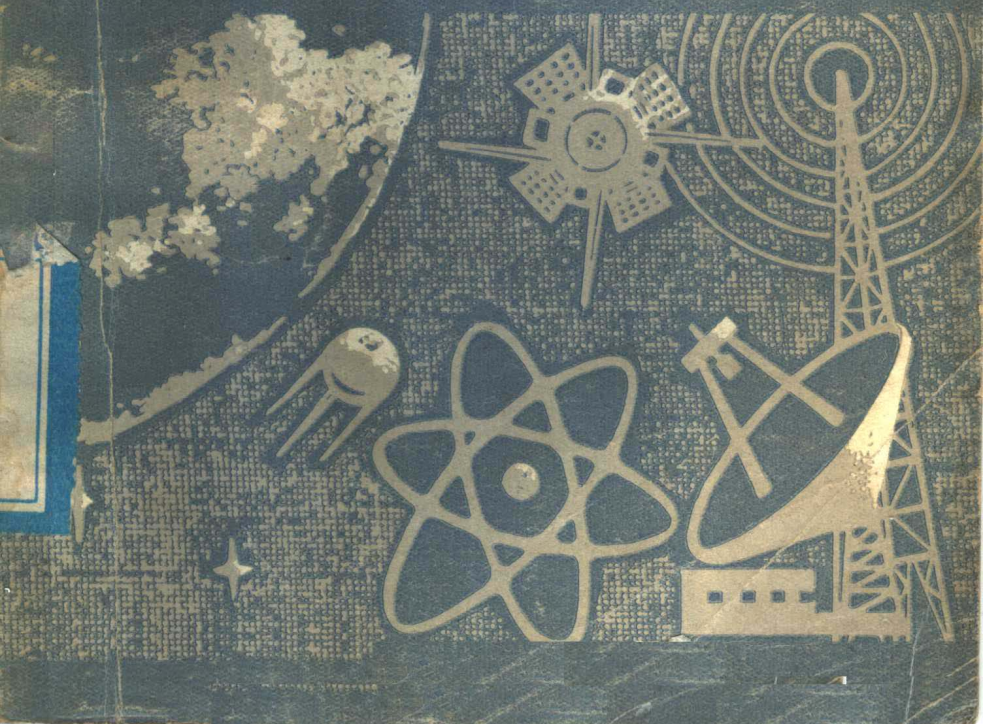


化学基础知识与题解

华瑞先 编著

(三)



化学基础知识与题解

(三)

华瑞先 编著

*

安徽人民出版社出版

安徽省新华书店发行

宿县地区印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/32 印张 8 字数 129,000

1979年3月第1版 1979年3月第1次印刷

印数 1—200,000

统一书号 13102·36 定价 0.49元

出版说明

为帮助中学生和知识青年自学化学，兹由华瑞先（合肥二中化学教师孙玉华、费瑞卿、曹占先）编写了《化学基础知识与题解》一书。书中对化学基本概念作了通俗说明，对重点和较疑难问题作了简要阐述，对有关化学实验和数据分别画了图表，每章后面还选作了较多的习题解答（包括近年来部分高考化学试题解答），目的是便于读者自学，帮助读者更好地掌握化学基础知识和化学计算的基本技能。

作者在编写过程中，参考了上海师大、上海化工学院、南京大学、武汉大学化学系等十多个单位编写的有关化学书籍，并注意结合中学化学教学过程中的实际体会。但由于化学学科在飞速发展，教材内容在不断更新和深化，因而本书所介绍的化学基础知识，在内容上还不能适应形势发展的需要，缺点、错误在所难免，欢迎广大读者批评指正。

