目录 CONTENTS

第1章 化学反应与能量转化

第1节 化学反应的热效应 …… 2
第2节 电能转化为化学能——电解 …… 11
第3节 化学能转化为电能——电池 …… 19
本章自我评价 …… 32

第2章 化学反应的方向、限度与速率

第1节 化学反应的方向 …… 35
第2节 化学反应的限度 …… 41
第3节 化学反应的速率 …… 54
第4节 化学反应条件的优化——工业合成氨 …… 65
本章自我评价 …… 71

第3章 物质在水溶液中的行为

第1节 水溶液 …… 73
第2节 弱电解质的电离 盐类的水解 …… 79
第3节 沉淀溶解平衡 …… 90
第4节 离子反应 …… 98
本章自我评价 …… 108

第1章

化学反应与能量转化



从物质结构的角度看，化学反应的实质是旧化学键断裂和新化学键生成，因此几乎所有的化学反应都伴随着能量的释放或吸收。从煤、石油、天然气燃烧时产生的热能到各种化学电源产生的电能，化学反应产生的各种形式的能量是人类社会所需能量的重要来源。反过来，通过各种化学反应将其他形式的能转化为化学能，化学又为人类创造了一个五彩缤纷的物质世界。

当今，能源的开发、利用与人类社会的可持续发展息息相关。一方面，现在人们使用的煤、石油、天然气等主要能源日渐枯竭；另一方面，这些能源的大量使用又带来严重的环境污染问题。提高现有能源的利用率，不断开发新的清洁能源，是摆在人类面前的重大课题。因此，研究化学，不仅要研究化学反应中的物质变化，还要研究伴随着物质变化而发生的能量转化。

第1节　化学反应的热效应

第2节　电能转化为化学能
——电解

第3节　化学能转化为电能
——电池

本章自我评价



第 1 节　化学反应的热效应

联想 · 质疑

通常情况下，化学反应中能量的转化主要是化学能和热能之间的转化，几乎所有化学反应都伴随着热能的释放或吸收，而且在一定条件下一个反应所释放或吸收的能量是一定的。那么，应如何定量地描述一个化学反应释放或吸收的热能呢？用什么方法可以准确地测量一个化学反应释放或吸收的热量呢？通过理论方法能够计算出这些热量吗？



铝粉与氧化铁的反应——铝热反应（放热）



氯化铵与消石灰的反应（吸热）

图 1-1-1　化学反应的放热与吸热

在生产和生活中，人们广泛利用着化学反应释放的热能。为了有效地利用一些化学反应释放的热能或通过提供热能来维持有关化学反应的正常进行，人们必须对化学反应释放或吸收的热能有定量的了解。

一、化学反应的反应热

为了定量描述化学反应释放或吸收的热能，化学上规定，当化学反应在一定的温度下进行时，反应所释放或吸收的热量称为该反应在此温度下的热效应，简称为**反应热**（heat of reaction），通常用符号 Q 表示。反应吸热时，Q 为正值；反应放热时，Q 为负值。反应热的数据可以通过实验测得，也可以运用理论计算求得。用实验方法和理论方法研究反应热的化学分支称为热化学。

用于测定反应热的仪器称为量热计。图1-1-2是一种简易量热计的示意图。量热计由内、外两个筒组成，内筒是反应容器，外筒起保温作用。将反应物加入内筒并使之迅速混合，测量反应前后溶液温度的变化值，即可根据溶液及量热计的热容 C，利用下式计算出反应热。

$$Q = -C(T_2 - T_1)$$

式中：C表示溶液及量热计的热容；T_1、T_2分别表示反应前和反应后体系的温度。

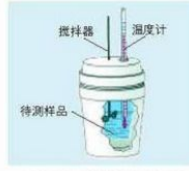


图1-1-2 简易量热计示意图

资料在线

热容和比热

当物质吸收热量温度升高时，温度每升高1 K所吸收的热量，称为该物质的热容，用符号 C 表示。热容的单位是 $J \cdot K^{-1}$。

纯物质的热容与其质量成正比。单位质量的物质的热容称为该物质的比热容，简称比热。比热的单位是 $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$。常温下，液态水的比热为4.18 $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$。

T为热力学温度，单位为K。t为摄氏温度，单位为℃。

$T(K) = t(℃) + 273.15$

活动·探究

测定中和反应的反应热

利用简易量热计按照以下步骤可测得室温下中和反应的反应热。

1. 向量热计内筒中加入1.0 $mol \cdot L^{-1}$的盐酸100 mL，盖上杯盖，插入温度计，匀速搅拌后记录初始温度 T_1。

2. 向250 mL的烧杯中加入1.0 $mol \cdot L^{-1}$ NaOH溶液100 mL，调节其温度，使之与量热计中盐酸的温度相同。

3. 快速将烧杯中的碱液倒入量热计中，盖好杯盖，匀速搅拌，记录体系达到的最高温度 T_2。

4. 近似认为溶液的比热等于水的比热并忽略量热计的热容，根据溶液温度升高的数值，计算此中和反应的反应热。

用同样的方法分别测定KOH溶液与盐酸反应、NaOH溶液与硝酸反应的反应热。

所测得的上述三个中和反应的反应热相同吗？你能说出其中的原因吗？

实 验	溶液温度/K		反应热/J
	T_1	T_2	
NaOH溶液与盐酸			
KOH溶液与盐酸			
NaOH溶液与硝酸			

在上述实验中，参加反应的物质都是强酸或强碱，它们在水中是完全电离的，因此所发生的反应都是溶液中的H^+和OH^-结合生成水。

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

由于三个实验中所用溶液的体积是相同的，溶液中H^+和OH^-的浓度也是相同的，反应都在室温下进行，因此三个反应的反应热也是相同的。

拓展视野

量热计

用于测定反应热的量热计有很多种，大致可分为定压式量热计和定容式量热计两类。前者用于测定在一定压强下进行的反应的反应热，后者则用于测定在反应体系体积不变的条件下进行的反应的反应热。图1-1-3所示的是实验室里常用的弹式量热计，主要用于测定在定容条件下物质燃烧的反应热。将待测物质放在一个充满氧气的密封金属容器（称为氧弹）内，再将此容器置于盛有一定量水的量热计内筒中，通过电点火装置使氧弹中的物质燃烧，反应放出的热量会使氧弹外面的水温升高。用温度计测量水温的变化，即可计算出此反应放出的热量。随着科学技术的进步，人们对反应热的测定精度越来越高。近年研制成功的自动化微量热计，可用于测量某些生物化学反应释放或吸收的极少的热量。



图1-1-3 弹式量热计剖面示意图



图1-1-4 微量热计

二、化学反应的焓变

化学反应的反应热是由于反应前后物质所具有的能量不同而产生的。正如质量是物质所具有的固有性质一样，物质所具有的能量也是物质固有的性质，可以用一个物理量来描述。科学家们定义了一个称为“焓”的物理量，符号为 H，用它的变化来描述化学反应的反应热。

在实验室里或在生产中，化学反应大多是在敞口容器中进行的。由于大气压强通常变化很小，因此敞口容器中的反应体系的压强可以近似看做不变，这时所发生的反应称为等压反应。热化学研究表明，对于在等压条件下进行的化学反应，如果反应中物质的能量变化全部转化为热能（除了因体积改变而做的功外，没有转化为电能、光能等其他形式的能），则反应前后物质的焓的改变就等于该反应的反应热，其数学表达式为：

$$\Delta H = Q_p$$

式中：Q_p 表示在等压条件下化学反应的反应热。

$$\Delta H = H(\text{反应产物}) - H(\text{反应物})$$

ΔH 为反应产物的总焓与反应物的总焓之差，称为**反应焓变**（enthalpy change of reaction）。如果 $\Delta H > 0$，即反应产物的焓大于反应物的焓，说明反应是吸收能量的，为吸热反应；若 $\Delta H < 0$，即反应产物的焓小于反应物的焓，说明反应是释放能量的，为放热反应，如图 1-1-5 所示。

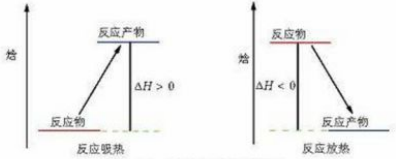


图 1-1-5 化学反应的焓变示意图

方法导引

物理量的变化——ΔX

化学中经常用 ΔX 代表体系经过一个物理变化或化学反应过程后，某物理量 X 的变化。通常规定，物理量的变化要用变化后的该物理量减去变化前的该物理量来表示。例如，若一定量的气体在一定的压强下受热膨胀，气体体积的改变可表示为：

$$\Delta V = V_2 - V_1$$

式中：V_1、V_2 分别表示气体初态的体积和终态的体积。

在热化学中，常用**热化学方程式**（thermochemical equation）把一个化学反应中物质的变化和反应的焓变同时表示出来。例如，在298 K时，1 mol $H_2(g)$ 和0.5 mol $O_2(g)$ 反应生成1 mol $H_2O(l)$放热285.8 kJ，此反应的热化学方程式可写为：

$$H_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \quad \Delta H(298\ K) = -285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

资料在线

ΔH的单位中mol^{-1}的含义

反应焓变单位中的"mol^{-1}"表明参加反应的各物质的物质的量与化学方程式中各物质的化学式的系数相同。例如：

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \qquad \Delta H(298\ K) = -285.8\ kJ\cdot mol^{-1}$$

表示298 K时，1 mol $H_2(g)$与0.5 mol $O_2(g)$反应生成1 mol $H_2O(l)$，放热285.8 kJ。若将化学方程式写成：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \qquad \Delta H(298\ K) = -571.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

则表示298 K时，2 mol $H_2(g)$与1 mol $O_2(g)$反应生成2 mol $H_2O(l)$，放热571.6 kJ。

交流·研讨

1. 已知在298 K时，由氢气和氮气反应生成1 mol $NH_3(g)$放热46.11 kJ，请将下列化学方程式写成热化学方程式。

$\frac{3}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2 = NH_3$	
$3H_2+N_2 = 2NH_3$	
$NH_3 = \frac{3}{2}H_2+\frac{1}{2}N_2$	

2. 已知在298 K时，由1 mol $H_2(g)$和0.5 mol $O_2(g)$反应生成1 mol $H_2O(l)$放热285.8 kJ，生成1 mol $H_2O(g)$放热241.8 kJ。请分析两种情况下反应热为何不同，并写出热化学方程式。

3. 讨论书写热化学方程式时应注意什么问题？

书写热化学方程式时，要注意以下几点：

（1）要在反应物和生成物的化学式后面用括号注明各物质的聚集状态，因为反应的焓变与各反应物和生成物的聚集状态有关。一般用英文字母 g、l 和 s 分别表示气态、液态和固态，水溶液中的溶质则用 aq 表示。

（2）在 ΔH 后要注明反应温度，因为同一反应在不同温度下进行时其焓变是不同的。对于 298 K 时进行的反应，可以不注明温度。

（3）ΔH 的单位是 $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$。

（4）根据焓的性质，若化学方程式中各物质的系数加倍，则 ΔH 数值的绝对值也加倍；若反应逆向进行，则 ΔH 的数值改变符号，但绝对值不变。

三、反应焓变的计算

联想 · 质疑

目前人们已知的化学反应不计其数，而每一个反应在不同温度下的反应焓变又不尽相同，如果反应焓变都要通过实验测定，工作量之大可想而知。另外，由于反应条件的限制，有些反应焓变很难直接测定。例如，碳单质与氧气反应生成一氧化碳气体这个反应总是伴随产生二氧化碳气体，那么如何得到碳单质与氧气生成一氧化碳这个反应的焓变呢？为了解决类似的问题，能否利用一些已知反应的焓变计算其他反应的焓变呢？

在大量实验的基础上，瑞士科学家盖斯总结出如下规律：对于一个化学反应，无论是一步完成还是分几步完成，其反应焓变都是一样的。这一规律称为**盖斯定律**（Hess' s law）。盖斯定律的提出，为计算反应焓变奠定了理论基础，因此人们称盖斯为“热化学之父”。



图 1-1-6 瑞士科学家 盖斯（G.H.Hess，1802–1850）

由于在指定的状态下各种物质的焓值都是确定且唯一的，因此无论经过哪些步骤从反应物变成反应产物，它们的差值是不会改变的，也就是说，反应焓变都是一样的。这就好比人们在登山时，往往有多条路径可以选择，但不论选择哪条路径，从山脚爬到山顶，上升高度总是相同的。

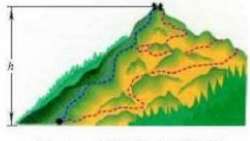


图 1-1-7 山的高度与登山路径无关

【例】 试利用298 K时下述反应焓变的实验数据，计算此温度下C(s，石墨)+$\frac{1}{2}$O$_2$(g)═CO(g)的反应焓变。

$$C(s，石墨)+O_2(g)═CO_2(g) \qquad \Delta H_1=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)═CO_2(g) \qquad \Delta H_2=-283.0\ kJ\cdot mol^{-1}$$

解：设此反应分两步进行：

第一步：$C(s，石墨)+O_2(g)═CO_2(g)$ $\Delta H_1=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$

第二步：$CO_2(g)═CO(g)+\frac{1}{2}O_2(g)$ $\Delta H_2'=-\Delta H_2=283.0\ kJ\cdot mol^{-1}$

将上述两步反应相加得总反应为：

$$C(s，石墨)+\frac{1}{2}O_2(g)═CO(g) \qquad \Delta H_3=?$$

根据盖斯定律，总反应的ΔH_3为两步反应的ΔH之和，即：

$$\begin{aligned}\Delta H_3&=\Delta H_1+\Delta H_2'\\&=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}+283.0\ kJ\cdot mol^{-1}\\&=-110.5\ kJ\cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

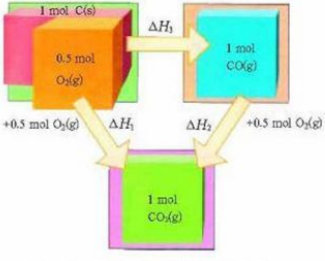


图1-1-8 反应焓变与反应路径间关系示意图

答：298 K时，反应C(s，石墨)+$\frac{1}{2}$O$_2$(g)═CO(g)的ΔH为−110.5 kJ·mol^{-1}。

由以上例题可以总结出利用已知反应焓变求未知反应焓变的方法：若一个化学方程式可由另外几个化学方程式相加减而得到，则该化学反应的焓变即为这几个化学反应焓变的代数和。

精要概括

1. 当一个化学反应在一定温度下进行时，反应释放或吸收的热量称为此反应在该温度下的反应热。

2. 反应热可以用量热计测量。在测定反应热的实验中，反应释放或吸收的热量可通过反应前后体系温度的变化来计算。

$$Q = -C(T_2 - T_1)$$

3. 对于在等压条件下进行的化学反应，如果反应中物质的能量变化全部转化为热能，则反应热即反应焓变等于反应产物的焓与反应物的焓之差：

$$Q_p = \Delta H = H(\text{反应产物}) - H(\text{反应物})$$

4. 热化学方程式可用于定量描述化学反应的焓变。书写热化学方程式时要注明反应物和反应产物的聚集状态及反应温度。

5. 反应焓变可以通过盖斯定律计算。

如果一个化学方程式可以通过其他几个化学方程式相加减而得到，则该反应的焓变为相关化学反应的焓变的代数和。

迁移应用

1. 回答下列问题：

（1）在相同温度下，反应①比反应②释放的热量多，为什么？

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(aq) \quad ①$$

$$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g) \quad ②$$

（2）在相同条件下，反应③和反应④释放的热量几乎相等，从化学键的角度分析，原因是什么？

$$C_2H_4(g) + H_2(g) = C_2H_6(g) \quad ③$$

$$C_3H_6(g) + H_2(g) = C_3H_8(g) \quad ④$$

（注：C_2H_4为$CH_2=CH_2$，C_2H_6为CH_3-CH_3，C_3H_6为$CH_3CH=CH_2$，C_3H_8为$CH_3CH_2CH_3$）

2. 写出 298 K 时，下列反应的热化学方程式：

（1）3 mol NO_2(g)与1 mol H_2O(l) 反应生成HNO_3(aq)和NO(g)，放热138 kJ。

（2）用CO(g)还原1 mol Fe_2O_3(s)，放热24.8 kJ。

（3）1 mol HgO(s)分解为液态汞和氧气，吸热90.7 kJ。

3. 请解释下述热化学方程式表示的含义：

$$4NH_3(g)+5O_2(g)=4NO(g)+6H_2O(g) \qquad \Delta H=-905\ kJ\cdot mol^{-1}$$

若将此化学方程式中各物质的系数均乘以2，应如何书写热化学方程式？

4. 在298 K、100 kPa时，已知：

$$C(s,石墨)+O_2(g)=CO_2(g) \qquad \Delta H_1=-393.5\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$2H_2(g)+O_2(g)=2H_2O(l) \qquad \Delta H_2=-571.6\ kJ\cdot mol^{-1}$$

$$2C_2H_2(g)+5O_2(g)=4CO_2(g)+2H_2O(l) \qquad \Delta H_3=-2\ 599\ kJ\cdot mol^{-1}$$

根据盖斯定律，计算298 K时由C(s，石墨)和H_2(g)生成1 mol C_2H_2(g)的反应焓变。

第 2 节　电能转化为化学能——电解

联想 · 质疑

金属钠与氯气在常温下就可以发生氧化还原反应生成氯化钠，同时放出大量的热：

$$2Na(s) + Cl_2(g) = 2NaCl(s)$$
$$\Delta H = -822.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$



图 1-2-1　金属钠在氯气中燃烧

若以氯化钠为原料制备金属钠，则需要外界提供能量（如电能）。在生产实践中，人们是如何通过提供电能使氯化钠分解而制得金属钠的？

电能与化学能之间的相互转化具有重要的实用价值。通过将电能转化为化学能，可以使许多在通常条件下不能发生的反应得以进行，这对于化工生产、金属冶炼、实验室研究以及人们的日常生活都具有十分重要的意义。

电解是将电能转化为化学能的一种重要方法。

一、电解的原理

交流 · 研讨

工业上可以用电解熔融氯化钠的方法生产金属钠，图 1-2-2 为该法的装置示意图。容器中盛有熔融的氯化钠，两侧分别插入石墨片和铁片作为电极材料，两个电极分别与电源的正极和负极相连。

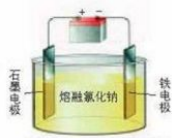


图 1-2-2　电解熔融氯化钠装置示意图

讨论

1. 接通电源后，熔融氯化钠中 Na^+ 和 Cl^- 各向哪个方向移动？

2. 移到两极表面的 Na^+ 和 Cl^- 将发生什么变化？

你已知道，离子在电场中的定向移动是电解质溶液和熔融电解质导电的原因。在电场作用下，熔融氯化钠中的Na^+和Cl^-分别移向与电源负极相连的电极和与电源正极相连的电极。与电源负极相连的电极带有负电荷，Na^+在这个电极上得到电子，被还原成钠原子：

$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na$$

而与电源正极相连的电极带有正电荷，Cl^-将电子转移给这个电极，自身被氧化为氯原子，最终生成氯气：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e^-$$

将两个电极上所发生的反应组合起来，就是电解氯化钠制备金属钠的化学反应：

$$2NaCl \xlongequal{\text{通电}} 2Na + Cl_2\uparrow$$

这种让直流电通过电解质溶液或熔融的电解质，在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫做**电解**（electrolysis）。电解时，电源向反应体系提供电能，电能转化为化学能而“储存”在反应产物中。这种将电能转化为化学能的装置叫做**电解池**（electrolytic cell）。图1-2-2表示的是电解熔融氯化钠的电解池。电解池由直流电源、固体电极材料以及电解质溶液或熔融电解质组成。

资料在线

石墨电极材料

石墨是碳元素的一种单质，在一般条件下，它的化学性质十分稳定。石墨具有层状结构，在与层平行的方向上可以导电。由于石墨的化学性质稳定并能导电，它常用做惰性电极材料。人们有时也将石墨电极材料简称为石墨电极。



图1-2-3 石墨及其层状结构

在电解池中，氧化反应和还原反应是在两个电极上分别进行的。每个电极上或是发生失去电子的变化，或是发生获得电子的变化，分别相当于氧化还原反应的一半，这种反应常称为半反应。在电极上进行的半反应叫做**电极反应**（electrode reaction）。电极反应式可以表示电极上物质的变化情况以及电子的转移情况。

按照电化学的规定，发生氧化反应的电极叫做**阳极**（anode），发生还原反应的电极叫做**阴极**（cathode）。在由熔融氯化钠制备金属钠的电解池中，与电源正极相连的电极上发生的电极反应是氧化反应（Cl^-失去电子最终生成氯气），该电极是阳极；与电源负极相连的电极上发生的电极反应是还原反应（Na^+获得电子最终生成金属钠），该电极是阴极。

电化学是以电能和化学能之间的相互转化及转化过程中的有关规律为主要研究内容的科学。

电解不仅可以在熔融电解质中进行，也可在电解质溶液中进行，如电解食盐水。

二、电解原理的应用

1. 电解食盐水制备烧碱、氢气和氯气

活动·探究

电解饱和食盐水

按图1-2-4所示安装仪器，电极材料为石墨，电解质溶液为饱和食盐水。

1. 请你分析饱和食盐水中可能存在哪些离子，在电场中它们的移动方向如何，可能发生的电极反应是什么。

2. 接通电源，观察电极表面出现的现象，根据你已有的化学知识，设法检验两极附近溶液组成的变化并判断气体产物。

3. 判断阴极和阳极，写出电极反应式和电解反应的化学方程式。

	现 象	电极反应式
阴极		
阳极		

电解反应的化学方程式：



图1-2-4 实验室电解食盐水装置图

在饱和食盐水中，阳离子Na^+和水电离出的H^+移向阴极，H^+在阴极上发生还原反应：

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$$

阴离子 Cl^- 和水电离出的 OH^- 移向阳极，Cl^- 在阳极上发生氧化反应：

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2\uparrow + 2e^-$$

资料在线

水的电离

水是一种极弱的电解质。在水中，水分子能电离出极少量的 H^+ 和 OH^-。水的电离过程可以表示为：$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$，$H^+$、$OH^-$ 和 H_2O 处于平衡状态。当 H^+ 和 OH^- 的浓度改变时，该平衡会发生移动。

离子放电顺序

离子在电极表面得到或失去电子的过程也叫做“放电”。当电解质溶液中存在多种阳离子或阴离子时，离子在电极上放电的顺序是存在某种规律的。根据大量的实验事实，人们总结出一些离子的放电顺序。阴极上，金属阳离子得电子能力越强，越先放电。常见阳离子的放电顺序为：

$$K^+ \quad Ca^{2+} \quad Na^+ \quad Mg^{2+} \quad Al^{3+} \quad Zn^{2+} \quad Fe^{2+} \quad Sn^{2+} \quad Pb^{2+} \quad H^+ \quad Cu^{2+} \quad Ag^+ \quad Au^+$$

得电子由难到易

阳极材料为金属时（铂、金等惰性金属除外），通常金属阳极材料优先失去电子；阳极材料为石墨时，电解质溶液中的阴离子失去电子，阴离子失电子的能力越强，越先放电，常见阴离子的放电顺序为：

$$SO_4^{2-} \quad OH^- \quad Cl^- \quad Br^- \quad I^- \quad S^{2-}$$

失电子由难到易

在电解过程中，由于阴极区 H^+ 浓度变小，水的电离平衡向生成 H^+ 和 OH^- 的方向移动，随着 H^+ 不断变为氢原子并最终形成氢气逸出，使阴极区溶液中的 OH^- 越来越多。如果设法用隔膜阻止 OH^- 移向阳极，则氢氧化钠可以在阴极附近的溶液中富集，由阴极溶液可以得到烧碱，这就是电解食盐水制备烧碱的原理。电解食盐水还可以得到另外两种重要的化工产品——氯气和氢气。

电解食盐水的总反应为：

$$2NaCl + 2H_2O \xlongequal{\text{通电}} \underbrace{2NaOH + H_2\uparrow}_{\text{阴极产物}} + \underbrace{Cl_2\uparrow}_{\text{阳极产物}}$$

化学与技术

工业电解食盐水制备烧碱

电解食盐水是氯碱工业的基础。工业电解食盐水制备烧碱时必须阻止 OH^- 移向阳极，以使氢氧化钠在阴极溶液中富集。目前比较先进的方法是用阳离子交换膜将两极溶液分开。

离子交换膜（简称离子膜）是一类高分子膜，它能选择性地使物质通过。阳离子能通过阳离子交换膜，而阴离子不能通过。结果，Na^+ 不断从阳极区进入阴极区，阴极区不断产生的 OH^- 只能留在阴极溶液中，因此由阴极溶液可以得到浓度较高的烧碱溶液。



图 1-2-5 工业电解食盐水的设备

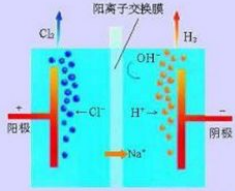


图 1-2-6 离子膜法电解食盐水的原理示意图

2. 铜的电解精炼

铜是重要的金属材料，它的主要用途之一是制作导线，这要求铜具有很高的纯度。工业上主要从黄铜矿提炼铜。冶炼铜矿石所获得的铜通常含有锌、铁、镍、银、金和铂等微量杂质，俗称粗铜。这些杂质的存在使粗铜的导电性不够理想，工业上常常通过电解法除去这些杂质制得精铜。

