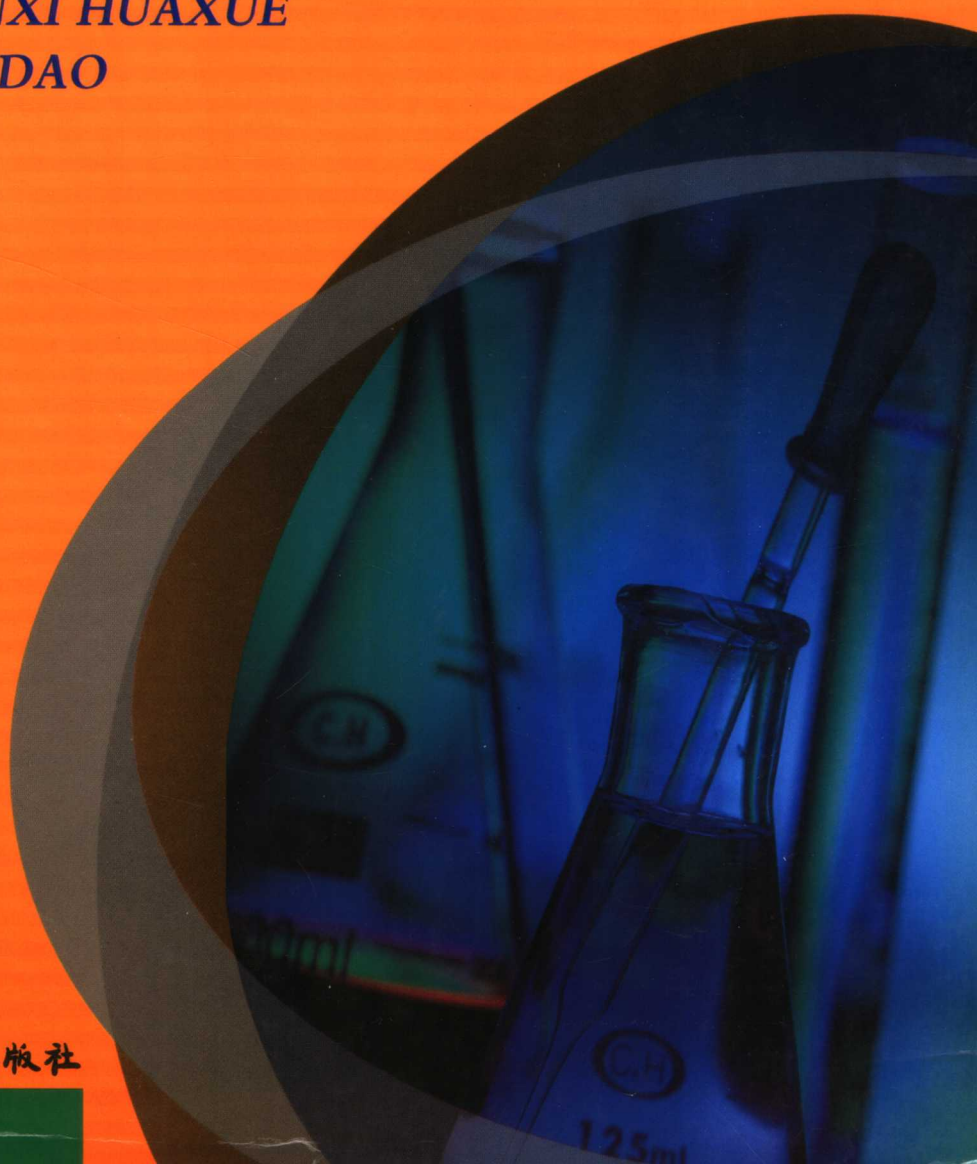


无机及分析化学 学习指导

主编 周萍 张文治 李莉 单秋杰

WUJI JI FENXI HUAXUE
XUEXI ZHIDAO

哈尔滨工程大学出版社



无机及分析化学学习指导

主 编 周 萍 张文治 李 莉 单秋杰

副主编 田志茗 张 舵 尹彦冰

主 审 李英杰

哈尔滨工程大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

无机及分析化学学习指导/周萍,张文治,李莉,单秋杰主编.
哈尔滨:哈尔滨工程大学出版社,2005
ISBN 7-81073-646-9

I.无… II.①周…②张…③李…④单… III.①无机化学-高等学校-
教学参考资料②分析化学-高等学校-教学参考资料
IV.06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 128572 号

内 容 简 介

本书是高等院校无机及分析化学学习指导用书。它是依据教育部高等院校无机及分析化学课程教学的基本要求,集许多教学一线的教师的教学经验编写而成的。

本书内容配合《无机及分析化学》教材,内容包括化学反应的一般原理、溶液中的离子平衡、氧化还原反应、原子结构、分子结构和晶体结构、配位化合物、p 区元素、s 区、ds 区、d 区元素及其重要化合物、定量分析的误差及分析结果的数据处理、滴定分析法、重量分析法、吸光光度法、无机及分析化学中常用的分离方法、一般无机化合物的制备及分析步骤,对各章配有学习纲要、知识要点、参考题解、自测试题及答案。

