

CHEMISTRY



普通高中教科书

化学

选择性必修1

化学反应原理



普通高中教科书

化学

选择性必修1

化学反应原理

主编 王祖浩



江苏凤凰教育出版社
Phoenix Education Publishing, Ltd.

主 编 王祖浩

副 主 编 吴 星 刘宝剑 王云生

本 册 主 编 王祖浩

本册副主编 吴 星 马宏佳



写给同学们的话



亲爱的同学们，欢迎学习高中化学选择性必修课程《化学反应原理》。初中的化学学习经历，虽然只是化学的启蒙，但大家已经初步了解了化学发展的历程，领略了化学科学的魅力，体验了探究的乐趣。通过高中化学必修课程的学习，我们进一步领悟了化学博大精深的科学思想，理解了化学与人类文明的密切关系，学到了更多有趣、有用的化学知识。

化学是在原子、分子水平上研究物质的组成、结构、性质、转化及其应用的一门基础学科。物质结构决定物质性质，而物质性质直接关系到物质的用途。时至今日，化学家们积累起来的知识虽不能解决与社会发展有关的全部问题，但也结出了丰硕的果实。与人类已知的几百万种生物相比，已知的化合物达上亿种，近年来每年创造的新物质就达数百万种。化学不仅与制药、石油、橡胶、造纸、建材、钢铁、食品、纺织、皮革、化肥等传统行业荣衰与共，还带动了信息、能源、航天、生命等高科技产业的发展。据统计，活跃在全球与化学相关领域中的科学家、工程技术人员，是一支最为庞大的研究队伍。

为了保卫地球，化学家们开创了绿色化学时代。“绿色发展”已经成为我国可持续发展的基本国策。我们正在努力并且已经能够做到：使天空更清洁，从源头防治水污染，修复污染的土地，建构清洁低碳、安全高效的能源体系，实现绿色低碳的生活方式……

我细心观察过今天的高中学生，欣喜地发现，随着时代的进步，同学们的视野更为开阔，思维愈发活跃。教师们常常在为高中生各种新奇的创意与问题惊讶甚至烦恼的同时，不能不叹服他们对化学内涵的深刻理解，以及表现出来的巨大思维潜力。有了如此乐观的学习基础，在高中化学选择性必修课程的学习中，同学们能更多地体验实验探究的乐趣，掌握科学研究的方法，感受化学在解决人类面临的重大挑战时所作出的贡献。

依据《普通高中化学课程标准》（2017年版2020年修订），我们积极探索化学学习对促进学生核心素养发展的重要影响，从内容、思路和活动等多个方面对化学教材进行了修订，力求体现教材的全面育人功能。《化学反应原理》作为继化学必修课程之后的选择性必修课程，将从化学反应与能量变化、化学反应速率与化学平衡以及水溶液中的离子反应等方面入手，引导同学们分析化学反应现象，探索化学反应规律，帮助同学们用变化、平衡的观点去分析和解决化学实际问题，为化学学习提供更为扎实的理论基础。

教材的主要栏目设置了丰富多彩的学习活动，帮助同学们在阅读过程中更好地理解化学。

【温故知新】在新旧知识之间架起桥梁，引导同学们回顾已有知识和思维经验，寻找与新学知识之间的密切联系，激发探究新知识的欲望。

【交流讨论】结合学习目标设置了一系列与内容有关的问题情境，引导同学们展开讨论，为理解知识和深化思维提供基础。

【基础实验】要求同学们在学习中同步完成的必做实验，不仅要了解这些实验的基本原理，还要学会动手操作，切实提高自己观察、记录和分析实验现象的能力。

【实验探究】引领同学们积极投身更多的实验活动，熟悉实验流程，设计探究方案，独立或合作完成实验操作，记录实验现象，基于实验证据进行推理。

【观察思考】教师展示实验现象、模型、图表等，提出相关问题激发同学们思考，尝试解析其中蕴涵的化学原理，帮助同学们开启化学思维。

【学以致用】在教材阐述新知识之后插入典型问题，启迪同学们运用所学知识去解决实际问题，提高知识的迁移能力。

【方法导引】结合化学内容介绍相关研究的一般方法和特殊方法，帮助同学们认识研究方法对化学发展的重要性，形成思考和解决化学问题的正确思路。

【调查研究】通过查阅资料、考察或访谈，收集生活和生产实际中的化学问题，运用已学知识和方法揭示化学现象的本质，体验化学知识应用的价值。

【生活向导】运用化学原理解释生活中的一些常见现象，提供相关的学科知识背景，帮助同学们建立合理选择和正确使用物质的意识。

【选择决策】请同学们依据所学的知识和方法，对化学、技术与社会等方面的开放性问题进行分析、权衡，提出自己的看法，并作出合理判断。

【拓展视野】提供与学习内容相关的更多生动的素材，帮助同学们在完成学习任务之余，进一步开拓视野，领略化学的奇妙和魅力。

【科学史话】选取相关的、意义重大的化学史实，生动地还原其发展过程，帮助同学们从科学家的角度去思考问题，感受中外科学家的创新精神。

【学科提炼】以简洁的语言介绍与化学核心知识相关的基本原理、思想方法等，尝试探索化学科学的本质特点，揭示化学知识的教育功能。

【批判性思维】通过对教材知识涉及的学科问题、科学实验、社会性议题的分析，提升同学们质疑批判和开放性思维的品质。

【跨学科链接】运用化学知识解释生物、物理、能源和医学等相关领域的问题，从多角度展现化学科学的价值，提高同学们分析和解决复杂问题的能力。

化学，伴随我们一生的科学。在过去的岁月中，我们渴望了解化学，为此我们有过喜悦，也有过失望，但探索的步伐一直没有停歇。今天，当我们以一种新的姿态学习高中化学，你眼中的物质世界将会变得更加绚丽多彩！让我们充满信心，用智慧和勤奋去迎接新的学习任务，探索更多的科学奥秘，攀登更高的科学台阶，创造更加美好的明天！

王祖浩

2021年3月

目录

CHEMISTRY

专题1 化学反应与能量变化

1

- 第一单元 化学反应的热效应 / 2
- 第二单元 化学能与电能的转化 / 15
- 第三单元 金属的腐蚀与防护 / 29



专题2 化学反应速率与化学平衡

39

- 第一单元 化学反应速率 / 40
- 第二单元 化学反应的方向与限度 / 54
- 第三单元 化学平衡的移动 / 65

专题3 水溶液中的离子反应

79

- 第一单元 弱电解质的电离平衡 / 80
- 第二单元 溶液的酸碱性 / 91
- 第三单元 盐类的水解 / 101
- 第四单元 沉淀溶解平衡 / 110



- 附录 I 中英文名词对照表 / 123
- 附录 II 常见酸、碱和盐的溶解性表 (20 °C) / 124
- 附录 III 弱电解质在水中的电离平衡常数 (25 °C) / 125
- 附录 IV 难溶电解质的溶度积常数 (25 °C) / 126
- 元素周期表



化学反应与 能量变化

专题 1

化学反应的热效应
化学能与电能的转化
金属的腐蚀与防护

化学反应过程中，既有物质的变化，又伴随能量的变化，这些能量变化通常以热能、光能、电能等形式表现出来。研究化学反应中的能量变化对生产、生活有重要的意义。本专题侧重研究化学反应中能量转化所遵循的规律，包括化学能与热能、化学能与电能的转化原理，旨在帮助同学们了解化学对解决人类能源问题所发挥的重要贡献。



第一单元 化学反应的热效应

燃烧是人类最早利用的化学反应之一。从古至今，人类一直以燃烧燃料作为获取热能的主要方式。随着人类在科学世界中的不断探索，人们对能量变化的本质有了进一步认识，为研究更科学的能量利用方法奠定了基础。

对物质的量确定的体系^①而言，其中物质的各种能量的总和称为内能，它受温度、压强、物质的聚集状态和组成的影响。物质处于一定的状态，就具有一定的内能；状态发生改变，内能就会发生相应的变化。科学研究表明，物质内能的绝对值无法直接测得，但内能的变化可以通过变化过程中体系吸收（或放出）的热和对内（或对外）所做的功的形式表现出来。焓是与内能有关的物理量，用符号 H 表示。焓的数值的变化称为焓变，即为 ΔH 。

化学反应过程中既有物质变化，又有能量变化。能量的转换以发生化学变化的物质为基础，遵循能量守恒定律。释放或吸收热是化学反应中能量变化的主要形式之一，释放或吸收热的多少取决于化学反应中反应物的转化量。人们广泛利用化学反应与能量的关系解释生产和生活现象，如生命体中糖类与氧气的反应为机体提供能量，生产、生活中燃料的燃烧等都是化学反应中能量变化的重要应用。

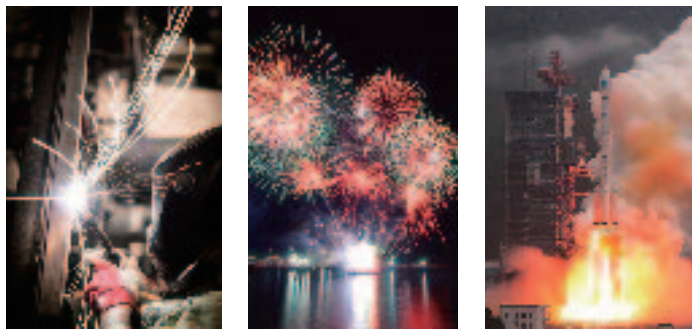


图 1-1 化学反应中能量变化的应用



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识化学能与热能相互转化的规律，能阐释化学能转化成热能的实际意义及其重要应用；能从化学键的角度说明化学反应中能量变化的本质；能运用盖斯定律计算反应的焓变，能运用焓变的数据合理选择和利用化学反应。

^① 被研究的物质系统称为体系，体系以外的其他部分称为环境或外界。

化学反应的焓变

温故知新



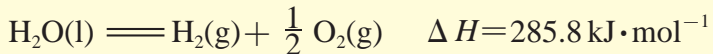
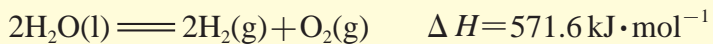
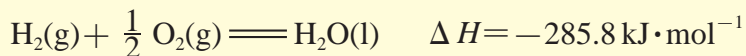
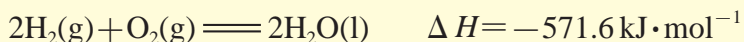
请举例说明放热反应和吸热反应，如何表示化学反应中放出或吸收的热？

在化学反应过程中，当反应物和生成物具有相同温度时，吸收或释放的热称为化学反应的热效应，也称**反应热**（heat of reaction）。在化工生产和科学实验中，化学反应通常是在敞口容器中进行的，反应体系的压强与外界压强相等，即反应是在恒压条件下进行的。在恒压的条件下，化学反应过程中吸收或释放的热即为反应的**焓变**（enthalpy change）^①，用 ΔH 表示，单位常采用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

交流讨论



请观察下列表示氢气在氧气中燃烧生成水和水分解为氢气、氧气反应热效应的化学方程式，分析并讨论其在书写上与化学方程式有何不同。



一个化学反应是吸收能量还是释放能量，取决于反应物总能量和生成物总能量之间的相对大小。若反应物的总能量小于生成物的总能量，则反应过程中吸收能量；若反应物的总能量大于生成物的总能量，则反应过程中释放能量。

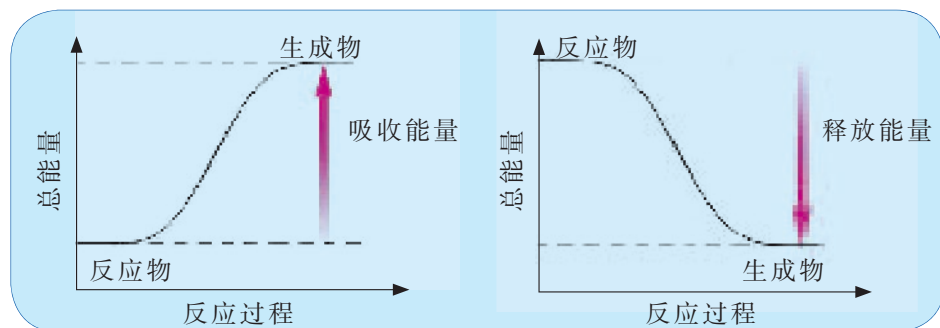


图 1-2 化学反应过程中的能量变化

^① 严格地讲，焓变是指在恒压的条件下，体系仅做体积功，不做其他功（如电功等）的变化过程中的热效应。如不特别指明，化学反应的反应热就是该反应的焓变。

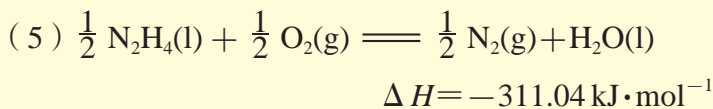
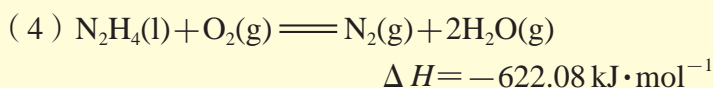
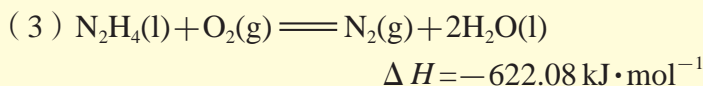
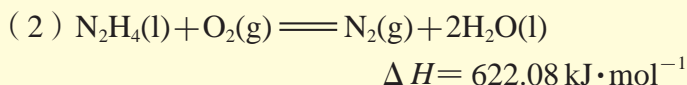
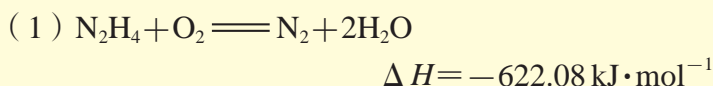
化学反应中的能量变化通常以热等形式表现出来。吸收热的反应称为**吸热反应**（endothermic reaction），其 $\Delta H > 0$ ；放出热的反应称为**放热反应**（exothermic reaction），其 $\Delta H < 0$ 。能够表示反应热的化学方程式叫做**热化学方程式**（thermochemical equation）。

由于反应的焓变与温度、压强、反应物及生成物的聚集状态等因素有关，因此，在书写热化学方程式时，应标明反应物及生成物的状态、反应温度和压强。若不标明温度和压强，则表示是在25℃（即298 K）、101 kPa条件下的焓变。在热化学方程式中，反应物和生成物的聚集状态用英文小写字母在其化学式的后面标注，一般用“g”表示气体（gas），“l”表示液体（liquid），“s”表示固体（solid），“aq”表示水溶液（aqueous solution）。



交流讨论

发射卫星时可用肼（ N_2H_4 ）作燃料，已知在298 K、101 kPa时1 g液态肼燃烧生成氮气和液态水，释放19.44 kJ的热量。观察并分析下列肼燃烧反应的热化学方程式，判断这些热化学方程式是否正确。



在热化学方程式中，物质化学式前面的化学计量数表示物质的量，可以用整数或简单分数表示。同一化学反应，热化学方程式中的化学计量数不同， ΔH 也不同。

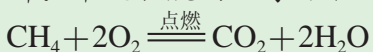
若一个反应的焓变 $\Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，则其逆反应的焓变 $\Delta H = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



方法导引

【例1】25℃、101 kPa时，1 g甲烷气体完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水，放出55.64 kJ的热，写出该反应的热化学方程式。

解：甲烷燃烧的化学方程式为

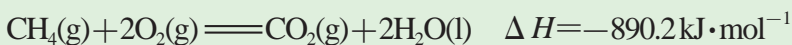


设1 mol甲烷完全燃烧放出的热为 x ，则有

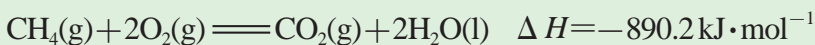
$$\frac{1 \text{ g}}{55.64 \text{ kJ}} = \frac{1 \text{ mol} \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{x}$$

解得 $x \approx 890.2 \text{ kJ}$

则该反应的热化学方程式为



答：甲烷气体完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水的热化学方程式为



学以致用



请参考例1，写出下列反应的热化学方程式（反应条件均为25℃、101 kPa）。

(1) $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成17 g $\text{NH}_3(\text{g})$ ，释放46.2 kJ的热。

(2) 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，释放1 366.8 kJ的热。

(3) 标准状况下，44.8 L $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，释放2 599.2 kJ的热。

(4) 12 g C(石墨，s)与适量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应完全转化为 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收131.3 kJ的热。

化学反应过程中为什么会有能量变化呢？我们以氮气与氧气反应生成一氧化氮的反应为例来解释这一问题。

实验测得，1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 时吸收182.6 kJ的热。如图1-3所示，当1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 时，1 mol N_2 分子中的化学键断裂时需吸收946 kJ的能量，1 mol O_2 分子中的化学键断裂时需吸收498 kJ的能量，而2 mol NO 分子中的化学键形成时会释放 $632 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \times 2 \text{ mol} = 1264 \text{ kJ}$ 的能量。

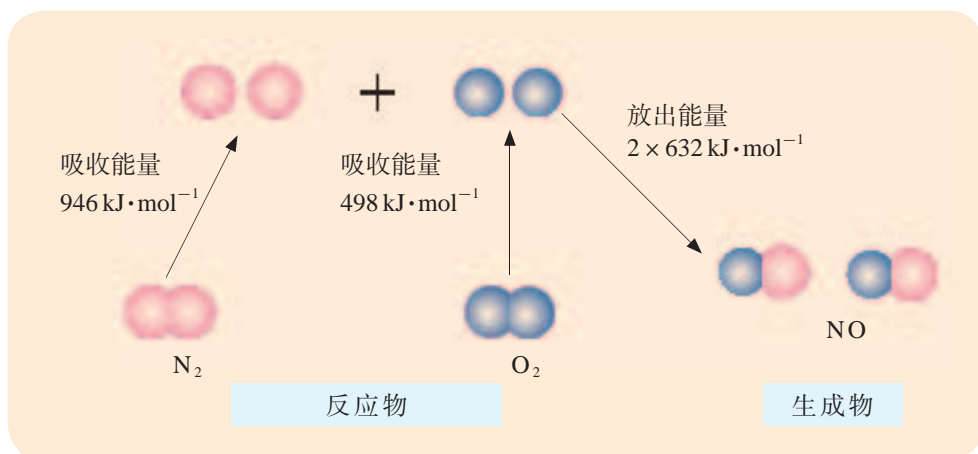


图 1-3 $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{NO}(\text{g})$ 过程中的能量变化

化学反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ 的反应热应等于断裂反应物分子中的化学键吸收的总能量 ($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1444 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与形成生成物分子中的化学键释放的总能量 ($1264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之差，即吸热 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。分析结果与实验测定结果很接近。



学以致用

已知断裂1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 中的 H—H 键需要吸收436 kJ的能量，断裂1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 中的共价键需要吸收498 kJ的能量，生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 中的1 mol H—O键释放463 kJ的能量。试写出 $\text{O}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的热化学方程式。

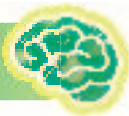


学科提炼

化学反应中能量变化的本质

化学反应中的能量变化，本质上是由于化学反应中旧化学键断裂时吸收的能量与新化学键形成时释放的能量不同所导致的。因此，化学键的断裂和形成是化学反应过程中伴随能量变化的根本原因。在恒温、恒压条件下，化学反应中的能量变化以热的形式表现出来，这就是反应热，也称化学反应的焓变。

批判性思维



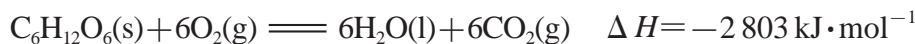
利用键能数据计算化学反应的反应热，对我们理解化学反应的微观历程有何意义？研究还证明，并非所有反应热的计算结果都能与实验测定值吻合。请提出你的观点并搜集相应的证据。

人的生命活动需要能量，成年男性平均每天约需要12 000 kJ 能量，成年女性平均每天约需要9 000 kJ 能量。人体所需的能量主要依靠三大营养物质——糖类、脂肪、蛋白质来提供。

表 1-1 三大营养物质的热值

物质	糖类	脂肪	蛋白质
热值/(kJ·g ⁻¹)	约17	约38	约17

糖类中只有单糖能直接给人体提供热量，淀粉等多糖进入人体之后，首先在酶的作用下发生水解，生成葡萄糖。葡萄糖在人体内与氧气作用，发生如下反应：



由于糖氧化产生能量的速率很大，因此，人体内糖类储存很少。当我们摄入的能量满足人体日常的需要之后，剩余的能量就会以脂肪的形式储存下来。



跨学科链接

光合作用与能量

食物中的化学物质能给人提供能量。这些物质进入人体后，在有氧呼吸过程中被缓慢氧化，生成二氧化碳和水，同时供给人体各项生理活动所需要的能量，保证身体机能的正常运作。尽管我们吃的食物丰富多样，但最主要的是糖类、脂肪、蛋白质三类物质。

食物为什么能够为生命体提供能量？科学家的研究表明，这一切要归功于植物的光合作用。含叶绿体的生物体发生光合作用，将光能转化为化学能以糖类物质的形式储存起来。动物食用这些生物体获得生存所需的能量。从本质上看，太阳能是能量之源，植物的光合作用“固定”了太阳能，并将其储存于分子中，使整个食物链中的所有生物均得以存活。因此，光合作用是地球上最重要的化学反应，为地球上的生命活动提供最原始的能量。

反应热的测量与计算

不同的化学反应具有不同的反应热，人们可以通过多种方法获得反应热的数据，其中最直接的方法是通过实验进行测定。



实验探究

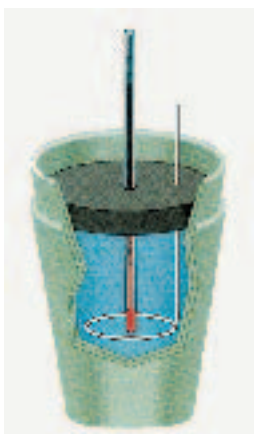


图 1-4 简易量热计

请按照下列操作步骤用简易量热计测定盐酸与氢氧化钠溶液反应的反应热。

(1) 用量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，倒入简易量热计中，测量并记录盐酸的温度 (T_1)。

(2) 另取一量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液，测量并记录氢氧化钠溶液的温度 (T_2)。

(3) 将量筒中的氢氧化钠溶液迅速倒入盛有盐酸的简易量热计中，立即盖上盖板，用环形玻璃搅拌棒轻轻搅拌，观察温度计的温度变化，准确读出反应体系的最高温度 (T_3) 并记录。

(4) 假设溶液的比热与水的比热相等，溶液的密度与水的密度相等，忽略量热计的比热，根据溶液温度升高的数值，计算该反应的反应热并写出热化学方程式。

表 1-2 测定反应热的实验记录

盐酸的温度 (T_1) / $^{\circ}\text{C}$	
氢氧化钠溶液的温度 (T_2) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的最高温度 (T_3) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的温度变化 ($\Delta T = T_3 - \frac{T_1 + T_2}{2}$) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的热容 ^① [$C = (V_{\text{HCl}} \cdot \rho_{\text{HCl}} + V_{\text{NaOH}} \cdot \rho_{\text{NaOH}}) \times 4.18$] /($\text{J} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$)	
生成 1 mol H_2O 时的反应热 ($\Delta H = -\frac{C \times \Delta T \times 10^{-3}}{0.025}$) /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	

(5) 如果用同样的方法测定氢氧化钾溶液与盐酸反应、氢氧化钠溶液与硝酸反应的反应热，请预测其反应热是否相同并说明理由。

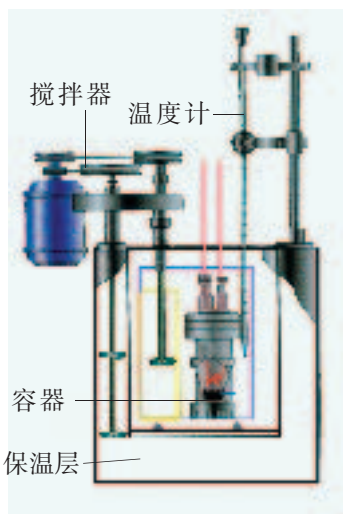


图 1-5 量热计

① 通常情况下，一定量的物质温度升高 1°C 所需吸收的热量称为热容。

在科学研究中，科学家常用量热计来测量反应热（图1-5）。目前，科学家已经用实验的方法精确测定了许多反应的反应热。

但是，并非所有化学反应的反应热均可用实验直接测定。例如，反应 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的反应热就无法用实验直接测得，因为在反应中总会有 $\text{CO}_2(\text{g})$ 生成。可见，获取那些不易直接测定的反应热，是一项很有意义的工作。

科学史话

1840年，俄国化学家盖斯（G. H. Hess，1802—1850）在分析了许多化学反应的热效应的基础上，总结出—条规律：“一个化学反应，不论是一步完成，还是分几步完成，其总的热效应是完全相等的。”这个规律被称为盖斯定律（Hess's Law）。



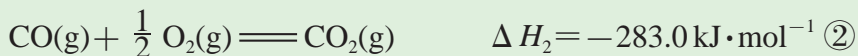
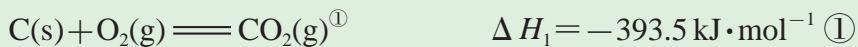
图 1-6 俄国化学家盖斯

在恒压条件下，化学反应的热效应等于焓变（ ΔH ），而 ΔH 仅与反应的起始状态和反应的最终状态有关，而与反应的途径无关。由此，盖斯定律就成为必然的结果。可见，在上述条件下，反应热效应的计算就是反应焓变的计算。

在众多的化学反应中，有些反应的反应速率很小，有些伴有副反应发生，还有些不易直接进行，测定这些反应的热效应就很困难，运用盖斯定律则可以计算出它们的反应热。

方法导引

【例2】已知在298 K时， $\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 燃烧的热化学方程式如下：



请运用盖斯定律计算反应 $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的焓变 ΔH_3 。

分析： $\text{C}(\text{s})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 的反应可以一步完成（反应焓变为 ΔH_1 ），也可以分两步完成：先生成 $\text{CO}(\text{g})$ （反应焓变为 ΔH_3 ）， $\text{CO}(\text{g})$ 再与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ （反应焓变

① 在热化学方程式中，如不作特别说明， $\text{C}(\text{s})$ 均指石墨。

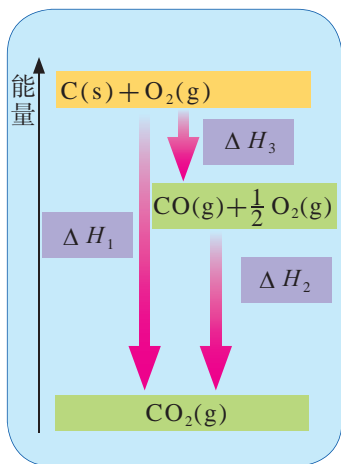
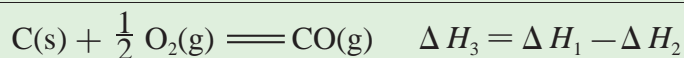
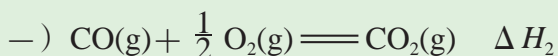
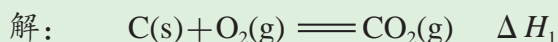


图 1-7 C(s)与O₂(g)反应生成CO(g)、CO₂(g)的能量变化图

为 ΔH_2)。根据盖斯定律可以得到 $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ (图 1-7), 则反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的焓变 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

根据盖斯定律, 直接将热化学方程式①、②左右两边分别相减, 也可以求得C(s)与O₂(g)反应生成CO(g)的焓变。



$$\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$$

$$= -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

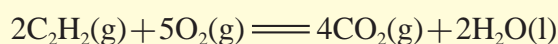
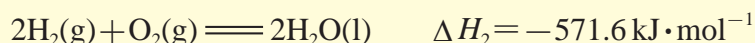
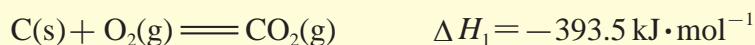
答: 反应 $\text{C(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) = \text{CO(g)}$ 的焓变 ΔH_3 为 $-110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

一个反应的化学方程式可由另外几个反应的化学方程式相加减而得到, 则该反应的焓变亦可以由这几个反应的焓变相加减而得到。



学以致用

请根据下列反应的焓变, 计算 C(s)与 H₂(g)反应生成 1 mol C₂H₂(g)的焓变。



$$\Delta H_3 = -2599.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

能源的充分利用

能源是指可以提供能量的自然资源, 是国民经济和社会发展的物质基础, 包括化石燃料、阳光、风力、流水、潮汐等。我国目前使用的主要能源仍然是化石燃料, 但化石燃料的蕴藏量有限, 且不可再生, 因此, 能源的开源节流是事关人类可持续发展的重大问题之一。

交流讨论



通常我们使用的能量的主要形式是热能和电能，热能主要通过燃烧煤、石油、天然气等物质而获得。从节约能源的角度考虑，怎样衡量不同物质的燃烧效率呢？

燃料燃烧过程中释放的热能是人类生产和生活所需要能量的重要来源。质量相同、组成不同的燃料，完全燃烧后释放的热不相等。人们通常用标准燃烧热或热值来衡量燃料燃烧时释放的热量的多少。在101 kPa下，1 mol 物质完全燃烧的反应热叫做该物质的标准燃烧热，1 g 物质完全燃烧的反应热叫做该物质的热值。物质完全燃烧是指物质中所含有的氮元素转化为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，氢元素转化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，碳元素转化为 $\text{CO}_2(\text{g})$ 。

表 1-3 一些物质的标准燃烧热 (25 ℃)

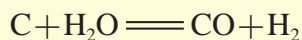
名称	化学式	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	名称	化学式	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
氢气	$\text{H}_2(\text{g})$	-285.8	乙烷	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	-1 559.8
一氧化碳	$\text{CO}(\text{g})$	-283.0	乙烯	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	-1 411.0
甲烷	$\text{CH}_4(\text{g})$	-890.3	乙炔	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	-1 299.6
甲醇	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	-726.5	蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	-5 640.9
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	-1 366.8	苯	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	-3 267.5

由表1-3所示物质的标准燃烧热可知，在101 kPa下，1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 与1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 完全燃烧放出的热，分别为285.8 kJ和283.0 kJ，两者非常接近。对气体而言，热值较大的有 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 等。

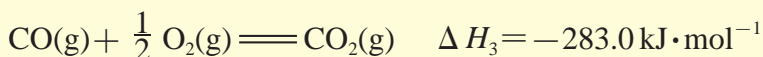
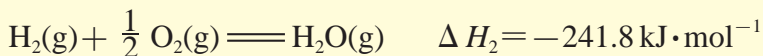
选择决策



将煤转化为水煤气是通过化学方法将煤转化为洁净燃料的方法之一。煤转化为水煤气的主要化学反应为：



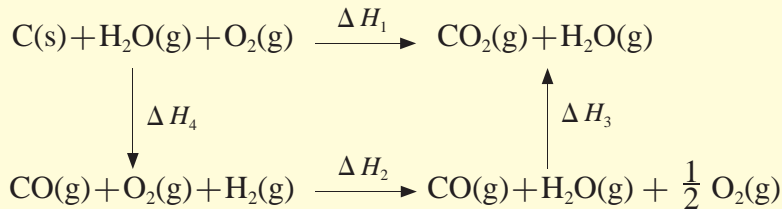
$\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 完全燃烧的热化学方程式分别为：



甲同学根据1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 燃烧放出的热的总和

比1 mol C(s) 燃烧放出的热多，认为：“煤炭燃烧时加少量的水，可以使煤炭燃烧放出更多的热。”

乙同学根据盖斯定律作出了下列循环图：



乙同学认为：“将煤转化为水煤气再燃烧放出的热与直接燃烧煤放出的热一样多，而将煤转化为水煤气会增加消耗，因此，将煤转化为水煤气得不偿失。”

你认为他们的观点正确吗？请将你的想法与同学交流讨论。

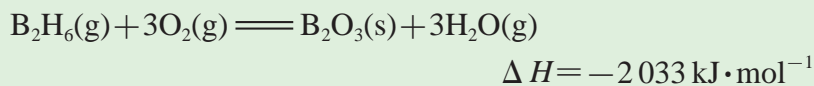


拓展视野

燃料的选择

今天的人类如何选择燃料？这是一个摆在我们面前的严峻话题。过去，我们常用一些高热值的“自然资源”（如煤、石油、天然气等）作为燃料。如19世纪前50年，人类多采用木材作为燃料；19世纪中期开始，煤的使用量逐渐上升；20世纪中期，石油、天然气的使用量占绝对优势。

工业和日常生活中选择何种物质作为燃料，不仅取决于其热值大小，还与燃料的稳定性、来源、价格、运输、对环境的影响、使用的安全性等多方面因素有关，应加以综合考虑。在这些因素中，保护环境必须放在首位。化石燃料的大量使用造成的最大问题是环境污染。目前，针对煤燃烧产生硫氧化物和氮氧化物的事实，常对煤进行液化和气化处理，除去有害成分，使之转化为更清洁、更便利的燃料。又如，乙硼烷是一种热值很高的燃料（其热值是煤的2倍多），但它密度小、沸点低、难储存、毒性强，所以，在一般条件下，乙硼烷会被限制用作燃料。



随着人类文明的高速发展，人类对能源的需求量迅猛增长，开发新能源成为当前国际能源研究领域的重要课题，人类理想中的新能源应具有资源丰富、可再生、无污染或少污染等特点，只有这样才能实现人类社会绿色、生态化、可持续发展。当前，我国大力倡导“构建清洁低碳、安全高效的能源体系”，降低能耗，努力开发和研究太阳能、氢能、风能、地热能、潮汐能和生物质能等多种形式的能源及其应用。

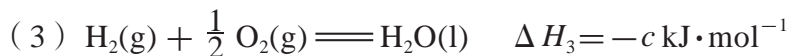
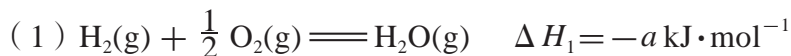
调查研究

1. 请查阅近年来我国消耗的化石燃料的有关数据，并与其他国家作比较，用你的观点阐述当前发展绿色能源的重要意义。

2. 请调查了解本地区厂矿企业及家庭所使用的主要燃料，用所学知识提出提高家用燃料燃烧效率的可行性建议。

理解应用

1. 已知：



下列关系式中不正确的是 ()

A. $a < c$

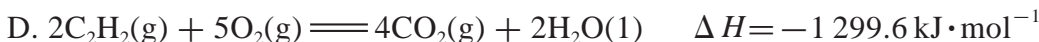
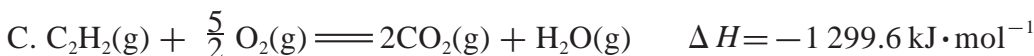
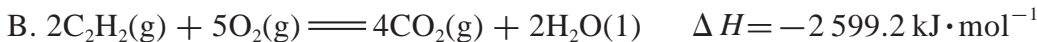
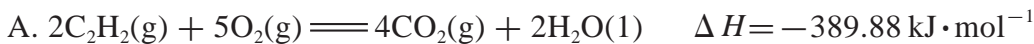
B. $b > d$

C. $2a = b$

D. $2c = d$

2. 已知完全燃烧 7.80 g 乙炔气体生成二氧化碳气体和液态水时，释放 389.88 kJ 的热。

下列有关乙炔气体燃烧的热化学方程式中，正确的是 ()

