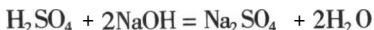


普通化学基础知识

一、化学反应类型

(一) 中和反应

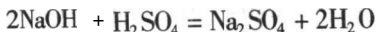
酸与碱生成盐和水的反应叫中和反应，例如



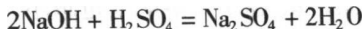
中和反应的实质是



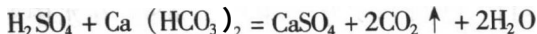
在电厂实验室中配制 NaOH 溶液时，常用标准硫酸溶液滴定 NaOH 溶液。这个滴定反应是典型的中和反应



测定锅炉水碱度的滴定反应也是中和反应，如



用硫酸法处理冷却循环水时，也是利用中和反应。反应方程式为

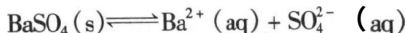


(二) 沉淀反应

沉淀反应不但是化学分析的重要分离手段，而且可在一定范围内用于滴定分析。

1. 溶度积的概念

在难溶电解质的饱和溶液中，存在着未溶的固体与溶液中相应离子间的平衡。以 BaSO_4 饱和溶液为例，溶液中构成沉淀的离子与它们形成的固相处于动态平衡



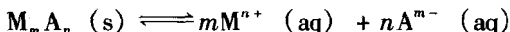
其平衡常数为

$$K_{sp, BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] / [BaSO_4 (固)]$$

按规定将纯固体的浓度取 1, 则

$$K_{sp, BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}]$$

K_{sp} 叫浓度积常数。对通式为



的平衡而言, 溶度积常数

$$K_{sp} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

K_{sp} 表示在难溶电解质饱和溶液中, 有关离子浓度 (按化学计量方次) 的乘积在一定温度下为一常数。它反映了难溶电解质的溶解能力, 它的大小与物质的溶解度有关。因为物质溶解度随温度改变而变化, 所以同一种难溶电解质在不同温度时, 其 K_{sp} 值不同, 但与未溶固体量的多少无关。

对于同一类型的难溶电解质, 可借溶度积常数比较其溶解度大小, 如 $AgCl$ 与 $AgBr$ 、 $BaSO_4$ 与 $BaCO_3$ 等, 在相同温度下, K_{sp} 越大, 溶解度越大, K_{sp} 越小, 溶解度也越小。但对于不同类型的难溶电解质, 切忌用 K_{sp} 做溶解度大小的比较。

溶度积是以难溶电解质饱和溶液实验研究为基础而建立的, 因而不适用于易溶的盐, 如 $NaCl$, KNO_3 , $KClO_3$ 等。

【例 1-1】 已知温度为 298K 时, $BaSO_4$ 在水中的溶解度为 $2.42 \times 10^{-6} g/L$, 求该温度下 $BaSO_4$ 的溶度积。



$BaSO_4$ 的相对分子质量为 233.4g/mol。

$BaSO_4$ 饱和溶液的浓度 = $2.42 \times 10^{-6} g/L / 233.4 g/mol = 1.04 \times 10^{-8} mol/L$

$$[Ba^{2+}] = 1.04 \times 10^{-8} mol/L$$

$$[SO_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-8} mol/L$$

$$K_{sp, BaSO_4} = [Ba^{2+}] [SO_4^{2-}] = 1.04 \times 10^{-8} \times 1.04 \times 10^{-8} = 1.08 \times 10^{-16}$$

答：在温度为 298K 时， BaSO_4 的 K_{sp} 为 1.08×10^{-16} 。

2. 溶度积规则

当溶液中组成某难溶电解质的离子浓度的乘积等于其 K_{sp} 时，则溶液是饱和的；当溶液中组成某难溶电解质的离子浓度的乘积大于 K_{sp} 时，则产生沉淀，但沉淀析出后，该溶液还是饱和溶液；当溶液中组成某难溶电解质的离子浓度的乘积小于 K_{sp} 时，则此溶液未饱和，这时若再加入此难溶电解质，还可以继续溶解，直至饱和为止。