在电解法精炼铜的装置（图 1-2-7）中，粗铜作为阳极，精铜作为阴极，电解质溶液为硫酸酸化的 $CuSO_4$ 溶液。由于阳极电极材料是金属铜，阳极发生的主要是铜电极材料氧化为 Cu^{2+} 的反应。阳极上发生的电极反应为：

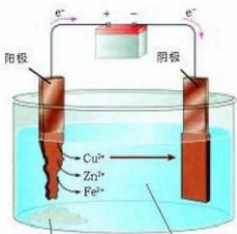


图 1-2-7 铜的电解精炼示意图

$$Cu\ (粗铜) \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$$

粗铜中的锌、镍和铁等比铜活泼的金属也发生氧化反应溶解变成金属阳离子进入溶液。银、金、铂等不如铜活泼的金属在电解过程中不发生反应，最终沉积在电解池的底部与其他不溶性杂质混在一起形成阳极泥。

在电解过程中，Cu^{2+}比H^+、Zn^{2+}、Ni^{2+}和Fe^{2+}等优先在阴极得到电子被还原而在阴极上析出，Zn^{2+}、Ni^{2+}和Fe^{2+}等则留在了溶液中。阴极上发生的电极反应为：

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu\text{（精铜）}$$

电解过程中，作为阳极的粗铜不断溶解，铜在阴极上不断析出，结果使粗铜变成了精铜，其纯度可达到99.95%～99.98%，完全能满足作为导线的要求。在电解过程中形成的阳极泥中银、金、铂等的含量较高，从中可以提取这些贵金属。

历史回眸

电解法制备单质

选用适当的还原剂可以将铁、铜等金属元素从它们的化合物中还原出来而得到金属单质，但是像钠、镁这些本身还原性很强的金属一般不用这种还原法生产。19世纪初，英国化学家戴维（H.Davy）将250个电池串联起来，对多种化合物的水溶液或熔融物进行电解，先后得到了钾、钠、镁等元素的单质。19世纪末，电解制铝的成功使铝制品由高贵的装饰品变成了百姓的日常生活用品。最活泼的非金属元素的单质——氟单质是19世纪末由法国人莫瓦桑（H.Moissan）用电解方法制得的。钛具有许多卓越性能，但其制备很困难。最近有人发明了用二氧化钛直接电解制备金属钛的方法，使钛成为“21世纪金属”这一梦想离现实更近了一步。



图1-2-8 电解法制铝

3. 电镀

应用电解原理，在金属表面镀上一薄层金属或合金的方法叫做电镀。电镀的主要目的是增强金属的抗腐蚀能力、耐磨性或改善金属制品的外观。例如，在通常条件下，锌、锡、铬、镍等金属比铁稳定，在铁制品表面镀上这些金属可以达到保护铁制品的目的。又如，利用金的优良性能，在火箭插销的金属片上镀金后，可以确保插销具有良好的接触状态与导电性能。

活动·探究

电　镀

材料：铁钉，铜片，石墨棒，$CuSO_4$溶液，导线，电源。

任务：镀铜。

1. 请根据电解原理，设计一个给铁钉镀铜的实验方案，确定用什么电极材料、用什么电镀液、镀件做什么极。（提示：镀层能否很好地附着在镀件上与镀件表面的洁净和平整程度有很大关系。）

2. 请实施你的实验方案并进行总结。

电镀原理		电镀方案		电极材料	
				电镀液	
				镀件	

电镀是电解原理的一种重要应用，所用的装置与电解装置相同。在本实验中，铜盐溶液作为电镀液，待镀的铁钉作为阴极，铜片作为阳极。在电镀过程中，电镀液中的SO_4^{2-}、H^+和OH^-等不参加电极反应，发生的电极反应分别为：

阳极　$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^-$

阴极　$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$（在镀件上析出）

由此例可见，在电镀槽中，镀件做阴极；可以用镀层金属做阳极，利用其阳极溶解提供镀层金属，也可以用惰性电极材料做阳极，镀层金属则由电镀液提供；电镀液通常采用含有镀层金属离子的盐溶液。电镀时，为了得到均匀、光洁、致密的镀层，往往需要在电镀液中加入各种助剂。

交流·研讨

1. 电解食盐水、精炼铜和镀铜都是电解原理的应用实例，请比较它们的装置、电极反应等的异同。

2. 通过查找、分析电解原理应用的其他实例，认识电解方法的重要意义。

精要概括

1. 让直流电通过电解质溶液或熔融电解质，在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫做电解。电解时，电能转化为化学能。电解所用装置称为电解池。电解池由直流电源、固体电极材料和电解质溶液或熔融电解质组成。

2. 电解池中，在电极上分别进行的氧化反应和还原反应叫做电极反应；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。电极上进行的氧化反应和还原反应可用电极反应式来表示。

迁移应用

1. 以石墨为电极，在U形管中对不同的电解质进行电解。请在下表空格内写出相应的电极反应式和总反应的化学方程式。

电解质	电极	电极反应式	总反应的化学方程式
熔融的氯化钠	阴极		
	阳极		
$CuCl_2$溶液	阴极		
	阳极		
饱和食盐水	阴极		
	阳极		

2. 在大烧杯中加入电镀液（含$AgNO_3$的溶液）。用银片做阳极，待镀的铁制品（即镀件）做阴极。接通直流电源后几分钟，就可看到镀件的表面镀上了一层银。

请分析电镀过程中Ag^+的移动与放电情况以及电镀液浓度是否发生变化，写出电极反应式。

3. 写出铜的电解精炼的主要电极反应。如果转移0.02 mol电子，阴极材料的质量将增加多少？

第 3 节　化学能转化为电能——电池

联想 · 质疑

通过电解可将电能转化为化学能，而通过原电池可将化学能转化为电能。那么，原电池是怎样将化学能转化为电能的？原电池的工作原理与电解的原理有什么异同呢？

交通运输工具需要配备电池，人造卫星、宇宙飞船必须携带电池，人们在日常生活中也要使用电池……这些足以说明电池的重要作用。

现在，为满足人们生产和生活水平不断提高的需要，性能优异的新型电池相继出现。其中，将化学能转化为电能的电池也称为化学电源。下面以典型的原电池为例讨论化学电源的工作原理。



图 1-3-1　几种电池

一、原电池的工作原理

活动 · 探究

锌与 $CuSO_4$ 溶液反应中的能量变化与能量转换

请利用所提供的试剂和仪器完成下列探究任务。

1. 将锌粉加入 $CuSO_4$ 溶液中，测量溶液温度的变化，分析能量变化情况。

2. 如果锌与 $CuSO_4$ 溶液的反应是放热反应，请设计实验将该反应所释放的能量转化为电能并实施你所设计的实验。

试剂和仪器

$CuSO_4$ 溶液，锌粉，锌片，铜片，温度计，检流计（G），导线，大烧杯。

实验方案

讨论

利用图1-3-2所示装置可以将金属锌与$CuSO_4$溶液反应释放的能量转化为电能，试分析其工作原理。

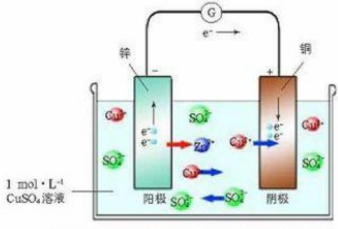


图1-3-2 铜锌原电池装置（1）及其工作原理示意图

在实验1中，金属锌与$CuSO_4$溶液发生了如下反应：

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

反应中锌原子将电子直接传给了Cu^{2+}，如图1-3-3所示，该反应以热能形式释放能量。我们可以设法使这个反应释放的能量转化为电能。

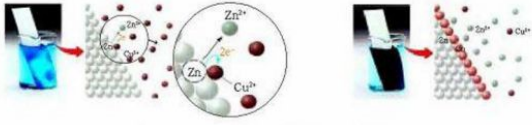


图1-3-3 锌原子将电子直接转移给Cu^{2+}示意图

采用图1-3-2所示装置进行实验时，检流计的指针发生偏转，说明有电流产生，即发生了化学能转化为电能的过程。由电流的方向可以知道电子由锌片经导线流向铜片，由此判断锌片是负极、铜片是正极。锌片上有电子流出是由于锌发生了氧化反应。锌原子失去的电子通过导线流向铜片，Zn^{2+}进入溶液。溶液中的Cu^{2+}在铜片上获得电子发生还原反应，生成的铜沉积在铜片上。锌片既是电极材料又参与了电极反应。两个电极上发生的电极反应分别为：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \quad （氧化反应）$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \quad （还原反应）$$

两极之间溶液中离子的定向移动和外部导线中电子的定向移动构成闭合回路，使两个电极反应持续进行，发生有序的电子转移过程，产生电流。

上述过程的总反应为：

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

图 1-3-2 所示装置实现了将该反应释放的能量向电能的转化。电化学上将这种能把化学能转化为电能的装置称为**原电池**（galvanic cell）。图 1-3-2 所示原电池常称为铜锌原电池。

如果用比锌活泼的镁代替铜片，用 $ZnSO_4$ 溶液代替 $CuSO_4$ 溶液与锌组成原电池，锌片上将发生怎样的电极反应？

原电池中电极反应的反应物一定来源于电极材料或电解质溶液吗？

观察·思考

图 1-3-4 所示的是另一种形式的铜锌原电池。

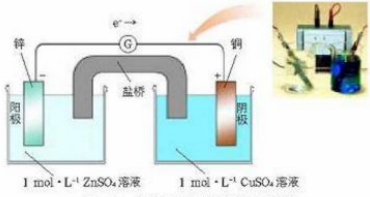


图 1-3-4 铜锌原电池装置（2）及示意图

1. 在盐桥插入之前，检流计指针是否发生偏转？
2. 在盐桥插入之后，是否有电流产生？
3. 与图 1-3-2 所示的原电池相比，该原电池具有什么特点？
4. 通过本活动，你对原电池有了哪些新的认识？

资料在线

盐 桥

将热的饱和 KCl 或 NH_4NO_3 琼脂溶液倒入 U 形管中（注意不要产生裂隙），即可得到盐桥。将冷却后的 U 形管浸泡在 KCl 饱和溶液或 NH_4NO_3 饱和溶液中备用。

离子在盐桥中能够定向移动。通过盐桥将两个隔离的电解质溶液连接起来，可使电流传导。

图1-3-4所示装置是另一种形式的铜锌原电池。锌片插入$ZnSO_4$溶液中，铜片插入$CuSO_4$溶液中，分别构成两个电极。当盐桥插入后，检流计的指针偏转，显示有电流产生，反应释放的能量转化为电能。锌片和铜片用导线连接构成电子流动的电路（电池的外部电路）；$ZnSO_4$溶液和$CuSO_4$溶液用盐桥连接，构成离子移动的电路（电池的内部电路）。经分析，该原电池的电极反应和总反应与图1-3-2所示的原电池相同。由于在这种原电池中，两个电极反应是在彼此隔离的条件下进行的，锌与Cu^{2+}不直接接触，这样可以清楚地揭示出电池中发生的化学反应。

资料在线

原电池的表示式

装置（2）的铜锌原电池可以用下式表示：

（－）Zn | $ZnSO_4$ ‖ $CuSO_4$ | Cu（＋）

负极在左，正极在右，"|"表示电极材料与电解质溶液的界面，"‖"通常表示盐桥。必要时，还可加注电解质溶液的浓度等信息。

由铜锌原电池可知，原电池中的氧化反应和还原反应分别在两个电极上进行。你已知道，发生氧化反应的电极是阳极，发生还原反应的电极是阴极。在铜锌原电池的内电路，锌极发生氧化反应，锌极是阳极；铜极发生还原反应，铜极是阴极。对于电池来说，电子流出的电极是负极，电子流入的电极是正极。在铜锌原电池的外电路，电子由锌极流向铜极，锌极是负极，铜极是正极。在原电池中，正极上得电子的数目和负极上失电子的数目相等。原电池的两个电极反应组成电池的总反应，这个总反应叫做**电池反应**（cell reaction）。

思维导读

原电池的电流是怎样产生的

现以铜锌原电池为例来分析原电池的电流是怎样产生的。

锌片上和$ZnSO_4$溶液中都存在Zn^{2+}。在锌片和溶液的接触面上，水分子与金属表面的Zn^{2+}相互吸引，发生水合作用，使部分Zn^{2+}离开锌片进入溶液：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

溶液中的Zn^{2+}也可以沉积到锌片的表面：

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$$

由于前一过程的趋势大于后一过程，并且锌片上的电子不能自由进入溶液，因而锌片带负电荷。锌片表面上的电子与溶液中的Zn^{2+}因异性电荷的吸引作用在金属—水界面的两侧聚积，最终在锌片和$ZnSO_4$溶液的界面达到溶解与沉积的平衡状态：

$$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$$

此时，由于锌片与溶液的界面两侧电荷不均等，便产生了电势差。

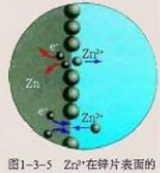


图1-3-5 Zn^{2+}在锌片表面的溶解和沉积过程同时进行

铜原子和锌原子失电子的能力不同，因此铜电极和锌电极的溶解—沉积平衡状态不一样，两个电极材料与其溶液间的电势差不相等。由于锌原子比铜原子容易失电子，在锌电极的锌片表面上积累的电子比铜电极的铜片表面上积累的电子多，因此将两极接通构成回路时，电子由锌片流向铜片。电子的移动破坏了两极的溶解—沉积平衡，锌极的平衡由于电子移走而向溶解方向移动，铜极的平衡由于电子移入而向沉积方向移动，结果使电子持续流动形成电流。

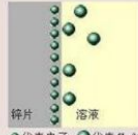


图 1-3-6 锌片与溶液之间电荷分布示意图

二、化学电源

化学电源是能够实际应用的原电池。化学电源有一次电池、可充电电池和燃料电池等。一次电池只能放电不能充电，使用后即弃去，因此可能造成环境污染。可充电电池也称为二次电池，可以反复充电和放电，是电池发展的一个重要方向。可充电电池放电时是一个原电池，将化学能转化为电能；充电时是一个电解池，外加直流电使电池内发生电池反应的逆反应，将电能转化为化学能储存起来。

锌锰干电池、铅蓄电池、氢氧燃料电池和锂电池是具有重要用途的电池。其中，锂电池是一种高能电池，其体积小、重量轻，单位质量（或体积）能量比高，是十分理想的化学电源，已经得到广泛应用。未来的锂电池将在空间、水下与地面的军用、特殊工业以及民用领域获得更广泛的应用。

1. 锌锰干电池

目前常见的一次锌锰干电池分为酸性和碱性两种。酸性锌锰干电池是最早进入市场的实用电池，其原型早在1860年就由法国人勒克郎榭（G.Leclanche）发明出来了，因其电解质溶液（氯化铵和氯化锌混合液）用淀粉糊固定化，因此称为干电池。这种电池的结构如图 1-3-7 所示，负极上发生的电极反应为：

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

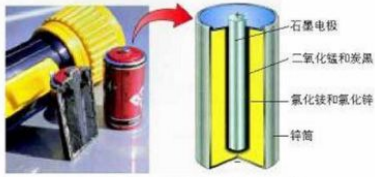


图 1-3-7 酸性锌锰干电池及其结构示意图

关于在正极上发生的电极反应至今仍然存在争议，一种观点认为：

$$2NH_4^+ + 2e^- \longrightarrow 2NH_3 + H_2$$

酸性锌锰干电池制作简单、价格便宜，一直在干电池市场上占有很大份额。但是，它具有一些致命的缺点，如新电池会发生自放电而使存放时间缩短、放电后电压下降较快等。

碱性锌锰干电池克服了酸性锌锰干电池的以上两个缺点，单位质量所输出的电能多且储存时间长，适用于大电流和连续放电，因此在我国有逐渐取代酸性锌锰干电池的趋势。碱性锌锰干电池以氢氧化钾代替氯化铵做电解质，结构如图 1-3-8 所示，其电极反应为：



图1-3-8 碱性锌锰干电池结构示意图

$$\text{负极} \quad Zn + 2OH^- \longrightarrow ZnO + H_2O + 2e^-$$
$$\text{正极} \quad MnO_2 + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow \underset{\text{氢氧化锰}}{Mn(OH)_2} + 2OH^-$$

电池反应为：

$$Zn + MnO_2 + H_2O = ZnO + Mn(OH)_2$$

近年来已有可充电碱性锌锰干电池问世。由于这种电池制作工艺要求高，不如现有电池使用简便，目前应用还不普遍。

2. 铅蓄电池

铅蓄电池是一种二次电池，用途极广，电动自行车、汽车、发电站等都要用到它。铅蓄电池的性能优良，价格便宜，可多次充放电。它的主要缺点是单位重量电极材料释放的电能小。

铅蓄电池的结构比较复杂（图 1-3-9）。它以平行排列的铅、铅锑合金或铅钙合金栅板为主架，栅格中交替地填充着作为负极和正极的铅和二氧化铅，电解质溶液为 30% H_2SO_4 溶液，其电极反应通常表示如下：

$$\text{负极} \quad Pb + SO_4^{2-} \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + 2e^-$$
$$\text{正极} \quad PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} PbSO_4 + 2H_2O$$

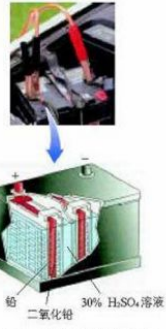


图1-3-9 铅蓄电池及结构示意图

放电时二氧化铅电极上发生还原反应，铅电极上发生氧化反应，电池反应为：

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$$

充电时则是二氧化铅电极上发生氧化反应，铅电极上发生还原反应，电池反应为：

$$2PbSO_4 + 2H_2O = Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4$$

目前市场上还有镍镉电池、镍氢电池、银锌电池等充电电池，它们各有特点，适用于不同的场合。

3. 氢氧燃料电池

交流·研讨

图 1-3-10 为一种氢氧燃料电池结构示意图，电解质溶液为KOH溶液，电极材料为多孔石墨，氢气和氧气（或空气）源源不断地通到电极上。请你写出该电池的电极反应和电池反应。

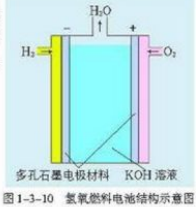


图 1-3-10 氢氧燃料电池结构示意图

氢氧燃料电池的电极反应为：

负极 $2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$

正极 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$

电池反应为：

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

由这个例子可以看出，燃料电池不同于一般的原电池和蓄电池，它的特点是电池的正负极反应物气体分别储存在电池之外的容器中。两种气体分别不断地输入燃料电池的两极，通过燃料气体在负极发生的氧化反应和氧气在正极发生的还原反应，实现一个相当于燃烧反应的电池反应，将化学能转变为电能。

燃料电池的燃料除了氢气外，还有甲烷、甲醇和乙醇等。氢氧燃料电池因反应产物只有水，不产生任何污染而备受关注。氢氧燃料电池是目前最成熟的燃料电池，它可以使用不同的电解质如KOH溶液、H_3PO_4溶液、熔融碳酸盐、固体电解质或质子交换膜。氢氧燃料电池应用在宇宙飞船上，产生的水还可以供宇航员饮用。

燃料电池具有能量利用效率高、可连续使用和污染轻等优点，已成为一种发展前景十分广阔的化学电源。

追根寻源

不同条件下氢氧燃料电池中的电极反应

氢氧燃料电池的负极上发生的是氢气被氧化为 H^+ 的反应，如果该反应是在碱性条件下进行的，生成的 H^+ 瞬即与溶液中大量存在的 OH^- 结合生成水。因此，实际发生的电极反应为：

$$H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2e^-$$

如果在酸性条件或中性条件下，电极反应为：

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$$

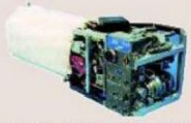


图1-3-11 航天器上的氢氧燃料电池

类似地，在氢氧燃料电池的正极，氧气中氧元素被还原为 −2 价。通常情况下，−2 价的氧原子在水溶液中不能独立存在，它只能存在于含氧化合物中。在氢氧燃料电池中，−2 价的氧原子则只能存在于水分子和 OH^- 中。如果是酸性条件，还原产生的 −2 价的氧原子与周围的 H^+ 结合生成水，电极反应为：

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$$

如果反应条件为中性或碱性，−2 价的氧原子主要存在于 OH^- 中，因此电极反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

由此可见，书写电极反应式时，除了应该考虑反应前后有电子转移的元素的原子得失电子的情况外，还必须考虑这些元素形成的物质在溶液中的主要存在形式。

化学前沿

利用太阳能分解水制氢气

氢气是最洁净的燃料，也是燃料电池的原料之一。如何获得廉价的氢气一直是科学家们关心的课题。目前，世界上的氢气绝大部分是由各种含氢化合物（石油、天然气等）分解得到的。然而，地球上最多的含氢化合物是水，因此从理论上来说，水是取之不尽、用之不竭的氢源。但是，目前从水中制氢主要靠电解的方法，这要消耗大量的电能，成本较高。长期以来，科学家们一直在寻求利用太阳能分解水制氢气的方法。



图1-3-12 太阳能电池

目前，利用太阳能分解水有几种思路。其中一种是利用光解电池将光能直接转化为化学能，将水光解成氢气和氧气。但由于目前所用电极材料的光能转化率太低，还不具备实用价值。另外一种思路是利用太阳能电池将太阳能转化为电能，再用电能在电解槽里将水电解成氢气和氧气。但由于太阳能电池的成本太高，这种方法也还不能大规模应用。总之，人们正在努力寻找新的利用太阳能分解水制氢气的方法，一旦找到新方法，将使人类在能源问题上有革命性的突破。

三、金属的腐蚀与防护

由于金属腐蚀而造成的损失非常严重，全世界每年都有大量的金属设备和金属材料因腐蚀而报废，而由于材料腐蚀造成的事故损失则更为惨重。所以研究金属的腐蚀和防护的意义是不言而喻的。

金属表面与周围的物质发生化学反应或因电化学作用而遭到破坏，称为**金属腐蚀**（corrosion of metal）。金属腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。铜在高温下被空气中的氧气氧化而变黑，这种腐蚀就是化学腐蚀。电化学腐蚀过程中存在电极反应，产生微电流。

联想·质疑

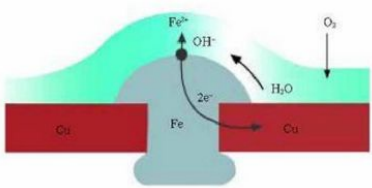
铁生锈的现象随处可见。你有没有想过，为什么铁在潮湿的环境中比在干燥的环境中更容易生锈？为什么当一块铜板上有铁铆钉时，铁铆钉特别容易生锈？

1. 金属电化学腐蚀的原理

图1-3-13表示的是一块铆有铁铆钉的铜板暴露在潮湿空气中的腐蚀情况。铜板表面凝结有一层水膜，空气中的二氧化碳、二氧化硫及沿海地区空气中的氯化钠等物质都可能溶到水膜中形成电解质溶液。铜板和铁铆钉与电解质溶液接触形成原电池。由于铁铆钉和铜板直接相连，铁又比铜容易失去电子，因此铁发生氧化反应，电极反应为：

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

铁原子失去的电子传递到铜板上，铜板上发生还原反应，其产物主要由水膜的酸碱性决定。



● 表示 Fe^{2+}

图1-3-13 铜板上铁铆钉处的电化学腐蚀示意图

在通常情况下水膜酸性不强，铜板上主要发生水膜中溶解的氧气被还原的反应，电极反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

铁原子变成Fe^{2+}进入溶液，与溶液中的OH^-结合生成氢氧化亚铁。两极的电极反应组合起来形成一个原电池反应：

$$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$$

具有强还原性的氢氧化亚铁与潮湿空气中的水和氧气反应生成红棕色氢氧化铁：

$$4Fe(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Fe(OH)_3$$

所生成的氢氧化铁进一步转化为铁锈。这种腐蚀过程主要消耗氧气，铁生成含氧化合物，因此也称为“吸氧腐蚀”。

在水膜酸度较高的特殊环境（如某些工厂附近的酸性气氛）中，正极反应可能主要是H^+被还原成氢气而析出：

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2\uparrow$$

这时所发生的腐蚀称为“析氢腐蚀”。

不论是吸氧腐蚀，还是析氢腐蚀，铜只起到正极材料的作用，本身并不参与反应。因此，铆有铁铆钉的铜板暴露在潮湿的空气中，被腐蚀的是铁铆钉，而铜板并不被腐蚀。

由此可见，当两种金属相接触且又同时暴露在潮湿空气里或与电解质溶液接触时，由于形成原电池而发生腐蚀，这种腐蚀就是电化学腐蚀。

金属发生电化学腐蚀的根本原因是被腐蚀的金属成为原电池的负极，其原子失去电子变成金属阳离子，进入电解质溶液而损耗。显然，越是活泼的金属，越容易发生电化学腐蚀。在引起电化学腐蚀的原电池中，正极金属只是作为惰性电极材料，不参与反应。通常使用的金属往往含有杂质，如钢铁中常含有杂质碳等，这些杂质也可以充当正极材料。当这样的金属暴露于潮湿的空气中时，也会在表面的杂质附近形成微小的原电池而被腐蚀。现实生活中电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象严重得多。

?
有人还将还原的电极反应写为：
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$
这两种写法反映了反应条件有什么区别？

