国家教材委员会专家委员会审核通过
2020

普通高中教科书

化学

HUA XUE

选择性必修1

化学反应原理






上海科学技术出版社

普通高中教科书

化学

HUA XUE

选择性必修1

化学反应原理

上海科学技术出版社

主　　编：麻生明　陈　寅
本册主编：竺际舜
编写人员：（以姓氏笔画为序）
包慧敏　朱万森　刘永梅　余方喜
徐雪峰　唐增富　魏晓芳

责任编辑：王美淞　孙　伟　胡恺岩
美术设计：诸梦婷

普通高中教科书　化学　选择性必修 1　化学反应原理
上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写

出　版　上海世纪出版（集团）有限公司　上海科学技术出版社
（上海市钦州南路 71 号　邮政编码 200235）
发　行　上海新华书店
印　刷　当纳利（上海）信息技术有限公司
版　次　2021 年 3 月第 1 版
印　次　2021 年 3 月第 1 次
开　本　890 毫米 ×1240 毫米　1/16
印　张　8
字　数　173 千字
书　号　ISBN 978-7-5478-5302-3/G・1040
定　价　10.10 元

致同学们

欢迎同学们进入普通高中化学选择性必修课程的学习！

依据化学学科不同的基础性研究领域，普通高中化学选择性必修课程有：“化学反应原理”“物质结构与性质”“有机化学基础”3 个模块，《化学反应原理》《物质结构与性质》《有机化学基础》就是根据这 3 个模块而编写的。这些领域的课程，可以培养同学们深入学习与探索化学的志向，引导同学们更深入地认识化学科学，了解化学研究的内容与方法等。选择性必修课程是同学们根据个人需求与升学考试要求选择修习的课程。

《化学反应原理》主要从化学反应与能量，化学反应的方向、限度和速率，以及水溶液中的离子反应与平衡等方面，引导同学们探索化学变化所遵循的基本原理及其应用。《物质结构与性质》主要从原子、分子水平上研究物质构成的规律，以微粒之间不同的作用力为线索，侧重于研究不同类型物质的相关性质，引导同学们深入体会物质的结构与性质之间的关系。《有机化学基础》主要从有机物的组成与结构、烃及其衍生物的性质与应用、生物大分子及合成高分子等方面，引导同学们形成基于官能团、化学键与反应类型认识有机物的一般思路，了解测定有机物结构、探究性质、设计合成路线的基础知识，建立组成和结构决定性质的重要观念。

为了有利于同学们积极主动地投入学习，教材设置了不同功能的栏目，主要分布在学习准备、概念建构、拓展延伸、巩固提升等部分。

学习准备

帮助同学们了解本章节的学习目标，建立新旧知识的关联，有助于知识结构化和网络化。

学习聚焦　明确本节主要的学习目标，包括核心的知识内容和需达到的学业质量水平等。

知识回放　梳理在学习本节前需要回顾的知识。

概念建构

通过思考讨论、书写表达、实验探究等多样的学习方式，帮助同学们进行概念建构，有效地掌握知识与技能。

想一想　提出与正文相关的问题，供同学们思考、讨论，并解决问题。

书写表达　运用化学特有的语言来表征物质的组成、结构与变化。

实验探究　提供教师演示、学生必做实验等内容。

拓展延伸

为了拓展同学们的学习视野并激发学习兴趣，教材选择了一些补充资料，供同学们进一步了解化学与科学、技术、社会和环境的联系。

拓展视野　提供与正文内容相关的拓展性知识。

链接学科　链接职业　介绍化学分支领域或跨学科领域，并提供与内容相关的职业链接。

化学史话　介绍化学家的成就或重要的历史事件。

巩固提升

在章节的末尾，提供相关的例题、练习和实践活动，并将章节的素养要点进行提炼，帮助同学们巩固所学内容。

例题导引　提供典型的例题，附以解答过程，呈现解决问题的思维模型。

练习巩固　设计与本章节相关的练习，并检验学习成效。

素养提升　从化学学科核心素养的视角对本章的核心概念与技能进行归纳。

核心框图　以概念图形式呈现本章的知识结构。

体验·分享　设计了制作类、课题类的实践任务或实际问题。

普通高中化学选择性必修课程教材体现化学学习领域的特点和与大学化学课程的关联性，希望提升同学们化学学科核心素养的水平，促进正确的世界观、人生观和价值观的形成。

目 录

第 1 章

化学反应的热效应

上海航天技术研究院参与研制的系列运载火箭。火箭发射时，燃料燃烧产生的巨大动力助推火箭升空入轨。

1.1 化学反应与能量变化

1.2 反应热的测量和计算

1.3 燃料的合理利用

化学反应的本质是化学键的断裂和形成。断裂原有的化学键需要吸收能量，生成新的化学键会释放能量，因此，化学反应都会伴随着能量变化。通过化学反应，不仅可以创造出新的物质，还可以进行化学能与热能、电能、光能等各种形式能量之间的转化。其中，化学能与热能之间的转化是化学反应能量变化中最常见的一种。

在本章中，我们将学习化学反应中能量变化的本质、反应热的表示方法以及反应热的有效利用等，从而认识化学在提高能源利用率、促进社会可持续发展等方面起着至关重要的作用。

常温下，氢氧化钡固体与氯化铵固体的反应

1.1 化学反应与能量变化

世界是物质的，物质是运动的，化学变化是物质运动的一种形式。物质在运动变化过程中会伴随着能量的变化，化学变化过程也伴随着能量的变化。我们将通过学习物质的内能来认识化学反应中能量变化的本质。

学习聚焦

- 理解能量守恒定律在化学反应中的应用
- 知道内能的含义
- 知道化学反应中的能量转化形式
- 了解反应焓变与反应热的关系

知识回放

- 能量守恒定律
- 物质三态转化时伴随的能量变化
- 放热反应和吸热反应
- 化学键

系统的内能

在自然科学研究中，被研究的对象称为系统。系统以外的，与系统相关的其他部分称为环境。例如，研究水的蒸发，水和水蒸气就是系统，周边的其他部分是环境。研究盐酸与氢氧化钠溶液的反应，溶液就是系统，而盛溶液的烧杯和溶液周围的空气等便是环境。系统与环境可以根据需要来划分，有一定的人为性。

内能是系统内物质各种能量的总和，用符号 U 表示。当系统处于一定状态时，系统就具有确定的内能，当温度、压强、物质的聚集状态等发生改变，内能也随之改变（图 1.1）。

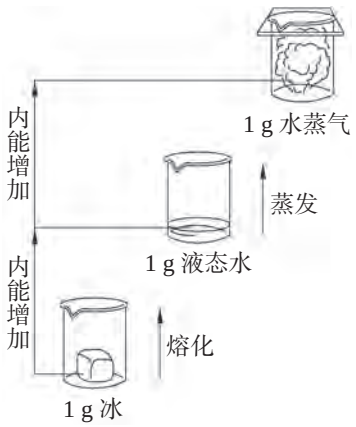


图 1.1　水发生状态变化时内能的变化

资料库

热与功

系统与环境之间由于温度差交换或传递的能量称为热，用符号 Q 表示。除热以外，其他各种形式传递的能量都称为功，用符号 W 表示。系统因体积变化所做的功称为体积功，除体积功以外，其他的功如电功、机械功、光能等都称为非体积功，或称其他功。

想一想

一定压强下，0℃时 1.0 mol 的水和 0℃时 1.0 mol 的冰，哪个系统的内能更大？一定压强下，25℃时 1.0 mol 的水和 25℃时 10.0 mol 的水，哪个系统的内能更大？

由于物质内部微观粒子运动及相互作用很复杂，系统内能的绝对值无法直接获得，但内能的变化可以体现在状态变化的过程中。具体来说，可以是物质温度、聚集状态变化前后系统内能的变化，也可以是反应物转化为生成物的过程中系统内能的变化。系统内能的变化用符号 ΔU 来表示。

几乎所有化学反应的发生，都伴随着能量的变化，能量通过功和热这两种形式在系统与环境之间实现转化或传递。我们可以通过测定系统变化过程中的功和热得到系统内能的变化量。

资料库

热容和比热容

在不发生化学反应和物质聚集状态不变的条件下，一定量物质吸收热量，温度每升高 1 K 时所吸收的热量称为该物质的热容，用符号 C 表示，单位是 $J \cdot K^{-1}$。单位质量物质的热容称为该物质的比热容，用符号 c 表示，常用单位是 $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$。

利用下式可以计算一定质量的物质在温度上升或降低时所需吸收或释放的热量。

$$Q = cm\Delta T$$

书写表达

为什么夏天走在沙滩上会感觉沙子很烫，而海水却凉快许多？假设 1 kg 海水和等质量的沙子同时在阳光中暴晒，若都获取了 100 kJ 热量（不考虑热量散失），则海水和沙子的温度分别升高了多少？已知水和沙（主要成分为二氧化硅）的比热容分别为 4.18 $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$ 和 0.84 $kJ \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$。

拓展视野

热力学第一定律

能量既不会凭空产生，也不会消失，只会从一种形式转化为另一种形式，或从一个物体转移到另一个物体，在各种形式的能量转化或传递过程中，总能量保持不变，这就是能量守恒定律。

研究热与其他形式能量相互转化关系的科学被称为热力学。热力学第一定律是能量守恒定律在热力学系统中的应用。热力学第一定律用内能（U）来描述系统的能量，系统通过热（Q）和功（W），与环境交换能量，从而使内能改变。当系统与环境之间没有物质交换时，热力学第一定律的数学表达式为：$\Delta U = Q + W$。

化学反应的焓变

化学能储存在物质的化学键中。对于化学反应而言，由于化学键及分子间作用力发生变化，反应物转化为生成物的过程不仅有物质的变化，还伴随着能量的变化，并以声、光、热、电等形式表现出来。化学反应实现了化学能与其他能量形式之间的转化，其中化学能与热能之间的转化是最常见的一种形式。

想一想

燃放烟花时，能量主要以哪几种形式释放出来？这些能量是从哪里来的呢？

在一定温度下，化学反应过程中吸收或释放的热称为化学反应的热效应，也称反应热，用符号 Q 表示。系统从环境吸热，则 $Q>0$；系统对环境放热，则 $Q<0$。

实验探究

碳酸氢钠与柠檬酸反应的热效应

取一只 100 mL 烧杯，加入 10 g 碳酸氢钠固体和 10 g 柠檬酸固体（为防止反应过快液体冲出烧杯，所加固体不宜太多），再向烧杯中注入少量蒸馏水后搅拌，观察现象。待反应稍平缓后，用手小心触摸烧杯壁，感受反应的热效应。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

问题：若要测定一定量的碳酸氢钠固体和柠檬酸固体加水后系统的温度变化，你会怎么做？请设计方案，并与同学分享交流。

我们还可以借助温度传感器来记录碳酸氢钠与柠檬酸反应时温度随时间的变化。图 1.2 为某次实验中温度传感器记录的数据。从图中不仅能看到温度变化的情况，还能读出某时刻反应系统对应的温度。

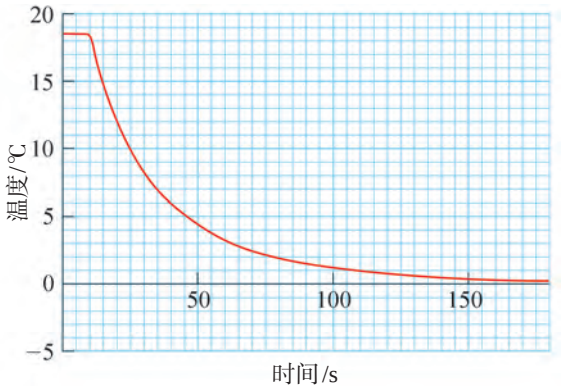


图 1.2　碳酸氢钠与柠檬酸反应的系统温度变化

焓（H）是一种与内能有关的物理量。系统状态发生变化，焓也随之改变。

在科学研究与生产实践中，大多数化学反应是在等压或接近等压的条件下进行，此时的反应热称为等压反应热，用符号 Q_p 表示。人们常用系统的焓的变化，即焓变（ΔH）来表示在等压、只做体积功条件下的反应热，单位常用 $kJ \cdot mol^{-1}$，此时：

$$\Delta H = Q_p$$

在一定条件下，一个化学反应是吸热还是放热，是在等压条件下由生成物和反应物的焓的差值决定的，即：

$$\Delta H = \sum H（生成物）-\sum H（反应物）$$

当 $\Delta H<0$ 时，为放热反应；当 $\Delta H>0$ 时，为吸热反应。

如以下两个反应：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \quad \Delta H = -484\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$2HgO(s) = 2Hg(l) + O_2(g) \quad \Delta H = 182\ kJ \cdot mol^{-1}$$

氢气与氧气化合是放热反应，而氧化汞的分解则是吸热反应。两个化学反应中的焓变如图 1.3 所示。

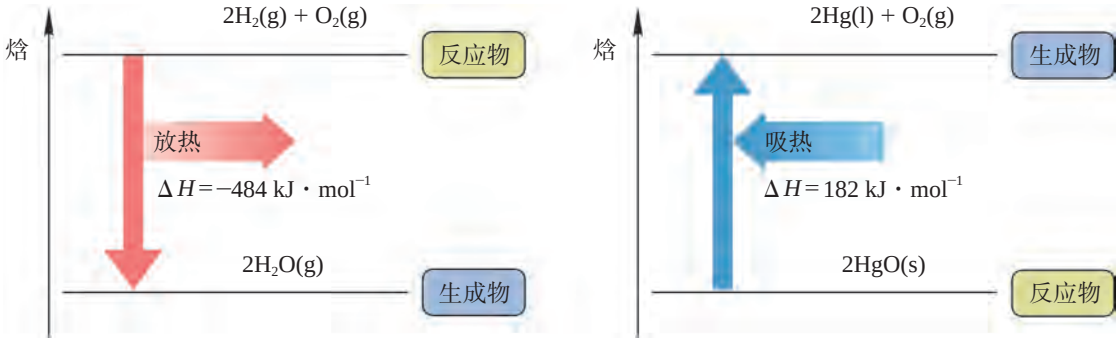


图 1.3　化学反应中的焓变示意图

书写表达

画出下列化学反应中的焓变示意图。

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -891\ kJ \cdot mol^{-1}$$

化学反应的本质是化学键的断裂和形成。化学反应的热效应主要与化学键重组时键能的变化有关。断裂原有的化学键需要吸收能量，生成新的化学键会释放能量。若反应物断键时吸收的能量小于生成物成键时放出的能量，该反应是放热反应，反之为吸热反应。在放热反应中，反应物所具有的化学能转化为热释放出来；在吸热反应中，吸收的热转化为化学能储存在生成物之中。

想一想

一定条件下，1 mol 气态 H_2 与 1 mol 气态 Br_2 断键时分别需要吸收 436 kJ 和 193 kJ 的热量，而 1 mol 气态 HBr 成键时会放出 366 kJ 的热量。据此推算，反应：$H_2(g) + Br_2(g) = 2HBr(g)$ 是吸热反应还是放热反应？

链接学科

化学热力学

化学热力学是将热力学的基本理论用于研究化学现象及其相关物理现象的化学分支学科。化学热力学一般处理平衡问题，而不涉及达到该平衡态的途径，即知道系统的始态和终态便可得到结果，不研究过程中的变化机理和反应速率等问题。

热化学是化学热力学的重要领域，主要研究化学变化及物理变化过程的热效应。工业生产中热交换、燃料的利用等都需要使用热化学数据，这些数据也会对化学理论研究、探究分子结构间的变化规律、了解化学键本质等起着重要作用。热化学常用量热法测量热效应，随着微型热量计被用于研究追踪细胞生长和蛋白质分子之间的各种生化反应过程，现代热化学的研究对象已扩展到复杂的化学系统和生物系统。

学习指南

例题导引

问题： • 相同条件下，发生下列两个化学反应：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \qquad \Delta H_1 = -572\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g) \qquad \Delta H_2 = -484\ kJ \cdot mol^{-1}$$

简述 ΔH_1 与 ΔH_2 的联系和差别。

分析： • 上述两个反应的共同点在于：反应条件、反应物的聚集状态及物质的量是相同的，表明两者反应物的焓［$\sum H$（反应物）］相等。差别在于：一个反应的生成物是液态水，另一个反应的生成物是气态水。由于液态水要吸收能量才能变为水蒸气，因此生成物液态水和水蒸气的焓不同，这就导致了 ΔH_1 和 ΔH_2 数值的差异。由此说明，相同条件下氢气和氧气化合生成液态水时，会比生成水蒸气放出更多的热量。

练习巩固

1. 下列化学反应中，由热能转化为化学能的是（　　）。

（A）$C(s) + O_2(g) \xlongequal{点燃} CO_2(g)$

（B）$CaCO_3(s) \xlongequal{高温} CaO(s) + CO_2(g)$

（C）$2H_2O(l) \xlongequal{电解} 2H_2(g) + O_2(g)$

（D）$Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(aq) \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$

2. 等物质的量的下列物质中，内能最大的是（　　）。

（A）水蒸气　　（B）液态水

（C）冰　　（D）冰水混合物

3. 已知 $CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$　$\Delta H = -891\ kJ \cdot mol^{-1}$。下列选项正确的是（　　）。

（A）反应物的焓大于生成物的焓

（B）反应物的焓小于生成物的焓

（C）根据能量守恒定律，反应物的焓等于生成物的焓

（D）该反应为吸热反应

4. 已知 $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H = -92\ kJ \cdot mol^{-1}$。若反应生成的 NH_3 为液态，则此时的 ΔH 与“$-92\ kJ \cdot mol^{-1}$”相比会有何变化？

5. 完成下表中的大小比较。

内容	放热反应	吸热反应
反应物与生成物的焓	反应物的焓_____生成物的焓	反应物的焓_____生成物的焓
化学反应中化学键的断裂与生成	断键时吸收的热量_____成键时放出的热量	断键时吸收的热量_____成键时放出的热量

1.2 反应热的测量和计算

学习聚焦

- 了解反应热的测量方法
- 学会书写热化学方程式
- 了解盖斯定律
- 能进行反应焓变的简单计算

知识回放

- 焓变
- 酸碱中和反应

在化学研究和化工生产中我们总会遇到一些实际问题，有许多要借助于热化学数据才能得以解决。其中焓变对于了解反应本质及微观机理具有重要的价值。通过本节的学习，我们将了解如何来测量、描述和计算化学反应的焓变，为进一步认识热化学原理以及解决实际问题奠定基础。

反应热的测量

焓的绝对值无法直接测量，但 ΔH 是可以测量的。许多化学反应的反应热可以通过实验来测量。测量反应热的仪器称为热量计。

实验探究　用简易热量计测定中和反应的反应热

在测定中和反应的反应热时，应该测量哪些数据？如何根据测得的数据计算反应热？

按下列实验步骤测量酸碱中和反应的反应热。

（1）用量筒量取 50 mL 0.50 mol · L^{-1} 盐酸，倒入简易热量计中，用温度传感器测量盐酸的温度，记录数据。

（2）用量筒量取 50 mL 0.55 mol · L^{-1} NaOH 溶液，倒入烧杯中，调节其温度，使之与热量计中盐酸的温度相同。

（3）把搅拌磁子放入热量计中，盖好杯盖（图 1.4）。启动应用程序，打开磁力搅拌器，开始采集数据。

（4）打开杯盖上的橡皮塞，将 NaOH 溶液沿漏斗迅速全部倒入热量计中，塞紧橡皮塞。待温度平稳后，停止采集，温度变化如图 1.5 所示，将起始温度和最高温度的数据记录在表格中。再重复实验步骤（1）～（4）两次。

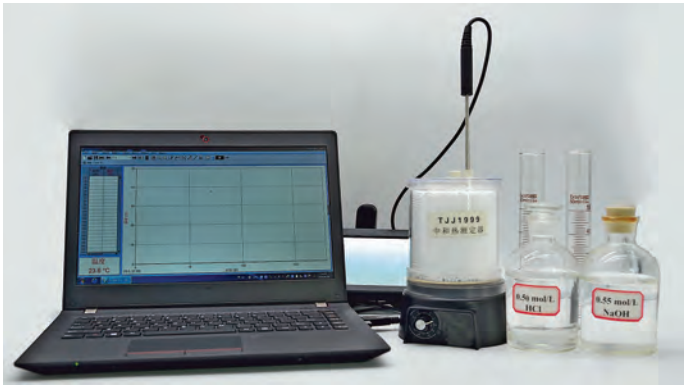


图 1.4　测定中和反应反应热的实验装置

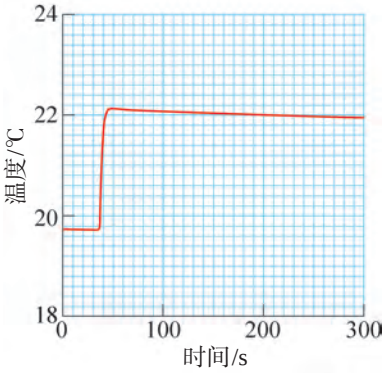


图 1.5　温度变化图

实验编号	溶液温度 /℃	
	t（起始）	t（最高）
1		
2		
3		

（5）为计算简便，我们近似认为混合液的比热容等于水的比热容，并忽略热量计的比热容，根据反应过程中溶液温度的变化值，计算该中和反应的反应热。

问题：为了提高测定的准确度，应该采取哪些措施？

拓展视野

弹式热量计

弹式热量计是一种常见的热量计（图 1.6）。化学反应可在一个完全密闭的厚壁钢制容器中进行。实验前向容器中通入反应所需的一定量高压氧气，故该容器也叫“氧弹”。氧弹位于有绝热套的水浴之中。弹内的试样跟引燃电阻丝接触，试样燃烧时放出的热量等于水浴中水所吸收的热量以及各部件吸热的总和。由于氧弹是密闭容器，在反应过程中，系统的总体积可视为恒定，故测得的热效应是等容反应热。这种热量计常用于测定物质的燃烧热。

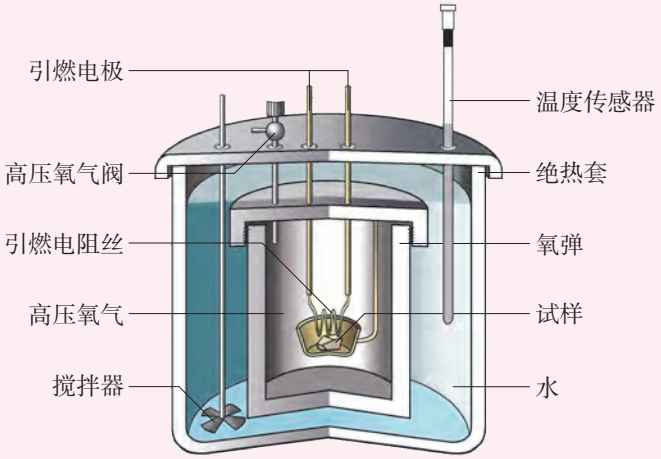


图 1.6　弹式热量计示意图

热化学方程式

研究热化学时，我们可以用热化学方程式表示一个化学反应中的反应焓变和物质变化。例如，实验测得 298 K 和 100 kPa 时，1 mol 碳与 1 mol 氧气完全反应生成 1 mol 二氧化碳气体时，放热 394 kJ。该反应的热化学方程式可写成：

$$C(s) + O_2(g) = CO_2(g) \quad \Delta H = -394\ kJ \cdot mol^{-1}$$

书写热化学方程式时应注意：

（1）ΔH 与物质的聚集状态有关，因为物质的聚集状态变化时会发生焓变，故应标明物质的聚集状态。通常用英文字母 s、l、g 分别表示固态、液态和气态，用 aq 表示水溶液，通常指稀溶液。

（2）ΔH 要注明反应的温度和压强，一般不注明时，表示的反应温度为 298 K、压强为 100 kPa。

（3）ΔH 的单位一般是 $kJ \cdot mol^{-1}$。在相同条件下正向反应和逆向反应的 ΔH 数值相同，符号相反。另外，ΔH 的数值也与化学方程式的书写形式有关。例如：

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l) \quad \Delta H = -286\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \quad \Delta H = -572\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$H_2O(l) = H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H = 286\ kJ \cdot mol^{-1}$$

资料库

ΔH 单位中的“mol^{-1}”

反应进度是以反应方程式整体作为一个特定组合单元来表示反应进行的程度。mol^{-1} 指反应进度为 1 mol，此时各种反应物消耗掉的物质的量，各种生成物的物质的量，在数值上均等于热化学方程式中各自的化学计量数。

书写表达

在 298 K 和 100 kPa 时，合成氨反应的热化学方程式为：

$$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g) \quad \Delta H = -92\ kJ \cdot mol^{-1}$$

试写出相同条件下反应 $NH_3(g) = \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g)$ 的热化学方程式。

化学反应焓变的计算

在上海搭乘地铁从汉中路到陕西南路，你可以选择以下任意一条路线（图 1.7）。例如：

路线 1：乘地铁 12 号线沿途经过 2 个车站。

路线 2：乘地铁 1 号线沿途经过 4 个车站。

图 1.7　上海地铁线路（局部）

然而，在一般搭乘情况时，无论你选择哪条路线，只要起点站（始点）和终点站（终点）相同，经过闸机时，你所付的车费是一样的。

化学反应热效应的计算与上述事例也有相似之处。无论化学反应遵循哪条路线进行，当中涉及多少步骤，只要反应的起始状态和最终状态相同，该化学反应的焓变都是相同的。

需要注意的是，前者是一种人为规定的计算方式，后者是客观存在的反应过程能量变化规律。

在研究许多化学热现象后，科学家盖斯（Germain Henri Hess, 1802—1850）提出：化学反应的热效应仅与反应物的最初状态及生成物的最终状态有关，而与其中间步骤无关，这就是盖斯定律。换言之，一个反应若能分解成两步或更多步实现，则总反应的 ΔH 等于各分步反应的 ΔH 之和。

我们以铜与氧气化合生成氧化铜为例。这个反应可以按以下两条路线来进行：

路线 A：$2Cu(s)+O_2(g) = 2CuO(s)$，反应的焓变为 ΔH_1。

路线 B：先按反应 $2Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(s)$ 生

成氧化亚铜，再按反应：$Cu_2O(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=2CuO(s)$ 生成氧化铜，以上两步的焓变分别为 ΔH_2、ΔH_3。

因为焓变跟路径无关，无论是一步反应，还是多步反应，始态都是 $2Cu(s)+O_2(g)$，终态都是 $2CuO(s)$，路线 A 和路线 B 的焓变应该相等（图 1.8）。

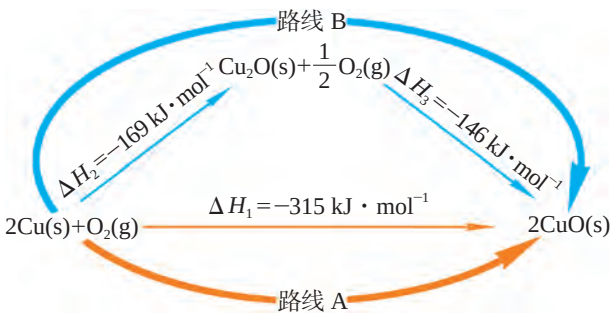


图 1.8　总反应的 ΔH 等于各分步反应的 ΔH 之和

路线 A：$2Cu(s)+O_2(g)=2CuO(s)$　　$\Delta H_A=\Delta H_1=-315\ kJ\cdot mol^{-1}$

路线 B：$2Cu(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=\cancel{Cu_2O}(s)$　　$\Delta H_2=-169\ kJ\cdot mol^{-1}$

+）$\cancel{Cu_2O}(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=2CuO(s)$　　$\Delta H_3=-146\ kJ\cdot mol^{-1}$

$2Cu(s)+O_2(g)=2CuO(s)$　　$\Delta H_B=\Delta H_2+\Delta H_3$

$=-169\ kJ\cdot mol^{-1}+(-146\ kJ\cdot mol^{-1})$

$=-315\ kJ\cdot mol^{-1}$

通过计算，这两条路线最终的焓变相等，即 $\Delta H_A=\Delta H_B$。

若一个反应的化学方程式可由其他几个化学方程式相加减得到，则该化学反应的焓变就等于其他几个反应焓变的代数和。

在科学研究中，科学家可以利用各种类型的热量计精确测量许多化学反应的反应热。但并不是所有的反应热都可通过实验直接测量，例如，$C(s)+\frac{1}{2}O_2(g)=CO(g)$ 的反应热就不能由实验直接测得，因为反应过程中很难控制副产物 $CO_2(g)$ 的生成。对于这些反应，我们就可利用一些已知反应的焓变数据来计算得到。

学习指南

例题导引

问题：

- 已知下列两个反应热的实验值（298 K，100 kPa）：

① $C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$　　$\Delta H_1 = -394\ kJ \cdot mol^{-1}$

② $CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = CO_2(g)$　　$\Delta H_2 = -283\ kJ \cdot mol^{-1}$

试写出：

③ $2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$ 的热化学方程式。

分析：

- 要书写式③的热化学方程式，就需要知道其反应的焓变（ΔH_3）。观察式①、②和③后，我们可以发现：式③ =（式①−式②）×2。根据盖斯定律可知：

$$\Delta H_3 = (\Delta H_1 - \Delta H_2) \times 2$$
$$= [-394-(-283)]\ kJ \cdot mol^{-1} \times 2$$
$$= -222\ kJ \cdot mol^{-1}$$

式③的热化学方程式为：

$$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g) \quad \Delta H_3 = -222\ kJ \cdot mol^{-1}$$

练习巩固

1. “$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$　$\Delta H = -891\ kJ \cdot mol^{-1}$”在298 K和100 kPa时，表示的意义是（　　）。

（A）甲烷与氧气反应，吸热891 kJ

（B）1个甲烷分子与2个氧分子反应生成1个二氧化碳分子和2个水分子，放热891 kJ

（C）1 mol甲烷与2 mol氧气反应生成1 mol二氧化碳和2 mol水，吸热891 kJ

（D）1 mol甲烷气体和2 mol氧气反应生成1 mol二氧化碳气体和2 mol液态水，放热891 kJ

2. 在298 K和100 kPa时，0.1 mol甲醇完全燃烧生成二氧化碳和液态水时，放热72.7 kJ。下列热化学方程式中，书写正确的是（　　）。

（A）$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$　$\Delta H = 727\ kJ \cdot mol^{-1}$

（B）$CH_3OH(l) + \frac{3}{2}O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(g)$　　$\Delta H = -1\ 454\ kJ \cdot mol^{-1}$

（C）$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 4H_2O(l)$　　$\Delta H = -1\ 454\ kJ \cdot mol^{-1}$

（D）$2CH_3OH(l) + 3O_2(g) = 2CO_2(g) + 4H_2O(g)$　　$\Delta H = 1\ 460\ kJ \cdot mol^{-1}$