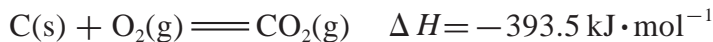


3. 下表列出了 3 种化学键的键能：

化学键	H—H	Cl—Cl	H—Cl
键能/(kJ·mol ⁻¹)	436	243	431

请根据以上信息写出氢气在氯气中燃烧生成氯化氢气体的热化学方程式。

4. 已知：



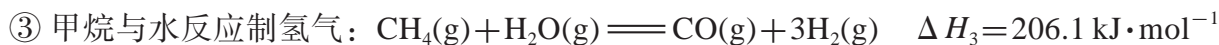
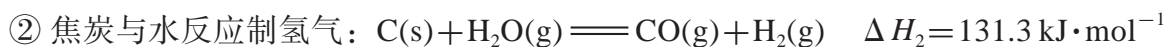
若要将1 t 碳酸钙煅烧成生石灰，理论上需用多少千克焦炭？

5. 0.3 mol 气态高能燃料乙硼烷 (B_2H_6) 在氧气中燃烧，生成固态三氧化二硼 (B_2O_3) 和液态水，释放609.9 kJ 的热。

(1) 写出反应的热化学方程式。

(2) 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 转化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试计算11.2 L (标准状况) 气态乙硼烷完全燃烧生成气态水时释放的热。

6. 通过下列反应均可获取氢气。



(1) 反应①中主要能量转化形式为_____能转化为_____能。

(2) 从能量转化角度分析，反应②为_____反应。

(3) 反应③如果使用催化剂， ΔH_3 _____ (填“增大”“减小”或“不变”)。

(4) 反应 $\text{CH}_4(\text{g}) \rightleftharpoons \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H =$ _____ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

7. 氢气是一种理想的绿色能源，有科学家预言，氢能将成为人类的主要能源。

(1) 氢能被称为绿色能源的原因是_____。

(2) 请根据表1-3所提供的数据计算氢气、一氧化碳及甲烷的热值，并据此说明氢气作为能源的优点。

(3) 你认为用氢气作为气体燃料需解决哪些问题？

(4) 请写出你所知道的制取氢气的反应的化学方程式，选出你认为最适合作为将来大规模制取氢气的方法，并说明理由。

8. 有一种观点认为：与燃烧化石燃料相比，以乙醇为燃料不会增加大气中二氧化碳的含量。你认为这种观点是否正确？请说明理由。

第二单元 化学能与电能的转化

能源的利用过程，实质上是能量的转换和传递过程。化学能与电能的相互转化，是能量转化的重要形式之一。这种能量转化形式在生产、生活和科学研究中应用十分广泛，如电解、电镀、电池的应用等。因此，认识和研究化学能与电能相互转化的原理和所遵循的规律具有重要意义。



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识化学能与电能之间相互转化；分析原电池的构成及工作原理，能设计具有一定功能的简单原电池；能利用电解原理提出物质转化的方案；认识化学能与电能的转化对人类社会可持续发展的重要意义。



原电池的工作原理

温故知新



请回顾铜锌原电池装置的特点，写出电极反应式和电池总反应式。

实验探究



完成下列实验探究活动，分析锌与硫酸铜溶液反应中的能量转化。

【实验1】向一只烧杯中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 溶液30 mL，再加入适量锌粉，用温度计测量溶液的温度，观察温度的变化。

【实验2】如图1-8，向两只烧杯中分别加入30 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

CuSO_4 溶液和30 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液，将用导线与电流计相连接的锌片和铜片分别插入 ZnSO_4 和 CuSO_4 溶液中，将盐桥（注：盐桥中通常是装有含 KCl 饱和溶液的琼脂，离子在盐桥中能移动）两端分别插入两只烧杯内的电解质溶液中，观察实验现象。取出盐桥，再观察实验现象。



图 1-8 铜锌原电池实验图

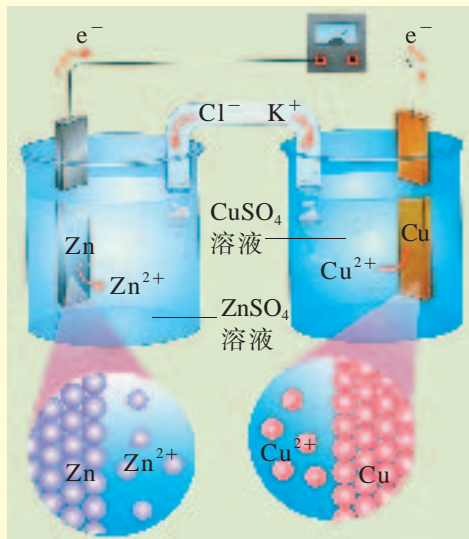
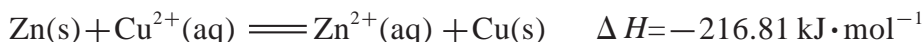


图 1-9 铜锌原电池构造和原理示意图

1. 分析图1-9，写出实验2中发生反应的化学方程式和离子方程式。

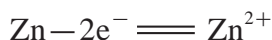
2. 指出实验1和实验2中能量变化的主要形式。

金属锌与硫酸铜溶液的反应为：

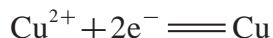


在通常情况下，该反应过程中化学能转化为热能。如果该反应在原电池（primary battery）中进行，化学能将转化为电能。

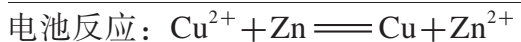
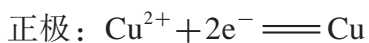
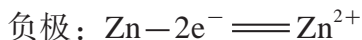
在如图1-8的铜锌原电池中，锌片为负极， Zn 失去电子，被氧化成 Zn^{2+} 进入 ZnSO_4 溶液，锌片逐渐溶解。负极的电极反应式如下：



铜片为正极，锌片上释放的电子经过导线流向铜片， CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 从铜片上得到电子，被还原成金属铜并沉积在铜片上。正极的电极反应式如下：



在反应中，盐桥中的 Cl^- 移向 ZnSO_4 溶液， K^+ 移向 CuSO_4 溶液，使两电解质溶液均保持电中性，氧化还原反应得以继续进行。铜锌原电池中发生的电池总反应式为：



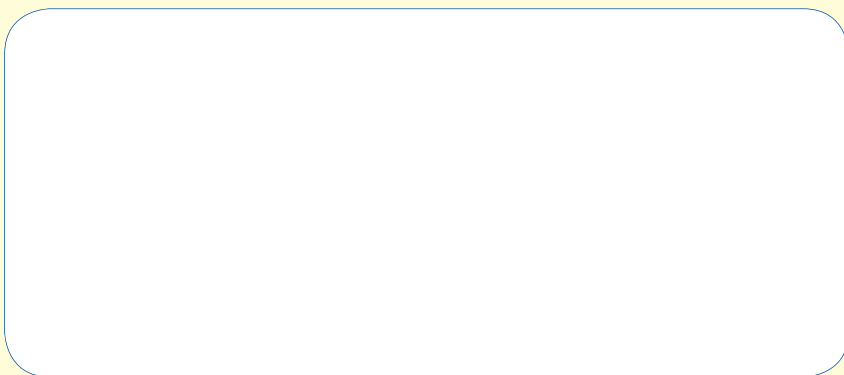
从上述实验可以看出，原电池由两个半电池组成。半电池包括电极材料和电解质溶液，两个隔离的半电池通过盐桥连接起来。在原电池中，负极上发生氧化反应，给出电子；正极上发生还原反应，得到电子。电流由原电池的正极流向负极，即电子由负极流向正极。

实验探究



根据离子反应 $\text{Cu}^{2+} + \text{Fe} \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{Fe}^{2+}$ 设计一个原电池，并与同学讨论解决下列问题。

1. 请在下面的方框中画出原电池构造示意图，并指出正、负极。



2. 写出该原电池的电极反应式。

负极：_____

正极：_____

3. 参考画出的示意图，制作原电池并检测电流。

4. 你还能设计其他原电池吗？将你的设计方案与同学交流。

化学电源

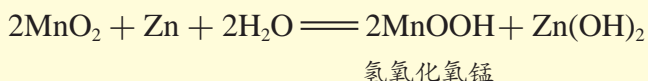
根据原电池的反应原理，人们设计和生产出了形形色色的化学电源，包括一次电池、二次电池和燃料电池等。它们在生产、生活和国防等诸多领域得到了广泛的应用。

在化学电源中，常见的是一次电池。一次电池中发生氧化还原反应的物质大部分被消耗后就不能再使用。使用最广泛的一次电池是干电池，如普通锌锰干电池、碱性锌锰电池等。



学以致用

1. 普通锌锰干电池是最早进入市场的实用电池，其构造如图1-10所示。普通锌锰干电池制作简单、价格便宜，但存在放电时间短、放电后电压下降较快等缺点。碱性锌锰电池比普通锌锰干电池性能优越，它的比能量 [电池单位质量或单位体积所输出电能的多少，单位为 $(W \cdot h) / kg$ 或 $(W \cdot h) / L$] 大，能提供较大电流并连续放电。目前，在我国碱性锌锰电池正在逐渐代替普通锌锰干电池。碱性锌锰电池的构造如图1-11所示，其电池总反应式为：



请指出该电池的正、负极，并写出该电池的电极反应式。

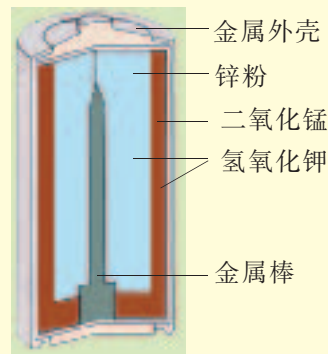
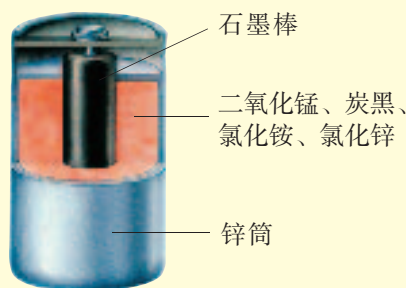


图 1-10 普通锌锰干电池的构造示意图 图 1-11 碱性锌锰电池的构造示意图

2. 一种银锌纽扣电池（构造示意图见1-12）的电极分别为 Ag_2O 和 Zn ，电解质溶液为 KOH 溶液，发生氧化还原反应后生成 Ag 和 ZnO ，请写出该电池的电极反应式和电池总反应式。

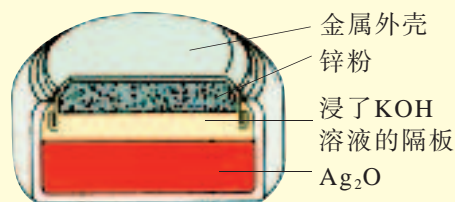


图 1-12 纽扣式银锌电池的构造示意图

二次电池又称为充电电池或蓄电池，放电后可以再充电使活性物质获得再生，因此二次电池可以多次重复使用。铅蓄电池是最常见的二次电池。由于铅蓄电池的性能优良、价格低廉、安全可靠，可多次充放电，所以在生产和生活中使用广泛，如汽车等机动车辆多数使用这种蓄电池。铅蓄电池的缺点是比能量低，废弃后会污染环境等。

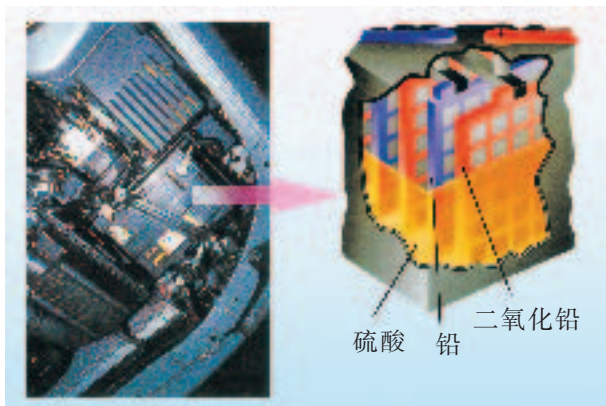
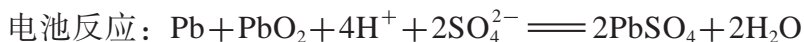
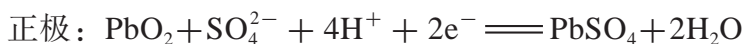
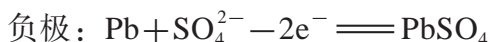


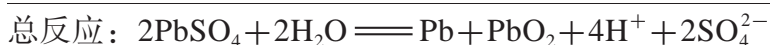
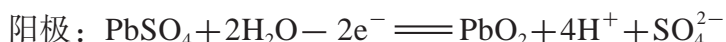
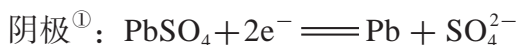
图 1-13 铅蓄电池

铅蓄电池由两组平行的栅状铅合金极板交替排列作为主架，正极板上覆盖 PbO_2 ，负极板上覆盖 Pb ，电解质是硫酸。

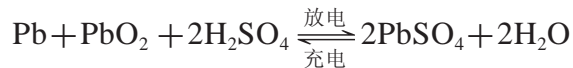
铅蓄电池的放电反应是原电池反应，其电极反应式和电池总反应式为：



铅蓄电池的充电反应是上述反应的逆过程：



铅蓄电池的充、放电原理可以用下列化学方程式表示：



由铅蓄电池的电池反应可以看出，随着放电反应的进行，硫酸的浓度不断下降，密度不断减小，人们常常根据硫酸密度的大小来判断铅蓄电池是否需要充电。

随着信息技术的发展，为了适应移动通信、便携式电脑和各种电子产品等的广泛使用，科研工作者不断研制出小型化、高比能量、工作寿命长、不需要特殊维护的二次电池。目前已开发出镍镉电池、镍氢电池、银锌电池、锂电池和锂离子电池等新型二次电池。



图 1-14 电子设备中常用的锂离子电池

① 在电能转化为化学能的装置中，人们常将发生氧化反应的电极叫做阳极，发生还原反应的电极叫做阴极。

拓展视野

锂离子电池的构成及工作原理

与其他化学电池一样，锂离子电池也是由正极、负极和电解质溶液三部分组成的。正极材料多采用磷酸铁锂（ LiFePO_4 ，也称磷酸亚铁锂）或钴酸锂（ LiCoO_2 ）等，一般是具有可供锂离子嵌入或脱嵌（即可逆嵌脱）结构的化合物。负极材料大多数是碳素材料，如人工石墨、碳纤维、天然石墨等。研究表明，将纳米氧化钛和纳米氧化硅添加在传统的石墨、纳米碳管里面，可以极大地提高锂电池的充放电量和充放电次数。

电解质溶液是锂离子的载体，是将锂盐溶解在一定的非水、非质子性的有机溶剂中制成的，其作用是在电池内部正、负极之间形成良好的离子导电通道。

在放电过程中，锂离子从负极脱出，嵌入到正极。在充电过程中，锂离子从正极材料晶格间脱离出来，嵌入到负极材料里。在充放电过程中，锂离子在正、负极间不断地进行可逆嵌脱。

以钴酸锂-石墨锂电池为例，放电时的电极反应式可表示如下：

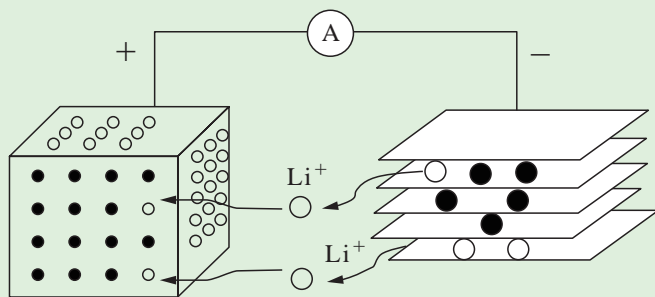
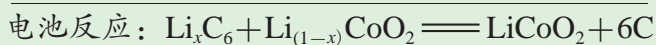
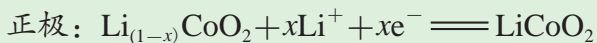
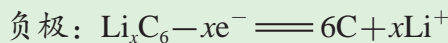


图 1-15 锂离子电池的工作原理示意图

燃料电池是利用燃料和氧化剂之间发生的氧化还原反应，将化学能直接转化为电能的化学电池。燃料电池的氧化剂和还原剂不是储藏在电池内部，而是在工作时不断从外部输入，同时将电极反应产物不断排出电池，因此燃料电池能连续不断地提供电能。燃料电池种类很多。氢氧燃料电池是以氢气为燃料，氧气为氧化剂的燃料电池，其工作原理如图 1-16 所示。氢气、氧气分别在多孔金属电极上发生氧化、还原反应，其反应可表示如下：

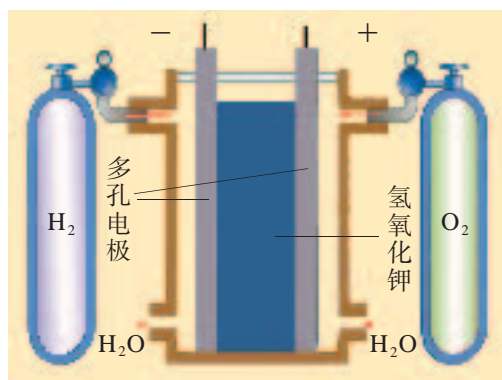
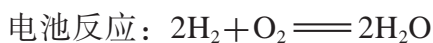
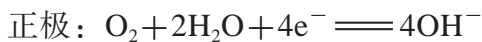


图 1-16 碱性氢氧燃料电池的原理示意图



图 1-17 使用燃料电池的汽车

选择决策

假如将目前地球上通过化石燃料燃烧产生的能量均改为通过氢氧燃料电池获得，那么可能会出现哪些新的问题？请针对其中的某一问题，提出解决方案。

除氢气外，甲烷、甲醇、肼 (N_2H_4)、氨等都可以作为燃料电池的燃料。燃料电池的能量转换效率远高于普通燃料燃烧的能量转换效率，应用燃料电池的发电站，具有能量转换效率高、废弃物排放少、运行噪音小等优点。因此，燃料电池具有广阔的发展前景。

基础实验

制作简单的燃料电池

实验准备：

学生电源、U形管、铁架台、橡胶塞两个、石墨棒两支、玻璃导管两支、石英钟、鳄鱼夹、导线若干、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硫酸。

实验步骤：

(1) 将石墨棒和玻璃导管插入橡胶塞中，注意调节石墨棒和玻璃导管伸入U形管内的长度。

(2) 将橡胶塞塞入U形管管口，检查装置气密性，标记橡胶塞底部到达的位置。

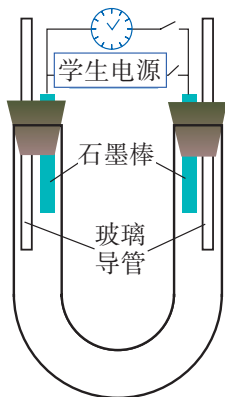


图 1-18 燃料电池装置图

(3) 取出橡胶塞，往U形管中注入适量 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 稀硫酸，以接近橡胶塞底部刚才所标记的位置为宜。

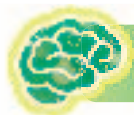
(4) 塞紧橡胶塞，接通学生电源，注意观察实验现象，当一端玻璃导管内的液柱接近溢出时，切断学生电源。

(5) 取出石英钟内的干电池，将导线与石英钟的正、负极相连，观察石英钟指针（图1-18）。

结合实验现象，请思考以下问题：

(1) 连接石英钟时，如何判断燃料电池的正、负极？请说明理由。

(2) 什么现象可以证明处于不同电极的氢气和氧气发生了反应？



批判性思维

火力发电是我国电力的主要来源。我国发电供热用煤占全国煤炭生产总量的50%左右，发电效率约40%。同时，全国大约90%的二氧化硫和80%的二氧化碳的排放量也是由煤燃烧产生的。20世纪末，各国热门研究的整体煤气化联合循环（IGCC）发电技术（煤气化是把固体的煤变成可燃烧的气体燃料的技术），可以使总发电效率达到50%~60%。目前，我国正在开展整体煤气化熔融碳酸盐燃料电池（IG-MCFC）发电系统的开发研究，将燃料电池发电技术与整体煤气化联合循环发电技术相结合，该技术是21世纪洁净煤发电技术的一个重要方向。请查阅有关资料和数据，从能量转化、资源的合理利用、环境保护等角度评价该技术发展能否在解决能源问题中发挥作用。

电解池的工作原理及应用



温故知新

工业上分别以 NaCl 和 Al_2O_3 为原料，生产金属钠和金属铝。你知道工业生产中是如何实现此过程的吗？上述过程中发生了什么形式的能量转化？

利用原电池能实现化学能向电能的转化。而在工业生产和日常生活中，人们常常需要通过电解的方法使许多不能自发进行的反应顺利进行，电解过程中电能转化为化学能。

交流讨论



图1-19是电解熔融态氯化钠的原理图。请与同学交流讨论下列问题：

1. 通电前（图1-20左图）和通电后（图1-20右图），熔融态氯化钠中 Na^+ 和 Cl^- 的运动有何差异？请在图1-20右侧中用箭头示意 Na^+ 和 Cl^- 的运动情况。

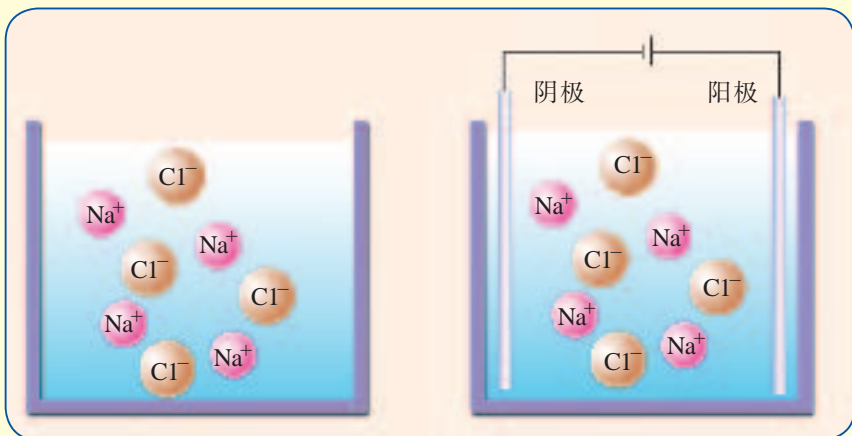


图 1-20 熔融态氯化钠通电前后离子的运动

2. 通电后电极表面分别发生了什么化学反应？请写出两电极上发生反应的电极反应式。

阳极：_____

阴极：_____

3. 请分析电解过程中电子的流向。

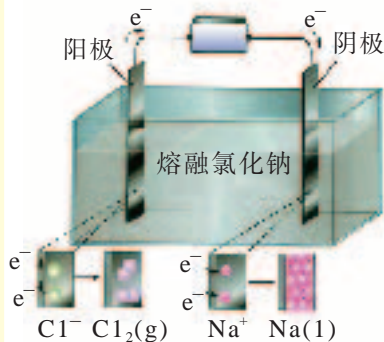
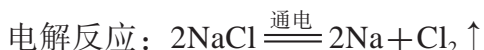
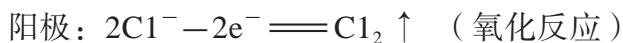


图 1-19 电解熔融态氯化钠的原理示意图

氯化钠在高温下熔融并发生电离，生成可以自由移动的 Na^+ 和 Cl^- 。在电场中， Na^+ 和 Cl^- 分别向与电源负极和电源正极相连的电极定向迁移。与电源负极相连的电极上有电子流入， Na^+ 在该电极上得到电子，被还原为钠原子；在与电源正极相连的电极上， Cl^- 将电子转移给该电极，有电子流出， Cl^- 被氧化为氯原子，两个氯原子结合成氯分子。其电极反应式和电解总反应式可表示为：



在直流电的作用下，在两电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫**电解**（electrolysis）。电解过程中电能转化为化学能。因此，人们把将电能转化为化学能的装置称为**电解池**（electrolytic cell）。在电解池中，与电源负极相连的电极是阴极，在阴极上发生还原反应；与电源正极相连的电极是阳极，在阳极上发生氧化反应。

观察思考

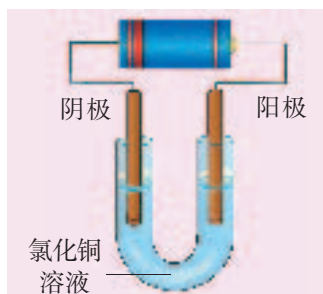


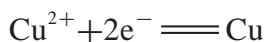
图 1-21 电解氯化铜溶液示意图

如图1-21所示，U形管中装有氯化铜溶液，插入两根石墨棒作为电极，接通直流电源，将湿润的淀粉碘化钾试纸放在阳极附近，观察U形管内的现象和试纸颜色的变化。

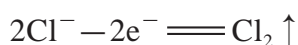
1. 在氯化铜溶液中存在 Cu^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- ^①，请根据实验事实指出，在直流电的作用下，哪些离子优先在电极上发生反应。

2. 写出电极反应式和电解总反应式。

电解氯化铜溶液时，理论上 Cu^{2+} 、 H^+ 都可能在阴极上被还原。由于 Cu^{2+} 优先于 H^+ 在电极上发生反应，因此，在阴极 Cu^{2+} 得到电子，发生还原反应生成铜：



同理， OH^- 、 Cl^- 均可能在阳极被氧化，由于 Cl^- 优先于 OH^- 在电极上发生反应，因此，在阳极 Cl^- 失去电子，发生氧化反应生成氯气：



电解反应为：



电解原理在生产中有着广泛的应用。对于比较活泼的金属，我们常用电解其熔融盐的方法制取，如工业上钠、镁的制取是通过电解熔融氯化钠、氯化镁，而铝的制取是通过电解熔融氧化铝。在氯碱工业中，通过电解饱和食盐水获得重要的化工原料——烧碱和氯气。



图 1-22 氯碱车间

交流讨论

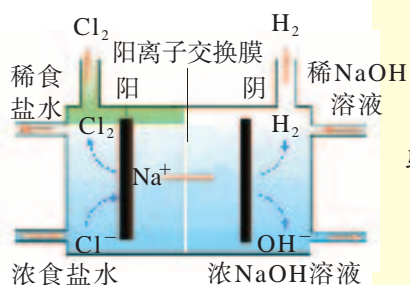
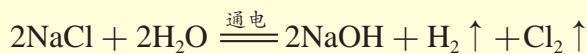


图 1-23 电解饱和食盐水的原理示意图

电解饱和食盐水时，发生如下反应：



请与同学交流讨论下列问题：

1. 在氯化钠溶液中存在 Na^+ 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- ，请根据实验事实指出哪些离子优先在电极上发生反应。

2. 写出阴极和阳极的电极反应式。

3. 如图1-23所示，电解池的阴极区和阳极区用阳离子交换膜隔开，使得阴极区的 OH^- 不能进入阳极区。电解饱和食盐水时为什么要阻止阴极区的 OH^- 进入阳极区？

^① 水是一种极弱的电解质，能电离出少量的 H^+ 和 OH^- 。

学科提炼



电解——人类创造新物质的重要手段

电的发明是人类历史上一个重要的里程碑，不仅提高了人类的生活质量，还实现了从电能到化学能的转变，“颠覆”了对化学变化的传统认识，一些在通常条件下不能进行的化学反应在通电条件下成为了现实。电解帮助人类创造出更多自然界不存在的新物质，成为化学重要分支——电化学或能源化学的基础，因此也形成了电解工业。

从本质上看，电解就是借助电流分解反应物，将电子提供给溶液或熔融态中的某些微粒，使其获得电子生成新的物质。在使用电解手段之前铝是稀缺金属，时至今日每年通过电解得到的铝已逾千万吨计，成为生产、生活中常用的金属材料。电解除广泛应用于金属矿物冶炼、金属精炼外，还促进了电镀、污水处理等领域的技术革命，为新的制造业的发展提供了理论基础。



拓展视野

铜的电解精炼

图1-24是铜的电解精炼示意图。精炼铜的电解槽中的电解液是用硫酸酸化的硫酸铜溶液。与直流电源正极相连的电极是含有锌、金、银等杂质的粗铜块，作为电解池的阳极，它在电解时发生氧化反应，金属铜和比铜活泼的金属杂质（如锌等）转化为阳离子进入溶液，粗铜中金、银等活动性较弱的金属在阳极沉积下来，形成阳极泥。分离、处理阳极泥可得到金、银等贵金属。与直流电源负极相连的电极是纯铜薄片，作为电解池的阴极，溶液中的铜离子获得电子成为金属铜析出，得到纯度大于99.9%的精铜（电解铜）。

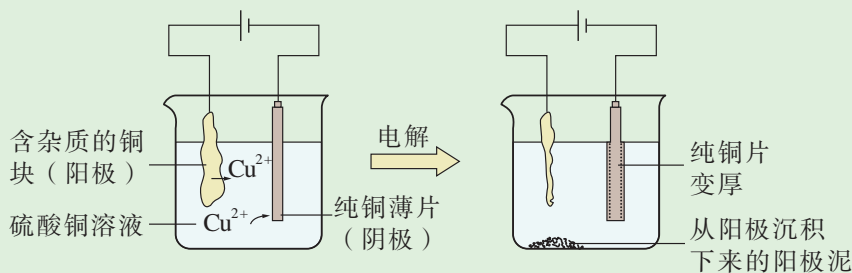


图 1-24 铜的电解精炼示意图



图 1-25 铜的电解精炼



图 1-26 表面镀银的餐具

电镀是应用电解的原理在某些金属或其他材料制品表面镀上一薄层其他金属或合金的过程。电镀除了提升美观和增加表面硬度之外，更主要的目的是增强材料的抗腐蚀能力，防止金属氧化等，所以电镀所用的镀层金属通常是一些在空气中或溶液里不易被腐蚀的金属或合金，如铬、镍、银、铜等。



基础实验

电镀——铁钉镀锌

1. 实验准备

仪器：托盘天平、烧杯、试管、玻璃棒、镊子、药匙、导线、细砂纸、直流电源（6~9V）。

药品和试剂：铁钉、锌片、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液、浓盐酸、 ZnCl_2 、KCl、硼酸、浓硝酸、蒸馏水。

2. 实验操作

（1）电镀液配制：先向烧杯中加入50 mL蒸馏水，加入3.5 g ZnCl_2 ，再加入12.5 g KCl、1.5 g 硼酸，搅拌使固体溶解，调节溶液的pH为5~6。

（2）镀件的处理：用细砂纸打磨铁钉，用水洗净；把铁钉放入 $80\text{ }^\circ\text{C}$ $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液中浸泡5 min，除去油污，洗净；再将铁钉放入 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 的浓盐酸中浸泡2 min，取出，洗净；最后将铁钉放入 $V(\text{浓硝酸}) : V(\text{水}) = 1 : 100$ 的稀硝酸中浸泡3~5 s，取出，洗净。

（3）电镀操作：用烧杯作电镀槽，加入电镀液，用锌片作阳极，铁钉作阴极，接通6 V的直流电源，电镀20~25 min，观察并记录现象。

3. 记录与结论

表 1-4 铁钉镀锌的实验记录

实验步骤	实验现象	解释或化学方程式

金属材料电镀时，通常以待镀金属制品为阴极，以镀层金属为阳极，用含有镀层金属离子的溶液作电解质溶液。在直流电的作用下，镀层金属在待镀金属制品表面形成均匀、光亮而致密的镀层（图1-27）。



拓展视野

塑料电镀

同学们在选购衣服时可能会注意到，一些衣服上金闪闪或银灿灿的纽扣让服装的色彩更加协调，给人一种赏心悦目的美感。但也许你会发现，这些看上去像金属材质的纽扣很轻，并没有想象中的金属质感。其实这漂亮的“金属”纽扣不是金属的，而是塑料的，它们表面金色或银色的华贵外衣，是采用化学方法电镀上去的。

事实上，把金属外衣镀到塑料制品上并不是一件容易的事。因为塑料是绝缘体，无法直接将金属镀到塑料制品的表面。但这难不倒化学工作者，他们经过多番实验，终于发明了一种名为ABS的新型塑料。这种塑料一旦碰上铬酸，表面就会受腐蚀，产生许多微孔，在电镀工业上叫粗化。将这种材料粗化后，再采用化学方法，使用氯化亚锡、硝酸银和硫酸铜等溶液，通过化学反应使已粗化的塑料表面附着了一层能导电的金属薄膜，这样就可以用电镀法将镍、铬等金属外衣“披”在塑料制品上了。

由于塑料电镀制品兼有塑料的质量轻、易成型和金属镀层的美观等特点，因而塑料电镀被广泛用于汽车、摩托车、家用电器的零部件和水暖器材的生产。

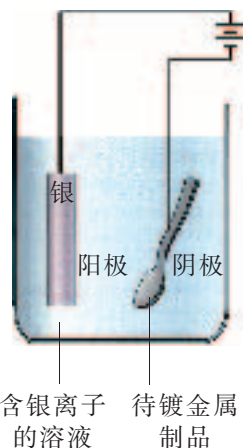


图 1-27 电镀银原理示意图



理解应用

- 下列说法中正确的是（ ）
 - 在原电池中，电子由正极通过导线流向负极
 - 在原电池中，还原剂在负极发生氧化反应
 - 在电解池中，与电源正极相连的电极是阴极
 - 在电解池中，还原剂在阴极发生氧化反应

2. 若要在铜片上镀银，下列叙述中错误的是（ ）

①将铜片接在电源的正极 ②将银片接在电源的正极 ③在铜片上发生的反应是 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ④在银片上发生的反应是 $4\text{OH}^- + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ⑤用 CuSO_4 溶液作电解质溶液 ⑥用 AgNO_3 溶液作电解质溶液

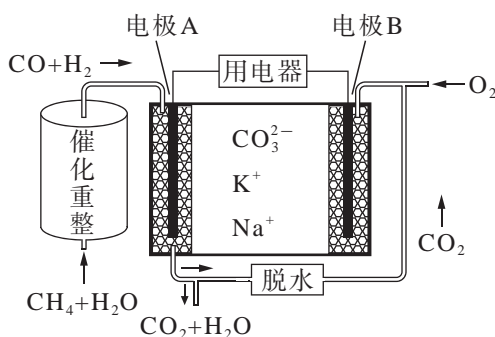
A. ①③⑥ B. ②③⑥ C. ①④⑤ D. ②③④⑥

3. 某燃料电池，在正极通入氧气，在负极通入甲烷，电解质溶液通常是 KOH 溶液。

(1) 请写出该燃料电池的电极反应式及电池总反应式。

(2) 查阅资料，说说燃料电池有何优点。

4. 一种熔融碳酸盐燃料电池的原理示意图如下。



请回答下列问题。

(1) 反应 $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 3\text{H}_2 + \text{CO}$ ，每消耗 1 mol CH_4 理论上转移的电子数目为_____。

(2) 电池工作时， CO_3^{2-} 向电极_____（填“A”或“B”）移动。

(3) 电极A上 H_2 参与的电极反应式为_____。

(4) 电极B上发生的电极反应式为_____。

5. 电解精炼铜的电解槽里装的电解液是用硫酸酸化的硫酸铜溶液。与直流电源正极相连的电极是含有少量锌、金、银等金属杂质的粗铜块，在电解时发生氧化反应，铜、锌转化为阳离子进入溶液；与直流电源负极相连的电极是纯铜薄片，溶液中的铜离子结合电子成为金属铜在纯铜片上析出。电解消耗电能，得到纯度大于99.9%的电解铜。

参考第25页“拓展视野”的内容，试分析：

(1) 当电路中通过电流时，在两个电极上的电极反应式分别是什么？为什么？

(2) 电路通过的电量与析出的铜的质量有什么关系？

(3) 为什么电解槽里会有含金、银等金属的阳极泥？

第三单元 金属的腐蚀与防护

生活中，我们经常看到铁制品生锈，铜制品表面产生铜绿，一些美观的金属制品使用一段时间后表面失去光泽……这些都属于金属腐蚀现象。金属腐蚀是一种化学变化，金属从单质转变为化合态。地球上的金属绝大多数以化合态存在于矿石中，人类从自然界采掘获得矿石，又耗费能量将其还原成金属，加工成各种部件，但自然环境下的化学作用又使金属转化为化合态而被腐蚀。金属腐蚀现象普遍存在。



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能从电化学角度理解金属腐蚀现象，能分析和评估金属腐蚀给国民经济发展带来的不利影响；能结合实例提出金属防护的常用方法；能利用金属腐蚀原理思考生产和生活中的有关问题，设计解决问题的合理方案。

在生产和生活中，金属腐蚀所带来的损失非常严重。金属生产设备的腐蚀损坏会导致工厂停产，金属腐蚀还会使钢结构桥梁、建筑物等损坏甚至坍塌，地下金属管道会因腐蚀而泄漏，金属船体会因腐蚀而损坏，许多场所的金属腐蚀还会造成火灾、爆炸等危险。据报道，全世界每年因金属腐蚀造成的直接经济损失约占各国国内生产总值（GDP）的2%~4%，我国2014年因金属腐蚀所造成的年损失总和约2万亿人民币，是当年台风、地震、干旱、洪水等各种自然灾害造成损失总和的4~6倍。因此，了解金属腐蚀的原因，寻求防止金属腐蚀的方法和措施，具有十分重要的意义。



图 1-28 钢铁的腐蚀

金属的电化学腐蚀

温故知新



我们已经知道，钢铁生锈是铁与空气中的氧气及水蒸气反应的结果。那么，空气中的氧气和水蒸气是怎样使钢铁生锈的呢？

金属腐蚀是指金属或合金与周围环境中的物质发生化学反应而腐蚀损耗的现象。金属的腐蚀可分为化学腐蚀与电化学腐蚀两种。**化学腐蚀** (chemical corrosion) 是指金属与其他物质直接接触发生氧化还原反应而引起的腐蚀。**电化学腐蚀** (electrochemical corrosion) 是指不纯的金属或合金发生原电池反应, 使较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。钢铁在潮湿的空气中生锈就是最典型的电化学腐蚀。在日常生活中, 电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象严重得多。

根据环境的不同, 钢铁的电化学腐蚀又可以分为吸氧腐蚀和析氢腐蚀。



观察思考

向铁粉中加入少量炭粉, 混合均匀后, 撒入内壁分别用氯化钠溶液和稀醋酸润湿过的两支具支试管 (分别标记为 a、b) 中, 按图 1-29 组装好仪器。几分钟后, 打开止水夹, 观察、比较导管中水柱 (在水中滴加几滴红墨水) 的变化和试管中的现象, 思考下列问题:

1. 向铁粉中加入炭粉的作用是什么?
2. 两个实验的现象有何差异? 产生差异的可能原因是什么?

