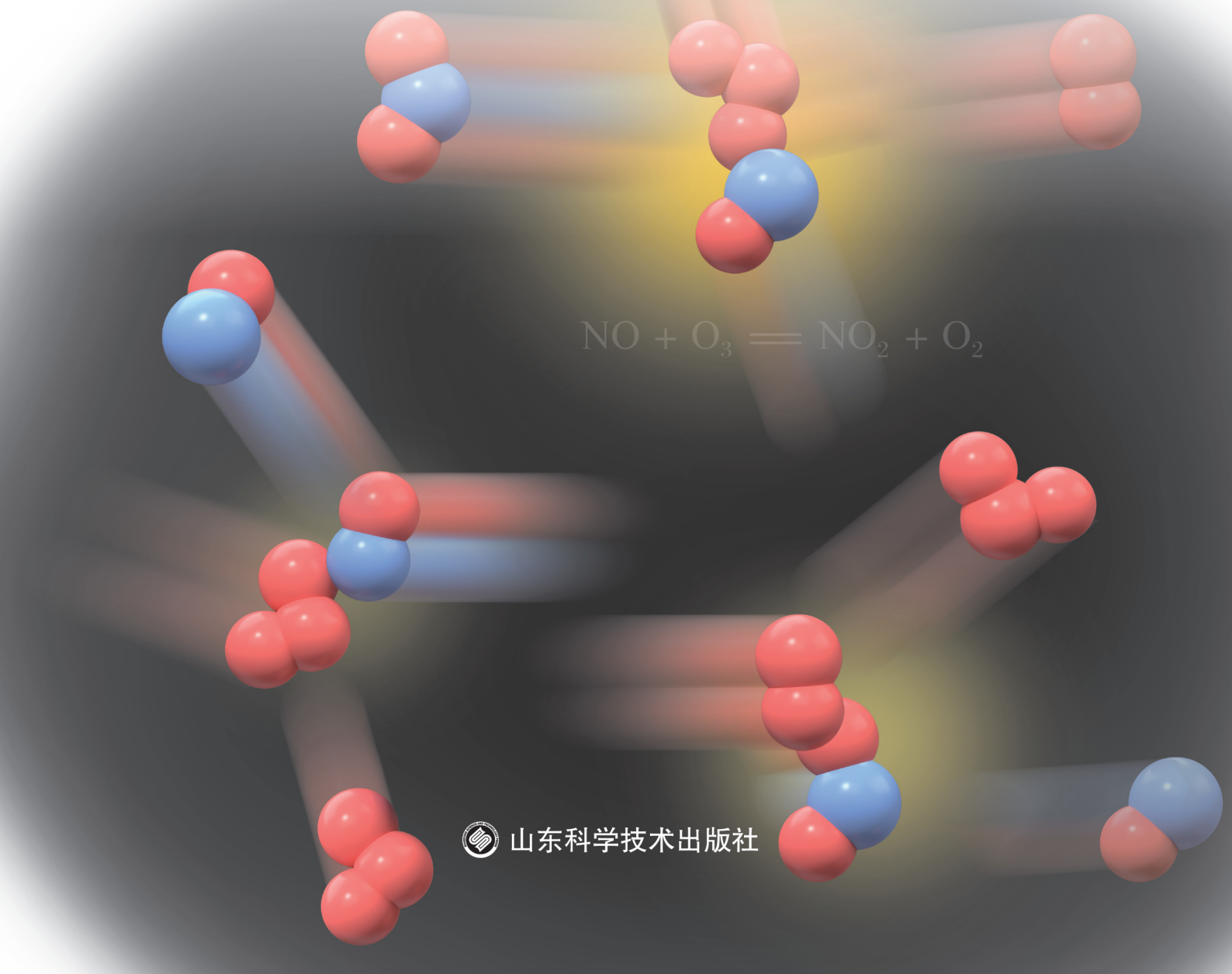
国家教材委员会专家委员会审核通过
2019

普通高中教科书

化学

选择性必修 1

化学反应原理



山东科学技术出版社

普 通 高 中 教 科 书

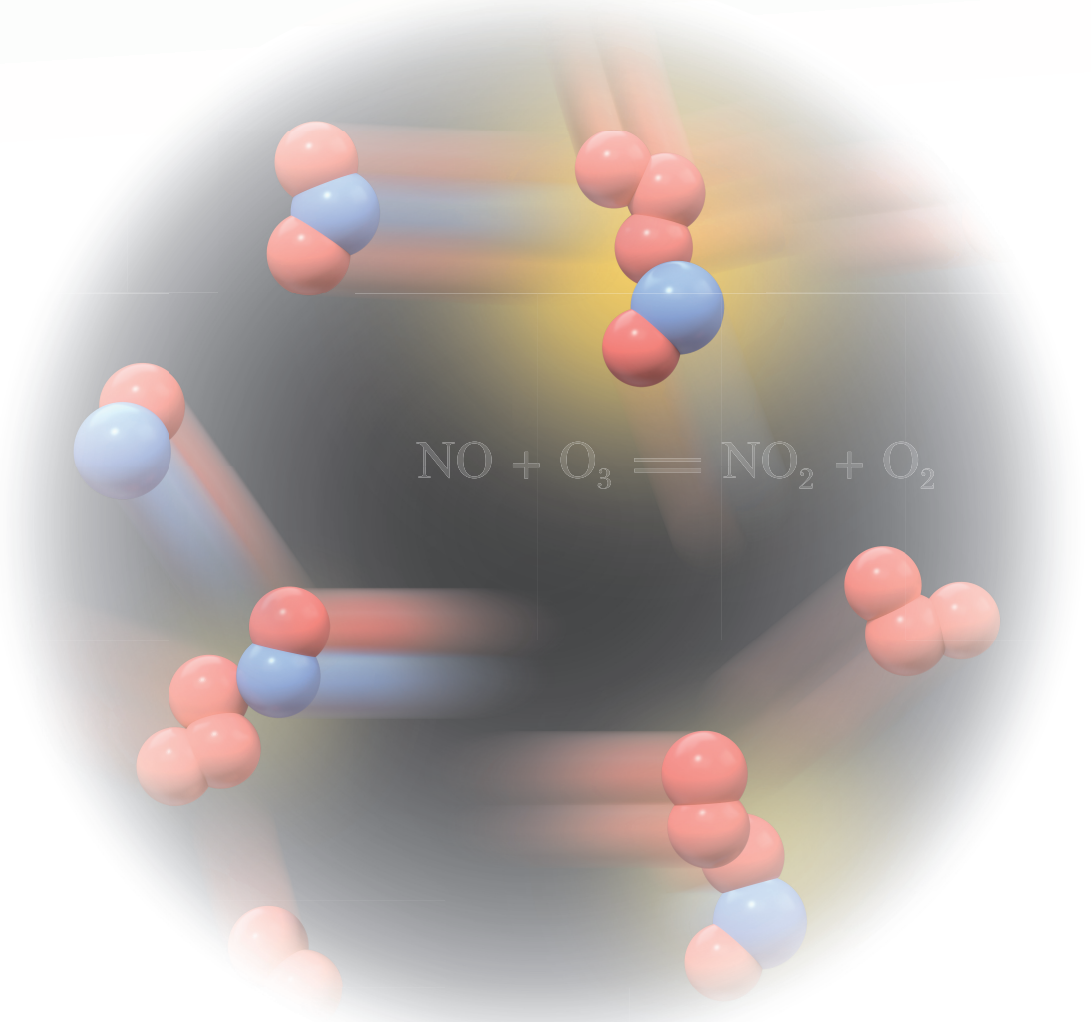
化 学

选择性必修1

化学反应原理

总 主 编　王　磊　陈光巨

本册主编　王明召　王　磊　高盘良



山东科学技术出版社

• 济南 •

致同学们

欢迎同学们进入高中化学课程的学习！

依据《普通高中化学课程标准（2017 年版）》，化学课程分为必修课程、选择性必修课程和选修课程三大类。其中，必修课程是普通高中学生发展的共同基础，努力体现化学基本观念与发展趋势，促进同学们化学学科核心素养的发展，以适应未来社会发展需求，是全体同学必须修习的课程。选择性必修课程包括“化学反应原理”“物质结构与性质”“有机化学基础”三个模块，培养同学们深入学习与探索化学的志向，引导同学们更加深入地认识化学科学、了解化学研究的内容与方法、提升化学学科核心素养的水平，是同学们根据个人需求与升学考试要求选择修习的课程。选修课程包括“实验化学”“化学与社会”“发展中的化学科学”三个系列，面向对化学学科有不同兴趣和不同需要的同学，拓展化学视野，深化对化学科学及其价值的认识，是同学们自主选择修习的课程。

依据《普通高中化学课程标准（2017 年版）》的理念和要求，我们编写了本套教材，力求选取最具化学学科核心素养发展价值的素材，按照科学、合理、有效的学习进阶，安排学习内容，设计学习活动，引导同学们学习最为核心的基础知识和基本技能，掌握最有价值的科学方法和思想方法，形成正确的思想观念和科学态度，达成“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等方面化学学科核心素养的发展目标。

