CONTENTS 目录



第 1 章　化学反应与能量转化

第 1 节　化学反应的热效应 /2

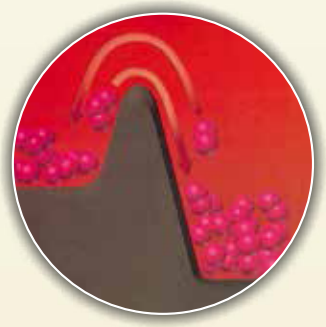
第 2 节　化学能转化为电能——电池 /11

第 3 节　电能转化为化学能——电解 /20

第 4 节　金属的腐蚀与防护 /29

微项目　探究载人航天器的化学电池与氧气再生方法
——感受化学反应中能量与物质的转化利用 /36

本章自我评价 /41



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 /46

第 2 节　化学反应的限度 /53

第 3 节　化学反应的速率 /65

第 4 节　化学反应条件的优化——工业合成氨 /78

微项目　探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇
——体验化学反应的设计与条件选择 /84

本章自我评价 /89

微信公众号：电子课本大全



第 3 章　物质在水溶液中的行为

第 1 节　水与水溶液 /93

第 2 节　弱电解质的电离　盐类的水解 /100

第 3 节　沉淀溶解平衡 /112

第 4 节　离子反应 /120

微项目　揭秘索尔维法和侯氏制碱法

——领略化学平衡思想的创造性应用 /131

本章自我评价 /136

附　录

1. 部分酸、碱在水中的电离常数 /140

2. 部分难溶电解质的溶度积 /141

3. 各章节的主要术语 /142

元素周期表 /143

微信公众号：电子课本大全



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　化学能转化为电能——电池
第 3 节　电能转化为化学能——电解
第 4 节　金属的腐蚀与防护
微项目　探究载人航天器的化学电池与氧气再生方法
——感受化学反应中能量与物质的转化利用
本章自我评价

微信公众号：电子课本大全

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与热能之间的转化，几乎所有的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？



铝粉与铁的氧化物的反应（放热）



氯化铵与氢氧化钙的反应（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**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，也可以通过理论计算求得。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。

微信公众号：电子课本大全

用于测定反应热的仪器称为量热计。一种简易量热计的结构如图 1–1–2 所示。该量热计由内、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。

T 为热力学温度，单位为 K。t 为摄氏温度，单位为 ℃。

$T/\mathrm{K} = t/℃ + 273.15$

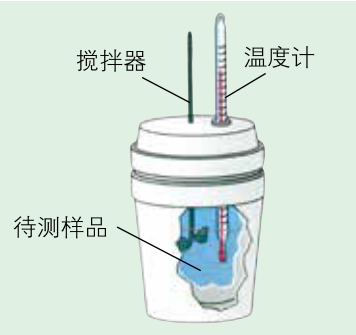


图1–1–2　简易量热计示意图

资料在线

热容和比热

在不发生化学反应和物质聚集状态变化的条件下，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 $\mathrm{J \cdot K^{-1}}$。

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 $\mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$。常温下，液态水的比热为 $4.18\ \mathrm{kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}}$。

随着科学技术的进步，无论是科学研究还是生产实践，对反应热测定精度的要求越来越高。为此，人们设计了一系列精密的仪器来测定化学反应的反应热。例如，利用自动化微量热计，可以测出某些生物化学反应释放或吸收的极少的热量。

二、化学反应的内能变化与焓变

化学反应的能量效应是因为反应前后物质所具有的能量不同而产生的。反应体系的能量包括体系所含物质的**内能**（internal energy）和体系整体运动的动能、势能。

内能是反应体系内物质所含各种微观粒子（分子、原子、离子等）的各种形式运动的动能和微观粒子间相互作用的势能的总和。内能的大小除了与物质本身的特性及数量有关外，还与温度、压强等环境条件以及物质的聚集状态有关，上述因素均可影响物质内部微观粒子的动能和势能。内能的符号为 U。在一般情况下，反应体系处于静止状态，即体系整体的动能和势能没有变化，化学反应吸收或释放的能量即为反应体系中物质内能的变化，可以表示为：

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

微观粒子的运动形式包括分子的平动、转动、振动以及电子和原子核的运动等。微观粒子间的相互作用包括化学键、分子间作用力等。

微信公众号：电子课本大全

式中：U（反应产物）和 U（反应物）分别代表反应体系中反应产物的总内能和反应物的总内能。

如果 U（反应产物）$>$ U（反应物），即反应产物的总内能大于反应物的总内能，则反应吸收能量；反之，若 U（反应产物）$<$ U（反应物），即反应产物的总内能小于反应物的总内能，则反应释放能量。

化学反应体系吸收或释放能量可以以热和功两种形式呈现。根据能量守恒定律，化学反应内能的变化等于反应热和功的加和，即：

$$\Delta U = Q + W$$

迄今为止，科学家还无法通过理论计算或实验测定得知物质内能的绝对值，但根据上式，我们可以通过反应热和反应过程中体系做的功计算出反应体系内能的变化值。

如果反应过程中体系没有做功（如反应前后体系体积不变且没有做电功等其他功），则：

$$\Delta U = Q$$

即化学反应的反应热就等于化学反应前后体系内能的变化。如果反应后内能是增加的，即 U（反应产物）$>$ U（反应物），则 $Q > 0$，反应吸热；反之，则反应放热。

除热能外，化学反应体系吸收或释放的其他形式能量（如电能、光能、机械能等）都称为功，用符号 W 表示。

在一定的环境压强下，当反应前后体系的体积发生变化时，体系对环境（或环境对体系）做的功称为体积功。

在实验室里或在生产中，化学反应大多是在压强不变的条件下进行的，如在敞口容器中进行。由于大气压强通常变化很小，此时反应中反应体系的压强可以近似看作不变。在反应前后压强不变的条件下发生的化学反应称为等压反应。在等压反应中，可能伴随着反应体系体积的改变而有体积功存在，因此反应热不一定等于反应体系内能的变化。经过长期研究，科学家定义了一个称为“焓”的物理量，符号为 H，单位为 J 或 kJ，用它的变化来描述等压反应的反应热。

焓与内能一样，其大小也取决于物质的特性、数量、聚集状态以及温度、压强等因素。研究表明，在等压反应中，如果反应中物质的能量变化没有转化为电能、光能等其他形式的能量，则该反应的反应热等于反应前后体系的焓的变化，其数学表达式为：

$$H = U + pV$$

$$Q_p = \Delta H$$

式中：Q_p 代表等压条件下化学反应的反应热；ΔH 为反应产物的总焓与反应物总焓之差，称为反应**焓变**（enthalpy change）。

$$\Delta H = H（反应产物）- H（反应物）$$

微信公众号：电子课本大全

如图 1−1−3 所示，如果 $\Delta H > 0$，即反应产物的焓大于反应物的焓，为吸热反应；若 $\Delta H < 0$，即反应产物的焓小于反应物的焓，为放热反应。

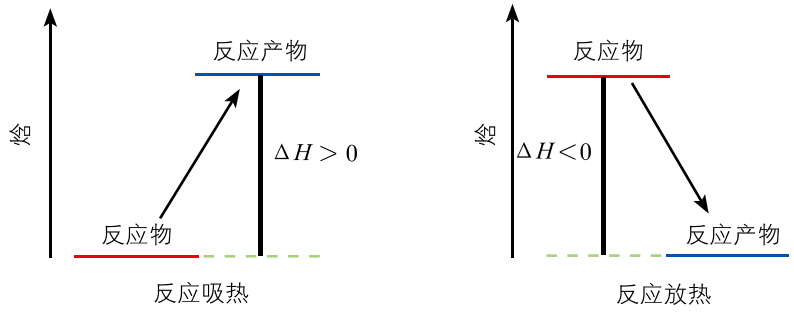


图1−1−3　化学反应的焓变示意图

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 $H_2O(l)$ 放出 285.8 kJ 热量。此反应的热化学方程式可写为：

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

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。

资料在线

热化学方程式 ΔH 的单位中 mol^{-1} 的含义

反应焓变单位中的“mol^{-1}”表示参加反应的各物质的物质的量的数值与化学方程式中各物质化学式前的系数相同。例如：

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

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

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

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

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 46.1 kJ，请将下列化学方程式写成热化学方程式。

微信公众号：电子课本大全

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

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 $H_2O(l)$ 放出 285.8 kJ 热量，生成 1 mol $H_2O(g)$ 放出 241.8 kJ 热量。请分析两种情况下反应热为何不同，并分别写出这两种情况下反应的热化学方程式。

3. 讨论书写热化学方程式时应注意的问题。

书写热化学方程式时，要注意以下几点：

（1）要在反应物和反应产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反应产物的聚集状态有关。

（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化学式前的系数加倍，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，由于受反应条件的限制，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，该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？

微信公众号：电子课本大全

在大量实验的基础上，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”。

由于在指定的状态下各种物质的焓都是确定且唯一的，因此无论经过哪些步骤从反应物变成反应产物，反应物的总焓与反应产物的总焓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，上升的高度总是相同的。



图1-1-4　俄国科学家　盖斯（G.H.Hess，1802—1850）

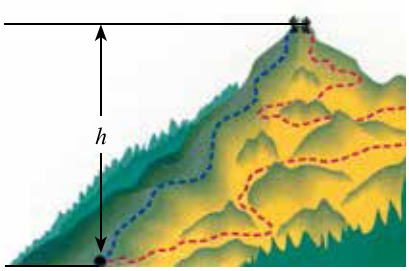


图1-1-5　登山时上升的高度与登山路径无关

【例】已知 298 K 时下列反应焓变的实验数据：

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

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

计算此温度下 $C(s，石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的反应焓变。

解：设此反应分两步进行：

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

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

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：

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

$$= -393.5\ kJ \cdot mol^{-1} + 283.0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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

答：298 K 时，反应 $C(s，石墨) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO(g)$ 的 ΔH 为 $-110.5\ kJ \cdot mol^{-1}$。

微信公众号：电子课本大全

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：若一个化学反应的化学方程式可由另外几个化学反应的化学方程式相加减而得到，则该化学反应的焓变即为另外几个化学反应焓变的代数和。

自然界中，能为人类提供热、光、电等有用能量的物质或物质运动统称能源，包括太阳能、风能、水能、生物质能、地热能、海洋能、核能、化石燃料等。能源是国民经济的重要物质基础，能源的开发和有效利用程度以及人均消费量，是生产技术水平和生活水平的重要标志。

我国的能源总量较丰富，约占世界能源总量的十分之一，但人均能源可采储量远低于世界平均水平。此外，我国的能源结构不平衡，资源分布不均衡，很多能源需要长距离输送。目前，我国能源消费快速增长，消费结构以煤为主，以石油、天然气为辅，以水能、核能、风能为补充。然而，我国的能源利用效率总体偏低，因此新能源的开发与利用意义重大。

为了实现能源的可持续发展，一方面必须“开源”，即开发核能、风能、太阳能等新能源和可再生能源；另一方面需要“节流”，大力实施节能减排。

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. 反应产物的内能与反应物的内能之差使化学反应产生能量效应，而反应体系可以以热和功两种形式体现能量的吸收或释放，即：

$$\Delta U = U(\text{反应产物}) - U(\text{反应物}) = Q + W$$

4. 在反应前后压强不变的条件下发生的化学反应称为等压反应。对于等压反应，如果反应中物质的能量变化除体积功外，全部转化为热能，则该反应的反应热即反应焓变等于反应产物的总焓与反应物的总焓之差：

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

5. 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。

6. 反应焓变可以通过盖斯定律计算。

如果一个化学反应的化学方程式可以通过另外几个化学反应的化学方程式相加减而得到，则该化学反应的焓变为另外几个化学反应的焓变的代数和。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习 · 理解

1. 下列关于反应 ΔU 的说法中，正确的是（　　）。

A. $\Delta U > 0$ 时，反应放出热量　　B. $\Delta U < 0$ 时，反应放出热量

C. $\Delta U = Q$　　D. $\Delta U = \Delta H$

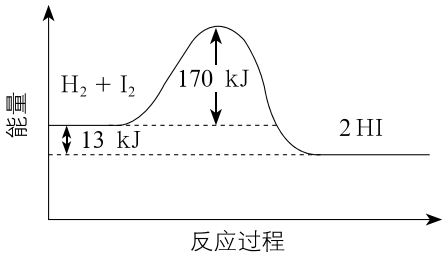
2. 一定温度下 $H_2(g)$ 与 $I_2(g)$ 反应，生成 HI(g)，反应的能量变化如图所示。以下对该反应体系的描述中，正确的是（　　）。

A. 反应物的总能量比生成物的总能量高 13 kJ

B. 反应物的总能量比生成物的总能量低 13 kJ

C. 反应物化学键中储存的总能量比生成物化学键中储存的总能量低

D. 反应物化学键中储存的总能量比生成物化学键中储存的总能量高



第2题图

3. 请解释下述热化学方程式的含义：

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

若将此化学方程式中各物质化学式前的系数均乘以 2，应如何书写此情况下反应的热化学方程式？

应用 · 实践

4. 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？

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad ①$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g) \qquad ②$$

（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？

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

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

（注：C_2H_4 的结构简式为 $CH_2{=}CH_2$，C_2H_6 的结构简式为 CH_3CH_3，C_3H_6 的结构简式为 $CH_3CH{=}CH_2$，C_3H_8 的结构简式为 $CH_3CH_2CH_3$）

5. 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 138.2 kJ。

微信公众号：电子课本大全

（2）用 CO(g) 还原 1 mol Fe_2O_3(s)，生成 CO_2(g) 和 Fe(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。

6. H_2 或 CO 可以催化还原 NO 以达到消除污染的目的。已知在一定温度下：

$N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$　　$\Delta H_1 = +180.5\ kJ \cdot mol^{-1}$　　①

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

$2H_2(g) + 2NO(g) = N_2(g) + 2H_2O(l)$　　ΔH_3　　③

（1）在该温度下反应①属于 _____（填“吸热”或“放热”）反应。

（2）在该温度下反应①消耗 28 g N_2(g) 时，ΔH = _____。

（3）在该温度下反应②生成 2 mol H_2O(l) 时，ΔH = _____。

（4）在该温度下反应③的 ΔH_3 = _____。

7. 在 298 K、100 kPa 时，已知：

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

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

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

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。

微信公众号：电子课本大全

第 2 节　化学能转化为电能——电池

联想 · 质疑

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，如锌银电池、锂电池、太阳能电池、核电池等。那么，电池究竟是一种什么样的装置？它们在工作时，装置中发生了什么变化？



图1–2–1　几种电池

一、原电池的工作原理

活动 · 探究

学生必做实验

探秘铜锌原电池

预测

你认为图 1–2–2 所示装置是否能够构成原电池，将化学能转化成电能？说明理由。

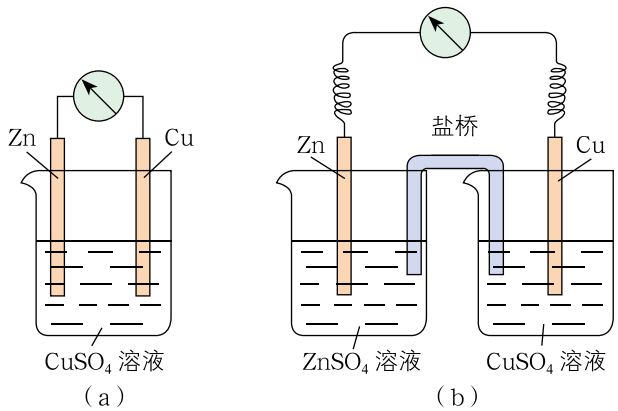


图1–2–2　铜锌原电池

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。

微信公众号：电子课本大全

实验用品

铜片，锌片，1 mol·L^{-1} $CuSO_4$ 溶液，1 mol·L^{-1} $ZnSO_4$ 溶液；

导线，盐桥，检流计。

实验方案实施

按图 1–2–2 组装装置，进行实验，观察并记录实验现象。

实验装置编号	实验现象

讨论

1. 请分析图 1–2–2 所示原电池的工作原理，写出电极反应。

2. 比较图 1–2–2 所示两个原电池的优缺点。

采用图 1–2–2 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。根据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，是因为锌发生了氧化反应，锌原子失去的电子通过导线流向铜片，Zn^{2+} 进入溶液。锌片既是电极材料，又参与了反应。

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}\ (氧化反应)$$

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。铜片起电极正极材料的作用。

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu\ (还原反应)$$

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 1–2–2（a）所示装置是一种常见的铜锌原电池，它实现了化学能向电能的转化。

图 1–2–2（b）所示装置是另一种形式的铜锌原电池。锌片插入 $ZnSO_4$ 溶液，铜片插入 $CuSO_4$ 溶液，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，反应的能量变化转化为电能。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）。

微信公众号：电子课本大全

经分析，该原电池电极上发生的反应与图 1–2–2（a）所示原电池的相同。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。

在原电池中，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作**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。

对于一个电池，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，这个总反应叫作电池反应。

追根寻源

原电池的电流是怎样产生的

以铜锌原电池为例：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：

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}$$

溶液中的 Zn^{2+} 也可以沉积到锌片的表面：

$$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$$

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，因而锌片带有负电荷。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：

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

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。

类似地，铜片和 $CuSO_4$ 溶液的界面也要达到溶解与沉积的平衡状态。

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。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，结果使电子能够持续流动，形成电流。

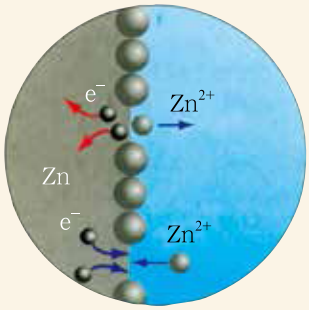
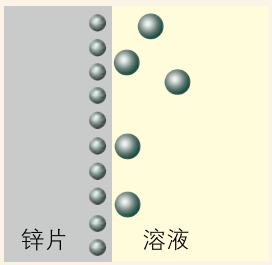


图1–2–3　Zn^{2+}在锌片表面的溶解和沉积过程同时进行



代表电子　代表 Zn^{2+}

图1–2–4　锌片与溶液之间电荷分布示意图

微信公众号：电子课本大全

二、化学电源

化学电源是能够实际应用的电池。一次电池、可充电电池和燃料电池等都属于化学电源。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。一次电池锌锰干电池和氢氧燃料电池、二次电池铅蓄电池是用途广泛的化学电源。

1. 锌锰干电池

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，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 1–2–5 所示，负极的电极反应为：

$$Zn - 2e^- = Zn^{2+}$$

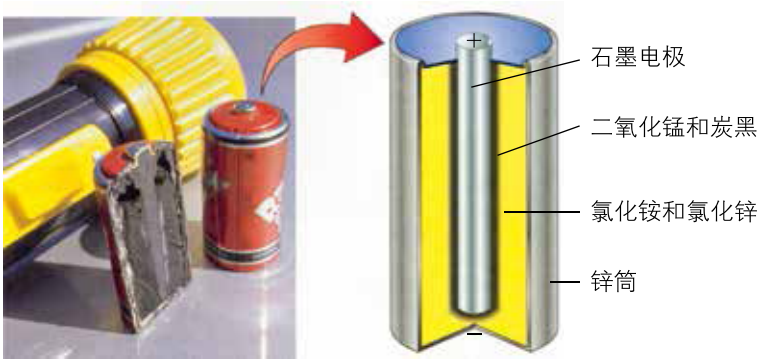


图1–2–5　酸性锌锰干电池及其结构示意图

关于在正极材料（石墨）上发生的电极反应至今仍然存在争议，一种观点认为：

$$2NH_4^+ + 2e^- = 2NH_3 + H_2$$

酸性锌锰干电池制作简单、价格低廉，曾经在干电池市场上占有很大份额。但是，它有一些致命的缺点，如新电池会发生自放电而导致存放时间缩短、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，因此在我国正逐渐取代酸性锌锰干电池。碱性锌锰干电池以氢氧化钾代替氯化铵做电解质，电池结构如图 1–2–6 所示，其电极反应可表示为：

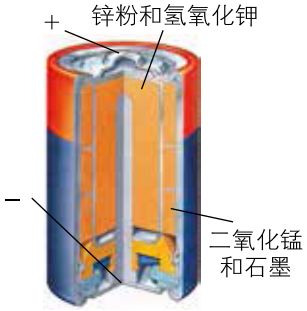


图1–2–6　碱性锌锰干电池结构示意图

微信公众号：电子课本大全

负极　$Zn + 2OH^- - 2e^- = ZnO + H_2O$

正极　$MnO_2 + H_2O + e^- = MnOOH + OH^-$

碱式氧化锰

电池反应为：

$$Zn + 2MnO_2 + H_2O = ZnO + 2MnOOH$$

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，用途很广，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，造价低，可多次充放电；其主要缺点是单位质量储存的电能少。

铅蓄电池的结构比较复杂（图 1–2–7）。它以平行排列的铅、铅锑合金或铅钙合金栅板为主架，栅格中交替填充着铅和二氧化铅，电解质溶液为 H_2SO_4 溶液。放电时发生的电极反应通常表示为：

负极　$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4$

正极　$PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4 + 2H_2O$

充、放电时的电池反应为：

$$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \underset{\text{充电}}{\overset{\text{放电}}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4 + 2H_2O$$

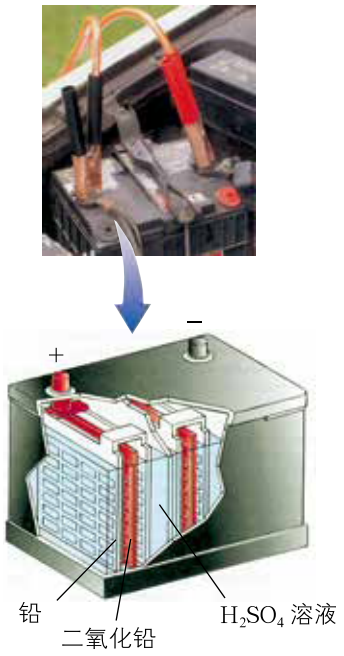


图1–2–7　铅蓄电池及其结构示意图

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，具有不同的用途。

3. 燃料电池

燃料电池不同于一般的电池，它的特点是电池的正、负极反应物分别是氧化剂气体和燃料气体。工作时，将两种气体分别不断地输入电池的两极，通过燃料气体（如氢气）在负极发生氧化反应，氧化剂气体（如氧气）在正极发生还原反应，实现一个相当于燃烧反应的电池反应，将化学能转化为电能。

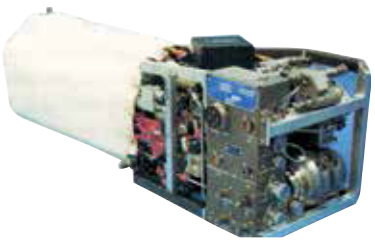


图1–2–8　航天器上的氢氧燃料电池

微信公众号：电子课本大全

活动 · 探究

学生必做实验

制作一个简单的燃料电池

实验目的

利用所给试剂和仪器设计装置并进行实验，通过该装置将下列反应产生的化学能转化为电能。

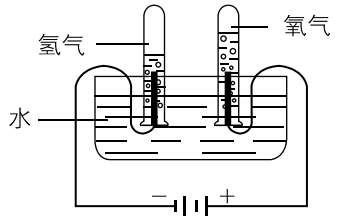
$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

实验用品

KOH 溶液，稀硫酸，K_2SO_4 溶液，石墨棒；

U 形管，橡胶塞，导线，电流表，电源。

你可以利用初中学习过的电解水装置（如图所示）获得氢气和氧气。



实验方案设计及实施

写出设计思路，绘制实验装置图，实施实验并记录实验现象。

在进行实验设计时，请思考：

1. 设计电池的基本思路是什么？

2. 氢氧燃料电池中，正、负极反应物是什么？如何获得这些反应物？

3. 哪些物质可以用作氢氧燃料电池的电极材料？哪些物质可以用作氢氧燃料电池的离子导体？

设计目标	设计思路及依据		实验装置	实验现象
	选择实验用品	选择实验用品的目的		
获得氢气和氧气				
制作氢氧燃料电池				

讨论

1. 尝试分析你设计的氢氧燃料电池的工作原理，写出电极反应。

2. 若选择不同的电解质溶液（离子导体），对于电池有哪些影响？

3. 你认为还可以从哪些方面来改进所设计的电池？

微信公众号：电子课本大全

燃料电池的燃料气体除了氢气外，还有甲烷、甲醇和乙醇等。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等。例如，当以 KOH 溶液作为电解质时，其电极反应为：

负极　$2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O$

正极　$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

电池反应为：

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

氢氧燃料电池的反应产物只有水，不产生污染，因而备受青睐。氢氧燃料电池应用在宇宙飞船上，产生的水还可以供航天员饮用。

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^+ 瞬间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：

$$H_2 + 2OH^- - 2e^- = 2H_2O$$

在酸性条件或中性条件下，则电极反应为：

$$H_2 - 2e^- = 2H^+$$

类似地，在氢氧燃料电池的正极，氧气中的氧元素被还原为 −2 价。通常情况下，−2 价的氧元素只能存在于水分子和 OH^- 中。因此，如果是酸性条件，电极反应为：

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$$

如果为中性或碱性条件，则电极反应为：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

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。

微信公众号：电子课本大全

精要概括

1. 电池中，在电极上分别进行的氧化反应和还原反应叫作电极反应，可用电极反应式来表示。电池的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。

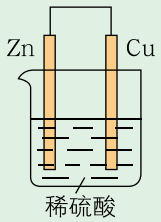
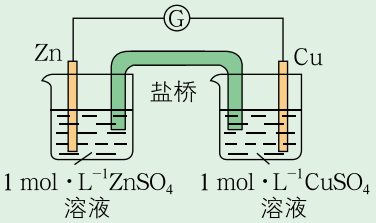
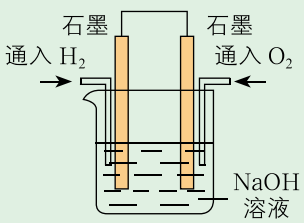
2. 一次电池只能放电不能充电，二次电池可以反复充电和放电。可充电电池放电时，将化学能转化为电能；充电时，电池内发生的是原电池反应的逆反应，将电能转化为化学能。

3. 锌锰干电池、铅蓄电池和燃料电池是重要的化学电源。

练习与活动

学习 · 理解

1. 写出下列原电池装置中各部分的作用并分析其电极反应和离子移动方向。

原电池装置	各部分作用	电极反应	离子移动方向
	Zn： Cu： 稀硫酸：	负极： 正极：	
	Zn： Cu： $ZnSO_4$ 溶液： $CuSO_4$ 溶液： 盐桥：	负极： 正极：	
	石墨： H_2： O_2： NaOH 溶液：	负极： 正极：	

应用 · 实践

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

微信公众号：电子课本大全

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

下列说法中，正确的是（　　）。

A. 锌是负极反应物，氧化银是正极反应物

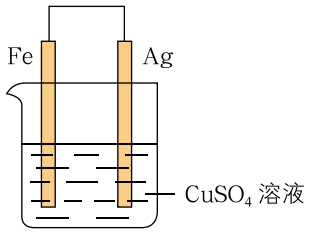
B. 锌发生还原反应，氧化银发生氧化反应

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. 如图所示装置中，一段时间后，银片质量会增加，请全面分析产生上述现象的原因：_____