3. 为了测定酸碱中和反应的反应热，你认为需要测量和获取的数据有哪些？（可以不填满）

编号	数据名称	对应物理量的符号	反应热的数学表达式
①			Q=_____
②			
③			
④			
⑤			
⑥			

4. 通常情况下，反应 $H_2(g) + O_2(g) = H_2O_2(l)$ 难以进行，且无法直接测定其焓变。请查阅相关物质的热力学数据，设计合理路线，计算该反应的焓变。

1.3 燃料的合理利用

随着社会经济的发展，人类对能源的需求大幅度增长，其中燃料燃烧放出的热是人类生产、生活所需能量的重要来源。我们可以通过燃烧反应的焓变来认识燃料的燃烧效率，从而合理地选择燃料，充分地利用燃料，树立绿色环保的能源意识，提升社会责任感，促进社会的可持续发展。

学习聚焦

- 知道物质的燃烧热
- 了解提高燃料利用率的常见途径
- 分析能源的利用对自然环境和社会发展的影响

知识回放

- 燃烧反应
- 放热反应
- 化石燃料
- 一次能源与二次能源

燃烧热

化学反应的反应热有燃烧热、中和热等不同的类型。在指定温度和 100 kPa 时，1 mol 物质完全燃烧生成稳定产物时所放出的热量叫做该物质的燃烧焓，习惯上又称为该物质的燃烧热，单位是 $kJ \cdot mol^{-1}$。例如，实验测得在 298 K 和 100 kPa 时，1 mol CH_4 在 O_2 中完全燃烧：

$$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l) \quad \Delta H = -891\ kJ \cdot mol^{-1}$$

上述反应的 ΔH 就是 CH_4 的燃烧热。CH_4 完全燃烧后生成的稳定产物是 $CO_2(g)$ 和 $H_2O(l)$。物质的燃烧热都为负值，通常可以通过实验测得。

表 1.1 中大部分物质都可用作燃料。例如，CO 或 CH_4 是城市管道燃气的主要成分；丙烷（C_3H_8）和丁烷（C_4H_{10}）是液化石油气的主要成分；而异辛烷（C_8H_{18}）则是车用汽油的重要成分。科学家在选用燃料时会考虑燃料的特点及其燃烧热。

书写表达

根据表 1.1 计算：在等物质的量、等质量两种情况下，H_2、CO、CH_4 完全燃烧生成稳定产物时放出的热量。讨论计算结果对指导生产、生活实践的作用和意义。

表 1.1　一些物质的燃烧热

物质	燃烧热（$kJ \cdot mol^{-1}$）
$H_2(g)$	−286
C（金刚石）	−395
C（石墨）	−394
CO(g)	−283
$CH_4(g)$	−891
$C_2H_6(g)$	−1 561
$C_3H_8(g)$	−2 220
$C_4H_{10}(g)$	−2 878
$C_8H_{18}(l)$	−5 470
$CH_3OH(l)$	−726
$CH_3CH_2OH(l)$	−1 367
$C_6H_{12}O_6(s)$	−2 803

注：表中所列数据均为 298 K 和 100 kPa 时物质的燃烧热，此时生成物中的水都为液态。

生活中使用的各种燃料，如煤气、液化气、汽油等都是混合物，相同质量的燃料因物质组分不同，完全燃烧后放出的热量也不相等，人们通常会用热值来表示放出的热量。100 kPa 时，单位质量或单位体积的燃料完全燃烧所放出的热量叫做该燃料的热值。热值是燃料质量优劣的重要参数（表 1.2）。

表 1.2　一些燃料的组分及热值

燃料	主要成分	热值
天然气	CH_4	50 MJ · kg^{-1}
管道煤气	H_2、CO	16 MJ · m^{-3}
液化气	烃的混合物（碳原子数为 3～4）	47 MJ · kg^{-1} 或 109 MJ · m^{-3}
汽油	烃的混合物（碳原子数为 5～11）	46 MJ · kg^{-1}
柴油	烃的混合物（碳原子数为 15～18）	43 MJ · kg^{-1}
煤	碳	29 MJ · kg^{-1}

想一想

观察图 1.9，指出甲醇（CH_3OH）的燃烧热。

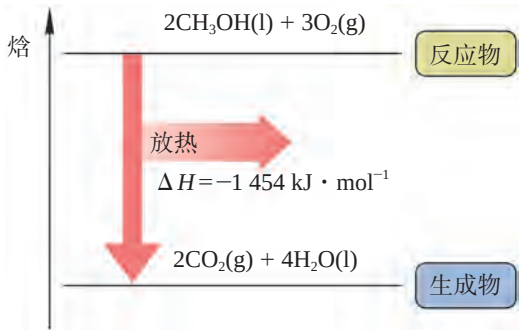


图 1.9　CH_3OH 燃烧反应的 ΔH（298 K，100 kPa）

结合 $CH_4(g)$、$CH_3OH(l)$ 的燃烧热、储量、生产等因素，对它们作为生活燃料的可行性进行分析。

燃料的充分燃烧和利用

能源是国民经济和社会发展的重要物质基础，其开发和利用水平，可用来衡量一个国家或地区经济、科技的发展程度。目前世界各国消耗的能源大多来自化石燃料，而这些化石燃料的储藏量是有限的。所以，节约能源、提高能源利用率、开发低碳环保的可再生资源是实现可持续发展的基本途径。

当今能源研究的一个热点就是寻求新的替代能源。太阳能、氢能、风能、生物质能等来源丰富、污染少、可再生，备受各国关注；另一个热点就是提高能源的综合利用效率，例如，化学能除了可以直接转化为热能利用外，还可转化为电能等形式。

提高燃料的利用率也是有效提高能源转化效率的重要方面。工业上常把固体燃料粉碎，把液体燃料喷成雾状，以增加燃料跟空气的接触面积，使燃料尽可能充分燃烧。燃料充分燃烧过程中要有足量的空气。当然，空气也不是越多越好，因为通入过多的空气会带走一部分热能，造成能量损失。

为了充分利用燃料释放的热能，除了要使燃料尽量完全燃烧外，还可通过改进设备、利用余热、防止热损失等方法来实现。热交换就是工业上充分利用热能的常见方法，热交换器（图 1.10）是提高热交换效率的一种设备，其内部装有许多平行或蛇形管道，以扩大传热面积。当一种流体在管道内流动，另一种流体在管道外逆向流动时，它们通过管壁进行热交换，使热的流体得到降温，冷的流体得到预热。在工业生产中，常利用热交换原理，使一种反应物放出的热能用于加热另一种反应物。此外，工厂也会利用化学反应中放出的热能来加热冷水，满足热水需求。

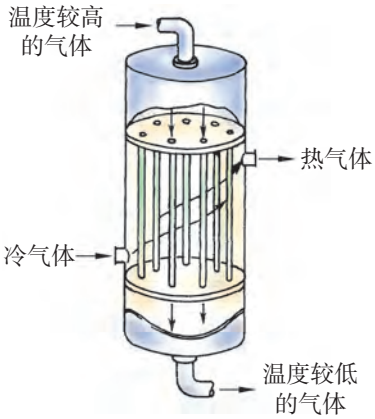


图 1.10　热交换器示意图

学习指南

例题导引

问题：

- 火箭常用肼（N_2H_4）和过氧化氢（H_2O_2）作动力源。已知 1 g N_2H_4(l) 和足量 H_2O_2(l) 反应生成 N_2(g) 和 H_2O (g) 时放热 20 kJ，计算该反应的反应进度为 1 mol 时的 ΔH。

分析：

- $n(N_2H_4) = \dfrac{1\ \text{g}}{32\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 0.031\ 25\ \text{mol}$

  $N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) = N_2(g) + 4H_2O(g)$

  反应进度为 1 mol 时的 $\Delta H = \dfrac{-20\ \text{kJ}}{0.031\ 25\ \text{mol}} = -640\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

  因此，反应进度为 1 mol 时的 ΔH 为$-640\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$。

练习巩固

1. 下列关于燃烧热的说法中，正确的是（　　）。
   （A）燃烧反应放出的热量
   （B）1 mol 可燃物发生氧化反应所放出的热量
   （C）1 mol 可燃物完全燃烧生成稳定产物时所放出的热量
   （D）在 298 K 和 100 kPa 时，1 mol 物质完全燃烧生成稳定产物时所放出的热量

2. 在 298 K 和 100 kPa 时，下列反应的 ΔH 可表示物质燃烧热的是（　　）。
   （A）$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$　　$\Delta H = -185\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
   （B）$C_4H_{10}(g) + \frac{9}{2}O_2(g) = 4CO(g) + 5H_2O(l)$　　$\Delta H = -1\ 746\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
   （C）$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) = H_2O(l)$　　$\Delta H = -286\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
   （D）$2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$　　$\Delta H = -566\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

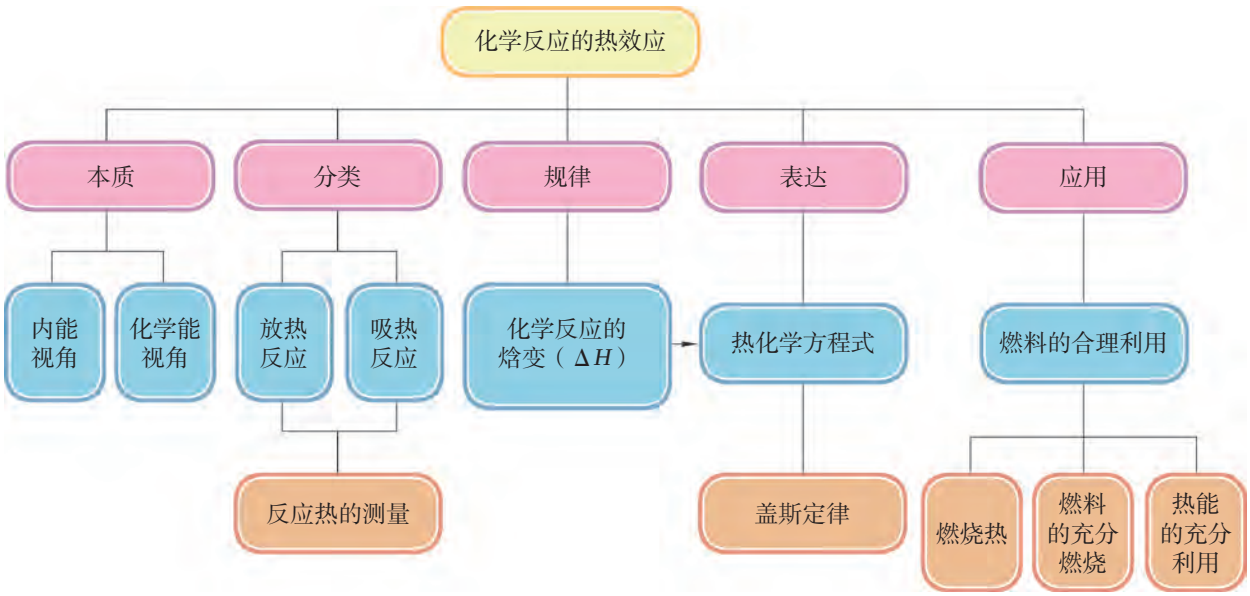
3. 科学家研制出火箭上使用的煤油燃料雾化器，它是一种多孔金属制品，简述该雾化器的作用。

本章复习

素养提升

- 学会从能量变化的角度认识化学反应，认识化学变化的本质不仅有新物质生成，也常伴有能量的转化。从能量守恒定律和盖斯定律等感知化学反应过程中能量变化所遵循的客观规律，并能运用这些规律解决一些简单的实际问题。
- 知道等压条件下，化学反应的反应热可以用焓变表示；理解热化学方程式的书写规则。
- 能完成中和反应的反应热测定实验，培养科学探究能力；能基于能量利用需求选择反应和设计能量转化路径，促进科学态度与创新意识的养成。
- 通过对燃料的充分燃烧和热能的充分利用等内容的学习树立节约资源、保护环境的可持续发展意识，从自身做起，形成简约适度、绿色低碳的生活方式。

核心框图



练习巩固

1. 下列关于燃料充分燃烧的说法中，错误的是（　　）。

（A）应通入适量的空气　　（B）固体燃料要粉碎

（C）空气的量越多越好　　（D）防止空气污染

2. 下列说法中，正确的是（　　）。

（A）无论什么状态，同种物质的内能总是相同的

（B）某些难以直接测量的反应焓变可以根据盖斯定律计算获得

（C）同一个化学反应进行的途径不同，反应的焓变也是不同的

（D）物质必须加热才能发生的反应一定是吸热反应

3. 下列反应中，焓变符合图示的是（　　）。

（第 3 题）

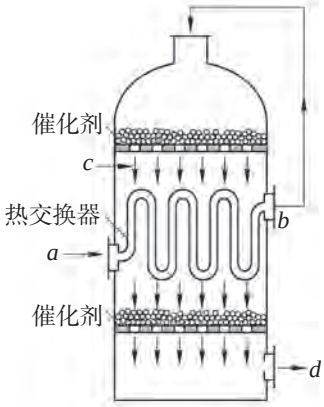
（A）碳酸钙受热分解

（B）甲烷燃烧

（C）盐酸与氢氧化钠溶液反应

（D）铝热反应

4. 在硫酸工业生产中，为了有利于 SO_2 的转化，且能充分利用热能，采用了中间有热交换器的转化器。下列说法中，正确的是（　　）。



（第 4 题）

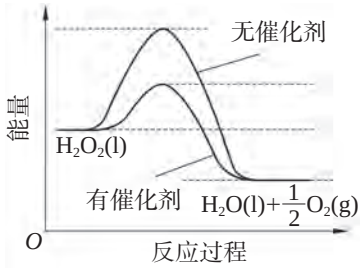
（A）a、b 两处的混合气体成分含量相同，温度相同

（B）a、b 两处的混合气体成分含量不同，温度不同

（C）c、d 两处的混合气体成分含量相同，温度相同

（D）c、d 两处的混合气体成分含量不同，温度不同

5. 已知 H_2O_2 在催化剂作用下分解速率加快，反应过程中的能量变化如图所示。下列说法中正确的是（　　）。



（第 5 题）

（A）加入催化剂，减小了反应的焓变

（B）加入催化剂，增大了反应的焓变

（C）H_2O_2 分解的热化学方程式：

$$H_2O_2(l) = H_2O(l) + \frac{1}{2}O_2(g) \quad \Delta H>0$$

（D）反应物的焓高于生成物的焓

6. 已知 1 mol 白磷变为红磷放出 18.4 kJ 热量。对于下列两个反应的焓变的比较，正确的是（　　）。

（1）$4P(白磷, s) + 5O_2(g) = 2P_2O_5(s) \quad \Delta H_1$

（2）$4P(红磷, s) + 5O_2(g) = 2P_2O_5(s) \quad \Delta H_2$

（A）$\Delta H_1 > \Delta H_2$　　（B）$\Delta H_1 = \Delta H_2$

（C）$\Delta H_1 < \Delta H_2$　　（D）无法比较

7. 已知热化学方程式：

$$2H_2S(g) + 3O_2(g) = 2SO_2(g) + 2H_2O(l) \qquad \Delta H_1 = -Q_1\ kJ \cdot mol^{-1}$$
$$S(s) + O_2(g) = SO_2(g) \qquad \Delta H_2 = -Q_2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

则 $2H_2S(g) + O_2(g) = 2S(s) + 2H_2O(l)$ 的焓变 ΔH_3 为（　　）。

（A）$-Q_1-2Q_2\ kJ \cdot mol^{-1}$　　（B）$-Q_2-2Q_1\ kJ \cdot mol^{-1}$

（C）$-Q_1+2Q_2\ kJ \cdot mol^{-1}$　　（D）$-Q_2+2Q_1\ kJ \cdot mol^{-1}$

8. 目前我国部分城市居民所使用的燃料主要是管道煤气，上海居民使用天然气作为民用燃料。管道煤气的主要成分是 CO、H_2 和少量烃类，天然气的主要成分是 CH_4，它们燃烧反应的化学方程式分别如下：

$$2CO + O_2 \xlongequal{点燃} 2CO_2 \quad 2H_2 + O_2 \xlongequal{点燃} 2H_2O \quad CH_4 + 2O_2 \xlongequal{点燃} CO_2 + 2H_2O$$

（1）根据以上化学方程式判断：燃烧相同体积的管道煤气和天然气，消耗空气体积较大的是_____，因此燃烧管道煤气的灶具如需改烧天然气，灶具的改进方法是_____（填“增大”或“减小”）进风口，如不作改进可能产生的不良结果是_____。

（2）管道煤气中含有的烃类，除甲烷外，还有少量乙烷、丙烷、丁烷等，它们的某些物理常数见下表。

物理常数	乙烷	丙烷	丁烷
熔点 /℃	−172.0	−189.7	−138.2
沸点 /℃	−88.6	−42.1	−0.5

试根据表中数据解释在严寒的冬季里，管道煤气火焰有时很小，并且呈断续状态的原因。

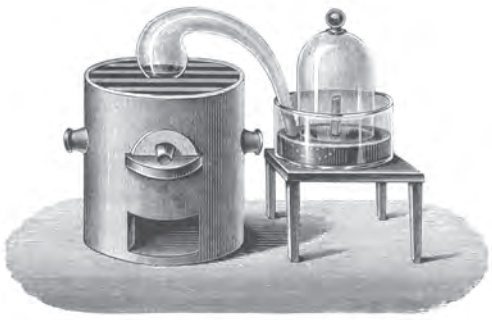
9. 燃素学说是三百多年前化学家对燃烧反应的解释，主要观点是：所有可燃物都含有燃素，燃素在燃烧过程中释放到大气中。

可燃物 − 燃素 = 灰烬；金属 − 燃素 = 煅灰

尽管燃素学说是错误的，但它摆脱了炼金术思想的禁锢，引导人们去思考和实践，并积累了大量的实验现象，为科学的燃烧理论的创立奠定基础，在历史上有其积极的作用。查阅相关资料后，思考下列问题：

（1）燃素学说并非来自化学家的空想，也是基于实验提出的。通过学过的热化学原理，思考当时的化学家为何没能从燃烧实验中形成正确的理论。

*（2）法国化学家拉瓦锡设计如图装置进行实验，提出氧化学说推翻了燃素学说。请查阅资料，阐述有关原理。



拉瓦锡研究汞在空气中反应的密闭装置

（第 9 题）

*10. 有些化学反应，如氢氧爆炸、钢铁生锈等，一旦引发后不需要从外部提供能量就能继续进行，这些反应称为自发反应。

（1）在你学过的化学反应中还有哪些是自发反应？

（2）自发反应跟反应的焓变有何关系？焓变是唯一判断自发反应的依据吗？

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

- 你是否食用过自热咖啡、自热米饭等食品，或使用过冰袋，这些都是放热过程和吸热过程在日常生活中的一些应用。查阅资料，了解不同种类日常用品中引起升温或降温的物质成分及其作用，并设计小实验验证。
- 等浓度、等体积的盐酸分别与过量但不等量的氢氧化钠溶液和氢氧化钾溶液中和时，放出热量是否相等？等浓度、等体积的氢氧化钠溶液和氨水分别与过量的盐酸中和时，放出热量是否相等？请利用实验来证实你的假设或猜想。
- 针对生活中关于新能源的开发和传统能源绿色应用的现状展开调查，编写《节能减排从我做起》倡议书，开展生活中的节能小创新、小发明比赛。
- 了解世界上的能源纷争和我国发展规划中的能源发展战略，并就国家能源战略与国际关系研究展开文献研究。

注：教材中打“*”号的练习题供有兴趣的同学完成。

第 2 章

化学反应的方向、限度和速率

烟花的绽放是由几个甚至几十个高度协调、精准控制的化学反应次第完成。

2.1 化学反应的方向

2.2 化学反应的限度

2.3 化学反应的速率

2.4 工业合成氨

氮气和氢气能否化合生成氨？合成氨反应的限度有多大？为何需要高温高压、催化剂？这三个问题涉及化学反应的方向、化学反应的限度、化学反应的速率等有关理论知识。

通过本章的学习，我们将更加深入地认识化学反应，理解反应条件对化学反应的方向、限度和速率的影响，并利用这些规律来解决日常生活和工业生产中的实际问题。

化工厂

2.1 化学反应的方向

判定一个化学反应在指定条件下能否发生或在什么条件下可能发生，这就是化学反应的方向问题。如果能从理论上找到一个化学反应发生方向的判据，人们就可以更科学地设计化学反应路线，避免盲目实验所造成的浪费，这对科学研究和生产实践都具有十分重要的意义。那么化学反应的方向与哪些因素有关呢？该如何判断？

学习聚焦

- 知道化学反应是有方向的
- 了解化学反应的方向与反应的焓变、熵变等的关系

知识回放

- 硫酸和氢氧化钠等一些自发反应的实例
- 反应的焓变

化学反应的方向

美丽的瀑布总是从高处往低处落下，室温时冰会慢慢融化，热从高温物体向低温物体传递。大量事实表明，自然界中发生的变化会有一定的方向性。

化学反应也具有方向性。例如，氢氧化钠与硫酸能反应生成硫酸钠和水，而硫酸钠和水不会自发地生成氢氧化钠和硫酸。暴露在潮湿空气中的铁会生锈，但在相同条件下铁锈却不能自发地变成铁。在给定条件下，能“自己”进行的化学反应称为自发反应。

想一想

自发反应有何共同特点？如何判断化学反应是否会自发地进行？

1. 化学反应的方向与焓变

自然界中许多自发进行的物理变化过程中均有着能量的变化，都是朝着系统能量降低的方向发生的。化学反应中同样也伴随着能量的变化。科学家曾分析了大量化学反应及其焓变后，认为决定化学反应能否自发进行的因素是反应的焓变，即放热反应可以自发进行，而吸热反应则不能自发进行。例如，下列反应都是放热反应，在一定条件下，均能自发进行：

$$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l) \qquad \Delta H = -572\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$2Na(s) + Cl_2(g) = 2NaCl(s) \qquad \Delta H = -822\ kJ \cdot mol^{-1}$$

$$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s) \qquad \Delta H = -464\ kJ \cdot mol^{-1}$$

但是，后来科学家又发现，有不少吸热过程或吸热反应也是自发过程。例如，硝酸铵溶于水是吸热的，但常温下能自发进行；碳酸钙分解是吸热反应，在常温条件下不能自发进行，但在高温下能自发进行。

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \quad \Delta H(1\ 200\ K) = 179\ kJ \cdot mol^{-1}$$

显然，反应的焓变是反应能否自发进行的一个因素，但不是唯一的因素。

2. 化学反应的方向与熵变

我们知道，冰里 H_2O 分子的排列是很有秩序的，水里 H_2O 分子能在液体体积范围内做无序运动，而水蒸气里的 H_2O 分子则可在更大的空间内运动，因此可以认为相较于冰和水，水蒸气的混乱程度最大。再如，我们将一块蔗糖放入水里，开始时蔗糖分子、水分子的排列都比较有序，慢慢地蔗糖溶于水形成溶液，该过程中系统的混乱程度增大了。

想一想

已知下列吸热反应在指定条件下均为自发反应，思考这三个自发反应有何共同之处？

（1）高于 621 K：$NH_4Cl(s) = NH_3(g) + HCl(g)$

（2）高于 324 K：$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$

（3）常温下：$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4Cl(s) = BaCl_2(s) + 2NH_3(g) + 10H_2O(l)$

以上三个反应除了都是吸热反应，它们还有一个共同特点，那就是反应后气态生成物的分子数增加了。因为气态分子能在更大的空间范围运动，所以上述化学反应导致了系统内分子运动的混乱程度增大了。

对于一个由大量粒子组成的系统，科学家运用熵这个物理量来描述系统的混乱或无序程度，用符号 S 表示。熵值越大，系统混乱程度越大。系统的状态发生变化，熵值也随之变化，变化前后熵的差值称为熵变，用 ΔS 表示，单位是 $J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

化学反应也存在着熵变，反应过程的 ΔS 等于生成物的熵与反应物熵的差值。$\Delta S>0$ 为熵增反应，$\Delta S<0$ 为熵

减反应，如水的分解就是熵增反应。

$$2H_2O(l) = 2H_2(g) + O_2(g) \quad \Delta S = 57\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

熵增加有利于反应的自发进行。许多熵增反应在常温、常压下可以自发进行，有些反应则要在高温下才可以自发进行，如碳酸钙的分解反应。

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g) \quad \Delta S = 160\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

是不是只有熵增的反应才能自发进行呢？事实上有些熵减的反应在一定条件下也可以自发进行。例如：

$$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s) \quad \Delta S = -278\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$Fe_2O_3(s) + 2Al(s) = 2Fe(s) + Al_2O_3(s) \quad \Delta S = -38\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

由此可见，熵变是反应能否自发进行的又一个因素，但与焓变一样，它也不能作为化学反应方向的独立判据。

资料库

熵和熵变的一些规律

1. 同种物质的 $S(g)>S(l)>S(s)$；同类物质的摩尔质量越大，熵越大，如甲烷的熵小于乙烷。

2. 对于有气体参加的反应，若反应后气体分子数增加，该反应的 $\Delta S>0$；若反应后气体分子数减少，该反应的 $\Delta S<0$；若反应前后气体分子数不变，该反应的 ΔS 变化很小。

焓变与熵变对反应方向的共同影响

在温度和压强一定的条件下，化学反应方向是反应的焓变和熵变共同影响的结果。科学家经研究后指出，在温度和压强一定的条件下，可以将两个因素以能量的形式组合在一起，当非体积功为零时，可以用 $\Delta H - T\Delta S$ 来判断化学反应自发进行的方向。即：

$\Delta H - T\Delta S < 0$　　反应能自发进行

$\Delta H - T\Delta S = 0$　　反应达到平衡状态

$\Delta H - T\Delta S > 0$　　反应不能自发进行

如果反应的焓变小于零，反应的熵变大于零，那么在任何温度下 $\Delta H - T\Delta S$ 都小于零，因此反应能自发进行。如果反应的焓变大于零，反应的熵变小于零，那么在任何温度下 $\Delta H - T\Delta S$ 都大于零，所以反应不能自发进行。当焓变和熵变的影响相反时，如吸热和熵增的反应或放热和熵减的反应，化学反应自发进行的方向，则与给定的温度条件有关。例如，反应 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ 的 $\Delta H = 183\ kJ \cdot mol^{-1}$、$\Delta S = 25\ J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$，在通常情况下空气中 N_2 和 O_2 是不能自发地化合生成 NO 的。但汽车在

行驶时，汽油在发动机内燃烧产生高温，当 $T\Delta S > \Delta H$ 时，吸入的空气中的 N_2 和 O_2 就能自发地化合生成 NO，产生氮氧化物尾气，污染空气。

学习指南

例题导引

问题：

- 合成氨反应：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

$$\Delta H = -92\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1};\ \Delta S = -198\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

该反应的焓变和熵变随温度变化很小，可视为常数。

（1）判断反应在室温下能否自发进行？

（2）室温下推动该反应自发进行的主要因素是熵变还是焓变？

分析：

- （1）根据 $\Delta H - T\Delta S = -92\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 198 \times 10^{-3}\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298\ \text{K} = -33\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$，所以该反应在室温下能自发进行。

（2）合成氨反应是一个放热和熵减的反应，所以室温下推动该反应自发进行的主要因素是反应的焓变。

练习巩固

1. 研究反应过程自发性的目的是（　　）。

（A）判断一定条件下反应的方向

（B）确定反应是否一定发生

（C）判断反应过程发生的速率

（D）判断反应过程的热效应

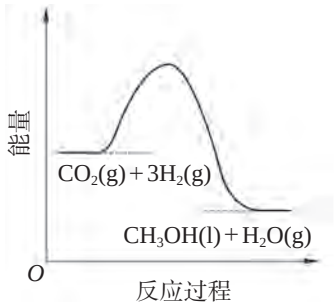
2. 关于右图所示的反应，下列说法中正确的是（　　）。

（A）$\Delta H>0$，$\Delta S>0$

（B）$\Delta H>0$，$\Delta S<0$

（C）$\Delta H<0$，$\Delta S<0$

（D）$\Delta H<0$，$\Delta S>0$



（第 2 题）

3. 下列反应或过程属于熵减的是（　　）。

（A）氯化钠从溶液中结晶析出

（B）胆矾晶体溶于水

（C）固态碘升华

（D）碳酸钙分解

4. 关于化学反应自发进行方向的影响因素，下列判断正确的是（　　）。

（A）所有反应的焓变对反应自发进行的方向都起决定性作用

（B）所有反应的熵变对反应自发进行的方向都起决定性作用

（C）焓变和熵变同是判断反应自发进行方向的两个主要因素

（D）根据焓变或熵变都能独立地判断反应是否自发进行

5. 评述下列观点是否正确。

（1）放热反应是自发的。

（2）冰在室温下自动融化成水，是熵增起了重要作用。

（3）自发的化学反应一定是熵增的过程。

2.2 化学反应的限度

学习聚焦

- 认识化学平衡常数是表征化学反应限度的物理量
- 知道化学平衡常数的意义
- 了解浓度商和化学平衡常数的相对大小与反应方向之间的联系
- 了解浓度、压强和温度对化学平衡的影响

知识回放

- 可逆反应
- 化学反应的熵变
- 化学平衡状态

有些化学反应不能进行到底，如合成氨反应在密闭体系中进行到一定的程度，正、逆反应速率相等时，达到化学平衡状态。此时，究竟有多少反应物转化为生成物？能否提高转化的程度？这对工农业生产和科学研究具有重要的指导作用。本节我们将从定量的角度进一步认识化学平衡状态。

化学平衡常数

化学平衡状态是一定条件下可逆反应可进行的最大限度。在生产和科学实验中，人们常常需要知道，当一个可逆反应达到化学平衡状态时，有多少反应物转化成了生成物，反应物和生成物之间又有怎样的定量关系。

下面以可逆反应：$H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 为例，来了解平衡状态时各物质平衡浓度之间的定量关系。

分别在五个 1 L 密闭容器里通入不同物质的量的 H_2、I_2 和 HI。将五个密闭容器都加热到 457.6℃，经过足够的时间使它们的反应都达到平衡状态，并测得各物质的平衡浓度，数据如表 2.1 所示。

表 2.1　$H_2(g)+I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 反应中起始和平衡状态时各物质的浓度（457.6℃）

编号	起始时各物质浓度 /（mol · L^{-1}）			平衡时各物质浓度 /（mol · L^{-1}）			平衡时
	$c(H_2)$	$c(I_2)$	$c(HI)$	$[H_2]$	$[I_2]$	$[HI]$	$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$
1	1.197×10^{-2}	6.944×10^{-3}	0	5.617×10^{-3}	5.936×10^{-4}	1.270×10^{-2}	48.37
2	1.228×10^{-2}	9.964×10^{-3}	0	3.841×10^{-3}	1.524×10^{-3}	1.687×10^{-2}	48.62
3	1.201×10^{-2}	8.403×10^{-3}	0	4.580×10^{-3}	9.733×10^{-4}	1.486×10^{-2}	49.54
4	0	0	1.520×10^{-2}	1.696×10^{-3}	1.696×10^{-3}	1.181×10^{-2}	48.49
5	0	0	3.777×10^{-2}	4.213×10^{-3}	4.213×10^{-3}	2.934×10^{-2}	48.50