身边的化学

补牙剂与原电池

常用的补牙剂中有一种汞合金，它含有汞、银、锡、铜和锌等。这种补牙剂十分坚固，耐腐蚀，不产生有毒物质或可溶性物质。但是，用了这种补牙剂的人可能会碰到一个麻烦，当他们享用口香糖或糖果时，如果补过的牙不小心咬到包装用的铝箔——啊！疼！

据牙科医生说，两颗坏牙上的补牙剂接触时也会产生疼痛。这是为什么呢？

补牙剂汞合金中含有组成大致为 Ag_2Hg_3、Ag_3Sn、Sn_xHg（$x=7\sim9$）的物质。当铝与这种补牙剂接触时，唾液充当电解液，形成一个微电池。微电池产生的微电流刺激牙神经，就产生了疼痛感。



图 1-3-14 补牙剂与铝箔形成微电池示意图

2. 金属的防护

金属的腐蚀通常发生在金属表面，因此给金属表面加上一层保护层将金属与外界隔开，可以起到防止金属腐蚀的作用。保护层可以是耐腐蚀的油漆、搪瓷、陶瓷、沥青、塑料、橡胶等非金属材料，也可以是通过电镀而覆盖于被保护金属表面的耐腐蚀性较强的金属或合金。

交流·研讨

不同金属镀层对金属的保护作用一样吗？如果分别在铁制品表面镀上锌保护层和锡保护层，请根据三种金属的原子失电子能力的大小分析：当镀层局部破损时，锌镀层和锡镀层还能对铁制品起保护作用吗？

电镀是一种常用的防止金属腐蚀的方法。当金属镀层完好时，防护原理与非金属保护层相同，但是当金属镀层部分损坏时，镀层金属与被保护金属会形成原电池，情况就不同了。如果镀层金属的还原性比被保护金属的还原性强，镀层金属将作为负极发生氧化反应，被保护金属将作为正极而受到保护；反之，则是被保护金属发生氧化反应，使腐蚀更加严重。

根据电化学腐蚀的原理，要防止金属发生电化学腐蚀，关键在于阻止金属成为原电池的负极，避免它发生阳极氧化反应而溶解。据此，人们设计出各种防护方法。

如果将还原性较强的金属作为保护极，与被保护金属相连构成原电池，还原性较强的金属将作为负极发生氧化反应而损耗，被保护金属作为正极就可以避免腐蚀。这种保护法牺牲了阳极（原电池的负极），保护了阴极（原电池的正极），所以叫做牺牲阳极保护法。航海船只的船底四周镶嵌锌块以保护船体，利用的就是牺牲阳极保护法。

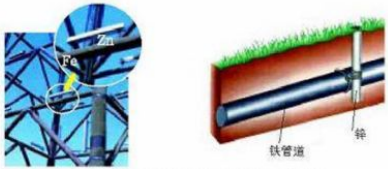


图 1-3-15 用牺牲阳极保护法保护铁塔和铁管道

另外，还可将被保护金属与外加直流电源的负极相连让其成为阴极，而将外加直流电源的正极接到一些废铁上，使废铁成为阳极。这种防止金属腐蚀的方法叫做阴极电保护法，也叫做外加电流阴极保护法。化工厂中盛装酸性溶液的容器或管道，常用这种方法防止腐蚀。

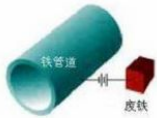


图 1-3-16 阴极电保护法示意图

你已知道，经过浓硝酸等强氧化剂处理后的铁表面发生钝化。通常认为，钝化后的金属表面生成了一层致密的膜，保护内部金属不被腐蚀。运用电化学方法也可以使金属表面钝化，从而使内部金属得到保护。其方法是将被保护金属接到外加电源的正极上，并使电压维持在该金属发生钝化作用的范围内。合成氨厂常用这种方法来防止反应塔腐蚀。

除了以上介绍的方法外，人们还发明了多种防止金属腐蚀的方法，如添加缓蚀剂等。然而，迄今为止没有哪一种方法是一劳永逸的，金属的防护仍然是一个重大课题。研制耐腐蚀的新型材料取代现有的钢铁等常用材料，将是解决问题的重要途径之一。

精要概括

1. 能将化学能转化为电能的装置称为原电池。在原电池中，正极上发生还原反应，负极上发生氧化反应，两个电极反应组成电池反应。

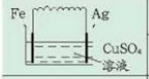
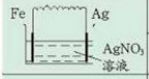
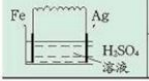
2. 一次电池只能放电不能充电，二次电池可以反复充电和放电。可充电电池放电时是一个原电池，将化学能转化为电能；充电时是一个电解池，电池内发生的是原电池反应的逆反应，将电能转化为化学能。

3. 金属表面与周围的物质发生化学反应或因电化学作用而遭到破坏，称为金属腐蚀。电化学腐蚀过程中存在电极反应，产生微电池。电化学腐蚀的结果是负极金属被氧化成阳离子而损耗。

4. 覆盖保护层、牺牲阳极保护法和阴极电保护法等是防止金属电化学腐蚀的常用方法。

迁移应用

1. 写出下列原电池装置中的电极反应和电池反应。

原电池装置	电极反应	电池反应
	负极	
	正极	
	负极	
	正极	
	负极	
	正极	

2. 纽扣电池的两极材料分别为锌和氧化银，电解质溶液为KOH溶液。放电时两个电极反应分别为：

$$Zn + 2OH^- \longrightarrow Zn(OH)_2 + 2e^-$$
$$Ag_2O + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag + 2OH^-$$

下列说法中，正确的是（　　）。

A. 锌是负极，氧化银是正极

B. 锌发生还原反应，氧化银发生氧化反应

C. 溶液中OH^-向正极移动，K^+、H^+向负极移动

D. 在电池放电过程中，电解质溶液的酸碱性基本保持不变

3. 把铁钉和碳棒用导线连接起来后浸入食盐溶液中，可能出现的现象是（　　）。

A. 碳棒上放出氯气　　B. 碳棒上放出氧气

C. 铁钉上放出氢气　　D. 铁钉锈蚀

4. 请通过上网搜索、查阅文献等方式，完成下列任务。

（1）了解目前市场上有哪些新型电池，它们的设计各有什么新意，各具有什么优点，还存在什么问题。

（2）举例说明金属防腐蚀措施在生产中的应用。

本章自我评价

1. 通过本章学习，你已经对化学反应中的能量转化问题有了进一步的认识。请你根据所学知识，查阅相关资料，以“化学反应过程中的能量转化与利用”为题，写一篇小论文。

2. 0.3 mol B_2H_6（气态高能燃料）在氧气中燃烧，生成固态三氧化二硼和液态水，放出649.5 kJ热量，请写出该反应的热化学方程式。

3. 已知下列反应在298 K时的反应焓变：

$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$　　$\Delta H = -176.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

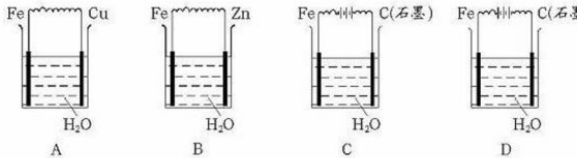
$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$　　$\Delta H = -92.2\ kJ \cdot mol^{-1}$

$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$　　$\Delta H = -184.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

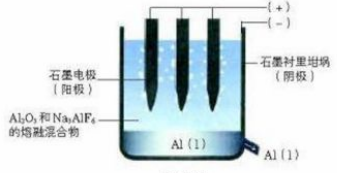
计算反应 $N_2(g) + 4H_2(g) + Cl_2(g) = 2NH_4Cl(s)$ 在298 K时的焓变。

4. 钢是含有少量碳的合金。请你分析钢生锈的原理，写出钢生锈的电极反应和总的电池反应。

5. 在空气中，如图所示的四种情况里，可以加速铁的腐蚀的是（　　），可以阻止铁的腐蚀的是（　　）。



6. 工业上采用电解的方法来制活泼金属铝。纯净的氧化铝熔点很高（约为2 045℃），在实际生产中，通过加入助熔剂冰晶石（Na_3AlF_6）在1 000℃左右就可得到熔融体。



第6题图

主要的电极反应为：

阴极　　$4Al^{3+} + 12e^- \longrightarrow 4Al$

阳极　　$6O^{2-}$（氧化物中）$\longrightarrow 3O_2\uparrow + 12e^-$

总反应为：　　$2Al_2O_3 \xlongequal{通电} 4Al + 3O_2\uparrow$

由于在阳极生成的氧气全部与石墨电极反应生成一氧化碳气体和二氧化碳气体，因此在电解过程中，碳电极需要不断补充。求：

（1）生产1吨金属铝，转移电子的物质的量是多少？

（2）工业生产中，生产1吨铝阳极损失0.6吨石墨。石墨被氧化的产物是什么？质量为多少？

7. 请你根据金属腐蚀的原理设计防止金属腐蚀的方法，同时通过调查了解生产和生活中常用的金属防护的方法。将你所设计的方法与实际方法进行比较，并与同学们讨论这些方法防止金属腐蚀的原理是什么。

8.（1）阿波罗宇宙飞船使用的是氢氧燃料电池，其电极反应为：

$$2H_2 + 4OH^- \longrightarrow 4H_2O + 4e^-$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-$$

在负极发生反应的物质是_____，负极发生的是_____（填“氧化”或“还原”）反应，电池反应是_____。

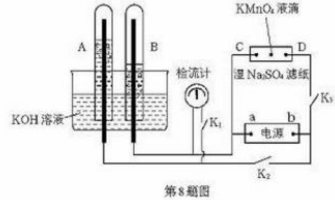
（2）在下图所示装置中，试管A、B中的电极为多孔的惰性电极；C、D为两个铂夹夹在被Na_2SO_4溶液浸湿的滤纸条上，滤纸条的中部滴有$KMnO_4$液滴；电源有a、b两极。若在A、B中充满KOH溶液后倒立于KOH溶液的水槽中，断开K_1，闭合K_2、K_3，通直流电，实验现象如图所示，则：

① 标出电源的正、负极：a为_____极，b为_____极。

② 在湿的Na_2SO_4滤纸条中部的$KMnO_4$液滴处有什么现象发生？

③ 写出电极反应式：A中_____，B中_____。

④ 若电解一段时间后，A、B中均有气体包围电极。此时切断K_2、K_3，闭合K_1，则检流计的指针是否移动（填“是”或“否”）_____，其理由是_____。



第8题图

第2章

化学反应的方向、限度与速率



氢氧化钠与盐酸混合即可自动发生反应生成氯化钠和水，为什么氯化钠与水混合不会自动发生反应生成氢氧化钠和盐酸呢？用氢气和氮气合成氨时，即使氢气和氮气的物质的量之比为3∶1，它们也不能全部反应，这是为什么？氢气与氧气的混合物一经点燃立即发生爆炸式反应，但在常温下氢气与氧气的混合物却能长期存在，这又是为什么？以上问题分别涉及到化学反应的方向、限度和速率问题。

如何判定一个化学反应在指定条件下能否发生，以及在什么条件下可能发生，涉及的是化学反应的方向问题。一个可能发生的反应进行的程度如何，在允许的情况下如何通过改变反应条件获得尽可能高的转化率，涉及的是化学反应的限度问题。对反应的方向和限度的分析完全是理论分析，它只能指出反应发生的可能性和趋势，并不能说明该反应能否实际发生。一个反应实际进行的情况还涉及到反应速率这一因素。事实上，达到高转化率和高反应速率所需要的条件往往是相互矛盾的。在实际生产中，不能片面追求高转化率或高反应速率，而应该选择以较高速率获取适当转化率的反应条件。

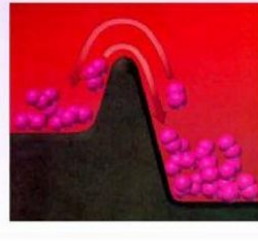
第1节　化学反应的方向

第2节　化学反应的限度

第3节　化学反应的速率

第4节　化学反应条件的优化
——工业合成氨

本章自我评价



第 1 节　化学反应的方向

联想 · 质疑

汽车尾气中的主要污染物是一氧化氮和一氧化碳，它们是现代化城市中的大气污染物。为了减轻大气污染，人们提出通过以下反应来处理汽车尾气：

$$2NO(g) + 2CO(g) = N_2(g) + 2CO_2(g)$$

你能否判断这一方案是否可行？理论根据是什么？



图 2-1-1　城市中越来越多的汽车

现代社会从环境保护、可持续发展以及循环经济等角度对化学家们不断提出更高的要求。为了满足人类生存和发展的需要，化学家们需要不断研究和设计新的化学反应。但是一个化学反应在给定条件（通常指温度、压强）下能否自发进行，以及在什么条件下有可能按预期的方向发生，仅仅用实验方法来摸索，可能要付出极大的代价，甚至徒劳无功。为此，有必要寻求一种客观的判据，用它来判断一个化学反应能否自发进行。

在温度和压强一定的条件下，不借助光、电等外部力量就能自动进行的过程称为自发过程。水由高处流向低处的过程、热由高温物体传向低温物体的过程都属于自发过程。

一、反应焓变与反应方向

交流 · 研讨

19世纪，化学家们曾认为决定化学反应能否自发进行的因素是反应热：放热反应可以自发进行，而吸热反应则不能自发进行。你同意这种观点吗？请举例说明。

分析了大量化学反应及其焓变后人们得知，反应焓变的确是一个与反应能否自发进行有关的因素。多数能自发进行的化学反应是放热反应。例如，在常温、常压下，氢氧化亚铁被氧化为氢氧化铁的反应是自发的，反应放热：

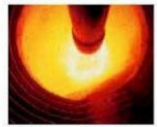
$$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s)$$
$$\Delta H = -444.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

但是，有不少吸热反应也能自发进行，如：

$$NH_4HCO_3(s) + CH_3COOH(aq) = CO_2(g) + CH_3COONH_4(aq) + H_2O(l)$$
$$\Delta H = 37.30\ kJ \cdot mol^{-1}$$

还有一些吸热反应在室温条件下不能自发进行，但在较高温度下则能自发进行，如碳酸钙的分解反应：

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$
$$\Delta H(298\ K) = 178.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$\Delta H(1\ 200\ K) = 176.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$


图 2-1-2 煅烧碳酸钙

因此，反应焓变是与反应能否自发进行有关的一个因素，但不是唯一因素。

二、反应熵变与反应方向

交流·研讨

你已知道，固体硝酸铵、氢氧化钠、氯化钠和蔗糖都能溶于水，它们溶解的过程与焓变有关吗？是什么因素决定它们的溶解过程能自发进行？

固体硝酸铵的溶解是吸热过程，氢氧化钠的溶解是放热过程，而氯化钠和蔗糖溶解过程的焓变微乎其微，这些过程都是自发进行的。显然，热效应不是这些过程自发进行的唯一决定因素。

由分析可知，固体溶解过程的一个共同特点是固体中整齐排列的离子（如氯化钠晶体中的 Na^+ 和 Cl^-）或分子（如蔗糖固体中的蔗糖分子）进入溶液，溶质由有序变为无序，形成均匀溶液，即有序程度降低，或者说混乱度增大。

对于一个由大量粒子组成的体系，人们定义一个物理量——熵来描述体系的混乱度，符号为 S。熵值越大，体系混乱度越大。在同一条件下，不同物质的熵不同；而同一物质的熵与其聚集状态及外界条件有关，如对同一物质来说，$S(g) > S(l) > S(s)$。

固体的溶解、水的汽化、墨水在水中的扩散以及气体的扩散过程，都是体系混乱度增大的过程，即熵增加的过程。

化学反应存在着熵变。**反应熵变**（entropy change of reaction）ΔS为反应产物总熵与反应物总熵之差。对于确定的化学反应，在一定条件下具有确定的熵变。

产生气体的反应，气体的物质的量增大的反应，反应熵变的数值通常都是正值，为熵增加反应。例如：

$2H_2O_2(aq) = 2H_2O(l) + O_2(g)$　　$\Delta S = 57.16\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$NH_4HCO_3(s) + CH_3COOH(aq) = CO_2(g) + CH_3COONH_4(aq) + H_2O(l)$

$\Delta S = 184.0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$　　$\Delta S = 169.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$C(s, 石墨) + H_2O(g) = CO(g) + H_2(g)$　　$\Delta S = 133.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

事实证明，熵增加有利于反应的自发进行。许多熵增加的反应在常温、常压下可以自发进行，如上述反应中的前两个反应；有些熵增加的反应在常温、常压下不能自发进行，但在较高温度下可以自发进行，如上述反应中的后两个反应。那么，是不是只有熵增加的反应才能自发进行呢？

事实上有些熵减小的反应在一定条件下也可以自发进行。例如：

$2Al(s) + Fe_2O_3(s) = Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$　　$\Delta S = -39.4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

可见，熵变是与反应能否自发进行有关的又一个因素，但也不是唯一的因素。

三、焓变与熵变对反应方向的共同影响

在一定条件下，一个化学反应能否自发进行，既与反应焓变有关，又与反应熵变有关，那么，决定反应方向的究竟是反应的焓变还是熵变呢？研究表明，在温度、压强一定的条件下，化学反应的方向是反应的焓变和熵变共同影响的结果，反应方向的判据为$\Delta H - T\Delta S$：

$\Delta H - T\Delta S < 0$　反应能自发进行

$\Delta H - T\Delta S = 0$　反应达到平衡状态

$\Delta H - T\Delta S > 0$　反应不能自发进行

这个判据用文字表述为：在温度、压强一定的条件下，自发反应总是向$\Delta H - T\Delta S < 0$的方向进行，直至达到平衡状态。

在温度、压强一定的条件下，焓因素和熵因素共同影响一个化学反应的方向。放热反应的焓变小于零，熵增加反应的熵变大于零，都对$\Delta H - T\Delta S < 0$有所贡献，因此放热

和熵增加有利于反应自发进行。显然，放热的熵增加反应一定能自发进行，如：

$$2KClO_3(s) = 2KCl(s) + 3O_2(g)$$
$$\Delta H = -78.03\ kJ \cdot mol^{-1} \quad \Delta S = 494.4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

而吸热的熵减小反应一定不能自发进行，如：

$$CO(g) = C(s, 石墨) + \frac{1}{2}O_2(g)$$
$$\Delta H = 110.5\ kJ \cdot mol^{-1} \quad \Delta S = -89.4\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

当反应的焓变和熵变的影响相反时，如果二者大小相差悬殊，某一因素可能占主导地位。例如，常温下的放热反应：

$$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s)$$
$$\Delta H = -444.3\ kJ \cdot mol^{-1} \quad \Delta S = -280.1\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

焓变对反应的方向起决定性作用，$\Delta H - T\Delta S < 0$，常温、常压下反应能自发进行。

而常温下的吸热反应：

$$NH_4HCO_3(s) + CH_3COOH(aq) = CO_2(g) + CH_3COONH_4(aq) + H_2O(l)$$
$$\Delta H = 37.30\ kJ \cdot mol^{-1} \quad \Delta S = 184.0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$$

熵变对反应的方向起决定性作用，$\Delta H - T\Delta S < 0$，常温、常压下反应能自发进行。

此外，如果反应的焓变和熵变的影响相反且相差不大时，温度有可能对反应的方向起决定性作用。

总之，在判断温度、压强一定条件下的反应的方向时，应该同时考虑焓变与熵变这两个因素，用$\Delta H - T\Delta S$作为判据。

拓展视野

温度与反应方向

根据判据$\Delta H - T\Delta S$可知，反应熵变ΔS对化学反应方向的影响是与温度相关联的，因此还有一个因素可以影响反应方向，那就是温度。严格地讲，温度对反应的焓变与熵变都有影响，但是在焓变与熵变随温度变化不大的范围内，可以认为它们为定值。



图2-1-3 温度与反应方向的关系示意图

对于反应：$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$

$\Delta H = 178.2\ kJ \cdot mol^{-1}$　　$\Delta S = 169.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$\Delta H - T\Delta S = 178.2\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times 169.6 \times 10^{-3}\ kJ \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

$= 128\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$

因此室温下反应不能自发进行。

若反应温度升至1200 K时，$\Delta H - T\Delta S < 0$，则反应能自发进行。

化学反应的方向问题对于理论研究与生产实践都具有极其重要的意义，但是这个问题十分复杂。必须指明，反应方向与条件有关，不能随意将常温、常压下的结论用于其他温度、压强下。而且，反应发生的条件有多种，$\Delta H - T\Delta S$这个判据只能用于一定温度、压强条件下的反应，不能用于其他条件（如温度、体积一定）下的反应。此外，$\Delta H - T\Delta S$这个判据指出的是在温度、压强一定的条件下反应自动发生的趋势，即反应发生的可能性，它并不能说明在该条件下可能自发进行的反应能否实际发生，因为反应能否实际发生还涉及反应速率问题。

追根寻源

如何认识用于汽车尾气净化的反应

本节开始的“联想·质疑”中提出了一个用于净化汽车尾气的反应：

$$2NO(g) + 2CO(g) = N_2(g) + 2CO_2(g)$$

根据计算，298 K、100 kPa下，该反应的$\Delta H = -746.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = -197.5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，$\Delta H - T\Delta S = -687.9\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta H - T\Delta S < 0$，因此室温下反应能自发进行。

但是，该反应的反应速率极慢，需要使用催化剂来加速反应。通常使用贵金属作为催化剂，将其装入汽车尾气净化器中，并将净化器与汽车尾气排放管道连接在一起。利用这个装置，人们可以有效地将汽车尾气中的污染物NO(g)和CO(g)同时除去。



图2-1-4　一种汽车尾气净化器

精要概括

在温度、压强一定的条件下，化学反应方向的判据为：

$\Delta H - T\Delta S < 0$　反应能自发进行
$\Delta H - T\Delta S = 0$　反应达到平衡状态
$\Delta H - T\Delta S > 0$　反应不能自发进行

反应放热和熵增加都有利于反应自发进行。该判据指出的是化学反应自发进行的趋势。

迁移应用

1. 在温度、压强一定的条件下化学反应的方向不能只用ΔH作为判据，但是为什么在许多情况下用ΔH作为判据也能得到正确的结论呢？

2. 请指出氨气与氯化氢气体的反应以及碳酸氢钠的分解反应是熵增加反应还是熵减小反应。

3. 请通过计算说明碳酸氢铵和醋酸钠溶液在常温下能否自发进行并指出原因。

$NH_4HCO_3(s) + CH_3COOH(aq) = CO_2(g) + CH_3COONH_4(aq) + H_2O(l)$

$\Delta H = 37.30\ kJ \cdot mol^{-1}$　　$\Delta S = 184.0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

第 2 节　化学反应的限度

联想 · 质疑

在工业生产和实验室中，人们会遇到各种各样的可逆反应，如合成氨反应：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \underset{\text{催化剂}}{\overset{\text{高温、高压}}{\rightleftharpoons}} 2NH_3(g)$$

该反应在一定条件下不可能进行完全，即存在一定的限度，而反应限度的大小对于生产和生活实际有着直接影响。因此，仅研究化学反应的方向是远远不够的，还需要关注化学反应的限度问题。那么，怎样才能定量地描述化学反应的限度呢？化学反应中反应物的转化程度会受到哪些因素的影响呢？

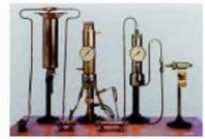


图 2-2-1　哈伯合成氨实验装置

研究表明，可逆反应进行一段时间后，一定会达到化学平衡状态。平衡混合物的组成不再随时间的延续而变化，反应达到一定的限度。在研究了大量实验的基础上，人们发现可以用化学平衡常数来定量描述化学反应的限度。

一、化学平衡常数

交流 · 研讨

测量获得反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 在698.6 K时各物质的初始浓度和平衡浓度，结果如下表所示 。

初始浓度/mol·L⁻¹			平衡浓度/mol·L⁻¹			$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$
$c_0(H_2)$	$c_0(I_2)$	$c_0(HI)$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	
0.010 67	0.011 96	0	0.001 831	0.003 129	0.017 67	
0.011 35	0.009 044	0	0.003 560	0.001 250	0.015 59	
0.011 34	0.007 510	0	0.004 565	0.000 737 8	0.013 54	
0	0	0.004 489	0.000 479 8	0.000 479 8	0.003 531	
0	0	0.010 69	0.001 141	0.001 141	0.008 410	

1. 请根据表中的实验数据计算平衡时的$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$值，将计算结果填入表中。

2. 请分析计算所得数据，寻找其中的规律。

c(B)、[B]都可以表示物质B的物质的量浓度。本教材中，用c(B)表示反应体系中物质B任意状态时的浓度，用c_0(B)表示物质B的初始浓度，用[B]表示物质B在化学平衡状态时的浓度。

通过分析实验数据发现：不管H_2、I_2和HI的初始浓度是多大，只要保持反应体系的温度不变，达到化学平衡状态后，$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$就为常数。

人们对其他化学平衡体系的数据进行分析，发现了类似的关系。对于化学反应：

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

在温度一定时，K为常数，称为**化学平衡常数**（chemical equilibrium constant），简称平衡常数。上式称为该反应的化学平衡常数表达式。对于有纯固体或溶剂参加的反应，它们不列入平衡常数的表达式中。

