

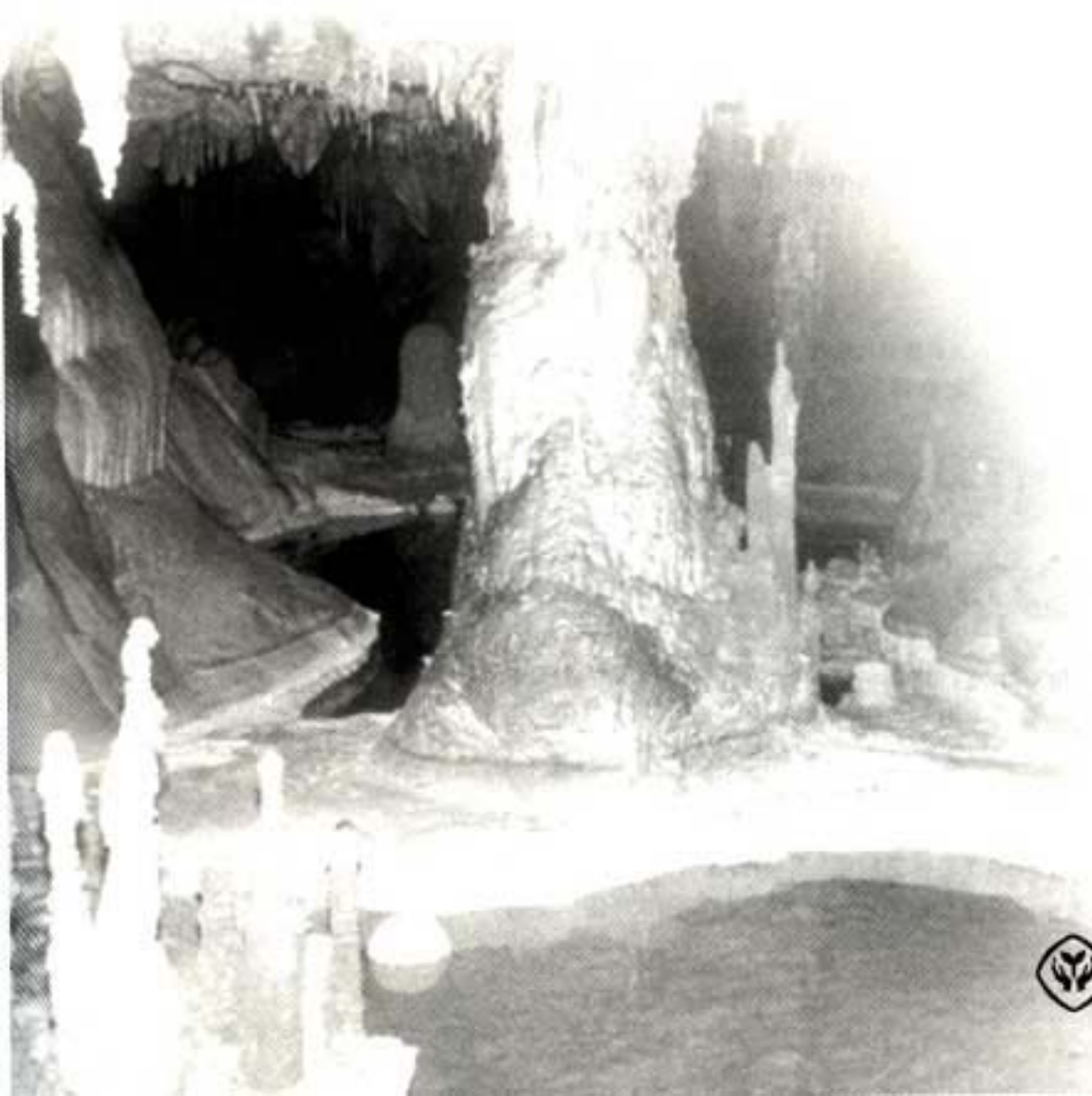
普通高中课程标准实验教科书

化学

选修4

化学反应原理

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



人民教育出版社

目 录

绪言	1
第一章 化学反应与能量	1
第一节 化学反应与能量的变化	2
第二节 燃烧热 能源	6
第三节 化学反应热的计算	10
归纳与整理	15
第二章 化学反应速率和化学平衡	16
第一节 化学反应速率	17
第二节 影响化学反应速率的因素	20
第三节 化学平衡	25
第四节 化学反应进行的方向	31
归纳与整理	37
第三章 水溶液中的离子平衡	39
第一节 弱电解质的电离	40
第二节 水的电离和溶液的酸碱性	45
第三节 盐类的水解	53
第四节 难溶电解质的溶解平衡	59
归纳与整理	67
第四章 电化学基础	69
第一节 原电池	70
第二节 化学电源	73
第三节 电解池	79
第四节 金属的电化学腐蚀与防护	81
归纳与整理	89
附录 部分酸、碱和盐的溶解性表(20 ℃)	91

绪 言

我们已经学过很多化学反应，也做过不少化学实验，对于什么是物质和物质的化学变化有了基本的认识。化学反应中涉及的物质，通常是组成和结构一定的纯净物(单质或化合物)，而化学变化则意味着物质的组成和结构发生变化，也就是说变成了新的物质。

不知大家是否想过这样一个问题，如果把两种或多种本来应当发生化学反应的物质放在一起(如氢气和氧气混合)，它们并不一定会发生反应，有时能够持续长时间稳定地共同存在(如氢气和氧气的混合物放在洁净的容器中，在室温条件下，可以存放数百年)，以至于我们常常要用加热或提高反应物浓度等方法来促进反应的发生。这种现象很普遍吗？是的，非常普遍。大量能够与氧发生反应的物质(如木材、棉布、纸张、塑料，还有钢铁、铝材，等等)在大气中的稳定存在和能够安全地长期使用，都是有利的例证。而其中易燃物的着火(有时可以演变成为火灾)和我们记忆犹新的铁丝在纯氧中的燃烧实验，说明这些体系所表现出来的稳定不是绝对的，而是有条件的。有的反应可以瞬时完成，有的即使采用了加热、加催化剂等方法仍然极其缓慢。有的反应物在反应中可以完全转变为产物，有的却难以跨越某个限度(如氮气和氢气合成氨的反应)。物质的这种“化学性质”乍看起来，好像十分复杂，难以把握，而实际上是有规律可循的。这正是化学的精髓所在，也是化学的魅力所在。

本书所讨论的是最基本的化学反应原理，包括反应速率、反应方向及限度等问题。还将从理论的高度来认识酸、碱和盐的本质及其在溶液中的反应。对于大家已经熟知的化学反应与能量的关系，将以反应热与反应物的物质的量之间的定量关系为主。以化学能和电能的相互转化为基础的电化学过程和装置，如电池、电冶金和金属腐蚀等，是富有时代气息和应用广泛的一个领域。作为化学原理应用于实际的每个事例，都是那样的有趣和富有启发性。书中的一些实验、活动建议，对于大家来说显然是不够的。如果你们能够经常注意观察在自己周围发生的化学现象，思考和设法进行模拟或实验，大自然将成为

无所不在的大课堂。

在学习上面所提到的一些化学反应原理之前，我们先来介绍几个经过简化的概念模型。合理简化的概念模型，是学习和研究化学反应原理的基础。有了这些基础，就可以初步掌握探究化学反应的基本方法和思路。对于酸、碱、盐在水溶液中的反应，可以在认识上实现由现象到本质的飞跃。如果有兴趣继续在这个领域探索，就会发现，那些复杂的用来表述化学反应过程的数学模型，其基础仍然是这里介绍的概念模型，只不过后者更为精确、更为细致罢了。

简化后的有效碰撞模型 气体是人们所熟悉的，气体分子之间通常存在着比气体分子本身的体积要大得多的空间。因此，在常温常压下，可以认为气体分子的运动是自由的，因而，它们之间的碰撞可以视为是随机的。在这样的前提下，我们所要考虑的影响因素比较少，概念模型最重要的内涵也更加突出，更容易掌握。

如果在一个洁净的容器中，混有物质的量比率为 2 : 1 的氢气和氧气。根据计算，在常温、常压下，每个氢分子和氧分子自身或它们之间每秒钟平均碰撞 2.355×10^{10} 次，如果每一次碰撞都能够引发反应，那么整个容器中的氢气和氧气将在极短的时间内全部变成水。把这个结论推广到其他反应体系，包括气体和液体、固体，液体和液体、固体，甚至固体和固体等体系，虽然它们之间在碰撞频率方面有所不同，但是结论都是一致的，那就是这些反应都将在瞬间完成，快到即使用现在已有的最先进的时间分辨技术(可以短至 10^{-15} s)也无法跟踪的地步。如果是这样，整个物质世界都会迅速地改变着，那将会是一种什么样的景象？即使用“洞中方一日，世上已千年”来形容，也会感到太慢了。可是现实的世界并不是这样，因此，我们只能得出这样的结论：并不是所有的碰撞都是有效的。于是有了“有效碰撞”的概念。所以，反应物之间如果发生反应，首先要满足反应物分子之间能够发生碰撞的前提，它们不能够分隔在两个容器之中。但是，这只是发生化学反应的必要条件。

有效碰撞 effective collision

活化分子 activated
molecule

活化能 activation energy

反应热 heat of reaction

活化分子和活化能 根据我们对于分子的认识，不难想到，一种分子要转变为另一种分子，首先应当破坏或者减弱分子内原子之间的化学键。而且也已经知道，原子之间在形成化学键时要放出能量，所以分子的能量通常比组成它的原子的能

量之和要低，或者说分子比较稳定。因此，有效碰撞应当是那些本身具有较高能量(可以通过吸收外界提供的能量，或者分子之间在碰撞时能量的不均衡交换而产生)的分子之间的碰撞^①。有效碰撞可以认为是发生化学反应的充分条件。

为了把“有效碰撞”概念具体化，人们把能够发生有效碰撞的分子叫做活化分子，同时把活化分子所多出的那部分能量称作活化能。图1上的 E_1 是反应的活化能， E_2 是活化分子变成生成物分子放出的能量，能量差 $E_2 - E_1$ 是反应热。从这个图式中可以看出，活化能的大小虽然意味着一般分子成为活化分子的难易，但是却对这个化学反应前后的能量变化并不产生任何影响。就像一个人在办公司时，通常先要从银行贷款，公司启动后，还了贷款(假设不计贷款利息)，公司的赢利或亏损通常只表现为收入与支出之差一样。

也许有同学会问，有没有活化能为0的化学反应？乍一看来，这个问题与上面介绍过的有效碰撞理论是矛盾的。但是实验事实告诉我们，这种反应是存在的。我们很熟悉的离子反应就是一个例证： H^+ 和 OH^- 、 Ag^+ 和 Cl^- 在水溶液中混合时，反应几乎都是在瞬间内完成的。应当认为它们不需要活化能来推动它们之间的反应。还有一个人们不太熟悉的例子，那就是距离地面约50~85 km的大气层，平均温度只有-50℃，但是存在于其中的大量自由原子之间的反应，却不需要活化能的推动。善于思考和分析问题的同学可能已经发现，上面讲的这两类反应不需要活化能的原因，是因为它们在反应之前已经成为自由的离子或原子，不再需要用来破坏或减弱化学键以便启动化学反应的“活化能”的缘故。有趣的是，这从另一个侧面证实了有效碰撞理论模型的合理性。

化学反应的活化能可以用实验方法测定，它对于人们了解化学反应速率和影响化学反应速率的因素很有帮助。遗憾的是，到目前为止，人们还没有完全掌握计算或推测化学反应活化能的理论方法。这个工作可能要留给今后的化学家们去完成了。

催化剂 催化剂的研究是化学反应原理中的一个重要领域。就近年来化学工业过程与技术的发展趋势而言，催化剂往往成为技术改造和更新的关键。人们对催化作用已经研究多年，发现和发明了很多种对某些化学过程极为有效的催化剂，对催化剂的制备、筛选和应用都已取得不少成功的经验(近年

① 更加细致的理论模型，还要求考虑互相碰撞的分子之间的相对取向和由作用物变成产物过程中起重要作用的那些中间状态。

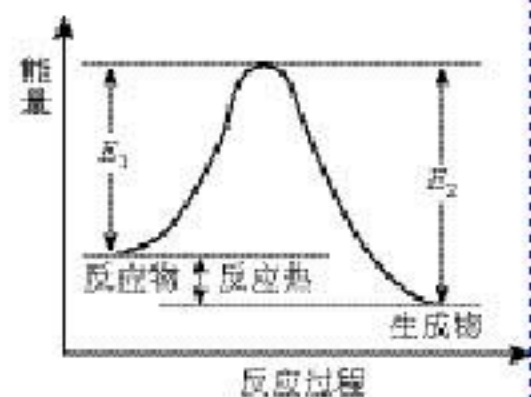


图1 化学反应体系中反应物、产物的能量和活化能的关系

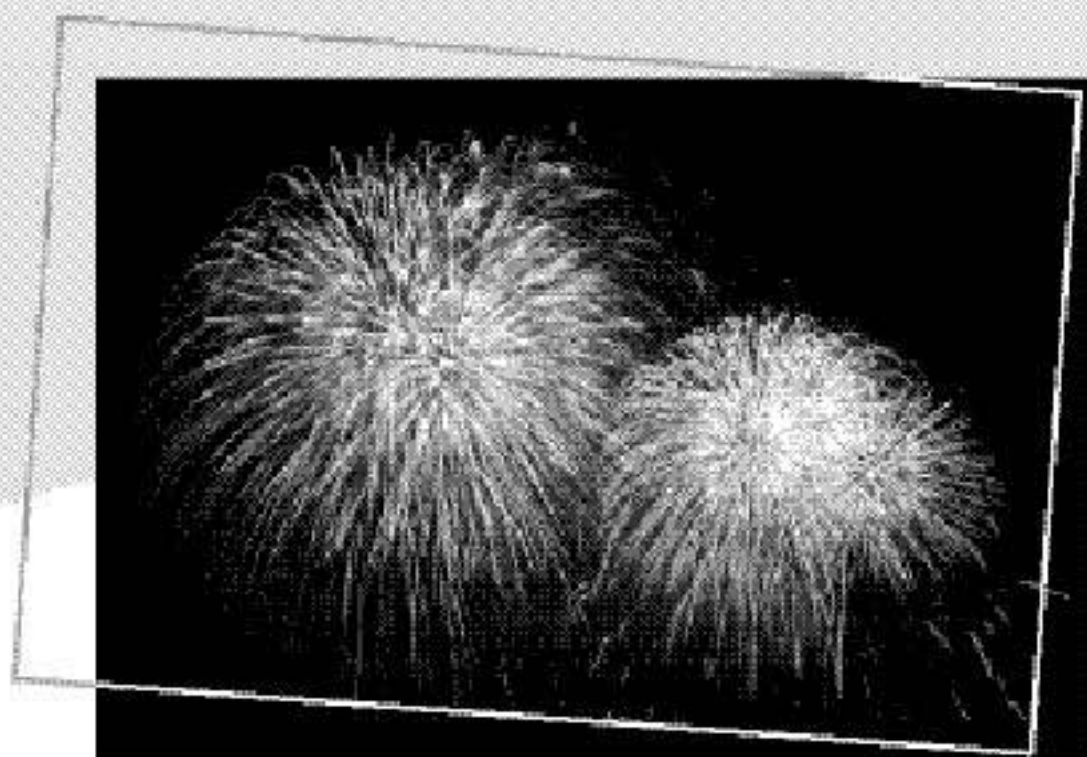
催化剂 catalyst

酶 enzyme

来，在有机合成和化工生产中还引入了生物催化剂)。神秘而有趣的催化作用和它所带给化学工业的巨大经济效益，使得人们对于催化剂和催化作用的研究热情一直是有增无减。做过 MnO_2 对 H_2O_2 催化分解实验和知道酶对生命过程的催化作用的同学，应当会认同科学家们的这种热情。

第一章

化学反应与能量



烟火

化学反应过程中，不仅有物质的变化，还有能量的变化，这种能量变化常以热能、电能、光能等形式表现出来。当能量变化以热的形式表现时，我们把反应分为放热反应和吸热反应。大家比较熟悉放热反应，可以举出很多实际的例子来，如燃料的燃烧反应，酸碱中和反应，等等。我们接触过的吸热反应其实也不少，但是由于吸热过程往往不很直观，可能会使你一时举不出很多实例来。实际上，许多金属氧化物的还原反应（如用氢气还原三氧化钨来制取钨）和许多分解反应（如从石灰石烧制石灰）都是吸热反应，只是因为有时放热反应也要先加热才能发生，而吸热过程又无法直接观察到，再加上我们当时在实验中的主要注意力放在反应产物上，所以常常忽略了与反应伴生的吸热过程。

既然化学反应过程中同时存在着物质和能量的变化，而且我们也已经知道质量守恒和能量守恒是两条基本定律，那么它们在化学反应体系及其变化中是如何体现的呢？质量和能量虽然属于两个不同的范畴，但是它们是密切相关的。因为在化学反应中，能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，二者密不可分，但以物质为主。能量的多少则以反应物和产物的质量为基础。这是我们学习化学反应与能量这一章时必须把握住的一个基本思想。至今我们还没有观察到由能量直接转变为物质的事例，给我们留下的仍然是一些有趣的悬念。

① 化学实验和化工生产中，通常遇到的反应是在敞口容器中进行的，反应系统的压力与外界压力(大气压)相等，也就是说，反应是在恒压条件下进行的，此时反应的热效应就是焓变。

一、反应热 焓变

化学反应过程中所释放或吸收的能量，都可以热量(或换算成相应的热量)来表述，叫做反应热，又称为“焓变”①，符号用 ΔH 表示，单位常采用 kJ/mol (或 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。许多化学反应的反应热可以通过实验直接测量。

化学反应过程中为什么会有能量变化？我们可以从微观角度来讨论这个问题。

实验测得 1 mol H_2 与 1 mol Cl_2 反应生成 2 mol HCl 时放出 184.6 kJ 的热量，这是该反应的反应热。任何化学反应都有反应热，这是由于在化学反应过程中，当反应物分子间的化学键断裂时，需要克服原子间的相互作用，这需要吸收能量；当原子重新结合成生成物分子，即新化学键形成时，又要释放能量。就上述反应来说，当 1 mol H_2 与 1 mol Cl_2 在一定条件下反应生成 2 mol HCl 时， 1 mol H_2 分子中的化学键断裂时需要吸收 436 kJ 的能量， 1 mol Cl_2 分子中的化学键断裂时需要吸收 243 kJ 的能量，而 2 mol HCl 分子中的化学键形成时要释放 $431 \text{ kJ/mol} \times 2 \text{ mol} = 862 \text{ kJ}$ 的能量，如图 1-1 所示。

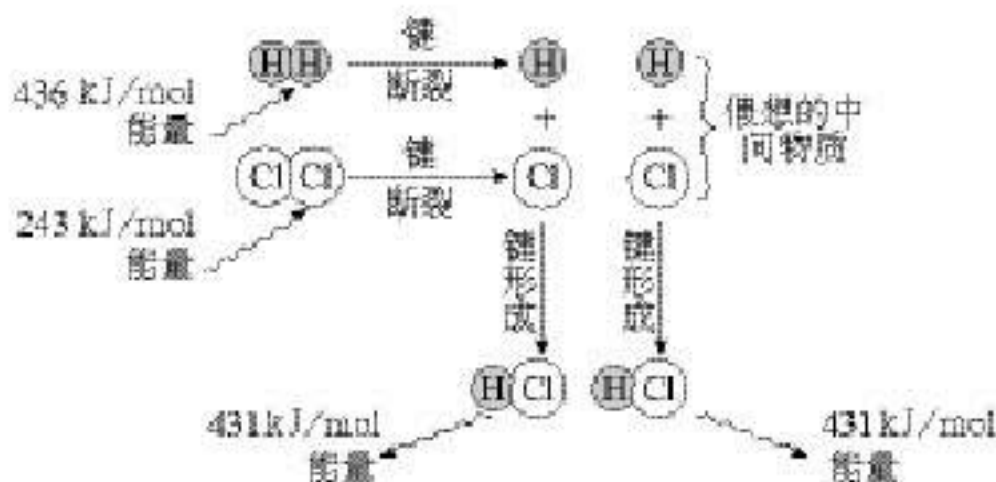


图 1-1 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 反应的能量变化示意图

$\text{H}_2(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{HCl}(\text{g})$ 的反应热，应等于生成物分子形成时所释放的总能量(862 kJ/mol)与反应物分子断裂时所吸收的总能量(679 kJ/mol)的差，即放出 183 kJ/mol 的能量。显然，分析结果与实验测得的该反应的反应热(184.6 kJ/mol)

很接近(一般用实验数据来表示反应热)。

这说明该反应完成时,生成物释放的总能量比反应物吸收的总能量大,这是放热反应。对于放热反应,由于反应后放出热量(释放给环境)而使反应体系的能量降低。因此,规定放热反应的 ΔH 为“-”,即上述反应的反应热为:

$$\Delta H = -184.6 \text{ kJ/mol}$$

反之,对于吸热反应,由于反应通过加热、光照等吸收能量(能量来自环境),而使反应体系的能量升高。因此,规定吸热反应的 ΔH 为“+”。例如,1 mol C 与 1 mol 水蒸气起反应,生成 1 mol CO 和 1 mol H_2 ,需要吸收 131.5 kJ 的热量,即该反应的反应热为:

$$\Delta H = +131.5 \text{ kJ/mol}$$

综上所述,

当 ΔH 为“-”或 $\Delta H < 0$ 时,为放热反应;

当 ΔH 为“+”或 $\Delta H > 0$ 时,为吸热反应。

化学变化过程中的能量变化如图 1-2 所示。

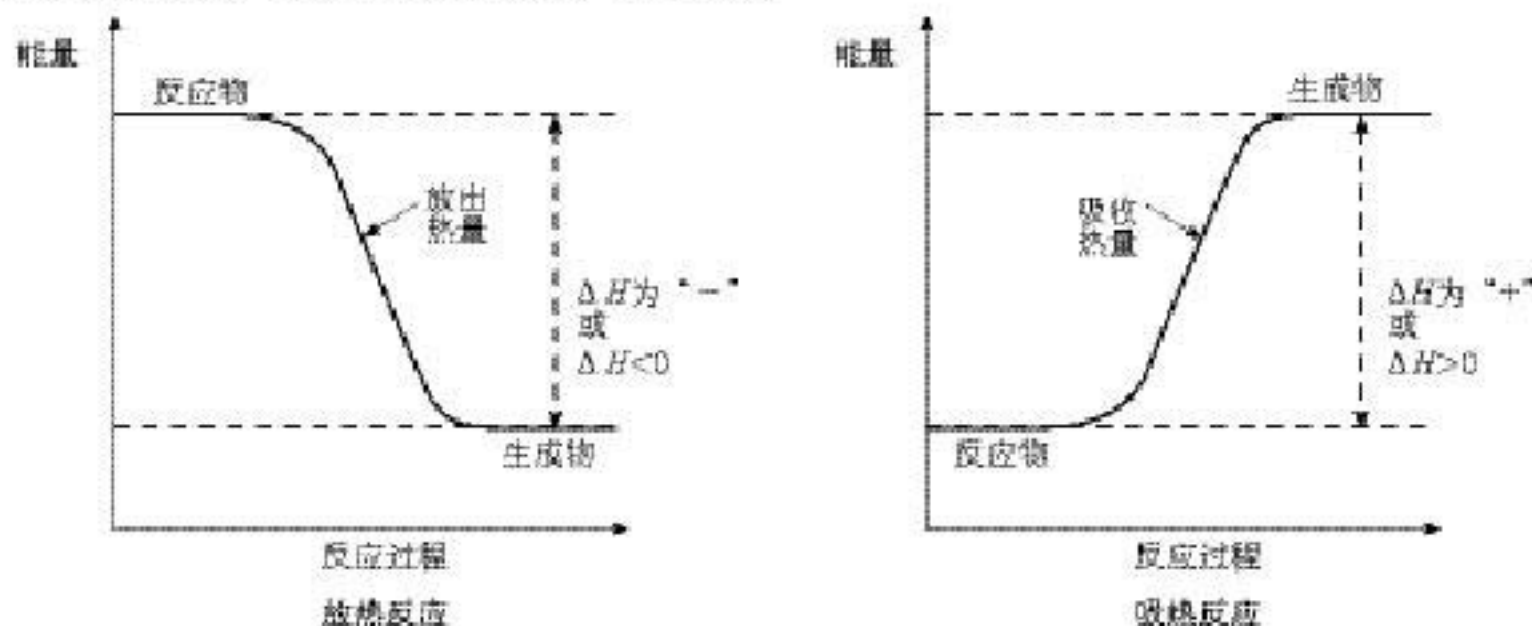
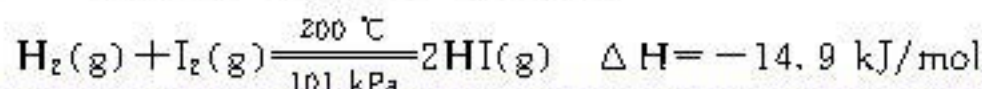


图 1-2 化学反应过程中的能量变化

二、热化学方程式

能够表示化学反应热效应的化学方程式应该怎样书写?我们可以从下面几个例子的讨论中自己得出结论。

【例 1】 在 200 $^{\circ}\text{C}$ 、101 kPa 时,1 mol H_2 与碘蒸气作用生成 HI 的反应,科学文献上表示为:



资料

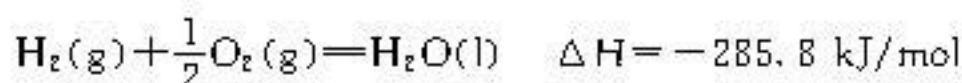
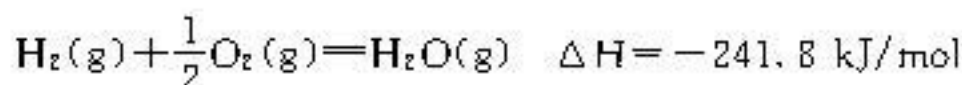
体系与环境

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。例如,研究物质在水溶液中的反应,溶液就是体系,而盛溶液的烧杯和溶液上面的空气等便是环境。

① 对于 25 ℃、101 kPa 时进行的反应，可以不注明。

细心的同学会发现，这个化学方程式和我们以前熟悉的化学方程式有些不同。首先，指明了反应时的温度和压强^①；其次，方程式中所有的反应物和产物都用括号注明了它们在反应时的状态。这样做的理由从例 2 的讨论中就可以知道。

【例 2】 在 25 ℃、101 kPa 时，有两个由 H₂ 和 O₂ 化合生成 1 mol H₂O 的反应，一个生成气态水，一个生成液态水，其化学方程式可表示为：

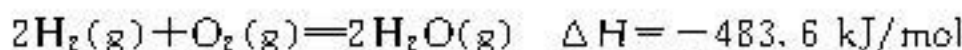


二者的产物同样是 1 mol H₂O，而释放出的能量却不同。这是由于液态水蒸发为气态水时要吸收能量。



现在，你应理解在热化学方程式中对参加反应的物质都要注明状态的原因了。

你是否注意到上述化学方程式中有一种以前没有出现过的写法，就是在化学方程式中出现非整数的化学计量数。如果说 1 个 H₂ 分子与半个 O₂ 分子反应生成 1 个 H₂O 分子，是难以理解的。但在学习了物质的量的概念之后，把上述反应看成是 1 mol H₂ 分子与 $\frac{1}{2}$ mol O₂ 分子反应生成 1 mol H₂O 分子，却是合理的，而且对于表述反应的热效应也是有意义的。例如，上述反应的方程式写成：



即参加反应的物质化学计量数增大 1 倍，则反应热的值 ΔH 也增大 1 倍。

上述能表示参加反应物质的量和反应热的关系的化学方程式，叫做热化学方程式。正确地书写热化学方程式对于计算化学反应热有重要意义。

思考与交流

热化学方程式与普通化学方程式有什么区别？正确书写热化学方程式应当注意哪几点？

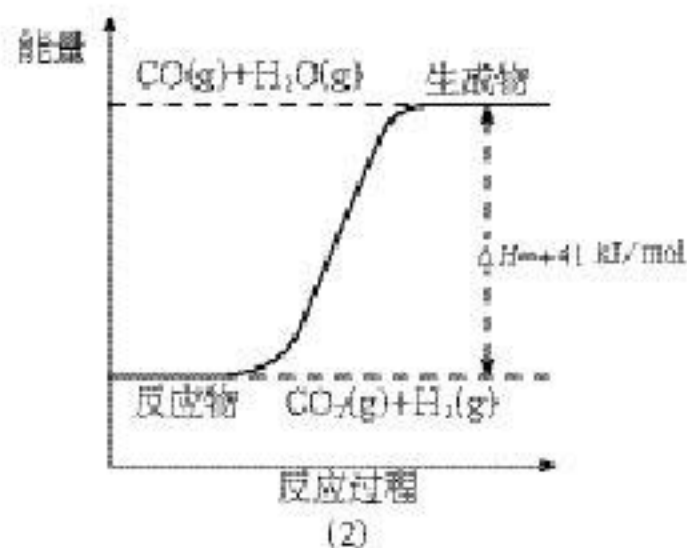
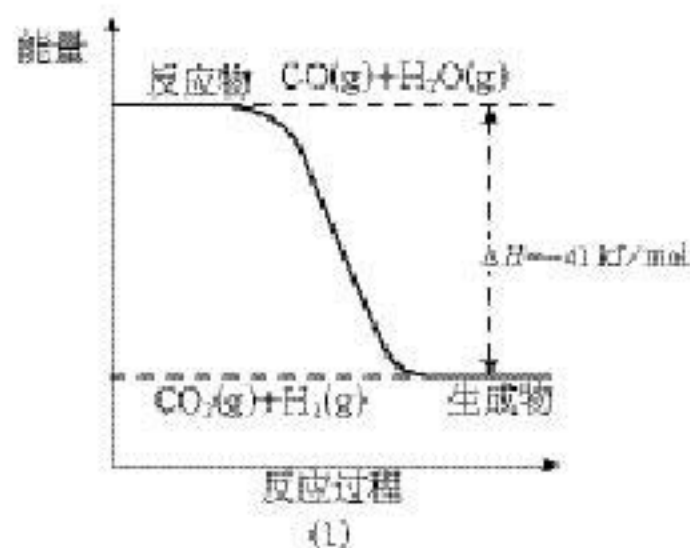
请将你的结论与本章的“归纳与整理”比较，比较的结果可以作为你對自己学习与归纳能力的一次测试。

