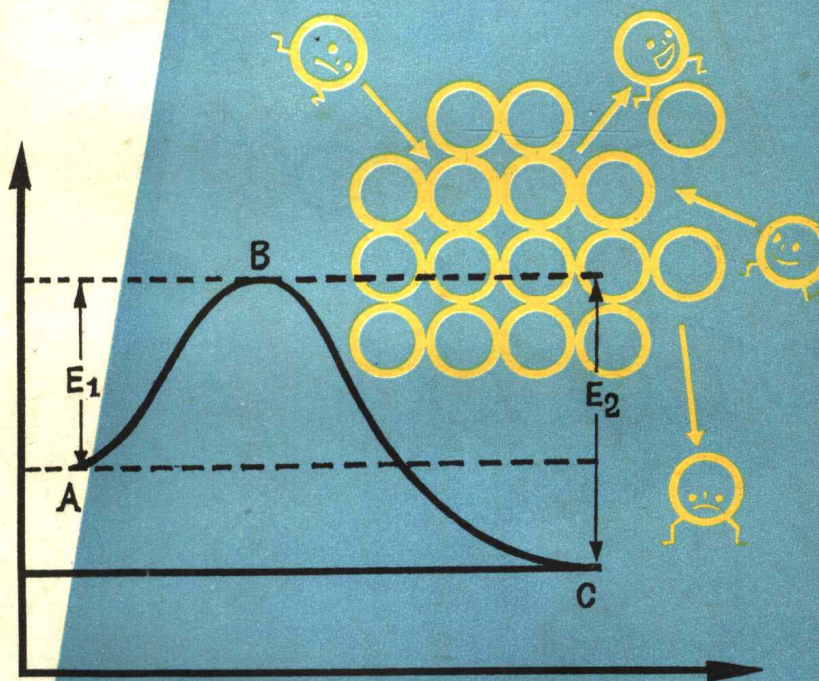




浅谈化学平衡



IRANKEXUE XIAOCONGSHU

自然科学小丛书

北京出版

自然科学小丛书

浅谈化学平衡

黄 京 元

北 京 田 版 社

编辑说明

《自然科学小丛书》是综合性科学普及读物，包括数学、物理、化学、天文、地学、生物、航空和无线电电子等学科。主要介绍这些学科的基础知识，以及现代科学技术成就。编写上力求深入浅出，通俗易懂，使它具有思想性、知识性和趣味性，可以作为中学的课外辅导读物，并适合具有初中文化水平的广大读者阅读。

自然科学小丛书 浅谈化学平衡

黄京元

*

北京出版社出版
(北京崇文门外东兴隆街51号)

新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印刷

*

787×1092毫米 32开本 3.125印张 48,000字

1983年12月第1版 1983年12月第1次印刷

印数 1—24,000

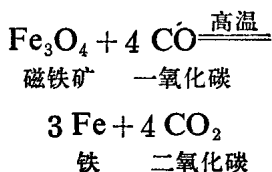
书号：13071·152 定价：0.28元

目 录

一	前言.....	(1)
二	从化学反应速度谈起.....	(3)
三	化学反应是怎样发生的.....	(8)
四	反应速度的控制.....	(15)
	高温反应快(16) 浓度也能发挥作用(19)	
	压强对气体反应的影响(28) 催化剂的本领	
	(31) 固体反应的秘密(41)	
五	反应的生成物和反应物.....	(44)
六	化学平衡的特征.....	(49)
七	化学平衡常数.....	(57)
八	化学平衡的移动.....	(68)
	浓度和平衡的关系(69) 压强对气体平衡的	
	影响 (77) 温度会使平衡移动 (81) 催	
	化剂对平衡无能为力 (86) 平衡移动的总	
	规律(87)	
九	理论应用于生产.....	(94)

一 前 言

一百多年以前，在英国的伦敦，有一位热心的工程师，通过化验发现在炼铁炉的出口气体中，还有许多没有反应的一氧化碳(图1)。便想，在炼铁炉里进行的是一氧化碳还原铁矿石的化学反应。即：