对于同类型反应，平衡常数的大小反映了化学反应可能进行的程度（即反应限度），平衡常数的数值越大，说明反应可以进行得越完全。

资料在线

反应的平衡常数与反应可能进行的程度

一般说来，如果一个反应的平衡常数大于10^5，通常认为反应可以进行得较完全；相反，如果一个反应的平衡常数小于10^{-5}，则认为这个反应很难进行。

表 2-2-1　　反应的平衡常数及反应可能进行的程度

化学反应	K	反应可能进行的程度
$2NO(g) + 2CO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 2CO_2(g)$(570 K)	约为 10^{59} mol^{-1} · L	正反应可接近完全
$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$(470 K)	约为 1 mol^{-1} · L	正、逆反应相当
$2HCl(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Cl_2(g)$(300 K)	约为 10^{-33}	正反应几乎不发生

交流 · 研讨

1. 请写出下表中各反应的平衡常数表达式，并讨论下面的问题。

	反应	K	单位
1	$\frac{1}{2}N_2(g)+\frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$		(mol · L^{-1})$^{-1}$
2	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		(mol · L^{-1})$^{-2}$
3	$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$		(mol · L^{-1})^{2}
4	$NH_3 \cdot H_2O(aq) \rightleftharpoons NH_4^+(aq) + OH^-(aq)$		
5	$FeO(s) + CO(g) \rightleftharpoons Fe(s) + CO_2(g)$		
6	$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$		

（1）对于一个反应，其平衡常数的表达式是唯一的吗？平衡常数的表达式与哪些因素有关？

（2）对于一个反应，其正反应和逆反应的平衡常数之间有什么关系？

2. 如果浓度的单位为 mol · L^{-1}，将浓度单位代入化学平衡常数表达式，可得到 K 的单位。请写出上表中后三个反应的 K 的单位，并由所得结果分析 K 的单位与反应的化学方程式之间有什么关系。

平衡常数表达式与化学方程式的书写方式有关。对于同一化学反应，由于书写方式不同，各反应物、生成物的系数不同，平衡常数的表达式就不同。对于给定的化学反应，正、逆反应的平衡常数互为倒数。由于一个化学反应的某一平衡常数表达式与该反应化学方程式的一种表示形式相对应，因此不能笼统地说某一反应的平衡常数的数值是多少。另外，平衡常数的单位也与化学方程式的表示形式相对应。

借助平衡常数，可以判别一个化学反应是否达到化学平衡状态。对化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 的任意状态，$\frac{c^c(C)c^d(D)}{c^a(A)c^b(B)}$ 称为浓度商（Q）。人们可以通过实验数据计算出反应在某一时刻的浓度商，将其与平衡常数 K 进行比较，如果二者相等，则说明该反应已经达到平衡状态。

二、平衡转化率

用平衡常数表示反应限度有时不够直观，因此在实际应用中，常用**平衡转化率**（degree of conversion at equilibrium）α来表示反应限度。对于化学反应：

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} \rightleftharpoons c\mathrm{C} + d\mathrm{D}$$

反应物A的平衡转化率可以表示为：

$$\alpha(\mathrm{A}) = \frac{\text{A的初始浓度} - \text{A的平衡浓度}}{\text{A的初始浓度}} \times 100\% = \frac{c_0(\mathrm{A}) - [\mathrm{A}]}{c_0(\mathrm{A})} \times 100\%$$

也可以用同样的方法表示反应物B的平衡转化率。

【例1】化学反应$2SO_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$是硫酸制造工业的基本反应。将0.050 mol $SO_2(g)$和0.030 mol $O_2(g)$注入体积为1.0 L的密闭反应器，并置于某较高温度下的恒温环境中，达化学平衡后，测得反应器中有0.044 mol $SO_3(g)$，求该温度下反应的平衡常数及SO_2、O_2的平衡转化率。

解：

	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
初始浓度/mol·L^{-1}	0.050		0.030		0
平衡浓度/mol·L^{-1}	0.050−0.044 = 0.006		0.030−0.022 = 0.008		0.044

$$K = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(0.044\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2}{(0.006\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1})^2 \times 0.008\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$= 6.7 \times 10^3\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$$

$$\alpha(SO_2) = \frac{c_0(SO_2) - [SO_2]}{c_0(SO_2)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.050\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.006\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.050\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 88\%$$

$$\alpha(O_2) = \frac{c_0(O_2) - [O_2]}{c_0(O_2)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.030\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.008\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.030\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 73\%$$

答：该温度下反应的平衡常数为$6.7 \times 10^3\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$，$SO_2$的平衡转化率为88%，$O_2$的平衡转化率为73%。

由例1可知，一个已标明化学方程式的化学反应，在温度一定时虽然只有一个平衡常数，但不同反应物的平衡转化率可能不同。因此，脱离具体的反应物谈化学反应的平衡转化率是没有意义的。

【例2】 1 200℃时测得反应 $H_2(g)+CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g)+CO(g)$ 的平衡常数 K 为2.25。若反应从 $H_2(g)$ 和 $CO_2(g)$ 开始，且 $H_2(g)$ 和 $CO_2(g)$ 的初始浓度均为 $0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}$ 时，计算各物质的平衡浓度及 H_2 和 CO_2 的平衡转化率。

解：设平衡时生成的 $H_2O(g)$ 的浓度为 x。

	$H_2(g)$	+	$CO_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$H_2O(g)$	+	$CO(g)$
初始浓度	$0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}$		$0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}$		$0\ mol \cdot L^{-1}$		$0\ mol \cdot L^{-1}$
平衡浓度	$0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-x$		$0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-x$		x		x

$$K=\frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]}=\frac{x^2}{(0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-x)^2}=2.25$$

解方程得：$x_1=0.006\ 0\ mol \cdot L^{-1}$，$x_2=0.030\ 0\ mol \cdot L^{-1}$

$x_2 > c_0(H_2)$ 不合理，应舍去，则：

$$[H_2]=[CO_2]=0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-x$$
$$=0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-0.006\ 0\ mol \cdot L^{-1}$$
$$=0.004\ 0\ mol \cdot L^{-1}$$
$$[H_2O]=[CO]=x=0.006\ 0\ mol \cdot L^{-1}$$

$$\alpha(H_2)=\frac{c_0(H_2)-[H_2]}{c_0(H_2)}\times 100\%$$
$$=\frac{0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-0.004\ 0\ mol \cdot L^{-1}}{0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}}\times 100\%=60\%$$

$$\alpha(CO_2)=\frac{c_0(CO_2)-[CO_2]}{c_0(CO_2)}\times 100\%$$
$$=\frac{0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}-0.004\ 0\ mol \cdot L^{-1}}{0.010\ 0\ mol \cdot L^{-1}}\times 100\%=60\%$$

答：$[H_2]$ 和 $[CO_2]$ 都是 $0.004\ 0\ mol \cdot L^{-1}$，$[H_2O]$ 和 $[CO]$ 都是 $0.006\ 0\ mol \cdot L^{-1}$，$H_2$ 和 CO_2 的平衡转化率均为60%。

方法导引

平衡浓度的求算

在有关化学平衡的计算中，平衡浓度的求算是非常关键的环节。通常将反应物转化的量设为 x，利用已知条件找到关于 x 的等量关系，然后列方程求解。例如，本题的解题思路为：① 设反应物转化的量为 x；② 用含 x 的式子表示出各物质的平衡浓度；③ 通过平衡常数表达式列出方程式；④ 求解所列方程式。

交流·研讨

观察、分析表2-2-2中数据，你能得出什么结论？

表2-2-2　1 200℃下，反应$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$的不同反应物浓度及相应的平衡转化率

	初始浓度/mol·L^{-1}		平衡转化率/%	
	$[H_2]$	$[CO_2]$	$\alpha(H_2)$	$\alpha(CO_2)$
A	0.010 0	0.010 0	60	60
B	0.012 0	0.010 0	54	65
C	0.008 0	0.010 0	66	53

由以上计算结果可以发现，提高氢气在原料气中的比例，可使二氧化碳的平衡转化率提高；反之，提高二氧化碳在原料气中的比例，可使氢气的平衡转化率提高。通过以上计算还能够体会到，化学平衡常数与平衡转化率是密切相关的，可以利用化学平衡常数计算化学反应中某反应物的平衡转化率，也可以由实验测定的平衡转化率计算化学平衡常数。

三、反应条件对化学平衡的影响

化学平衡是在一定条件下建立起来的。由于温度、压强、浓度的变化而使可逆反应由一个平衡状态变为另一个平衡状态的过程，称为化学平衡移动。对于一个已达化学平衡状态的反应，如果平衡移动的结果使反应产物浓度更大，则称平衡正向移动或向右移动；反之，称平衡逆向移动或向左移动。

1. 温度的影响

活动·探究

温度对化学平衡的影响

二氧化氮在密闭的烧瓶中会发生聚合反应，生成四氧化二氮。

$$\underset{\text{红棕色}}{2NO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{无色}}{N_2O_4(g)} \quad \Delta H = -57.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

这个反应经一段时间后可以达到化学平衡状态。请你通过实验探究温度对该化学平衡的影响。

分别将两只充有二氧化氮的密闭烧瓶浸入盛有冷水和热水的烧杯中，持续一段时间直到颜色不再发生变化为止，观察并记录实验现象。



图 2-2-2 温度对 NO_2 和 N_2O_4 转化平衡的影响

实验内容	实验现象	结论
将充有 NO_2 的烧瓶放入冷水中		
将充有 NO_2 的烧瓶放入热水中		

讨论

1. 温度对化学平衡的影响与化学反应的热效应有关，请你描述其中的关系。
2. 温度变化时，该反应的化学平衡常数会改变吗？说明理由。

表 2-2-3 反应 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 在不同温度下的平衡常数

T/K	K/mol^{-1} · L
298	6.80
333	0.601

在上述实验中，升高温度时，反应体系颜色加深，表明 NO_2 浓度增大，即化学平衡向吸热方向移动。足够时间后反应体系颜色不再改变，表明在新的温度下体系达到新的平衡状态。升高温度时，平衡常数 K 减小，平衡正向移动。降低温度时，平衡常数 K 增大，平衡反向移动。

研究表明，升高温度，化学平衡向吸热方向移动；降低温度，化学平衡向放热方向移动。温度对化学平衡的影响是通过改变平衡常数实现的。

2. 浓度的影响

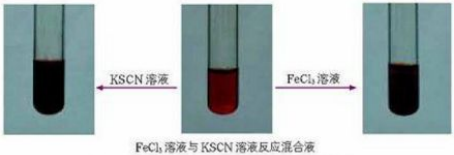
活动·探究

浓度对化学平衡的影响

请进行以下实验并记录实验现象。

1. 将0.01 mol·L^{-1} $FeCl_3$溶液与0.03 mol·L^{-1} KSCN溶液等体积混合，观察溶液的颜色；然后，再向其中加入少量1 mol·L^{-1} KSCN溶液，观察溶液颜色的变化。

2. 将0.01 mol·L^{-1} $FeCl_3$溶液与0.03 mol·L^{-1} KSCN溶液等体积混合，观察溶液的颜色；然后，再向其中加入少量1 mol·L^{-1} $FeCl_3$溶液，观察溶液颜色的变化。



$FeCl_3$溶液与KSCN溶液反应混合液

图2-2-3 浓度对$FeCl_3$和KSCN反应平衡的影响

实　验	实验现象	实验结论
1		
2		

讨论

1. 增大或减小反应物浓度时，化学平衡将怎样移动？为什么？

2. 增大或减小生成物浓度时，化学平衡将怎样移动？为什么？

$FeCl_3$溶液与KSCN溶液反应的离子方程式为：

$Fe^{3+} + nSCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_n]^{3-n}$ $(n=1\sim6)$

温度一定时，反应的平衡常数是一个定值。对于一个已达化学平衡状态的反应，反应物浓度增大或生成物浓度减小时，$Q < K$，平衡状态被破坏；此时，只有增大生成物浓度或减小反应物浓度，平衡向消耗反应物的方向移动，即平衡右移，才能使$Q = K$，反应达到新的平衡状态。反之，反应物浓度减小或生成物浓度增大，则$Q > K$，化学平衡向消耗生成物的方向移动，即平衡左移，才能使反应达到新的平衡状态。以上关系如图2-2-4所示。

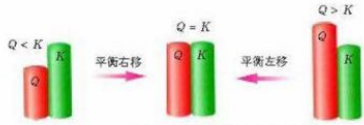


图 2-2-4 Q 和 K 的相对大小与平衡移动的关系示意图

在化工生产中，根据以上平衡原理，常常通过增加某一价廉、易得的反应物的浓度来提高另一昂贵、稀缺的反应物的转化率，从而降低生产成本。为了提高产率，生产过程中常常将反应产物及时从体系中移走，使反应所建立的化学平衡不断地向右移动。

3. 压强的影响

交流 · 研讨

请将下表中所缺内容补全，然后根据表中信息进行讨论。

编 号	反 应	气态物质系数的改变量 $\Delta\nu_g$	K
A	$N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$		
B	$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		
C	$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$		

讨论

1. 三支针筒中均抽入 10 cm^3 NO_2 气体，将针筒前端封闭。

（1）将第二支针筒活塞迅速推至 5 cm^3 处（现象如图 2-2-5 中 a→b→c 所示）；

（2）将第三支针筒活塞迅速拉至 20 cm^3 处。

请观察针筒中气体颜色变化，并尝试用化学平衡移动的观点进行解释。



图 2-2-5 压强对 NO_2 和 N_2O_4 转化平衡的影响

2. 现定义气态产物系数之和减去气态反应物系数之和为该反应的气态物质系数的改变量，以 $\Delta\nu_g$ 表示。假设表中各反应已经达到化学平衡状态，若保持温度不变将体积压缩至原来的一半，化学平衡将如何移动？说明理由。

3. 请尝试归纳出压强对化学平衡影响的规律。

研究发现，在一定温度下，增大体系压强，各组分的浓度也同等倍数增大。因此，对于化学方程式中气态物质系数不变的反应，增大压强，Q仍然等于K，化学平衡状态不变。对于化学方程式中气态物质系数减小的反应，增大压强，$Q < K$，只有气态反应物减少而气态生成物增加，才能达到新的化学平衡，即化学平衡向气态物质系数减小的方向移动。同理，对于化学方程式中气态物质系数增大的反应，增大压强，$Q > K$，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动，即：

$\Delta \nu_g = 0$　改变压强，化学平衡状态不变

$\Delta \nu_g > 0$　增大压强，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动，即平衡向左移动

$\Delta \nu_g < 0$　增大压强，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动，即平衡向右移动

应特别指出，对于只涉及固体或液体的反应，压强对平衡体系的影响极其微弱，可以不予考虑。

身边的化学

氧气与血红蛋白结合过程中的平衡移动

生命过程与化学平衡移动密切相关。例如，在人体利用氧气的过程中，血红蛋白与氧气的结合就涉及到化学平衡的移动。人体中的血红蛋白分子（Hb）（图2-2-6）与氧气分子结合，形成氧合血红蛋白分子——$Hb(O_2)$，这一过程可以表示为：

$$Hb + O_2(g) \rightleftharpoons Hb(O_2)$$

$$K = \frac{[Hb(O_2)]}{[Hb]\,[O_2]}$$

当人吸入新鲜空气时，由于氧气浓度增大，化学平衡正向移动，保证人体获得充足的氧气，满足生命活动的需要。

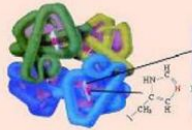


图2-2-6　血红蛋白分子示意图

煤气中毒病人的救治

一氧化碳也能与血红蛋白结合，即：

$$Hb + CO(g) \rightleftharpoons Hb(CO)$$

在正常情况下，与一氧化碳结合的血红蛋白数量极小。当空气中一氧化碳的浓度增大时，由于一氧化碳与血红蛋白结合的能力比氧气强（大约是氧气与血红蛋白结合能力的200倍），更多的$Hb(CO)$将取代$Hb(O_2)$，造成人体缺氧而中毒，严重时导致死亡。如果发现有人一氧化碳中毒，要马上切断一氧化碳源并将病人移至空气流通处，必要时放入高压氧舱中，这样能使氧气的浓度远

大于一氧化碳的浓度。此时，由于一氧化碳的浓度低于平衡浓度，一氧化碳结合Hb的化学平衡左移，HbI(CO)分解，而氧气的浓度大于平衡浓度，氧气结合Hb的化学平衡右移。这样，煤气中毒病人就能获得充足的氧气，使中毒情况得到缓解。

根据上述讨论，可以将化学平衡移动规律简单地总结为：

升高温度，有利于平衡向吸热方向移动
改变浓度，若 $Q > K$，平衡逆向移动；若 $Q < K$，平衡正向移动
改变压强，若 $Q > K$，平衡逆向移动；若 $Q < K$，平衡正向移动

在封闭体系中，如果仅改变平衡体系的一个条件（如温度、浓度、压强），平衡将向减弱这个改变的方向移动。利用化学平衡移动规律，人们可以在反应限度允许的前提下尽可能地让化学反应向人们需要的方向进行，以更科学、有效地利用化学反应。

历史回眸

勒·夏特列原理

历史上，勒·夏特列（H.Le Chatelier）曾经提出了一个经验性的“平衡移动原理”：如果改变平衡体系的条件（如温度、浓度、压强）之一，平衡将向减弱这个改变的方向移动。例如，增大反应体系中反应物的浓度，平衡向消耗反应物的方向移动；增大平衡体系的压强，平衡向减少气体物质分子数目的方向移动；升高温度，平衡向吸热方向移动，等等。后人将这一经验规律称为“勒·夏特列原理”。

后来的研究表明，在封闭体系中，只改变平衡体系中的一个条件时，勒·夏特列原理对平衡移动的分析与实际相符。

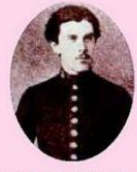


图 2-2-7 法国化学家 勒·夏特列（H.Le Chatelier,1850–1936）

精要概括

1. 平衡常数可定量描述可逆反应的化学平衡：

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

$$K = \frac{[C]^c\,[D]^d}{[A]^a\,[B]^b}$$

平衡常数的大小反映了化学反应可能进行的程度（即反应限度）。温度一定时，确定的反应具有确定的平衡常数。

2. 根据化学平衡常数可以计算反应混合物中各物质的平衡浓度及反应物的平衡转化率。

3. 改变条件可使化学平衡发生移动。平衡后改变一个条件，平衡移动遵守以下规律：

改变温度：
- 升高温度，化学平衡向吸热方向移动
- 降低温度，化学平衡向放热方向移动

（温度对平衡的影响是通过改变平衡常数实现的）

改变浓度：
- 若 $Q < K$，化学平衡正向（向右）移动
- 若 $Q > K$，化学平衡逆向（向左）移动

改变压强：
- 若 $\Delta\nu > 0$：
  - 减小压强，化学平衡正向（向右）移动
  - 增大压强，化学平衡逆向（向左）移动
- 若 $\Delta\nu < 0$：
  - 减小压强，化学平衡逆向（向左）移动
  - 增大压强，化学平衡正向（向右）移动

在封闭体系中，如果只改变平衡系统中的一个条件时，平衡将向减弱这个条件改变的方向移动。

迁移应用

1. 在一定条件下，反应 $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$ 的 $\Delta H > 0$，达到化学平衡状态且其他条件不变时：

（1）如果升高温度，平衡混合物的颜色_____；

（2）如果在体积固定的容器中加入一定量的氢气，化学平衡_____移动。

2. 若反应 $aA(g) + bB(g) \rightleftharpoons cC(g) + dD(g)$ 在密闭容器内达到化学平衡以后，升高温度或增大压强都会使平衡混合物中 C 的质量分数降低，那么：

（1）正反应是_____热反应；

（2）反应物与生成物之间的系数关系是 $(a + b)$ _____ $(c + d)$；（填入 >、=、< ）

（3）为了提高 A 的利用率，可以采用什么方法？

3. 在 557℃ 密闭容器中进行反应：$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，若 CO 起始浓度为 2.0 $mol \cdot L^{-1}$，水蒸气起始浓度为 3.0 $mol \cdot L^{-1}$，达到平衡后，测得 CO_2 浓度为 1.2 $mol \cdot L^{-1}$，求反应的平衡常数及 CO(g) 和 $H_2O(g)$ 的平衡转化率。

4. 吸热反应 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$，在 2 000℃时，$K=6.2 \times 10^{-4}$。2 000℃时，在 10 L 密闭容器内放入 2.94×10^{-3} mol NO、2.50×10^{-1} mol N_2 和 4.00×10^{-2} mol O_2，通过计算回答：

（1）此反应的初始状态是否为化学平衡状态？

（2）若非化学平衡状态，反应将向哪个方向进行以达到化学平衡状态？

5. 某自来水厂在用液氯进行消毒处理时还加入少量液氨，其反应的化学方程式为：

$$NH_3 + HClO \rightleftharpoons H_2O + NH_2Cl$$

NH_2Cl 比 HClO 稳定。请用化学平衡的观点分析加液氨能延长液氯杀菌时间的原因。

6. 在密闭容器中，一氧化碳与水蒸气发生如下反应：

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

该反应在 800℃时的平衡常数为 1.0。如果反应开始时，一氧化碳和水蒸气的浓度都是 1.0 mol · L^{-1}，计算一氧化碳在此条件下的平衡转化率。

第 3 节　化学反应的速率

联想 · 质疑

根据有关计算可知，在常温、常压下，有反应：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$$

其化学平衡常数数量级高达 10^{81}，表明反应正向进行的趋势极大。但是，在常温、常压下即使经过几千年，氢气和氧气的混合气也不会生成水，而将混合气点燃时在爆鸣声中可瞬时完成。这说明，在研究化学反应时，只关注反应的方向和限度是不够的，还要考虑化学反应的速率。实验证实，反应条件的改变会影响化学反应的速率。那么，为什么化学反应会有快有慢？化学反应是怎样进行的？怎样定量地表示化学反应速率？反应条件的改变是怎样影响化学反应速率的？




图 2-3-1　氢气和氧气混合气体的爆炸反应

化学反应的速率千差万别，有的进行得极其缓慢，要几百年甚至几千年才能完成；有的则一触即发，瞬间完成；更多的则介于二者之间。100多年来，科学家们进行了大量的研究，正在逐步揭开化学反应速率之谜。

一、化学反应速率

通过化学必修课程的学习你已知道，对于某些反应，可以通过观察生成物增加的快慢或反应物减少的快慢来比较化学反应的快慢。从定量的角度看，人们是利用化学反应速率来描述化学反应的快慢的。

活动·探究

化学反应速率的表示方法

截取三根镁条，分别称重，再让它们分别与浓度不同的过量盐酸反应（注意：实验要在通风条件下完成），记录镁条完全消失所用的时间 t，将结果填入下表中。

$c(\mathrm{HCl})/\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$	2.0	1.5	1.0
$m(\mathrm{Mg})/\mathrm{g}$			
$n(\mathrm{Mg})/\mathrm{mol}$			
t/min			
反应速率 v			

1. 根据所得实验数据，你认为应该怎样表示该化学反应的速率？请将计算结果填入表中。

2. 如果分别用单位时间内盐酸浓度的减小、氯化镁浓度的增大来表示该化学反应的速率，需要哪些数据？二者在数值上相等吗？为什么？

3. 盐酸浓度的改变对该化学反应的速率产生了怎样的影响？



图 2-3-2 镁与盐酸的反应

对于反应体系体积不变的化学反应 $aA+bB \xlongequal{} dD+eE$，可以用单位时间内某反应物浓度（或质量、物质的量等）的减小或某生成物浓度（或质量、物质的量等）的增大来表示**化学反应速率**（rate of chemical reaction），例如：

$$v(A)=\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}$$

对于一个具体的化学反应，用不同的反应物或生成物表示的化学反应速率的数值往往不相同，用各物质表示的化学反应速率的数值之比等于化学方程式中各物质的系数之比。为了统一起见，将化学反应速率定义为 $v=\frac{1}{-a}\cdot\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}=\frac{1}{-b}\cdot\frac{\Delta c(B)}{\Delta t}=\frac{1}{d}\cdot\frac{\Delta c(D)}{\Delta t}=\frac{1}{e}\cdot\frac{\Delta c(E)}{\Delta t}$。因为规定化学反应速率为正值，所以反应物的系数乘以负号。这样，无论用哪一种物质表示，化学反应速率都是相同的。

有了化学反应速率的定义后，就可以定量地研究化学反应在不同浓度、温度和压强条件下，以及有无催化剂存在的条件下化学反应速率的变化情况，寻找有关规律。

拓展视野

化学反应速率的物理测定法

测定化学反应速率的关键是测定某一时间间隔内反应体系中某物质浓度的变化。由于物质的某些物理性质（如压强、体积、吸光度、电导率等）与其物质的量或浓度存在函数关系，因此人们常用物理方法准确而快速地测定反应物或生成物浓度的变化来确定化学反应速率。常用于测定化学反应速率的物理方法有以下几种。

量气法 对于反应$2H_2O_2 \xlongequal{} 2H_2O + O_2\uparrow$，可测量反应中唯一的气体产物氧气在温度、压强一定时的体积变化。

