



普通高等教育“十二五”高职高专规划教材

无机与分析化学

主编 徐春霞 副主编 张海莲 孟庆红



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十二五”高职高专规划教材

无机与分析化学

主 编 徐春霞
副主编 张海莲 孟庆红
参 编 万玉美 伊丽丽 王 莹
郭晓宇 董亚荣



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书在尊重传统教材知识体系的基础上,充分考虑学生的知识结构、专业需求以及后续课程的对接,本着“实用、够用、能用”的原则对教学内容进行了优化。全书分为无机化学基础、定量分析方法和定量分析技术三个模块,每个模块内知识点之间的联系更加紧密,每个模块之间的逻辑关系更加清晰,不仅便于学生建立完整的知识体系,也有利于学生理解基础理论与应用技术之间相互,相得益彰的关系;本教材也借鉴了国内其它同类教材的优点,力求更加充分地体现高职高专《无机与分析化学》的基础性、实用性和职业性,为相关专业高职高专的课程建设、学科发展和人才培养做出有益的探索。

图书在版编目(CIP)数据

无机与分析化学/徐春霞主编. —西安:西安交通大学出版社,2014.8
ISBN 978-7-5605-6578-1

I. ①无… II. ①徐… III. ①无机化学-高等职业教育-教材②分析化学-高等职业教育-教材 IV. ①061
②065

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 189428 号

书 名 无机与分析化学
主 编 徐春霞
副 主 编 张海莲 孟庆红
责任编辑 曹 昶 毛 帆

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路 10 号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315 82669096(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 陕西元盛印务有限公司

开 本 787mm×1 092mm 1/16 印张 16.25 字数 345千字
版次印次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-6578-1/O·477
定 价 38.00元

读者购书、书店添货,如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82669097 QQ:8377981

读者信箱:lg_book@163.com

版权所有 侵权必究

无机与分析化学 前言

FOREWORD

近年来,随着我国高等职业技术教育的发展以及各行业对应用型人才的需求,高职高专课程改革和教材改革均面临着许多新的课题,“无机与分析化学”作为相关专业基础课程,也迫切需要优化教学内容,突出教学特色。本教材经中国高等教育学会“十二五”规划教材遴选,按照该学会教材建设目标编写,适用于环保类、海洋类、水产类、农林类、化工类、建材类等相关专业高职高专学生使用。

本书在尊重传统教材知识体系的基础上,充分考虑学生的知识结构、专业需求以及后续课程的对接,本着“实用、够用、能用”的原则对教学内容进行了优化。全书分为无机化学基础、定量分析方法和定量分析技术三个模块,每个模块内知识点之间的联系更加紧密,每个模块之间的逻辑关系也更加清晰,不仅便于学生建立完整的知识体系,也有利于学生理解基础理论与应用技术之间,相得益彰的关系;本教材也借鉴了国内其他同类教材的优点,力求更加充分地体现高职高专《无机与分析化学》的基础性、实用性和职业性,为相关专业高职高专的课程建设、学科发展和人才培养做出有益的探索。

农业大学海洋学院、中国环境管理干部学院、河北建材职业技术学院三所学校“无机与分析化学”课程组的教师参加了该书的编写。河北农业大学海洋学院徐春霞编写了模块一的第二单元、第三单元和模块二的第五单元;中国环境管理干部学院郭晓宇编写了模块一的第一单元;农业大学海洋学院张海莲编写了模块二的第一单元和第二单元;河北建材职业技术学院孟庆红编写了模块二的第三单元、模块三中第二单元的实验五、实验六和



实验十五;河北建材职业技术学院王莹编写了模块二的第四单元;中国环境管理干部学院董亚荣编写了模块二的第六单元;中国环境管理干部学院伊丽丽编写了模块二的第七单元;农业大学海洋学院万玉美编写了模块三(除第二单元的实验五、实验六和实验十五)的全部内容。徐春霞教授对全书进行了统稿。