这种以离子浓度乘积的大小来说明沉淀生成还是溶解的规律，叫做溶度积规则。溶度积规则可简要地归纳如下：

$[\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n = K_{\text{sp}}$ 饱和状态平衡状态

$[\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n > K_{\text{sp}}$ 过饱和状态沉淀 M_mA_n 析出

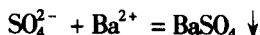
$[\text{M}^{n+}]^m [\text{A}^{m-}]^n < K_{\text{sp}}$ 未饱和状态无沉淀析出

3. 电厂化学中常见的沉淀反应

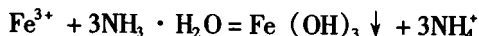
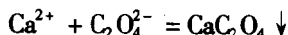
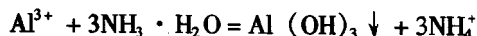
电厂化学中常见的沉淀反应，多发生在水的预处理等过程中，例如石灰软化法，石灰乳 $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 加入水中后，便与水中某些溶解物质如 $\text{Ca}[\text{HCO}_3]_2$ 、 $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ 等发生一系列沉淀反应，生成碳酸钙和氢氧化镁等沉淀物。

石灰处理中利用沉淀反应可以除去水中的重碳酸盐、镁硬度、铁化合物、游离二氧化碳和部分硅酸等。

汽、水分析监督工作中，许多分析方法都需要利用沉淀反应。例如，测定水样中的硫酸盐，就是利用 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 作用生成 BaSO_4 的沉淀实现的，即



测定水垢中铁、铝和钙等成分，也是利用沉淀反应来完成的，即

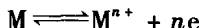


(三) 氧化还原反应

氧化还原反应的实质是电子转移。这里所指的“电子转移”，在化学反应中不一定是以明显的形式进行的，有的只是电子对略有偏移。

1. 电极电位

在金属晶体中有金属离子和电子。当把金属浸入其盐溶液中时，有两种反应倾向存在。金属表面的一些原子有把电子留在金属上而自身以离子状态进入溶液的倾向。金属越活泼，盐溶液越稀，这种倾向越大。同时，溶液中的金属离子也有向金属沉积的倾向，金属越不活泼，盐溶液越浓，这种倾向越大。因此，在金属（M 及其盐溶液 M^{n+} ）之间存在如下平衡

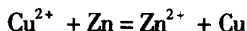


如果溶解的倾向大于沉积的倾向，金属带负电，溶液带正电；反之，金属带正电，溶液带负电。这样，金属和它的盐溶液的界面上就会产生电位差，这个电位差叫做该金属的电极电位。

影响电极电位的因素很多，如金属离子的浓度、溶液的酸度、测定时的温度等。以浓度为例，减少氧化型物质的浓度，电极电位降低，减少还原型物质的浓度，电极电位增大 反之，亦然。

2. 氧化还原反应进行的程度

氧化还原反应也是可逆反应，当氧化剂和还原剂反应进行到一定程度时就达到平衡。例如



达到平衡时

$$[Zn^{2+}] / [Cu^{2+}] = K$$

K 值的大小可衡量该反应的完全程度。K 值越大，说明该反应进行得越彻底。

3. 电厂化学中常见的氧化还原反应

电厂化学中，配制高锰酸钾溶液时，用高锰酸钾（ $KMnO_4$ ）与草酸钠（ $Na_2C_2O_4$ ）的氧化还原反应来标定 $KMnO_4$ 的浓度，反应方程式为



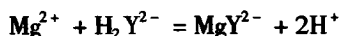
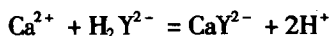
此外，水质分析中的许多分析是利用氧化还原反应来完成的。

(四)生成配位化合物的反应

配位化合物简称配合物，过去习惯称为络合物。在众多的配位试剂中，目前用于化学分析的大都是氨基酸类化合物，其中应用最广泛的是乙二胺四乙酸（ H_4Y ）及其二钠盐 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，两者都称为 EDTA。