比色法 由于物质对特定波长的光的吸收性能不同，因此可以通过吸光度来测定参与反应的某一物质的浓度。例如，在丙酮的溴化反应过程中：

$$CH_3COCH_3 + Br_2 \longrightarrow CH_3COCH_2Br + HBr$$

有色反应物Br_2吸收波长为450 nm的光波，因此可用分光光度计测量溶液对该波长光波的吸光度，据此计算化学反应速率。

电导法 根据离子导电能力的差异，通过电导率的变化测定反应物中离子浓度变化，进而计算化学反应速率。例如，在乙酸乙酯皂化反应中：

$$CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

由于OH^-的电导远大于CH_3COO^-的电导，可以利用电导仪测量出溶液电导的变化，据此求得OH^-浓度的变化，进而求得化学反应速率。

此外，激光技术也已应用于化学反应速率的测定。



图2-3-3 量气法测定化学反应速率



图2-3-4 利用分光光度计测定化学反应速率

二、浓度对化学反应速率的影响

对于很多反应来说，增大反应物的浓度可以提高化学反应速率。例如，在空气中加热铁丝，铁丝只能变得红热，而铁丝在充满氧气的集气瓶中点燃则可以剧烈燃烧、火星四溅。那么，反应物的浓度与化学反应的速率之间存在着定量关系吗？



图 2-3-5 铁丝在氧气中燃烧

交流·研讨

在 298 K 时，实验测得溶液中的反应 $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ 在不同浓度时的化学反应速率见表 2-3-1。

表 2-3-1 反应 $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ 在不同浓度时的化学反应速率

实验编号	1	2	3	4	5
$c(HI)/mol \cdot L^{-1}$	0.100	0.200	0.300	0.100	0.100
$c(H_2O_2)/mol \cdot L^{-1}$	0.100	0.100	0.100	0.200	0.300
$v/mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$	0.007 60	0.015 3	0.022 7	0.015 1	0.022 8

1. 请找出化学反应速率与 H_2O_2 浓度及HI浓度之间的关系，并尝试写出相应的数学表达式。
2. 请针对“化学反应速率与反应物浓度的关系”谈谈自己的看法。

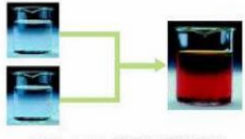


图 2-3-6 H_2O_2 溶液与 HI 溶液的反应

由上述实验数据可以发现：在HI浓度一定时，H_2O_2 浓度每增加一倍，反应速率就增加一倍；在 H_2O_2 浓度一定时，HI浓度每增加一倍，反应速率也增加一倍。上述关系可表示为：

$$v = kc(H_2O_2)c(HI)$$

式中比例系数 k 称为**反应速率常数**（rate constant of reaction），它表示单位浓度下的化学反应速率，与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响。通常，反应速率常数越大，反应进行得越快。

根据化学反应速率与反应物浓度的关系式，可以清楚地判断反应物浓度的改变对于化学

反应速率的影响，但必须指明的是，一个反应的化学反应速率与参与反应的物质的浓度的关系式是实验测定的结果，不能随意根据反应的化学方程式直接写出。对于很多反应，这种关系式中浓度的方次与化学方程式中的系数并无确定关系（见表 2-3-2）。

表 2-3-2　一些化学反应的速率与参与反应物质的浓度的关系

化学反应	反应速率与参与反应物质的浓度的关系式
$H_2 + Cl_2 = 2HCl$	$v = kc(H_2)c^{\frac{1}{2}}(Cl_2)$
$H_2 + I_2 = 2HI$(气体反应)	$v = kc(H_2)c(I_2)$
$CO + NO_2 = CO_2 + NO$	$v = kc(NO_2)$

对于气体反应，在温度、体积一定的条件下，压强与浓度成正比，因此压强的改变也会对化学反应速率产生影响。对于只涉及液体和固体的反应，压强的改变对化学反应速率几乎没有影响。

三、温度对化学反应速率的影响

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已经知道温度可以影响化学反应的速率。温度与化学反应速率之间存在定量的关系吗？

1. 经验规律

科学家们根据实验研究总结出了大量关于温度对化学反应速率影响的经验规律。例如，范托夫（J.H.van't Hoff）曾总结出一条近似规律：对于在溶液中发生的反应，温度每升高 10 K，反应速率增加到 2~4 倍。利用这个经验规律可以对一些反应的化学反应速率做粗略的估计，但这个规律适用范围有限。

交流 · 研讨

温度会影响反应速率常数，从而影响化学反应速率。因此，可以通过研究温度对反应速率常数的影响来了解温度对化学反应速率的影响。表 2-3-3 列出了几个反应在 298 K 和 308 K 时的反应速率常数之比。

表 2-3-3　几个反应在不同温度时的反应速率常数之比

序号	化学反应	$\frac{k(308\ K)}{k(298\ K)}$
A	$NO + O_3 = NO_2 + O_2$	1.15
B	$H_2 + I_2 = 2HI$（气体反应）	8.99
C	$NH_4CNO = (NH_2)_2CO$	3.58

请根据表中数据讨论：

1. 温度对化学反应速率有怎样的影响？

2. 升高相同温度，对不同化学反应的反应速率的影响程度一样吗？

1889年，阿伦尼乌斯（S.Arrhenius）在大量实验的基础上，提出了反应速率常数与温度之间关系的经验公式：

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

式中：k为反应速率常数；A为比例系数；e为自然对数的底；R为摩尔气体常量；E_a为活化能，单位为J·mol^{-1}或kJ·mol^{-1}。

该经验公式表明，当$E_a > 0$时，升高温度，反应速率常数增大，化学反应速率随之增大。

2. 活化能 E_a

阿伦尼乌斯提出的经验公式表明，温度对化学反应速率的影响与活化能有关。表2-3-4列出了一些化学反应的活化能值。通过表中数据可以发现，各反应之间的活化能（E_a）的数值相差很大。由阿伦尼乌斯经验公式可知，E_a值越大，改变温度对反应速率的影响程度就越大，这就是升高相同温度时不同化学反应的速率增加的倍数不同的原因。

历史回眸

阿伦尼乌斯

阿伦尼乌斯毕业于瑞典乌普萨拉大学物理专业。他自幼勤奋好学，总喜欢多想一些为什么，遇到问题从不放过。在研究工作中，他不仅精于实验，更善于对实验结果进行深入分析，探索实验数据背后的规律，取得了多项具有划时代意义的研究成果。他建立的电离学说使他获得了1903年的诺贝尔化学奖，而他发现的温度对反应速率影响的规律，以及他提出的活化分子的假设使反应动力学由纯实验进入了理论科学的殿堂。



图2-3-7 瑞典化学家 阿伦尼乌斯（S.Arrhenius,1859-1927）

表2-3-4 一些反应的活化能

化学反应	E_a/kJ·mol^{-1}
$NH_4CNO = (NH_2)_2CO$	97.1
$H_2 + I_2 = 2HI$(气体反应)	165.3
$N_2O_5 = N_2O_4 + \frac{1}{2}O_2$	103.3
$CH_3N_2CH_3 = N_2 + C_2H_6$	219.7
$Br + Br = Br_2$	0
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	15.5

为了从理论上阐明活化能的意义，阿伦尼乌斯曾提出一个假设，认为能发生化学反应的分子必须是吸收能量后形成的活化分子，而活化能是普通反应物分子形成活化分子所吸收的能量；活化能越高，反应速率常数越小，反应越难进行。100多年来，为了进一步了解活化能的科学含义，许多科学家进行了卓有成效的理论研究和实验探讨。近代理论证明，只有基元反应（参看“追根寻源”）的活化能才具有阿伦尼乌斯所表述的意义，也就是说，只有基元反应的活化能才是活化分子平均能量与普通反应物分子平均能量的差值。

追根寻源

化学反应是怎样进行的

大多数化学反应都是分几步完成的，其中能够一步完成的反应称为基元反应。例如，氢气和氧气反应生成水的反应不是如反应式那样简单地一步完成的，其间经历了复杂的反应步骤。在点燃或催化剂作用下，首先发生反应 $H_2 \longrightarrow 2H$，接着发生反应 $H + O_2 \longrightarrow OH + O$，然后发生反应 $OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H$……其中的每步反应即为基元反应。

基元反应构成的反应序列称为反应历程（又称反应机理），基元反应的总和称为总反应。由几个基元反应组成的总反应也称复杂反应。因此，平常所写的化学方程式是总反应的化学方程式，它只能表示出反应物和生成物以及它们之间的化学计量关系。当然，也有一些化学反应是一步完成的，总反应就是基元反应，这类反应又称为简单反应，如：

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

事实上，反应不同，反应历程就不相同；同一反应在不同条件下的反应历程也可能不同。反应物的结构和反应条件决定着一个反应的反应历程，而反应历程的差别又造成了化学反应速率的不同。

对活化能本质的认识

100多年来，为了正确认识活化能的科学意义，并力争从理论上进行计算，科学家们一直在进行探讨并提出了若干个化学反应速率理论，其中，最著名的是基元反应碰撞理论和基元反应过渡态理论。

基元反应碰撞理论认为，化学反应之所以能发生，是反应物分子碰撞的结果，但只有能量超过某一限度 E_c（相当于活化能）并满足一定方向要求的活化分子间的碰撞，才是真正发生反应的有效碰撞。这个理论解释了温度、活化能对化学反应速率的影响。例如，低温时，活化分子少，有效碰撞少，化学反应速率就低；高温时，活化分子多，有效碰撞多，化学反应速率就高。又如，活化能高，能量超过活化能的活化分子少，有效碰撞少，化学反应速率低。

基元反应过渡态理论认为，基元反应在从反应物到产物的变化过程中要经历一个中间状态，这个状态称为过渡态。

$$\underset{\text{反应物}}{AB + C} \longrightarrow \underset{\text{过渡态}}{[A\cdots B\cdots C]} \longrightarrow \underset{\text{产物}}{A + BC}$$

过渡态是处在反应过程中具有最高能量的一种分子构型(如图2-3-8中的过渡态),过渡态能量与反应物的平均能量的差值相当于活化能。实验研究已证实过渡态确实存在。例如,一溴甲烷与NaOH溶液反应的历程可以表示为:

$$CH_3Br + OH^- \longrightarrow [Br\cdots CH_3\cdots OH]^- \longrightarrow Br^- + CH_3OH$$

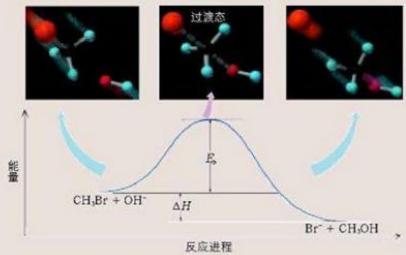


图2-3-8 一溴甲烷与NaOH溶液反应历程示意图

四、催化剂对化学反应速率的影响

交流·研讨

表2-3-5列出了一些反应在使用催化剂前后的活化能的数据以及化学反应速率常数之比。

表2-3-5 一些反应使用催化剂前后的活化能及化学反应速率常数之比

化学反应	催化剂	E_a/kJ·mol^{-1}		$\frac{k(催)}{k(无)}$
		无催化剂	有催化剂	
$C_{12}H_{22}O_{11}$(蔗糖) + H_2O ═ $C_6H_{12}O_6$(葡萄糖) + $C_6H_{12}O_6$(果糖)	蔗糖酶	107	36	9.2×10^{11}(310 K)
$2HI = H_2 + I_2$	金	184	105	1.6×10^{8}(503 K)
$CH_3CHO = CH_4 + CO$	碘	210	136	7.5×10^{4}(793 K)
$2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$	过氧化氢酶	75	25	5.8×10^{8}(298 K)

请根据表中数据讨论:催化剂对化学反应速率有怎样的影响?与其他因素相比,影响程度如何?为什么?

催化剂是能加快化学反应速率而在反应前后本身的质量和化学性质不变的物质。由于催化剂的质量及化学性质在反应前后不变，反应历程中必定既包括有催化剂参与的反应，又包括使催化剂再生成的反应。可见，催化剂通过参与反应改变反应历程、降低反应的活化能来提高化学反应速率（如图2-3-9所示臭氧分解反应的历程）。需要注意的是，催化剂不能改变化学反应的平衡常数，不能改变平衡转化率。

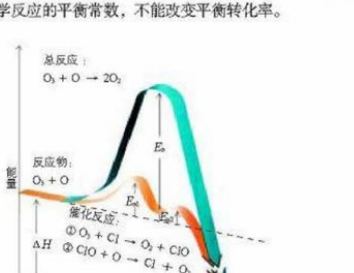


图2-3-9 氯催化臭氧分解历程示意图

平流层中的氯氟烃为什么会对臭氧层产生破坏作用？这是由于含氯化合物的催化作用改变了臭氧分解反应的历程，降低了反应的活化能，加快了臭氧的分解反应。

催化剂具有选择性，某种催化剂对某一反应可能是活性很强的催化剂，但对其他反应就不一定有催化作用。例如，乙烯与氧气可发生以下两个反应：

$$C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2C\overset{O}{\diagdown\diagup}CH_2(g)$$

$$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

研究人员开发了一种银催化剂，它能加快第一个反应（主反应），而对第二个反应（副反应）影响较小。根据这一特性，可以通过选择催化剂来调控反应，使生成环氧乙烷的反应加快，从而提高这种重要的化工原料的生产效率。

由表2-3-5中的数据可以看出，催化剂可以较大幅度地降低反应的活化能，从而有效地提高化学反应速率。采用升高温度的方法提高化学反应速率往往对设备提出很高的要求，难以实现。因此，研制高效催化剂来提高相关化学反应的速率对化工生产具有重要意义。

精要概括

1. 化学反应速率可以用单位时间内反应物浓度的减小或生成物浓度的增大来表示，即：

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

对于反应 $aA + bB \longrightarrow dD + eE$：

$$v = \frac{1}{-a} \cdot \frac{\Delta c(A)}{\Delta t} = \frac{1}{-b} \cdot \frac{\Delta c(B)}{\Delta t}$$
$$= \frac{1}{d} \cdot \frac{\Delta c(D)}{\Delta t} = \frac{1}{e} \cdot \frac{\Delta c(E)}{\Delta t}$$

2. 浓度对化学反应速率的影响：通常，增大反应物浓度可以提高化学反应速率。参与反应的物质的浓度与化学反应速率之间的定量关系是由实验测定出来的。单位浓度下的反应速率称为反应速率常数。

3. 温度对化学反应速率的影响：通常，温度升高，反应速率常数增大，化学反应速率提高。化学反应的活化能越大，温度对化学反应速率的影响越大。

4. 活化能：不同反应有不同的活化能；对于基元反应，活化能是活化分子平均能量与普通反应物分子平均能量的差值。

5. 催化剂对化学反应速率的影响：催化剂可加快化学反应速率，自身反应前后质量和化学性质不变。催化剂不能改变反应的平衡常数，不能改变平衡转化率，具有选择性。

迁移应用

1. 在容积为 3 L 的密闭容器内进行如下反应：

$$4A(g) + 5B(g) \longrightarrow 2C(g)$$

开始时 A 为 8 mol，B 为 12 mol，2 s 后 A 为 2 mol，计算该反应的化学反应速率。

2. 请你解释下列现象：

（1）医用药品常在低温、干燥环境下密封保存。

（2）向一堆篝火“鼓风”，有助于它继续燃烧下去。

（3）微量的二氧化锰粉末可以使过氧化氢快速分解，而二氧化锰的质量在反应前后并没有发生改变。

3. 在体积不变的密闭容器中，通入1 mol H_2和1 mol I_2蒸气，发生反应：

$$H_2(g) + I_2(g) = 2HI(g)$$

在其他条件不变的情况下，分别升高温度、加入催化剂或充入更多的氢气，讨论该化学反应的速率的变化并说明理由。

第 4 节　化学反应条件的优化
——工业合成氨

联想 · 质疑

自1784年发现氨以后，人们一直在研究如何利用化学方法由氮气和氢气合成氨，但直到1913年才实现了合成氨的工业化生产。经过研究人员的努力，几十年后建造了日产氨1 000吨的大型装置。

化学反应 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 看起来十分简单，为什么合成氨的工业化生产会经历如此漫长的发展过程？合成氨工厂为什么需要那么庞大而复杂的生产设备和特殊的生产条件？



图 2-4-1　合成氨工厂一角



图 2-4-2　氨分子模型

合成氨技术的发明使工业化人工固氮成为现实。要实现合成氨的工业化生产，必须从反应限度和反应速率两个方面选择合成氨的反应条件。

一、合成氨反应的限度

交流 · 研讨

合成氨反应是一个可逆反应：$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$。已知 298 K 时：$\Delta H = -92.2\ kJ \cdot mol^{-1}$

$\Delta S = -198.2\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$

1. 请根据正反应的焓变和熵变分析298 K下合成氨反应能否自发进行。

2. 请利用化学平衡移动的知识分析什么条件有利于氨的合成。

298 K下合成氨反应的平衡常数 K 为 $4.1 \times 10^6 (mol \cdot L^{-1})^{-2}$。

根据计算可知，合成氨反应是在298 K时能自发进行的放热反应，同时也是气体的物质的量减小的熵减反应。因此，降低温度、增大压强将有利于化学平衡向生成氨的方向移动。如图2-4-3所示，在不同反应温度、压强下反应达平衡时，平衡混合物中氨含量的测定结果与上述理论分析结果一致。

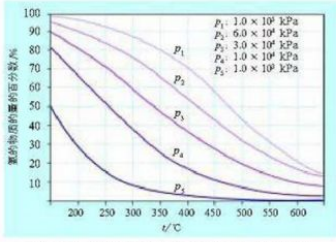


图2-4-3 平衡混合物中氨的含量与温度、压强的关系

进一步研究发现，在一定的温度、压强下，反应物氮气、氢气的体积比为1∶3时平衡混合物中氨的含量最高。

二、合成氨反应的速率

由平衡移动的原理可知，合成氨反应要在高压和低温的条件下进行，才能得到较高的产率。但是，高压条件对设备提出了苛刻的要求，而反应温度的降低势必延长达到化学平衡的时间，致使生产效率降低，失去工业化生产的意义。因此，在寻找最佳的生产条件时，除了考虑反应的限度外，还需要研究采取哪些措施来提高化学反应速率？

交流·研讨

1. 你认为可以通过控制哪些反应条件来提高合成氨反应的速率？

2. 实验研究表明，在特定条件下，合成氨反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系式为：

$$v = kc(N_2)c^{1.5}(H_2)c^{-1}(NH_3)$$

请根据该关系式分析：各物质的浓度对反应速率有哪些影响？可以采取哪些措施来提高反应速率？

3. 请根据表2-4-1所给数据分析催化剂对合成氨反应速率的影响。

表 2-4-1　　催化剂对合成氨反应速率的影响

条　件	E_a/kJ·mol^{-1}	k(催)/k(无)
无催化剂	335	3.4×10^{12}（700 K）
使用铁催化剂	167	

由反应速率与参与反应的物质浓度的关系式可知，合成氨反应的速率与氮气浓度的1次方成正比，与氢气浓度的1.5次方成正比，与氨气浓度的1次方成反比。在反应过程中，随着氨的浓度的增大，反应速率会逐渐降低，因此为了保持足够高的反应速率，应在反应达到一定转化率时，将氨从混合气中分离出去。

在其他条件相同的情况下，有催化剂存在和无催化剂存在时的反应速率常数之比表明，使用催化剂可以使合成氨反应的速率提高上万亿倍。因此，要实现合成氨的工业化生产，研究催化剂是最有效的途径。但是，一种催化剂从实验室研制到工业化生产通常需要数年时间，是一项十分艰巨的工作。

除此之外，温度对合成氨反应的速率也有显著影响：温度越高，反应进行得越快。

三、合成氨的适宜条件

交流·研讨

1. 根据合成氨反应的特点，应分别采取什么措施提高反应的平衡转化率和反应速率？请将你的建议填入下表。

提高反应的平衡转化率		提高化学反应速率	
反应特点	措施	反应特点	措施
放热		活化能高	
分子数减小		低温时反应速率低	
反应可逆		原料气浓度增加能提高反应速率	
		氨气浓度增加能降低反应速率	

2. 请尝试为合成氨选择适宜条件。

3. 在确定合成氨的适宜条件的过程中遇到了哪些问题？是怎样解决的？

4. 为了提高合成氨生产的能力，还可以在哪些方面做进一步改进？

在合成氨生产中，达到高转化率与高反应速率所需要的条件有时是相互矛盾的。例如，从化学平衡的角度分析，在氮气和氢气的物质的量之比为1∶3时，平衡转化率最高。根据反应速率与参与反应的物质的浓度关系式分析，提高氢气的压强似乎更有利于提高合成氨的

化学反应速率，但是，由于氮气在催化剂上的吸附为总反应中最难发生的步骤，即影响反应速率的关键步骤。实验表明适当提高氮气的比例，当氮气和氢气物质的量之比为1∶2.8时更能加快合成氨反应的进行。因此，选择合成氨的条件时，既不能片面地追求高转化率，也不能只追求高反应速率，而应该寻找以较高的反应速率获得适当平衡转化率的反应条件。此外，还应该考虑原料的价格、未转化的合成气（氮气和氢气）的循环使用、反应热的综合利用等问题。

目前，合成氨生产一般选择铁做催化剂；控制反应温度在700 K左右；根据反应器可使用的钢材质量及综合指标来选择压强，大致分为低压（1×10^7 Pa）、中压（$2\times10^7\sim3\times10^7$ Pa）和高压（$8.5\times10^7\sim1\times10^8$ Pa）三种类型；通常采用氮气与氢气物质的量之比为1∶2.8的投料比。在中压工艺条件下，合成氨厂出口气中的氨含量一般为13%～14%。

合成氨工业生产需要高温、高压的反应条件，而且催化剂易中毒、使用寿命不长。据估计，在自然界里，由于生物固氮酶催化剂（如根瘤菌）的作用，在常温、常压下每年可以从空气中将1亿吨氮固定下来，因此仿生固氮酶催化剂的研制这一前沿课题一直为人们所关注，但至今进展甚微。

化学与技术

合成氨的铁催化剂

负载于催化剂多孔载体表面的催化剂为FeO（29%～35%）和Fe_3O_4（55%～65%）的混合物经氢气还原后形成的活性铁微晶，载体是多孔的固体，每克的表面积高达100～1 000 m^2。

催化剂的辅助成分为负载于催化剂多孔载体表面的Al_2O_3(2%～4%)、MgO(3%～4%)和K_2O(0.5%～0.8%)。Al_2O_3和MgO是结构型助剂，主要起骨架作用及增大催化剂表面、防止铁微晶长大和烧结的作用。K_2O是电子型助剂，帮助铁把电子传给氮，有利于氮的吸附及活化。

合成氨的催化历程

工业上，氮气与氢气合成氨的反应是在催化剂表面上进行的。这是一个复杂的过程，一般要经历反应物扩散至催化剂表面、在催化剂表面被吸附、发生表面反应、产物从催化剂表面脱附、产物扩散离开反应区等五个步骤。

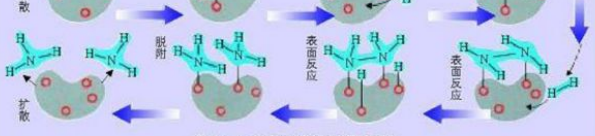


图2-4-4 催化合成氨反应过程示意图

根据对合成氨反应的速率及催化反应历程的研究，得出以下结论：

1. 第一步氮的吸附分解所需活化能最高，是控制总反应速率的关键步骤。为保证氮气占有一定份额的催化剂活性中心并提高吸附速率，应适当提高氮的分压$p(N_2)$，即不是达到最大平衡转化率要求的$n(N_2):n(H_2)=1:3$，而是$n(N_2):n(H_2)=1:2.8$。

2. 为提高氨的脱附速率，以空出活性中心供继续合成氨使用，必需降低氨的分压$p(NH_3)$，适时地分离氨，这反映为合成氨反应的速率与$p(NH_3)$成反比。

合成氨的生产流程

合成氨的整个工业生产包括造气、净化、合成氨三大部分。

造气 原料气中的氢气来自于空气，而氢气来自于含氢的天然气、煤和炼油产品。以天然气为原料时，反应可简单表示为：

$$CH_4 + H_2O \xlongequal{} CO + 3H_2$$
$$CO + H_2O \xlongequal{} CO_2 + H_2$$

净化 消除造气过程中夹带的杂质，防止催化剂中毒。

合成氨 这部分包括终端产品氨的分离，氮气、氢气的循环使用，利用反应产生的热预热合成气等。

在生产过程中的不同反应阶段，使用了好几种催化剂，十几个反应塔或吸收塔，上百个热交换器、循环泵以及上千米的管道，这些构成了合成氨厂各种设备错落有致的布局。

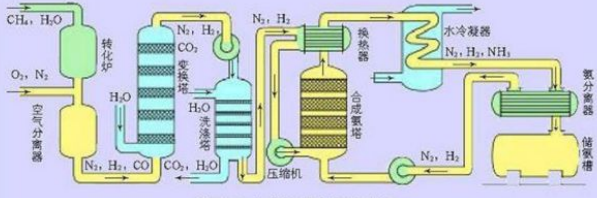


图 2-4-5 合成氨工业生产流程示意图

精要概括

1. 合成氨的化学平衡分析

有利于提高转化率 { 降低温度 / 提高压强

2. 合成氨的反应速率分析

有利于提高化学反应速率 { 提高反应温度 / 使用催化剂 / 适当提高氮氢比 / 适时分离反应产物氨

3. 选择合成氨的条件时，既不能片面地追求高转化率，也不能只追求高反应速率，而应该寻找以较高的反应速率获得适当平衡转化率的反应条件。此外，还应该考虑原料的价格、未转化合成气（氮气和氢气）的循环使用、反应热的综合利用等问题。