该书稿完成于万物以荣的春季,凝结了参编学校课程组教师们多年的教学成果与辛勤劳动,在此表示诚挚的谢意。诚望各位专家与同仁对本书的疏漏或不妥之处提出批评指正。

编者

2014年8月于秦皇岛

无机与分析化学 目录

CONTENTS

模块一 无机化学基础

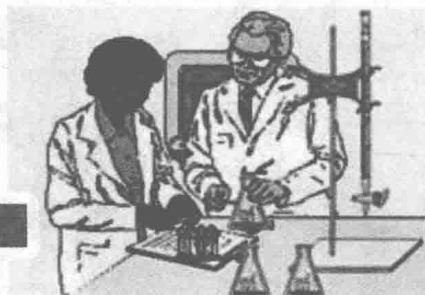
- 第一单元 化学反应速率和化学平衡 /001
- 第二单元 溶液 /013
- 第三单元 溶液中的化学平衡 /030

模块二 定量分析法

- 第一单元 定量分析基础 /056
- 第二单元 酸碱滴定法 /076
- 第三单元 配位滴定法 /092
- 第四单元 氧化还原滴定法 /112
- 第五单元 沉淀滴定法 /129
- 第六单元 分光光度法 /137
- 第七单元 现代分析方法简介 /158

模块三 定量分析技术

- 第一单元 常用定量分析仪器 /175
- 第二单元 滴定分析技术 /195
 - 实验一 酸碱标准溶液的配制和标定 /195
 - 实验二 食醋总酸量测定 /198
 - 实验三 混合碱的测定 /199
 - 实验四 铵盐中含氮量测定 /202
 - 实验五 水泥生料中碳酸钙滴定值的测定 /203



实验六 离子交换法测定水泥中三氧化二硫的含量 /206

实验七 EDTA 标准溶液的配制与标定 /210

实验八 水的总硬度及钙、镁含量测定 /212

实验九 高锰酸钾标准溶液配制与标定 /214

实验十 双氧水中过氧化氢含量测定 /216

实验十一 碘和硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定 /217

实验十二 维生素 C 含量测定 /220

实验十三 葡萄糖含量测定 /221

实验十四 重铬酸钾法测定亚铁盐中铁的含量 /223

实验十五 重铬酸钾法测定三氧化二铁的含量 /225

实验十六 水中化学耗氧量 COD 测定 /227

实验十七 海水中氯化物含量的测定 /229

第三单元 光度分析技术 /231

实验一 有色溶液吸收曲线的测定 /231

实验二 钼酸铵法测定水中的磷 /232

实验三 邻二氮菲法测定水中的铁 /234

实验四 高碘酸钾分光光度法测定水中的锰 /236

实验五 纳氏试剂法测定水中的氨氮 /238

附录 /241

附录一 国际原子量表 /241

附录二 一些化合物的相对分子量 /242

附录三 我国化学试剂等级区分表 /244

附录四 常用酸碱试剂的密度和浓度 /244

附录五 弱酸、弱碱在水溶液中的电离常数表 /245

附录六 常用缓冲溶液的配制 /246

附录七 部分金属-EDTA 配位化合物的稳定性常数($\lg K_{\text{稳}}$) /247

附录八 难溶化合物的溶度积常数 /248

附录九 标准电极电位表 /251

第一单元 化学反应速率和化学平衡

► 教学目标

1. 掌握化学反应速率及影响因素
2. 掌握化学平衡及影响平衡移动的因素
3. 掌握溶液的概念及浓度表示
4. 掌握水溶液中的酸碱平衡、配位平衡、氧化还原平衡及沉淀溶解平衡

► 知识导入

在化学反应中, 不仅涉及物质间的质量和能量关系, 而且还涉及反应进行的快慢和完全程度即化学反应速率和化学平衡。这两方面的问题不仅是今后学习化学的基础理论, 也是有研究实际生产过程中选择适宜条件时需要掌握的化学变化规律, 它直接关系产品的质量、产量和原料的转化率。

