

基础化学

(试用教材)

中 册

上海化工学院

一九七二年七月

毛主席语录

“自然科学是人们争取自由的一种武装。”

“认识从实践始，经过实践得到了理论的认识，还须再回到实践去。认识的能动作用，不但表现于从感性的认识到理性的认识之能动的飞跃，更重要的还须表现于从理性的认识到革命的实践这一个飞跃。”

“人的正确思想是从那里来的？是从天上掉下来的吗？不是。是自己头脑里固有的吗？不是。人的正确思想，只能从社会实践中来，只能从社会的生产斗争、阶级斗争和科学实验这三项实践中来。”

目 录

第七章 化学反应速度与化学平衡	1
第一节 化学反应速度.....	2
第二节 化学平衡.....	8
第三节 化学平衡的移动.....	14
第四节 化学反应速度与化学平衡的应用.....	20
第八章 离子互换反应与电离平衡	25
第一节 电解质与非电解质.....	25
第二节 酸、碱、盐的电离.....	28
第三节 电离度、强电解质、弱电解质.....	30
第四节 离子互换反应.....	33
第五节 电离平衡.....	37
第六节 电离平衡的移动——同离子效应.....	49
第七节 盐类的水解.....	51
第九章 氧化和还原 电化学	57
第一节 氧化和还原.....	57
第二节 电极电位.....	65
第三节 氧化还原反应在化工生产上的应用.....	73
第十章 卤素及其化合物	80
第一节 卤素.....	80
第二节 卤素的氢化物(卤化氢)及卤化物.....	88
第三节 卤素的含氧酸和它们的盐.....	94

第十一章 硫及其化合物	98
第一节 硫	98
第二节 硫的氢化物(硫化氢)和金属硫化物	99
第三节 硫的氧化物、含氧酸和它们的盐	102
第十二章 氮及其化合物	112
第一节 氮	112
第二节 氮的氢化物(氨)和铵盐	113
第三节 氮的氧化物、含氧酸和它们的盐	118
第十三章 常用的金属	127
第一节 金属的性质	127
第二节 金属的腐蚀及防护	133
第三节 金属的冶炼	140
第四节 络合物	147
第十四章 周期律的应用	156
第一节 元素的性质与它们在周期表中位置的关系	156
第二节 关于元素化合价的讨论	160
第三节 元素周期表与金属的耐腐蚀性	162
第四节 络合物形成体在周期表中的分布情况	163
第十五章 工业三废的综合利用	166
第一节 资本主义国家的公害	166
第二节 工业三废的来源	168
第三节 三废的综合利用	173
附录	
I 25℃时某些弱电解质的电离常数	182
II 18℃时某些难溶物质的溶度积	183
III 标准电极电位(25℃)	184

第七章 化学反应速度与化学平衡

自然界里的化学变化，有些进行得很快，例如炸药的爆炸，只需万分之一秒就可完成；有些进行得较慢，例如有的水泥硬化须要几个星期；有些则进行得很慢，例如煤和石油的形成须经历几千年甚至几万年。

为了贯彻多、快、好、省建设社会主义的总路线，在化工生产中，我们总希望一些有利的化学反应进行得快一些、完全一些，例如硫酸厂中二氧化硫的氧化反应：



总要设法使反应进行得快，因为反应快，就能在同样时间和设备里生产出更多的三氧化硫，从而生产出更多的硫酸；另外我们还要设法使二氧化硫尽可能完全地转变成三氧化硫，因为这样就能充分地利用二氧化硫原料。所以研究化学变化中的“反应快慢”和“反应完全程度”的规律性，从而发挥人的主观能动性，控制反应的条件，使有利的化学反应进行得尽量快，尽可能完全，这就能够增加生产，降低消耗，更加“多、快、好、省。”

