。

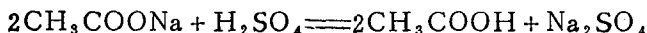
在化学发展的最初阶段，要确定一个化学过程生成什么样的物质，只能靠实验和分析所得的产物予以确定。后来随着科学的进展，可以根据已经查明的各种类型化合物的特性来预言反应的结果。在知道参加反应物质的化学性质和它们的元素组成之后，就可以预测出许多反应的进程，或者在相似反应已经清楚的条件

下，也可以事先确定反应的产物。

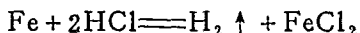
例如，酸和碱相互作用时，常常可得到盐和水：



在强酸和弱酸盐作用时，通常会生成弱酸和强酸盐，例如：



在金属活动顺序中处于氢的左边的金属，当与稀盐酸或稀硫酸作用时，则生成氢气和相应的盐。

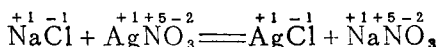


因此，为了正确地组成反应方程式，就需要知道相应的理论

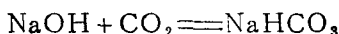
根据和定理。掌握了理论知识就可以比较正确和快速地了解参加反应的各种原子、分子和离子具有什么样的化学性质，因而也能够确定这个或那个反应属于什么类型。

发生在自然界、工业、农业和生物等过程中的一切化学反应，可以分为两种类型：

1. 反应物中原子的氧化数没有改变的反应。属于这类反应有：(a) 互换反应：



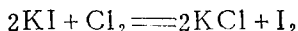
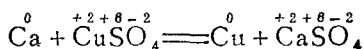
(6) 某些化合与分解的反应：



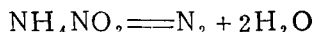
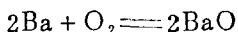
显而易见，在上述所列的方程式中任何一个原子的氧化数，反应前后都没有变化。

2. 反应物中原子的氧化数发生改变的反应。氧化—还原反应就属于这个类型。例如：

(a) 置换反应：

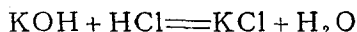


(6) 某些化合、分解以及许多其他反应：

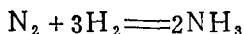


化学反应还可以分为多相和均相反应。

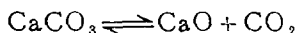
均相反应 这是在同一种介质中（例如在气体混合物中或溶液中）进行的反应。这些反应是液体和气体介质所共同具有的特征。例如，在液体介质中



在气体介质中



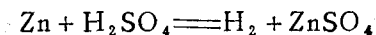
多相反应 这是在不同介质中处于不同相（例如，在固相和气相中，在液相和气相中，在固相和液相中，在两种互不相溶的液体中，在两种固体中）的反应物在相互接触的界面上所进行的反应。例如，反应



存在三个相——两种固相（ CaCO_3 和 CaO ）和一种气相（ CO_2 ）；
反应



存在三个相——两种固相（ FeO 和 Fe ）和一种气相（ CO 和 CO_2 ）；
反应



有三个相——一种固相（ Zn ）、一种液相（ ZnSO_4 溶液）、一种气相（ H_2 ）。

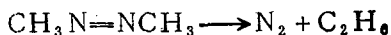
均相和多相反应可以是简单的反应，也可以是复杂的反应。

假如在体系中只进行一个反应，并且是不可逆的，那么这个反应就叫做简单反应。简单反应又可以根据每一个基元反应中参加作用和发生变化的分子数（离子或自由基）的不同，分为单分子、双分子和叁分子反应。

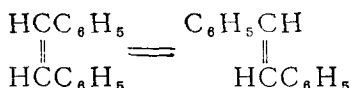
在一个基元反应中，只有一个初始物质的分子（一种形式的分子）参加的反应称为单分子（一个分子）反应。例如，碘分子在气相中分解



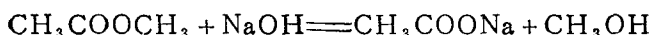
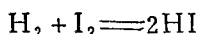
或偶氮甲烷的分解



以及对称二苯乙烯的异构化



在基元反应中凡有两个质点（分子、离子或自由基）参加的一步完成的简单反应称为双分子反应，如

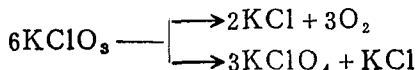


在基元反应中，同时有三个分子参加的简单反应称为叁分子反应，如

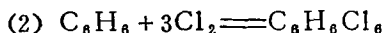
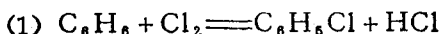