热化学方程式

thermochemical equation



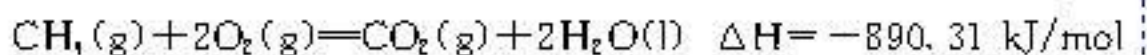
1. 举例说明什么叫反应热，它的符号和单位是什么？
2. 用物质结构的知识说明为什么有的反应吸热，有的反应放热。
3. 依据事实，写出下列反应的热化学方程式。
 - (1) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{H}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{NH}_3(\text{g})$ ，放出 92.2 kJ 热量。
 - (2) 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ ，吸收 68 kJ 热量。
 - (3) 1 mol $\text{Cu}(\text{s})$ 与适量 $\text{O}_2(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{CuO}(\text{s})$ ，放出 157 kJ 热量。
 - (4) 1 mol $\text{C}(\text{s})$ 与适量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 起反应，生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收 131.3 kJ 热量。
 - (5) 卫星发射时可用肼(N_2H_4)作燃料，1 mol $\text{N}_2\text{H}_4(\text{l})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧，生成 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 622 kJ 热量。
 - (6) 汽油的重要成分是辛烷(C_8H_{18})，1 mol $\text{C}_8\text{H}_{18}(\text{l})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中燃烧，生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 5 518 kJ 热量。
4. 根据下列图式，写出反应的热化学方程式。



一、燃烧热

由于反应的情况不同，反应热可分为多种，例如燃烧热、中和热、溶解热等，其中以跟燃料品质相关的燃烧热实际应用较广。

25 ℃、101 kPa 时，1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的化合物时所放出的热量，叫做该物质的燃烧热，单位为 kJ/mol。燃烧热通常可利用仪器由实验测得。例如，实验测得在 25 ℃、101 kPa 时，1 mol CH₄ 完全燃烧放出 890.31 kJ 的热量，就是 CH₄ 的燃烧热。



在上述反应中，既然反应产物 CO₂ 和 H₂O 是经过完全燃烧而生成稳定的化合物，这就意味着它们不能再燃烧了。

表 1-1 一些物质的燃烧热^①

名 称	化学式	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	名 称	化学式	$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
石墨	C(s)	-393.5	乙烷	C ₂ H ₆ (g)	-1 559.8
金刚石	C(s)	-395.0	乙烯	C ₂ H ₄ (g)	-1 411.0
氢气	H ₂ (g)	-285.8	乙炔	C ₂ H ₂ (g)	-1 299.6
一氧化碳	CO(g)	-283.0	乙醇	C ₂ H ₅ OH(l)	-1 366.8
甲烷	CH ₄ (g)	-890.31	丙烷	C ₃ H ₈ (g)	-2 219.9
甲醇	CH ₃ OH(l)	-726.51	苯	C ₆ H ₆ (l)	-3 267.5

思考与交流

应根据什么标准来选择燃料？举例说明。

提示：可从物质的燃烧热、燃料的储量、开采、运输、储存的条件、价格、对生态环境的影响等各方面综合考虑。

燃烧热 heat of combustion

① 表上所列数据均为 25 ℃、101 kPa 时物质的燃烧热，此时生成物中的水都是液态。

二、能源

能源就是能提供能量的自然资源，它包括化石燃料(煤、石油、天然气)、阳光、风力、流水、潮汐以及柴草等。能源是国民经济和社会发展的物质基础，它的开发和利用情况，可以用来衡量一个国家或地区的经济发展和科学技术水平。

我国目前使用的主要能源是化石燃料，它们的蕴藏量有限，而且不能再生，最终将会枯竭。解决的办法是开源节流，即开发新的能源和节约现有的能源，提高能源的利用率。

● 资 料

我国能源状况

能源种类	我国目前已探明的储量	在世界所占地位
煤	1 100 亿吨	世界人均值的 1/2
石油	32.6 亿吨	世界人均值的 1/10
铀	仅够 4 000 万千瓦核电站运行 30 年	
水能	3.7 亿千瓦(年发电量 19 000 亿度)	世界首位，但人均值不高

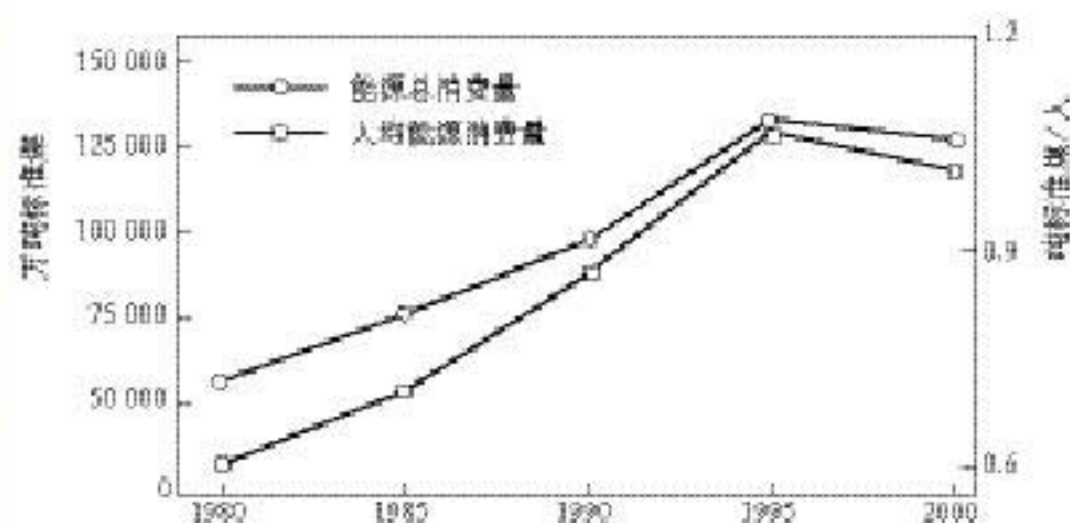


图 1-3 近年来我国能源总消费量与人均能源消费量

我国能源利用率

基于我国目前的技术水平和管理水平,能源从开采、运输、加工到终端的利用效率都很低,浪费很大。据统计,开采效率为32%,加工运输效率为70%,终端利用率为41%,总效率为9%,即有91%的能源未被有效利用。工业生产的主要产品能量单耗比先进水平高30%~80%,能源利用效率远低于发达国家水平。

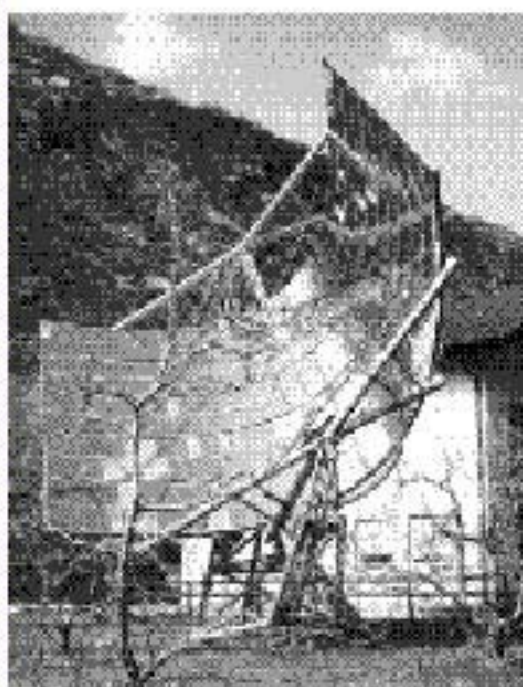


图 1-4 追日型太阳能集热器



图 1-5 使用太阳能电池的计算器

加强科技投入,提高管理水平,改善开采、运输、加工等各个环节,科学地控制燃烧反应,使燃料充分燃烧,提高能源的使用效率,是节约能源的重要措施。因此,提高燃料的利用率已成为国际能源研究的热点课题。

为了应对能源危机,满足不断增大的能源需求,当今国际能源研究的另一热点就是寻找新的能源。现正探索的新能源有太阳能、氢能、风能、地热能、海洋能和生物质能等。它们资源丰富,可以再生,没有污染或很少污染,很可能成为未来的主要能源。

科学视野

太阳能 太阳能能量巨大,取之不尽,用之不竭,而且清洁、无污染,不需要开采、运输。但它的缺点是能量密度低[在北京夏季中午仅为 $0.946 \text{ W}/(\text{cm}^2 \cdot \text{min})$],需要面积很大的收集和转换装置,造成成本偏高。另外,它的稳定性也差,受季节、气候、纬度、海拔的影响。

太阳能的利用,一般是把太阳辐射能先转化成热能、电能或化学能,再加以利用。

氢能 氢能的优点是燃烧热值高,资源丰富(它的主要来源是水,地球上水量丰富,并且氢燃烧后又生成水,可以反复使用),无毒、无污染。缺点是储存、运输困难。目前以水为原料获得廉价、丰富的氢能的技术还有待突破。

氢已用作火箭和燃料电池的燃料。

地热能 世界上地热能蕴藏丰富,相当于煤储量的1.7亿倍。现在许多国家都在进行地热勘探,发现和打出了地热泉和地热井7 300多处。地热已被用于采暖、育种、温室、发电等方面。

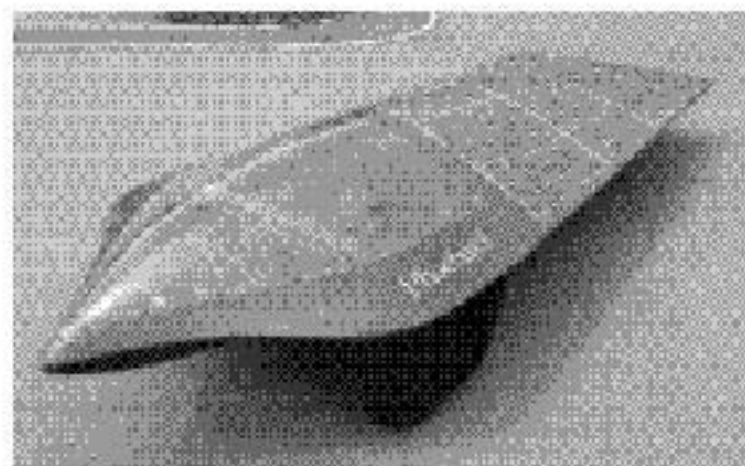


图 1-6 使用太阳能电池的汽车

风能 风能是太阳能的一种转换形式，地球接受到的太阳辐射能约有 20% 被转换成风能。风能能量巨大，地球一年可利用的风能相当于 $5 \times 10^{11} \text{ kW} \cdot \text{h}$ 电能，是目前全世界能量消耗的 30 倍。但风能具有不稳定性，受地区、季节、气候影响甚大。



图 1-7 风能发电

实践活动

查阅有关资料说明能源是人类生存和发展的重要基础，化学在解决能源危机中起着重要的作用。以小论文的形式在班上交流。

提示：可从以下几方面去查阅资料：

1. 国民生产总值与能源消耗量的关系；
2. 人民的衣、食、住、行，文化娱乐对能源的需求；
3. 国防对能源的需求；
4. 在节约现有能源和开发新能源中，化学所起的作用。



1. 燃烧热数据对生产、生活有什么实际意义？
2. 石油资源总有一天会枯竭，现在就应该寻求应对措施。目前已使用甲醇、乙醇作为汽油的代用品，这样做的好处是什么？
3. 用氢气作燃料有什么优点？在当今的技术条件下有什么问题？它的发展前景如何？
4. 科学家发现海底存在大量水合甲烷，请你谈谈甲烷燃料开发的前景。
5. 下表列出了生产 1 t 工业原材料的平均能耗：

原材料	能耗 / (kJ · t ⁻¹)	原材料	能耗 / (kJ · t ⁻¹)
铝	2.5×10^8	铁和钢	4.7×10^7
某种塑料	5.4×10^7	铜	4.32×10^7
锌	5.0×10^7	水泥	7.25×10^6
铅	5.0×10^7		

请画出一张柱状图来形象地表述这些数据，并提出合理利用资源、能源的设想。

6. 私人汽车与公交车相比，前者的耗油量和排出的污染物均大约是后者的 $\frac{1}{5}$ ，而后者载运的乘客量平均为 50 人，前者平均为 2 人。请根据以上数据对这两种交通工具做出评价。

在化学科学研究中，常常需要通过实验测定物质在发生化学反应时的反应热。但是某些反应的反应热，由于种种原因不能直接测得，只能通过化学计算的方式间接地获得。在生产中对于燃料的燃烧、反应条件的控制以及“废热”的利用，也需要进行反应热的计算。为了方便反应热的计算，我们先来学习盖斯定律。

盖斯定律 Hess's law

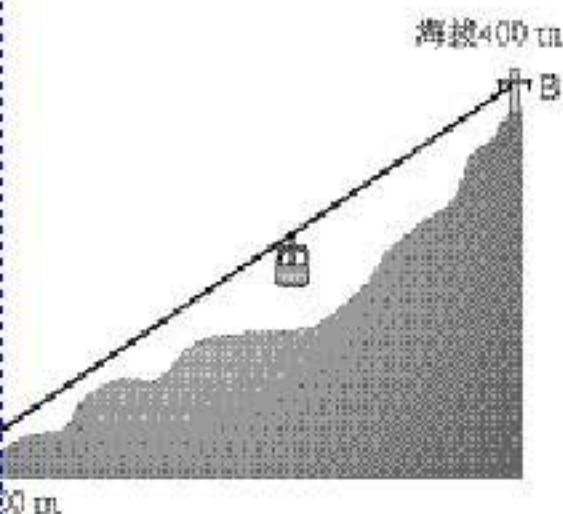


图 1-8 山的高度与上山的途径无关

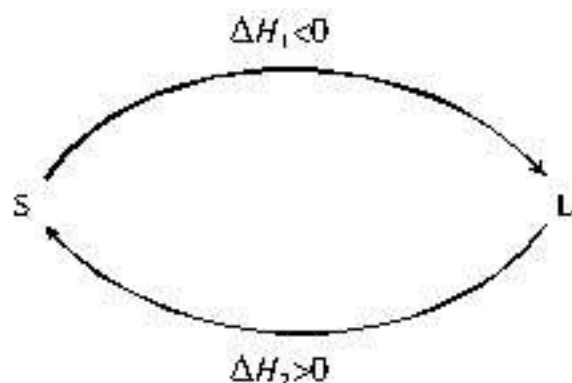
一、盖斯定律

1840 年，瑞士化学家盖斯(G. H. Hess, 1802—1850)通过大量实验证明，不管化学反应是一步完成或分几步完成，其反应热是相同的。换句话说，化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关，而与反应的途径无关。这就是盖斯定律。

为了帮助理解盖斯定律，可以登山为例。如图 1-8 所示，某人要从山下 A 点到达山顶 B 点，他从 A 点出发，无论是翻山越岭攀登而上，还是坐缆车直奔山顶，当他最终到达 B 点时，他所在位置的海拔高度相对于起点 A 来说，都高了 300 m，即山的高度与起点 A 和终点 B 的海拔有关，而与由 A 点到达 B 点的途径无关。在这里，A 点相当于反应体系的始态，B 点相当于反应体系的终态，山的高度相当于化学反应的反应热。

我们还可以应用能量守恒定律对盖斯定律进行论证。

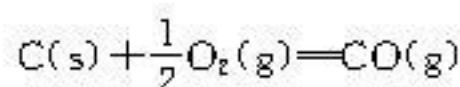
假设反应体系的始态为 S，终态为 L，它们之间的变化用两段弧线(可以包含着任意数目的中间步骤)连接如下：



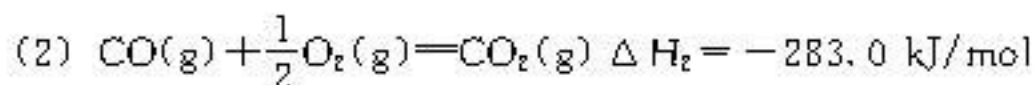
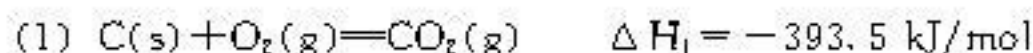
我们先从 S 变化到 L，这时体系放出热量($\Delta H_1 < 0$)，然

后从 L 变回到 S，这时体系吸收热量($\Delta H_2 > 0$)。经过一个循环，体系仍然处于 S 态，所有的反应物都和反应前完全一样。如果 ΔH_1 和 ΔH_2 之和不等于 0，那么在物质丝毫未损的情况下体系能量便发生了改变。这是违背能量守恒定律的一种情况，所以 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 。在这里我们应当重新复习前面讲过的一句话：“能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，二者密不可分，但以物质为主。”如果物质没有变化，就不能引发能量的变化，前者为因，后者为果。至于各式各样的反应热，如燃烧热、中和热、溶解热等等，只不过是基于反应类型对反应热的一种分类，是不难理解的。

盖斯定律在科学研究中具有重要意义。因为有些反应进行得很慢，有些反应不容易直接发生，有些反应的产品不纯(有副反应发生)，这给测定反应热造成了困难。此时如果应用盖斯定律，就可以间接地把它们的反应热计算出来。例如：

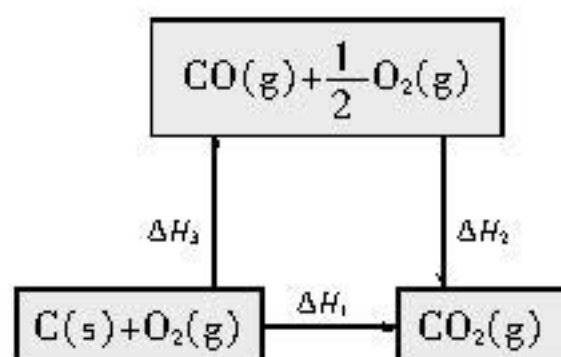


上述反应在 O_2 供应充分时，可燃烧生成 CO_2 ； O_2 供应不充分时，虽可生成 CO，但同时还部分生成 CO_2 。因此该反应的 ΔH 无法直接测得。但是下述两个反应的 ΔH 却可以直接测得：



根据盖斯定律，就可以计算出欲求反应的 ΔH 。

分析上述两个反应的关系，即知



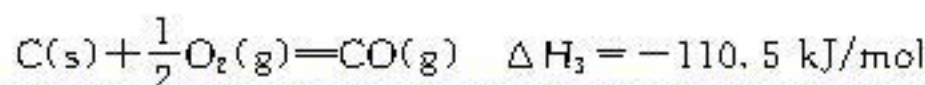
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

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

$$= -393.5 \text{ kJ/mol} - (-283.0 \text{ kJ/mol})$$

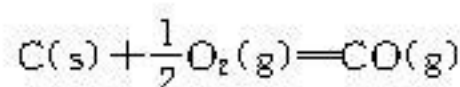
$$= -110.5 \text{ kJ/mol}$$

这样就求得

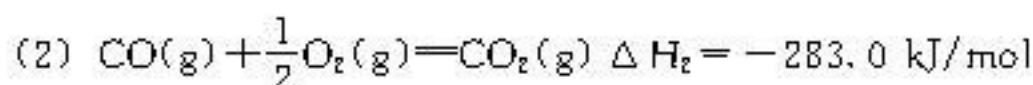
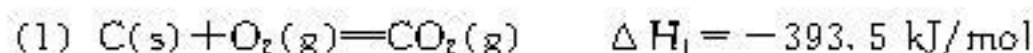


后从 L 变回到 S，这时体系吸收热量($\Delta H_2 > 0$)。经过一个循环，体系仍然处于 S 态，所有的反应物都和反应前完全一样。如果 ΔH_1 和 ΔH_2 之和不等于 0，那么在物质丝毫未损的情况下体系能量便发生了改变。这是违背能量守恒定律的一种情况，所以 $\Delta H_1 + \Delta H_2 = 0$ 。在这里我们应当重新复习前面讲过的一句话：“能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，二者密不可分，但以物质为主。”如果物质没有变化，就不能引发能量的变化，前者为因，后者为果。至于各式各样的反应热，如燃烧热、中和热、溶解热等等，只不过是基于反应类型对反应热的一种分类，是不难理解的。

盖斯定律在科学研究中具有重要意义。因为有些反应进行得很慢，有些反应不容易直接发生，有些反应的产品不纯(有副反应发生)，这给测定反应热造成了困难。此时如果应用盖斯定律，就可以间接地把它们的反应热计算出来。例如：

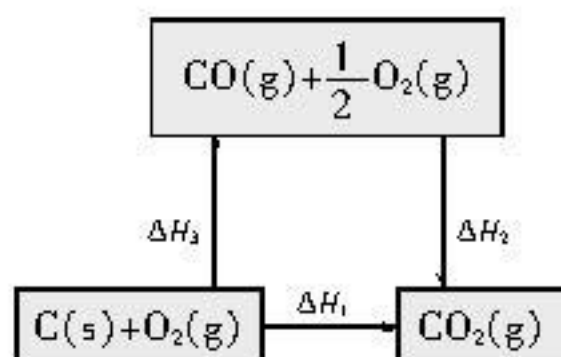


上述反应在 O_2 供应充分时，可燃烧生成 CO_2 ； O_2 供应不充分时，虽可生成 CO ，但同时还部分生成 CO_2 。因此该反应的 ΔH 无法直接测得。但是下述两个反应的 ΔH 却可以直接测得：



根据盖斯定律，就可以计算出欲求反应的 ΔH 。

分析上述两个反应的关系，即知



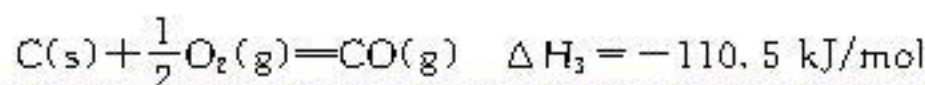
$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

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

$$= -393.5 \text{ kJ/mol} - (-283.0 \text{ kJ/mol})$$

$$= -110.5 \text{ kJ/mol}$$

这样就求得

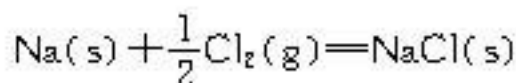


二、反应热的计算

根据热化学方程式、盖斯定律和燃烧热的数据，可以计算一些反应的反应热。

【例 1】 25 ℃、101 kPa 时，将 1.0 g 钠跟足量的氯气反应，生成氯化钠晶体并放出 17.87 kJ 的热量，求生成 1 mol 氯化钠的反应热。

【解】 钠与氯气起反应的化学方程式如下：



1 mol Na 反应后生成 1 mol NaCl

Na 的摩尔质量是 23 g/mol

设生成 1 mol NaCl 的反应热为 x

$$1.0 \text{ g} : 23 \text{ g/mol} = -17.87 \text{ kJ} : x$$

$$x = -411 \text{ kJ/mol}$$

答：生成 1 mol 氯化钠的反应热为 -411 kJ。

【例 2】 乙醇的燃烧热 $\Delta H = -1\,366.8 \text{ kJ/mol}$ ，在 25 ℃、101 kPa 时，1 kg 乙醇充分燃烧后放出多少热量？

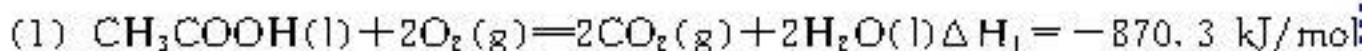
【解】 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的摩尔质量是 46 g/mol

$$1 \text{ kg } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ 的物质的量} = \frac{1\,000 \text{ g}}{46 \text{ g/mol}} = 21.74 \text{ mol}$$

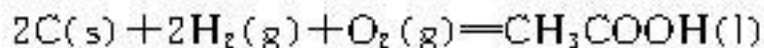
$$\begin{aligned} 1 \text{ kg } \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \text{ 燃烧后放出热量} &= 1\,366.8 \text{ kJ/mol} \times 21.74 \text{ mol} \\ &= 29\,714.23 \text{ kJ} \\ &= 2.971 \times 10^4 \text{ kJ} \end{aligned}$$

答：1 kg $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 燃烧后放出 $2.971 \times 10^4 \text{ kJ}$ 热量。

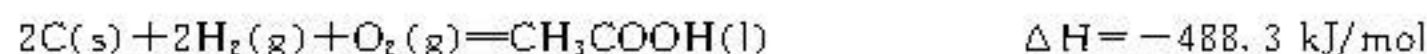
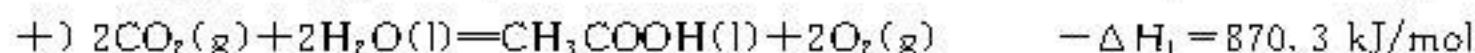
【例 3】 已知下列反应的反应热为



试计算下述反应的反应热：



【解】 分析各热化学方程式的关系，知道将 (1) 式反写（相当于逆反应， ΔH 变号），(2) 式、(3) 式各乘以 2，并将三者相加，即可求出上述反应的反应热。

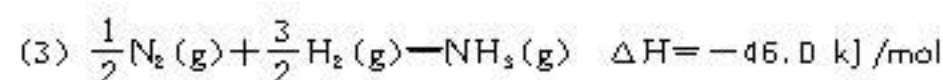
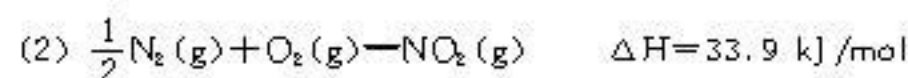
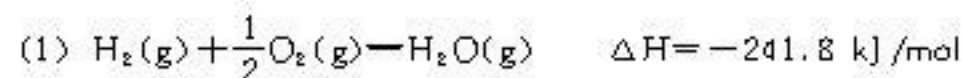


答：反应 $2\text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) = \text{CH}_3\text{COOH}(\text{l})$ 的反应热为 -488.3 kJ/mol 。



1. 2.5 mol C 在 O_2 中完全燃烧生成 CO_2 ，放出多少热量？
2. 完全燃烧多少摩 H_2 使生成液态水，才能得到 1000 kJ 热量？
3. 4.0 g 硫粉在 O_2 中完全燃烧生成 SO_2 ，放出 37 kJ 热量，计算 S 的燃烧热。
4. 1.00 g CH_4 完全燃烧生成液态水和 CO_2 ，放出 55.6 kJ 热量，计算 CH_4 的燃烧热。
5. $2.00 \text{ g C}_2\text{H}_2$ 完全燃烧生成液态水和 CO_2 ，放出 99.6 kJ 热量， $3.00 \text{ mol C}_2\text{H}_2$ 完全燃烧能放出多少热量？燃烧相同物质的量的 CH_4 和 C_2H_2 ，哪种气体燃烧放出的热量多？

6. $\text{NH}_3(\text{g})$ 燃烧生成 $\text{NO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，已知



试预测 $\text{NH}_3(\text{g})$ 的燃烧热。

7. 1 kg 人体脂肪可储存约 32200 kJ 能量。一般人每行走 1 km 大约要消耗 170 kJ 能量，如果某人每天步行 5 km ，1年中因此而消耗的脂肪大约是多少？

8. 一个体重为 70 kg 的人的脂肪储存的能量约为 $4.2 \times 10^5 \text{ kJ}$ ，如果快速奔跑 1 km 要消耗 420 kJ 能量，此人的脂肪可以维持奔跑的距离是多少？

9. 某锅炉用 1.0 t 煤可烧开水 50 t (进锅炉水温 20°C)，请计算该锅炉的热效率。(1 t 煤燃烧放热 $2.9 \times 10^7 \text{ kJ}$)。

(提示：锅炉的热效率 = $\frac{\text{实际利用的热}}{\text{燃料燃烧放热}} \times 100\%$)

10. 下表列出了生产 1 m^3 塑料的能耗和可从同量塑料回收的能量。

塑料	能耗 / kJ	可回收能量 / kJ	塑料	能耗 / kJ	可回收能量 / kJ
耐纶	7.8×10^4	4.2×10^4	丙烯酸类塑料	4.3×10^4	1.8×10^4
聚氯乙烯	3.8×10^4	1.6×10^4	聚丙烯	2.0×10^4	1.5×10^4

现废品收购站已回收如下数量的废塑料：耐纶 5 m^3 、聚氯乙烯 50 m^3 、丙烯酸类塑料 5 m^3 、聚丙烯

烯 40 m^3 ，如将它们加工成燃料，可回收多少能量？

11. 制造一辆汽车和为延长汽车使用寿命而采用各种方法防止金属腐蚀，大约要花费 $9.0 \times 10^7\text{ kJ}$ 能量，而汽车在使用期限内所消耗的汽油能量约为 $1.0 \times 10^9\text{ kJ}$ 。有人分析了这两个数据，认为与其千方百计去防止金属腐蚀以延长汽车寿命来降低能耗，不如在降低油耗上下功夫更具有实际意义。谈谈你的看法。

归纳与整理

1. 化学反应过程中同时存在着物质和能量的变化。能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，二者密不可分，但以物质为主。能量的多少则以反应物和产物的质量为基础。

2. 化学反应过程中放出或吸收的热量，叫做反应热，又称为焓变，用符号 ΔH 表示，单位为 kJ/mol 。放热反应 $\Delta H < 0$ ，吸热反应 $\Delta H > 0$ 。

3. 可以表述参加反应物质的量和反应热的关系的化学方程式，叫做热化学方程式。书写热化学方程式应注意几点：

(1) 需注明反应的温度和压强。如在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 101 kPa 下进行的反应，可不注明温度和压强的条件；

(2) 应注明反应物和生成物的状态；

(3) 热化学方程式中各物质前的化学计量数不表示分子个数。化学计量数可以是整数，也可以是分数。对于相同的反应，当化学计量数不同时，其 ΔH 不同。

4. 反应热可分为多种，如燃烧热、中和热、溶解热等，在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 101 kPa 时， 1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定的化合物时所放出的热量，叫做该物质的燃烧热，单位为 kJ/mol 。

5. 能源就是能提供能量的自然资源，它是国民经济和社会发展的重要的物质基础。我国目前使用的主要能源是化石燃料，它们的蕴藏量有限，必须注意开发新的能源和节约现有的能源，提高能源的利用率。

6. 盖斯定律表述为“化学反应的反应热只与反应体系的始态和终态有关，而与反应的途径无关”。

7. 利用反应热的概念、盖斯定律和热化学方程式，可以进行一系列有关反应热的计算。

第二章

化学反应速率和化学平衡



爆炸

为了社会的发展进步，科学家们不断地设计、合成和分析新的物质、新的材料，并在工作中积累了大量有关化学反应的资料（如论文、专著、手册、数据库等），创造了许多新的研究方法，形成了涵盖化学反应一般特征的种种理论。但是至今还不能认为我们已经全面深刻地认识了化学反应。有关化学反应的理论仍在不断发展，化学反应原理仍然是化学中最有魅力和挑战性的领域之一。本章我们将要学习有关化学反应进行的方向（推动力）、化学反应的快慢（速率）和化学反应的限度（反应物能否全部转变为产物）三方面内容，它们是化学反应原理的重要组成部分。一些现象明显、便于观察的实验，使我们能够对化学反应原理有一些感性认识。但我们也必须清醒地认识到，它们只是原理所覆盖的成千上万个化学反应中的个例，所提供的信息往往是不完全的。

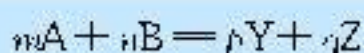
对于速率和它的一般表述方法，我们并不陌生。它们的共同之处在于，都有一个确定的起点(速率=0)；都有一个和速率大小相匹配的时间单位^①；都有能说明体系某种变化的可计量的性质^②。对于化学反应来说，当体系为气态或溶液时，可用单位时间内反应物或生成物的浓度(常用物质的量的浓度)变化来表示这个反应的速率。

化学反应速率用单位时间内反应物或生成物的物质的量的变化来表示。在容积不变的反应器中，通常是用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示，即：

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

式中 v 表示反应速率， c 表示各反应物或生成物浓度， Δc 表示其浓度变化(取其绝对值)， t 表示时间， Δt 表示时间变化。

对任意一个反应，用符号来代替具体的化学物质，反应方程式表示为：



反应体系中各物质的浓度分别表示为： $c(A)$ ， $c(B)$ ， $c(Y)$ 和 $c(Z)$ ，则反应速率分别表示为：

$$v_A = \frac{\Delta c(A)}{\Delta t}, v_B = \frac{\Delta c(B)}{\Delta t}, v_Y = \frac{\Delta c(Y)}{\Delta t}, v_Z = \frac{\Delta c(Z)}{\Delta t}.$$

例如，在密闭容器中，合成氨的反应 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ ，开始时 N_2 的浓度为 8 mol/L ， H_2 的浓度为 20 mol/L ，5 min 后 N_2 的浓度为 6 mol/L ，在这个反应中 N_2 浓度的变化 $\Delta c(N_2) = 2 \text{ mol/L}$ ，时间的变化为 $\Delta t = 5 \text{ min}$ 。

那么，用 N_2 的浓度变化表示的反应速率为：

$$v(N_2) = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}{5 \text{ min}} = 0.4 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min});$$

而用 NH_3 的浓度变化表示的反应速率为：

$$v(NH_3) = 0.8 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min}).$$

① 如炸药爆炸反应的计时最好能够精确到 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ 秒，而研究某些岩石变化可能要用 $10^5 \sim 10^6$ 年来计时。

② 如质量、体积、压强、浓度等。

反应速率 reaction rate

学 与 问

1. 在上述反应中, 用 H_2 的浓度变化表示的反应速率 $v(\text{H}_2) =$ _____。

2. 对同一反应, 用不同物质的浓度变化所表示的反应速率的数值可能不同。请思考, 为什么不同? 它们之间有什么关系?