本册为选择性必修 1《化学反应原理》教材。在学习本册教材的过程中，同学们将以必修课程为基础，遵照选择性必修课程标准，围绕“化学反应与能量”“化学反应的方向、限度与速率”“水溶液中的离子反应与平衡”三大主题，探索化学反应的规律并用以分析问题、解决问题，进一步认识化学变化所遵循的基本原理并形

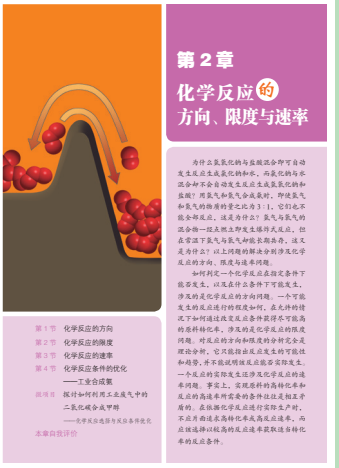
成关于物质变化的科学观念，领略化学反应原理的应用对科学技术进步和人类社会文明所起的重要作用，进一步发展化学学科核心素养。

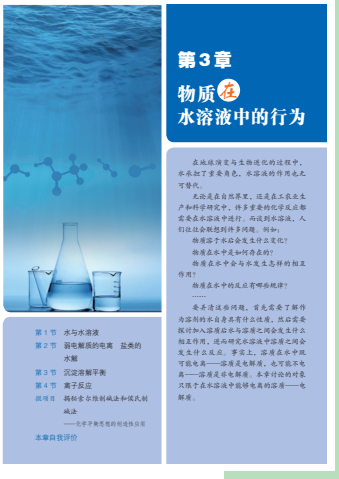
本册教材的呈现形式保持着整套教材的特色：每节开始设置“联想·质疑”栏目，铺设情境，提出问题，为同学们的探究学习做好铺垫；通过“观察·思考”“活动·探究”“交流·研讨”“迁移·应用”等活动性栏目组织同学们进行自主探究和开展合作学习，并利用“方法导引”栏目对有关活动进行有效的指导；利用“资料在线”“拓展视野”“身边的化学”“化学与技术”等资料性栏目丰富同学们的知识、拓展同学们的思路；每节的“练习与活动”及每章的自我评价分为“学习·理解”“应用·实践”“迁移·创新”三个层次，提供精选习题和有关活动，以提升同学们理论联系实际的迁移应用能力以及发现问题、分析问题和解决问题的能力；每章在“本章自我评价”中列出化学学科核心素养的发展重点和学业要求，以便于同学们据此检查自己的学习情况；每章设置一个微项目，开展项目式学习，引导同学们面对实际的化学问题，学以致用，实现所学知识向关键能力和核心素养的转化。