注：物质的量浓度用 c 表示；[　] 用于表示反应达到动态平衡时各物质的平衡浓度。

表 2.1 的结果表明，达到平衡时，$\frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]}$的数值接近一个常数。

在一定温度下，可逆反应无论从正反应方向开始，还是从逆反应方向开始，也无论反应开始时反应物和生成物的浓度大小，当达到平衡时，生成物浓度幂①的乘积除以反应物浓度幂的乘积的比值是个常数，这个常数叫做该反应的化学平衡常数，简称平衡常数，用符号 K 表示。化学平衡常数是定量描述化学反应限度的物理量。

对于一般的可逆反应：$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$，一定温度下的平衡常数可表示为：

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

平衡常数的表达式必须与化学方程式相对应。在稀溶液中进行的反应，如果反应中有水参加，水的浓度不必写在平衡常数的表达式中，因为水的浓度被视为常数。当有固体和纯液体参与反应时，固体和纯液体的浓度也不写入平衡常数的表达式中。

书写表达

写出下列反应的平衡常数表达式。

（1）$CO(g) + 2H_2(g) \overset{225℃}{\rightleftharpoons} CH_3OH(g)$

（2）$3Fe(s) + 4H_2O(g) \overset{高温}{\rightleftharpoons} Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$

根据 K 的大小，可以推断反应进行的程度，K 越大，表示正向反应进行的程度越大，反之越小。一般来说，如果一个反应的平衡常数大于 10^5，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}，则认为这个反应进行的程度非常小。

平衡常数与温度有关，温度发生变化，平衡常数也随之变化，所以使用时一定要注明反应温度。

① 以其化学计量数为幂。

想一想

表 2.2 是一定温度下两个常见反应的平衡常数。据此分析两个反应进行的程度及其本质区别。

表 2.2　化学反应与平衡常数

化学反应	平衡常数
$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$	$K(298\ K)=\frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}=5.6\times10^5$
$N_2(g)+O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$	$K(298\ K)=\frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}=1.9\times10^{-31}$

除平衡常数外，一定温度下，化学反应进行的程度还可以用反应物的平衡转化率（α）表示：

$$\alpha=\frac{\text{反应物的起始浓度}-\text{反应物的平衡浓度}}{\text{反应物的起始浓度}}\times100\%$$

想一想

平衡常数与反应物的平衡转化率都表示反应进行的程度，它们之间有什么不同？哪一种表示方法更能突出反应的本质？

化学平衡的移动

化学平衡是一定条件下的动态平衡，当反应物的浓度、温度等条件发生变化时，原有化学平衡会被破坏，化学平衡发生移动，直至建立起新的化学平衡。借助平衡常数可用来判断化学反应是否达到平衡以及平衡移动的方向。

对于一般的可逆反应：$aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$，一定温度下，生成物浓度幂的乘积与反应物浓度幂的乘积的比值称为浓度商，用符号 Q 表示，即：$Q=\frac{c^c(C)c^d(D)}{c^a(A)c^b(B)}$。我们

可以用一定温度下某一时刻反应的浓度商 Q 与平衡常数 K 进行比较，来确定反应是否达到平衡。如果 $Q = K$，说明反应已达到平衡；如果 $Q < K$，说明反应朝正反应方向进行，直到 $Q = K$；如果 $Q > K$，说明反应朝逆反应方向进行，直到 $Q = K$。

增加反应物浓度或降低生成物浓度，可以使平衡向正反应方向移动；降低反应物浓度或增加生成物浓度，可以使平衡向逆反应方向移动。

例如，合成氨的反应：

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

反应达到平衡时，N_2、H_2、NH_3 的平衡浓度依次为 $[N_2]$、$[H_2]$ 和 $[NH_3]$，平衡常数和反应物、生成物的平衡浓度之间的关系为：

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$

如果此时在反应体系内再增加氮气，使其浓度达到平衡时的 2 倍，即 $c(N_2)=2[N_2]$，其他物质的浓度保持不变，于是 $Q=\frac{1}{2}K$，所以 $Q < K$，平衡向正反应方向移动。

书写表达

对于合成氨的反应，当反应达到平衡时，将生成的氨及时分离，平衡会怎样移动？请用 Q 与 K 说明，并归纳浓度对化学平衡移动的影响。

平衡常数与温度有关。温度对化学平衡的影响改变了平衡常数。温度升高，会使化学平衡向着吸热反应的方向移动直至体系达到新的平衡状态；温度降低，会使化学平衡向着放热反应的方向移动直至体系达到新的平衡状态。

那么，如果反应体系的压强发生变化，又会如何影响化学平衡呢？

实验探究

压强对化学平衡的影响

在比色皿（45 mm × 12.5 mm × 12.5 mm）中，充满 NO_2 和 N_2O_4 混合气体，并用带有专用阀的橡胶塞塞紧。在阀上连接同样收集有 NO_2 和 N_2O_4 混合气体的注射器（图 2.1）。将比色皿放入色度传感器中，选择 410 nm 波长测吸光度。将注射器内的气体迅速推入比色皿后，关闭阀，测吸光度的变化［图 2.2（a）］。再将比色皿内气体迅速用注射器吸入并立即关闭阀，测量吸光度的变化［图 2.2（b）］。

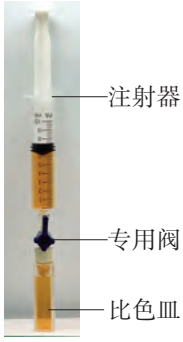


图 2.1　反应装置

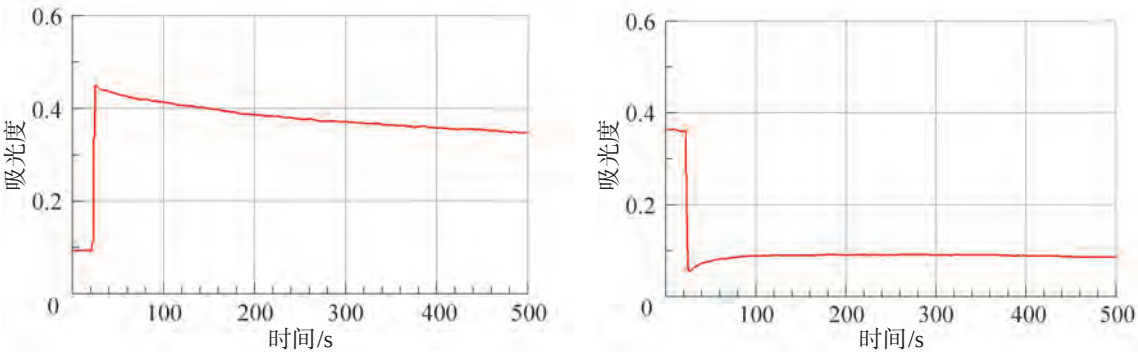
$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

（红棕色）　　（无色）

相应波长吸收情况反映了气体颜色的深浅，吸光度越大表示气体的颜色越深。从曲线上看，迅速加压后，气体的颜色迅速加深，随后变浅，重新平衡后的颜色较原颜色深［图 2.3（a）］；压强降低后，气体的颜色迅速变浅，随后加深，重新平衡后的颜色较原颜色浅［图 2.3（b）］。

（a）用注射器推进气体　　（b）用注射器吸入气体

图 2.2　色度传感器测 NO_2 和 N_2O_4 混合气体吸光度



（a）增大压强　　（b）减小压强

图 2.3　压强改变后混合气体吸光度的变化

问题：增大或减小压强时，混合气体的颜色为何会如此变化？

由此可见，有气体参与的可逆反应，在其他条件不变的情况下，增大压强会使化学平衡向着气体分子数减小的方向移动；减小压强，会使化学平衡向着气体分子数增大的方向移动。若反应前后气体分子数没有变化，增大或减小压强就不能使化学平衡移动。固态物质或液态物质的体积受压强的影响很小，可以忽略。

拓展视野

一氧化碳中毒的急救

人体中血红蛋白（简写为 Hb）与氧分子结合，形成氧合血红蛋白（简写为 HbO_2），以满足生命活动的需要。

$$Hb + O_2(g) \rightleftharpoons HbO_2 \qquad K = 6.7 \times 10^5$$

当通风条件不良时，因天然气的不完全燃烧产生一氧化碳，易发生中毒事故。因为一氧化碳与 Hb 的结合能力比氧气强，更容易生成 HbCO，导致人体因缺氧而中毒。

$$Hb + CO(g) \rightleftharpoons HbCO \qquad K = 2.6 \times 10^8$$

急救时，患者需进入高压氧舱。由于氧气的浓度远大于一氧化碳的浓度，化学平衡向逆反应方向移动，排出一氧化碳，中毒情况得到缓解。

$$HbO_2 + CO(g) \rightleftharpoons HbCO + O_2(g)$$

一般在常压的新鲜空气中，将一氧化碳从 HbCO 中解离出一半需要约 5 h；用高压氧治疗，在 202.6 kPa 下吸入纯氧，时间则缩短为 23 min 左右。

在一个已经达到平衡的反应中，如果改变影响平衡的条件之一，如温度、压强或参加反应的物质的浓度，平衡将向着能够削弱这种改变的方向移动，这就是平衡移动原理，也称勒夏特列原理。利用平衡移动原理，在某些工业生产过程中，人们可以在条件允许的范围内使反应物的转化率达到或接近理论值，这体现了化学理论对科学研究和工业生产的指导作用。

想一想

加入催化剂对化学平衡移动是否会有影响？

化学史话

化学平衡移动原理

19 世纪下半叶，欧洲许多国家都在进行工业革命，人们迫切希望能够提高各种化工产品的产量。但是，在高炉中氧化铁被一氧化碳还原的反应，一直使许多炼铁技术人员迷惑不解。他们认为，反应产物应该是铁和二氧化碳，但是对高炉气的分析结果却发现有相当多的一氧化碳。有人认为，这可能是反应不完全造成的，于是工厂便千方百计加高高炉，认为这样可以使反应更完全。然而，事与愿违，无论高炉如何加高，高炉气的分析结果仍然含有相同比例的一氧化碳。

法国化学家勒夏特列（Henry-Louis Le Chatelier，1850—1936）针对这一问题，对高炉中发生的化学反应进行了研究，发现产生上述现象的原因，不是一氧化碳反应不完全的问题，而是在高炉中还存在化学反应：$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$，这是一个可逆反应，氧化铁恰好是这一反应的催化剂，因此，高炉气中必然含有一定比例的一氧化碳。

可逆反应的发现，激发起勒夏特列的进一步思考，他对影响化学反应平衡的条件如温度、浓度和压强等，进行了一系列实验与研究，并于 1884 年在《化学动力学》一书的启发和帮助下，初步提出了化学平衡移动的原理。之后，他又对实验现象做了进一步的分析整理和深入的归纳总结，并于 1888 年重新阐述了化学平衡移动原理：每一种影响平衡因素的变化，都会使平衡向减少这种影响的方向移动，如加压时平衡会向减小压强的方向移动；升温时，平衡将向吸热的方向移动；增加反应物浓度，平衡将向减小反应物浓度的方向移动。

学习指南

例题导引

问题：

- 对含有一氧化碳和水蒸气的混合物的密闭容器加热时，发生反应：$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$。在 800 ℃时，该反应的平衡常数 $K = 1.0$，若将 2 mol CO、3 mol H_2O、2 mol CO_2 和 2 mol H_2 的气体混合物加热到 800 ℃，问此时该反应向哪个方向进行？反应达到平衡时，各物质的物质的量分别为多少？

分析：

- 设密闭容器的体积为 V，根据已知条件可得：

$$Q=\frac{c(CO_2)c(H_2)}{c(CO)c(H_2O)}=\frac{\frac{2}{V}\cdot\frac{2}{V}}{\frac{2}{V}\cdot\frac{3}{V}}=\frac{2}{3}<1.0$$

因此 $Q<K$，所以该反应向正反应方向进行。

当反应达到平衡时，各物质的浓度关系应该满足平衡常数关系式，必须首先列出平衡时各物质的浓度。

设平衡时 CO 转化为 CO_2 的物质的量为 x mol，则有

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

平衡时物质的量 $2-x$　　$3-x$　　$2+x$　　$2+x$

将平衡浓度代入平衡常数表达式

$$K=\frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}=\frac{\frac{(2+x)}{V}\cdot\frac{(2+x)}{V}}{\frac{(2-x)}{V}\cdot\frac{(3-x)}{V}}=1.0$$

$$(2+x)^2=(2-x)(3-x)$$

$$x\approx 0.22\ \text{mol}$$

平衡时：CO 的物质的量为：$(2-0.22)$mol$=1.78$ mol；H_2O 的物质的量为：$(3-0.22)$mol$=2.78$ mol；CO_2 的物质的量为：$(2+0.22)$mol$=2.22$ mol；H_2 的物质的量为：$(2+0.22)$mol$=2.22$ mol。

练习巩固

1. 写出下列可逆反应的化学平衡常数表达式。

(1) $COCl_2(g)\rightleftharpoons CO(g)+Cl_2(g)$

(2) $N_2(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO(g)$

(3) $NH_4HSe(s)\rightleftharpoons NH_3(g)+H_2Se(g)$

2. 已知反应：$H_2(g)+I_2(g)\rightleftharpoons 2HI(g)$ 在 350 ℃时的 $K=21.9$。如果该温度条件下，$H_2(g)$ 和 $I_2(g)$ 的初始浓度均为 2 mol・L^{-1}，HI(g) 的初始浓度为 1 mol・L^{-1}，此时反应向哪个方向进行？

3. 在一定条件下，已知反应：$2NO(g)+O_2(g)\rightleftharpoons 2NO_2(g)$　$\Delta H=-27$ kJ・mol^{-1}。达到平衡时，如果分别增大压强、增大 O_2 浓度、减少 NO_2 浓

度或升高反应温度，平衡分别向什么方向移动？请简述理由。

4. 某容器里有反应：$aA(g)+bB(g) \rightleftharpoons cC(g)$，若增大体系压强或降温均能使化学平衡向正反应方向移动。请分析判断：

（1）正反应是吸热反应还是放热反应？

（2）a、b 之和与 c 的大小关系。

5. 把 0.01 mol 的 CO_2 和 0.01 mol 的 H_2 放在 1 L 的容器里，加热到 1200 ℃。当生成 0.006 mol CO(g) 和 0.006 mol $H_2O(g)$ 时，反应达到了平衡。试求该温度下反应：$CO_2(g)+H_2(g) \rightleftharpoons CO(g)+H_2O(g)$ 的化学平衡常数。

6. 在某一反应温度下，当一定量的 $H_2(g)$ 和 $Br_2(g)$ 发生反应：$H_2(g)+Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$。反应达到平衡时，各反应物的浓度分别为：$[H_2]=0.5\ mol \cdot L^{-1}$；$[Br_2]=0.1\ mol \cdot L^{-1}$；$[HBr]=1.6\ mol \cdot L^{-1}$。计算该反应的平衡常数以及 H_2 和 Br_2 的起始浓度。

2.3 化学反应的速率

根据化学反应方向的判据，我们可以判定确定条件下反应自发进行的方向。但是仍不能确定化学反应速率的大小，而化学反应只有达到一定的反应速率，才有实际意义。例如，NO 和 CO 是汽车尾气中的两种有毒气体，可发生反应：$2NO(g)+2CO(g) = N_2(g)+2CO_2(g)$，根据反应方向的判据，该反应在常温常压下可以自发进行，而且反应可以进行得很完全（$K=2.5\times10^{60}$）。但该条件下的反应速率极慢，以至于反应几乎不发生，如果能设法提高该反应的反应速率，就可减弱汽车尾气对环境的污染。那么如何来衡量化学反应速率？人们又是如何通过改变反应条件来调控反应速率的呢？

学习聚焦

- 知道化学反应速率的表示方法
- 了解测定化学反应速率的简单方法
- 知道化学反应是有历程的，认识基元反应和活化能
- 了解温度、浓度、压强和催化剂对化学反应速率的影响

知识回放

- 化学反应快慢的定量描述
- 影响化学反应速率的因素

化学反应速率

人们是用化学反应速率来定量地描述化学反应的快慢的。通常，化学反应速率用单位时间内反应物浓度的减小量或生成物浓度的增加量来表示。例如，对于 $aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ 的反应，可以用生成物 D 的化学反应速率：$\upsilon(D)=\dfrac{\Delta c(D)}{\Delta t}$，或用反应物 A 的化学反应速率：$\upsilon(A)=\dfrac{\Delta c(A)}{\Delta t}$来表示，其中 Δc 取正值。如果化学方程式中物质的反应系数不等，用不同物质的浓度变化表示的速率是不相等的，所以可统一将化学反应速率表示为：

$$\upsilon=\frac{1}{a}\cdot\frac{\Delta c(A)}{\Delta t}=\frac{1}{b}\cdot\frac{\Delta c(B)}{\Delta t}=\frac{1}{c}\cdot\frac{\Delta c(C)}{\Delta t}=\frac{1}{d}\cdot\frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

必须指出，这里的化学反应速率实际上是反应在 Δt 内的平均速率，因为化学反应往往都不是匀速进行，所以在不同的时间段，反应的平均速率不同。

一定条件下的化学反应速率常常是通过实验得到的。测量化学反应速率时，关键是测量一定时间间隔内，反应体系中某一种物质的浓度变化。物质浓度的测量方法可采用化学法或物理法。化学法测量物质浓度时，需中止反应或将化学反应速率减至最小，这样不便操作。常用的物理

资料库

瞬时速率

有时我们还要了解瞬时速率。若将观察的时间间隔无限缩小，平均速率的极限值即为瞬时速率。

法则是基于测量与物质浓度相关的一些物理性质（如压强、体积、吸光度等）的变化，然后间接计算出浓度变化和化学反应速率。例如，可以用量气法测定一定温度和压强下，有气体参与的反应中某一气体的体积随时间的变化；也可以用分光光度法测定反应体系中，某一有色物质在特定波长下的吸光度随时间的变化等。

影响化学反应速率的因素

化学反应的速率千差万别，有些进行得极其缓慢，要几百年甚至几千年才能完成；有些则一触即发，瞬间完成，更多的反应则是介于这两者之间。

研究表明，绝大多数化学反应并不是一步完成的，而是分几步完成的。例如，$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 的反应分以下几步完成：

① $I_2 \rightleftharpoons 2I$（快速平衡）

② $2I + H_2 \longrightarrow 2HI$（慢）

当然也有些反应确实是一步完成的，例如反应：$NO_2(g) + CO(g) \rightleftharpoons NO(g) + CO_2(g)$，这种由反应物只经一步就转化成生成物的反应，称为基元反应。由多步完成的称为非基元反应或复杂反应，其中的每一步都是一个基元反应。化学反应所经过的步骤，称为反应历程或反应机理。反应历程是用一系列的基元反应来描述的，而我们平时所写的化学方程式只能表示出反应物和生成物之间的化学计量关系。化学反应速率与反应历程有关，相同的反应，条件不同反应历程不同，化学反应速率也不同。

实验证明，对于确定的化学反应，化学反应速率除了与反应物本身的性质有关外，反应物的浓度、反应体系的温度、压强和催化剂等因素，都会影响化学反应速率。这些外界因素为什么能改变化学反应速率？下面我们用碰撞理论和过渡态理论中的要点，来理解浓度、温度、压强、催化剂等条件对基元反应速率的影响。

碰撞理论认为化学反应中旧键的断裂和新键的形成都是通过反应物分子的相互碰撞来实现的。反应物分子间的相互碰撞是反应发生的前提条件。在一定温度下，气体分子的平均能量是一定的，但每个气体分子的能量并不相同，只有那些能量高于平均能量，并满足一定方向要求的分子

的碰撞，才有可能发生化学反应，我们把可能发生化学反应的碰撞称为有效碰撞，把能够发生有效碰撞的分子叫做活化分子，活化分子的平均能量和反应物分子的平均能量的差值称为活化能（E）。事实上，在亿万次的碰撞中，只有极少数的活化分子在有合适取向时的碰撞才能够发生化学反应。例如，二氧化氮与一氧化碳的反应：

$$NO_2(g) + CO(g) = NO(g) + CO_2(g)$$

只有当 NO_2 中的氧原子与 CO 中的碳原子沿着合适取向的碰撞，才有可能发生 N—O 的化学键断开，氧原子转移的反应，如图 2.4（a）所示；如果 NO_2 中的氮原子与 CO 中的碳原子相撞，则不会发生反应，如图 2.4（b）所示。反应历程如图 2.5 所示。

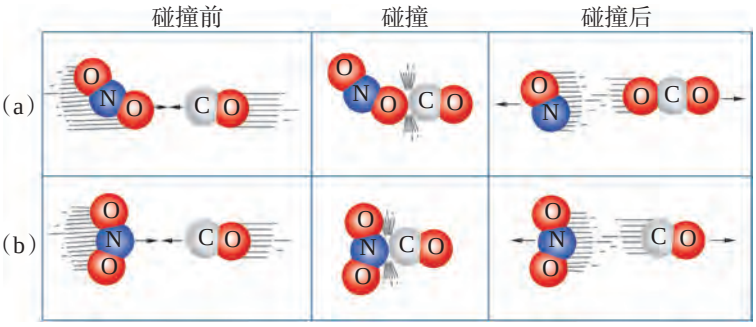


图 2.4　碰撞取向和化学反应

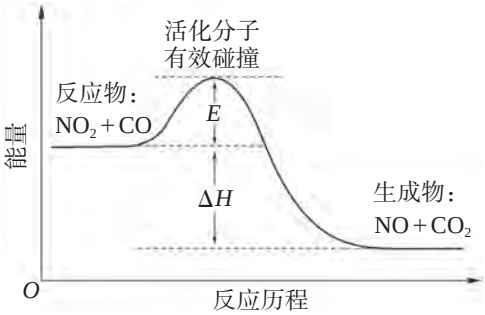


图 2.5　反应历程示意图

在一定条件下，活化分子在反应物分子中所占的百分数是一定的。因此，单位体积内的活化分子的数目与单位体积内反应物分子的总数成正比。增大反应物的浓度，活化分子数目增加，单位时间内的有效碰撞次数增多，可以加快化学反应速率。

提高反应温度，会使反应物分子的能量普遍升高，从而增加了反应物分子中活化分子的百分数，单位时间内有效碰撞的次数也随之增加。因此，对大多数反应而言，升高温度可以提高化学反应速率。

那么，加入合适的催化剂，可以提高反应速率的原因是什么呢？过渡态理论认为，从反应物到生成物的变化过程中，必须要经过一个中间状态，这个中间状态被称为过渡态。具有平均能量的反应物分子需要吸收能量，才能到达高能量的过渡态，过渡态分子的平均能量和反应

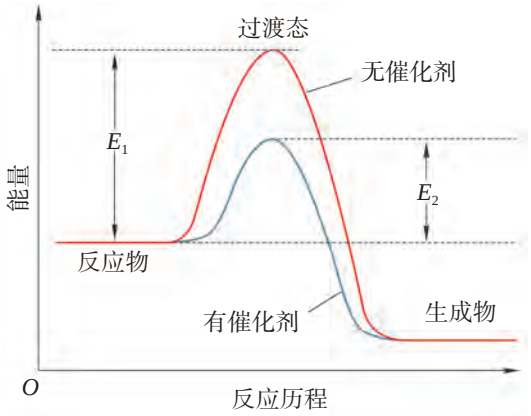


图 2.6　催化剂改变反应历程示意图

物分子平均能量的差值称为该反应的活化能。图 2.6 中红线表示没有催化剂时，反应所需要的活化能 E_1 相对较高。蓝线表示有催化剂时，催化剂改变了反应历程，新过渡态的能量有所下降（也可以形成几个活化能较低的新过渡态）。因此，反应所需要的活化能 E_2 相对较低，相应地增加了单位体积内活化分子的百分数，从而提高了反应速率。催化剂改变了反应历程，同等程度地提高了正、逆反应的速率，不改变化学平衡常数和平衡转化率。

想一想

如何通过改变反应条件来调控反应速率，实现节前言中提到的汽车尾气处理呢？

链接学科

分子反应动态学

科学研究表明，仅在分子或原子层次上研究基元反应的规律还是不够的，因为具有相同化学式的分子或原子，它们的微观性质如能量状态、空间位置、运动的速率和方向等可能具有相当大的差别。这就需要研究反应物和生成物的状态分布以及反应过程中的状态变化，以此为研究对象的化学动力学称为分子反应动态学。超快光谱、交叉分子束、超高真空等技术的应用，使人们能了解化学反应是怎么发生的，更深入理解反应活化能的概念。

学习指南

例题导引

问题：

- 在 $N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$ 的反应中，经反应 2 s 后，NH_3 的浓度增大了 0.6 mol · L^{-1}。

（1）写出该反应的化学反应速率表达式。

（2）计算 2 s 中用 NH_3 的浓度的变化表示的化学反应速率。

（3）计算 2 s 中用 H_2 的浓度的变化表示的化学反应速率。

分析：

（1）对于 $aA+bB \rightleftharpoons cC+dD$ 的反应，其反应速率表示为：

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

因此化学反应速率为：

$$v=\frac{\Delta c(N_2)}{\Delta t}=\frac{1}{3}\cdot\frac{\Delta c(H_2)}{\Delta t}=\frac{1}{2}\cdot\frac{\Delta c(NH_3)}{\Delta t}$$

（2）$v(NH_3)=\frac{\Delta c(NH_3)}{\Delta t}=\frac{0.6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}{2\ \text{s}}=0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

（3）$v(H_2)=\frac{\Delta c(H_2)}{\Delta t}=\frac{3}{2}\cdot\frac{\Delta c(NH_3)}{\Delta t}=\frac{3}{2}\times 0.3\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

$=0.45\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$

练习巩固

1. 举例说明调控化学反应速率（加快反应速率或减慢反应速率）的实际意义。

2. 在 $CO(g)+H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g)+H_2(g)$ 反应开始时，$c(CO)=c(H_2O)=0.02\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$。1 min 以后，测得 $c(CO)=0.005\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$。分别写出用 CO 和 H_2 浓度变化表示的该反应的反应速率。

3. 简述使用适当的催化剂能够加快反应速率的原因。

4. 某实验人员在室温下测量 H_2O_2 分解生成 H_2O 和 O_2 的反应时，获得如下表所列的结果。

时间/min	0	20	40	60	80
H_2O_2 的浓度/（$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$）	0.80	0.40	0.20	0.10	0.050
化学反应速率/（$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$）	——				

（1）设计多种测量该反应速率的方法，你认为哪种更方便？

（2）根据表中数据，计算不同时间段 H_2O_2 分解反应的化学反应速率。

（3）比较 20～40 min、40～60 min、60～80 min 时间段的化学反应速率的变化趋势并解释原因。

2.4 工业合成氨

学习聚焦

- 理解合成氨生产条件的选择
- 知道合成氨工业生产的主要步骤
- 体会化学理论对化工生产实践的指导作用

知识回放

- 化学反应速率
- 化学反应的限度
- 工业制硫酸

研究化学反应速率和化学平衡，除了能加深对化学反应的认识外，其目的还在于在化工生产、日常生活和科学研究中调控化学反应，使一些需要发生的反应进行得更快、更彻底，同时抑制一些不利的副反应，提高产品的产量和质量，实现综合效益和化工技术的绿色化。下面我们以工业合成氨的生产条件为例来加以讨论。

合成氨适宜生产条件的选择

20 世纪初，随着农业发展和军工生产的需要，科学家们先后开发、研究并实现了氨的工业生产，并从氰化法演变到合成氨法。几十年来，合成原料的质量不断优化，余热逐渐被利用，以及装置的现代化推动了化学工业的发展，也带动了燃料化工中新的能源和资源的开发。

合成氨反应是自发反应，理论上常温下反应进行的限度大，转化率高。但由于氮气在无催化剂时，反应的活化能很高，反应速率缓慢，反应几乎不发生。如何提高合成氨的化学反应速率和平衡混合物中氨的含量是当时工业合成氨十分突出的问题。

尽管用氮气和氢气反应直接合成氨是一条理想的人工固氮途径，但要在化工生产中实现这一想法却经历了一个漫长的发展过程，关键在于如何确立化工生产中适宜的生产条件。

想一想

根据合成氨反应的特点，思考如何来提高化学反应速率和平衡时氨的含量？

根据有关化学平衡的知识，可以得出：在温度一定时，增大压强有利于提高平衡混合物中氨的含量；在压强一定时，降低温度有利于提高平衡混合物中氨的含量。根据有关化学反应速率的知识，可以得出：升高温度、增大压强及使用催化剂等都可以使合成氨的化学反应速率增大。由

此可见，合成氨生产中，达到高转化率与高反应速率所需要的条件既有一致性的一面，也有相互矛盾的一面。

下面我们综合以上讨论和合成氨工业生产的实际情况，具体研究合成氨适宜生产条件的选择问题。

科学家们通过大量的研究，找到了合适的催化剂，降低了反应的活化能，使合成氨反应拥有较快的反应速率。合成氨工业要求催化剂具有活性强、机械强度高、不易中毒、容易制备、价格低廉等特点。根据上述要求，目前公认的最适当的催化剂是以铁为主体的多成分催化剂。

如图 2.7 所示，温度升高，虽然能增大合成氨的反应速率，但会降低平衡混合物中氨的含量。温度过低，化学反应速率较小，需要很长时间才能达到平衡状态。在选择某反应的温度时，还应考虑催化剂的活性温度，以便最大限度地发挥催化剂的作用。所以，为了工业合成氨有较快的反应速率，必须在铁催化剂活性较高的温度下进行，为此合成氨反应一般选择在 500℃左右的温度下进行。催化反应主要发生在催化剂的表面，因此，要提高催化效率、降低成本，增大催化剂的比表面积①十分重要。

从理论上讲，合成氨时的压强越大越好。例如，有研究表明，在 400℃、压强超过 200 MPa 时，不必使用催化剂，合成氨反应就能顺利进行。但在实际生产中，压强越大，需要的动力越大，对材料的强度和设备的制造要求也越高，这将会大大增加生产的成本，降低综合效益。目前合成氨的生产中，为了耐高压，合成塔的钢板厚度已达 10 cm，如果再增大压强，氢气就会穿透如此厚的钢板而泄漏。因此受动力、材料、设备等条件限制，目前我国的合成氨一般采用的压强是 20 ～ 50 MPa。

此外，实际生产中还要考虑反应物和生成物浓度等的影响。一方面，应将氨液化分离后的原料气循环使用，并及时补充氮气和氢气，使反应物保持一定的浓度，有利于合成氨反应。另一方面，从化学平衡角度讲，氢气和氮气的物质的量之比为 3∶1 时，平衡混合物中氨的百分含量最大。但是，由于氮气在催化剂上的吸附活化是总反应中的控速步骤，适当提高氮气的浓度有利于合成氨反应的进行。所以实际生产中维持氢氮比为 2.8 ～ 2.9。

