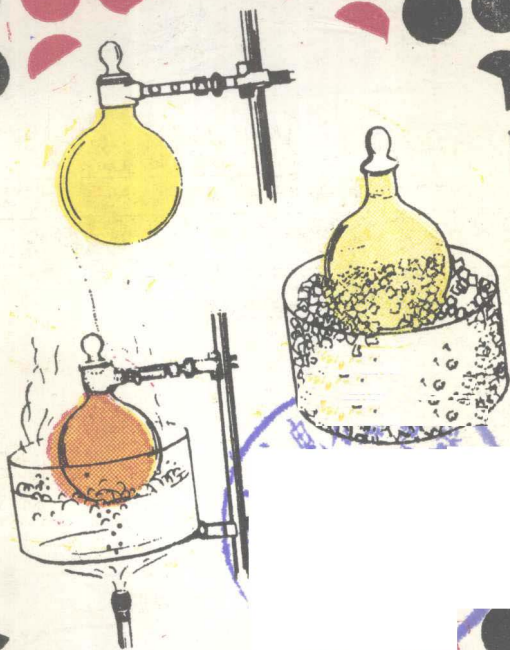


中学生化学课外读物

429527

# 化学平衡的启迪

朱远黛 蔡训织 著



人民教育出版社

中学生化学课外读物

# 化学平衡的启迪

朱远黛 蔡训织 著

开本 787×1092 1/32 印张 2.8 字数 112,000

1983年3月第1版 1983年3月第1次印刷

人民教育出版社

ISBN 7-107-10292-4

G·1163 定价 1.40元

中学中

# 化学平衡的启迪

朱远黛 蔡训织 著

中学生化学课外读物

化学平衡的启迪

朱远黛 蔡训织 著

人民教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京东光印刷厂印装

开本 787×1092 1/32 印张 5.5 字数 112,000

1989年9月第1版 1989年9月第1次印刷

印数 1—1,110

ISBN 7-107-10252-4

G·1162 定价 1.70元

《中学生化学课外读物》编委会

顾问: 李博达

主编: 刘湘兰

编委: 朱恂英 宋宗麓 陈志英

## 前 言

本书介绍有关化学反应的基本原理,包括反应速度、方向和限度三个方面的问题。反应速度部分主要叙述反应速度的衡量标准、变化规律和控制方法;反应方向和限度部分主要介绍勒沙特列原理和平衡常数(包括各类离子平衡常数),并应用这些原理来选择反应条件、判断反应方向及计算反应限度。

本书的内容不但在化学的学习中占有很重要的地位,而且在科学技术和生产各领域中有广泛的指导意义。这些内容概念性强且富于哲理性,为了能使读者对它产生兴趣,并能在学习和实际工作中运用它,我们尽可能从生活和生产中的一些实例出发,用通俗的语言来阐述并配合有图表和化学史料,各个章节的结尾大多采用文字或表格进行概括和小结。书中还选择了一定数量的小实验,让读者可以自己动手做一做、想一想,藉以提高学习的兴趣和培养思维的能力。

本书可供中学生和中等文化水平的广大青少年阅读,也可供中学教师、理工科的大专学生及科技人员参考。

参加本书编写工作的有蔡训织(编写第一章)、朱远黛(编写第二、三、四章),全书插图由宋宗箴和高婉如绘制。本书承蒙浙江大学化学系刘湘兰副教授多方指导、修改和审阅,浙江大学化学系李博达教授、杭州市第十五中学陈志英老师也对本书稿提出过许多宝贵意见,谨此表示衷心的感谢。

编 者

1987年7月

# 目 录

## 前言

### 第一章 化学反应速度.....1

从古建筑的腐蚀谈起

反应的障碍

速度与浓度

温度的作用

热心的中间人

神奇的酶

### 第二章 化学平衡与平衡常数.....33

工程师的一次失误

真平衡与假平衡

勒沙特列的天才概括

哈伯的功与过

化学的“王牌”

“王牌”与方向、限度

### 第三章 电离平衡与水解平衡.....84

光辉的里程碑

电解质的“拔河赛”