迁移应用

1. 请你查找资料，了解合成氨的工业生产中采取了哪些措施提高原料的利用率、合成氨工艺有哪些新的进展。

2. 工业制造硫酸的主要反应为：

$$SO_2(g)+\frac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad \Delta H=-98.9\ kJ\cdot mol^{-1} \qquad ①$$

$$SO_3(g)+H_2O(l) = H_2SO_4(aq) \qquad ②$$

反应①的平衡常数 K 随温度升高而减小。

所用催化剂的主要成分为 V_2O_5（6%～12%）、K_2SO_4（17%～20%）、SiO_2（50%～70%），能使催化剂中毒的物质有砷、硒、氟等。

请根据以上信息讨论二氧化硫氧化反应的工艺条件（温度、压强、原料气配比等）对工业生产硫酸的影响。

本章自我评价

1. 为了更科学、有效地利用化学反应，需要从化学反应的方向、限度、速率等角度对其进行研究。请总结从以上角度研究化学反应所用到的定量关系及规律。

2. 在下表空白处填写改变某一条件（反应在密闭体系中进行，并假设其他条件不变）对以下反应的反应速率和化学平衡的影响。

$$A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) \qquad \Delta H > 0$$

条件的改变	化学平衡	化学反应速率
增大反应物浓度		
增大容器中气体的压强		
提高温度		
使用适当的催化剂		

3. 请你判断以下过程是熵增加过程还是熵减小过程：

（1）1 mol $C_2H_5OH(l)$ ═══ 1 mol $C_2H_5OH(s)$

（2）$N_2O_4(g)$ ═══ $2NO_2(g)$　　（3）$\frac{1}{2}O_2(g) + Cu(s)$ ═══ $CuO(s)$

（4）$NH_3(g) + HCl(g)$ ═══ $NH_4Cl(s)$　　（5）$N_2(g) + 3H_2(g)$ ═══ $2NH_3(g)$

4. 工业上氧化二氧化硫制三氧化硫反应的化学方程式为：

$$2SO_2(g) + O_2(g) \overset{\text{催化剂}}{\rightleftharpoons} 2SO_3(g) \qquad \Delta H = -198\ kJ \cdot mol^{-1}$$

假设这个反应处于平衡状态，在体积不变的条件下，下列措施会对化学平衡产生怎样的影响？

（1）增加二氧化硫　（2）升高温度　（3）降低温度　（4）移出三氧化硫

5. 对于处于化学平衡状态的反应：$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$，请回答：

（1）如果降低温度有利于氢气的生成，那么正反应是放热反应还是吸热反应？

（2）如果要提高一氧化碳的转化率，应该采取哪些措施？

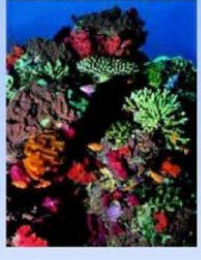
6. 在 2 L 的密闭容器中，把 4 mol A 和 2 mol B 混合，在一定条件下发生反应：

$$3A(g) + 2B(g) \rightleftharpoons 4C(g) + 2D(g)$$

该反应达到化学平衡状态时，生成 1.6 mol C，计算此条件下该反应的化学平衡常数和 A 的平衡转化率。

第3章

物质在水溶液中的行为



水是自然界里含量最丰富的溶剂之一，它能或多或少地溶解地球上存在的各种物质。在地球演变与生物进化的过程中，自然界里的水成为生物维持生命的基本物质。在我们周围所进行的各种过程中，水溶液起着十分重要的作用。

在工农业生产和科学研究中，许多重要的化学反应需要在水溶液中进行，而水溶液中的化学反应涉及到许多问题，例如：

物质溶于水后会发生怎样的变化？

物质在水中是如何存在的？

物质在水中会与水发生怎样的相互作用？

物质在水中的反应有哪些规律？

要弄清这些问题，需要首先了解作为溶剂的水自身的一些性质，然后探讨加入溶质后水与溶质之间发生相互作用的可能性，进而研究水溶液中溶质之间发生反应的情况。事实上，溶质在水中既可能电离——溶质是电解质，也可能不电离——溶质是非电解质。本章讨论的对象只限于在溶液里可能电离的溶质。

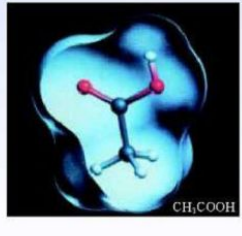
第1节 水溶液

第2节 弱电解质的电离
盐类的水解

第3节 沉淀溶解平衡

第4节 离子反应

本章自我评价



第 1 节　水溶液

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已了解到水中加入电解质形成的溶液（如盐酸、CH_3COOH 溶液等）能够导电。那么，纯水能导电吗？为了研究这个问题，有人曾经用经过很多次纯化处理所制得的纯水进行导电性实验，你认为实验结果会怎样？



图 3-1-1　水分子模型

一、水的电离

有人测量了经过很多次纯化处理所制得的水，发现它仍然具有导电性。这说明纯水中存在能自由移动的离子，经分析知道它们是 H^+ 和 OH^-，是由水分子电离产生的。水的电离方程式为：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

在水溶液中，H^+ 和 OH^- 都不是单独存在的。例如，1 个 H^+ 可以与 4 个水分子结合。为了书写方便，通常仍写成 H^+ 和 OH^-。

水的电离是一个可逆过程，在一定条件下可以达到电离平衡，平衡常数为：

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

由上式可得：$[H^+][OH^-] = K[H_2O]$。在一定温度下，K 与 $[H_2O]$ 都是常数，其乘积也必然是常数，因此 $[H^+][OH^-]$ 也是常数：

$$K_w = [H^+][OH^-]$$

通常可以认为稀的水溶液中 $[H_2O]$ 与纯水的物质的量浓度相同。

式中 K_w 称为**水的离子积常数**（ion-product constant of water），简称为**水的离子积**（ion product of water）。K_w 反映了水中[H^+]和[OH^-]的关系。

在一定温度下，K_w 是一个常数；在不同温度下，K_w 的数值有所不同。由于水的电离是吸热过程，所以温度升高，有利于水的电离，水的离子积也随之增大。实验测得，25℃时纯水中的[H^+]和[OH^-]都是 $1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，由此计算得到 K_w 为 $1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}$，室温下 K_w 一般也取这个数值。由 K_w 的数值很小可知，水的电离程度很小，其主要存在形态是水分子。

表 3-1-1 不同温度下水的离子积常数

t/℃	K_w/mol² · L⁻²
25	1.0×10^{-14}
55	7.3×10^{-14}
80	2.5×10^{-13}
100	5.5×10^{-13}

二、电解质在水溶液中的存在形态

观察·思考

电解质溶液的导电能力一样吗

纯水的导电能力非常弱，但是向其中加入电解质后形成的溶液的导电能力增强。请通过实验判断下列溶液的导电能力是否相同。

实验

在四个烧杯中分别盛有等体积的 0.5 $mol \cdot L^{-1}$ 的盐酸、氨水、CH_3COOH 溶液、NaCl 溶液，按图 3-1-2 所示装置连接仪器，接通电源，注意观察灯泡的亮度。

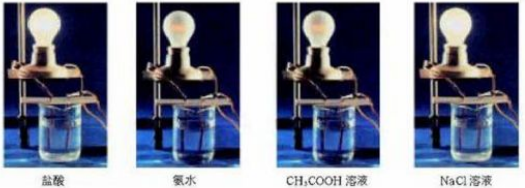


图 3-1-2 溶液的导电实验

讨论

以上水溶液导电能力有所不同的原因是什么？氯化氢、醋酸等电解质在溶于水的过程中发生了哪些变化？它们最终以何种形态存在？

由以上水溶液导电实验中灯泡的亮度可知，在体积和浓度相同的条件下，盐酸、NaCl 溶液的导电能力比 CH_3COOH 溶液、氨水的导电能力强，表明前两种溶液中可以自由移动的离子比后两种溶液中的多。

在稀的水溶液中完全电离的电解质称为**强电解质**（strong electrolyte），氯化钠和盐酸等强酸、强碱以及大多数的盐类是强电解质，它们溶于水时全部电离成离子。书写强电解质的电离方程式时常用符号“ $=$ ”，如氯化氢和氯化钠的电离方程式分别为：

$$HCl = H^+ + Cl^-$$
$$NaCl = Na^+ + Cl^-$$

醋酸溶于水时，CH_3COOH 分子可以电离形成 H^+ 和 CH_3COO^-，而 H^+ 和 CH_3COO^- 又可以重新结合成 CH_3COOH 分子，这个电离过程是可逆的，在一定条件下，可达到平衡状态。一水合氨在水中的电离情况与此类似。

这种在水溶液中部分电离的电解质称为**弱电解质**(weak electrolyte)，弱电解质溶液中存在着电离平衡。弱酸（如醋酸）、弱碱（如一水合氨）和水都是弱电解质。书写弱电解质的电离方程式常用符号“ $\rightleftharpoons$ ”，如醋酸和一水合氨的电离方程式分别为：

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$
$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

强电解质在稀的水溶液中全部以离子的形态存在，而弱电解质在水溶液中电离的趋势很小，主要以分子形态存在。例如，CH_3COOH 溶液中，达到电离平衡时 H^+ 和 CH_3COO^- 很少，大部分醋酸仍以 CH_3COOH 分子的形态存在。

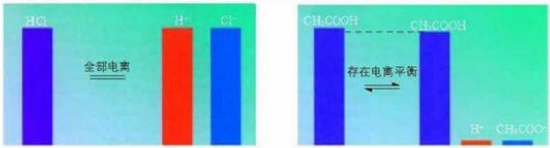


图 3-1-3　HCl 和 CH_3COOH 电离情况的比较

电解质溶于水后形成的离子或分子并不是单独存在的，而是与水分子相互吸引、相互结合，以“水合离子”或“水合分子”的形态存在的。这种溶质分子或离子与溶剂相互吸引的作用叫做**溶剂化作用**（solvation）。

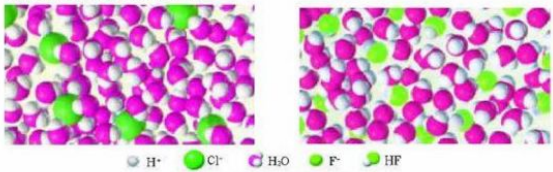


图 3-1-4　HCl 和 HF 在水中的存在形态示意图

三、溶液的酸碱性与 pH

由于水的电离，在水溶液中始终存在着 H^+ 和 OH^-，稀水溶液中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的乘积也等于水的离子积。那么，溶液中 H^+、OH^- 的浓度与溶液的酸碱性有什么关系呢？

交流 · 研讨

利用水的离子积可以计算溶液中 H^+ 或 OH^- 的浓度。例如，室温下测得某酸溶液中的 $[H^+]$ 为 $1.0 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$，根据：

$$K_w = [H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

可得该酸溶液中的 $[OH^-]$ 为：

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}}{1.0 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}} = 1.0 \times 10^{-9}\ mol \cdot L^{-1}$$

1. 下表给出了室温下一些化合物的水溶液的 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$，请填上空缺的数据。

化合物	c / $mol \cdot L^{-1}$	$[H^+]$/ $mol \cdot L^{-1}$	$[OH^-]$/ $mol \cdot L^{-1}$
HCl	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	
HNO_3	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	
NaOH	1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}
KOH	1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

2. 由表中的数据能找出什么规律？

研究表明，在酸性溶液中也存在着 OH^-，只是 H^+ 的浓度比 OH^- 的浓度大；在碱性溶液中也存在着 H^+，只是 OH^- 的浓度比 H^+ 的浓度大。水溶液的酸碱性与 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的相对大小的关系为：

$[H^+] = [OH^-]$，溶液呈中性
$[H^+] > [OH^-]$，溶液呈酸性，且 $[H^+]$ 越大酸性越强
$[H^+] < [OH^-]$，溶液呈碱性，且 $[OH^-]$ 越大碱性越强

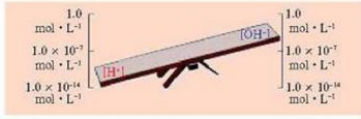


图 3-1-5 室温下水溶液中 $[H^+]$ 与 $[OH^-]$ 的关系示意图

在实际应用中，人们常用 pH 来表示溶液的酸碱性。

$$pH = -\lg[H^+]$$

水溶液的 pH、$[H^+]$ 与酸碱性的关系如图 3-1-6 所示。

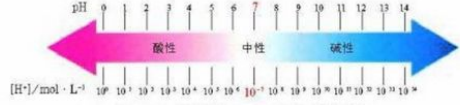


图 3-1-6 水溶液的 pH、$[H^+]$ 与酸碱性的关系

室温下：

中性溶液 $[H^+]=[OH^-]=1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH=7$

酸性溶液 $[H^+]>[OH^-]$，$[H^+]>1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH<7$

碱性溶液 $[H^+]<[OH^-]$，$[H^+]<1.0\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，$pH>7$

在100℃时，纯水的 K_w 为 $5.5\times10^{-13}\ mol^2\cdot L^{-2}$，此时中性溶液中 $[H^+]$ 是多少？pH 还是 7 吗？

【例】 室温下测得强碱 NaOH 溶液的浓度为 $1.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$，计算该溶液的 pH。

解：

	NaOH	═══	Na^+	+	OH^-
c/mol·L⁻¹			1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

因为 $K_W=[H^+][OH^-]$

所以 $[H^+]=\dfrac{K_W}{[OH^-]}$

$$pH=-\lg[H^+]=-\lg\left\{\frac{K_W}{[OH^-]}\right\}=-\lg\left\{\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-3}}\right\}=11$$

答：该溶液的 pH 为 11。

由于水电离产生的 H^+ 和 OH^- 很少，当酸溶液和碱溶液的浓度不是很小时，可以忽略溶剂水电离所产生的 H^+ 和 OH^-。



图 3-1-7 用于精确测量溶液 pH 的酸度计

精要概括

1. 纯水中存在着电离平衡。在纯水和稀的水溶液中，水的离子积常数$K_W = [H^+][OH^-]$，25℃时$K_W = 1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}$。

2. 室温下溶液的酸碱性：

	酸性	中性	碱性
离子浓度：	$[H^+]>[OH^-]$	$[H^+]=[OH^-]$	$[H^+]<[OH^-]$
pH：	小于7	等于7	大于7

3. 根据电解质在水中的电离程度，可以将电解质分为强电解质和弱电解质。强酸、强碱和大多数的盐都是强电解质，它们形成稀的水溶液时全部电离成离子；弱酸、弱碱和水都是弱电解质，它们在水溶液中部分电离成离子，溶液中存在着电离平衡。

迁移应用

1. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 在任何条件下，纯水的pH都等于7

B. 在任何条件下，纯水都呈中性

C. 在95℃时，纯水的pH小于7

D. 在95℃时，纯水中H^+的物质的量浓度$[H^+]$小于$10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$

2. 室温下，测得某溶液中$[H^+] = 2.4 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，则$OH^-$的物质的量浓度为_____，该溶液的pH为_____。

3. 计算以下溶液的pH。

（1）物质的量浓度为$0.01\ mol \cdot L^{-1}$的盐酸；

（2）物质的量浓度为$0.001\ mol \cdot L^{-1}$的NaOH溶液。

4. pOH也可以用来表示溶液的酸碱度，其规定如下：

$$pOH = -lg[OH^-]$$

请计算$1.0 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$ NaOH溶液的pOH。

5. 下列物质中哪些属于强电解质，哪些属于弱电解质？请写出每种物质的电离方程式。

（1）NaOH　　（2）CH_3COOH　　（3）$NH_3 \cdot H_2O$　　（4）$Al_2(SO_4)_3$

第 2 节　弱电解质的电离　盐类的水解

联想 · 质疑

醋酸和一水合氨等弱电解质的水溶液中存在电离平衡。当达到电离平衡时，它们电离的程度相同吗？弱电解质的电离程度是否受温度、浓度等条件的影响？应该如何定量地表示弱电解质电离能力的强弱？

可溶性盐等强电解质在水中完全电离。当某些盐在水中电离产生弱酸酸根离子（如 CH_3COO^-）或弱碱阳离子（如 NH_4^+）时，这些离子对溶剂水的电离会不会产生影响？

一、弱电解质的电离平衡

1. 电离平衡常数

弱电解质的电离是可逆过程，存在着电离平衡。在一定条件下达到电离平衡时，弱电解质电离形成的各种离子的浓度的乘积与溶液中未电离的分子的浓度之比是一个常数，这个常数称为**电离平衡常数**（ionization equilibrium constant），简称**电离常数**（ionization constant）。电离常数服从化学平衡常数的一般规律，它受温度影响，在稀溶液中与溶液的浓度无关。温度一定时，弱电解质具有确定的电离常数值。电离常数表征了弱电解质的电离能力，根据相同温度下电离常数的大小可以判断弱电解质电离能力的相对强弱。

弱酸在水中的电离常数通常用 K_a 表示，如：

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

弱酸的电离常数越大，达到电离平衡时电离出的 H^+ 越多，酸性越强；反之，酸性越弱。例如，氢氰酸（HCN）、醋酸、氢氟酸在室温下的电离常数分别为：

$$K_a(HCN) = 6.2 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$
$$K_a(CH_3COOH) = 1.7 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$
$$K_a(HF) = 6.8 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

K_a 的数值表明，这三种酸的酸性由弱到强的顺序是氢氰酸、醋酸、氢氟酸。



图 3-2-1 三个弱酸分子的模型



图 3-2-2 弱酸的酸性和电离常数间的关系

多元酸的电离是分步进行的，每一步电离都有各自的电离常数，通常用 K_{a1}，K_{a2}……来表示。例如：

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}\ mol \cdot L^{-1}$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = 4.5 \times 10^{-13}\ mol \cdot L^{-1}$$

多元弱酸的各级电离常数逐级减小且一般相差很大，所以其水溶液中的 H^+ 主要是由第一步电离产生的。

对于弱碱来说，也有类似弱酸的规律。弱碱在水中的电离常数通常用 K_b 表示，如：

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3 \cdot H_2O]}$$

室温下 $K_b\ (NH_3 \cdot H_2O) = 1.7 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$。

拓展视野

电离度

弱电解质在水中的电离达到平衡状态时，已电离的溶质的分子数占原有溶质分子总数（包括已电离的和未电离的）的百分率，称为电离度，通常用 α 表示。

$$\alpha = \frac{\text{已电离的溶质分子数}}{\text{原有溶质分子总数}} \times 100\%$$

例如，在25℃时，0.100 $mol \cdot L^{-1}$ CH_3COOH 溶液中，醋酸的电离度是1.32%，即大约每76个醋酸分子中有1个醋酸分子电离成 H^+ 和 CH_3COO^-。

表3-2-1　　几种弱电解质的电离度（25℃，0.10 mol·L⁻¹）

弱电解质	化学式	α/%	弱电解质	化学式	α/%
醋酸	CH_3COOH	1.3	氢氰酸	HCN	0.007 9
氢氟酸	HF	7.8	一水合氨	$NH_3 \cdot H_2O$	1.3
亚硝酸	HNO_2	7.0	苯甲酸	C_6H_5COOH	2.5

电离度实质上是一种平衡转化率。电离度表示弱电解质在水中的电离程度。温度相同、浓度相同时，不同弱电解质的电离度是不同的。同一弱电解质在不同浓度的水溶液中，其电离度也是不同的：溶液越稀，电离度越大。

2. 影响电离平衡的因素

交流·研讨

1. 观察表3-2-2给出的数据可以得出什么结论？

表3-2-2　　不同温度下醋酸的电离常数

t/℃	0	5	10	15	20	25
K_a/10^{-5} mol·L⁻¹	1.657	1.700	1.729	1.745	1.753	1.765

2. 请回忆第2章介绍的影响化学平衡的因素，分析它们对电离平衡的影响。

与其他平衡相同，弱电解质在水中达到电离平衡时电离程度的大小主要是由电解质本身的性质决定的，同时受到外界条件的影响。电离过程的热效应较小，在温度变化不大的情况下，一般可不考虑温度变化对电离平衡的影响。

在一定温度下，浓度的变化会影响电离平衡。对于同一弱电解质来说，溶液越稀，离子相互碰撞结合成分子的机会越小，弱电解质的电离程度就越大。因此，稀释溶液会促使弱电解质的电离平衡向电离的方向移动。

此外，如果加入某种强电解质，其中含有弱电解质的组成离子，会使弱电解质的电离平衡向生成弱电解质分子的方向移动。例如，向 CH_3COOH 溶液中加入少量醋酸钠固体，由于醋酸钠完全电离形成 Na^+ 和 CH_3COO^-，溶液中 CH_3COO^- 的浓度增大，使醋酸的电离平衡向生成醋酸分子的方向移动。

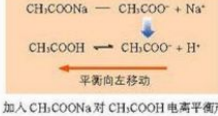


图3-2-3　加入 CH_3COONa 对 CH_3COOH 电离平衡产生的影响

无论电离平衡如何移动，只要温度不变，弱电解质的电离平衡常数就不变。

追根寻源

如何计算醋酸溶液中的[H⁺]和[OH⁻]

在CH_3COOH溶液中同时存在水的电离平衡和醋酸的电离平衡，其中醋酸的电离能力远强于水的电离能力。醋酸电离出较多的H^+，促使水的电离平衡向结合成水分子的方向移动，抑制了水的电离，因此CH_3COOH溶液中绝大部分的H^+是由醋酸电离产生的，由水电离产生的H^+极少。当然，溶液中还存在着极少量由水电离产生的OH^-。

利用电离平衡常数可以计算醋酸溶液中H^+和OH^-的浓度。25℃时，醋酸的电离常数K_a为$1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，设浓度为$0.10\ mol\cdot L^{-1}$的$CH_3COOH$溶液中醋酸电离达到平衡时$H^+$的浓度为$x$。

$$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$$

初始浓度	$0.10\ mol\cdot L^{-1}$	0	0
平衡浓度	$0.10\ mol\cdot L^{-1}-x$	x	x

$$K_a=\frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}=\frac{x^2}{0.10\ mol\cdot L^{-1}-x}$$

当K_a数值很小时，x的数值很小，可做近似处理：

$$0.10\ mol\cdot L^{-1}-x\approx0.10\ mol\cdot L^{-1}$$

所以$K_a=\dfrac{x^2}{0.10\ mol\cdot L^{-1}}$

$$x=\sqrt{K_a\times0.10\ mol\cdot L^{-1}}=\sqrt{1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}\times0.10\ mol\cdot L^{-1}}$$

$$=1.3\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$$

即 $[H^+]=1.3\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$

$$[OH^-]=\frac{K_w}{[H^+]}=\frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}}{1.3\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}}=7.7\times10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$$

二、盐类的水解

活动·探究

盐溶液都显中性吗

1. 下表所列盐溶液的浓度均为$0.1\ mol\cdot L^{-1}$，用pH试纸测定它们的pH。
2. 这些盐既不能电离出H^+，也不能电离出OH^-，它们的水溶液是否都显中性？为什么？



图 3-2-4 溶液 pH 的测定

溶液之所以显示酸性或碱性，是由于$[H^+]$和$[OH^-]$不相等。最初由水电离出相等浓度的H^+和OH^-，是什么打破了这一等量关系？它是如何改变$[H^+]$或$[OH^-]$的？

盐	CH_3COONa	Na_2CO_3	NaCl	NH_4Cl	$Al_2(SO_4)_3$	KNO_3
溶液的 pH						
溶液中存在的微粒						
哪些微粒可能发生相互作用						
溶液显示酸性或碱性的原因						

1. 盐类水解的原理

盐的水溶液并非都显中性，而且酸性或碱性的强弱也不相同。实验表明，盐的加入可能破坏纯水中$[H^+]$与$[OH^-]$的等量关系。现以CH_3COONa溶液和NH_4Cl溶液为例分析这种等量关系是如何改变的。CH_3COONa溶液中存在着下列电离过程：

$$CH_3COONa = Na^+ + CH_3COO^-$$

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$

平衡向右移动

CH_3COO^- + H^+ → CH_3COOH

醋酸钠电离产生的CH_3COO^-可以与水电离产生的H^+结合成弱电解质醋酸分子——CH_3COOH，消耗溶液中的H^+，使水的电离平衡向电离的方向移动，最终导致溶液中 $[OH^-]$ 大于 $[H^+]$，因而 CH_3COONa 溶液显碱性。这一反应可以表示为：

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$$



图3-2-5 CH_3COOH溶液使石蕊溶液变红



图3-2-6 CH_3COONa溶液使石蕊溶液变蓝

而在NH_4Cl溶液中存在着下列电离过程：

$$NH_4Cl = Cl^- + NH_4^+$$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

平衡向右移动

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 \cdot H_2O$$

氯化铵电离产生的NH_4^+可以与水电离产生的OH^-结合成弱电解质$NH_3 \cdot H_2O$分子，消耗溶液中的OH^-，使水的电离平衡向电离的方向移动，最终导致溶液中$[H^+]$大于$[OH^-]$，因而NH_4Cl溶液显酸性。这一反应可以表示为：

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \cdot H_2O$$

以上在溶液中由盐电离产生的离子与水电离产生的H^+或OH^-结合生成弱电解质的反应，叫做盐类的**水解反应**（hydrolysis reaction），简称盐类的水解。盐类的水解反应是酸碱中和反应的逆反应，它们在水溶液中建立起一个重要的化学平衡——水解平衡。相同条件下，不同离子的水解程度不同；水解生成的弱酸或弱碱越难电离，相应离子的水解程度就越大。

