

# 无机化学

(上册)

宁夏大学化学系编

一九七七年三月

# 无机化学 (上册)

## 目 录

### 第一章 化学反应速度与化学平衡

第1节	化学反应速度	(1)
第2节	化学平衡	(5)

### 第二章 电 离 平 衡

第1节	弱电解质的电离平衡	(15)
第2节	水的电离与溶液的pH值	(21)
第3节	中和与水解	(28)
第4节	沉淀与溶解	(31)
第5节	离子反应和离子方程式	(35)

### 第三章 硫 与 硫 酸 工 业

第1节	单质硫	(38)
第2节	硫的氧化物与含氧酸	(39)
第3节	硫酸的工业生产	(43)
第4节	硫的其他含氧酸盐	(47)
第5节	硫化氢、金属硫化物	(50)
第6节	胶体溶液	(53)

### 第四章 原子结构和元素周期律

第1节	元素周期律	(57)
第2节	物质的无限可分性 原子的组成	(60)
第3节	原子核外电子的运动状态	(64)
第4节	原子核外电子的分布	(70)
第5节	原子的电子层结构和周期系	(73)

## 第五章 分 子 结 构

第1节	化学键	(79)
第2节	离子键和离子化合物	(80)
第3节	共价键和共价化合物	(88)
第4节	金属键和金属的物理性质	(96)
第5节	分子间作用力与分子晶体	(97)

## 第六章 碱金属和碱土金属

第1节	碱金属与碱土金属	(106)
第2节	氧化物与氢氧化物	(108)
第3节	碱金属和碱土金属的盐类	(111)
第4节	纯碱生产的基本原理	(115)
第5节	硬水及其软化	(117)
第6节	钠、钾、镁、钙、钡离子的定性检验	(120)

## 第七章 氧化还原与电化学

第1节	氧化与还原	(123)
第2节	电极电位	(127)
第3节	浓度和溶液酸碱性对氧化还原反应的影响	(133)
第4节	化学电源	(135)
第5节	氧化还原方程式的配平	(139)

## 第八章 卤 素

第1节	氯及其化合物	(144)
第2节	卤素性质的变化规律	(153)
第3节	$\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 的定性鉴定	(158)

# 第一章 化学反应速度与化学平衡

## 第 1 节 化学反应速度

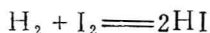
### 一、化学反应速度及表示方法

各种化学反应的速度各不相同，它与反应物质的本性有关。有些反应，例如燃烧、爆炸反应以及溶液中的离子反应，速度大多很快；大多数有机物之间的反应进行得很慢，常常需要几小时甚至几十小时才能完成。氢和氮在常温下化合成氨的反应速度则慢得几乎不能察觉。

同时，反应速度与外界条件有密切关系，同一反应在不同的条件下，反应速度可以显著不同，例如 $N_2$ 和 $H_2$ 合成氨的反应，在常温、常压下速度很慢，但是高温（450℃）、高压（150大气压）下速度显著加快。

研究化学反应的速度，了解各种因素对反应速度的影响，有重要的实际意义。对于我们有用的反应，如氨的合成反应，可以创造合适的条件使它们加快。对于一些不利的化学反应，如金属的腐蚀，碳酸氢铵的分解，可以采取措​​施，减慢其反应速度，甚至阻止反应的进行。

通常化学反应速度是用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示的。浓度单位用克分子/升表示，时间单位则根据具体反应的快慢程度用秒或分表示。例如从氢和碘化合成碘化氢的反应来看：



如果一分钟内 $H_2$ 或 $I_2$ 的浓度减小0.001克分子/升，则一分钟内生成物HI浓度的增加为0.002克分子/升，反应速度以 $H_2$ 或 $I_2$ 的浓度改变来表示应为0.001克分子/升·分，若以HI的浓度改变表示则为0.002克分子/升·分，而两者的数值虽然不同，但代表同一个反应速度。因为物质是按当量而发生反应的，所以可以根据任何一个反应物浓度的变化代表反应的速度。

任何化学反应的速度总是随着时间的推移而不断改变，例如上面所提到的反应速度为0.002克分子/升·分，实际上是该反应在这一分钟内的平均反应速度。时间间隔越短，反应的平均速度就越接近于反应的真正速度，因此，反应速度应指某一瞬时的速度才有意义。大多数的化学反应总是在开始时反应速度最大，然后反应速度逐渐减小，例如金属（铁、锌等）与硫酸作用产生 $H_2$ 的反应，开始时气体产生很剧烈，反应后期，氢气的产生就很慢。只有少数特殊反应（爆炸反应、自催化反应），其反应速度才是越来越大的。

内因是变化的依据，反应速度的快慢，首先决定于反应物本身的性质，例如氢和氟化合时，在很低的温度下就迅速反应甚至引起爆炸，而氢和氮的反应在常温下就进行极慢。其次，反应速度决定于反应物的浓度、温度和催化剂等外界因素。研究各种外界因素对化学反应速度的影响，在生产上是很重要的。