化学反应的速率是通过实验测定的。因为化学反应中发生变化的是体系中的化学物质(包括反应物和生成物), 所以与其中任何一种化学物质的浓度(或质量)相关的性质在测量反应速率时都可以加以利用, 包括能够直接观察的某些性质(如释放出气体的体积和体系压强), 也包括必须依靠科学仪器才能测量的性质(如颜色的深浅、光的吸收、光的发射、导电能力等)。在物质的诸多性质中, 特别是在溶液中, 当反应物或产物本身有比较明显的颜色时, 人们常常利用颜色深浅和显色物质浓度间的正比关系来跟踪反应的过程和测量反应速率。

下面是一个测量化学反应速率的实验。在进行实验时, 请你不仅要注意实验的现象, 同时还应该通过这个实例使自己对于上面讲过的基本原理和思路有进一步的理解。

实验 2-1

按图 2-1 安装两套装置, 在锥形瓶内各盛有 2 g 锌粒(颗粒大小基本相同), 然后通过分液漏斗分别加入 40 mL 1 mol/L 和 40 mL 4 mol/L 的硫酸, 比较二者收集 10 mL H_2 所用的时间。把实验结果填入下表:

加入试剂	反应时间 min	反应速率 ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)
1 mol/L H_2SO_4		
4 mol/L H_2SO_4		

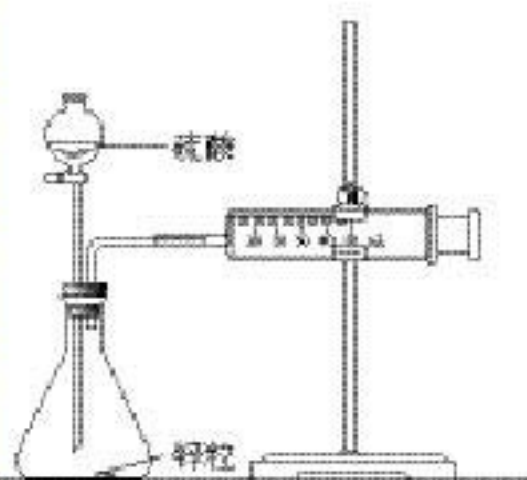


图 2-1 测量锌与硫酸反应速率的装置

学 与 问

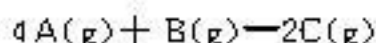
你还能根据反应速率相关量的哪些变化来测定该反应的反应速率?



1. 通常化学反应速率用_____来表示。

2. 对于化学反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ ，当分别用 N_2 、 H_2 、 NH_3 三种物质表示该反应的速率时，它们的速率之比等于_____之比。

3. 将气体 A、B 置于容积为 2 L 的密闭容器中，发生如下反应：



反应进行到 4 s 末，测得 A 为 0.5 mol，B 为 0.4 mol，C 为 0.2 mol，则：

(1) 用生成物 C 浓度的增加来表示该反应的速率应为()；

(2) 用反应物 A 浓度的减少来表示该反应的速率应为()；

(3) 用反应物 B 浓度的减少来表示该反应的速率应为()。

A. 0.025 mol/(L·s)

B. 0.012 5 mol/(L·s)

C. 0.05 mol/(L·s)

D. 0.1 mol/(L·s)

4. 已知 $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ ，若反应速率分别用 $v(\text{NH}_3)$ 、 $v(\text{O}_2)$ 、 $v(\text{NO})$ 、 $v(\text{H}_2\text{O})$ 表示，则正确的关系是()。

A. $\frac{4}{5} v(\text{NH}_3) = v(\text{O}_2)$

B. $\frac{5}{6} v(\text{O}_2) = v(\text{H}_2\text{O})$

C. $\frac{2}{3} v(\text{NH}_3) = v(\text{H}_2\text{O})$

D. $\frac{4}{5} v(\text{O}_2) = v(\text{NO})$

5. 在密闭容器中 A 与 B 反应生成 C，其反应速率分别用 $v(\text{A})$ 、 $v(\text{B})$ 、 $v(\text{C})$ 表示。已知 $v(\text{A})$ 、 $v(\text{B})$ 、 $v(\text{C})$ 之间有以下关系 $2v(\text{B}) = 3v(\text{A})$ ， $3v(\text{C}) = 2v(\text{B})$ ，则此反应可表示为()。

A. $2\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$

B. $\text{A} + 3\text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$

C. $3\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons 2\text{C}$

D. $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C}$

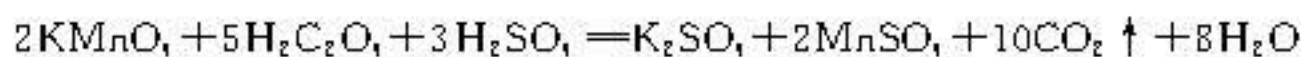
化学反应速率与分子间的有效碰撞频率有关，因此所有能够改变内能、运动速率，以及碰撞几率的外界条件，都可以用来改变、控制反应的速率。加热、搅拌、增大反应物的浓度、使用催化剂等，是我们已经用过的方法。日常生活中，汽车加大油门，向炉膛鼓风，用煤粉代替煤块，用温水提高发酵的温度，把食物放在冰箱里以延长保鲜期，在糕点包装内附有小包除氧剂等，就是为了改变反应速率而采取的措施。

一、浓度对反应速率的影响

实验 2-2

取两支试管，分别加入 4 mL 0.01 mol/L 的 KMnO_4 溶液，然后向一支试管中加入 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸) 溶液 2 mL，记录溶液褪色所需的时间；向另一支试管中加入 0.2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液 2 mL，记录溶液褪色所需的时间。

实验中发生了如下反应：



加入试剂	0.2 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液	0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液
实验现象		
褪色时间		
结 论		

实验表明，加入较浓 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液的试管溶液褪色更快些。许多实验证明，其他条件相同时，增大反应物浓度反应速率加快，减小反应物浓度反应速率减慢。

二、压强对反应速率的影响

对于气体来说，在一定温度下，一定质量的气体所占的体积与压强成反比。也就是说，在相同温度下，压强越大，一定

质量气体的体积就越小，单位体积内气体的分子数越多。对于气体反应来说，增大压强(减小容器容积)相当于增大反应物的浓度，反应速率加快；减小压强(增大容器容积)相当于减小反应物的浓度，反应速率减慢。

由于固体、液体粒子间的空隙很小，增大压强几乎不能改变它们的浓度，可以认为对只有固体或液体参加的反应，压强的变化对于反应速率的影响可以忽略不计。

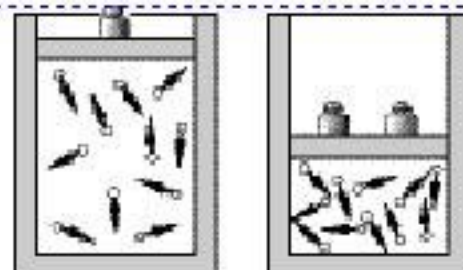


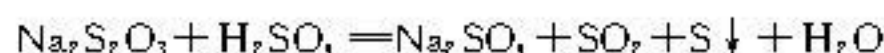
图 2-2 压强变化引起浓度变化的图示

三、温度对反应速率的影响

实验 2-3

取两支试管各加入 5 mL 0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ；另取两支试管各加入 5 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 ；将四支试管分成两组(各有一支盛有 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H_2SO_4 的试管)，一组放入冷水中，另一组放入热水中，经过一段时间后，分别混合并搅拌。记录出现浑浊的时间。

实验中反应的化学方程式为：



试剂种类及用量	0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 5 mL	0.1 mol/L $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 5 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 5 mL
实验温度		
出现浑浊时间		
结 论		

实验中，加热的一组首先出现浑浊。

许多实验表明，其他条件相同时，升高温度反应速率加快，降低温度反应速率减慢。

科学探究

已知 $4\text{H}^+ + 4\text{I}^- + \text{O}_2 = 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ，现有 1 mol/L KI 溶液、0.1 mol/L H_2SO_4 溶液和淀粉溶液，请探究溶液出现蓝色与温度的关系。

试剂种类及用量		
实验温度		
试剂加入顺序及理由		
实验现象		
结 论		

四、催化剂对反应速率的影响

使用适当的催化剂是改变反应速率常用的有效方法之一。由于催化剂可以降低化学反应所需要的活化能^①，也就等于提高了活化分子的百分数，从而提高了有效碰撞的频率。除此之外，对于在给定条件下反应物之间能够同时发生多个反应的情况，理想的催化剂还具有大幅度提高主要产物在最终产物中比率的作用。^②

① 降低活化能可以降低反应所需的温度，还有利于减少过程中的能耗。

② 催化剂的这种特性称作它的选择性。

实验 2-4

实验装置如图 2-3 所示，锥形瓶内盛有 5% 的 H_2O_2 ，双孔胶塞上插有短导管和漏斗，短导管里插有带余烬的木条。开始时余烬没有明显变化，从漏斗处向锥形瓶内加入少量 MnO_2 后，试管中迅速产生大量气泡，余烬复燃。

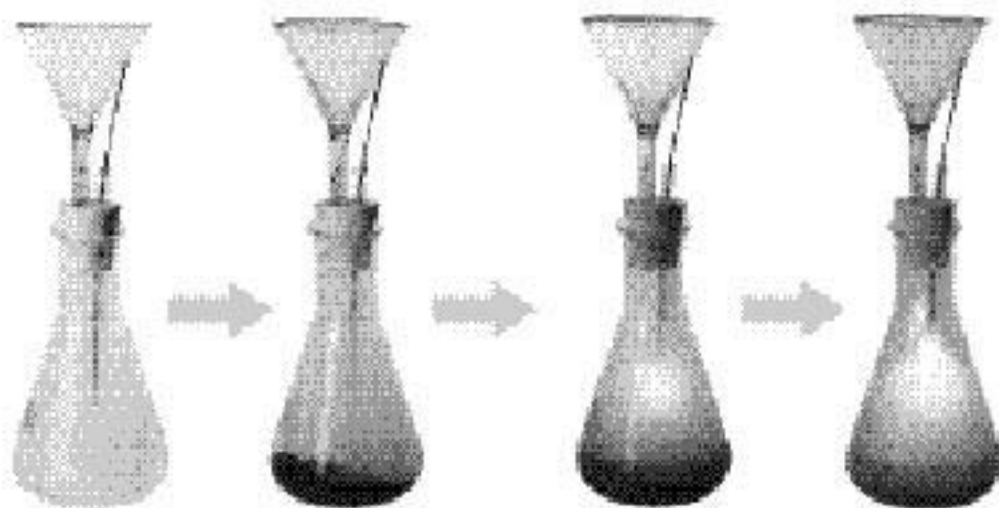
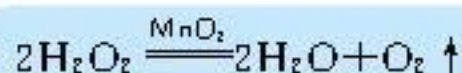


图 2-3 催化剂对反应速率的影响

上述实验的反应可表示为：



实验表明, MnO_2 能加速 H_2O_2 的分解, 是 H_2O_2 分解的催化剂。选用适当的催化剂可以成千上万倍地提高反应速率。

对这些影响因素利用本书绪言中介绍过的分子有效碰撞模型, 可以从理论上加以解释。例如, 加热的主要作用可以归纳为两个方面: 一方面是通过提高温度使分子获得更高的能量; 另一方面是含有较高能量的分子间的碰撞频率也随之提高。这两方面都使分子间有效碰撞的频率提高, 反应速率因此也加快。

科学探究

1. 在两支试管中分别加入 2 mL 5% H_2O_2 溶液, 再向 H_2O_2 溶液中分别滴入 0.1 mol/L FeCl_3 和 CuSO_4 溶液各 1 mL, 比较 H_2O_2 的分解速率。

加入试剂	0.1 mol/L FeCl_3	0.1 mol/L CuSO_4
产生气泡快慢		
结 论		

2. 在两支试管中各加入 4 mL 0.01 mol/L KMnO_4 溶液和 2 mL 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液; 再向其中一支试管中加入一粒黄豆大的 MnSO_4 固体。记录溶液褪色所需时间。

加入试剂	0.01 mol/L KMnO_4 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	0.01 mol/L KMnO_4 0.1 mol/L $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ MnSO_4 固体
褪色时间		
结 论		

3. 取两支试管, 各加入 5 mL 淀粉溶液和 2 滴碘水, 然后向其中一支试管中加入 1 mL 2 mol/L 的 H_2SO_4 溶液(必要时可加热^①); 向另一支试管中加入 1 mL 唾液, 振荡。观察、比较硫酸溶液、唾液对淀粉水解的催化效果。

^① 加热时颜色变浅, 冷却后会恢复原来的颜色。

反应物	硫酸溶液、淀粉溶液、碘水	唾液、淀粉溶液、碘水
反应现象		
结 论		

催化作用 catalysis

选择性 selectivity

催化剂的应用已有多年的历史，在现代化学工业中的应用十分普遍，这方面的研究成果多次获得诺贝尔化学奖。但遗憾的是，催化剂的设计和选择，目前主要还是依靠经验和采取筛选的方法。由于催化作用可以为化学工业生产带来巨大的经济效益，而且选择性极高的酶的生物催化作用，有助于加深对生命过程的认识和模拟，所以催化作用的研究一直是受到高度重视的高科技领域。

除了上述几种方法之外，还有很多行之有效的改变化学反应速率的方法，例如通过光辐照、放射线辐照、超声波、电弧、强磁场、高速研磨等等，总之，向反应体系输入能量，都有可能改变化学反应速率。利用我们学习的与分子结构调整及价键破坏过程相关的活化分子与活化能理论，就能理解上述措施的作用，初步打下探索新的有效方法的基础。



1. 在一密闭容器中充入 1 mol H_2 和 1 mol I_2 ，压强为 $p_0(\text{Pa})$ ，并在一定温度下使其发生反应：
 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g}) \quad \Delta H < 0$ 。

(1) 保持容器容积不变，向其中加入 1 mol H_2 ，反应速率加快吗？理由是_____。

(2) 保持容器容积不变，向其中加入 1 mol N_2 (N_2 不参加反应)，反应速率也加快吗？理由是_____。

(3) 保持容器内气体压强不变，向其中加入 1 mol N_2 (N_2 不参加反应)，反应速率_____，理由是_____。

(4) 保持容器内气体压强不变，向其中加入 $1\text{ mol H}_2(\text{g})$ 和 $1\text{ mol I}_2(\text{g})$ ，反应速率_____，理由是_____。

(5) 提高起始的反应温度，反应速率_____，理由是_____。

2. NO 和 CO 都是汽车尾气中的有害物质，它们能缓慢地起反应，反应的化学方程式为
 $2\text{CO} + 2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ ，为了控制大气污染，提出下列建议：

A. 使用催化剂

B. 改变压强

C. 提高反应温度

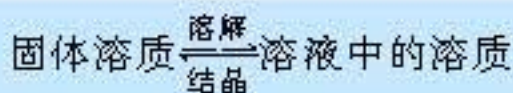
你认为可行的方法是_____，理由是_____。

我们以往接触过许多实验，例如，镁条以及硫黄在空气中的燃烧、酸碱中和、生成 CaCO_3 或 AgCl 沉淀的反应、氯气对溶液中溴离子或碘离子的置换等等。在进行有关的化学计算时，从来没有要求考虑反应是否进行到底的问题。其实，对于不能进行到底（即存在着限度）的过程我们并不陌生。很多物质在溶解于某种溶剂中时，就存在着限度问题。溶解度就是对这种限度的一种定量表述方法。虽然溶解过程不能算是典型的化学反应过程，但是对于了解下面将要学习的化学平衡过程的基本特征，可以起到导引的作用。

一、可逆反应与不可逆反应

当温度一定时，固体溶质在某溶剂中形成饱和溶液，溶液中的溶质质量为一定值（溶解度）。长时间的观察表明，溶液中的固体溶质的外形竟然在不断地发生变化，小晶体会长大，有的晶体上的棱角消失了，但是固体溶质的质量却没有改变。这个实验说明：溶液达到饱和之后，溶液中的固体溶质溶解和溶液中的溶质分子回到固体溶质表面的结晶过程一直在进行，而且两种过程的速率相等，于是饱和溶液的浓度和固体溶质的质量都保持不变。

我们把这类过程称作可逆过程。表述这类过程时，约定采用“ $\rightleftharpoons$ ”来代替反应式中原来用的“ $=$ ”号，把从左向右的过程称作正（向）反应；由右向左的反应称作逆（向）反应。如溶解、结晶过程可以表示如下：



上面的讨论表明，过程的可逆性是了解过程限度的基础，过程的限度取决于过程可逆性的大小。化学反应的可逆性非常普遍。当你学会从过程的可逆性和化学平衡的角度来观察和分析客观事物时，你对自然现象的认识将会更加深入、更加全面。

溶解度 solubility

● 资 料

固体的溶解和溶质分子回到固体溶质表面这两个过程，在固体溶质放进溶剂中后，就一直同时存在着。但是由于二者的速率不同，所以观察到的只是一个方向的变化。当全部固体溶质都已进入溶液，而仍然没有达到饱和时，这两个过程也就不再存在了。如果从这个角度重新来认识曾经学过的饱和溶液和不饱和溶液，有助于深入理解溶液理论。

可逆过程
reversible process

有人认为,如果把那些能够进行到底的化学反应体系也看作是可逆性的,亦即相当于正反应的限度接近100%,逆反应的限度几乎等于0的一种情况,就可以把这两类看来似乎迥然不同的反应统一起来。不过在定义可逆反应时,有一个必要的前提,那就是:反应物和产物必须同时存在于同一反应体系中,而且在相同条件下,正、逆反应都能够自动进行。不能满足这个前提的化学反应体系,就不能认为是可逆性的。

化学平衡
chemical equilibrium

如果把溶质(不限于固体)在溶液中形成饱和溶液时的状态,称为溶解平衡状态,对于化学反应体系来说,就应当称作化学平衡状态。溶解平衡所具有的许多特点,在化学平衡体系中都可以找到。例如,在反应体系中同时存在着正、逆反应两个过程,当这两个过程的速率不相等时,常常只能观察到某个方向的变化。

在一定条件下,当正、逆两个方向的反应速率相等时,反应体系中所有参加反应的物质的质量(溶液中表现为浓度)可以保持恒定。这时的状态也就是在给定条件下,反应达到了“限度”。对于可逆反应体系来说,我们称之为“化学平衡状态”。这时正、逆变化过程虽然仍在继续,如果不采用特殊的方法或技术,实际观察到的是一种“反应停止了”的虚假表现现象。由此我们可以总结出以下的认识:

1. 构成化学平衡体系的基本要求是:反应物和所有产物均处于同一反应体系中,反应条件(温度、压强等)保持不变。
2. 达到化学平衡状态时,体系中所有反应物和生成物的质量(或浓度)保持不变。但是这个体系中的反应并没有停止,只是正、逆反应的速率相等。

我们知道,不同温度下物质的溶解度不同。那么, t_1 时达到溶解平衡状态的饱和溶液,当升高或降低温度至 t_2 时,溶解与结晶的速率不再相等,溶解平衡状态被打破,表现为固体溶质继续溶解或析出,直至溶解与结晶的速率再次相等,达到 t_2 下新的溶解平衡状态。

那么化学平衡是否也只有在一定的条件下才能保持?当一个可逆反应达到化学平衡状态后,如果改变浓度、压强、温度等反应条件,平衡状态是否也会发生变化?

实验 2-5

已知在 $K_2Cr_2O_7$ 的溶液中存在着如下平衡:



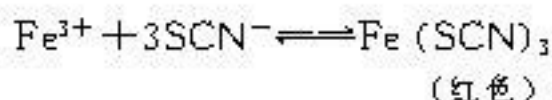
$K_2Cr_2O_7$ 是橙色的, K_2CrO_4 是黄色的。

取两支试管各加入 5 mL 0.1 mol/L $K_2Cr_2O_7$ 溶液,然后按下表操作,观察并记录溶液颜色的变化。

	滴加 3~10 滴浓 H_2SO_4	滴加 10~20 滴 6 mol/L NaOH
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液		

实验 2-6

向盛有 5 mL 0.005 mol/L FeCl_3 溶液的试管中加入 5 mL 0.01 mol/L KSCN 溶液，溶液呈红色。在这个反应体系中存在下述平衡：



(1) 将上述溶液均分置于两支试管中；向其中一支试管中加入饱和 FeCl_3 溶液 4 滴，充分振荡，观察溶液颜色变化；向另一支试管中滴加 4 滴 1 mol/L KSCN 溶液，观察溶液颜色变化。

(2) 向上述两支试管中各滴加 0.01 mol/L NaOH 溶液 3~5 滴，观察现象，填写下表。

步骤(1)	滴加饱和 FeCl_3 溶液	滴加 1 mol/L KSCN 溶液
现象		
步骤(2)	滴加 NaOH 溶液	滴加 NaOH 溶液
现象		
结论		

思考与交流

1. 上述两个实验中，化学平衡状态是否发生了改变？你是如何判断的？

2. 从中你能否推知影响化学平衡状态的因素？

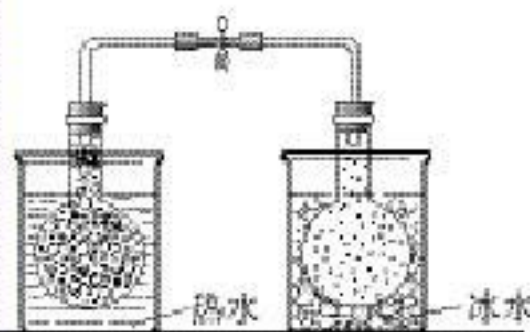
增大反应物浓度，正反应速率加快，平衡向正反应方向移动；增大生成物浓度，逆反应速率加快，平衡向逆反应方向移动。在工业生产中适当增大廉价的反应物的浓度，使化学平衡向正反应方向移动，可提高价格较高原料的转化率，以降低生产成本。

学与问

其他条件不变时，如果减小反应物浓度或减小生成物浓度，正、逆反应速率如何变化？平衡如何移动？



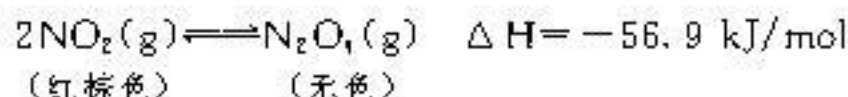
常温

图 2-4 将 NO_2 球浸泡在冷水和热水中

平衡移动

shift of equilibrium state

NO_2 球浸泡在冷、热水中，观察颜色变化。



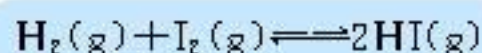
这是一个放热反应，浸泡在冰水中的 NO_2 球的红棕色明显变浅(NO_2 的浓度减小， N_2O_4 的浓度增大)，浸泡在热水中的 NO_2 球中的红棕色明显加深(NO_2 的浓度增大， N_2O_4 的浓度减小)。这说明升高温度平衡向着吸热方向移动，降低温度平衡向着放热方向移动。

上述实验中观察到的现象表明，化学反应体系的平衡状态是可以通过改变反应条件(温度、浓度、气体反应的压强)而发生变化的。这种现象称作平衡状态的移动，简称平衡移动。这种现象在所有存在着可逆过程的体系中普遍存在，因而可以通过改变反应条件来改变平衡体系的组成(“状态”是一种更加严格的表述方式)。这时，通过改变反应条件以提高反应产率或者抑制反应的进行程度将成为可能。至于在改变反应条件时平衡状态的变化趋势，可以用正逆反应的消长来表述。如果有利于增大产物的比率，可以说成是平衡向右移动；反之亦然。法国化学家勒夏特列曾就此总结出一条经验规律：如果改变影响平衡的条件之一(如温度，压强，以及参加反应的化学物质的浓度)，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。勒夏特列原理是经过反复验证过的一条科学规律，在化学工业和环境保护技术中都有着十分重要的实际应用。

由于催化剂能够同等程度地增加正反应速率和逆反应速率，因此，它对化学平衡的移动没有影响。也就是说，催化剂不能改变达到化学平衡状态的反应混合物的组成，但是使用催化剂，能改变反应到达平衡所需的时间。

三、化学平衡常数

下面我们以 H_2 和 I_2 的反应为例，研究化学平衡的性质。



在 457.6°C 时，反应体系中各物质浓度的有关数据如下：

化学平衡常数

chemical equilibrium
constant

起始时各物质的浓度 (mol · L ⁻¹)			平衡时各物质的浓度 (mol · L ⁻¹)			平衡常数 $\frac{c(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)}$
H ₂	I ₂	HI	H ₂	I ₂	HI	
1.197 × 10 ⁻²	6.944 × 10 ⁻³	0	5.617 × 10 ⁻³	5.936 × 10 ⁻⁴	1.270 × 10 ⁻²	48.38
1.228 × 10 ⁻²	9.964 × 10 ⁻³	0	3.841 × 10 ⁻³	1.524 × 10 ⁻³	1.687 × 10 ⁻²	48.61
1.201 × 10 ⁻²	8.403 × 10 ⁻³	0	4.580 × 10 ⁻³	9.733 × 10 ⁻⁴	1.486 × 10 ⁻²	49.54
0	0	1.520 × 10 ⁻²	1.696 × 10 ⁻³	1.696 × 10 ⁻³	1.181 × 10 ⁻²	48.48
0	0	1.287 × 10 ⁻²	1.433 × 10 ⁻³	1.433 × 10 ⁻³	1.000 × 10 ⁻²	48.71
0	0	3.777 × 10 ⁻²	4.213 × 10 ⁻³	4.213 × 10 ⁻³	2.934 × 10 ⁻²	48.81
化学平衡常数平均值						48.74

分析上表的数据，可以得出以下结论：在一定温度下，当一个可逆反应达到化学平衡时，生成物浓度幂^①之积与反应物浓度幂之积的比值是一个常数，这个常数就是该反应的化学平衡常数(简称平衡常数)，用符号 K 表示。例如，

① 以其化学计量数为幂。

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

进一步研究发现，对于一般的可逆反应，



当在一定温度下达到平衡时，可以得出

$$\frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^n(\text{A}) \cdot c^m(\text{B})} = K$$