本册教材共 3 章，每章各有 4 节和 1 个微项目，全面反映了选择性必修课程“化学反应原理”在发展同学们化学学科核心素养方面的要求和学业要求。

相信本套教材能够成为同学们认识化学科学、学习化学学科的好帮手，为同学们在学校的组织和老师的指导下发展化学学科核心素养、提高学业水平，打下坚实的基础，开辟广阔的空间。







CONTENTS 目 录



第 1 章　化学反应与能量转化

第 1 节　化学反应的热效应 /2

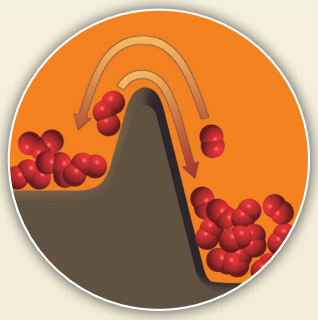
第 2 节　化学能转化为电能——电池 /13

第 3 节　电能转化为化学能——电解 /23

第 4 节　金属的腐蚀与防护 /34

微项目　设计载人航天器用化学电池与氧气再生方案
——化学反应中能量及物质的转化利用 /41

本章自我评价 /47



第 2 章　化学反应的方向、限度与速率

第 1 节　化学反应的方向 /52

第 2 节　化学反应的限度 /58

第 3 节　化学反应的速率 /71

第 4 节　化学反应条件的优化——工业合成氨 /84

微项目　探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇
——化学反应选择与反应条件优化 /90

本章自我评价 /95



第 3 章　物质在水溶液中的行为

第 1 节　水与水溶液 /100

第 2 节　弱电解质的电离　盐类的水解 /107

第 3 节　沉淀溶解平衡 /119

第 4 节　离子反应 /127

微项目　揭秘索尔维制碱法和侯氏制碱法

——化学平衡思想的创造性应用 /140

本章自我评价 /146

附　录

1. 部分酸、碱在水中的电离常数 /150

2. 部分难溶电解质的溶度积 /151

3. 各章节的主要术语 /152

元素周期表 /153



第 1 章

化学反应与能量转化

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

化石燃料是现代社会的主要能源，但这一能源目前已显现出一些严重的问题，影响到人类的可持续发展。一是，现在人们使用的煤、石油、天然气等化石燃料日渐枯竭；二是，这些化石燃料的大量使用带来严重的环境污染。提高现有的化石燃料等能源的利用率，不断开发新的清洁能源，已是摆在人类面前的重大课题。化学科学能为解决能源问题提供有效途径和科学方法，因此，研究化学，不仅要研究化学反应中的物质变化，还要研究伴随着物质变化而发生的能量转化。

第 1 节　化学反应的热效应
第 2 节　化学能转化为电能——电池
第 3 节　电能转化为化学能——电解
第 4 节　金属的腐蚀与防护
微项目　设计载人航天器用化学电池与氧气再生方案
——化学反应中能量及物质的转化利用
本章自我评价

第 1 节　化学反应的热效应

联想 · 质疑

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



铝粉与铁的氧化物的反应（放热）



氯化铵与氢氧化钙的反应（吸热）

图1–1–1　化学反应的放热与吸热

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

一、化学反应的反应热

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

用于测定反应热的仪器称为量热计。图 1–1–2 所示的是一种简易量热计的结构。该量热计由内、外两个筒组成，内筒是反应容器，外筒起保温作用。将反应物加入内筒并搅拌使之迅速反应，测量反应前后溶液温度的变化值，根据溶液及量热计的热容，利用下式可计算出此反应过程吸收或放出的热量：

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

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

人为划定的研究对象（物质系统）称为体系，体系以外的其他部分称为环境。例如，当我们研究一个在密闭容器中进行的气体反应时，若将容器中的气体作为体系，则容器和容器以外的空气等物质就是环境。



图1–1–2　简易量热计示意图

资料在线

热容和比热

在不发生化学反应和物质聚集状态不变的条件下，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。热容用符号 C 表示，其单位为 $J \cdot K^{-1}$。

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

活动 · 探究

测定中和反应的反应热

利用简易量热计按照以下步骤可测得室温下中和反应的反应热。

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

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

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

4. 近似认为溶液的比热等于水的比热，根据溶液温度升高的数值计算此中和反应的反应热。

用同样的方法分别测定 KOH 溶液与盐酸反应、NaOH 溶液与硝酸反应的反应热。

所测得的上述三个中和反应的反应热相同吗？你能说出其中的原因吗？

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

在上述实验中，参加反应的物质都是强酸或强碱，它们在水中是完全电离的，因此从本质上来说，它们之间所发生的都是溶液中的 H^+ 和 OH^- 结合生成水的反应。

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

由于上述三个实验中所用溶液的体积是相同的，溶液中 H^+ 和 OH^- 的浓度也是相同的，反应又都在室温下进行，因此这三个反应的反应热也是相同的。

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

二、化学反应的内能变化与焓变

1. 化学反应的内能变化

化学反应的能量变化是由反应前后物质所具有的内能不同而引起的。**内能**（internal energy）是体系内物质所含各种微观粒子的能量总和。内能的大小除了与物质的种类、数量及聚集状态（即气态、液态或固态等）有关外，还与体系的温度、压强有关，因为上述因素都可以影响物质内部微观粒子的能量。内能的符号为 U。化学反应中内能的变化可以写作：