## 二、浓度对反应速度的影响——质量作用定律

化学反应的速度与反应物的浓度有很大关系，例如在合成氨反应中，增加氢或氮的浓度都能使合成反应的速度加快。又如在一定浓度的碘化钾溶液中加入过硫酸钾，其反应为：



在溶液中如有淀粉存在则因生成的 $\text{I}_2$ 与淀粉化合成一种兰色化合物而使溶液显兰色。当加入的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 或 $\text{KI}$ 浓度不同时，出现兰色的快慢也不同， $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度大的，出现兰色速度快，说明反应物浓度增大，反应速度加快。在长期的生产和科学实验中，发现了如下的规律：在一定条件下化学反应的速度和反应物的浓度乘积成正比，称为质量作用定律。

例如在反应  $m\text{A} + n\text{B} = p\text{C} + q\text{D}$ 中，

如以  $[\text{A}]$  和  $[\text{B}]$  分别表示反应物A和B的浓度，以V表示反应速度，则：

$$V \propto [\text{A}]^m [\text{B}]^n$$

或  $V = k [\text{A}]^m [\text{B}]^n$

上式中反应物浓度的指数m和n，就是反应方程式中该反应物分子式前的系数。k是比例常数，称为反应速度常数。上式就是质量作用定律的数学表示式。

例如化合反应：



反应速度： $V = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$

质量作用定律指出，反应速度不仅与反应物浓度有关，还取决于反应速度常数k。k值由反应物的本性决定，并随温度而变化。同一反应，在温度不同，或其他条件（如催化剂的应用等）不同时，k值的大小也会不同。但反应物浓度的改变却不会使k值发生改变。反应速度常数k是在给定条件下，反应物浓度都是单位浓度时的反应速度。例如对于



的反应  $V = k [\text{H}_2] [\text{I}_2]$ ，当  $[\text{H}_2] = [\text{I}_2] = 1$ 克分子/升时，则  $V = k$ 。

对于一些比较复杂的反应，实际测得的反应速度与按质量作用定律计算所得并不一致。

例如对于下列反应：



根据质量作用定律V应该为

$$V = K[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^2$$

而实际测得的

$$V = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

实践是检验真理的唯一标准，我们应该根据实践来寻找矛盾产生的原因，进一步发展或纠正现有的理论。

经过研究，一般认为上面所写的反应式，仅仅表示反应物是什么，最后的产物是什么，并不能说明物质分子间实际上是怎样进行反应的。实际上在上面的反应中，作用物分子间是按下列几步反应连续进行的：



在这三步反应中，第一步反应速度最慢，二、三步反应进行得很快，因此总的反应速度受分步反应中最慢的反应所决定。而最慢的第一步反应速度

$$V_1 = k [\text{NO}]^2 [\text{H}_2]$$

所以实际测得的反应速度是第一步反应的速度，它与 $\text{H}_2$ 的浓度的一次方成正比。

由此可见质量作用定律在化学反应中的应用必须以实验为依据，一定要知道反应是一步进行的还是分成几步进行的。如果一个反应是分步进行的话，质量作用定律只适用于每一步简单的反应，而不适用于总反应。质量作用定律在表示反应速度与反应物浓度的关系上虽然有它的局限性，但是这一定律却可以准确地说明反应物浓度或生成物浓度对于化学平衡的影响。

对于气体反应来说，在温度一定时，改变压力，也会改变反应速度。例如当压力增加到原来的两倍时，气体体积就减小到原来的一半，单位体积内气体的分子数就增多到原来的两倍。增大压力，就是增加气体的浓度，因而可以增加反应的速度。对于液体或溶液来说，只要压力改变程度不是极大，它们的浓度可以认为基本上没有改变，反应速度也不会受显著影响。

在固体与液体的反应中，固体粒子的大小与反应速度有很大的关系。块状的碳酸钙或粉状的碳酸钙与盐酸的反应，在速度上差别是很大的，前者慢而后者快。这是由于固体与液体的反应总是在界面上进行的，接触面的增大，会使反应速度增加。固体与气体的反应中，例如煤粉的燃烧要比大块煤燃烧快得多，也是这个缘故。为了使反应速度增加，常常使固体反应物的粒子变小以增大其表面积。

在固体物质与气体物质反应时，由于反应只在固体表面上进行，反应速度仅仅与固体表面积和与气体浓度有关，因此，在质量作用定律表示式中只包括气体反应物的浓度。

例如，在合成氨造气炉中，煤的燃烧反应：



对于磨碎到一定大小的煤（即接触面的大小一定），在给定的温度下的燃烧速度只与空气中氧的浓度成正比，这时，反应速度的质量作用定律表示式为：

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

### 三、温度对反应速度的影响

温度是影响反应速度的一个重要因素，例如碳在空气中氧化，在室温下速度非常缓慢，但加热至高温时则会剧烈燃烧，又如氢和氧化合成水的反应，在常温下几年都观察不到有反应发生，如果温度升高到 $500^\circ\text{C}$ 时，它们约需2小时才能完全化合，当温度升至 $600^\circ\text{C}$ 时，它们立即起反应，并发生猛烈的爆炸。可见温度对反应速度的影响是十分显著的。归纳许多实验结果，人们得出一个近似规律：对于一般的反应来说，在压力不变时，温度每升高 $10^\circ\text{C}$ ，反应速度大约增加2至4倍。前述 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 $\text{KI}$ 的反应，当温度升高 $10^\circ\text{C}$ 时，反应速度便成倍增加。