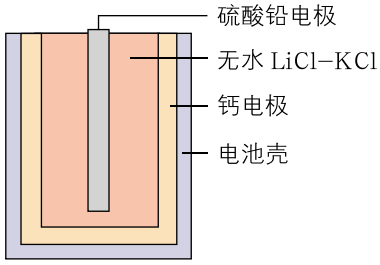
_____。



第3题图

4. 热激活电池（又称热电池）可用作火箭、导弹的工作电源。一种热激活电池的基本结构如图所示，其中作为电解质的无水 LiCl–KCl 混合物一旦受热熔融，电池瞬间即可输出电能。该电池总反应为：

$$PbSO_4 + 2LiCl + Ca = CaCl_2 + Li_2SO_4 + Pb$$



第4题图

下列说法中，正确的是（　　）。

A. 负极反应式：$Ca + 2Cl^- - 2e^- = CaCl_2$

B. 放电过程中，Li^+ 向钙电极移动

C. 正极反应物为 LiCl

D. 常温时，在正负极间接上检流计，指针不偏转

5. 利用 Fe^{3+} 与 I^- 发生的氧化还原反应设计一个能产生电流的装置，画出简单的装置示意图，标明使用的用品。

供选择的实验用品：NaCl 溶液、$FeCl_3$ 溶液、$Fe_2(SO_4)_3$ 溶液、$FeCl_2$ 溶液、KI 溶液、铜片、锌片、铁片、碳棒、滤纸、导线。

装置示意图

6. 请通过上网搜索、查阅文献等方式，了解目前市场上有哪些新型电池，指出它们的设计各有什么新意、各具有什么优点，以及还存在什么问题。

微信公众号：电子课本大全

第 3 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：

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

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，人们是如何利用电能使氯化钠分解，从而制得金属钠的？



图1–3–1　金属钠在氯气中燃烧

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 1–3–2 为该法的装置示意图。容器中盛有熔融氯化钠，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。

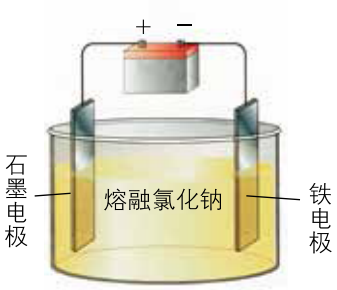


图1–3–2　电解熔融氯化钠装置示意图

讨论

1. 接通电源后，熔融氯化钠中的 Na^+ 和 Cl^- 各向哪个方向移动？

2. 移到两个电极表面的 Na^+ 和 Cl^- 将分别发生什么变化？

微信公众号：电子课本大全



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：

$$2Na^+ + 2e^- = 2Na$$

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：

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2 \uparrow$$

将分别在两个电极上发生的反应组合起来，就得到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作**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作电解池。图 1–3–2 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。

按照电化学的规定，发生氧化反应的电极叫作**阳极**（anode），发生还原反应的电极叫作**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，也可以在电解质溶液中进行，如电解食盐水。

交流 · 研讨

对比原电池和电解池，请分析：

1. 原电池和电解池在工作原理上有何异同？
2. 原电池和电解池在装置构成上有何异同？

微信公众号：电子课本大全

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 1–3–3 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1–3–3 实验室电解饱和食盐水装置图

在饱和食盐水中，阳离子 Na^+ 和水电离出的 H^+ 移向连接电源负极的阴极，H^+ 在阴极上发生还原反应：

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

阴离子 Cl^- 和水电离出的 OH^- 移向连接电源正极的阳极，Cl^- 在阳极上发生氧化反应：

$$2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$$

知识支持

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。

微信公众号：电子课本大全

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作“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（铂、金等惰性金属除外）时，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，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，这样就可以从阴极溶液得到烧碱。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，而阴离子则不能通过。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1–3–4　工业电解食盐水的设备

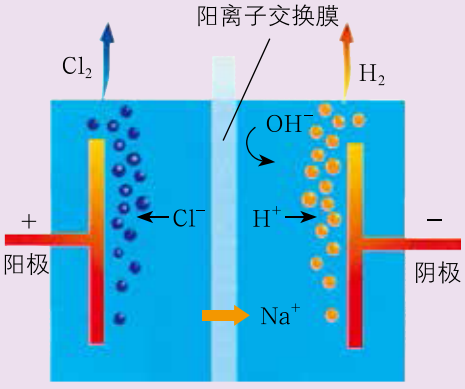


图1–3–5　离子膜法电解食盐水的原理示意图

微信公众号：电子课本大全

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中提炼铜。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，工业上常通过电解法除去这些杂质制得精铜。

在电解法精炼铜的一种装置（图 1–3–6）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。阳极发生的主要是铜电极材料氧化为 Cu^{2+} 的反应，电极反应为：

$$Cu（粗铜）- 2e^- = Cu^{2+}$$

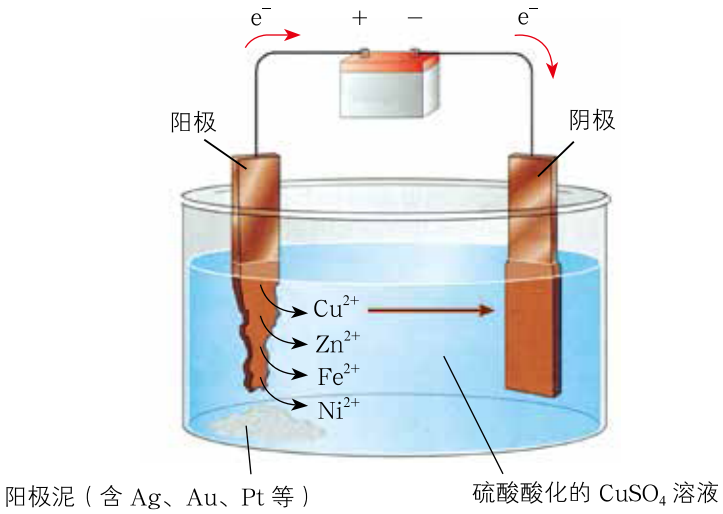


图1–3–6 铜的电解精炼示意图

粗铜中的锌、铁和镍等比铜活泼的金属也发生氧化反应，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+}、Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子优先得到电子被还原，从而在阴极上析出，Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子则留在了溶液中。阴极上发生的电极反应为：

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu（精铜）$$

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，结果使粗铜变成精铜（工业上常称为电解铜）。精铜纯度可达到 99.95% ~ 99.98%，完全能满足作为导线的要求。电解过程形成的阳极泥中银、金、铂等贵金属的含量较高，具有提取价值。

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作电镀。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，通常条件下，在铁制品表面镀上锌、锡、铬、镍等金属，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，可以确保插销处于良好的接触状态、具有优良的导电性能。

微信公众号：电子课本大全

活动 · 探究

学生必做实验

铁钉镀铜

实验目的

设计一个电镀装置并实施实验，给铁钉镀铜。

实验用品

铁钉，铜片，石墨棒，$CuSO_4$ 溶液；

烧杯，导线，电源。

实验方案设计及实施

请按下列表格要求设计实验方案，进行实验，观察并记录实验现象。

设计思路及依据		实验装置	实验现象
确定阴极	阴极材料：		
	阴极反应物：		
确定阳极	阳极材料：		
	阳极反应物：		
构成闭合回路	离子导体：		
	电子导体：		

方法导引

设计电镀装置的基本思路

电镀装置包括阴、阳极材料，阴、阳极反应物，离子导体和电子导体。但是，与电解相比，电镀有独特的目的，如何利用电解装置实现电镀呢？通常在设计电镀装置时，需要重点考虑以下三方面问题：

1. 是否需要保留待镀金属（镀件）？
2. 如何使镀层金属或合金沉积在镀件表面？
3. 是否需要补充消耗的镀层物质？

讨论

1. 尝试分析你设计的实验装置的工作原理。
2. 为了让镀层能够很好地附着在镀件上，可以采取哪些措施？

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，两极上发生的电极反应分别为：

微信公众号：电子课本大全

阳极　$Cu - 2e^- = Cu^{2+}$

阴极　$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$（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，利用其氧化溶解提供镀层金属，也可以用惰性电极材料做阳极，由电镀液提供镀层金属；电镀液通常采用含有镀层金属离子的盐溶液。镀层能否很好地附着在镀件上，与镀层表面的洁净和平整程度有很大的关系。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。

电解工业上还常利用电解法获得钾、钠、镁、氟等元素的单质。除了实现物质转化之外，还可以利用电解将电能转化为化学能，从而实现能量的储存。二次电池的充电过程实际上就是通过电解来实现的。以铅蓄电池为例，两极板上的 $PbSO_4$ 在电流作用下重新转化为 Pb 和 PbO_2，将化学能存储其中。充电宝、电动汽车的电池等都是利用电解来实现小规模储能的，利用电解原理的大规模储能技术则在电力工业中具有非常重要的应用。

拓展视野

电化学储能技术

在电力工业中，发电、输电、配电、用电必须同时完成，但居民用电量存在着高峰与低谷时段，并呈现出明显的季节性。如果能够将发电厂的电能存储起来，需要时再释放，可以明显地降低成本。

目前，液流电池是电化学储能领域的一个研究热点，其优点是储能容量大、使用寿命长。以全钒液流电池为例，酸性溶液中钒通常以 V^{2+}、V^{3+}、VO^{2+}、VO_2^+ 等形式存在。一种简单的钒液流电池如图 1–3–7 所示，其电解液存储在储液罐中，使用时分别泵入阴极室和阳极室中进行反应。充电时，VO^{2+} 在阳极被氧化为 VO_2^+，V^{3+} 在阴极被还原为 V^{2+}；具有较高能量的产物泵回储液罐，将能量储存起来。放电时，发生相反的过程，储液罐中的离子泵回，在正极室和负极室分别得到或失去电子，释放电能。由于储液罐和反应场所是分离的，液流电池能够突破传统电池的体积限制，这样就可以将储液罐做得很大，以增大储能容量。以液流电池为代表的电化学储能技术可为可再生能源发电提供有力的支持，缓冲昼夜、季节的用电变化对电网的影响。

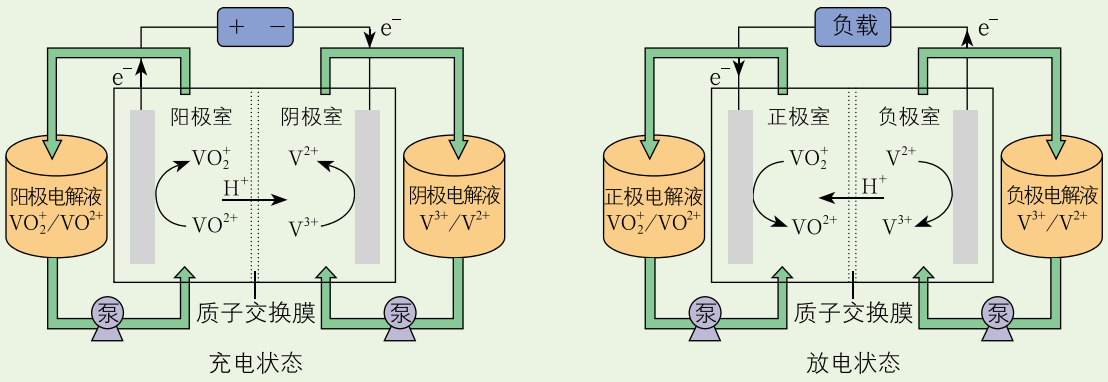


图1–3–7　钒液流电池的基本模型

微信公众号：电子课本大全

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作电解。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。电解时，电能转化为化学能。

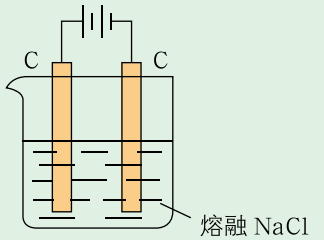
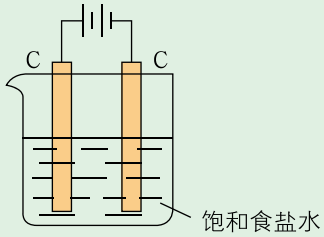
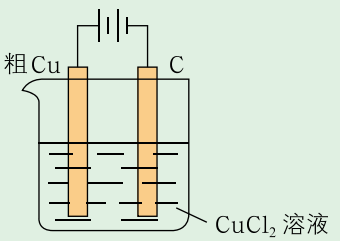
2. 电解池中，发生氧化反应的电极叫作阳极，发生还原反应的电极叫作阴极。

3. 电解食盐水可制备烧碱、氢气和氯气。铜的电解精炼、电镀是电解原理的重要应用。

练习与活动

学习·理解

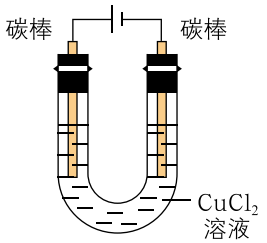
1. 写出下列电解池装置中各部分的作用并分析其工作原理和电极反应。

电解池装置	各部分作用	工作原理	电极反应
	C： 熔融 NaCl：		阴极： 阳极： 总反应：
	C： 饱和食盐水：		阴极： 阳极： 总反应：
	粗 Cu： C： $CuCl_2$ 溶液：		阴极： 阳极： 总反应：

微信公众号：电子课本大全

应用 · 实践

2. 下列关于电解 $CuCl_2$ 溶液（如图所示）的说法中，正确的是（　　）。



第2题图

A. 阴极的电极反应：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

B. 阳极有黄绿色气体产生

C. 电解过程中，Cl^- 向阴极移动

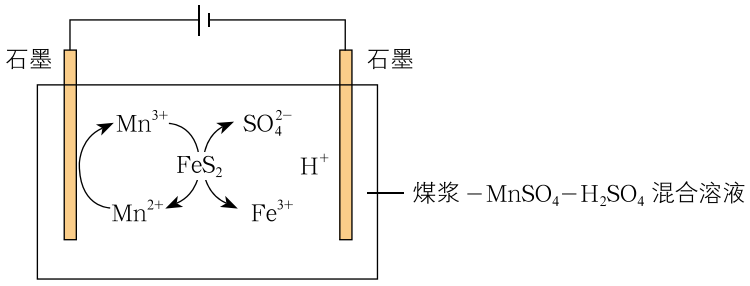
D. 总反应为：$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$

3. 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。接通直流电源几分钟后，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，并写出电极反应式。

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

5. 为了减少对环境的污染，煤直接燃烧前要进行脱硫处理。应用电解法对煤进行脱硫处理具有脱硫效率高、经济效益高等优点。电解脱硫的基本原理是利用电极反应将 Mn^{2+} 转化成 Mn^{3+}，Mn^{3+} 再将煤中的含硫物质（主要是 FeS_2）氧化为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-}（如下图所示）：

$$FeS_2 + 15Mn^{3+} + 8H_2O = Fe^{3+} + 15Mn^{2+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+$$



第5题图

（1）阳极的电极反应是 _____。

（2）电解刚刚开始时，观察到阴极石墨棒上有无色气体产生，请用化学用语解释产生该现象的原因：_____。

（3）电解过程中，混合溶液中 H^+ 的物质的量浓度将 _____（填“变大”“变小”或“不变”），理由是 _____。

微信公众号：电子课本大全

第 4 节　金属的腐蚀与防护

联想 · 质疑

金属腐蚀是世界各国共同面临的问题。据统计，每年因金属腐蚀造成的经济损失远远超过因自然灾害和各类事故造成的经济损失的总和。那么，造成金属腐蚀的原因是什么？有哪些防止金属腐蚀的措施？任何事物都有两面性，你能说出一些利用了金属腐蚀化学原理的应用吗？



图1–4–1　生活中常见的金属腐蚀现象

金属表面因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。电化学腐蚀过程中有原电池形成，发生电极反应，产生微电流。

一、金属电化学腐蚀的原理

交流 · 研讨

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？

图 1–4–2 为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解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，铁原子又比铜原子容易失去电子，因此铁发生氧化反应，成为负极反应物，电极反应为：

$$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$$

微信公众号：电子课本大全

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

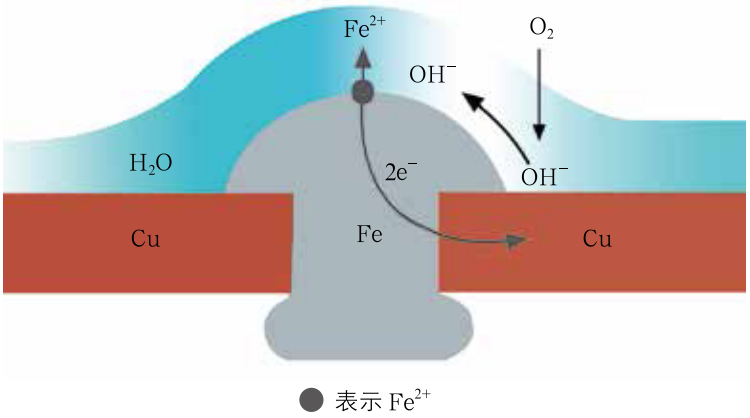


图1–4–2　铜板上铁铆钉处的电化学腐蚀示意图

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：

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

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（主要成分为 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$）。这种腐蚀过程中，环境消耗的物质主要是氧气，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：

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

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。

上述例子是由于形成原电池而发生了腐蚀，这种腐蚀就是电化学腐蚀。

？

有人还将还原的电极反应写为：

$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$

这两种写法反映了反应条件有什么区别？

微信公众号：电子课本大全

金属发生电化学腐蚀的根本原因是被腐蚀的金属（如上例中的铁）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（如上例中的铜）只是作为惰性电极材料，不参与反应。在吸氧腐蚀中，空气中的氧气是正极反应物，潮湿空气或电解质溶液充当电解质。通常使用的金属中往往含有杂质，如钢铁中常含有杂质碳等，这些杂质也可以充当正极材料，不参与反应。当这样的金属与潮湿空气或电解质溶液接触时，也会在表面的杂质附近形成许多微小的原电池而被腐蚀。所以，在现实生活中，电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象更常见。

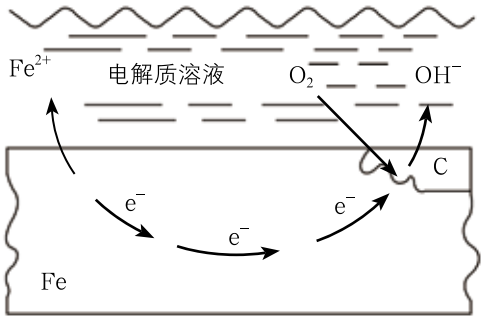


图1–4–3　钢铁吸氧腐蚀原理示意图

二、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在被保护金属表面的耐腐蚀性较强的金属或合金。

交流 · 研讨

1. 不同金属镀层对金属的保护作用一样吗？如果在铁制品表面分别镀上锌保护层和锡保护层，请根据铁、锌、锡三种金属的原子失电子能力分析：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？

2. 除了外加保护层的方法以外，根据电化学腐蚀的原理，你还能想到其他防止金属腐蚀的方法吗？请将你想到的防护方法用图表示出来，并说明其原理。

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。

微信公众号：电子课本大全

根据电化学腐蚀的原理，要防止某种金属发生电化学腐蚀，关键在于阻止其成为原电池的负极，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被腐蚀。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），所以叫作牺牲阳极保护法。人们在航海船只的船底四周镶嵌锌块，就是利用了牺牲阳极保护法来保护船体。

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作阴极电保护法，也叫作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。

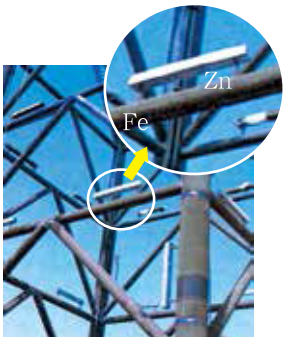
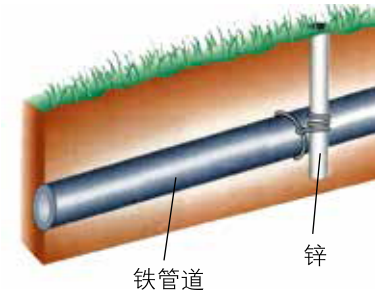


图1–4–4　用牺牲阳极保护法保护铁塔和铁管道



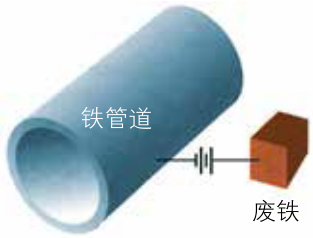


图1–4–5　阴极电保护法示意图

我们知道，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。具体做法是将被保护金属与外加电源的正极相连，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金属材料，将是解决问题的重要途径之一。

三、电化学腐蚀原理的应用

金属腐蚀造成的损失非常严重，但是金属腐蚀的原理能否得以应用呢？以铁的腐蚀为例，铁腐蚀消耗空气中的氧气，利用这一反应原理可以快速测定出空气中氧气的含量；铁腐蚀的反应消耗氧气和水，以铁粉为主要成分制成双吸剂放入食品包装袋，可以延长食物的保质期；铁腐蚀的过程放热，利用这一特点可以制成一次性保暖贴供人使用。

微信公众号：电子课本大全

交流 · 研讨

图 1–4–6 是某品牌保暖贴的使用说明。请仔细研读说明书，尝试思考并回答下列问题：

1. 保暖贴在发热过程中，其主要成分分别起什么作用？

2. 为什么保暖贴能持久而又稳定地提供热量？

3. 保暖贴使用的是双层包装。外层由不透气的明胶层制成，内层由微孔透气膜制成。为什么要这样设计？

4. 为什么保暖贴使用后变得较硬？

品　　名： 一次性保暖贴
主要成分： 铁粉、水、食盐、活性炭、蛭石、吸水性树脂
产品性能： 平均温度 55 ℃，最高温度 63 ℃，发热时间 12 小时以上
使用说明： 使用时将外包装袋撕开，取出内袋，将保护衬纸揭下，贴在需要取暖或热敷部位的内衣外侧。使用完后，从衣服上撕下即可【严禁直接接触皮肤】

图1–4–6　保暖贴使用说明

铁与氧气的反应是一个放热反应，但在自然条件下反应速率很慢。当这个反应以原电池的形式发生时则速率变得很快，因而可以利用反应所释放的热量。在保暖贴的内袋中，当空气中的氧气透过微孔透气膜进入后，活性炭成为正极材料，食盐溶于水成为离子导体，氧气与铁粉通过无数个微型原电池发生反应且速率很快，反应放出的热量很快就将发热袋加热至所需温度。为了使温度能够保持一段时间，产品使用了矿物材料蛭石来保温。放热的时间和温度可以通过透气膜的透氧速率进行控制。使用后，保暖贴内袋中的物质变为深褐色固体，其主要成分为炭粉、氯化钠固体、三氧化二铁固体以及含镁、铝的盐。

利用微电解技术处理工业废水是电化学腐蚀原理应用的另一个例子。该技术利用铁屑中的铁和碳组分分别作为微电池的负极材料和正极材料，铁屑中的铁和废水中的 H^+ 或 O_2 分别为负极反应物和正极反应物，废水为电解质溶液，形成微电池。发生的电极反应如下：

负极　$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

正极　$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$（酸性条件）

　　$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$（碱性或中性条件）

新生成的电极反应产物具有很高的反应活性，能与废水中的某些污染物发生氧化还原反应，从而达到去除污染物的目的。

此外，电化学腐蚀原理在航空航天、精密仪器和生物医学等领域也具有广阔的应用前景。

微信公众号：电子课本大全

精要概括

1. 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。电化学腐蚀过程中有原电池形成，发生电极反应。电化学腐蚀的结果是负极金属被氧化而损耗。

2. 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。

3. 可以利用电化学腐蚀的原理来制作便携式发热装置（如一次性保暖贴），处理工业废水等。

练习与活动

学习·理解

1. 下列说法中，错误的是（　　）。

A. 铜锡合金在湿润环境中比在干燥环境中更易生锈

B. 生铁（铁碳合金）制作的铁锅不易生锈

C. 钢柱在水下比在空气与水的交界处更易生锈

D. 生铁比纯铁更易发生腐蚀

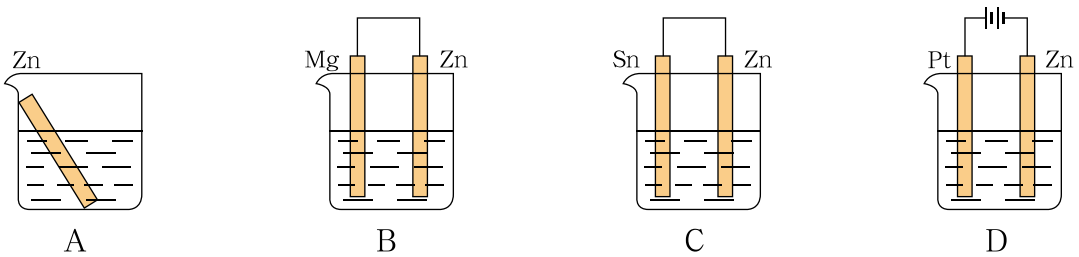
2. 把铁钉和碳棒用导线连接起来后浸入食盐溶液中，可能出现的现象是（　　）。

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

应用·实践

3. 四块相同的锌片分别放置在下列四个装置中，烧杯中均盛有 0.1 mol·L^{-1} NaCl 溶液，则锌片腐蚀最快的是（　　）。



A　　B　　C　　D

微信公众号：电子课本大全

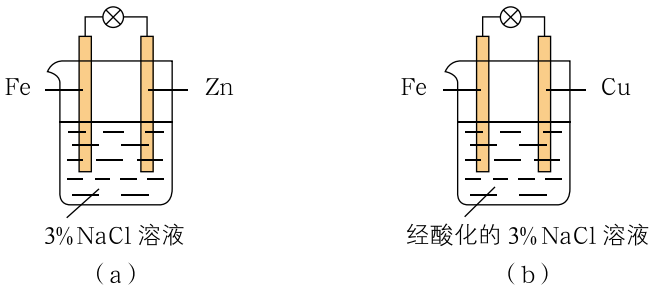
4. 结合图示判断，下列叙述中，正确的是（　　）。

A.（a）和（b）中正极均被保护

B.（a）和（b）中负极反应均是 $Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

C.（a）和（b）中正极反应均是 $O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

D.（a）和（b）中 Na^+ 均向铁电极方向移动



第4题图

5. 马口铁和白铁都是钢板表面有镀层的材料，前者表面镀锡，后者表面镀锌。试分析二者在以下两种情况下的抗腐蚀能力。

（1）表面镀层完好无损。

（2）表面镀层略有损伤。

6. 请通过上网搜索、查阅文献等方式，举例说明生产中应用的金属腐蚀防护措施。

微信公众号：电子课本大全

微项目

探究载人航天器的化学电池与氧气再生方法

——感受化学反应中能量与物质的转化利用

项目学习目标

- 通过探究载人航天器的化学电池与氧气再生方法，尝试利用电池原理及焓变、盖斯定律等知识，分析、评价真实环境下化学反应中的能量转化与物质转化，并形成电源选择和氧气再生的基本思路。
- 通过分析载人航天器上的电源，了解真实化学电池的原理与装置，并形成分析化学电池的一般思路。
- 通过本项目的学习，感受化学知识在解决实际问题中的应用价值。

载人航天工程对科学研究及太空资源开发具有重要意义，其水平是衡量一个国家综合国力的重要指标。

航天器按飞行时间分为短寿命航天器（少于 30 天）和长寿命航天器。例如，美国的“阿波罗”飞船就属于短寿命航天器，而国际空间站与我国的“天宫一号”则属于长寿命航天器。

在航天器中，电源是极其重要的组成部分，它好比人的“心脏”，一刻也不能停歇。

在太空环境中，载人航天器是航天员赖以生存的空间，必须给航天员提供基本的生存条件，涉及氧气再生、二氧化碳清除、水处理以及食物供给等。

在本项目中，你将尝试分析、优化载人航天器的化学电池，还将尝试设计利用舱内废物再生氧气的方法，并通过学习已有载人航天器的电源与氧气再生方法，形成分析解决这类问题的基本思路。

项目活动 1　探知载人航天器的化学电池

载人航天器中的化学电池必须安全、可靠，并且需要单位质量输出的电能较高。其中，短寿命航天器一般使用化学电池供电，长寿命航天器则通常用太阳能电池阵－蓄电池组系统供电。