本书对各章知识点给予了系统介绍,便于学生抓住重点和难点。书中的自测试题是从现行的教科书和近年各校考研试题中精心提炼、筛选出来的,题目具有典型性、代表性,注重能力的培养。内容编排由浅入深,重点突出,便于学生快速掌握课程内容。

本书可作为高等学校普通化学、无机化学、分析化学和无机及分析化学等课程的教学参考书,可供高分子材料、轻工、食工、生物工程、生物技术、农、林、医、纺织等专业的师生使用。也可以作为备考相关专业研究生的复习资料。

哈尔滨工程大学出版社出版发行
哈尔滨市南通大街145号 哈尔滨工程大学11号楼
发行部电话:(0451)82519328 邮编:150001
新华书店经销
哈尔滨工程大学印刷厂印刷

*

开本 787mm×1 092mm 1/16 印张 15.25 字数 368 千字

2005 年 5 月第 1 版 2005 年 5 月第 1 次印刷

印数:1—2 000 册

定价:22.00 元

前 言

为了使达到 21 世纪高等教育中“知识面宽、信息量大”的要求,在教学中必须进一步贯彻启发式教学和精讲多练原则。为了解决课堂学时少教学内容增加的矛盾,适应新形势的需要,在总结多年的教学经验基础上,结合面向 21 世纪教学改革的需要编写了本书。

编者在长期的教学实践中深深感到,一个学生要想牢固地掌握课程知识及较灵活地运用这些知识去解决后续课程、科研、生产实践中的有关问题,需要三个条件:第一,受到既有学术水平又有丰富教学经验的老师的教育和指导;第二,在这些课程的学习阶段,使用一本选材精良,基础理论阐述精辟,编写科学而合乎逻辑的教科书;第三,在学习中,学生应通过自身的努力,弄清课程中的重点、难点,总结课程中的知识体系,并完成一定量的习题训练。前两个条件,学生所在院校均不成问题,第三个条件受到学生个体差异的影响极大,如学生自身的努力程度,学习的方法和习惯,想问题的思路,甚至学习的环境和氛围等等。因此出现了用同一本教科书,听同一位老师讲课,但学生成绩的差别大的现象。为帮助同学们克服这些自我因素上的学习困难,弄清、弄清知识重点、难点、要点,掌握课程的知识体系,我们编写了这本《无机及分析化学学习指导》。

本书将无机与分析化学的内容融合在一起,涵盖了目前高等院校无机与分析化学的主要内容,具有以下特点。

1. 每章均由学习纲要、知识要点、参考题解析、自测练习题及答案等几个部分组成。知识要点归纳了各章的主要内容、学习线索、重点难点,并围绕各章内容收集和精选各种具有代表性的类型习题,让学生能举一反三、深入了解和掌握教学内容。在解答过程的字里行间渗透了教师多年的教学经验。

2. 书中的内容努力贯彻加强基础、培养能力的原则,强化基础知识和基本技能的训练,并注重结合实际。所有练习题均给出详细的解答,便于自学和自检。

3. 本书题型多样,包括填空、选择、问答、论证和计算等,内容编排由浅入深,重点突出,便于学生快速掌握课程内容,引导学生灵活应用基础知识,达到融会贯通的目的。

本书由周萍、张文治、李莉、单秋杰任主编,田志茗、张舵、尹彦冰任副主编,李英杰教授主审。其中,周萍(第 11 章、第 12 章)、张文治(第 4 章、第 5 章)、李莉(第 7 章、第 8 章)、单秋杰(第 3 章、第 6 章)、田志茗(第 9 章、第 13 章)、尹彦冰(第 1 章、第 2 章)、张舵(第 10 章)。全书由周萍统编修改定稿。

由于编者的水平有限,编写教师虽尽了最大努力,但也难免出错,不妥之处,敬请广大读者批评指正。

编者

2005 年 4 月

目 录

1 化学反应的一般原理	1
学习纲要	1
知识要点	1
参考题解析	9
自测练习题	20
自测题答案	22
2 溶液中的离子平衡	25
学习纲要	25
知识要点	25
参考题解析	31
自测练习题	37
自测题答案	40
3 氧化还原反应	43
学习纲要	43
知识要点	43
参考题解析	47
自测练习题	57
自测题答案	60
4 原子结构	62
学习纲要	62
知识要点	62
参考题解析	66
自测练习题	69
自测题答案	72
5 分子结构和晶体结构	74
学习纲要	74
知识要点	74
参考题解析	79
自测练习题	84
自测题答案	87
6 配位化合物	88
学习纲要	88
知识要点	88
参考题解析	94