必须指出，要使某些反应加速，只能在一定范围内升高温度，如超出这个范围，有时就会改变反应的生成物，还有少数反应，当温度升高时，反应速度反而减慢。

### 四、催化剂对反应速度的影响

加热纯净的氯酸钾 $\text{KClO}_3$ ，使之分解产生氧气，需要很高的温度，而且分解的速度很

慢，如果在氯酸钾中加入少许 $MnO_2$ 粉末，就能够大大加快它的分解速度。合成氨工业中，一氧化碳变换反应： $(CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2)$ ；合成氨反应： $(N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3)$ 在铁和铬的氧化物存在时能加快进行。许多反应，因加入另一种物质或由于另一物质的存在而改变它的反应速度，这种现象称为催化作用。在化学反应中能显著地改变反应速度，但反应前后，它们的化学组成和数量保持不变的一类物质叫做催化剂。凡能加快反应速度的叫做正催化剂，减慢反应速度的叫做负催化剂，通常所说的催化剂都是正催化剂。

化学反应中也有一些不需要另加催化剂而能自发产生催化作用的反应。例如，硝酸经过吹入空气赶走其中的二氧化氮 $NO_2$ 后，于其中加入铜片，最初几乎看不见什么变化，但隔了不久，反应就很快地进行。又如含有过氧化氢 $(H_2O_2)$ 和硫酸的溶液中若滴入高锰酸钾 $(KMnO_4)$ 溶液数滴，最初几乎不发生显著反应，不久就越来越快，能使继续滴入的高锰酸钾溶液立即褪色。因为铜与硝酸反应产生的 $NO_2$ ：



高锰酸钾与过氧化氢反应产生的二价锰离子 $(MnSO_4)$ ：



就是各该反应的催化剂，最初阶段 $NO_2$ 和二价锰离子很少，所以反应进行得很慢，随着反应进行，它们的量逐渐增多，使反应加速。这种作用叫自动催化作用。

### 五、活化分子与活化能概念

为什么反应物浓度增加，温度升高和使用催化剂会加快反应速度呢？人们从气体间反应的大量实验结果，提出了活化分子的有效碰撞理论来说明这些因素对反应速度的影响。

化学反应产生的先决条件是反应物分子之间要互相接触，如果反应物分子不相碰，那就谈不上产生反应，但也不是反应物分子之间每一次碰撞都能发生反应。以气体间的反应来说，气体分子是以极大的速度在空间运动着，分子之间不断地相互碰撞，如果每次碰撞都可产生反应，那末，所有气体反应都将在瞬间完成。事实上各种气体反应的速度很不相同，有些反应的速度还是很慢的。这说明气体分子碰撞时，并不是每一次都能发生反应，在千万次的碰撞中，只有少数的分子在碰撞时能够发生反应。这种能发生反应的碰撞叫做有效碰撞。

产生有效碰撞的分子和其他分子具有的能量不同。在一定温度下，气体分子具有一定的平均能量，但并不是所有分子都具有这样的能量，实际上有的分子能量高些，有的分子能量低些。在许多分子中间，有很少一部分的分子具有比平均能量高得多的能量，它们碰撞时才可能起反应。这些分子叫活化分子。图 1—1 是一定温度下，分子能量的分布情况。 $E_{平均}$ 表示分子的平均能量， $E_0$ 是活化分子具有的最低能量，能量高于 $E_0$ 的分子能产生有效碰撞。活化分子具有的最低能量与分子的平均能量之差叫活化能。

不同的反应具有不同的活化能。反应的活化能越低，则在指定温度下，活化分子越多，反应速度就越快。

活化分子和活化能的概念可用来解释浓度、温度和催化剂对反应速度的影响。

对某一反应来说，一定温度下，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的总数成正比，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增多，这样也就使单位时间内有效碰撞

次数增加，因此反应速度加快。

温度升高，分子运动加快，分子间碰撞频率增加，因此，反应速度加快。根据理论计算，温度每升高 $10^{\circ}\text{C}$ ，碰撞频率增加2%左右，但实际上反应速度却成倍地增加。这是因为温度增加，不仅能使分子间碰撞频率增加，更重要的是由于某些正常分子获得能量成为活化分子，因而活化分子百分数增加了，大大加快了反应速度。

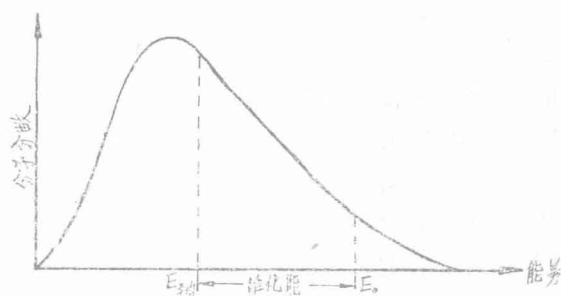


图 1—1 分子能量分布示意图

催化剂能加快反应速度的原因，是由于它降低了反应的活化能，因此，增加了活化分子的百分数，使反应速度大大加快。

以上讨论了外界因素对反应速度的影响，但在化工生产上，只考虑反应速度一方面是不够的，例如，在合成氨生产中，用一定的设备，在一定时间内要生产更多的氨，一方面要求氢和氮的反应速度加快，另一方面还要求氢和氮尽可能多地转化为氨，这就涉及到化学平衡的问题。