另外还有一些对我们不利的化学反应，例如工厂里金属设备的腐蚀，塑料、橡胶制品的老化等。对于这些反应，我们应当设法采取一些措施，使它们进行得尽量慢，尽量不完全。

在这一章里，我们要讨论研究化学变化的“反应快慢”（即化学反应速度）和“反应完全程度”（即化学平衡），目的是为

了认识这些变化规律，并把它运用到三大革命运动实践中去，发挥人的积极因素去能动地改造世界，为社会主义革命和社会主义建设作出贡献。

第一节 化学反应速度

1. 化学反应速度的衡量。

前面我们讲到化学反应有快有慢，这个“快”和“慢”需要有一个衡量的标准，这个衡量标准就叫做“化学反应速度。”化学反应速度常常用单位时间内反应物浓度或生成物浓度的变化来表示，单位时间内反应物浓度减小得愈多或生成物浓度增大得愈多，则表示反应速度愈大，也就是反应愈快。

例如在合成氨反应中：



反应开始浓度 克分子/升(M): 1 3 0

1 秒钟后浓度 克分子/升(M): 0.9 2.7 0.2

则这个反应的速度就是指 1 秒钟后，它的浓度变化：

$$v_{\text{N}_2} = (1 - 0.9) \text{克分子/升} \cdot \text{秒} = 0.1 \text{克分子/升} \cdot \text{秒}$$

$$v_{\text{H}_2} = (3 - 2.7) \text{克分子/升} \cdot \text{秒} = 0.3 \text{克分子/升} \cdot \text{秒}$$

$$v_{\text{NH}_3} = (0.2 - 0) \text{克分子/升} \cdot \text{秒} = 0.2 \text{克分子/升} \cdot \text{秒}$$

从方程式看出，由于每消耗 1 个分子的 N_2 必定消耗 3 个分子的 H_2 ，生成 2 个分子的 NH_3 。所以同样一个反应（合成氨）在采用不同物质做标准的时候，所得到的反应速度的数值可能是不同的，但是这些不同的数值表示的意义是相同的，因此我们在讲速度时，往往需要讲明是采用哪一种物质的浓度变化来表示，这样才不会产生混淆，另外还应当注意，在一个反应的全过程中，反应速度并不是一直不变的，因此讨论问题时，往往

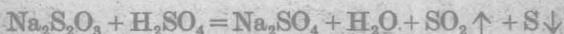
还要讲明是在那一段时间内的速度。

2. 影响反应速度的主要因素

影响化学反应速度的主要因素有浓度、温度和催化剂等，现在分别讨论如下：

(1) 浓度对化学反应速度的影响——质量作用定律

《演示实验》 在二只表演杯里，分别加入相同量、不同浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (硫代硫酸钠) 溶液，同时在二只表演杯内加入相同浓度、相同体积的 H_2SO_4 溶液，结果发生以下反应：



从溶液变混浊 ($\text{S} \downarrow$ 析出) 的快慢可以区分反应速度的快慢。实验结果盛有浓的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的溶液的那个表演杯内的溶液首先混浊，反应速度快。

《演示实验》 在二只表演杯里，分别加入相同量的、不同浓度的 H_2SO_4 溶液，同时向二只表演杯内加入相同浓度、相同体积的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，同样发现盛有浓度较大的硫酸溶液的那个表演杯内的溶液首先混浊，反应速度快。

从上面实验结果可看出， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度增大，反应速度加快； H_2SO_4 浓度增大，反应速度亦加快，如果 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H_2SO_4 的浓度都增大，反应速度就更快，经过大量实验结果，可推导出这样的结论：在其他条件不变时，化学反应速度与各反应物浓度的乘积成正比。这个结论我们称它为“质量作用定律。”

对于上面实验来讲就是

v 同 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 成正比

即 $v = k[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3][\text{H}_2\text{SO}_4]$

上式称为质量作用定律的数学表达式

式中 v 表示上面实验的反应速度 (即单位时间内 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 或 H_2SO_4 浓度的变化)

$[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ 表示 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ 表示 H_2SO_4 浓度

k 称“化学反应速度常数”

当 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=1$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]=1$ 时 $v=k$

因此速度常数 k 是反应物在单位浓度时的反应速度。反应物浓度的改变不会影响 k 值, 但是温度的改变能使 k 值发生相应的改变。这样, 对某一反应说, 在一定温度下, k 是个定值。