自测练习题	99
自测题答案	102
7 p 区元素	103
学习纲要	103
知识要点	103
参考题解析	113
8 s 区、ds 区、d 区元素及其重要化合物	122
学习纲要	122
知识要点	122
参考题解析	132
自测练习题	141
自测题答案	147
9 定量分析中的误差及分析结果的数据处理	150
学习纲要	150
知识要点	150
参考题解析	153
自测练习题	158
自测题答案	161
10 滴定分析法	162
学习纲要	162
知识要点	162
参考题解析	177
自测练习题	188
自测题答案	194
11 重量分析法	198
学习纲要	198
知识要点	198
参考题解析	201
自测练习题	207
自测题答案	209
12 吸光光度法	210
学习纲要	210
知识要点	210
参考题解析	214
自测练习题	220
自测题答案	224
13 无机及分析化学中常用的分离方法	227
学习纲要	227
知识要点	227

参考题解析	231
自测练习题	233
自测题答案	235
参考文献	236

1 化学反应的一般原理

学 习 纲 要

一、基本要求

1. 运用活化能的概念,解释浓度(压力)、温度、催化剂对反应速率的影响;
2. 掌握化学平衡概念,理解平衡常数的物理意义;
3. 掌握化学平衡移动原理;
4. 掌握有关化学平衡及平衡移动的计算。

二、重点和难点

重点:影响反应速率的因素(T, c)、影响化学平衡的因素(T, c, p)、质量作用定律、判断反应方向、平衡常数及有关计算。

难点:活化能。

知 识 要 点

一、化学反应方向

1. 化学热力学基本概念

(1) 体系和环境

热力学中把研究的对象称为体系。体系以外的并与体系有密切关系的部分称为环境。

体系和环境的划分,视研究问题的方便而定。选择适当的体系,可以使复杂问题的研究变得简单。

(2) 状态和状态函数

体系的状态是指体系所处的状况。热力学用体系的宏观性质描述体系的状态。体系的宏观性质通常包括温度、体积、压力、物质的量、热力学能等。

描述体系状态的宏观性质又称为体系的状态函数。体系的状态一定时,体系的各状态函数有确定的数值,当状态函数都有确定值时,也就决定了体系的状态。

(3) 过程和途径

体系状态发生任何变化的经过称为过程。具体地说,体系由一种平衡态变化至另一平衡

态,这种变化称为过程。热力学中有一些特定的过程,如恒温过程、恒压过程、恒容过程、绝热过程、循环过程等。

体系实现一个变化过程的具体步骤称为途径。

可以这样理解,体系从始态到终态的路径可能有无数条,而每一条具体的路径称为途径。在一个具体的途径中,又可以包含数个特定的热力学过程。

(4) 热和功

体系状态变化时,因其与环境之间存在温度差而引起能量交换的形式称为热。除热外,其他与环境进行能量交换的形式均称为功。

热和功都不是状态函数。经由不同的途径完成同一过程时,热和功的数值可能不同。

2. 热力学第一定律

热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = Q + W$$

式中, ΔU 为热力学能(U 的改变量)。 U 是状态函数,但 ΔU 不是状态函数,只是状态函数的改变量。

应用热力学第一定律时,应注意各物质量的符号和单位。热力学规定,用 Q 和 W 的正负代表能量传递的方向: $Q > 0$,系统吸热; $Q < 0$,系统放热; $W > 0$,环境对系统做功; $W < 0$,系统对环境做功。