在不同条件下，EDTA 可以和许多金属离子生成稳定的配合物，并且大多数金属离子的 EDTA 配合物中，金属与配体按物质的量比（摩尔比）1 : 1 配位。

在硬度测定中， Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 与 EDTA 的反应为



在循环水处理中，常用配位试剂与水中的一些容易结垢的离子如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等发生反应，生成稳定的配合物，防止它们在系统中沉积。

二、电解质溶液

(一)盐溶液的 pH 值

1. 盐类水解的实质和类型

在溶液里，盐的离子跟水所电离出来的 H^+ 或 OH^- 作用生成弱电解质的反应叫做盐的水解。它的实质是离子水解。盐的水解是盐跟水反应生成酸或碱，是中和反应的逆反应。因此，在书写水解的方程式时，一般都用“ $\rightleftharpoons$ ”，而不用“ $=$ ”。水解程度不大，均不形成沉淀或气体逸出，不要随使用“ $\downarrow$ ”或“ $\uparrow$ ”。盐的水解类型见表 1-1。

表 1-1 盐的水解类型

类 型	水解情况	pH 值	实 例
强碱弱酸盐	阴离子的水解	pH > 7	NaAc

续表

类 型	水解情况	pH 值	实 例
弱碱强酸盐	阳离子的水解	$\text{pH} < 7$	NH_4Cl
弱碱弱酸盐	阴、阳离子都水解	$\text{pH} < 7$	NH_4F
		$\text{pH} = 7$	NH_4Ac
		$\text{pH} > 7$	NH_4CN
强碱强酸盐	不发生水解	$\text{pH} = 7$	NaCl

2. 水解常数和盐溶液的 pH 值

各种类型盐的水解 pH 值, 可借助于水解平衡及水解常数来进行计算。

以一元强碱弱酸盐(如醋酸盐)的水解来进行分析, 水解平衡实际上是水的电离平衡和弱酸的电离平衡的联合。

水的电离 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

HAc 电离的可逆过程 $\text{H}^+ + \text{Ac}^- \rightleftharpoons \text{HAc}$

水解平衡 $\text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HAc} + \text{OH}^-$

$$K_h = K_w / K_a$$

式中 K_h ——水解常数;

K_w ——水的电离常数;

K_a ——弱酸电离常数。

同理, 一元弱碱强酸盐水解常数

$$K_h = K_w / K_b$$

【例 1-2】已知 $K_a(\text{HCN}) = 6.2 \times 10^{-10}$, 计算 0.01 mol/L KCN 溶液中的 OH^- 离子浓度和溶液的 pH 值。

解: 设水解平衡时, OH^- 离子的浓度为 $x \text{ mol/L}$ 。



c (起始) 0.01 0 0

c (平衡) 0.01 - x x x

$c/K_a > 500$, 说明电离平衡后, x 的量很小, 可忽略不计,

因此 $0.01 - x \approx 0.01$

$$x = \sqrt{K_b \times 0.1} = 1 \times 10^{-14} \times 0.1 / 6.2 \times 10^{-10}$$

$$= 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{pOH} = -\lg(1.3 \times 10^{-3}) = 2.89 \quad \text{pH} = 14 - \text{pOH} = 11.11$$

答：0.01mol/L KCN溶液中 OH^- 离子浓度为 $1.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ，溶液的 $\text{pH} = 11.11$ 。

(二) 不同溶液混合后溶液的 pH 值

不同浓度的溶液混合时，混合前各自溶质的量之和等于混合后溶液中溶质的量。混合前各溶液的质量之和也等于混合后溶液的质量。但是，混合前各溶液的体积之和并不等于混合后溶液的体积。

【例 1-3】将 0.01mol/L NaOH 10mL 加水至 1L，求稀释后溶液的 pH 值。

解：稀释后溶液的浓度

$$\frac{0.01 \times 10 \times 10^{-3}}{1} = 0.0001 = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$\text{因为 } [\text{H}^+] [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