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

微观粒子的能量包括分子的平动、转动、振动，电子运动，原子核运动等各种形式运动的动能，以及微观粒子之间相互作用的势能。

式中：U（反应产物）和 U（反应物）分别表示反应体系中反应产物的内能和反应物的内能。

如果 U（反应产物）$>U$（反应物），则反应吸收能量；反之，若 U（反应产物）$<U$（反应物），则反应释放能量。

化学反应体系与环境进行能量交换可以以热和功两种形式呈现。根据能量守恒定律，化学反应中内能的变化等于反应热和功的加和，即：

$$\Delta U = Q + W$$

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

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

$$\Delta U = Q$$

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

知识支持

体系与环境之间的能量交换

体系与环境之间能量的交换有两种形式：热和功。由于体系与环境的温度不同而在体系与环境之间交换的能量称为热，用符号 Q 表示；并且约定，体系吸热时 Q 取正值，体系放热时 Q 取负值。除热能外，体系与环境之间交换的其他形式的能（如电能、光能、机械能等）都称为功，用符号 W 表示；并且约定，环境对体系做功时 W 取正值，体系对环境做功时 W 取负值。

在一定的环境压强下，当体系的体积发生变化时，环境对体系（或体系对环境）做的功称为体积功。

2. 化学反应的焓变

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

焓与内能一样，其大小也取决于物质的种类、数量、聚集状态并受体系的温度、压强等因素的影响。研究表明，在等压反应中，如果反应中物质的能量变化没有与电能、光能等其他形式的能量发生转化，则该反应的反应热等于反应前后体系的焓的变化，其数学表达式为：

$H = U + pV$

式中：U 为内能，p 为压强，V 为体积。

$$Q_p = \Delta H$$

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

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

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

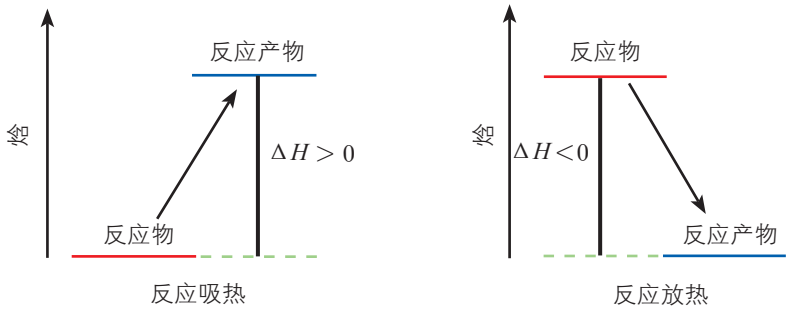


图1−1−3 化学反应的焓变示意图

3. 热化学方程式

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

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

热化学方程式括号中的英文字母 g、l 和 s 分别表示物质的状态为气态、液态或固态；另外，用 aq 表示物质为水溶液中的溶质。书写热化学方程式时应注明反应温度，因为同一反应在不同温度下进行时其焓变是不同的。

资料在线

热化学方程式 ΔH 的单位中 mol^{-1} 的含义

反应焓变单位中的 mol^{-1} 是指每摩尔反应，即反应完成时参加反应的各物质的物质的量的数值与热化学方程式中各物质化学式前的系数相同，而不是指每摩尔某物质。例如：

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

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

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

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

交流 · 研讨

1. 已知在 298 K 时，由氢气和氮气反应生成 1 mol $NH_3(g)$ 放热 46.1 kJ，请将下列化学方程式改写成热化学方程式。

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

2. 已知在 298 K 时，由 1 mol $H_2(g)$ 和 0.5 mol $O_2(g)$ 反应生成 1 mol $H_2O(l)$ 放出 285.8 kJ 热量，生成 1 mol $H_2O(g)$ 放出 241.8 kJ 热量。请分析这两种情况下反应热为何不同，并分别写出这两种情况下反应的热化学方程式。

3. 讨论一下，怎样才能正确地书写热化学方程式？

书写热化学方程式时，应注意以下几点：

（1）在反应物和反应产物的化学式后面用括号注明各物质的聚集状态，因为反应的焓变与各反应物和反应产物的聚集状态有关。

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

（3）根据焓的性质，若化学方程式中各物质化学式前的系数加倍，则 ΔH 数值的绝对值也加倍；若反应逆向进行，则 ΔH 改变符号，但数值的绝对值不变。

（4）指明反应的温度和压强。若不特别说明，反应温度为 298 K，压强为 101 kPa。

三、反应焓变的计算

目前人们已知的化学反应不计其数，而每一个反应在不同温度下的反应焓变又不尽相同，如果反应焓变都要通过实验测定，工作量之大可想而知。另外，由于受反应条件的限制，有些反应的焓变很难直接测定。例如，碳单质与氧气反应能生成一氧化碳气体，但该反应发生时总是伴随产生二氧化碳气体。那么，如何得知碳单质与氧气生成一氧化碳这一反应的焓变呢？能否利用一些已知反应的焓变来计算其他反应的焓变呢？

1840 年，盖斯在大量实验的基础上，总结出如下规律：一个化学反应无论是一步完成还是分几步完成，反应热都是一样的。此定律称为**盖斯定律**（Hess law）。盖斯定律为从理论上计算化学反应热提供了思路，因此人们称盖斯为“热化学之父”。

通常，实验室中进行的化学反应大多是在等压且没有除体积功之外的其他功产生的条件下进行的，此时的反应热就是该反应的焓变。在指定状态下，各种物质的焓都是确定的，因此，从反应物变成产物，无论经过哪些步骤，它们焓的差值都是不变的。这就好比人们登山时，往往有多条路径可以选择，但不论选择哪条路径从山脚爬到山顶，总的上升高度是一样的（图 1–1–4）。也就是说，在给定条件下，一个化学反应的焓变只取决于反应体系的始态和终态，与反应途径无关。