3. 化学反应热

(1) 定容(反应) 热

体系在变化过程中保持体积恒定,且不做非体积功时,能量的转换为

$$Q_V = \Delta U$$

式中, Q_V 称为定容(反应) 热。

当反应进度为 1 mol ($\xi = 1 \text{ mol}$) 时

$$Q_{V,m} = \Delta U_m$$

式中, ΔU_m 称为摩尔热力学能变。

(2) 定压(反应) 热

在只做体积功的定压条件下

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V$$

令 $H = U + pV$, H 称为焓,是状态函数 U, p, V 的组合,因此也是一状态函数。则

$$Q_p = \Delta H$$

当反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$ 时

$$Q_{p,m} = \Delta H_m$$

式中, ΔH_m 称为摩尔焓变。

(3) 定容热和定压热的关系

对于反应物和产物都是固体或液体物质的反应,反应前后体积的变化很小, $p\Delta V$ 与 ΔU 和 ΔH 相比可忽略不计,则有

$$\Delta H \approx \Delta U, Q_p \approx Q_V$$

或

$$\Delta H_m \approx \Delta U_m, Q_{p,m} \approx Q_{v,m}$$

对于有气体参加或有气体生成的反应, $p\Delta V$ 不能忽略, 此时

$$\Delta H_m = \Delta U_m + \sum_i r_{i(g)} RT$$

或

$$\Delta Q_{p,m} = \Delta Q_{v,m} + \sum_i r_{i(g)} RT$$

(4) 反应的标准摩尔焓变

大多数的化学反应是在定压下进行的。因此, 利用焓变计算化学反应的热效应有着特别重要的意义。在化学反应中, 在反应进度为 1 mol 标准状态下, 反应的焓变称为反应的标准摩尔焓变, 用 $\Delta_r H_m^\ominus$ 表示。其中 r 表示反应, m 表示反应进度 $\xi = 1 \text{ mol}$, $\ominus$ 表示标准状态, 若压力不为 $p^\ominus$, 则焓变表示为 $\Delta_r H_m$, 称为反应的摩尔焓变。

$\Delta_r H_m^\ominus$ 或 $\Delta_r H_m$ 的单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (或 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

ΔH 表示一个过程的焓变, 单位是 kJ 或 J 。

$$\Delta H = \xi \cdot \Delta_r H_m \quad \text{或} \quad \Delta H^\ominus = \xi \cdot \Delta_r H_m^\ominus$$

$\Delta_r H_m$ 或 $\Delta_r H_m^\ominus$ 的数值与计量方程有关; 而某一具体过程的焓变 ΔH 或 $\Delta H^\ominus$ 的数值与计量方程无关。

4. 化学反应焓变的几种计算方法

(1) 用盖斯定律计算

盖斯定律: 一个反应, 在定容或定压条件下, 不论是一步完成还是分几步完成, 其反应热是相同的。

利用盖斯定律, 热化学方程式可像代数方程式一样计算, 可由已知的反应热计算未知反应热。

必须注意, 条件相同的物质或反应之间才能按此方法计算。

(2) 用标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus$ 计算

在温度 T 时, 由标准状态的稳定单质生成物质 B 的标准摩尔焓变, 称为物质 B 的标准摩尔生成焓, 用 $\Delta_f H_m^\ominus$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。下标 f 表示生成。

稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus = 0$, 非稳定单质的 $\Delta_f H_m^\ominus \neq 0$ 生成物质 B 的计量数为 $+1$ ($\nu_B = +1$)。

由 $\Delta_f H_m^\ominus$ 可计算反应的标准摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum_i r_i \Delta_f H_m^\ominus (B)$$

(3) 用标准摩尔燃烧焓 ($\Delta_c H_m^\ominus$) 计算

在温度 T 、标准压力 $p^\ominus$ 下, 1 mol 物质完全燃烧的焓变称为该物质的标准摩尔燃烧焓, 用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 表示, 单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 下标 c 表示燃烧。

利用 $\Delta_c H_m^\ominus$ 可计算反应的标准摩尔焓变

$$\Delta_r H_m^\ominus = - \sum_i r_i \Delta_c H_m^\ominus (B)$$

(4) 用吉布斯函数定义计算

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_r G_m^\ominus + T\Delta_r S_m^\ominus$$

5. 化学反应的方向

(1) 熵

熵:是量度体系混乱度的状态函数,符号为 S 。

摩尔熵:单位物质的量的物质在温度 T 的熵值,称为该物质的规定摩尔熵,简称摩尔熵,用 S_m 表示。

标准摩尔熵:标准状态下的摩尔熵称为标准摩尔熵,用 $S_m^\ominus$ 表示。单位为 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

反应的标准摩尔熵变:标准状态的反应中由反应物生成产物的标准摩尔熵变,称为反应的标准摩尔熵变,用 $\Delta_r S_m^\ominus$ 表示。由物质的 $S_m^\ominus$ 可计算化学反应的 $\Delta_r S_m^\ominus$,即

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_i \nu_i S_m^\ominus(\text{B})$$

(2) 吉布斯函数的定义为

$$G = H - TS$$

式中, G 是状态函数。

(3) 标准摩尔生成吉布斯函数

在温度 T 时,由标准状态的稳定单质生成物质 B 时的标准摩尔吉布斯函数变,称为物质 B 的标准摩尔生成吉布斯函数,用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 表示。

(4) 化学反应的标准摩尔吉布斯函数改变量($\Delta_r G_m^\ominus$) 的计算方法

① 用 $\Delta_f G_m^\ominus$ 计算

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_i \nu_i \Delta_f G_m^\ominus(\text{B})$$

② 用吉布斯·赫姆霍兹方程计算(温度 298 K 时)

$$\Delta_r G_m^\ominus(298 \text{ K}) = \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

温度 T 时

$$\Delta_r G_m^\ominus(T) = \Delta_r H_m^\ominus(T) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(T) \approx \Delta_r H_m^\ominus(298 \text{ K}) - T \cdot \Delta_r S_m^\ominus(298 \text{ K})$$