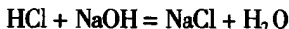
$$\text{所以 } [\text{H}^+] = 10^{-14} / [\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-4} = 10^{-10} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg(10^{-10}) = 10$$

答：稀释后溶液的 pH 值为 10。

【例 1-4】在 10mL 0.2mol/L HCl 中加入 30mL 0.1mol/L 的 NaOH，求溶液的 pH 值（体积变化忽略不计）。

解：设与 10mL 0.2mol/L HCl 反应需 NaOH 的量（摩尔数）为 $x \text{ mol}$ 。



$$\begin{array}{cc} 1 & 1 \end{array}$$

$$10 \times 10^{-3} \times 0.2 \quad x$$

$$\frac{1}{10 \times 10^{-3} \times 0.2} = \frac{1}{x}$$

$$x = 0.002 \text{ (mol)}$$

剩余 NaOH 的量（即 OH^- 的摩尔数）为

$$0.1 \times 30 \times 10^{-3} - 0.002 = 0.003 - 0.002 = 0.001 \text{ (mol)}$$

反应后溶液中的 $[\text{H}^+]$ 为

$$10^{-14} \div \frac{0.001}{(10+30) \times 10^{-3}} = 4 \times 10^{-13}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 4 \times 10^{-13} = 13 - 0.602 = 12.398$$

答 溶液的 pH 值为 12.398。

(三)缓冲溶液

一般水溶液常易受外界加酸、加碱或稀释的影响而改变其原有的 pH 值，但也有一类溶液的 pH 值并不因为外界加酸、加碱或稀释而有显著的变化。

1. 缓冲溶液及其组成

能抵抗外加少量酸、碱或稀释，而本身 pH 值不发生显著变化的作用称缓冲作用，具有缓冲作用的溶液称为缓冲溶液。

缓冲溶液的组成一般有几类：

- (1) 弱酸-弱酸盐 (如 $\text{HAc}-\text{NaAc}$)；
- (2) 弱碱-弱碱盐 (如 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$)；
- (3) 酸式盐和相应次级盐 (如 $\text{NaHCO}_3-\text{Na}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 或酸式盐和相应酸 ($\text{H}_2\text{CO}_3-\text{HCO}_3^-$)。

下面通过实例来证明缓冲溶液抵抗外加少量酸、碱或水的能力。

【例 1-5】假如将 0.0100mol 的固体 NaOH 加入到 1L 0.100 mol/L HAc 和 0.100mol/L NaAc 的缓冲溶液中，计算 $[\text{H}^+]$ 和 pH 的改变 (提示：由于加入的是固体 NaOH，体积可认为没有改变)。

解：0.100mol/L HAc 与 0.100mol/L NaAc 组成的缓冲溶液的 $[\text{H}^+]$ 为

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{NaAc}]} K_a = \frac{0.100}{0.100} \times 1.76 \times 10^{-5} = 1.76 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1.76 \times 10^{-5} = 4.74$$

当加入 0.0100mol NaOH 时，由于体积为 1L，对 c (NaOH) 起始浓度等于 0.0100mol/L。

NaOH	+	HAc	→	NaAc + H ₂ O
起始 0.010mol/L		0.100mol/L		0.100mol/L
变化 -0.010mol/L		-0.010mol/L		+0.010mol/L
0		0.090mol/L		0.110mol/L

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{HAc}]}{[\text{NaAc}]} K_a = \frac{0.090}{0.110} \times 1.76 \times 10^{-5} = 1.44 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -\lg 1.44 \times 10^{-5} = 4.84$$

答：当加入 0.010mol 的固体 NaOH 时，溶液的 $[\text{H}^+]$ 为 $1.44 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ；其 pH 由 4.74 变为 4.84。