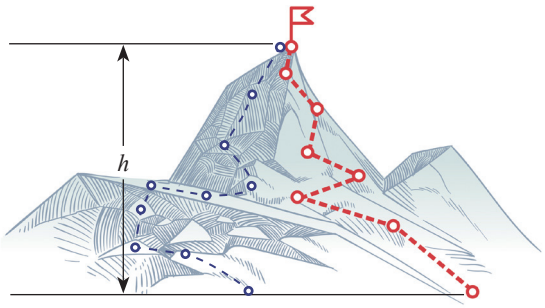


图1–1–4　登山时上升的高度与登山路径无关

【例】已知在 298 K 时下列反应焓变的实验数据：

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

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

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

解：设此反应分两步进行：

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

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

将上述两步反应相加，得总反应为：

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

根据盖斯定律，总反应的 ΔH_3 为两步反应的 ΔH 之和，即：

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

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

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

自然界中，能为人类提供能量的物质或物质运动统称能源，包括太阳能、风能、水能、生物质能、地热能、海洋能、核能、化石燃料等。能源是国民经济的重要物质基础，能源的开发和有效利用程度以及人均消费量，是一个国家生产技术水平和生活水平的重要标志。

我国的能源总量较丰富，约占世界能源总量的十分之一，但人均能源可采储量远低于世界平均水平。此外，我国的能源结构不平衡、资源分布不均衡。目前，我国能源消费快速增长，消费结构以煤为主，以石油、天然气为辅，以水能、核能、风能、太阳能为补充。为了实现能源的可持续发展，一方面必须“开源”，即开发核能、风能、太阳能等新能源；另一方面需要“节流”，加大节能减排的力度，提高能源利用效率。

交流 · 研讨

燃料的合理选择和综合利用是提高能源利用效率的重要途径之一。

1. 人们通常会从哪些角度、依据什么标准来合理选择燃料?

2. 人们通常用摩尔燃烧焓来衡量一种燃料燃烧释放热量的多少。某物质的摩尔燃烧焓指在一定反应温度和压强条件下，1 mol 纯物质完全氧化为同温下的指定产物时的焓变，并指定物质中所含有的氮元素氧化为 $N_2(g)$、氢元素氧化为 $H_2O(l)$、碳元素氧化为 $CO_2(g)$。请你结合表 1−1−1 中的摩尔燃烧焓数据，评价煤、天然气、氢气、一氧化碳作为燃料的优缺点。

表 1−1−1　几种物质的摩尔燃烧焓（298 K，101 kPa）

物质	化学式	$\Delta H/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
石墨	C(s)	−393.5
氢气	$H_2(g)$	−285.8
一氧化碳	CO(g)	−283.0
甲烷	$CH_4(g)$	−890.3

（讨论时，煤的燃烧焓可用石墨的燃烧焓数据粗略估算。）

3. 目前，煤在我国仍然是第一能源。但是，将煤直接用作燃料时，不仅利用效率低，而且会产生大量固体垃圾和多种有害气体。为解决这一问题，工业上通过煤的干馏、气化和液化等方法来实现煤的综合利用。其中，煤的气化是将煤转化为可燃性气体的过程，主要反应为：

$$C(s) + H_2O(g) \xlongequal{\text{高温}} CO(g) + H_2(g)$$

（1）你认为煤的气化对于提高能源利用效率有哪些价值?

（2）已知 298 K、101 kPa 时，1 mol $H_2O(l)$ 变为 $H_2O(g)$ 需要吸收 44.0 kJ 的热量，则上述煤的气化反应的焓变是多少?

练习与活动

学习 · 理解

1. 下列关于反应 ΔU 的说法中，正确的是（　　）。

A. $\Delta U > 0$ 时，反应释放能量　　B. $\Delta U < 0$ 时，反应释放能量

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

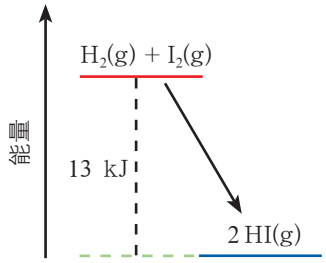
2. 一定温度下 $H_2(g)$ 与 $I_2(g)$ 反应生成 HI(g)，反应的能量变化如图所示。以下对该反应体系的描述中，正确的是（　　）。

A. 反应物的总能量比反应产物的总能量高 13 kJ

B. 反应物的总能量比反应产物的总能量低 13 kJ

C. 破坏反应物中化学键所需的能量低于形成反应产物中化学键释放的能量

D. 反应物化学键中储存的总能量比反应产物化学键中储存的总能量高



第2题图

3. 请解释以下热化学方程式的含义：

$4NH_3(g) + 5O_2(g) = 4NO(g) + 6H_2O(g)$　　$\Delta H(298\ K) = -905\ kJ \cdot mol^{-1}$

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

应用 · 实践

4. 回答下列问题。

（1）在相同温度下，反应①比反应② 释放的热量多，为什么？

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

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

（2）在相同条件下，反应③和反应④释放的热量相差不大，从化学键的角度分析，原因是什么？

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

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

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

式为 $CH_3CH=CH_2$，C_3H_8 的结构简式为 $CH_3CH_2CH_3$。）

5. 写出 298 K 时下列反应的热化学方程式。

（1）3 mol $NO_2(g)$ 与 1 mol $H_2O(l)$ 反应生成 $HNO_3(aq)$ 和 NO(g)，放热 138.2 kJ。

（2）用 CO(g) 还原 1 mol $Fe_2O_3(s)$，生成 $CO_2(g)$ 和 Fe(s)，放热 24.8 kJ。

（3）1 mol C(s) 与 1 mol $H_2O(g)$ 反应生成 CO(g) 和 $H_2(g)$，吸热 131.5 kJ。

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

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

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

$$2H_2(g)+2NO(g)=N_2(g)+2H_2O(l) \qquad \Delta H_3 \qquad ③$$

（1）在该温度下反应①属于_____反应（填“吸热”或“放热”）。

（2）在该温度下反应①消耗 28 g $N_2(g)$ 时，$\Delta H_1'$ =_____。

（3）在该温度下反应②生成 1 mol $H_2O(l)$ 时，$\Delta H_2'$ =_____。

（4）在该温度下反应③的 ΔH_3 =_____。

7. 在 298 K、100 kPa 时，已知：

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

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

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

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

第 2 节　化学能转化为电能——电池

联想 · 质疑

汽车等机动车往往需要配备电池，人造卫星、宇宙飞船等必须携带电池，人们在日常生活中也经常要使用电池……这些足以说明电池的重要作用。

现在，为满足人们生产和生活水平不断提高的需要，性能优异的新型电池相继出现，如锌银电池、锂电池、燃料电池等。那么，电池究竟是一种什么样的装置？它们在工作时，装置中发生了什么变化？