由上式可知, $\Delta_r G_m^\ominus(T)$ 与温度有关。

(5) 过程能否自发进行的普遍判据

等温等压不做非体积功的条件下

$$\Delta G < 0 \quad \text{自发进行}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{平衡}$$

$$\Delta G > 0 \quad \text{非自发过程,其逆过程可自发}$$

在标准状态下,可用 $\Delta G^\ominus$ 来判断过程的方向。

(6) 用 $\Delta_r S_m^\ominus$ 、 $\Delta_r H_m^\ominus$ 判断化学反应的方向

$$\Delta_r S_m^\ominus > 0, \Delta_r H_m^\ominus < 0 \quad \text{任何温度下均可自发}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus < 0, \Delta_r H_m^\ominus > 0 \quad \text{任何温度下均不能自发}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus > 0, \Delta_r H_m^\ominus > 0 \quad \text{高温下能自发}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus < 0, \Delta_r H_m^\ominus < 0 \quad \text{低温时能自发}$$

二、化学反应的限度

1. 可逆反应与化学平衡

在同一条件下,既能向某一方向进行,同时又能向相反方向进行的反应称为可逆反应。必须强调,这里所说的可逆并非热力学上“可逆”,而是“对峙”的意思。可逆反应不能进行到底,当反应进行到一定程度后, $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}} \neq 0$,此时达到化学平衡,平衡后从宏观上看化学反应是停止了,但微观上看,正、逆反应依然进行,只不过是它们的速率相等。因此化学平衡是一种动态平衡。

对于许多化学反应,由大量的实验结果表明,在一定的温度下,当反应达到化学平衡时,其反应物浓度系数次幂的乘积与产物浓度系数次幂的乘积之比为—常数。

2. 标准平衡常数

对于理想气体反应, $aA(g) + bB(g) \longrightarrow cC(g) + dD(g)$, $\Delta_r G_m$ 是它的摩尔反应吉布斯函数, $\Delta_r G_m^\ominus$ 是其标准摩尔反应吉布斯函数。由热力学定理可知

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p(C)/p^\ominus)^c (p(D)/p^\ominus)^d}{(p(A)/p^\ominus)^a (p(B)/p^\ominus)^b}$$

式中, $p(C)$, $p(D)$, $p(A)$, $p(B)$ 分别表示体系所处状态(非化学平衡态)各物质的分压。当该反应在恒温、恒压和只做体积功的条件下达到化学平衡时,有 $\Delta_r G_m = 0$ 。

$$\text{令} \quad \Delta_r G_m^\ominus + RT \ln \frac{(p(C)/p^\ominus)^c (p(D)/p^\ominus)^d}{(p(A)/p^\ominus)^a (p(B)/p^\ominus)^b} = 0$$

$$K^\ominus = \frac{(p(C)/p^\ominus)^c (p(D)/p^\ominus)^d}{(p(A)/p^\ominus)^a (p(B)/p^\ominus)^b}$$

则

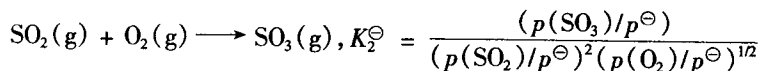
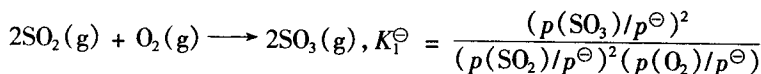
$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus, K^\ominus = e^{-\Delta_r G_m^\ominus / (RT)}$$

式中, $K^\ominus$ 为化学反应的标准平衡常数。必须注意,标准平衡常数是量纲为 1 的量。对于溶液中进行反应,也可以得到

$$K^\ominus = \frac{(c(C)/c^\ominus)^c (c(D)/c^\ominus)^d}{(c(A)/c^\ominus)^a (c(B)/c^\ominus)^b}$$

3. 书写化学平衡常数时的注意事项

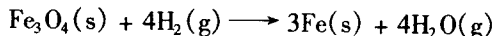
(1) 对于同一反应, $K^\ominus$ 的表达式和数值与化学方程式的写法有关,所以指出 $K^\ominus$ 值的同时,必须指明相应的化学计量方程式。例如



显然

$$K_1^\ominus = (K_2^\ominus)^2$$

(2) 对于有纯固体或纯液体参加的反应,其 $K^\ominus$ 的表达式中只包含气体的分压,例如



$$K^{\ominus} = \frac{(p(\text{H}_2\text{O})/p^{\ominus})^4}{(p(\text{H}_2)/p^{\ominus})^4}$$

(3) 若稀溶液中的水参加反应,则由于整个过程中水的浓度可以视为常数,可以将它包
含在 $K^{\ominus}$ 中,而在 $K^{\ominus}$ 的表达式中不再出现。