例如，在 25 ℃ 时， $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$ ， $K = 5.3 \times 10^{16}$ ； $\text{H}_2 + \text{Br}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$ ， $K = 2.2 \times 10^9$ 。 K 值越大，说明平衡体系中生成物所占的比例越大，它的正向反应进行的程度越大，即该反应进行得越完全，反应物转化率越大^①；反之，就越不完全，转化率就越小。一般地说， $K > 10^5$ 时，该反应进行得就基本完全了。 K 只受温度影响，与反应物或生成物的浓度变化无关。

① 某个指定反应物的转化率 = $\frac{\text{指定反应物的起始浓度} - \text{指定反应物的平衡浓度}}{\text{指定反应物的起始浓度}} \times 100\%$

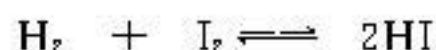
【例 1】 在某温度下，将 H_2 和 I_2 各 0.10 mol 的气态混合物充入 10 L 的密闭容器中，充分反应，达到平衡后，测得

$$c(\text{H}_2) = 0.0080 \text{ mol/L}$$

(1) 求该反应的平衡常数。

(2) 在上述温度下，该容器中若通入 H_2 和 I_2 蒸气各 0.20 mol ，试求达到化学平衡状态时各物质的浓度。

【解】 (1) 依题意可知，平衡时 $c(\text{H}_2) = 0.0080 \text{ mol/L}$ ，消耗 $c(\text{H}_2) = 0.0020 \text{ mol/L}$ ，生成 $c(\text{HI}) = 0.0040 \text{ mol/L}$



起始时各物质浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.010 0.010 0

平衡时各物质浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 0.0080 0.0080 0.0040

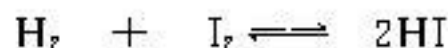
$$K = \frac{c(\text{HI})^2}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{(0.0040)^2}{(0.0080)^2} = 0.25$$

答：平衡常数为 0.25 。

(2) 依题意可知， $c(\text{H}_2) = 0.020 \text{ mol/L}$ ，

$$c(\text{I}_2) = 0.020 \text{ mol/L}$$

设 H_2 的消耗浓度为 x ，则：



平衡时物质浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $0.020 - x$ $0.020 - x$ $2x$

因为 K 不随浓度发生变化，

$$K = \frac{c(\text{HI})^2}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{(2x)^2}{(0.020 - x)^2} = 0.25$$

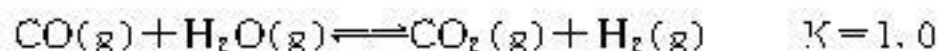
解得 $x = 0.0040 \text{ mol/L}$

平衡时 $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.016 \text{ mol/L}$

$$c(\text{HI}) = 0.0080 \text{ mol/L}$$

答： $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.016 \text{ mol/L}$ ， $c(\text{HI}) = 0.0080 \text{ mol/L}$ 。

【例 2】在密闭容器中，将 2.0 mol CO 与 $10 \text{ mol H}_2\text{O}$ 混合加热到 800°C ，达到下列平衡：



求 CO 转化为 CO_2 的转化率。

【解】 设 x 为达到平衡时 CO 转化为 CO_2 的物质的量， V 为容器容积。



起始浓度 $\frac{2.0}{V}$ $\frac{10}{V}$ $\frac{0}{V}$ $\frac{0}{V}$

平衡浓度 $\frac{2.0 - x}{V}$ $\frac{10 - x}{V}$ $\frac{x}{V}$ $\frac{x}{V}$

$$K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{\frac{x^2}{V^2}}{\frac{2.0 - x}{V} \cdot \frac{10 - x}{V}} = 1.0$$

$$x^2 = (2.0 - x)(10 - x)$$

$$x^2 = 20 - 12x + x^2$$

$$x = \frac{20}{12} = 1.66$$

CO 转化为 CO_2 的转化率为：

$$\frac{1.66}{2.0} \times 100\% = 83\%$$

答：CO 转化为 CO_2 的转化率为 83%。

科学史话

亨利·勒夏特列(H. Le Chatelier)于 1850 年 10 月 8 日出生于法国巴黎，在家庭的熏陶下他从小就对科学感兴趣，经常到祖父的水泥厂参观。他养成了每天清早起来学习的良好习惯，而且多年来一直坚持着。

他的研究课题是多方面的。他研究过水泥的成分及不同条件下的固化；改进温度计，使之能测量高温；证明了钢的淬火的科学意义；发明了氧气-乙炔焰用于焊接；他是研究合成氨的先驱。1884 年，他根据大量事实提出了平衡移动原理。在 1925 年退休以后，大部分时间致力于智力与道德教育。1936 年 9 月 17 日逝世，享年 85 岁。



图 2-5 勒夏特列



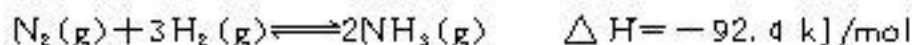
1. 化学平衡状态是指在一定条件下的可逆反应中, _____ 的状态。

2. 已知反应 $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 在一定温度下达到平衡, 该反应的平衡常数表达式为 _____。

若各物质的平衡浓度分别为 $c(A) = 2 \text{ mol/L}$ 、 $c(B) = 2 \text{ mol/L}$ 、 $c(C) = 1 \text{ mol/L}$, 则 $K =$ _____。

3. 化学平衡发生移动的标志是 _____ 发生变化, 能够使化学平衡移动的因素有 _____, 催化剂虽然能够 _____ 速率, 但 _____ 化学平衡移动。

4. 25 °C 时, 合成氨反应的热化学方程式为:



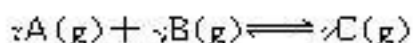
(1) 在该温度时, 取 1 mol N_2 和 3 mol H_2 放在密闭容器中, 在催化剂存在下进行反应, 测得反应放出的热量总是小于 92.4 kJ。其原因是 _____。

(2) 为了提高 NH_3 的产率, 应如何选择反应条件?

5. 一定温度下, 对可逆反应 $A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 3C(g)$ 的下列叙述中, 不能说明反应已达到平衡的是 ()。

- A. C 生成的速率与 C 分解的速率相等
- B. 单位时间内消耗 $a \text{ mol A}$, 同时生成 $3a \text{ mol C}$
- C. 容器内的压强不再变化
- D. 混合气体的物质的量不再变化

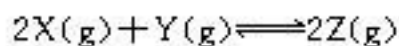
6. 在密闭容器中的一定量混合气体发生反应:



平衡时测得 A 的浓度为 0.50 mol/L, 保持温度不变, 将容器的容积扩大到原来的两倍, 再达平衡时, 测得 A 的浓度降低为 0.30 mol/L。下列有关判断正确的是 ()。

- A. $x + y < z$
- B. 平衡向正反应方向移动
- C. B 的转化率降低
- D. C 的体积分数下降

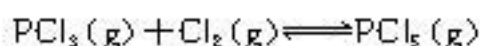
7. 对已经达到化学平衡的下列反应



减小压强时, 对反应产生的影响是 ()。

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

8. 2.0 mol PCl_5 和 1.0 mol Cl_2 充入体积不变的密闭容器中, 在一定条件下发生下述反应:



达平衡时, PCl_5 为 0.40 mol, 如果此时移走 1.0 mol PCl_5 和 0.50 mol Cl_2 , 在相同温度下再达平衡时

PCl_5 的物质的量是()。

A. 0.40 mol

B. 0.20 mol

C. 小于 0.20 mol

D. 大于 0.20 mol, 小于 0.40 mol

9. 已知一氧化碳与水蒸气的反应为:



在 427 °C 时的平衡常数是 9.4。如果反应开始时, 一氧化碳和水蒸气的浓度都是 0.01 mol/L, 计算一氧化碳在此反应条件下的转化率。



图 2-6 水总是自发地由高处往低处流——有趋向于最低能量状态的倾向

自发过程 spontaneous process

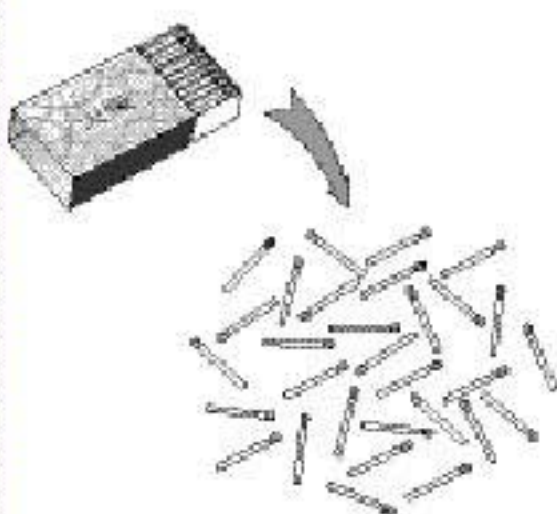


图 2-7 有序排列的火柴散落时成为无序排列——有趋向于最大混乱度的倾向

熵 entropy

本章开始时我们提到，反应进行的方向、快慢和限度是化学反应原理的三个重要组成部分。通过前三节的学习和讨论，已经初步解决了后两个问题，亦即反应的快慢和限度问题。为什么最后才讨论第一个问题呢？这是因为反应进行的方向是一个比较复杂的问题。如果反应已经发生了，方向也就确定了，不再成为问题。如果反应还没有发生，需要对它是否能够发生做出判断，就需要建立有科学根据并且行之有效的判据。科学家根据体系存在着力图使自身能量趋于“最低”和由“有序”变为“无序”的自然现象，提出了互相关联的能量判据和熵判据，为最终解决上述问题提供了必要的依据。

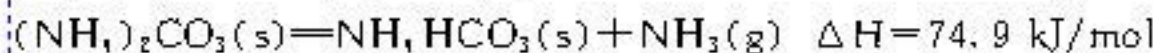
人们在日常生活中长期积累的经验表明，那些不用借助于外力就可以自动进行的自发过程的共同特点是，体系趋向于从高能状态转变为低能状态（这时体系会对外部做功或者释放热量），由此总结而得的经验规律就是所谓的能量判据。此外还有一类自发过程，例如放在同一密闭容器中的气体或液体物质（也包括能够挥发的固态物质）的蒸汽，不需要外界的任何作用，气态物质会通过分子的扩散自发地形成均匀混合物。这种现象可以推广到相互接触的固体物质体系，经过长期放置后，人们能够找到通过扩散而进入的另一种固体中的原子或分子（这种现象可以作为纯物质难以保存的最本质的解释）。又如把硝酸铵溶于水虽然要吸热，它却能够自发地向水中扩散。为了解释这样一类与能量状态的高低无关的过程的自发性，人们提出在自然界还存在着另一种能够推动体系变化的因素，即在密闭条件下，体系有由有序自发地转变为无序的倾向。因为与有序体系相比，无序体系“更加稳定”，可以采取更多的存在方式。以扑克牌为例，经过多次的洗牌之后，严格按照花色和序号排列的机会与花色序号毫无规律的混乱排列的机会相比，大概要相差几十个数量级。科学家把这种因素称作熵。在与外界隔离的体系中，自发过程将导致体系的熵增大，这个原理也叫做熵增原理。在用来判断过程的方向时，就称为熵判据。不难理解，即便是同一种物质，应该存在着气态时

的熵值最大、液态时次之、固态时最小的这样一种普遍规律。

学与问

发生离子反应的条件之一是生成气体。试利用上面讲的熵判据加以解释，由此你对于理论的指导作用是否有新的体会？

从经验出发，我们很容易得出：放热过程常常是容易进行的过程。但是有些吸热反应也可以自发进行。例如，在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $1.01\times 10^5\text{ Pa}$ 时，



不难看出，上述两个反应都是吸热反应，又都是熵增的反应，显然只根据焓变来判断反应进行的方向是不全面的。但大量事实告诉我们，过程的自发性只能用于判断过程的方向，不能确定过程是否一定会发生和过程发生的速率。例如，涂有防锈漆和未涂防锈漆的钢制器件，其发生腐蚀过程的自发性是相同的，但是只有后者可以实现；装在气球中的气体和打开阀门后的气球中的气体一样，都有自发地进入大气并与之混合均匀的自发性，但是只有后者可以实现。在讨论过程的方向问题时，我们指的是没有外界干扰时体系的性质。如果允许外界对体系施加某种作用，就可能出现相反的结果。例如，用水泵可以把水从低水位升至高水位；用高温可以使稳定的石灰石分解；高温高压可以使石墨转化为金刚石。但是，实现后者的先决条件是要向体系中输入能量，该过程的本质仍然是非自发性的。

由能量判据（以焓变为基础）和熵判据组合而成的复合判据，将更适合于所有的过程。因为这些内容已经远远超出初等化学的要求，无法用有限的篇幅来阐述并严格地推导有关的定律和原理，只好留下那种类似于言犹未尽的遗憾。好在有志于深入研讨上述理论的同学，还有机会通过大学的学习来实现这个愿望。目前，就把它当作高中化学给我们留下的一个科学悬念吧。



1. 举出几种日常生活中常见的由于熵增的原因而使某过程自发进行的实例。
2. 应该如何判断反应进行的方向？

研究化学反应进行的方向(推动力)、快慢(速率)和限度(反应物能否全部转变为产物)是化学反应原理的重要内容,学好这些知识对深入地学习化学具有重要意义。

一、化学反应速率的表示方法

化学反应速率用单位时间内反应物或生成物的物质的量的变化表示。在体积不变的反应器中,通常用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示,即:

$$v = \frac{\Delta c}{\Delta t}$$

浓度一般用 mol/L 表示,时间可以根据反应的快慢用 s、min 或 h 表示。

二、影响化学反应速率的重要因素

反应物能不能发生化学反应以及反应的快慢,首先决定于反应物的性质。此外,化学反应速率还受反应进行时所处条件的影响,其中重要的是温度、浓度、压强和催化剂。

一个化学反应进行的快慢,决定于反应物分子有效碰撞的次数。提高反应的温度、增加浓度、压强(气体反应)和使用性能良好的催化剂,都能增加反应物分子间有效碰撞次数,因而都能加快反应速率。

三、化学平衡及化学平衡的移动

在一定温度下,可逆反应的正反应和逆反应的反应速率相等时,达到化学平衡。在平衡时,反应物和生成物均处于同一反应体系中,反应条件不变,反应混合物中各组成物质的质量(或浓度)保持不变。

对于一般的化学反应:



当达到平衡时,各个反应物质的浓度满足下面的关系式:

$$\frac{c^p(C) \cdot c^q(D)}{c^m(A) \cdot c^n(B)} = K$$

K 叫做这个反应的化学平衡常数。化学平衡常数随温度的改变而改变。

勒夏特列原理:如果改变影响平衡的一个条件(如温度、浓度、压强等)平衡就向能够使这种改变减弱的方向移动。该原理还可以具体分述如下:

浓度	{	增大反应物浓度或减小生成物浓度——平衡向正反应方向移动
		减小反应物浓度或增大生成物浓度——平衡向逆反应方向移动

温度 { 升高温度——平衡向吸热方向移动
降低温度——平衡向放热方向移动

压强 { 增大压强——平衡向气态物质体积减小方向移动
减小压强——平衡向气态物质体积增大方向移动

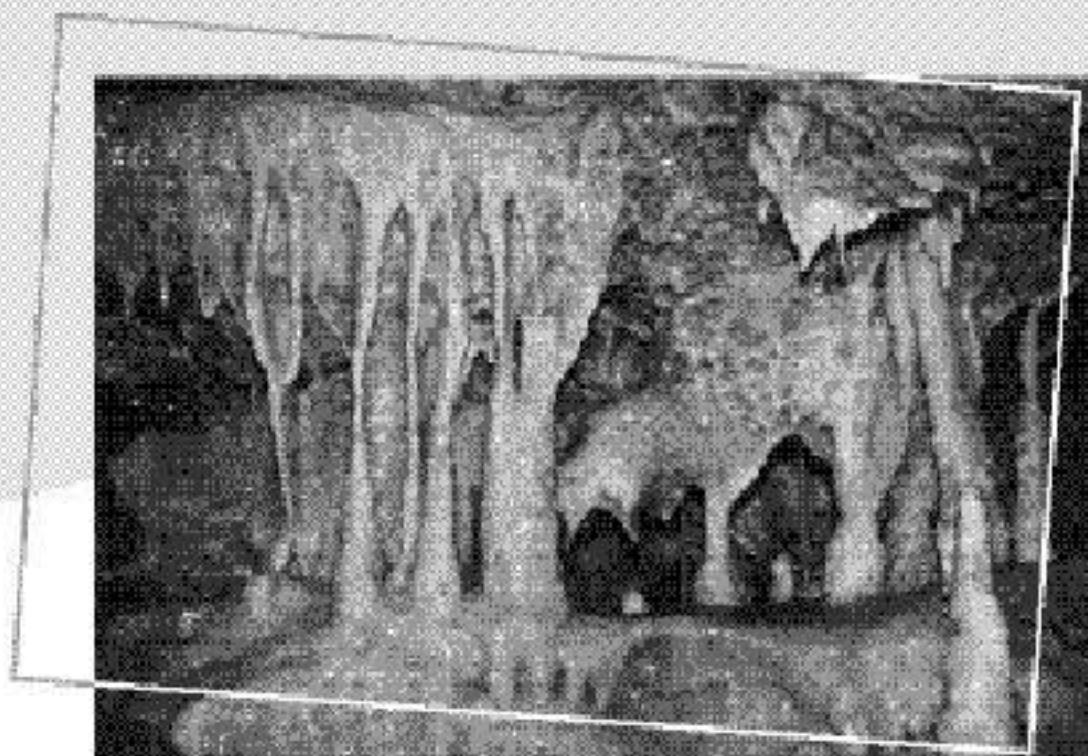
催化剂对化学平衡的移动没有影响。

四、化学反应进行的方向

科学家根据体系存在着力图使自身能量趋于“最低”和“有序”变为“无序”的自然现象，对于化学反应进行的方向，提出了互相关联的能量判据和熵判据，即凡是能够使反应体系能量降低、熵增大的反应方向，就是化学反应容易进行的方向。但对于一个具体反应，需应用两个判据综合进行分析，不要片面地做结论。

第三章

水溶液中的离子平衡



溶洞

酸、碱和盐在水溶液中的反应，以离子反应为特征。离子反应是一类不需要用活化能来引发的反应，所以反应速率很高^①。加上地球是个“水球”，海洋、江河和地下水就成了离子反应广泛存在的条件。地球上所发生的许多变化，包括矿物的形成、元素在地壳的迁移和不均衡分布等均与此有关^②。

此外，酸、碱、盐之间的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，因此离子反应也是了解生命过程的基础。在实验室内或工业反应器内，人们经常利用酸、碱和盐的离子反应来进行杂质的检出与分离和制造新的化合物。例如，利用离子反应制造纳米材料的方法已得到普遍应用。在治理水体污染时，可利用离子反应来处理水中存在的微量重金属元素或核燃料废料。

通过初中和高中必修化学课程的学习，我们已经认识了许多离子反应的实例，并知道发生离子反应的条件是反应中有沉淀、水或气体生成。例如，生成 AgCl 、 CaCO_3 等沉淀的反应，生成水的中和反应，还有检验 CO_3^{2-} 存在与否的产生 CO_2 的反应，等等。分析这些条件，可发现它们均与我们想要得到的生成物——“目标产物”在水中的溶解度或电离程度有关。

在这一章里我们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，随着我们对离子反应的本质的深入了解，你会发现化学平衡、电离程度和溶解度之间的关系及其应用是如此的有趣和富有启发性。

^①离子反应的反应速率由离子在水溶液中的扩散速率所决定。

^②研究这些规律的化学叫地球化学。

学 与 问

电解质 electrolyte

酸、碱、盐都是电解质，在水中都能电离出离子。不同电解质的电离程度是否有区别？

一、电解质有强弱之分

盐酸和醋酸是生活中经常用到的酸。盐酸常用于卫生洁具的清洁或去除水垢。我们知道醋酸的腐蚀性比盐酸小，比较安全，为什么不用醋酸代替盐酸呢？

醋酸的去水垢能力不如盐酸强，除了浓度因素外，是否还有其他原因？下面的实验也许可以帮助我们求得一个合理的解释。

实验 3-1

分别试验等体积、等浓度的盐酸、醋酸溶液与等量镁条的反应；并测这两种酸的 pH。

	1 mol/L HCl	1 mol/L CH ₃ COOH
与镁条反应的现象		
溶液的 pH		

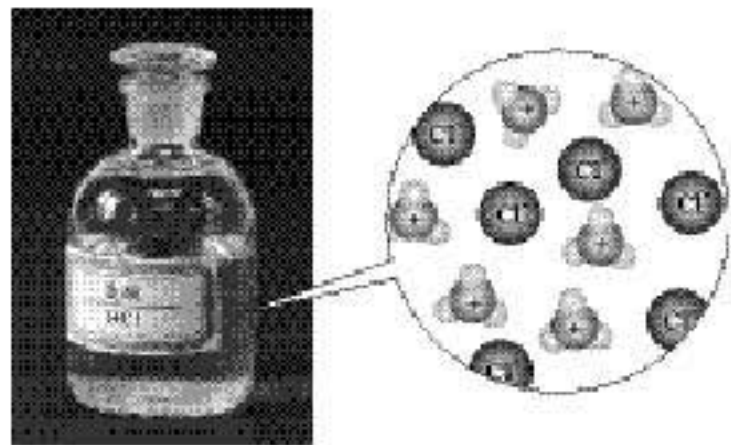
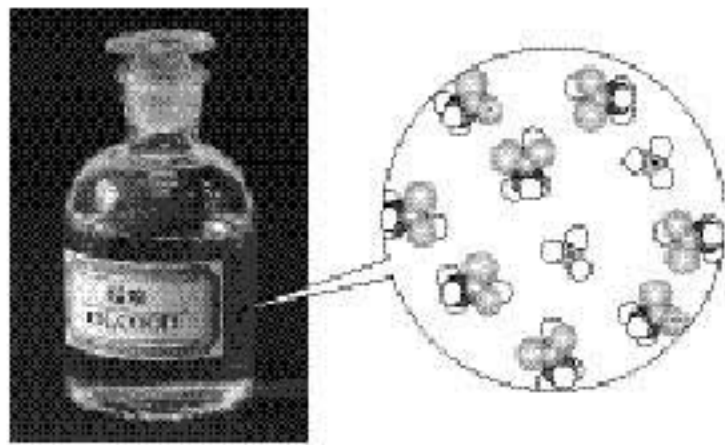


图 3-1 HCl 在水中电离示意图

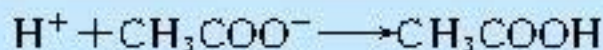
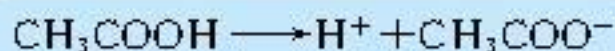
图 3-2 CH₃COOH 在水中电离示意图

实验表明，盐酸和醋酸与活泼金属反应的剧烈程度及 pH 都有差别，这说明两种溶液中的 H^+ 的浓度是不同的。相同体积、浓度的盐酸和醋酸中 H^+ 的浓度却不相同，说明 HCl 和 CH_3COOH 的电离程度不同。 HCl 在稀水溶液中全部电离生成 H^+ 和 Cl^- ； CH_3COOH 在水溶液中只有部分电离生成 CH_3COO^- 和 H^+ 。因此，电解质在水中并不都是全部电离的，在电离程度上是有强、弱之分的。能够全部电离的电解质称为强电解质，反之称为弱电解质。强酸、强碱和盐，如硫酸、氢氧化钠和氯化钠等是强电解质；弱酸和弱碱，如醋酸和氨水等是弱电解质。

强电解质 strong electrolyte
弱电解质 weak electrolyte

二、弱电解质的电离过程是可逆的

弱电解质溶于水，部分电离出的离子在溶液中相互碰撞又会相互结合成分子，例如醋酸的电离：



因此弱电解质的电离过程是可逆的，其电离方程式可表示为：



既然是可逆过程，就可能存在平衡状态，图 3-3 是弱电解质电离过程中正、逆反应速率随时间的变化：电离初始(t_0)，弱电解质电离成离子的速率随着溶液里弱电解质浓度的逐渐减小而减小；同时因离子浓度逐渐增大，结合成分子的速率则不断增大。经过一定时间(t_1)，两者的速率相等，达到电离平衡状态。

电离平衡 ionization
equilibrium

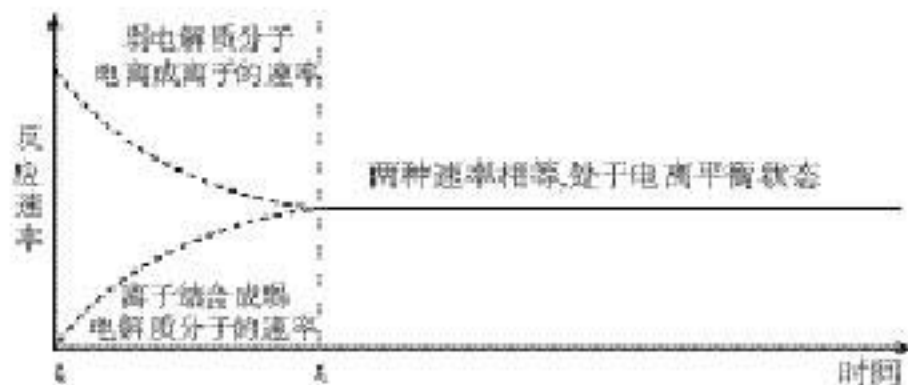


图 3-3 弱电解质电离过程中离子生成和结合成分子的速率随时间的变化

思考与交流

根据图 3-3 及前一章所学的化学平衡理论, 分析一元弱酸(设分子式为 HA)、一元弱碱(设分子式为 BOH)的电离平衡过程, 并完成下列问题:

1. 写出弱酸、弱碱的电离方程式;
2. 填写下表中的空白。

HA 电离过程中体系各粒子浓度的变化

	$c(\text{H}^+)$	$c(\text{A}^-)$	$c(\text{HA})$
HA 初溶于水时			
达到电离平衡前			
达到电离平衡时			

BOH 电离过程中体系各粒子浓度的变化

	$c(\text{B}^+)$	$c(\text{OH}^-)$	$c(\text{BOH})$
等体积等浓度的 B^+ 、 OH^- 溶液相混合时			
达到电离平衡前			
	不变	不变	不变

科学视野

电离常数

电离常数 ionization constant

与化学平衡类似, 电离平衡的平衡常数, 叫做电离常数, 例如醋酸、碳酸和硼酸 25 °C 时的电离常数分别是 1.75×10^{-5} 、 4.4×10^{-7} (第一步电离) 和 5.8×10^{-10} 。

实验 3-2

向两支分别盛有 0.1 mol/L 醋酸和饱和硼酸溶液的试管中滴加等浓度 Na_2CO_3 溶液, 观察现象。

实验表明, 醋酸能与 Na_2CO_3 溶液反应, 放出 CO_2 气体, 而硼酸则不能。

根据上述实验结果, 你能否推测参与反应的三种弱酸的相

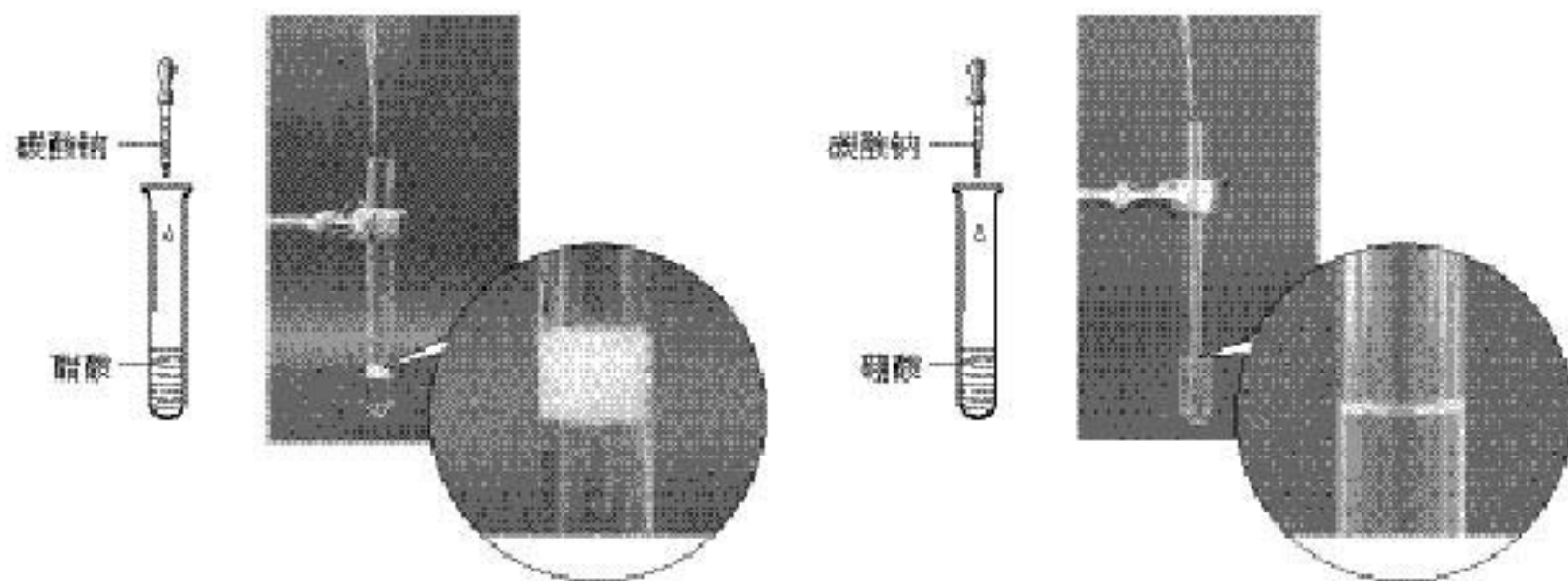


图 3-4 比较弱酸的相对强弱

对强弱，及其与电离常数大小的关系？

在上述实验中，碳酸是分子中含有两个 H^+ 的二元弱酸。

分子中含有两个或两个以上 H^+ 的多元弱酸的电离是分步进行的。例如，二元弱酸 H_2S 分两步电离：

第一步电离：
$$\text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HS}^-$$

$$K_1 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{HS}^-)}{c(\text{H}_2\text{S})} = 1.32 \times 10^{-7}$$

第二步电离：
$$\text{HS}^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{S}^{2-}$$

$$K_2 = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{S}^{2-})}{c(\text{HS}^-)} = 7.10 \times 10^{-15}$$

表 3-1 几种多元弱酸的电离常数(25 °C)

弱酸	电离常数	弱酸	电离常数
H_2CO_3	$K_1 = 4.4 \times 10^{-7}$ $K_2 = 4.7 \times 10^{-11}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸)	$K_1 = 5.4 \times 10^{-2}$ $K_2 = 5.4 \times 10^{-5}$
H_3PO_4	$K_1 = 7.1 \times 10^{-3}$ $K_2 = 6.3 \times 10^{-8}$ $K_3 = 4.2 \times 10^{-13}$	$\text{H}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ (柠檬酸)	$K_1 = 7.4 \times 10^{-4}$ $K_2 = 1.73 \times 10^{-5}$ $K_3 = 4 \times 10^{-7}$

一般 $K_1 \gg K_2 \gg K_3$ ，即第二步电离通常比第一步电离难得多，第三步电离又比第二步电离难得多。因此计算多元弱酸溶液的 $c(\text{H}^+)$ 或比较弱酸酸性相对强弱时，通常只考虑第一步电离。



1. 稀氨水中存在下述电离平衡:



试分析向溶液中分别加入下列物质时, 平衡如何移动:

加入的物质	氯化铵	氨气	氢氧化钠
平衡移动方向			

2. 用化学式分别表示出氨水和氯水中存在的粒子(分子、离子)。

3. 判断下列说法是否正确, 并说明理由:

- (1) 强电解质溶液的导电能力一定比弱电解质溶液强;
- (2) 中和等体积、等物质的量浓度的盐酸和醋酸溶液, 盐酸所需氢氧化钠多于醋酸;
- (3) 将 NaOH 和氨水溶液各稀释一倍, 两者的 OH^- 浓度均减少到原来的 $\frac{1}{2}$;
- (4) 如果盐酸的浓度是醋酸浓度的二倍, 则盐酸的 H^+ 浓度也是醋酸的二倍;
- (5) 物质的量相同的磷酸钠溶液和磷酸溶液中所含的 PO_4^{3-} 量相同。

4. 已知 25°C 下, 醋酸溶液中存在下述关系:

$$\frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.75 \times 10^{-5}$$

其中的数值是该温度下醋酸的电离平衡常数。

试回答下述问题:

- (1) 当向该溶液中加入一定量的盐酸时, 上式中的数值是否发生变化? 为什么?
- (2) 若醋酸的起始浓度为 0.010 mol/L , 平衡时氢离子浓度 $c(\text{H}^+)$ 是多少? (提示: 醋酸的电离常数很小, 平衡时的 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 可近似视为仍等于 0.010 mol/L 。)

5. 试解释下列事实:

- (1) 实验证明, 多元弱酸的分步电离一步比一步困难(提示: 可以从粒子的电荷情况和电离平衡的移动两方面加以考虑);
- (2) 纯水和干木头都不导电, 但木头用水浸湿后却可以导电。

一、水的电离

在酸(或碱)的水溶液中,除了溶质酸(或碱)外,还有溶剂水。在溶液中,酸(或碱)全部或部分以离子形式存在,那么水是全部以分子形式(如图 3-5)存在,还是也有部分电离成为 H^+ 和 OH^- 呢?