航天器中常使用的化学电池有镍镉电池、镍氢电池、氢氧燃料电池等。与其他化学电池相比，氢氧燃料电池具有单位质量输出电能较高、运输成本低、反应生成的水可作为航天员的饮用水、氧气可以作为备用氧源供给航天员呼吸等优点，因此特别适合做短寿命载人航天器的电源。氢氧燃料电池配合电解水装置可实现充放电循环，有望应用于长寿命航天器，该技术目前正在研究之中。

微信公众号：电子课本大全

小组交流讨论：

“阿波罗”11号登月飞船的主电源是以KOH溶液作为离子导体的碱性氢氧燃料电池。

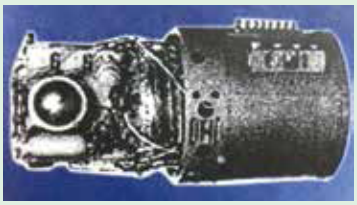


图1–5–1　“阿波罗”11号登月飞船所使用的氢氧燃料电池

1. 请尝试画出“阿波罗”11号登月飞船中所使用氢氧燃料电池的内部构造示意图，指出各部分的作用并分析其工作原理。

2. 为了保持电池的工作效率、有效利用电极反应产物，该电池还需要解决哪些问题？

3. 如果你是电池的设计人员，你会提出哪些思路或方案来解决以上问题？

以碱性电解质溶液为离子导体的氢氧燃料电池在使用过程中会遇到一些问题，包括以下两个重要问题：一是电极反应生成的水会稀释电解质溶液，致使电池无法正常工作；二是碱性电解质溶液会与微量杂质二氧化碳反应，因而对反应物氢气、氧气的纯度要求极高。

要解决以上问题，在设计电池时，可以附设电解质溶液循环系统，既为浓缩电解质溶液或补充电解质，也为方便更换被污染的电解质溶液；也可以更换离子导体，如使用酸性电解质溶液作为离子导体，避免电解质与二氧化碳反应；或采用固体材料离子导体，避免电解质被生成的水稀释，同时将生成的水冷凝回收再利用；等等。

阅读

人们设计过不同的装置来解决碱性氢氧燃料电池存在的电解质稀释和电解质变质问题。

阿波罗登月飞船上使用的是培根（Bacon）型碱性燃料电池，其装置结构如图1–5–2所示。该电池用KOH溶液做离子导体，气体通过镍电极上的小孔与电解质溶液接触。由于电池工作温度较高，生成的水主要以气体状态存在，水蒸气可以通过反应物气体带出并在出口冷凝。电解质循环泵使燃料电池的电解质溶液不断浓缩、循环；如果电解质已变质，可以很方便地更换新溶液。

较新一代的质子交换膜氢氧燃料电池，使用质子交换膜作为离子导体，其结构如图1–5–3所示。其中，加湿的质子交换膜内部含有能电离出H^+的基团，该膜允许H^+通过而不允许OH^-通过；流场板具有导电性，板上带有沟槽，用以引导氢气和氧气流动，并将生成的水排出。

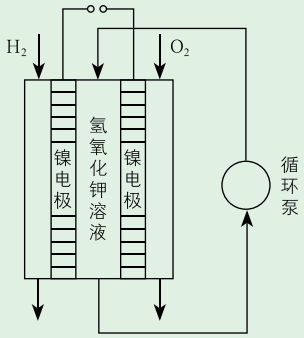


图1–5–2　培根型碱性燃料电池部分结构示意图

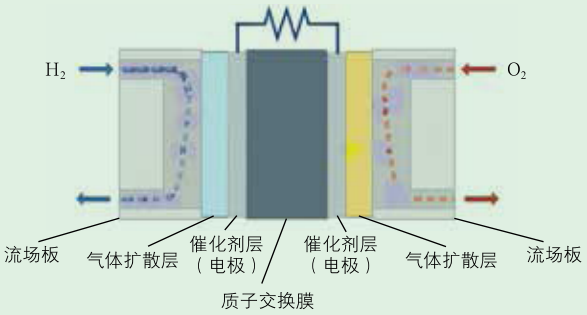


图1–5–3　质子交换膜电池结构示意图

微信公众号：电子课本大全

探究

1. 请对比分析培根型碱性氢氧燃料电池和质子交换膜氢氧燃料电池解决电解质稀释和变质问题的具体方案的异同。若在上述两个电池中加装冷凝水接收装置，你认为应该加装在什么位置？

2. 请概括以上两种氢氧燃料电池解决电解质稀释和变质问题的思路，并与你的设计进行对比。

3. 你还能提出其他哪些解决方案？

通过分析可知，培根型碱性氢氧燃料电池主要通过外加循环设备解决电解质溶液稀释和变质问题，质子交换膜氢氧燃料电池则通过改变离子导体使问题从根本上得以解决。此外，由于碱性环境中水在负极生成，而酸性环境中水在正极生成，因此培根型碱性氢氧燃料电池应在负极一侧的气体出口设置冷凝装置，而质子交换膜氢氧燃料电池生成的水则从正极一侧的流场板排出。

追根寻源

“神舟”飞船中的化学电池

“神舟”飞船是中国自行研制的，具有自主知识产权的，达到或优于国际第三代载人飞船技术的飞船。神舟号飞船由返回舱、轨道舱、推进舱和附加段构成。由于任务不同，轨道舱和推进舱使用的电源系统为太阳能电池阵－镍镉蓄电池组系统，返回舱使用的是银锌蓄电池组。镍镉电池通过放电和充电过程，满足飞船在光照区和阴影区交替飞行时对能量供给和能量储存的需求。

当飞船进入光照区时，太阳能电池为用电设备供电，同时为镍镉电池充电，电极反应为：

负极　$Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-$

正极　$2Ni(OH)_2 + 2OH^- - 2e^- = 2NiOOH + 2H_2O$

NiOOH 常称氢氧化氧镍或碱式氧化镍，其中 Ni 为 +3 价。

当飞船进入阴影区时，由镍镉电池提供电能，电极反应为：

负极　$Cd + 2OH^- - 2e^- = Cd(OH)_2$

正极　$2NiOOH + 2H_2O + 2e^- = 2Ni(OH)_2 + 2OH^-$

“神舟”十一号飞船所使用的砷化镓太阳电池是我国自主研发、自主生产的产品，全部拥有自主知识产权。



图1–5–4　“神舟”五号飞船

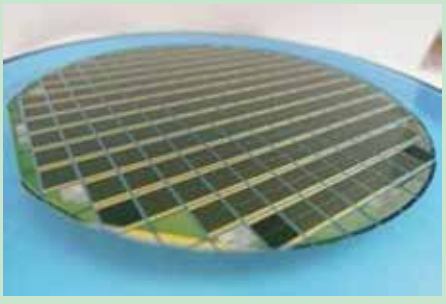


图1–5–5　砷化镓太阳电池

微信公众号：电子课本大全

项目活动 2　认识载人航天器的氧气再生方法

航天员每人每天大约消耗 0.84 kg 氧气。因载人航天器携带的物品有限，利用高压存储氧气、电解携带的水制备氧气等常规方法来获得氧气都难以满足长时间飞行对持续供氧的要求。

小组交流讨论：

1. 如何在载人航天器长时间飞行时，为航天员持续提供氧气？

2. 请你设计从人体代谢的废物（如水、二氧化碳）中获取氧气的方法，并对所设计的方法进行评价。

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(g) \qquad \Delta H = -241.8\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = 2H_2O(g) + CO_2(g) \qquad \Delta H = -802.3\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$Na(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = \frac{1}{2}Na_2O_2(s) \qquad \Delta H = -510.9\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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

载人航天器中的物质和能量资源都十分宝贵。在设计氧气的获取方法时，要尽可能将人体代谢废物中的氧元素转化为氧气，从而保证氧元素的持续循环。物质转化时一定会伴随能量变化，通过焓变计算可以预测是否需要提供能量来维持化学反应的进行，或者是否可以利用化学反应释放的能量，从而合理利用航天器中有限的能量。

阅读

萨巴蒂尔（Sabatier）反应可以将二氧化碳转化为甲烷和水，配合电解水装置可以实现氧气的再生，其大体流程如图 1-5-6 所示。该方法还同时解决了 CO_2 的清除问题，因此成为一种非常重要的载人航天器中氧气再生方法。

萨巴蒂尔反应为：

$$CO_2 + 4H_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{300 \sim 400\ ℃} CH_4 + 2H_2O$$

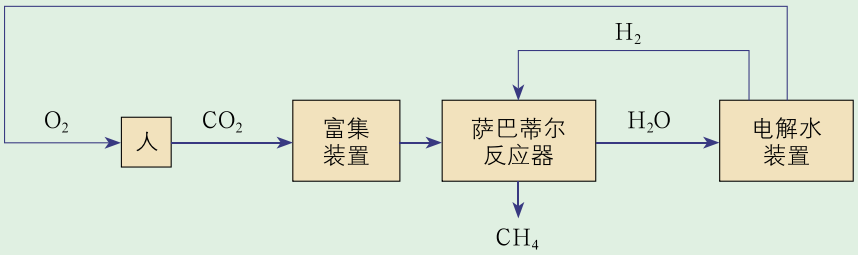


图1-5-6　利用萨巴蒂尔反应的氧气再生方法

萨巴蒂尔反应在 300 ~ 400 ℃ 转化率较高，显然控制反应器内的温度非常重要。要设计控制反应器内温度的方法，需要知道该反应的热效应。在该条件下，副反应比较多，测定萨巴蒂尔反应的热效应困难较大，我们可以通过理论计算来获得该反应的热效应。

微信公众号：电子课本大全

探究

1. 请计算萨巴蒂尔反应的焓变，并考虑如何控制反应器内的温度。

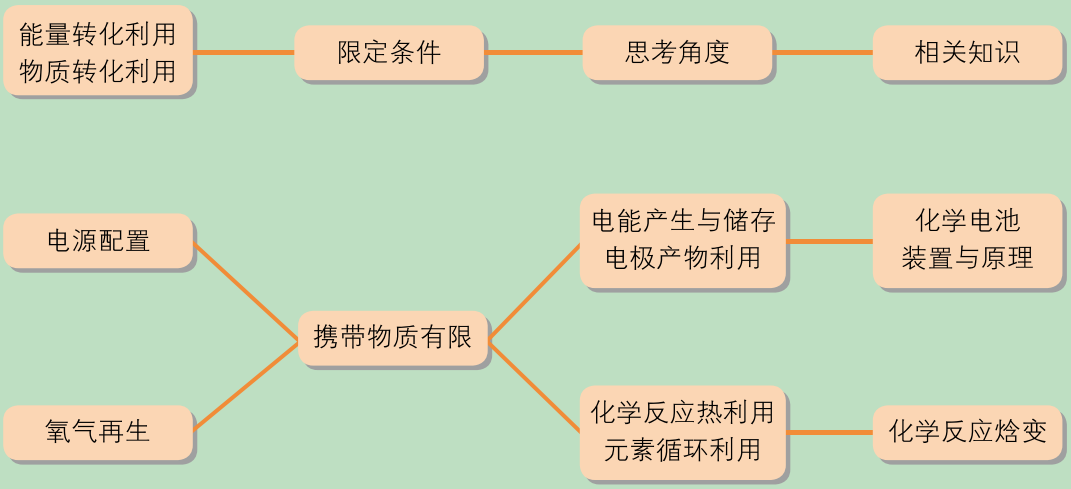
2. 请分析萨巴蒂尔反应有什么缺点。

通过理论计算可知，萨巴蒂尔反应是放热反应（$\Delta H < 0$）。为保证转化率、控制反应器内温度，一般将进入反应器的气体提前加热至反应温度。同时，反应器配有冷却装置，以便及时将过多的反应热传走。冷却装置传走的热量，以及从反应器出来的气体带走的热量还可以继续利用。

萨巴蒂尔反应有一个明显的缺陷，即有 50% 的氢元素存在于甲烷中没有利用。为了在利用氧元素的同时充分利用氢元素，人们也在研究其他反应。

项目成果展示 ▶▶

1. 归纳、提炼载人航天器电源配置与氧气再生的一般思路，示例如下：



2. 归纳本项目涉及哪些能量转化与物质转化的方式。

3. 载人航天器中的物质和能量资源都十分宝贵，请概述这一限制条件对于能量转化与物质转化方式的选择产生的影响。

4. 实用化学电池装置非常复杂，请总结对化学电池的原理和装置的分析思路。

5. 结合本项目，谈一谈计算化学反应的焓变有什么实际价值。

微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习可以促进“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养的发展。请通过下表检查本章的学习情况。

核心素养	核心素养发展重点	学业要求
变化观念与平衡思想	丰富对能量转化形式的认识，认识到电能能够转化成化学能，并能利用该能量转化实现能量的储存和再利用、实现物质转化。能在宏观、微观层面分析化学能与电能相互转化的原理，并定量认识化学反应的热效应。	1. 能辨识化学反应中的能量转化形式，能解释化学变化中能量变化的本质。 2. 能进行反应焓变的简单计算，能用热化学方程式表示反应中的能量变化，能运用反应焓变合理选择和利用化学反应。 3. 能分析、解释原电池和电解池的工作原理，能设计简单的原电池和电解池。 4. 能列举常见的化学电源，并能利用相关信息分析化学电源的工作原理。能利用电化学原理解释金属腐蚀现象，选择并设计防腐措施。 5. 能举例说明化学在解决能源危机中的重要作用，并分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响。能综合考虑化学变化中的物质变化和能量变化来分析、解决实际问题，如煤炭的综合利用、新型电池的开发等。
证据推理与模型认知	建构对化学能与电能相互转化的装置和原理的认知模型，并能基于该认知模型分析陌生化学电池、电解池的工作原理，设计电池或电解池实现能量转化或物质转化。	
科学态度与社会责任	能分析、评价生产和生活实际中的能量转化现象，并能从能源利用率、环境保护等角度综合考虑，提出利用化学变化实现能量储存和释放的有实用价值的建议。	

学习·理解

1. 请运用图示概括你对“化学反应过程中的能量转化与利用”的认识。
2. 请分别以氢氧燃料电池和电解水装置为例，分析原电池与电解池的区别与联系。
3. 某宇宙飞船使用的是氢氧燃料电池，其电极反应为：

$$2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O$$
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

微信公众号：电子课本大全

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_____。

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。

应用·实践

5. 如果一个静止的化学反应体系从环境吸收了 60 J 的热量，而体系的内能却增加了 240 J，那么体系从环境得到了多少功？如果该反应体系体积发生膨胀，膨胀过程中对环境做了 8 kJ 的功，同时吸收了 30 kJ 的热量，求体系的内能变化值。

6. 0.3 mol B_2H_6（气态高能燃料）在氧气中燃烧，生成固态 B_2O_3 和液态 H_2O，放出 649.5 kJ 的热量，请写出该反应的热化学方程式。

7. 已知下列反应在 298 K 时的反应焓变：

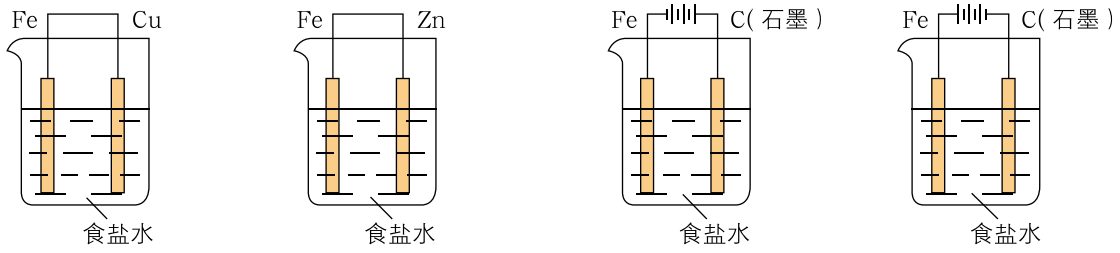
$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$　　$\Delta H_1 = -176.0\ kJ \cdot mol^{-1}$

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

$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$　　$\Delta H_3 = -184.6\ kJ \cdot mol^{-1}$

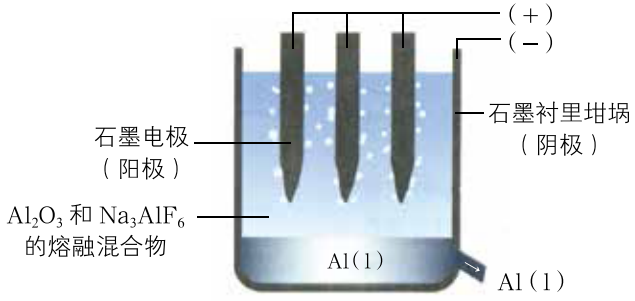
计算反应 $N_2(g) + 4H_2(g) + Cl_2(g) = 2NH_4Cl(s)$ 在 298 K 时的焓变。

8. 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（　　）。



A　　B　　C　　D

9. 工业上采用电解的方法来制备活泼金属铝。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9题图

主要的电极反应为：

阴极　　$4Al^{3+} + 12e^- = 4Al$

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

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

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，需要不断补充石墨电极，则：

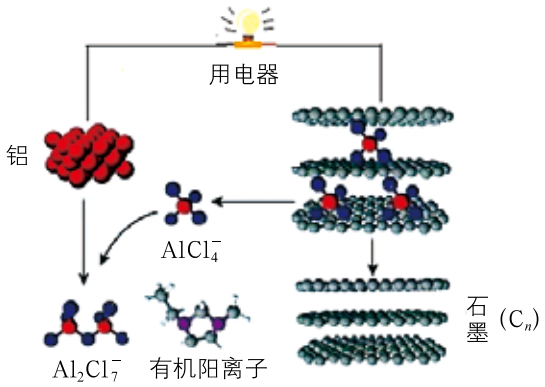
微信公众号：电子课本大全

（1）生产 1 t 金属铝，转移电子的物质的量是多少？

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

迁移 · 创新

10. 研究人员研制出一种可在一分钟内完成充放电的超常性能铝离子电池。该电池分别以铝和石墨为电极，用 $AlCl_4^-$ 和有机阳离子构成电解质溶液，其放电工作原理如图所示。下列说法中，不正确的是（　　）。



第10题图

A. 放电时，铝为负极，石墨为正极

B. 放电时，有机阳离子向铝电极方向移动

C. 放电时的负极反应为：$Al + 7AlCl_4^- - 3e^- = 4Al_2Cl_7^-$

D. 充电时的阳极反应为：$C_n + AlCl_4^- - e^- = C_nAlCl_4$

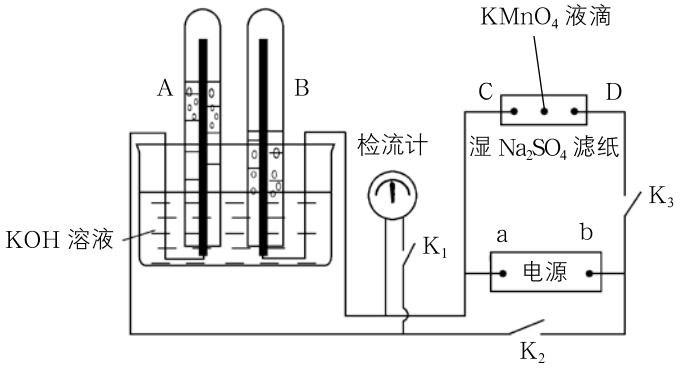
11. 在如图所示装置中，试管 A、B 中的电极为多孔的惰性电极；C、D 为两个铂夹，夹在被 Na_2SO_4 溶液浸湿的滤纸条上，滤纸条的中部滴有 $KMnO_4$ 液滴；电源有 a、b 两极。若在 A、B 中充满 KOH 溶液后倒立于盛有 KOH 溶液的水槽中，断开 K_1，闭合 K_2、K_3，通直流电，实验现象如图所示，则：

（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）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，检流计的指针是否移动？ _____（填“是”或“否”），原因是 _____。

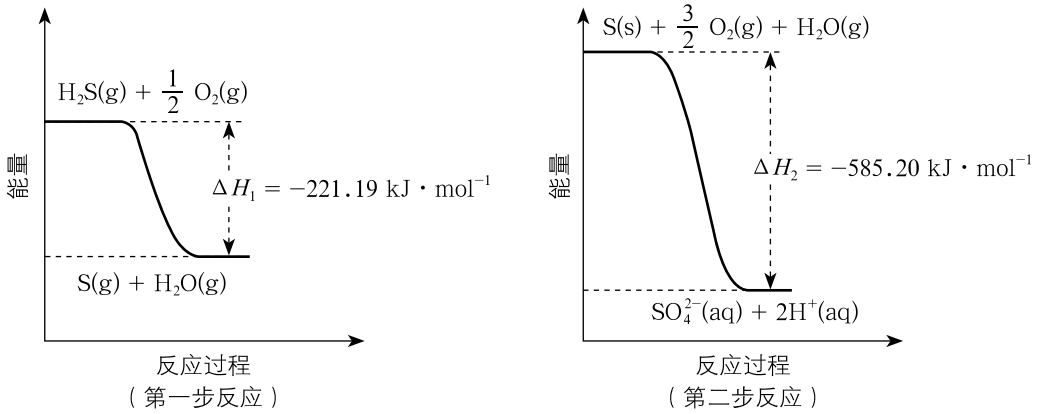


第11题图

微信公众号：电子课本大全

12．研究大气中含硫化合物（主要是 SO_2 和 H_2S）的转化具有重要意义。

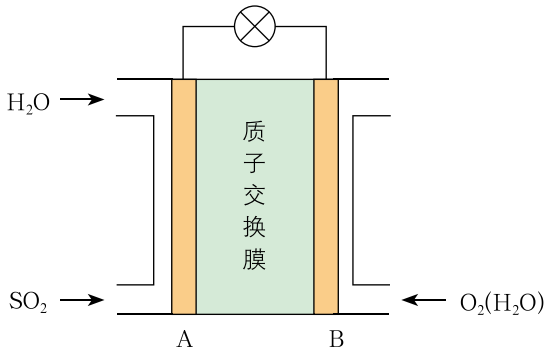
（1）土壤中的微生物可将大气中的 H_2S 经两步反应氧化成 SO_4^{2-}，两步反应的能量变化示意图如下：



第12题图（1）

1 mol $H_2S(g)$ 全部氧化成 $SO_4^{2-}(aq)$ 的热化学方程式为 _____。

（2）二氧化硫－空气质子交换膜燃料电池可以利用大气所含 SO_2 快速启动，其装置示意图如下：

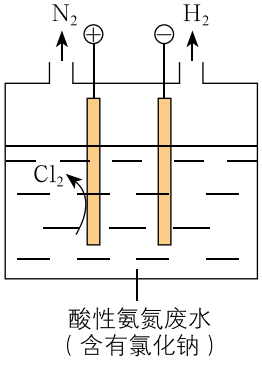


第12题图（2）

①质子的流动方向为 _____（填“从 A 到 B”或“从 B 到 A”）。

②负极的电极反应式为 _____。

13．为了避免对海洋氮循环系统产生影响，含氮废水需经处理后排放。如图是用间接氧化法去除工业废水中氨态氮（NH_4^+）的示意图。



第13题图

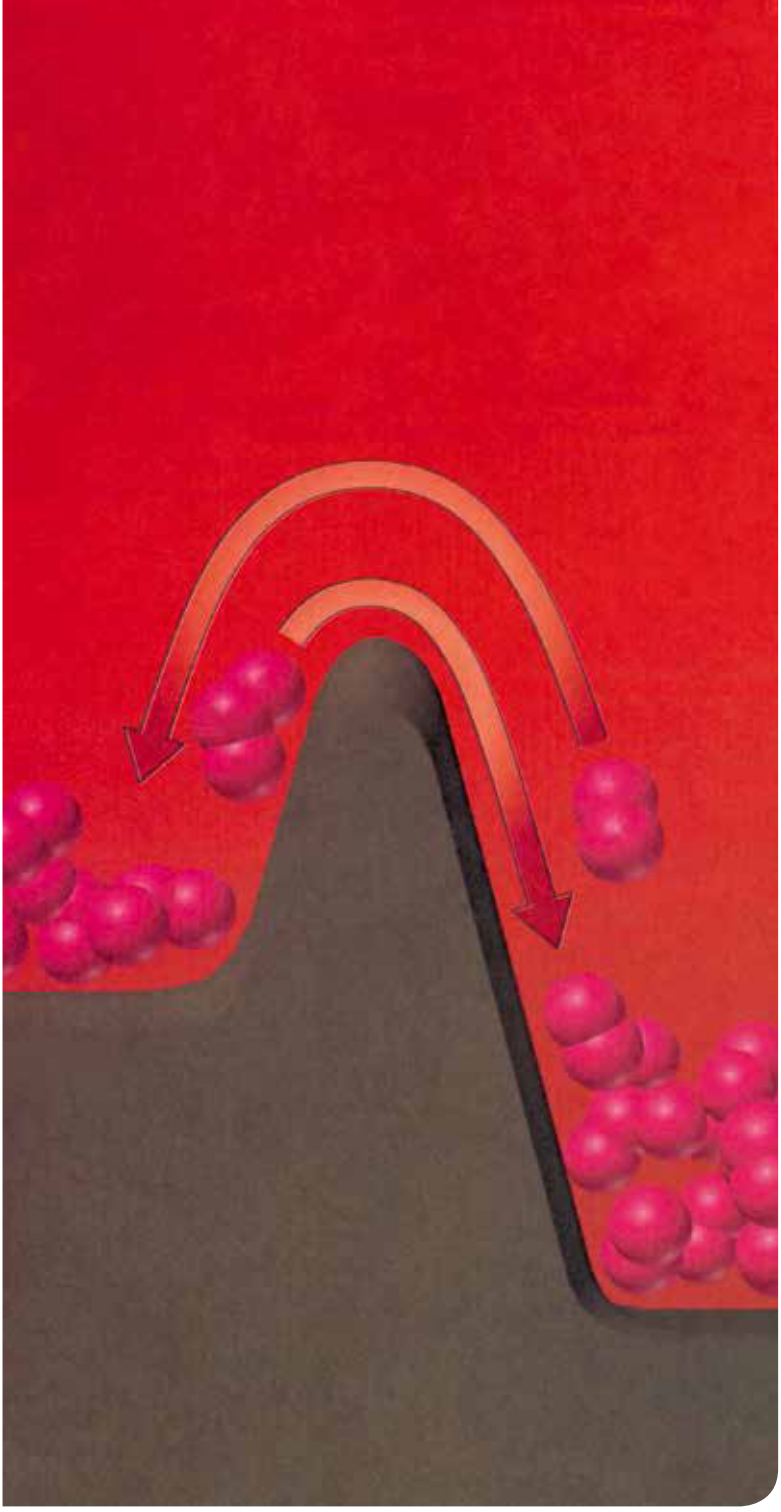
（1）结合电极反应式简述间接氧化法去除氨态氮的原理：

_____

_____。

（2）若生成 H_2 和 N_2 的物质的量之比为 3∶1，则处理后废水的 pH 将 _____（填“增大”“不变”或“减小”），请简述原因：_____。

微信公众号：电子课本大全



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？以上问题分别涉及化学反应的方向、限度与速率问题。

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。一个反应实际的进行还涉及反应速率这一因素。事实上，达到原料的高转化率和反应的高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

微项目　探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇
——体验化学反应的设计与条件选择

本章自我评价

微信公众号：电子课本大全

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重要大气污染物。

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方面不断地对化学家提出更高的要求。为了满足人类生存和发展的需要，化学家需要创造性地研究和设计新的化学反应。由于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，因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正向自发进行。

在等温、等压条件下，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，热量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，一些化学家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？请与同学们交流研讨并举例说明。

微信公众号：电子课本大全

分析了大量化学反应及其焓变后人们得知，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，且反应放热：

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

但是，有不少吸热反应也能自发进行，如：

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

另外，有一些反应焓变不大的吸热反应，在室温条件下不能自发进行，在高温条件下其焓变没有显著减小，但反应却能自发进行，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，不能仅用反应焓变来判断反应能否自发进行。