所以，他认为这么多一氧化碳没有参加反应，并未得到利用，的确是一种浪费。经过多次的努力研

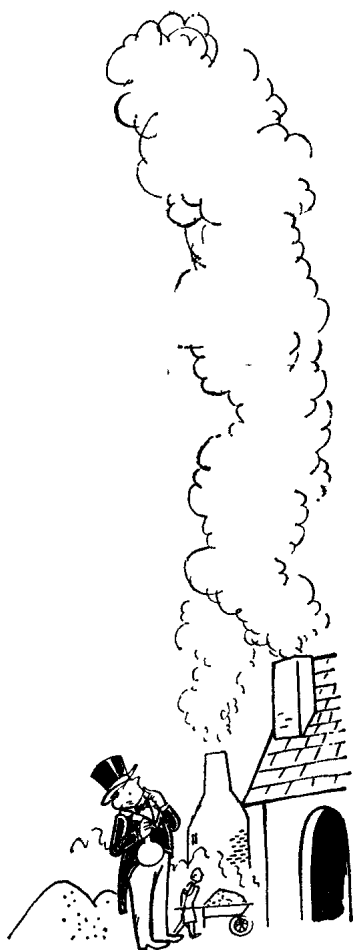


图 1 某炼铁厂的工程师

究，他深信是因为一氧化碳在上升时跟降落的铁矿石没有得到充分接触所造成的。如果把炉身加高一些，增加一氧化碳气和铁矿石的接触时间，反应就会充分了。但是，通过再次化验证明，在加高以后的炼铁炉的出口废气里，仍然存在着大量的一氧化碳气，情况并没有得到多大的改善。

如果这位工程师晚出世几十年，在人们已经发现了化学平衡的原理后，他就不至于作这种不科学的事情了。可见，化学平衡是一个很重要的问题，弄清其原理，不仅有助于理解中学课程中的内容，而且对工业生产也有指导意义。

二 从化学反应速度谈起

不论在理论上还是在生产实践中，产量和速度是化学反应的两个大问题，前者是指“多”，后者是指“快”。如，炸弹爆炸时的威力虽然跟它的大小有关，更重要的还是一个“快”字(图 2)。我们可以设想，如果有一个炸弹，反应进行得很慢，假如需要一年才能反应完了，这个炸弹的威力自然就不存在了。同样，在家里常使用高压锅，目的就是要使煮的东西快一些熟；

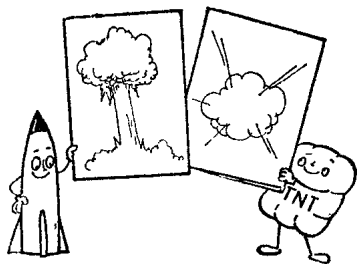


图 2 爆炸——瞬间完成的反应

使用电冰箱，是为了使冷藏的东西腐烂的速度减慢一些。生活中有关这样的事例，举不胜举。

对于那些生产、生活上所需要的化学反应，我们总是希望能进行得快一些；反之，对于那些有害的化学反应，如金属的腐蚀、塑料和橡胶的老化等，当然

是要它们进行得越慢越好。

谈到这方面的知识，几千年来，虽然已经积累了很多，但直到现在，还有许多问题有待于进一步研究。

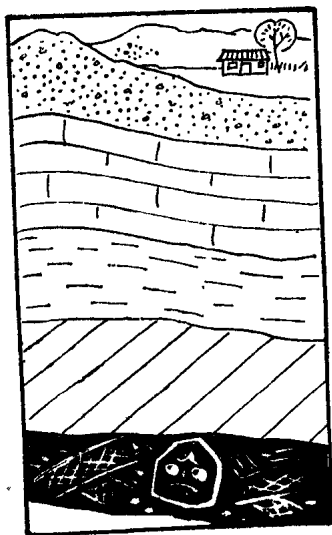
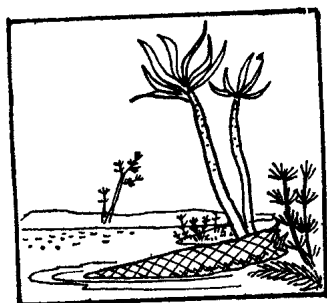