若将 0.010mol 的固体 NaOH 加入 1L 纯水中，此时溶液的 pH 值由 7 升至 12。

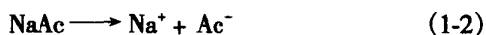
由表 1-2 可以看出缓冲溶液能控制溶液的 pH 值。

表 1-2 在 1L 溶液中加入纯酸或纯碱时 pH 值的变化情况

溶 液	加入 0.010molNaOH 时 pH 的变化	加入 0.010molHCl 时 pH 的变化
0.10mol/L HAc } 0.10mol/L NaAc }	+ 0.1	- 0.1
0.10mol/L HAc	+ 0.93	- 0.93
纯 水	+ 5.00	- 5.00

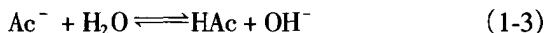
2. 缓冲作用的原理

缓冲溶液可以抵抗外来的少量酸和碱，现以 HAc-NaAc 体系来进行分析。HAc-NaAc 体系中存在式 (1-1) 和式 (1-2) 的离解反应，即



由于同离子效应，大量的 Ac^- 离子会抑制 HAc 的离解，当外加少量的酸时， Ac^- 与 H^+ 结合生成 HAc，平衡式(1-1)向左移动。而溶液中有大量的 HAc，为此 HAc 的改变量很小，溶液的 H^+ 离子浓度基本不变。在这里， Ac^- 成为缓冲溶液的抗酸成分。

Ac^- 有强烈水解的趋势，溶液中有大量的 HAc 存在。



当外加少量的碱时， OH^- 离子抑制 Ac^- 的水解， OH^- 与 HAc 结合生成 Ac^- ，平衡式（1-3）向左移动。由于溶液中存在有大量的 Ac^- ，所以 Ac^- 的改变量很小，溶液的 OH^- 离子浓度基本不变。在这里， HAc 成为缓冲溶液的抗碱成分。

缓冲溶液对外加少量酸或碱均有缓冲作用，但这并不是说可以无休止地往缓冲溶液里加入大量的酸或碱，当外加酸和碱的量足够大时，缓冲溶液控制溶液酸度的能力就要丧失。因此，缓冲溶液抵抗外加酸和碱的变化不是无止境的，是有限量的。

三、极性键和非极性键、极性分子和非极性分子

1. 极性键和非极性键

共价键根据共用电子对偏向与否，可分成极性键和非极性键两种。

在单质分子中，同种原子形成共价键。由于两个原子吸引电子的能力完全相同，共用电子对不偏向任何一个原子，因此成键原子都不显电性。这种由同种原子形成的共价键都是非极性共价键。

在化合物分子中，不同原子形成共价键由于不同原子吸引电子的能力不同，共用电子对往往偏向吸引电子能力较大的原子一边，使它相对地带负电荷，而另一原子就带部分正电荷。所以，不同原子形成的共价键都是极性共价键。

根据共用电子对偏向于某一原子的程度不同，极性共价键又分强极性键和弱极性键。共用电子对偏向程度较大的叫强极性键，如 HCl 分子中的共价键是强极性键。共用电子对偏向程度较小的叫弱极性键，如 H_2S 分子中的共价键是弱极性键。

2. 极性分子和非极性分子

分子的极性与键的极性以及分子中各键的空间排列有关。

在简单的双原子分子里，如果键是非极性的，这种分子就是非极性分子，如 H_2 、 Cl_2 、 N_2 、 O_2 等；如果键是极性的，这种分

子就是极性分子，如 HF 、 HCl 、 HI 等。

在以极性键结合的多原子分子中，具有极性键而结构又对称的分子，是非极性分子；具有极性键而结构又不对称的分子是极性分子。前者如 CCl_4 分子，四个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键都是极性键，但由于四个 Cl 原子对称地排列在 C 原子的四周，形成一个正四面体，四个 $\text{C}-\text{Cl}$ 键的极性相互抵消，使整个分子没有极性，所以 CCl_4 是非极性分子。后者如 CHCl_3 分子， $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}-\text{Cl}$ 键都是极性键，但由于分子结构不对称，因此 $\text{C}-\text{Cl}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键的极性不能相互抵消，所以 CHCl_3 是极性分子。