图1–2–1　几种电池

一、原电池的工作原理

活动 · 探究

探秘铜锌原电池

预测

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

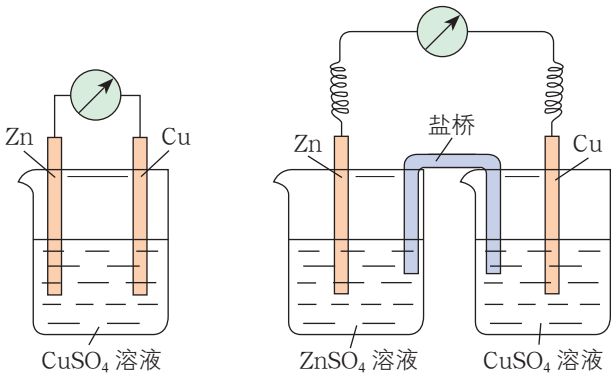


图1–2–2　铜锌原电池

盐桥：盐桥中通常装有琼脂凝胶，内含氯化钾或硝酸铵。

盐桥中的离子能够定向移动。通过盐桥可将两个相互隔离的电解质溶液连接起来，传导电流。

实验用品

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

烧杯，导线，盐桥，检流计。

实验方案实施

按图 1–2–2 组装装置进行实验，观察并记录实验现象。

实验装置编号	实验现象

讨论

1. 分析图 1–2–2 所示（a）（b）两个原电池各部分的作用，确定其电极反应物、电极材料和离子导体。

2. 分析图 1–2–2 所示（a）（b）两个原电池的工作原理，写出电极反应。

3. 比较图 1–2–2 所示（a）（b）两个原电池，说明各自的优缺点。

分别采用图 1–2–2（a）、1–2–2（b）所示装置进行实验时，检流计的指针均发生了偏转，说明均有电流产生，即发生了化学能转化为电能的过程，（a）（b）都形成了原电池。进一步分析可知，图 1–2–2（a）、1–2–2（b）所示原电池中，负极反应物和负极材料均为锌片，正极反应物均为 $CuSO_4$ 溶液，正极材料均为铜片；图 1–2–2（a）所示原电池的离子导体为 $CuSO_4$ 溶液，而图 1–2–2（b）所示原电池则由 $CuSO_4$ 溶液、$ZnSO_4$ 溶液和盐桥共同做离子导体，构成离子移动的“通道”。

根据电流的方向可知，图 1–2–2（b）所示原电池的电极上发生的反应与图 1–2–2（a）所示原电池的相同：锌原子失去电子被氧化成 Zn^{2+} 进入溶液，锌片上的电子通过导线流向铜片；$CuSO_4$ 溶液中的 Cu^{2+} 在铜片上获得电子，被还原成铜沉积在铜片上。在图 1–2–2（b）所示的原电池中，盐桥中的阴离子（如 Cl^-）进入 $ZnSO_4$ 溶液，阳离子（如 K^+）进入 $CuSO_4$ 溶液。

负极反应（氧化反应）：

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

正极反应（还原反应）：

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

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

上述过程的总反应为：

$$Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$$

在图 1–2–2（b）所示原电池中，两个电极反应是在彼此隔离的条件下进行的，锌与 Cu^{2+} 不直接接触，这样可以使我们更清楚地认识电池中发生的化学反应。

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

对于一个电池，电子流出的电极是负极，电子流入的电极是正极。例如，在铜锌原电池的外电路中，电子由锌极流向铜极，锌极是负极，铜极是正极。在电池中，正极上得电子的数目和负极上失电子的数目相等。电池的两个电极反应组成电池的总反应，这个总反应叫作电池反应。

追根寻源

铜锌原电池的电流是怎样产生的

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

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

溶液中的 Zn^{2+} 也可以沉积到锌片的表面：

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

发生前一过程的趋势大于后一过程，并且锌片上的电子不能自由进入溶液，这就使锌片带有负电荷。锌片表面上的电子与溶液中的 Zn^{2+} 因异性电荷的吸引作用分别在金属－水界面的两侧聚积，最终在锌片和 $ZnSO_4$ 溶液的界面处达到溶解与沉积的平衡状态：

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

此时，由于锌片与溶液的界面两侧电荷不均等，便产生了电势差。

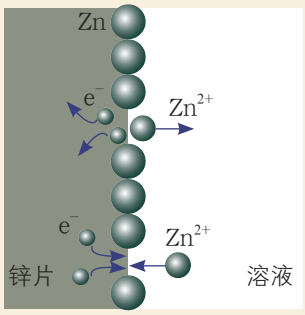


图1–2–3　Zn^{2+}在锌片表面的溶解和沉积过程同时进行

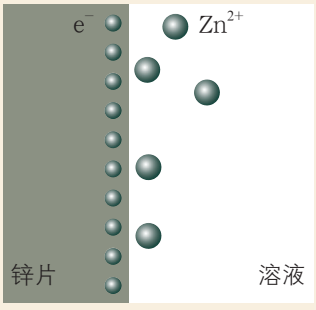


图1–2–4　锌片与溶液之间电荷分布示意图

类似地，铜片和 $CuSO_4$ 溶液的界面处也存在 Cu^{2+} 与 Cu 的溶解与沉积平衡状态。

铜原子和锌原子失电子的能力不同，因此铜电极和锌电极的溶解－沉积平衡状态不一样，两个金属单质电极材料与其溶液之间的电势差不相等。锌原子比铜原子容易失电子，在锌电极的锌片表面上积累的电子比在铜电极的铜片表面上积累的电子多，因此将两极接通构成回路时电子由锌片流向铜片。电子的移动破坏了两极的溶解－沉积平衡，锌极的平衡由于电子移走而向 Zn^{2+} 溶解的方向移动，铜极的平衡由于电子移入而向 Cu 沉积的方向移动，结果使电子能够持续流动形成电流。