酸、碱的对立统一

油条与灭火器

后来者居上

### 第四章 溶解平衡与络合平衡..... 127

溶洞形成和硬水软化

沉淀“出没”的秘诀

油画变暗的启示

新领域的开创者

去铜锈和洗照片

巧镀合金

# 第一章 化学反应速度

## 从古建筑的腐蚀谈起

全世界有许多著名的古建筑,如埃及的金字塔、罗马圆形大竞技场、希腊雅典的帕提隆神庙、巴黎的凯旋门、北京的故宫等等,这些伟大的建筑是劳动人民光辉的智慧结晶,是人类发展的历史见证,是珍贵的文化遗产,但是近年来这些古建筑物噩耗频传。例如现在的巴黎凯旋门由于接缝处的开裂和松动,附近列车每一次经过,使它发生震动,那些美丽的浅浮雕已开始一块块地脱落,一年来,凯旋门的拱门上悬挂着黑色罩布,以免上面的石头落下打伤行人。

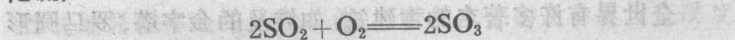
其它古建筑物的情况也好不了多少,例如北京故宫太和殿台阶的栏杆和柱上的浮雕花纹大多已经模糊不清,有的已腐蚀成了光板,埃及的狮身人面像也已腐蚀得面目全非,甚至左腿都掉下来了。据统计,城市附近古建筑在本世纪中所遭受腐蚀的程度比过去廿个世纪所遭受的腐蚀还要严重。谁是造成这场灾难的罪魁祸首呢?

众所周知,工业的动力离不开煤,煤中含硫量约为0.5~5%,多数的硫在煤中以黄铁矿(硫化铁  $\text{FeS}_2$ )的形式存在,当燃烧时,硫转变为二氧化硫,其反应方程式如下:

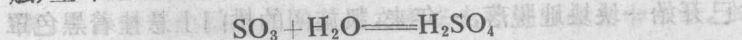


这样，从工厂和家庭的烟囱中排出来的烟气中就含有大量的二氧化硫，而且还含有一氧化碳、二氧化氮、碳氢化合物等有害气体，除此之外，气体还带出大量未燃尽的碳粒(煤灰)和无机物颗粒(灰尘)，散发到大气之中，造成了空气的污染。

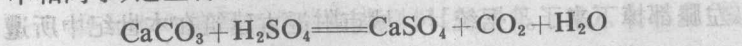
这些污染物在空气中能否进一步产生化学变化呢？我们首先想到的是：二氧化硫可能会与空气中的氧化合生成三氧化硫，



然而，在一般条件下，这个反应进行得极为缓慢，通常在污染的空气中，变为三氧化硫的二氧化硫还不到1%，但是，大气中悬浮的粉尘可以使这个反应的速度加快，并使二氧化硫的转化率提高到5%以上，这些大气中的三氧化硫一旦与水接触，立即生成硫酸。



作为建筑材料的石灰石或大理石(其主要成分是碳酸钙 $\text{CaCO}_3$ )在清洁的空气中是很稳定的，因为它难溶于水，也不怕雨水的冲刷和浇淋。但是当雨水中含有硫酸时，情况就大不相同了，这些材料会迅速地与硫酸反应生成可溶的硫酸钙，



随着二氧化碳的逸出及硫酸钙被雨水洗净，碳酸钙逐渐溶解，最终导致整个建筑物的破坏。

通过对古建筑被腐蚀过程中的有关化学反应的讨论，我们可以体会到：首先，不同的化学反应，其速度快慢不同取决于反应物的本性。如果把纯的二氧化硫和纯氧气混和，在常温常压下，它们的反应慢到难以觉察的程度，但是，如果把三

氧化硫通入水中,则可以立即产生硫酸。两个反应一慢一快,大不相同。其次,这两个反应既是空气中形成污染的过程,又是工厂中制造硫酸的过程,作为前者,我们希望它们的反应越慢越好,作为后者,我们希望越快越好。对于有害于人类的反应我们总是想方设法来延缓它,以减少损失;对于有益于人类的反应我们要千方百计地促进它,以造福人类。所以,研究化学反应速度,从而有效地控制反应速度有着极其深远的意义。

速度总是与时间联系在一起,化学反应速度也不例外。人们常用单位时间里反应物浓度的减小或生成物浓度的增大来表示化学反应速度。例如在  $30^{\circ}\text{C}$  时,  $\text{N}_2\text{O}_5$  在液体  $\text{CCl}_4$  中分解放出  $\text{NO}_2$  和  $\text{O}_2$  的反应:



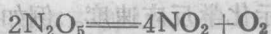
在反应物和生成物中,只有  $\text{NO}_2$  气体有颜色,我们可由红棕色  $\text{NO}_2$  的出现知道该反应已在进行,如果在一定时间间隔内,测定  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度变化量,则可得到该反应的反应速度:

$$\text{反应速度} = \frac{\text{N}_2\text{O}_5 \text{ 浓度变化量}}{\text{变化所经历的时间}}$$

由反应方程式可知,当时间间隔一定时,反应速度不仅与  $\text{N}_2\text{O}_5$  消耗量的多少成正比,也与  $\text{NO}_2$  或  $\text{O}_2$  生成量的多少成正比。浓度的单位一般为每升中所含溶质的物质的量,用数学式来表示时,往往把反应物质的化学式用方括号括起来以代表浓度,如  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度可表示为  $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 。时间单位须与对应的化学反应的快慢相适应。例如:煤气爆炸用微秒计;蜡烛燃烧用分或時計;铁生锈用日计;氢气和氧气在常温下的化合以年计。在无机化学反应中,由于以秒计的反应较多,故

通用的反应速度单位为摩/升·秒。

细心的读者也许要问：反应速度既然是单位时间内任何一种反应物或生成物浓度的变化，当反应物或生成物不只是一种物质时，应以何种物质作为表示反应速度的基准呢？这完全根据我们观察和测定的方便来决定。在上述实验中，如果测定  $\text{N}_2\text{O}_5$  较为方便，则以  $\text{N}_2\text{O}_5$  作为基准。由于化学反应式中各物质的系数不一定相同，用不同的基准所表示的反应速度的数值当然不会完全一样。所以，以何物为基准，必须在反应速度符号  $v$  的下脚予以注明。如在上述反应中



起始浓度(摩/升)            2.1            0            0

100 秒后浓度(摩/升)        1.95            0.3    0.075

100 秒中浓度变化(摩/升)    -0.15            +0.3    +0.075

以  $\text{N}_2\text{O}_5$  的浓度变化来表示，其反应速度为：

$$v_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{-0.15}{100} = -0.0015 \text{ 摩/升} \cdot \text{秒}$$

以  $\text{NO}_2$  或  $\text{O}_2$  浓度变化来表示的反应速度分别为

$$v_{\text{NO}_2} = \frac{0.3}{100} = 0.003 \text{ 摩/升} \cdot \text{秒}$$

$$v_{\text{O}_2} = \frac{0.075}{100} = 0.00075 \text{ 摩/升} \cdot \text{秒}$$

这样计算出来的反应速度有正负值：正号表示浓度的增加；负号表示浓度的减少。习惯上反应速度不用负值表示，所以，通常求浓度的变化时，总是较大的浓度减去较小的浓度，如以  $\text{N}_2\text{O}_5$  浓度变化来表示的反应速度应是

$$V_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{2.1 - 1.95}{100} = 0.0015 \text{ 摩/升} \cdot \text{秒}$$

虽然用不同反应物或生成物来表示的反应速度数值不一定相同,但由于在化学反应中,各反应物与生成物之间的数量关系已由化学反应方程式所确定,所以,这些不同数值所表示的速度,实质上是同一个反应的速度,只是选用了不同的基准而已。一旦基准确定,在整个反应速度研究过程中就不要再变了,以免造成错误。

实际上,随着化学反应的进行,由于反应物不断减少,生成物不断增加,反应速度也将随时间不断变化。这样,我们按上法计算出来的速度只是在某一时间间隔内的平均速度,只有在时间间隔极小并趋近于零时,平均速度才能近似地表示某一瞬间的真实速度,该真实速度称为瞬时速度。瞬时速度可通过作图法求得,在此就不作介绍了。

### 反应的障碍

当我们将铜粒投入盛有稀硝酸溶液的试管中时,可以看到反应生成的无色 NO 气体刚由试管逸出进入空气,就立即与氧结合变成红棕色的 NO<sub>2</sub> 气体。由此联想到另一个问题,即当烟囱排出的烟气中的有毒的 CO 与空气中的氧混和时,其生成 CO<sub>2</sub> 的反应却非常缓慢,CO 的滞留造成了大气污染。