一、化学反应速率

化学反应速率和我们通常所说的速率含义相通, 实际是为了考量化学反应的快慢, 不同化学反应的速率差异很大。例如, 溶液中的酸碱反应可以瞬间完成, 而有的反应却需要较长的时间才能完成。即使是同一反应, 由于反应条件的改变, 反应速率也会有很大的变化。

(一) 化学反应速率的表示方法

化学反应速率定义为: 在一定条件下, 化学反应由反应物转变成生成物的快慢程度。常以单位时间内反应物的浓度(或分压)的减少, 或生成物的浓度(或分压)的增加来表化学反应速率, 称为平均速率。化学反应平均速率的定义式为:

$$\bar{v} = v_B^{-1} \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1-1-1)$$

其中, $\bar{v}$ 的单位一般为 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 或 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。

例如, 在某给定条件下, 氮气与氢气在密闭容器中合成氨, 其化学平衡式为:



经测定,各物质浓度与时间关系见表 1-1-1。

表 1-1-1 各物质浓度与时间关系

t/s	$c(\text{N}_2)/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$c(\text{H}_2)/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$	$c(\text{NH}_3)/(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3})$
0	1.0	3.0	0
2	0.8	2.4	0.4

所以,该反应在这 2 s 内的平均反应速率为:

$$-\frac{v}{v} = \frac{v_{\text{N}_2}^{-1} \Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = \frac{(-1)^{-1} (0.8 - 1.0) \text{mol}/\text{cm}^3}{2 \text{ s}} = 0.1 \text{ mol}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$$

可以看出,同一时段内的平均反应速率可以用任意一个反应物或生成物的浓度增量来计算,所得结果相同。

(二) 反应速率理论

1. 碰撞理论

该理论认为,碰撞是发生化学反应发生的前提,而且只有有效碰撞才能发生化学反应,碰撞频率越高,反应速率越快。其中,碰撞理论认为只有那些具有足够能量的反应物分子(或原子)的碰撞才有可能发生反应,并把能够导致反应发生的碰撞称为有效碰撞。

例如,在气相反应中,气体分子以极大的速率(约 10^5 cm/s)向各个方向运动,分子间在不断地碰撞,但大多数碰撞并不能发生反应,只有少数的分子在碰撞后才能发生反应,这就是有效碰撞。分子间要发生有效碰撞,必须满足两个条件:

① 反应物分子要以适当的空间取向才能发生有效碰撞;

② 反应物分子必须具有足够大的能量,只有能量足够大的分子在碰撞时才能以足够大的动能克服电性排斥力,以改组化学键。这种具有足够能量的、能够发生有效碰撞的分子被称为活化分子。

根据气体分子运动论,在任何给定的温度下,分子的运动速度不同,也就是其具有的能量不同,但它们的平均能量是一定的。如图 1-1-1 所示, E_a 为分子的平均能量, E_c 为活化分子所具有的最低能量, $\overline{E_c}$ 为活化分子的平均能量。将活化分子的平均能量与反应物分子的平均能量之差称为活化能 ΔE , 公式为:

$$\Delta E = \overline{E_c} - E_a \quad (1-1-2)$$

活化能是具有平均能量的分子变为活化分子所吸收的最低能量。其单位是 kJ/mol 。不同反应的活化能是不同的。对某个具体反应而言,其活化能可是为一个定值。一般化学反应的活化能在 $42 \sim 420 \text{ kJ/mol}$,多数在 $63 \sim 250 \text{ kJ/mol}$ 。

图 1-1-1 中阴影部分的面积表示活化分子所占的百分数。如果反应的活化能越小,活化分子百分数越大,反应进行得越快;反之,反应进行得越慢。反应活化能的大小决定于反应本身的特性。