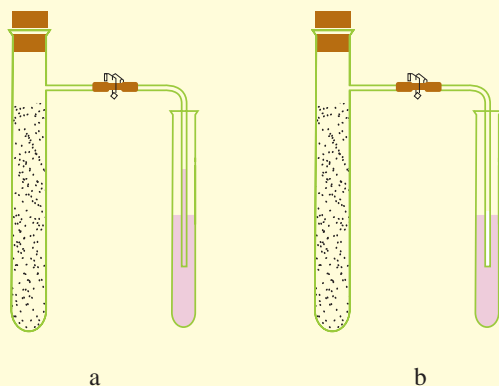


图 1-29 铁的腐蚀实验

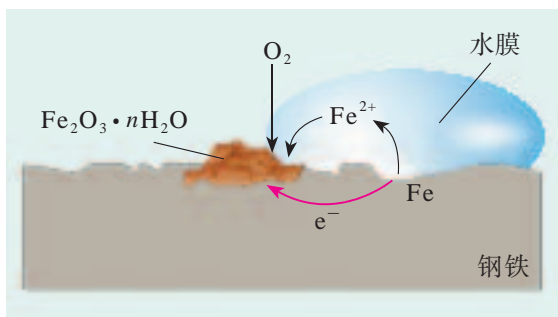
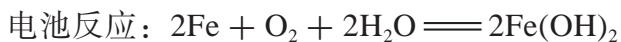
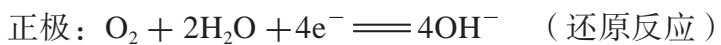
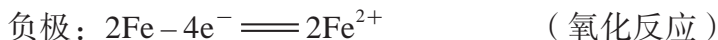


图 1-30 铁吸氧腐蚀的原理示意图

通常情况下, 在潮湿的空气中, 钢铁表面凝结了一层溶解有氧气的水膜, 它与钢铁中的碳和铁形成了原电池。这些微小的原电池遍布钢铁的表面。在这些原电池中, 铁是负极, 碳是正极, 在两电极分别发生氧化反

应、还原反应而导致钢铁腐蚀。由于上述电化学腐蚀过程中吸收氧气，因此称为吸氧腐蚀。

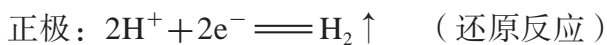
铁在潮湿的空气中发生吸氧腐蚀的电极反应式及电池总反应式如下：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 进一步被 O_2 氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱去一部分水生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，它就是铁锈的主要成分。



如果钢铁表面水膜的酸性较强，此时正极就会析出氢气发生析氢腐蚀。其电极反应式如下：



随着氢气的析出，水膜的pH上升， Fe^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 继续与空气中的 O_2 作用，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，进而形成铁锈。

交流讨论



铁生锈除了必须有空气及水的参与之外，还受其他一些因素的影响。请解释下列有关铁生锈现象的原因。

1. 相对于在内河行驶的轮船来说，海轮更容易被腐蚀。
2. 1910年遗留在南极的食品罐头盒，其表面至今很少有铁锈出现。
3. 用于固定铜板的铁螺丝容易生锈。
4. 当化工厂排出的废气为酸性时，工厂附近的铁制品容易生锈。

从本质上看，金属的电化学腐蚀和化学腐蚀都是金属原子失去电子而被氧化的过程。在一般情况下，这两种腐蚀往往同时发生，只是电化学腐蚀比化学腐蚀普遍得多，腐蚀速率也大得多。

金属的电化学防护



调查研究

日常生产和生活中，人们采取了多种防止金属腐蚀的措施。请通过实地调查、参观走访、查阅资料等方式，了解生产、生活中常用的防止金属腐蚀的方法，分析这些方法能防止金属腐蚀的原理，并将你获取的信息与同学讨论后填入下表。

表 1-5 防止金属腐蚀的措施和原理

防止金属腐蚀的措施	能防止金属腐蚀的原理
在金属制品表面镀一层耐腐蚀金属	

防止金属锈蚀最常用的方法是在金属的表面覆盖保护层，如在钢铁表面涂油或油漆、覆盖塑料、镀不活泼金属等。通过上述措施使钢铁与空气、水隔绝，以达到防止钢铁锈蚀的目的。由于金属常常发生电化学腐蚀，而电化学腐蚀的原因是在金属表面形成原电池。因此，除了采用在金属表面覆盖保护层外，我们还可以利用原电池原理来保护金属，防止金属腐蚀。

金属在发生电化学腐蚀的过程中，总是作为原电池负极（阳极）的金属被氧化（失去电子）而腐蚀，作为原电池正极（阴极）的金属不被腐蚀。因此，使被保护金属作为正极，是有效地防止被保护金属腐蚀的方法之一。



交流讨论

在铁的表面镀上一层金属是常见的防止铁生锈的方法，常见的有镀锡（马口铁）和镀锌（白铁皮），当马口铁和白铁皮上的金属镀层损坏时，镀层金属和铁在潮湿的空气中会形成原电池。试分析上述两种原电池中，哪一种情况下铁不容易被腐蚀？为什么？

利用原电池原理保护金属的一种方法是牺牲阳极的阴极保护法。该方法是将被保护金属与比其更活泼的金属连接在一起，更活泼的金属（如镁、锌等）作阳极（负极），在不断被腐蚀后定期更换，而作为阴极（正极）的金属就不易被腐蚀而得到保护。此法常用于保护海轮外壳及石油管道等。

另外，还可以采用外加电流的阴极保护法防止金属腐蚀。例如，将被保护的钢铁设备作为阴极，另加惰性电极作为阳极，两者都处在电解质溶液（如海水）中，接上外加直流电源。通电后，电子流向被保护的钢铁设备，在钢铁表面积累了大量的负电荷，从而抑制钢铁失去电子，阻止钢铁被腐蚀。外加电流的阴极保护法主要用于防止土壤、海水及河水中金属设备的腐蚀。

除了用电化学方法防止金属腐蚀外，也可以采用改变金属组成或结构的方法。例如在金属中添加其他元素制成耐蚀合金等。

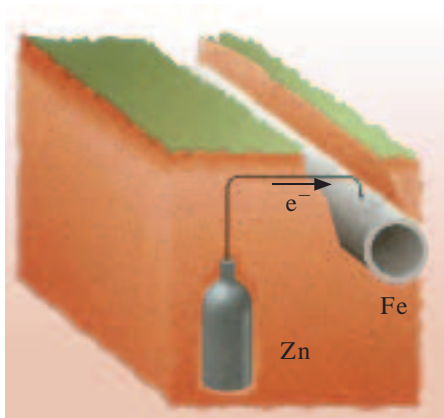


图 1-31 牺牲阳极的阴极保护法示意图

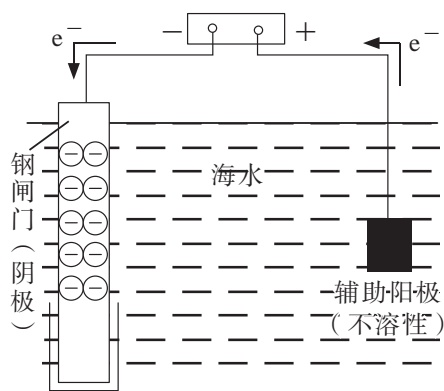


图 1-32 外加电流的阴极保护法示意图

金属腐蚀原理的合理利用

金属腐蚀每年给社会带来巨大的经济损失，为减少其危害，我们可以依据金属腐蚀的原理，寻找出更合适的方法防止金属腐蚀。如，将铝片浸入浓硫酸或浓硝酸时，铝片表面就会产生一层致密的氧化铝膜，从而阻止铝进一步被氧化，达到保护铝的效果。因此，可以用铝罐车运输冷的浓硝酸和浓硫酸。铁在 NaOH 和 NaNO₂ 的混合溶液中发蓝、发黑，使铁表面形成一层致密的氧化膜，也可防止铁腐蚀。

其实，合理利用金属腐蚀的原理也可以为人类的生产、生活服务，例如，印刷电路的制作、电化学刻蚀、等离子刻蚀技术等都是金属腐蚀原理在生产技术中的应用。又如，生活中常用的“暖宝宝”正是利用吸氧腐蚀的原理制造的。

事物的变化都有两面性，我们必须学会辩证地分析事物，在避免不利因素的同时，应用其合理的成分为人类服务。

学科提炼



理解应用

- 下列事实中，与电化学腐蚀无关的是（ ）
 - 埋在潮湿土壤里的铁管比埋在干燥土壤里的铁管更易被腐蚀
 - 金属钠置于空气中表面变暗
 - 镀银的铁制品，镀层部分受损后，露出的铁表面更易被腐蚀
 - 黄铜（铜锌合金）制作的铜锣不易产生铜绿
 - 生铁比软铁芯（几乎是纯铁）容易生锈
 - 铁制器件附有铜制配件，在接触处易生铁锈

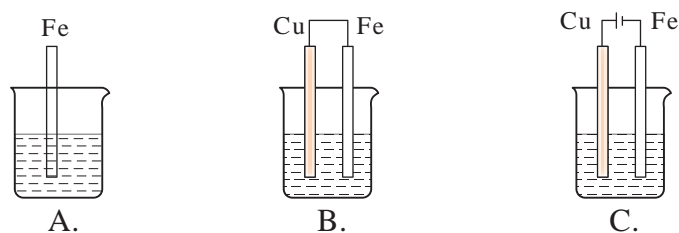
2. 请说明以下防锈方法的原理。

- 在电线的外面常包裹一层塑料。
- 海轮的外壳上除了喷一层漆外，还会附上一些锌块。
- 大型水闸常与直流电源的负极相连，再在电源的正极连上惰性电极，置于附近的水中。

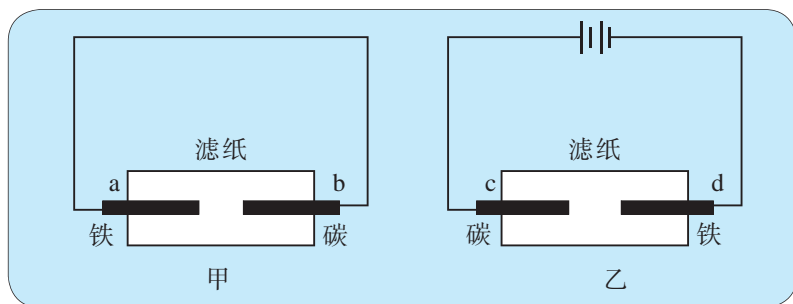
3. 市场出售的“暖贴”中的主要成分是铁粉、炭粉、木屑、少量氯化钠和水等，“暖贴”用塑料袋密封，使用时从塑料袋中取出轻轻揉搓就会释放热量，用完后袋内有大量铁锈生成。

- 请指出炭粉和氯化钠的作用。
- 请写出“暖贴”中所形成的原电池的电极反应式及电池总反应式，并分析铁锈产生的原因。

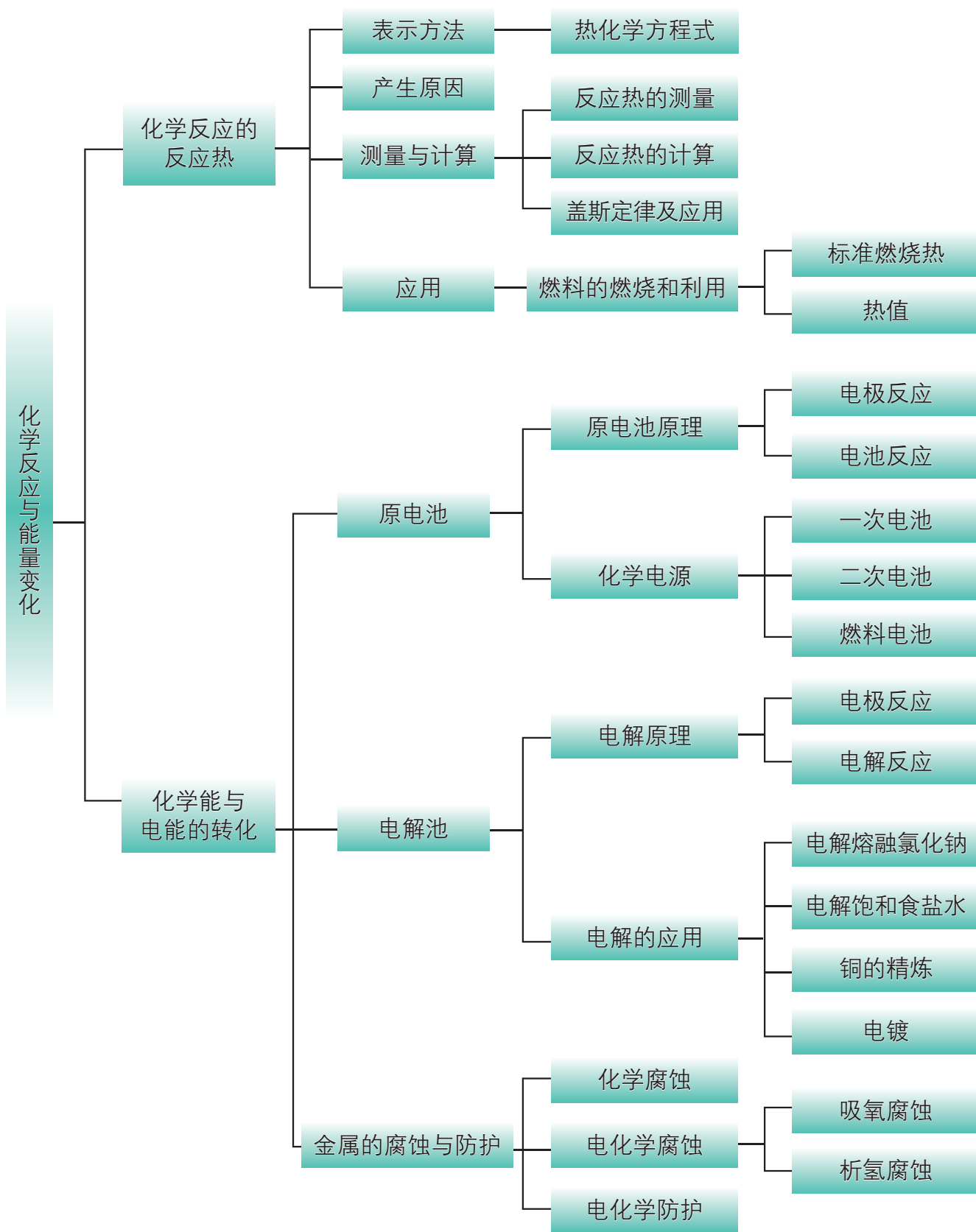
4. 下图各烧杯中盛有等浓度的食盐水，铁在其中被腐蚀的速率由大至小的顺序为_____。



5. 用滴有酚酞和氯化钠溶液的湿润滤纸分别做甲、乙两个实验，红色将出现在哪个电极附近？为什么？



建构整合



回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

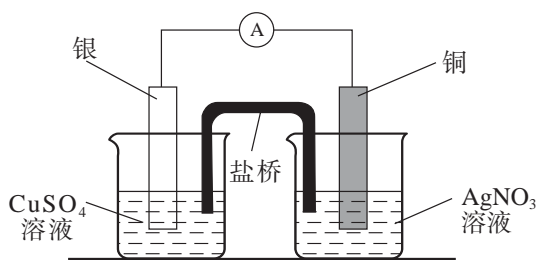
- ✓ 何为物质的内能？内能和化学反应热有何关系？
- ✓ 什么是化学反应的焓变？如何表示焓变？
- ✓ 何为吸热反应和放热反应？如何书写热化学方程式？
- ✓ 举例说明化学反应的能量变化与化学键有关。
- ✓ 盖斯定律的基本内容是什么？如何应用盖斯定律计算化学反应的焓变？
- ✓ 为了提高能源的利用率，目前主要采取了哪些措施？
- ✓ 举例说明哪类反应能将化学能转化为电能。
- ✓ 原电池由哪几部分组成？如何书写电极反应式和电池总反应式？
- ✓ 原电池原理在生产、生活中有何应用？请举例说明。
- ✓ 常见化学电源有几类？化学电源有哪些重要的应用？
- ✓ 电解池由哪几部分组成？请举例说明如何书写电极反应式和电解总反应式。
- ✓ 电解原理对社会可持续发展有何现实意义？请举例说明。
- ✓ 金属腐蚀可分为哪两种类型？钢铁的腐蚀主要是由什么原因造成的？写出钢铁发生电化学腐蚀的电极反应式和总反应式。
 - ✓ 如何防止金属的腐蚀？防止金属腐蚀的方法分别主要运用了什么原理？请举例说明。
 - ✓ 举例说明金属腐蚀原理在生产、生活中的实际应用。

综合评价

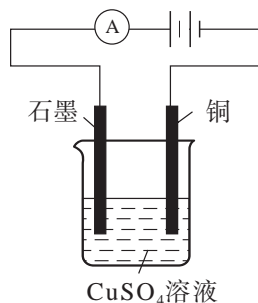
1. 含20.0 g NaOH的稀溶液与足量稀盐酸反应，释放28.7 kJ的热，下列表示该反应的热化学方程式中，正确的是（ ）

- A. $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = 28.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- B. $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -28.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- C. $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = 57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $\text{NaOH}(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) = \text{NaCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -57.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

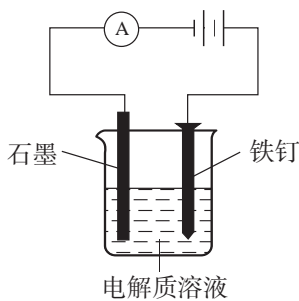
2. 下列有关原电池、电解、电镀和电化学腐蚀的说法中，正确的是（ ）



图a



图b



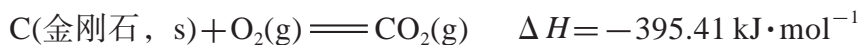
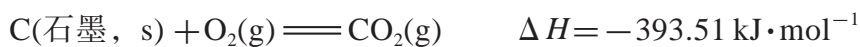
图c



图d

- A. 图a装置是原电池，可以实现化学能转化为电能
- B. 图b装置电解片刻后，溶液的pH减小
- C. 图c装置可以防止铁钉生锈
- D. 图d中轮船铁质外壳上镶嵌的铜块可减缓船体的腐蚀速率

3. 已知25 ℃、101 kPa下，石墨、金刚石燃烧的热化学方程式分别为：



(1) 请写出石墨转化为金刚石的热化学方程式。

(2) 已知物质的能量越低越稳定，请根据热化学方程式比较金刚石与石墨的稳定性。

4. 为了比较铁、铜的还原性强弱，两位同学分别设计了如下方案。

甲方案：分别将铁片和铜片插入稀硝酸中，有气体产生的是铁，无气体产生的是铜。

乙方案：用惰性电极电解浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 FeSO_4 和 CuSO_4 的混合溶液，首先在阴极上析出的是铜。

(1) 请对两位同学的方案作出评价。

(2) 请设计另外两种方案，证明铁的还原性强于铜。

5. “西气东输”将西部的天然气通过管道运输至东部以逐渐代替煤气、液化石油气等作为燃料。

(1) 已知天然气的主要成分为 CH_4 ，标准燃烧热为 $-890.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。煤气的种类较多，多为氢气、一氧化碳等的混合物。已知氢气的标准燃烧热为 $-285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，一氧化碳的标准燃烧热为 $-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设某煤气中一氧化碳的体积分数为80%，其余为氢气，请比较燃烧相同体积的天然气和煤气，哪种气体释放的热量多。

(2) 家用灶具有进气口和进风口（即进空气口），现用天然气代替煤气作为燃料，若保持进气口不变，则应如何调整进风口？为什么？

(3) 甲烷除了直接用作燃料之外，还可以用于燃料电池。甲烷燃料电池是以铂为电极，以 KOH 溶液为电解质溶液，在两极区分别通入 CH_4 和 O_2 即可产生电流。下列叙述中正确的是（ ）

A. 通甲烷的电极为正极

B. 正极的电极反应式为 $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$

C. 通甲烷的电极的电极反应式为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

D. 负极的电极反应式为 $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$

6. 在高温下， Al_2O_3 与 Cl_2 、 C 反应可得到 AlCl_3 。电解熔融的 NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 的混合物可以制得金属铝，比直接电解 Al_2O_3 制铝节省28%的电能。

(1) 写出用上述反应制备 AlCl_3 的化学方程式。

(2) 在实际生产中并不用混合盐熔融电解的方法来生产铝，为什么？

7. 铝-空气电池是正在探索的车用新型电池。电池工作时，金属铝被氧化为 Al^{3+} 并形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。空气中的氧气发生还原而生成 OH^- 。

(1) 写出铝-空气电池中的正、负极反应式和总反应式。

(2) 广泛采用铝-空气电池的好处有哪些？不足有哪些？就你的发现写出简要的报告，并预测其未来的应用前景。

专题

2

化学反应速率 与化学平衡

化学反应速率

化学反应的方向与限度

化学平衡的移动

研究物质间的化学反应，必须探索两大问题：一是反应进行的快慢，二是反应的方向和限度。前者关乎化学反应速率的问题；后者则是化学反应发生的可能性大小，即反应程度的问题。一个化学反应是否具有实际意义，在生产、生活中能否为人类所利用，与这两方面有着密切的关系。



第一单元 化学反应速率

在生产、生活中，人们会遇到各种各样的化学反应，反应所需的时间往往有较大差异。例如，爆炸反应、酸碱中和反应进行得非常快，几乎在瞬间就能完成；食物腐败、钢铁生锈稍慢，需要数日至数月；而岩石风化、化石的形成则极为缓慢，在有限的时间内难以察觉。此处的“非常快”“稍慢”与“极为缓慢”可以用“化学反应速率”这个物理量来定量地描述。根据实际情况，有些化学反应人们希望能快一些，如合成氨、工业炼铁；有些化学反应人们希望其越慢越好，如塑料的老化。因此，调控化学反应速率具有重要的意义。



图 2-1 爆炸反应与酸碱中和反应



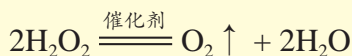
目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

认识化学反应速率，学会化学反应速率的表示方法，能设计简单实验测定化学反应速率；观察比较各种现象、过程发生的快慢，分析不同条件对化学反应速率的影响；了解控制化学反应速率对生产、生活的意义。

化学反应速率的表示方法

室温下，有少量催化剂存在时，过氧化氢在水溶液中发生分解反应：



反应过程中过氧化氢的物质的量浓度变化如表2-1所示。

表 2-1 H_2O_2 分解过程中浓度随时间的变化

t/min	0	20	40	60	80
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.80	0.40	0.20	0.10	0.05

1. 在右边的坐标中作出 H_2O_2 分解反应的浓度-时间曲线。
2. 以10 min为时间间隔，请观察任意一个10 min间隔内 H_2O_2 的物质的量浓度的改变值。这些数据给你什么启迪？

观察思考

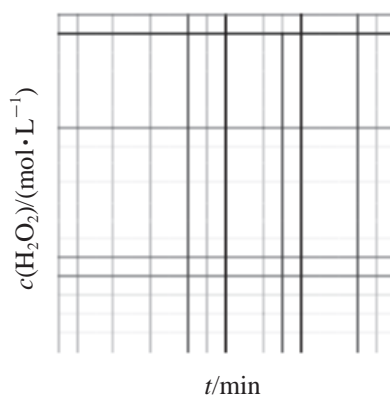


图 2-2 过氧化氢分解反应中过氧化氢的物质的量浓度与时间的关系

化学反应速率（chemical reaction rate）可以用单位时间内反应物浓度（通常使用物质的量浓度）的减少或者生成物浓度的增加来表示。

对于化学反应：



若以 v 表示化学反应速率， Δc 表示反应物或生成物物质的量浓度的变化（取绝对值）， Δt 表示一定的时间间隔，则A、B、C、D四种物质对应的化学反应速率为：

$$v(\text{A}) = -\frac{\Delta c(\text{A})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{B}) = -\frac{\Delta c(\text{B})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{C}) = \frac{\Delta c(\text{C})}{\Delta t}, \text{ 或 } v(\text{D}) = \frac{\Delta c(\text{D})}{\Delta t}$$

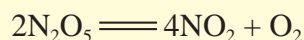
反应物或生成物的浓度变化的单位可以用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示，反应时间的单位可以用s、min、h（秒、分钟、小时）等表示。

根据 $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 求得的反应速率是在时间间隔 Δt 内化学反应的平均速率。若时间间隔 Δt 非常小，则平均速率接近某一时刻的瞬时速率。瞬时速率也可以在物质的浓度随时间的变化曲线上通过数学方法求得。



交流讨论

N_2O_5 在四氯化碳溶液中的分解反应为:



实验测得, 在67℃时, 反应体系中各物质的浓度随时间的变化如表2-2所示。

表 2-2 N_2O_5 在四氯化碳溶液中发生分解反应的实验数据

t/min		0	1	2	3	4	5
N_2O_5	$c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17
	$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					
NO_2	$c(\text{NO}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.58	1.00	1.30	1.50	1.66
	$\Delta c(\text{NO}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					
O_2	$c(\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0	0.15	0.25	0.33	0.38	0.42
	$\Delta c(\text{O}_2)/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	-					
	$\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	-					

1. 请分别用反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化来表示该反应的速率, 将计算结果填入表2-2。

2. 通过计算可以发现, 虽然反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化都可表示该反应的速率, 但是其数值却不一定相同。请将其数值与化学方程式中相应物质前的化学计量数进行比较, 归纳总结它们之间的关系。

化学反应速率可通过实验测定。要测定不同时刻反应物或生成物的浓度, 可观察、测量体系中某一物质的相关性质, 再进行适当的转换和计算。例如, 过氧化氢的分解反应中有气体生成, 可以测量在一定温度和压强下释放出来的气体的体积; 当溶液中存在有色物质时, 随着反应的进行, 溶液的颜色不断变化, 可以用比色的方法^①测定溶液颜色的深浅, 再根据溶液颜色的深浅与有色物质浓度的正比关系, 确定反应物或生成物在不同时刻的浓度。



图 2-3 用于比色分析的分光光度计

^① 利用有色物质对特定波长光的吸收强弱来进行分析的方法。

实验探究



盐酸与大理石反应生成 CO_2 气体，通过测量一定时间内产生 CO_2 气体的体积，可测定该反应的速率。请完成下列化学反应速率的测定实验。

1. 如图2-4所示，在锥形瓶中放入5 g大理石，加入20 mL $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸。每隔10 s观测玻璃注射器中气体的体积，将实验数据记录到表2-3中。

2. 以 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 为反应速率的单位，计算每10 s时间间隔内的反应速率，将计算结果填入表2-3中。

表 2-3 盐酸与大理石反应的实验数据

时间/s	10	20	30	40	50	60
气体体积/mL						
反应速率/ $(\text{mL}\cdot\text{s}^{-1})$						

3. 以反应时间为横坐标，产生气体的体积为纵坐标，在右边的坐标中绘制 CO_2 气体体积 $[V(\text{CO}_2)]$ -反应时间 (t) 曲线图。

4. 比较你与其他同学的实验结果，如有明显差异，分析产生差异的可能原因。

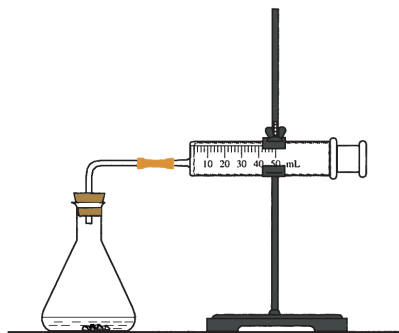


图 2-4 盐酸与大理石反应的实验装置图

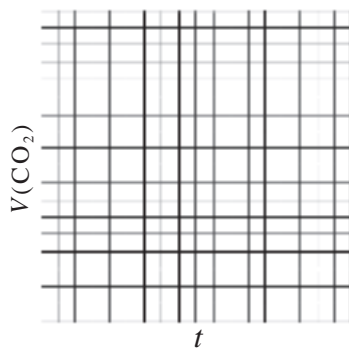


图 2-5 CO_2 气体体积与反应时间的关系

上述实验是在一定温度和压强下，测定一定时间内释放的二氧化碳气体体积，直接求得平均速率（用 $\text{mL}\cdot\text{s}^{-1}$ 来表示），也可将 CO_2 的体积差转化成盐酸的浓度差求算反应速率（用 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 表示）。



科学史话

化学动力学的发展

自1850年以威廉米（L. F. Wilhelmy）测定蔗糖水解反应速率作为化学动力学研究的开端至今，化学动力学的理论和实验研究取得了重大进展。其研究不仅涉及一般的反应，还涉及聚合反应、催化反应、爆炸反应、生化反应、光化学反应以及化学振荡反应等特殊反应的动力学规律。20世纪40年代基元反应速率理论提出后，化学动力学研究开始深入到微观领域。由于闪光光解技术的应用，寿命短暂的自由基相继被发现。至20世纪70年代，闪光光解技术的时间分辨率达到

10^{-9} s (纳秒, ns) 和 10^{-12} s (皮秒, ps) 的水平。而激光技术的应用, 又使化学动力学的研究进入了分子动态学的领域。

自20世纪80年代初产生了 6×10^{-15} s (飞秒, fs) 的超短光脉冲以来, 许多化学和物理学家利用飞秒激光研究超快速化学、物理和生物过程的动力学。其中, 具有埃及和美国双重国籍的化学和物理学家泽维尔 (A. H. Zewail) 在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面取得了开拓性的进展, 作出了杰出的贡献, 并因此获得1999年的诺贝尔化学奖。

影响化学反应速率的因素



温故知新

化学反应速率受哪些因素的影响? 试举出实例加以说明。

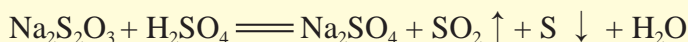
科学研究表明, 对于特定的化学反应, 除了反应物自身的性质外, 反应物的浓度、反应体系的温度、压强和催化剂等都会影响化学反应速率。人们利用冰箱保存食物, 控制温度提高发酵的速率, 鼓入更多的空气以加快燃料的燃烧等, 都是通过改变反应条件来改变反应速率。为了更好地利用化学反应, 人们需要解决以下问题: 改变反应条件能使反应速率发生什么变化? 为什么改变反应条件能改变反应速率? 以下通过实验进一步进行研究。

1. 浓度对反应速率的影响



观察思考

硫代硫酸钠溶液与稀硫酸发生下列反应:



向A、B、C三支试管中各加入2 mL不同浓度的硫代硫酸钠溶液, 浓度依次为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 再同时各加入2 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 稀硫酸, 观察并比较试管中出现浑浊现象的快慢。

实验现象: _____

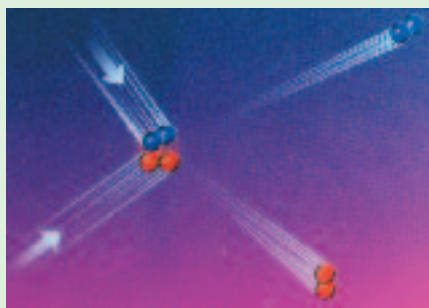
实验结论: _____

理论和实验研究表明, 其他条件相同时, 增大反应物的浓度, 反应速率增大; 减小反应物的浓度, 反应速率减小。

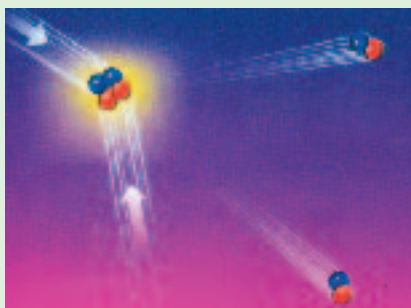
拓展视野

碰撞理论

碰撞理论是一种较直观的反应速率理论。该理论认为，反应物分子间必须相互碰撞才有可能发生反应，反应速率的大小与单位时间内反应物分子间的碰撞次数成正比。但是，不是每次碰撞都能发生反应。能发生反应的碰撞称为有效碰撞（effective collision）。有效碰撞必须满足两个条件：一是发生碰撞的分子具有足够高的能量，二是分子在一定的方向上发生碰撞。