## 第 2 节 化学平衡

### 一、化学平衡的意义

在合成氨的生产中，当压力为300大气压、温度为 $500^{\circ}\text{C}$ 、 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 的体积比为1:3时， $\text{NH}_3$ 的最大合成率只能达到26.44%（实际生产中一般只达到15%）。为什么氮和氢不能完全化合为氨呢？这是因为氮和氢化合生成氨的同时，氨也可以分解为氮和氢。即：





这种在同一条件下，既能向一方进行，同时又能向反方向进行的反应，叫做可逆反应。为了表示反应的可逆性，在化学方程式中用两个方向相反的箭头代替等号，例如以上反应可以写成：



习惯上把从左到右进行的反应叫正反应，从右到左进行的反应叫逆反应。

从物质运动的矛盾斗争的绝对性来看，可逆性是化学反应的共性，在化学反应中这种两方面对立进行的倾向都是存在的。但在不少的反应中，在同一条件下，某一倾向占主要地位，另一倾向很不明显，这种反应则认为不可逆的。例如氯酸钾在二氧化锰催化下分解为氯化钾和氧气的反应



是进行得很完全的。又如强酸和强碱的中和反应：



硝酸银和硫化氢生成硫化银沉淀的反应：



都可以认为是单方向进行的反应。因此，我们只把在同一条件下正、逆两个方向进行都较明显的反应看作可逆反应。

可逆反应中，正、逆反应是一对矛盾，在同一条件下 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 化合成 $\text{NH}_3$ ， $\text{NH}_3$ 又分解为 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ ，这是两个互相排斥，互相斗争，而又互相联系、互相转化的对立的过程。在密闭的反应器中，在一定条件下，当 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 化合反应一开始，这对矛盾就产生了。反应开始时，由于 $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 的浓度大，正反应速度最大。随着反应的进行， $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 的浓度逐渐减小，正反应速度也渐渐减慢。同时，在 $\text{NH}_3$ 生成的一瞬间起，逆反应也就开始了，但由于这时 $\text{NH}_3$ 的浓度还很小，逆反应速度很慢，但随着反应的进行， $\text{NH}_3$ 的浓度渐增，逆反应速度也逐渐加快。这样，经过一段时间，正反应速度与逆反应速度最后趋于相等。对立倾向的矛盾斗争至此处于暂时的平衡，反应物与产物的量（也就是它们的浓度）保持不变，这种状态化学上称为平衡状态。

虽然一个反应达到平衡的标志是反应物和产物各自的浓度不再改变，但这只是相对的和暂时的现象，平衡总是要向不平衡过渡的。因此化学平衡的建立和保持是有条件的，当反应在一定条件下处于平衡的状态时，尽管反应物和产物的浓度保持恒定，但这时正、逆两个方向的反应仍然不停地进行，反应并没有停止，而是处于一种动的平衡状态中，一旦条件发生变化，暂时的平衡状态就被破坏。由于化学平衡的这种相对性和暂时性，在化工生产中就得到了很重要的应用，在合成氨反应中，氮和氢在催化剂附近不断地趋近于在该条件下生成氨的平衡，又由于新的原料气不断进入，和 $\text{NH}_3$ 与未反应的氮、氢一起离开催化剂，平衡被打破。这种不断趋近又不断打破的过程，就是氮、氢原料气不断转化为氨的过程。我们可以用暂时存在的平衡状态来衡量一个可逆反应在一定条件下所能达到的最大限度，同时也可以利用可逆反应某一实际状态与平衡状态之间的差距来衡量反应物转化为生成物的能力，以此来选择生产条件及进行工艺设计。这就是研究化学平衡的意义。

毛主席教导说：“无论什么矛盾，矛盾的诸方面，其发展是不平衡的。有时候似乎势均力敌，然而这只是暂时的和相对的情形，基本的形态则是不平衡。”这是指导我们辩证地认识事物运动和矛盾斗争的伟大思想，具有重要的实践与理论意义。唯心论者颠倒事物运动发展的规律，把暂时的相对的平衡状态看成是物质运动的绝对规律，这是十分错误的。

化学反应在平衡状态下，有多少反应物转变为产物，可以根据平衡常数进行计算。

## 二、平衡常数

一氧化碳变换反应： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  是一个可逆反应。实验证明，尽管反应物  $\text{CO}$  和  $\text{H}_2\text{O}$  蒸气的原始浓度不同，但在一定温度下，当反应达到平衡时，各物质浓度之间有一确定关系。例如在  $500^\circ\text{C}$  时，实验测得如下结果：

原始浓度 (体积%)		平衡浓度 (体积%)				$\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}$	$\frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$
CO	H <sub>2</sub> O	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>		
10.1	89.9	0.7	80.5	9.4	9.4	1.58	
49.1	50.9	21.2	23.0	27.9	27.9	1.60	
70.3	29.7	47.6	6.8	22.8	22.8	1.61	

可以看出，当反应达到平衡时， $\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \frac{[\text{H}_2]}{[\text{H}_2\text{O}]}$  的比值是一个常数。即生成物各浓度乘积与反应物各浓度乘积之比是一个常数。这种关系对一切可逆反应都是适用的。

对于一般的可逆反应：



当达到平衡时：

$$\frac{[\text{C}]^p [\text{D}]^q}{[\text{A}]^m [\text{B}]^n} = K_c$$

$K_c$  称为平衡常数，整个式子称为平衡常数式。上面这个平衡常数是以平衡时反应物和生成物的浓度表示的，因此叫浓度平衡常数，以  $K_c$  表示。例如对于合成氨的反应，当平衡达到时，就有下列关系：