本书共十四章，篇幅较多，为便于装订，及时供应读者，现分四册出版，特此说明。

目 录

第八章	化学反应速度与化学平衡	421
第一节	化学反应速度	421
第二节	化学平衡	428
第三节	影响化学平衡移动的因素	434
第四节	合成氨的原理和工业制法	442
第五节	硝 酸	447
	习题解答(八)	450
第九章	电离学说	464
第一节	电解质的电离	464
第二节	电离学说	468
第三节	电离度	470
第四节	电离常数	474
第五节	氢氧化物的电离	477
第六节	离子平衡移动 缓冲溶液	480
第七节	离子反应 离子方程式	484
第八节	离子互换反应	486
第九节	水的电离	488
第十节	盐的水解	491
第十一节	电解 电镀	498
第十二节	硬水及其软化	500

	习题解答(九)	503
第十章	碳和硅	519
	第一节 碳 碳的同素异性体	519
	第二节 碳的化学性质	522
	第三节 碳的氧化物	525
	第四节 碳酸和碳酸盐	530
	第五节 硅和硅的制取	533
	第六节 硅的化合物及硅酸盐工业	536
	第七节 土 壤	542
	第八节 分子筛	545
	习题解答(十)	547
第十一章	金属总论	559
	第一节 金属的结构和物理性质	559
	第二节 金属的化学性质	565
	第三节 金属的锈蚀和防护	569
	第四节 化学电源	574
	第五节 合 金	579
	第六节 金属冶炼的一般方法	581
	习题解答(十一)	587

第八章 化学反应速度与化学平衡

当我们按照化学反应来制取某种物质时，必须了解并设法控制反应进行的速度。同时要掌握这个反应在一定条件下能够进行到底的限度，以便尽可能地增加产量和更充分地利用原料。在化工生产中，为了提高产量和降低成本，需要考虑各种条件和因素。如在合成氨的生产中，就要解决两个主要问题，一个是如何加快氮气和氢气化合成氨的反应，这就涉及到化学反应速度的问题，另一个是如何提高氨的生产率，这就涉及到化学平衡的问题。化学反应速度和化学平衡这两个问题，对理论研究、生产实践，都有其极为重要的意义。

第一节 化学反应速度

一、化学反应速度的表示法

各种化学变化的快慢不同，有的反应进行得很快，几乎一瞬间就能完成，例如，爆炸、酸碱中和。有的反应进行得很慢，例如，在常温下，氢氧化合成水，两者反应慢到不能觉察。又如地层里煤的形成，岩石风化，需要几百年、几千年才能完成。所以各种反应进行的速度极不相同。

化学反应速度常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加的数量来表示。

浓度单位用摩尔/升(克分子/升)表示(即1升体积内含有物质的克分子数来表示)。

时间单位则按具体反应速度的快慢,可用秒或分来表示(也可用小时表示)。

如:在 $A \rightarrow B$ 的反应中,反应物A,在某一瞬间,它的浓度是2克分子/升,经过1分钟后,变为1.8克分子/升了。则在1分钟内浓度的改变为0.2克分子/升,而生成物B增加了0.2克分子/升,即反应速度等于0.2克分子/升·分。

反应速度可用反应物浓度在单位时间内的减少量来表示,也可以用反应后生成物浓度的增加量来表示。

例如: N_2 和 H_2 合成 NH_3 的反应

	N_2	+	$3H_2$	$\rightleftharpoons$	$2NH_3$
开始时浓度(M)	1		3		0
(即反应前)					
一秒钟后浓度(M)	0.9		2.7		0.2
则一秒钟内浓度的变化	$1 - 0.9$		$3 - 2.7$		0.2
	$= 0.1$		$= 0.3$		

即反应中每消耗掉0.1克分子的 N_2 同时,必消耗0.3克分子的 H_2 ,生成0.2克分子的 NH_3 ,因此 N_2 和 H_2 相互反应的速度也可用 $V_{NH_3} = 0.2$ 克分子/升·秒来表示。但必须要标明是采用哪一种物质浓度来表示的,这样才不会混淆。