无效碰撞



有效碰撞

图 2-6 两个分子不同的碰撞方向

化学反应中，能量较高、有可能发生有效碰撞的分子称为**活化分子**（activated molecule）。活化分子的平均能量与所有分子的平均能量之差称为**活化能**（activation energy）。当增加反应物的浓度时，单位体积内反应物的活化分子数目增多，反应物发生有效碰撞的次数增多，反应速率增大。

许多化学反应的过程较为复杂，反应物往往不是一步转化为生成物的。化学家用最简单的化学反应模型来说明反应发生的过程。反应物分子经过一次碰撞就转化为产物分子的反应，称为基元反应。例如， $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{CO}_2$ 就是基元反应。反应物 NO_2 分子和 CO 分子经过一次碰撞就转变成产物 NO 分子和 CO_2 分子，反应过程中没有任何中间产物生成。

许多反应的化学方程式看似简单，却不是基元反应，而是经过两个或多个步骤完成的复杂反应。例如， $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ ，经历了如下两步基元反应：



每个基元反应都有对应的活化能，反应的活化能越大，活化分子所占比例越小，有效碰撞的比例也就越小，化学反应速率越小。因此，化学反应速率的理论只适用于基元反应。

2. 压强对反应速率的影响



交流讨论

在化学反应中，若反应物分别以气体、液体或固体三种状态存在，改变反应体系的压强，反应物的浓度是否都发生变化呢？

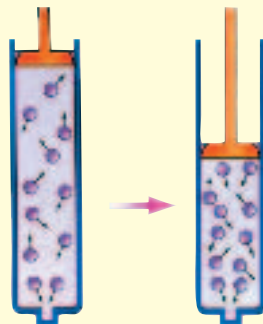


图 2-7 增大体系的压强对气体浓度的影响

对于有气体参加的反应，在密闭容器中保持温度不变时，增大压强，气体体积减小，相当于增大反应物的浓度，反应速率增大；减小压强，气体体积增大，相当于减小反应物的浓度，反应速率减小。

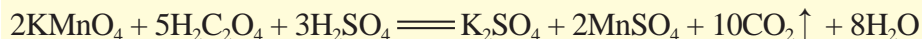
由此可见，压强改变对反应速率的影响可以归结为浓度改变对反应速率的影响。对于固体、液体之间或在溶液中进行的反应而言，改变压强对它们体积的影响很小，因此可以忽略压强改变对反应速率的影响。

3. 温度对反应速率的影响



观察思考

酸性高锰酸钾溶液与草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 发生下列反应：



取3支试管，向试管中分别加入2 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸性高锰酸钾溶液，再向试管中分别加入2 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 草酸溶液。将第一支试管放入冰水中，第二支试管置于室温下，第三支试管放入约 80°C 的热水中。请预测：能观察到什么现象？三种情况下反应的实验现象会有什么差异？请用实验检验你的预测。

现象预测：_____

实验现象：_____

实验结论：_____

实验表明，其他条件相同时，升高温度，反应速率增大；降低温度，反应速率减小。

随着温度的升高，反应物的活化分子数目增多，分子运动加快，活化分子有效碰撞的次数增多，反应速率增大。科学研究表明，对于许多反应而言，一般温度每升高10 K，其反应速率可增加2~4倍。在实验室或工业生产中，常采用加热的方法使化学反应在较高的温度下进行，以提高反应速率。

4. 催化剂对反应速率的影响

观察思考



向A、B、C 3支试管中分别加入等体积5%的 H_2O_2 溶液，再向试管中分别加入2~3滴洗涤剂。向试管A中加入2~3滴 FeCl_3 溶液，向试管B中加入少量 MnO_2 粉末，C试管留作比较用。观察、比较3支试管中发生的实验现象，并试着分析导致实验现象差异的原因。

表 2-4 过氧化氢分解反应的实验现象

试管序号	A	B	C
实验现象			

根据另一种常用的反应速率理论（过渡态理论），反应物转化为生成物的过程中要经过能量较高的过渡状态。过渡状态的平均能量与反应物分子的平均能量的差为反应的活化能。图2-8中， E_a 为正反应的活化能， E_a' 为逆反应的活化能。化学反应速率与反应的活化能大小密切相关，活化能越小，反应速率越大。

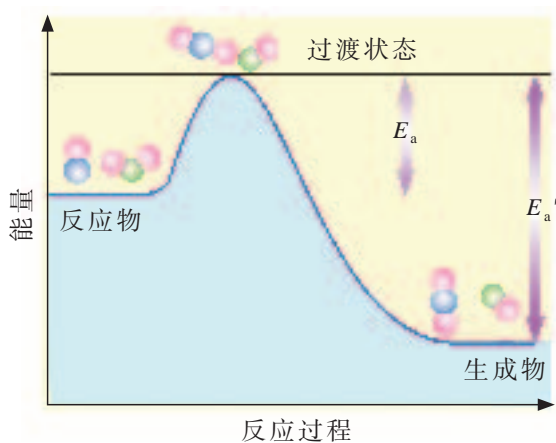


图 2-8 正反应与逆反应的活化能

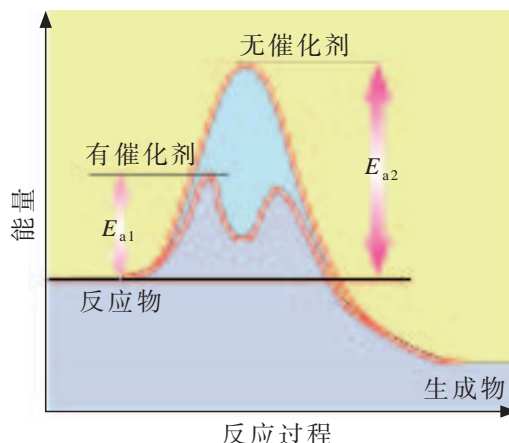


图 2-9 催化剂对反应活化能的影响

实验表明，催化剂对化学反应速率有显著影响。催化剂是通过降低化学反应所需的活化能来增大反应速率的。如图2-9所示，有催化剂参与的反应，活化能 (E_{a1}) 较小，则反应速率较大；而没有催化剂参与的反应，活化能 (E_{a2}) 较大，则反应速率较小。

拓展视野

基元反应模型与化学反应速率研究

每一个化学反应自开始后所经历的过程称为反应历程。研究表明，许多反应的反应历程较为复杂，反应物并不能直接一步转化为生成物。化学家提出了“基元反应”的模型，说明了有效碰撞与活化分子的关系，进而明确了反应的活化能对基元反应速率的影响。由正、逆反应的活化能图示（图2-8）可知，基元反应的逆反应也是一步即可完成的基元反应，并且经过同一个“过渡状态”。基元反应模型可以解释化学反应的能量变化，可近似地估算出反应的焓变 ΔH ，还可以解释浓度、温度、催化剂对反应速率的影响。

复杂反应中的速率控制步骤往往决定了该反应的速率。如 $2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 不是基元反应。根据实验现象，化学家提出了由三步构成的反应模型：

- ① $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ (快)
- ② $\text{N}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}$ (快)
- ③ $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ (慢)

其中，第一步反应的产物 N_2O_2 是第二、第三步的反应物。依据反应模型的理论计算表明，慢反应③是决定整个反应速率的关键步骤。

催化剂是改变化学反应速率最有效的手段之一。据统计，90%以上的化学工业涉及的化学反应都使用催化剂，使用催化剂可以带来巨大的经济效益。在环境保护领域，如汽车尾气的净化、废水的处理等，也需应用各种性能优异的催化剂。目前，各种高效、经济、选择性强的催化剂的研制是全世界化学科学工作者关心和研究的课题。

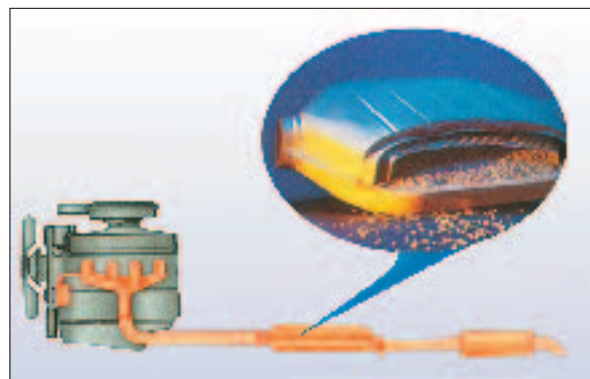


图 2-10 催化剂用于汽车尾气的净化

跨学科链接

酶的催化作用

酶 (enzyme) 是一种特殊的、具有催化活性的生物催化剂, 它存在于动物、植物和微生物中。与生命现象关系密切的化学反应大多是酶催化的。可以说, 没有酶的催化作用, 就不可能有生命现象。

通常认为, 酶的催化作用是酶与反应物先形成中间化合物, 然后中间化合物分解成产物并释放酶 (图2-11)。



图 2-11 酶催化原理示意图

与一般非生物催化剂相比, 酶的催化作用主要有以下特点:

1. 高效的催化活性。酶的催化效率比非酶催化要高得多。如在人体正常体温时, 食物中蛋白质的水解在胃蛋白酶的作用下短时间内就能完成, 而在体外需要在浓的强酸或强碱的作用下煮沸相当长时间才能完成。

2. 高度的选择性。一种酶只能催化一种或一类物质的反应。如淀粉酶只能催化淀粉的水解, 而不能催化纤维素的水解; 尿素酶只能催化尿素的水解, 对尿素取代物的水解反应无催化作用。

3. 特殊的温度效应。酶对温度非常敏感。酶催化反应通常在比较温和的条件或常温常压下进行, 温度过高会引起酶蛋白变性, 从而使酶失去活性。

5. 其他因素对反应速率的影响

除了改变反应物的浓度、压强、温度和使用催化剂能改变化学反应速率外, 许多方法也能改变反应速率。如增大反应物间的接触面积, 反应速率会随之增大。例如, 在硫酸工业中, 硫铁矿在焚烧前要先用粉碎机粉碎, 以增大矿石与氧气的接触面积, 加快燃烧; 在三氧化硫的吸收阶段, 吸收塔里要装填瓷环, 增大气液接触面积, 使气体的吸收速率增大。此外, 光、电磁波、超声波等因素也会对反应速率产生影响。



学以致用

请依据影响化学反应速率的因素，与同学交流讨论以下问题。

1. 工业上用氮气与氢气反应合成氨时，常在高温、高压下进行，并使用适当的催化剂。这些条件对合成氨的反应速率有何影响？
2. 在燃烧木柴时，若使用较细的木柴，并将木柴架空，则木柴的燃烧会更旺。为什么？
3. 将食品置于低温条件下，常常可以保存更长时间。为什么？
4. 实验室通过分解双氧水的反应制取氧气时，常加入少量二氧化锰。为什么？

在化学实验和化工生产中，人们常根据实际需要综合考虑影响化学反应速率的因素，通过调控化学反应的条件，使化学反应按预期的速率进行。



学科提炼

化学反应速率的辩证分析与合理应用

化学反应为何有快有慢？影响化学反应速率的主要因素有哪些？我们可以从事物变化的内因和外因两大方面去辩证地分析和研究。

一是内因，即物质的本性。在通常情况下，有些物质混合后没有发生化学变化，但改变其中的某种反应物，化学反应随之发生，如银与稀盐酸不反应，而锌与稀盐酸混合立即产生氢气，这是由两种不同金属的本性决定的，即锌是较活泼金属，而银不活泼。在相同条件下，同类型的某些反应物能转化为同类型的产物，但反应速率差异很大，如镁在冷水中反应生成氢氧化镁，过程缓慢，而钠遇冷水剧烈反应生成氢氧化钠。

二是外因。化学反应速率受制于许多外界条件的影响，我们可以根据反应物的性质和反应的特点（即内因）选择恰当的反应条件（外因）来调控反应速率。例如，镁与水的反应可以通过升高温度来增大反应速率，实验室制 CO_2 可以通过调节盐酸的浓度控制生成 CO_2 的速率不至于过小或过大， H_2O_2 分解制 O_2 时可以加入少量 MnO_2 增大反应速率。

因此，我们可以通过内因、外因两大方面的分析，合理

地调控化学反应速率，在科学研究和生产、生活中发挥更大的作用。例如，不少国家曾用铜做硬币材料，20世纪80年代因铜太昂贵需要寻找替代金属。锌与铜的硬度、密度接近，且锌比铜便宜，锌便成为首选金属。但锌比铜更活泼，锌制的硬币在空气中被腐蚀的速度较快，很快锌也被放弃而改用铜锌合金。又如，对气体反应合成氨而言，工业上通常是在较高温度（500℃左右）、较大压强（ $1.3 \times 10^7 \sim 3 \times 10^7 \text{ Pa}$ ）和含铁化合物的催化剂条件下进行，以保证有较大的反应速率。目前环境问题的解决也依赖于催化剂的使用，如在汽车尾气排气口装上催化处理器，能将有毒气体转化为无毒气体；生物降解催化剂能促进一些工业废品或生活垃圾中的部分残留物显著降解，而不对环境造成污染，甚至可以将工业和生活废物较快地转化为可利用资源等。

理解应用

1. 反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在体积为10 L的密闭容器中进行，半分钟后，水蒸气的物质的量增加了0.45 mol，则此阶段反应的平均速率 $v(\text{X})$ 可表示为 ()

- A. $v(\text{NH}_3) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- B. $v(\text{O}_2) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- C. $v(\text{NO}) = 0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- D. $v(\text{H}_2\text{O}) = 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. 在溶液中进行且无气体参加的反应，若改变下列因素，化学反应速率不会发生明显变化的是 ()

- A. 浓度
- B. 温度
- C. 压强
- D. 使用合适的催化剂

3. 已知分解1 mol H_2O_2 放出98 kJ的热，在含少量 I^- 的溶液中， H_2O_2 的分解机理为： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{I}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{IO}^-$ （慢）， $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{IO}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{I}^-$ （快）。

下列有关该反应的说法中正确的是 ()

- A. 反应的速率与 I^- 的浓度有关
- B. IO^- 也是该反应的催化剂
- C. 反应活化能等于 $98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- D. $v(\text{H}_2\text{O}_2) = v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{O}_2)$

4. 实验室要增大铁与盐酸反应的速率，可以采取的措施有 _____
 _____ (写出2种措施)。

5. 已知A与B反应生成C。假设反应由A、B开始，它们的起始浓度均为 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。反应进行2 min后A的浓度为 $0.8 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，B的浓度为 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，C的浓度为 $0.6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

(1) 2 min内反应的平均速率可表示为：

$v(\text{A}) = \underline{\hspace{2cm}}$ ， $v(\text{B}) = \underline{\hspace{2cm}}$ ， $v(\text{C}) = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

(2) 三者数值之间的关系是： $v(\text{A}) = \underline{\hspace{1cm}}$ $v(\text{B}) = \underline{\hspace{1cm}}$ $v(\text{C})$ 。

(3) 该反应的化学方程式为 _____。

6. 乙醇是酒精饮料的主要成分，由葡萄糖发酵生成。反应的化学方程式为：



若某次发酵过程中 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 的化学反应速率是 $0.23 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$ ，则用 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 表示的该反应的化学反应速率是多少？

7. 等质量的铁与过量盐酸在不同的实验条件下进行反应（实验数据见下表）， c 为初始时盐酸的浓度（ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ），在反应进行的最初阶段，测定在相同的反应时间里产生氢气的体积 V 。则 V 值最大的组是 _____（填组别序号），其原因是 _____

 _____。

组别	$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	铁的状态
1	2.0	25	块状
2	2.5	30	颗粒
3	2.5	50	块状
4	2.5	50	颗粒

8. 若基元反应 $\text{A} \longrightarrow 2\text{B}$ 的活化能为 E_a ，而 $2\text{B} \longrightarrow \text{A}$ 的活化能为 E_a' 。试回答下列问题：

(1) 加入催化剂后， E_a 和 E_a' 各有何变化？ $E_a - E_a'$ 有何变化？

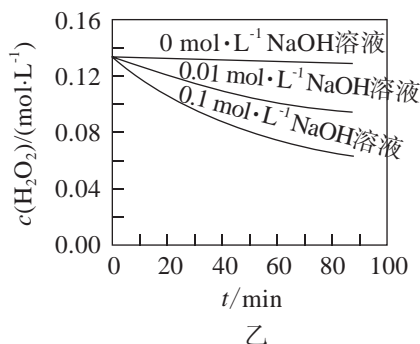
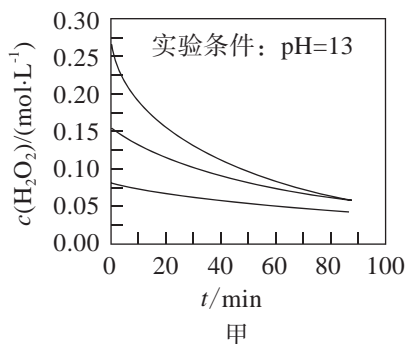
(2) 加入催化剂后，对 E_a 和 E_a' 的影响是否相同？

(3) 加入不同的催化剂，对 E_a 的影响是否相同？

(4) 提高反应温度， E_a 和 E_a' 各有何变化？

(5) 改变起始浓度后， E_a 有何变化？

9. (1) H_2O_2 的分解速率受温度、浓度、催化剂以及溶液酸碱性等多种因素影响。实验测得70℃时,甲、乙两种条件下 H_2O_2 浓度随时间的变化如下图所示:



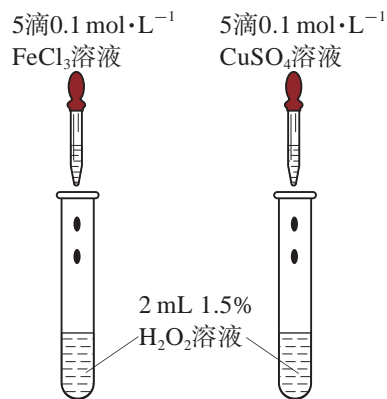
① 图甲表明, _____相同时, _____越大, H_2O_2 分解速率越大。

② 图乙表明, _____相同时, _____越大, H_2O_2 分解速率越大。

(2) 对于 H_2O_2 分解反应, Cu^{2+} 也有一定的催化作用。为比较 Fe^{3+} 和 Cu^{2+} 对 H_2O_2 分解的催化效果, 研究小组的同学设计了如右图所示的实验。

① 可通过观察 _____, 比较得出结论。

② 有同学提出将 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液改为 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 更为合理, 其理由是 _____。



第二单元 化学反应的方向与限度

我们是否想过，在一定条件下，为什么有些物质间能发生化学反应，有些则不能？如盐酸和氢氧化钠溶液混合，立即反应生成氯化钠和水，但氯化钠溶液就不可能自发地转变成盐酸和氢氧化钠。化学反应发生时，反应物能完全转化成生成物吗？如在一定条件下，1 mol二氧化硫和0.5 mol氧气混合，能否得到1 mol三氧化硫？要回答这些问题，需要进一步讨论化学反应进行的方向和限度。

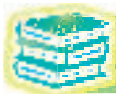


目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能结合实验现象认识自发反应的概念；能综合考虑反应的焓变和熵变，据此判断简单反应的方向；能根据一定条件下可逆反应的平衡常数和转化率描述反应的限度；认识平衡转化率对调控化工生产的重要意义。

化学反应的方向



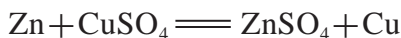
温故知新

你是否想过：为什么冰置于室温下会慢慢融化？美丽的瀑布为何总是从高处落向低处？



图 2-12 自然界变化的方向性

与自然界中的许多变化一样，化学反应具有方向性。许多化学反应的正反应能自动进行，而其逆反应无法自动进行。例如，把锌片插入硫酸铜溶液时，锌从硫酸铜溶液中置换出铜的反应会自动发生：



但将铜片插入硫酸锌溶液中却不会自动发生化学反应。

交流讨论



与同学讨论下列反应在室温下能否自动进行。如能自动进行，请写出相应的化学方程式。

1. 水分解成氢气和氧气的反应。
2. 氯气与溴化钾溶液的反应。
3. 乙烯与溴单质的四氯化碳溶液的反应。
4. 氮气和氧气生成一氧化氮的反应。

像锌与硫酸铜溶液、氯气与溴化钾溶液、乙烯与溴单质等反应那样，在一定条件下能自动进行的反应，我们称之为**自发反应**（spontaneous reaction）。

观察思考



下列反应在一定条件下都能自发进行，你知道这些反应能自发进行的可能原因吗？

1. $\text{C}_3\text{H}_8(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 3\text{CO}_2(\text{g}) + 4\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -2\,217.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2. $2\text{Na}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NaCl}(\text{s})$ $\Delta H = -822 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3. $4\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$ $\Delta H = -1\,648.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
4. $\text{H}_2(\text{g}) + \text{F}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HF}(\text{g})$ $\Delta H = -546.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

上述反应表明，在恒压下，有些自发进行的化学反应是放热的（ $\Delta H < 0$ ）。但事实也证明，有些能自发进行的化学反应却是吸热的（ $\Delta H > 0$ ）。

实验探究



向干燥的锥形瓶中加入约20 g NH_4Cl 晶体。在一小木板上洒少量水，将锥形瓶放在木板上。再向其中加入约40 g 氢氧化钡晶体 [$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$]，用玻璃棒将固体充分混合均匀，静置。片刻后拿起锥形瓶，观察实验现象并思考如下问题：

1. 该反应是吸热反应还是放热反应？
2. 该反应能自发进行的可能原因是什么？

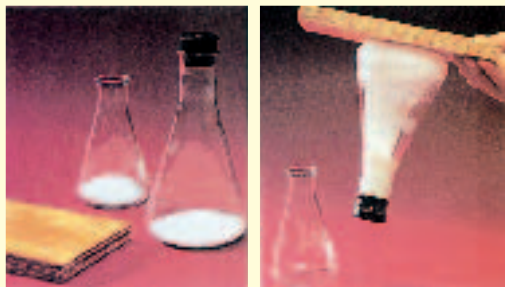


图 2-13 氯化铵晶体与氢氧化钡晶体的反应

由实验可知，氯化铵晶体与氢氧化钡晶体的反应是一个吸热反应，该反应在常温下就能自发进行。我们熟悉的碳酸钙的分解也需吸收大量的热，该反应在高温下能自发进行。

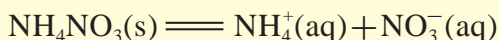
因此，考察化学反应能否自发进行，不能直接用放热（ $\Delta H < 0$ ）或吸热（ $\Delta H > 0$ ）作为判断依据。



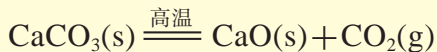
观察思考

下列三个过程均吸热：

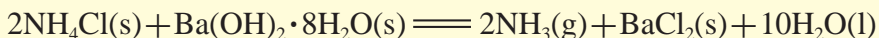
1. 硝酸铵的溶解



2. 碳酸钙的分解



3. 氯化铵晶体与氢氧化钡晶体的反应



你知道这些过程能自发进行的可能原因吗？

分析这三个变化过程，它们具有共同的特点：硝酸铵溶解前，晶体中硝酸根离子与铵根离子规则排列，溶于水后形成水合离子，无序地分散在溶液中，即体系的混乱度增大；碳酸钙分解成二氧化碳气体，氯化铵晶体与氢氧化钡晶体反应生成氨气，气体的产生会导致体系的混乱度增大。由此，我们能否推测：体系的混乱度增大，反应就能自发进行？

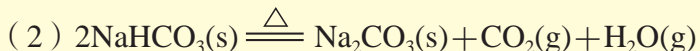
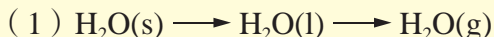
研究表明，一些自发进行的化学反应有趋于体系混乱度增大的倾向。衡量一个体系混乱度的物理量叫做熵（entropy），用符号 S 表示。反应前后体系熵值的变化称为反应的熵变，记为 ΔS 。如果发生变化后体系的混乱度增大，那么该过程的 $\Delta S > 0$ ；反之， $\Delta S < 0$ 。

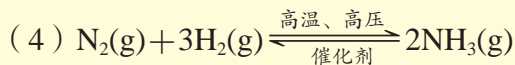
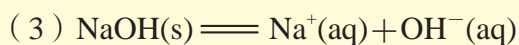
对硝酸铵的溶解、碳酸钙的分解、氯化铵晶体与氢氧化钡晶体的反应这三个自发进行的过程而言，它们都是熵增大的（ $\Delta S > 0$ ）。但也有些自发反应是熵减小的（ $\Delta S < 0$ ），如氢气在氧气中点燃生成水、氨气与氯化氢反应生成氯化铵固体等，都是熵减小的自发反应。因此，也不能直接用熵增大（ $\Delta S > 0$ ）或熵减小（ $\Delta S < 0$ ）来判断化学反应能否自发进行。



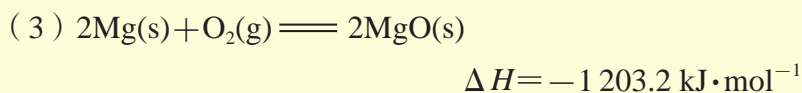
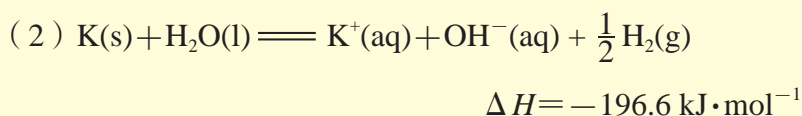
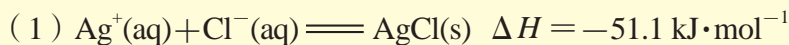
学以致用

1. 根据你已有的知识和经验，判断下列过程的熵变大于零，还是小于零。





2. 已知下列热化学方程式:



根据你所学的知识, 分析图2-14所示的变化是否能自发进行。这些变化过程的焓变和熵变大于0还是小于0? 将你的结论填入表2-5。

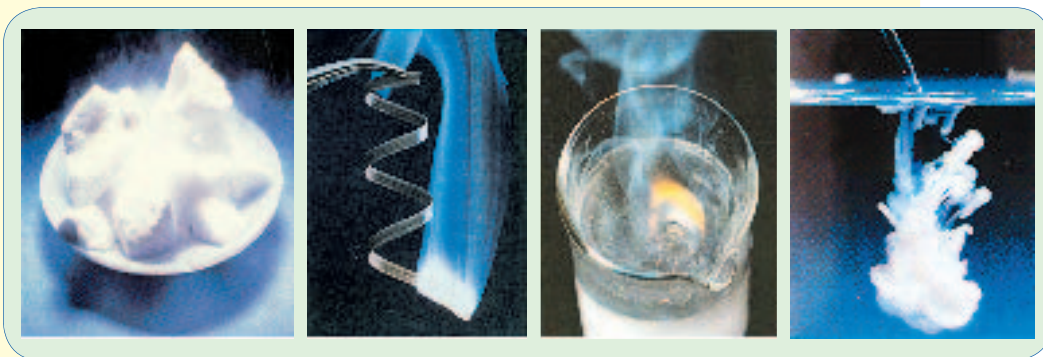


图 2-14 几种变化

表 2-5 几种变化的方向性

变化	能否自发	焓变	熵变
$\text{CO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$			
$2\text{Mg(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{MgO(s)}$			
$\text{K(s)} + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons \text{K}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{OH}^{\text{-}}(\text{aq}) + \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{g})$			
$\text{Ag}^{\text{+}}(\text{aq}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{AgCl(s)}$			

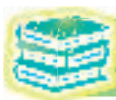
由表 2-5 可见, 仅利用 ΔH 或 ΔS 的数值, 都不能判断某反应是否自发, 必须综合考虑反应的焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS) 的大小。

 拓展视野 ΔH 、 ΔS 与反应的方向

在恒温、恒压，非体积功为0的情况下，综合考虑反应的焓变与熵变，可以判断反应能否自发进行。

如果反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，则该反应一定能自发进行；如果反应的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，则该反应一定不能自发进行；如果反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 或 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，反应是否能自发进行与反应的温度有关。

例如，反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，该反应在较低温度下能自发进行，而在较高温度下不能自发进行。又如，反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，该反应在较低温度下不能自发进行，而在较高温度下能自发进行。

 化学平衡状态

温故知新

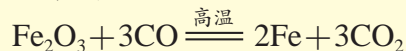
何为可逆反应？请举实例说明可逆反应的特征。

研究表明，可逆反应广泛存在，如 SO_2 与 H_2O 反应生成 H_2SO_3 的同时， H_2SO_3 也分解为 SO_2 和 H_2O 。但对于有些进行得极为完全的化学反应，如碳酸钠溶液与氢氧化钙溶液生成碳酸钙沉淀、氯气与溴化钠溶液生成溴单质和氯化钠等，在进行有关计算时，一般不考虑反应能否进行到底的问题。



交流讨论

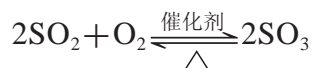
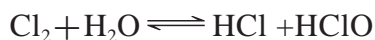
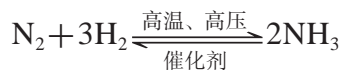
高炉炼铁的主要反应为：



从炼铁炉口排出的尾气中总是含有一定量的 CO 。100多年前，人们曾认为这是由于 CO 与铁矿石接触时间不够的缘故。为使反应进行得完全，当时曾耗巨资改建高炉，通过增加炼铁炉的高度以延长 CO 和 Fe_2O_3 的接触时间，结果尾气中 CO 的体积分数并未减少。你知道这是什么原因吗？

上述炼铁反应的进行是有限度的。在高温下，氧化铁能与一氧化碳反应生成铁和二氧化碳；同时，铁与二氧化碳反应也能生成氧化铁和一氧化碳。该反应是可逆反应。

事实上，许多化学反应都是难以进行到底的。在以前的学习中也曾接触过一些实例，如 N_2 与 H_2 合成 NH_3 ， Cl_2 与 H_2O 反应生成 HCl 和 HClO ， SO_2 被 O_2 氧化生成 SO_3 等，它们都是可逆反应。



因此，研究化学反应，不仅要明确反应的方向，还应关注反应进行的限度。

交流讨论



图2-15是某个可逆反应的反应物和生成物的浓度随时间的变化曲线，图2-16是可逆反应的正、逆反应速率随时间的变化曲线。观察这两幅图，与同学交流讨论下列问题：

1. 随着反应的进行，反应物和生成物的浓度如何变化？正、逆反应速率如何变化？
2. 当反应进行足够长时间后，反应物和生成物的浓度是否发生变化？正、逆反应速率是否发生变化？
3. 当反应进行足够长时间后，反应是否停止？

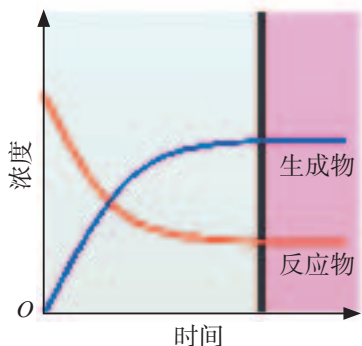


图 2-15 可逆反应中反应物和生成物的浓度随时间的变化

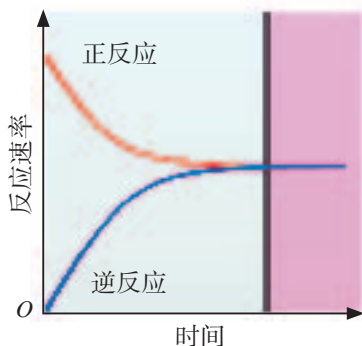


图 2-16 可逆反应的反应速率随时间的变化

对一个可逆反应而言，在反应物生成产物的一瞬间，逆反应就开始进行了。开始反应时正反应速率最大，由于起初生成物浓度很小，逆反应速率很小（图2-17）。随着反应的进行，反应物不断被消耗，产物不断生成，正反应速率随着反应物浓度的下降而逐渐变小，逆反应速率随着生成物浓度的上升而不断增大。最终，正反应速率等于逆反应速率，达到一种平衡状态，此时正、逆反应都没有停止。当外界条件不变时，可逆反应进行到一定程度，反应物和生成物的浓度不再随时间而发生变化，我们称之为**化学平衡**（chemical equilibrium）状态。

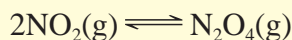
化学平衡常数

化学平衡状态是在一定条件下可逆反应进行的最大限度。在生产和科学实验中，人们常常需要知道，当一个可逆反应达到化学平衡状态时，有多少反应物转化成了生成物，反应物和生成物的浓度之间又有怎样的定量关系。



交流讨论

二氧化氮、四氧化二氮的相互转化是一个可逆反应：



如果用不同起始浓度的二氧化氮或四氧化二氮进行反应，平衡后得到以下实验数据。

表 2-6 二氧化氮-四氧化二氮体系中各物质的物质的量浓度（25℃）

起始浓度/(mol·L ⁻¹)		平衡浓度/(mol·L ⁻¹)		平衡浓度关系	
c(NO ₂)	c(N ₂ O ₄)	c(NO ₂)	c(N ₂ O ₄)	$\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c(\text{NO}_2)}$	$\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$
2.00 × 10 ⁻²	0	6.32 × 10 ⁻³	6.84 × 10 ⁻³		
3.00 × 10 ⁻²	0	8.00 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻²		
0	2.00 × 10 ⁻²	9.46 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻²		
0	0.100	2.28 × 10 ⁻²	8.86 × 10 ⁻²		

请根据表2-6中的已知数据填写空格，并总结归纳平衡时反应物和生成物的物质的量浓度之间的关系。

大量实验事实表明，对于如下可逆反应：



在一定温度下，无论反应物的起始浓度如何，反应达到平衡状态后，将各物质的物质的量浓度代入以下表达式，得到的结果是一个定值。

$$K = \frac{c^c(\text{C}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}$$

我们把这个定值称为该反应的**化学平衡常数**，简称**平衡常数**（equilibrium constant）。平衡常数 K 的大小能说明反应进行的程度（也叫反应的限度）。 K 值越大，表示反应进行得越完全； K 值越小，表示反应进行得越不完全。

表 2-7 卤化氢生成反应的平衡常数（25℃）

化学方程式	平衡常数 K
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$	6.5×10^{95}
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	2.57×10^{33}
$\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$	1.91×10^{19}
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	8.67×10^2

由表2-7中的数据可知，生成卤化氢的平衡常数 K 值从上到下依次减小，反应进行的程度也依次减小。在上述反应中，生成氟化氢的反应进行得最为完全。

观察思考



阅读表2-8和表2-9，思考可逆反应平衡常数的特点和使用条件，总结书写平衡常数表达式的注意事项。

表 2-8 合成氨反应的平衡常数与温度的关系

T / K	373	473	573	673	773
K	3.35×10^9	1.00×10^7	2.45×10^5	1.88×10^4	2.99×10^3

表 2-9 部分可逆反应的平衡常数表达式

化学方程式	平衡常数表达式
$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$
$\text{NO}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4$	$K = \frac{c^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2\text{O}_4)}{c(\text{NO}_2)}$
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$	$K = \frac{c^3(\text{Fe}^{2+})}{c^2(\text{Fe}^{3+})}$
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}$	$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Br}^-) \cdot c(\text{HBrO})}{c(\text{Br}_2)}$