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = K_c$$

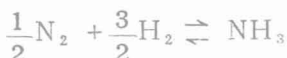
对于气体间的可逆反应，则由于一定温度下，气体的压力与浓度成正比，因此平衡常数式中的平衡浓度可用平衡时各种气体的分压  $p$  来代替，此时的平衡常数以  $K_p$  表示，例如对前述的一般反应，如果 A、B、C、D 四种物质都是气体，则：

$$\frac{p_c^p \cdot p_d^q}{p_a^m \cdot p_b^n} = K_p$$

对于合成氨反应如用反应式  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  表示，平衡常数  $K_p$  就可表示如下：

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

但是要注意，有时合成氨反应也可用反应式



表示，这时，平衡常数 $K'_p$ 为：

$$K'_p = \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{N}_2}^{1/2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2}}$$

显然， $K_p = K_p'^2$

上两式中 $p_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}$ 分别表示平衡时，反应混合物中 $\text{NH}_3$ ， $\text{N}_2$ ， $\text{H}_2$ 三种气体的分压。在进行计算时，上述两个式子都可使用，但须注意使用各自的平衡常数。

化学平衡常数的数值由反应物的本性决定，同时也是一个与温度有关的数值，它随温度而变化。例如 $\text{SO}_2$ 转化为 $\text{SO}_3$ 的反应： $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3$ ，平衡常数 $K_p$ 在 $400^\circ\text{C}$ 时为442.4，温度升至 $600^\circ\text{C}$ 时， $K_p$ 等于9.37。压力对平衡常数的影响，在低压时很小，但高压下有明显的影响。例如合成氨的反应在 $450^\circ\text{C}$ ，1000大气压时的平衡常数约是10大气压时的2倍。反应物浓度的改变不影响平衡常数的数值。

平衡常数愈大，表示化学反应达到平衡时生成物与反应物浓度的比值愈大，也就是反应完成的程度愈大，物质的转化率也愈大。平衡常数愈小，则反应完成的程度愈小，物质的转化率也愈小。利用平衡常数，在工业生产上可以根据原料的组成算出产物的平衡组成，即算出原料转化为产物的最大限度，从而判断生产过程的效率。

平衡常数一般可以由实验测定平衡时反应物和生成物的浓度而求得。根据一定温度下的平衡常数，可以计算这一可逆反应进行的程度，下面举例说明。

【例1】一氧化碳变换反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ ，在 $500^\circ\text{C}$ 时，平衡常数 $K_c = 9$ ，如果反应开始时 $\text{CO}$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 的浓度都是0.02克分子/升，计算在这条件下 $\text{CO}$ 的转化率最大能够达到多少？

解：因为可逆反应达到平衡时， $\text{CO}$ 的转化率最大，因此只要求得反应达到平衡时有多少克分子 $\text{CO}$ 转化成 $\text{CO}_2$ ，即为最大转化率。

设反应达到平衡时每升有 $X$ 克分子 $\text{CO}$ 已反应掉，根据反应方程式和已知条件，可以得出下列关系：

	$\text{CO} +$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$	$\text{CO}_2 +$	$\text{H}_2$
起始浓度 (克分子/升)	0.02	0.02	0	0
平衡浓度 (克分子/升)	$0.02 - X$	$0.02 - X$	$X$	$X$

根据平衡关系：

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

$$\frac{X^2}{(0.02 - X)(0.02 - X)} = 9$$

$$X = 0.015 \text{ 克分子/升}$$

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{反应物消耗浓度}}{\text{反应物起始浓度}} \times 100\%$$

$$= \frac{0.015}{0.02} \times 100\% = 75\%$$

〔例2〕酒精〔学名叫乙醇（ $C_2H_5OH$ ）〕和醋酸〔学名叫乙酸（ $CH_3COOH$ ）〕反应生成乙酸乙酯和水：



100℃时，3克分子酒精和3克分子醋酸起反应达到平衡时测得转化率为66.7%，求平衡时反应物和生成物的浓度及 $K_c$ 。

解：设反应物的总体积为V升， $C_2H_5OH$ 与 $CH_3COOH$ 的起始浓度为3克分子/V升，

$$\text{平衡时：} [C_2H_5OH] = 3(1 - 66.7\%) \text{ 克分子/V升}$$

$$= 1 \text{ 克分子/V升}$$

$$[CH_3COOH] = 3(1 - 66.7\%) \text{ 克分子/V升}$$

$$= 1 \text{ 克分子/V升}$$

根据反应方程式，1克分子 $C_2H_5OH$ 与1克分子 $CH_3COOH$ 反应，生成1克分子 $CH_3COOC_2H_5$ 和1克分子 $H_2O$ ，所以平衡时：

$$[CH_3COOC_2H_5] = 3 \text{ 克分子/V升} \times 66.7\%$$

$$= 2 \text{ 克分子/V升} \quad (\text{也等于} [H_2O])$$

代入平衡常数式：

$$K_c = \frac{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]}{[C_2H_5OH][CH_3COOH]}$$

$$= \frac{2 \text{ 克分子/V升} \times 2 \text{ 克分子/V升}}{1 \text{ 克分子/V升} \times 1 \text{ 克分子/V升}} = 4$$