在水溶液中，若盐电离产生的离子有弱酸酸根离子，由于弱酸酸根离子的水解反应，溶液中OH^-的浓度会增大。弱酸的酸性越弱，其酸根离子的水解能力就越强，溶液中OH^-的浓度增大得就越多。若盐电离产生的离子有弱碱阳离子，由于弱碱阳离子的水解反应，溶液中H^+的浓度会增大；弱碱的碱性越弱，其阳离子的水解能力越强，溶液中H^+的浓度增大得就越多。

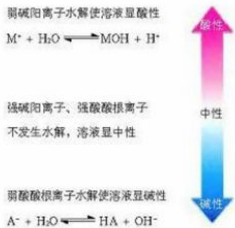


图3-2-7 盐类水解规律示意图

多元弱酸酸根离子的水解与CH_3COO^-相似，但却是分步进行的。例如，碳酸钠的水解反应为：

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$$

一般第二步水解的程度很小，往往可以忽略。

多元弱碱阳离子也是分步水解的，但这类阳离子的水解反应一般比较复杂，通常以总反应表示。例如，氯化铁的水解反应可以表示为：

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons 3H^+ + Fe(OH)_3$$

大多数水解反应进行的程度很小，水解产物很少，无明显沉淀或气体生成。

拓展视野

水解平衡常数

水解反应的平衡常数叫做水解平衡常数或水解常数，用K_h表示。K_h表示水解反应趋势的大小，K_h数值越大，水解趋势越大。水解常数K_h可由与水解平衡相关的平衡常数导出。例如，CH_3COO^-的水解常数可按以下方法求得：

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_w = 1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$
$$+)\ CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1.7 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}}$$
$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$$

$$K_h = K_w \cdot \frac{1}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}}{1.7 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}} = 5.9 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

对于二元弱酸酸根离子CO_3^{2-}的水解来说，其第一步的水解常数为$1.8 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$，第二步的水解常数为$2.4 \times 10^{-8}\ mol \cdot L^{-1}$，二者相差很大，因此可以忽略第二步水解。其他多元弱酸酸根离子的水解也有类似情况。

2. 水解平衡的移动

活动·探究

影响盐类水解平衡的因素

通过以下实验和讨论，推测影响盐类水解平衡的因素有哪些，并分析它们分别是如何影响盐类水解平衡的。

1. 往盛有0.01 mol·L^{-1} CH_3COONa溶液的小试管中滴加一滴酚酞溶液，将小试管放在酒精灯上微微加热，观察溶液的颜色变化。

2. 向试管中加入少量氯化亚锡（$SnCl_2·2H_2O$）固体，注入适量蒸馏水，待溶液中产生白色沉淀后，加入一定量的盐酸，振荡试管，观察实验现象。

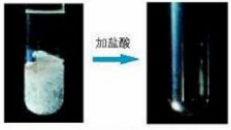


图3-2-8 加酸抑制氯化亚锡的水解

氯化亚锡在水中可以发生水解反应生成沉淀：

$SnCl_2+H_2O \rightleftharpoons Sn(OH)Cl\downarrow +HCl$

实验	实验现象	实验结论
1		
2		

3. 讨论在下列情况下CH_3COONa溶液和NH_4Cl溶液中的水解平衡将如何移动，水解程度有何变化。

（1）增加溶液中溶质的量，使盐的浓度加倍；

（2）将盐的浓度稀释为原来的一半；

（3）微微加热溶液；

（4）向溶液中滴加少量浓盐酸；

（5）向溶液中滴加少量浓NaOH溶液。

与反应条件影响其他平衡一样，盐的浓度、溶液的温度、外加酸或碱等条件的改变会引起盐类水解平衡的移动。盐的浓度越小，水解程度越大。即稀释有利于盐类水解反应的进行；盐类水解反应是吸热反应，加热可以促进盐类水解反应的进行；加入酸可以抑制弱碱阳离子的水解，加入碱则可以抑制弱酸酸根离子的水解。

交流·研讨

人们利用水解反应设计出了泡沫灭火器。泡沫灭火器中装有浓$NaHCO_3$溶液和浓$Al_2(SO_4)_3$溶液，当二者混合时发生剧烈的反应，产生气体和沉淀，在起泡剂作用下迅速产生大量泡沫，用以灭火。

浓$NaHCO_3$溶液和浓$Al_2(SO_4)_3$溶液混合后为什么会发生剧烈的反应？生成的气体和沉淀分别是什么？请运用有关盐类水解反应的知识进行分析。



图 3-2-9 灭火器的模拟实验

$NaHCO_3$溶液和$Al_2(SO_4)_3$溶液中分别存在以下水解平衡：

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$
$$Al^{3+} + 3H_2O \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3H^+$$

二者混合后，两个水解反应生成的H^+和OH^-结合成水，促使两个水解平衡都向右移动，此时发生的总反应为：

$$3HCO_3^- + Al^{3+} = Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow$$

由此可知，由弱酸弱碱生成的可溶性盐溶于水后，弱酸酸根离子和弱碱阳离子都能水解。例如，醋酸铵（CH_3COONH_4）的水溶液中存在两个水解平衡：

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NH_3\cdot H_2O$$

$OH^- + H^+ = H_2O$

像醋酸铵这类盐的水溶液，阴、阳离子水解程度的相对大小决定其酸碱性，情况较复杂。

两个水解反应生成的H^+和OH^-结合成水，促使两个水解平衡都向右移动，此时发生的总反应为：

$$CH_3COO^- + NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + NH_3\cdot H_2O$$

像硫化铝（Al_2S_3）这类盐，阴、阳离子均能水解，并分别生成沉淀和气体，这样的盐在水中是不能存在的，也不能通过水溶液中的离子反应来制取。硫化铝水解的反应为：

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$$

3. 水解原理的应用

交流·研讨

使用纯碱清洗厨房油污时，用热碱水好，还是用冷碱水好？与同学们交流讨论，并说明你的理由。

人们在日常生活和生产实践中常常用到盐的水解反应。例如，人们常用硫酸铝钾或硫酸铝做净水剂，利用的就是Al^{3+}的水解反应。Al^{3+}水解生成的$Al(OH)_3$胶体可以吸附水中的悬浮物，加速悬浮物的沉降，从而起到净水的作用。又如，利用加热能促进水解的原理，常使用热碱水来清洗厨房的油污。再如，制备物质和配制溶液时也常常需要考虑盐的水解反应。实验室配制$SnCl_2$溶液时，由于弱碱阳离子Sn^{2+}容易水解生成难溶的Sn(OH)Cl，致使溶液变浑浊。若向其中加入适量盐酸，就可以抑制Sn^{2+}的水解，得到澄清的$SnCl_2$溶液。

拓展视野

缓冲溶液与溶液pH的调控

正常人血液的pH相当恒定，保持在7.35～7.45之间，如果超出这一范围，机体的酸碱平衡将被打破，严重时可危及人的生命。正常情况下人体内的代谢过程不断产生酸或碱，但是事实上这些酸或碱进入血液并没有引起血液的pH发生明显的变化，这是什么原因呢？

研究表明，人体血液中存在的H_2CO_3-$NaHCO_3$等体系，通过化学平衡的移动，起到稳定血液pH的作用。例如：

$$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$$

当代谢产生的酸进入血液时，血液中HCO_3^-和H^+反应生成H_2CO_3，H_2CO_3进而分解产生CO_2，CO_2从肺部呼出，上述平衡向左移动，及时地把进入的H^+从血液中除去，pH基本不变。如果代谢产生的碱进入血液，则上述平衡向右移动，从而抑制pH的升高。而血液中增多的HCO_3^-可通过肾脏的调节降低其浓度。

这种能够消除少量外来酸、碱或稍微稀释产生的影响而维持溶液pH不发生明显变化的作用叫做缓冲作用，具有缓冲作用的溶液叫做缓冲溶液。弱酸及其对应的盐（如CH_3COOH-CH_3COONa、H_2CO_3-$NaHCO_3$）、多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐（如$NaHCO_3$-Na_2CO_3、NaH_2PO_4-Na_2HPO_4）、弱碱及其对应的盐（如$NH_3 \cdot H_2O$-NH_4Cl）都可以组成缓冲溶液。

精要概括

1. 弱电解质在溶液中存在电离平衡，相同温度下的电离常数反映了弱电解质电离能力的相对强弱，其数值越大，弱电解质的电离能力越强。电离常数受温度影响，在稀溶液中与溶液的浓度无关。

2. 在水溶液中，盐中含有的弱酸酸根离子或弱碱阳离子发生水解反应生成相应的弱酸或弱碱，使溶液中 OH^- 的浓度或 H^+ 的浓度增大。

弱酸的酸性或弱碱的碱性越弱，弱酸酸根离子或弱碱阳离子的水解能力就越强。稀释或加热可以促进盐的水解，溶液的酸碱性也会影响水解反应的程度。

迁移应用

1. 现有0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液，当下列条件变化时，判断其中发生的变化。

变化条件	醋酸的电离平衡如何移动	CH_3COOH 浓度	CH_3COO^- 浓度	H^+ 浓度
加入水				
加入少量醋酸钠固体				
通入少量氯化氢气体				
滴加少量 NaOH 溶液				

2. 写出下列水溶液中存在的微粒和可能发生反应的离子方程式，并判断溶液的酸碱性。

（1）Na_2CO_3 溶液　　（2）NH_4NO_3 溶液

（3）K_2SO_4 溶液　　（4）CH_3COOK 溶液

3. 下列水溶液的浓度均为0.1 $mol \cdot L^{-1}$，请按溶液pH由大到小的顺序将它们排列起来。

（1）Na_2CO_3 溶液　　（2）NaOH 溶液

（3）$NaHSO_4$ 溶液　　（4）NH_4Cl 溶液

（5）$NaNO_3$ 溶液

4. 盐类水解反应在人类的生产、生活中有着广泛的应用。请你解释以下实用技术的原理。

（1）草木灰是柴草燃烧后所留下的灰分，含有碳酸钾、硫酸钾、氯化钾以及磷、钙等多种元素。草木灰中90%以上的钾盐是水溶性的，因此草木灰是农村常用的钾肥，但草木灰不宜与用做氮肥的铵盐（如碳酸氢铵、硝酸铵）混合使用。

（2）在实验室里配制 $CuSO_4$ 溶液时，加入少量硫酸。

第 3 节　沉淀溶解平衡

联想 · 质疑

加热可以使天然水中的 $Ca(HCO_3)_2$ 与 $Mg(HCO_3)_2$ 分别分解为 $CaCO_3$ 与 $MgCO_3$ 沉淀。有的同学可能认为水垢的成分应为 $CaCO_3$ 与 $MgCO_3$ 沉淀的混合物，但实际上水垢的主要成分却是 $CaCO_3$ 与 $Mg(OH)_2$ 的混合物，你知道其中的 $Mg(OH)_2$ 是怎样生成的吗？

在处理污水时，可以向其中加入 FeS 固体，以除去 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+} 等重金属离子。在此过程中发生了哪些化学反应？

$CaCO_3$、FeS 和 $Mg(OH)_2$ 等物质是盐或碱，因而属于电解质，只是它们在水中难以溶解，所以称为难溶电解质。尽管难溶电解质难溶于水，但在水中也会建立起一种动态平衡——沉淀溶解平衡。

一、沉淀溶解平衡与溶度积

观察 · 思考

PbI_2 固体的溶解平衡

1. 在装有少量难溶的 PbI_2 黄色固体的试管中，加入约 3 mL 蒸馏水，充分振荡后静置。

2. 待上层液体变澄清后，即得到 PbI_2 饱和溶液，向其中滴加几滴 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ KI 溶液，观察实验现象。

你能解释所观察到的现象吗？

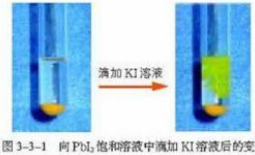


图 3-3-1　向 PbI_2 饱和溶液中滴加 KI 溶液后的变化

在上述实验中，滴加KI溶液后，在上层清液中出现黄色沉淀，说明上层清液中有Pb^{2+}存在。研究表明，尽管PbI_2固体难溶于水，但是仍有部分Pb^{2+}和I^-离开固体表面进入溶液，而进入溶液的Pb^{2+}和I^-又会形成固体沉积下来。当这两个过程的速率相等时，Pb^{2+}和I^-的沉积与PbI_2固体的溶解达到平衡状态，溶液中Pb^{2+}和I^-的浓度不再增加，PbI_2固体的量不再减小，得到PbI_2的饱和溶液。我们把这种平衡状态叫做沉淀溶解平衡，其平衡常数叫做溶度积常数或**溶度积**（solubility product），通常用K_{sp}表示。

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq) + 2I^-(aq)$$

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = 7.1 \times 10^{-9}\ mol^3 \cdot L^{-3}$$

为了书写简便，人们常常将“aq”省略。

与其他化学平衡常数一样，K_{sp}只与难溶电解质的性质和温度有关，而与沉淀的量无关，并且溶液中离子浓度的变化只能使平衡移动，并不改变溶度积。

表3-3-1　几种难溶电解质的K_{sp}（18℃～25℃）

沉淀溶解平衡	K_{sp}
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$	$1.8 \times 10^{-10}\ mol^2 \cdot L^{-2}$
$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Br^-(aq)$	$5.0 \times 10^{-13}\ mol^2 \cdot L^{-2}$
$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + I^-(aq)$	$8.3 \times 10^{-17}\ mol^2 \cdot L^{-2}$
$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	$5.6 \times 10^{-12}\ mol^3 \cdot L^{-3}$
$Cu(OH)_2(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + 2OH^-(aq)$	$2.2 \times 10^{-20}\ mol^3 \cdot L^{-3}$



图3-3-2　$Cu(OH)_2$沉淀

K_{sp}反映了难溶电解质在水中的溶解能力。当化学式所表示的组成中阴、阳离子个数比相同时，K_{sp}数值越大的难溶电解质在水中的溶解能力越强。

二、沉淀溶解平衡的应用

沉淀溶解平衡在科学研究与生产生活实践中有着广泛的应用。与解决一般化学平衡的问题相同，有关沉淀溶解平衡的问题也可以用浓度商和平衡常数的关系来分析解决。

1. 沉淀的溶解与生成

Q和K_{sp}的相对大小与沉淀的溶解和溶液中离子生成沉淀之间的关系，如图3-3-3所示。

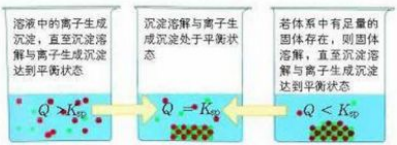


图3-3-3　Q与K_{sp}的相对大小与沉淀溶解平衡

运用上述关系可以解释前面“观察·思考”中涉及的实验现象。加入KI溶液之前体系中PbI_2已经达到沉淀溶解平衡状态，向上层清液滴加KI溶液，溶液中I^-浓度增大，使浓度商（Q）大于溶度积（K_{sp}），平衡向左移动，因此又有PbI_2黄色沉淀生成。

我们再运用上述关系解释沉淀的溶解与生成在生产、生活实践中应用的两个实例。

实例1 利用X射线对钡的穿透能力较差的特性，医学上在进行消化系统的X射线透视时，常使用$BaSO_4$做内服造影剂，这种透视俗称钡餐透视。由于Ba^{2+}有剧毒，水溶性钡盐不能用做钡餐。$BaCO_3$与$BaSO_4$都是难溶于水的，由它们的溶度积可知，它们在饱和溶液中电离出的Ba^{2+}的浓度相差并不是很大，但是$BaCO_3$不可用做钡餐，$BaSO_4$则可以，这是为什么呢？

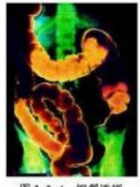


图3-3-4 钡餐透视

$BaCO_3$和$BaSO_4$的沉淀溶解平衡分别为：

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 5.1 \times 10^{-9}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

由于胃酸的酸性很强（pH为0.9～1.5），如果服下$BaCO_3$，胃酸可与CO_3^{2-}反应生成二氧化碳和水，使CO_3^{2-}的浓度降低，$Q < K_{sp}$，从而使$BaCO_3$的沉淀溶解平衡向右移动，使Ba^{2+}浓度增大而引起人体中毒：

$$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2O + CO_2$$

（平衡向右移动）

所以，不能用$BaCO_3$做“钡餐”。而SO_4^{2-}是强酸酸根离子，在溶液中它难以与H^+结合成硫酸分子，因此胃液中高H^+浓度对$BaSO_4$的沉淀溶解平衡基本没有影响，Ba^{2+}浓度可以保持在安全浓度标准以下，因此$BaSO_4$可用做钡餐。

实例2 如果误将可溶性钡盐［如$BaCl_2$、$Ba(NO_3)_2$等］当做食盐或纯碱食用，会造成钡中毒。中毒患者应尽快用5.0%的Na_2SO_4溶液洗胃，随后导泻使钡盐尽快排出。服用Na_2SO_4溶液后，由于$Q > K_{sp}$，因此SO_4^{2-}可与误食的Ba^{2+}结合生成沉淀而解毒。

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$$

追根寻源

5.0% 的 Na_2SO_4 溶液能否有效除去误食的 Ba^{2+}

洗胃时通常需要使用较大量的 Na_2SO_4 溶液。为了计算方便，可以忽略 Na_2SO_4 溶液到胃中后浓度的变化以及与 Ba^{2+} 生成沉淀所消耗的硫酸钠。

若所用 Na_2SO_4 溶液的 Na_2SO_4 的质量分数为 5.0%，溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度近似为 0.36 mol·L^{-1}，当反应达到 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡后，由 $K_{sp}(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ 可得：

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}\ \text{mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}}{0.36\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

$$= 3.1 \times 10^{-10}\ \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

由计算可知，在这种情况下误食的 Ba^{2+} 可以充分转化为 $BaSO_4$ 沉淀，因此服用 5.0% 的 Na_2SO_4 溶液可有效地除去胃中的 Ba^{2+}。

交流·研讨

1. 溶洞里美丽的石笋、钟乳石和石柱是大自然创造的奇迹。石灰岩里不溶性的 $CaCO_3$ 与水及二氧化碳反应能转化为微溶性的 $Ca(HCO_3)_2$。溶有 $Ca(HCO_3)_2$ 的水从溶洞顶向溶洞底滴落时，水分蒸发、二氧化碳压强减小或温度的变化都会使二氧化碳溶解度减小而析出 $CaCO_3$ 沉淀。这些沉淀经过千百万年的积聚，渐渐形成了钟乳石、石笋等。请写出上述过程中所涉及反应的化学方程式，并从沉淀溶解平衡的角度进行解释。

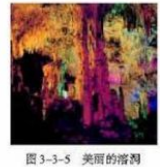


图 3-3-5 美丽的溶洞

2. 珊瑚虫是海洋中的一种腔肠动物，它们可以从周围的海水中获取 Ca^{2+} 和 HCO_3^-，经反应形成石灰石外壳：

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- \rightleftharpoons CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$

珊瑚周围的藻类植物的生长会促进碳酸钙的产生，对珊瑚的形成贡献很大。人口增长、人类大规模砍伐森林、燃烧煤和其他的化石燃料等因素，都会干扰珊瑚的生长，甚至造成珊瑚虫死亡。分析这些因素影响珊瑚生长的原因。

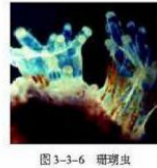


图 3-3-6 珊瑚虫

2. 沉淀的转化

观察·思考

ZnS 转化为 CuS

请你观察以下实验的现象，并尝试用沉淀溶解平衡的原理进行解释。

（1）在一支试管中加入2 mL 0.1 mol·L^{-1} $ZnSO_4$溶液，再滴入适量1 mol·L^{-1} Na_2S溶液，观察沉淀的生成。

（2）静置后倾去上层清液，并用蒸馏水洗涤沉淀2～3次。

（3）向沉淀中滴加适量0.1 mol·L^{-1} $CuSO_4$溶液，振摇试管，观察实验现象。

在上述实验中，向白色ZnS沉淀上滴加$CuSO_4$溶液，沉淀变为黑色，表明有CuS沉淀生成，也就是说，这个实验中发生了ZnS沉淀转化为CuS沉淀的反应。

ZnS 在水中存在沉淀溶解平衡：



图3-3-7 ZnS和CuS沉淀

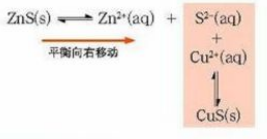
$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 1.6 \times 10^{-24}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

CuS 在水中存在沉淀溶解平衡：

$$CuS(s) \rightleftharpoons Cu^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 1.3 \times 10^{-36}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

ZnS 与 CuS 的阴、阳离子个数比相同，可以直接用K_{sp}来比较它们的溶解能力。由$K_{sp}(CuS) \ll K_{sp}(ZnS)$可知，CuS 的溶解能力远比 ZnS 的溶解能力差。

当向 ZnS 沉淀上滴加 $CuSO_4$溶液时，ZnS 溶解产生的S^{2-}与溶液中的Cu^{2+}足以满足$Q > K_{sp}(CuS)$的条件，S^{2-}与Cu^{2+}结合产生CuS沉淀并建立沉淀溶解平衡。CuS沉淀的生成，使得溶液中的S^{2-}浓度降低，导致溶液中的S^{2-}与Zn^{2+}的$Q < K_{sp}(ZnS)$，使 ZnS 的沉淀溶解平衡向着沉淀溶解的方向移动，结果是 ZnS 沉淀逐渐转化为 CuS 沉淀。



这种转化的总反应为：

$$ZnS(s) + Cu^{2+}(aq) = CuS(s) + Zn^{2+}(aq)$$

由此可见，沉淀转化的实质是沉淀溶解平衡的移动。通常，一种沉淀可以转化为更难溶的沉淀，两种难溶物的溶解能力差别越大，这种转化的趋势就越大。

沉淀的转化在生产和生活实际中应用非常广泛。例如，在工业废水处理过程中，依据沉淀转化的原理，可用FeS等难溶物质作为沉淀剂除去废水中的重金属离子。

FeS固体在水中存在如下平衡：

$$FeS(s) \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq) + S^{2-}(aq) \quad K_{sp} = 6.3 \times 10^{-18}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

与FeS的K_{sp}对比可知，CuS、HgS、PbS等重金属离子的硫化物的溶解能力更小（参见附录2）。将FeS固体投入到含Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+}等重金属离子的废水中，FeS溶解生成的S^{2-}可以和这些离子结合生成更难溶的硫化物沉淀（对于这些硫化物而言，$Q > K_{sp}$），从而除去这些离子。以Hg^{2+}为例，沉淀转化反应为：

$$FeS(s) + Hg^{2+}(aq) = HgS(s) + Fe^{2+}(aq)$$

除FeS之外，难溶物MnS也可用做沉淀剂。常用的沉淀剂还有H_2S、Na_2S、NaHS、$(NH_4)_2S$等，它们都可以与重金属离子反应直接生成沉淀。

追根寻源

水垢中的$Mg(OH)_2$是怎样生成的

在本节开始的“联想·质疑”中提到，加热可使天然水产生$MgCO_3$沉淀，但是镁在水垢中却主要以$Mg(OH)_2$形式存在。要分析清楚这个问题，我们先分析这两种沉淀的难溶性的相对大小。

$MgCO_3$和$Mg(OH)_2$中阴、阳离子的个数比不同，它们的溶解能力不能直接用K_{sp}来比较，但可以通过计算各自处于沉淀溶解平衡状态的饱和溶液中的共同离子——Mg^{2+}的浓度来比较。由计算得知，$Mg(OH)_2$饱和溶液中的Mg^{2+}浓度比$MgCO_3$饱和溶液中的小，表明$Mg(OH)_2$更难溶。

接下来分析$Mg(OH)_2$是怎样生成的。天然水中含有$Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$、$MgSO_4$、$CaSO_4$、$CaCl_2$、$MgCl_2$等钙盐和镁盐。天然水在煮沸时，可发生以下反应：

$$Ca(HCO_3)_2 \xlongequal{\triangle} CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Mg(HCO_3)_2 \xlongequal{\triangle} MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

生成的$MgCO_3$在水中建立起以下平衡：

$$MgCO_3 \rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-}$$

而弱酸酸根离子CO_3^{2-}发生的水解反应：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$，使水中$OH^-$浓度增大，对于$Mg(OH)_2$的沉淀溶解平衡$Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$而言，$Q > K_{sp}$，生成$Mg(OH)_2$沉淀。因此，持续加热可以使$MgCO_3$逐渐转化为更难溶的$Mg(OH)_2$。这样，水垢的主要成分就成为$CaCO_3$和$Mg(OH)_2$了。

通常家用的自来水在受热过程中会形成水垢，水垢用一般洗涤方法难以除去。食醋的主要成分CH_3COOH能与$CaCO_3$和$Mg(OH)_2$分别电离出的CO_3^{2-}和OH^-发生反应，降低了CO_3^{2-}和OH^-的浓度，使沉淀溶解平衡向沉淀溶解的方向移动，使水垢逐渐溶解而除去。



图 3-3-8 用醋酸除水垢

精要概括

1. 难溶电解质在水中存在沉淀溶解平衡，其平衡常数称为溶度积常数（符号为K_{sp}），简称溶度积：

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$$
$$K_{sp} = [A^{n+}]^m[B^{m-}]^n$$