二、影响化学反应速度的主要因素

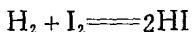
每一反应速度首先决定于反应物的性质。例如:氟和氢合成氟化氢时,在低温下也会爆炸。而溴与氢的反应,在常温下却不能觉察。这种差别是由反应物的本性不同所决定的。

此外，反应速度还受反应进行时各种条件的影响。其中最主要的有浓度，温度，催化剂等。

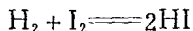
1. 反应物浓度对反应速度的影响——质量作用定律

在一定温度条件下，物质在空气中和在纯氧中燃烧时，剧烈程度是不相同的，在纯氧气中燃烧得很剧烈，因为在纯氧中，氧的浓度较大，而在空气中，氧的浓度仅为21%左右。由此可看出，反应物质的浓度越大，反应速度越快。

现在以在一定温度下，在一定体积的容器中，氢和碘蒸气两种气体的反应为例，来说明浓度与反应速度的关系：



实验证明，如果 H_2 的浓度增加到原来的2倍，那么反应速度就增加到原来的2倍，若 H_2 的浓度增加到原来的4倍， I_2 的浓度同时增加到原来的2倍，那么这时反应速度就增加到原来的8倍，其余依次类推。由此可见，反应物浓度与反应速度之间存在一定的定量关系。即在其它条件不变的情况下(如温度一定)，化学反应速度和各反应物浓度的乘积成正比，这个重要结论叫做质量作用定律。



设 V 表示反应速度。

$[\text{H}_2]$ 和 $[\text{I}_2]$ 分别表示氢和碘的浓度。

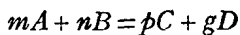
质量作用定律可用数学式表示

$$V \propto [\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2] \quad (\propto \text{表示正比符号})$$

$$V = k[\text{H}_2] \cdot [\text{I}_2]$$

式中 k 是比例系数，叫反应速度常数。这个常数由反应物本性决定。不同物质的反应， k 值不同。 k 值随温度而变化，而与浓度无关。反应的 k 值越大，说明反应越易进行。

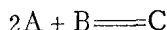
对于一般的反应，如



$$V = k[A]^m \cdot [B]^n$$

在反应速度方程式中，参加反应的每个反应物浓度的指数 m 、 n ，即是化学方程式中该反应物分子式前的系数（分子数）。

例如，将下面反应的气体混和物压缩，使体积减少一半时反应速度怎样改变？



设体积改变前： $[A] = a$ ， $[B] = b$ ， $V_1 = k \cdot a^2 b$ ，

体积改变后，浓度就增大 1 倍

$$[A] = 2a, [B] = 2b, V_2 = k \cdot (2a)^2 (2b) = 8ka^2b$$

可见，体积减少一半时，反应速度增大到原来的 8 倍。

2. 温度对反应速度的影响

由实验测出： $H_2 + O_2 \rightarrow H_2O$

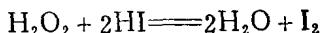
在 400°C 时，氢和氧完全化合需 80 天；

在 500°C 时，需 2 小时；

在 600°C 时，即发生爆炸反应，也就是瞬间的反应。

一般说来，大多数化学反应都随着温度的升高而反应速度增大。归纳许多实验结果，可以得出近似规律：在压力不变下，每升高 10°C ，反应速度约加快一倍左右，但也有 2 倍或 3 倍，甚至增加几十倍。

例如：在下列反应中：



如果以 0°C 时的反应速度作为标准：

温度 $^{\circ}\text{C}$	0	10	20	30	40	50
反应速度	1.00	2.08	4.32	8.38	16.19	39.95

可见，温度每升高 10°C ，其反应速度增加原来的 2 倍，温度升高 20°C ，反应速度增加到原来的 4 倍(2^2)，温度升高 30°C ，反应速度增加到原来的 8 倍(2^3)。但是对不同反应来说，由于反应本质不同，温度影响是有很大差异的。