资料库

铁催化剂

铁催化剂的组成一般为：Fe_2O_3 54% ～ 68%、FeO 29% ～ 36%、Al_2O_3 2% ～ 4%、K_2O 0.5% ～ 0.8%、CaO 0.7% ～ 2.5%，此外还含有 SiO_2、MnO_2 等。催化剂的催化能力叫催化活性。催化剂都具有一定的温度适用范围，铁催化剂在 400 ～ 500℃时的活性较高。

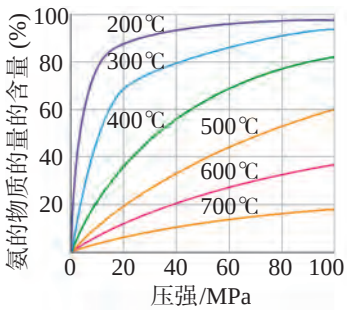


图 2.7　反应条件对合成氨含量的影响（氢氮比为 3）

① 比表面积是单位质量固体的总表面积，单位常以 $m^2 \cdot g^{-1}$ 表示。

目前，工业上通常采用以铁为主的催化剂，在 500℃左右、20～50 MPa、氢氮比为 2.8～2.9 的条件下合成氨。

选择合成氨的生产条件，既不能片面追求平衡转化率，也不能只追求高反应速率，而应该寻找以较高的化学反应速率并获得适当平衡转化率的反应条件。合成氨生产条件的确定是根据化学反应速率、化学平衡理论以工业生产实际综合协调，实现最优化生产的科学决策结果。

化学史话

氨的工业合成

德国化学家哈伯（Fritz Haber，1868—1934）从 1904 年开始研究合成氨反应，他在常压下用铁作催化剂，使氮和氢的混合气体在 1 000℃反应，获得了少量氨，这一结果燃起了他的希望。从理论上进行分析，加压有利于平衡向生成氨的方向移动，他决定进行高压试验。他和另一位化学家博施（Carl Bosch，1874—1940）合作，采用了 500℃、15～20 MPa 的实验条件，以铁为催化剂，终于成功地实现了合成氨的试验，并在 1913 年建立了日产 30 t 氨的合成氨工厂。

博施在寻求既能承受 500℃高温，又能承受 20 MPa 高压的材料建造合成塔的过程中，把设备改造成里外两圆筒的具有双重壁的装置，使反应在内管中进行，冷的高压原料气则由两壁间的空隙导入，这样内部圆筒的材料主要承受高温，外部圆筒的材料主要承受高压，这样的材料当时是能够找到的。使用这种巧妙的设计，博施终于在第一次世界大战爆发前将首创的高压技术引入化学工业，随后又用高压技术实现了一氧化碳和氢气催化合成甲醇的工艺。

作为人类科学技术上的一项重大突破，工业合成氨缓解了地球上因粮食不足而导致的饥饿和死亡问题，这是化学对社会发展的巨大贡献之一。

想一想

根据合成氨工业的生产条件，思考如何选择化工生产中适宜的生产条件？

拓展视野

表面化学研究合成氨反应的催化机理

2007 年度诺贝尔化学奖授予德国科学家格哈德·埃特尔（Gerhard Ertl，1936—　），以表彰他在固体表面化学过程研究中做出的开拓性贡献。格哈德·埃特尔成功地描述了合成氨过程中，分子在金属表面的吸附、解离、反应和脱附等基本化学反应的具体过程，建立了系统的表面化学研究方法，奠定了现代表面化学研究的基础。合成氨反应的第一步是氢气与氮气在铁表面的吸附。氢分子在铁表面很容易解离，以氢原子形式吸附在铁催化剂的表面。而对于氮分子，由于氮氮三键的键能非常大，它能否在铁表面解离一直未有定论，因此对于参与反应的是氮分子还是氮原子，长期以来人们一直争论不休。为了解决这个问题，格哈德·埃特尔设计了一个模型实验，把表面吸附了氮原子的清洁的铁单晶放在真空装置中，然后一边向体系中不断通入氢气，一边用光谱测量铁表面氮原子的浓度。如果氮原子的浓度不随氢气的通入而变化，则参与反应的就应该是氮分子；反之，就是氮原子。实验发现，通入的氢气越多，铁表面氮原子的浓度越低，从而证实了参与反应的是氮原子。他的研究也可以帮助我们了解燃料电池的工作原理、汽车尾气处理的催化机理等。

工业合成氨的生产流程

在工业合成氨中，如何满足反应条件、如何解决实际生产过程中原料、能源、设备等技术问题是合成氨工业化生产必须考虑的。

合成氨的工业生产主要包括造气、净化与合成三个步骤。

1. 造气

原料气中氮气来自空气，从空气中获得氮气通常有两种方法：一是将空气液化、蒸发，分离出氮气；二是将空气中的氧气跟碳作用生成二氧化碳，再除去二氧化碳，即得到氮气。而氢气则用水、煤、天然气、石油等为原料制得。如以天然气为原料制取氢气，反应可简单表示为：

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

$$H_2O + CO \xlongequal{高温} CO_2 + H_2$$

2. 净化

在制取原料气的过程中，常混有一些杂质气体，其中如 H_2S、CO 等杂质会使合成氨所用的催化剂中毒，所以必须除去。

3. 合成

工业合成氨的生产流程如图 2.8 所示。

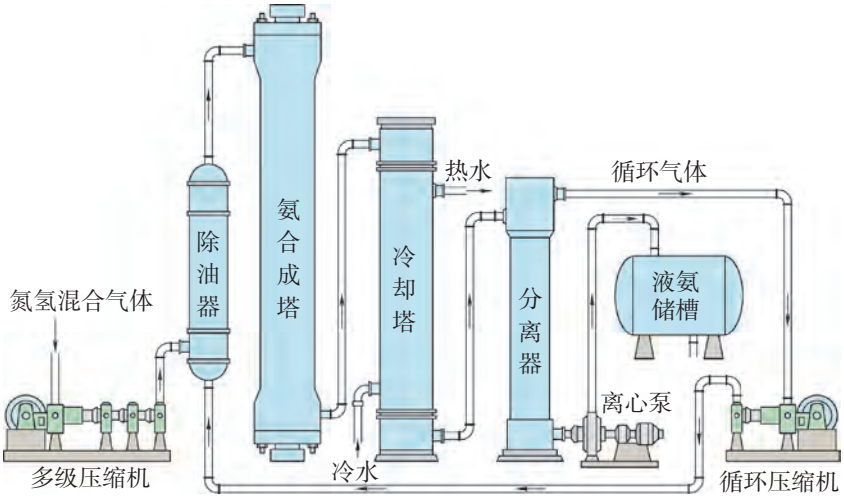


图 2.8　合成氨工业生产流程图

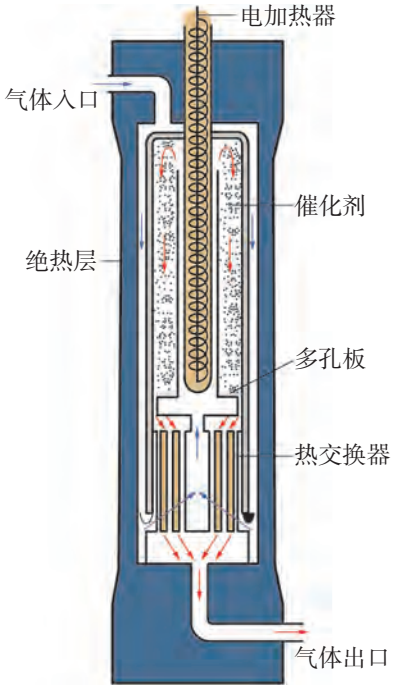


图 2.9　氨合成塔内部结构示意图

净化后的原料气经过压缩机压缩至高压，加压后的 H_2、N_2 需加热到催化剂的活性温度后才能进入氨合成塔中的催化区，在催化剂表面反应生成氨（图 2.9）。从合成塔出来的混合气体中氨含量为 10%～20%，需要将产品氨与未反应的 H_2、N_2 分离，将未反应的 H_2、N_2 作为循环气再返回合成塔。合成氨反应为放热反应，可通过热交换器有效利用此反应热来预热反应前的 H_2、N_2，降低合成氨的成本。

现在工业合成氨还在不断发展之中，其中研制在更低温度和压强下具有更高活性的催化剂、研究化学模拟生物固氮等课题是目前各国都比较关注的领域。

学习指南

例题导引

问题：

- 合成氨工业中原料气（H_2、N_2 及少量 CO 的混合气）在进入合成塔前常用醋酸二氨合铜(Ⅰ) $Cu(NH_3)_2CH_3COO$ 溶液来吸收原料气中的 CO，该反应 $\Delta H<0$，化学方程式为：

$$Cu(NH_3)_2CH_3COO(aq)+CO(g) \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2CH_3COO \cdot CO(aq)$$

（1）为何需除去原料气中的 CO？欲充分吸收 CO，适宜的条件是什么？

（2）吸收 CO 后的醋酸铜氨溶液经过适当处理又可再生，恢复其吸收 CO 的能力以供循环使用。醋酸铜氨溶液再生的生产条件又是什么？

分析：

- （1）合成氨的原料气是 N_2 和 H_2，N_2 来自空气，H_2 可以使用煤、焦炭、天然气、重油等原料制备。不论用何种原料，制取合成氨的原料气均含有 CO，CO 会使合成氨所用的催化剂中毒，因此原料气送往合成工序之前必须将 CO 彻底清除。生产中 CO 一般分两次除去：利用 CO 与水蒸气作用生成 H_2 和 CO_2，可以将大部分 CO 转变成易除去的 CO_2，同时又可制得 H_2；然后再采用铜氨液洗涤法脱除残余的 CO。

  醋酸二氨合铜(Ⅰ)溶液吸收原料气中的 CO 是在铜洗塔中进行的。根据该反应气体吸附的特点，高压、低温有利于提高 CO 的吸收率。

（2）吸收 CO 后的铜氨液送到再生器中，用减压和加热的方法使 CO 气体释放出来，再生后的铜氨液循环使用。

练习巩固

1. 在下列合成氨的事实中，不能用平衡移动原理来解释的是（　　）。

① 使用铁催化剂有利于合成氨反应

② 在 500℃左右高温下反应比常温下更有利于合成氨

③ 增大体系的压强，可以提高混合物中氨的百分含量

④ 在合成氨生产中，要不断补充新鲜的高压氮、氢混合气

（A）①③　　（B）②④

（C）①②　　（D）③④

2. 工业合成氨时，采用氮氢循环操作的主要目的是（　　）。

（A）加快反应速率　　（B）提高氨气的平衡浓度

（C）降低氨气的沸点　　（D）提高N_2和H_2的利用率

3. 合成氨工业有下列生产流程：① 原料气制备；② 氨的合成；③ 原料气净化和压缩；④ 氨的分离。其先后顺序为（　　）。

（A）①②③④　　（B）①③②④

（C）④③②①　　（D）②③④①

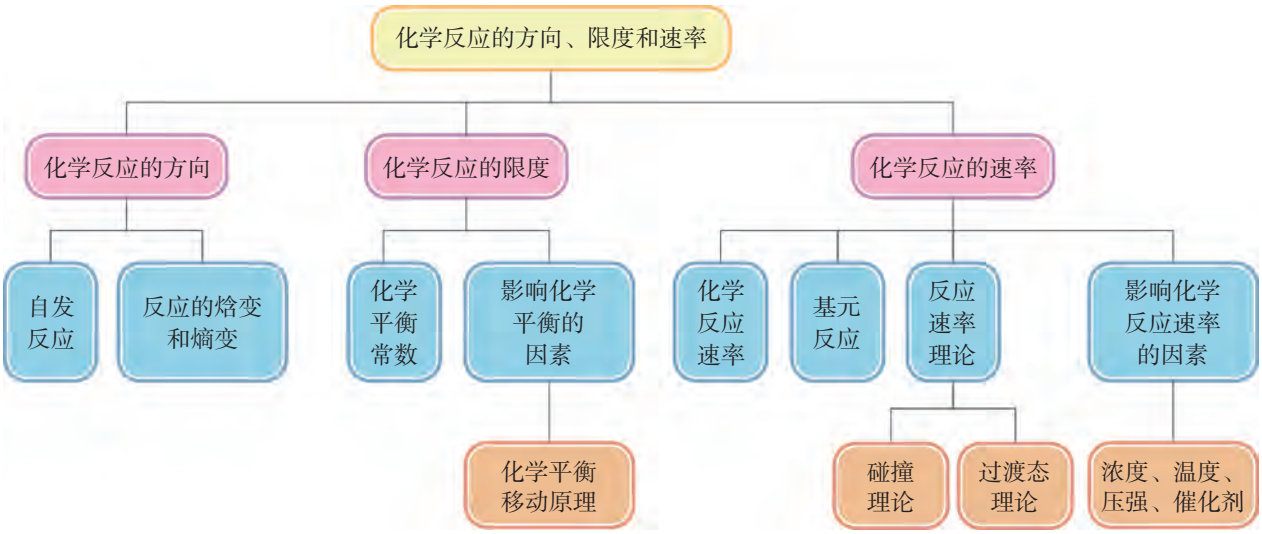
*4. 2016年，我国科学家合成了一种新型催化剂，将合成氨的温度、压强分别降到350℃和1 MPa，实现了合成氨反应研究中的重大突破。这种新型催化剂是一种“过渡金属-氢化锂”双活性中心催化剂。请查阅资料，阐述有关原理。

本章复习

素养提升

- 知道化学反应是有方向、限度和速率的，能多角度、动态地分析化学变化。
- 认识化学反应的自发性与反应的焓变、熵变的关联；认识化学平衡常数的表征意义。建立这些化学认知模型，并能运用它们来解释一些化学现象，揭示现象的本质和规律。
- 认识基元反应和活化能对化学反应速率的影响，能从原子、分子水平认识化学变化，能从宏观和微观相结合的视角分析、理解化学反应速率问题。
- 运用化学实验方法进行科学探究，了解化学反应速率及化学平衡的影响因素。认识化学反应是可以调控的，学会运用化学反应速率和化学平衡原理理解一些化学现象。
- 认识化学反应速率和化学平衡的综合调控在生产、生活和科研中的重要作用。认识化学在创造更多财富、满足人民日益增长的美好生活需要中的重大贡献。

核心框图



练习巩固

1. 下列说法中正确的是（　　）。

（A）自发反应速率一定快　　（B）非自发反应一定不可能发生

（C）自发反应实际可能没有发生　（D）自发反应的限度一定大

2. 在等容状态下发生反应：$N_2(g)+3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$　$\Delta H=-92\ kJ\cdot mol^{-1}$，下列选项表明反应一定达到平衡状态的是（　　）。

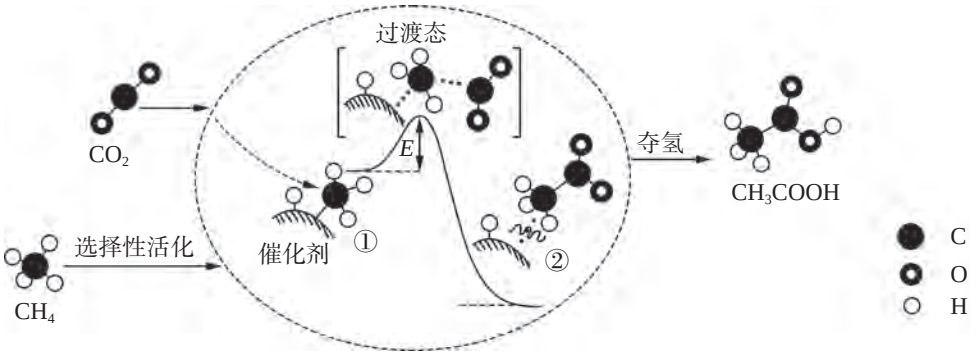
（A）容器内的温度不再变化

（B）容器内的压强不再变化

（C）容器内气体质量不变

（D）容器内 N_2、H_2、NH_3 共存

3. 我国科研人员提出了由 CO_2 和 CH_4 转化为高附加值产品 CH_3COOH 的催化反应历程。该历程示意图如下图所示。下列说法不正确的是（　　）。



（第 3 题）

（A）生成 CH_3COOH 总反应的原子利用率为 100%

（B）CH_4 转化为 CH_3COOH 的过程中，有 C—H 键发生断裂

（C）①→②放出能量并形成了 C—C 键

（D）该催化剂可有效提高反应物的平衡转化率

4. 高炉炼铁中发生的基本反应之一：$FeO(s)+CO(g) \rightleftharpoons Fe(s)+CO_2(g)$　$\Delta H>0$。

（1）写出该反应的平衡常数表达式。

（2）温度降低，化学平衡移动后达到新的平衡，求高炉内 CO_2 和 CO 的体积比值，预测平衡常数 K 的变化趋势。

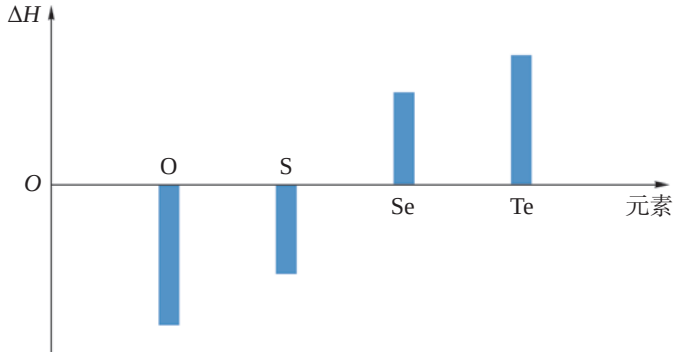
（3）已知 1100℃时 $K=0.263$。1100℃时测得高炉中 $c(CO_2)=0.025\ mol\cdot L^{-1}$，$c(CO)=0.1\ mol\cdot L^{-1}$，在这种情况下，该反应是否处于化学平衡状态？比较此时正、逆反应的速率大小，并简述原因。

5. 已知氧族元素的部分单质及其化合物的性质如下：

① 酸性：由大到小依次为 H_2SO_4、H_2SeO_4、H_2TeO_4

② 氧、硫、硒与氢气化合，依次越来越难，碲与氢气不能直接化合

③ 由元素的单质生成等物质的量的氢化物的焓变情况如下图所示



（第 5 题）

回答下列问题：

（1）H_2 与硫化合的反应是放热反应还是吸热反应？

（2）已知 H_2Te 分解反应的 $\Delta S>0$，请解释为什么 Te 和 H_2 不能直接化合。

（3）上述资料信息中是否都能够说明硫元素非金属性强于硒元素？

6. 体积比为 1∶3 的 N_2 和 H_2 在不同温度及压强下反应，平衡混合物中氨的物质的量的含量如图 2.7 所示。回答下列问题：

（1）判断在哪个温度和压强下氨的百分含量最高。

（2）推测合成氨反应是放热反应还是吸热反应。

（3）为何工业生产中常选择在 500℃左右和 20～50 MPa 的条件下合成氨？

（4）如何把 NH_3 从反应后的气体混合物中分离出来？

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

∞ 随着现代科学技术的发展，“熵”的应用遍及自然科学、社会科学等众多领域。请查阅相关资料，围绕“熵与经济和社会”，了解“熵”对经济及社会方面产生的影响。

∞ 在盐酸与铁反应时，用什么方法可以加快其化学反应速率？设计一个衡量该反应速率的实验方法。

∞ 联合生产是指在整个生产过程中生产多种产品。根据合成氨的生产过程，举例说

明合成氨工业可以进行哪些联合生产。在这些联合生产中，哪些产品的生产条件的选择运用了本章的化学反应原理。

∞ 请查阅相关资料，结合生产实例，讨论反应条件的选择与优化，从限度、速率、能耗等多角度综合调控，提出“绿色化学”的方案。

第 3 章

水溶液中的离子反应与平衡

水中的二氧化碳与碳酸盐发生化学反应，碳酸盐被溶解并随流而下，又会因化学反应而沉淀。可溶性岩石经过无数次反应变化，逐渐在地表形成了喀斯特地貌。

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

3.2 弱电解质的电离平衡

3.3 酸碱中和与盐类水解

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

水是重要的溶剂，也是物质发生化学反应的主要介质。本章我们要认识水的电离和溶液的酸碱性、弱电解质的电离平衡、中和滴定、盐类水解平衡以及难溶电解质的沉淀溶解平衡。

通过本章的学习，了解电解质在水溶液中的存在形式及其行为，进一步认识水溶液中离子反应的本质和规律，并运用水溶液中的离子反应及其平衡原理，解决生产、生活中的实际问题，感悟电解质溶液中各种微粒之间相互依存、相互制约的辩证关系。

3.1 水的电离和溶液的酸碱性

酸碱性是电解质溶液的重要性质之一，溶液的酸碱性不仅可以帮助我们分析和判断电解质在溶液中的存在状态、反应程度等情况，还可以通过调节溶液的酸碱性来控制化学反应的进行。电解质溶液的酸碱性与水的电离密切相关，学习水的电离平衡，有助于从本质上认识溶液的酸碱性。

学习聚焦

- 认识水的电离
- 知道水的离子积常数
- 认识溶液的酸碱性及 pH
- 掌握检测溶液 pH 的方法

知识回放

- 电离
- 强电解质和弱电解质
- 化学平衡常数

水的电离和水的离子积常数

水是极弱的电解质，能发生微弱的电离。25℃时 1 L 纯水中只有 1×10^{-7} mol 的水分子发生电离，产生 1×10^{-7} mol 的水合氢离子 H_3O^+ 和 1×10^{-7} mol 的 OH^-，大部分仍以水分子的形式存在。

图 3.1 表示了水的电离过程，两个水分子之间发生了质子（H^+）的传递，产生了 H_3O^+ 和 OH^-：

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

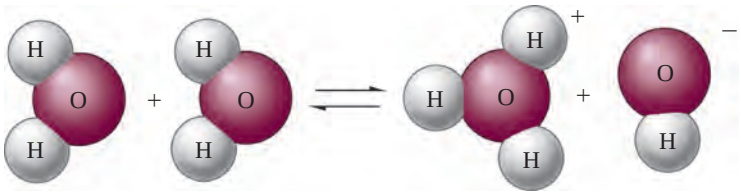


图 3.1　水的电离示意图

为书写方便，通常用 H^+ 来表示水溶液中的 H_3O^+，则水的电离方程式可简写为：

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

在一定温度下，水的电离达到平衡时，平衡常数 K_w 等于 H^+ 浓度和 OH^-浓度的乘积。

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

式中的平衡常数 K_w 称为水的离子积常数，简称水的离子积。K_w 可由实验测得，也可通过理论计算求得。因为水的电离是一个吸热过程，所以温度升高有利于水的电离，水的离子积常数增大（表 3.1）。室温下 K_w 值为 1.0×10^{-14}。

表 3.1 不同温度下水的离子积常数

t / ℃	5	15	25	35	45
K_w ($\times 10^{-14}$)	0.19	0.46	1.0	2.1	3.9

溶液的酸碱性与 pH

想一想

在水溶液中为什么一定同时存在氢离子和氢氧根离子？不同的溶液中氢离子浓度和氢氧根离子浓度的乘积有什么关系？酸、碱溶液中水电离的程度是否有变化？

由于水的电离，在任何物质的水溶液中都存在着 H^+ 和 OH^-。在室温下，不仅是纯水，在酸性或碱性的稀溶液中，H^+ 浓度和 OH^- 浓度的乘积也等于水的离子积常数。

水溶液的酸碱性与 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 之间相对大小的关系为：

$[H^+]=[OH^-]$，溶液呈中性。

$[H^+]>[OH^-]$，溶液呈酸性，且 $[H^+]$ 越大酸性越强。

$[H^+]<[OH^-]$，溶液呈碱性，且 $[OH^-]$ 越大碱性越强。

当 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 很小时，用物质的量浓度表示溶液酸碱性时很不方便。在实际应用中，人们常用 pH 表示溶液的酸碱性。pH 是 $[H^+]$ 的负对数，即：

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

室温时，水溶液的酸碱性与 $[H^+]$、pH 的关系为：

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

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

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

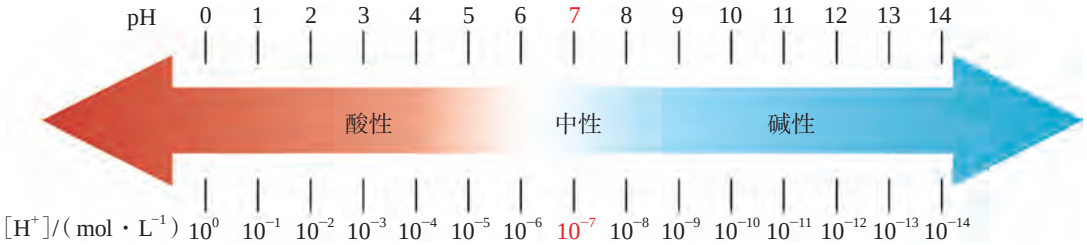


图 3.2　水溶液的酸碱性与氢离子浓度和 pH 的关系

pH 的测量

溶液的 pH 也被称为溶液的酸度，可根据不同的精度要求，用不同的方法进行测量。

酸碱指示剂是一些分子结构复杂的有机弱酸或弱碱，这些物质在酸性溶液中的颜色和在碱性溶液中的颜色有明显的差异，根据溶液显示的颜色就可以初步判断出溶液的酸碱性。例如常用的酸碱指示剂石蕊，在酸性溶液中显红色，在碱性溶液中显蓝色。图 3.3 列出了甲基橙、甲基红、石蕊和酚酞指示剂变色的 pH 范围和颜色。

pH 试纸是用多种酸碱指示剂的混合溶液将试纸浸透、晾干制成的，可以大致测量出溶液的 pH。广范 pH 试纸可以测定 1～14 范围内溶液的 pH，可判别的差值约为 1 个 pH 单位。精密 pH 试纸可测定的 pH 范围较窄，可以判别的差值约为 0.2 或 0.3 个 pH 单位。

资料库

表 3.2　正常人体体液的 pH 范围

人体体液	pH 范围	酸碱性
胃液	0.9～1.8	强酸性
尿液	4.5～8.0	弱酸性～弱碱性
血液	7.35～7.45	弱碱性
胰液	7.8～8.4	碱性
唾液	6.2～7.6	近中性

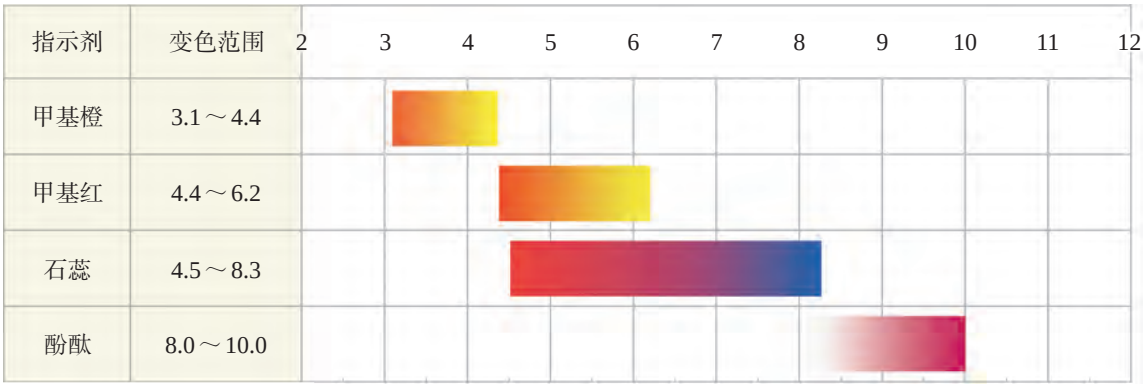


图 3.3　酸碱指示剂的变色范围和颜色

pH 计也称酸度计（图 3.4），能更准确地测量溶液的 pH，可精确到 0.01 个 pH 单位。把 pH 计的电极放到溶液中，便可以直接从仪表上读出溶液的 pH。

图 3.4　常用的 pH 计

学习指南

例题导引

问题：

- 等体积、等浓度的 NaOH 溶液与盐酸反应后，溶液的 pH 是多少？如果反应时不慎多加了 0.05 mL 0.10 mol · L^{-1} NaOH 溶液，设反应后溶液的总体积为 50 mL，此时溶液的 pH 又是多少？

分析：

- 溶液中 NaOH 和 HCl 的物质的量相同，两者完全反应后生成 NaCl 和 H_2O，此时溶液呈中性。室温条件下，溶液中 $[H^+]=[OH^-]=1.0\times10^{-7}$ mol · L^{-1}，pH = 7。

  当多加了 0.05 mL 0.10 mol · L^{-1} NaOH 溶液时，根据 $c_1V_1=c_2V_2$ 可以算出溶液中 OH^- 的浓度为：

$$[OH^-]=\frac{0.10\times0.05}{50}=1.0\times10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1},$$

$$[H^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-4}}=1.0\times10^{-10}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$\text{pH}=10$$

练习巩固

1. 将纯水加热至较高温度，下列叙述正确的是（　　）。

（A）水的离子积常数变大，[H^+] 变大，呈酸性

（B）水的离子积常数不变，[H^+] 不变，呈中性

（C）水的离子积常数变小，[H^+] 变小，呈碱性

（D）水的离子积常数变大，[H^+] 变大，呈中性

2. 甲、乙两溶液的 pH 分别为 2 和 4，那么甲溶液中 [H^+] 与乙溶液中 [H^+] 的比值为（　　）。

（A）100　　（B）2　　（C）$\frac{1}{2}$　　（D）$\frac{1}{100}$

3. 下列溶液一定呈中性的是（　　）。

（A）pH = 7 的溶液

（B）[H^+]=[OH^-] 的溶液

（C）等物质的量的强酸和强碱反应得到的溶液

（D）紫色石蕊试液不变色

4. 计算室温时下列溶液的 pH。

（1）0.05 mol · L^{-1} 盐酸。

（2）0.05 mol · L^{-1} NaOH 溶液。

3.2 弱电解质的电离平衡

学习聚焦

- 认识弱电解质在水溶液中的电离平衡
- 了解电离平衡常数的意义

知识回放

- 电解质和电离
- 水的电离和水的离子积常数
- 离子方程式
- 化学平衡常数
- 化学平衡移动原理

酸、碱、盐都是电解质，在水中都能电离产生离子。根据电解质在水溶液中电离能力的大小，又可把电解质分为强电解质和弱电解质。强电解质在溶液中能完全电离，弱电解质在溶液中只能部分电离。如何认识弱电解质的电离过程？不同弱电解质的电离程度是否有区别？电离程度会受哪些因素的影响？

弱电解质的电离平衡

想一想

0.1 mol · L^{-1} 盐酸和 0.1 mol · L^{-1} 醋酸分别与等量的镁条反应，现象有何不同？为什么？

强酸、强碱和大多数盐是强电解质，弱酸、弱碱和水均为弱电解质。

当弱电解质溶于水，在水分子的作用下，弱电解质分子电离出离子，而电离产生的离子又可以重新结合成分子。弱电解质的电离过程是可逆的，这两种相反的趋势最终将达到电离平衡状态。弱电解质电离平衡的建立过程可用图3.5表示。