平衡常数随反应温度的变化而变化，在使用平衡常数时应注明温度。固体、纯液体、水溶液中水的浓度可视为定值，其浓度不列入平衡常数表达式中。



学科提炼

化学平衡——化学反应研究的“参照系”

在一定温度下，化学反应达到平衡状态，正、逆反应速率相等，平衡混合物中各组分的物质的量或浓度不再随时间发生变化，此时由反应物转化为生成物的量达到最大值，可用化学平衡常数 K 表示反应的限度。因此，以化学平衡为“参照系”，可以判断某温度下该反应的限度，可以通过改变温度来改变平衡状态，提高或降低反应物转化为产物的程度。

除化学平衡常数外，还可以运用平衡转化率表示一定温度下某反应的限度。某一反应物的平衡转化率 α 等于该物质在反应中已转化的量（如物质的量、物质的量浓度等）与该物质起始总量的比值，可表示为：

$$\alpha = \frac{\text{该反应物的起始总量} - \text{该反应物的平衡量}}{\text{该反应物的起始总量}} \times 100\%$$

反应的平衡转化率可以表示在一定温度和一定起始浓度下反应进行的限度。利用化学平衡常数可求算一定温度和起始浓度下反应物的转化率。



观察思考

分析下列两则例题，请归纳解题思路 and 关键步骤，并思考问题1和问题2。

【例1】某温度下，向10L真空容器中注入1.00 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和1.00 mol $\text{I}_2(\text{g})$ ，反应达平衡状态后 $\text{I}_2(\text{g})$ 的浓度为 $0.020\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。试求该温度下 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数。

解：依据题意可知，起始时 $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.100\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，平衡时 $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.020\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，生成的 $c(\text{HI}) = 0.160\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

	$\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$		
起始时各物质的浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.100	0.100	0
平衡时各物质的浓度/ $(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	0.020 0	0.020 0	0.160

$$K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{0.160^2}{0.020\ 0^2} = 64.0$$

答：该反应的平衡常数为64.0。

【例2】在一密闭容器中，CO与H₂O混合加热到800℃达到下列平衡：



若反应开始时CO和H₂O的浓度均为0.200 mol·L⁻¹，求达到平衡时CO转化为CO₂的转化率。

解：设达到平衡时被转化的CO的物质的量浓度为x mol·L⁻¹。

	$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$			
起始时各物质的浓度/(mol·L ⁻¹)	0.200	0.200	0	0
平衡时各物质的浓度/(mol·L ⁻¹)	0.200-x	0.200-x	x	x

$$K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x^2}{(0.200-x)^2} = 1.00$$

解方程得x = 0.100。

平衡时CO转化为CO₂的转化率为 $\frac{0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{0.200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}} \times 100\% = 50\%$ 。

答：平衡时CO转化为CO₂的转化率为50%。

请根据上述解题过程，回答如下问题：

问题1 若向例1的10 L真空密闭容器中注入2.00 mol HI，保持与例1相同的温度，达到平衡时，容器中H₂和I₂的浓度是否也是0.020 0 mol·L⁻¹？为什么？请利用例1的结果验证你的结论。

问题2 若将例2中H₂O的起始浓度增大至0.400 mol·L⁻¹，其他条件不变，则CO的平衡转化率会发生什么变化？请参考例2，计算验证你的结论。

化学平衡常数和平衡转化率可以指导我们选择反应的条件，预测一定条件下反应的限度，调控化学工艺过程，对提高化工生产的效益有直接的指导意义。

学以致用



850 K时，在一密闭反应器中充入一定量的SO₂和O₂，当反应达到平衡后测得SO₂、O₂和SO₃的浓度分别为6.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹、8.0 × 10⁻³ mol·L⁻¹和4.4 × 10⁻² mol·L⁻¹。

(1) 计算该温度下反应2SO₂(g) + O₂(g) ⇌ 2SO₃(g)的平衡常数。

(2) 计算达平衡时SO₂的转化率。



理解应用

1. 下列变化过程中, $\Delta S < 0$ 的是 ()
- A. 氯化钠溶于水
B. $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 反应生成 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
C. 干冰 $[\text{CO}_2(\text{s})]$ 升华
D. $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$
2. 在一定温度下, 可逆反应 $\text{M}(\text{g}) + 3\text{N}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Q}(\text{g})$ 达到化学平衡的标志是 ()

- A. M的生成速率是Q的分解速率的 $\frac{1}{2}$
B. 单位时间内生成 n mol M的同时生成 $3n$ mol N
C. M、N、Q的浓度不再发生变化
D. M、N、Q的物质的量之比为1 : 3 : 2

3. CO_2 与 NH_3 混合, 在一定条件下反应合成尿素:



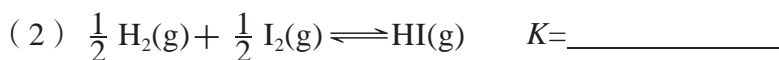
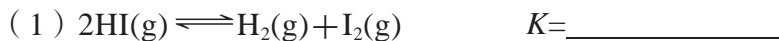
该反应在一定条件下能自发进行的原因是_____；若该反应在一恒温、恒容密闭容器内进行, 判断反应达到平衡状态的标志是_____ (填字母)。

- a. CO_2 与 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的浓度相等
b. 容器中气体的压强不再改变
c. $2v(\text{NH}_3)_{\text{正}} = v(\text{H}_2\text{O})_{\text{逆}}$
d. 容器中混合气体的密度不再改变

4. 根据所学知识和已有生活经验, 指出下列反应能自发进行的温度条件是高温还是低温, 并判断反应的 ΔH 、 ΔS 是大于零还是小于零。



5. 已知在448 °C时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数为49, 填写下列化学方程式在该温度下的平衡常数。



6. 将1.00 mol SO_2 和1.00 mol O_2 通入1.00 L的密闭容器中, 1 000 K时, 反应达到平衡, 测得平衡时 SO_3 的物质的量浓度为 $0.925 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算该温度下反应 $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数。

7. 一定条件下, 将 NO_2 与 SO_2 以体积比1 : 2置于恒温、恒容的密闭容器中, 发生反应 $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SO}_3(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$, 测得反应达到平衡时 NO_2 与 SO_2 的体积比为1 : 5, 则反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ 。

第三单元 化学平衡的移动

我们已经知道，化学平衡状态只有在一定的条件下才能保持。当平衡体系条件改变时，原有平衡状态被破坏，一段时间后会达到新的平衡状态。从一个平衡状态变为另一个平衡状态，称为化学平衡的移动。化学平衡的移动，就是改变外界条件，破坏原有的平衡状态，建立起新的平衡状态的过程。

对于已经达到平衡状态的化学反应，探索化学平衡发生移动的各种因素，有助于我们更好地利用化学反应。



目标预览

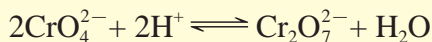
通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能利用化学平衡常数和浓度商的关系判断化学平衡移动的方向（或情况），通过实验探究说明浓度、压强和温度等因素对化学平衡移动的影响；能运用勒夏特列原理分析和推测化学平衡移动的方向；能综合应用化学反应速率、化学平衡和相关知识解释化工生产过程，能结合实例讨论工艺方案的优化。

浓度变化对化学平衡的影响

探究浓度对化学平衡移动的影响

已知黄色的铬酸根离子（ CrO_4^{2-} ）和橙色的重铬酸根离子（ $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）在溶液中存在如下平衡：



进行以下实验，记录实验结果，并分析改变反应物的浓度对平衡移动的影响。

【实验1】向试管中加入4 mL $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液，再滴加数滴 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液，观察溶液颜色的变化。

【实验2】将上述溶液分成两份，向其中一份中滴加 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液，观察溶液颜色的变化，并和另一份溶液作对比。

基础实验

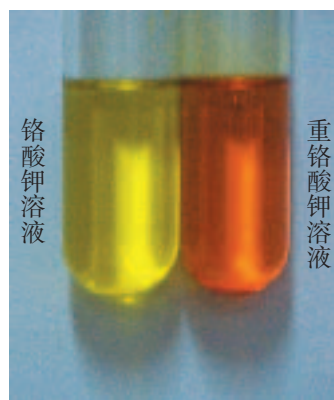


图 2-17 铬酸钾溶液与重铬酸钾溶液的颜色

表 2-10 实验现象记录与实验分析

	实验现象	结论
实验1		
实验2		

大量实验表明，在其他条件不变的情况下，增大反应物的浓度或减小生成物的浓度，平衡向正反应方向移动；减小反应物的浓度或增大生成物的浓度，平衡向逆反应方向移动。

工业上往往根据上述原理，通过适当增加相对廉价的反应物或及时分离出生成物的方法提高产量、降低成本。例如，在硫酸工业中常通入过量的空气使二氧化硫充分氧化，以得到更多的三氧化硫。

对于下列可逆反应：



将某一时刻各物质的物质的量浓度代入以下表达式，计算出一个结果：

$$Q_c = \frac{c^c(\text{C}) \cdot c^d(\text{D})}{c^a(\text{A}) \cdot c^b(\text{B})}$$

我们把这个数值称为**浓度商**（concentration quotient）。浓度商 Q_c 与平衡常数 K 的表达式在形式上相同，但含义不同。计算平衡常数 K 必须代入各物质在平衡状态时的物质的量浓度，计算浓度商 Q_c 只需代入各物质在某一时刻（可以不处于平衡状态）的物质的量浓度。

判断一定温度下、任意状态时反应体系平衡移动的情况，可通过比较浓度商与平衡常数的相对大小获得如下结论：

- 若 $Q_c < K$ ，平衡向正反应方向移动；
- 若 $Q_c = K$ ，体系处于平衡状态，平衡不移动；
- 若 $Q_c > K$ ，平衡向逆反应方向移动。



方法导引

【例3】一定温度下，在体积固定的密闭容器中发生如下反应： $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 。达到平衡时， $\text{H}_2(\text{g})$ 、 $\text{I}_2(\text{g})$ 的物质的量浓度均为 $0.010\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $\text{HI}(\text{g})$ 的物质的量浓度为 $0.060\ 0\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。现分别对平衡混合物进行下列操作，计算操作后反应的浓度商，并判断平衡移动的方向。

(1) 保持其他条件不变, 向容器中通入 $\text{H}_2(\text{g})$, 使其浓度达到 $0.020\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

(2) 保持其他条件不变, 向容器中通入 $\text{HI}(\text{g})$, 使其浓度达到 $0.080\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;

(3) 保持其他条件不变, 向容器中通入 $\text{Ar}(\text{g})$, 使其浓度为 $0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

解: 依据题意可知, 该温度下反应的平衡常数为

$$K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)\cdot c(\text{I}_2)} = \frac{0.060\ 0^2}{0.010\ 0 \times 0.010\ 0} = 36$$

$$(1) Q_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)\cdot c(\text{I}_2)} = \frac{0.060\ 0^2}{0.020\ 0 \times 0.010\ 0} = 18 < K$$

$$(2) Q_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)\cdot c(\text{I}_2)} = \frac{0.080\ 0^2}{0.010\ 0 \times 0.010\ 0} = 64 > K$$

$$(3) Q_c = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2)\cdot c(\text{I}_2)} = \frac{0.060\ 0^2}{0.010\ 0 \times 0.010\ 0} = 36 = K$$

答: (1) 通入 $\text{H}_2(\text{g})$ 后, 反应的浓度商为18, 平衡向正反应方向移动; (2) 通入 $\text{HI}(\text{g})$ 后, 反应的浓度商为64, 平衡向逆反应方向移动; (3) 通入 $\text{Ar}(\text{g})$ 后, 反应的浓度商为36, 平衡不移动。

用浓度商预测化学平衡移动的方向, 必须知道某温度下该反应的化学平衡常数 K , 并以此为标准, 与同温度下、同一化学反应的浓度商 Q_c 进行比较, 由两者的相对大小即可判断化学平衡移动的方向。

学以致用



已知 $800\ ^\circ\text{C}$ 时, 化学反应 $\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ 达到平衡, $K=1$ 。试推断在下列情况下该平衡移动的方向, 填写表2-11。

表 2-11 化学平衡移动的方向

序号	CO $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	H_2O $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	CO_2 $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	H_2 $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	平衡移动的方向
1	0.3	0.5	0.4	0.4	
2	1.0	0.3	0.5	0.6	
3	0.8	1.6	0.7	1.7	

压强变化对化学平衡的影响



观察思考

图2-18是在合成氨过程中测得的不同温度、压强下反应达到平衡时氨在体系中的物质的量分数。试分析压强改变对合成氨平衡的影响。(氮气、氢气起始物质的量之比为1:3)

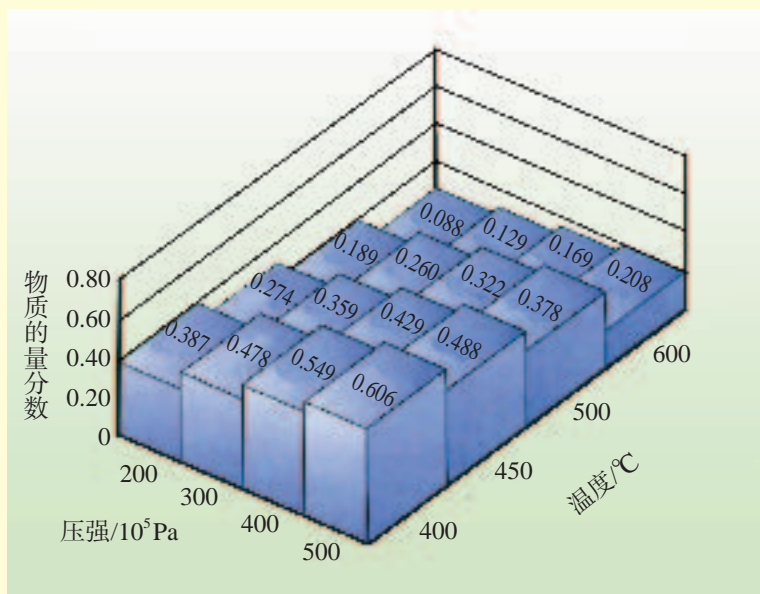


图 2-18 不同温度和压强下合成氨平衡体系中氨的物质的量分数

在一定温度下，对某些有气体参加的可逆反应，通过改变反应容器的体积改变体系的压强，即改变了平衡体系中各物质的浓度，我们就可以通过浓度的变化运用 Q_c 和 K 的关系分析压强对化学平衡移动的影响。



交流讨论

请写出下列可逆反应的平衡常数表达式，并根据反应物和生成物浓度的变化来分析：通过增大或减小反应容器的体积，以改变体系的压强，对下表中的平衡有何影响？

表 2-12 压强变化对平衡移动的影响

可逆反应	平衡常数 表达式	改变压强对平衡的影响	
		增大压强	减小压强
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$			
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$			
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$			

若将有气体参加的可逆反应简单表示成：



则平衡常数可表示为：

$$K = \frac{c^b(B)}{c^a(A)}$$

减小容器的体积以增大压强，则反应物的浓度和生成物的浓度将同时增大。

分析体系压强的改变对物质浓度的影响，不难发现：

若 $a > b$ ，即正反应方向是气体分子数目减小的反应，增大压强，平衡正向（气态物质分子数减少的方向）移动；

若 $a = b$ ，即反应前后气体分子数目不变的反应，改变反应体系的压强，平衡不发生移动；

若 $a < b$ ，即正反应方向是气体分子数目增大的反应，增大压强，平衡逆向（气态物质分子数减少的方向）移动。

拓展视野

利用色度传感器探究压强对化学平衡的影响

反应 $2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ 是 $\Delta V \neq 0$ 的可逆反应，反应物 NO_2 是红棕色气体，生成物 N_2O_4 是无色气体。反应体系的颜色深浅与体系中 NO_2 的浓度成正比。色度传感器（也称色度计）能感受被分辨物体的色度，并转换成可输出信号由计算机自动记录透射率的变化，颜色越深，透射率越小。

按图2-19连接好实验装置，在注射器中收集一定量的 NO_2 气体。打开实验模板，校正色度计，再推动注射器的活塞将一定量的 NO_2 充入比色皿中，并将注射器的活塞上下移动几次使气体混合均匀。将比色皿置于色度计样品槽内，点击“开始”，并通过推拉注射器活塞改变体系压强，系统自动记录透射率的变化（图2-20）。



图 2-19 传感器测定装置

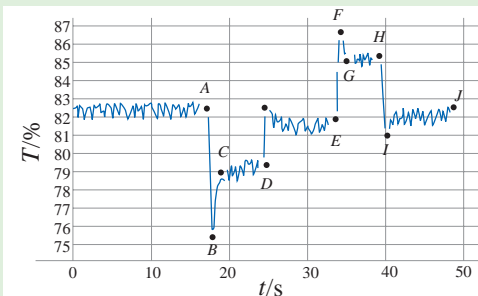


图 2-20 透射率 T 的变化曲线图

通过分析浓度、压强、温度三大因素对化学平衡移动的影响，综合得出如下结论：
增大（减小）反应物浓度或减小（增大）生成物浓度，平衡向正（逆）反应方向移动；
通过改变容器体积，增大（减小）体系压强，平衡向气态物质减少（增多）的方向移动；

升高（降低）体系温度，平衡向吸（放）热反应方向移动。

可见，改变影响化学平衡的一个因素，平衡将向着能够减弱这种改变的方向移动。这就是著名的“勒夏特列原理”，也称为**化学平衡移动原理**。



科学史话

勒夏特列与化学平衡移动原理

勒夏特列（Le Chatelier, 1850—1936）是一位法国化学教授，曾担任过矿业工程师。当时，如何使炼铁高炉中的一氧化碳尽可能反应完，一直是炼铁工程师心中的未解之谜。对高炉气的分析表明，逸出气体中还存在一定量的一氧化碳。有人试图将炉子加高使反应完全，结果无济于事。勒夏特列提出炼铁反应是一个可逆反应，必须研究其平衡的条件。在他深入研究温度对化学平衡的影响时，同时代的化学家范霍夫（J.H. Van't Hoff, 1852—1911）发现，温度升高时化学平衡向使体系温度降低的方向移动。1884年，勒夏特列根据大量事实和已有研究基础，提出了“化学平衡移动原理”，成功地解释了高炉炼铁反应和其他的一些气相反应不完全的原因。1888年，勒夏特列又用简洁的语言阐明了这一原理：“每一种影响平衡因素的变化，都会使平衡向减弱这种影响的方向移动。”为纪念勒夏特列的贡献，后人将化学平衡移动原理命名为“勒夏特列原理”。

勒夏特列还是研究合成氨反应的先驱。1900年，勒夏特列运用化学平衡移动原理推算，以氮气、氢气为原料在高压下可以生成氨。可惜的是，因原料气中混有少量空气，导致实验中发生爆炸，在未查明事故原因前他就放弃该项研究，错失了更伟大的科学发现。



图 2-21 勒夏特列

化学平衡移动原理的提出，为化学反应获得较高产量提供了重要的理论基础，在化工生产中得到了广泛的应用。例如，在合成氨工业中，人们就充分应用化学平衡移动原理来选择和优化反应条件，改进工艺和装置，提高氨的产率。

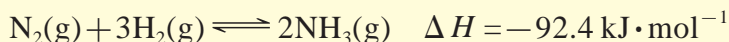


选择决策



图 2-22 农业生产是合成氨最大的应用领域

1909年，德国化学家哈伯（F. Haber，1868—1934）在一定条件下将 N_2 和 H_2 直接化合成氨：



这是一个放热反应。当产生少量氨气后，反应就达到了平衡状态。哈伯和他的合作者们希望通过影响化学平衡移动来增加平衡时氨的产量，综合考虑各种因素，最终研制出一套切实可行的方案，也称为合成氨工艺或哈伯工艺（图2-23）。后来，化学工作者在实际生产中尝试通过各种措施来努力提高合成氨的生产效率。请你利用有关知识分析、论证这些措施是否可行，并说明理由。

1. 在反应器中注入过量的 N_2 。
2. 采用适当的催化剂。
3. 在高压下进行反应。
4. 在较高温度下进行反应。
5. 不断将氨液化，并移去液氨。

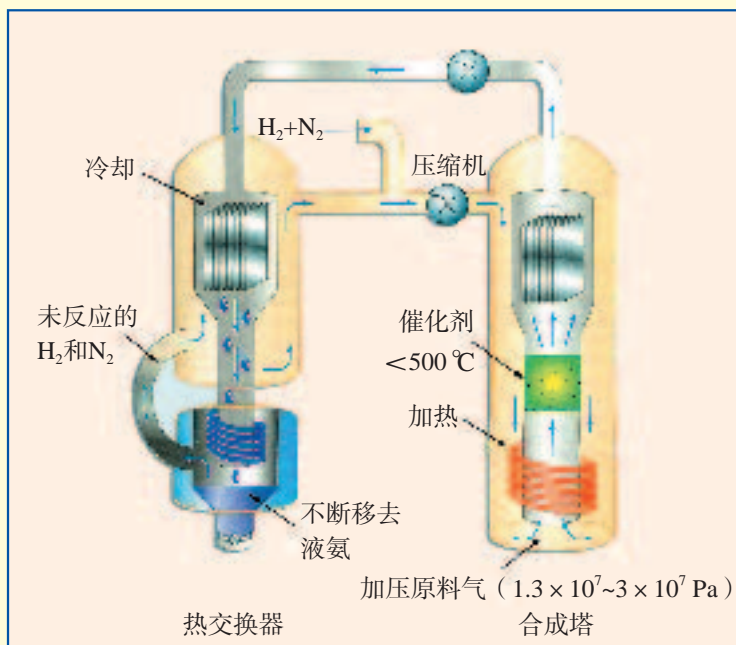


图 2-23 合成氨的工艺流程

在实际生产过程中，工艺条件的选择往往会受到反应原料、反应温度和压强、反应速率、反应限度、催化剂选择、装置设备、产物分离、环境保护等诸多因素的制约。在不同的化工生产中，对这些因素的要求往往是各异的，并非与化学平衡移动原理所预测的结果一致。此时，必须针对不同的生产实际进行具体分析，综合考虑各种因素的影响，比较、权衡后设计最优的工艺方案。

学科提炼



化学平衡原理的广泛适用性

在对化学反应的研究中发现，化学平衡是一个涵盖面很广的概念，无论何种类型的化学反应，无论在气相、液相或固相中发生的化学反应，只要达到化学平衡，均可应用化学平衡概念、化学平衡移动原理去解释有关的化学反应现象。如后续即将讨论的在溶液中发生的电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡等。

衡量上述平衡可用不同的平衡常数来表达，如水的离子积常数 K_w 、弱酸的电离常数 K_a 、难溶电解质的沉淀溶解平衡常数 K_{sp} 等。但它们的本质与化学平衡常数 K 一样，仅随温度的变化而改变，都可以用来表示上述过程的限度， K 越大，正向进行的程度也越大。有关化学平衡和平衡转化率计算的规则，在不同的平衡中均可适用。


 理解应用

1. 某一化学反应，反应物和生成物都是气体，改变下列条件一定能使化学平衡向正反应方向移动的是（ ）
 - A. 增大反应物浓度
 - B. 减小反应容器的体积
 - C. 增大生成物浓度
 - D. 升高反应温度
2. 改变反应容器体积使压强变化，但下列化学反应的平衡不发生移动的是（ ）
 - A. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
 - B. $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
 - C. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
 - D. $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$
3. 已知化学反应 $2\text{A}(\text{?}) + \text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{?})$ 达到平衡，当增大压强时，平衡向逆反应方向移动，则该条件下A、C两种物质的聚集状态可能的是（ ）
 - A. A是气体，C是固体
 - B. A、C均为气体
 - C. A、C均为固体
 - D. A是固体，C是气体

4. 反应 $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ $\Delta H < 0$ 达到平衡后, 将反应体系的温度降低, 下列叙述中正确的是 ()

- A. 正反应速率增大, 逆反应速率减小, 平衡向正反应方向移动
- B. 正反应速率减小, 逆反应速率增大, 平衡向逆反应方向移动
- C. 正反应速率和逆反应速率都减小, 平衡向正反应方向移动
- D. 正反应速率和逆反应速率都减小, 平衡向逆反应方向移动

5. 一定条件下, 二氧化氮和四氧化二氮之间存在下列平衡:



在测定二氧化氮的相对分子质量时, 下列条件中, 测定结果与真实值最接近的是 ()

- A. 温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强 $3.03 \times 10^5\text{ Pa}$
- B. 温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$
- C. 温度 $130\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强 $5.05 \times 10^4\text{ Pa}$
- D. 温度 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 、压强 $5.05 \times 10^4\text{ Pa}$

6. 在一密闭容器中, 反应 $aM(g) \rightleftharpoons bN(g)$ 达到平衡后, 保持温度不变, 将容器体积增加一倍, 当达到新的平衡时, N 的浓度变为原来的 60%, 则 ()

- A. 平衡向正反应方向移动
- B. 物质 M 的转化率变小
- C. 反应的平衡常数变大
- D. a 、 b 的大小关系是: $a > b$

7. 在一定条件下, 反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ $\Delta H < 0$ 在一密闭体系中达到化学平衡。

(1) 请写出该反应的平衡常数表达式: _____。

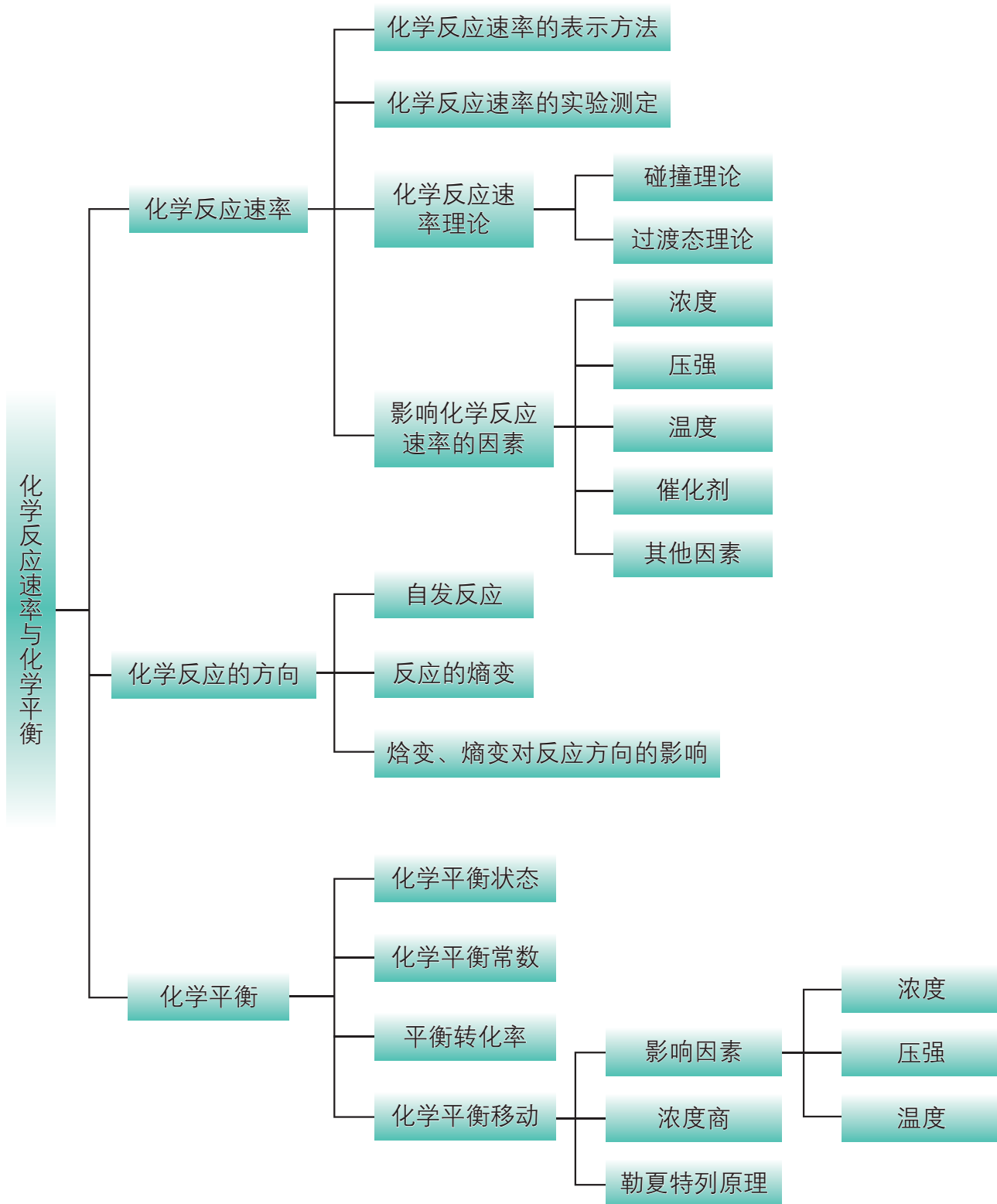
(2) 请说明改变下列条件时, 平衡如何移动。

- a. 保持压强不变, 升高温度;
- b. 保持温度不变, 缩小容器的体积;
- c. 保持体积不变, 通入氢气。

8. 在一定条件下, 反应 $FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$ 的平衡常数为 0.5。在体积为 1 L 的容器中, 已知 $CO(g)$ 、 $CO_2(g)$ 的起始浓度分别为 $0.050\text{ }0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.010\text{ }0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 反应达到平衡后再改变下列条件, 通过计算判断平衡移动的方向。

- (1) 保持体积不变, 通入 $0.030\text{ }0\text{ mol } CO_2(g)$;
- (2) 保持体积不变, 通入 $CO(g)$ 和 $CO_2(g)$ 各 $0.040\text{ }0\text{ mol}$;
- (3) 保持温度不变, 将容器体积扩大为原来的 2 倍。

建构整合



回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 如何表示化学反应速率？研究化学反应速率有什么意义？
- ✓ 怎样利用实验数据计算简单反应的平均速率？
- ✓ 举例说明测量化学反应速率的简单方法。
- ✓ 什么是活化分子和反应的活化能？它们与反应速率的关系如何？
- ✓ 举例说明何为基元反应。基元反应对研究化学反应速率有何意义？
- ✓ 浓度和压强是如何影响化学反应速率的？你能解释其中的原因吗？
- ✓ 温度和催化剂对化学反应速率有怎样的影响？你能解释其中的原因吗？
- ✓ 在实际生活中，人们是如何利用浓度、温度、催化剂等来增大或者减小反应速率的？
- ✓ 举例说明其他因素对化学反应速率的影响。
- ✓ 什么是自发反应？它有哪些特点？试举例说明。
- ✓ 化学反应方向的判断依据有哪些？
- ✓ 化学平衡状态有何特征？如何计算化学平衡常数？
- ✓ 如何利用化学平衡常数计算反应物的转化率？
- ✓ 何为化学平衡的移动？请举例说明。
- ✓ 概括勒夏特列原理，并依次分析浓度、压强、温度的变化对化学平衡的影响。
- ✓ 如何利用化学平衡常数与浓度商的关系判断化学平衡移动的方向？
- ✓ 联系合成氨工艺说明如何综合考虑各种因素以选取最佳的反应条件。

综合评价

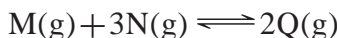
1. 下列有关化学反应速率的说法中，正确的是 ()

- A. 用铁片与硫酸反应制取氢气时，用质量分数为98%的浓硫酸可以增大产生氢气的速率
- B. 等质量的锌粉和锌片与相同体积、相同物质的量浓度的盐酸反应，反应速率相等
- C. SO_2 的催化氧化是一个放热反应，所以升高温度，正反应速率增大，逆反应速率减小
- D. 汽车尾气中的NO和CO反应生成 N_2 和 CO_2 的速率很小，使用催化剂可以增大该化学反应的速率

2. $\text{M} \rightleftharpoons \text{N} + \text{Q}$ 是一放热的可逆基元反应，正反应的活化能为 E_a ，逆反应的活化能为 E_a' ，则下列活化能大小关系表述正确的是 ()

- A. $E_a > E_a'$
- B. $E_a < E_a'$
- C. $E_a = \frac{1}{E_a'}$
- D. $E_a = E_a'$

3. 某体积可变的密闭容器中盛有适量的M和N的混合气体，在一定条件下发生反应：



若维持温度和压强不变，当达到平衡时，容器的体积为 V_L ，其中气体Q的体积分数为0.1。下列推断中正确的是 ()

- A. 原混合气体的体积为 $1.2V_L$
- B. 原混合气体的体积为 $1.1V_L$
- C. 反应达到平衡时气体M消耗掉 $0.1V_L$
- D. 反应达到平衡时气体N消耗掉 $0.1V_L$

4. 20°C 时，将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液等体积混合，2 min后溶液中出现明显浑浊，反应的化学方程式为：



已知温度每升高 10°C ，该反应的速率增大为原来的2倍。那么 50°C 时，同样的反应要观察到同样的浑浊现象，所需时间为多少？

5. 根据所学知识判断：下列过程吸热还是放热？体系的混乱度增大还是减小？

- (1) $\text{Fe}(\text{s}) \longrightarrow \text{Fe}(\text{g})$
- (2) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- (3) $4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$
- (4) $\text{NaOH}(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Na}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq})$

6. CO、O₂与人体血液中的血红蛋白(Hb)可建立如下平衡:



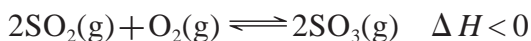
当HbCO浓度为HbO₂浓度的2%时,人的大脑功能就会受到严重损伤。根据化学平衡移动原理分析,应采用什么办法抢救CO中毒患者?

7. 常温下,在水溶液中Fe³⁺与SCN⁻发生的一个反应是 $\text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$,当该反应达到平衡时, $c(\text{Fe}^{3+}) = 0.040 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{SCN}^-) = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c([\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}) = 0.68 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。不考虑其他反应的影响,试回答下列问题:

- (1) 该反应的平衡常数*K*为多少?
- (2) 加入少量KSCN固体后,平衡将向哪个方向移动?
- (3) 加水稀释至原溶液体积的2倍,平衡将向哪个方向移动?请通过相关计算说明。

8. 某温度下,反应 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡常数*K*=0.77。当 $c(\text{N}_2) = 0.81 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}_2) = 0.32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_3) = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,试通过计算判断反应进行的方向。

9. 硫酸工业生产中有如下反应:



请回答以下问题:

- (1) 为什么在生产中要使用过量的空气?
- (2) 为什么要使用催化剂?
- (3) 为什么无须在高压下进行反应?

10. Fe³⁺和I⁻在水溶液中的反应为 $2\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ 。

(1) 该反应的平衡常数*K*的表达式为_____。当上述反应达到平衡后,保持其他条件不变,加入CCl₄萃取溶液中的I₂,上述平衡如何移动?