下面让我们来讨论，浓度和温度对反应速度影响的原因：

(1) 有效碰撞：发生化学反应的先决条件是，反应物分子间要互相碰撞，但是分子间的碰撞并不是都能发生反应的。只有极少数能量比较高的分子才能在碰撞时发生反应，其它分子在碰撞之后立即分开，并不发生反应。

这种具有足够大的能量，碰撞时能发生反应的分子称为活化分子。活化分子能够发生反应的碰撞称为有效碰撞，而那些碰撞时并不发生反应的分子称为非活化分子或普通分子。活化分子有效碰撞是发生化学反应的必要条件。

因此，当反应物的浓度越大，单位体积内活化分子数也就相应地增多，这样就能使单位时间内所发生的有效碰撞的次数增加，反应速度也就加快了。

(2) 活化能：活化分子与非活化分子的区别，仅在于所具有的能量不同；活化分子具有的能量较大，非活化分子具有的能量较小。只要改变它们的能量，就可以使它们转化。

当我们对普通分子提供能量(如加热或通电)，达到活化分子所必需的最低能量时，就变成了活化分子。这种由普通分子转化成活化分子的过程，称为活化。使具有平均能量的分子活化所必须的最低能量，称为活化能。

普通分子转化为活化分子的过程可用下式表示：

普通分子 + 活化能 $\xrightarrow{\text{活化}}$ 活化分子

反之，当我们降低活化分子的能量时，就可以使活化分子转化为普通分子。

活化分子 $\xrightarrow{\text{去活化}}$ 普通分子 + 活化能

例如，氢与碘反应的活化能为40千卡/克分子，即 H_2 与 I_2 碰撞产生一个克分子的 HI 时，必须具有的相互碰撞的最低能量为40千卡。

由此不难看出，温度升高，意味着对体系中的分子提供能量，使活化分子数目增加，也就是使活化分子百分率增大。而反应速度是与活化分子的百分率成正比的，因此随着温度升高，反应就加快了。

反应活化能的大小，对反应速度的影响很大。在同一温度时，一个反应的活化能越大，则具有这样大的活化能的分子越少反应速度越慢；反之，反应的活化能越小，活化分子的百分率越大，它的反应速度也就越快。不同的反应具有不同的活化能。因此具有不同的反应速度。

总之，增加浓度实质上是按比例地增加有效碰撞的机会。当温度一定时，增加反应物浓度，那么分子总数就增加，分子相互碰撞的机会也增加，因此有效碰撞的机会也按比例地增加，反应速度就随之而加快。

增加温度实质上是增加分子相互碰撞的动能。温度对反应活化能的影响很小，所以升高温度，并不能改变反应活化能，而能增加反应速度。因为当温度升高，一方面分子运动加快，有效碰撞机会有所增加，反应速度就快。另一方面由于外界提供能量，使分子相互碰撞的动能增加，分子有效碰

撞的机会也就加大，反应速度就加快。

怎样才能改变反应活化能而使反应速度改变呢？催化剂在这方面发挥了作用。

3. 催化剂对反应速度的影响

催化剂就是能够改变化学反应速度而其本身在反应前后，不论在化学组成上和质量上均不发生变化的物质。催化剂又叫能媒。在催化剂的影响下，使反应速度改变的过程称为催化作用。

催化剂可分几类：

一类能增加反应的速度，称为正催化剂（一般所说的催化剂是指正催化剂）。如：由氯酸钾分解制氧气时，二氧化锰作为催化剂，可加速氯酸钾的分解。

另一类则减缓反应速度，称为负催化剂。例如有一种叫六次甲醛四胺的有机化合物，是一种减缓钢铁被水或被酸腐蚀的缓蚀剂，是负催化剂。

还有一种本身没有催化活性，但把它们加入催化剂中，却能使催化剂的催化活性大为增加，这种物质称为助催化剂（或增效催化剂）。如氧化铝可用作合成氨过程中铁催化剂的助催化剂，而使铁的催化活性增加10倍。