二、反应熵变与反应方向

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

固体硝酸铵、氢氧化钠、氯化钠和蔗糖都能溶于水，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，但这些过程都能自发进行。显然，热效应不是这些过程自发进行的决定因素。

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，溶质的离子或分子由有序变为无序，形成均匀溶液。在这一过程中体系的有序程度降低，无序程度增大。

对于一个由大量粒子组成的体系，人们定义了一个物理量——熵，用它来描述体系的无序程度，符号为 S。熵值越大，体系的无序程度越大。在同一条件下，不同物质的熵不同。与焓一样，纯物质熵值的大小与物质的特性、数量、聚集状态以及温度、压强等因素有关，如对同一物质来说，$S\ (g) > S\ (l) > S\ (s)$。

微信公众号：电子课本大全

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，都是体系无序程度增大的过程，即熵增加的过程。

化学反应存在着熵变。反应**熵变**（entropy change）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，如：

$2H_2O_2(aq) = 2H_2O(l) + O_2(g)$ $\Delta S = +57.2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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

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

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

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，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，不能仅用熵变来判断反应能否自发进行。

三、用焓变与熵变综合判断反应方向

研究表明，在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，化学反应的方向可以用反应的焓变和熵变来综合判断，判据为 $\Delta H - T\Delta S$：

$\Delta H - T\Delta S < 0$ 反应正向能自发进行

$\Delta H - T\Delta S = 0$ 反应达到平衡状态

$\Delta H - T\Delta S > 0$ 反应正向不能自发进行

上述判据可表述为：在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，自发反应总是向着 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的方向进行，直至达到平衡状态。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

反应方向的吉布斯自由能判据

吉布斯自由能（G）表示的是一个封闭体系在等温、等压条件下做非体积功的能力。ΔG 为反应的吉布斯自由能变：$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$。在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，反应的方向可依据 ΔG 来判断：

$\Delta G < 0$　反应正向能自发进行

$\Delta G = 0$　反应达到平衡状态

$\Delta G > 0$　反应正向不能自发进行

在以上条件下，自发反应总是朝着吉布斯自由能减小的方向进行，直至达到平衡。

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正向自发进行。显然，放热的熵增加反应一定能正向自发进行，而吸热的熵减小反应一定不能正向自发进行。

表 2-1-1　几个反应的焓变、熵变以及自发进行的可能性

化学反应	ΔH/ (kJ·mol^{-1})	ΔS/ (J·mol^{-1}·K^{-1})	能否正向自发进行
$2KClO_3(s) = 2KCl(s) + 3O_2(g)$	−78.03	+494.4	任何温度下都能自发进行
$CO(g) = C(s, 石墨) + \frac{1}{2}O_2(g)$	+110.5	−89.4	任何温度下都不能自发进行
$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s)$	−444.3	−280.1	低温下能自发进行
$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$	+178.2	+169.6	高温下能自发进行

在判断等温、等压及除了体积功以外不做其他功条件下的反应的方向时，需要同时考虑焓变、熵变和温度因素，用 $\Delta H - T\Delta S$ 作为判据。对于给定条件下不能正向自发进行的化学反应，可以通过改变反应条件（如温度、压强、浓度）使反应能够正向进行。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

根据“$\Delta H - T\Delta S$判据”调控化学反应的方向举例

例 1：298 K、100 kPa 下，反应 $CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$ 的 ΔH 为 $+178.2\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S$ 为 $+169.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

算得反应的 $\Delta H - T\Delta S = 178.2\ kJ \cdot mol^{-1} - 298\ K \times 169.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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

表明常温、常压下该反应正向不能自发进行。

反应若要正向自发进行，需 $\Delta H - T\Delta S < 0$。假设反应的 ΔH 和 ΔS 不随温度而变化，由 $178.2\ kJ \cdot mol^{-1} - T \times 169.6\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} < 0$ 可算得 $T > 1\,050\ K$，表明在常压下，1 050 K 以上高温可以使反应正向自发进行，即改变温度 T 是改变反应方向的一种手段。

例 2：298 K、100 kPa 下，工业上用赤铁矿冶炼铁的反应：$Fe_2O_3(s) = 2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$，$\Delta H = +824.2\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = +275.0\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。

同例 1 方法可算得常压下，该反应正向自发进行的最低温度 T 为 2 997 K。

若在赤铁矿中加入焦炭，焦炭与 Fe_2O_3 分解产生的 O_2 反应生成 CO_2：$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$，则炼铁的总反应变为 $Fe_2O_3(s) + \frac{3}{2}C(s) = 2Fe(s) + \frac{3}{2}CO_2(g)$，其 $\Delta H = +234.0\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = +279.35\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$。算得该反应正向自发进行的最低温度 T 为 837.7 K，表明加入焦炭大大降低了炼铁反应自发进行所需的最低温度。

（这种通过加入新的物质，产生新的反应，使得在某条件下不能进行的反应通过新途径得以进行的方法，称为反应的耦合）

需要指出的是，以上计算都假设了反应的 ΔH、ΔS 是常数，实际上它们的数值都随温度改变而变化，所以这种计算只是一种估算。

另外，反应体系的压强也会影响反应的 ΔH、ΔS 数值，从而可能改变反应的方向。例如，在常温、常压下，C(s，石墨) = C(s，金刚石) 的 $\Delta H - T\Delta S = 2.86\ kJ \cdot mol^{-1} > 0$，表明常温、常压下石墨是稳定单质，不可能自发变成金刚石。但是，若将反应体系压强增大到 1.5×10^9 Pa 以上，则上述过程的 $\Delta H - T\Delta S$ 变为小于零，从而使“点石成金”成为可能。

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，反应方向与反应条件有关，不能随意将常温、常压下的结论用于其他温度、压强条件下。而且，反应发生的条件有多种，“$\Delta H - T\Delta S$判据”只能用于等温、等压条件下的反应，不能用于其他条件（如等温等容）下的反应。此外，“$\Delta H - T\Delta S$判据”指出的是在等温、等压及除了体积功以外不做其他功条件下正向反应自发进行的趋势，即反应发生的可能性，它并不能说明在该条件下可能正向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。

微信公众号：电子课本大全

追根寻源

认识一个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 $\Delta H = -746.8\ kJ \cdot mol^{-1}$，$\Delta S = -197.5\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$，$\Delta H - T\Delta S = -687.9\ kJ \cdot mol^{-1}$。$\Delta H - T\Delta S < 0$，因此室温下反应能正向自发进行。

但是，该反应需要使用催化剂来加速。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2–1–3　一种汽车尾气净化器

精要概括

在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，放热有利于反应正向自发进行，吸热则不利；熵增加有利于反应正向自发进行，熵减小则不利。化学反应方向的判据为：

$\Delta H - T\Delta S < 0$　反应正向能自发进行
$\Delta H - T\Delta S = 0$　反应达到平衡状态
$\Delta H - T\Delta S > 0$　反应正向不能自发进行

该判据指出的是化学反应正向自发进行的趋势。

练习与活动

学习·理解

1. 在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，如何判断化学反应的方向？

应用·实践

2. 以下化学反应，反应物能否自发转变为生成物？请判断并写出你的判断依据。（反应均在 298 K、100 kPa 下进行）

微信公众号：电子课本大全

（1）$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$　　$\Delta H < 0$

_____（填“可以”“不可以”或“无法判断”）。理由是 _____

_____。

（2）$Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = 2CuO(s)$　　$\Delta H < 0$

_____（填“可以”“不可以”或“无法判断”）。理由是 _____

_____。

3. 请分析过氧化氢分解为水和氧气的反应在常温下能自发进行的理由。

$$2H_2O_2(l) = 2H_2O(l) + O_2(g)$$

$\Delta H = -196.1\ kJ \cdot mol^{-1}$　　$\Delta S = +125.8\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

4. 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。

微信公众号：电子课本大全

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，如氨的合成反应：

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

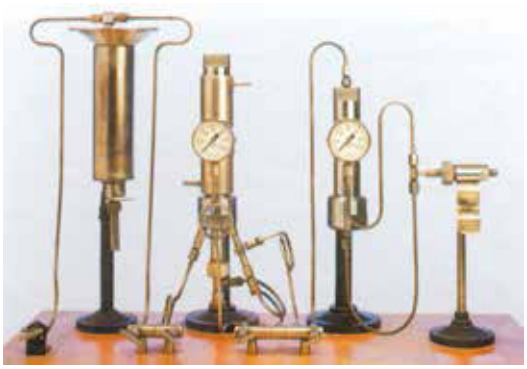


图2-2-1　哈伯合成氨实验装置

该反应在一定条件下不可能进行完全，即存在一定的限度。实际上，反应限度对于人类的生产活动和日常生活有着重要影响。因此，对化学反应来说，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？

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，结果见下表。

微信公众号：电子课本大全

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 83	0.003 13	0.017 67	
0.011 35	0.009 04	0	0.003 56	0.001 25	0.015 59	
0.011 34	0.007 51	0	0.004 57	0.000 74	0.013 54	
0	0	0.004 49	0.000 48	0.000 48	0.003 53	
0	0	0.010 69	0.001 14	0.001 14	0.008 41	

请与同学们交流研讨：

1. 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. 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。本教科书中，用 c(B) 表示反应体系中物质 B 在任意状态时的浓度，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：

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

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

温度一定时，K 为常数，称为化学平衡常数，简称**平衡常数**（equilibrium constant）。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，纯固体或溶剂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

一般来说，如果一个反应的平衡常数大于 10^5（或 10^6），通常认为该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}（或 10^{-6}），则认为这个反应很难进行。

微信公众号：电子课本大全

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} $mol^{-1} \cdot L$	正反应可接近完全
$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$(470 K)	约为 1 $mol^{-1} \cdot L$	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

请与同学们交流研讨：

1. 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	$\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$		$(mol \cdot L^{-1})^{-1}$
②	$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$		$(mol \cdot L^{-1})^{-2}$
③	$2NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$		$(mol \cdot L^{-1})^{2}$
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 $mol \cdot L^{-1}$，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存在什么关系。

平衡常数表达式与化学方程式的书写方式有关。对于同一个化学反应，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。

微信公众号：电子课本大全

借助平衡常数，人们可以判断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；另外，也可以通过比较平衡常数与浓度商的数值的大小来判断化学平衡移动的方向。

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**（equilibrium conversion degree）α 来表示反应限度。对于化学反应：

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

反应物 A 的平衡转化率可以表示为：

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

同样，运用这种方法也可以表示反应物 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，达到化学平衡后，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
转化浓度 /(mol · L^{-1})	0.044		0.022		0.044
平衡浓度 /(mol · L^{-1})	0.006		0.008		0.044

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

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

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

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

微信公众号：电子课本大全

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

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

答：该温度下反应的平衡常数为 $6.7\times10^3\ \text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$，$SO_2$ 的平衡转化率为 88%，O_2 的平衡转化率为 73%。

由例 1 可知，对于一个已标明化学方程式的化学反应，温度一定时只有一个平衡常数，但不同反应物的平衡转化率却可能不同。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 $0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 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	$0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$		$0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
平衡浓度	$0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-x$		$0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-x$		x		x

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

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

$x_2 > c_0(H_2)$ 不合理，应舍去，则：

$$[H_2] = [CO_2] = 0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - x$$

$$= 0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.006\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$= 0.004\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[H_2O] = [CO] = x = 0.006\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\alpha(H_2) = \frac{c_0(H_2)-[H_2]}{c_0(H_2)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.004\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 60\%$$

$$\alpha(CO_2) = \frac{c_0(CO_2)-[CO_2]}{c_0(CO_2)} \times 100\%$$

$$= \frac{0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1} - 0.004\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{0.010\ 0\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}} \times 100\% = 60\%$$

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

微信公众号：电子课本大全

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。

观察 · 思考

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 / %	
	$c_0(H_2)$	$c_0(CO_2)$	$\alpha(H_2)$	$\alpha(CO_2)$
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

由以上分析可以发现，提高氢气在原料气组成中的比例，可使二氧化碳的平衡转化率提高；同理，提高二氧化碳在原料气组成中的比例，可使氢气的平衡转化率提高。在化工生产中，根据以上原理，常常通过增加某一种价廉、易得的反应物的浓度来提高另一种昂贵、稀缺的反应物的转化率，从而降低生产成本。

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、浓度的变化而使化学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，则称平衡逆向移动或向左移动。

微信公众号：电子课本大全

活动 · 探究

学生必做实验

反应条件对化学平衡的影响

预测

某化学反应 $mA(g) + nB(g) \rightleftharpoons pC(g) + qD(g)$ 的 $\Delta H > 0$。温度、浓度、压强改变时，化学平衡状态是否会改变？如果发生改变，化学平衡将向哪个方向移动？说明理由。

实验目的

探究温度、浓度、压强对化学平衡的影响。

实验用品

二氧化氮－四氧化二氮平衡球，1 mol · L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，0.01 mol · L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，1 mol · L^{-1} KSCN 溶液，0.01 mol · L^{-1} KSCN 溶液，铁粉，冰水混合物，热水；

烧杯，试管，胶头滴管。

温度改变时，化学平衡常数会发生变化。温度与化学平衡常数的关系见表 2–2–3。

表 2–2–3　温度与化学平衡常数的关系

温度变化	反应焓变 ΔH	平衡常数 K
升高	> 0	增大
	< 0	减小
降低	> 0	减小
	< 0	增大

在密闭的烧瓶中，二氧化氮可转化成四氧化二氮。

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H = -57.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

红棕色　　无色

实验方案设计及实施

请按下列表格中要求的内容设计、实施实验方案，并完成表格。

设计目的	实验方案	现象预测	观察到的现象
探究温度对化学平衡的影响			
探究浓度对化学平衡的影响			

阅读探究

请阅读以下材料，从中获取证据，验证你对压强对化学平衡影响的预测。

某同学用传感器进行了如下实验，测定实验过程中二氧化氮－四氧化二氮平衡体系透光率的变化，实验结果如图 2–2–2 所示。

实验原理：透光率与气体的颜色有关，气体颜色越深，透光率越小。

微信公众号：电子课本大全

实验方案：取一支注射器针筒，吸入 10 mL 二氧化氮气体。将针筒前端封闭，连接传感器，测定透光率。然后，将针筒活塞迅速推至 5 mL 处，再将针筒活塞迅速拉回 10 mL 处，测定活塞移动过程中透光率的变化。

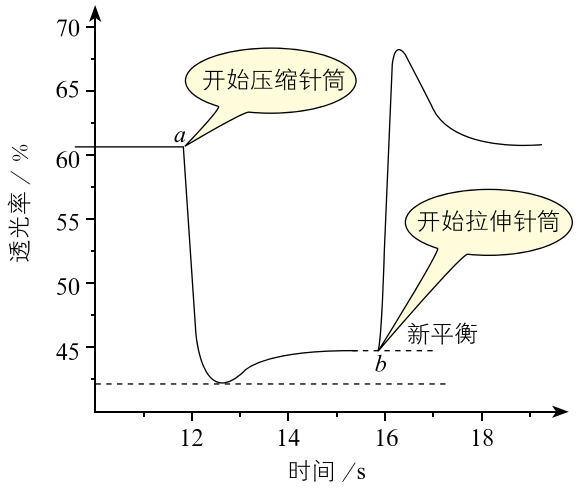


图2-2-2 NO_2-N_2O_4体系体积变化过程中透光率的变化

讨论

1. 请描述你发现的外界条件（温度、浓度、压强）对化学平衡的影响规律，并结合实验现象对你的观点进行论证。

2. 你还发现了哪些“意外”的现象？你能否尝试利用浓度商与化学平衡常数的关系对这些现象进行分析？

1. 温度的影响

升高温度时，二氧化氮－四氧化二氮反应体系颜色加深，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。降低温度时，二氧化氮－四氧化二氮反应体系颜色变浅，表明平衡向放热方向移动。实验结果证实，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。



图2-2-3 装有NO_2和N_2O_4混合气体的装置两端球状容器分别浸入热水和冷水中

研究表明，温度对化学平衡的影响是通过改变化学平衡常数实现的：升高温度使吸热反应的平衡常数 K 增大，平衡向吸热反应方向移动；降低温度使放热反应的平衡常数 K 增大，平衡向放热反应方向移动。例如，由表 2-2-4 可知，升高温度时该放热反应的平衡常数 K 减小，引起平衡逆向移动。

表 2-2-4 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

2. 浓度的影响

温度一定时，反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 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浓度商减小，$Q < K$，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，即平衡正向移动，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

微信公众号：电子课本大全

物浓度增大，则 $Q > K$，化学平衡向消耗生成物的方向移动，即平衡逆向移动，才能使 $Q = K$，反应达到新的平衡状态。以上关系如图 2–2–4 所示。

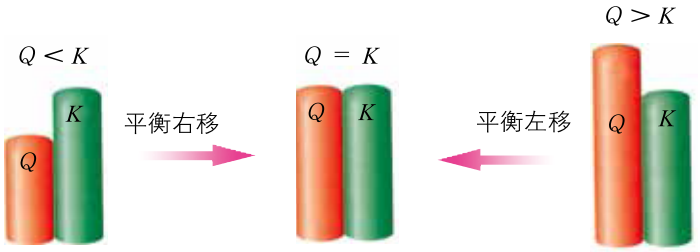


图2–2–4　Q和K的相对大小与平衡移动的关系示意图

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正向移动。

3. 压强的影响

研究发现，对于有气态物质参与的反应，在一定温度下，增大体系压强，各气态物质的浓度也同等倍数增大。因此，对于 $\Delta v_g = 0$ 的反应，增大压强，Q 仍然等于 K，化学平衡状态不变。对于 $\Delta v_g < 0$ 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 $\Delta v_g > 0$ 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：

$\Delta v_g = 0$　改变压强，化学平衡状态不变

$\Delta v_g \neq 0$　增大压强，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动

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。

$\Delta v_g =$（化学方程式中气态生成物化学式前系数之和）−（化学方程式中气态反应物化学式前系数之和）

身边的化学

氧气、一氧化碳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过程就涉及化学平衡的移动。人体中的血红蛋白分子（Hb）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：

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

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

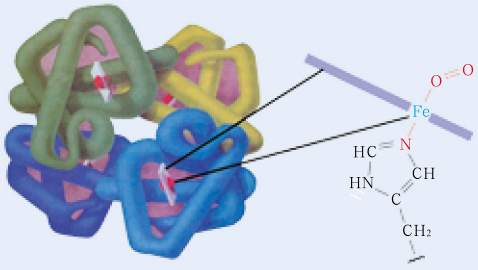


图2–2–5　血红蛋白分子示意图

当人吸入新鲜空气时，由于氧气浓度增大，$Q < K$，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。

微信公众号：电子课本大全

煤气中的一氧化碳分子也能与血红蛋白分子结合，即：

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

一氧化碳分子与血红蛋白分子结合的能力比氧气分子强，大约是氧气分子与血红蛋白分子结合能力的 200 倍。在正常情况下，空气中一氧化碳浓度很低，与一氧化碳分子结合的血红蛋白分子极少。当空气中一氧化碳的浓度增大时，更多的 Hb(CO) 取代 $Hb(O_2)$，造成人体缺氧，严重时导致死亡。如果发现有人一氧化碳中毒，应马上切断一氧化碳源并将中毒者移至空气流通处，必要时应将其放入高压氧舱中，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（$Q > K$），一氧化碳分子结合 Hb 的化学平衡左移，Hb(CO) 分解，而氧气的浓度大于平衡浓度（$Q < K$），氧气分子结合 Hb 的化学平衡右移。这样，煤气中毒者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

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，平衡向气态物质分子数减小的方向移动；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，在均相、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2–2–6 法国化学家 勒·夏特列（H.Le Chatelier，1850—1936）

微信公众号：电子课本大全

精要概括

1. 平衡常数可定量描述一个反应的化学平衡：

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

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

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。平衡后仅改变一个条件，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 $\Delta v_g = 0$，改变压强，化学平衡状态不变
- 若 $\Delta v_g \neq 0$，增大压强，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动

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

练习与活动

学习 · 理解

1. 煤焦与水蒸气的反应是煤气化过程中的主要反应之一。

$$C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g)$$

已知：该反应为吸热反应，$K(700\ ℃) = 0.2$。

若该反应在恒温（700 ℃）、恒容的密闭体系中进行，700 ℃时测得的下列数据中，可以作为判断 t 时刻反应是否达到平衡状态的依据的是 _____（填字母序号），理由是 _____。

微信公众号：电子课本大全

A．t 时刻及其前后 $H_2O(g)$、$CO(g)$、$H_2(g)$ 的浓度

B．t 时刻，$H_2O(g)$、$CO(g)$、$H_2(g)$ 的浓度

C．t 时刻，消耗 $H_2O(g)$ 的速率与生成 $CO(g)$ 的速率

D．t 时刻，生成 $CO(g)$ 的速率与消耗 $H_2(g)$ 的速率

2．反应 $CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(l)$ 为可逆反应。

（1）该反应的化学平衡常数表达式为 _____。

（2）增大压强，平衡向正反应方向（即气态物质物质的量减小的方向）移动，请利用 K、Q 的关系说明理由：_____。

应用·实践

3．在一定条件下，反应 $2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$（$\Delta H > 0$）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。

4．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 _____ 反应（填“吸热”或“放热”）。

（2）反应物与生成物之间的系数关系是（$a + b$）_____（$c + d$）（填“>”“=”或“<”）。

（3）为了提高 A 的利用率，可以采用什么方法？

5．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·$L^{-1}$，水蒸气起始浓度为 3.0 mol·$L^{-1}$，达到平衡后，测得 CO_2 浓度为 1.2 mol·L^{-1}，求反应的平衡常数及 $CO(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的平衡转化率。

6．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，向 10 L 密闭容器中放入 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？

7．某自来水厂在用液氯进行消毒处理时还加入少量液氨，其化学反应方程式为：

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

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。

8．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。

微信公众号：电子课本大全

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，反应：

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

其化学平衡常数的数量级高达 10^{83}，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发生反应生成水，而将混合气点燃时反应却在爆鸣声中瞬间完成。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，化学反应为什么会有快有慢？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？

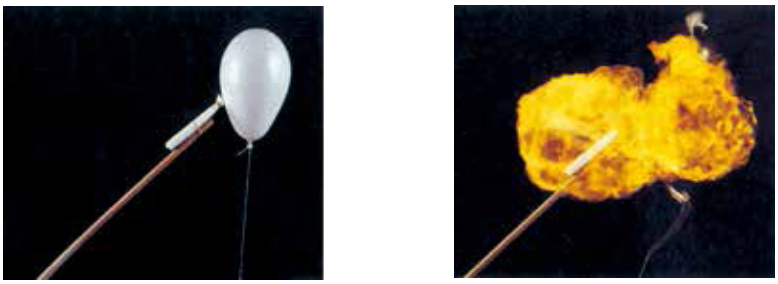


图2−3−1　氢气和氧气混合气体的爆炸反应

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；有的是一触即发，瞬间完成；更多的则介于二者之间。100 多年来，科学家进行了大量的研究，正在逐步揭开化学反应速率之谜。

表 2−3−1　某些自然过程的持续时间

自然过程	t/s
宇宙的年龄	10^{18}
人的寿命	10^{9}
最慢的脱氧核糖核酸合成反应	10^{5}
心脏跳动周期	1
最快的酶反应	10^{-7}
氢键的生成反应	10^{-10}
最快的化学过程	10^{-15}
最快的核过程	10^{-23}

微信公众号：电子课本大全

一、化学反应是怎样进行的

为了准确地描述化学反应速率，并科学、有效地利用外界条件改变化学反应速率，首先需要了解化学反应是怎样进行的。

交流 · 研讨

请仔细阅读所给材料，针对以下问题与同学们交流研讨。

1. 你对“化学反应是怎样进行的”这个问题有哪些认识？

2. 造成化学反应速率千差万别的原因是什么？

研究表明，氢气和氧气的混合气体在点燃或有催化剂存在的条件下，可以发生爆炸式反应生成液态水。这个看似简单的化学变化大约要经历 12 步反应才能完成，以下列出主要的四步反应：

$$H_2 \xrightarrow{\text{点燃或催化剂}} 2H\cdot$$

$$H\cdot + O_2 \longrightarrow \cdot OH + O\cdot$$

$$O\cdot + H_2 \longrightarrow \cdot OH + H\cdot$$

$$\cdot OH + H_2 \longrightarrow H_2O + H\cdot$$

微粒 H·、·OH 和 O· 存在未成对电子，它们称为自由原子或自由基。自由基的反应活性很强，寿命极短。

当温度为 700 ℃、氧气的压强为 10^4 Pa 时，H_2 在催化剂的催化作用下生成 H·，而一个 H· 通过与其他分子反应，在 0.3 s 内就可以产生 10^{15} 个 H·；H· 的产生又可以引发体系内其他的反应，整个过程进行得非常快，瞬间就能达到化学平衡。但是在常温、常压下，如果无催化剂存在，体系中没有引发反应的 H·，该反应的速率则慢得测不出来。

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，$H\cdot + O_2 \longrightarrow \cdot OH + O\cdot$ 即为氢气与氧气生成水的反应中的一个基元反应。

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反应物一步直接转化为生成物的，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

微信公众号：电子课本大全

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。

拓展视野

飞秒化学

化学反应是如何进行的？长期以来，一直是个谜。

飞秒化学是以飞秒为时间标度研究化学反应详细过程的化学前沿领域。化学反应，实质上就是旧化学键的伸长、断裂和新化学键的生成过程，是反应物获得能量形成过渡态，再生成产物的过程，其中每一个过程所用时间大都在皮秒（1 ps = 10^{-12} s）和飞秒（1 fs = 10^{-15} s）量级。要实现对反应过程的检测，必须使用时间标度为飞秒量级的手段，如超短脉冲激光技术。

1999 年度诺贝尔化学奖获得者艾哈迈德·泽维尔首先使用飞秒超快“摄像机”——超短脉冲激光技术对化学反应过程进行研究，为化学反应的动态过程“拍照”，使人们能像观看“慢动作”那样观察处在化学反应过程中的原子和分子的转变。有人评价，如果说伽利略发明的望远镜使远处的物体变得更近更大，那么泽维尔使用的激光技术则是对准了分子世界，对准了当代科学前沿。

目前，人们不仅利用飞秒探测技术研究简单的化学反应过程，而且正在试图利用这一技术探索复杂的化学反应过程，并已将目光移向光合作用、视觉的基元过程等生命科学中的尖端问题。飞秒化学开创了化学的新世纪。

我国在飞秒激光器的研究方面已达到国际水平。



图2–3–2　埃及–美国（双重国籍）化学家、物理学家　艾哈迈德·泽维尔（A.H.Zewail，1946—2016）



图2–3–3　泽维尔的实验装置

二、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。

微信公众号：电子课本大全

$c(HCl)/(mol \cdot L^{-1})$	2.0	1.5	1.0
$m(Mg)/g$			
$n(Mg)/mol$			
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2-3-4 镁与盐酸的反应

对于反应体系体积不变的化学反应 $aA + bB = dD + eE$，可以用单位时间内某物质浓度（或质量、物质的量等）的改变量（取绝对值）来表示该物质的化学反应速率，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化学式前的系数之比。为了统一起见，将**化学反应速率**（rate of chemical reaction）定义为：

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

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，以及在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。

微信公众号：电子课本大全

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。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，通过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 $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$，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　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的变化，进而计算化学反应速率。例如，在乙酸乙酯的皂化反应中：

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

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。

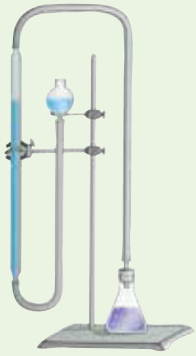


图2–3–5　量气法测定化学反应速率



图2–3–6　利用分光光度计测定化学反应速率

三、浓度对化学反应速率的影响

对于很多反应，增大反应物的浓度可以提高化学反应速率。例如，铁丝在空气中加热只能变得红热，而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2–3–7　铁丝在氧气中燃烧