K_{sp}反映了难溶电解质在水中的溶解能力。K_{sp}的大小与温度有关，与浓度无关。

2. 利用溶度积可以判断沉淀的生成、溶解情况以及沉淀溶解平衡的移动方向。

$Q > K_{sp}$，此时有沉淀析出，直至沉积与溶解达到平衡状态

$Q = K_{sp}$，沉积与溶解处于平衡状态

$Q < K_{sp}$，若溶液中存在固体，则沉淀量减少，直至沉积与溶解达到平衡状态

3. 沉淀的转化是一种难溶电解质转化为另一种难溶电解质的过程，沉淀转化的实质是沉淀溶解平衡的移动。

迁移应用

1. 将足量AgCl分别放入：①5 mL水，②10 mL 0.2 mol·L^{-1} $MgCl_2$溶液，③20 mL 0.5 mol·L^{-1} NaCl溶液，④40 mL 0.1 mol·L^{-1}盐酸中溶解至溶液饱和，各溶液中Ag^+的浓度分别为a、b、c、d，它们由大到小的排列顺序是_____。

2. 请运用所学知识判断，向$AgNO_3$溶液中依次滴加适量NaCl、NaBr、KI时有什么变化。

3. 牙齿表面覆盖的牙釉质是人体中最坚硬的部分，起着保护牙齿的作用，其主要成分为羟基磷酸钙[$Ca_5(PO_4)_3OH$]。在牙齿表面存在着如下平衡：

$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$　$K_{sp} = 6.8 \times 10^{-37}\ mol^9 \cdot L^{-9}$

残留在牙齿上的糖发酵会产生H^+，这会对牙釉质产生怎样的影响？应采取什么措施保护牙齿？

第 4 节　离子反应

交流 · 研讨

1. 以下两种物质混合时，溶液中存在哪些离子？哪些离子之间会发生反应？写出有关反应的离子方程式。

（1）Na_2SO_4 溶液与 $BaCl_2$ 溶液

（2）石灰乳[$Ca(OH)_2$ 浊液]与 Na_2CO_3 溶液

（3）Na_2CO_3 溶液与盐酸

（4）盐酸与锌粒

（5）CH_3COONa 溶液与盐酸

（6）KI 溶液与溴水

2. 我们还学过哪些离子反应？它们各有什么特点？在满足哪些条件时离子反应能够发生？为什么在这些条件下离子反应能够发生？



图 3-4-1　盐酸与锌粒的反应

当向水中加入一种电解质时，所形成的水溶液中可能会存在电离平衡、水解平衡或沉淀溶解平衡；当向水中加入两种或两种以上电解质时，溶液中的各种离子之间可能发生反应；当向电解质溶液中加入非电解质（如金属单质、气体）时，电解质电离出的离子与非电解质的原子或分子之间可能发生反应。通常将溶液中离子之间，以及离子与原子或分子之间发生的反应称为离子反应。

一、离子反应发生的条件

人们对众多的离子反应进行研究后认识到，如果离子之间能结合生成沉淀、弱电解质或气体（挥发性物质），或者离子参与氧化还原反应，使溶液中某种或某些离子浓度降低，这时离子反应就会发生。

1. 生成沉淀

Na_2SO_4 溶液与 $Ba(OH)_2$ 溶液混合时，Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成难溶的 $BaSO_4$ 沉淀，使溶液

中 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度显著降低，这时发生的离子反应为：

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4 \downarrow$$



图 3-4-2 Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 反应生成 $BaSO_4$ 白色沉淀

由于生成沉淀的反应往往都很迅速且现象明显，因此常用于检验离子。例如，可根据有无不溶于稀硝酸的 AgCl 白色沉淀生成来检验溶液中有无 Ag^+ 或 Cl^- 存在；根据有无不溶于稀盐酸的 $BaSO_4$ 白色沉淀生成来检验溶液中有无 SO_4^{2-} 或 Ba^{2+} 存在。

沉淀的转化则是由一种难溶电解质在水中溶解生成的离子与其他离子反应生成另一种难溶电解质，使相应离子浓度降低，促进原沉淀继续溶解并转化为新的沉淀的过程。例如，$MgCO_3$ 与 NaOH 溶液反应可生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀。

$$\begin{aligned} MgCO_3 &\rightleftharpoons Mg^{2+} + CO_3^{2-} \\ &\quad + \\ 2NaOH &= 2OH^- + 2Na^+ \\ &\quad \downarrow \\ &\quad Mg(OH)_2 \end{aligned}$$

总反应为：

$$MgCO_3 + 2OH^- = Mg(OH)_2 + CO_3^{2-}$$

2. 生成弱电解质

NaOH 溶液与盐酸混合时，H^+ 与 OH^- 结合生成水，使溶液中 H^+ 和 OH^- 的浓度迅速降低，这时发生的离子反应为：

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

盐酸与 CH_3COONa 混合时，H^+ 与 CH_3COO^- 结合生成弱电解质 CH_3COOH，使溶液中 H^+ 和 CH_3COO^- 的浓度降低，这时发生的离子反应为：

$$H^+ + CH_3COO^- = CH_3COOH$$

NH_4Cl溶液与NaOH溶液混合时，NH_4^+与OH^-结合生成弱电解质$NH_3 \cdot H_2O$，使溶液中NH_4^+和OH^-的浓度降低，这时发生的离子反应为：

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$$

后两个反应就是利用强酸制取弱酸、强碱制取弱碱的反应原理。

3. 生成气体

Na_2CO_3溶液与稀硫酸混合时，H^+和CO_3^{2-}结合生成的二氧化碳气体脱离溶液，使溶液中的H^+、CO_3^{2-}的浓度降低，这时发生的离子反应为：

$$2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2\uparrow$$

该反应可用于检验溶液中有无CO_3^{2-}存在。

$(NH_4)_2SO_4$溶液与NaOH溶液混合时，可发生以下离子反应：

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3 \cdot H_2O$$

当反应物的浓度较大（如用NaOH浓溶液）时，反应生成的$NH_3 \cdot H_2O$可发生如下反应：

$$NH_3 \cdot H_2O = NH_3\uparrow + H_2O$$

这时的总反应为：

$$NH_4^+ + OH^- = NH_3\uparrow + H_2O$$

实验室里常用这一反应检验溶液中有无NH_4^+存在。

生成气体的离子反应与生成弱电解质的离子反应实质上是相同的，它们都生成了弱电解质，只是由于某些弱电解质不稳定进一步分解生成气体或者某些弱电解质因溶解度较小从溶液中逸出，从而发生有关的离子反应。

4. 发生氧化还原反应

在酸性条件下，溶液中具有强氧化性的MnO_4^-与Fe^{2+}混合时，MnO_4^-被还原为Mn^{2+}，Fe^{2+}被氧化为Fe^{3+}，离子浓度降低，这时发生的离子反应为：

$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + Mn^{2+} + 4H_2O$$



图3-4-3 MnO_4^-氧化Fe^{2+}的反应

离子参与氧化还原过程而发生的离子反应很常见，例如：

$$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2\uparrow$$
$$Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$$
$$Br_2 + 2I^- = 2Br^- + I_2$$
$$2Fe^{3+} + Cu = 2Fe^{2+} + Cu^{2+}$$
$$2Fe^{2+} + Cl_2 = 2Fe^{3+} + 2Cl^-$$

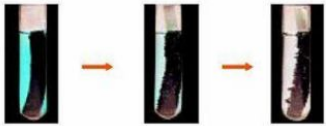


图 3-4-4 Zn与Cu^{2+}的反应

原电池中发生氧化还原反应，其氧化反应与还原反应分别在两个电极上发生，总反应常常可以用离子方程式表示。例如，铜锌原电池的电池反应的离子方程式为：

$$Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$$

在电解、电镀过程中，在电流作用下发生的氧化还原反应往往也是离子反应。例如，电解食盐水的反应就是离子反应，其离子方程式为：

$$2Cl^- + 2H_2O \xlongequal{\text{通电}} 2OH^- + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$$

如果溶液中存在多种还原性离子并且浓度相同，向其中加入强氧化剂时，有可能是还原性最强的离子首先被氧化。例如，向同浓度NaBr与NaI的混合溶液中通入氯气，通常是I^-首先被氧化。同样，多种氧化性离子共存并且浓度相同时，向其中加入强还原剂，有可能是氧化性最强的离子首先被还原。

追根寻源

如何判断离子反应的方向

通常可利用焓变与熵变判据、平衡常数判据来判断离子反应的方向。

1. 焓变与熵变判据

在温度、压强一定时，利用$\Delta H - T\Delta S$判据可以判断离子反应能否自发进行。例如，下列室温时$\Delta H - T\Delta S < 0$的离子反应都能自发进行：

离子反应	$\Delta H - T\Delta S$ /kJ·mol^{-1}
$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$	−56.63 < 0
$H^+ + OH^- = H_2O$	−79.88 < 0
$2H^+ + CO_3^{2-} = H_2O + CO_2\uparrow$	−95.29 < 0
$Zn + 2H^+ = Zn^{2+} + H_2\uparrow$	−147.0 < 0

反应$Cu^{2+} + Zn{=}Cu + Zr^{2+}$的$\Delta H - T\Delta S = -212.5\ kJ\cdot mol^{-1} < 0$，说明该离子反应可自发进行，据此反应原理设计成的原电池可以将化学能转化为电能。反应$2Cl^- + 2H_2O = 2OH^- + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$的$\Delta H - T\Delta S = 422.2\ kJ\cdot mol^{-1} > 0$，说明该离子反应不能自发进行，必须在电流作用下才能发生，在此过程中电能转化为化学能。

2. 平衡常数判据

由于平衡常数K反映了反应趋势的大小，因而可根据平衡常数来判断一个离子反应能否自发进行。下列离子反应的平衡常数很大，表明反应的趋势很大，当反应物的浓度很小时，就可以满足$Q < K$的条件，因此正反应很容易进行。

$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$K = 1/K_w = 1.0 \times 10^{14}$
$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$	$K = 1/K_{a2} = 1.8 \times 10^{10}$
$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$	$K = 1/K_{sp} = 9.1 \times 10^{9}$
$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2O + CO_2$	$K = 1/K_{a1} = 2.4 \times 10^{6}$
$H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$	$K = 1/K_a = 5.9 \times 10^{4}$

注：在此省略平衡常数的单位。

二、离子反应的应用

1. 物质检验与含量测定

人们常利用离子的特征反应来检验一些常见离子。例如，可以利用I^-与Ag^+反应生成黄色的AgI沉淀这一反应来检验I^-；可以利用Fe^{3+}与SCN^-反应生成血红色溶液这一反应来检验Fe^{3+}。此外，还可以利用有关的离子反应检验Ba^{2+}、Ca^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、NH_4^+、Ag^+、Al^{3+}、CO_3^{2-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、Cl^-、Br^-等离子。

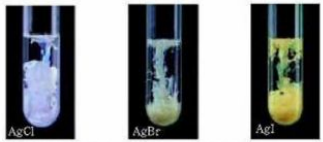


图3-4-5 Ag^+与Cl^-、Br^-、I^-反应生成沉淀

离子反应还可以用于测定溶液中相关离子的浓度。例如，溶液中 SO_4^{2-} 的浓度，可以用 Ba^{2+} 将其转化为 $BaSO_4$ 沉淀，再称量沉淀的质量求得；强酸溶液中 H^+ 的浓度可以用已知准确浓度的强碱溶液滴定的方法获得（这种方法称为酸碱中和滴定法）；溶液中 MnO_4^- 的浓度可以用已知准确浓度的 Fe^{2+} 溶液滴定的方法获得（这种方法称为氧化还原滴定法）。

活动·探究

中和滴定法测定强酸、强碱溶液的浓度

中和反应是酸碱溶液中的 H^+ 和 OH^- 按照1∶1的计量比进行的反应：

$$n(H^+) = n(OH^-)$$

即：

$$c(H^+)V(H^+) = c(OH^-)V(OH^-)$$

用已知浓度的强酸（或强碱）与未知浓度的强碱（或强酸）反应，如果测量出恰好中和时二者的体积，即可由上式计算未知溶液的浓度。这就是酸碱中和滴定的原理。

实验室里有一瓶未知浓度的 NaOH 溶液，请你设计实验方案测定它的浓度。可供选用的试剂和仪器有：0.100 0 mol·L^{-1} 盐酸、酚酞溶液、甲基橙溶液、酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶、铁架台等。



图3-4-6 滴定装置图

实验方案									
数据记录	编号	碱溶液体积			酸溶液体积			待测碱溶液浓度	
		V_1	V_2	$V_{碱}$	V_1'	V_2'	$V_{酸}$	$c_{碱}$	$c_{碱}$（平均）
	①								
	②								
	③								

方法导引

滴定管的使用方法

1. 滴定管是一种具有精确刻度、内径均匀的细长玻璃管，可以准确地控制流出液体的体积。滴定管有酸式滴定管和碱式滴定管之分，分别用来盛装酸性溶液和碱性溶液。

2. 使用时，先用蒸馏水洗涤滴定管，再用待盛溶液润洗2～3次后，注入待盛溶液，注意驱赶滴定管尖嘴部分中的气泡。记录读数 V_1，读至小数点后第二位。

3. 如图3-4-7所示，将滴定管中溶液逐滴滴入锥形瓶中，并不断摇动锥形瓶使溶液混合均匀。滴至锥形瓶中溶液颜色发生突变时停止滴加，记录读数 V_2。

4. 滴加溶液的体积为 V_2-V_1。为了使结果更可靠，应该重复进行三次滴定，最终取三次滴定结果的平均值。



使用酸式滴定管滴定　　使用碱式滴定管滴定

图3-4-7　滴定操作

在以上活动中，可以首先用碱式滴定管准确量取一定体积的NaOH溶液，注入锥形瓶中，滴加几滴酚酞溶液（溶液变红）后，用酸式滴定管向其中滴加盐酸，并不断摇动锥形瓶，使溶液中的OH^-逐渐减少，溶液pH下降。当看到溶液颜色变浅时应放慢滴加速度，直到滴入一滴盐酸后溶液变成无色时停止滴加盐酸。此时，氢氧化钠恰好完全被盐酸中和，达到滴定终点。

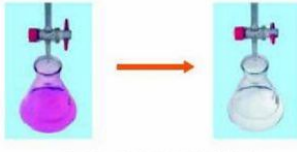


图3-4-8　滴定过程中溶液颜色的变化

若已知盐酸的浓度为0.100 0 mol·L^{-1}，未知浓度的NaOH溶液的体积为25.00 mL，反应终点消耗盐酸的体积为23.50 mL，则NaOH溶液的浓度可通过以下计算求得：

$$c(\mathrm{NaOH}) = c(\mathrm{OH^-}) = \frac{c(\mathrm{H^+})V(\mathrm{H^+})}{V(\mathrm{OH^-})}$$

$$= \frac{0.100\ 0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}} \times 23.50\ \mathrm{mL}}{25.00\ \mathrm{mL}}$$

$$= 0.094\ 0\ \mathrm{mol \cdot L^{-1}}$$

酸碱中和滴定法在生产实际中应用广泛，烧碱、纯碱等许多工业产品主要成分的测定，钢铁及某些原材料中碳、硫、磷等元素含量的测定，某些医药工业中原料、中间产品和成品的分析都要用到酸碱中和滴定法。

2. 物质制备与纯化

离子反应可以用于制备一些酸、碱、盐、气体，如 $Cu(OH)_2$、$FeSO_4$、CO_2、SO_2 等。氯碱工业电解饱和食盐水生产烧碱和氯气，利用的就是在通电条件下食盐水中发生的离子反应。

物质的纯化也常用到离子反应。例如，要得到高纯度的氯化钠，可利用离子反应除去粗盐中含有的少量 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}；用沉淀剂通过离子反应可以使污水中的重金属离子生成沉淀而除去，达到净水的目的。

3. 生活中常见的离子反应

在生活中，离子反应随处可见。例如，胃酸过多的人常常胃疼并有烧心的感觉，服用适量的胃舒平可以缓解症状。这是由于胃舒平的主要成分——氢氧化铝 [$Al(OH)_3$] 能消除过多的胃酸，所发生的反应为：

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

自然界里含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 较多的水称为硬水。有一种硬水（暂时硬水）是水中的二氧化碳与岩石中的 $CaCO_3$ 和 $MgCO_3$ 发生反应生成可溶性碳酸氢盐而使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 进入水中形成的，所发生的主要反应如下：

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$$
$$MgCO_3 + CO_2 + H_2O = Mg^{2+} + 2HCO_3^-$$

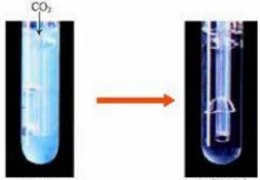


图 3-4-9　通入二氧化碳使 $CaCO_3$ 沉淀溶解

加热可以使 HCO_3^- 分解，生成的 CO_3^{2-} 与 Ca^{2+}、Mg^{2+} 结合成沉淀，从而降低这种硬水的 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度，所发生的反应如下：

$$Ca^{2+} + 2HCO_3^- = CaCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$
$$Mg^{2+} + 2HCO_3^- = MgCO_3\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$$

在硬水中加入Na_2CO_3等沉淀剂也可以降低Ca^{2+}、Mg^{2+}浓度，所发生的反应如下：

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} = CaCO_3\downarrow$$
$$Mg^{2+} + CO_3^{2-} = MgCO_3\downarrow$$

交流·研讨

1. 请根据离子反应发生的条件，举例说明哪些常见离子在溶液中不能大量共存。
2. 请举例说明哪些常见物质可以通过离子反应制备。
3. 请列举离子反应在生产、生活中的应用实例。

精要概括

离子反应能够发生的条件是：

生成沉淀
生成弱电解质
生成气体
发生氧化还原反应

迁移应用

1. 请你判断下列各组离子在水溶液中能否大量共存，并说明原因。
（1）K^+，NH_4^+，HCO_3^-，OH^-
（2）Fe^{3+}，Zn^{2+}，SO_4^{2-}，I^-
（3）H^+，K^+，NO_3^-，HSO_3^-
（4）Ca^{2+}，Na^+，SO_4^{2-}，CO_3^{2-}

2. 请判断下列离子方程式的书写是否正确，并改正错误的离子方程式。

（1）NaOH 溶液中加入盐酸：$OH^- + H^+ = H_2O$

（2）$CuSO_4$ 溶液中加入过量 $Ba(OH)_2$ 溶液：$Ba^{2+} + SO_4^{2-} = BaSO_4\downarrow$

（3）铜与 $AgNO_3$ 溶液反应：$Cu + Ag^+ = Cu^{2+} + Ag$

（4）$AlCl_3$ 溶液中加过量 NaOH 溶液：$Al^{3+} + 3OH^- = Al(OH)_3\downarrow$

（5）碳酸钙与过量盐酸的反应：$CO_3^{2-} + H^+ = H_2O + CO_2\uparrow$

3. 下文介绍了涉及漂白粉的生产和使用的相关问题，请你用学过的知识分析其中的化学原理并写出化学方程式，属于离子反应的请写出离子方程式。

（1）将氯气通入熟石灰（含水的质量分数要略小于 1%）即可制得漂白粉。漂白粉的有效成分是次氯酸钙[$Ca(ClO)_2$]，商品漂白粉往往含有 $Ca(OH)_2$ 等杂质。

（2）漂白粉之所以具有漂白作用是由于 $Ca(ClO)_2$ 在水溶液中发生水解反应生成具有强氧化性的弱电解质次氯酸（HClO）。

（3）$Ca(OH)_2$ 杂质的存在使溶液的碱性较强，因此漂白作用进行缓慢。要短时间收到漂白的效果，必须除去 $Ca(OH)_2$，所以工业上使用漂白粉时常加入少量弱酸如醋酸等，或加入少量的稀盐酸。

（4）家庭使用漂白粉不必加酸，因为空气中的二氧化碳溶于水也起到弱酸的作用。

（5）不要将漂白粉与洁厕剂等强酸性物质混合使用，因为在强酸性条件下漂白粉与洁厕剂可以发生氧化还原反应生成一种有毒气体，如果二者大量混合很可能会发生危险。

4. 准确称取 0.86 g 不纯的苛性钠样品配成 250 mL 溶液，取出 10.0 mL，用已知浓度为 0.040 $mol \cdot L^{-1}$ 的盐酸进行滴定（杂质不与盐酸反应）。达到滴定终点时，共消耗盐酸 20.5 mL。

（1）求该样品中苛性钠的质量分数。

（2）若操作过程中未用盐酸润洗滴定管，对测定结果有何影响？

（3）待测液的锥形瓶是否需要润洗？为什么？

本章自我评价

1. 物质在水溶液中的行为包括电离和溶解等，人们可以用电离常数和溶度积常数分别描述弱电解质的电离平衡和难溶电解质的沉淀溶解平衡。请你尝试用图示的方法总结物质在水溶液中的行为。

2. 酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱。例如，石蕊是一种有机弱酸；如果用HIn表示石蕊分子，HIn在水中发生电离：

$$\underset{\text{红色}}{HIn} \rightleftharpoons H^+ + \underset{\text{蓝色}}{In^-}$$

请你用电离平衡的知识解释其指示溶液酸碱性的化学原理。

3. 下列哪些事实能说明醋酸是弱酸？

（1）醋酸不易腐蚀衣服。

（2）0.1 mol·L^{-1}的CH_3COONa溶液的pH约为9。

（3）进行中和滴定时，等体积等物质的量浓度的H_2SO_4溶液比等体积等物质的量浓度的CH_3COOH溶液消耗的NaOH溶液多。

（4）0.1 mol·L^{-1}的CH_3COOH溶液pH约为2.9。

（5）相同体积的pH均等于4的盐酸和CH_3COOH溶液，被同一物质的量浓度的NaOH溶液中和，CH_3COOH溶液消耗的NaOH溶液多。

（6）镁粉与一定量稀硫酸反应，加果向其中加入少量醋酸钠可以降低反应速率但不改变产生气体的总量。

4. 请你查找相关数据，回答下列问题：

（1）CH_3COOH、HF、HClO三种一元酸的酸性由强到弱的顺序是_____。

（2）相同物质的量浓度的CH_3COONa溶液、NaF溶液、NaCl溶液的pH由大到小的顺序是_____。

（3）NaF溶液中含有哪些微粒？请将溶液中的各种离子的浓度按由大到小的顺序排列。

（4）向NaF溶液中加入少量盐酸，溶液中各种微粒的浓度将如何变化？

（5）微微加热NaF溶液，溶液中各种微粒的浓度将如何变化？

5. 某同学设计用$AlCl_3$溶液和Na_2S溶液反应制取硫化铝（Al_2S_3）固体，你认为他的目的能达到吗？为什么？如果请你制取硫化铝固体，你将设计什么方案？

6. 向含有大量$CaCO_3$固体的饱和溶液中分别加入以下试剂，请你分析沉淀溶解平衡向什么方向移动，溶液中Ca^{2+}浓度和CO_3^{2-}浓度将如何变化，Ca^{2+}浓度和CO_3^{2-}浓度的乘积将如何变化。

（1）加入少量$CaCl_2$固体；

（2）加入少量Na_2CO_3固体；

（3）加入少量稀盐酸。

7. 某一含有NaCl、NaBr、NaI的混合溶液，各溶质的物质的量浓度均为0.10 mol·L^{-1}，若向其中滴加$AgNO_3$溶液，试通过计算说明生成沉淀的顺序。

8. 请回答下列关于离子共存的问题。

（1）下列各组离子能大量共存于同一溶液中，且加入过量NaOH溶液或少量稀硫酸时都能产生白色沉淀的是（　　）。

A. Ba^{2+}，Mg^{2+}，NO_3^-，CO_3^{2-}　　B. Na^+，Al^{3+}，Cl^-，Ba^{2+}

C. K^+，Ba^{2+}，Cl^-，HCO_3^-　　D. NH_4^+，Ba^{2+}，Fe^{3+}，Cl^-

（2）某无色透明的溶液，在pH=0和pH=14的条件下都能大量共存的是（　　）。

A. Fe^{2+}，K^+，SO_4^{2-}，NO_3^-　　B. Mg^{2+}，NH_4^+，SO_4^{2-}，Cl^-

C. Na^+，K^+，SO_4^{2-}，NO_3^-　　D. Ba^{2+}，Na^+，NO_3^-，SO_4^{2-}

9. 判断下列离子方程式书写是否正确，并说明理由。

（1）在$FeBr_2$溶液中通入足量氯气：$2Fe^{2+} + 2Br^- + 2Cl_2 = 2Fe^{3+} + Br_2 + 4Cl^-$

（2）用石墨电极材料电解NaCl饱和溶液：$2Cl^- + 2H_2O \xlongequal{\text{通电}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2OH^-$

（3）向$CaCl_2$溶液中通入二氧化碳气体：$Ca^{2+} + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2H^+$

（4）向KOH溶液中加入稀硫酸：$H^+ + OH^- = H_2O$

（5）醋酸与锌粒反应：$2H^+ + Zn^{2+} = H_2\uparrow + Zn$

10. 计算25℃时下列溶液的pH。

（1）0.01 mol·L^{-1} NaCl溶液；

（2）0.005 mol·L^{-1}盐酸；

（3）0.02 mol·L^{-1} NaOH溶液；

（4）pH=12的NaOH溶液和pH=13的NaOH溶液等体积混合所形成的溶液。