四、化学反应速率

(一)反应速率理论简介

1. 碰撞理论

化学反应的发生总是伴随着电子的转移或重新分配，这种转移或重新分配似乎只有通过相关原子的接触才可能实现。1918年路易斯提出的碰撞理论 (collision theory) 假定：

(1) 原子、分子或离子只有相互碰撞才能发生反应，或者说碰撞是反应发生的先决条件；

(2) 只有少部分碰撞能导致化学反应，大多数反应物微粒碰撞后发生反弹而与化学反应无缘。

如果没有后一条假定，根据理论计算，任何气相反应都将在瞬间完成。这与普遍存在的事实不相符。能导致化学反应的碰撞叫有效碰撞，反之则为无效碰撞。单位时间内有效碰撞的频率越高，反应速率越大。

2. 活化分子

发生有效碰撞的分子所具有的能量比分子的平均能量要高，这种分子称作活化分子。活化分子占分子总数的百分比，叫做活化分子百分数。

3. 活化能

活化分子具有的最低能量与分子的平均能量的差值，叫做活化能。活化能的单位通常用 kJ/mol 来表示。不同的化学反应所需

的活化能不同。如果反应所需的活化能较低，那么在一定温度下，单位体积内的活化分子就较多，单位时间内的有效碰撞次数也相应增加，反应速度就快。因此，活化能是反应物之间能够发生化学反应的重要因素，是决定反应速度的内因。

(二) 影响化学反应速率的因素

毫无疑问，反应速率首先决定于反应物本身的性质。例如，同样大小和形状的块状钠、块状锌和块状锡分别放入相同浓度的 HCl 溶液中，钠的反应剧烈，锌的反应平缓，而锡的反应很慢。以下介绍浓度、温度、反应物之间的接触状况以及催化剂等外界因素对化学反应速率的影响。

1. 浓度对化学反应速率的影响

在温度恒定的情况下，增加反应物的浓度可以增大反应速率。温度恒定意味着反应物中活化分子的百分数恒定。增加反应物浓度，单位体积内活化分子数增多，增加了单位时间内反应物分子有效碰撞的频率，导致反应速率加快。化学反应过程中反应速率每一瞬间都在变化，这就与随反应物的消耗其浓度逐渐减小有关。

反应速率与反应物浓度之间的定量关系用速率方程表示。它建立在反应速率与反应物微粒之间可能发生的碰撞频率有关这一原理之上。也就是说，反应速率应当正比于反应物的浓度

$$\text{反应速率} \propto \text{碰撞次数} \propto \text{反应物的浓度} \quad (1-4)$$



对简单反应而言，如果 A 和 B 分子数各为 2，则有 4 (2×2) 种碰撞方式；如果分子数分别为 3 和 2，则有 6 种碰撞方式。A 的分子数增加一倍，碰撞次数也增加一倍；A 和 B 的分子数各增加一倍，碰撞次数增至原来的 4 倍，见图 1-1。碰撞次数等于 A 和 B 质点数 (A 和 B 的浓度) 的乘积。根据式 (1-4) 表达的正比关系不难写出

$$\text{反应速率} \propto c(A)c(B) \quad (1-6)$$

如果 A 和 B 为同一种物质，可将式 (1-5) 改写为另一种形

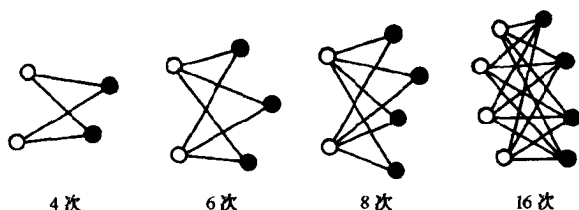
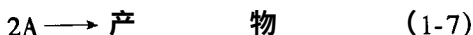