图 3-5 水的分子结构示意图

精确的导电性实验表明,纯水大部分以 H_2O 的分子形式存在,但其中也存在着极少量的 H_3O^+ 和 OH^- 。这表明水是一种极弱的电解质,能发生微弱的电离:

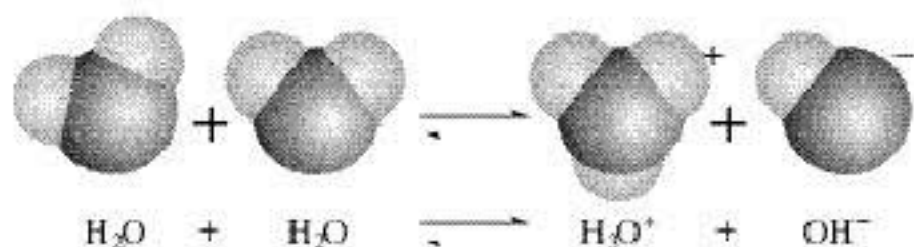


图 3-6 水分子电离过程示意图

上述电离方程式可简写为:



与化学平衡一样,当电离达平衡时,电离产物 H^+ 和 OH^- 浓度之积与未电离的 H_2O 的浓度之比也是一个常数:

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

因为水的电离极其微弱,在室温下 55.6 mol H_2O 中只有 1×10^{-7} mol H_2O 电离,电离前后 H_2O 的物质的量几乎不变,因此 $c(\text{H}_2\text{O})$ 可以视为常数,这样上式可表示为:

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

其中常数 $K_{\text{电离}}$ 与常数 $c(\text{H}_2\text{O})$ 的积为一新的常数,叫做水的离子积常数,简称水的离子积,记作 K_w 。 K_w 可由实验测得,也可通过理论计算求得。

水的离子积 ion-product
constant for water

表 3-2 不同温度下水的离子积常数

$t/^{\circ}\text{C}$	0	10	20	25	40	50	90	100
$K_w/10^{-14}$	0.134	0.292	0.681	1.01	2.92	5.47	38.0	55.0

由上表可以看出,随着温度的升高,水的离子积增大。一般在室温下,可忽略温度的影响, K_w 值为 1.0×10^{-14} , 即:

$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$

二、溶液的酸碱性 with pH

水的离子积不仅适用于纯水,也适用于稀的电解质水溶液。

思考与交流

根据室温时水的电离平衡,运用平衡移动原理分析下列问题。

1. 酸或碱的稀溶液的密度与纯水相近,1 L 酸或碱的稀溶液约为 1 000 g,其中 H_2O 的物质的量为 $1\,000\text{ g} \div 18\text{ g/mol} = 55.6\text{ mol}$ 。此时,发生电离的水是否仍为纯水状态时的 $1.0 \times 10^{-7}\text{ mol}$?

2. 比较下列情况下, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的值或变化趋势(增加或减少):

	纯水	加少量盐酸	加少量氢氧化钠
$c(\text{H}^+)$			
$c(\text{OH}^-)$			
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大小比较	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$		

3. 酸性溶液中是否有 OH^- 存在? 碱性溶液中是否有 H^+ 存在? 试解释原因。

常温下,稀溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的离子积总是 1.0×10^{-14} ,知道了 $c(\text{H}^+)$ 就可以计算出 $c(\text{OH}^-)$; 反之亦然。由上述思考与交流可知,室温下溶液的酸碱性 with 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 有如下关系:

酸性溶液 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}^+) > 1.0 \times 10^{-7}\text{ mol/L}$

中性溶液 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

碱性溶液 $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$, $c(\text{H}^+) < 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$

可见, 用 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都可以表示溶液酸碱性的强弱。初中化学中我们学过用 pH 表示溶液的酸碱性, 那么 pH 与 $c(\text{H}^+)$ 又是什么关系呢?

pH 是 $c(\text{H}^+)$ 的负对数, 即: $\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+)$

例如: $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ 的中性溶液,

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.0$$

$c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 的酸性溶液,

$$\text{pH} = -\lg 10^{-5} = 5.0$$

$c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ 的碱性溶液,

$$\text{pH} = -\lg 10^{-9} = 9.0$$

因此, 中性溶液 $\text{pH} = 7$, 酸性溶液 $\text{pH} < 7$, 碱性溶液 $\text{pH} > 7$ 。显然, 对于 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都较小的稀溶液 ($< 1 \text{ mol/L}$), 用 pH 表示其酸碱性比直接使用 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 要方便。

溶液的 pH 可以用 pH 试纸测量, 也可以用一种叫 pH 计 (也叫酸度计) 的仪器来测量。

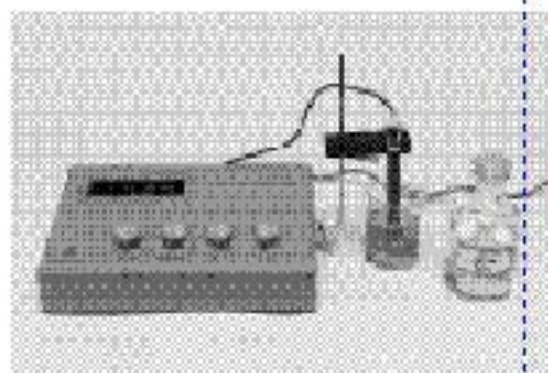


图 3-7 用 pH 计测量溶液的 pH

● 资 料

精密和专用 pH 试纸

pH 试纸是将试纸用多种酸碱指示剂的混合溶液浸透, 经晾干制成的。它对不同 pH 的溶液能显示不同的颜色, 因此可用于迅速判断溶液的酸碱性。常用的 pH 试纸有广泛 pH 试纸和精密 pH 试纸。广泛 pH 试纸的 pH 范围是 1~14 (最常用) 或 0~10, 可以识别的 pH 差值约为 1; 精密 pH 试纸的 pH 范围较窄, 可以判别 0.2 或 0.3 的 pH 差值。此外, 还有用于酸性、中性或碱性溶液的专用 pH 试纸。

三、pH 的应用

我们已经知道不仅工农业生产和科学实验中常常涉及溶液酸碱性, 人们的生活和健康也与溶液的酸碱性有关。因此, 测试和调控溶液的 pH, 对工农业生产、科学研究, 以及日常生

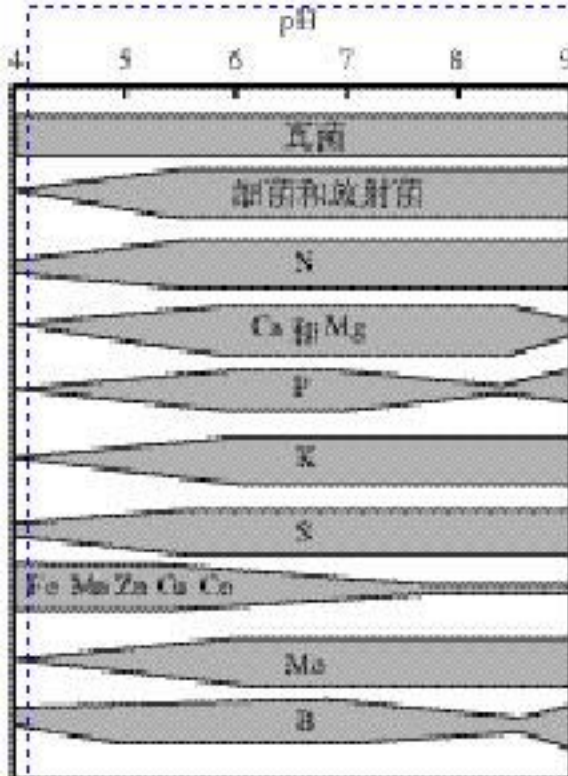


图 3-8 土壤 pH 和土壤有效养分含量的关系(色带宽度表示有效养分含量)

活和医疗保健都具有重要意义。

例如，人体各种体液都有一定的 pH，以保证正常的生理活动。当体内的酸碱平衡失调时，血液的 pH 是诊断疾病的一个重要参数，而利用药物调控 pH 则是辅助治疗的重要手段之一。生活中，人们洗发时使用的护发素，其主要功能也是调节头发的 pH 使之达到适宜的酸碱度。在环保领域，酸性或碱性废水的处理常常利用中和反应，例如酸性废水可通过投加碱性废渣或通过碱性滤料层过滤使之中和；碱性废水可通过投加酸性废水或利用烟道气中和。在中和处理的过程中可用 pH 自动测定仪进行监测和控制。在农业生产中，因土壤的 pH 影响植物对不同形态养分的吸收及养分的有效性(见图 3-8)，各种作物生长都对土壤的 pH 范围有一定的要求。在科学实验和工业生产中，溶液 pH 的控制常常是影响实验结果或产品质量、产量的一个关键因素。

● 资 料

表 3-3 一些重要作物最适宜生长的土壤的 pH 范围

作物	pH	作物	pH
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

实践活动

实验测定酸碱反应曲线

实验目的

练习使用 pH 计测量溶液的 pH；学习以图示处理科学实验数据的方法；探究酸碱反应过程中 pH 的变化特点；体会定量实验在化学研究中的作用。

实验原理

在酸碱反应过程中,溶液的 pH 会发生变化,对于强酸强碱的反应,开始时由于被中和的酸或碱浓度较大,加入少量的碱或酸对其 pH 的影响不大。当反应接近反应终点($\text{pH} \approx 7$)时,很少量(一滴,约 0.04 mL)的碱或酸就会引起溶液 pH 突变(如图 3-9 所示),酸、碱的浓度不同, pH 突变范围不同。

酸碱反应曲线是以酸碱混合过程中滴加酸(或碱)的量为横坐标,以溶液 pH 为纵坐标绘出的一条溶液 pH 随酸(或碱)的滴加量而变化的曲线。它描述了酸碱混合过程中溶液 pH 的变化情况,其中酸碱反应终点附近的 pH 突变情况,对于定量测定碱或酸的浓度实验中如何选择合适的酸碱指示剂具有重要意义。

实验用品

0.100 0 mol/L HCl 溶液, 0.100 0 mol/L NaOH 溶液, 酚酞溶液, 蒸馏水。

pH 计, 酸式滴定管, 碱式滴定管, 滴定管夹, 烧杯, 锥形瓶, 铁架台。

实验仪器使用说明

1. pH 计

pH 计有多种型号,使用方法不尽相同,使用时参见使用说明。

2. 滴定管

(1) 构造

滴定管是内径均匀、带有刻度的细长玻璃管,下端有用于控制液体流量的玻璃活塞(或由橡皮管、玻璃球组成的阀)。滴定管主要用来精确地放出一定体积的溶液。

滴定管分酸式滴定管和碱式滴定管两种(如图 3-10 所示)。酸式滴定管用于盛装酸性溶液,不能盛装碱性溶液。

(2) 使用方法

① 检查仪器:在使用滴定管前,首先要检查活塞是否漏水,在确保不漏水后方可使用。

② 润洗仪器:在加入酸、碱反应液之前,洁净的酸式滴定管和碱式滴定管还要分别用所要盛装的酸、碱溶液润洗 2~3 遍。方法是:从滴定管上口加入 3~5 mL 所要盛装的酸或碱溶液,倾斜着转动滴定管,使液体润湿全部滴定管内壁,

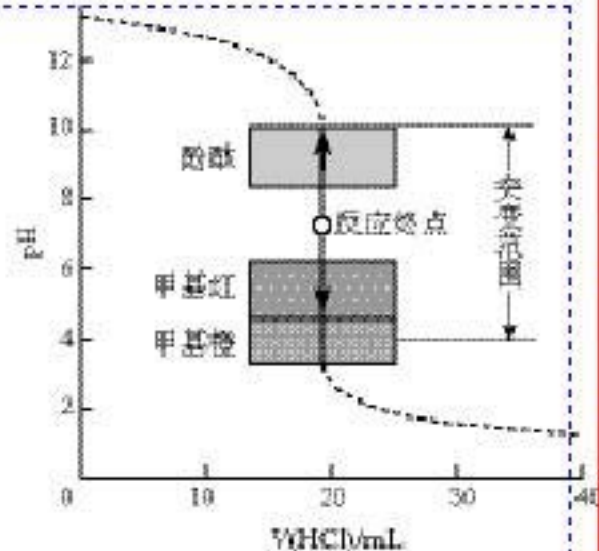


图 3-9 20.00 mL 0.100 0 mol/L NaOH 与 0.100 0 mol/L HCl 混合过程中的 pH 变化

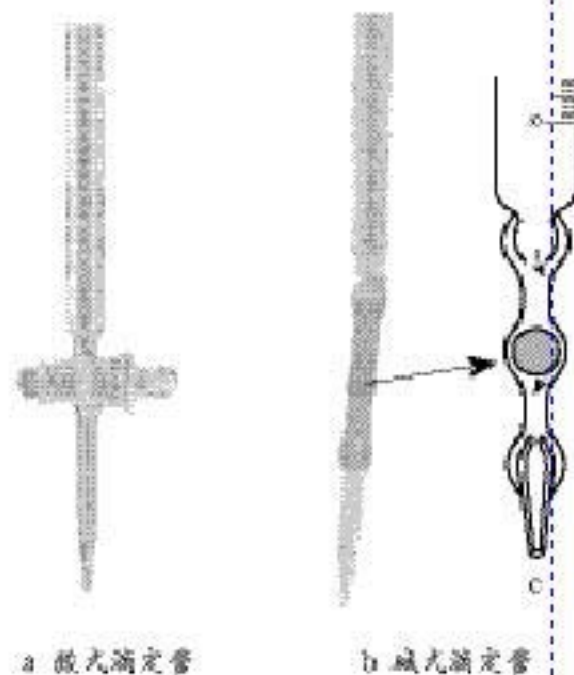


图 3-10 酸式滴定管和碱式滴定管



图 3-11 固定滴定管



图 3-12 除去碱式滴定管胶管中气泡的方法

然后，一手控制活塞(酸式滴定管轻轻转动活塞；碱式滴定管轻轻挤压玻璃球)，将液体从滴定管下部放入预置的烧杯中。

③ 加入反应液：分别将酸、碱反应液加入到酸式滴定管、碱式滴定管中，使液面位于滴定管刻度“0”以上 2~3 mL 处，并将滴定管垂直固定在滴定管夹上(如图 3-11 所示)。

④ 调节起始读数：在滴定管下放一烧杯，调节活塞，使滴定管尖嘴部分充满反应液(如果滴定管内部有气泡，应快速放液以赶走气泡；除去碱式滴定管胶管中气泡的方法如图 3-12 所示)，并使液面处于某一刻度，准确读取读数并记录。

⑤ 放出反应液：根据实验需要从滴定管中逐滴放出一定量的液体。

实验预习

1. 预习本实验的实验原理、实验仪器使用说明，思考下列问题。

(1) 本实验量取和计量反应过程中酸、碱溶液用量所使用的滴定管，能否用量筒代替？说明为什么。用滴定管有什么优点？

(2) 酸式滴定管为什么不能盛装碱性溶液？

(3) 滴定管在加入反应液之前为什么要用所要盛装的反应液润洗？

(4) 如果滴定管下端尖嘴中有气泡存在，对实验结果可能有什么影响？

(5) 读取滴定管读数时应注意什么问题？

2. 仔细阅读实验室所备 pH 计的使用说明；思考比较 pH 计与 pH 试纸的不同特点。

3. 根据实验操作提示和实验要求，设计实验操作步骤和实验记录表格，并绘出实验装置图。

实验操作提示

1. 建议做本实验时采用向 HCl 溶液中滴加 NaOH 溶液的方法，一定量(如 20.00 mL)的 HCl 溶液用酸式滴定管量取。

2. 酸碱中和开始时和反应达终点之后，测试和记录 pH 的间隔可稍大些，如每加入 5~10 mL 碱，测试和记录一次；反应终点附近，测试和记录 pH 的间隔要小，每加一滴测一次(如下列参考实验记录表所示)。

参考实验记录表：

向 20.00 mL 0.100 0 mol/L HCl 中滴加 0.100 0 mol/L NaOH 过程中的 pH 变化 温度:

V(NaOH)/mL	0.00	10.00	15.00	18.00	19.00	19.96	20.00	20.04	21.00	22.00	30.00
pH											

实验要求

1. 实验开始前先用蒸馏水代替酸、碱溶液,练习、熟悉用酸式滴定管和碱式滴定管滴加液体的操作;复习液面刻度的读取方法和液体体积用量的计算方法。

2. 按设计好的实验操作步骤,测试并记录反应过程中溶液的 pH。

3. 根据实验数据,以 NaOH 溶液的用量为横坐标,以溶液 pH 为纵坐标,绘制溶液 pH 随 NaOH 溶液加入量变化的曲线。

4. 根据你所绘制的中和反应曲线,你认为选用哪种酸碱指示剂能较准确地指示出酸碱反应的终点?

5. 思考并回答:如果反过来改为向 NaOH 溶液中逐渐加入 HCl 溶液,所得反应曲线会有什么不同?



1. 下列溶液, $c(\text{H}^+)$ 由小到大的排列顺序是_____; pH 由小到大的排列顺序是_____。

- ① 0.1 mol/L HCl 溶液; ② 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液;
③ 0.1 mol/L NaOH 溶液; ④ 0.1 mol/L CH_3COOH 溶液

2. 在氨水中,各种粒子的物质的量浓度由大到小的顺序是_____。

3. 根据生活经验,判断下列物质按酸碱性的一定顺序依次排列正确的是 ()。

- A. 厕所清洁剂 厨房清洁剂 醋 肥皂
B. 醋 厕所清洁剂 肥皂 厨房清洁剂
C. 厕所清洁剂 醋 肥皂 厨房清洁剂
D. 厨房清洁剂 醋 肥皂 厕所清洁剂

4. 体积相同、pH 相同的 HCl 溶液和 CH_3COOH 溶液,与 NaOH 溶液中和时两者消耗 NaOH 的物质的量 ()。

- A. 相同 B. 中和 HCl 的多 C. 中和 CH_3COOH 的多 D. 无法比较

5. 在 48 mL 0.1 mol/L HNO_3 溶液中加入 12 mL 0.4 mol/L KOH 溶液时, 所得到的溶液呈 ()。

- A. 弱酸性 B. 强酸性 C. 碱性 D. 中性

6. 柠檬水溶液的 pH 是 3, 其中的 $c(\text{OH}^-)$ 是 ()。

- A. 0.1 mol/L B. 1×10^{-3} mol/L C. 1×10^{-7} mol/L D. 1×10^{-11} mol/L

7. 甲溶液的 pH 是 4, 乙溶液的 pH 是 5, 甲溶液与乙溶液的 $c(\text{H}^+)$ 之比为 ()。

- A. 10 : 1 B. 1 : 10 C. 2 : 1 D. 1 : 2

8. 某同学胃部不适, 医生诊断后让其服用胃舒平。已知胃舒平的主要成分有 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 试分析下列饮食中, 该同学在服药期间不宜食用的是 ()。

- A. 醋 B. 松花蛋 C. 面条 D. 可乐

9. 如下表所示, 测量家中一些物品(可自行增减、更换)的 pH, 并计算其 $c(\text{H}^+)$ 。

物品	醋	酱油	酒	洗涤灵	84 消毒液	洗发液	洁厕剂	洗衣液	柔软剂
pH									
$c(\text{H}^+)$									

10. 现有不同地区取得的 5 种土壤样品 A、B、C、D、E, 分别用蒸馏水混合搅拌后过滤, 测得它们的 $c(\text{H}^+)$ 依次为: 6.3×10^{-5} mol/L、 7.2×10^{-6} mol/L、 8.5×10^{-7} mol/L、 5.6×10^{-8} mol/L 和 2.1×10^{-8} mol/L。

- 计算这 5 种土壤的 pH, 并根据表 3-3 所提供的资料(或自查资料)确定其适宜种植的作物品种。
- 设计一表格将所有这些信息汇集其中。
- 对不适宜种植作物的土壤, 提出改良建议。

11. 为了研究土壤的酸碱性, 某学生做了如下实验: 将一定体积的蒸馏水加入一定质量的土壤中, 充分搅拌后, 过滤并留取滤液, 测滤液的 pH 后向滤液中滴加氨水, 每加入 2 mL 氨水就搅拌均匀并测量溶液的 pH, 所得实验记录如下:

加氨水体积/mL	0	2	4	6	8	10	12	14	16
溶液的 pH	4	4	4	4	6	8	10	10	10

利用上述记录的数据, 以加入的氨水体积为横坐标、pH 为纵坐标绘制曲线图, 并根据曲线图回答下列问题:

- 所测土壤的酸碱性如何?
- 所用氨水的 pH 和 $c(\text{H}^+)$ 分别为多少?
- 为使该滤液呈中性, 所加入氨水的恰当体积是多少?

生活中常用的盐除 NaCl 外，还有 $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2\text{Na}$ (谷氨酸一钠，味精) 和 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 等。 NaCl 和 $\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_2\text{Na}$ 主要用于食品调味，而 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 被视作“碱”用于油污清洗和面食制作，特别是 Na_2CO_3 ，俗称纯碱。明明是盐，为什么叫“碱”呢？

一、探究盐溶液的酸碱性

科学探究

1. 选择合适的方法测试下表所列盐溶液(可酌情替换、增加)的酸碱性。

2. 根据形成该盐的酸和碱的强弱，将下表中盐按强酸强碱盐、强酸弱碱盐、强碱弱酸盐分类。

盐溶液	NaCl	Na_2CO_3	NaHCO_3	NH_4Cl	Na_2SO_4	CH_3COONa	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
酸碱性							
盐类型							

3. 分析上述实验结果，归纳其与盐的类型间的关系，并从电离平衡的角度寻找原因。

盐的类型	强酸强碱盐	强酸弱碱盐	强碱弱酸盐
溶液的酸碱性			

原来，盐溶液并不都显中性，碳酸钠溶液就呈碱性，所以可用于中和发酵面团中的酸性物质，还有较强的去油污能力。

二、寻找盐溶液呈现不同酸碱性的原因

实验表明，强酸强碱盐溶液呈中性，强酸弱碱盐溶液呈酸性，强碱弱酸盐溶液呈碱性。我们知道溶液呈酸、碱性取决于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小。那么是什么原因造成不同类型的盐溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 的差异呢？

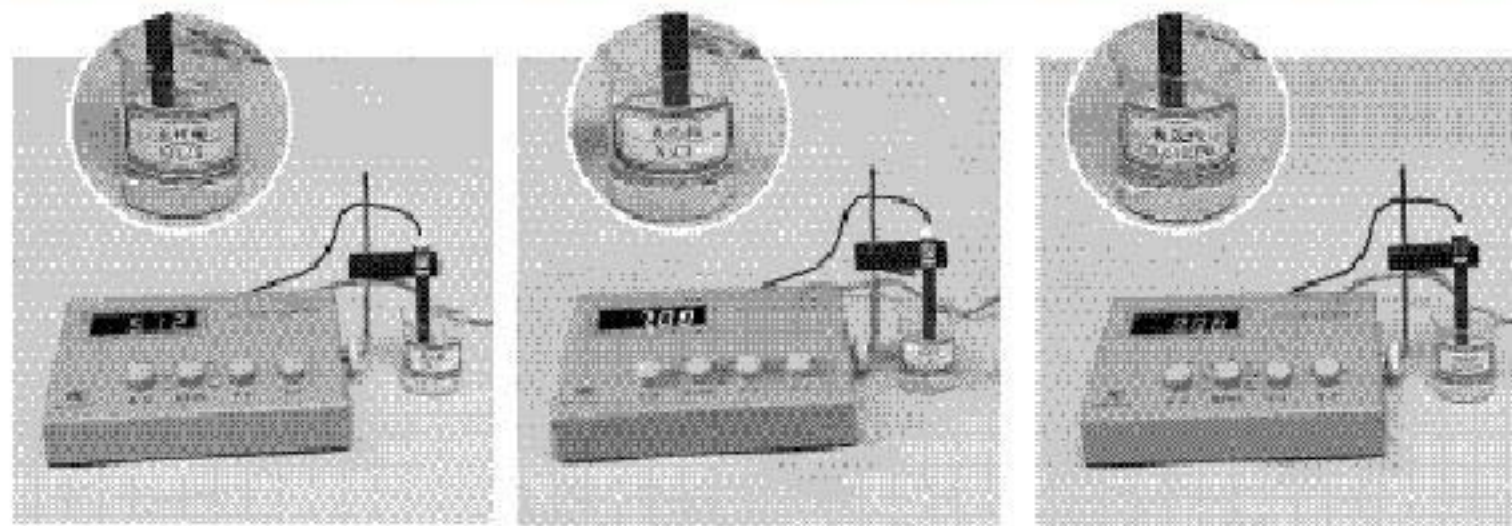


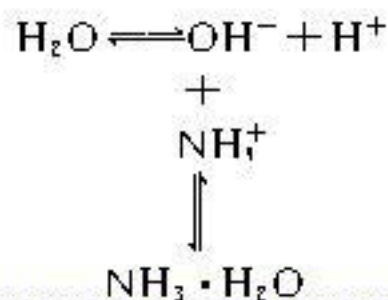
图 3-13 不同盐溶液的 pH

思考与交流

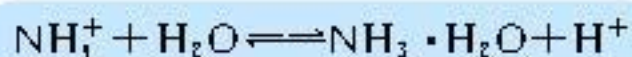
根据下表，对三类不同盐溶液中存在的各种粒子(不要忘记水及其电离)及粒子间的相互作用进行比较、分析，从中找出不同类盐溶液呈现不同酸碱性的原因。

	NaCl 溶液	NH ₄ Cl 溶液	CH ₃ COONa 溶液
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小			
溶液中的粒子			
有无弱电解质生成			
相关化学方程式			

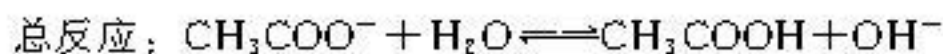
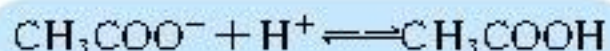
通过分析可以知道，盐溶液的酸碱性与盐所含离子在水中与水电离出的 H^+ 或 OH^- 能否生成弱电解质有关。例如，在强酸弱碱盐 NH_4Cl 溶液中， NH_4Cl 全部电离成 NH_4^+ 和 Cl^- ， H_2O 微弱电离出 H^+ 和 OH^- ，其中 NH_4^+ 与 OH^- 又可相互作用生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，因此溶液中共存的粒子有 NH_4^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 、 H_2O 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 六种，其中并存着下述电离平衡关系：