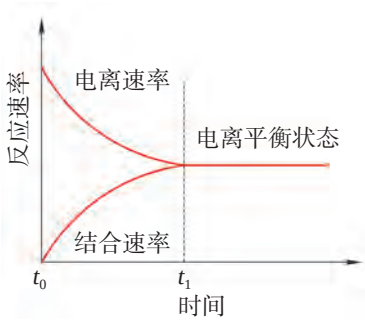


图 3.5 弱电解质电离平衡的建立过程示意图

由于弱电解质的电离过程是可逆的，所以电离方程式中用“$\rightleftharpoons$”表示。如醋酸（一元弱酸）和一水合氨（一元弱碱）的电离方程式分别为：

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

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

电离平衡也是动态平衡，化学平衡移动原理也适用于电离平衡。当浓度、温度等条件改变时，弱电解质的电离平衡也会发生移动。

想一想

在醋酸溶液中，分别加入适量水、氢氧化钠溶液、盐酸、醋酸钠固体，对醋酸的电离平衡分别产生什么影响？简要说明理由。

电离平衡常数

对一元弱酸或弱碱来说，在一定温度下达到电离平衡时，溶液中电离形成的各种离子浓度的乘积与未电离的分子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。例如，醋酸的电离平衡常数表达式为：

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

在 25℃时醋酸的电离平衡常数 $K_a=1.8\times10^{-5}$。由此可知醋酸的电离程度很小，大部分醋酸仍以醋酸分子的形式存在。

通常用 K_a 表示弱酸的电离平衡常数，K_b 表示弱碱的电离平衡常数。例如，一水合氨的电离平衡常数表达式为：

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

在 25℃时 $NH_3\cdot H_2O$ 的电离平衡常数 $K_b=1.8\times10^{-5}$。电离平衡常数的大小，反映了弱酸、弱碱的相对强弱。

表 3.3 常见弱酸、弱碱的电离平衡常数（25℃）

一元弱酸或弱碱	K_a 或 K_b	多元弱酸	K_{a1} 和 K_{a2}
HCOOH（甲酸）	1.8×10^{-4}	H_2CO_3	$K_{a1}=4.2\times10^{-7}$ $K_{a2}=4.8\times10^{-11}$
HNO_2	7.2×10^{-4}		
HF	5.6×10^{-4}	H_2SO_3	$K_{a1}=1.2\times10^{-2}$ $K_{a2}=6.2\times10^{-8}$
CH_3COOH	1.8×10^{-5}		
HCN（氢氰酸）	4.0×10^{-10}	COOH | COOH （草酸）	$K_{a1}=5.6\times10^{-2}$ $K_{a2}=5.4\times10^{-5}$
$NH_3\cdot H_2O$	1.8×10^{-5}		

注：K_{a1} 和 K_{a2} 分别表示多元弱酸第一步电离和第二步电离的电离平衡常数。

书写表达

1. 写出表 3.3 中甲酸、亚硝酸、氢氟酸和氢氰酸的电离常数表达式。

2. 写出上述四种一元弱酸的酸性强弱顺序。

多元弱酸的电离是分步进行的，每步的电离平衡常数，通常用 K_{a1}、K_{a2} 来表示第一步、第二步的电离平衡常数。例如碳酸的电离分两步进行：

第一步电离：$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$

$$K_{a1} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = 4.2 \times 10^{-7}$$

第二步电离：$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$

$$K_{a2} = \frac{[H^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = 4.7 \times 10^{-11}$$

多元弱酸的第二步电离通常比第一步电离难得多，即 K_{a1} 远大于 K_{a2}。因此多元弱酸溶液的酸性主要由第一步电离决定。

电离平衡常数受温度影响，但影响较小。一般可以忽略温度对电离平衡常数的影响。

拓展视野

电离度

电离度（常用 α 表示）是指在一定条件下，当弱电解质在溶液中达到电离平衡时，已电离的分子数占总分子数（包括已电离的和未电离的）的百分数，即：电离度（α）$= \frac{\text{已电离的分子数}}{\text{总分子数}} \times 100\%$。

电离度是弱电解质电离程度的标志，它不但与温度有关，还与溶液的浓度有关，溶液越稀，电离度越大。

学习指南

例题导引

问题：

- 已知醋酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$，磷酸的 $K_{a1} = 7.1 \times 10^{-3}$，$K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$，$K_{a3} = 4.4 \times 10^{-13}$。

下列四种溶液：

a. 0.1 mol · L^{-1} 醋酸　　b. 0.1 mol · L^{-1} 磷酸

c. 0.1 mol · L^{-1} 硫酸　　d. 0.1 mol · L^{-1} 盐酸

（1）请按 H^+ 浓度从大到小的顺序排列上述溶液。

（2）上述哪种溶液中未电离的溶质分子浓度最大。

分析：

- （1）硫酸是强电解质，第一步全部电离，所以溶液中 $[H^+]$ 大于 0.1 mol · L^{-1}；盐酸是强酸，全部电离，溶液中 $[H^+]$ =0.1 mol · L^{-1}；醋酸和磷酸都发生部分电离，两者的 $[H^+]$ 均远小于 0.1 mol · L^{-1}；磷酸是多元酸，氢离子浓度主要由第一步电离决定，磷酸的 K_{a1} 大于醋酸的 K_a，所以可以判断相同浓度的磷酸电离出的氢离子浓度大于醋酸电离出的氢离子浓度。

（2）硫酸第一步全部电离，盐酸完全电离。当弱电解质的浓度相同时，电离常数越小，未电离的溶质分子就越多，所以该条件下，醋酸分子的浓度最大。

练习巩固

1. 将 0.1 mol · L^{-1} 醋酸加水稀释，下列说法正确的是（　　）。

（A）溶液中 H^+ 和 OH^- 浓度都减小

（B）溶液中 H^+ 浓度增大

（C）醋酸电离平衡向左移动

（D）溶液的 pH 增大

2. 在测量溶液导电性的实验装置中，注入浓醋酸时，灯光很暗；如果改用浓氨水，结果相似。但如果将上述两种溶液混合，灯光却十分明亮，为什么？

3. 除水分子和一水合氨分子以外，氨水中什么微粒的浓度最高？什么微粒的浓度最低？为什么？

4. 有两瓶物质的量浓度相同的酸液，一瓶是强酸，一瓶是弱酸。现只有石蕊试液、酚酞试液、pH 试纸和蒸馏水。简述如何用最简便的实验方法来判断哪瓶是强酸。

3.3 酸碱中和与盐类水解

学习聚焦

- 强酸与强碱的中和滴定
- 理解盐类水解的原理
- 了解影响水解平衡的主要因素和应用

知识回放

- 水的电离
- 弱电解质的电离
- 化学平衡移动原理
- 离子方程式

日常生活中有很多物质属于盐类，例如食盐、纯碱、明矾、味精等。盐类溶于水后会发生怎样的变化？为什么盐溶液会呈现出不同的酸碱性？本节我们将进一步认识酸碱中和滴定，了解盐类的水解反应及其应用。

酸碱中和滴定

酸与碱作用生成盐和水的反应称为酸碱中和反应，比如：

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O$$

酸碱中和反应中 H^+ 和 OH^- 按照 1∶1 的计量比进行反应：

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

即：

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

因此可将酸碱中和反应用于物质的定量分析。用已知浓度的酸（或碱）溶液来测定未知碱（或酸）溶液的浓度，由此建立的定量分析方法称为酸碱中和滴定，简称酸碱滴定或中和滴定。

在酸碱中和滴定操作中，已知准确浓度的酸或碱溶液称为标准溶液，未知浓度的碱或酸溶液称为待测溶液。首先准确量取待测溶液的体积，然后用标准溶液进行滴定，当酸和碱恰好完全反应时达到化学计量点。选用合适的酸碱指示剂，根据指示剂颜色的变化判断中和反应的完成，并确定它为滴定终点。

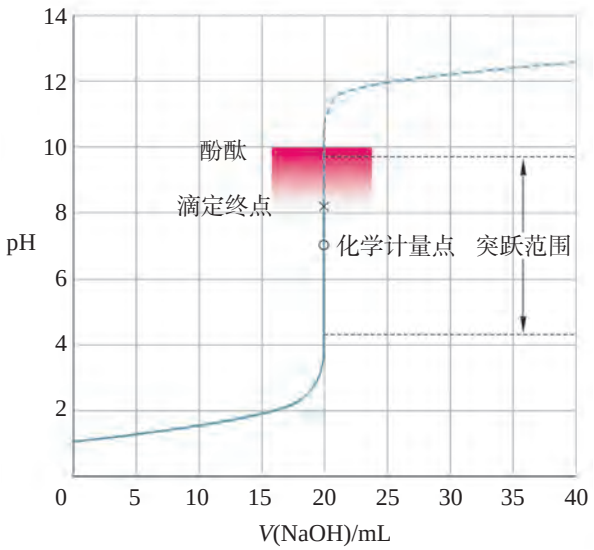


图 3.6　0.100 0 mol·L^{-1} 氢氧化钠溶液滴定 20.00 mL 0.100 0 mol·L^{-1} 盐酸的滴定曲线

下面我们以 0.100 0 mol·L^{-1} 的氢氧化钠溶液滴定 20.00 mL 的 0.100 0 mol·L^{-1} 盐酸为例。

图 3.6 表示滴定过程中溶液 pH 的变化。滴定前，溶液的 pH 取决于盐酸的浓度，pH 为 1.0。随着氢氧化钠溶液的滴入，盐酸被逐渐中和，H^+ 浓度减少，pH 升高。当滴加的氢氧化钠溶液与盐酸的物质的量恰好相同时，达到化学计量点，此时溶液的 pH 等于 7.0。当滴定到盐酸还有 0.02 mL（约半滴）未被中和时，溶液为酸性（pH＝4.3）；当滴加的氢

氧化钠溶液过量 0.02 mL 时，溶液为碱性（pH＝9.7），溶液的 pH 发生了突变，该 pH 范围也就是滴定突跃范围。我们可以根据滴定突跃范围来选择酸碱指示剂。这里选用酚酞做指示剂，当溶液从无色突变为浅红色时，达到滴定终点。

酸碱中和滴定具有测定准确、操作简便的特点，因此广泛应用于科学研究、医疗卫生和工农业生产。

实验探究 强酸与强碱的中和滴定

以氢氧化钠标准溶液滴定未知浓度的盐酸为例。

1. 滴定管的使用

滴定管是准确测量放出液体体积的仪器，常用规格为 50 mL 和 25 mL，分度值为 0.1 mL，读数可估计到 0.01 mL。图 3.7 是 25 mL 滴定管，分红色和蓝色两种手柄。一般用红色手柄滴定管装酸性溶液，用蓝色手柄滴定管装碱性溶液。

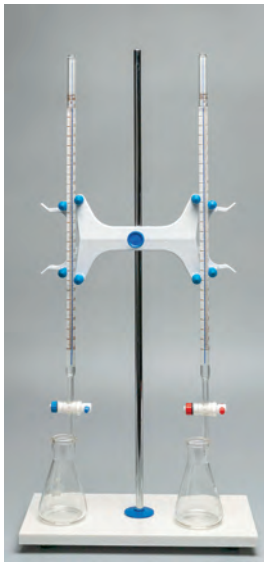


图 3.7　滴定装置

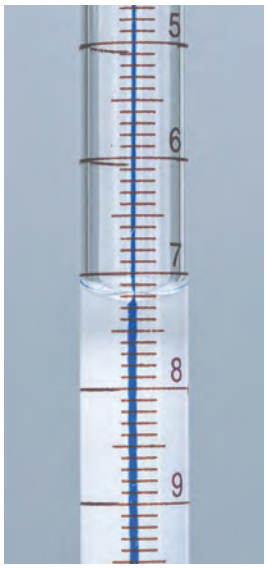


图 3.8　滴定管的读数

滴定管的准备：滴定管清洗干净后，注入少量水检查活塞是否漏液。将滴定管用蒸馏水洗涤后，再分次用少量氢氧化钠标准溶液润洗滴定管 2～3 次，每次润洗液均从下端活塞放出。注入氢氧化钠标准溶液，打开活塞放出少量液体，赶尽活塞下端管内气泡使其充满液体，再慢慢调节滴定管内液面在“0”刻度处或“0”以下位置。

滴定管的读数：滴定管上一般标有棕色刻度线，为便于观察，滴定管正对刻度线管壁上有白底蓝线。由于光在空气和液体中折射率不同，液面下蓝线较粗，液面上方蓝线较细，读数时正对刻度线，平视观察蓝线粗、细交界点所对的刻度即为准确读数，如图 3.8 所示。

2. 滴定的操作

溶液的准备：用洗净并经润洗的移液管准确移取 20.00 mL（或从另一滴定管内放出）未知浓度的盐酸于 150 mL 锥形瓶中，滴加 2 滴酚酞试液。

滴定的操作：滴定时，一手控制滴定管活塞，另一手用拇指、食指和中指捏住锥形瓶颈部轻轻摇动，如图 3.9 所示。

图 3.9　滴定操作

滴定终点的判断：滴定时，要控制好速度，特别是接近终点时滴定速度应减慢。当加入最后半滴[①]氢氧化钠溶液恰好使溶液由无色变成浅粉红色，充分摇动，若在 30 s 内颜色不褪，即为滴定终点。

计算待测盐酸的浓度。

盐类水解

Na_2CO_3 是盐，溶于水后，溶液却呈碱性，为什么？我们可以先通过实验来探究这个问题。

实验探究

盐溶液酸碱性的测定

在室温下用 pH 计或 pH 试纸测定下列 0.1 mol · L^{-1} 溶液的 pH 并填入下表。

盐溶液	pH	盐的类型
NaCl		
CH_3COONa		
Na_2CO_3		
NH_4Cl		
$AlCl_3$		

溶液的酸碱性取决于［H^+］和［OH^-］的相对大小，以上这些盐的组成中既不含有 OH^-，也不含有 H^+，为什么盐溶液会呈现出酸碱性呢？

我们以 NH_4Cl 为例来分析它的水溶液呈酸性的原因。

NH_4Cl 溶液中存在着下列电离过程：

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

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

$$+$$

$$\Updownarrow$$

$$NH_3 \cdot H_2O$$

① 半滴操作：将悬挂在滴定管尖嘴处的液体，轻轻靠一下锥形瓶内壁，随即用少量蒸馏水淋下。

由于 NH_4^+ 和 OH^- 结合生成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$，消耗了溶液中的 OH^-，使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动，导致溶液中 $[H^+] > [OH^-]$，所以 NH_4Cl 溶液呈酸性。上述作用的总反应可以表示为：

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

同样，CH_3COONa 溶液中存在着下列电离过程：

$$CH_3COONa = Na^+ + CH_3COO^-$$
$$+$$
$$H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+$$
$$\Updownarrow$$
$$CH_3COOH$$

CH_3COO^- 和 H^+ 结合生成弱电解质 CH_3COOH，消耗了溶液中的 H^+，使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动，导致溶液中 $[OH^-] > [H^+]$，所以 CH_3COONa 溶液呈碱性。上述作用的总反应可以表示为：

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

以上在溶液中由盐电离生成的离子与水电离生成的 H^+ 或 OH^- 结合成弱电解质的反应，叫做盐类的水解反应，简称盐类水解。强酸强碱盐不发生水解，溶液呈中性；强酸弱碱盐水解，溶液呈酸性；强碱弱酸盐水解，溶液呈碱性。

显然，如果盐类水解产生的弱酸越弱（K_a 越小）或弱碱越弱（K_b 越小），则盐溶液水解的倾向就越大，则盐溶液的碱性或酸性就越强。

多元酸根离子的水解是分步进行的，例如碳酸钠的水解反应为：

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

一般第二步水解的程度很小，可以忽略。

有些金属离子也是分步水解的，但这类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：

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

大多数金属离子水解反应进行的程度很小，无明显沉淀或气体生成。

资料库

盐的分类

根据成盐的酸、碱的强弱不同可以将盐进行分类。例如：

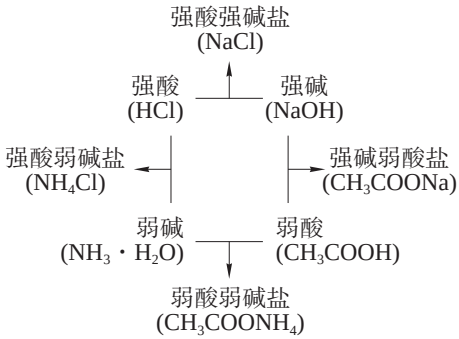


图 3.10　盐的分类

资料库

水溶液中 Fe^{3+} 的颜色

Fe^{3+} 在水溶液中以水合三价铁离子 $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ 的形式存在，呈淡紫色，而我们看到的却是黄棕色，甚至红棕色的。这主要是因为三价铁盐溶于水后发生水解。pH＝1 时，开始水解；pH 为 2～3 时，水解趋势明显，Fe^{3+} 主要以羟基水合离子形式存在，溶液颜色为黄棕色；随着 pH 继续升高，溶液由黄棕色逐渐变为红棕色，最后形成红棕色的 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ 沉淀。

书写表达

为什么 Na_2CO_3 俗称纯碱，Na_2S 俗称臭碱？试解释原因，并写出 Na_2CO_3 和 Na_2S 水解的化学方程式。

水解平衡的移动

与其他平衡一样，盐类水解也会受外界条件的影响，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。

盐类的水解反应一般为中和反应的逆反应。中和反应是放热反应，因而水解反应是吸热反应。升温可以促进盐类水解反应的进行。

盐溶液中外加酸或碱，可以抑制或促进盐类水解反应的进行。例如，在氯化铵溶液中提高 H^+ 浓度可以抑制盐的水解；提高 OH^- 浓度，可以促进盐的水解。

在日常生活和工农业生产中常用到盐的水解反应。例如，利用碳酸钠溶液水解后的碱性可以清洗油污，而加热可以促进碳酸钠的水解使 OH^- 浓度增大。所以为增强纯碱的去油污能力，用热的溶液效果更好。

铝盐或铁盐在水溶液中会发生水解，例如俗称明矾的十二水合硫酸铝钾［$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$］，在水中可以完全解离成 K^+、Al^{3+} 和 SO_4^{2-} 等离子。Al^{3+} 离子发生下列水解反应：

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

利用水解产生的 $Al(OH)_3$ 胶体吸附水中的杂质，可用来净水。

想一想

油条的传统制作过程中常添加碳酸钠和明矾。运用平衡移动原理，解释这两种物质的作用。

拓展视野

泡沫灭火器

人们利用水解反应产生二氧化碳气体设计出泡沫灭火器，如图 3.11 所示。塑料内筒中装有浓 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液，内外筒之间装有 $NaHCO_3$ 浓溶液。使用时将灭火器倒置，两溶液混合后发生剧烈反应，产生的大量气体和沉淀一起以泡沫形式喷出，覆盖在燃烧物的表面以隔绝氧气，从而达到灭火的效果。

图 3.11　泡沫灭火器

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

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

两者混合后，Al^{3+} 和 HCO_3^- 水解分别产生的 H^+ 和 OH^- 反应生成了水，促进了两个水解平衡不断向右移动，直至水解完全。

此时发生的总反应可以表示为：

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

学习指南

例题导引

问题：

- 配制 $FeCl_3$ 溶液时，为了防止溶液出现浑浊，可以采取哪些措施并阐述理由。

分析：

- 直接配制 $FeCl_3$ 水溶液时，由于 Fe^{3+} 会水解生成 $Fe(OH)_3$，溶液常会出现浑浊并呈弱酸性，其水解反应如下：

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

根据平衡移动原理，增加溶液中氢离子的浓度，就可以抑制 Fe^{3+} 水解反应的发生。所以一般的配制方法是将 $FeCl_3$ 先溶于浓盐酸中，然后加水稀释到所需浓度。

练习巩固

1. 在常温下，要使纯水的电离平衡向电离方向移动，并使 H^+ 浓度增大，可加入的物质是（　　）。

（A）硫酸钠　（B）硫酸铝　（C）碳酸氢钠　（D）醋酸钠

2. 分别取一定量的饱和 $FeCl_3$ 溶液进行如下实验操作：

（1）用 pH 试纸检测饱和 $FeCl_3$ 溶液呈_____（填“酸性”“碱性”或“中性”）。

（2）在饱和 $FeCl_3$ 溶液中加入少量 NaOH 固体，溶液中 $FeCl_3$ 的水解程度_____（填“增强”“减弱”或“不变”）。

（3）在饱和 $FeCl_3$ 溶液中通入 HCl 气体，溶液的 pH_____（填“增大”“减小”或“不变”），溶液中 $FeCl_3$ 的水解程度_____（填“增强”“减弱”或“不变”）。

（4）将饱和 $FeCl_3$ 溶液加热蒸干，并灼烧，最后得到的固体是_____（填化学式）。

3. 在 100℃时，水的离子积为 5.4×10^{-13}，若该温度下某溶液中的 H^+ 浓度为 $1\times10^{-7}\ mol\cdot L^{-1}$，则该溶液（　　）。

（A）呈碱性　（B）呈酸性　（C）呈中性　（D）$[OH^-]=[H^+]$

4. NH_4Cl 溶液中放入镁粉能放出 H_2 和 NH_3，产生这种现象的原因是（　　）。

（A）金属镁把 NH_3 置换出来

（B）镁具有强还原性，NH_4^+ 具有氧化性，发生氧化还原反应

（C）因为 NH_4^+ 水解后溶液显酸性，Mg 与 H^+ 反应放出 H_2，平衡向正反应方向移动

（D）因为 Mg 与水反应，生成的 $Mg(OH)_2$ 与 NH_4Cl 反应

5. $AlCl_3$ 溶液加热蒸干后灼烧，最后的生成物是什么？如果将 $Al_2(SO_4)_3$ 溶液加热蒸干后灼烧呢？请结合平衡移动原理分析。

3.4 难溶电解质的沉淀溶解平衡

难溶电解质在水中存在溶解和沉淀两个过程，难溶电解质通过溶解可以存在于水中，也可以从溶液中析出成为固体，这两个过程在一定条件下会达到动态平衡。本节我们就来学习沉淀溶解平衡及其规律，讨论影响沉淀溶解平衡移动的因素，并运用这一规律解释自然现象，解决生产、生活中的问题。

学习聚焦

- 认识难溶电解质的沉淀溶解平衡
- 了解沉淀的生成、溶解以及转化的本质和条件

知识回放

- 化学平衡移动原理
- 复分解反应及其发生的条件

难溶电解质的溶度积常数

习惯上人们将在 100 g 水中溶解的质量小于 0.01 g 的电解质称为难溶电解质。将难溶电解质放入水中，就会发生溶解和沉淀两个过程。例如，把 AgCl 固体放入水中，在水分子的作用下少量的 Ag^+ 和 Cl^-脱离 AgCl 固体表面进入到溶液中，成为水合离子，这是 AgCl 的溶解过程；与此同时，溶液中的 Ag^+ 和 Cl^-受到 AgCl 表面正、负离子的吸引沉积到 AgCl 表面，这是 AgCl 的沉淀过程：

$$AgCl(s) \underset{沉淀}{\overset{溶解}{\rightleftharpoons}} Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$

在一定的温度下，当沉淀和溶解两个过程的速率相等时建立平衡，称为难溶电解质的沉淀溶解平衡，其平衡常数叫做溶度积常数，简称溶度积，用 K_{sp} 表示。氯化银的溶度积表示为：

$$K_{sp} = [Ag^+][Cl^-]$$

表 3.4 中列出了一些常见难溶电解质的溶度积常数。

表 3.4　常见的难溶电解质的溶度积常数（25℃）

化学式	K_{sp}	化学式	K_{sp}
AgCl	1.8×10^{-10}	$CaCO_3$	2.8×10^{-9}
AgI	8.5×10^{-17}	$Mg(OH)_2$	5.6×10^{-12}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}	Ag_2S	6.3×10^{-50}
AgBr	5.4×10^{-13}	$CaSO_4$	4.9×10^{-5}
$Al(OH)_3$	1.3×10^{-33}	$Cu(OH)_2$	2.2×10^{-20}
$BaCO_3$	2.6×10^{-9}	ZnS	1.6×10^{-24}

资料库

溶度积常数

对于沉淀溶解平衡：

$$A_mB_n(s) \rightleftharpoons mA^{n+}(aq) + nB^{m-}(aq)$$

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

固体纯物质不列入溶度积常数表达式。

对于同类型的难溶电解质（如 AgCl、AgBr、AgI）而言，K_{sp} 越小，其在水中的溶解程度也越小。

K_{sp} 的大小不受离子浓度的影响，但随温度的改变而改变。K_{sp} 的大小反映了难溶电解质在水中溶解趋势的大小，也反映了难溶电解质生成沉淀的难易程度。

沉淀溶解平衡的移动

难溶电解质的沉淀溶解平衡会因离子浓度的变化而发生移动。在一定温度下，通过比较 K_{sp} 与难溶强电解质离子浓度幂的乘积——离子积 Q 的相对大小，可以判断沉淀是否生成或溶解。

$Q > K_{sp}$，溶液中有沉淀析出，直至达到平衡状态。

$Q = K_{sp}$，沉淀与溶解处于平衡状态。

$Q < K_{sp}$，溶液中无沉淀析出。

沉淀反应还被广泛应用于废水处理、物质提纯等领域，常通过某个离子生成沉淀来实现与其他物质分离的目的。例如，要除去溶液中的 Cu^{2+}、Hg^{2+} 等金属离子，可以用 Na_2S、H_2S 等作为沉淀剂，使其生成 CuS、HgS 等极难溶的硫化物沉淀，使 Cu^{2+}、Hg^{2+} 从溶液中分离除去。一般残留在溶液中的离子浓度小于 1×10^{-5} mol · L^{-1} 时，即可认为沉淀反应达到完全了。一些常见金属离子沉淀物的颜色如图 3.12 所示。

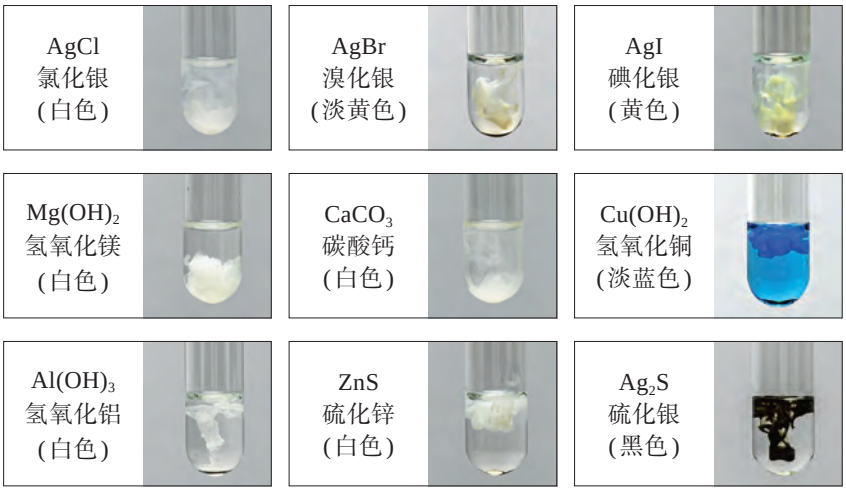


图 3.12　部分金属离子沉淀物的颜色

根据平衡移动原理，可设法改变沉淀溶解平衡体系中的离子浓度，促使平衡发生移动。例如，难溶于水的

$CaCO_3$ 沉淀加入盐酸可促进溶解：

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$$
$$+$$
$$H^+(aq)$$
$$\Updownarrow$$
$$HCO_3^-(aq) + H^+(aq) \rightleftharpoons H_2CO_3(aq) = H_2O(l) + CO_2(g)$$

在上述反应中，由于 CO_2 气体的生成和逸出，平衡体系中 CO_3^{2-} 的浓度不断减小，平衡向沉淀溶解的方向移动。只要盐酸的量足够，$CaCO_3$ 就可溶解完全。

在实际生产中，可以用强酸溶解的难溶电解质还有 $Al(OH)_3$、$Cu(OH)_2$、FeS 等。除了与酸或碱反应之外，还可以通过氧化还原反应、生成配位化合物等其他反应使难溶电解质溶解。

实验探究

AgCl 与 AgI 沉淀的转化

1. 取一支试管，加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} $AgNO_3$ 溶液，然后向试管中滴加入 0.1 mol · L^{-1} NaCl 溶液，至不再有白色沉淀生成，观察并记录现象；再向其中滴加 0.1 mol · L^{-1} KI 溶液，观察并记录现象。

2. 再取一支试管，加入 10 滴 0.1 mol · L^{-1} $AgNO_3$ 溶液。先向试管中滴加入 0.1 mol · L^{-1} KI 溶液，再向其中滴加 0.1 mol · L^{-1} NaCl 溶液，观察并记录现象。

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

上述实验中，在白色的 AgCl 沉淀中加入 KI 溶液，沉淀变为黄色，说明有 AgCl 沉淀转化为 AgI 沉淀。而在 AgI 沉淀中加入 NaCl 溶液，沉淀不发生转化。

这是因为银元素的两种难溶盐的溶度积差距很大，$K_{sp}(AgI)$ 远小于 $K_{sp}(AgCl)$，当向 AgCl 沉淀中加入 KI 溶液时，Ag^+ 浓度与 I^- 浓度的离子积 Q 大于 $K_{sp}(AgI)$，开始产

生 AgI 沉淀。由于 Ag^+ 浓度减小，AgCl 溶解平衡不断向溶解方向移动，有利于生成 AgI 沉淀：

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + Cl^-(aq)$$
$$+$$
$$I^-(aq) = AgI(s)$$

沉淀的生成和溶解是沉淀溶解平衡移动的结果。一般来说，同种元素的难溶盐，溶解度小的沉淀容易转化成溶解度更小的沉淀，而且溶解度差别越大转化就越完全。

书写表达

我国拥有世界上规模最大、最壮观的喀斯特地貌。究其原因是难溶的 $CaCO_3$ 和微溶的 $Ca(HCO_3)_2$ 随着环境的变化而变换形式，经过漫长岁月的积聚、溶蚀而产生的钟乳石奇景。请写出上述过程中涉及的化学方程式，并从沉淀溶解平衡的角度进行解释。

沉淀转化在科研和生产中具有重要的应用价值。在自然界也一直发生着沉淀的生成和转化的现象，而人们也一直在运用沉淀转化原理服务于我们的生产和生活。

拓展视野

牙膏里的学问

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［$Ca_5(PO_4)_3OH$］。在牙齿表面存在如下平衡：

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+}(aq) + 3PO_4^{3-}(aq) + OH^-(aq)$$

口腔细菌在糖代谢过程中释放出来的有机酸可溶解羟基磷酸钙，会穿透牙釉质造成龋齿。

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s) + 4H^+(aq) = 5Ca^{2+}(aq) + 3HPO_4^{2-}(aq) + H_2O(l)$$