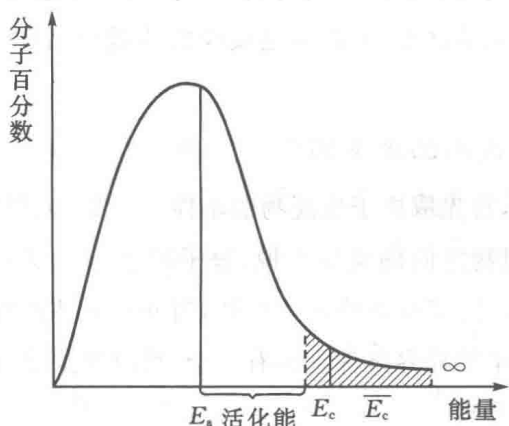


图 1-1-1 给定温度下的分子能量分布图

当反应体系的温度升高时，体系的能量升高，能量分布发生变化，有较多的分子获得能量而成为活化分子，有效碰撞次数增多，反应速率大大加快。

2. 过渡状态理论

过渡状态理论是在量子力学和统计学基础上提出来的。该理论认为化学反应不是只通过简单碰撞就生成产物，而是要经过一个高能量的过渡状态，再转化为生成物。在反应过程中有化学键的重新排布和能量的重新分配。

对于反应 $A + BC \longrightarrow AB + C$ 其实际过程是：



A 与 BC 反应时，A 与 B 接近并产生一定的作用力，同时 B 与 C 之间的键减弱，生成不稳定的 $[A \cdots B \cdots C]$ ，称为过渡状态。由图 1-1-2 可见，反应物 $A + BC$ 和生成物 $AB + C$ 均处于能量低的稳定状态，过渡状态是能量高的不稳定状态。在反应物和生成物之间，存在一个能量高峰，过渡状态就是反应过程中能量最高的点。

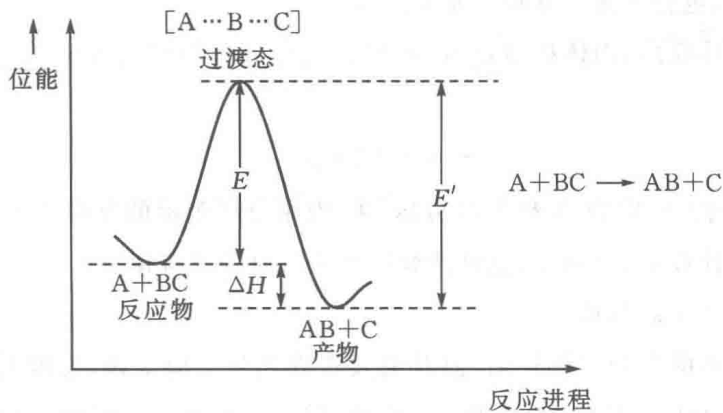


图 1-1-2 反应过程中势能变化示意图

反应物吸收能量进入过渡状态。反应物的活化能就是翻越能量高点所需的能量。正反应的活化能与逆反应的活化能之差,可认为是反应的热效应 ΔH 。过渡状态极不稳定,很快就分解为生成物 $AB+C$ 。

(三)影响化学反应速率的主要因素

化学反应速率的大小,首先取决于反应物的本性。例如,无机物之间的反应一般比有机物之间的快得多;对于无机物之间的反应来说,分子间进行的反应一般较慢,而溶液中离子之间进行的反应一般较快。除了反应物的本性外,当外界条件改变时,化学反应速率也会随之改变。影响化学反应速率的外界条件主要有三个:反应物浓度、反应温度和催化剂。

1. 浓度对反应速率的影响

物质在纯氧中燃烧比在空气中燃烧更为剧烈。显然,反应物浓度越大,活化分子浓度也越大,反应速率越大。实验表明,在一定温度下,对于一步完成的简单反应(基元反应),化学反应速率与各反应物浓度系数此房的乘积成正比,这一规律成为质量作用定律。

对于任一基元反应 $mA+nB \longrightarrow C$,其反应速率为:

$$v = kc_A^m \cdot c_B^n$$

上式就是质量作用定律的数学表达式,也称为基元反应的速率方程式。式中 c_A 和 c_B 分别为反应物 A 和 B 的瞬时浓度,单位通常用 mol/L 表示; v 为反应的瞬时速率, k 为用浓度表示的反应速率常数,一般由实验测得。当 $c_A=c_B=1$ mol/L 时,在数值上 $v=k$ 。 k 的物理意义是,单位浓度时的反应速率。