微信公众号：电子课本大全

交流 · 研讨

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

表 2–3–2 反应 $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ 在不同浓度时的速率

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

请与同学们交流研讨：

1. 找出化学反应速率与 H_2O_2 浓度、HI 浓度之间的关系，并尝试写出相应的数学表达式。

2. 针对“化学反应速率与反应物浓度的关系”发表自己的看法。

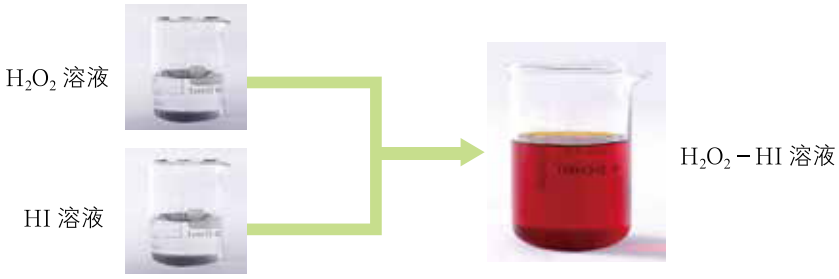


图2–3–8 H_2O_2溶液与HI溶液的反应

由上述实验数据可以发现：在 HI 浓度一定时，H_2O_2 浓度每增大一倍，反应速率就提高一倍；在 H_2O_2 浓度一定时，HI 浓度每增大一倍，反应速率也提高一倍。上述关系可表示为：

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

式中 k 称为反应速率常数，它表示单位浓度下的化学反应速率。反应速率常数与浓度无关，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。

微信公众号：电子课本大全

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化学反应速率的影响，但必须指明的是，一个化学反应的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（表 2–3–3）。

表 2–3–3　一些化学反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系

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。

四、温度对化学反应速率的影响

科学家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，反应速率提高到原来的 2 ~ 4 倍。利用这个经验规律可以对一些化学反应的速率做粗略的估计，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 2–3–4 列出了一些反应在 298 K 和 308 K 时的反应速率常数之比。

微信公众号：电子课本大全

表 2–3–4 一些反应在不同温度时的反应速率常数之比

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

请根据表中数据与同学们交流研讨：

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？

温度对化学反应速率的影响是多种多样的。对于大多数反应，温度升高化学反应速率加快，但加快的程度不同。为了深入探讨温度对化学反应速率的影响，我们从反应 $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ 所包含的一个基元反应 $H_2 + Cl\cdot = HCl + H\cdot$ 来入手研究。

基元反应 $H_2 + Cl\cdot = HCl + H\cdot$ 是 $Cl\cdot$ 与 H_2 分子碰撞，导致 H—H 键断裂、H—Cl 键形成的过程。研究表明，这个过程需经历一个高能量的中间状态，此时形成一种旧键没有完全断裂、新键没有完全形成的过渡态 H···H···Cl，如图 2–3–9 所示。过渡态的能量与反应物的能量之差 E_a 称为基元反应 $H_2 + Cl\cdot = HCl + H\cdot$ 的活化能。活化能的存在是化学反应通常需要获得能量才能实际发生的原因。不同的基元反应活化能大小不同，因此化学反应速率不同。显然，活化能越高，反应越难发生。

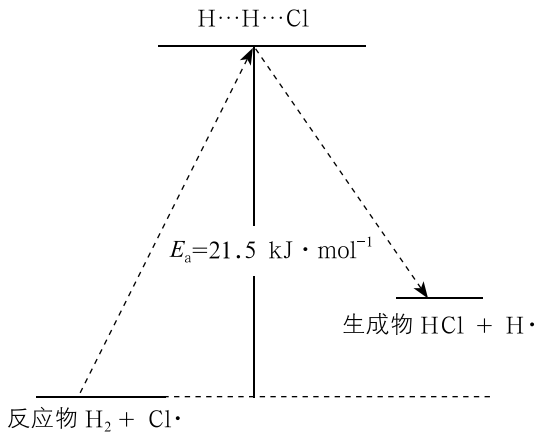


图2–3–9 基元反应$H_2 + Cl\cdot = HCl + H\cdot$的活化能示意图

升高温度是提供反应所需能量的一种有效手段。升温可以提高反应物分子的能量，增大反应物间的碰撞频率，增大反应物分子形成过渡态的比例，因此升高温度可以提高化学反应的速率。

对于复杂反应的活化能，情况就不那么单一了。表 2–3–5 列出了一些化学反应的活化能。通过表中数据可以发现，各反应之间的活化能相差很大。正是由于反应的活化能不同，所以温度对反应速率的影响不同。需要指出的是，复杂反应的活化能是通过各基元反应的活化能经数学方法处理而得到的。关于复杂反应活化能的科学含义，科学家仍在探索之中。

微信公众号：电子课本大全

表 2–3–5　一些化学反应的活化能

化学反应	E_a /(kJ · mol^{-1})
$NH_4CNO = (NH_2)_2CO$	97.1
$CH_3N_2CH_3 = N_2 + C_2H_6$	219.7
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	15.5

追根寻源

阿伦尼乌斯公式

1889 年，阿伦尼乌斯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 为理想气体常数；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，化学反应速率随之提高。由该公式还可知，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提高的倍数不同的原因。



图2–3–10　瑞典化学家　阿伦尼乌斯（S. Arrhenius，1859—1927）

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，科学家一直在进行探讨，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，化学反应速率就低。

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，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。

微信公众号：电子课本大全

五、催化剂对化学反应速率的影响

交流 · 研讨

表 2–3–6 列出了一些反应在使用催化剂前后的活化能的数据以及反应速率常数之比。

表 2–3–6 一些化学反应使用催化剂前后的活化能及反应速率常数之比

化学反应	催化剂	E_a /(kJ · mol^{-1})		$\frac{k(\text{催})}{k(\text{无})}$
		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)

请根据表中数据与同学们交流研讨：催化剂对化学反应速率有怎样的影响？与其他因素相比，催化剂的影响程度如何？为什么？

催化剂是能改变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 2–3–11 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。

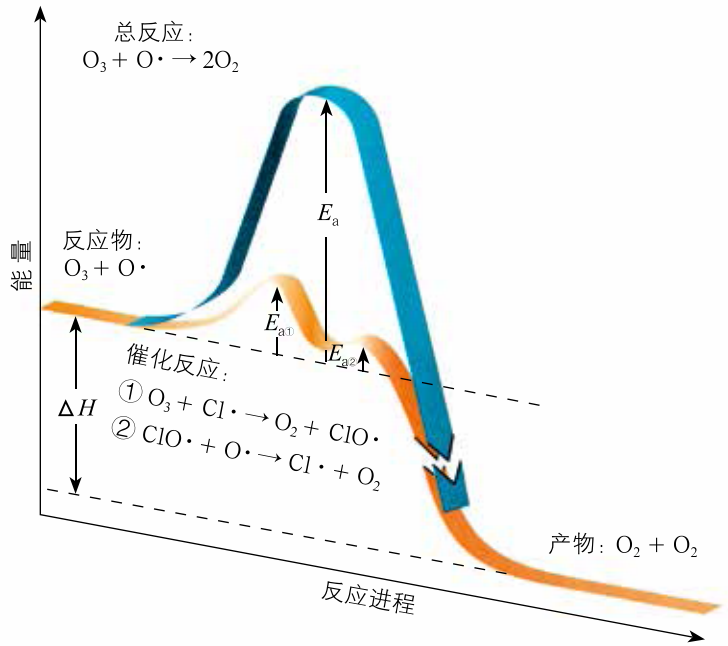


图2–3–11 氯催化臭氧分解历程示意图

平流层中的氯氟烃为什么会对臭氧层产生破坏作用？这是由于氯氟烃光解产生的氯自由基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。

微信公众号：电子课本大全

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具有催化作用。例如，乙烯与氧气可发生以下两个反应：

$$C_2H_4(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2C\!-\!CH_2(g)$$

（O 位于两个 C 之间）

环氧乙烷

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

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。

催化剂的活性除了与自身成分有关外，还受到粒径、合成方法等因素以及反应温度、压强等条件的影响。通常，催化剂发挥作用需要维持在活性温度范围内。此外，有些物质的存在会使催化剂明显失效，称为催化剂中毒。

采用升高温度的方法和使用催化剂都可以提高化学反应的速率。但是，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。而由表 2–3–6 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，从而非常有效地提高化学反应速率。因此，研制高效催化剂来提高有关化学反应的速率对化工生产具有更重要的意义。

精要概括

1. 化学反应分为只有一个基元反应的简单反应和由若干基元反应组成的复杂反应。化学反应历程的差别造成反应速率的不同。

2. 一个化学反应中某物质的化学反应速率可以用单位时间内某物质浓度的改变量（取绝对值）来表示，即：

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

对于反应 $aA + bB \rightleftharpoons dD + eE$，其化学反应速率为：

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

3. 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。

微信公众号：电子课本大全

4. 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。

5. 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。

6. 催化剂对化学反应速率的影响：催化剂通过改变反应历程来降低反应的活化能，从而提高化学反应速率，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。

练习与活动

学习 · 理解

1. 在一定体积的密闭容器中进行如下反应：

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

（1）开始时，A 为 8 $mol \cdot L^{-1}$，2 s 后，A 为 4 $mol \cdot L^{-1}$。计算该反应的速率。

（2）请用适当的理论模型解释。

① 温度升高，反应速率提高。

② 使用催化剂，反应速率提高。

③ 增大 A 的浓度，反应速率提高。

应用 · 实践

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”，可以使火势变强。

（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. 向体积固定的密闭容器中通入 1 mol H_2 和 1 mol I_2 蒸气，发生反应：

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

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

微信公众号：电子课本大全

4. 某小组同学查到一份研究过氧化氢溶液与氢碘酸（HI）反应的实验资料，具体如下。

资料 1：室温下，过氧化氢溶液可与氢碘酸反应：

$$H_2O_2 + 2HI = I_2 + 2H_2O$$

资料 2：碘单质溶于水后，溶液为棕黄色。

资料 3：实验数据如表所示。

实验编号	1	2	3	4	5
$c(H_2O_2)/(mol \cdot L^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3
$c(HI)/(mol \cdot L^{-1})$	0.1	0.2	0.3	0.1	0.1
从混合到出现棕黄色时间 /s	13	6.5	4.3	6.6	4.4

（1）通过资料 3 中的数据，可以得出的结论是 _____。

（2）资料 3 中编号为 1 的实验继续反应，20 s 后测得过氧化氢浓度为 0.08 $mol \cdot L^{-1}$，则 $v(HI) =$ _____。

（3）该小组同学欲用碘化钾替代氢碘酸验证上述实验。在实验过程中，未观察到溶液变为棕黄色，却观察到有无色气体产生。于是，该小组同学提出假设：KI 可能是过氧化氢分解反应的催化剂。

① 小组同学提出上述假设的依据是 _____。

② 请设计实验方案验证假设：KI 可能是过氧化氢分解反应的催化剂。（仪器和试剂可自选）

实验方案：_____

_____。

（4）某研究人员通过研究得到以下两组数据（E_a 为反应的活化能）。

第 1 组：

反应	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$T_1/K \rightarrow T_2/K$	$v(318\ K)/v(298\ K)$
A	100	298 → 318	14.0

第 2 组：

反应	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$	$v(A)/v(B)$
A	100	3205
B	120	

结合第 1 组和第 2 组数据，你认为他所研究的问题是 _____。

微信公众号：电子课本大全

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 1000 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

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。



图2–4–2　氨分子模型

一、合成氨反应的限度

交流 · 研讨

氨的合成反应是一个可逆反应：$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$。

已知 298 K 时：$\Delta H = -92.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

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

请与同学们交流研讨：

1. 根据反应的焓变和熵变分析 298 K 下氨的合成反应能否正向自发进行。

2. 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 $4.1 \times 10^6\ \text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2$。

微信公众号：电子课本大全

根据计算可知，氨的合成反应是在 298 K 时能正向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，在不同温度、压强下，氨的合成反应达到平衡时，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。

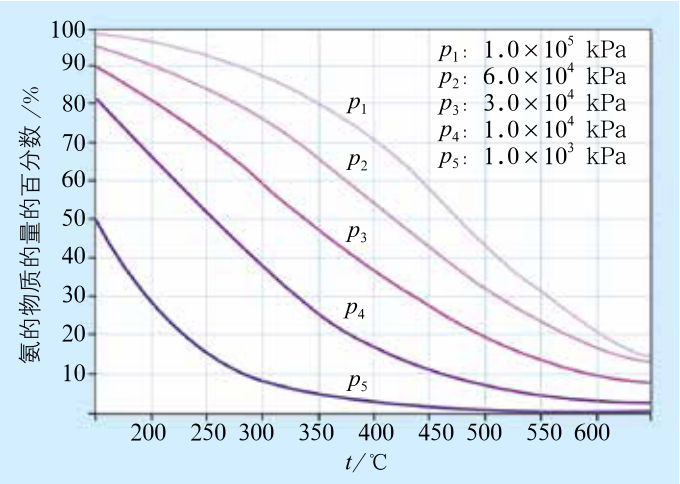


图2−4−3　平衡混合物中氨的含量与温度、压强的关系

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

由化学平衡移动的原理可知，氨的合成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，除了考虑影响化学平衡的有关因素外，还需要研究采取哪些措施来提高反应的速率。

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

1. 可以通过控制哪些反应条件来提高氨的合成反应的速率？

2. 实验研究表明，在特定条件下，氨的合成反应的速率与参与反应的物质浓度的关系式为：

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

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. 根据表 2−4−1 所给数据分析催化剂对氨的合成反应速率的影响。

微信公众号：电子课本大全

表 2–4–1 催化剂对氨的合成反应速率的影响

条 件	E_a /(kJ · mol^{-1})	$\frac{k(\text{催})}{k(\text{无})}$
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，氨的合成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，使用适宜的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，温度对氨的合成反应的速率也有显著影响：温度越高，反应进行得越快。

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积、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、吸附在催化剂表面、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。

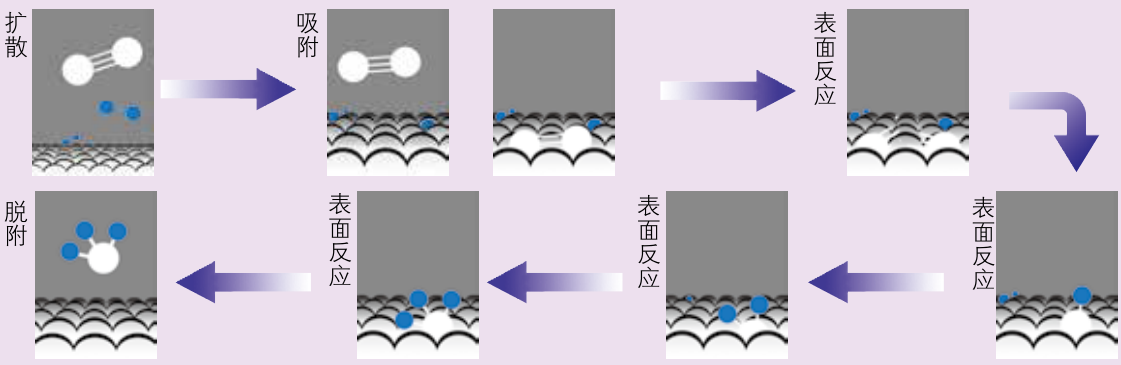


图2–4–4 合成氨反应的催化历程示意图

微信公众号：电子课本大全

根据对氨的合成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，必须降低氨的分压 $p(NH_3)$，适时地分离氨，这反映为氨的合成反应的速率与 $p(NH_3)$ 成反比。

三、合成氨生产的适宜条件

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

1. 根据氨的合成反应的特点，应分别采取什么措施提高该反应的平衡转化率和反应速率？将有关建议填入表格中。

提高反应的平衡转化率		提高反应的速率	
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		原料气浓度增大能提高反应速率	
		氨气浓度增大能降低反应速率	

2. 尝试为合成氨生产选择适宜条件。

3. 在确定合成氨生产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反应的速率，但是，氮气在催化剂上的吸附为总反应中最难发生的步骤，即这是影响反应速率的关键步骤。实验表明，适当提高氮气的比例，当氮气和氢气的物质的量之比为 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。

微信公众号：电子课本大全

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（2×10^7 ~ 3×10^7 Pa）和高压（8.5×10^7 ~ 1×10^8 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固定 1 亿吨氮，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 原料气中的氮气来自空气，而氢气来自含氢的天然气、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、上百个热交换器和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。

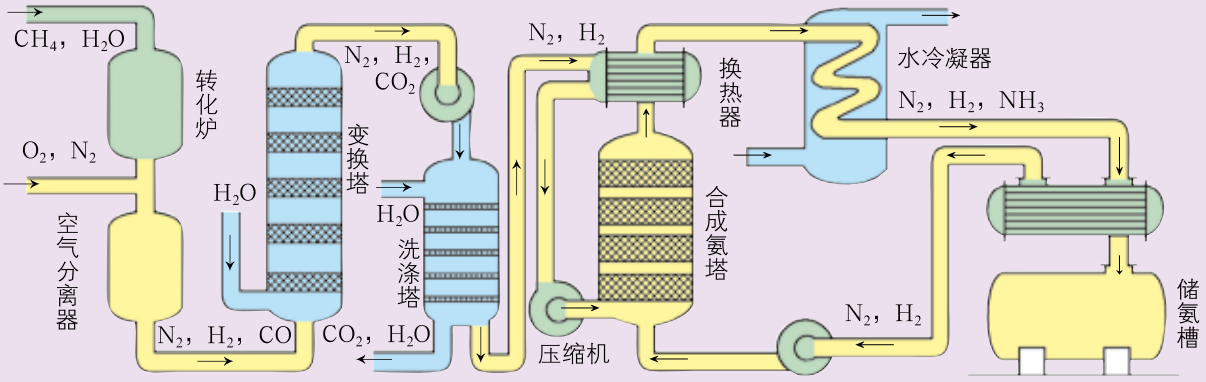


图2–4–5 合成氨工业生产流程示意图

微信公众号：电子课本大全

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。

练习与活动

学习·理解

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，以及合成氨工艺有哪些新的进展。

2. 你认为化学工业生产中，选择适宜的反应条件需要从哪些角度考虑，需要考虑哪些因素？请尝试用图示的方式表示。

应用·实践

3. 工业制造硫酸的主要反应为：

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = SO_3(g) \qquad \Delta H = -99\ kJ \cdot mol^{-1} \qquad ①$$

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

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。

4. 煤的液化是获得洁净燃料的一种形式，主要是将煤转化成乙醇（C_2H_5OH）。有人设想先用煤与水蒸气反应生成 CO，再通过下面的反应实现煤的液化：

$$2CO(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -1709.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

你认为若要利用这个反应进行工业化生产，应采取哪些措施？

微信公众号：电子课本大全

微项目

探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇

——体验化学反应的设计与条件选择

项目学习目标

- 通过以工业废气中二氧化碳为原料合成甲醇反应的自发性判断和条件选择，体会焓变、熵变、化学平衡和反应速率相关知识的应用价值。
- 在设计反应、判断方向性和选择条件的活动过程中，综合利用相关知识分析、解决有关问题，初步形成解决这类问题的一般思路并掌握有关的方法。
- 通过本项目的学习，树立绿色化学理念，认识到利用化学反应将无用物质转化为有用物质是解决环境问题的重要途径之一。

随着现代工业的快速发展，工业废气的排放量日益增大，带来的环境问题日益严重。二氧化碳是工业废气中的常见物质，有关二氧化碳的综合开发利用越来越受到人们的关注。

甲醇（CH_3OH）是一种基础有机化工原料，广泛应用于有机合成、医药、农药、染料、高分子等化工生产领域，其消费量在有机原料中仅次于乙烯、丙烯和苯，位居第四位。随着能源结构的改变，甲醇将成为21世纪具有竞争力的清洁燃料之一。它易传输，可以单独或与汽油混合作为汽车燃料。目前，世界上大多数国家以天然气为主要原料来合成甲醇，在我国则是以煤和重渣油为主要原料。这些原料都日渐减少，人们正在积极寻找新的碳源来合成甲醇。

如果利用含二氧化碳的工业废气为碳源合成甲醇，既可为减少二氧化碳的排放提供一种好的解决方法，又可为甲醇的合成提供一条绿色合成的新途径，是十分有意义的。

在本项目中，你将设计以二氧化碳为原料合成甲醇的化学反应，利用焓变、熵变知识判断所设计的反应能否在一定条件下正向自发进行，利用化学平衡、反应速率的知识选择和优化自发反应的反应条件。

项目活动1　判断所设计化学反应能否正向自发进行

利用二氧化碳合成甲醇，还需要寻找氢源。如果选取常见的水或氢气作为氢源，你可能设计出以下两个反应。

① $CO_2(g) + 3H_2(g) = CH_3OH(g) + H_2O(g)$

② $CO_2(g) + 2H_2O(g) = CH_3OH(g) + \frac{3}{2}O_2(g)$

微信公众号：电子课本大全

以上所列两个化学反应的焓变和熵变见表 2−5−1。

表 2−5−1　以二氧化碳为碳源合成甲醇的两个化学反应的焓变和熵变

反 应	ΔH /(kJ · mol^{-1})	ΔS /(J · mol^{-1} · K^{-1})
①	−48.97	−177.16
②	+676.48	−43.87

注：反应条件为温度 298 K，各气体分压 100 kPa。

在相同温度下，当气体混合物中的某一组分占据与该气体混合物相同的体积时，所形成的压强为该组分的分压。

讨论

请运用焓变、熵变的相关知识，判断以上两个反应能否正向自发进行。

假设反应焓变和熵变的数值不随温度改变而发生显著变化，我们可以根据表 2−5−1 提供的数据，利用“$\Delta H-T\Delta S$ 判据”判断反应自发进行的方向。反应①为放热的熵减小反应，降低温度可促进反应正向自发进行。而对于吸热且熵减小的反应②，任何温度下都不能正向自发进行。

研究发现，二氧化碳和氢气反应合成甲醇时，通常还伴随发生以下副反应：

$$③\ CO_2(g) + H_2(g) = CO(g) + H_2O(g)$$

该反应的焓变为 +41.17 kJ · mol^{-1}、熵变为 +42.08 J · mol^{-1} · K^{-1}，为吸热的熵增加反应。由“$\Delta H-T\Delta S$ 判据”可知，高温下该反应能正向自发进行。

项目活动 2　选择适宜的反应条件

对于选定的反应，在初步判断其可以在一定温度和压强下正向自发进行后，我们还需要结合理论分析和实验数据，选择适宜的反应条件，促进主反应，抑制副反应，以尽可能高效率地获得预期产物。

为了提高甲醇的产率和反应速率，减少副反应产物一氧化碳的生成，请你思考以下问题：

1. 在选择适宜的反应条件时，你会考虑哪些影响因素？这些因素可能对主反应和副反应产生什么影响？你预测的理论依据是什么？

2. 以下是对反应①在一定反应时间后所测得的一些实验数据。这些数据是否支持你的预测？如果实验数据与你的预测不一致，请分析产生差异的原因。

微信公众号：电子课本大全

（1）改变反应物的物质的量之比

表 2–5–2 不同 $n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ 对反应的影响

$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$	2	3	5	7
$\alpha(CO_2)$/%	11.63	13.68	15.93	18.71
$\varphi(CH_3OH)$/%	3.04	4.12	5.26	6.93

注：α 为转化率，φ 为产率，反应条件为温度 553 K、总压 2 MPa，无催化剂。

（2）改变压强或温度

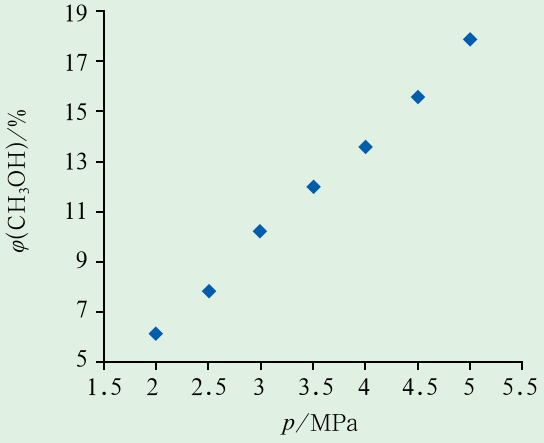


图2–5–1 不同总压对甲醇产率的影响

523 K，$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3，
催化剂为 Cu/Zn/Al/Zr 纳米纤维

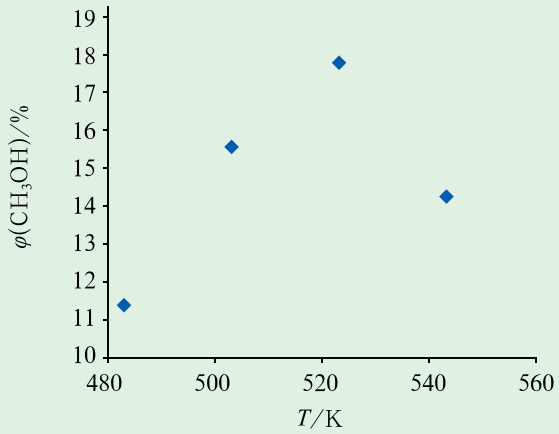


图2–5–2 不同温度对甲醇产率的影响

总压 5 MPa，$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3，
催化剂为 Cu/Zn/Al/Zr 纳米纤维

（3）改变催化剂的组成

表 2–5–3 催化剂组成改变对甲醇产率和选择性的影响

组成	CuO/(wt.%)	ZnO/(wt.%)	Al_2O_3/(wt.%)	ZrO_2/(wt.%)	MnO/(wt.%)	$\varphi(CH_3OH)$/[g·(kg–催化剂)$^{-1}$·h^{-1}]	选择性/%
CuO/ZnO/Al_2O_3	65.8	26.3	7.9	0	0	78	40
CuO/ZnO/ZrO_2	62.4	25.0	0	12.6	0	96	88
CuO/ZnO/ZrO_2/MnO	65.8	26.6	0	3.6	4	88	100
CuO/ZnO/ZrO_2/MnO	65.8	26.6	0	5.6	2	138	91

注：反应条件为 $n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3，温度 553 K，总压 4 MPa；wt.%：重量百分含量；选择性：生成甲醇的二氧化碳在全部二氧化碳反应物中所占比例。

3. 综合各方面的因素，为反应①选择适宜的反应条件。以真实的工业生产为目标，你还可以提出哪些手段来提高甲醇的产率？

微信公众号：电子课本大全

在选择反应条件时，往往需要考虑浓度、压强、温度和催化剂等影响因素。

从浓度条件看，增大反应物的浓度，理论上可以促使主反应和副反应的平衡正向移动，并可能提高主反应和副反应的速率。对主反应①，根据

$$Q = \frac{c(CH_3OH)c(H_2O)}{c(CO_2)c^3(H_2)}$$

增大二氧化碳或氢气的浓度可以大大降低Q，使$Q < K$，促进平衡正向移动，提高甲醇的产率。如果直接利用废气作为原料，二氧化碳的浓度是相对固定的，更具有实际意义的方法是通过增大氢气的浓度来提高二氧化碳的转化率，提高甲醇的产率。表 2–5–2 中数据支持这一结论。提高生成物产率的方法除了增大氢气的浓度外，还可以设法提高二氧化碳的浓度，如将工业废气中的二氧化碳进行富集；也可以设法降低产物的浓度，如本项目中及时将甲醇从反应体系中分离出来。