催化剂当有某种物质存在时，会使它活性减少或失去催化作用，叫催化剂的中毒。

催化剂所以能加快反应速度，是由于催化剂的存在，降低了反应的活化能，使反应的活化分子数增加，从而增加了有效碰撞的机会，大大地增加了反应速度。如合成氨反应中，没有催化剂时，反应活化能大于80千卡/克分子，有铁作催化剂存在时，活化能降低为14~16千卡/克分子，分子有效碰撞

· 的机会大大增加，反应速度增大为原来的 10^{10} 倍。

但必需注意，催化剂有高度的选择性。不同的反应所需要的催化剂是不同的，它不能使本来不会发生反应的物质相互作用。这是因为各种物质之间能否发生化学反应，首先取决于它们的本性，而催化剂只是外因，是第二位因素。催化剂必须通过内因——物质的本性，才能起作用。

4. 其它因素对反应速度的影响

压力对于气态物质参加的反应速度有影响。因为气态物质的浓度和总压力成正比，所以增大压力等于增大浓度。压力对于液体或固体物质参加的反应基本上没有什么影响。

粉碎程度的大小对于固态物质参加的反应速度有影响。当固体粉碎的程度大，则表面积越大，反应速度越大。如锌粉与盐酸反应要比锌块快。在这种情况下，固态物质是无所谓浓度的，所以在有固体参加的反应中，质量作用定律不包括固体反应物的“浓度”。

如
$$\text{C} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$$

反应速度只与 O_2 的浓度成正比，而与 C 无关

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

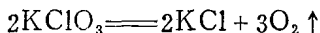
搅拌对于两种不相溶的液体间的反应速度有影响，搅拌可使两种液体分子的相互扩散过程加快，从而提高反应速度。

第二节 化学平衡

一、可逆反应

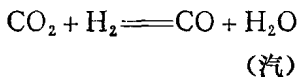
很多化学反应的结果，反应物完全变为生成物，即所谓

反应进行到底。例如：氯酸钾加热时，能够全部变成氯化钾和氧。

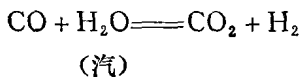


反之，从氯化钾和氧制取氯酸钾，至少就我们所知的条件来说，是不可能的。

在高温时，二氧化碳和氢相互作用的反应具有另一种性质。假如在高温时把这两种气体放在密闭的容器内，它们就相互作用生成一氧化碳和水蒸汽

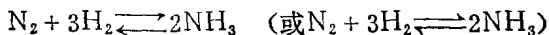


但是另一方面，在同样温度时，使一氧化碳和水蒸汽作用，却可以得到二氧化碳和氢。



因此，在同一温度下，可能进行两个方向完全相反的反应。这种在同一条件下能同时向两个相反方向进行的反应叫做可逆反应。

又如在合成氨的生产中，当压力为300大气压，温度为500℃， N_2 和 H_2 的体积比为1：3时， NH_3 的最大合成率可达26.44%，为什么原料不能全部转化为产品呢？这也是存在着反应的可逆性问题。当 N_2 和 H_2 反应生成 NH_3 的同时， NH_3 又分解为 N_2 和 H_2 。可逆反应在化学方程式中可以用两个方向相反的箭头表示。



习惯上，把反应物之间的反应(或自左向右进行的反应)叫做正反应。把生成物之间的反应(或自右向左进行的反应)

叫逆反应。

由于可逆反应中，有正逆二反应同时进行着，因此这种反应在密闭的容器中不能进行到底，这是可逆反应的主要特点。

一个可逆反应不能进行到底的原因，是由于随着正反应的进行，反应物浓度逐渐减小，生成物（逆反应的反应物）浓度逐渐增大，因而正反应速度（ $v_{\text{正}}$ ）不断减小，逆反应速度（ $v_{\text{逆}}$ ）不断增大。最后总有一个时候，正逆两反应速度相等，这时外表看起来反应好象是停顿了，其实正逆反应仍在不断的进行着。