图 3 煤炭的生成

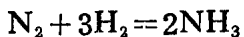
化学反应的速度有快有慢，差别很大。火药的爆炸、照相底片的感光，在一瞬间，就能完成；酸碱中和以及其他稀溶液中的离子反应等，它们的速度也是进行很快的，而气体间的反应，尤其是有机物的反应，其速度就进行很慢，往往需要几分钟、几小时，甚至几十小时，才能完成；地层中煤和石油的生成，以及岩石的风化等，要经过几百年、几千年、几万年的时间，才可观察到它们反应进行的痕迹（图3）。

需要说明的是，反应速度仅以快或慢来表示，并不能准确地说明它们的快慢程度，这就需要用定量的

表示方法。

速度总是和时间有关，物质起化学变化除了同时间有关外，还决定于反应物或生成物的分子数目的变化。分子数目在化学上可以用“摩尔”来表示，单位体积里分子数目则用“摩尔浓度”来表示。在反应过程中，反应物的浓度随着时间的变化逐渐减小，而生成物的浓度则随着时间的变化逐渐增大。因此，反应速度可以用单位时间内反应物浓度的减少，也可以用生成物浓度的增加来表示。浓度的单位是“摩尔/升”，时间的单位则根据具体反应的快慢程度，可分别用“秒”、“分”或“小时”来表示。

例如，在某一温度下合成氨，反应开始时， N_2 的浓度是 1 摩尔/升， H_2 的浓度是 3 摩尔/升；待 2 分钟后，测得 N_2 的浓度降低为 0.9 摩尔/升， H_2 的浓度降低为 2.7 摩尔/升。浓度变化可用化学方程式表示如下：



起始浓度(摩尔/升)	1	3	0
------------	---	---	---

2 分钟时的浓度(摩尔/升)	0.9	2.7	
----------------	-----	-----	--

我们知道，在一个化学反应中，各物质是按一定摩尔数，也就是按化学方程式中各物质的系数关系进

行反应的。如上述反应，参加反应的 N_2 的浓度既然是：

$$1 \text{ 摩尔/升} - 0.9 \text{ 摩尔/升} = 0.1 \text{ 摩尔/升}$$

可见，在这段时间里，生成的 NH_3 的浓度是：0.1 摩尔/升 $\times 2 = 0.2$ 摩尔/升，反应的速度有以下情况。

1. 用 N_2 减少的浓度表示，反应的速度是：

$$v_{N_2} = \frac{1 \text{ 摩尔/升} - 0.9 \text{ 摩尔/升}}{2 \text{ 分}} = 0.05 \text{ 摩尔/升} \cdot \text{分}$$

2. 用 H_2 减少的浓度表示，反应的速度是：

$$v_{H_2} = \frac{3 \text{ 摩尔/升} - 2.7 \text{ 摩尔/升}}{2 \text{ 分}} = 0.15 \text{ 摩尔/升} \cdot \text{分}$$

3. 用 NH_3 增加的浓度表示，反应的速度是：

$$v_{NH_3} = \frac{0.2 \text{ 摩尔/升} - 0}{2 \text{ 分}} = 0.1 \text{ 摩尔/升} \cdot \text{分}$$

上述三个数：0.05摩尔/升·分，0.15摩尔/升·分，0.1摩尔/升·分，虽然它们的数值不同，但在这个反应中，反应物 N_2 、 H_2 跟生成物 NH_3 的数量关系，已由化学方程式中各物质的系数所确定，即 1:3:2；现在这些数值的比也是 1:3:2。可见，它们所表示的还只是一个反应的反应速度。

因为数值不同，在表示反应速度时，必须将物质的名称说清楚，以免混乱。同时，在单位时间里，若

反应物的浓度降低的越多，生成物的浓度一定随着增加，也表明反应速度越快。

谈到这里，你一定要问：研究化学反应速度有什么重要性呢？我们说，不论在实际生产和理论研究方面，化学反应速度都有着它的重要作用。对于一个化学反应来说，首先要了解在什么条件下，反应将以怎样的速度进行，这样才有可能创造相应的条件，促使反应按照人们所希望的速度进行；通过对反应速度的研究，也可了解到化学反应中的许多重要环节，从而进一步搞清楚发生化学反应的本质和机理。