对于某一化学反应的速率常数 k 有以下性质:

① 速率常数 k 取决于反应本身的性质,其他条件相同时,快反应通常有较大的 k 值, k 值小的反应在相同条件下反应速率较慢。

② 速率常数 k 与浓度无关。

③ 速率常数 k 随温度而变化,温度升高,速率常数 k 通常增大。

④ 使用催化剂,也会是速率常数 k 发生改版。

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

$$v = k' p_A^m \cdot p_B^n$$

式中, p_A 和 p_B 分别为反应物 A 和 B 的分压, k' 为用分压表示的反应速率常数。已知某温度时的反应速率可计算 k ; 已知 k , 也可计算任意浓度时的反应速率。

2. 温度对反应速率的影响

温度对反应速率的影响比较复杂,但对绝大多数化学反应来说,温度升高,反应速率增大。例如 H_2 和 O_2 的化合反应,在常温下反应速率较小,几乎察觉不到有 H_2O 生产,但当温度升高到 873 K 时,反应速率急剧增大,以致发生爆炸。

实验证明,温度每升高 10 K,反应速率增大到原来的 2~4 倍。如反应



当 $c(\text{H}_2\text{O}_2) = c(\text{HI}) = 1.0 \text{ mol/L}$, 在 273 K 时, $v = a$; 则当 T 升高到 283 K 时, $v' = 2a$ 。

研究表明,升高温度不仅能使分子碰撞次数增多,更重要的是更多的分子获得能量转化为活化分子。温度对反应速率的影响,主要体现在温度对速率常数的影响上。温度升高时,吸热反应的速率增长的倍数较大,放热反应的速率增长的倍数较小。

3. 催化剂对反应速率的影响

如上所述,为了有效地提高反应速率,可以用升高温度的方法。但是,对于某些化学反应,即使在高温下,反应速率仍较小;另外,对于某些反应,升高温度常常会引起某些副反应的发生或加速副反应的进行,尤其对于有机反应更为突出,也可能是放热的主要反应进行的程度降低。因此,在这些情况下,采用升高温度的方法以加大反应速率,就受到了限制。如果采用催化剂,则可以有效地增大反应速率。

化学反应速率除了受浓度和温度影响以外,催化剂的影响是最大的,也是至关重要的。催化剂是一种能显著地改变反应速率,而本身的组成、质量和化学性质在反应前后基本保持不变的物质。其中,能加快反应速率的称为正催化剂;能减慢反应速率的称为负催化剂。例如,合成氨生产中使用的铁,硫酸生产中使用的 V_2O_5 以及促进生物体化学反应的各种酶均为正催化剂;减慢金属腐蚀的缓蚀剂,防止橡胶、塑料老化的防老剂等均为负催化剂。不过,通常所说的催化剂一般指正催化剂。

催化剂之所以能显著地增大化学反应速率,是由于催化剂的加入,与反应物之间形成一种势能较低的活化配合物,改变了反应的历程,所需的活化能显著地降低。例如,某反映的非催化历程为:



而催化反应历程为:



式中, K 为催化剂。图 1-1-3 表示上述两种历程中的能量变化,在非催化历程中能峰较高,活化能为 E_a ,而在催化反应中能峰较低,催化能为 E_1 、 E_2 ,由于均小于 E_a ,所以反应速率明显加快。

例如反应 $\text{N}_2\text{O} \longrightarrow \text{N}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, 非催化历程中的活化能为 250 kJ/mol, 用 Au 粉做催化剂时,活化能降为 120 kJ/mol。

除上述因素外,还有一些因素也影响化学反应速率。如有固体物质参加的反应,反应速率与固体粒子直径成反比。对于互不相容的液体间的反应,可采用搅拌的方法以增大接触面积和机会,从而加快反应速率。另外,光、射线、激光和电磁波等对化学反应速率也有影响。