图 1-1 A (●) 和 B (○) 之间的碰撞

式：



与式 (1-6) 对应的关系式为

$$\text{反应速率} \propto c^2(A) \quad (1-8)$$

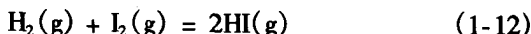
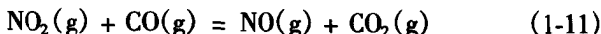
将式 (1-6) 和式 (1-8) 加进一个常数写成等式，即得所讨论的上述两个简单反应的速率方程：

$$v = kc(A)c(B) \quad (1-9)$$

$$v = kc^2(A) \quad (1-10)$$

由此可见，简单反应的速率与反应物以系数为幂的浓度项乘积成正比。这种定量关系又叫做质量作用定律。理解和应用速率方程时应注意以下要点：

(1) 质量作用定律是以简单反应为基础导出的，千万不要以为可以由任何反应的方程式写出速率方程。未经研究过的反应，不能肯定是否为简单反应，因而速率方程只能由实验确定。这里所谓的简单反应是指反应在有效碰撞中一步直接转化为产物的反应，又称元反应。式 (1-11) 和式 (1-12) 表示的两个反应都属式 (1-6) 型的反应，但前者是元反应而后者则不是。



后一反应可能分两步进行



式 (1-13) 是与碰撞过程无关的解离反应；式 (1-14) 则涉及三个反应物微粒的碰撞。不难看出，元反应 [例如式 (1-11)] 方程式左端既表达反应物之间的化学计量关系，又表达反应过程中质点之间的碰撞关系。复杂反应 [例如式 (1-12)] 方程式左端不能表达后一种关系，由碰撞频率推导出来的速率方程当然不能任意推广至复杂反应了。

(2) 式 (1-9) 和式 (1-10) 引入的常数 k 叫速率常数。 k 值不随反应物浓度的变化而变化，但却是温度的函数，见图 1-2。

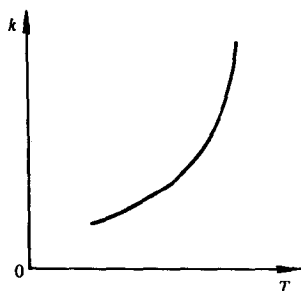
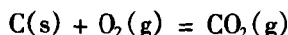


图 1-2 反应速率常数 (k) 与温度 (T) 的关系曲线

k 在数值上等于指定温度下各反应物均取单位浓度时的反应速率，因而实验测得的速率常数总要注明测量温度。

(3) 多相反应中的固态反应物浓度和不互溶的纯液体反应物的浓度不写入速率方程。涉及固相和不互溶的液相的反应仅在相表面进行，单位表面积上的质点数可看作常数而并入速率常数。例如，碳的燃烧反应和钠与水的反应（反应过程中金属钠熔化后浮在水面）为



其速率方程分别为

$$v = kc(\text{O}_2) \quad (1-16)$$

$$v = k$$

(4) 由于气相反应物的分压与其浓度成正比 ($p = cRT$)，因而对于气相反应或对于式 (1-15) 这类有气相参与的反应而言，速率方程中的浓度项可用分压代替

$$v = k'p(\text{O}_2) \quad (1-17)$$

显而易见，式 (1-17) 中的 k' 与式 (1-16) 中的 k 数值不

同。

2. 温度对化学反应速率的影响

温度升高，大多数化学反应的速率加快，这是因为：

- (1) 分子运动速率加快，反应物分子间碰撞频率增大；
- (2) 更重要的是，活化分子百分数增大。

一个粗略的估计是，温度每升高 10K ，反应加快 $2 \sim 3$ 倍。

反应速度(v)与温度的关系如图 1-3 所示。

3. 催化剂对化学反应速率的影响

催化剂是一种能改变化学反应速率而本身在反应前后质量和化学组成都没有变化的物质。使化学反应速率加快物质叫正催化剂，通常简称催化剂；使化学反应速率减慢的物质叫阻化剂，又叫负催化剂。例如，室温下将氢气和氧气混合，看不出有水生成，如果放入一片金属铂，氢和氧马上化合生成水。铂片仍完整无损。金属铂在该反应中起催化作用，铂片就是催化剂。