三 化学反应是怎样发生的

化学反应速度有快有慢。不同物质之间的反应速度有差异，这是容易被人们理解的；使大家感到兴趣的是：为什么同样的物质在不同条件下，也会有不同的反应速度，甚至差别很大呢？如，氢气跟氧气的混和气体，在常温下并不发生反应，当一旦遇到明火，或温度高到 500°C 以上时，立即会有爆炸性的反应发生(图 4)。这是为什么呢？



图 4 氢气跟氧气的混和

化学反应的发生是指反应物变成生成物而言的，也就是反应物化学键的破坏和生成物化学键的形成。

实验证明，要使反应物化学键遭到破坏，仅靠反应物分子的一般接触是不容易达到的，而是借助于分子的碰撞来实现的。但根据计算得知，在通常条件下，1毫升气体分子每分钟相互碰撞的次数高达一百万次以上，并且各种气体分子的碰撞次数都是差不多的。如果每一次碰撞都能发生反应的话，那么，一切气体反应都将是瞬间完成的爆炸性反应了。显然，反应物的分子并不是每一次碰撞都能发生反应，甚至可以说大多数分子的碰撞是无效的（图 5）；在千百万次碰撞

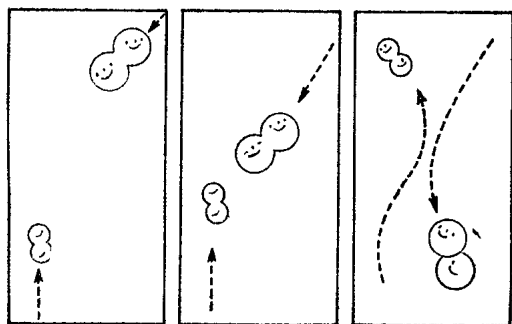


图 5 无效碰撞

中，只有少数分子能够发生反应。这种能够发生反应的碰撞，我们叫它有效碰撞（图 6），能够发生有效碰撞的分子，叫做活化分子。

也许有人会问：同样是分子，为什么有些是活化分子，有些不是活化分子呢？这是因为在一定温度下，

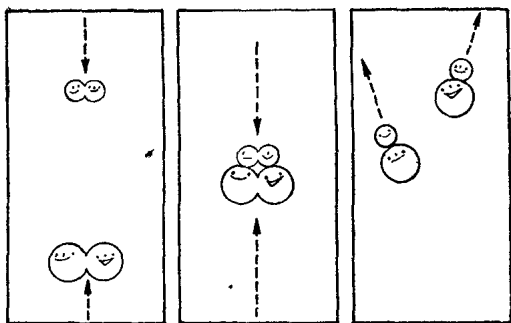


图 6 有效碰撞

气体分子具有一定的平均能量，但并不是所有分子的能量都是相等的，其中有些分子的能量低一些，有些分子的能量比较高一些；只有能量超过一定数值的分子，才是活化分子，它们表现得比较活泼一些，在相互碰撞时，才有可能发生有效碰撞。分子在运动和碰撞过程中不断地进行着能量的交换，但在一定温度下，活化分子所占有的百分数基本上是固定的。

在图 7 中， E_a 表示分子的平均能量，接近 E_a 的分子数目相当多。 E_0 表示活化分子的最低能量，若能量高于 E_0 的分子，就是我们所说的活化分子，它们的数目很少。正是依靠这些数量不多的活化分子才能进行有效碰撞。

任何事物都有一个发展过程。分子变成活化分子当然也有一个过程，这叫做分子的活化。活化分子所

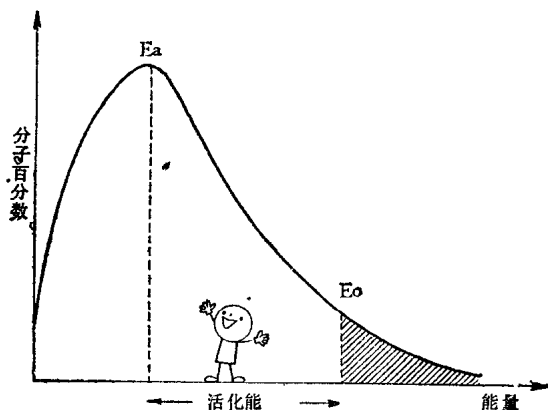
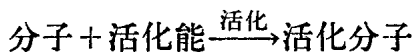