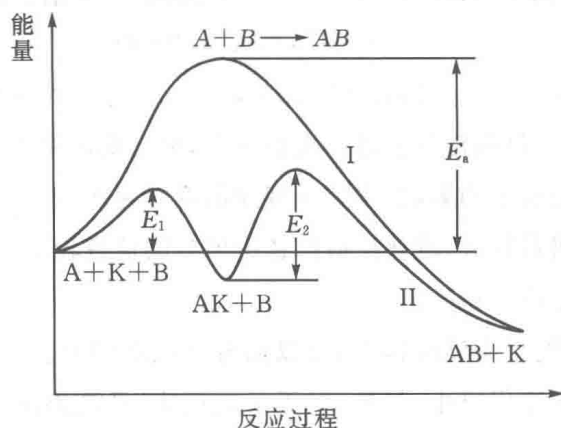


图 1-1-3 反应过程中势能变化示意图

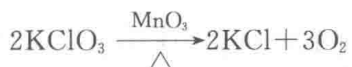
二、化学平衡

对于化学反应,我们不仅需要知道反应在给定条件下的产物,而且还需要知道在该条件下反应可以进行到什么程度,所得到的产物最多有多少,如何进一步提高某一物质的产率,采取哪些措施等等,这些问题都需要利用化学平衡理论来解决。化学平衡理论是化学的重要理论之一。

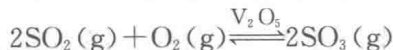
(一)可逆反应与化学平衡

迄今所知,在化学反应中仅有少数的化学反应其反应物能全部转变为生成物,亦即反应能进行到底,这类反应称为不可逆反应。

例如:

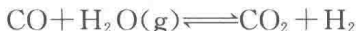


但绝大多数的化学反应中的反应物只能部分变为产物,即在同一条件下,反应既能由反应物生成产物,也能由产物转化为反应物,这类化学反应称为可逆反应。通常将由反应物生成产物为正反应方向进行,由产物转化为反应物为逆反应方向,那么,可逆反应就是在同一条件下,既能向正反应方向又能向逆反应方向进行的化学反应称。例如,在一定条件下, SO_2 和 O_2 转化为 SO_3 的反应。无论经过多长时间,只要外界条件不变, SO_2 和 O_2 不可能全部转化为 SO_3 。这是因为在 SO_2 和 O_2 生成 SO_3 的同时,部分 SO_3 在相同条件下又分解为 SO_2 和 O_2 。通常用“ $\rightleftharpoons$ ”表示可逆反应。如



可逆反应进行到一定程度,便会建立起平衡。例如,在一定温度下,将一定的 CO 和

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 加入到一个密闭容器中,会发生如下反应:



反应开始时, CO 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度较大, 正反应速率较大。一旦有 CO_2 和 H_2 生成, 就产生逆反应。如图 1-1-4 所示, 开始时逆反应速率较小, 随着反应进行, 反应物的浓度逐渐减小, 生成物的浓度逐渐增大。正反应速率逐渐减小, 逆反应速率逐渐增大。当正、逆反应速率相等时, 即达到了平衡状态。我们把正、逆反应速率相等时的状态称为化学平衡。

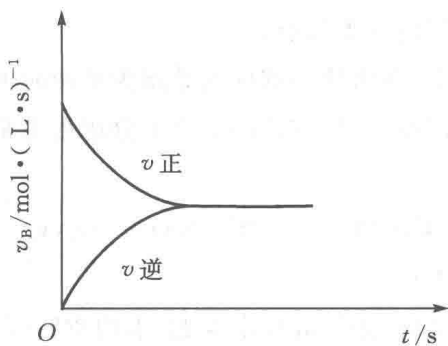


图 1-1-4 可逆反应的反应速率变化示意图

当化学反应达到平衡时, 具有以下特征:

①只有在恒温条件下, 封闭体系中进行的可逆反应, 才能建立化学平衡, 这是建立化学平衡的前提;