4. 多重平衡规则

根据标准平衡常数与化学反应计量式之间的对应关系,若某化学反应分成若干步完成,
则各步反应的计量式经过线性组合得到该反应的计量式,其标准平衡常数等于各步反应的
标准平衡常数之积或商。

例如: (1) $\text{H}_2(\text{g}) + 1/2\text{S}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) \quad K_1^{\ominus} = 0.80$

(2) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_2^{\ominus} = 1.8 \times 10^4$

(3) $\text{H}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad K_3^{\ominus} = ?$

因为 (3) = [(2) - (1)] $\times 2$

所以 $K_3^{\ominus} = \left(\frac{K_2^{\ominus}}{K_1^{\ominus}} \right)^2 = \left(\frac{1.8 \times 10^4}{0.8} \right)^2 = 5.1 \times 10^8$

5. 平衡组成计算中应注意的问题

根据标准平衡常数和给定的反应条件,对系统的平衡组成进行理论计算,在实际工作有
重要意义。同时,这种计算练习对学习化学平衡也十分有益。

注意的问题。

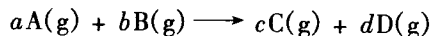
(1) 明确化学反应条件,这主要是指反应温度、压力和体积。通常有定温定压和定温定
容反应两种情况。溶液中的反应多被看做为定温定容下的反应。

(2) 正确处理各物种的变化量和化学反应计量数的对应关系。在化学反应中,各反应物
和产物变化了的物质的量之比与计量数之比相等。计算定温定压下系统的平衡组成时,应先
根据计量式确定各物种物质的量的变化,再计算各物种的摩尔分数和分压,最后由标准平衡
常数求得平衡组成。但是,在定温定容下各物种分压或浓度的变化量之比与计量数之比是一
致的。这种关系使定温定容下平衡组成的计算问题简化了许多。

(3) 巧设未知数与合理取舍。这有两种含义:一是根据已知条件和要求,注意合理运用
“平衡组成与达到平衡所经历的途径无关”这一特征,找出一条能简化数值运算的途径使反
应达到平衡;二是根据 $K^{\ominus}$ 很大或很小,来估计某物种平衡时的分压 p_i 或浓度 c_i 可能很小,
设 $p_i = x$ 或 $c_i = x$,计算某较大的分压(或浓度)时 x 可略去,从而简化数值运算。当然,这种
取舍一定要合理,计算要细致。

6. 平衡常数与自由能变的关系

对于理想气体反应



$\Delta_r G_m$ 是它的摩尔反应吉布斯函数, $\Delta_r G_m^{\ominus}$ 是其标准摩尔反应吉布斯函数。

由热力学定理可知

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \frac{(p(\text{C})/p^{\ominus})^c (p(\text{D})/p^{\ominus})^d}{(p(\text{A})/p^{\ominus})^a (p(\text{B})/p^{\ominus})^b}$$

由于

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

所以

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln \frac{(p(C)/p^\ominus)^c (p(D)/p^\ominus)^d}{(p(A)/p^\ominus)^a (p(B)/p^\ominus)^b}$$

式中,体系所处状态各物质分压的组合 $\frac{(p(C)/p^\ominus)^c (p(D)/p^\ominus)^d}{(p(A)/p^\ominus)^a (p(B)/p^\ominus)^b}$ 称为反应熵,用符号 Q 表示。所以有

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\ominus + RT \ln Q$$

$$Q < K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m < 0 \quad \text{反映正向进行}$$

$$Q = K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m = 0 \quad \text{反应达到平衡状态}$$

$$Q > K^\ominus \text{ 时, } \Delta_r G_m > 0 \quad \text{反应逆向进行}$$

7. 化学平衡移动

(1) 压力对平衡移动的影响

对于气体反应,压力对平衡移动的影响可用下式说明,即

$$K^\ominus = K_n \left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$$

式中, $K_n = \frac{n^c(C) n^d(D)}{n^a(A) n^b(B)}$ 称为摩尔分数的“商”。

气体分子减少的反应,即 $\sum n_i < 0$,总压增大将导致 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$ 减小,平衡时产物的物质的量必定增大;总压减小导致 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$ 增大,平衡时产物的物质的量必定减小。对于气体分子数增多的反应,即 $\sum n_i > 0$,总压增大将导致 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$ 增大,平衡时产物的物质的量必定减小;总压减小将导致 $\left(\frac{p}{p^\ominus \sum n_i} \right)^{\sum \nu_i}$ 减小,平衡时产物的物质的量必定增大。对于气体分子不变的反应,压力的改变对化学平衡无影响。

(2) 浓度对化学平衡移动的影响

增大反应物的浓度或降低生成物的浓度,化学平衡向生成物的方向移动;反之则相反。

(3) 温度对化学平衡移动的影响

温度对化学平衡移动的影响可用下式说明。

$$\ln \frac{K_2^\ominus}{K_1^\ominus} = \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{R} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}$$