### 三、平衡移动原理及影响平衡的因素

从〔例1〕的计算知道CO变换反应在500℃时变换率（即转化率）为75%，这个数值表示CO变换反应进行的程度，也表示该平衡的一定状态，或者称为这个反应的平衡点。在一定的条件下，每个暂时的平衡状态都有一个平衡点。当条件改变，平衡受到破坏时，在一定时间之后，平衡状态就从一个平衡点转变为另一个平衡点，这个变化过程叫做平衡的移动。

“一切平衡都只是相对的和暂时的。”平衡的移动趋势是绝对的，平衡总是要转化为不平衡。影响化学平衡移动的因素主要有浓度、温度和压力；下面分别讨论。

#### 1. 浓度对平衡的影响。

合成氨的反应  $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ ，在一定温度和压力下达到平衡时，正反应速度 $V_{正}$ 必等于逆反应速度 $V_{逆}$ 。在温度和体积不变的情况下，向平衡体系中增加 $H_2$ 或 $N_2$ 的浓度，根据质量作用定律，正反应速度必定超过逆反应速度，因而平衡状态遭到破坏，反应即向右进行。与此同时， $NH_3$ 的浓度即增高，随着 $NH_3$ 浓度的增高，逆反应速度开始增大，而正反应的速度随着 $N_2$ 、 $H_2$ 被消耗而逐渐减小，最后 $V_{正}$ 又等于 $V_{逆}$ 。这时反应又达到一个新的

平衡状态。但这个新的平衡已和前一个平衡不同了，平衡物的组成发生了变化，即平衡点发生了改变。不过，由于这时温度没有改变，所以平衡常数不会发生变化。

下面通过计算来看浓度对平衡的影响。

〔例3〕在例1题中，温度保持不变，使CO变换反应开始时H<sub>2</sub>O蒸气的浓度增大4倍，即[H<sub>2</sub>O] = 0.08克分子/升，[CO]不变，仍为0.02克分子/升，问在此条件下CO的变换率（转化率）是多少？

解：设反应达到平衡时CO反应掉y克分子/升，根据反应方程式可得：

	CO	+	H <sub>2</sub> O	⇌	CO <sub>2</sub>	+	H <sub>2</sub>	
起始浓度（克分子/升）	0.02		0.08		0		0	
平衡浓度（克分子/升）	0.02 - y		0.08 - y		y		y	

根据平衡常数式：

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

因为温度未变，平衡常数K<sub>c</sub>仍为9，所以

$$\frac{y^2}{(0.02-y)(0.08-y)} = 9$$

解上述方程得：

$$y = 0.0193 \text{ 克分子/升}$$

CO的转化率为  $\frac{0.0193}{0.02} \times 100\% = 96.5\%$

从以上计算看出，当反应物之一的水蒸气浓度增加4倍后，CO的最大变换率（即平衡时的变换率）从75%提高到96.5%，说明反应物浓度增高，平衡向生成物方向移动。

对于任何一个可逆反应，提高某一反应物的浓度，或减少生成物的浓度，都能使平衡向着增加生成物浓度的方向移动。在化工生产上，为了使较贵重的原料充分利用，而常常让价廉的原料使用过量。如上述CO变换反应中通入过量的水蒸汽，氨氧化制硝酸的反应中通入过量的空气，都是应用浓度对平衡发生影响的原理。

## 2. 压力对化学平衡的影响：

压力的变化对液态反应和固态反应影响不大；对反应前后克分子总数不变的气体反应没有影响；对反应前后克分子总数发生变化的气体反应有影响。

合成氨工业中的变换反应：



这个气体反应在反应前后克分子数不变。假设在一定温度下达到平衡，平衡时各气体的分压力分别为p<sub>CO</sub>、p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>、p<sub>CO<sub>2</sub></sub>、p<sub>H<sub>2</sub></sub>、则

$$\frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = K_p$$

当总压力增加一倍时，各气体的分压力增高为2p<sub>CO</sub>、2p<sub>H<sub>2</sub>O</sub>、2p<sub>CO<sub>2</sub></sub>、2p<sub>H<sub>2</sub></sub>，此时

$$\frac{2p_{\text{CO}_2} \cdot 2p_{\text{H}_2}}{2p_{\text{CO}} \cdot 2p_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{4(p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2})}{4(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})} = K_p$$

对这类反应前后气体克分子数不变的反应，压力成倍增加时，浓度也成倍增加，但生成物浓度乘积和反应物浓度乘积之比总是等于常数 $K_p$ 。所以平衡状态未变。实验结果表明，改变压力对它的平衡状态没有影响。但实际生产中常采用加压的条件，以增加反应物浓度，因而可以加快反应速度，促使反应尽快达到平衡，提高设备利用能力。

合成氨的反应则与以上反应不同，反应前后，气体克分子数发生了变化，压力的改变将影响平衡状态。



设平衡时各气体的分压为 $p_{\text{N}_2}$ 、 $p_{\text{H}_2}$ 、 $p_{\text{NH}_3}$ ，则

$$\frac{p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} = K_p$$

当压力增加一倍时，各组分的分压增高为 $2 p_{\text{N}_2}$ 、 $2 p_{\text{H}_2}$ 、 $2 p_{\text{NH}_3}$ ，于是

$$\frac{(2 p_{\text{NH}_3})^2}{(2 p_{\text{N}_2}) (2 p_{\text{H}_2})^3} = \frac{4 p_{\text{NH}_3}^2}{16 (p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3)} = \frac{p_{\text{NH}_3}^2}{4 (p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3)} < K_p$$