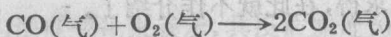


为什么两个相似的化学反应其反应速度却大不相同呢? 下面

介绍两种解释化学反应速度的理论。

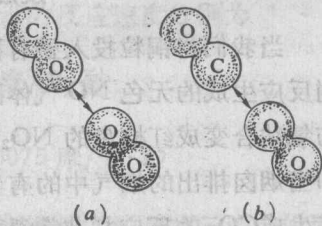
一、有效碰撞理论 发生化学反应的首要条件是反应物分子间发生碰撞。根据气体分子运动论的理论计算，在通常条件下，每秒钟每升气体分子间的碰撞次数可达  $10^{32}$  次以上。分子之间相互碰撞的机会是如此之多，假若一经碰撞就能发生反应，那么一切气体间的反应不但能在瞬间完成，而且反应速度也应该相差无几。室温下 CO 与空气相混和几乎不发生反应的事实说明了分子中的绝大部分碰撞是不发生反应的，不发生反应的碰撞称为无效碰撞。

在任何化学反应中，反应物分子转化为生成物分子，必须打破反应物分子中旧的化学键，形成生成物分子的新化学键。因此要使反应发生，反应物分子之间的碰撞要按适当的方位进行，且碰撞分子要具有一定的能量，例如：



的反应，如图 1-1 所示，在图(a)中，由于分子碰撞时方位不对，即使它们的能量再大，也不能发生反应；在图(b)中，方位是正确的，这时有两种可能：

一种是在碰撞时能量不够大，不能使反应物分子的化学键断裂；另一种是在碰撞时分子的能量足够大，能使反应物分子的化学键断裂而发生反应。图(b)



的这种情况就好比 we 擦火柴 图 1-1 反应物分子间的碰撞 一样，当你轻轻地擦时，火柴是点不着的，只有稍稍用力擦，火柴才能点燃起来。

综上所述,在气体反应物分子间的无数次碰撞中,大多数碰撞不能引起化学反应,是无效的,只有少数分子间的碰撞能引起化学反应,是有效的,这种能发生反应的碰撞称为有效碰撞;能发生有效碰撞的分子叫活化分子。活化分子具有的最低能量与普通分子的平均能量之差,称为活化能。我们知道气体分子的能量与其运动速度有关,运动速度越大的分子所具有的能量越高。

气体分子的能量分布如图 1-2 所示。图中横坐标表示能量,纵坐标表示具有一定能量的分子百分数,由图可知,在一定温度下,气体分子所具有的能量是各不相同的,其中,高能量和低能量的分子都较少,大多数分子具有平均能量  $E_{\text{平}}$ ,活化分子具有的最低能量为  $E_1$ ,  $E_1 - E_{\text{平}}$  为活化能  $E_a$ ,图 1-2 中阴影部分的面积代表活化分子百分数。

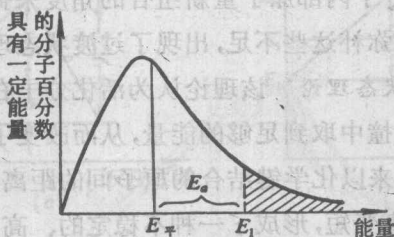


图 1-2 气体分子的能量分布曲线

活化能的大小和反应速度有什么关系呢?根据有效碰撞理论,由图 1-3 可知,在一定温度下,活化能越大,对应的曲线阴影面积越小,即活化分子百分数越小,单位时间单位体积内有效碰撞的次数越少,因而反应速度就越小;反之,活化能越



分子(当然也可能仍然转变为反应物分子),如图1-4所示,同时放出能量。故活化络合体是由反应物变为生成物或生成物变为反应物间的一种过渡状态。由稳定的反应物分子过渡到活化络合体的过程叫做活化过程;活化过程必须吸收能量,该能量称为活化能。欲使反应进行,必须跨越相当于活化能的能量障碍,可用图1-5表示:

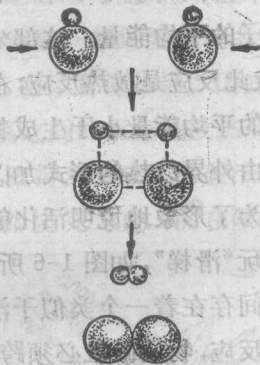


图1-4 有效碰撞

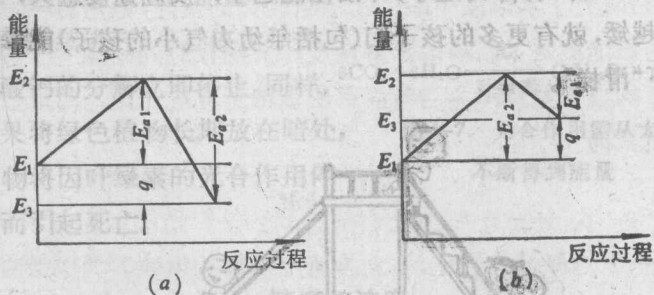


图1-5 反应活化能示意图

图中  $E_1$  表示反应物分子的平均能量,  $E_3$  表示生成物分子的平均能量,  $E_2$  表示活化络合体的能量, 则正反应的活化能  $E_{a_1}$  可以表示为  $E_2 - E_1$ , 逆反应的活化能  $E_{a_2}$  可以表示为  $E_2 - E_3$ , 正逆反应的活化能之差为该反应的热效应  $q$ , 即