甲醇产率单位［g·(kg–催化剂)$^{-1}$·h^{-1}］表示单位质量催化剂在单位时间内所获得的产物量。这常称为时空收率，是催化剂活性大小的一种表示方法。

在等温条件下，气体的总压不变，各气体的物质的量比值不变，则各气体的浓度就不变。

分析总压的影响可知，对于 $\Delta v_g < 0$ 的反应①，增大总压，有利于该反应的平衡正向移动。但对于 $\Delta v_g = 0$ 的副反应③，总压的改变不会使其平衡移动。因此，增大总压，甲醇的产率会提高。图 2–5–1 中的实验数据与这一结论吻合。

从温度角度看，升温不利于放热的主反应①正向进行，不利于该平衡的正向移动，但利于吸热的副反应③正向进行，利于其平衡的正向移动。因此，温度越高，甲醇的产率越低。但是，图 2–5–2 的实验结果并不符合这一预测。事实是，在实验条件下，升高温度时甲醇产率先提高再降低，当温度达到 523 K 时甲醇产率最高。理论预测与实验结果出现差异，其原因在于实际反应同时受到平衡移动和反应速率两方面的影响。如何理解多种因素对产率的影响，这还在探索之中。当温度高至一定程度后，主反应产率降低的一个重要原因可能是升高温度增大了副反应③的趋势。

理论上可以算得室温下主反应①的平衡常数 K 为 6.8×10^{-3} mol^{-2}·L^2，结合实验数据，可知该反应可能进行的程度并不理想，通过改变条件促使主反应平衡正向移动的方法并不能有效提高甲醇产率，这是限制该反应投入实际生产的一个重要原因。例如，由图 2–5–1 可以看出，即便总压增大到 5 MPa，产率也只是提高到大约 18%，而 5 MPa 总压对反应装置的要求已很严苛。这种情况下，寻找催化效率高、选择性高的催化剂，以缩短反应达到平衡的时间，在尽可能短的时间内获得尽量多的产物，就成了主要的研究方向。

表 2–5–3 的实验数据揭示了使用催化剂的实际效果，催化剂的活性受到组成、温度、压强等因素的影响。改变催化剂的组成，可以较有效地提高甲醇的产率和选择性。目前，在二氧化碳加氢合成甲醇的研究中，以铜、氧化铜为主要活性成分的铜基催化

微信公众号：电子课本大全

剂是主要研究对象，其活性温度范围通常为 433 K ~ 543 K。人们正在致力于开发在较低温度下具有优良活性和选择性的催化剂。更多的研究表明，催化剂的活性还与其粒径等因素有关。

事实表明，较高的 $n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$、较高的总压强、适宜的温度和催化剂有利于甲醇合成。针对工业实际，人们还常常通过配置二氧化碳富集装置、甲醇与水的分离装置，以及副产物一氧化碳的回收循环装置等，来提高甲醇的产率。

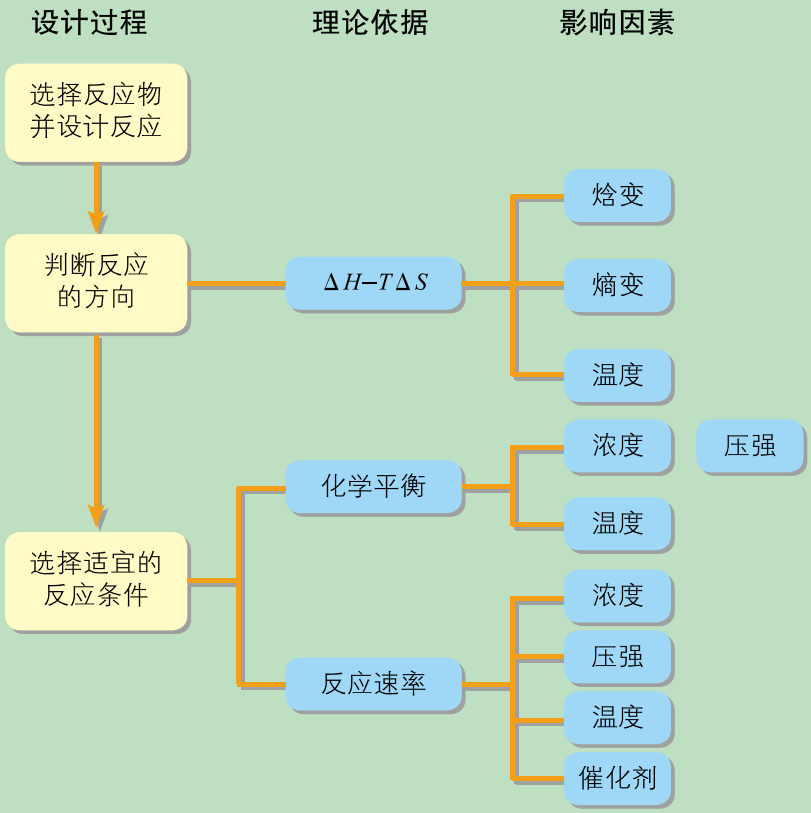
除甲醇外，还有很多化工原料可以利用二氧化碳作为碳源来进行合成，如乙烯、乙醇和二甲醚等。这样，既可以解决二氧化碳排放过多带来的环境问题，又能将其转化为有价值的产品，是十分值得探索的课题。

项目成果展示 ▸▸

1. 归纳总结设计化学反应来解决实际问题的一般思路。

在生产和科研实际中，我们常常需要设计新的反应路线或设计试制新的化学品。这时，首先需要判断所设计反应是否可行，即判断在某种条件下所设计反应是否能够正向自发进行、能进行到什么程度。只有在确知所设计反应可以正向自发进行时，才能进一步考虑反应的速率问题并采取具体措施，如选用催化剂等。

2. 概述针对目标的化学反应设计过程及理论依据，示例如下：



微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习可以促进“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养的发展。请根据下表检查本章的学习情况。

核心素养	核心素养发展重点	学业要求
变化观念与平衡思想	能从化学反应方向、限度、快慢的角度认识化学反应，丰富对化学反应的认识角度；形成化学变化是有条件的观念，认识反应条件对化学反应速率和化学平衡的影响。能从限度、快慢的角度调控反应条件，形成调控化学反应的思路。	1. 能书写平衡常数表达式，能进行平衡常数、转化率的简单计算；能利用平衡常数和浓度商的关系判断化学反应是否达到平衡状态以及平衡移动的方向。 2. 能运用浓度、压强、温度对化学平衡的影响规律，推测平衡移动方向及浓度、转化率等相关物理量的变化；能讨论化学反应条件的选择和优化。 3. 能进行化学反应速率的简单计算；能通过实验探究分析不同组分浓度改变时对化学反应速率的影响；能用一定的理论模型说明外界条件改变对反应速率的影响。 4. 能运用温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响规律解释生产、生活、实验室中的实际问题；能讨论化学反应条件的选择和优化。 5. 针对典型案例，能从限度、速率等角度对化学反应和化工生产条件进行综合分析。
科学探究与创新意识	发展运用变量控制思想设计、实施探究的能力，能利用实验探究影响反应速率和化学平衡的因素。能从方向、限度、快慢的角度分析实验体系中的化学变化，丰富分析实验中“异常现象”的角度。	
科学态度与社会责任	增强将化学反应原理应用于生产、生活的意识，提高理论联系实际的能力。能结合生产和生活实际问题情境说明调控反应条件等的重要应用；能从调控反应速率、提高反应转化率等方面综合分析反应的条件，提出有效控制反应条件的措施；能综合节约成本、循环利用、保护环境等观念，设计、优化简单的工业流程。	

学习·理解

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. 在表中填写改变某一条件（反应在密闭体系中进行，并假设其他条件不变）对以下反应的速率和化学平衡的影响。

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

微信公众号：电子课本大全

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. 关于反应 $A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)$，$\Delta H<0$，下列说法中，正确的是（　　）。

A. 一定是自发反应

B. 温度升高，化学反应速率加快

C. 反应物浓度增大，平衡向正反应方向移动

D. 催化剂不参与化学反应

应用 · 实践

4. 请你判断以下过程是熵增加过程还是熵减小过程。

（1）$C_2H_5OH(l) = C_2H_5OH(s)$

（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）$N_2(g)+3H_2(g) = 2NH_3(g)$

5. 工业上氧化二氧化硫制三氧化硫反应的化学方程式为：

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

假设该反应处于平衡状态，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）增大压强　（4）移出三氧化硫

6. 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？

7. 在 2 L 的密闭容器中，将 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。

迁移 · 创新

8. 工业上利用一氧化碳和水蒸气在一定条件下发生的反应来制取氢气：

$$CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g) \qquad \Delta H=-41\ kJ\cdot mol^{-1}$$

微信公众号：电子课本大全

某小组研究在相同温度下该反应过程中的能量变化。他们分别在体积相等的两个恒温恒容密闭容器中加入一定量的反应物，使其在相同温度下发生反应，获得如下数据：

容器编号	起始时各物质的物质的量 /mol				达到平衡的时间 /min	达到平衡时体系能量的变化
	CO	H_2O	CO_2	H_2		
①	1	4	0	0	t_1	放出热量：32.8 kJ
②	2	8	0	0	t_2	放出热量：Q

（1）容器①中反应达到平衡时，生成 H_2 的物质的量为 _____。

（2）若容器①体积变为原来的一半，则 CO 的转化率为 _____（填“增大”“减小”或“不变”）。

（3）计算容器②中反应的平衡常数 K = _____。

（4）容器②中反应的平均速率大于容器①，原因是 _____。

（5）容器②中反应达到平衡状态后，放出的热量 Q _____ 65.6 kJ（填“>”“=”或“<”），原因是 _____（不考虑热量损失）。

9. 某化学小组为了研究外界条件对化学反应速率的影响，进行了如下实验。

【实验原理】

$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 10CO_2\uparrow + 8H_2O$$

【实验内容及记录】

实验编号	室温下，试管中所加试剂及其用量 /mL				室温下溶液颜色褪至无色时所需时间 /min
	0.6 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 溶液	H_2O	0.2 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液	3.0 mol·L^{-1} 稀硫酸	
①	3.0	2.0	3.0	2.0	4.0
②	1.0	4.0	3.0	2.0	6.4

（1）实验目的是 _____。

（2）请解释实验②中加入 4.0 mL 蒸馏水的原因：_____。

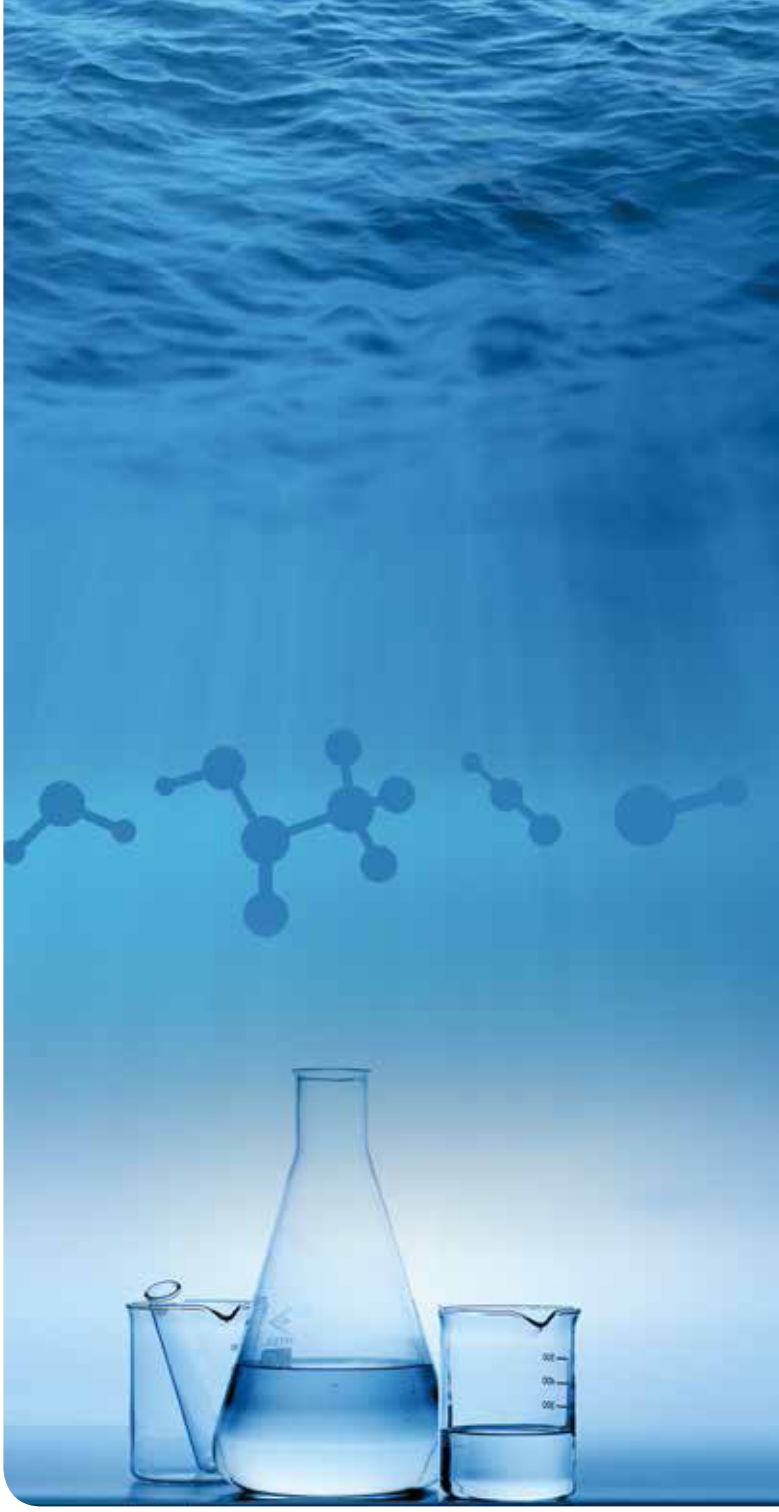
（3）据实验资料记载，Mn^{2+} 对该反应有催化作用。某小组同学计划设计实验验证 Mn^{2+} 对该反应有催化作用，请填写表中空白。

实验编号	室温下，试管中所加试剂及其用量 /mL				向试管中加入少量固体	室温下溶液颜色褪至无色时所需时间 /min
	0.6 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 溶液	H_2O	0.2 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液	3.0 mol·L^{-1} 稀硫酸		
③	3.0	_____	_____	_____	_____	t

若所加固体对反应确有催化作用，应观察到的现象是 _____。

微信公众号：电子课本大全

第3章
物质在水溶液中的行为



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许多问题，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的相互作用，进而研究水溶液中溶质之间发生的反应。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　水与水溶液

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

微项目　揭秘索尔维法和侯氏制碱法——领略化学平衡思想的创造性应用

本章自我评价

微信公众号：电子课本大全

第 1 节　水与水溶液

联想 · 质疑

通过化学必修课程的学习，你已知道电解质溶液（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：

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

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**（ionization equilibrium），平衡常数为：

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

由上式可得：$[H^+][OH^-] = K_{电离}[H_2O]$。在一定温度下，$K_{电离}$ 与 $[H_2O]$ 都是常数，其乘积也必然是常数，因此 $[H^+][OH^-]$ 也是常数，通常用 K_W 表示：

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

K_W 称为水的离子积常数，简称为**水的离子积**（ionic product of water）。K_W 反映了水中 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的关系。

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^-。

通常可以认为稀的水溶液中水的物质的量浓度与纯水的物质的量浓度相同，为 55.6 $mol \cdot L^{-1}$。

微信公众号：电子课本大全

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，所以升温有利于水的电离，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 1.0×10^{-7} mol·L^{-1}，由此计算得到 K_W 为 1.0×10^{-14} mol^2·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/(mol^2·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

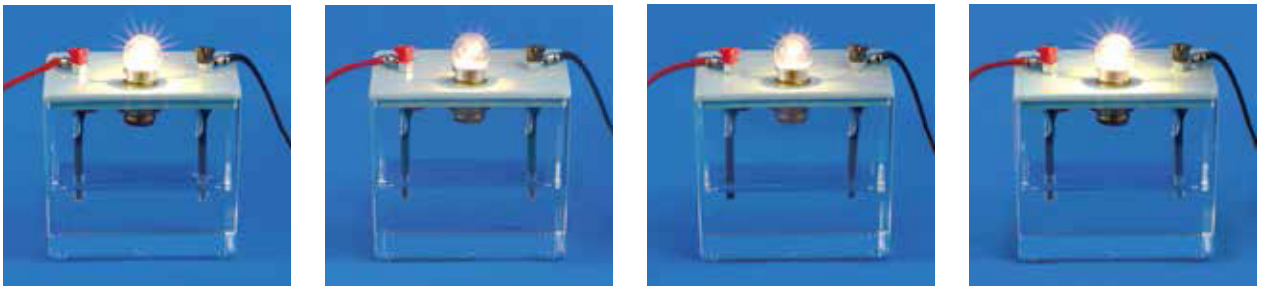
观察·思考

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形成溶液后导电能力增强。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、等浓度（0.5 mol·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。



盐酸　氨水　CH_3COOH 溶液　NaCl 溶液

图3–1–2 溶液的导电实验

讨论

以上水溶液导电能力相同吗？为什么？氯化氢、醋酸等电解质在溶于水的过程中发生了什么变化？它们最终以什么形态存在？

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，这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。

微信公众号：电子课本大全

在稀的水溶液中能完全电离的电解质称为**强电解质**（strong electrolyte）。盐酸、氢氧化钠和氯化钠等强酸、强碱以及大多数盐是强电解质，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。

这种在溶于水时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时常用符号“$\rightleftharpoons$”，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，而弱电解质因溶于水时电离趋势很小，在水溶液中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。

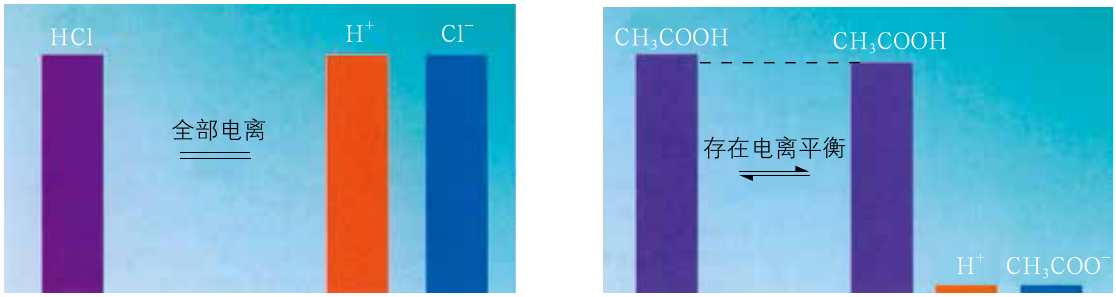


图3−1−3　HCl和CH_3COOH电离情况的比较

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。这种溶质离子或分子与溶剂分子相互吸引的作用叫作溶剂化作用。

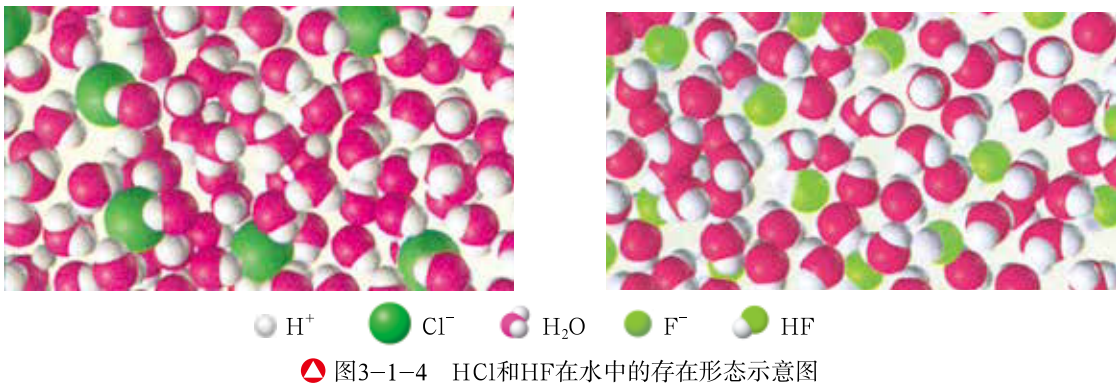


图3−1−4　HCl和HF在水中的存在形态示意图

微信公众号：电子课本大全

三、水溶液的酸碱性与pH

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

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 $1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$，根据

$$K_W = [H^+][OH^-] = 1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}$$

可得该酸溶液中的 $[OH^-]$ 为：

$$[OH^-] = \frac{K_W}{[H^+]} = \frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}}{1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}} = 1.0\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$$

请与同学们交流研讨：

1. 下表列出了室温下一些溶液的 $[H^+]$ 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：

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

微信公众号：电子课本大全

在实际应用中，人们常用 pH 来表示溶液的酸碱度。

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

水溶液的 pH、$[H^+]$ 与酸碱度的关系如图 3–1–5 所示。

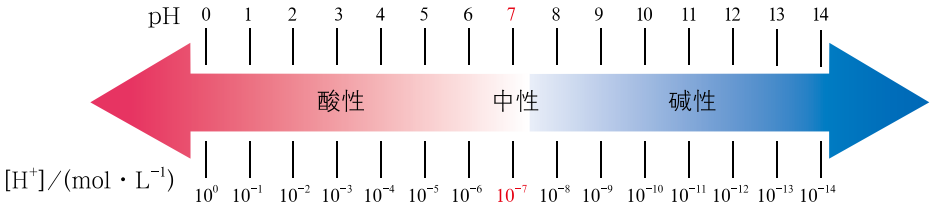


图3–1–5　室温下水溶液的pH、$[H^+]$ 与酸碱度的关系

室温下：

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

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

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

?

在 100 ℃ 时，纯水的 K_W 为 5.5×10^{-13} mol^2 · L^{-2}，此时中性溶液中 $[H^+]$ 是多少？其 pH 还是 7 吗？

【例】　室温条件下，测得强碱 NaOH 溶液的浓度为 1.0×10^{-3} mol · L^{-1}，计算该溶液的 pH。

解：

$$\begin{array}{lccc} & NaOH & = & Na^+ + OH^- \\ c/(mol\cdot L^{-1}) & & & 1.0\times10^{-3} \quad 1.0\times10^{-3} \end{array}$$

因为　$K_W = [H^+][OH^-]$

所以　$[H^+] = \dfrac{K_W}{[OH^-]}$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg\left(\frac{K_W}{[OH^-]}\right) = -\lg\left(\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-3}}\right) = 11.0$$

答：该溶液的 pH 为 11.0。

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3–1–6　用于精确测量溶液pH的酸度计

微信公众号：电子课本大全

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. 根据电解质在溶于水时的电离程度，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。水是一种极弱的电解质。

练习与活动

学习 · 理解

1. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 在任何温度下，纯水的 pH 都等于 7

B. 在任何温度下，纯水都呈中性

C. 在 95 ℃时，纯水的 pH 小于 7

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

2. CH_3COOH 溶液是实验室中的常用试剂。

（1）请分析 CH_3COOH 溶液的组成：_____。

（2）下列说法中，能够解释 CH_3COOH 溶液呈酸性的是（　　）。

A. CH_3COOH 中含氢元素

B. CH_3COOH 电离使溶液中 $c(H^+) > c(OH^-)$

C. CH_3COOH 能电离出 H^+

D. CH_3COOH 能促使水电离出更多的 H^+

（3）实验测得 1 $mol \cdot L^{-1}$ CH_3COOH 溶液的 pH = 2，由此确定 CH_3COOH 是弱电解质，理由是 _____。

应用 · 实践

3. 计算下列溶液的 pH。

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

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

微信公众号：电子课本大全

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 $1.0\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$ NaOH 溶液的 pOH。

5. 室温下，测得某溶液中 $[H^+] = 2.4\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，则 OH^- 的物质的量浓度为 _____，该溶液的 pH 为 _____。

6. 有下列四种物质：

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

（1）属于强电解质的是 _____，属于弱电解质的是 _____。（填序号）

（2）请写出下列物质的电离方程式。

NaOH：_____；

CH_3COOH：_____；

$NH_3\cdot H_2O$：_____；

$Al_2(SO_4)_3$：_____。

微信公众号：电子课本大全

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都存在电离平衡。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（次方）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，简称电离常数。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：

$$K_a(HCN) = 6.2\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$$
$$K_a(CH_3COOH) = 1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$$
$$K_a(HF) = 6.8\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$$

微信公众号：电子课本大全

K_a 的数值表明，这三种酸在相同浓度时的酸性由弱到强的顺序是氢氰酸、醋酸、氢氟酸。

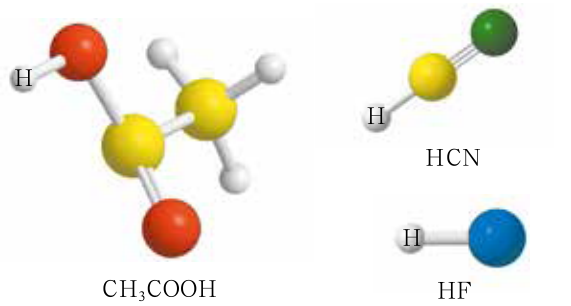


图3–2–1　三种弱酸分子的模型



图3–2–2　三种弱酸的酸性强弱与电离常数大小的关系

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

$$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+ \qquad K_{a1} = 7.1\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$$
$$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+ \qquad K_{a2} = 6.2\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+ \qquad K_{a3} = 4.5\times10^{-13}\ mol\cdot L^{-1}$$

多元弱酸的各级电离常数逐级减小。对于各级电离常数相差很大的多元弱酸，其水溶液中的 H^+ 主要是由第一步电离产生的。

对于弱碱，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 $K_b(NH_3\cdot H_2O) = 1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}$。

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，0.10 $mol\cdot L^{-1}$ CH_3COOH 溶液中，醋酸的电离度是 1.3%，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^-。

微信公众号：电子课本大全

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
亚硝酸	HNO_2	7.0	一水合氨	$NH_3 \cdot H_2O$	1.3
氢氟酸	HF	7.8	苯甲酸	C_6H_5COOH	2.5

电离度实质上是一种平衡转化率，表示弱电解质在水中的电离程度。同一弱电解质在不同浓度的水溶液中，其电离度不同；溶液越稀，电离度越大。

2. 影响电离平衡的因素

观察 · 思考

1. 观察表 3-2-2 给出的数据，你可以得出什么结论？

表 3-2-2 不同温度下一水合氨的电离常数

t/℃	0	5	10	15	20	25
K_b/(10^{-5} mol · L^{-1})	1.374	1.479	1.570	1.625	1.710	1.774

2. 请根据化学平衡影响因素的相关知识，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，浓度的变化会影响弱电解质的电离平衡。对于同一弱电解质，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为 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。

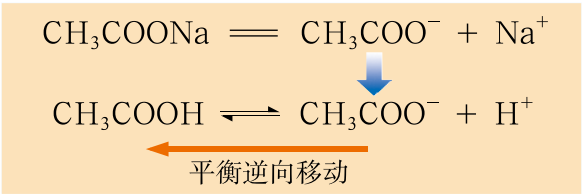


图3-2-3 加入CH_3COONa对CH_3COOH电离平衡产生的影响

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。

微信公众号：电子课本大全

追根寻源

如何计算醋酸溶液中的[H⁺]和[OH⁻]

在醋酸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，醋酸溶液中绝大部分的 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 1.7×10^{-5} mol·L^{-1}。设浓度为 0.10 mol·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·L^{-1}	0	0
平衡浓度	0.10 mol·L$^{-1}-x$	x	x

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

当 K_a 数值很小时，x 的数值很小，可做近似处理：

$0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}-x \approx 0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$

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

$$x=\sqrt{K_a\times0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}=\sqrt{1.7\times10^{-5}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\times0.10\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$
$$=1.3\times10^{-3}\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

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

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

二、盐类的水解

活动·探究

盐溶液都呈中性吗

1. 下表所列盐溶液的浓度均为 0.1 mol·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呈中性？为什么？