图 1-3 反应速度 (v) 与温度的关系曲线

催化剂对化学反应速率的影响是通过改变反应的活化能，从而增加活化分子数和有效碰撞次数来实现的。

单元一 化学分析法

一、容量分析的基本操作

1. 滴定管的使用

滴定管是滴定时准确测量标准溶液体积用的器皿，分为酸式滴定管和碱式滴定管。

酸式滴定管下端带有旋塞，可以用来装酸性、中性和氧化性溶液，但不可用来装碱性溶液，以免碱性溶液腐蚀玻璃旋塞而造成粘连，使滴定管无法使用。

在装配滴定管前应将滴定管洗涤干净，将旋塞内壁和塞体擦干。然后，在塞体小口一端的内壁及旋塞大头一端的表面涂上少许凡士林。把涂好凡士林的旋塞插入塞体内，向一个方向转动旋塞，注意观察旋塞接触处是否呈透明状态，如发现转动不灵活或旋塞处出现纹路，表示凡士林涂的不够。但凡士林也不可涂得太多，以免堵住旋塞上的通孔。如果发现旋塞上通孔堵塞，应将旋塞拔出，将塞体和旋塞擦净后重新装配。装好的旋塞应用橡皮圈缠好，以防脱落损坏。装好旋塞后应检查是否漏水。先将旋塞关闭，在滴定管内充满水，擦干管外壁的水珠，夹在滴定管架上，放置一会儿，观察滴定管旋塞及下口是否有水漏出，没有漏水现象的滴定管即可使用。若漏水按要求应重新安装，直至合格。

碱式滴定管的下端有一小段橡皮管，橡皮管内有一粒稍大于管内径的玻璃球，以刚好堵住管中的液体不漏出为准。如有漏水现象，可以更换玻璃球或橡皮管。碱式滴定管可以用来装碱性或中性溶液，但不可装具有氧化性的溶液（如 KMnO_4 溶液、 AgNO_3

溶液等)。

滴定管在使用前，应洗涤干净，并用欲装的溶液洗涤 2 ~ 3 次，以免装入的溶液被管壁上残存的水分稀释。洗涤滴定管每次用 5 ~ 10mL 溶液。洗涤时双手横托滴定管并缓缓转动，使溶液洗遍全管内壁，然后从滴定管下端放出，冲洗出口。

对于装好试液的滴定管，要将下端出口处的气泡赶掉。对于酸式滴定管，可以转动旋塞并抖动滴定管将下端气泡赶出。对于碱式滴定管，可以将滴定管稍稍倾斜，将橡皮管向上弯曲并捏挤管内玻璃球，使气泡从翘起的滴头排出，如图 2-1 所示。

滴定管的读数正确与否，直接关系到分析结果的准确性。读数时应将滴定管垂直地夹在滴定管台架上，或用两手指拿住滴定管的上端，使其与地面垂直，并使眼睛的视线与液面处于同一水平，读取与弯月面下缘相切之点的数值。眼睛位置的高低对于读数有一定的影响，见图 2-2。图 2-2 的正确读数为 17.50mL。

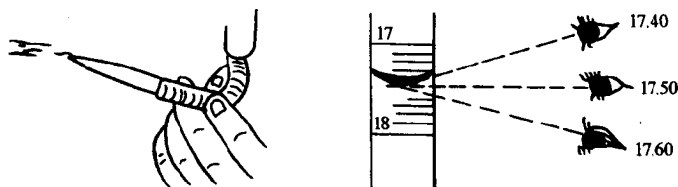


图 2-1 碱式滴定管内气泡的排出 图 2-2 视线高低对读数的影响

对于有色溶液，由于弯月面不太清晰，读数时可取液面两侧面最高点的数值。

对于常用的 50mL 和 25mL 滴定管，应读至小数点后两位数值。

2. 移液管的使用

移液管使用前应洗净，用滤纸将管口尖端内外的水吸净并用待移用的溶液洗涤 3 次，以除去残留在管壁上的水分。

吸取溶液应使用橡皮洗耳球。在进行移液操作时，用右手拇指和中指拿住移液管的上端，将移液管插入待吸溶液的液面下约