$$q = E_{a_1} - E_{a_2} = (E_2 - E_1) - (E_2 - E_3) = E_3 - E_1$$

在图 1-5(a)中,  $E_3 < E_1$ , 即反应物分子的平均能量大于生成物分子的平均能量, 这部分多余的能量将以热的形式释放出来, 故此反应是放热反应; 在图 1-5(b)中,  $E_3 > E_1$ , 即反应物分子的平均能量小于生成物分子的平均能量, 这不足的能量必须由外界以热的形式加以补充, 故此反应是吸热反应。

为了形象地说明活化能的意义, 可以把化学反应比作是儿童玩“滑梯”, 如图 1-6 所示, 设想在反应物分子和生成物分子之间存在着一个类似于滑梯形状的活化状态“高台”, 为了完成反应, 物质微粒必须跨越这座“高台”。每个反应的“高台”(滑梯)高度不同, 相当于有不同的活化能  $E_a$ , 孩子们爬上高台所花费的能量就好比活化能。我们曾说过反应的障碍相当于活化能障碍, 障碍越小, 即活化能越小, 反应速度愈大; “滑梯”越矮, 就有更多的孩子们(包括年幼力气小的孩子)能攀越滑下“滑梯”。

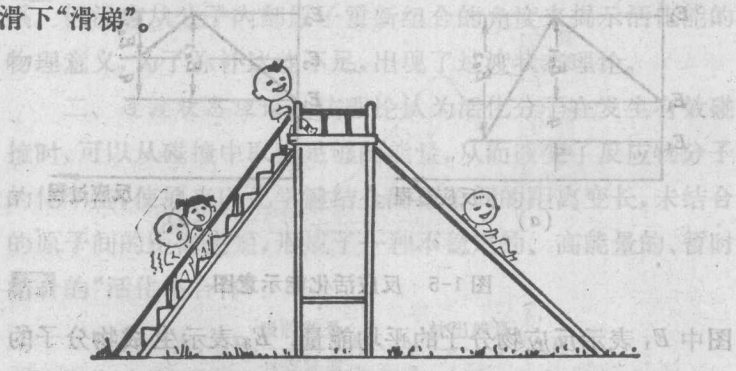


图 1-6 滑“滑梯”的启示

在化学反应中, 用以克服活化能障碍的能量可以通过热能、光能等形式提供。例如汽油在室温下是不会自动燃烧的,

这说明汽油与氧之间的反应具有一定的活化能。在室温下，只有极少的分子具有足以进行反应的能量，如果要求较多的分子克服活化能障碍而引起汽油燃烧，必须首先加热。因此，汽车的发动机内装有点火器。汽油与氧之间的反应是放热反应，一旦反应进行，所释放的能量足以维持其它分子冲破活化能障碍，于是反应一直进行到汽油燃烧完为止。而在碳酸钙

$\text{CaCO}_3$  分解为  $\text{CO}_2$  和  $\text{CaO}$  或

光合作用产生淀粉和葡萄糖分子(图 1-7)等吸热反应中，反

应物一开始就需要输入能量来

克服活化能障碍，反应开始以

后，还要继续供应能量才能使

反应继续进行；一旦停止加热，

碳酸钙的分解立即停止。同样，

如果将绿色植物长期放在暗处，

植物将因叶绿素的光合作用停

止而引起死亡。

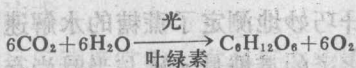


图 1-7 光合作用需从太阳不断得到能量

### 速度与浓度

众所周知，木炭在纯氧中的燃烧要比在空气中燃烧快得多，这是因为空气中只含有 20.93% (体积百分数) 的氧气的缘故。可见，化学反应速度与反应物的浓度有关。

为什么增加反应物浓度能使反应速度加快呢？因为在一定温度下，反应物浓度增加，单位体积内总分子数增加，从而活化分子数也相应增加，反应物分子之间就能发生更多的有