图3–2–4　溶液pH的测定

微信公众号：电子课本大全

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						
溶液呈现酸性或碱性的原因						

溶液之所以呈现酸性或碱性，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？

1. 盐类水解的原理

盐的水溶液并非都呈现中性，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：

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

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

平衡正向移动

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

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 CH_3COOH 分子，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 溶液呈碱性。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

微信公众号：电子课本大全

而在 NH_4Cl 溶液中存在着下列电离过程：

$$NH_4Cl = Cl^- + NH_4^+$$
$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

平衡正向移动

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

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 溶液呈酸性。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，叫作盐类的水解反应，简称盐类的**水解**（hydrolysis）。盐类的水解反应是酸碱中和反应的逆反应，是水溶液中的一类重要化学平衡——水解平衡。

在盐的水溶液中，若某种盐电离产生的离子有弱酸酸根离子，弱酸酸根离子的水解会导致溶液中 OH^- 的浓度增大；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。若某种盐电离产生的离子有弱碱阳离子，弱碱阳离子的水解会导致溶液中 H^+ 的浓度增大；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。

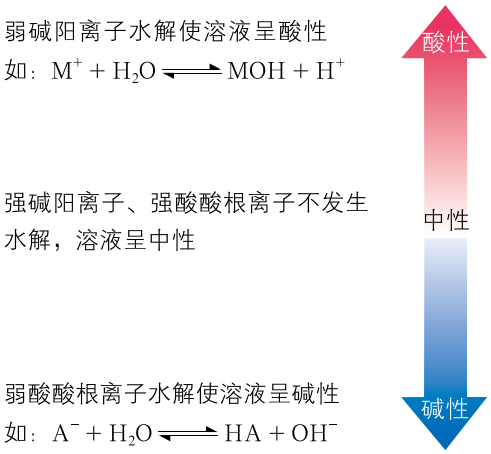


图3–2–7　盐类水解规律示意图

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：

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

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。

微信公众号：电子课本大全

拓展视野

水解平衡常数

水解反应的平衡常数叫作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：

$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ \qquad K_W = 1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}$$

$$+)\ CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH \qquad \frac{1}{K_a} = \frac{1}{1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}}$$

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

$$K_h = K_W\cdot\frac{1}{K_a} = \frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}}{1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}} = 5.9\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$$

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 $1.8\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$，第二步的水解常数为 $2.4\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，二者相差很大，因此可以忽略第二步水解。

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，并分析它们分别如何影响盐类水解平衡。

1. 向盛有 0.01 $mol\cdot L^{-1}$ 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（$SnCl_2\cdot2H_2O$）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。

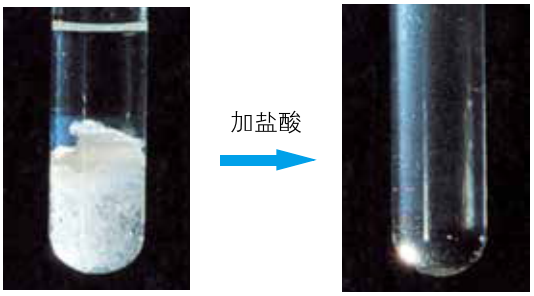


图3–2–8 加酸抑制氯化亚锡的水解

氯化亚锡在水中可以发生水解反应，生成碱式氯化亚锡白色沉淀：

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

白色

微信公众号：电子课本大全

实验	实验现象	实验结论
1		
2		

3. 分别讨论 CH_3COONa 溶液或 NH_4Cl 溶液中的水解平衡在下列情况下将如何移动，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）加热溶液。

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？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　泡沫灭火剂的模拟实验

$NaHCO_3$ 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正向移动。此时，发生的总反应为：

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

微信公众号：电子课本大全

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发生水解。例如，醋酸铵（CH_3COONH_4）的水溶液中存在两个水解平衡：

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

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

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

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正向移动。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、阳离子都能水解，并分别生成气体和沉淀，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. 水解反应的应用

活动 · 探究

学生必做实验

利用水解反应制备胶体、净水和除污

实验目的

利用水解反应解决实际问题。

实验用品

Na_2CO_3 溶液，$Al_2(SO_4)_3$ 溶液，$FeCl_3$ 溶液，稀盐酸，植物油，蒸馏水，略浑浊的天然淡水；

试管，烧杯，胶头滴管，酒精灯，三脚架，石棉网，激光笔。

油脂是一种有机化合物，在一定条件下与水发生反应，生成甘油和脂肪酸。该反应属于可逆反应。

实验方案设计及实施

利用所提供的实验用品，设计并实施实验，解决下列实际问题。

1. 制备氢氧化铁胶体。
2. 除去略为浑浊的天然淡水中的悬浮颗粒物。
3. 清除厨房的油污。

微信公众号：电子课本大全

实验	实验方案	实验现象及结论
1		
2		
3		

讨论

1. 请分析上述实验的原理，并结合离子方程式进行说明。
2. 你认为应用盐类的水解反应解决实际问题的思路是什么？
3. 盐类水解知识对你认识电解质溶液间的化学反应有怎样的影响？

方法导引

分析复杂溶液体系的一般思路

面对多种溶质组成的复杂溶液体系，可以从物质组成、相互作用、作用结果等方面进行系统分析。

1. 分析溶液组成：同时关注溶质与溶剂，区分强、弱电解质。（如果有反应发生，关注反应前溶液中的物质。如果已知道反应结果，也可以根据反应后的溶液组成进行分析）

2. 分析相互作用：关注每种物质在水中的电离、电离平衡等，再考虑微粒间和平衡间的相互作用。

3. 分析作用结果：相互作用的结果是微粒种类和数量发生变化，这种变化最终反映在宏观现象上，如 pH、导电性、颜色变化、气体生成等。

人们在实验室、日常生活和生产实践中常常用到盐的水解反应。例如，实验室制备氢氧化铁胶体就是利用了 Fe^{3+} 水解生成 $Fe(OH)_3$ 的反应及加热促进水解的原理。又如，人们常用硫酸铝钾或硫酸铝做净水剂，这是利用了 Al^{3+} 的水解反应。该反应与天然水中 HCO_3^- 的水解反应互相促进，生成 $Al(OH)_3$ 胶体。$Al(OH)_3$ 胶体吸附水中的悬浮物，加速悬浮物的沉降，起到净水的作用。再如，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。

微信公众号：电子课本大全

身边的化学

人体内的酸碱平衡

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，起到维持血液 pH 的作用，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 分解产生 CO_2，CO_2 从肺部呼出，上述平衡逆向移动，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，则上述平衡正向移动，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。

这种能够缓解少量外来酸、碱或水产生的影响，维持溶液 pH 不发生明显变化的作用叫作缓冲作用，具有缓冲作用的溶液叫作缓冲溶液。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，温度一定时弱电解质具有确定的电离常数。相同温度下的电离常数反映着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. 在盐的水溶液中，盐电离产生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进行的程度。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习·理解

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

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. 请你判断下列溶液的酸碱性，并说明理由。

（1）CH_3COOK 溶液

（2）NH_4NO_3 溶液

（3）KCl 溶液

3. 请你列举能证明氨水中存在电离平衡的实验事实。

应用·实践

4. 下列五种溶液的浓度均为 0.1 mol·L^{-1}，请按溶液 pH 由大到小的顺序将它们排列起来：_____。（填序号）

① Na_2CO_3 溶液　② NaOH 溶液　③ $NaHSO_4$ 溶液　④ NH_4Cl 溶液　⑤ KNO_3 溶液

5. 盐类水解反应在人类的生产、生活中有着广泛的应用。请你解释以下应用的原理。

（1）草木灰是柴草燃烧后留下的灰分，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，但草木灰不宜与用作氮肥的铵盐（如碳酸氢铵、硝酸铵）混合使用。

（2）在实验室里配制 $FeCl_3$ 溶液时，加入少量盐酸。

6. 在 22 ℃时，用 pH 传感器测量 0.1 mol·L^{-1} CH_3COOH 溶液的 pH，测得 pH 约为 3.0；然后，逐渐升高温度至 29 ℃时，测得 pH 降至 2.9。加热过程中 pH 变化的原因是 _____。

7. 海洋面积约占地球表面积的 71%。海水中主要含有 Na^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、Cl^-、SO_4^{2-}、Br^-、HCO_3^-、CO_3^{2-} 等离子。海水呈弱碱性（pH 约为 8.1），海水的弱碱性有利于海洋生物利用碳酸钙形成介壳。

（1）请从化学角度分析海水呈弱碱性的原因：_____。

（2）夏天时，海水的 pH 会 _____（填“升高”“降低”或“不变”），其原因是 _____。

微信公众号：电子课本大全

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 固体的沉淀溶解平衡

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？

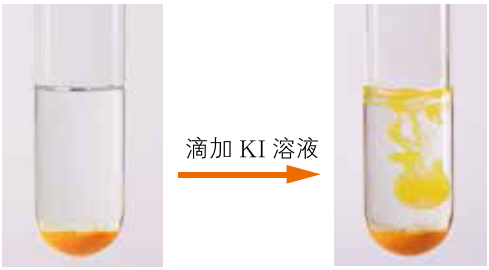


图3–3–1　向PbI_2饱和溶液中滴加KI溶液后的变化

微信公众号：电子课本大全

在上述实验中，滴加 KI 溶液后上层清液中出现黄色沉淀，说明上层清液中存在 Pb^{2+}。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^- 的浓度不再增大，PbI_2 固体的量不再减少，得到 PbI_2 的饱和溶液。我们把这种平衡状态叫作沉淀溶解平衡，其平衡常数叫作溶度积常数或**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，并不能改变溶度积。

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。通常，对于相同类型的难溶电解质，K_{sp} 数值越大，其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。

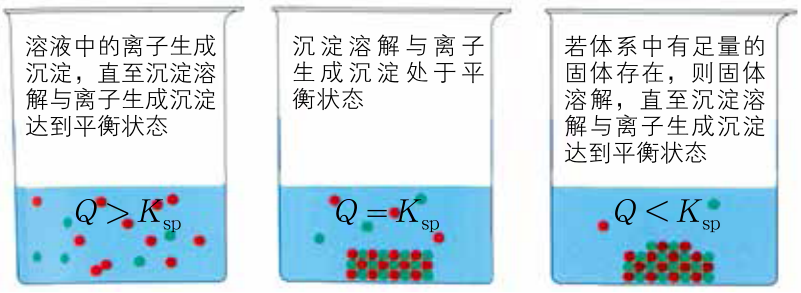


图3−3−3　Q和K_{sp}的相对大小与沉淀溶解平衡

微信公众号：电子课本大全

运用上述关系可以解释“观察·思考”中涉及的实验现象。加入 KI 溶液前，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}），平衡逆向移动，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，这种透视技术俗称钡餐透视。由于 Ba^{2+} 有剧毒，水溶性钡盐不能用作钡餐。$BaCO_3$ 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 $BaCO_3$ 不可用作钡餐，而 $BaSO_4$ 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：

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

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

由于胃酸的酸性很强（pH 为 0.9 ~ 1.5），如果 $BaCO_3$ 入胃，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，$Q < K_{sp}$，此时 $BaCO_3$ 的沉淀溶解平衡正向移动，使 Ba^{2+} 浓度增大而导致人体中毒：

$$BaCO_3 \rightleftharpoons Ba^{2+} + \begin{array}{c} CO_3^{2-} \\ + \\ 2H^+ \\ \rightleftharpoons \\ H_2O + CO_2 \end{array}$$

平衡正向移动

所以，$BaCO_3$ 不可用作钡餐。而 SO_4^{2-} 是强酸酸根离子，在溶液中难以与 H^+ 结合成硫酸分子，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 $BaSO_4$ 可用作钡餐。

实例 2 如果误将可溶性钡盐［如 $BaCl_2$、$Ba(NO_3)_2$ 等］当作食盐或纯碱食用，会造成钡中毒。中毒者应尽快用 5% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃，随后导泻使钡盐尽快排出。Na_2SO_4 溶液进入胃中后，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。

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

微信公众号：电子课本大全

追根寻源

5%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 溶液进入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 溶液中 Na_2SO_4 的质量分数为 5%，溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度近似为 0.4 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：

$$[Ba^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1\times10^{-10}\,mol^2\cdot L^{-2}}{0.4\,mol\cdot L^{-1}}$$
$$= 2.8\times10^{-10}\ mol\cdot L^{-1}$$

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，因此用 5% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃可有效地除去胃中的 Ba^{2+}。

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

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 $Ca(HCO_3)_2$ 的水从溶洞顶向下滴落时，水分蒸发、二氧化碳压强减小及温度的变化都会使二氧化碳溶解量减小，致使 $CaCO_3$ 沉淀析出。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。

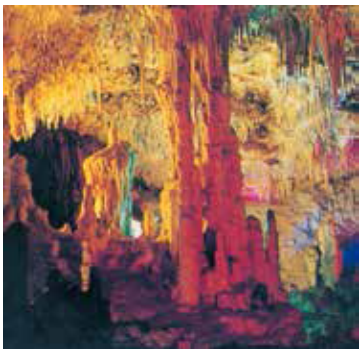


图3–3–5　美丽的溶洞

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。请分析这些因素影响珊瑚生长的原因。

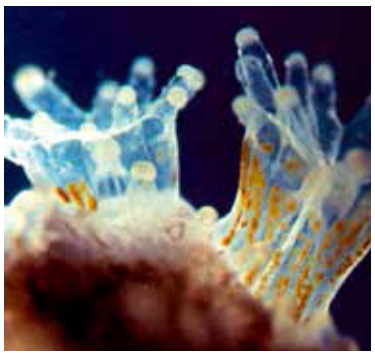


图3–3–6　珊瑚虫

微信公众号：电子课本大全

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。

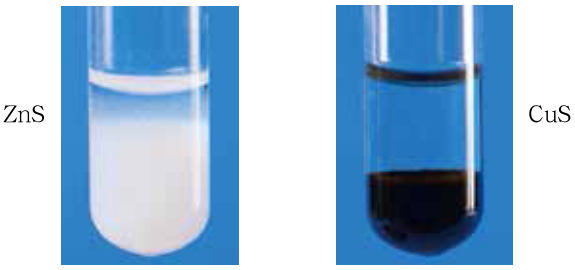


图3–3–7 ZnS和CuS沉淀

ZnS 在水中存在沉淀溶解平衡：

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

CuS 在水中存在沉淀溶解平衡：

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

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 的溶解能力弱。

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。

$$ZnS(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(aq) + \begin{array}{c} S^{2-}(aq) \\ + \\ Cu^{2+}(aq) \\ \Downarrow \\ CuS(s) \end{array}$$

平衡正向移动

微信公众号：电子课本大全

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：

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

通过对比 K_{sp} 可知，CuS、HgS、PbS 等重金属离子的硫化物的溶解能力比 FeS 的溶解能力更弱（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 也可用作沉淀剂。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生成沉淀。

追根寻源

水垢中的 $Mg(OH)_2$ 是怎样生成的

本节“联想·质疑”中曾提到，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难溶性的相对强弱。

$MgCO_3$ 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。天然水在煮沸过程中，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：

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

微信公众号：电子课本大全

弱酸酸根离子 CO_3^{2-} 发生水解反应：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$，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，$Q > K_{sp}$，$Mg(OH)_2$ 沉淀生成。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 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。

$Q > K_{sp}$，有沉淀析出，直至沉淀与溶解达到平衡状态
$Q = K_{sp}$，沉淀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，直至沉淀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。

微信公众号：电子课本大全

练习与活动

学习·理解

1. 在“观察·思考”PbI_2 固体的沉淀溶解平衡实验中，哪些现象能证明 PbI_2 溶液中存在沉淀溶解平衡？

2. 用图示方法表示你对电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡的认识。

应用·实践

3. 将 1.5 mL 0.1 mol·L^{-1} Na_2SO_4 溶液和 1.0 mL 0.1 mol·L^{-1} $BaCl_2$ 溶液混合后得到浊液 a，过滤得到滤液 b 和白色沉淀 c。下列分析中，不正确的是（　　）。

A. 浊液 a 中存在沉淀溶解平衡：$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq)$

B. 若向滤液 b 中滴加 0.01 mol·L^{-1} Na_2SO_4 溶液，无明显变化

C. 若向滤液 b 中滴加 0.01 mol·L^{-1} $BaCl_2$ 溶液，会出现白色沉淀

D. 若向滤液 b 中滴加 0.01 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液，无明显变化

4. 请运用所学知识判断，向 1 mL 0.1 mol·L^{-1} $AgNO_3$ 溶液中依次滴加 1 mL 0.1 mol·L^{-1} 的 NaCl、NaBr、KI 溶液时，会发生什么变化。

5. 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^+，这会对牙釉质产生什么影响？应采取哪些措施保护牙齿？

微信公众号：电子课本大全

第4节　离子反应

联想 · 质疑

当向水中加入一种电解质时，所形成的水溶液中可能存在电离平衡、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金属单质或通入气体时，电解质电离出的离子与所加物质的原子或分子之间可能发生反应。这些反应都有什么特点？它们为什么会发生？研究这样的反应有什么意义？

一、离子反应发生的条件

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

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



图3–4–1　盐酸与锌的反应

2. 学过的离子反应还有哪些？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？

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。

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。

微信公众号：电子课本大全

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

一些生成沉淀的反应进行得很迅速且现象明显，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电离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，$MgCO_3$ 沉淀与 NaOH 溶液反应可生成 $Mg(OH)_2$ 沉淀。

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

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：

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

微信公众号：电子课本大全

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：

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

后两个反应就是分别利用强酸制取弱酸、利用强碱制取弱碱的反应原理。

3. 生成气体（或挥发性物质）

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：

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

这一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本质上是相同的，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逸出，或者由于某些弱电解质因溶解度较小从溶液中析出，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

微信公众号：电子课本大全

离子参与氧化还原过程而发生的离子反应很常见，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

原电池中发生的氧化还原反应，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时，向其中加入强氧化剂，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“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”、平衡常数判据来判断离子反应的方向。

1.“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”

在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，利用“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”可以判断离子反应能否正向自发进行。例如，室温时，下列 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的离子反应都能正向自发进行：

微信公众号：电子课本大全

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

反应 $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ 的 $\Delta H - T\Delta S = -212.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$，说明该离子反应可以自发进行，据此反应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 $\Delta H - T\Delta S = 422.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$，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，表明反应正向进行的趋势很大，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。

$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	$K = 1/K_w = 1.0\times10^{14}$
$H^+ + CO_3^{2-} \rightleftharpoons HCO_3^-$	$K = 1/K_{a2} = 1.8\times10^{10}$
$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightleftharpoons BaSO_4$	$K = 1/K_{sp} = 9.1\times10^{9}$
$H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3$	$K = 1/K_{a1} = 2.4\times10^{6}$
$H^+ + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOH$	$K = 1/K_a = 5.9\times10^{4}$

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^+、CO_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

微信公众号：电子课本大全

离子反应也常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

学生必做实验

强酸与强碱的中和滴定及其应用

实验目的

通过已知浓度的强酸、强碱溶液，确定待测强碱、强酸溶液的浓度。

实验用品

浓度未知的盐酸，0.100 0 mol · L^{-1} NaOH 溶液，酚酞溶液，甲基橙溶液；

酸式滴定管，碱式滴定管，锥形瓶，滴定管架（铁架台和蝴蝶夹），胶头滴管等。

甲基橙是一种常用的酸碱指示剂。甲基橙的变色范围是 pH 3.1 ~ 4.4。pH < 3.1 时呈红色，pH 为 3.1 ~ 4.4 时呈橙色，pH > 4.4 时呈黄色。

实验方案设计及实施

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

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

即

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

用已知浓度的强碱（或强酸）与未知浓度的强酸（或强碱）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。

请利用酸碱中和滴定的原理选择试剂，设计并实施实验方案，测定待测盐酸的浓度，并思考：

1. 除了 0.100 0 mol · L^{-1} NaOH 溶液外，还需要选择什么试剂？你选择试剂的依据是什么？

2. 在你设计的方案中，如何判断 NaOH 和 HCl 恰好完全反应？

3. 实验中，如何实现准确测定溶液体积，以减小实验误差？

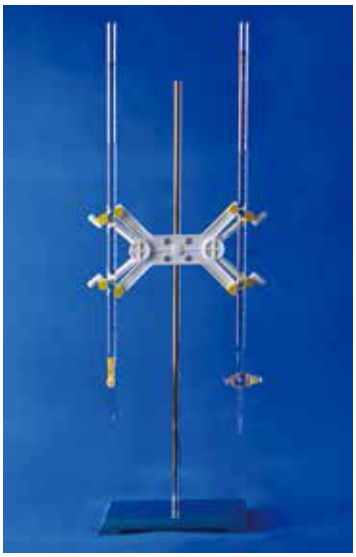


图3–4–6　碱式（左）和酸式（右）滴定管

微信公众号：电子课本大全

实验方案									
数据记录	编号	酸溶液体积			碱溶液体积			待测盐酸浓度	
		V_1	V_2	$V_{酸}$	V_1'	V_2'	$V_{碱}$	$c_{酸}$	$c_{酸}$（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。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

现在已有了酸碱通用的聚四氟乙烯滴定管，其形状与酸式滴定管相同。

微信公众号：电子课本大全

讨论

1. 某小组同学用 pH 传感器监测上述实验过程中溶液 pH 的变化，得到 pH 变化曲线如图 3–4–8 所示。请解释曲线的变化趋势。

2. 滴定过程中，溶液中的微粒种类和数量发生了怎样的变化？如果把盐酸换成醋酸呢？

3. 请设计实验，测定食醋中的总酸量。

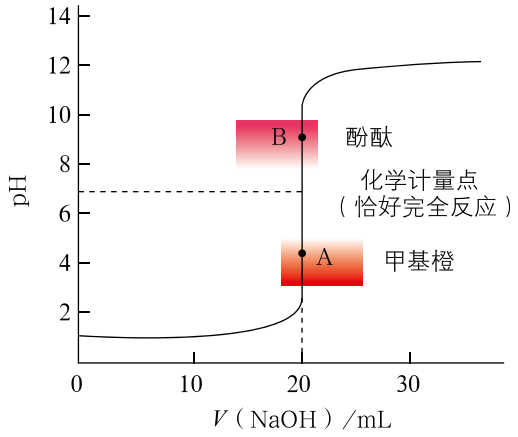


图3–4–8　用盐酸滴定NaOH过程中的pH变化曲线

在以上实验中，可以首先用酸式滴定管准确量取一定体积的盐酸，注入锥形瓶中，滴加几滴酚酞溶液后，用碱式滴定管向其中滴加 NaOH 溶液，并不断摇动锥形瓶，观察溶液颜色的变化。当看到滴入一滴 NaOH 溶液后溶液变成红色并且半分钟内不褪色时，停止滴加 NaOH 溶液。此时，盐酸恰好完全被氢氧化钠中和，达到滴定终点。

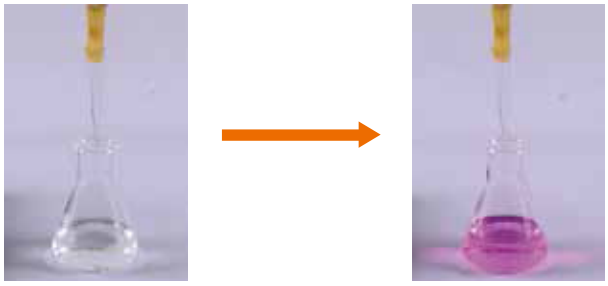


图3–4–9　滴定过程中溶液颜色的变化

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

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

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

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

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。

微信公众号：电子课本大全

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。氯碱工业通过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，可利用离子反应除去粗盐中含有的少量 Ca^{2+}、Mg^{2+}、SO_4^{2-}，得到高纯度的氯化钠；可利用沉淀剂通过离子反应使污水中的重金属离子生成沉淀而将其除去。

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，生成碳酸氢盐，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 进入水中而形成的，所发生的主要反应为：

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

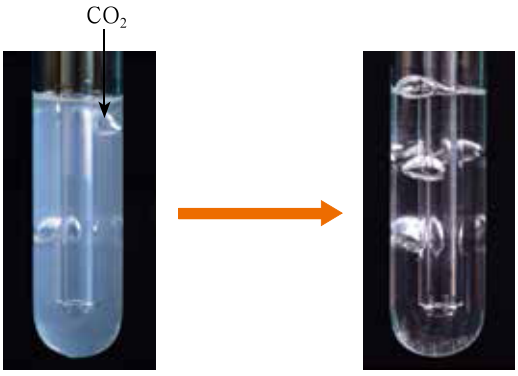


图3–4–10　通入二氧化碳使$CaCO_3$沉淀溶解

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。此时，所发生的反应为：

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

在硬水中加入 Na_2CO_3 等沉淀剂也可以降低 Ca^{2+}、Mg^{2+} 浓度。

微信公众号：电子课本大全

交流 · 研讨

请与同学们交流研讨：

1. 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. 举例说明哪些常见物质可以通过离子反应制备。

3. 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：有离子浓度降低或脱离反应体系，如生成沉淀、生成弱电解质、生成气体（或挥发性物质）、发生氧化还原反应等。

练习与活动

学习 · 理解

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。如不正确，请改正。

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

微信公众号：电子课本大全

应用 · 实践

3. 向盛有水的烧杯中加入 KNO_3 固体，得到溶液①，再向溶液①中通入 HCl 气体，得到溶液②。



第3题图

（1）用文字描述溶液②的组成，并在图中标示出来。

（2）你认为可以通过哪些实验研究溶液②的性质？请标注在上图中。

（3）向溶液②中加入 $FeCl_2$ 固体，发现溶液呈黄色，请分析溶液呈黄色的可能原因。

4. 准确称取 0.86 g 不纯的苛性钠样品配成 250 mL 溶液，取出 10.00 mL，用已知浓度为 0.040 mol · 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 20.50 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？

迁移 · 创新

5. 下文介绍了涉及漂白粉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［$Ca(ClO)_2$］，市售漂白粉还含有 $Ca(OH)_2$。

（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）$Ca(OH)_2$ 的存在使溶液的碱性较强，因此漂白作用进行缓慢。如需在短时间内收到漂白的效果，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可起到弱酸的作用。

（5）不要将漂白粉与洁厕剂等强酸性物质混合使用。如果二者大量混合，可能会发生危险。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。

微信公众号：电子课本大全

微项目

揭秘索尔维法和侯氏制碱法

——领略化学平衡思想的创造性应用

项目学习目标

- 通过认识制碱工业中复杂的多平衡体系，学会分析溶液中的微粒和平衡，理解平衡间的相互影响，能根据实际需求选择调控平衡移动的方法。
- 通过了解工业制碱的原理，体会化学原理的巧妙应用，赞赏我国科学家对制碱工业做出的巨大贡献。

纯碱是重要的基础化工原料，其产量和消费量通常作为衡量一个国家工业发展水平的指标。工业纯碱常用于制造玻璃、洗涤剂、建筑材料等。食用纯碱可用于食品工业，如生产味精、作为食品添加剂等。历史上比较重要的制碱方法有路布兰（N.Leblanc）法、索尔维（E.E.Solvay）法以及侯氏制碱法。我国对纯碱的需求大，但纯碱工业起步较晚，化学工程专家侯德榜为我国的制碱工业做出了突出的贡献。

在本项目中，你将通过实验模拟索尔维法，了解制碱原理，以及通过解读侯式制碱法，认识联合制碱法的创新之处，体会化学平衡思想的应用价值。

项目活动 1　解密“索尔维法”

比利时工程师索尔维用食盐、石灰石和氨为原料，制得碳酸钠和氯化钙，1867 年这种方法正式命名为索尔维法。20 世纪初的中国，纯碱依赖进口。第一次世界大战期间，纯碱的进口价格一度上涨七八倍，对我国的国计民生造成了很大影响。