假如在体系中同时进行着若干不同的化学反应，这样的反应称为复杂反应。复杂反应又有平行反应、连串反应（连续的）、偶合反应等区分。

反应物能够同时进行两个以上不同过程的反应称为平行反应。在平行反应中活化能最低的那个反应是主反应（见8页）。平行反应的例子有：氯酸钾在缓慢加热时发生的两种形式分解

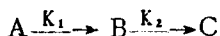


苯和氯气作用也可以发生两种反应



化学中的平行反应是很常见的现象，它们取决于过程进行时的条件。

原始物质经过若干个生成中间产物的连续步骤而转变成最终产物的反应称为连串（连续的）反应。它的一般表示式可以写为：



上式表明，物质A先转变为物质B，然后物质B（中间产物）

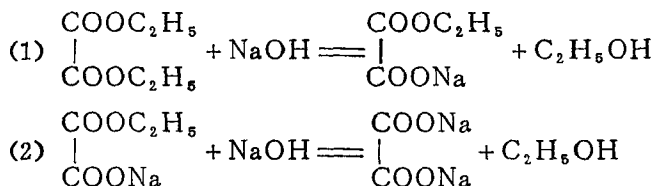
再转变为物质C, K_1 和 K_2 分别是两个转变步骤的速度常数。

连续反应应包括两个、或两个以上的步骤。通常的许多化学反应,事实上是一系列连续反应步骤的总和。

从上述一般表示式可以看到,物质A转变为C是经过中间产物B而进行的两个反应:



现在假定这两步反应的速度不同,那么A转变为C的速度,实际上决定于最慢那个反应的速度。例如,二乙酸二乙酯与氢氧化钠的皂化过程就是分两个连续步骤进行的:



若在同一介质中,有一个反应需依赖于另一个反应的进行而发生,那么这样的两个反应就称为偶合反应(或协同反应)。这种协同反应的形式:



在这两个反应中有一个反应,如第二个反应,只有在第一个反应存在下才能进行(也就是进行的条件)。假如第二个反应被第一个反应所诱导,那么物质A(参加二个反应)称为原动质(актор),物质B称为诱导物,物质C称为被诱物。

协同反应只有当两个反应都得到加速时,相互偶合才成为可能;如果两个反应彼此抑制,偶合反应就被消除。

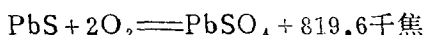
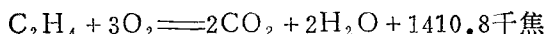
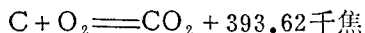
硫酸亚铁 FeSO_4 和碘化氢HI被过氧化氢 H_2O_2 氧化就是偶合反应的例子。铁的硫酸盐*在没有HI存在下也能被过氧化氢氧化,

*原文是铜的硫酸盐,应是铁的硫酸盐——译者注

但是碘化氢在没有 FeSO_4 存在下，却不能被过氧化氢氧化。其他例子还有：单纯的靛蓝溶液不被氧氧化（不褪色），但是如果在靛蓝溶液中加入苯甲醛，那么后者就被氧氧化成苯甲酸，而靛蓝也被氧氧化为靛红，此时溶液就褪色了。

在化学动力学中，根据参加基元反应质点的不同（有分子、离子、原子、自由基），把反应分做三种基本类型：（1）分子反应或简单反应（在饱和分子之间进行的）；（2）链反应或自由基反应（中间生成自由基或原子的）；（3）离子反应（有离子参加的反应）。

任何一个化学反应都伴随着放出或者吸收一定量的热量，这种现象叫做反应热效应。在反应方程式中不仅指明反应物和产物，而且还标明反应热效应的称为热化学方程式，例如：



热化学方程式可表述为：（1）反应进行过程中组分的变化（反应物和产物）；（2）反应初始时和终了时物质之间数量的关系（方程式系数）；（3）反应过程所发生的能量变化（放出或吸收热、光等）。

要知道一个反应是否发生，可以根据颜色的变化、沉淀物的生成或溶解、气体的生成或吸收、气味的出现或消失、热量、光吸收或放出等现象来判断。

应该记住，任何一个化学反应要在一定条件下才能发生。一般情况下这些条件包括：反应介质，反应物的浓度、温度、压力，催化剂，阻碍或促进该反应进行的物质的存在或消除。

必须指出，尽管化学反应的过程很复杂，可能在某些步骤中

生成中间产物，但总的化学方程式只能表示出反应初始的反应物和最终的产物。

离子 离子是原子或原子团失去或获得电子时带有电荷的质点。

根据它多余或缺少电子的数目，离子可以带一个、二个、三个或更多的电荷。

由于离子是具有化学活泼性的质点，它们能和原子、分子产生反应，同时离子本身之间也会发生作用，而且这些反应往往是许多化学过程的起始或中间步骤。

离子可在任何聚集态的物质中存在与获得。

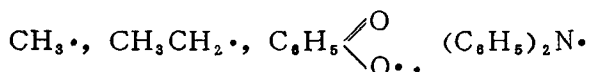
离子所带的电荷一般是用电荷数和正号（阳离子）或负号（阴离子）相联，在元素符号或离子式的右上方标明。例如， K^+ 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等。