对 m 个 A 分子和 n 个 B 分子参加的一般反应



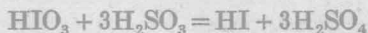
可写成 $\underbrace{A + A + \dots + A}_{m \text{ 个}} + \underbrace{B + B + \dots + B}_{n \text{ 个}} = \gamma C + qD$

$$\begin{aligned} \text{反应速度为 } v &= k \underbrace{[A][A] \dots [A]}_{m \text{ 个}} \underbrace{[B][B] \dots [B]}_{n \text{ 个}} \\ &= k[A]^m[B]^n \end{aligned}$$

这个式子称为“质量作用定律的普遍数学式”

由上可知质量作用定律的数学表达式中反应物浓度的方次数就是化学方程式中该反应物分子式前的系数。

在实际测定反应速度时, 常常遇到有似乎不符合质量作用定律的情况, 例如:

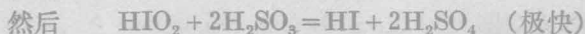
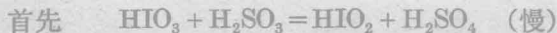


(碘酸) (亚硫酸)

根据实际测定 $v \propto k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]^3$

而是 $v = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]$

经过研究知道其原因是由于这个反应分二步进行:



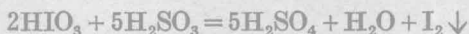
由于第一步很慢，第二步极快，因此总的反应速度取决于第一步

$$v_{\text{总}} = v_{\text{第一步}} = k[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]$$

从这里我们知道，在用质量作用定律的数学式表示某一反应的速度时，必须严格地以实验事实为依据，而不能随便地照方程式的系数去写数学式，因为真理的标准只能是社会的实践。

(2) 温度对化学反应速度的影响

《演示实验》 在一只上部附有电热丝加热器的表演杯中，同时倒入一定浓度的 Na_2SO_3 溶液（含少量淀粉）和 KIO_3 溶液（内加有 H_2SO_4 ）各 200 毫升；稍停后，接通电源，适当加热上部溶液，然后停止加热，观察反应的进行情况：

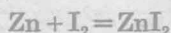


由于反应产物 I_2 在遇到淀粉时会使溶液呈兰色（遇到淀粉变兰是碘的特性），所以观察溶液变兰的情形能看出反应进行的情况，我们看到表演杯里的溶液先是上面变兰，过一会后下面也变兰，也就是说上面部分反应比较快。

从上述实验中，我们可看到表演杯里上下二部分的反应条件基本上相同，而不同的是上面部分溶液的温度要比下面为高。根据实验可知，温度增加，反应速度也就加快。一般的说，温度如升高 10°C ，反应速度可增为原来的 2~4 倍。

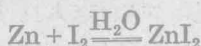
(3) 催化剂对反应速度的影响。

《演示实验》 在干燥蒸发皿里放入少量 Zn 粉和 I_2 粉，搅拌均匀，观察它们并不反应，但向蒸发皿滴入几滴水之后，反应就以非常快的速度进行：

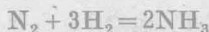


在这个反应中，水的存在能大大加快反应，而在反应前后水的组成和质量都不发生变化，我们说“水催化了这个反应的

进行”或者说水是这个反应的催化剂。在写反应方程式时，常常把催化剂也写在等号上面



在化学反应中，我们把能够改变反应速度而本身在反应前后，其化学组成和质量都不发生变化的物质称为催化剂。在化工生产中选择合适的催化剂是很重要的，例如



必须在使用铁催化剂时，才能有足够的反应速度。

有时，我们需要降低某些反应的速度，也加一些催化剂（常称为“负催化剂”）。

例如：



为了防止刚生产出来的苯乙烯在贮放和运输过程中自行聚合成为聚苯乙烯，我们常常加一些“阻聚剂”，这些“阻聚剂”就是“负催化剂。”

对于不同的化学反应，我们常可选择不同类型的催化剂。

（4）活化分子理论概要

为什么浓度、温度及加入催化剂会加快反应速度呢？可以近似地用活化分子理论来解释。反应物分子间的碰撞是发生反应的先决条件，但并非每次碰撞都能发生反应。如果反应物分子，一经碰撞都起反应，那么任何气体反应都将在瞬间完成，而事实上并非如此。分子间之多数的碰撞是无效的，这些分子碰撞后没有起反应就分开了。我们知道，在同一温度下，气体分子具有大小不同的能量；只有那些具有较大能量的分子参与碰撞后，才有可能发生反应，这些分子叫做活化分子。活化分