说明压力增加一倍时，在质量作用定律的计算式中，由于分子和分母的方次不同而使浓度乘积之比小于 $K_p$ 。于是平衡就要向右移动，即向分子数减小的方向移动，以增加 $\text{NH}_3$ 的浓度（即增加 $p_{\text{NH}_3}$ ）和减小 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 的浓度（即减小 $p_{\text{N}_2}$ 与 $p_{\text{H}_2}$ ）。

当压力减小一半时，各组分的分压减小为 $\frac{p_{\text{N}_2}}{2}$ 、 $\frac{p_{\text{H}_2}}{2}$ 、 $\frac{p_{\text{NH}_3}}{2}$ ，于是

$$\frac{(\frac{p_{\text{NH}_3}}{2})^2}{(\frac{p_{\text{N}_2}}{2}) \cdot (\frac{p_{\text{H}_2}}{2})^3} = \frac{16 p_{\text{NH}_3}^2}{4 (p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3)} = \frac{4 p_{\text{NH}_3}^2}{p_{\text{N}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^3} > K_p$$

说明压力减小一半时，根据计算，生成物与反应物浓度乘积之比大于 $K_p$ 。于是平衡就要向左移动，即向分子数增大方向移动，以减小 $\text{NH}_3$ 的浓度和增加 $\text{N}_2$ 与 $\text{H}_2$ 的浓度。

总之，压力变化只是对那些反应前后分子数目有变化的气体反应有影响。在恒温下，增大压力平衡向分子数目减少的方向移动，减小压力平衡向分子数目增加的方向移动。

由于在气体反应中，改变总压力实际上是改变反应物质（包括正、逆反应）的浓度，因此改变压力有时虽可以破坏平衡，但平衡常数 $K_p$ 不受影响。

### 3. 温度对化学平衡的影响

在认识温度对化学平衡的影响之前先要知道什么是放热反应，什么是吸热反应。

随着化学反应的进行，必定发生放热或吸热的现象，例如：



这就是说1克分子 $\text{N}_2$ 和3克分子 $\text{H}_2$ 起反应生成2克分子 $\text{NH}_3$ ，同时放出22千卡热量，而1克分子 $\text{N}_2$ 和1克分子 $\text{O}_2$ 化合成2克分子 $\text{NO}$ ，同时吸收43.2千卡热量，反应(1)是放热反应，反应(2)是吸热反应。不同的反应放出或吸收的热量不同。对于可逆反应来说，如果正反应是放热反应，则逆反应必定是吸热反应，而且放出的热量和吸收的热量必定相等，例如



实验测定证明，温度的改变会造成平衡常数K值的变化，对于放热或吸热反应，温度对K值的影响不同。对于放热反应来说，温度升高，平衡常数K减小，（例如实验测得合成氨反应在200℃时， $K_p = 0.912$ ；500℃时 $K_p = 0.00498$ ）。反之，温度降低，平衡常数K增大。对于吸热反应，则温度升高，平衡常数K增大，温度降低，平衡常数K减小。K值的变化，必将引起化学平衡的移动。

以合成氨的反应来看，它是一个放热反应：



在一定温度下达到平衡时，有下列关系：

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} = K$$

当温度升高时，K值减小为K'， $K' < K$ ，也就是说此时

$$\frac{[\text{NH}_3]^2}{[\text{N}_2] [\text{H}_2]^3} > K'$$

平衡就不能维持，这时必须使 $[\text{NH}_3]$ 减小， $[\text{N}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 增加，当 $[\text{NH}_3]$ 减小为 $[\text{NH}_3]'$ ， $[\text{N}_2]$ 、 $[\text{H}_2]$ 增加为 $[\text{N}_2]'$ 、 $[\text{H}_2]'$ ，达到

$$\frac{[\text{NH}_3]'^2}{[\text{N}_2]' [\text{H}_2]'^3} = K'$$

就可建立新的条件下的平衡状态，这时，平衡已经向左（即吸热反应方向）移动。这就说明在压力不变的情况下，提高温度，平衡将向吸热反应的方向移动；反之，降低温度，平衡向放热反应的方向移动。

虽然温度、浓度和压力都能使化学平衡发生移动，但温度的影响却与浓度和压力有所不同。浓度和压力并不改变平衡常数，而温度却使平衡常数发生了改变，由此引起平衡发生移动。

催化剂虽然能改变化学反应的速度，但它同等程度地改变了正反应和逆反应的速度，因此，催化剂不能使平衡发生移动。对于一个确定的可逆反应，不管有无催化剂存在，在一定的条件下，所达到的平衡状态，即平衡点是一定的。催化剂的作用仅在于使反应提前到达平衡。

综上所述，一切平衡都只是相对的和暂时的，化学平衡只是在一定条件（浓度、温度和压力）下暂时存在，条件稍有改变，旧的平衡遭破坏而向新的平衡状态转化。总结许多物理、化学现象，人们概括出如下规律：如果改变平衡状态的条件，那末平衡将向减少这种变化的方向移动。例如：