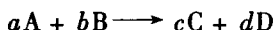
对于放热反应 ($\Delta_r H_m^\ominus < 0$),升高温度 ($T_2 > T_1$),平衡常数减小 ($K_2^\ominus < K_1^\ominus$),平衡向左移动;对于吸热反应 ($\Delta_r H_m^\ominus > 0$),升高温度 ($T_2 > T_1$),平衡常数增大 ($K_2^\ominus > K_1^\ominus$),平衡向右移动。所以,升高温度,平衡向吸热反应的方向移动;降低温度,平衡向放热反应方向移动。

总之,如果改变平衡体系的条件之一(如浓度、压力、温度),化学平衡就向减小这个方向移动。这个规律称为吕·查德里原理。

三、化学反应速率

1. 化学反应速率方程式

浓度是影响反应速率的重要因素之一。在一定温度下,表明反应物浓度与反应速率之间定量关系的方程式,被称为反应速率方程式。若反应可表示为



则该反应的速率方程式为

$$v = kc^{\alpha}(A)c^{\beta}(B)$$

速率方程式必须由实验来确定,不能根据反应式中的计量数来确定。初始速率法是确定反应速率方程式的简单方法之一。

(1) 反应级数

速率方程式中反应物的浓度 $c(A)$, $c(B)$ 的指数 α , β 被称为物种 A, B 的反应级数。令 $n = \alpha + \beta$, n 为反应的总级数,由实验确定反应速率方程式时,关键是确定反应级数。在基元反应中,反应级数与反应方程式中该反应物化学式前的系数相等,即可根据质量作用定律,按照化学反应方程式直接写出基元反应的速率方程式。在复合反应中,通常反应级数与反应方程式中反应物化学式前的系数不相等;但是二者相等的也不一定是基元反应。

① 基元反应和反应分子数:一步完成的反应被称为基元反应。基元反应过程中没有中间产物,只能有活化络合物。基元反应发生时,参与碰撞的分子数目叫反应分子数。反应分子数和反应级数是两个不同的概念。前者是从微观上考察反应历程时提出的;后者是从宏观上确定反应速率与反应物浓度定量关系时提出的。只有在基元反应中,反应级数与反应分子数、反应方程式中反应物化学式的系数是一致的。这是因为基元反应中每次碰撞的分子种类与数量已由反应方程式真实地表示出来。

② 复合反应:由两个或两个以上的基元反应组合而成的总反应成为复合反应。这类反应发生时,必然有中间产物存在;反应结束时,中间产物被消耗掉。复合反应的反应速率是由其中最慢一步基元反应控制的。该基元反应的反应物、反应级数(即反应分子数)与复合反应的反应物及其化学式的系数往往并不一致。通常,复合反应的活化能是相应基元反应活化能的代数和。

(2) 反应速率系数

反应速率方程式中浓度项前的系数 k 被称为反应速率系数。当 $c(A) = c(B) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在数值上速率系数与反应速率相等。 k 是温度的函数,与浓度无关,其单位与反应级数有关。由于 v 的单位是 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, c 的单位为 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则 k 的单位为 $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{1-n} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在特定的情况下,可以根据 k 的单位来推测反应级数。

2. 温度对反应速率的影响

温度是影响反应速率的另一重要因素。温度 T 升高,反应速率系数 k 增大,反应加快。表明温度 T 与速率系数 k 之间定量关系的方程式被称为 Arrhenius 方程式。此方程式是 1889 年阿伦尼乌斯在总结大量实验事实的基础上提出的。此方程式同反应速率方程式一样,也是经验公式。

(1) Arrhenius 方程式的表示形式

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \text{ 或 } \ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

式中 E_a ——反应的实验活化能,单位为 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

A ——“指前因子”,对指定反应来说为一常数。

由此可见, k 与温度 T 成指数关系,温度微小的变化将导致 k 值的较大的变化,从而体现了温度对反应速率的显著的影响。若在 $T_1 \sim T_2$ 区间, A, E_a 被看做常量时,得

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

(2) 由 Arrhenius 方程式得出的重要结论

① 当某反应的 E_a 一定时,温度 T 升高,速率系数 k 增大。

② 对同一反应,在高温区升高温度时, k 值增加的倍数少;在低温区升高同样温度, k 值增加的倍数多。因此,对一些在较低温度下反应速率慢的反应,采用加热的方法来加快反应速率更为有效。

③ 温度一定时, E_a 大的反应的 k 值小; E_a 小的反应的 k 值则大。

④ 温度升高的数值相同时, E_a 大的反应,其 k 值增加的倍数较多; E_a 小的反应, k 值增加的倍数少。

3. 催化剂对反应速率的影响

催化反应的主要特征如下:

(1) 催化剂只能加速热力学可能发生的反应;