(2) 请设计一种能使平衡向逆反应方向移动的方案。

专题

3

水溶液中的 离子反应

弱电解质的电离平衡

溶液的酸碱性

盐类的水解

沉淀溶解平衡

酸、碱、盐在水溶液中的反应，其本质是离子反应。离子反应在许多领域都有广泛的应用。例如，生命体内的运输系统以水溶液为主，离子反应也是体现生命过程的基础。在实验室或工业生产中，人们常利用酸、碱、盐的离子反应来进行物质的分离、提纯以及制备新的化合物。在治理水体污染时，可利用离子反应来处理水中存在的某些微量重金属元素等。本专题将以化学平衡理论为基础，进一步探讨酸、碱、盐在水中的离子反应本质及其应用。



第一单元 弱电解质的电离平衡

酸和碱是生产、生活中应用广泛的物质。不同的酸和碱其酸碱性有强弱之分：硫酸、硝酸是强酸，可用于化肥的制造；醋酸是弱酸，是常见调味品食醋的主要成分；氢氧化钠、氢氧化钾是强碱，可用于洗涤剂的生产；氨水所含的一水合氨（ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）是弱碱，工业上利用氨水的弱碱性来吸收硫酸工业尾气，防止污染环境。为什么不同的酸和碱其酸碱性有强弱之分呢？



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能从强电解质和弱电解质的角度对化合物进行分类；能在理解化学平衡基本原理的基础上从宏观和微观两方面认识弱电解质的电离平衡，以及影响电离平衡移动的因素；学会运用电离平衡常数、电离度、水的离子积来描述弱酸、弱碱和水的电离程度。

强电解质和弱电解质



温故知新

你能解释下列事实吗？

1. 潮湿的手触摸正在工作的电器，可能会发生触电事故。
2. 电解水制备氢气、氧气时，需要向水中加入一定量的氢氧化钠溶液或硫酸溶液。

我们已经知道，化合物可分为电解质和非电解质。电解质在水溶液中或熔融状态下能够产生自由移动的离子，例如酸、碱、盐等；非电解质在上述条件下不能产生自由移动的离子，例如苯、乙醇、葡萄糖等。电解质溶于水后可以电离出自由移动的离子，所以它们的水溶液能够导电。那么，不同的电解质在水溶液中的电离程度是否有差异呢？

实验探究



1. 盐酸和醋酸是两种常见的酸。根据你的经验，它们在水溶液中的电离程度有无差异？请说出理由，并设计实验方案验证你的猜想。

2. 按照如下方案进行实验，记录实验现象。

(1) 分别测量物质的量浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸溶液的pH。

(2) 如图3-1所示，在两只锥形瓶中分别加入等体积、物质的量浓度均为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和醋酸溶液，在两只气球中分别加入经砂纸打磨过的大小相同的足量镁条，将气球套在锥形瓶瓶口，再将气球中的镁条送入锥形瓶中，观察、比较气球鼓起的快慢等现象，填写表3-1。

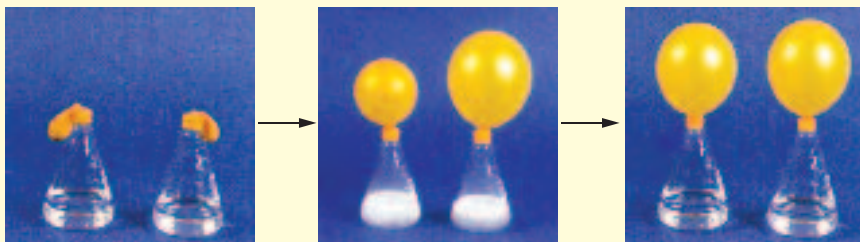


图 3-1 镁条与盐酸、醋酸溶液的反应

表 3-1 盐酸和醋酸溶液性质的比较

酸溶液	盐酸	醋酸溶液
溶液的pH		
与镁条反应的现象		

金属与酸溶液反应生成盐和氢气，其本质是金属与酸电离出的氢离子发生反应，反应速率主要取决于溶液中的氢离子浓度。等体积、等浓度的盐酸和醋酸溶液相比，前者的pH更小；它们分别与金属镁反应，前者的反应速率明显更大。这说明，当两种酸的浓度相同时，盐酸电离出的氢离子浓度大于醋酸电离出的氢离子浓度，即盐酸的电离程度大于醋酸。

实验表明，氯化氢溶于水后，完全电离成氢离子和氯离子；醋酸溶于水后，仅有极少量电离成氢离子和醋酸根离子，大部分仍然以醋酸分子的形式存在。例如，当温度为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时，在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸溶液中，醋酸电离出的氢离子的浓度大约仅为 $0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



图 3-2 氯化氢在水中的电离示意图



图 3-3 醋酸在水中的电离示意图



实验探究

根据你的经验，相同浓度的氢氧化钠溶液和氨水中，氢氧化钠和一水合氨的电离程度有无差异？请提出你的假设，并设计实验加以证明，完成表3-2。

表 3-2 氢氧化钠和一水合氨的电离实验

实验假设	
实验方案	
实验现象	
实验结论	

研究发现，硫酸、氢氧化钠、氯化钠等电解质在水溶液中能够完全电离，而醋酸、一水合氨等电解质在水溶液中仅能部分电离。在水溶液中能够完全电离的电解质称为**强电解质**（strong electrolyte），强酸、强碱和绝大多数盐属于强电解质；在水溶液中仅能部分电离的电解质称为**弱电解质**（weak electrolyte），弱酸、弱碱属于弱电解质。

弱电解质的电离平衡



温故知新

为什么醋酸的电离用“ \rightleftharpoons ”表示？你能否从微观角度给出解释？

醋酸是常见的弱电解质。醋酸溶于水后，在水分子的作用下，部分醋酸分子电离成氢离子和醋酸根离子，同时，电离产生的氢离子和醋酸根离子也能相互结合成醋酸分子，且醋酸分子电离成离子的速率大于离子结合成分子的速率。随着电离的进行，醋酸分子电离的速率逐渐减小，离子结合成分子的速率逐渐增大。

交流讨论



当醋酸的电离达到最大程度时，溶液中醋酸分子、氢离子、醋酸根离子的浓度出现什么特征？你能尝试用化学平衡的原理加以解释吗？

弱电解质溶于水后，在水分子的作用下，弱电解质分子电离成离子；同时，一部分离子又结合成弱电解质分子。因此，弱电解质在水溶液中的电离过程是可逆的，电离的程度也是有限的。

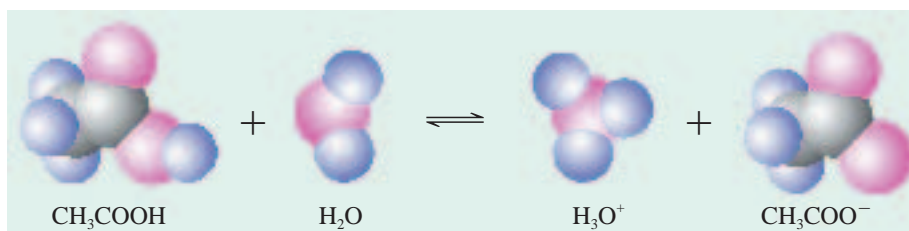
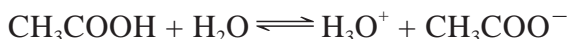
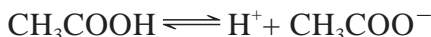


图 3-4 醋酸分子与水分子作用并发生电离的过程示意图

如图3-4所示，醋酸在水溶液中电离的化学方程式可表示为：



在水溶液中，分子或离子通常与一定数目的水分子结合在一起，其中水合氢离子（ H_3O^+ ）中的 H_2O 可省略不写，用氢离子（ H^+ ）表示，则其电离方程式可表示为：



在一定温度下，当弱电解质在水溶液中的电离达到最大限度时，电离过程并未停止。此时，弱电解质分子电离成离子的速率与离子结合成弱电解质分子的速率相等，溶液中弱电解质分子和离子的浓度都不再发生变化，弱电解质的电离达到了**电离平衡**（ionization equilibrium）状态。弱电解质电离过程中离子生成和结合成分子的速率随时间的变化如图3-5所示。

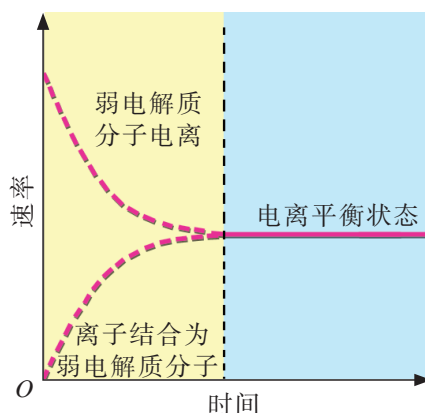


图 3-5 弱电解质电离过程中离子生成和结合成分子的速率随时间的变化



交流讨论

醋酸电离达到平衡时，实验测定的溶液中各种微粒的浓度如表3-3所示。请你完成表格，并将你的结论与同学交流讨论。

表 3-3 醋酸电离达到平衡时各种微粒的浓度 (25 °C)

初始浓度/(mol·L ⁻¹)		1.00	0.100
平衡浓度 / (mol·L ⁻¹)	CH ₃ COOH		
	H ⁺	4.21 × 10 ⁻³	1.34 × 10 ⁻³
	CH ₃ COO ⁻		
$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$			
$\frac{\text{已电离的醋酸浓度}}{\text{醋酸的起始浓度}} \times 100\%$			

在一定温度下，醋酸在水溶液中达到电离平衡时， $\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$ 的值是常数，称为醋酸的**电离平衡常数**（简称电离常数）。弱酸的电离平衡常数通常用K_a表示。



学科提炼

电离平衡常数和电离度

电离平衡是化学平衡的一种情形，电离平衡常数是弱电解质发生电离过程中对其电离程度的定量表示，其本质就是化学平衡常数。在水溶液中或熔融状态下或非水溶剂中发生的电离平衡，均可用电离平衡常数来表示。

一定温度下，每一种弱电解质都有自身所对应的电离平衡常数。电离平衡常数的大小与弱电解质本身的性质以及温度有关，而与弱电解质溶液的起始浓度无关。

与化学平衡的转化率类似，电离达到平衡时，可用弱电解质已电离部分的浓度与其起始浓度的比值来表示电离的程度，简称电离度，用符号α表示。一般而言，弱电解质溶液的浓度越大，电离度越小；反之，电离度越大。

弱电解质的电离度可表示为：

$$\alpha = \frac{\text{已电离的弱电解质浓度}}{\text{弱电解质的起始浓度}} \times 100\%$$



方法导引

【例题】乙酰水杨酸（俗称阿司匹林）是一种一元弱酸（用HA表示）。在一定温度下， $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酰水杨酸水溶液中，乙酰水杨酸的电离度为5.7%，求该酸的电离平衡常数。

解：乙酰水杨酸的电离方程式为 $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ 。

在 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 该酸的水溶液中，达到电离平衡状态时：

$$c(\text{H}^+) = c(\text{A}^-) = c(\text{HA})_{\text{起始}} \cdot \alpha$$

$$= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 5.7\% = 5.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$c(\text{HA})_{\text{平衡}} = c(\text{HA})_{\text{起始}} \cdot (1 - \alpha)$$

$$= 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times (1 - 5.7\%) = 9.43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

则：

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{A}^-)}{c(\text{HA})_{\text{平衡}}} = \frac{(5.7 \times 10^{-3})^2}{9.43 \times 10^{-2}} \approx 3.4 \times 10^{-4}$$

答：在该温度下，乙酰水杨酸的电离平衡常数为 3.4×10^{-4} 。

与弱酸类似，弱碱在水溶液中的电离过程也遵循弱电解质电离的一般规律。氨水中的—水合氨是常见的弱电解质，它的电离方程式为：



在氨水中，—水合氨分子电离成铵根离子和氢氧根离子，同时铵根离子和氢氧根离子结合成—水合氨分子。当分子电离成离子的速率与离子结合成分子的速率相等时，—水合氨的电离达到平衡状态。通常用 K_b 表示弱碱的电离平衡常数，—水合氨的电离平衡常数可用下式表达：

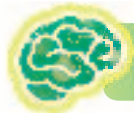
$$K_b = \frac{c(\text{NH}_4^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$$

学以致用



已知在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 时， $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离度是 0.42%，求 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在该温度下的电离平衡常数。

弱酸、弱碱的电离平衡常数 (K_a 、 K_b) 能够反映弱酸、弱碱酸碱性的相对强弱。在一定温度下，当弱酸的浓度相同时，电离平衡常数越大，弱酸的电离程度就越大，溶液中氢离子的浓度也越大。类似地，当弱碱的浓度相同时，电离平衡常数越大，弱碱的电离程度就越大，溶液中氢氧根离子的浓度也越大。因此，我们常用电离平衡常数来表示弱酸、弱碱酸碱性的相对强弱。电离平衡常数越大，弱酸的酸性越强，弱碱的碱性越强。



批判性思维

醋酸是一种弱酸，在水溶液中存在着电离平衡，若向醋酸溶液中加水进行稀释，电离平衡会发生怎样的移动？为什么？下图是用电导率传感器测得的20 mL冰醋酸加水稀释过程中溶液的电导率变化曲线，发现在稀释过程中电导率出现先增大后减小的现象，请你尝试解释原因。

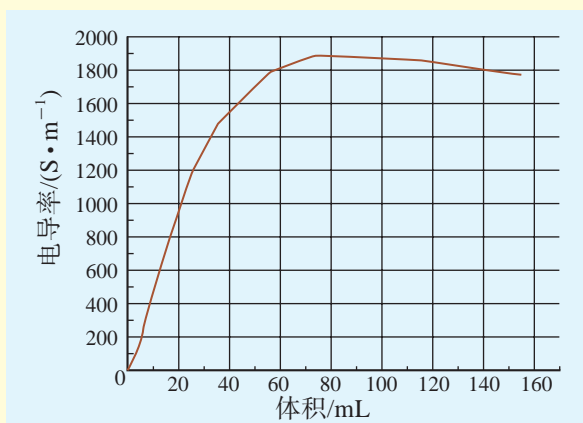


图 3-6 电导率变化曲线

注：电导率的物理意义是表示物质导电的性能。电导率越大则导电性能越强，反之越弱。

几种弱酸和弱碱的电离平衡常数如表3-4所示。

表 3-4 几种弱酸和弱碱的电离平衡常数 (25℃)

名称	化学式	电离方程式	电离平衡常数
氢氟酸	HF	$\text{HF} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{F}^-$	3.53×10^{-4}
亚硝酸	HNO_2	$\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$	5.6×10^{-4}
醋酸	CH_3COOH	$\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$	1.8×10^{-5}
次氯酸	HClO	$\text{HClO} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}^-$	2.95×10^{-8}
氢氰酸	HCN	$\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$	4.93×10^{-10}
一水合氨	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$	1.8×10^{-5}



拓展视野

多元弱酸的分步电离

与醋酸等一元弱酸不同，碳酸 (H_2CO_3)、磷酸 (H_3PO_4) 等多元弱酸在水溶液中的电离是分步进行的。例如，二元弱

酸 H_2CO_3 分两步电离，每一步都有相应的电离平衡常数。

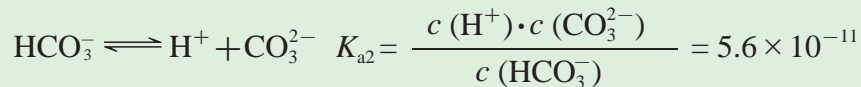
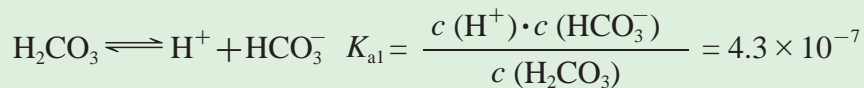


表 3-5 几种多元弱酸的电离平衡常数 (25 °C)

多元弱酸	电离平衡常数	多元弱酸	电离平衡常数
H_2S	$K_{a1} = 9.1 \times 10^{-8}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 草酸	$K_{a1} = 5.9 \times 10^{-2}$
	$K_{a2} = 1.1 \times 10^{-12}$		$K_{a2} = 6.4 \times 10^{-5}$
H_3PO_4	$K_{a1} = 7.5 \times 10^{-3}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 柠檬酸	$K_{a1} = 7.1 \times 10^{-4}$
	$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$		$K_{a2} = 1.7 \times 10^{-5}$
	$K_{a3} = 2.2 \times 10^{-13}$		$K_{a3} = 4.1 \times 10^{-7}$

弱酸、弱碱在生产、生活中广泛存在。如我们已经学过的无机弱酸次氯酸，可用作漂白剂、氧化剂、除臭剂和消毒剂；无机弱碱一水合氨，可作为生产化肥的原料，也可在纺织、印染等行业中作为助剂。酸碱指示剂大多是有机弱酸或有机弱碱。



生活向导

生活中的有机弱酸

有机弱酸在生活中十分常见。许多水果有酸味，主要是因为它们含有柠檬酸、苹果酸、抗坏血酸（维生素C）等有机酸；蚊虫叮咬人的皮肤后，会在伤口处留下甲酸（ HCOOH ，也称蚁酸）等分泌物，使皮肤瘙痒、产生红疹；人体在剧烈运动的过程中会产生乳酸（ CH_3CHCOOH ），

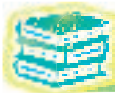


使人运动过后感觉肌肉发酸；硬脂酸（ $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ）是一种脂肪酸，常用于制造肥皂，脂肪酸可用通式 $\text{R}-\text{COOH}$ 表示。



图 3-7 水果中含有有机酸

水的电离平衡



温故知新

水是生活中最常见也是最为重要的化合物。水是优良的溶剂，能溶解很多化合物。在水分子的作用下，自然界里存在的许多物质被溶解了，也就有了不同水质的水。其中有些物质在水中分散后能与其他物质接触发生化学反应，生成新的物质。不知你是否想过，作为溶剂的水，自身又有什么特征呢？

实验表明，水是一种极弱的电解质。水分子之间相互作用，按图3-8的方式发生电离：

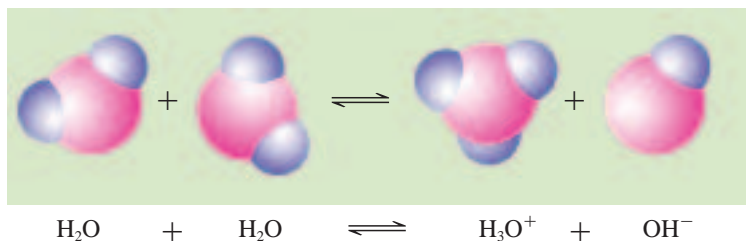
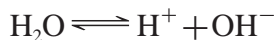


图 3-8 水分子相互作用并发生电离的过程示意图

水的电离方程式可简写为：



水的电离平衡常数可表示为：

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c(\text{H}_2\text{O})}$$

在一定温度下，纯水和稀溶液中 $c(\text{H}_2\text{O})$ 可视为一定值，因此有：

$$K_w = K \cdot c(\text{H}_2\text{O}) = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$$

K_w 称为水的离子积常数 (ion-product constant for water)，简称水的离子积。实验测得，在 25℃ 时， K_w 为 1.0×10^{-14} 。水的离子积不仅适用于纯水，也适用于稀的电解质水溶液。



交流讨论

已知在 25℃ 时，水的离子积常数 $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ ；在 50℃ 时， $K_w = 5.5 \times 10^{-14}$ ；在 75℃ 时， $K_w = 2.0 \times 10^{-13}$ ；而在 100℃ 时， $K_w = 5.6 \times 10^{-13}$ 。常温下，水电离过程的焓变 $\Delta H = 57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，且近似认为该焓变不随温度发生变化。请你与同学讨论，不同温度下 K_w 值出现差异的原因。

我们知道， H^+ 和 OH^- 之间发生中和反应，伴随着放热。由此可知，水的电离过程是吸热的。根据化学平衡移动原理，升高温度会促使水的电离平衡向电离的方向移动，水的离子积常数也随之增大。

进一步研究表明，弱电解质的电离是一个吸热过程，因此，升高温度会促使电离平衡向电离的方向移动，电离平衡常数也随之增大。

学以致用

已知在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w=1.0\times 10^{-14}$ ； $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时， $K_w=5.6\times 10^{-13}$ 。
若在 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 时某溶液的 $c(\text{H}^+)=1.0\times 10^{-7}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，则该溶液呈酸性、中性还是碱性？请说明判断的依据。

理解应用

- 下列物质中，属于弱电解质的是（ ）
 - 氯化氢
 - 乙醇
 - 氢氧化钠
 - 一水合氨
- 在醋酸溶液中存在如下平衡： $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$ 。加入少量下列固体物质，能使电离平衡逆向移动的是（ ）
 - NaCl
 - CH_3COONa
 - Na_2CO_3
 - NaOH
- 水的电离过程为 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ 。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时水的离子积常数分别为 1.0×10^{-14} 、 2.1×10^{-14} 。下列叙述中正确的是（ ）
 - 纯水中 $c(\text{H}^+)$ 随着温度的升高而增大
 - 在 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 时，纯水中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$
 - 水的电离度 $\alpha(25\text{ }^\circ\text{C}) > \alpha(35\text{ }^\circ\text{C})$
 - 水的电离过程是放热过程
- 用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液进行导电性实验，发现灯泡亮度很低；用 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水进行导电性实验，发现灯泡亮度同样很低。但若将两种溶液等体积混合再进行导电性实验，灯泡亮度却显著增加。请分析其中的原因。
- 一水合氨的电离方程式为 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 。若在氨水中加入下表中的物质（保持温度不变），一水合氨的电离平衡以及平衡时 $c(\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O})$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 如何变化？请填写下表。

加入的物质	$c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$	$c(\text{OH}^-)$	电离平衡移动方向
H_2O			
$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$			
$\text{NaOH}(\text{s})$			
浓盐酸			

6. 电离平衡常数 (用 K_a 表示)的大小可以判断电解质的相对强弱。

(1) 水是极弱的电解质, K_w 可表示水的电离程度, 其表达式是_____, 温度升高, K_w 的值_____ (填“变大”“变小”或“不变”)。

(2) K_a 通常表示弱酸的电离平衡常数, K_a 值越大表示该弱酸的酸性_____, 当用蒸馏水稀释 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 醋酸时, 醋酸的 K_a _____ (填“变大”“变小”或“不变”)。

(3) 常温下, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸中由水电离出的 H^+ 浓度为_____, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH溶液中由水电离出的 OH^- 浓度为_____。

(4) 常温下, 4种酸的电离平衡常数如下:

化学式	HF	CH_3COOH	H_2CO_3	HClO
电离平衡常数	$K_a=3.5 \times 10^{-4}$	$K_a=1.8 \times 10^{-5}$	$K_{a1}=4.3 \times 10^{-7}$ $K_{a2}=5.6 \times 10^{-11}$	$K_a=3.0 \times 10^{-8}$

① 物质的量浓度相同的HF、 CH_3COOH 、 H_2CO_3 、HClO中, $c(\text{H}^+)$ 由大到小的顺序是_____。

② F^- 、 CH_3COO^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 ClO^- 结合 H^+ 的能力由大到小的顺序是_____。

7. 在菠菜等植物中含有丰富的草酸, 草酸对生命活动有重要影响。

(1) 草酸 ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 是一种二元弱酸。写出它在水中的电离方程式:

_____。

(2) 试比较 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液中 $c(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4)$ 、 $c(\text{HC}_2\text{O}_4^-)$ 、 $c(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$ 的大小:

_____。

(3) 要使溶液中 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的电离程度增大, 可以采取的措施是_____。

8. 有些自来水厂将氯气通入水中, 起到杀菌、消毒的作用。如何使氯气与水反应的化学平衡正向移动? 请设计实验方案。

第二单元 溶液的酸碱性

溶液的酸碱性对人类的生产、生活有十分重要的影响。人体体液的pH必须保持在一定范围内才能保证身体健康，如血液的pH必须保持在7.35与7.45之间，超出这个范围，生理功能就会失调，严重的可能危及生命。植物的生长也需要适宜的pH范围。许多化工产品的生产，需控制在一定pH的溶液中进行，否则会影响产品的质量，有的甚至得不到产物。因此，准确测定和控制溶液的酸碱度就显得十分必要。



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能进行溶液pH的简单计算，用简单的方法测定溶液的pH；能理解酸碱中和滴定的原理，根据溶液的酸碱性合理选择指示剂；熟悉基本的滴定操作和分析实验数据的方法，并能运用中和滴定原理解决化学实际问题。

溶液的酸碱性

一种溶液是显酸性、中性还是碱性，取决于溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的相对大小。在一定温度下，稀电解质水溶液中氢离子和氢氧根离子的物质的量浓度之积 K_w 为常数。因此，只要知道溶液中氢离子（或氢氧根离子）的浓度，就可以计算出溶液中氢氧根离子（或氢离子）的浓度，并据此判断溶液的酸碱性。

交流讨论



在25℃时，水的离子积常数 $K_w=c(\text{H}^+)\cdot c(\text{OH}^-)=1.0\times 10^{-14}$ ，请分别计算浓度均为 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸、氯化钠溶液、氢氧化钠溶液中氢离子和氢氧根离子的浓度。

请根据计算结果讨论溶液的酸碱性、氢离子、氢氧根离子浓度的关系。

当温度为25℃时，溶液的酸碱性与溶液中氢离子浓度、氢氧根离子浓度有如下关系：

酸性溶液： $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ， $c(\text{H}^+) > 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{H}^+)$ 越大，酸性越强。

中性溶液： $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

碱性溶液： $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ， $c(\text{H}^+) < 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{OH}^-)$ 越大，碱性越强。

直接用氢离子或氢氧根离子浓度表示溶液的酸碱性强弱时，数值常常很小，使用很不方便，所以在实际应用中，人们用溶液中氢离子浓度的负对数来表示溶液的酸碱性，pH与氢离子浓度的数学关系可表示为：

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$$

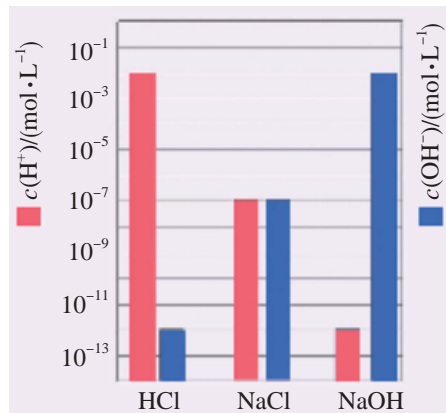


图 3-9 0.01 mol·L⁻¹HCl、NaCl、NaOH溶液中氢离子和氢氧根离子的浓度 (25℃)



学以致用

请利用水的离子积常数，根据溶液的pH与氢离子浓度的关系填写表3-6。

表 3-6 溶液的pH与氢离子、氢氧根离子浓度 (25℃)

	$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c(\text{OH}^-)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	pH
溶液1	1×10^{-5}		
溶液2		1×10^{-7}	
溶液3			10

通过一系列计算，可得到25℃时溶液中的氢离子浓度和对应溶液的pH，两者的转化关系可用图3-10表示。

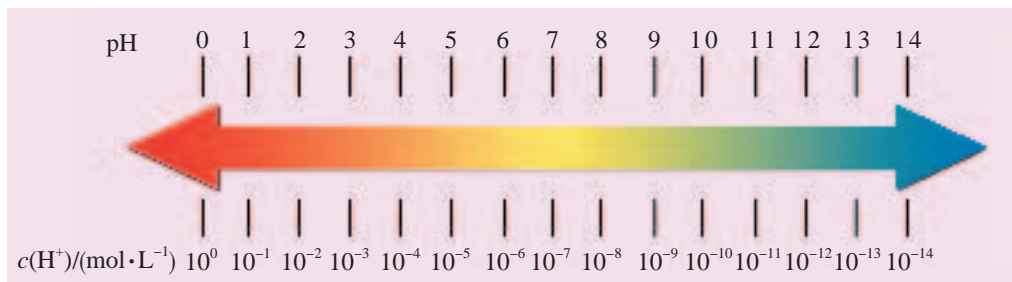


图 3-10 溶液的pH与溶液中氢离子浓度的关系 (25℃)

从图3-10中可以看出：

当 $\text{pH} < 7$ 时，溶液中氢离子浓度大于氢氧根离子浓度，溶液显酸性，且pH越小，溶液中氢离子浓度越大，溶液的酸性越强；

当 $\text{pH}=7$ 时，溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度相等，溶液显中性；

当 $\text{pH}>7$ 时，溶液中氢离子浓度小于氢氧根离子浓度，溶液显碱性，且 pH 越大，溶液中氢氧根离子浓度越大，溶液的碱性越强。

批判性思维



不受化石燃料燃烧排放气体影响的正常雨水的 pH 通常小于7（约为5.6），呈弱酸性，试解释其原因。这是否说明人类适合在“酸雨”环境中生存？为什么？

判断和测定溶液酸碱性的方法有多种。除了常用酸碱指示剂（石蕊、酚酞、甲基橙等）和 pH 试纸外， pH 计的应用也非常广泛。

拓展视野

pH 试纸、 pH 计和 pH 传感器

将试纸用多种酸碱指示剂的混合液浸透，晾干后即制得 pH 试纸。它对不同 pH 的溶液能快速显示不同的颜色，因此可用来粗略测定溶液的 pH 。 pH 试纸分为广范 pH 试纸和精密 pH 试纸两种。广范 pH 试纸的测量范围为1~14，但测量精度不高；精密 pH 试纸的测量范围较窄，但测量精度比广范 pH 试纸高。

pH 计（又称酸度计）是一种用来精确测量溶液 pH 的仪器。 pH 计的精确度较高，测量时可以直接从仪器上读出溶液的 pH 。 pH 计的结构复杂，不同 pH 计的操作方法也有较大差别。因此，使用 pH 计之前应仔细阅读说明书，熟悉操作方法，再严格按照要求操作。

pH 传感器，是用来检测被测物中氢离子浓度并转换成相应的输出信号的传感器，也称 pH 探头，由玻璃电极和参比电极两部分组成，可全量程测量溶液的酸碱度，自动绘制出溶液的 pH 曲线。在进行实验前，必须将 pH 传感器连接到数据采集器的端口，用标准缓冲溶液润洗传感器2~3次，然后将 pH 传感器浸入到缓冲溶液中测量数据，并调节 pH 传感器读数，再将 pH 探头伸入待测溶液中进行测定。 pH 传感器常用于酸碱滴定。



图 3-11 不同测量范围的 pH 试纸



图 3-12 用 pH 计测量溶液的 pH



图 3-13 pH 传感器

酸碱中和滴定

在工业生产中，溶液的pH常常是影响产品质量和产量的关键因素，人们经常利用酸碱中和反应来调节溶液的pH；在农业生产中，不同农作物对土壤酸碱性的要求不同，有不同的最适宜生长的pH范围（表3-7），人们也常用酸碱中和反应来改良土壤；在环保领域，酸性废水（或碱性废水）也是通过投入碱性物质（或酸性物质）进行中和的方法进行处理的。所以，测定和控制溶液的酸碱性，对生产、生活和科学研究等都具有重要意义。为测定溶液的酸碱性，常用酸碱中和滴定（acid-base titration）的方法。

表 3-7 部分农作物最适宜生长的pH范围

农作物	pH范围	农作物	pH范围
水稻	6 ~ 7	生菜	6 ~ 7
小麦	6.3 ~ 7.5	薄荷	7 ~ 8
玉米	6 ~ 7	苹果	5 ~ 6.5
大豆	6 ~ 7	香蕉	5.5 ~ 7
油菜	6 ~ 7	草莓	5 ~ 7.5
棉花	6 ~ 8	水仙花	6 ~ 6.5
马铃薯	4.8 ~ 5.5	玫瑰	6 ~ 7
洋葱	6 ~ 7	烟草	5 ~ 6



学科提炼

酸碱中和滴定原理

酸碱中和滴定是一种快速、准确地测量未知浓度酸、碱溶液浓度的方法。将已知浓度的酸（或碱）溶液与一定体积、未知浓度的碱（或酸）溶液反应，反应完全时测定消耗的已知浓度酸（或碱）溶液的体积，根据参加反应的酸、碱的物质的量对应关系，即可推算出未知浓度的碱（或酸）溶液的浓度。

在酸碱中和滴定的操作中，滴定管是最主要的仪器。如图3-14所示，滴定管可分为酸式滴定管和碱式滴定管。一般来说，酸式滴定管用于盛放酸性或中性溶液，碱式滴定管用于盛放碱性溶液。如图3-15所示，还有一种既能盛放酸性溶液又能盛放碱性溶液的滴定管，它的活塞由聚四氟乙烯制成，既耐酸又耐碱。若溶液中的物质见光易分解，则可用棕色滴定管盛放，如图3-16所示。

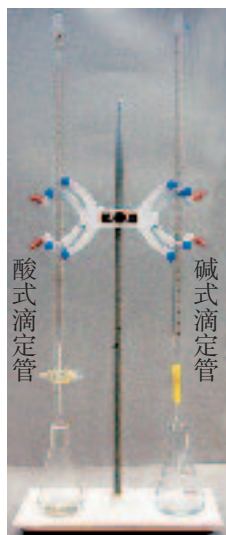


图 3-14 酸式滴定管和碱式滴定管



图 3-15 酸性溶液、碱性溶液均能盛放的滴定管



图 3-16 盛放见光易分解物质的棕色滴定管



方法导引

使用滴定管的注意事项

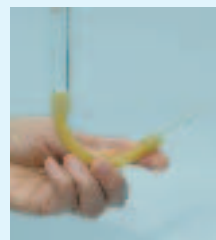
1. 使用滴定管之前，应检查活塞是否漏水，确保活塞不漏水方可使用。

2. 加入酸、碱溶液之前，应使用待装的酸、碱溶液分别润洗酸式滴定管、碱式滴定管内壁2~3次。方法是：从滴定管上口加入3~5 mL待装的酸或碱溶液，倾斜着转动滴定管，使液体润湿滴定管内壁；再将液体从滴定管下部放入预置的烧杯中（对于酸式滴定管，轻轻转动活塞；对于碱式滴定管，轻轻挤压玻璃球）。

3. 注入待装的酸、碱溶液至滴定管“0”刻度以上2~3 mL，用滴定管夹固定滴定管。轻轻转动酸式滴定管的活塞，或轻轻挤压碱式滴定管的玻璃球，使滴定管的尖嘴部分充满溶液，并调整管中液面至“0”或“0”刻度以下，记录读数 V_0 。

4. 使用酸式滴定管时，用左手控制活塞，拇指在管前，食指、中指在管后，手指略微弯曲，轻轻向内扣住活塞，手心空握以免碰到活塞使其松动漏出溶液，旋转活塞，溶液即可流出。使用碱式滴定管时，左手拇指在前，食指在后，捏住乳胶管中玻璃球的偏上部位，挤捏乳胶管，使其与玻璃球之间形成一条缝隙，溶液即可流出（图3-17）。

① 排气泡



② 读数



③ 滴定



图 3-17 滴定管的使用

5. 滴定过程中，滴加溶液的速度不能过快，一般以每秒3~4滴为宜。接近终点时，应逐渐减慢滴加的速度，减为每次加入1滴溶液。滴加完毕后记录读数 V_1 ，则反应消耗溶液的体积为 $V_1 - V_0$ 。

依据中和滴定原理和滴定的操作要求，滴定时，应选择适宜浓度的标准溶液和恰当的指示剂，及时记录实验数据。实验完成后，可绘制出滴定曲线，并根据酸与碱反应的定量关系计算出待测溶液的物质的量浓度。



实验探究

按照如下步骤完成中和滴定曲线的绘制。

1. 向酸式滴定管中注入 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸，向碱式滴定管中注入 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液。
2. 认真阅读pH计的使用说明，熟悉pH计的使用方法，并进行操作练习。
3. 从酸式滴定管放出 $20.00\ \text{mL}$ 盐酸至锥形瓶中，再滴加2滴酚酞试液作为指示剂，用pH计测定其pH并记录在表3-8中。
4. 通过碱式滴定管向盐酸中滴加氢氧化钠溶液，并不断振荡。边滴定边测定锥形瓶内溶液的pH，记录在表3-8中。反应开始时记录的间隔可稍大，接近终点时逐渐减小间隔，最终每加一滴溶液记录一次数据 [可参考下列滴加溶液的间隔 (单位: mL) : 5.00 、 10.00 、 15.00 、 18.00 、 19.00 、 19.60 、 19.95 、 20.00 、 20.05 、 21.00 、 22.00 、 30.00]。