在牙膏里添加的 F^- 会跟羟基磷酸钙生成更加难溶的氟磷酸钙，K_{sp} 分别为 6.8×10^{-37} 和 1.0×10^{-60}，发生如下沉淀转化反应：

$$Ca_5(PO_4)_3OH(s)+F^-(aq) = Ca_5(PO_4)_3F(s)+OH^-(aq)$$

研究证实，氟磷酸钙比羟基磷酸钙更能抵抗酸的侵蚀。牙釉质层的组成发生了变化，氟磷酸钙的晶体结构更稳定。此外，氟离子的碱性比氢氧根离子弱，更不易与酸反应，从而使牙齿有较强的抗酸能力。含氟牙膏可以有效地保护牙釉质，使人们的牙齿更健康。同时，需要注意的是氟也并非多多益善，氟过量会造成氟斑牙和氟骨症。

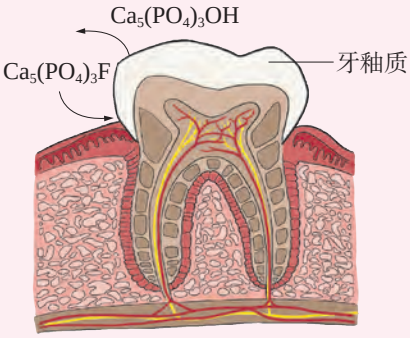


图 3.13　牙床上牙齿的剖面图

链接职业

化学分析与检验

化学家运用各种仪器设备及多种化学方法，研究物质的成分、结构，评定物质的性能。国家设立了各级分析测试中心和各类检验检疫部门，国内外第三方检测机构也应运而生。化学检测技术的发展促进了环境卫生监测、医学医药检验、化学化工合成表征、核酸蛋白质分离解析、外太空探测等各领域的发展。化学分析与检验在控制和管理生产、保证和监督产品质量方面发挥了重要作用，为科学研究和产品开发提供了科学依据和技术保证。

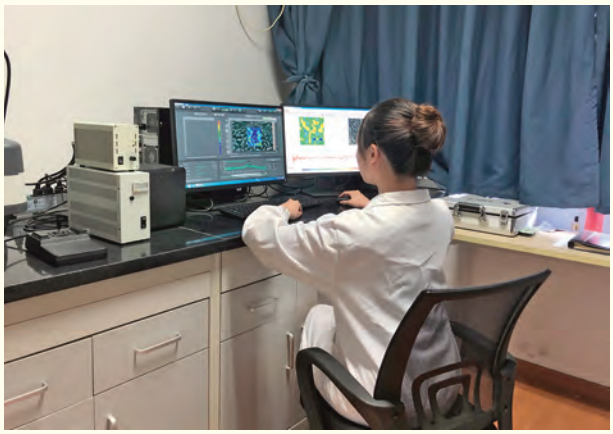


图 3.14　化学检验员

学习指南

例题导引

问题：

- 重晶石还原煅烧得到的 Ba^{2+} 可以用 SO_4^{2-} 沉淀完全。洗涤 $BaSO_4$ 沉淀时，分别用等体积的水和 0.01 mol · L^{-1} 硫酸，哪一个造成的损失更大，请说明原因。已知 $BaSO_4$ 的 $K_{sp}=1.1\times10^{-10}$。

分析：

- 难溶电解质 $BaSO_4$ 在水溶液中存在沉淀溶解平衡：

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq)+SO_4^{2-}(aq)$$

根据 $BaSO_4$ 的 K_{sp} 可以算出 Ba^{2+} 在纯水中的浓度为 1.05×10^{-5} mol · L^{-1}，而在 0.01 mol · L^{-1} 硫酸中的浓度约为 1.1×10^{-8} mol · L^{-1}。Ba^{2+} 在纯水中的溶解程度比在 0.01 mol · L^{-1} 硫酸中的大 1 000 倍，所以用水洗造成的损失更大。

练习巩固

1. 已知室温下 $Mg(OH)_2$ 的 $K_{sp}=5.6\times10^{-12}$，$Cu(OH)_2$ 的 $K_{sp}=2.2\times10^{-20}$，则 $Mg(OH)_2$ 和 $Cu(OH)_2$ 在水中溶解能力的大小关系为（　　）。

（A）前者大于后者　　（B）前者小于后者

（C）相等　　（D）无法比较

2. 25 ℃时，在含有大量 PbI_2 的饱和溶液中存在平衡 $PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(aq)+2I^-(aq)$，加入 KI 固体，忽略过程中溶液体积与温度的变化。下列说法正确的是（　　）。

（A）溶液中 Pb^{2+} 和 I^- 浓度都增大　　（B）溶度积常数 K_{sp} 增大

（C）沉淀溶解平衡向左移动　　（D）沉淀质量不变

3. 将足量 AgCl 分别放入① 5 mL 水；② 10 mL 0.2 mol · L^{-1} NaCl 溶液；③ 20 mL 0.5 mol · L^{-1} $MgCl_2$ 溶液；④ 40 mL 0.1 mol · L^{-1} 盐酸中。在相同温度下，对上述溶液中 Ag^+ 浓度由大到小进行排序。

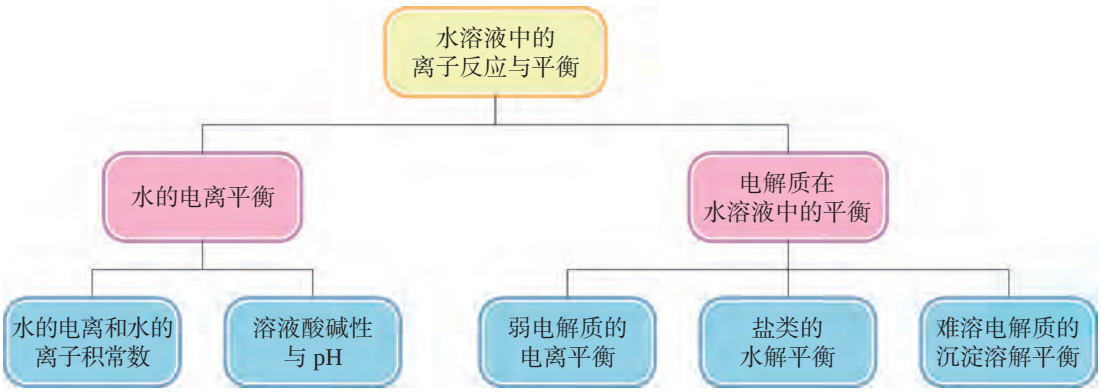
4. 检查胃病做钡餐透视中，为什么用硫酸钡而不用碳酸钡？

本章复习

素养提升

- 从电离、离子反应、化学平衡多角度、动态地分析认识电解质溶液的组成、性质和反应。
- 认识弱电解质的电离平衡，了解电离平衡常数的含义。认识难溶电解质的沉淀溶解平衡。通过建立平衡及平衡常数等认知模型解释一些化学现象，揭示现象的本质和规律。
- 认识溶液的酸碱性，并能运用化学实验探究的方法检测溶液的 pH。能够完成强酸与强碱的中和滴定，感悟科学探究的现实意义并培养严谨的科学探究精神。
- 认识在物质检测和物质转化中的离子反应与平衡。了解溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的应用，感悟化学与生产生活的紧密联系。
- 认识盐类水解的原理，能够设计化学实验探究盐类水解的主要影响因素。认识物质的运动变化遵循一定规律，并能运用这些规律分析认识一些简单的化学现象。

核心框图



练习巩固

1. 将 0.1 mol · L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液加水稀释或加入少量 CH_3COONa 晶体时，都会引起（　　）。

（A）溶液 pH 增大　　（B）CH_3COOH 的电离程度增大

（C）溶液的导电能力增强　　（D）溶液中［OH^-］减小

2. 某溶液中存在较多的 OH^-、K^+、CO_3^{2-}，该溶液中还可能大量存在的离子是（　　）。

（A）H^+　　（B）Ca^{2+}　　（C）NH_4^+　　（D）SO_4^{2-}

3. $Mg(OH)_2$ 固体在水中达到溶解平衡 $Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(aq)+2OH^-(aq)$，为使固体的量减少，须加入少量的（　　）。

（A）$MgCl_2$　　（B）NaOH　　（C）MgO　　（D）H_2SO_4

4. 0.1 mol · L^{-1} 的 $NaHSO_3$ 溶液中，有关粒子浓度由大到小的顺序为：

$$[Na^+] > [HSO_3^-] > [SO_3^{2-}] > [H_2SO_3]$$

（1）该溶液中 $[H^+]$_____（填“>”“=”或“<”）$[OH^-]$，其理由是（用离子方程式表示）_____。

（2）现向含有少量酚酞的 $NaHSO_3$ 溶液中，逐滴加入 NaOH 溶液，可观察到的现象是_____，反应的离子方程式为_____。

5. 有 pH 均为 2 的盐酸、硫酸、醋酸三种溶液：

（1）若三种溶液的物质的量浓度依次为 c_1、c_2、c_3，则其关系是_____（用“>”“<”“=”表示，下同）。

（2）取同体积的三种酸分别加蒸馏水稀释到 pH=6，需水的体积依次为 V_1、V_2、V_3，则其关系是_____。

（3）分别用上述三种酸与物质的量浓度和体积均相同的三份 NaOH 溶液完全中和，需三种酸的体积依次为 V_1、V_2、V_3，则其关系是_____。

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

- 水是一种很好的溶剂，许多物质能够溶于水，因此水也极易被污染。通过吸附剂、分子筛等处理污水效果的比较实验，了解污水常见的检测指标和净化方法。尝试开展“稻壳基有序介孔分子筛的制备”等创新课题研究，探寻废弃物资源化的思路和方法。
- 浓油赤酱是上海菜的一大特色。查阅相关资料，尝试开展“酱油中氯化钠含量的分析”的课题研究。我国六成的高血压患者属于“盐敏感性高血压”。调查班上学生家人高血压发病情况与高盐摄入的关系，制定控盐方案。
- 白醋的主要成分醋酸是常见的弱酸，仔细查看食醋成分说明中醋酸的含量。根据所学知识，设计一个测定家用食醋中醋酸含量的实验方案，在教师指导下完成测定。
- 水壶、暖水瓶用久了，内壁会长出一层厚厚的水垢。这水垢是自来水在受热过程中形成的。水垢不仅会影响到人体健康，在工业锅炉上，还会降低传热效率，造成能源的极大浪费。请根据学过的知识和文献调查开展以下活动：分析水垢的形成过程；了解水垢的分类及危害；查找水垢的清除方法；清除水壶里的水垢；了解工业锅炉水垢形成原因和去除方法。
- 参观科技馆的矿石展区，了解我国的矿产资源，查阅资料总结不同颜色矿石的化学成分，试解释矿石中铜绿 $Cu_2(OH)_2CO_3$ 的形成过程。
- 天然雨水为什么呈弱酸性，请测定雨水的 pH 并做简单分析说明。用最简单的办法尝试测定土壤的酸碱性，查阅土壤的酸碱性和适合种植农作物的关系，了解我国土壤的分布和农作物主产区的分布情况。

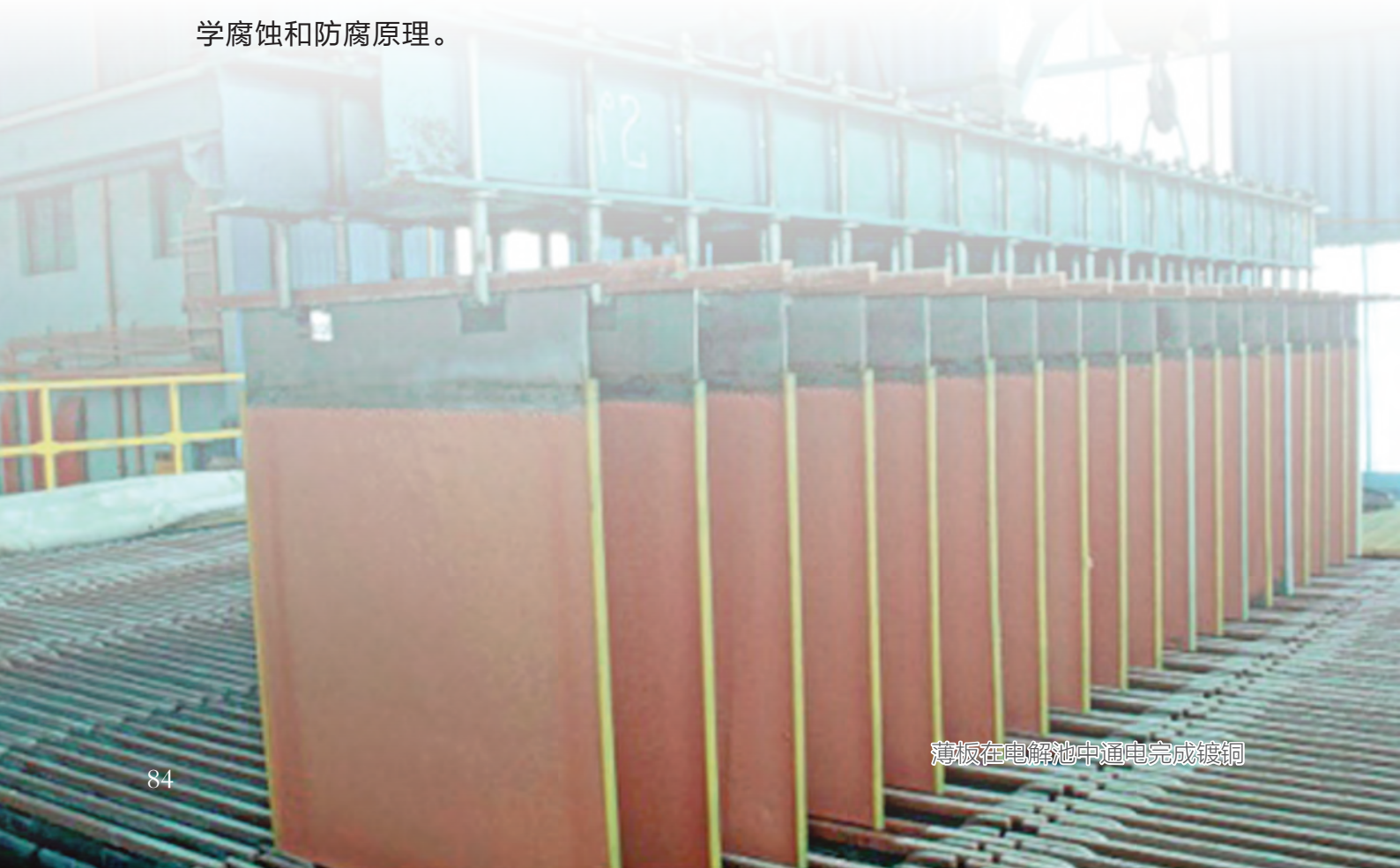
第 4 章

氧化还原反应和电化学

上海研发的多款氢燃料电池公交车，已在嘉定、奉贤等区亮相，标志着这种新能源汽车在商业化进程中迈出了坚实的一步。

氧化还原反应是一类反应前后物质中元素化合价发生变化的反应。由于氧化还原反应中存在着反应物质之间的电子传递，因此可以通过一定的装置实现化学能与电能之间的相互转化。研究化学能和电能之间转化的装置、过程以及效率的科学，称为电化学。

本章以氧化还原反应原理为基础，学习原电池的工作原理，了解化学电源及其应用；认识电解池的工作原理，了解电解原理在电镀、电冶金等工业中的应用；运用电化学知识来认识金属的电化学腐蚀和防腐原理。



薄板在电解池中通电完成镀铜

4.1 氧化还原反应

氧化和还原是认识物质性质、分析化学变化的重要视角之一。氧化还原反应从电子转移的视角揭示了化学反应的本质与化学反应的分类，在生产、生活乃至生命活动中有着十分重要的作用。在本节中，我们将更进一步认识氧化还原反应的原理及其规律。

学习聚焦

- 知道氧化剂和还原剂的相对强弱
- 知道氧化半反应和还原半反应
- 知道氧化还原反应方程式的配平

知识回放

- 氧化还原反应
- 钠与氯气的反应

氧化反应和还原反应

在氧化还原反应中，反应物所含元素化合价升高的反应是氧化反应，而化合价降低的反应是还原反应。氧化与还原这两个对立的过程相互依存并统一于氧化还原反应中。从反应中电子转移的角度分析，把失去电子的物质称为还原剂，发生氧化反应，其产物称为氧化产物；得到电子的物质称为氧化剂，发生还原反应，其产物称为还原产物；整个反应中还原剂失去电子的总数和氧化剂得到电子的总数相等。

例如，在锌与硫酸铜的反应中，铜元素的化合价降低，发生还原反应，金属铜是还原产物；锌元素的化合价升高，发生氧化反应，硫酸锌是氧化产物：

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

比较 Zn、Cu 的还原性强弱和 Zn^{2+}、Cu^{2+} 的氧化性强弱，不难得出：Zn 的还原性强于 Cu，Cu^{2+} 的氧化性强于 Zn^{2+}。

氧化还原反应自发进行的方向，总是由氧化性较强的氧化剂与还原性较强的还原剂反应，生成还原性较弱的还原产物和氧化性较弱的氧化产物。

书写表达

写出镁在二氧化碳中燃烧的化学方程式，并指出氧化剂、还原剂、还原产物、氧化产物以及电子转移的方向和数目。

半反应

氧化还原反应的本质是反应物之间的电子转移，任何氧化还原反应都可以拆成一种物质失去电子而另一种物质获得电子的氧化反应和还原反应。这两个反应分别是氧化还原反应的一半，称为半反应。例如，$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$ 可以拆成如下两个半反应：

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

半反应是用电子把同一元素的两种价态联系起来的反应，上述两个式子为该氧化还原反应的半反应式。氧化还原反应本质上是两个半反应之间竞争电子的反应。

书写半反应式时，除了应该考虑在反应中存在电子转移的元素所在的物质得失电子的情况外，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，应该遵循离子方程式的书写要求。

拓展视野

氧化还原反应中的电子转移

氧化还原反应中电子是如何转移的呢？诺贝尔奖获得者美国化学家亨利·陶布（Henry Taube, 1915—2005）通过研究金属配合物的氧化还原反应，提出了配位化合物内界电子转移机理。该机理认为：发生氧化还原反应时，两种配合物的离子先形成一个短暂的过渡状态。在这种过渡状态中，氧、硫、氮、氯等元素的离子、原子或分子之间以桥的形式把配合物的离子连接起来，从而提供了电子在两个金属离子之间的转移途径。该机理将人们对氧化还原反应机理的认识提高到一个新的层次，同时对理解金属配合物在催化反应中的作用也很有帮助。

氧化还原反应化学方程式的配平

简单的氧化还原反应的化学方程式可以用观察的方法来配平。复杂的则要用电子转移或化合价升降来配平，原

则是氧化剂和还原剂得失电子的总数相等，具体表现为元素的化合价升高和降低的总数相等。

示例：配平以下离子方程式。

$$\square\ MnO_4^- + \square\ Fe^{2+} + \square\ H^+ \text{——} \square\ Mn^{2+} + \square\ Fe^{3+} + \square\ H_2O$$

配平步骤：

① 标出化合价有变化的元素，以元素化合价升高和降低总数相等为原则，乘以适当的系数。

$$2-7=-5 \qquad \times 1$$

$$\square\ \overset{+7}{MnO_4^-} + \square\ \overset{+2}{Fe^{2+}} + \square\ H^+ \text{——} \square\ \overset{+2}{Mn^{2+}} + \square\ \overset{+3}{Fe^{3+}} + \square\ H_2O$$

$$3-2=1 \qquad \times 5$$

② 配平氧化剂、还原剂、还原产物和氧化产物。

$$1\ MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + \square\ H^+ \text{——} 1\ Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + \square\ H_2O$$

③ 配平其他物质。

$$1\ MnO_4^- + 5\ Fe^{2+} + 8\ H^+ = 1\ Mn^{2+} + 5\ Fe^{3+} + 4\ H_2O$$

学习指南

例题导引

问题：

- 过氧化氢（H_2O_2）被认为是一种绿色氧化剂。
  （1）在该化合物中，氧的化合价是多少？
  （2）写出过氧化氢分子的电子式。
  （3）在稀酸条件下，过氧化氢可将 Fe^{2+} 氧化，而它本身被还原成水。
  ① 写出过氧化氢发生还原反应的半反应式。
  ② 写出化学方程式并加以配平。

分析：

- （1）过氧化氢中氢的化合价为 +1，化合物里各元素的正负化合价代数和等于零，因此氧的化合价为−1。
  （2）过氧化氢的氧与氧、氧与氢分别共用一对电子，其电子式如下：

$$H:\ddot{\underset{..}{O}}:\ddot{\underset{..}{O}}:H$$

（3）过氧化氢氧化 Fe^{2+} 时得到电子，其半反应式为：$H_2O_2+2H^++2e^-=2H_2O$，Fe^{2+} 反应后被氧化成 Fe^{3+}。从得失电子平衡的角度分析，一个双氧水分子得到两个电子，而一个 Fe^{2+} 失去一个电子。因此，一个双氧水分子与两个 Fe^{2+} 反应，其余物质可观察配平。

$$H_2O_2+2Fe^{2+}+2H^+ = 2H_2O+2Fe^{3+}$$

练习巩固

1. 工业生产硫酸的流程如下：

$$FeS_2 \xrightarrow{①} SO_2 \xrightarrow{②} SO_3 \xrightarrow{③} H_2S_2O_7\text{（焦硫酸）} \xrightarrow{④} H_2SO_4$$

其中硫的化合价变化最大的一步是（　　）。

（A）①　　（B）②　　（C）③　　（D）④

2. 将少量氯气通入某溶液一段时间，溶液颜色逐渐变深，则该溶液不可能是下列溶液中的（　　）。

（A）氢氧化钾溶液　　（B）碘化钾溶液

（C）氯化亚铁溶液　　（D）溴化钾溶液

3. 在酸性介质中 MnO_4^- 与 SO_3^{2-} 发生反应生成 Mn^{2+} 和 SO_4^{2-}，写出相关的半反应式和总的化学方程式。

4. 配平下列氧化还原反应方程式：

（1）□ VO_2^+ + □ H^+ + □ I^- —— □ VO^{2+} + □ H_2O + □ I_2

（2）□ Pb + □ PbO_2 + □ H_2SO_4 —— □ $PbSO_4$ + □ H_2O

（3）□ H_2O_2 + □ H_2SO_4 + □ KI —— □ K_2SO_4 + □ I_2 + □ H_2O

5. 肼（N_2H_4）可作为火箭的燃料，NO_2 为氧化剂，写出两者反应的化学方程式（产物为 N_2 和 H_2O）。为什么我们常常会看到火箭的尾部喷出棕红色的“烟雾”？

4.2 原电池和化学电源

化学能转化为电能，是能量转化的重要形式之一。电能是现代社会中应用广泛、使用方便的一种能源。化学电源是把化学能转变为电能的装置，是能够实际应用的原电池，习惯上叫做电池。现代生活离不开化学电源。本节将学习原电池的工作原理、电极半反应，以及一些常用的一次电池、二次电池（可充电电池）和燃料电池及其简单的工作原理。

学习聚焦

- 知道化学能与电能的转化
- 知道原电池的工作原理
- 了解常见化学电源的工作原理
- 了解新型电池的开发

知识回放

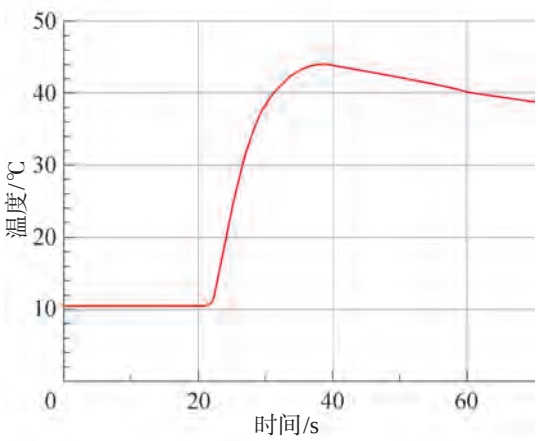
- 氧化还原反应
- 铜锌原电池
- 氢氧燃烧反应

原电池的工作原理

实验探究　锌与 $CuSO_4$ 溶液反应中的能量变化

1. 如图 4.1，将温度传感器插入 1 mol · L^{-1} 的 $CuSO_4$ 溶液中，再向其中加入少量锌粉，测量反应过程中溶液的温度，记录实验现象。

（a）反应装置



（b）温度变化曲线

图 4.1　用传感器测量锌与 $CuSO_4$ 溶液反应中的温度变化

2. 如图 4.2 所示，将锌片、铜片分别插入 1 mol · L^{-1} 的 $ZnSO_4$ 溶液和 1 mol · L^{-1} 的 $CuSO_4$ 溶液中，两个溶液用盐桥进行连接，金属片之间用导线连接，导线中间接入灵敏电流计，记录实验现象。

资料库

盐桥

将热的饱和 KCl 或 NH_4NO_3 琼脂溶液加入 U 形管中（不要留有气泡），冷却后即得到盐桥。离子在盐桥中能够迁移，通过盐桥将两个隔离的电解质溶液连接起来，就可使电流持续导通。

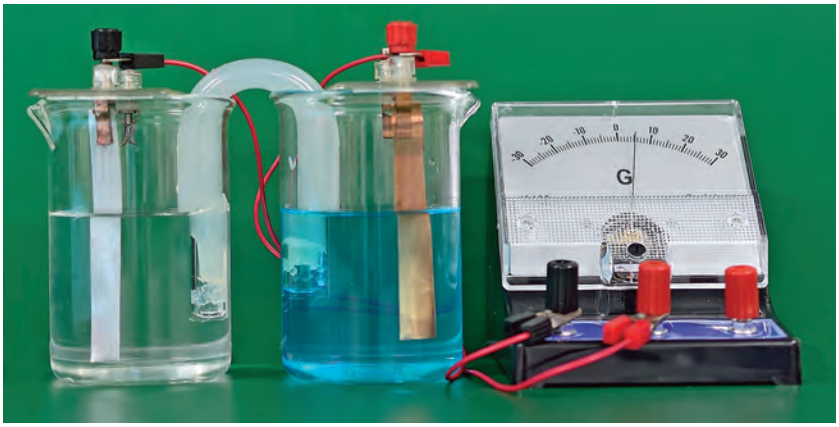


图 4.2　铜锌原电池的实验装置图

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

问题：上述实验现象说明了化学反应中发生了哪些能量形式之间的转化？

在上述第一个实验中，金属锌与 $CuSO_4$ 之间发生了如下的氧化还原反应：

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

反应中锌原子将电子传递给了 Cu^{2+}，该反应将化学能转化为热能，溶液的温度升高。

而在第二个实验中，当导线接通后，灵敏电流计的指针发生了偏转，说明外电路有电流产生，该反应将化学能转化为电能。其中锌作负极失去电子，生成的 Zn^{2+} 进入溶液中：

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

Cu^{2+} 在正极获得电子，生成的铜在电极上析出：

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

负极锌片上释放出来的电子经导线流向正极铜片，电流从正极流向负极。上述过程的总反应为：

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

这个总反应叫做电池反应，上述这种装置就是原电池。原电池由两个半电池组成，半电池包括电极材料和电解质溶液，两个隔离的半电池通过盐桥连接导通。

想一想

氧化还原反应中也存在着化学平衡。对于铜锌原电池，增大 $ZnSO_4$ 溶液的浓度或减小 $CuSO_4$ 溶液的浓度时，灵敏电流计指针有什么变化？分析其中的原因。

原电池中还原性强的电极是负极，负极向外电路提供电子；氧化性强的电极是正极，正极从外电路得到电子。两极浸在电解质溶液中，用盐桥连通，通过正、负离子的迁移构成回路。

按照电极与表面半反应的关系，可以将构成原电池的电极分为金属电极、惰性电极、气体电极等类型。金属导电材料直接参与半反应的电极叫做金属电极，如上述铜锌原电池中的锌电极和铜电极。导电材料本身不发生氧化还原反应的电极叫做惰性电极，如铂、石墨等。吸附在电极表面的气体会参与半反应的电极叫做气体电极，如标准氢电极等（图 4.3）。在电极上进行的半反应称为电极反应。

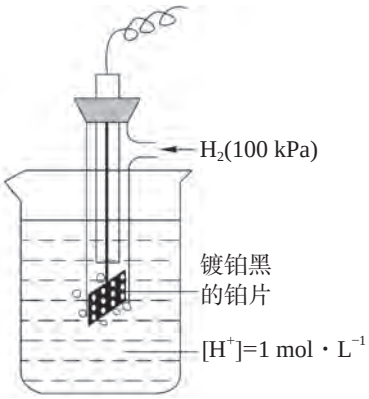


图 4.3　标准氢电极

拓展视野

原电池是怎样产生电流的

在铜锌原电池中，锌片上和 $ZnSO_4$ 溶液中都存在 Zn^{2+}。锌片上的 Zn^{2+} 与接触面上的水分子结合形成水合锌离子，使部分 Zn^{2+} 离开锌片进入 $ZnSO_4$ 溶液中：

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

同时溶液中的 Zn^{2+} 受到锌片表面电子吸引而沉积到锌片表面：

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

最终，在锌片和溶液的接触面达到平衡，形成了一个带相反电荷的界面，由于界面两侧电荷不均等，便产生了电势差（图 4.4）。

在铜片与溶液之间也存在着类似的平衡，但由于金属锌失去电子的趋势比铜大，所以锌片上有过剩的电子，铜片上则缺少电子，两者的电势差不相等。若用导线把锌片和铜片连接起来，电子从锌片移向铜片。锌片上电子的流出，破坏了它和溶液中 Zn^{2+} 间的平衡，平衡向溶解方向移动，而铜片上由于电子的流入，平衡向沉积方向移动。用盐桥连通两电解液时，整个电路构成回路，可以持续产生电流。

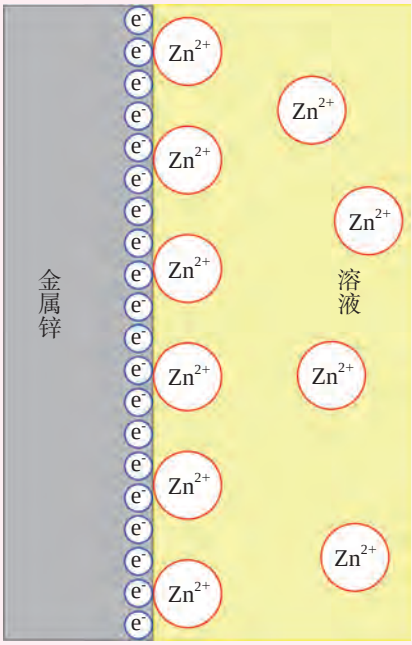


图 4.4 锌片与溶液之间电荷分布示意图

化学电源——电池

根据原电池工作原理，人类发明了各种化学电源，化学电源可分为一次电池、二次电池和燃料电池等。一次电池只能放电不能充电，日常生活中锌锰干电池、锌银纽扣电池都属于一次电池。二次电池也称为可充电电池，可以反复使用，作为机动车电源的铅酸蓄电池、作为新能源汽车动力电源的锂离子电池都属于二次电池。燃料电池在放电过程中不断地输入化学物质，使放电可以连续不间断地进行。目前有氢气、甲烷、甲醇、乙醇等燃料电池。