可逆反应有三种反应速度：正反应速度、逆反应速度和总速度。

二、化学平衡

例如，在密闭的容器中，在一定条件下， N_2 和 H_2 合成 NH_3 ，当 N_2 和 H_2 化合反应一开始，由于 N_2 和 H_2 的浓度大，正反应速度最大。随着反应的进行， N_2 和 H_2 的浓度逐渐减小，正反应速度也渐渐减慢。同时，在 NH_3 生成的一瞬间起，逆反应也就开始了。开始时由于 NH_3 的浓度很小，逆反应的速度也很慢，但随着反应的进行， NH_3 浓度逐渐增加，逆反应速度也随着时间的增加而加快。经过一段时间，最后势必达到两种反应速度相等的情况， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，即反应的总速度 $v_{\text{总}} = 0$ 。

在可逆反应中，正反应速度等于逆反应速度时的状态叫做化学平衡。

必须注意：在平衡达到以前， $v_{\text{正}} > v_{\text{逆}}$ ，总反应速度

$$v_{\text{总}} = v_{\text{正}} - v_{\text{逆}}。$$

当达到平衡时， $v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$ ，此时 $v_{\text{总}} = 0$ 。

化学平衡的外部特征是在条件不改变时，整个反应系统中各物质的浓度不再随时间而变化。

实际上，在达到平衡时，尽管反应物和生成物的浓度保持不变，而正反应和逆反应仍在不断地进行，反应并未停止。不过，在单位时间内，每种物质消耗的数量和生成的数量相等。正如同向水槽中注入的水与从槽中流出的水速度相等时，槽中水面虽然不动，但水却是不断地在流动着一样。

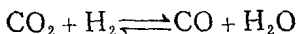
我们研究化学平衡是为了掌握化学反应的客观规律，以便应用化学平衡的原理来衡量某一可逆反应，在一定条件下所能进行的最大限度，这对于确定原料的利用率和产品的产量是有现实意义的。

可逆反应达到平衡状态时，究竟有多少反应物变为生成物，它的转化率为多少，这由平衡常数来计算。

三、化学平衡常数

应用质量作用定律来研究化学平衡，可进一步了解平衡时各种物质浓度的关系，并且可以得出平衡常数的概念。

仍以二氧化碳和氢的可逆反应为例



(汽)

根据质量作用定律 正反应速度 $v_{\text{正}} = k_{\text{正}} [\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]$

逆反应速度 $v_{\text{逆}} = k_{\text{逆}} [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$

当达到化学平衡时，正反应速度和逆反应速度相等

$$v_{\text{正}} = v_{\text{逆}}$$

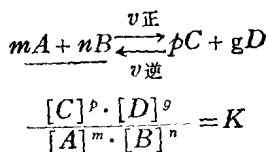
$$\text{即: } k_{\text{正}}[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2] = k_{\text{逆}}[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]$$

$$\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}$$

$k_{\text{正}}$ 和 $k_{\text{逆}}$ 分别为正反应和逆反应的速度常数, 在一定温度下, 它们是一个常数, 因此两个常数的比值 $\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ 也是一个常数, 用 K 表示。

$$\therefore \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]} = K \quad K \text{ 叫平衡常数。}$$

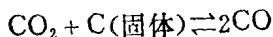
对于一般的可逆反应:



必须注意: (1) 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。通常用克分子/升来表示。习惯上把生成物的浓度写在分式上面, 把反应物的浓度写在分式的下面, 而每种物质浓度的方次数就是化学方程式中该物质的系数。

(2) 对于同一个可逆反应, 在不同温度下, 平衡常数有不同的数值。

(3) 如有固体物质参加, 固体的浓度不包括在平衡常数的公式中。如



$$\text{平衡常数 } K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}$$