显然，由于 NH_4^+ 与 OH^- 结合生成弱电解质 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动，溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 随之增大，当达到新的平衡时， $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ ，溶液呈酸性。上述作用的总反应(结果)可以表示为：



同样的道理，在强碱弱酸盐 CH_3COONa 溶液中，共存的粒子有 CH_3COO^- 、 Na^+ 、 CH_3COOH 、 H^+ 、 OH^- 和 H_2O ，并存的电离平衡关系有：



溶液中 $c(\text{OH}^-) > c(\text{H}^+)$ ，溶液呈碱性。

综上所述，强酸弱碱盐和强碱弱酸盐溶于水时，由于其电离出的阳离子、阴离子可分别与水电离出的 OH^- 或 H^+ 生成弱电解质——弱碱或弱酸，使得溶液中 $c(\text{H}^+) \neq c(\text{OH}^-)$ ，因而这两类盐溶液呈现酸性或碱性。盐与水发生的这种作用叫做盐类的水解。

强酸强碱盐溶于水，电离出的阴、阳离子都不能与水电离出的 H^+ 或 OH^- 生成弱电解质，也就是说强酸强碱盐不发生水解，溶液中 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 。

学 与 问

盐的水解也属于离子反应。在认识水解反应原理的基础上，你对高中化学必修课中所学的“离子反应发生的条件”有无新的认识？

家庭小实验

用 pH 试纸测试家中食盐、味精、苏打、小苏打的酸碱性。

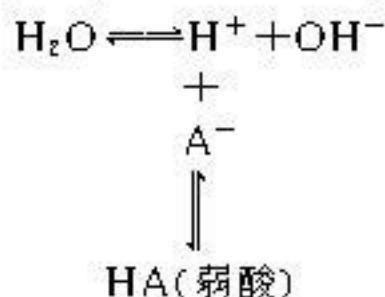
三、影响盐类水解的主要因素和盐类水解反应的利用

研究化学反应时，可以从两方面考虑，一是反应物本身的

盐类的水解
hydrolysis of salts

性质，一是反应条件。

从反应物考虑，盐类水解反应的发生是由于其能与水作用生成弱电解质(弱酸或弱碱)，如果生成弱电解质的倾向越大，对水电离平衡的影响越大，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的差别就越大，即水解的程度越大。以生成弱酸为例：



也就是说生成盐的弱酸(或弱碱)越弱，即越难电离，该盐的水解程度越大。

从反应条件考虑，水解反应是可逆反应，影响水解程度的因素可以从引起水解平衡的因素分析、寻找。

科学探究

探究目的：

通过实验探究促进或抑制 FeCl_3 水解的条件，了解影响盐类水解程度的因素。

探究过程：

1. 从反应物性质考虑， FeCl_3 是否易发生水解？水解生成物是什么？写出其水解反应的化学方程式：_____。
2. 应用平衡移动原理，从反应条件考虑，影响 FeCl_3 水解的因素可能有哪些？参照下表设计、写出实验探究的步骤(可增加项目或另行设计表格)。

序号	可能影响因素	实验操作	现象	解释或结论
1	盐的浓度			
2	溶液的酸碱度			

3. 归纳总结实验结果，得出结论并与同学交流。

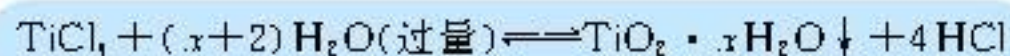
思考与交流

1. 盐水解反应的逆反应是我们熟悉的一类反应，由此类反应的能变化试推测盐类水解是吸热反应还是放热反应。

2. 应用平衡移动原理分析醋酸钠或氯化铵的水解, 列举可能影响水解反应程度的因素, 并说明所依据的原理。

水解反应的逆反应是中和反应, 中和反应是放热反应, 因而水解反应是吸热反应。根据平衡移动原理, 溶液中反应物和生成物浓度的大小及温度的变化都会引起水解平衡的移动, 从而影响水解的程度。根据需要, 生产和生活中常通过改变溶液中相关物质的浓度或溶液温度来调节盐的水解程度。例如, 用纯碱溶液清洗油污时, 加热可以增强其去油污的原因, 在于升温可以促进碳酸钠的水解, 使溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 增大。又如, 在配制易水解的盐溶液时, 如 FeCl_3 水溶液, 为了抑制水解需要加入少量的盐酸, 以防止溶液浑浊。

许多盐(碱金属与部分碱土金属除外)在水解时, 可生成难溶于水的氢氧化物, 当生成的氢氧化物呈胶体状态且无毒时, 可用作净水剂, 例如铝盐、铁盐。如果溶液浓度较低, 也可以利用水解反应来获得纳米材料(氢氧化物可变为氧化物)。如果水解程度很大, 还可以用于无机化合物的制备, 如用 TiCl_4 制备 TiO_2 的反应可表示如下:



制备时加入大量的水, 同时加热, 促进水解趋于完全, 所得 $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 经焙烧得 TiO_2 。类似的方法也可用来制备 SnO 、 SnO_2 、 Sn_2O_3 等。



1. 下列化学方程式中, 属于水解反应的是 ()。

- A. $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
- B. $\text{HCO}_3^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$
- C. $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$
- D. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$

2. 物质的量浓度相同的三种盐 NaX 、 NaY 和 NaZ 的溶液, 其 pH 依次为 8、9、10, 则 HX 、 HY 、 HZ 的酸性由强到弱的顺序是 ()。

- A. HX, HZ, HY B. HX, HY, HZ
C. HZ, HY, HX D. HY, HZ, HX

3. MOH 强碱溶液和等体积、等浓度的 HA 弱酸溶液混合后，溶液中有关离子的浓度应满足的关系是 ()。

- A. $c(M^+) > c(OH^-) > c(A^-) > c(H^+)$
B. $c(M^+) > c(A^-) > c(H^+) > c(OH^-)$
C. $c(M^+) > c(A^-) > c(OH^-) > c(H^+)$
D. $c(M^+) > c(H^+) > c(A^-) > c(OH^-)$

4. 在含有酚酞的 0.1 mol/L 的氨水中加入少量氯化铵晶体，溶液的颜色 ()。

- A. 变蓝 B. 变深 C. 变浅 D. 不变

5. 在一元强碱 MOH 溶液中加入一元酸 HA 溶液，充分反应后，溶液呈中性。甲同学认为溶液中 $c(A^-) = c(M^+)$ ，而乙同学认为 $c(A^-)$ 与 $c(M^+)$ 是否相等，要看一元酸 HA 是强酸还是弱酸。你认为 _____ 同学的说法正确，理由是 _____。

6. 向明矾溶液中逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液至硫酸根离子刚好沉淀完全时，溶液的 pH _____ 7 (填 >、<、=)，离子反应总方程式为 _____。

向明矾溶液中逐滴加入 $Ba(OH)_2$ 溶液至铝离子刚好沉淀完全时，溶液的 pH _____ 7 (填 >、<、=)，离子反应总方程式为 _____。

7. 盐碱地(含较多 $NaCl$ 、 Na_2CO_3)不利于作物生长，通过施加适量石膏可以降低土壤的碱性。试用化学方程式分别表示盐碱地产生碱性的原因： _____，及用石膏降低其碱性的反应原理： _____。

8. 推测等浓度的 Na_2CO_3 和 $NaHCO_3$ 溶液的 pH 的相对大小，并说明原因。

9. $SOCl_2$ 是一种液态化合物，沸点为 $77^\circ C$ 。向盛有 10 mL 水的锥形瓶中，小心滴加 8~10 滴 $SOCl_2$ ，可观察到剧烈反应，液面上有雾形成，并有带刺激性气味的气体逸出，该气体可使滴有品红溶液的滤纸褪色。轻轻振荡锥形瓶，待白雾消失后，往溶液中滴加 $AgNO_3$ 溶液，有不溶于 HNO_3 的白色沉淀析出。

(1) 根据实验现象，写出 $SOCl_2$ 与水反应的化学方程式。

(2) 蒸干 $AlCl_3$ 溶液不能得到无水 $AlCl_3$ ，使 $SOCl_2$ 与 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 混合并加热，可得到无水 $AlCl_3$ ，试解释原因。

10. 实验室可利用 $SbCl_3$ 的水解反应制取 Sb_2O_3 ($SbCl_3$ 的水解分三步进行，中间产物有 $SbOCl$ 等) 其总反应可表示为：



为了得到较多、较纯的 Sb_2O_3 ，操作时要将 $SbCl_3$ 徐徐加入大量水中，反应后期还要加入少量氨水。试利用平衡移动原理说明这两项操作的作用。

11. 已知 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 受热时发生水解：

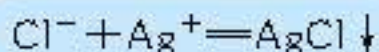


而 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ 受热不易发生水解。试解释原因。

4

难溶电解质的溶解平衡

我们知道，溶液中有难溶于水的沉淀生成是离子反应发生的条件之一。例如， AgNO_3 溶液与 NaCl 溶液混合，生成白色的 AgCl 沉淀：



如果上述两种溶液是等物质的量浓度、等体积的，一般认为反应可以进行到底。

溶解平衡

dissolution equilibrium

一、 Ag^+ 和 Cl^- 的反应真能进行到底吗？

思考与交流

1. 分析表 3-4 所提供的或从有关书籍、网站上查找的更多电解质在水中溶解度的数据，在溶解度的大小、易溶和难溶界限等方面你能得到哪些有关信息？谈谈你对书后所附部分酸、碱和盐的溶解性表中“溶”与“不溶”的理解。

2. 根据你对溶解度及反应限度、化学平衡原理的认识，说明生成沉淀的离子反应是否能真正进行到底。

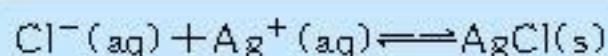
● 资料

表 3-4 几种电解质的溶解度(20 ℃)

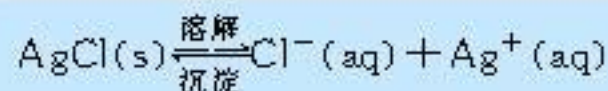
化学式	溶解度/g	化学式	溶解度/g
AgCl	1.5×10^{-4}	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	3.89
AgNO_3	222	BaSO_4	2.4×10^{-4}
AgBr	8.4×10^{-6}	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0.165
Ag_2SO_4	0.796	CaSO_4	0.21
Ag_2S	1.3×10^{-16}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	9×10^{-4}
BaCl_2	35.7	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	3×10^{-9}

生成沉淀的离子反应所以能够发生，在于生成物的溶解度小。例如， AgCl 20℃时在 100 g 水中仅能溶解 1.5×10^{-4} g。

尽管 AgCl 溶解度很小，但并不是绝对不溶，生成的 AgCl 沉淀会有少量溶解。因此，生成 AgCl 沉淀后的溶液中三种有关反应的粒子在反应体系中共存：



这样，可以将生成沉淀的反应转化成我们所熟悉的固体 (AgCl) 溶解的问题。从固体溶解平衡的角度，我们不难理解 AgCl 在溶液中存在下述两个过程：一方面，在水分子作用下，少量 Ag^+ 和 Cl^- 脱离 AgCl 的表面溶入水中；另一方面，溶液中的 Ag^+ 和 Cl^- 受 AgCl 表面正、负离子的吸引，回到 AgCl 的表面析出——沉淀。在一定温度下，当沉淀溶解和生成的速率相等时，得到 AgCl 的饱和溶液，即建立下列动态平衡：



沉淀、溶解之间这种动态平衡的存在，决定了 Ag^+ 与 Cl^- 反应不能完全进行到底。

那么，为什么通常情况下，可以认为离子之间生成难溶电解质的反应能够进行完全呢？

不同电解质在水中的溶解度差别很大，例如 AgCl 和 AgNO_3 ；但难溶电解质与易溶电解质之间并无严格的界限，习惯上将溶解度小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。对于常量的化学反应来说，0.01 g 是很小的，因此一般情况下，相当量的离子互相反应生成难溶电解质，可以认为反应完全了^①。

另外，难溶电解质的溶解度尽管很小，但不会等于 0，例如 Ag_2S 。因此，难溶电解质在水中都存在类似于上述 AgCl 沉淀在水中的溶解平衡。沉淀反应在生产、科研、环保等领域的许多应用，正是利用了难溶电解质的溶解平衡。

① 化学上通常认为残留在溶液中的离子浓度小于 1×10^{-5} mol/L 时，沉淀就达完全。

沉淀反应

precipitation reaction

二、沉淀反应的应用

难溶电解质的溶解平衡也是动态平衡，同样可以通过改变条件使平衡移动——溶液中的离子转化为沉淀，或沉淀转化为溶液中的离子。

1. 沉淀的生成

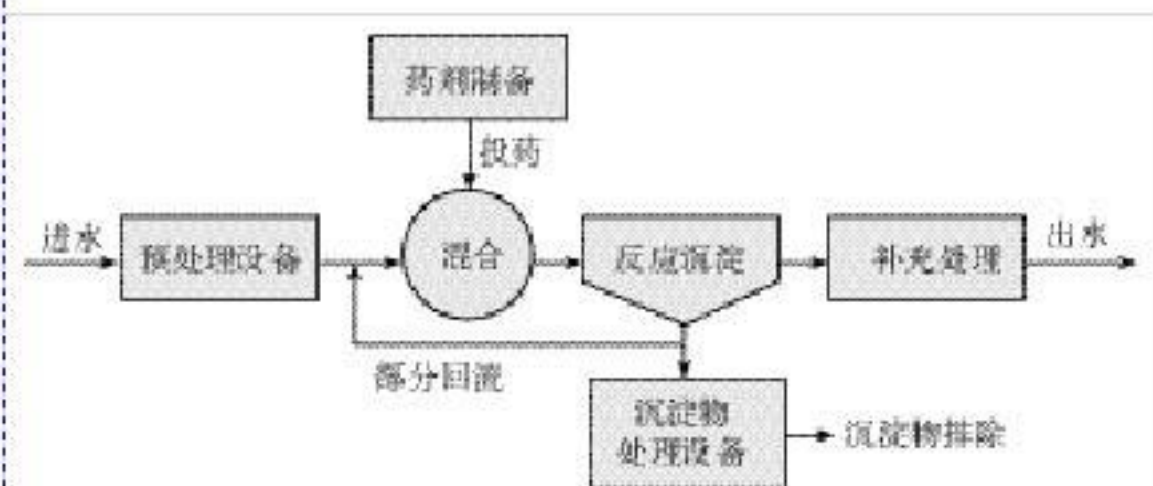


图 3-14 废水处理化学沉淀法工艺流程示意图

在涉及无机制备、提纯工艺的生产、科研、废水处理等领域中，常利用生成沉淀来达到分离或除去某些离子的目的。例如，工业原料氯化铵中含杂质氯化铁，使其溶解于水，再加入氨水调节 pH 至 7~8，可使 Fe^{3+} 生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去。除调节 pH 使生成氢氧化物沉淀外，以 Na_2S 、 H_2S 等作沉淀剂，使某些金属离子如 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 等，生成极难溶的硫化物 CuS 、 HgS 等沉淀，也是分离、除去杂质常用的方法。

思考与交流

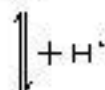
利用生成沉淀分离或除去某种离子，首先要使生成沉淀的反应能够发生；其次希望沉淀生成的反应进行得越完全越好。

1. 如果要除去某溶液中的 SO_4^{2-} ，你选择加入钙盐还是钡盐？为什么？

2. 以你现有的知识，你认为判断沉淀能否生成可从哪些方面考虑？是否可能使要除去的离子全部通过沉淀除去？说明原因。

2. 沉淀的溶解

在实际工作中，常常会遇到需要使难溶物质溶解的问题。根据平衡移动原理，对于在水中难溶的电解质，如果能设法不断地移去溶解平衡体系中的相应离子，使平衡向沉淀溶解的方向移动，就可以使沉淀溶解。例如，难溶于水的 CaCO_3 沉淀可以溶于盐酸中：



在上述反应中，气体 CO_2 的生成和逸出，使 CaCO_3 溶解平衡体系中的 CO_3^{2-} 浓度不断减小，平衡向沉淀溶解方向移动。只要盐酸的量足够， CaCO_3 就可溶解完全。类似的可用强酸溶解的难溶电解质还有 FeS 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等。

除了酸之外，某些盐溶液也可用来溶解沉淀。

实验 3-3

向 3 支盛有少量 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀的试管中分别滴加适量的蒸馏水、盐酸和氯化铵溶液，观察并记录现象。

滴加试剂	蒸馏水	盐酸	氯化铵溶液
现象			

思考与交流

1. 写出实验 3-3 中有关反应的化学方程式。
2. 应用平衡移动原理分析、解释实验 3-3 中发生的反应，并试从中找出使沉淀溶解的规律。

3. 沉淀的转化

实验 3-4

向盛有 10 滴 0.1 mol/L AgNO_3 溶液的试管中滴加 0.1 mol/L NaCl 溶液，至不再有白色沉淀生成。向其中滴加 0.1 mol/L KI 溶液，观察、记录现象；再向其中滴加 0.1 mol/L 的 Na_2S 溶液，观察并记录现象。

步骤	NaCl 和 AgNO_3 溶液混合	向所得固液混合物 中滴加 KI 溶液	向新得固液混合物中 滴加 Na_2S 溶液
现象			

实验 3-5

向盛有 $1 \text{ mL } 0.1 \text{ mol/L MgCl}_2$ 溶液的试管中滴加 1~2 滴 2 mol/L NaOH 溶液，有白色沉淀生成，再滴加 2 滴 0.1 mol/L FeCl_3 溶液，静置。观察并记录现象。

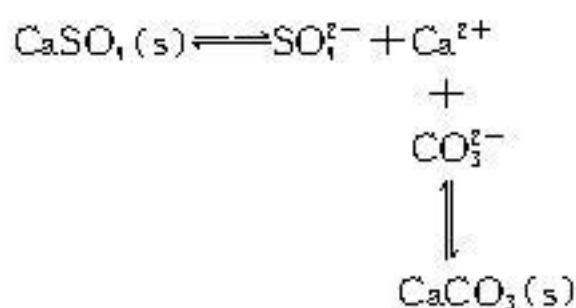
步 骤	向 MgCl_2 溶液中滴加 NaOH 溶液	向白色沉淀中滴加 FeCl_3 溶液	静置
现 象			

思考与交流

1. 根据你观察到的现象，分析所发生的反应。
2. 如果将上述两个实验中的沉淀生成和转化的操作步骤颠倒顺序，会产生什么结果？试利用平衡移动原理和两种沉淀溶解度上的差别加以解释，并找出这类反应发生的特点。

在上述两个实验中 AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀， AgI 又转化为 Ag_2S 沉淀； $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀转化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。

对于一些用酸或其他方法也不能溶解的沉淀，可以先将其转化为另一种用酸或其他方法能溶解的沉淀。沉淀的转化在科研和生产中具有重要的应用价值。例如，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，形成安全隐患，因此要定期去除锅炉水垢。水垢中含有的 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 ，而后用酸去除。从 CaSO_4 到 CaCO_3 的沉淀转化中，并存着两个沉淀溶解平衡：



在加入 Na_2CO_3 溶液之前， CaSO_4 的溶解与沉淀处于平衡状态，加入 Na_2CO_3 溶液之后， CO_3^{2-} 与 Ca^{2+} 结合生成 CaCO_3 沉淀，该平衡向下进行；同时溶液中 Ca^{2+} 的减少又使 CaSO_4 的溶解平衡向右移动， CaSO_4 逐渐溶解。只要加入的 Na_2CO_3 足量，上述过程就可连续进行，直至绝大部分 CaSO_4 转化为 CaCO_3 。

上述过程说明，沉淀转化的实质就是沉淀溶解平衡的移动。一般说来，溶解度小的沉淀转化成溶解度更小的沉淀容易实现，例如 CaCO_3 和 CaSO_4 的溶解度分别是 1.5×10^{-3} (25 $^{\circ}\text{C}$)

和 2.1×10^{-1} ， Ag_2S 、 AgI 和 AgCl 的溶解度分别是 1.3×10^{-16} 、 3×10^{-7} 和 1.5×10^{-4} ；两者的差别越大，转化越容易。

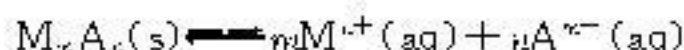
在自然界也发生着溶解度小的矿物转化为溶解度更小的矿物的现象。例如，各种原生铜的硫化物经氧化、淋滤作用后可变成 CuSO_4 溶液，并向深部渗透，遇到深层的闪锌矿 (ZnS) 和方铅矿 (PbS)，便慢慢地使之转变为铜蓝 (CuS)。

溶度积 solubility product

科学视野

溶度积

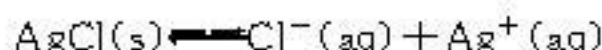
像电离、水解平衡一样，沉淀溶解平衡也有平衡常数，符号为 K_{sp} 。对于下列沉淀溶解平衡：



固体纯物质不列入平衡常数，上述反应的平衡常数为：

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

例如，



$m=1$ ， $n=1$ ，则： $K_{sp} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]$

表 3-5 几种难溶电解质的溶度积 (25 °C)

化学式	溶度积	化学式	溶度积
AgCl	1.8×10^{-10}	CuS	6.3×10^{-36}
Ag_2SO_4	1.4×10^{-5}	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	2.2×10^{-20}
Ag_2S	6.3×10^{-50}	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	8.0×10^{-16}
BaSO_4	1.1×10^{-10}	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4.0×10^{-38}
CaCO_3	2.8×10^{-9}	MgCO_3	6.8×10^{-6}
CaSO_4	9.1×10^{-6}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	1.8×10^{-11}

在一定温度下， K_{sp} 是一个常数，称为溶度积常数，简称溶度积。通过比较溶度积与溶液中有关离子浓度幂的乘积——离子积 Q_c 的相对大小，可以判断难溶电解质在给定条件下沉淀能否生成或溶解：

$Q_c > K_{sp}$ ，溶液过饱和，有沉淀析出，直至溶液饱和，达到新的平衡；

$Q_c = K_{sp}$ ，溶液饱和，沉淀与溶解处于平衡状态；

$Q_c < K_{sp}$ ，溶液未饱和，无沉淀析出，若加入过量难溶电解质，难溶电解质溶解直至溶液饱和。

【练习】

1. 向盛有 0.1 mol/L AgNO_3 溶液的试管中滴加 0.1 mol/L 的 NaCl 溶液, 至不再有白色沉淀生成为止。取其中澄清溶液, 逐滴加入饱和 Na_2S 溶液, 有无沉淀生成? 是否可以用 Na_2SO_4 代替 Na_2S ? 如果先向 AgNO_3 溶液中加入 Na_2S 溶液至沉淀完全, 再向上层清液中滴加 NaCl , 情况又如何? 试解释原因。

2. 在粗制 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体中常含有杂质 Fe^{2+} 。在提纯时, 为了除去 Fe^{2+} , 常加入少量 H_2O_2 , 使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 然后再加少量碱至溶液 $\text{pH}=4$, 可以达到除去铁离子而不损失硫酸铜的目的。试解释原因。

3. 小结 K_{sp} 的大小与沉淀转化的关系。

● 资 料

氟化物防治龋齿的化学原理

20 世纪 50 年代初, 流行病学研究发现氟化物具有阻止龋齿发生的作用。1955 年, 添加氟化亚锡(SnF_2)的牙膏问世。后来, 一氟磷酸钠($\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$)代替了氟化亚锡, 成为世界上研究最广泛的一种氟化物。如今被添入牙膏预防龋齿的氟化物还有氟化钠和氟化铈等。专家们普遍认为, 当提供的氟离子的浓度相等时, 所有这些氟化物防治龋齿的作用是相同的。

龋齿可能是由口腔细菌在糖代谢过程中释放出来的有机酸穿透牙釉质表面使牙齿的矿物质——羟(基)磷灰石 [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$] 溶解造成的。由于细菌在牙齿表面形成一层黏附膜——齿斑(或称菌斑), 这些有机酸能够长时间地跟牙齿表面密切接触, 使羟(基)磷灰石溶解:



饮水、食物和牙膏里的氟离子会跟羟(基)磷灰石发生沉淀的转化生成氟磷灰石:



溶解度研究证实氟磷灰石比羟磷灰石更能抵抗酸的侵蚀。这是由于氟离子体积小于氢氧根离子, 在磷灰石晶体结构里更匹配。此外, 氟离子还能抑制口腔细菌产酸。含氟牙膏已经使全世界千百万人减少龋齿, 使人们的牙齿更健康。



1. 试用文字描述生成 AgCl 反应达到沉淀溶解平衡的过程，并根据该过程中各反应粒子的变化情况(如最大、变大等)填写下表。

	$c(\text{Ag}^+)$	$c(\text{Cl}^-)$	$n(\text{AgCl})$
反应初始			
达到溶解平衡前			
达到溶解平衡时			

2. 下列说法中正确的是 ()。

- A. 物质的溶解性为难溶，则该物质不溶于水
- B. 不溶于水的物质溶解度为 0
- C. 绝对不溶解的物质是不存在的
- D. 某离子被沉淀完全是指该离子在溶液中的浓度为 0

3. 以 MnO_2 为原料制得的 MnCl_2 溶液中常含有 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 等金属离子，通过添加过量难溶电解质 MnS ，可使这些金属离子形成硫化物沉淀，经过滤除去包括 MnS 在内的沉淀，再经蒸发、结晶，可得纯净的 MnCl_2 。

根据上述实验事实，可推知 MnS 具有的相关性质是 ()。

- A. 具有吸附性
- B. 溶解度与 CuS 、 PbS 、 CdS 等相同
- C. 溶解度大于 CuS 、 PbS 、 CdS
- D. 溶解度小于 CuS 、 PbS 、 CdS

4. 根据表 3-5 判断，将 AgCl 与 AgBr 的饱和溶液等体积混合，再加入足量浓 AgNO_3 溶液，发生的反应为 ()。

- A. 只有 AgBr 沉淀生成
- B. AgCl 和 AgBr 沉淀等量生成
- C. AgCl 和 AgBr 沉淀都有，但以 AgCl 沉淀为主
- D. AgCl 和 AgBr 沉淀都有，但以 AgBr 沉淀为主

5. 试利用平衡移动原理解释下列事实：

(1) FeS 不溶于水，但能溶于稀盐酸中；

(2) CaCO_3 难溶于稀硫酸，却能溶于醋酸中；

(3) 分别用等体积的蒸馏水和 0.010 mol/L 硫酸洗涤 BaSO_4 沉淀，用水洗涤造成 BaSO_4 的损失量大于用稀硫酸洗涤的损失量。

6. 阅读本节资料卡片“氟化物防治龋齿的化学原理”，回答下列问题：

(1) 指出与产生龋齿的沉淀溶解反应和与防治龋齿有关的沉淀转化反应；

(2) 参阅更多资料，对如何利用加氟预防龋齿提出你的看法。

一、关于弱电解质

1. 强电解质、弱电解质的区别：

2. 水是极弱的电解质。

(1) 在纯水和稀的电解质水溶液中， $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-)$ 是常数(K_w)，常温下：

$$K_w = c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = \underline{\hspace{2cm}}$$

(2) 稀溶液的酸碱性性与 $c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的关系：

溶液的酸碱性	$c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 的关系	pH
酸性		
中性		
碱性		

3. 离子平衡

(1) 离子反应与电离平衡

离子反应		用离子方程式举例	反应的本质	离子平衡关系
酸碱中和			生成弱电解质水	
水解反应	强碱弱酸盐 盐的水解			
	强酸弱碱盐 盐的水解			

(2) 影响盐类水解程度的主要因素

影响因素			影响情况	简要解释
盐的性质	成盐弱酸或弱碱的 弱的程度			
反应条件	温度			
	浓度	反应物 (水)		
		生成物 (酸碱性)		

二、沉淀溶解平衡

1. 沉淀的生成与离子平衡

生成沉淀的反应举例	
反应类型	
沉淀生成的主要因素	
平衡过程描述	

2. 沉淀溶解平衡的应用

	用离子方程式举例	反应发生的规律(从平衡移动考虑)
沉淀生成		
沉淀溶解		
沉淀转化		

第四章

电化学基础



燃料电池发电站

我们已经知道化学能与其他形式的能量可以互相转换，而且严格地遵循着能量守恒定律。化学能与热能通过化学反应可以直接转换，化学能与电能的相互转换则必须通过一定的装置。装置设计的合理性，对于能量的转换效率至关重要（不同牌号的电池质量差别甚大就是一例）。研究化学能与电能相互转换的装置、过程和效率的科学，叫做电化学。

从反应产物与电流的关系来区分，电化学反应过程（及其装置）可以分为两类：产生电流的反应（发生在化学电池中，是自发的，向外输送能量）和借助电流而发生的反应（发生在电解池中，是由外界输入的能量推动的）。电化学的应用十分广泛，在分析、合成等领域应用很广，由此形成的工业也很多，如电解、电镀、电冶金、电池制造等。下面就来学习有关电化学的一些知识。

电化学 electrochemistry

原电池 primary battery

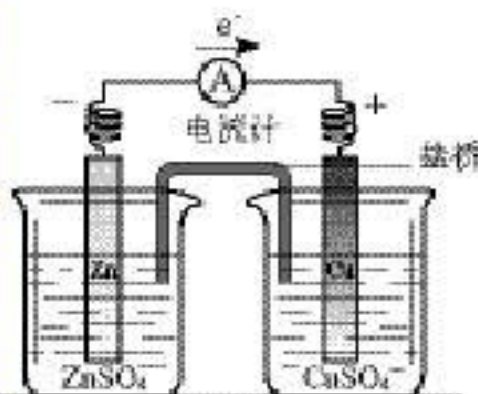


图 4-1 锌铜原电池装置

① 盐桥中通常装有含琼胶的 KCl 饱和溶液。

② 在基础模块学习过的将锌片和铜片置于稀硫酸溶液中所组成的原电池，比这一装置简单。那种原电池效率不高，电流在较短时间内就会衰减。

氧化还原反应的本质是反应物之间电子的转移，但是在通常的氧化还原反应中并不能获得电流。例如，将锌片放在 CuSO_4 溶液中，可以看到铜被锌置换出来，并放出热量，其反应如下：