②化学平衡状态最主要的特征是可逆反应的正、逆反应速率相等 ($v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$)。因此可逆反应达到平衡后, 只要外界条件不变, 反应体系中各物质的量将不随时间而变。

③化学平衡是一种动态平衡。反应体系达到平衡后, 反应似乎是“终止”了, 但实际上正反应和逆反应式中都在进行着, 只是由于 $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$, 单位时间内各物质(生成物或反应物)的生成量和消耗量相等, 所以, 总的结果是各物质的浓度都保持不变, 反应物与生成物处于动态平衡。

④化学平衡是有条件的。化学平衡只能在一定的外界条件下才能保持, 当外界条件改变时, 原平衡就会被破坏, 随后在新的条件下建立起新的平衡。

(二) 化学平衡常数

对于任一可逆反应, 无论初始浓度(分压)如何, 也不管反应时从正向还是从逆向开始, 最后都能建立平衡。平衡时, 反应物和产物的浓度(分压)都相对稳定, 不随时间变化。这时, 反应物和产物的浓度(分压)之间存在着某种关系。

大量实验和理论推导证明, 对于一般可逆反应



在一定温度下, 反应达到平衡时, 各物质平衡浓度之间都有如下关系:

$$K = \frac{[D]^d \cdot [E]^e}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

K 称为化学平衡常数。它的含义是,在一定温度下,当可逆反应达到平衡时,各生成物平衡浓度幂的乘积与反应物平衡浓度幂的乘积之比为一个常数。式中,各物质浓度以 mol/L 为单位,其指数均为化学方程式中相应物质化学计量数。 K 与物质的起始浓度无关,与反应从正向还是逆向开始也无关系。若平衡体系中组分是气体时,上式中不使用浓度而用分压表示。

书写化学平衡常数时应注意以下几点:

① 化学平衡常数表示式中,各组分的浓度或分压为平衡时的浓度或分压。

② 反应中有固体或纯液体物质时,它们的浓度或分压视为常数,在标准平衡常数中不予写出。如反应



其化学平衡常数为 $K = p(\text{CO}_2)$ 。

对于在稀溶液中进行的反应,如反应有水参加,水的浓度可视为常数,合并入平衡常数,不必出现在平衡关系式中。例如:



其化学平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}$$

又如反应



其化学平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{Zn}^{2+}] \cdot p(\text{H}_2)}{[\text{H}^+]^2}$$

对于非水溶液中的反应,若有水参加, H_2O 的浓度不视为常数,应书写在化学平衡常数的表达式中。如反应



其化学平衡常数为:

$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \cdot [\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

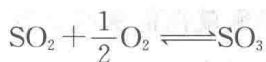
③ 化学平衡常数表示式必须与计量方程式相对应。同一化学反应以不同计量方程式表示时,平衡常数表示式不同,其数值也不同。例如:



其化学平衡常数为:

$$K_1 = \frac{p^2(\text{SO}_3)}{p^2(\text{SO}_2) \cdot p(\text{O}_2)}$$

如将反应方程式改写为:



其化学平衡常数为:

$$K_2 = \frac{p(\text{SO}_3)}{p(\text{SO}_2) \cdot p^{+}(\text{O}_2)}$$

K_1 和 K_2 的数值显然不同,两者之间存在以下关系

$$K_1 = K_2^2 \quad \text{或} \quad K_1 = \sqrt{K_2}$$

因此,在使用平衡常数的数据时,必须注意它所对应的反应方程式。

(三) 影响平衡移动的因素

一切平衡都是相对的和暂时的,在一定条件下建立起来的平衡,当外界条件变化时,体系的状态就会改变,原来的平衡就会被破坏,体系中各物质的浓度就要发生变化,直到在新的条件下建立起新的平衡,化学反应体系的这种变化过程称为化学平衡的移动。浓度、温度和压强都能使平衡移动。

1. 浓度对化学平衡的影响

实验证明,在其他条件不变时,增大反应物浓度或减小生成物浓度,平衡向正反应方向移动。例如对于已达平衡的反应:



溶液呈现浅血红色,当向溶液中加入少量 FeCl_3 或 KSCN 时,溶液颜色明显加深。

大量实验也证明,减小反应物浓度或增大生成物浓度,平衡向逆反应方向移动。

2. 压强对化学平衡的影响

对于有气体参加的反应,若反应前后气体分子数有变化,在其他条件不变时,压强的变化将导致体积变化,从而引起浓度变化。增大压强,平衡向气体体积减小方向移动;减小压强,平衡向气体体积增大的方向移动。例如:



若开始时 N_2O_4 的浓度为 1 mol/L , NO_2 的浓度为 2 mol/L , 化学平衡常数 $K = 2^2/1 = 4$; 体积减半(压强变为原来的 2 倍)后, N_2O_4 的浓度变为 2 mol/L , NO_2 的浓度变为 4 mol/L , 化学平衡常数 K 变为 $4^2/2 = 8$, 化学平衡常数 K 增大了,所以就要向减少反应产物(NO_2)的方向反应,即有更多的 NO_2 反应为 N_2O_4 , 减少了气体体积,压强渐渐与初始状态接近。

3. 温度对化学平衡的影响

温度改变,对于反应前后有热量变化的反应产生影响。在其他条件不变时,升高温度平衡向吸热反应方向移动,降低温度平衡向放热方向移动。例如:



升高温度,反应向生成三氧化硫的方向移动。

以上三种因素对化学平衡的影响可以归纳成化学平衡移动原理:即如果改变影响平衡的一个条件(如浓度、压强、温度),平衡就向能够减弱这种改变的方向移动。此原理也称为吕·查德里原理(Le Chatelier's principle)。

催化剂能同等程度地改变正反应速率和逆反应速率,可以加快达成化学平衡的时间,但不能影响化学平衡的移动。



习题

1. 在 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 反应中,自反应开始至 2 s 末,氨的浓度由 0 变为 0.4 mol/L ,则以氢气的浓度变化表示该反应在 2 s 内的平均反应速率是()。

- A. $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ B. $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
C. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ D. $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. 把稀硫酸倒在亚硫酸钠粉末上,能使反应的最初速率加快的是()。

- A. 增大亚硫酸钠粉末的量
B. 硫酸浓度增大一倍,用量减少到原来的 $1/2$
C. 硫酸浓度不变,用量增大一倍
D. 使反应在较高温度下进行

3. 一定条件下反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 在 10 L 的密闭容器中进行,测得 2 min 内, N_2 的物质的量由 20 mol 减小到 8 mol,则 2 min 内 N_2 的反应速率为()。

- A. $1.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ B. $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
C. $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ D. $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$

4. 在 $2\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 3\text{C} + 4\text{D}$ 中,表示该反应速率最快的是()。

- A. $v(\text{A}) = 0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ B. $v(\text{B}) = 0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
C. $v(\text{C}) = 0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ D. $v(\text{D}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

5. 已知 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$,若反应速率分别用 $v(\text{NH}_3)$ 、 $v(\text{O}_2)$ 、 $v(\text{NO})$ 、 $v(\text{H}_2\text{O})$ 表示,则正确的关系是()。

- A. $4v(\text{NH}_3) = 5v(\text{O}_2)$ B. $5v(\text{O}_2) = 6v(\text{H}_2\text{O})$
C. $2v(\text{NH}_3) = 3v(\text{H}_2\text{O})$ D. $4v(\text{O}_2) = 5v(\text{NO})$

6. 把铝条放入盛有过量稀盐酸的试管中,不影响氢气产生速率的因素是()。

- A. 盐酸的浓度 B. 铝条的表面积
C. 溶液的温度 D. 加少量 Na_2SO_4

7. 某温度时,在 3 L 密闭容器中,X、Y、Z 三种物质的物质的量随时间变化的曲线如图所示。由图中数据分析:

(1)该反应的化学方程式:_____;