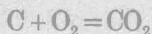
子具有的最低能量和分子平均能量的差称为活化能。这种能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。有效碰撞的次数决定于活化分子的数目。对于一定的反应，在一定的温度下，反应物分子中活化分子的百分数是一定的。因此单位体积内活化分子的数目是和单位体积内反应物分子总数成正比，也就是和反应物浓度成正比。当反应物浓度增大时，单位体积内活化分子数也就相应地增多，这样也就能使单位时间内所发生的有效碰撞次数相应增加，所以反应速度就相应地增大。

升高温度，气体分子运动速度加大，使气体分子间碰撞次数增加。但实际上，反应速度增大的倍数，要比单由分子碰撞次数增加的倍数大得多。（据计算从 0°C 升高到 300°C ，单位时间里分子碰撞的次数仅增加 0.4 倍，而据实验测得，温度每升高 10°C ，反应速度就增加 2~4 倍），这是因为温度升高，不仅使单位时间内分子间碰撞次数增加，更重要的是反应物中活化分子的百分数增加了。这样就可以在不增加反应物浓度的情况下，使单位体积内活化分子的数目增多，从而大大地增加单位时间内有效碰撞次数，所以反应速度就会显著地增大。

催化剂的作用在于能降低反应所需的活化能，从而增加了活化分子的百分数，因此在浓度、温度一定的条件下，使单位体积内活化分子的数目增多，从而增加单位时间内有效碰撞次数，也就加快了反应速度。

对于有固体参加的反应，因为仅在其表面上发生作用，在这种情况下，反应速度与固体的浓度无关，而与固体物质表面积的大小以及与固体起作用的气体或溶液中反应物的浓度有关。因此在质量作用定律的表达式中只包括气体或溶液中反应物的浓度。

例如煤燃烧时发生下列反应：



它的反应速度只和氧的浓度成正比，即：

$$v = k[\text{O}_2]$$

从上面的讨论中，我们了解到影响化学反应速度的主要因素有：反应物浓度、反应温度、催化剂等，人为地改变这些因素就能增加或降低反应速度。

在化工生产中，仅仅考虑速度是不够的，例如：



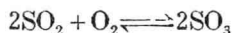
反应在 400°C 时可以有 99% 以上的 SO_2 转化为 SO_3 （即转化率为 99% 以上）如果把温度提高到 600°C ，虽然可以大大加快反应速度，但是转化率仅 74%，这对充分利用 SO_2 来讲是很不利的。温度升高，转化率反而降低的原因是与化学平衡的移动有关，在下一节中我们将予以讨论。

第二节 化学平衡

1. 化学平衡的概念

为什么二氧化硫不能完全转化为三氧化硫呢？毛主席教导我们：事物发展的根本原因，不是在外部的而是在事物的内部，在于事物内部的矛盾性。”浓度、温度、压力等都是外部条件，其内部原因是因为在密闭容器中，二氧化硫氧化为三氧化硫的反应是可逆反应，就是说，在 $400\sim 600^\circ\text{C}$ 和以 V_2O_5 作触媒的条件下，二氧化硫和氧能化合成三氧化硫；在同样条件，三氧化硫也能分解为二氧化硫和氧气，这是二个互相排斥、互相斗争、互相对立和方向相反的反应。下面我们来分析一下这个矛盾的发生和发展情况：当二氧化硫和氧的化合反应一开始，

这个矛盾就产生了，这时二氧化硫和氧的化合反应（下面简称正反应）是矛盾的主要方面，即矛盾起主导作用的方面；三氧化硫的分解反应（下面简称逆反应）则是次要方面，因为反应开始时二氧化硫的浓度和氧的浓度很大，即正反应速度很大，而三氧化硫浓度很小，因此逆反应速度很小。当反应进行到一定程度，由于二氧化硫和氧的浓度逐渐减少，正反应速度降低，三氧化硫的浓度逐渐增大，逆反应速度增大，使正反应速度和逆反应速度相等，这种在同一条件下，既能向某一方向进行又能向相反方向进行的反应，叫做可逆反应，为了表示反应是可逆的，我们在反应方程式中用两个相反的箭头来代替等号：