(2) 催化剂改变了反应途径,降低了反应的活化能,同时加快了正、负反应速率,缩短了达到平衡的时间,但并不能改变平衡状态;

(3) 催化剂有选择性;

(4) 催化剂只有在特定条件下,才能显其催化活性。

4. 活化能对影响反应速率各因素的作用

活化能是由反应的本质决定的,对某一反应来说,活化能与反应物的浓度无关,通常也与温度无关。活化能大的反应,活化分子分数小,单位时间内分子间的有效碰撞次数少,反应速率慢。其作用如下:

(1) 当浓度增大时,活化分子分数不变,活化分子总数增加,反应加快;

(2) 当温度升高时,活化分子分数增加,反应加快;

(3) 催化剂的使用,降低反应的活化能,使活化分子分数增加,反应加快。

参考题解析

1. 是非题(对的在括号内填 $\checkmark$, 错的填 $\times$)。

(1) $\Delta_r S$ 为正值反应均是自发反应。($\times$)

(2) 在常温下,空气中的 N_2 和 O_2 长期共存而不化合生成 NO 。这表明此时该反应的吉布斯函数是负值。($\times$)

(3) 某一给定的反应达到平衡后,若平衡条件不变,则各反应物和生成物的分压或浓度分别为定值。(×)

(4) 对反应系统 $\text{C(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$, $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 131.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 由于化学方程式两边物质化学计量数的总和相等,所以增加总压对平衡无影响。(×)

(5) 上述反应达到平衡后,如升高温度,则反应速率(正)增加,逆反应速率(逆)减少,结果平衡向右移动。(×)

(6) 反应的级数取决于反应方程式中反应物的化学计量数。(×)

2. 选择题(将所有正确答案的标号填入空格内)。

(1) 在一定温度和压力下,某反应的 $\Delta_r G_m^\ominus(T) = 10 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。这表明该反应(C)。

A. 一定可能自发进行

B. 一定不可能自发进行

C. 是否可能自发进行还需进行具体分析

(2) 某温度时,反应 $\text{H}_2\text{(g)} + 2\text{Br(g)} \rightleftharpoons 2\text{HBr(g)}$ 的标准平衡常数 $K^\ominus = 4 \times 10^{-2}$, 则反应 $\text{HBr(g)} \rightleftharpoons 1/2\text{H}_2\text{(g)} + 1/2\text{Br}_2\text{(g)}$ 的标准平衡常数 $K^\ominus$ 等于(B)。

A. $\frac{1}{4 \times 10^{-2}}$

B. $\frac{1}{\sqrt{4 \times 10^{-2}}}$

C. 4×10^{-2}

(3) 升高温度可以增加反应速率,主要是因为(B)。

A. 增加了分子总数

B. 增加了活化分子的百分数

C. 降低了反应的活化能

D. 促使平衡向吸热方向移动

(4) $\text{NO(g)} + \text{CO(g)} \rightleftharpoons 1/2\text{N}_2\text{(g)} + \text{CO}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -373.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 要有利于取得毒气体 NO 和 CO 的最大转化率,可采取的施是(C)。

A. 低温低压

B. 高温高压

C. 低温高压

D. 高温低压

3. 填空题。

(1) 对于反应: $\text{N}_2\text{(g)} + 3\text{H}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{NH}_3\text{(g)}$; $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = -92.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 若升高温度(约升高 100 K), 则(要求定性指出温度升高的影响):

$\Delta_r H_m^\ominus$ 基本不变 $\Delta_r S_m^\ominus$ 基本不变 $\Delta_r G_m^\ominus$ 减小

$\Delta K^\ominus$ 增大 $v(\text{正})$ 增大 $v(\text{逆})$ 增大

(2) 对于下列反应: $\text{C(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2\text{CO(g)}$; $\Delta_r H_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = 172.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 若增加总压力或升高温度或加催化剂, 则反应速率常数 $k(\text{正})$ 、 $k(\text{逆})$ 和反应速率 $v(\text{正})$ 、 $v(\text{逆})$ 以及标准平衡常数 $K^\ominus$ 、平衡移动的方向将如何? 分别填入下表中。

p	$k(\text{正})$	$k(\text{逆})$	$v(\text{正})$	$v(\text{逆})$	$K^\ominus$	平衡移动方向
增加总压力	不变	不变	降低	升高	不变	向左移动
升高温度	增加	增加	增加	增加	增加	正向移动
加催化剂	增加	增加	增加	增加	不变	不移动

4. 已知反应: $2\text{HgO(cr)} \longrightarrow 2\text{Hg(l)} + \text{O}_2\text{(g)}$ 的 $\Delta H^\ominus = 181.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 求 $\Delta H_f^\ominus(\text{HgO, cr}) = ?$ (2) 每生成 1 g Hg(l) 的焓变是多少?