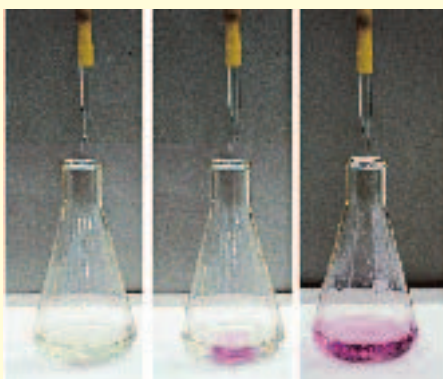


图 3-18 滴定过程中溶液颜色的变化

表 3-8 氢氧化钠溶液滴定盐酸的实验记录

V(NaOH) / mL																			
pH																			

5. 根据表3-8的数据，以氢氧化钠溶液的体积V为横坐标，溶液的pH为纵坐标，在下图中绘制滴定曲线。

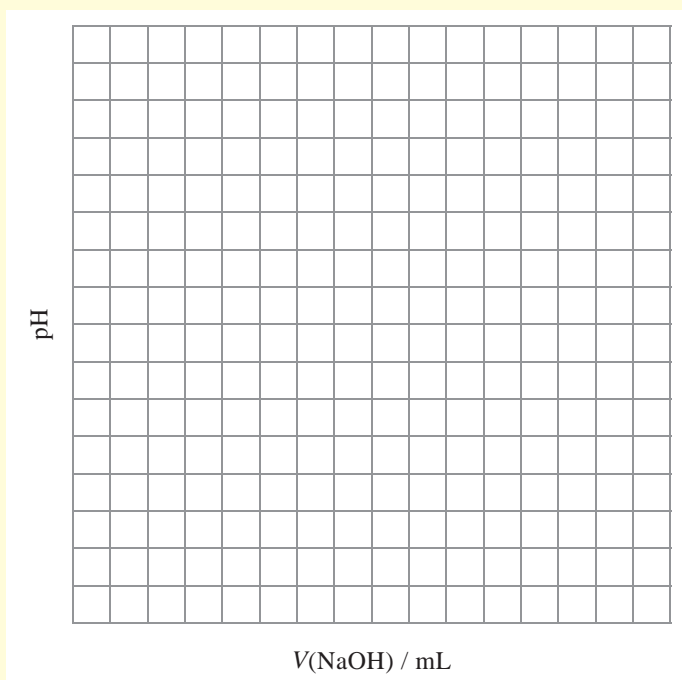


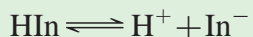
图 3-19 滴定过程pH-V曲线

不少酸碱中和反应无明显现象，无法通过肉眼观察来判断它们是否恰好完全反应。因此，在滴定过程中，应当使用恰当的指示剂来指示反应的终点。对于不同的酸碱中和反应，我们应根据实际情况选用指示剂。指示剂的选择可依据中和滴定曲线来确定。

拓展视野

酸碱指示剂的作用原理

一般来说，酸碱指示剂通常是一些有机弱酸或有机弱碱，它们在水溶液中存在着电离平衡。例如，某一弱酸型酸碱指示剂（用HIn表示）在溶液中存在着如下电离平衡：



HIn和In⁻的颜色不同。当溶液的酸碱性改变时，氢离子浓度发生变化，HIn的电离平衡发生移动，HIn和In⁻的浓度随之改变，颜色就会出现变化。表3-9给出了几种常见酸碱指示剂的变色范围。

表 3-9 几种常见酸碱指示剂的变色范围

指示剂	颜色			变色的pH范围
	HIn	过渡	In ⁻	
甲基橙	红	橙	黄	3.1 ~ 4.4
甲基红	红	橙	黄	4.4 ~ 6.2
酚酞	无色	粉红	红	8.2 ~ 10.0

从理论上来说，强酸、强碱完全反应时，溶液的pH应为7，滴定时应选用在pH=7时变色的指示剂。但从图3-20所示的中和滴定曲线上可以看出，当氢氧化钠溶液的体积从19.98 mL变为20.02 mL时，溶液的pH从4.3突跃至9.7。因此，只要选择变色范围在这一范围内的指示剂就不会造成较大的误差。

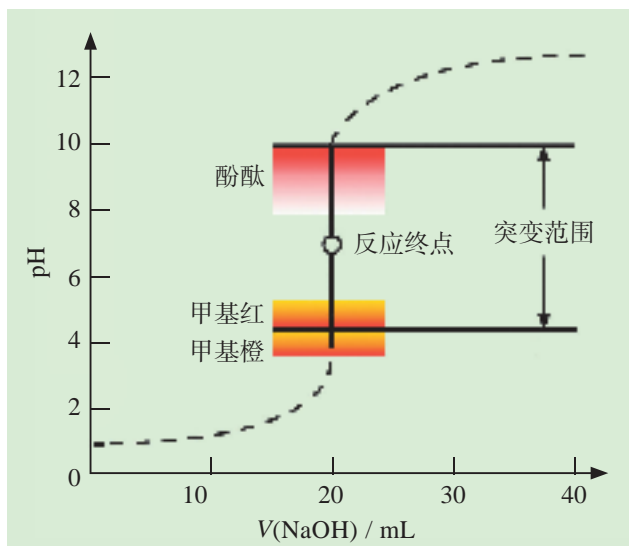


图 3-20 滴定过程中溶液pH的突变

利用pH传感器技术，可以即时采集酸碱滴定过程中溶液pH的数据，并借助计算机以图像形式直观显示出来，得到反应过程中pH随加入标准溶液体积而发生变化的曲线图（图3-21）。

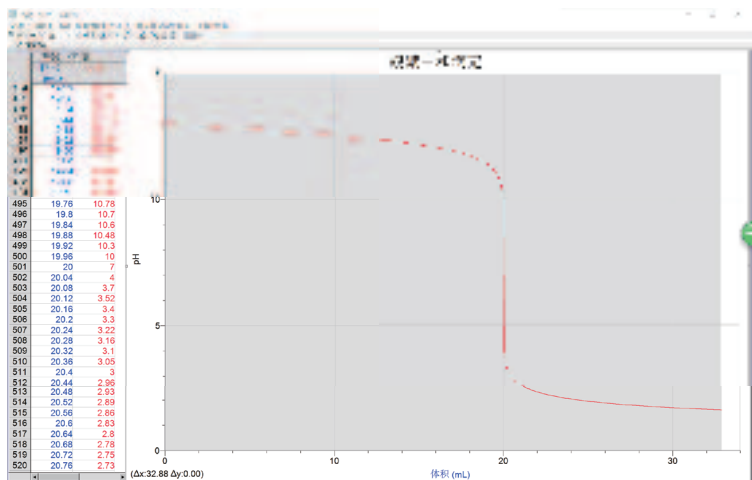


图 3-21 酸碱中和滴定pH变化曲线图
(0.10 mol·L⁻¹盐酸滴定0.10 mol·L⁻¹NaOH溶液)

基础实验



强酸与强碱的中和滴定

按照如下步骤测定未知浓度盐酸的物质的量浓度。

1. 向已润洗过的碱式滴定管中注入 $0.100\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液, 调节管内液面至“0”或“0”刻度以下, 记录读数 V_1 。

2. 向已润洗过的酸式滴定管中注入未知浓度的盐酸, 调节管内液面至“0”或“0”刻度以下, 记录读数 V_2 。

3. 取一只洁净的锥形瓶, 从酸式滴定管中放出约25 mL盐酸于瓶中, 记录读数 V_3 。

4. 向盛放盐酸的锥形瓶中滴加2滴酚酞试液, 将锥形瓶移至碱式滴定管下, 轻轻挤压玻璃球, 向锥形瓶中缓慢滴加NaOH溶液, 边滴加边振荡锥形瓶。在接近终点时, 半滴半滴地滴入溶液, 当加入半滴后溶液恰好出现浅红色且30 s内红色不褪去, 则达到滴定终点, 记录滴定管读数 V_4 。

5. 重复上述操作, 并将数据填入表3-10。

6. 计算待测盐酸的物质的量浓度, 求出三次测定数值的平均值。若几次测定结果相差较大, 应重新进行测定。

表 3-10 测定盐酸物质的量浓度的实验记录

次数	盐酸的体积/mL			NaOH溶液的体积/mL			$c(\text{HCl})$ $/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	
	V_2	V_3	V_3-V_2	V_1	V_4	V_4-V_1	测定值	平均值
1								
2								
3								

理解应用

1. 下列关于溶液酸碱性的说法中, 正确的是 ()
 - A. $c(\text{H}^+)$ 很小的溶液一定呈碱性
 - B. $\text{pH}=7$ 的溶液一定显中性
 - C. $c(\text{OH}^-)=c(\text{H}^+)$ 的溶液一定显中性
 - D. 不能使酚酞试液变红的溶液一定显酸性

2. 下列叙述中正确的是 ()

- A. 100 °C时纯水的pH约为6, 所以纯水在100 °C时显酸性
- B. pH=3的盐酸稀释10倍后pH>4
- C. 0.2 mol·L⁻¹醋酸溶液与等体积水混合后pH=1
- D. 常温下, pH=3的盐酸与pH=11的氢氧化钠溶液等体积混合后pH=7

3. 为了更好地表示溶液的酸碱性, 科学家提出了酸度 (AG) 的概念:

$$AG = \lg \frac{c(\text{H}^+)}{c(\text{OH}^-)}$$

(1) 请计算常温下下列溶液的AG。

a. pH=10的溶液; b. 0.1 mol·L⁻¹盐酸。

(2) 请指出酸性及碱性溶液的AG范围。

4. 某学生用0.100 0 mol·L⁻¹氢氧化钠标准溶液滴定未知浓度的盐酸, 其操作可分解为如下几步:

- A. 移取20.00 mL待测盐酸注入洁净的锥形瓶中, 加入2~3滴酚酞试液;
- B. 用氢氧化钠标准溶液润洗滴定管2~3次;
- C. 把盛有氢氧化钠标准溶液的碱式滴定管固定好, 调节滴定管尖嘴使之充满溶液;
- D. 取氢氧化钠标准溶液注入碱式滴定管至“0”刻度以上2~3 mL;
- E. 调节液面至“0”或“0”刻度以下, 记下读数;
- F. 把锥形瓶放在滴定管下面, 用氢氧化钠标准溶液滴定至终点并记下滴定管的读数。

请回答下列问题:

(1) 正确操作步骤的顺序是_____ (填序号)。

(2) 上述B步骤操作的目的是_____。

(3) 上述A步骤操作之前, 若先用待测溶液润洗锥形瓶, 则对滴定结果的影响是_____ (填“偏大”或“偏小”)。

(4) 判断到达滴定终点的实验现象是_____。

第三单元 盐类的水解

明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 和纯碱 (Na_2CO_3) 是生活中常见的两种盐。明矾溶于水后能产生具有吸附作用的氢氧化铝胶体，故常被用作净水剂。纯碱的水溶液具有较强的碱性，故常用于洗涤油污物品。明矾和纯碱溶于水之后能发挥这样的作用，主要因为它们在水中发生了水解反应。那么，什么是盐类的水解？为什么盐类会发生水解？盐类的水解会使溶液的性质发生怎样的变化呢？



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能根据电离平衡、化学平衡移动的观点分析盐类水解的本质，能从内因、外因两方面探讨盐类水解的影响因素，能运用盐类水解的规律解释和解决实际问题。

盐类水解的原理

温故知新



从组成看， Na_2CO_3 、 NaHCO_3 都是盐，为什么其水溶液均显碱性？为什么铵盐（如 NH_4Cl 等）用作化肥时不能与碱性物质混合使用？

我们已经知道，酸的水溶液显酸性，碱的水溶液显碱性。那么，有的盐溶液为什么也有一定的酸碱性呢？

实验探究



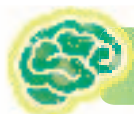
1. 根据形成该盐的酸和碱的强弱，将表3-11中的盐按强酸强碱盐、强酸弱碱盐、强碱弱酸盐分类填空。
2. 请选择合适的实验方法测定下列溶液的酸碱性，并将结果记录在表3-11中。

表 3-11 部分盐的类型与溶液的酸碱性

盐溶液	氯化钠	碳酸钠	氯化铵	醋酸钠	氯化铝
盐的类型					
溶液的酸碱性					

3. 根据上述实验事实，请归纳盐的类型与盐溶液酸碱性之间的关系，并试着从电离平衡的角度加以解释。

实验表明，并非所有盐的溶液都显中性。一般来说，强酸强碱盐（如NaCl、KNO₃等）的溶液显中性，强酸弱碱盐〔如NH₄Cl、AlCl₃、Fe₂(SO₄)₃等〕的溶液显酸性，强碱弱酸盐（如Na₂SO₃、K₂CO₃、CH₃COONa等）的溶液显碱性。



批判性思维

从微观上看，溶液的酸碱性取决于溶液中哪些微粒浓度的变化？为什么不同类型的盐溶于水后，溶液的酸碱性会有差异？

弱酸或弱碱形成的盐溶于水后，弱酸的酸根阴离子或弱碱的金属阳离子（或铵根离子）会与水电离出的H⁺或OH⁻结合生成弱电解质，导致溶液中c(H⁺)和c(OH⁻)的相对大小发生改变，使溶液呈现酸性或碱性。

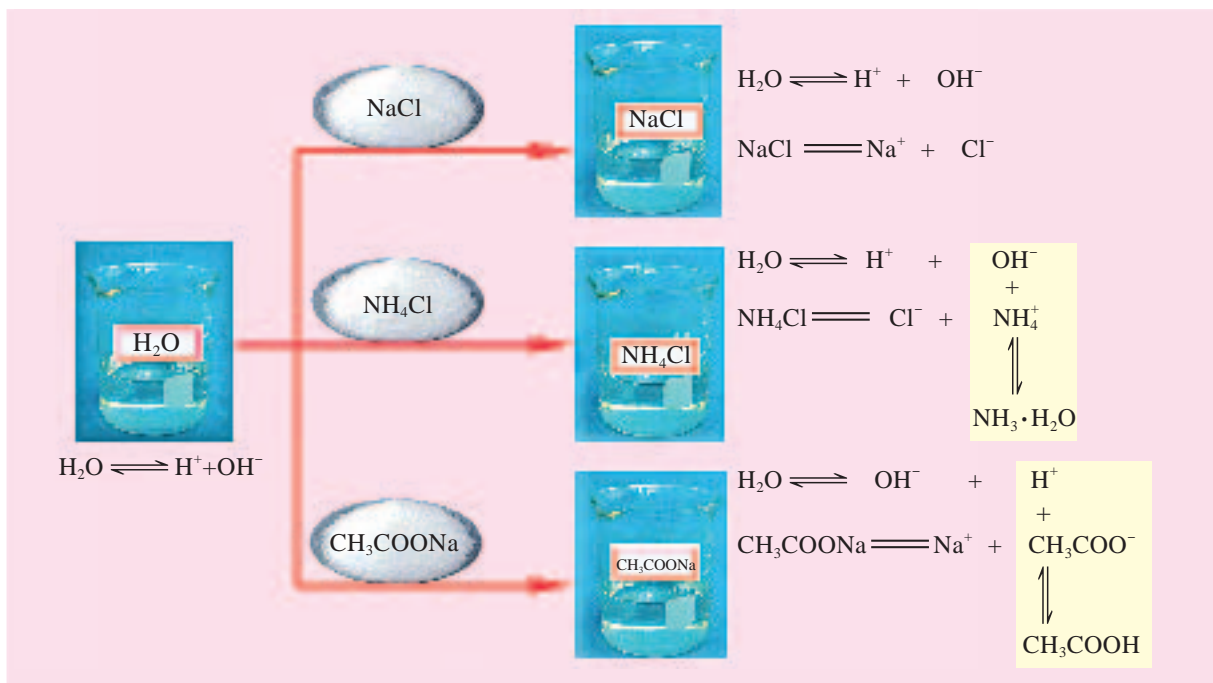


图 3-22 三种不同类型的盐溶于水后的变化

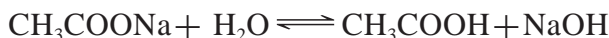
氯化钠溶于水后电离出的 Na^+ 和 Cl^- 都不能与水电离出的 H^+ 或 OH^- 结合，溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ ，溶液保持中性。因此，强酸强碱盐溶于水后，溶液显中性。

氯化铵溶于水后电离出 NH_4^+ 和 Cl^- ， NH_4^+ 与水电离出的 OH^- 结合生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，导致溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，溶液变为酸性。因此，强酸弱碱盐溶于水后，溶液显酸性。

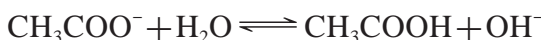
醋酸钠溶于水后电离出 Na^+ 和 CH_3COO^- ， CH_3COO^- 与水电离出的 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH ，导致溶液中 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ ，溶液变为碱性。因此，强碱弱酸盐溶于水后，溶液显碱性。

由此可见，盐溶于水后电离出的阳离子或阴离子结合水电离出的 OH^- 或 H^+ 生成弱电解质，促使水的电离平衡向着水电离的方向移动，最终使盐溶液显示酸性或碱性。像这样，盐在水溶液中电离出的离子与水电离出的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应，称为**盐类的水解**（hydrolysis of salts）。

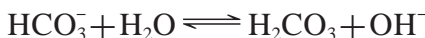
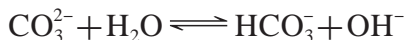
由于盐类的水解过程是一个可逆过程，因此在书写水解反应的化学方程式时，应用“ \rightleftharpoons ”代替“ $=$ ”。例如，醋酸钠的水解反应可用如下化学方程式表示：



或用如下离子方程式表示：



多元弱酸的酸根水解是分步进行的。例如，碳酸钠的水解反应分两步进行，各步反应的离子方程式可表示为：



其中，第一步水解的程度要远大于第二步水解的程度。

学以致用



1. 推测 NH_4NO_3 溶液和 NaClO 溶液的酸碱性，说出你的理由，并写出上述盐发生水解反应的化学方程式和离子方程式。

2. 实验测得常温下 NaHCO_3 溶液的 $\text{pH} > 7$ ，请从电离和水解两方面分析 NaHCO_3 溶液显碱性的原因。

通过分析盐类水解的过程可以发现，盐类的水解平衡可用如下表达式表示：



盐类的水解反应可以看成酸碱中和反应的逆过程。我们可以根据生成盐的酸和碱的相对强弱，来判断盐溶液的酸碱性。

影响盐类水解的因素

我们已经知道，化学平衡会受到浓度、温度等因素的影响。盐类的水解也是一种水溶液中的化学平衡，那么这些因素会怎样影响盐类的水解平衡呢？



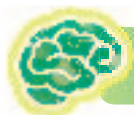
实验探究

已知HClO、CH₃COOH、HNO₂都是弱酸，它们的电离平衡常数依次为 4.0×10^{-8} 、 1.8×10^{-5} 、 5.6×10^{-4} 。试推测 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaClO、CH₃COONa、NaNO₂溶液pH的大小顺序。用pH计测量上述溶液的pH，将测定的结果与你的推测相比较，并对实验结果进行解释。

表 3-12 NaClO、CH₃COONa、NaNO₂溶液pH的比较

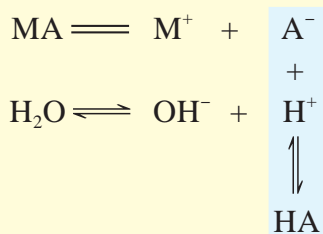
$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐溶液	水解的离子方程式	pH	解释与结论
NaClO			
CH ₃ COONa			
NaNO ₂			

在盐类水解的过程中，若生成的弱电解质越难电离，则生成弱电解质的倾向越大，盐水解的程度就越大，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的差别越大。也就是说，盐自身的组成和性质对其在水溶液中的水解平衡有着本质影响。



批判性思维

强碱弱酸盐MA的水解过程可理解为：



1. 请写出水解反应 $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ 的平衡常数 (K_h) 的表达式。

2. 若常温下弱酸HA的电离平衡常数为 K_a ，水的离子积常数为 K_w ，请分析 K_h 与 K_a 和 K_w 间的关系。

3. 根据2的结论，你是否能发现盐的水解程度与盐的相对应的弱酸或弱碱的强弱之间的关系？把你的想法与同学进行交流。

除了盐的组成外，温度、盐溶液的浓度和溶液的酸碱性等因素对盐类的水解平衡也存在着一定的影响。

观察思考



1. 从 $Fe(NO_3)_3$ 的组成上看， $Fe(NO_3)_3$ 在溶液中是否容易发生水解？水解的产物是什么？ $Fe(NO_3)_3$ 溶液的酸碱性如何？请简要分析并写出 $Fe(NO_3)_3$ 水解的化学方程式和离子方程式。

2. 观察下列实验，将实验现象、实验结论以及对实验结果的解释记录到表3-13中。

【实验1】在小烧杯中加入20 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Fe(NO_3)_3$ 溶液，用pH计测量该溶液的pH。

【实验2】在另一只小烧杯中加入5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Fe(NO_3)_3$ 溶液，加水稀释到50 mL，请预测稀释后溶液的pH。用pH计测量稀释后溶液的pH，将所得数据与你的预测进行比较。

【实验3】在A、B、C三支试管中各加入相同体积 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} Fe(NO_3)_3$ 溶液。将A试管在酒精灯火焰上加热到溶液沸腾，向B试管中加入3滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} HNO_3$ 溶液。观察A、B试管中溶液的颜色，并与C试管进行比较。

表 3-13 $Fe(NO_3)_3$ 的水解实验

	实验现象	实验结论与解释
实验1		
实验2		
实验3		

实验表明，盐溶液的浓度越小，水解的程度越大；水解反应是中和反应的逆过程，是吸热反应，升高温度能够促进盐类的水解；溶液的酸碱性对盐类水解的影响与盐的类型有关，酸性溶液能抑制强酸弱碱盐的水解，碱性溶液能抑制强碱弱酸盐的水解。

在科学研究和生产、生活中，人们常常根据需要促进或抑制盐的水解。例如，在实验室配制氯化铁溶液时，先将氯化铁溶于盐酸，再加水稀释，增加溶液中氢离子的浓度以抑制铁离子的水解；制备氢氧化铁胶体时，向沸水中滴加氯化铁溶液，持续加热保持沸腾以促进铁离子的水解。又如，人们常将纯碱溶于热水中清洗油污，通过升高温度促进纯碱水解以增强溶液的碱性，增强去污效果。

盐类水解的应用

盐类的水解反应在生产、生活中应用广泛。净水剂、泡沫灭火器等的使用都运用了盐类水解的原理。



基础实验

盐类水解的应用

完成下列实验，观察实验现象并记录在表3-14中。

【实验1】取一只250 mL锥形瓶，向其中加入20 mL饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液，再加入30 mL饱和 NaHCO_3 溶液。

【实验2】取A、B两只100 mL烧杯，各加入50 mL带有悬浮颗粒的水。向A烧杯中加入5 mL饱和明矾溶液，再滴加5滴饱和 NaHCO_3 溶液，轻轻搅拌后静置，10 min后与B烧杯比较。

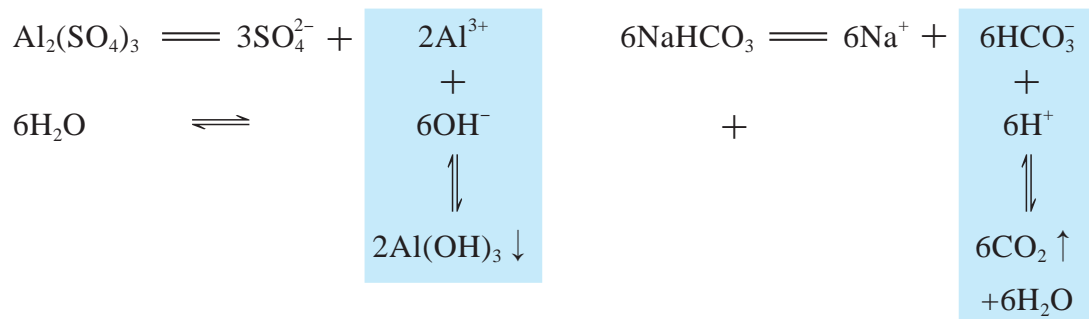
表 3-14 盐类水解的应用实验

	实验现象
实验1	
实验2	

当硫酸铝溶液与碳酸氢钠溶液混合时，两者发生剧烈反应：



该反应可理解为：



Al^{3+} 和 HCO_3^- 能分别与水电离出的 OH^- 和 H^+ 反应，两者相互促进使水解反应正向移动。同时，由于 Al^{3+} 水解生成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 聚集为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀， HCO_3^- 水解生成的 CO_2 不断从溶液中逸出，使得 Al^{3+} 和 HCO_3^- 最终水解完全。



生活向导

泡沫灭火器的使用

利用水解的原理，人们生产出泡沫灭火器。泡沫灭火器的结构如图3-23所示，内筒盛有硫酸铝溶液，外筒、内筒之间装有碳酸氢钠溶液，使用时将灭火器倒置，两种溶液立即混合并剧烈反应，产生的大量二氧化碳和氢氧化铝等一起以泡沫的形式喷出，覆盖在可燃物表面，从而达到灭火的效果。



图 3-23 泡沫灭火器的构造和原理示意图

明矾是常用的净水剂，早年民间多取河水作为生活用水，通常会向其中加入少量的明矾起净水作用。 Al^{3+} 在溶液中水解生成氢氧化铝胶体，氢氧化铝胶体能够吸附水中微小的悬浮颗粒，使它们聚集在一起形成较大的颗粒沉降下来，从而除去水中悬浮的杂质。在净水过程中，除了加入明矾外，人们往往再加入少量碳酸氢钠，这样可以促进氢氧化铝的生成，从而增强明矾的净水能力。

学以致用



请根据盐类水解的有关知识和规律回答以下问题：

1. 比较相同物质的量浓度的 Na_2CO_3 溶液与 NaHCO_3 溶液的碱性强弱，并说明理由。
2. 实验室配制 Na_2S 溶液时，需要抑制 S^{2-} 的水解，可以采取什么措施？

3. 泡沫灭火器的外筒是铁皮做的，内筒为塑料（或玻璃）。能否把硫酸铝溶液装在外筒与内筒之间？为什么？
4. 废旧钢材在焊接前，先用饱和碳酸钠溶液来处理焊点，为什么？

在应用盐类水解原理为人类服务的同时，也需要避免某些盐类发生水解反应。例如，铵态氮肥不宜与含碳酸钾的草木灰混合使用，避免发生水解而导致铵态氮肥肥效减弱。工业上制取无水氯化镁时不宜采用直接加热氯化镁溶液的方法，而选择将氯化镁溶液置于氯化氢气流中加热脱水，以防止氯化镁水解。



选择决策

某工厂拟采用直接加热蒸发溶剂的方法，从氯化铁、硫酸铁溶液中分别提取氯化铁和硫酸铁，上述方案是否可行？请阐述原因。如果不可行，应怎样修改方案？



拓展视野

纸张中硫酸铝的功与过

造纸术作为中国古代四大发明之一，彰显着中国古代劳动人民的智慧。在唐朝时，人们就摸索出了在造纸过程中加矾、加胶、涂粉、洒金、染色等技术，提高了纸张质量，并为生产各种各样的工艺用纸奠定了基础。其中“矾”的主要成分即为 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ，它在造纸工业中作为施胶剂，用来增强纸张的抗水和防渗能力，以防止墨汁渗透纸张，在造纸行业被广泛应用。

随着岁月推移，人们发现保存的古籍会慢慢发霉腐烂。不仅是空气中水分的作用，纸张中的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 也变身为古书的破坏者，它会与空气中的水发生水解，进而加速了古书的腐烂。世界各地的图书馆跟化学家合作，设法寻找合适的化学方法以除去书中的酸性物质。一种纸张水溶液脱酸方法就是将纸张用稀的石灰水（质量分数为0.01%~0.17%）进行浸洗、脱酸，再将纸张经阴干或压平处理，用氮气杀菌，实施真空修补和包装。



理解应用

1. 在 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ 的平衡体系中, 要抑制 Al^{3+} 的水解, 可采取的措施为 ()

- A. 升高温度
B. 滴加少量盐酸
C. 加入适量氢氧化钠溶液
D. 加水稀释

2. 为了配制 $c(\text{NH}_4^+)$ 与 $c(\text{Cl}^-)$ 比为 1 : 1 的溶液, 可在 NH_4Cl 溶液中加入适量的 ()

① HCl ② NaCl ③ 氨水 ④ NH_4NO_3

- A. ①②
B. ③④
C. ①③
D. ①④

3. 下列各组物质的量浓度相同的溶液, 按 pH 由小到大的顺序, 排列正确的是 ()

- A. Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液、 NaCl 溶液、 NH_4Cl 溶液
B. Na_2CO_3 溶液、 NaHCO_3 溶液、 NH_4Cl 溶液、 NaCl 溶液
C. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液、 NH_4Cl 溶液、 NaNO_3 溶液、 Na_2CO_3 溶液
D. NH_4Cl 溶液、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液、 Na_2S 溶液、 NaNO_3 溶液

4. 实验测定 NaHCO_3 溶液显碱性, 下列说法中正确的是 ()

- A. 在水溶液中, HCO_3^- 仅发生水解
B. 在水溶液中, HCO_3^- 仅发生电离
C. 在水溶液中, HCO_3^- 的水解程度大于电离程度
D. 在水溶液中, HCO_3^- 的电离程度大于水解程度

5. 向 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液中加入酚酞试液, 观察到的现象是_____

_____, 原因是_____; 再向该溶液中滴入过量 CaCl_2 溶液, 观察到的现象是_____, 原因是_____

_____。

6. 请预测下列盐溶液的酸碱性, 若盐能发生水解反应, 请写出水解反应的离子方程式。

(1) 硫化钠溶液_____

(2) 氯化铝溶液_____

(3) 溴化钾溶液_____

(4) 硝酸铜溶液_____

(5) 磷酸钠溶液_____

7. 现有相同物质的量浓度的三种钠盐 NaX 、 NaY 、 NaZ 的溶液, 测得它们的 pH 分别为 7、8、9, 请将它们对应的酸按酸性由强到弱的顺序排列, 并说明理由。

8. 将硫酸铝溶液加热蒸发, 能否得到无水硫酸铝? 试用化学方程式说明原因。

第四单元 沉淀溶解平衡

当我们外出旅游、沉醉于秀美的湖光山色时，一定会惊叹大自然的鬼斧神工。石灰石岩层在经历了数万年的岁月侵蚀之后，会形成各种奇形异状的溶洞，图3-24所示的溶洞即为大自然的杰作。你知道它是如何形成的吗？这与化学平衡又有什么关系呢？



图 3-24 美丽的溶洞



目标预览

通过本单元内容的学习，要求同学们努力达到：

能根据化学平衡原理分析难溶电解质沉淀溶解平衡的本质；能通过简单计算判断溶液中沉淀的生成和溶解，能从理论上解释溶液中发生的沉淀转化现象；能运用沉淀溶解平衡原理解释生产、生活中的实际问题。

沉淀溶解平衡原理



温故知新

在初中化学学习时，我们曾根据物质在水中的溶解度将物质分为易溶、可溶、微溶、难溶等。例如，氯化钠易溶于水，氢氧化钙微溶于水，氯化银、硫酸钡难溶于水。那么，难溶的物质在水中是否完全不溶呢？

我们知道，可溶性物质溶于水时，溶质在水分子的作用下会以溶质分子或离子的形式进入溶液，这称之为溶解。溶解时，固体溶质的量会不断减少，溶液中溶质微粒的浓度不断增大，但溶解也是有限度的，当溶液达到该温度下的饱和状态时，固体溶质的量将不再减少，溶液中溶质微粒的浓度也不再发生变化。我们也知道，难溶物质是指溶解度小于0.01 g的物质，其实它们在水中并不是不能溶解，只是溶解度相对比较小而已。

实验探究



按照如下步骤进行实验：

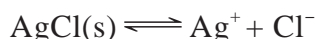
1. 将少量碘化铅（ PbI_2 ，难溶于水）固体加入到盛有一定量水的50 mL烧杯中，用玻璃棒充分搅拌，静置。

2. 从烧杯中取2 mL上层清液于试管中，逐滴加入 AgNO_3 溶液，充分振荡，静置。

请仔细观察实验现象，并分析产生此实验现象的原因。

实验发现，在试管中加入 AgNO_3 溶液，即产生黄色的 AgI 沉淀。这说明虽然难溶电解质 PbI_2 的溶解度很小，但在水中仍有极少量的溶解。

在25℃时，氯化银的溶解度为 1.5×10^{-4} g，在有氯化银沉淀生成的溶液中存在着如下平衡：



上述平衡存在两个过程：一方面，在水分子的作用下，少量 Ag^+ 和 Cl^- 脱离氯化银表面进入水中（溶解过程）；另一方面，溶液中的 Ag^+ 和 Cl^- 受氯化银表面阴、阳离子的吸引，回到氯化银表面析出（沉淀过程）。在一定温度下，当溶解速率和沉淀速率相等时，体系中形成氯化银饱和溶液，氯化银的溶解达到平衡状态，这种平衡称为**沉淀溶解平衡**（solubility equilibrium）。

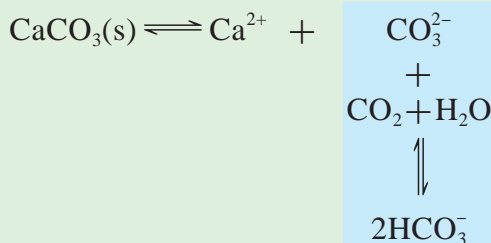


拓展视野

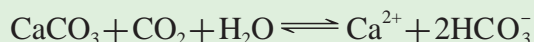
溶洞的形成

溶洞是石灰岩地区的地下水长期侵蚀岩层而形成的。石灰岩主要成分是碳酸钙。碳酸钙难溶于水，在25℃时，溶解度仅为 7.1×10^{-4} g。

当溶有 CO_2 的水流经石灰岩时，能够发生和建立如下平衡：



总反应的离子方程式为：



当水中溶有的 CO_2 浓度较大时，该平衡能够向着碳酸钙溶

解的方向移动，生成溶解度相对较大的 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ；当 CO_2 的浓度减小或温度升高时，该平衡又向着逆反应方向移动，重新析出 CaCO_3 沉淀。随着上述过程反复进行，经年累月，碳酸钙逐渐在洞穴不同的位置积聚起来，在洞穴顶部形成钟乳石，在洞穴底部则形成石笋，就形成了美丽的溶洞。

根据化学平衡研究的思路，我们也可以用平衡常数来描述难溶电解质在水中的沉淀溶解平衡，其平衡常数称为**溶度积常数**，简称**溶度积** (solubility product)，用 K_{sp} 表示。如：