应当注意到，由于溶质离子与溶剂分子发生相互作用，离子在溶液中是溶剂化了的。所以离子式的正确写法应当是：在水中用 $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ 代替 Cr^{3+} ，在氨的介质中用 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 代替 Cu^{2+} ，在无水硫酸中用 $[Mg(H_2SO_4)_3]^{2+}$ 代替 Mg^{2+} 等。但是为了简便起见，通常也用简化的形式，尽管它们不能充分反映离子在溶液中的真实状态。

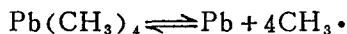
比较复杂的含氧离子 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 CrO_4^{2-} 、 MnO_4^- 等由于不能分解成单个元素的离子，它们总是以整个离子参加反应。这是因为生成复杂离子的原子间的化学键不是离子键，而是共价键。

必须注意的是，离子的电荷是用阿拉伯数字后面加上正负号来表示的，而化合物的氧化数是用阿拉伯数字前面加上正负数来表示的，并且应当把带有符号（正的或负的）的数字标在相应元素的上方。例如， $H\overset{+3}{N}O_2$ 、 $K\overset{+5}{Cl}O_3$ 、 $K_2\overset{+6}{Cr}O_4$ 、 $K\overset{+7}{Mn}O_4$ 。

自由基 含有自由的（或未饱和的）原子价，即外能级上有未成对电子的质点称为自由基。由于自由原子价的存在，自由基具有较强的反应能力，而且在化学反应过程中起着很重要的作用；通常有许多反应若没有自由基参加就不能发生。自由基可以通过将化合物的分子分开成单个原子或基团而获得。在含碳、氧或其他元素原子的自由基中，存在着不寻常的价态。例如



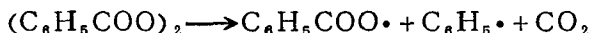
自由基通常具有较大的能量，而且不能够存在较长时间，尽管已知自由基是相对地稳定或持久的。例如，四甲基铅在加热时可逆地分解为铅和甲基自由基：



利用光谱和质谱的方法在不同反应中已发现某些自由基如 $\text{CN}\cdot$ 、 $\text{NH}_2\cdot$ 、 $\text{PH}_2\cdot$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{S}\cdot$ 等的存在。

自由基除了反应活性之外，它的作用还表现在每一个自由基与饱和分子相互作用时，会生成新的自由基。例如，当氯与氢相互作用时，氯原子在与氢分子反应的同时能生成氢原子 $\text{Cl}\cdot + \text{H}_2 = \text{HCl} + \text{H}\cdot$ ，而氢原子跟氯分子作用又会再一次生成氯原子 $\text{H}\cdot + \text{Cl}_2 = \text{HCl} + \text{Cl}\cdot$ ，如此循环反复的结果就能使活泼原子 $\text{Cl}\cdot$ 和 $\text{H}\cdot$ 连续不断地产生，这就是通常所说的链反应。

为了获得自由基，常常要借助于催化剂，当催化剂的分子与反应物分子相互作用或分解时，就能获得自由基。例如，过氧化苯甲酸分子很容易分解而引起聚合链反应。



活化能 要发生化学反应，参加反应的质点（原子、分子、离子）必须相互碰撞。但实际上不是质点的每一次碰撞都能有效地引起反应，只有当碰撞能使质点的电子云趋近于相互重叠，即

足以使电子云密度达到重新分配的状态时，旧键才能被破坏，新键才能生成。

在形成化学键时，产物的电子结构呈现出具有最大键能的配置。这在克服反应质点间排斥力（或所谓“能垒”）的条件下就能够发生，而这种排斥力可以被高于正常能量的质点所克服。这种具有一定过剩能量和反应能力的质点（跟同温度下所有质点的平均能量相比）称为活化质点。处于这种状态下的分子具有最“急速”的速度，即在碰撞的那一瞬间具有最大的动能，可以把分子中某些电子激发到高的能级（非正常能级），使这些分子的内部结构与稳定状态的分子结构比较（例如核间距）发生较大的变化。这些质点的动能最大，而且原子间的距离较长。

为了使碰撞时能够发生反应分子所需要的过剩能量称为反应活化能。它是决定反应速度的基本因素。换句话说，在指定温度下活化能愈高，反应进行得愈慢，反之，活化能愈小，反应将进行得愈快。

质点在相互碰撞时，它们最初可以达到非常接近的程度，以致于在短暂时间内，能使它们的键被松弛，产生所谓过渡态，然后发生键的新定位以及生成新质点。

如果参加反应的质点是一个分子和一个一价的原子或原子团，那么克服排斥力所需要的活化能是不大的，因而只要在较低温度下，它们就能发生反应。反之，如是电子自旋已经成对的或偶合的两个分子（即简单分子）碰撞，那么要使反应发生，就必须具有足够大的活化能。

假如一个反应所要求的活化能在40千焦/摩尔左右，一般来说，这个反应只要在通常的温度下就能顺利进行；假如需要的活化能大于125千焦/摩尔，那么这个反应就会进行得很缓慢。

一个反应物体系在化学反应过程中的能量变化，大体是这样