1. 干电池

日常生活中一次电池的品种比较多，经常用到的锌锰干电池有两种——普通锌锰干电池和碱性锌锰干电池，两者的差别在于电解质溶液的不同。普通干电池的电解质溶液为氯化铵和氯化锌，碱性干电池的电解质溶液为氢氧化钾。碱性干电池比普通干电池性能好，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，是普通干电池的升级换代产品。

碱性干电池的负极是 Zn，正极是 MnO_2，电解质溶液是 KOH 溶液，构造如图 4.5 所示，电极反应为：

负极：

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

正极：

$$MnO_2 + H_2O + e^- = MnO(OH) + OH^-$$

总反应：

$$Zn + 2MnO_2 + 2H_2O = 2MnO(OH) + Zn(OH)_2$$

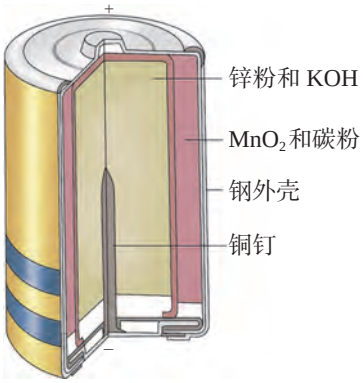


图 4.5　碱性锌锰干电池的构造

碱性锌锰干电池的电压为 1.5 V，在生产、生活中应用非常广泛，如作为手电筒、遥控器、玩具汽车、电动剃须刀、钟表等的工作电源。但废弃电池中的化学品会污染环境，在垃圾分类中应作为“有害垃圾”处置。

2. 铅酸蓄电池

铅酸蓄电池是由两组栅状极板交替排列而成（图 4.6），正极上覆盖有 PbO_2，负极上覆盖有 Pb，电解质溶液是硫酸。

铅酸蓄电池的电极反应如下：

负极：

$$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} PbSO_4$$

正极：

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

总反应：

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

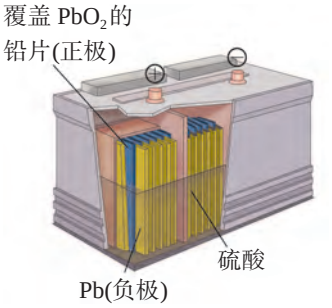


图 4.6　铅酸蓄电池的构造

铅酸蓄电池的电压稳定，单格电压为 2.0 V，使用方便、安全可靠、价格低廉，在生产、生活中广泛使用，如电动自行车、机动车的工作电源。铅酸蓄电池的缺点是比能量低①、笨重、保养要求严格，废弃后易污染环境。

① 参与电极反应的单位质量的电极材料放出电能的大小称为电池的比能量。

拓展视野

锂离子电池

锂离子电池主要依靠锂离子在正极和负极之间的来回移动而工作，如图 4.7 所示。负极为层状石墨材料，正极为含锂的化合物。充电时，正极材料发生氧化反应，Li^+ 从正极脱嵌，经过电解液，穿过隔膜，到达负极发生还原反应，插入层状石墨中，负极由贫锂状态到富锂状态。放电过程与充电过程相反。锂离子电池具有体积小、能量密度高、工作温度范围宽、使用寿命长等优点；但成本较高、耐高温性较差、需防止被过充放电、存在自燃的危险。以石墨烯材料替代层状石墨材料的石墨烯锂离子电池，具有导电性能高、充电快速、耐高温和低温性能好的特点。石墨烯是一种由碳原子以 sp^2 杂化轨道组成六角形呈蜂巢晶格的二维碳纳米材料。此外，开发新型的正极材料也是发展高性能锂离子电池的关键之一。

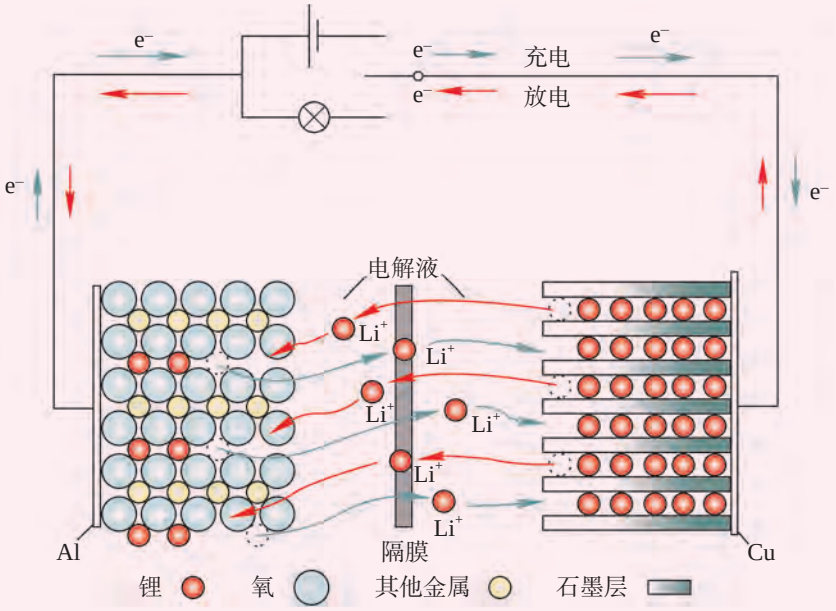


图 4.7　锂离子电池工作原理示意图

3. 氢燃料电池

燃料电池是一种不经过燃烧，连续地将燃料和氧化剂的化学能直接转化成电能的化学电源。与一般化学电源不同，燃料电池的氧化剂和还原剂不是储藏在电池内部，而是不断地从外部输入，分别在正、负极上发生还原反应、氧化反应，生成物不断被排出，从而使化学能不断地转化为电能。

我国的氢燃料电池汽车已进入了实用化阶段。这种新

能源汽车的“心脏”是质子交换膜氢燃料电池。

氢燃料电池以氢气为燃料，氧气为氧化剂，铂金属做电极，质子交换膜（只允许 H^+ 通过的高聚物）做电解质，提供离子通道。电池在工作时，从负极区通入的氢气，在铂电极表面被吸附，催化解离为氢原子并失去电子成为 H^+：

$$负极：H_2-2e^- \longrightarrow 2H^+$$

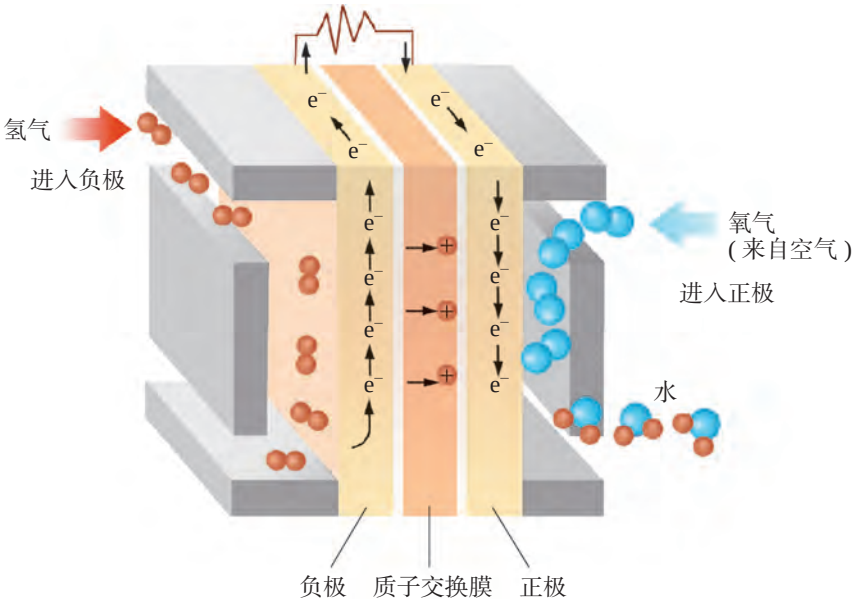


图 4.8　氢燃料电池的工作原理示意图

负极区产生的 H^+ 可通过质子交换膜，进入正极区，与此同时，产生的电子经过外电路流向正极。

从正极区通入的 O_2（来自空气）在铂电极表面被吸附，催化解离为氧原子并得到电子和 H^+ 反应生成 H_2O：

$$正极：\frac{1}{2}O_2+2H^++2e^- \longrightarrow H_2O$$

$$总反应：2H_2+O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

燃料电池除氢气外，甲烷、甲醇、乙醇、肼、氨等都可以作为燃料；除氧气以外，空气也可以作为氧化剂。燃料电池由于是将化学能直接转化成电能，能量转化效率（可达到 60%～80%）远高于内燃机（约 30%），是高效、环境友好的发电装置，因此具有广阔的发展前景。

上海市制定了《上海市燃料电池发展规划》，率先在嘉定、奉贤等地建成了氢燃料电池公交车线路，并在嘉定、金山等地建设了加氢站。氢燃料电池汽车加的是氢气，排放的是水，几乎可称为真正意义上的“零排放、零污染”的新能源车。

资料库

氢分子在铂表面的吸附与解离

铂金属表面原子可提供高密度的吸附活性中心。当氢分子靠近铂表面时，发生物理吸附和化学吸附。化学吸附是氢分子与铂表面发生的很强的作用，氢气被催化解离形成（Pt–H）新物种。

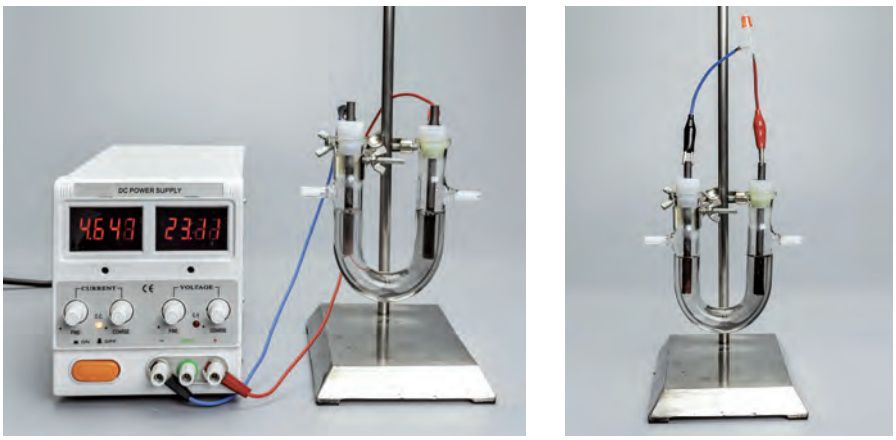
想一想

燃料电池以贵金属铂为催化剂，但铂的价格高昂、资源稀缺。你能否从比表面积等视角，提出既不降低性能，又能节约成本的设想或方案？

实验探究

自制燃料电池

用支管 U 形管、石墨碳棒（经表面预处理①）、低压直流电源、2 mol · L^{-1} 硫酸、橡皮塞和导线按图 4.9（a）连接装置，调整直流电源电压为 24 V，通电 30 s 左右后停止通电。再按图 4.9（b）将发光二极管两极分别连接到两个石墨电极上，发光二极管立即发光。



（a）　　（b）

图 4.9　自制燃料电池的实验装置图

问题：放电时发生的电极半反应和总反应分别是什么？

学习指南

例题导引

问题：

- 甲醇燃料电池以甲醇为燃料。如图 4.10 所示，在有水的条件下，液态甲醇在负极上被氧化，产生二氧化碳和氢离子并流出电子；

① 将石墨碳棒置于高温火焰上灼烧到发红，立即投入冷水中，使其表面变得粗糙多孔。

氢离子经过质子交换膜，在正极上与氧气和流入的电子反应生成水。讨论上述过程中电极上发生的半反应及总反应。

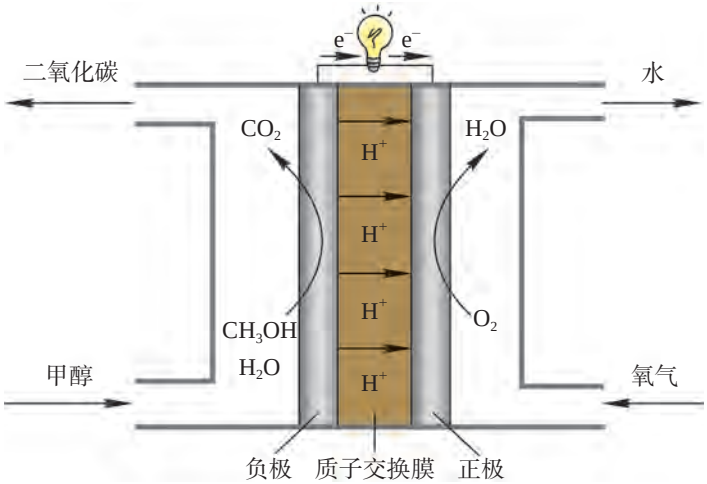


图 4.10　甲醇燃料电池的工作原理示意图

分析：

- 负极上甲醇中的碳元素为−2 价，二氧化碳中碳元素为+4 价，因此，1 mol 甲醇生成 1 mol 二氧化碳流出 6 mol 电子，半反应为：

$$CH_3OH + H_2O - 6e^- = CO_2 + 6H^+$$

正极上流入 6 mol 电子，而 1 mol 氧气生成 2 mol 水需要 4 mol 电子，因此，1.5 mol 氧气参与反应，所以半反应为：

$$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- = 3H_2O$$

总反应：$2CH_3OH + 3O_2 = 2CO_2 + 4H_2O$

练习巩固

1. 如图所示的电池装置，烧杯 *A* 中的溴逐渐转变成溴离子，下列相关描述中正确的是（　　）。

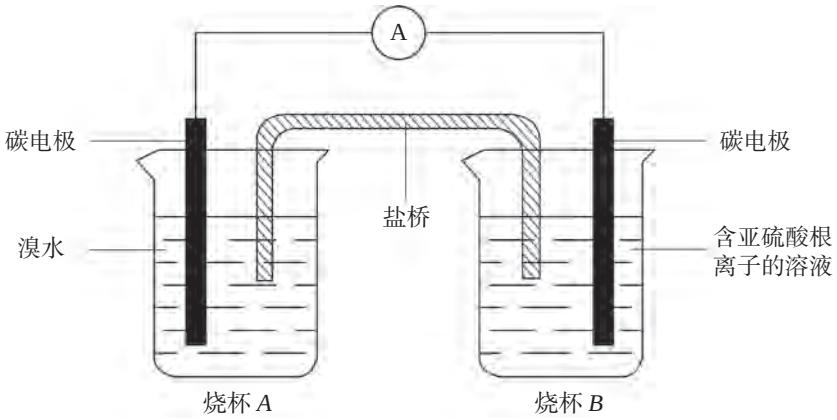
① 烧杯 *B* 内发生的是氧化反应

② 烧杯 *A* 中的碳电极为负极

③ 烧杯 *A* 中的颜色逐渐消退

（A）只有①　　（B）只有②

（C）只有①和③　　（D）只有②和③



（第 1 题）

2. 氢镍电池是一种在日常生活中经常使用的可充电电池。氢镍电池的总反应的化学方程式是：

$$H_2 + 2NiO(OH) \underset{充电}{\overset{放电}{\rightleftharpoons}} 2Ni(OH)_2$$

根据此总反应的化学方程式，判断下列叙述中正确的是（　　）。

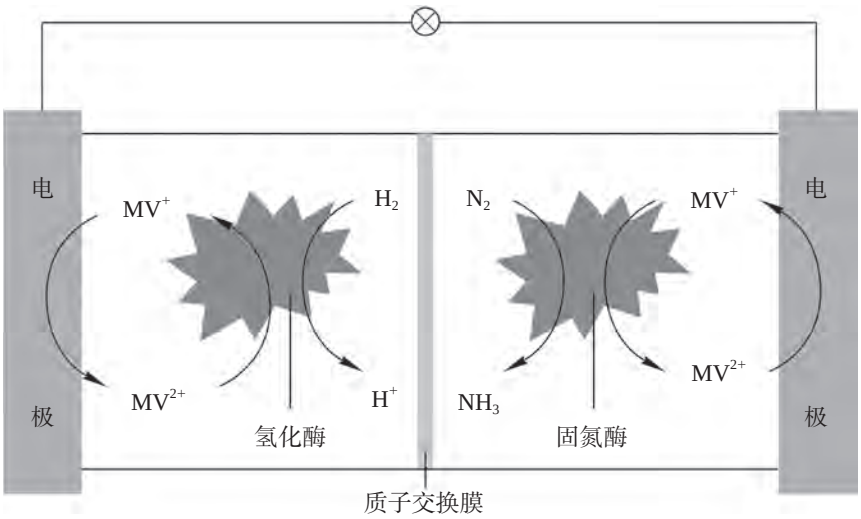
（A）电池放电时，电池负极周围溶液的 pH 不断增大

（B）电池放电时，镍元素被氧化

（C）电池充电时，氢元素被还原

（D）电池放电时，H_2 是正极

3. 利用生物燃料电池原理研究室温下氨的合成，电池工作时 MV^{2+}/MV^{+} 在电极与酶之间传递电子，如下图所示，以下说法错误的是（　　）。



（第 3 题）

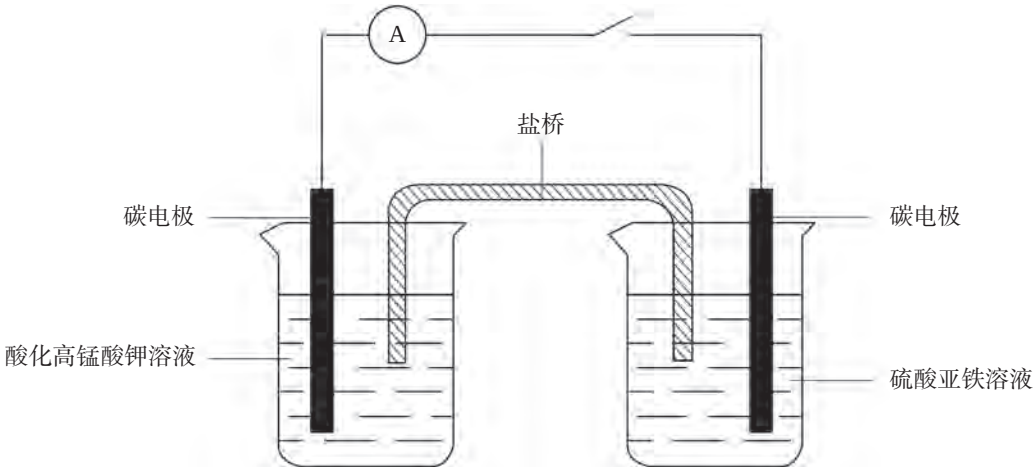
（A）相比现在工业合成氨，该反应条件温和，同时还可以提供电能

（B）负极区在氢化酶作用下发生反应 $H_2 + 2MV^{2+} = 2H^+ + 2MV^+$

（C）正极区以固氮酶为催化剂，N_2 发生还原反应生成 NH_3

（D）电池工作时 H^+ 通过质子交换膜由负极区向正极区移动

4. 在下图的装置中，电路闭合后，酸性高锰酸钾溶液逐渐褪色。



（第 4 题）

（1）写出在酸性高锰酸钾溶液中发生的反应的半反应式。指出高锰酸根离子是被氧化还是被还原，并解释原因。

（2）经过一段时间后，在硫酸亚铁溶液中可观察到什么变化？写出涉及反应的半反应式。

（3）指出电子在外电路的流动方向。

（4）将酸性高锰酸钾溶液与硫酸亚铁溶液混合后会发生反应。写出该反应的离子方程式。

*5. 研究人员研制出一种可在 1 min 内完成充电的新型铝离子电池。该电池的负极为金属铝，正极为 $C_n[AlCl_4]$，式中 C_n 表示石墨；用 $AlCl_4^-$ 和有机正离子构成的电解质溶液作为离子导体。电池放电时，在负极附近形成 $Al_2Cl_7^-$。请查阅资料，写出电池放电时，正极、负极以及电池反应方程式。

4.3 电解池

学习聚焦

- 知道电能可以转化为化学能
- 知道电解池的工作原理
- 知道电解池的阴极、阳极反应
- 了解电解在电镀和电冶金中的应用

知识回放

- 二次电池充电
- 电解饱和食盐水
- 氧化还原反应

原电池装置通过自发进行的氧化还原反应实现化学能转化为电能。在人类生产、生活中，有些物质常常需要通过电解反应实现电能转化为化学能。在本节中，我们将介绍电解原理及其在材料加工、化学品生产以及金属表面处理等方面的应用。

电解池的工作原理

实验探究

电解 $CuCl_2$ 溶液

在 U 形管中注入 0.4 mol · L^{-1} $CuCl_2$ 溶液，分别插入两根石墨棒电极，按图 4.11 和图 4.12 所示连接直流电源，接通电源。用注射器收集产生的气体，并通入盛有淀粉碘化钾溶液的试管中，观察实验现象并做好记录。

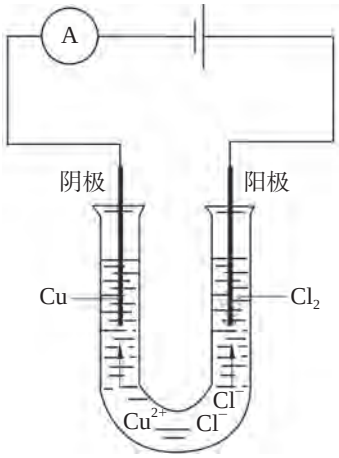


图 4.11　$CuCl_2$ 溶液电解示意图

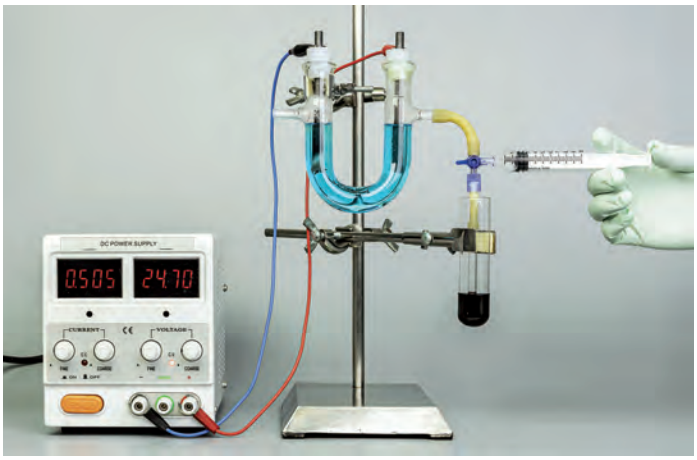


图 4.12　电解 $CuCl_2$ 溶液的实验装置

现象记录：_____。

实验结论：_____。

在外加直流电的作用下，电解质在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫做电解。在电解过程中，将电能转化为化学能的装置，称为电解池或电解槽。习惯上将电极称为阴极和阳极。在电解池中，与电源负极相连的电极是阴极，阴极上发生的是还原反应；与电源正极相连的电极是阳极，阳极上发生的是氧化反应。上述实验中，通直流电后，阴极石墨棒上覆盖了一层红色的铜，阳极石墨棒上有气泡析出，该气体有刺激性气味且能使淀粉碘化钾溶液变蓝色，可以认为产生了 Cl_2。因此，$CuCl_2$ 溶液电解生成了金属铜和 Cl_2。

理论上，Cu^{2+} 和水电离产生的 H^+ 都有可能在阴极上被还原，但 Cu^{2+} 比 H^+ 更易得到电子而发生还原反应生成铜。

$$\text{阴极：}Cu^{2+} + 2e^- = Cu$$

而在阳极上，Cl^-和水电离产生的 OH^-都有可能被氧化，但 Cl^-更易失去电子而发生氧化反应生成 Cl_2。

$$\text{阳极：}2Cl^- - 2e^- = Cl_2$$

电解时，电子从电源的负极沿导线流入电解池的阴极，经过正、负离子的定向迁移和反应，再从电解池的阳极流出，沿导线流回电源的正极。

$CuCl_2$ 溶液电解反应总的化学方程式为：

$$CuCl_2 \xlongequal{\text{通直流电}} Cu + Cl_2 \uparrow$$

电解不仅可以在溶液中进行，还可以在熔融电解质中进行。

链接学科

电化学

电化学是有关电与化学变化之间内在联系的一个化学分支学科，主要涉及相界面（固–液，液–液，固–固，气–固，气–液–固，大多数情况为电极–溶液界面）电子转移的研究。电和化学反应之间的相互作用可通过电池来完成，因此电化学往往被称为“电池的科学”。

如今电化学已形成了合成电化学、量子电化学、半导体电化学、有机导体电化学、光谱电化学、生物电化学等多个分支，在化工、冶金、机械、电子、航空、航天、轻工、仪表、医学、材料、能源、金属腐蚀与防护、环境科学等领域获得了广泛的应用，内容包括材料保护、物质分离、化学分析、工业生产和能源储存等。当前世界上重点关注的研究课题，如能源、材料、环境保护、生命科学等都直接或间接地与电化学有关。

（a）电镀填孔

（b）电解铝工业废弃物处理

（c）电化学发光分析仪

（d）电化学储能

图 4.13　电化学的应用

电解原理的应用

1. 电解生产化工产品

我们熟悉的电解饱和食盐水的化工生产，工业上称为氯碱工业，通过电解饱和食盐水可得到烧碱、氯气和氢气等重要化工原料。

电解饱和食盐水的反应：

阳极：

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

阴极：

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

总反应：

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

整个反应在电解槽中进行，工业生产时必须阻止 OH^- 移向阳极，以使得 NaOH 在阴极溶液中富集。目前比较先进的方法是采用离子交换膜将两极溶液分开（图 4.14），这种离子交换膜是一类高分子膜，可以选择性地让钠离子通过。Na^+ 通过离子交换膜进入阴极区，水电离出的 H^+ 可移向阴极，但产生的 OH^- 不能通过离子交换膜被保留在阴极区，从而得到 NaOH 浓溶液。

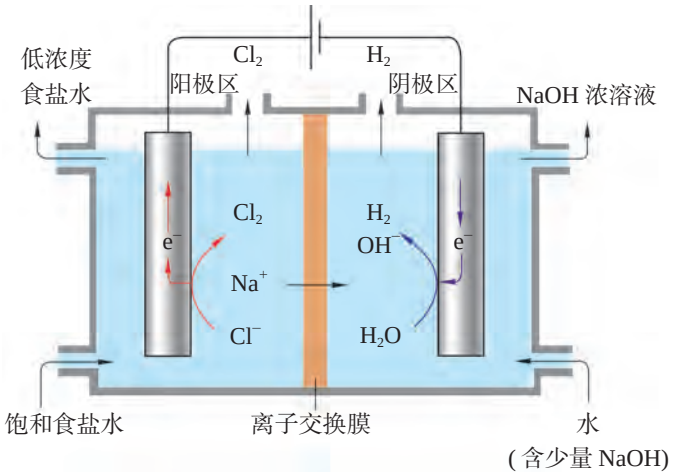


图 4.14　工业电解饱和食盐水的装置示意图

书写表达

根据所学知识，比较原电池与电解池的差别，请举例完成下表。

比较内容	原电池		电解池	
电极名称				
电极反应				
能量转化形式				
总反应的化学方程式				

2. 电镀

电镀是应用电解原理在某些金属或非金属制品表面镀上其他金属或合金薄层的方法。电镀的主要目的是增强金属的抗腐蚀能力，同时也可以增加美观和表面硬度等。因此，镀层金属通常是一些在空气或溶液中比较稳定、抗腐蚀能力强的金属或合金，如铬、镍、银、黄铜等。

电镀时，通常把待镀的金属制品作为阴极，把镀层金属作为阳极，用含有镀层金属离子的溶液作为电解质溶液。通直流电时，阳极上镀层金属失去电子形成正离子，进入溶液中；阴极区，镀层金属正离子得到电子在待镀的金属表面被还原，形成一层均匀、光洁而致密的镀层。

实验探究

电镀锌

根据电镀锌的简易实验装置图（图 4.15），将表面清洁处理过的待镀铜钥匙作为阴极，锌片作为阳极，以 0.3 mol · L^{-1} 硫酸锌溶液作为电镀液，直流电压为 1～2 V。通直流电后，观察实验现象。

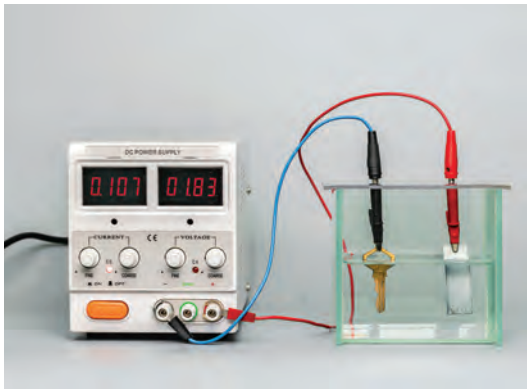


图 4.15　电镀锌的简易实验装置图

现象记录：_____

_____

_____。

实验结论：_____

_____。

问题：为了提高镀层质量，电镀液通常不用单一的锌盐溶液，常会添加一些如氯化铵、醋酸钠固体等。查阅资料，寻找电镀液的改进配方，并进行试验。

类似电镀的方法也可用于铜的精炼，粗铜中含有锌、镍、铁、银、金、铂等微量杂质，这些杂质会影响铜的导电性。电解精炼铜时，粗铜作为阳极，精铜作为阴极，硫酸酸化的硫酸铜溶液作为电解质溶液（图 4.16）。通直

流电时，粗铜不断溶解，Cu^{2+} 在精铜阴极上优先得到电子还原析出，使粗铜变成了精铜：

$$\text{阳极：}\underset{\text{粗铜}}{Cu} - 2e^- = Cu^{2+}$$

$$\text{阴极：}Cu^{2+} + 2e^- = \underset{\text{精铜}}{Cu}$$

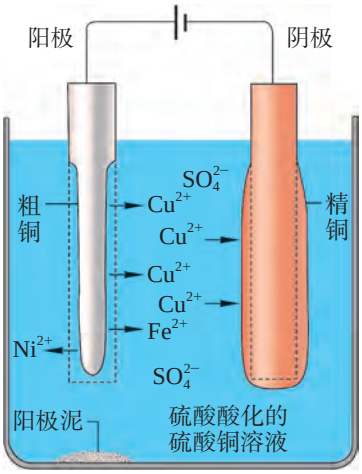


图 4.16　电解法精炼铜示意图

而粗铜中的杂质金属主要有两类：一类是比铜活泼的金属，它们会失去电子，以正离子的形式进入溶液（如锌、铁）；另一类是不如铜活泼的金属，它们会沉积在电解池阳极的底部（如金、银），称为阳极泥。这种方法可得到纯度高达 99.95% ～ 99.98% 的铜，完全满足铜作为导线的要求。其他如粗银、粗铅、粗镍等也可以用类似的方法精炼。但是电镀行业是高污染行业，低污染化仍然是科技工作者面临的重要课题。