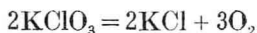


可逆反应在密闭容器内不能进行到底。当反应进行到一定程度后，从外表上看来，这反应好象停止了。实际上反应还是继续进行着，只是正反应速度等于逆反应速度而已。这种状态就叫做化学平衡。不管开始时用的是二氧化硫和氧气还是三氧化硫，在密闭容器里反应到一定程度，都得到同样的结果——化学平衡。

平衡状态是事物矛盾运动的一个特殊状态，平衡是相对的，不平衡则是绝对的，为了多、快、好、省地建设社会主义，化工生产要求在一定的设备条件下，以最短的时间，生产出尽可能多的产品来，就是说不仅要求反应速度快，还要求最大的产率，化工上称为转化率。在平衡状态下，已转变了的反应物的量与未转变时该反应物的量之比，称为该反应物质的平衡转化率。平衡转化率是在某种具体条件下，理论上可能达到的最大产率，生产上为了提高产率必须研究平衡转化率。

我们在这里附带的提一下，除了上述的可逆反应以外，还有一些称之为不可逆反应。在这些化学反应中，反应物能完全

变为生成物，即所谓反应能进行到底，例如氯酸钾 (KClO_3) 加热到高温时，它会全部分解为氯化钾和氧气。



反过来，如以氯化钾和氧气来制备氯酸钾，在我们现在已知的条件下，尚未能制成。

2. 化学平衡常数

利用质量作用定律来研究化学平衡可以导出平衡常数公式。对于可逆反应：



正逆两反应速度和浓度的关系为

$$v_{\text{正}} = k_{\text{正}}[\text{A}]^m[\text{B}]^n$$

$$v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}}[\text{C}]^p[\text{D}]^q$$

式中 $[\text{A}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{C}]$ 、 $[\text{D}]$ 分别表示在平衡状态时 A、B、C、D 四种物质的浓度 (克分子/升)， $v_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{正}}$ 表示正反应的速度和速度常数， $v_{\text{逆}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 表示逆反应的速度和速度常数，在达到平衡时，正、逆两反应的速度相等， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，因此，

$$k_{\text{正}}[\text{A}]^m[\text{B}]^n = k_{\text{逆}}[\text{C}]^p[\text{D}]^q$$

$$\text{即} \quad \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{[\text{C}]^p[\text{D}]^q}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n}$$

因为 $k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 在一定温度时都是常数，它们的比值也是常数，如用 K 来表示，则得：

$$\frac{[\text{C}]^p[\text{D}]^q}{[\text{A}]^m[\text{B}]^n} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = K$$

K 就叫做化学平衡常数。应用化学平衡常数时必须注意下列几点：

(1) 化学平衡常数中的反应物浓度和生成物浓度都是指的平衡状态时的浓度。

(2) 在化学平衡常数的表达式中，通常将生成物的浓度写在分式的上面，反应物的浓度写在分式的下面；式中每种物质浓度的方次数就是化学方程式中该物质分子式前的系数。化学平衡常数不因浓度改变而改变，但随温度的改变而变。由表 1 可以看出，二氧化硫氧化为三氧化硫的平衡常数随温度上升而减小。

表 7-1 二氧化硫氧化为三氧化硫的平衡常数和温度关系

温 度 °C	400	425	450	475	500	525	550	600	650
平衡常数 K	442.4	241.0	137.3	81.2	50.0	31.5	20.5	9.37	4.68

因为平衡常数 K 是某反应在某一温度和单位浓度时正反应和逆反应速度之比，所以 K 值愈大，表明在达到平衡时正反应进行得愈完全。因此由表 7-1 可见较低的温度是有利于三氧化硫生成的反应，即有利于正反应。