二、化学电源

化学电源是将化学能转化为电能的实用装置。一次电池、可充电电池和燃料电池等都属于化学电源。一次电池只能放电而不能充电，使用后即弃去，因此可能造成环境污染。可充电电池也称为二次电池，可以反复充电和放电，是电池发展的一个重要方向。一次电池中的锌锰干电池和氢氧燃料电池，二次电池中的铅蓄电池的用途都十分广泛。

1. 锌锰干电池

常见的锌锰干电池分为酸性和碱性两种。

酸性锌锰干电池是最早进入市场的实用电池，因其电解质溶液（氯化铵和氯化锌混合液）用淀粉糊固定化，所以称为干电池。这种电池的结构如图 1–2–5 所示，负极的电极反应为：

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

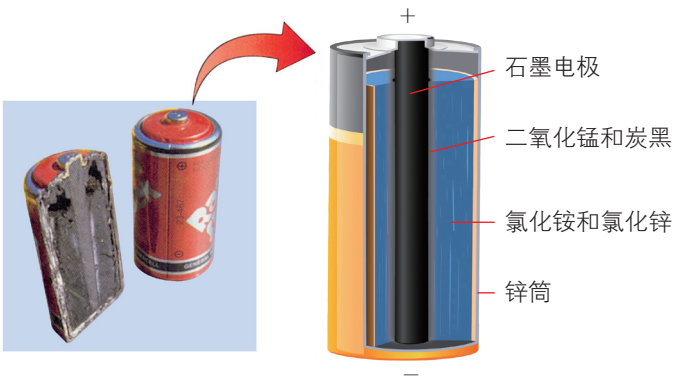


图1–2–5　酸性锌锰干电池及其结构示意图

关于在正极材料（石墨）上发生的电极反应至今仍然存在争议，一种观点认为其电极反应为：

$$2MnO_2 + 2NH_4^+ + 2e^- = Mn_2O_3 + 2NH_3 + H_2O$$

酸性锌锰干电池制作简单、价格低廉，曾经在干电池市场上占有很大份额。但是，它的缺点也很明显，如新电池较易发生自放电而导致存放时间较短、放电后电压下降较快等。

碱性锌锰干电池克服了酸性锌锰干电池的以上两个缺点，单位质量输出的电能多且储存时间长，适用于大电流和连续放电，因此在我国正逐渐取代酸性锌锰干电池。碱性锌锰干电池以氢氧化钾代替氯化铵做电解质，电池结构如图 1–2–6 所示，其电极反应可表示为：

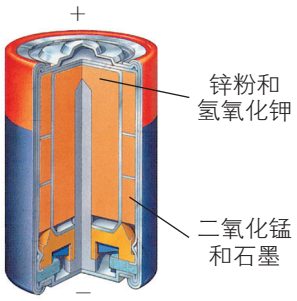


图1–2–6　碱性锌锰干电池结构示意图

负极　$Zn + 2OH^- - 2e^- = ZnO + H_2O$

正极　$2MnO_2 + 2H_2O + 2e^- = 2MnOOH + 2OH^-$（MnOOH：碱式氧化锰）

电池反应为：

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

2. 铅蓄电池

铅蓄电池是一种二次电池，电动自行车、汽车、发电站等都要用到它。铅蓄电池的性能优良、造价低、可多次充放电，其主要缺点是单位质量电池释放的电能少。

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

负极　$Pb + SO_4^{2-} - 2e^- = PbSO_4$

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

充、放电时的电池反应为：

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

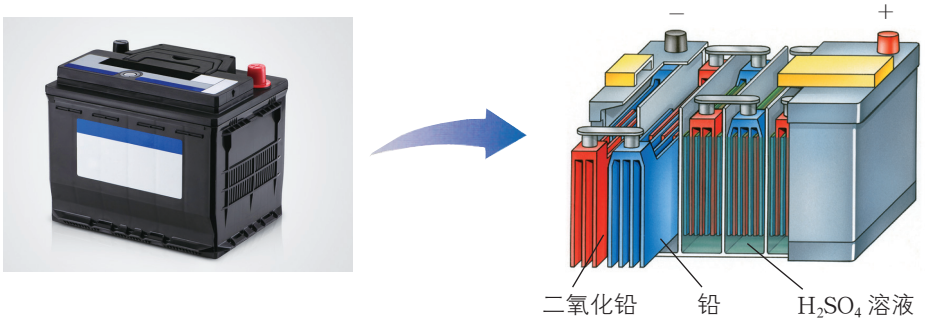


图1–2–7 铅蓄电池及其结构示意图

目前市场上还有镍镉电池、镍氢电池、银锌电池等充电电池，它们各有特点因而具有不同的用途。

3. 燃料电池

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

活动 · 探究

学生必做实验

制作一个简单的燃料电池

实验目的

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

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

实验用品

KOH 溶液，稀硫酸，K_2SO_4 溶液，石墨棒；

长颈漏斗，U 形管，橡胶塞，导线，电流表，电源。

实验方案设计及实施

写出设计思路，绘制实验装置图，实施实验并记录实验现象。

在进行实验设计时，请思考：

1. 设计电池的基本思路是什么？

2. 氢氧燃料电池中，正、负极反应物分别是什么？如何获得这些反应物？

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

可以利用初中学习过的电解水装置获得氢气和氧气。

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

讨论

1. 尝试分析你设计的氢氧燃料电池的工作原理，写出电极反应。

2. 若选择不同的电解质溶液（离子导体），对于电极反应有哪些影响？

3. 你认为还可以从哪些方面来改进所设计的电池？

除了氢气外，甲烷、甲醇和乙醇等也可以用作燃料电池的负极反应物。氢氧燃料电池是目前最成熟的燃料电池，它可以使用不同的电解质如 KOH 溶液、H_3PO_4 溶液、熔融碳酸盐、固体电解质或质子交换膜等作为离子导体。例如，当以 KOH 溶液作为离子导体时，氢氧燃料电池的电极反应为：