图 7 不同能量分子的分布

具有的最低能量与分子的平均能量之差 ($E_o - E_a$) 叫做这个反应的活化能。



从上述可以看出，活化能越小，分子便容易活化，有效的碰撞便易于发生，也就会有一个较快的反应速度；反之，活化能越大，分子便难以活化，有效的碰撞便不易进行，反应速度也就很慢。活化能一般按活化 1 摩尔气体分子所需要的能量来计算，它的单位是“千卡/摩尔”或“千焦/摩尔”。

为了便于理解，我们不妨将分子的活化用图 8 作比喻。从图中可以看出，在 E_a 的高度上有一块石头，它具有一定的势能，本应可以滚落到山下，但被前面

一个小山头所挡， 如果用一个能量将它由 E_a 的高度

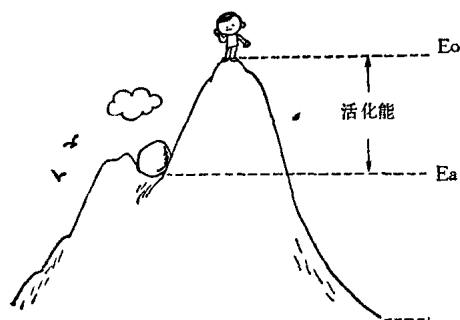


图 8 用半山的石头比喻活化能

抬高到山顶 E_o 处，它就能滚落下来，这个把石头抬高的能量 ($E_o - E_a$) 就相当于这个反应的活化能。

还可以这样比

喻：在汽车司机的座位旁边，有一块平滑的横板，在横板的上面放着一个木制的圆球。当汽车未开动时，圆球是不能滚动的，待汽车开动后，圆球就会获得一定的动能（相当于反应的活化能）。这时，如果汽车突然停止，你将会看到，这个高能量的圆球会很自然地由前面滚落下去。

类似这样现象，我们还可以列举许多。

那么，分子怎样活化的问题，现在是不是弄明白了呢？我们说，还没有完全解决。一般情况下，人们认为分子在普通状态时，结构比较稳定，能量比较低。如果对某一个分子提供了一些能量，分子里原子的动能就能加大，振动也有所加强，原子间的结合，即化学键也变得松弛，于是，分子间的反应也易于发生。

同时，又因为这些分子具有较大的能量，可以克服别的分子外壳的负电斥力，使分子互相易于接近，电子云可以穿透，即活化状态的不稳定的中间产物可以形成。于是，反应物的化学键逐渐断裂，新的化学键终于形成，这就产生了新的生成物的分子。例如，CO 和 NO₂ 的反应过程(图 9)。

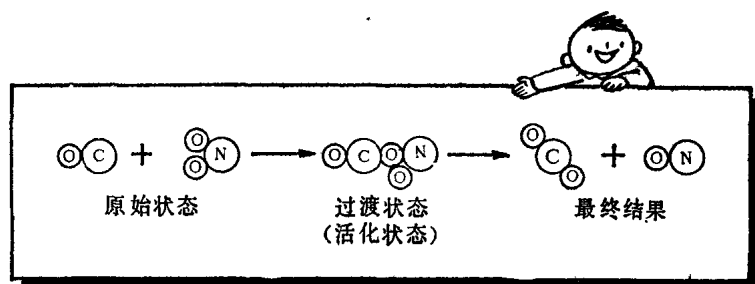


图 9 $\text{CO} + \text{NO}_2 = \text{CO}_2 + \text{NO}$ 的过程

这里所说的“对分子提供的能量”就是使分子活化的活化能。活化能可由实验来测定。每一个反应都有它一定的活化能(表 1)。

实验证明，活化能小于 10 千卡/摩尔的反应，它的反应速度很快。在稀溶液里进行的离子反应，如复分解反应和置换反应的活化能很小，所以这些反应可在一瞬间完成。

活化能较大的反应，反应速度很慢，这就需要采取一定的措施，以便加速反应的进行。为了使措施得