（1）增加反应物浓度，化学平衡向由反应物转化为生成物的方向移动；

（2）增大压力，对气体反应来说，即增加单位体积内气体分子数，平衡向减少分子数的方向移动；

（3）升高温度，即增加热量，平衡向吸热反应方向移动。

这条规律叫平衡移动原理。（也叫勒·夏特列原理或吕·查德理原理）。

关于外界条件对于反应速度和化学平衡的影响，综合归纳于表 2—1。

表 1—1 外界条件对化学反应速度与化学平衡的影响

条件的变化	反应速度	化学平衡	平衡常数
恒温恒压下增加反应物浓度	加 快	向生成物方向移	不 变
恒温下增加压力(气体反应)	加 快	向克分子数减少方向移	不 变
恒压恒浓度下升高温度	加 快	向吸热方向移	变
恒温恒压恒浓度下加催化剂	加 快	不 变	不 变

必须指出，平衡移动原理只适用已经建立平衡的反应，对于没有达到平衡的反应，就不能应用这个原则。例如氢气和氧气在高温时化合成水蒸气的反应是一个放热反应，但在室温下，氢气和氧气几乎不发生反应，氢气、氧气和水蒸气之间，没有平衡存在，因此，我们就不能认为降低温度可以使更多的氢气和氧气化合成水蒸气。物质在水中溶解，常常伴随着热量的吸收或放出，例如将NaOH放入水中有大量热量放出，由于NaOH在溶解这一段过程中反应并没有达到平衡，所以也不可以认为NaOH的溶解度随温度上升而减少。

通过前面的学习，我们懂得了化学反应速度和化学平衡的规律。毛主席教导我们：“马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。”掌握了化学反应速度与化学平衡的规律，为的是运用这些规律解决生产实际问题，例如使化工生产中的反应尽量进行得更完全，以及在生产中如何使反应加速，这两者对于提高生产率都是十分重要的。由于化学反应速度与化学平衡是互相密切联系的，因此必须综合考虑速度与平衡两方面的因素来选择最适宜的生产条件。例如对合成氨反应： $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3 + 22 \text{千卡}$ ，降低温度，平衡向右移动，有利于增加氨的合成率，但是温度降低后，反应速度很慢，单位时间内氨的合成率就很低，使生产效率降低，因此在实际生产中合成氨的反应需要在较高的温度下进行，并使用催化剂加速反应，使反应尽快趋于平衡，达到最大合成率。

### 习 题

1. 怎样表示化学反应的速度？为什么说反应速度应该是指某一瞬间的速度？
2. 什么叫质量作用定律？运用这个定律时应注意什么？
3. 用生产或生活实例说明化学反应速度和温度的关系，并加以解释。
4. 反应速度常数  $k$  的大小表示什么含义？它的数值与反应时的温度、浓度有什么关系？
5. 什么叫催化剂？它在化工生产中有什么重要意义？
6. 配平下列化学方程式，并写出它们的平衡常数表示式
  - 1)  $SO_2 + O_2 \rightleftharpoons SO_3$
  - 2)  $NH_3 + O_2 \rightleftharpoons NO + H_2O$





比较3)与4)的平衡常数有何关系。

7. 下列反应  $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$  在一定温度下达到平衡时各物质浓度分别为:

$$[\text{N}_2] = 3 \text{克分子/升}, [\text{H}_2] = 8 \text{克分子/升}, [\text{NH}_3] = 4 \text{克分子/升}.$$

求该温度下平衡常数 $K_c$ 及 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 的起始浓度。

8. 化学平衡发生移动, 其平衡常数是否一定随着改变? 化学平衡的平衡常数发生改变, 平衡是否一定发生移动?

9. 在 $460^\circ\text{C}$ , CO变换反应:



的平衡常数 $K = 6.8$ , 若CO和 $\text{H}_2\text{O}$ 的起始浓度分别为2克分子/升, 达到平衡时 $\text{H}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 的浓度各是多少? CO的转化率是多少?

若在上述平衡体系中又加入1.2克分子/升的水蒸气( $\text{H}_2\text{O}$ ), 则再达平衡时, $\text{H}_2$ 与 $\text{CO}_2$ 的浓度各是多少? CO的转化率是多少?

11. 在转炉炼钢的过程中, 进行着脱硫反应(即把FeS中的硫去掉)。已知在 $1600^\circ\text{C}$ 时下面三个脱硫反应的平衡常数如下:



试从平衡常数 $K_c$ 值的大小, 推测那种氧化物(指CaO等)的脱硫能力最强, 那种最弱。

12. 下列反应:



达到平衡时, (1) 在恒温下加压, 对平衡有什么影响? 对哪个平衡体系的影响大些? (2) 在恒压下加热, 对平衡有什么影响? 对哪个平衡体系的影响大些?

13. 五氯化磷在高温下的分解反应式如下:



在1大气压,  $200^\circ\text{C}$ 时 $\text{PCl}_5$ 的分解率为48.5%, 在1大气压 $300^\circ\text{C}$ 时 $\text{PCl}_5$ 的分解率为97%。

问(1)  $\text{PCl}_5$ 的分解反应是吸热的还是放热的? (2) 在 $200^\circ\text{C}$ 时增加压力, 对 $\text{PCl}_5$ 的分解有何影响?