和其他平衡常数一样，在一定温度下， K_{sp} 为一常数。难溶电解质的 K_{sp} 的大小反映了其在水中的溶解能力。对于同类型的难溶电解质（如 AgCl 、 AgBr 、 AgI 等）而言， K_{sp} 越小，其在水中的溶解能力也越小。一些难溶电解质的溶度积常数和溶解度如表3-15所示。

表 3-15 常见难溶电解质的溶度积常数和溶解度 (25 °C)

难溶物	K_{sp}	溶解度 / g	难溶物	K_{sp}	溶解度 / g
AgCl	1.8×10^{-10}	1.5×10^{-4}	BaSO_4	1.1×10^{-10}	2.4×10^{-4}
AgBr	5.4×10^{-13}	8.4×10^{-6}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	2.6×10^{-39}	3.0×10^{-9}
AgI	8.5×10^{-17}	2.1×10^{-7}	CaCO_3	5.0×10^{-9}	7.1×10^{-4}



学以致用

已知碳酸钙难溶于水。

1. CaCO_3 在水中的溶解平衡可表示为_____。

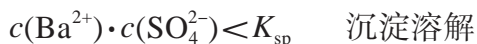
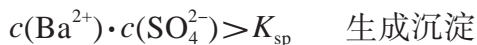
2. 碳酸钙的溶度积常数表达式为

3. 在常温下，将少量碳酸钙加入一定量的水中，充分搅拌后仍有固体存在。此时溶解过程是否停止？请说明理由。

4. 将碳酸钙分别加入水和饱和碳酸钠溶液中，达到沉淀溶解平衡，请比较两个体系中 Ca^{2+} 浓度的大小。

5. 请设计实验方案，使碳酸钙的沉淀溶解平衡向碳酸钙溶解的方向移动。

以沉淀溶解平衡 $\text{BaSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ 为例，要判断溶液中能否生成沉淀，可依据化学平衡常数与浓度商的关系，将溶液中的离子浓度之积与 K_{sp} 进行比较：



学以致用

将 10 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液与等体积、等浓度的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液相混合，已知 CaC_2O_4 的 $K_{\text{sp}} = 2.34 \times 10^{-9}$ 。试根据溶度积判断是否有 CaC_2O_4 沉淀生成。

沉淀溶解平衡原理的应用

难溶电解质的沉淀溶解平衡在生产、科研、环保等领域应用广泛。沉淀溶解平衡是动态平衡，当某些条件发生改变时，平衡也会相应地发生移动。根据化学平衡移动原理，选择适当的反应条件，可使平衡向着人们期望的方向移动。

交流讨论

遇到不慎误食可溶性钡盐造成中毒的病人，应尽快用 5.0% 硫酸钠溶液给患者洗胃，为什么？

在科学研究和工农业生产中，常常需要将某种沉淀转化为其他沉淀。那么，在什么条件下能够实现沉淀的转化呢？

观察思考

1. 完成下列实验，观察并记录实验现象，写出化学方程式。

【实验1】取一支试管，向其中加入 2 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液，再逐滴加入少量硝酸银溶液。

【实验2】向实验1的试管中滴加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化钾溶液。

【实验3】向实验2的试管中滴加 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫化钠溶液。

表 3-16 沉淀转化的实验记录

	实验现象	化学方程式
实验1		
实验2		
实验3		

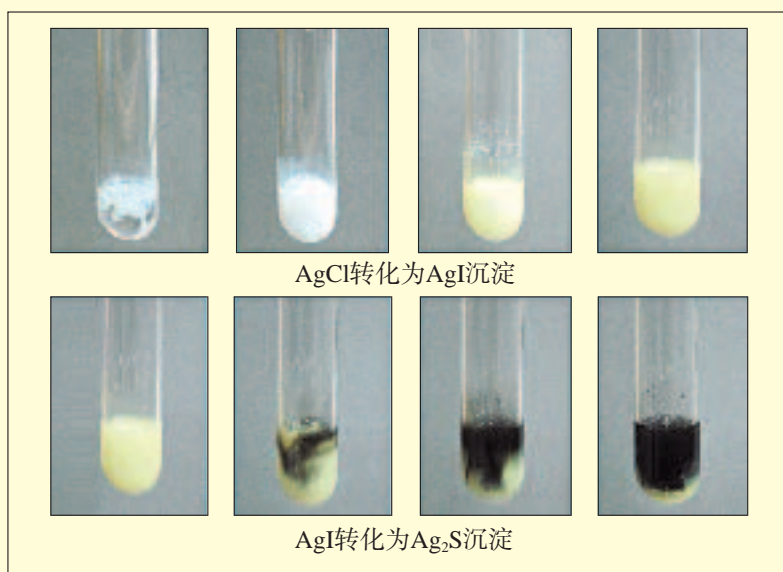


图 3-25 AgCl、AgI、Ag₂S沉淀的转化

2. 若将实验2加少量碘化钾溶液后的试管静置，再向上层清液中滴加硝酸银溶液，请预测观察到的现象，并分析该现象产生的原因。

3. 已知在20℃时，AgCl、AgI、Ag₂S在水中的溶解度分别为 1.5×10^{-4} g、 2.1×10^{-7} g、 6.3×10^{-16} g，你能根据它们溶解能力的差异分析上述现象产生的原因吗？

AgNO₃溶液与NaCl溶液反应，生成AgCl沉淀。当向体系中滴加KI溶液时，溶液中的Ag⁺和I⁻结合生成了更难溶解的AgI，溶液中Ag⁺浓度减小，促使AgCl的沉淀溶解平衡向其溶解的方向移动，最终AgCl完全转化为AgI。同样，Ag₂S比AgI更难溶解，因此向体系中滴加Na₂S溶液时，AgI转化为Ag₂S（图3-26）。

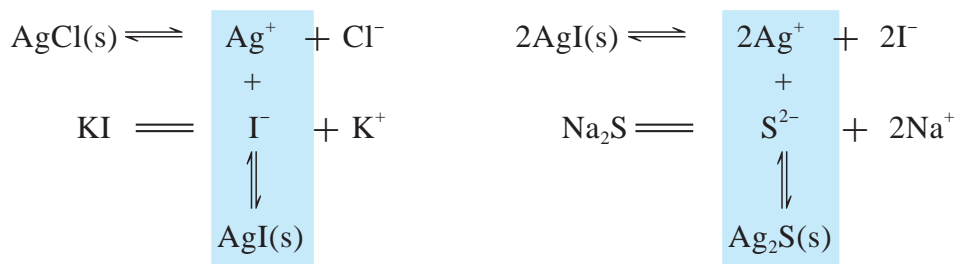


图 3-26 AgCl转化为AgI、AgI转化为Ag₂S的原理示意图

由此可见，沉淀转化的实质就是沉淀溶解平衡的移动。一般来说，溶解能力相对较强的物质容易转化为溶解能力相对较弱的物质。在某些特殊情况下，控制反应的条件，也能使溶解能力相对较弱的物质转化为溶解能力相对较强的物质，以满足生产、生活中的具体需求。

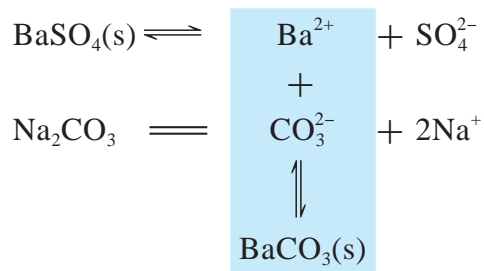
学以致用



锅炉水垢既会降低燃料的利用率，造成能源浪费，也会影响锅炉的使用寿命，还存在安全隐患，因此要定期除去锅炉水垢。有人建议，水垢中含有 CaSO_4 ，可先用 Na_2CO_3 溶液处理，使之转化为疏松、易溶于酸的 CaCO_3 ，再用酸除去。

1. 上述除去 CaSO_4 水垢的方法有何理论依据？
2. 写出除去水垢中的 CaSO_4 的化学方程式和离子方程式。

沉淀转化在生产和科研中具有极其重要的应用。在分析化学中常常先将难溶强酸盐转化为难溶弱酸盐，然后用酸溶解，使阳离子进入溶液。重晶石（主要成分是 BaSO_4 ）是制备钡化合物的重要原料，但是 BaSO_4 不溶于水也不溶于酸、碱，难以直接利用，若用饱和 Na_2CO_3 溶液处理，可将其转化为易溶于酸的 BaCO_3 。



总反应的离子方程式为：



虽然 BaSO_4 比 BaCO_3 更难溶于水，但在 CO_3^{2-} 浓度较大的溶液中， BaSO_4 电离出的 Ba^{2+} 仍有部分能与 CO_3^{2-} 结合形成 BaCO_3 沉淀。转化过程是用饱和 Na_2CO_3 溶液处理 BaSO_4 沉淀，一段时间后移走上层溶液；再加入饱和 Na_2CO_3 溶液，重复处理多次，可使大部分 BaSO_4 转化为 BaCO_3 ，最后加入盐酸， Ba^{2+} 便转入到溶液中。



生活向导

龋齿与含氟牙膏

20世纪50年代，流行病学研究发现，氟化物具有预防龋齿的作用。1955年，含有氟化亚锡（ SnF_2 ）的牙膏问世。后来单

氟磷酸钠 ($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$) 代替了氟化亚锡。此外, 预防龋齿的牙膏中的氟化物还有氟化钠 (NaF) 和氟化锶 (SrF_2) 等。

龋齿的成因可能是食物在口腔细菌和酶的作用下产生的有机酸 (例如糖类分解产生的乳酸) 穿透牙釉质表面, 使牙齿表面的矿物质羟基磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$] 溶解。由于细菌在牙齿表面形成一层黏膜——齿斑 (或称菌斑), 有机酸能够长时间与牙齿表面密切接触, 羟基磷灰石持续溶解, 最终形成龋齿。

含氟牙膏中少量的氟离子能与羟基磷灰石发生反应, 生成更难溶解的氟磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$]。氟磷灰石比羟基磷灰石更能抵抗酸的侵蚀, 并且氟离子还能抑制口腔细菌产生有机酸。含氟牙膏的使用显著降低了龋齿的发生率, 使人们的牙齿更健康。

在无机化合物制备与提纯、废水处理等领域中, 常利用生成沉淀的方法分离或除去某些离子。例如, 除去 CuSO_4 溶液中混有的少量 Fe^{3+} , 可向溶液中加入 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, 调节溶液的 pH 至 3 ~ 4, Fe^{3+} 就会全部转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去。

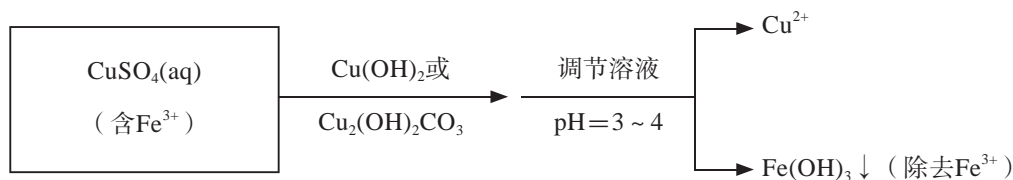


图 3-27 除去硫酸铜溶液中混有的少量铁离子的流程图

虽然 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 难溶于水, 但 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度比 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 小得多 (在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 氢氧化铜的溶解度为 $1.7 \times 10^{-6}\text{ g}$, 氢氧化铁的溶解度为 $3.0 \times 10^{-9}\text{ g}$)。调节溶液的 pH 至 3 ~ 4 时, Cu^{2+} 留在溶液中, Fe^{3+} 水解生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 而析出; 当溶液的 pH 超过 5 时, Cu^{2+} 才开始转化为 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀。因此, 我们可以通过控制溶液的 pH, 利用两种氢氧化物溶解性的差异, 实现两种离子的分离。



跨学科链接

自然界铜蓝矿的形成

铜蓝是一种成分为硫化铜 (CuS) 的矿物, 含铜量高达 66%, 是提炼铜的矿石。铜蓝主要产在其他铜矿床附近, 铜蓝矿的形成过程如下。

露出在地表层的硫化矿床会随着时间的推移受到风化作用，导致硫化物可能接触含氧量较高的地表水从而发生氧化反应。硫化物中的硫被氧化形成硫酸，而金属阳离子则形成硫酸盐溶解到水溶液中。在自然界中，由于这种反应不断进行，使原生硫化物被分解、破坏，地表层中硫化矿床的铜会以硫酸铜的形态进入地表以下的水，并且溶于地下水系，通常会被溶液携带向地下深部渗透，当遇到深层的原生硫化物如闪锌矿（主要成分为 ZnS ）、方铅矿（主要成分为 PbS ），就会慢慢形成次生硫化铜富集带。该富集带使铜矿石品位提高，形成很有经济价值的铜蓝矿。

在铜蓝矿的形成过程中， CuSO_4 与 ZnS 、 PbS 作用转化为 CuS 的过程，实质上就是沉淀的转化过程，可从 ZnS 和 PbS 的 K_{sp} 远大于 CuS 的 K_{sp} 得以解释。[$K_{\text{sp}}(\text{ZnS})=2.93 \times 10^{-25}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{PbS})=9.04 \times 10^{-29}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{CuS})=1.27 \times 10^{-36}$]



图 3-28 闪锌矿

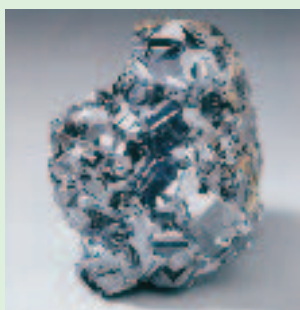


图 3-29 方铅矿



图 3-30 铜蓝矿

理解应用

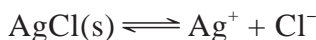
1. 向氯化铁溶液中加入过量氢氧化钠溶液，振荡并静置一段时间。下列关于该体系的说法中，不正确的是（ ）

- A. 生成了氢氧化铁沉淀
- B. 溶液中不再存在 Fe^{3+}
- C. 体系中存在氢氧化铁的沉淀溶解平衡
- D. 加入少量盐酸，溶液中 Fe^{3+} 的浓度上升

2. 为了除去氯化镁酸性溶液中的 Fe^{3+} ，可在加热搅拌的条件下加入一种过量的试剂，充分反应后静置、过滤。这种试剂是（ ）

- A. 氨水
- B. 氢氧化钠溶液
- C. 碳酸钠固体
- D. 碳酸镁固体

3. 氯化银在水中存在沉淀溶解平衡：



在25℃时，氯化银的溶度积常数 $K_{\text{sp}}=1.8 \times 10^{-10}$ 。现将足量氯化银分别放入：

- ① 100 mL蒸馏水中；
- ② 100 mL 0.1 mol·L⁻¹盐酸中；
- ③ 100 mL 0.1 mol·L⁻¹氯化镁溶液中；
- ④ 100 mL 0.1 mol·L⁻¹氯化铝溶液中。

充分搅拌后，相同温度下，银离子浓度由大到小的顺序是_____（填写序号）。
在0.1 mol·L⁻¹氯化铝溶液中，银离子的浓度最大可达到_____mol·L⁻¹。

4. 在进行胃部透视时，为取得良好的检查效果，需在检查前服用“钡餐”，“钡餐”的主要成分是硫酸钡。在25℃时，1 L水中大约能溶解 2.4×10^{-3} g硫酸钡。

（1）计算25℃时硫酸钡的溶度积常数 K_{sp} 。

（2）钡离子是有毒的重金属离子，当体内钡离子浓度达到 2×10^{-3} mol·L⁻¹时，就会对健康产生危害。请说明为什么可以用硫酸钡作为“钡餐”的主要成分。

（3）在25℃时，1 L水中约能溶解0.018 g碳酸钡。胃酸是酸性的，能否用碳酸钡代替硫酸钡作为“钡餐”的主要成分？

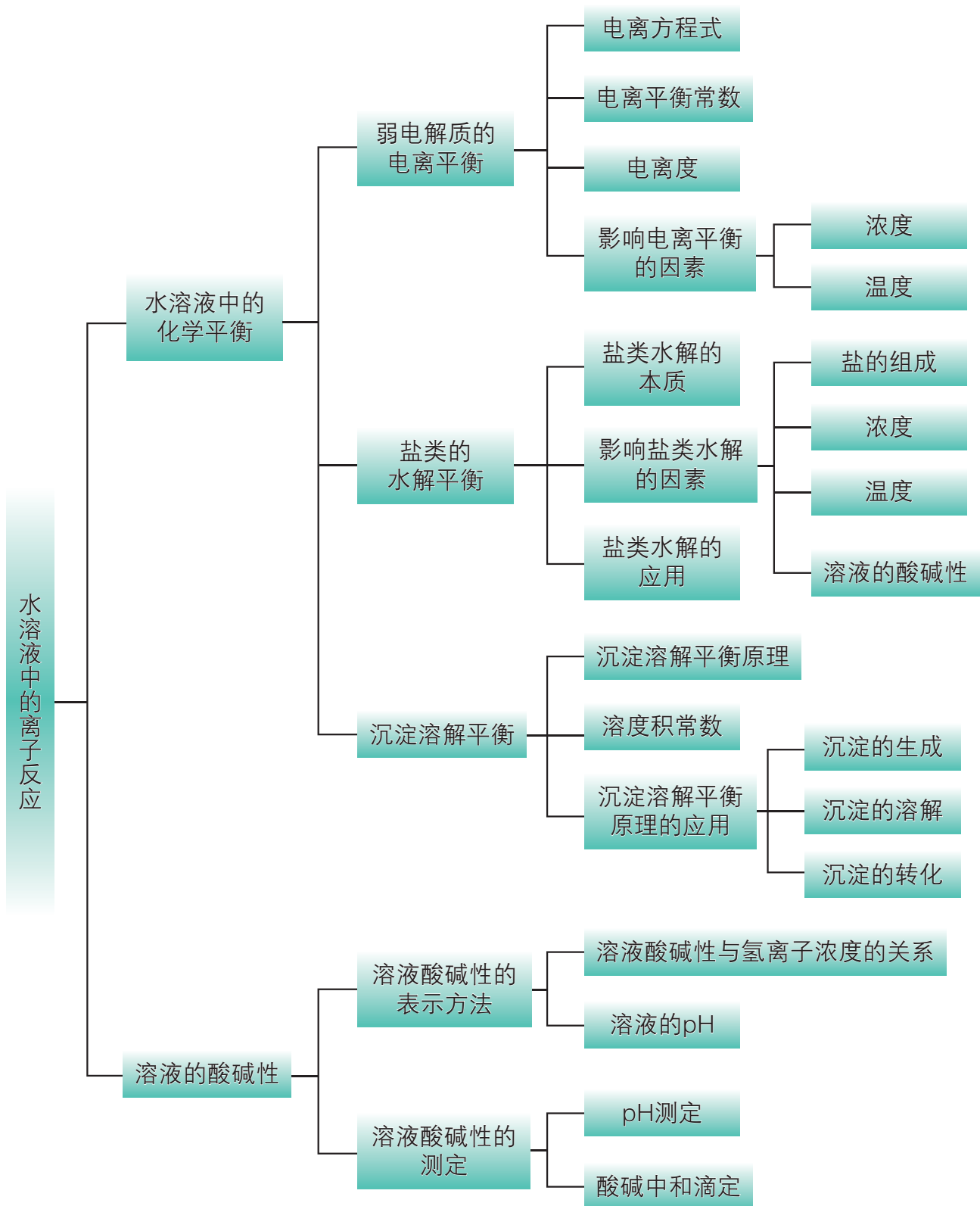
5. 根据教材中“生活向导”介绍的“龋齿与含氟牙膏”回答下列问题。

（1）当糖黏附在牙齿上之后，在酶的作用下产生了一种有机弱酸——乳酸（ CH_3CHCOOH ），而乳酸正是造成龋齿的主要原因。请从化学平衡移动的角度分析其中的原因。

（2）含氟牙膏的重要功能之一就是防止龋齿，请解释其原因，写出相关的离子方程式。



建构整合



回顾与总结

 请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- ✓ 强电解质和弱电解质的区别是什么？如何书写弱电解质的电离方程式？
- ✓ 什么是弱电解质的电离平衡？电离平衡具有哪些特征？
- ✓ 电离平衡常数的含义是什么？电离平衡常数如何表示？
- ✓ 如何根据电离平衡常数求算弱电解质的电离度？试举例说明。
- ✓ 影响弱电解质电离平衡移动的因素有哪些？它们是如何影响的？
- ✓ 水的电离平衡常数与离子积常数有何关系？为什么不用水的电离平衡常数表示离子积常数？
- ✓ 水的离子积常数是如何受温度影响而改变的？
- ✓ 有哪些测定溶液酸碱性的方法？它们的精确性如何？
- ✓ 测定溶液的pH有何实际应用？请举例说明。
- ✓ 酸碱中和滴定的原理是什么？中和滴定的主要步骤有哪些？
- ✓ 使用酸式滴定管和碱式滴定管时应注意哪些问题？应当如何选择指示剂？
- ✓ 盐溶液呈现出一定酸碱性的原因是什么？盐溶液的酸碱性有何规律可循？
- ✓ 盐类水解的本质是什么？影响盐类水解的因素有哪些？
- ✓ 盐类的水解在生产、生活中有何应用？请举例说明。
- ✓ 什么是沉淀溶解平衡？如何表示沉淀溶解平衡？
- ✓ 沉淀溶解平衡在生产、生活中有何应用？请举例说明。

综合评价

- 下列事实中，不能说明甲酸（ HCOOH ）是弱电解质的是（ ）
 - 用相同物质的量浓度的盐酸和甲酸溶液做导电性实验，甲酸溶液的灯光较暗
 - 甲酸是共价化合物
 - 用pH试纸测得 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCOONa 溶液的 $\text{pH}>7$
 - 常温下，新配制的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甲酸溶液的 pH 约为2.37
- 在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水中加入少量氯化铵晶体，则溶液的 pH （ ）
 - 变大
 - 变小
 - 不变
 - 无法确定
- 将 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ CH_3COOH 溶液加水稀释或加入少量 CH_3COONa 晶体时，都会引起的变化是（ ）
 - 溶液的 pH 增大
 - CH_3COOH 的电离度变大
 - 溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小
 - 溶液的导电能力减弱
- 对饱和 AgCl 溶液（有 AgCl 固体存在）进行下列操作，达到平衡后， $c(\text{Ag}^+)$ 和 $K_{\text{sp}}(\text{AgCl})$ 均保持不变的是（ ）
 - 适当升温
 - 加少量水稀释
 - 加入少量盐酸
 - 加入少量 AgNO_3 固体
- 若在空气中加热六水合氯化镁（ $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）固体，则生成碱式氯化镁 $[\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}]$ 或氧化镁（ MgO ），请写出相应的化学方程式：_____。
用电解法制取金属镁时，原料无水氯化镁是在干燥的 HCl 气流中加热 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 获得，其原因是_____。
- 用实验确定某酸 HA 是否为弱电解质，两位同学的方案如下：

甲：①称取一定质量的 HA ，配制 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液100 mL；②用pH计测出该溶液的 pH ，根据测定结果即可判断 HA 是否为弱电解质。

乙：①用已知物质的量浓度的 HA 溶液、盐酸分别配制 $\text{pH}=2$ 的两种酸溶液各100 mL；②分别取这两种溶液各10 mL，加水稀释为100 mL；③各取相同体积的两种稀释液于两支试管中，同时加入相同纯度的锌粒，根据观察到的实验现象即可判断 HA 是否为弱电解质。

（1）在两个方案的步骤①中，都要用到的定量仪器是_____。

(2) 甲方案中, 若测得溶液的pH____ (填“>”“<”或“=”) 1, 则可说明HA是弱电解质。

(3) 乙方案中, 能说明HA是弱电解质的现象是_____ (填字母序号)。

- a. 装盐酸的试管中放出 H_2 的速率较大
- b. 装HA溶液的试管中放出 H_2 的速率较大
- c. 两支试管中产生气体的速率一样大

(4) 请你对两种方案的可行性作出评价。

(5) 请你再设计一个合理而比较容易进行的实验方案 (药品可任取), 并作简明扼要的表述。

7. 通常 Al_2S_3 固体只能由硫粉和铝粉混合加热制得。将 Na_2S 溶液与 $AlCl_3$ 溶液混合, 没有 Al_2S_3 生成, 却有 $Al(OH)_3$ 沉淀析出, 同时释放出 H_2S 气体。请你写出有关反应的化学方程式, 并尝试从盐类水解角度解释上述实验事实。

8. 在农业生产中, 施加肥料促进农作物的生长十分必要。常见的肥料有氮肥、磷肥、钾肥等。并非所有的肥料都能任意混合施用, 例如铵态氮肥不能和草木灰 (主要成分是 K_2CO_3) 混合施用。请用盐类水解的原理分析其中的原因。

附录 I 中英文名词对照表

反应热	heat of reaction	3
焓变	enthalpy change	3
吸热反应	endothermic reaction	4
放热反应	exothermic reaction	4
热化学方程式	thermochemical equation	4
气体	gas	4
液体	liquid	4
固体	solid	4
水溶液	aqueous solution	4
盖斯定律	Hess's Law	9
原电池	primary battery	16
电解	electrolysis	23
电解池	electrolytic cell	23
化学腐蚀	chemical corrosion	30
电化学腐蚀	electrochemical corrosion	30
化学反应速率	chemical reaction rate	41
有效碰撞	effective collision	45
活化分子	activated molecule	45
活化能	activation energy	45
酶	enzyme	49
自发反应	spontaneous reaction	55
熵	entropy	56
化学平衡	chemical equilibrium	60
平衡常数	equilibrium constant	61
浓度商	concentration quotient	66
强电解质	strong electrolyte	82
弱电解质	weak electrolyte	82
电离平衡	ionization equilibrium	83
水的离子积常数	ion-product constant for water	88
酸碱中和滴定	acid-base titration	94
盐类的水解	hydrolysis of salts	103
沉淀溶解平衡	solubility equilibrium	111
溶度积	solubility product	112

附录 II 常见酸、碱和盐的溶解性表 (20 °C)

阴离子 阳离子	OH ⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻
H ⁺		溶、挥	溶、挥	溶	溶、挥
NH ₄ ⁺	溶、挥	溶	溶	溶	溶
K ⁺	溶	溶	溶	溶	溶
Na ⁺	溶	溶	溶	溶	溶
Ba ²⁺	溶	溶	溶	难	难
Ca ²⁺	微	溶	溶	微	难
Mg ²⁺	难	溶	溶	溶	微
Al ³⁺	难	溶	溶	溶	—
Mn ²⁺	难	溶	溶	溶	难
Zn ²⁺	难	溶	溶	溶	难
Fe ²⁺	难	溶	溶	溶	难
Fe ³⁺	难	溶	溶	溶	—
Cu ²⁺	难	溶	溶	溶	—
Ag ⁺	—	溶	难	微	难

说明：“溶”表示那种物质可溶于水，“难”表示难溶于水，“微”表示微溶于水，“挥”表示挥发性，“—”表示那种物质不存在或遇到水就分解了。

附录 III 弱电解质在水中的电离平衡常数 (25 °C)

弱电解质	电离平衡常数	弱电解质	电离平衡常数
HF	3.53×10^{-4}	H ₂ CO ₃	$K_{a1}=4.30 \times 10^{-7}$
CH ₃ COOH	1.76×10^{-5}		$K_{a2}=5.61 \times 10^{-11}$
HClO	2.95×10^{-8}	H ₂ SO ₃	$K_{a1}=1.54 \times 10^{-2}$
HIO ₃	1.69×10^{-1}		$K_{a2}=1.02 \times 10^{-7}$
HCN	4.93×10^{-10}	HSO ₄ ⁻	1.20×10^{-2}
H ₂ S	$K_{a1}=9.1 \times 10^{-8}$	NH ₃ ·H ₂ O	1.77×10^{-5}
	$K_{a2}=1.1 \times 10^{-12}$	H ₃ C ₆ H ₅ O ₇ (柠檬酸)	$K_{a1}=7.1 \times 10^{-4}$
H ₃ PO ₄	$K_{a1}=7.52 \times 10^{-3}$		$K_{a2}=1.68 \times 10^{-5}$
	$K_{a2}=6.23 \times 10^{-8}$		$K_{a3}=4.1 \times 10^{-7}$
	$K_{a3}=2.2 \times 10^{-13}$	HNO ₂	4.6×10^{-4}
H ₂ C ₂ O ₄ (草酸)	$K_{a1}=5.90 \times 10^{-2}$		
	$K_{a2}=6.40 \times 10^{-5}$		

附录IV 难溶电解质的溶度积常数 (25 °C)

名称	化学式	K_{sp}	名称	化学式	K_{sp}
氯化银	AgCl	1.77×10^{-10}	氢氧化亚铁	Fe(OH) ₂	4.87×10^{-17}
溴化银	AgBr	5.35×10^{-13}	氢氧化铁	Fe(OH) ₃	2.6×10^{-39}
碘化银	AgI	8.51×10^{-17}	硫化亚铁	FeS	1.59×10^{-19}
铬酸银	Ag ₂ CrO ₄	1.12×10^{-12}	氯化亚汞	Hg ₂ Cl ₂	1.45×10^{-18}
碳酸钡	BaCO ₃	2.58×10^{-9}	溴化亚汞	Hg ₂ Br ₂	6.41×10^{-23}
铬酸钡	BaCrO ₄	1.17×10^{-10}	碘化亚汞	Hg ₂ I ₂	5.33×10^{-29}
硫酸钡	BaSO ₄	1.07×10^{-10}	硫化汞(黑)	HgS	6.44×10^{-53}
碳酸钙	CaCO ₃	4.96×10^{-9}	碳酸镁	MgCO ₃	6.82×10^{-6}
草酸钙	CaC ₂ O ₄	2.34×10^{-9}	氢氧化镁	Mg(OH) ₂	5.61×10^{-12}
氟化钙	CaF ₂	1.46×10^{-10}	氢氧化锰	Mn(OH) ₂	2.06×10^{-13}
硫酸钙	CaSO ₄	7.10×10^{-5}	硫化锰	MnS	4.65×10^{-14}
硫化镉	CdS	1.40×10^{-29}	碳酸铅	PbCO ₃	1.46×10^{-13}
硫化铜	CuS	1.27×10^{-36}	铬酸铅	PbCrO ₄	1.77×10^{-14}
硫化亚铜	Cu ₂ S	2.26×10^{-48}	碘化铅	PbI ₂	8.49×10^{-9}
氯化亚铜	CuCl	1.72×10^{-7}	硫酸铅	PbSO ₄	1.82×10^{-8}
溴化亚铜	CuBr	6.27×10^{-9}	硫化铅	PbS	9.04×10^{-29}
碘化亚铜	CuI	1.27×10^{-12}	硫化锌	ZnS	2.93×10^{-25}



后 记



CHEMISTRY

2003年,教育部颁布了《普通高中化学课程标准(实验)》,确定了高中化学课程由必修、选修两大部分组成。其中,必修教材2册(化学1、化学2),选修教材6册(化学与生活、化学与技术、物质结构与性质、化学反应原理、有机化学基础、实验化学)。“苏教版”教材由高中化学课程标准研制组组长、华东师范大学博士生导师王祖浩教授任主编,以高中化学课程标准研制组多位核心成员为主体进行了设计和编写。教材在15年左右的使用、修改基础上不断完善,形成了自己的特色。

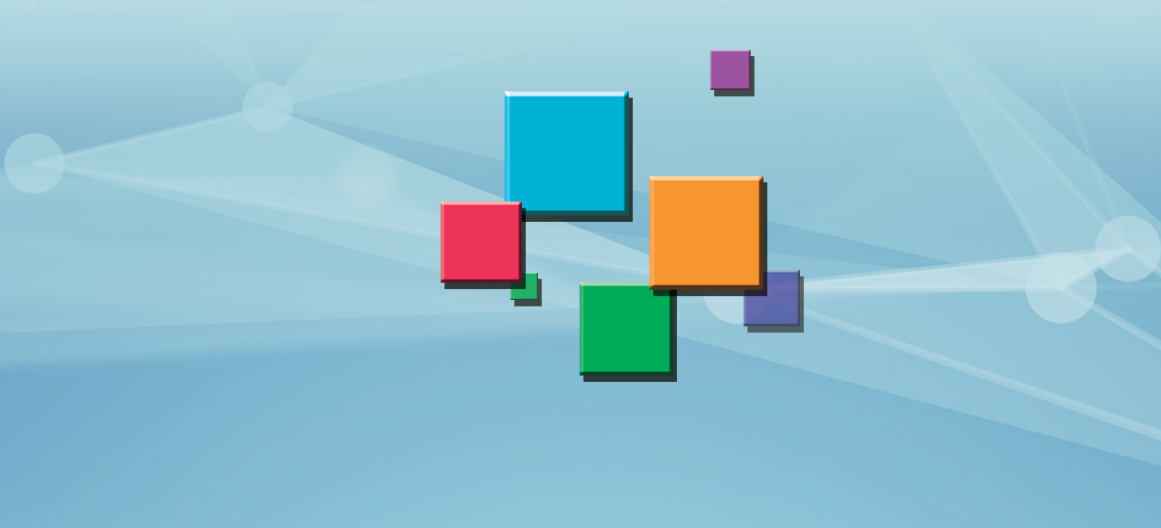
2017年教育部完成了对普通高中课程标准的修订,颁布《普通高中化学课程标准》(2017年版)。该标准弘扬立德树人,坚持继承发展,提出了化学学科核心素养,并将其贯通于高中化学课程之中。本套教材修订坚持思想性、时代性、科学性、实践性和继承性等原则,着力体现化学学科独特的育人价值。本编写组在依据课程标准修订教材的过程中,重点关注化学学科核心素养在教材中的具体落实,重建化学教材的内容结构,力求反映化学课程学习对学生未来发展的重要价值。本套修订教材于2019年经国家教材委员会审查通过。

《化学反应原理》的编写着眼于进一步提高学生的化学学科核心素养,从学生未来发展的需要出发建构化学核心概念和基本原理,帮助学生更多地了解化学学科在推进社会文明的过程中所发挥的重要作用,切实感受化学对人类生活的影响,学会运用定性、定量的方法探索化学反应的规律。作者在教材中创设了一系列有助于学生学习方式转变的教学情境,为学生更多地体验科学探究过程,形成科学的态度和价值观提供了新的平台。本册教材由王祖浩教授任主编,吴星教授、马宏佳教授任副主编。参与编写、修改的有王祖浩、吴星、马宏佳、王云生、张天若、史定海、曹坤、陈新华、迟少辉等老师。全书由王祖浩教授、吴星教授定稿。

本教材编写和修订一直得到教育部教材局、基础教育课程教材发展中心的关心和支持,得到国内化学界和化学教育界刘知新教授、严宣申教授等著名老一辈专家的指导。原版作者早年付出了辛勤劳动,长期使用本教材的中学化学教师、教研员提出了不少建设性的意见,教材试教和协助拍摄单位给予了大力支持,华东师范大学为教材编写和修订提供了良好的条件,江苏凤凰教育出版社责任编辑李婷婷、丁金芳和美术编辑张金凤、王怡等同志为教材的高质量出版付出了辛劳,姚建军、唐敏、潘则南、张清、李玉玺、陈诚等老师在本册教材编写、修订过程中给予了具体的帮助,我们在此一并表示由衷的感谢。

苏教版高中化学教材编写组

2021年3月



绿色印刷产品

审批号:苏费核(2021年)0245号

举报电话:12315

ISBN 978-7-5499-9275-1



9 787549 992751 >

定价:10.29元