3. 电冶金

大多数金属以化合态存在于矿石中，金属的冶炼就是将化合态的金属元素还原为单质。钠、钙、镁、铝等活泼金属正离子的氧化性很弱，无法用还原剂将它们从化合物中还原出来，故一般采用电解法来冶炼。电解法是工业冶炼金属的一种重要方法，例如，电解熔融氯化钠可以得到金属钠。

资料库

混合盐

在电解熔融氯化钠的实际生产中，常采用氯化钠和氯化钙的混合盐为原料。氯化钠的熔点为 1 074 K，加入助熔剂后，混合盐的熔化温度降低到约 873 K，不仅降低了电解温度，也防止了金属钠的挥发。也有采用氯化钠、氯化钙和氯化钡的混合盐为原料的。

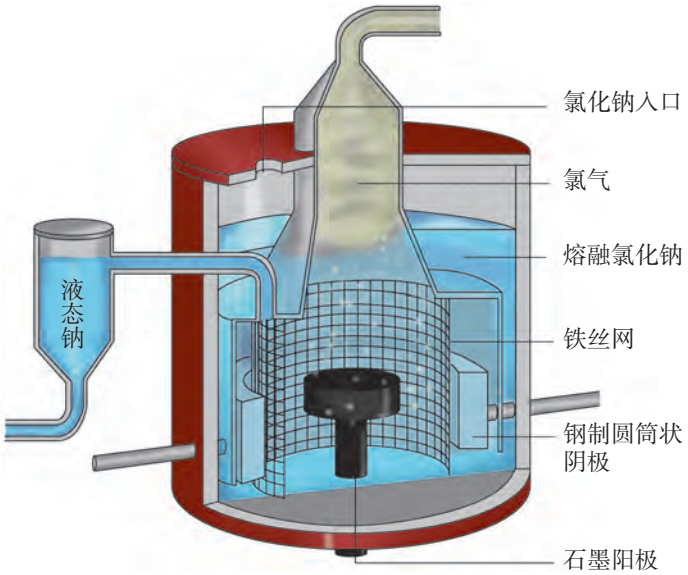


图 4.17　电解熔融氯化钠的装置示意图

通电后，Na^+ 在阴极得到电子，被还原成金属钠：

$$\text{阴极：}Na^+ + e^- = Na$$

Cl^-在阳极失去电子，被氧化成氯气：

$$阳极：2Cl^- - 2e^- = Cl_2\uparrow$$

$$总反应：2NaCl(熔融) \xlongequal{通直流电} 2Na + Cl_2\uparrow$$

学习指南

例题导引

问题：

- 某电镀厂塑料模型镀镍的配方为：$NiSO_4$、$NiCl_2$、H_3BO_3、Na_2SO_4。电镀时，先在塑料上覆盖铜，然后再镀上镍。回答下列问题。

（1）为什么在镀镍前要先在塑料模型上覆盖一层铜？写出电镀时在阴极上发生的电极反应。

（2）指出配方中 H_3BO_3、Na_2SO_4 所起的作用。如果电镀液的 pH 太低或太高，会发生什么情况？

分析：

- （1）塑料是不导电的，覆盖一层铜可使塑料模型在镀镍过程中导电。$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$。

（2）加入 H_3BO_3 是为了使电镀液的 pH 保持在适当范围内。加入 Na_2SO_4 可增加电镀液的导电性。pH 太低时，H^+ 可能取代 Ni^{2+} 优先在阴极放电；pH 太高时，Ni^{2+} 可能会形成 $Ni(OH)_2$ 沉淀。

练习巩固

1. 电解 $CuSO_4$ 溶液时，若使用碳电极，阴阳两极都会出现的情况是（　　）。

（A）阴极溶解　　（B）产生氢气

（C）溶液的 pH 下降　　（D）溶液中 Cu^{2+} 的浓度增加

2. 电解 $CuSO_4$ 溶液时，所用的阳极为铜，而阴极为碳棒，则实验过程中会出现的情况是（　　）。

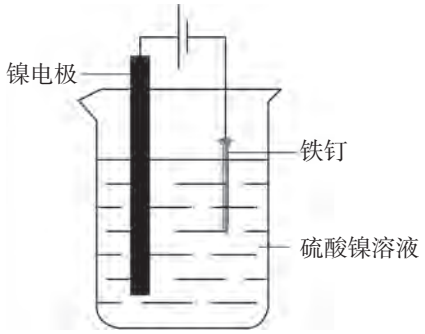
（A）溶液中 Cu^{2+} 的浓度保持不变

（B）溶液中 H^+ 的浓度上升

（C）在阳极上析出 O_2

（D）在阴极上析出 H_2

3. 利用如下图所示的实验装置在铁钉上镀镍，下列说法错误的是（　　）。



（第 3 题）

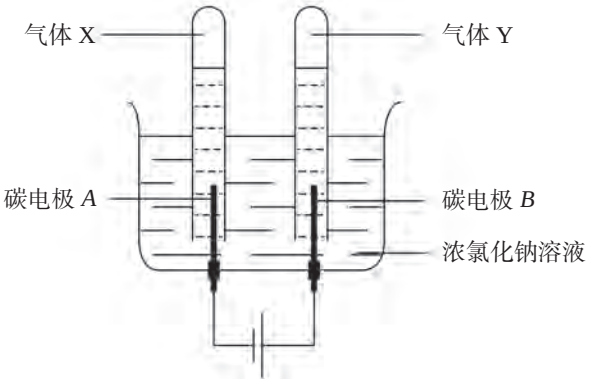
（A）铁钉的质量会增加

（B）镍电极是阳极

（C）Ni^{2+} 在阳极上被还原

（D）溶液中 Ni^{2+} 的浓度保持不变

4. 利用如下图所示的装置对浓氯化钠溶液进行电解，回答下列问题。



（第 4 题）

（1）气体 X 是什么？列举气体 X 的工业用途。

（2）气体 Y 是什么？如果用非常稀的氯化钠溶液进行电解实验，碳电极 *B* 会释放出另一种气体，解释该实验现象。

4.4 金属的电化学腐蚀与防护

学习聚焦

- 理解金属腐蚀的本质
- 知道析氢腐蚀和吸氧腐蚀
- 了解金属的电化学防护方法和原理

知识回放

- 氧化还原反应
- 铜锌原电池
- 电解的工作原理

日常生活中我们经常能看到一些金属腐蚀现象，如铁器生锈、铜器表面产生铜绿，铝表面出现白斑等。金属被腐蚀后，其外形和机械性能会发生很大变化，从而给生产、生活带来非常严重的危害。全世界每年因金属腐蚀而造成的直接经济损失远超地震、水灾、火灾等自然灾害造成的总和。所以，研究金属腐蚀的成因，建立金属的防护措施具有十分重要的现实意义。

金属的电化学腐蚀

实验探究

模拟钢铁腐蚀

1. 将铁棒放入稀硫酸中，观察实验现象。
2. 将铁棒和碳棒接触并同时放入稀硫酸中，观察实验现象。

比较两个实验中铁棒的腐蚀速度。

实验编号	现象记录	实验结论
1		
2		

金属腐蚀是指金属与周围环境中的物质发生氧化还原反应而产生损耗的现象。金属腐蚀一般可分为化学腐蚀和电化学腐蚀两种。化学腐蚀是指金属与其他物质直接发生氧化还原反应而引起的腐蚀。电化学腐蚀是指不纯的金属或合金与电解质溶液接触，发生原电池反应，使比较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。上述实验 2 中铁与碳构成原电池，铁易失去电子被氧化，而碳棒附近的 H^+ 得到电子被还原，产生 H_2，可以观察到实验 2 中的铁棒比实验 1 中的铁棒更易被腐蚀。

钢铁制品在潮湿的空气里易生锈，也是由电化学腐蚀造成的。在潮湿的空气中钢铁表面会形成一个薄层水膜，水膜中溶解了一些来自大气的 CO_2、SO_2 等酸性气体，使水膜呈

弱酸性，而钢铁里面含有少量的碳。于是构成许多以铁为负极、碳为正极、酸性水膜为电解质溶液的微小原电池。

负极：$Fe-2e^- = Fe^{2+}$

正极：$2H^+ + 2e^- = H_2$

总反应：$Fe + 2H^+ = Fe^{2+} + H_2\uparrow$

此时负极金属被腐蚀，正极有氢气析出，这种腐蚀过程称为析氢腐蚀（图 4.18）。

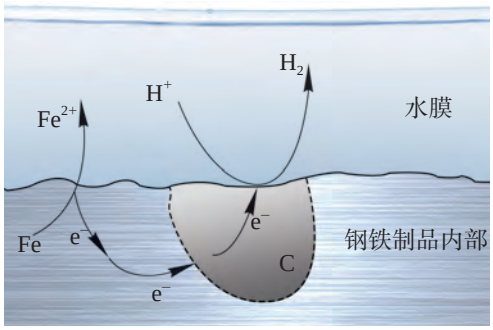


图 4.18　析氢腐蚀的原理示意图

如果钢铁表面水膜的酸性很弱或显中性时，溶解在水中的氧就会在正极发生还原反应，此时称为吸氧腐蚀。

负极：$Fe-2e^- = Fe^{2+}$

正极：$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$

总反应：$2Fe + O_2 + 2H_2O = 2Fe(OH)_2$

生成的 $Fe(OH)_2$ 继续与空气中的氧气反应，生成 $Fe(OH)_3$，进一步脱水形成疏松的 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$（铁锈的主要成分）。

从本质上看，电化学腐蚀与化学腐蚀都是金属失去电子而被氧化的过程，一般情况下两者会同时发生，但电化学腐蚀伴随着原电池电流产生，腐蚀速度更快，比化学腐蚀更普遍。

想一想

为什么在海边、酸雨以及铁与铜、铅等接触的环境中会加速铁制品的生锈呢？

金属的电化学防护

当金属表面形成原电池时，金属极易被腐蚀。我们可以给金属表面加上一层保护层，将金属与外界隔开来防止金属腐蚀，如涂防锈漆和沥青、电镀惰性金属等。除此之外，还可以利用金属发生电化学腐蚀时，原电池的负极金属被腐蚀，而正极金属不被腐蚀的原电池原理巧妙地防止金属腐蚀。

牺牲阳极的阴极保护法是利用原电池原理的一种方法。将被保护金属作为阴极（原电池的正极），把比它还原性强的金属作为阳极（原电池的负极）。例如在轮船船体、锅炉内壁、地下管道等的钢铁材料上安装活泼的镁合金或锌块，镁或锌作为阳极，不断被氧化而腐蚀消耗，钢铁就得到了保护（图 4.19）。我国著名的港珠澳大桥在建设时就是采用这一技术，以铝作为阳极，实现对海水和海泥中作为阴极的钢铁桥体的保护。

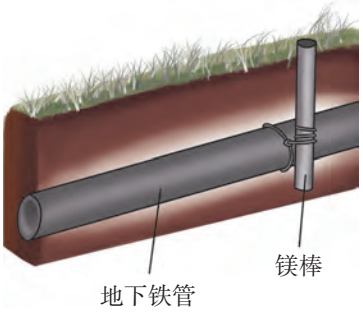


图 4.19 牺牲阳极的阴极保护法保护地下铁管示意图

外加电流阴极保护法是将作为阴极的被保护金属和作为辅助阳极的惰性电极，置于电解质溶液中，外接直流电源的方法。例如，保护海水中的船体、闸门等钢铁设备时就可采取这种方法。通直流电后，电子被强制流向被保护的钢铁设备，由于钢铁设备作为阴极，其腐蚀被抑制而得到保护（图 4.20）。

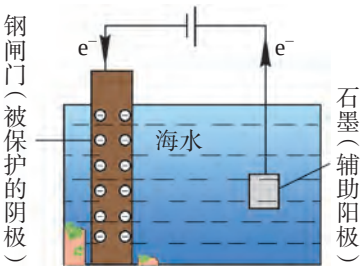


图 4.20 外加电流阴极保护法保护钢闸门示意图

除了以上介绍的方法外，还可以采取金属表面钝化、制成不锈钢等方法防止金属被腐蚀。研发耐腐蚀的新材料将是解决问题的重要途径之一。

想一想

人们在日常生活中采取了哪些防止金属腐蚀的措施？分析这些措施能防止金属腐蚀的原因。

学习指南

例题导引

问题：

- 通常纯锌跟稀硫酸反应的速率很慢，而不纯的锌（一般含有铁、铜等杂质）反应速率快，试用原电池原理解释这一现象。

分析：

- 纯锌在稀硫酸中只是化学腐蚀，不纯的锌放入稀硫酸中会发生原电池反应，锌做负极，不活泼金属做正极，与稀硫酸构成回路，形成原电池，大大加速了腐蚀的速度。

练习巩固

1. 以下现象与电化学腐蚀无关的是（　　）。

（A）铁表面有水时铁锈易生成

（B）铁制品表面的锡层破损或剥落，铁生锈的速度比铁制品无锡层保护时快

（C）黄铜（主要成分为铜锌合金）制作的钥匙不易产生铜绿

（D）银质器皿放久表面会有一层黑色物质

2. 镀锌铁皮（白口铁）和镀锡铁皮（马口铁）的镀层破损后，哪一种铁皮更易发生腐蚀？试用原电池作用原理加以分析。

3. 钠是否可以用作保护铁质船壳的损耗电极？

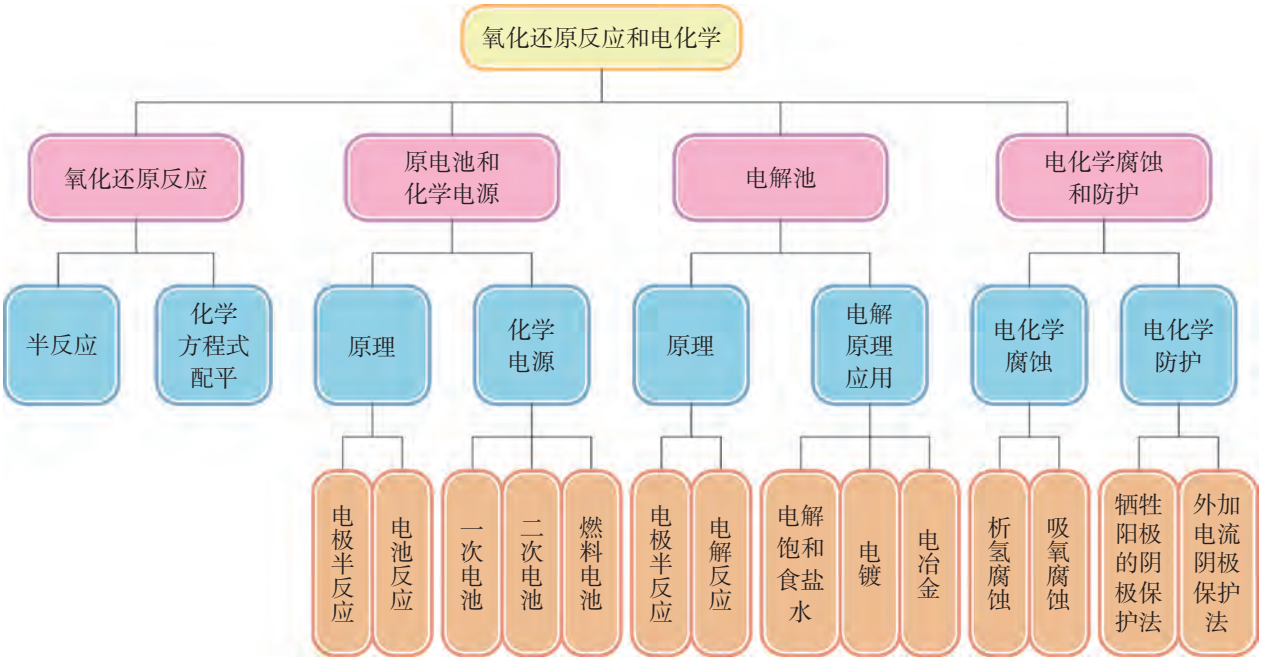
4. 用铝质铆钉来铆接铁板，铁板不易生锈，用铜质铆钉来铆接就容易生锈。试用原电池作用原理解释这一现象。

本章复习

素养提升

- 能从不同层次、不同角度认识物质的氧化性和还原性，能从宏观和微观相结合的视角分析和认识氧化还原反应的本质和规律。
- 能从微观视角认识化学能与电能相互转化的原理并了解其实际意义和重要应用。认识化学变化的本质是有新物质生成，并伴有能量的转化。
- 了解原电池及化学电源的工作原理。了解金属发生电化学腐蚀的本质，知道金属腐蚀的危害，了解防腐措施的电化学原理，感受化学对创造美好生活的重大意义。
- 能从微观视角了解电解池的工作原理，多角度分析化学变化。认识电解在实现物质转化和能量储存中的具体应用，树立节约资源、保护环境的可持续发展意识。
- 通过自主合作完成一些原电池和电解池的探究、金属防腐措施的探究等实验活动，培养学生勤于实践、敢于质疑和勇于创新的科学品质。

核心框图



练习巩固

1. 下列化学反应中，属于氧化还原反应的是（　　）。

（A）$CuCO_3 + 2HCl = CuCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$

（B）$NaNO_3 + 3NaNH_2 = NaN_3 + NH_3\uparrow + 3NaOH$

（C）$PBr_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HBr$

（D）$Ca(HSO_3)_2 + Ba(OH)_2 = BaSO_3\downarrow + CaSO_3\downarrow + 2H_2O$

2. 氧化还原反应在生产、生活中具有广泛的用途。下列生产、生活中的事例不属于氧化还原反应的是（　　）。

（A）金属冶炼　（B）燃放鞭炮　（C）食物腐败　（D）点制豆腐

3. 下列说法正确的是（　　）。

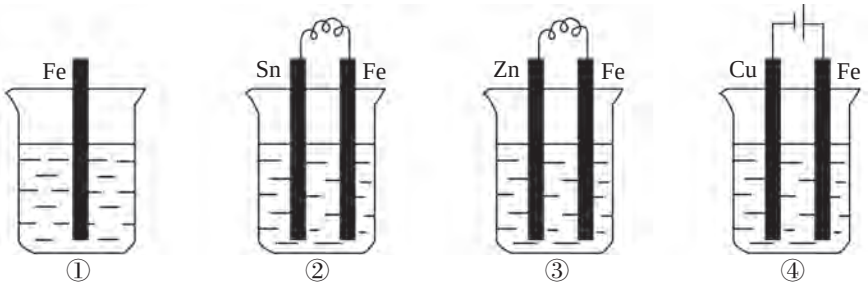
（A）金属腐蚀就是金属原子失去电子被还原的过程

（B）钢铁吸氧腐蚀时，负极反应式为：$2H_2O + O_2 + 4e^- = 4OH^-$

（C）镀锌铁皮的镀层损坏后，铁更容易腐蚀

（D）氯碱工业中，阳极发生的反应为：$2Cl^- - 2e^- = Cl_2$

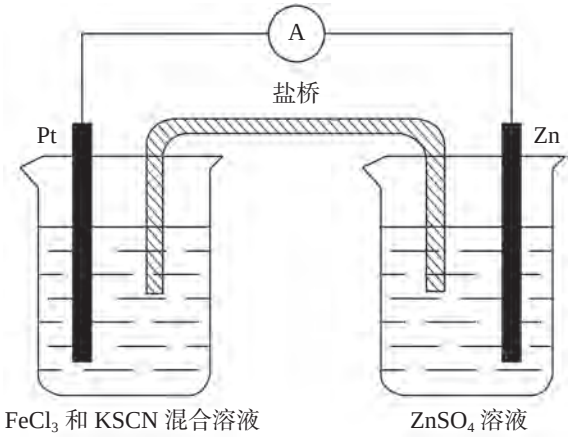
4. 如下图所示的容器中盛有海水，铁在其中被腐蚀由快到慢的顺序是（　　）。



（第 4 题）

（A）④②①③　（B）②①③④　（C）④②③①　（D）③②④①

5. 实验发现，298 K 时，在 $FeCl_3$ 酸性溶液中加少量锌粒后，Fe^{3+} 立即被还原成 Fe^{2+}。某夏令营兴趣小组根据该实验事实设计了如下图所示的原电池装置。下列有关说法正确的是（　　）。



（第 5 题）

（A）该原电池的正极反应是 $Zn-2e^- = Zn^{2+}$

（B）左烧杯中溶液的血红色逐渐褪去

（C）该电池铂电极上有气泡出现

（D）该电池总反应为 $3Zn+2Fe^{3+} = 2Fe+3Zn^{2+}$

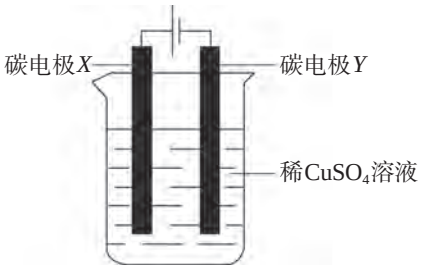
6. 右图是稀 $CuSO_4$ 溶液的电解装置，回答下列问题。

（1）描述两个电极上发生的变化，并解释分析。

（2）写出碳电极 *X* 和 *Y* 上发生反应的半反应式。

（3）电解一段时间后，稀 $CuSO_4$ 溶液会有什么变化？请解释分析。

（4）如果上述实验中的 *X*、*Y* 电极均改用铜电极，电解一段时间后，稀 $CuSO_4$ 溶液会有什么变化？请解释分析。



（第 6 题）

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

- 组装氢动力小车，测试小车行驶效果并说明水的电解和燃料电池工作原理，交流提高小车行驶路程的心得。（可选用的物品有：蒸馏水或纯净水、小车底盘、储水杯、储气罐、电解与燃料电池组件、注射器、插头线、硅胶管、塞子、5 号电池、太阳能电池板等）

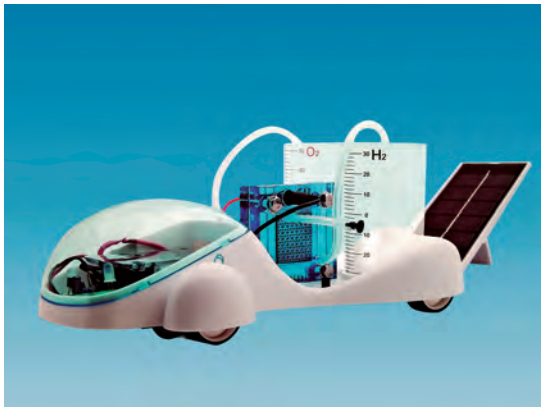


图 4.21　组装后的氢动力小车实物图

- 电镀工业中往往会产生许多有毒的化学物质，如酸液、碱液、重金属离子溶液（二价镍离子、重铬酸根离子等）。讨论控制电镀工业污染环境的措施。
- 家里有很多诸如铝制汤勺餐具等金属制品，调查了解这些金属制品的腐蚀情况并探究家庭防腐措施。
- 汽车制造商采用不同防锈方法保护车的不同部位。汽车支架和外壳涂上油漆，齿轮涂上润滑油，换挡手柄镀铬等，试分析采用不同方法的原因。

附　录

Ⅰ　一些化学反应的 ΔH 和 ΔS（298 K，100 kPa）

化学反应	ΔH / (kJ · mol^{-1})	ΔS / (J · mol^{-1} · K^{-1})
$C(s) + O_2(g) = CO_2(g)$	−393.5	16.1
$2C(s) + O_2(g) = 2CO(g)$	−221.1	190.2
$CH_4(g) + 2O_2(g) = CO_2(g) + 2H_2O(l)$	−890.6	−242.9
$C_4H_{10}(g) + \frac{9}{2}O_2(g) = 4CO_2(g) + 5H_2O(l)$	−1 745.7	−92.9
$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$	179.2	160.2
$2CO(g) + O_2(g) = 2CO_2(g)$	−566.0	−172.9
$2Cu(s) + O_2(g) = 2CuO(s)$	−314.6	−186.3
$2Cu(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = Cu_2O(s)$	−168.6	−75.8
$Cu_2O(s) + \frac{1}{2}O_2(g) = 2CuO(s)$	−146.0	−110.5
$4Fe(OH)_2(s) + 2H_2O(l) + O_2(g) = 4Fe(OH)_3(s)$	−464.3	−278.3
$Fe_2O_3(s) + 2Al(s) = 2Fe(s) + Al_2O_3(s)$	−851.5	−38.4
$H_2(g) + Cl_2(g) = 2HCl(g)$	−184.6	10.0
$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(l)$	−571.7	−326.6
$2H_2(g) + O_2(g) = 2H_2O(g)$	−483.7	−88.8
$2H_2O_2(l) = 2H_2O(l) + O_2(g)$	−196.1	564.3
$HgO(s) = Hg(l) + \frac{1}{2}O_2(g)$	90.8	108.2
$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$	−91.9	−198.1
$N_2(g) + O_2(g) = 2NO(g)$	182.6	24.8
$N_2H_4(l) + 2H_2O_2(l) = N_2(g) + 4H_2O(g)$	−642.3	606.6
$2Na(s) + Cl_2(g) = 2NaCl(s)$	−822.4	−191.5
$2N_2H_4(l) + 2NO_2(g) = 3N_2(g) + 4H_2O(g)$	−1 134.7	418.7

Ⅱ　酸、碱和盐的溶解性表（20℃）

正离子	负离子								
	OH^-	NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	S^{2-}	SO_3^{2-}	CO_3^{2-}	SiO_3^{2-}	PO_4^{3-}
H^+		溶、挥	溶、挥	溶	溶、挥	溶、挥	溶、挥	微	溶
NH_4^+	溶、挥	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
K^+	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
Na^+	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶	溶
Ba^{2+}	溶	溶	溶	不	—	不	不	不	不
Ca^{2+}	微	溶	溶	微	—	不	不	不	不
Mg^{2+}	不	溶	溶	溶	—	微	微	不	不
Al^{3+}	不	溶	溶	溶	—	—	—	不	不
Mn^{2+}	不	溶	溶	溶	不	不	不	不	不
Zn^{2+}	不	溶	溶	溶	不	不	不	不	不
Cr^{3+}	不	溶	溶	溶	—	—	—	不	不
Fe^{2+}	不	溶	溶	溶	不	不	不	不	不
Fe^{3+}	不	溶	溶	溶	—	—	不	不	不
Sn^{2+}	不	溶	溶	溶	不	—	—	—	不
Pb^{2+}	不	溶	微	不	不	不	不	不	不
Bi^{3+}	不	溶	—	溶	不	不	不	—	不
Cu^{2+}	不	溶	溶	溶	不	不	不	不	不
Hg^+	—	溶	不	微	不	不	不	—	不
Hg^{2+}	—	溶	溶	溶	不	不	不	—	不
Ag^+	—	溶	不	微	不	不	不	不	不

说明：“溶”表示该种物质可溶于水，“不”表示不溶于水，“微”表示微溶于水，“挥”表示挥发性，“—”表示该种物质不存在或遇水分解。

Ⅲ　化学词汇中英文对照表

中文	英文	中文	英文
比热容	specific heat capacity	内能	internal energy
沉淀溶解平衡	precipitation-solubility equilibrium	平衡常数	equilibrium constant
电化学	electrochemistry	强电解质	strong electrolyte
电化学腐蚀	electrochemical corrosion	燃料电池	fuel cell
电极反应	electrode reaction	燃烧热	heat of combustion
电解	electrolysis	热化学方程式	thermochemical equation
电解池	electrolytic cell	溶度积	solubility product
电离平衡	ionization equilibrium	弱电解质	weak electrolyte
电离平衡常数	ionization constant	熵	entropy
放热反应	exothermic reaction	水的离子积	ionic product of water
盖斯定律	Hess’s law	酸碱中和滴定	acid-base titrations
焓	enthalpy	吸热反应	endothermic reaction
化学反应速率	chemical reaction rate	系统	system
化学腐蚀	chemical corrosion	盐类的水解	hydrolysis of salts
环境	environment	阳极	anode
还原剂	reductant	氧化剂	oxidant
活化分子	activated molecule	阴极	cathode
活化能	activation energy	原电池	primary battery
勒夏特列原理	Le Chatelier principle	自发反应	spontaneous reaction
锂离子电池	lithium-ion battery	自发过程	spontaneous process

Ⅳ　学生必做实验索引

V　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 $2s^1$ 6.941	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 $3s^2$ 24.31											13 Al 铝 $3s^23p^1$ 26.98	14 Si 硅 $3s^23p^2$ 28.09	15 P 磷 $3s^23p^3$ 30.97	16 S 硫 $3s^23p^4$ 32.07	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 $3d^{10}4s^2$ 65.39	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.61	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.96	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 $4d^55s^1$ 95.94	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 $6s^26p^4$ 〔210〕	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* $(6d^27s^2)$ 〔261〕	105 Db 𬭊* $(6d^37s^2)$ 〔262〕	106 Sg 𬭳* 〔263〕	107 Bh 𬭛* 〔264〕	108 Hs 𬭶* 〔265〕	109 Mt 鿏* 〔268〕	110 Ds 鐽* 〔269〕	111 Rg 錀* 〔272〕	112 Cn 鎶* 〔277〕	113 Nh 鉨* 〔284〕	114 Fl 鈇* 〔289〕	115 Mc 镆* 〔288〕	116 Lv 铧* 〔293〕	117 Ts 鿬* 〔294〕	118 Og 氿* 〔294〕	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2

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* $(5f^{14}6d^17s^2)$ 〔260〕

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

$5f^36d^17s^2$ — 外围电子层排布，括号指可能的电子层排布

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）

非金属　金　属　过渡元素

后　记

本册教材根据教育部颁布的《普通高中化学课程标准（2017 年版）》编写并经国家教材委员会专家委员会审核通过。

编写过程中，上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会专家工作委员会，上海市教育委员会教学研究室，上海市课程方案教育教学研究基地、上海市心理教育教学研究基地、上海市基础教育教材建设研究基地及基地所在单位华东师范大学，上海市化学教育教学研究基地（上海高校“立德树人”人文社会科学重点研究基地）及基地所在单位复旦大学给予了大力支持。复旦大学化学实验教学示范中心为本册教材中化学实验的验证和拍摄提供支持。许多专家和社会各界朋友十分关心并提出很多意见和建议。在此一并表示诚挚的敬意！

本册教材出版之前，我们就教材中使用的照片、图片等选用作品，通过多种途径与作者进行了联系，得到了他们的大力支持，在此表示衷心的感谢！对于未联系到的作者，我们也希望作者能及时联系出版社，以便出版社支付相应的稿酬。

欢迎广大师生来电来函指出教材的差错和不足，提出宝贵意见，我们将不断修订，使教材趋于完善。

2020 年 5 月

本册教材图片提供信息：

本册教材中的图片由视觉中国、IC photo 等提供。

化学

HUA XUE

选择性必修1

化学反应原理

绿色印刷产品

ISBN 978-7-5478-5302-3

定价：10.10元