(3) 对于有固体参加的可逆反应，固体的浓度不列入平衡常数式中。例如，在研究下列平衡：

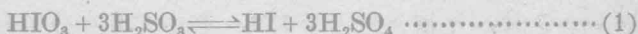


时，由于碳在反应条件下是固态物质，所以

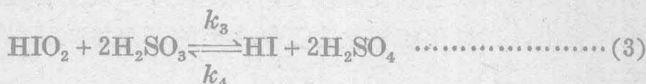
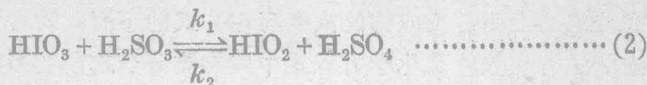
$$K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]} \quad \text{而不是} \quad K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2][\text{C}]}$$

(4) 以质量作用定律表示化学反应速度与浓度关系时必须了解反应的机构，反应速度取决于最慢的一步，但是对可逆反应来说，当其达到平衡时，平衡常数表达式与反应机构无关。

例如，第一节中提到的碘酸和亚硫酸的反应：



是下列两个反应的总反应:



总反应(1)的平衡显然是由于(2)、(3)两个单元反应建立平衡的结果。以 K_2 、 K_3 分别表示(2)、(3)的平衡常数,则

$$K_2 = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HIO}_2][\text{H}_2\text{SO}_4]}{[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]} \quad \dots\dots\dots (4)$$

$$K_3 = \frac{k_3}{k_4} = \frac{[\text{HI}][\text{H}_2\text{SO}_4]^2}{[\text{HIO}_2][\text{H}_2\text{SO}_3]^2} \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$(4) \times (5) \text{ 得 } K_2 \times K_3 = \frac{k_1}{k_2} \times \frac{k_3}{k_4} = \frac{[\text{HI}][\text{H}_2\text{SO}_4]^3}{[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]^3} \quad \dots (6)$$

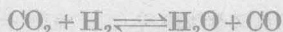
因为 $K_2 \times K_3$ 都是常数,所以乘积也是常数。假设总反应(1)是一步完成的, k_c 为反应(1)的平衡常数,则

$$K_c = \frac{[\text{HI}][\text{H}_2\text{SO}_4]^3}{[\text{HIO}_3][\text{H}_2\text{SO}_3]^3} \quad \dots\dots\dots (7)$$

我们可以看到(6)与(7)完全相等, $K_c = K_2 \cdot K_3$,因此,当可逆反应达到平衡状态时,不管该反应是简单反应还是复杂反应均可由化学方程式中的系数写出平衡常数的表达式。

(5) 利用平衡常数概念,可以进行一些重要计算,例如由平衡常数计算转化率。

[例] 在密闭容器中,二氧化碳和氢的混合物加热时建立了下列平衡

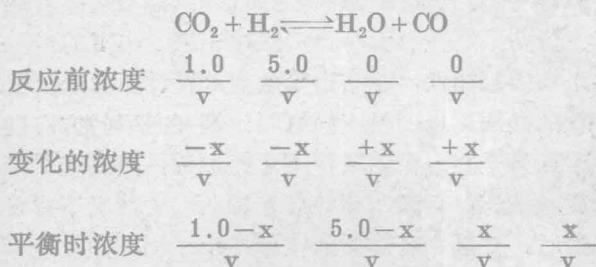


在850°C时,平衡常数等于1.0,若用1.0克分子 CO_2 和5.0

克分子 H_2 互相混合并加热到 850°C ，求 CO_2 变成 CO 的转化率。

〔解〕 已知反应 $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \xrightleftharpoons{850^\circ\text{C}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO} \quad K=1.0$

设达到平衡时有 x 克分子 CO_2 变成 CO ，密闭容器体积为 V 升则



$$K = \frac{[\text{H}_2\text{O}][\text{CO}]}{[\text{CO}_2][\text{H}_2]} = 1.0$$

将平衡时各物质的浓度代入平衡常数公式得：

$$\frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{(1.0-x)}{V} \times \frac{(5.0-x)}{V}} = 1.0$$

$$x^2 = 5 - 6x + x^2 \quad 6x = 5 \quad \therefore x = \frac{5}{6}$$

所以 CO_2 变成 CO 的转化率为：

$$\frac{\text{转化的二氧化碳克分子数}}{\text{反应前二氧化碳克分子数}} \times 100\% = \frac{\frac{5}{6}}{1.0} \times 100\% = 83.3\%$$