我国化工实业家范旭东曾尝试用索尔维法自行生产纯碱，但未能成功。1921 年，侯德榜接受范旭东的邀请，回国担任总工程师，探索索尔维法的奥秘。

索尔维法中的关键反应为：

$$NaCl + CO_2 + H_2O + NH_3 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$$

实验室模拟索尔维法

观察目的

根据索尔维法的基本原理，探究能否通过将二氧化碳通入氨盐水来获得碳酸氢钠沉淀。

微信公众号：电子课本大全

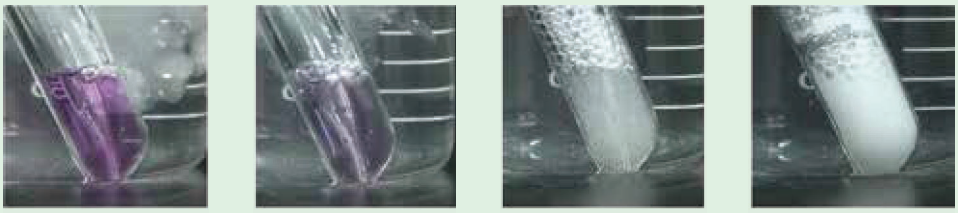
观察内容

用图 3-5-1 所示装置模拟索尔维法。锥形瓶中装有碳酸钙粉末，分液漏斗中装有稀硫酸。试管中装有氨盐水，并滴有酚酞溶液。用冰水浴降低试管内的温度。打开分液漏斗，观察二氧化碳通入氨盐水的现象。

观察记录



图3-5-1 模拟索尔维法的实验装置



开始反应　15 min　30 min　45 min

图3-5-2 不同反应时间下的现象

思考

1. 碳酸氢钠可溶于水，而索尔维法却能得到碳酸氢钠沉淀，试用平衡的原理解释原因。

2. 碳酸氢钠和纯碱中都不含氮元素，为什么要使用吸收了氨气的饱和食盐水作为反应物？

3. 实验发现，酚酞完全褪色后才有沉淀逐渐析出。在整个实验过程中，溶液中的微粒种类、数量发生了什么变化？原因是什么？

可溶性物质的溶解也是存在限度的，超过限度时会存在沉淀溶解平衡。索尔维法就是通过一定方法增大 Na^+ 和 HCO_3^- 的浓度，使目标产物碳酸氢钠从反应体系中析出。饱和食盐水中 Na^+ 达到食盐自身溶解的最大浓度。但是，仅靠向饱和食盐水中通入二氧化碳难以获得足量的 HCO_3^-，因为二氧化碳溶解度有限，碳酸的电离度又非常低。而事先向饱和食盐水中通入氨气，可以促进碳酸电离，促进二氧化碳溶解，从而增大 HCO_3^- 浓度。

在模拟实验中，反应开始时溶液呈碱性，此时通入的 CO_2 与 $NH_3 \cdot H_2O$ 反应，生成物主要为 CO_3^{2-}。随着反应的进行，$NH_3 \cdot H_2O$ 逐渐消耗，溶液 pH 逐渐降低，生成的 CO_3^{2-} 与继续通入的二氧化碳反应生成 HCO_3^-，HCO_3^- 浓度逐渐增大。当 HCO_3^- 浓度增大至一定程度时，它与 Na^+ 结合成碳酸氢钠沉淀析出。经鉴定，白色沉淀的主要成分是碳酸氢钠。

近期研究认为，二氧化碳与过量的 $NH_3 \cdot H_2O$ 反应直接生成的是中间产物氨基甲酸铵（NH_2COONH_4），它水解生成碳酸铵。

微信公众号：电子课本大全

以上分析如图 3–5–3 所示。

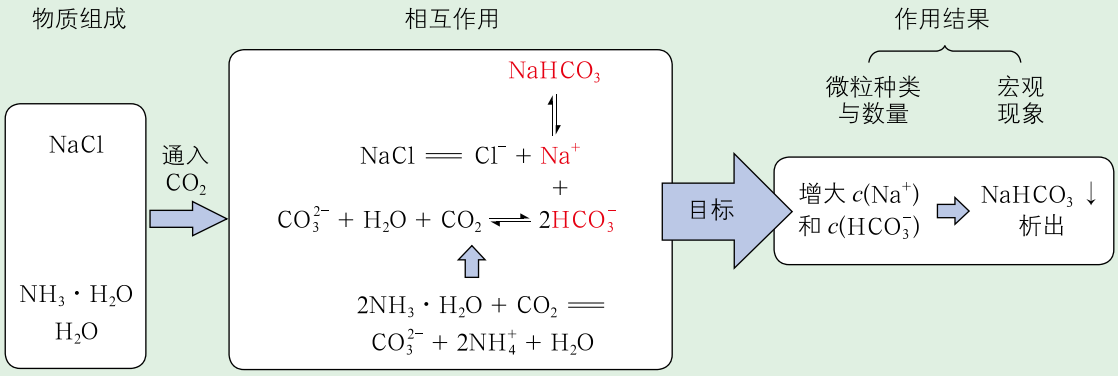


图3–5–3　索尔维法原理分析

实际上，索尔维法制碱的工艺流程（图 3–5–4）正是先将氨气通入饱和食盐水制成氨盐水，再向氨盐水中通入二氧化碳来获得碳酸氢钠沉淀；析出的碳酸氢钠经过滤分离出来，再煅烧转化成产品纯碱。“碳酸化”过程所需二氧化碳，既来自煅烧石灰石，又循环利用了煅烧碳酸氢钠过程中产生的二氧化碳。

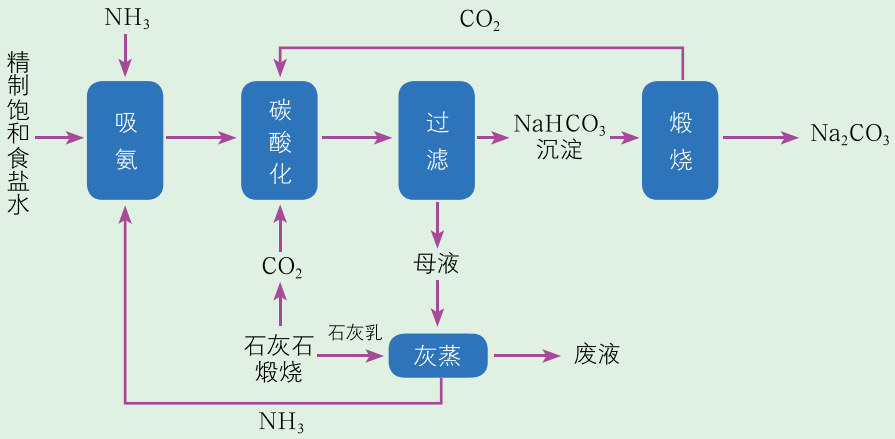


图3–5–4　索尔维法的基本工艺流程

工业生产需要降低成本、减少排放，因此物质的循环利用非常重要。除了循环利用二氧化碳外，由于索尔维发明这种制碱方法时合成氨还没有实现工业化生产，所以氨气的循环利用也十分必要，滤出碳酸氢钠后的母液中含有大量的 NH_4^+，若加入碱性物质并加热可以制得氨气。利用煅烧石灰石生成的生石灰，加水得到氢氧化钙浊液（即石灰乳），加入母液中，通过“灰蒸”回收氨气。

索尔维法原料易得，氨气和二氧化碳都得到了循环利用，很适合大规模连续生产。侯德榜带领团队，经过五年摸索终于用索尔维法制得了高质量的纯碱，并于 1933 年出版了巨著《纯碱制造》，打破了外国的技术垄断，对国际学术研究和发展中国家的社会发展做出了巨大的贡献。

微信公众号：电子课本大全

项目活动 2 解读“侯氏制碱法”

范旭东最初将制碱厂设在天津塘沽，塘沽靠海，原料食盐容易获得。1937 年，卢沟桥事变后不久，日军攻占天津，制碱厂被迫停产。范旭东、侯德榜等将工厂迁至四川。四川没有廉价的海盐，只能用从深井中吊上来的低浓度“井盐”水代替，成本很高，中国纯碱工业陷入困境。



图3–5–5 迁至四川的制碱厂旧址

索尔维制碱法的食盐利用率偏低，只有 70% 左右，这使得食盐成本高的问题更加突出。其食盐利用率偏低的主要原因是母液没有循环使用。母液中含有大量 NH_4^+ 和 Cl^-，以及较多的 Na^+ 和 HCO_3^-。因合成氨工业已于 1913 年建立，此时不再需要用母液制氨气来回收再利用氨。改进的关键在于设法循环利用母液，充分利用其中的产品构成组分——Na^+ 和 HCO_3^-，而非产品构成组分 NH_4^+ 和 Cl^- 则需要考虑回收。

侯德榜巧妙地利用了溶液中氯化铵的沉淀溶解平衡，使氯化铵沉淀从母液中析出。在生产纯碱的同时联产工业氯化铵，获得了有价值的副产品。这种新的制碱方法于 1941 年获得成功，被命名为“侯氏制碱法”。

根据制碱母液的成分，尝试设计回收母液中氯化铵的方案，并与侯氏制碱法进行比较。

思考

在解决这一问题的过程中，平衡思想是怎样发挥作用的？

资料在线

表 3–5–1 氯化铵在不同温度下的溶解度［g /(100 g H_2O)］

t/℃	0	10	20	30	40	50	60	70
溶解度	29.4	33.2	37.2	41.4	45.8	55.3	65.6	71.2

侯氏制碱法的工艺流程如图 3–5–6 所示。“吸氨”过程通过通入氨气增大 NH_4^+ 浓度，并将溶液中的碳酸氢盐转化为溶解度更大的碳酸盐。“冷析”过程通过降温，使部分氯化铵析出。“盐析”过程通过加入氯化钠，既促使氯化铵进一步析出，又补充 Na^+，有利于后续的制碱过程。由于母液完全循环利用，侯氏制碱法大大提高了食盐的利用率（可达 98%）。

微信公众号：电子课本大全

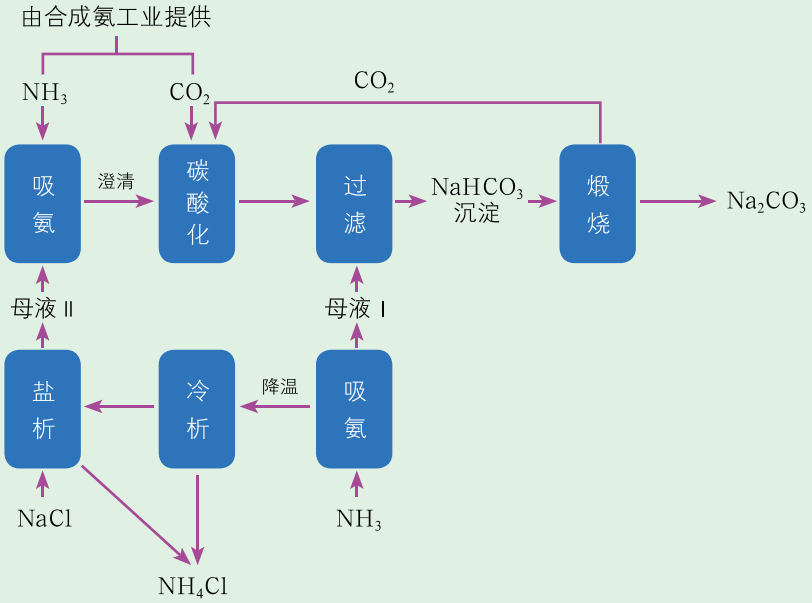
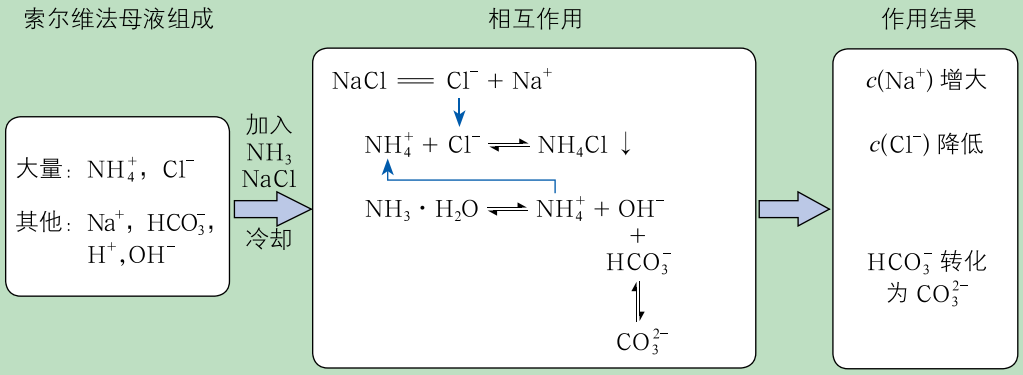


图3–5–6　侯氏制碱法工艺流程图

侯氏制碱法与合成氨联合生产，充分利用合成氨工业提供的氨气、二氧化碳等原料，因此也称为“联合制碱法”。侯氏制碱法自 1962 年正式投产以来，为我国纯碱工业和国民经济发展做出了重大的贡献，在世界上也产生了很大影响。目前，侯氏制碱法仍是我国纯碱生产的主要方法之一。

项目成果展示 ▸▸

1. 回顾本项目的学习，归纳总结当遇到复杂的真实溶液问题时应采取的分析思路，示例如下：



2. 总结通过本项目的学习，对溶液中的离子平衡和平衡移动形成的新认识。

3. 从反应原理的角度，向同学们介绍侯德榜对制碱工业做出的巨大贡献。

微信公众号：电子课本大全

本章自我评价

本章学习可以促进“宏观辨识与微观探析”和“证据推理与模型认知”化学学科核心素养的发展。请根据下表检查本章的学习情况。

核心素养	核心素养发展重点	学业要求
宏观辨识与微观探析	能从微粒间相互作用的视角、运用动态平衡的观点认识物质在水溶液中的行为，并能对宏观现象进行预测和解释。	1. 能用化学用语正确表示水溶液中的离子反应与平衡，能通过实验证明水溶液中存在的离子平衡，能举例说明离子反应与化学平衡在生产、生活中的应用。 2. 能从电离、离子反应、化学平衡的角度分析溶液的性质，如酸碱性、导电性等。 3. 能进行溶液 pH 的简单计算，能正确测定溶液的 pH，能调控溶液的酸碱性，能选择实例说明溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的重要作用。 4. 能综合运用离子反应、化学平衡原理，分析和解决生产、生活中有关电解质溶液的实际问题。
证据推理与模型认知	增加“微粒间弱相互作用”这一认识角度，形成完整的认识物质在水溶液中的行为的思路，完善关于电解质溶液的认识模型。能基于宏观现象推测物质在水溶液中的微观行为，建立宏观与微观、证据与结论之间的关系。	

学习·理解

1. 物质在水溶液中的行为包括电离和溶解等，人们可以用电离平衡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. 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 溶液的 pH 约为 3。

（5）相同体积的 pH 均等于 4 的盐酸和 CH_3COOH 溶液，用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。

微信公众号：电子课本大全

（6）镁粉与一定量稀硫酸反应，如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。

应用·实践

3. 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：

$$\underset{\text{红色}}{HIn} \rightleftharpoons \underset{}{H^+} + \underset{\text{蓝色}}{In^-}$$

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。

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）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？

6. 向含有大量碳酸钙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，以及 Ca^{2+} 浓度和 CO_3^{2-} 浓度的乘积将如何变化。

（1）加入少量氯化钙固体。

（2）加入少量碳酸钠固体。

7. 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^-、Cl^-

B．Na^+、Al^{3+}、Cl^-、Ba^{2+}

C．K^+、Ba^{2+}、Cl^-、CO_3^{2-}

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-}

微信公众号：电子课本大全

8. 判断下列离子方程式的书写是否正确，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：$2H^+ + Zn^{2+} = H_2\uparrow + Zn$

9. 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

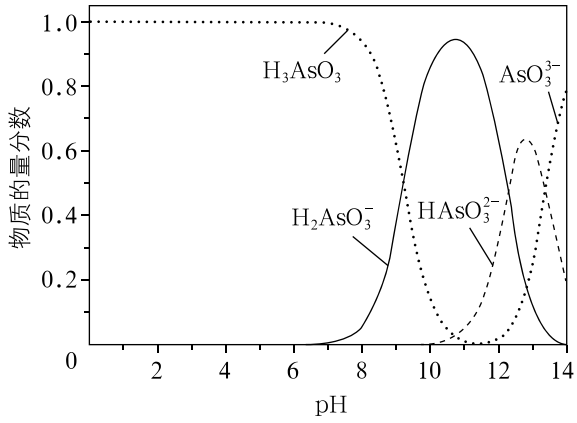
（3）0.02 mol·L^{-1} NaOH 溶液

（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

迁移·创新

10. 雌黄（As_2S_3）和雄黄（As_4S_4）都是自然界中常见的砷化合物，早期曾用作绘画颜料，因都有抗病毒疗效而入药。

（1）As_2S_3 可转化为用于治疗白血病的亚砷酸（H_3AsO_3）。亚砷酸在溶液中存在多种微粒形态，各种微粒的物质的量分数与溶液 pH 关系如图（a）所示。



（a）

第10（1）题图

① 人体血液的 pH 为 7.35 ~ 7.45，用药后人体中含砷元素的主要微粒是 _____。

② 将 KOH 溶液滴入亚砷酸溶液，当 pH 调至 11 时，所发生反应的离子方程式是 _____。

③ 下列说法中，正确的是 _____（填字母序号）。

a. 当 $n(H_3AsO_3) : n(H_2AsO_3^-) = 1:1$ 时，溶液呈碱性

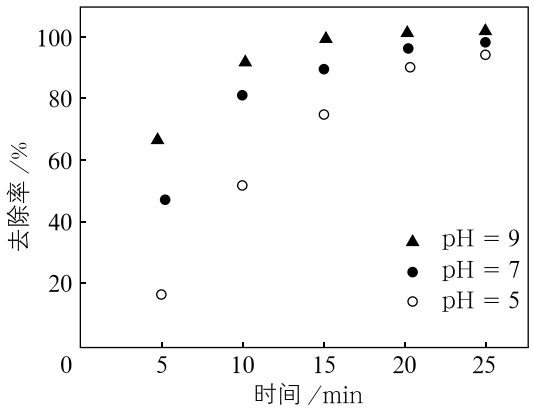
b. pH = 12 时，溶液中 $c(H_2AsO_3^-) + 2c(HAsO_3^{2-}) + 3c(AsO_3^{3-}) + c(OH^-) = c(H^+)$

c. 在 K_3AsO_3 溶液中，$c(AsO_3^{3-}) > c(HAsO_3^{2-}) > c(H_2AsO_3^-)$

微信公众号：电子课本大全

（2）工业含砷（Ⅲ）废水常用铁盐处理后排放。其原理是：铁盐混凝剂在溶液中产生 $Fe(OH)_3$ 胶粒，其表面带有正电荷，可吸附含砷化合物。测得不同 pH 条件下铁盐对含砷（Ⅲ）化合物的去除率，如图（b）所示。pH 为 5 ~ 9 时，随溶液 pH 增大，铁盐混凝剂对含砷（Ⅲ）化合物的吸附效果增强。结合图（a）和图（b），解释可能的原因：_____

_____。



（b）

第10（2）题图

微信公众号：电子课本大全

附　录

1. 部分酸、碱在水中的电离常数

化合物	化学式	K_a
氢氟酸	HF	6.8×10^{-4}
亚硝酸	HNO_2	7.1×10^{-4}
苯甲酸	C_6H_5COOH	6.3×10^{-5}
苯乙酸	$C_6H_5CH_2COOH$	4.9×10^{-5}
乙酸	CH_3COOH	1.7×10^{-5}
丙酸	CH_3CH_2COOH	1.3×10^{-5}
次氯酸	HClO	4.7×10^{-8}
次溴酸	HBrO	2.4×10^{-9}
氢氰酸	HCN	6.2×10^{-10}
苯酚	C_6H_5OH	1.0×10^{-10}
次碘酸	HIO	2.3×10^{-11}
过氧化氢	H_2O_2	2.2×10^{-12}
草酸	HOOCCOOH	$K_{a1}=5.6\times10^{-2}$ $K_{a2}=5.4\times10^{-5}$
丙二酸	$HOOCCH_2COOH$	$K_{a1}=1.4\times10^{-3}$ $K_{a2}=2.0\times10^{-6}$
水杨酸	$C_6H_4(OH)COOH$	$K_{a1}=1.0\times10^{-3}$ $K_{a2}=2.2\times10^{-13}$
碳酸	H_2CO_3	$K_{a1}=4.2\times10^{-7}$ $K_{a2}=5.6\times10^{-11}$
磷酸	H_3PO_4	$K_{a1}=7.1\times10^{-3}$ $K_{a2}=6.2\times10^{-8}$ $K_{a3}=4.5\times10^{-13}$
		K_b
甲胺	CH_3NH_2	4.3×10^{-4}
一水合氨	$NH_3\cdot H_2O$	1.7×10^{-5}
羟胺	$HONH_2$	9.1×10^{-9}

注：以上均为 18 ~ 25℃的数据，单位省略。

微信公众号：电子课本大全

2. 部分难溶电解质的溶度积

难溶电解质	K_{sp}	难溶电解质	K_{sp}
AgBr	5.0×10^{-13}	CuS	1.3×10^{-36}
AgCl	1.8×10^{-10}	$Fe(OH)_2$	4.9×10^{-17}
AgI	8.3×10^{-17}	$Fe(OH)_3$	2.6×10^{-39}
Ag_2SO_4	1.2×10^{-5}	FeS	6.3×10^{-18}
Ag_2S	6.3×10^{-50}	HgS	6.4×10^{-53}
$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}	$MgCO_3$	6.8×10^{-6}
$BaCO_3$	5.1×10^{-9}	$Mg(OH)_2$	5.6×10^{-12}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	$MnCO_3$	2.2×10^{-11}
$CaCO_3$	2.8×10^{-9}	MnS	2.5×10^{-13}
CaF_2	1.5×10^{-10}	PbI_2	7.1×10^{-9}
$Ca(OH)_2$	4.7×10^{-6}	PbS	3.4×10^{-28}
$Ca_3(PO_4)_2$	2.1×10^{-33}	$PbSO_4$	1.8×10^{-8}
$CaSO_4$	7.1×10^{-5}	$Zn(OH)_2$	1.2×10^{-17}
$CuCO_3$	1.4×10^{-10}	ZnS	1.6×10^{-24}
$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}		

注：以上均为 18 ~ 25℃的数据，单位省略。

微信公众号：电子课本大全

3. 各章节的主要术语

术语名称	英文	章	节	页
反应热	heat of reaction	1	1	2
内能	internal energy	1	1	3
焓变	enthalpy change	1	1	4
热化学方程式	thermochemical equation	1	1	5
盖斯定律	Hess's law	1	1	7
电极反应	electrode reaction	1	2	13
电解	electrolysis	1	3	21
阳极	anode	1	3	21
阴极	cathode	1	3	21
金属腐蚀	corrosion of metal	1	4	29
熵变	entropy change	2	1	48
平衡常数	equilibrium constant	2	2	54
平衡转化率	equilibrium conversion degree	2	2	56
化学反应速率	rate of chemical reaction	2	3	68
电离平衡	ionization equilibrium	3	1	93
水的离子积	ionic product of water	3	1	93
强电解质	strong electrolyte	3	1	95
弱电解质	weak electrolyte	3	1	95
水解	hydrolysis	3	2	105
溶度积	solubility product	3	3	113

微信公众号：电子课本大全

元 素 周 期 表

周期 \ 族	I A 1	II A 2	III B 3	IV B 4	V B 5	VI B 6	VII B 7	VIII 8	VIII 9	VIII 10	I B 11	II B 12	III A 13	IV A 14	V A 15	VI A 16	VII A 17	0 18	电子层	0 族电子数
1	1 H 氢 $1s^1$ 1.008																	2 He 氦 $1s^2$ 4.003	K	2
2	3 Li 锂 $2s^1$ 6.938	4 Be 铍 $2s^2$ 9.012											5 B 硼 $2s^22p^1$ 10.81	6 C 碳 $2s^22p^2$ 12.01	7 N 氮 $2s^22p^3$ 14.01	8 O 氧 $2s^22p^4$ 16.00	9 F 氟 $2s^22p^5$ 19.00	10 Ne 氖 $2s^22p^6$ 20.18	L K	8 2
3	11 Na 钠 $3s^1$ 22.99	12 Mg 镁 $3s^2$ 24.30											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.08	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.06	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.94	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.38	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.63	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.97	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.95	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ 〔98〕	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ 〔209〕	85 At 砹 $6s^26p^5$ 〔210〕	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ 〔222〕	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ 〔223〕	88 Ra 镭 $7s^2$ 〔226〕	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𬬭 * $(6d^27s^2)$ 〔267〕	105 Db 𬭛 * $(6d^37s^2)$ 〔270〕	106 Sg 𬭳 * 〔269〕	107 Bh 𬭛 * 〔270〕	108 Hs 𬭶 * 〔270〕	109 Mt 鿏 * 〔278〕	110 Ds 𫟼 * 〔281〕	111 Rg 𬬭 * 〔281〕	112 Cn 鿔 * 〔285〕	113 Nh 鉨 * 〔286〕	114 Fl 铁 * 〔289〕	115 Mc 镆 * 〔290〕	116 Lv 𫟷 * 〔293〕	117 Ts 𫓧 * 〔293〕	118 Og 氪 * 〔294〕	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2

原子序数 — 92 U — 元素符号，红色指放射性元素
元素名称 注 * 的是人造元素 — 铀
$5f^36d^17s^2$ — 价电子排布，括号指可能的电子排布
238.0 — 相对原子质量（加括号的数据为该放射性元素半衰期最长同位素的质量数）

过渡元素

镧系	57 La 镧 $5d^16s^2$ 138.9	58 Ce 铈 $4f^15d^16s^2$ 140.1	59 Pr 镨 $4f^36s^2$ 140.9	60 Nd 钕 $4f^46s^2$ 144.2	61 Pm 钷 $4f^56s^2$ 〔145〕	62 Sm 钐 $4f^66s^2$ 150.4	63 Eu 铕 $4f^76s^2$ 152.0	64 Gd 钆 $4f^75d^16s^2$ 157.3	65 Tb 铽 $4f^96s^2$ 158.9	66 Dy 镝 $4f^{10}6s^2$ 162.5	67 Ho 钬 $4f^{11}6s^2$ 164.9	68 Er 铒 $4f^{12}6s^2$ 167.3	69 Tm 铥 $4f^{13}6s^2$ 168.9	70 Yb 镱 $4f^{14}6s^2$ 173.0	71 Lu 镥 $4f^{14}5d^16s^2$ 175.0
锕系	89 Ac 锕 $6d^17s^2$ 〔227〕	90 Th 钍 $6d^27s^2$ 232.0	91 Pa 镤 $5f^26d^17s^2$ 231.0	92 U 铀 $5f^36d^17s^2$ 238.0	93 Np 镎 $5f^46d^17s^2$ 〔237〕	94 Pu 钚 $5f^67s^2$ 〔244〕	95 Am 镅 * $5f^77s^2$ 〔243〕	96 Cm 锔 * $5f^76d^17s^2$ 〔247〕	97 Bk 锫 * $5f^97s^2$ 〔247〕	98 Cf 锎 * $5f^{10}7s^2$ 〔251〕	99 Es 锿 * $5f^{11}7s^2$ 〔252〕	100 Fm 镄 * $5f^{12}7s^2$ 〔257〕	101 Md 钔 * $(5f^{13}7s^2)$ 〔258〕	102 No 锘 * $(5f^{14}7s^2)$ 〔259〕	103 Lr 铹 * $(5f^{14}6d^17s^2)$ 〔262〕

微信公众号：电子课本大全

微信公众号：电子课本大全

后　记

微信公众号：电子课本大全

微信公众号：电子课本大全