离子方程式为：



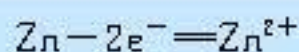
在此反应中，Zn 原子把电子直接给了在溶液中与之接触的 Cu^{2+} ，被氧化成 Zn^{2+} ，进入溶液；而 Cu^{2+} 在锌片上直接得到电子，被还原成 Cu（相当于短路，所以反应时，有热量放出来），得不到电流。

如果我们把氧化反应和还原反应分开在不同区域进行，再以适当方式连接起来，就可以获得电流。

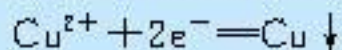
实验 4-1

装置如图 4-1 所示，用一个充满电解质溶液的盐桥①，将盛有锌片的 ZnSO_4 溶液和盛有铜片的 CuSO_4 溶液连接起来，然后将锌片和铜片用导线连接，并在中间串联一个电流计，观察有什么现象发生。取出盐桥，又有什么现象发生？

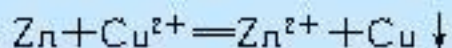
从实验可以看到，有盐桥存在时电流计指针偏移，即有电流通过电路。也就是说，这个装置是一个原电池②，它的反应原理是，在 ZnSO_4 溶液中，锌片逐渐溶解，即 Zn 被氧化，锌原子失去电子，形成 Zn^{2+} 进入溶液。



从锌片上释放出的电子，经过导线流向铜片； CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 从铜片上得到电子，还原成为金属铜并沉积在铜片上。



两式相加，即得总反应为：



反应是自发进行的，这样组成的原电池叫做锌铜原电池，锌为负极，铜为正极。

从实验现象还可以看到，从上述装置中取出盐桥，电流计指针即回到零点，说明没有电流通过。

盐桥中的盐溶液是电解质溶液，能使两个烧杯中的溶液连成一个通路。取出盐桥，由于 Zn 原子失去电子成为 Zn^{2+} 进入溶液，使 ZnSO_4 溶液因 Zn^{2+} 增加而带正电；同时 Cu^{2+} 获得电子成为金属铜沉淀在铜片上，使 CuSO_4 溶液因 SO_4^{2-} 相对增加而带负电。这两种因素均会阻止电子从锌片流向铜片，造成不产生电流的现象。当有盐桥存在时，随着反应的进行，盐桥中的 Cl^{-} 会移向 ZnSO_4 溶液， K^{+} 移向 CuSO_4 溶液，使 ZnSO_4 溶液和 CuSO_4 溶液均保持电中性，氧化还原反应得以继续进行，从而使原电池不断地产生电流。

从上述实验可以看出，原电池由两个半电池组成。在锌铜原电池中，锌和锌盐溶液组成锌半电池，铜和铜盐溶液组成铜半电池，中间通过盐桥连接起来。

利用同样的原理，可以把其他氧化还原反应设计成各种原电池。在这些原电池中，用还原性较强的物质作为负极，负极向外电路提供电子；用氧化性较强的物质作为正极，正极从外电路得到电子；在原电池的内部，两极浸在电解质溶液中，并通过正负离子的定向运动而形成内电路。放电时，负极上的电子通过导线流向正极，再通过溶液中离子形成的内电路构成环路。原电池输出电能的能力，取决于组成原电池的反应物的氧化还原能力。

原电池是化学电源的雏形。氧化还原反应所释放的化学能，是化学电源的能量来源。根据这些原理，已经设计和生产出了种类繁多的化学电池。它们在生产、生活和国防中得到了广泛应用。

用不同的金属片设计、制作原电池并进行实验。

提示：可以使用的器材包括两片不同的金属片，砂纸，滤纸，食盐水，导线，灵敏电流计。

习



题

1. 原电池是一种_____。在原电池中，较活泼的金属极上发生_____，是_____极；活泼性较差的金属极上发生_____，是_____极。

2. 用铜和硫酸铜溶液、银和硝酸银溶液设计一个原电池，这个原电池的负极是_____，电极反应式是_____；正极是_____，电极反应式是_____。

3. 把 a、b、c、d 四块金属片浸泡在稀 H_2SO_4 中，用导线两两相连，可以组成各种原电池。若 a、b 相连，a 为负极；c、d 相连，c 为负极；a、c 相连，c 为正极；b、d 相连，b 为正极，则这四种金属的活动性由强到弱的顺序为_____。

4. 锌铜原电池产生电流时，阳离子()。

- A. 移向 Zn 极，阴离子移向 Cu 极
- B. 移向 Cu 极，阴离子移向 Zn 极
- C. 和阴离子都移向 Zn 极
- D. 和阴离子都移向 Cu 极

5. 下列各变化中属于原电池反应的是()。

- A. 在空气中金属铝表面迅速氧化形成保护层
- B. 镀锌铁表面有划损时，也能阻止铁被氧化
- C. 红热的铁丝与冷水接触，表面形成蓝黑色保护层
- D. 锌与稀硫酸反应时，加入少量 CuSO_4 溶液可使反应加快

6. 根据下式所表示的氧化还原反应设计一个原电池：



- (1) 装置可采用烧杯和盐桥，画出此原电池的装置简图
- (2) 注明原电池的正极和负极
- (3) 注明外电路中电子的流向
- (4) 写出两个电极上的电极反应

学与问

在日常生活和学习中,你用过哪些电池?你知道电池的其他应用吗?

化学电池是将化学能变成电能的装置,它包括一次电池、二次电池和燃料电池等几大类。一次电池的活性物质(发生氧化还原反应的物质)消耗到一定程度,就不能使用了。一次电池中电解质溶液制成胶状,不流动,也叫做干电池。例如,普通的锌锰电池、碱性锌锰电池等都是干电池。二次电池又称充电电池或蓄电池,放电后可以再充电使活性物质获得再生。这类电池可以多次重复使用。

现代生产、生活和国防中大量使用电池。例如录音机、照相机、移动电话、汽车、卫星等均要使用电池。为什么呢?因为与其他能源相比,电池有许多优点。例如,它的能量转换效率较高,供能稳定可靠,可以制成各种形状和大小、不同容量和电压的电池及电池组,使用方便,易于维护,并可在各种环境下工作。

判断一种电池的优劣或是否适合某种需要,主要看这种电池单位质量或单位体积所能输出电能的多少[比能量,符号是

化学电源

chemical power source

干电池 dry cell

蓄电池 storage cell

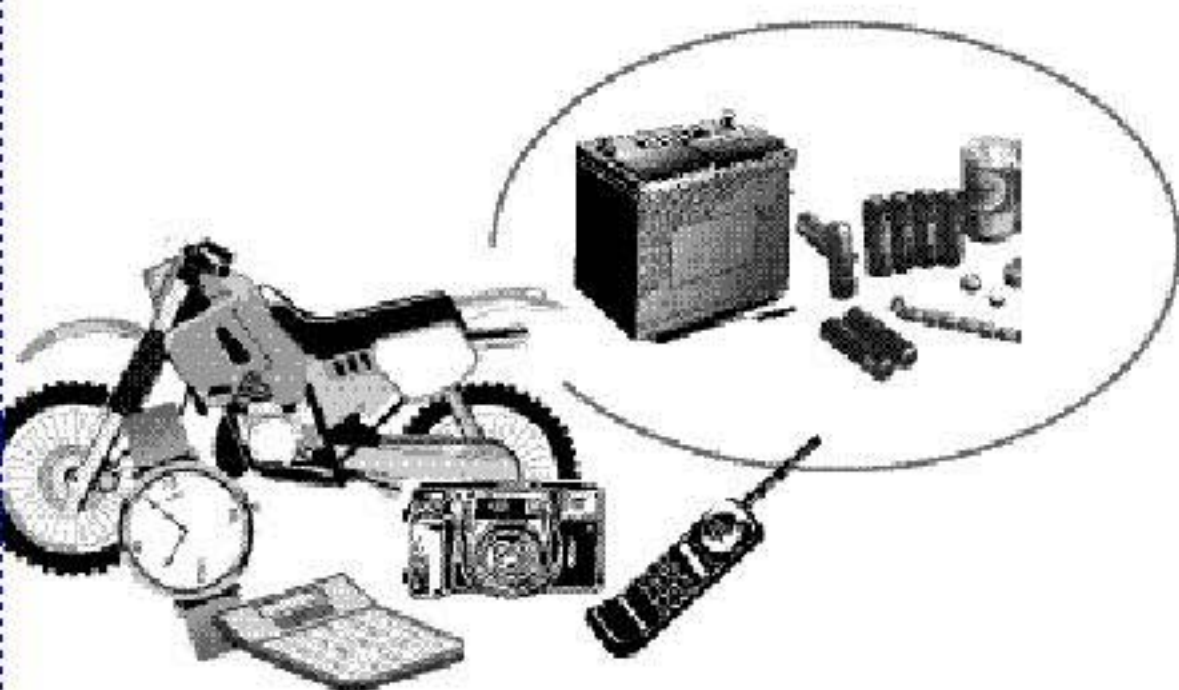


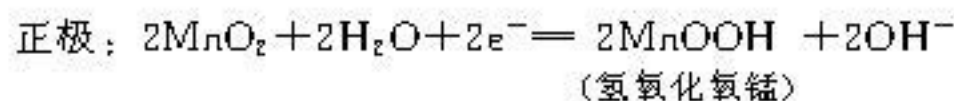
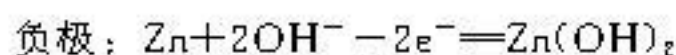
图 4-2 电池及其用途

$(A \cdot h)/kg$, $(A \cdot h)/L$], 或者输出功率的大小(比功率, 符号是 W/kg , W/L)以及电池的储存时间的长短。除特殊情况外, 质量轻、体积小而输出电能多、功率大、储存时间长的电池, 更适合使用者的需要。

一、一次电池

市售一次电池品种很多, 除熟知的普通锌锰干电池外, 还有碱性锌锰电池、锌银电池、锂电池等。现对碱性锌锰电池作一简单介绍。

碱性锌锰电池的负极是 Zn , 正极是 MnO_2 , 电解质是 KOH , 其电极反应如下:



这种电池的构造如图 4-3 所示。

碱性锌锰电池比普通锌锰电池性能好, 它的比能量和储存时间均有提高, 可适用于大电流和连续放电, 是民用电池的升级换代产品之一。

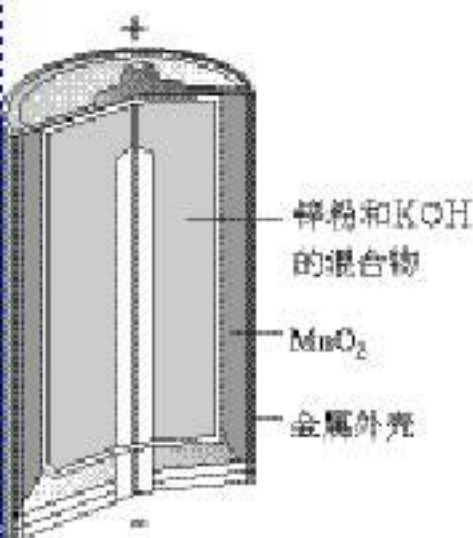


图 4-3 碱性锌锰电池的构造

● 资 料

1. 锌银电池

锌银电池的负极是 Zn , 正极是 Ag_2O , 电解质是 KOH , 其电极反应如下:

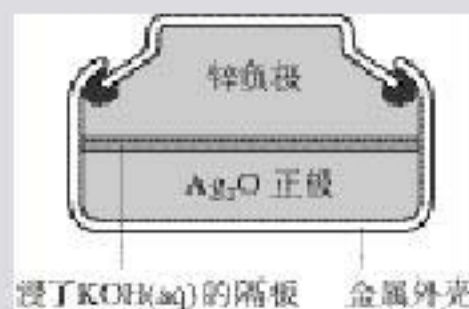
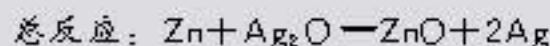
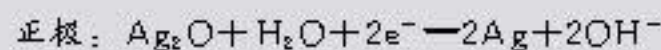
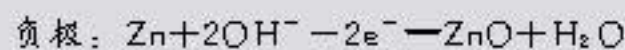


图 4-4 纽扣式锌银电池

这种电池比能量大、电压稳定, 储存时间长, 适宜小电流连

续放电，常制成纽扣式微型电池，广泛用于电子手表、照相机、计算器和其他微型电子仪器。

2. 锂电池

锂电池是负极为Li的电池(正极可以是MnO₂、CuO、FeS₂等)。从表4-1可以看出，锂电池的比能量高、电压高、工作温度宽，储存时间长。

表 4-1 锂电池与碱性锌锰电池和普通锌锰电池比较

电池体系	电压 V	比能量		工作温度范围 ℃	贮存时间 (20℃) 年
		(A·h)/kg	(A·h)/L		
锂亚硫酰氯电池 (Li-SOCl ₂)	3.7	420	800	-55~+70	10
碱性锌锰电池	1.5	84	210	-20~+70	3
普通锌锰电池 (圆筒式)	1.5	55	150	-10~+50	1~2
普通锌锰电池 (叠层式)	1.5	77	190	-10~+50	1~2

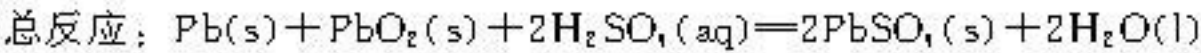
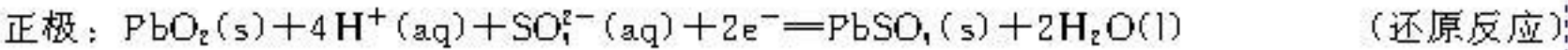
由于锂电池性能优异，广泛应用于军事和空间领域，民用领域以微小型功率为主，例如用作电脑、手表、照相机、心脏起搏器等的电源。

二、二次电池

铅蓄电池是最常见的二次电池，它由两组栅状极板交替排列而成，正极板上覆盖有PbO₂，负极板上覆盖有Pb(如图4-5)，电解质是H₂SO₄溶液。

由于铅蓄电池的电压稳定、使用方便、安全可靠、价格低廉，所以在生产、生活中使用广泛，例如，多数汽车中就装有这种蓄电池。铅蓄电池的缺点是比能量低、笨重，废弃电池污染环境。

铅蓄电池放电的电极反应如下：



铅蓄电池充电的反应是上述反应的逆过程。

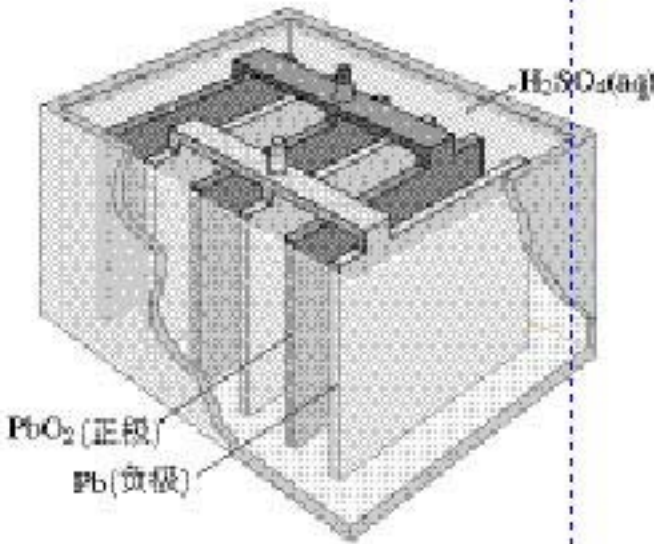


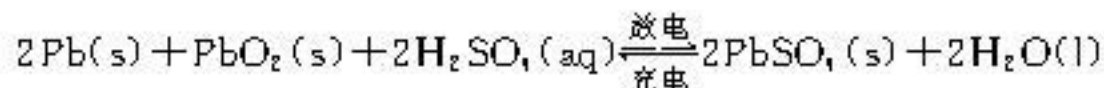
图 4-5 铅蓄电池的构造

阴极: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- = \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (还原反应)

阳极①: $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 2\text{e}^- = \text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ (氧化反应)

总反应: $2\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{Pb}(\text{s}) + \text{PbO}_2(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})$

可以把上述反应写成一个可逆反应方程式:



燃料电池 fuel cell

① 电化学上常把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。

② 不当的充、放电方式(如长期不彻底充电、放电等), 会造成电池内容物产生结晶或气泡, 使电池容量降低, 这种现象叫做记忆效应。

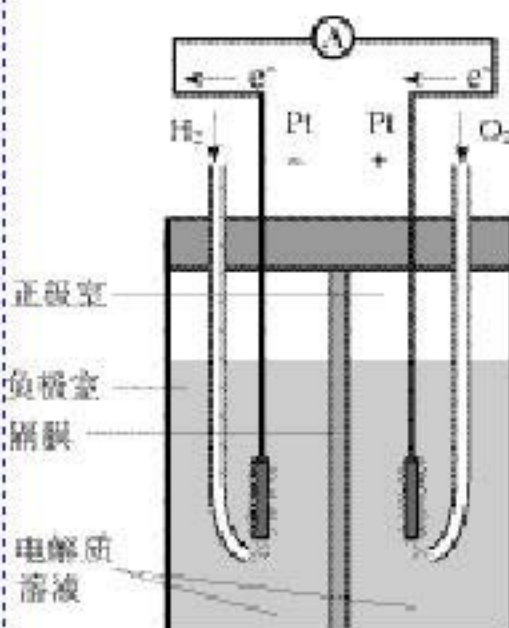


图 4-6 氢氧燃料电池工作原理



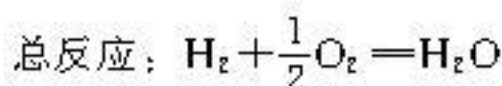
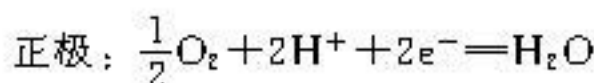
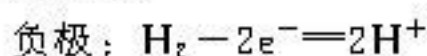
图 4-7 燃料电池汽车

随着信息技术的发展, 特别是移动通信及笔记本电脑等的迅速发展, 迫切需要小型化、供电方便、工作寿命长、自放电率低、记忆效应②低、不需要维护的电池。目前已开发出镍镉电池、氢镍电池、锌银电池、锂离子电池、聚合物锂离子蓄电池等一系列新型蓄电池, 它们已逐渐占领二次电池的市场。

三、燃料电池

燃料电池是一种连续地将燃料和氧化剂的化学能直接转换成电能的化学电池。它与一般化学电池不同, 一般化学电池的活性物质储存在电池内部, 故而限制了电池的容量, 而燃料电池的电极本身不包含活性物质, 只是一个催化转化元件。它工作时, 燃料和氧化剂连续地由外部供给, 在电极上不断地进行反应, 生成物不断地被排除, 于是电池就连续不断地提供电能。

燃料电池种类很多。现以氢氧燃料电池为例, 来说明它的反应原理。氢氧燃料电池以氢气为燃料, 氧气为氧化剂, 铂作电极, 使用酸性电解质。如图 4-6 所示, 在负极室通入 H_2 , 它在 Pt 电极上被催化分解为 H 原子, 再失去电子成为 H^+ 进入电解质溶液, 透过隔膜, 进入正极室; 在正极室通入 O_2 , 经过 Pt 电极的催化, O_2 、 H^+ 在正极上放电生成 H_2O 。反应可表示如下:



除氢气以外, 烃、肼、甲醇、氨、煤气等液体或气体, 均可作燃料电池的燃料; 除纯氧气外, 空气中的氧气也可以作氧化剂。

燃料电池的能量转换率超过 80%, 远高于普通燃烧过程



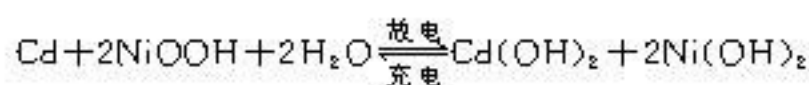
1. 碱性锌锰电池获得了广泛的应用, 根据电池的电极反应, 下列判断正确的是()。

- A. Zn 为负极, MnO_2 为正极
- B. Zn 为正极, MnO_2 为负极
- C. 工作时电子由 MnO_2 经外电路流向 Zn 极
- D. Zn 电极发生还原反应, MnO_2 电极发生氧化反应

2. 铅蓄电池充电时, PbSO_4 ()。

- A. 在阳极生成
- B. 在阴极生成
- C. 在两个电极上生成
- D. 在两个电极上除去

3. 镉镍可充电电池在现代生活中有广泛应用, 它的充、放电反应按下式进行:



由此可知, 该电池放电时的负极是()。

- A. $\text{Cd}(\text{OH})_2$
- B. $\text{Ni}(\text{OH})_2$
- C. Cd
- D. NiOOH

4. 写出铅蓄电池在放电、充电时两极反应的化学方程式及总反应的化学方程式。

5. 试述燃料电池的优越性, 设想它的发展远景。

3

电解池

原电池是把化学能转变成电能的装置，电解池则相反，是由电能转变成化学能的装置。下面就来讨论有关电解池的问题。

电解池 electrolytic cell

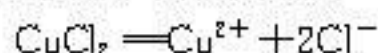
一、电解原理

实验 4-2

在 U 形管中注入 CuCl_2 溶液，插入两根石墨棒作电极（见图 4-8），把湿润的碘化钾淀粉试纸放在与直流电源正极相连的电极（阳极）附近。接通直流电源，观察 U 形管内的现象和试纸颜色的变化。

通电后不久，可以看到阴极石墨棒上逐渐覆盖了一层红色的铜，在阳极石墨棒上有气泡产生，湿润的碘化钾淀粉试纸变成蓝色。根据气体的刺激性气味和试纸的变色，可以判断产生的气体是 Cl_2 。实验结果表明， CuCl_2 溶液在电流的作用下发生了化学变化，分解生成了 Cu 和 Cl_2 。

CuCl_2 溶液在电流的作用下为什么会分解生成 Cu 和 Cl_2 呢？这是因为， CuCl_2 在水溶液中电离生成了 Cu^{2+} 和 Cl^- ：



通电前， Cu^{2+} 和 Cl^- 在溶液中作自由运动（如图 4-9 左图所示）。通电时，在电极的作用下，这些自由运动的离子改作定向运动，

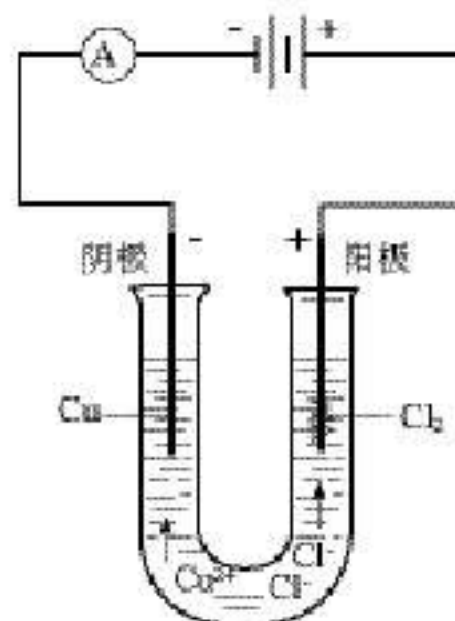


图 4-8 CuCl_2 溶液的电解

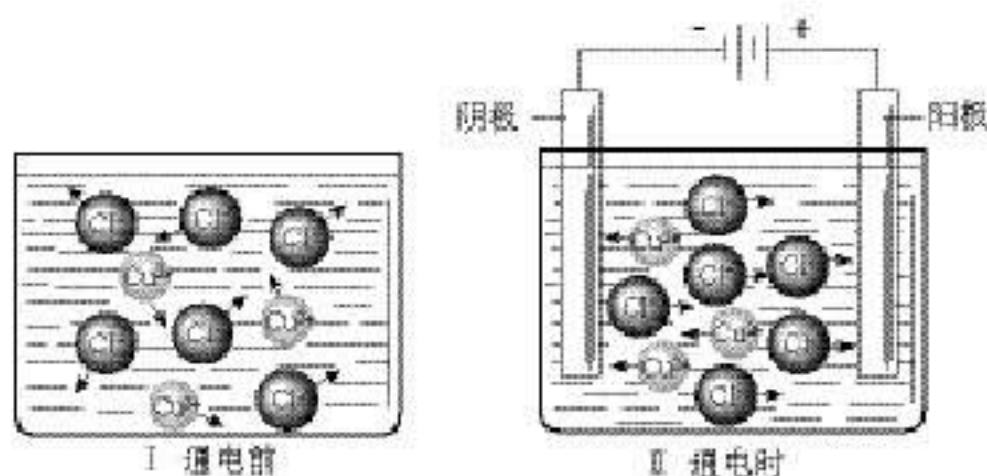
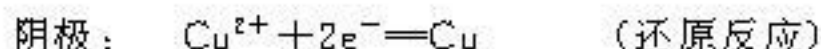
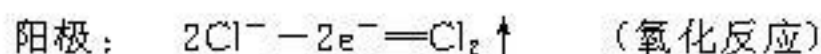


图 4-9 通电前后溶液里离子移动示意图

即阴离子趋向阳极，阳离子趋向阴极(如图 4-9 右图所示)。当这些离子到达电极时，就失去或获得电子，发生氧化还原反应，这个过程叫做放电：



这种使电流通过电解质溶液而在阴、阳两极引起氧化还原反应的过程叫做电解^①，上述借助于电流引起氧化还原反应的装置，也就是把电能转变为化学能的装置，叫做电解池或电解槽。在电解池中跟直流电源的负极相连的电极是阴极，在阴极上发生还原反应；跟直流电源的正极相连的电极是阳极，在阳极上发生氧化反应。通电时，电子从电源的负极沿导线流入电解池的阴极，经过阴、阳离子定向运动形成的内电路，再从电解池的阳极流出，并沿导线流回电源的正极。从对上述实验过程的分析可以看出，电解质溶液的导电过程，就是电解质溶液的电解过程。

电解 CuCl_2 溶液的化学方程式就是阴、阳两个电极反应的总和。



在上述电解过程中，没有提到溶液中的 H^+ 和 OH^- 。实际上，在溶液中，由于水的微弱电离，还存在着少量的 H^+ 和 OH^- 。但是，它们在实验条件下并没有参与电极反应，所以就不讨论它们了。

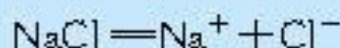
我们不仅可以用电解法分解 CuCl_2 ，还可以用此法分解许多难以分解的物质，生产许多化工产品。因此，电解法是最强有力的氧化还原手段。

二、电解原理的应用

1. 电解饱和食盐水以制造烧碱、氯气和氢气

烧碱(NaOH)、氯气是重要的化工原料，产量很大。习惯上把电解饱和食盐水的工业生产叫做氯碱工业。

电解饱和食盐水的原理跟电解 CuCl_2 水溶液相同。食盐水中 NaCl 和 H_2O 发生电离：



^① 使电流通过熔融电解质也能发生电解。

电解 electrolysis

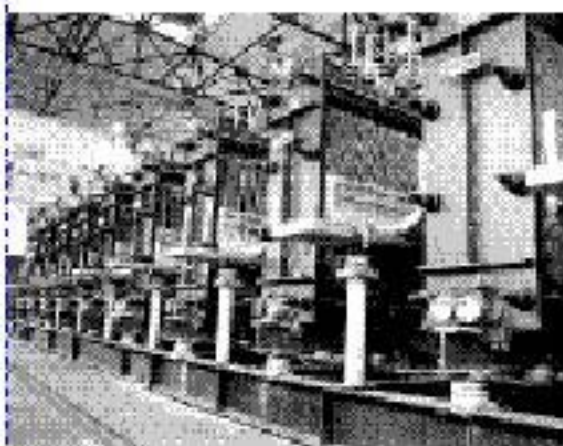
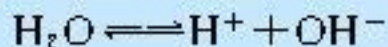
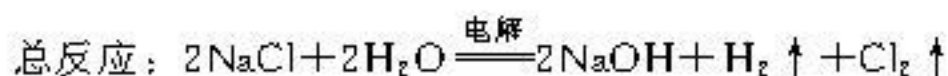
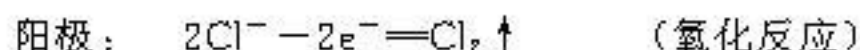
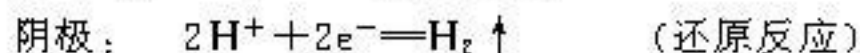


图 4-10 氯碱车间



在食盐水溶液中，存在着 Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 四种离子，通电时， H^+ 和 Cl^- 优先放电：



工业生产时，这个反应在电解槽中进行。

2. 电镀

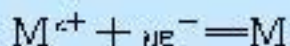
电镀是应用电解原理在某些金属表面镀上一薄层其他金属或合金的方法。电镀的主要目的是使金属增强抗腐蚀能力，增加美观和表面硬度。镀层金属通常是一些在空气或溶液里不易起变化的金属(如铬、镍、银)和合金(如黄铜)。

电镀时，通常把待镀的金属制品作阴极，把镀层金属作阳极，用含有镀层金属离子的溶液作电镀液。在直流电的作用下，镀层表面就覆盖上一层均匀光洁而致密的镀层。

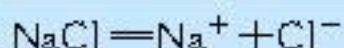
电镀的方法也可以应用在铜的精炼上。通过火法冶金炼出的铜是粗铜，含杂质多，不适于电器及其他许多工业使用，必须进行电解精炼。电解时，用纯铜板作阴极，粗铜板作阳极，用 CuSO_4 溶液作电解液。当通以直流电时，作为阳极的粗铜逐渐溶解，纯铜在阴极上析出，粗铜中的多数杂质①沉积在电解槽的底部。这样就可得到纯度达 99.95%~99.98% 的铜。

3. 电冶金

金属冶炼就是使矿石中的金属离子获得电子，从它们的化合物中还原出来。



由于电解是最强有力的氧化还原手段，所以电解法是冶炼金属的一种重要的方法。对于冶炼像钠、钙、镁、铝这样活泼的金属，电解法几乎是唯一可行的工业方法。例如，电解熔融氯化钠可以得到金属钠， NaCl 在高温下熔融，并发生电离：



通直流电后，

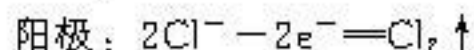
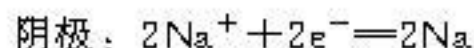


图 4-11 电镀制品

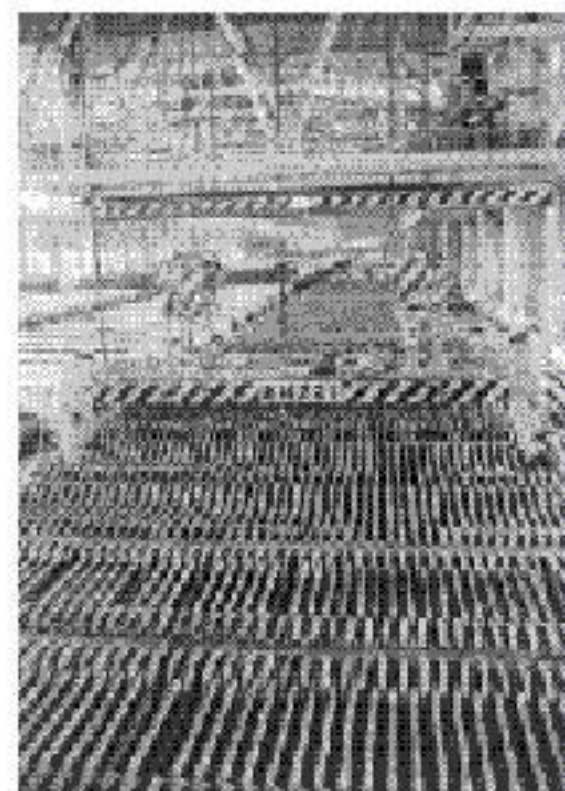


图 4-12 电解精炼铜车间

① 这些杂质叫阳极泥，可作为提炼金、银等贵重金属的原料。

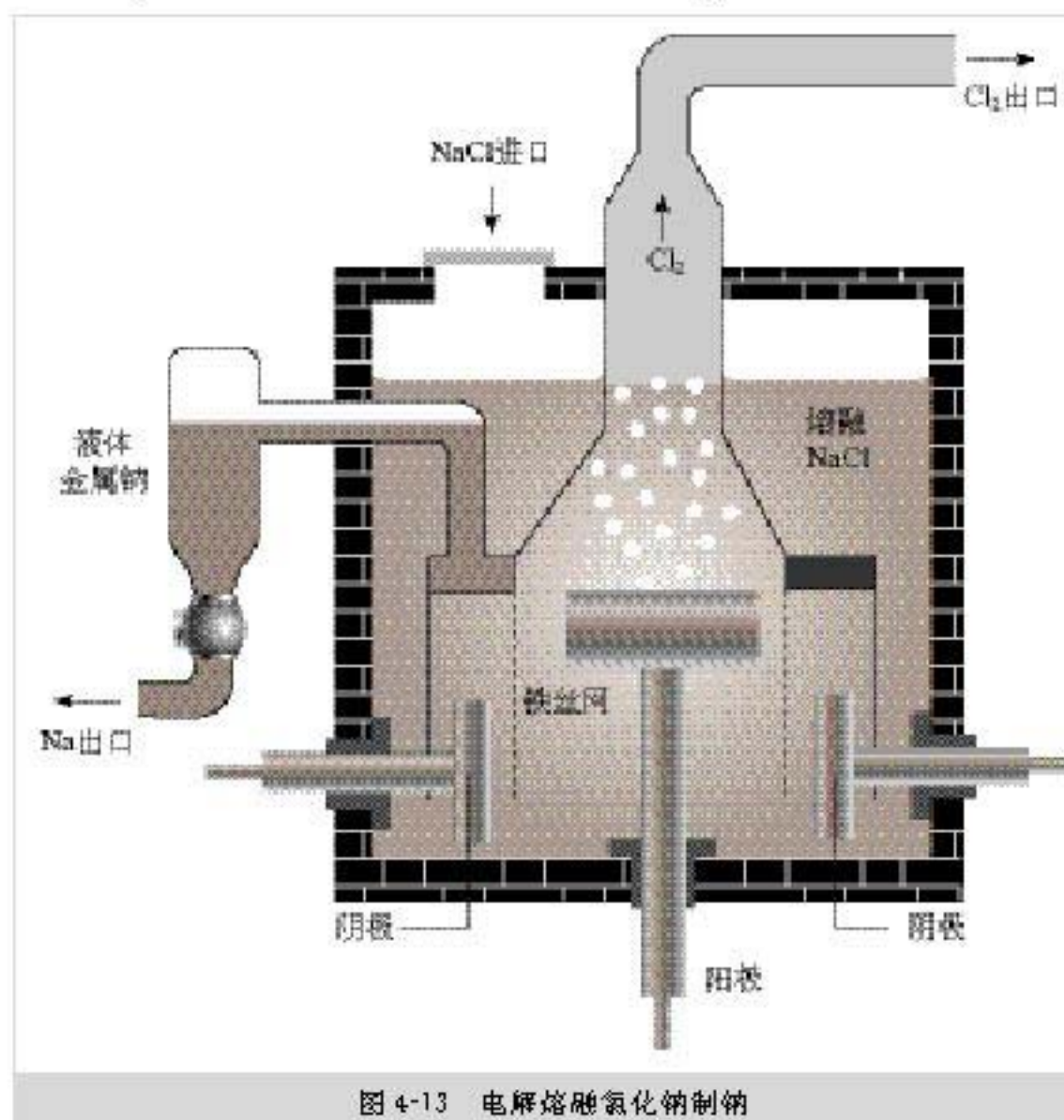
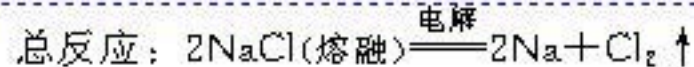


图 4-13 电解熔融氯化钠制钠

思考与交流

根据下表对电解池与原电池进行比较，思考、交流并填写表中空白。

	电解池		原电池	
电极名称	____极 (与电源负极相连接)	____极 (与电源正极相连接)	____极 (电子流出的电极)	____极 (电子流入的电极)
电极反应 (氧化、还原)	____反应	____反应	____反应	____反应
能量转变	____能转变为____能		____能转变为____能	
反应进行是自发的 的还是不自发的				

科学探究

设计一套电解饱和食盐水的装置并进行实验。



1. 下列关于电解槽的叙述中不正确的是 ()。

- A. 与电源正极相连的是电解槽的阴极
- B. 与电源负极相连的是电解槽的阴极
- C. 在电解槽的阳极发生氧化反应
- D. 电子从电源的负极沿导线流入电解槽的阴极

2. 下列关于铜电极的叙述中不正确的是 ()。

- A. 锌铜原电池中铜是正极
- B. 在镀件上镀铜时可用金属铜作阳极
- C. 用电解法精炼粗铜时粗铜作阳极
- D. 用电解法精炼粗铜时纯铜作阳极

3. 原电池与电解池在原理上有什么差异? 试举例说明(可从电极名称、电子流方向、电极反应和能量转化等方面进行比较)。

4. 试分析电解精炼铜与电镀铜有何相似之处, 并写出电解精炼铜的电极反应式。

5. 电解饱和食盐水溶液时, 从阴极析出 1.42 L 氢气, 问从阳极析出什么气体? 析出多少升? (在标准状况下)

6. 用铂作电极电解某金属的氯化物(XCl_2)溶液, 当收集到 1.12 L 氯气时(标准状况), 阴极增重 3.2 g, 求:

- (1) 该金属的相对原子质量;
- (2) 电路中有多少电子通过?



图 4-14 被腐蚀的金属

在日常生活中我们经常可以见到，一些美观的金属器皿使用一段时间后会失去表面的光泽，如铁器会生锈，铜器会长出铜绿，这就是金属腐蚀的现象。

金属被腐蚀后，在外形、色泽以及机械性能方面就会发生变化，从而使机器设备、仪器、仪表的精度和灵敏度降低，直至报废。金属腐蚀还会使桥梁、建筑物的金属构架强度降低而造成坍塌，地下金属管道发生泄漏，轮船船体损坏等等。据统计，发达国家每年由于金属腐蚀造成的直接损失约占全年国民生产总值的 2%~4%，远远超过水灾、火灾、风灾、地震等自然灾害造成损失的总和。因此，了解金属腐蚀的原因和寻求防止金属腐蚀的方法具有重要意义。

一、金属的电化学腐蚀

金属腐蚀是金属与周围的气体或液体物质发生氧化还原反应而引起损耗的现象。由于与金属接触的气体或液体物质不同，发生腐蚀的情况也不同，一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。

金属跟接触到的干燥气体(如 O_2 、 Cl_2 、 SO_2 等)或非电解质液体(如石油)等直接发生化学反应而引起的腐蚀，叫做化学腐蚀。例如，铁与氯气直接反应而腐蚀，钢管被原油中的含硫化合物腐蚀等。化学腐蚀的速度随着温度升高而加快。

在生产和日常生活中比较普遍而且危害较大的，是金属的电化学腐蚀。在这里，我们主要讨论金属的电化学腐蚀。

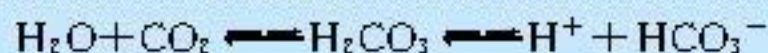
不纯的金属跟电解质溶液接触时，会发生原电池反应，比较活泼的金属失去电子而被氧化，这种腐蚀叫做电化学腐蚀。钢铁在潮湿的空气中生锈，就是电化学腐蚀最典型的例子。

为什么钢铁在干燥的空气中不易生锈，在潮湿的空气中却易生锈？原来钢铁在潮湿的空气中表面会形成一薄层水膜，水膜又溶解有来自大气中的 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 等气体，使水膜中含有一定量的 H^+ ，它是由这样一些反应产生的：

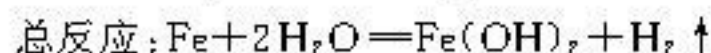
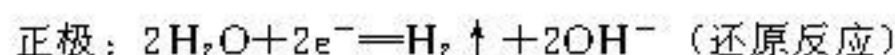


化学腐蚀
chemical corrosion

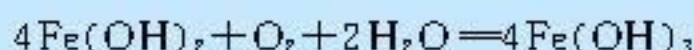
电化学腐蚀
electrochemical corrosion



结果在钢铁表面形成了一层电解质溶液的薄膜，它跟钢铁里的铁和少量的碳恰好构成了原电池。这些微小的原电池遍布钢铁的表面。在这些原电池里，铁是负极，碳是正极，其电极反应如下：



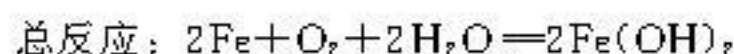
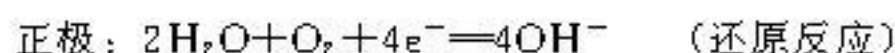
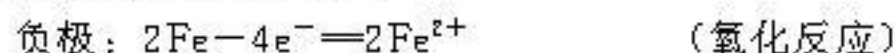
生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 被空气中的 O_2 氧化，形成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱去一部分水就生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ，它就是铁锈的主要成分。铁锈疏松地覆盖在钢铁表面，不能阻止钢铁继续腐蚀。

由于在腐蚀过程中不断有 H_2 放出，所以叫做析氢腐蚀（如图 4-15）。这是在酸性环境中引起的腐蚀。

在一般情况下，如果钢铁表面吸附的水膜酸性很弱或呈中性，但溶有一定量的氧气，此时就会发生吸氧腐蚀（如图 4-16）。其电极反应如下：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 继续与空气中的 O_2 作用，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，再形成铁锈。

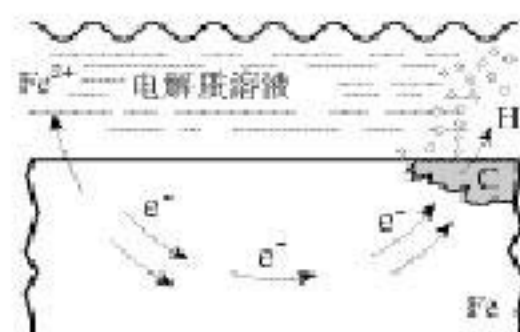


图 4-15 钢铁的析氢腐蚀示意图

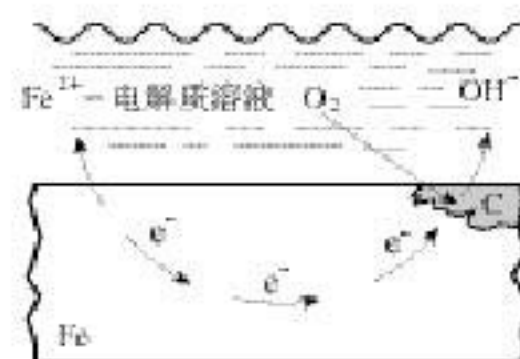


图 4-16 钢铁的吸氧腐蚀示意图

实验 4-3

将经过酸洗除锈的铁钉，用饱和食盐水浸泡一下，放入图 4-17 所示的具支试管中。几分钟后，观察导管中水柱的变化，思考引起变化的原因。

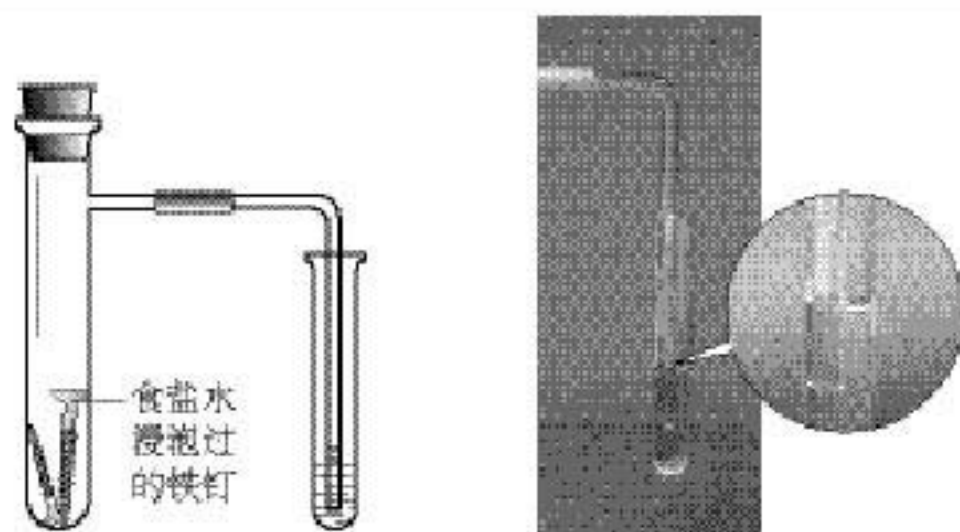


图 4-17 铁的吸氧腐蚀实验

从本质上讲，电化学腐蚀与化学腐蚀都是金属原子失去电子而被氧化的过程，但是电化学腐蚀过程伴随有电流产生，化学腐蚀过程却没有。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要普遍得多，腐蚀速度也快得多。

二、金属的电化学防护

人们认识到金属发生电化学腐蚀的原因是在金属表面形成了原电池。反过来，人们也可以利用原电池原理来保护金属，使它们不被腐蚀。

我们知道，金属在发生电化学腐蚀时，总是作为原电池负极(阳极)的金属被腐蚀，作为正极(阴极)的金属不被腐蚀。如果能让被保护金属成为正极(阴极)，则该金属就不会被腐蚀。要达到这个目的，通常可采用如下两种办法。

1. 牺牲阳极的阴极保护法

这种方法通常是在被保护的钢铁设备上(如锅炉的内壁、船舶的外壳等)装上若干锌块。锌比铁活泼，它就成为原电池的负极(阳极)，不断遭受腐蚀，定期予以拆换；而作为正极(阴极)的钢铁设备就被保护了下来(如图 4-18，图4-19)。

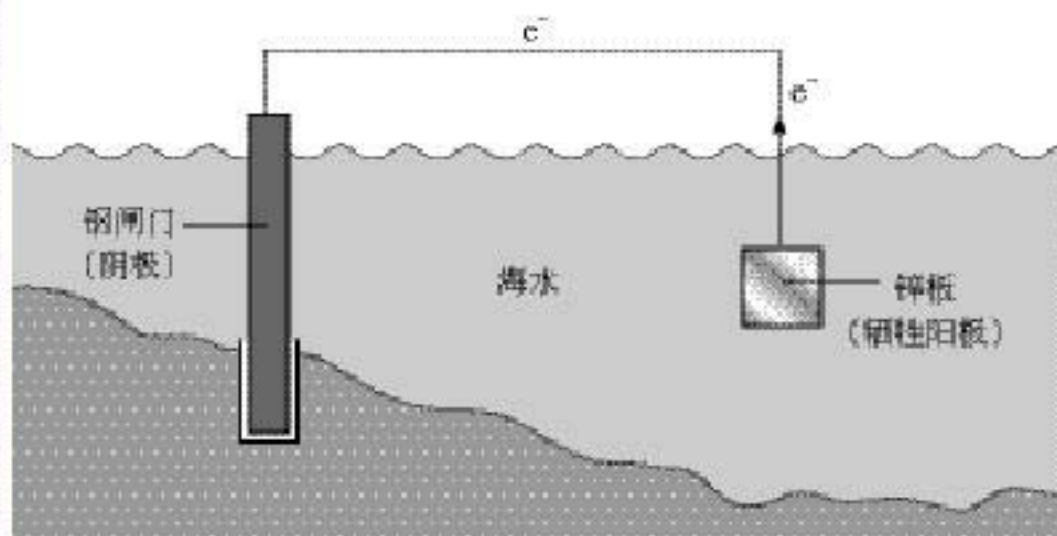


图 4-18 牺牲阳极的阴极保护法示意图



图 4-19 在船身上装锌块(图上的白条)来避免船体遭受腐蚀

2. 外加电流的阴极保护法

如图 4-20 所示，这种方法是把被保护的钢铁设备(如钢闸门)作为阴极，用惰性电极作为辅助阳极，两者均存在于电解质溶液(海水)里，接上外加直流电源。通电后，电子被强制流向被保护的钢铁设备，使钢铁表面产生负电荷(电子)的积累。

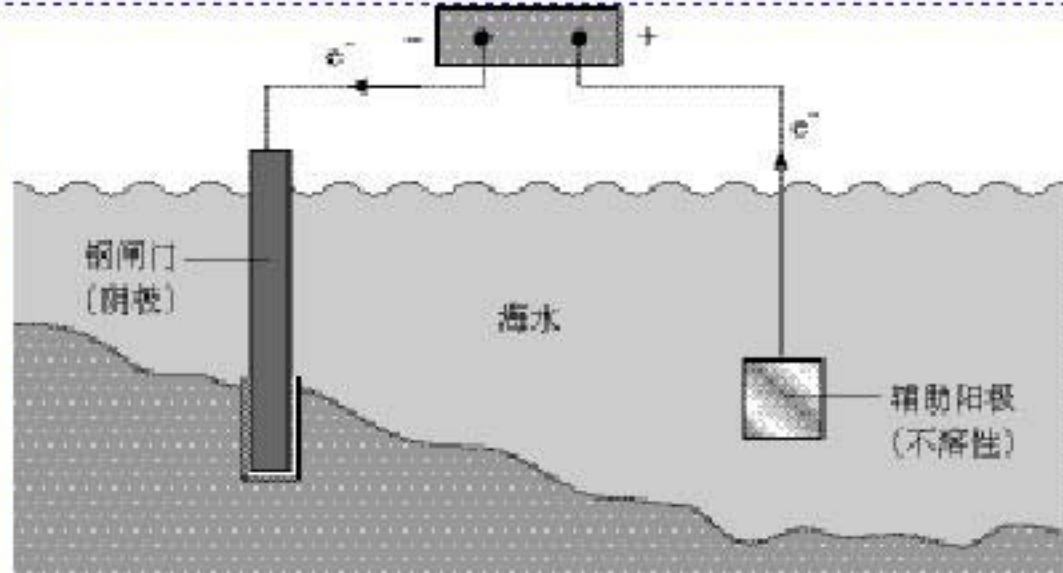


图 4-20 外加电流的阴极保护法示意图

这样就抑制了钢铁发生失去电子的作用(氧化反应)，从而防止了钢铁的腐蚀。

除了电化学防腐蚀外，金属防腐蚀的方法还有很多种。例如把金属制成防腐的合金，如不锈钢，就是有效的方法。还可以采用喷油漆、涂油脂、电镀、喷镀或表面钝化等其他方法使金属与空气、水等物质隔离，以防止金属腐蚀。

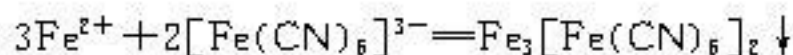
科学探究

用实验验证牺牲阳极的阴极保护法。

按图 4-21 连接好装置，观察电压计和 Fe 电极上有什么现象发生？往 Fe 电极区滴入 2 滴黄色 $K_3[Fe(CN)_6]$ (铁氰化钾) 溶液，观察烧杯内溶液颜色有无变化。

讨论：

1. 电压计指针有何变化？为什么？
2. Zn、Fe 两个电极上发生了什么反应？
3. Fe^{2+} 与 $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 反应生成带有特征蓝色的铁氰化亚铁沉淀：



在这个装置中有没有 Fe^{2+} 产生？说明什么问题？

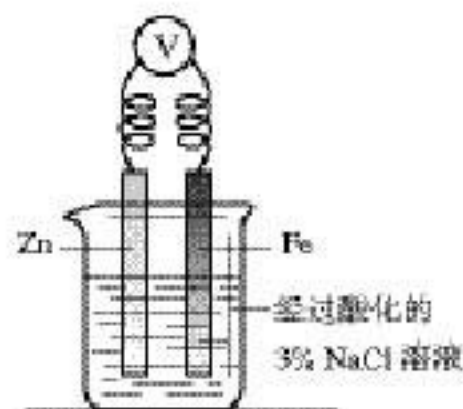


图 4-21 验证牺牲阳极的阴极保护法实验装置

实践活动

查阅有关防治钢铁腐蚀方法的资料并交流。



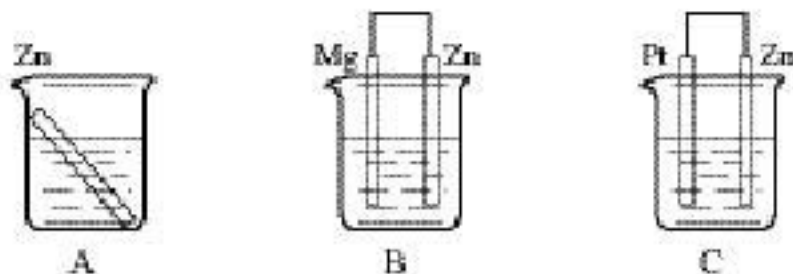
1. 钢铁表面容易发生电化学腐蚀, 发生腐蚀时, 铁是_____极, 电极反应式为_____, 杂质碳是_____极, 电极反应式为_____.

2. 炒过菜的铁锅未及时洗净(残液中含有 NaCl), 不久便会因腐蚀而出现红褐色锈斑. 试回答:

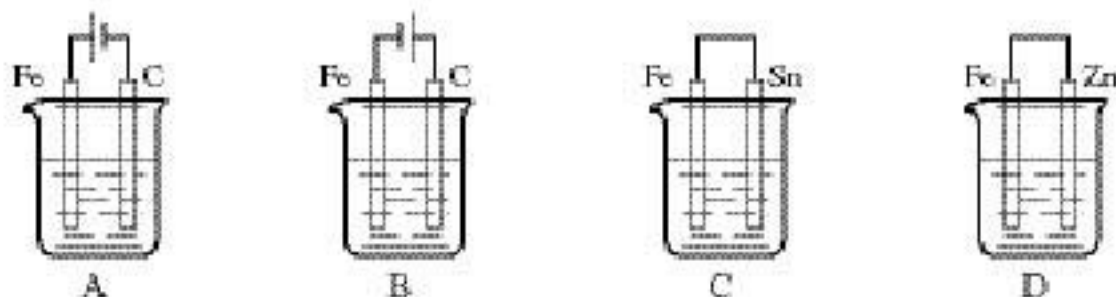
(1) 铁锅的锈蚀应属于_____, 腐蚀的原因是_____.

(2) 铁锅锈蚀的电极反应式为: 负极_____; 正极_____. 正负极反应产物会继续发生反应, 反应的离子方程式和化学方程式为_____.

3. 在下列装置中(都盛有 $0.1 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4$ 溶液) Zn 片腐蚀最快的是().



4. 下列装置中(杯中均盛有海水)能使铁受到保护不被腐蚀的是().



5. 为保护地下钢管不受腐蚀, 可使它与().

- A. 直流电源负极相连
- B. 铜板相连
- C. 锌板相连
- D. 直流电源正极相连

6. 以下现象与电化学腐蚀无关的是().

- A. 黄铜(铜锌合金)制作的铜锣不易产生铜绿
- B. 生铁比纯铁容易生锈
- C. 铁质器件附有铜质配件, 在接触处易生铁锈
- D. 银质物品久置表面变暗

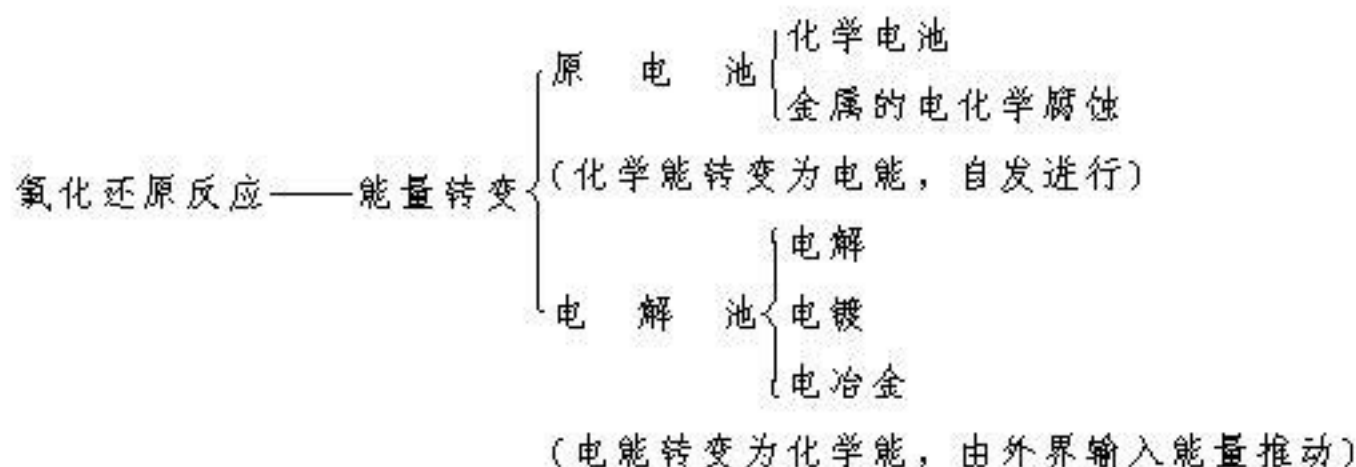
7. 什么叫化学腐蚀? 什么叫电化学腐蚀? 举例说明金属腐蚀的危害.

8. 钢铁的析氢腐蚀与吸氧腐蚀有哪些区别?

9. 现有一块镀锌铁板(俗称白铁)和一块镀锡铁板(俗称马口铁), 你能否预测哪种铁板更耐腐蚀? 选择必要试剂验证你的假想.

一、氧化还原反应与化学能和电能的相互转变

电化学是研究化学能与电能相互转换的装置、过程和效率的科学。电化学研究的反应是涉及电流的一类氧化还原反应。



二、电解

电解是电解质在溶液里(或在熔融状态下)受电流的作用在阴、阳两极上发生氧化还原反应的过程, 它是最强有力的氧化还原手段。

三、原电池与电解池的区别

	电极	电极反应	电子移动方向	能量转变
原 电 池	正负极由电极材料决定: 相对活泼的金属为 负极; 较不活泼的金属或 碳为正极	负极发生失去电子 的氧化反应; 正极发生得到电子 的还原反应	电子由负极流出, 经过 外电路流向正极	化学能转变为 电能, 反应自发 进行
电 解 池	阴阳两极由所连接 的电源电极决定: 跟直流电源负极相 连接的是阴极; 跟直流电源正极相 连接的是阳极	阴极: 较易得电子 的阳离子优先在阴极 得到电子, 发生还原 反应 阳极: 金属或较易 失去电子的阴离子优 先失去电子, 发生氧 化反应	电子由直流电源的负极 流出, 经过导线到达电 解池的阴极, 发生还原 反应, 再通过离子移动 传导电流, 在阳极发 生氧化反应, 产生的 电子从阳极经导线回 到直流电源的正极	电能转变为化 学能, 反应由外 界输入的能量 推动

四、化学电池

化学电池是直接将化学能转变成电能的装置，也是人类通过发电机之外获得电能的一种装置。它包括一次电池、二次电池和燃料电池等几大类。电池跟其他能源相比有许多优点，因此在现代生产、生活中获得广泛应用。

五、金属的电化学腐蚀与防护

金属腐蚀分化学腐蚀和电化学腐蚀两类。不纯金属跟电解质溶液接触时，形成原电池，比较活泼的金属因失去电子而被氧化，这种现象叫做电化学腐蚀。电化学腐蚀比化学腐蚀的危害更大。金属的电化学防腐一般可采用牺牲阳极的阴极保护和外加电流的阴极保护两种方法。

除此之外，通过把金属制成合金，或者采用电镀、涂油漆、油脂等方法，也可以防止金属腐蚀。