负极　$2H_2 + 4OH^- - 4e^- = 4H_2O$

正极　$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

电池反应为：

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$

氢氧燃料电池的反应产物只有水，不产生污染，因而备受青睐。氢氧燃料电池应用在载人航天器上，产生的水还可以供航天员饮用。近年来氢燃料电池汽车发展迅速，2022 年北京冬奥会大规模示范运营我国自主研发的氢燃料电池汽车，助推绿色发展。

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

知识支持

氢氧燃料电池中的电极反应

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

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

如果反应是在酸性条件或中性条件下进行的，则电极反应为：

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

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

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

如果为中性或碱性条件，则电极反应为：

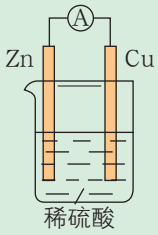
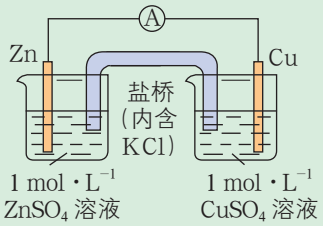
$$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$$

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

练习与活动

学习 · 理解

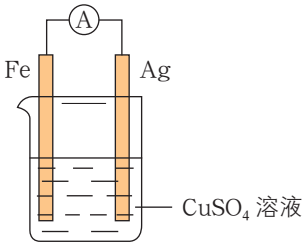
1. 写出下列原电池装置中各部分的作用并分析其电极反应和离子移动方向。

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

应用 · 实践

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

_____。



第2题图

3. 纽扣电池的两极材料分别是锌和氧化银，离子导体是 KOH 溶液。放电时两个电极的电极反应分别为：

$$Zn + 2OH^- - 2e^- = ZnO + H_2O$$

$$Ag_2O + H_2O + 2e^- = 2Ag + 2OH^-$$

下列说法中，正确的是（　　）。

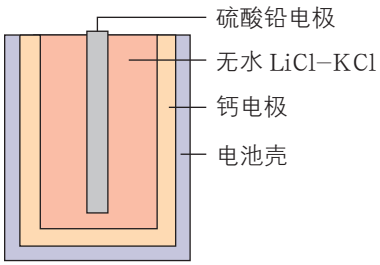
A. 锌是负极反应物，氧化银是正极反应物

B. 锌发生还原反应，氧化银发生氧化反应

C. 溶液中 OH^- 向正极移动，K^+、H^+ 向负极移动

D. 在电池放电过程中，电解质溶液的酸碱性基本保持不变

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



第4题图

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

关于该电池的下列说法中，正确的是（　　）。

A. 负极的电极反应：$Ca + 2Cl^- - 2e^- = CaCl_2$

B. 放电过程中，Li^+ 向钙电极移动

C. 正极反应物为 LiCl

D. 常温时，在正、负极之间连上检流计，指针不偏转

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

供选择的实验用品：KCl 溶液，$FeCl_3$ 溶液，$FeCl_2$ 溶液，KI 溶液，铜片，锌片，铁片，石墨棒，烧杯，滤纸，导线，电流表。

装置示意图

6. 请通过上网搜索、查阅文献等方式，了解目前市场上有哪些新型电池，指出它们的设计新意、优点以及存在的问题。

第 3 节　电能转化为化学能——电解

联想 · 质疑

金属钠与氯气在常温下就可以发生氧化还原反应生成氯化钠，同时放出大量的热：

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



图1–3–1　金属钠在氯气中燃烧

反之，若以氯化钠为原料制备金属钠，则需要从外界获得能量（如电能）。在生产实践中，人们是如何利用电能，以氯化钠为原料制得金属钠的呢？

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

电解是将电能转化为化学能的过程。

一、电解的原理

交流 · 研讨

图 1–3–2 为工业上利用电解熔融氯化钠的方法生产金属钠所用装置的示意图。容器中盛有熔融氯化钠，两侧分别插入石墨片和铁片作为电极材料，两个电极分别与电源的正极和负极相连。

讨论

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

2. 移动到两个电极表面的 Na^+ 和 Cl^- 将分别发生什么变化？

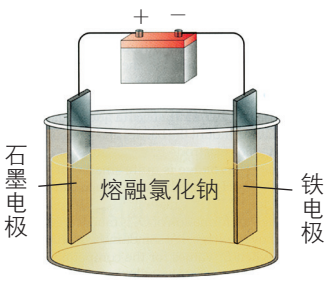


图1–3–2　电解熔融氯化钠的装置示意图

在电场作用下，熔融氯化钠中的 Na^+ 和 Cl^- 分别移向与电源负极相连的铁电极和与电源正极相连的石墨电极。与电源负极相连的铁电极带有负电荷，Na^+ 在这个电极上得到电子，被还原成钠原子：

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

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

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

这样，就可得到电解氯化钠制备金属钠的总反应为：

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

将直流电通过熔融电解质或电解质溶液，在两个电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫作**电解**（electrolysis）。电解时，电源向反应体系提供电能，电能转化为化学能而“储存”在反应产物中。这种将电能转化为化学能的装置叫作电解池。图 1–3–2 表示的是电解熔融氯化钠的电解池。电解池由直流电源、固体电极材料以及电解质溶液或熔融电解质组成。

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

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

交流 · 研讨

对比原电池和电解池，请分析：

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

原电池是通过氧化还原反应将化学能直接转化为电能的装置；电解池是在直流电作用下迫使反应物发生氧化还原反应，从而将电能转化为化学能的装置。在原电池和电解池的工作过程中，氧化反应和还原反应分别在两极进行。其中，阴极发生还原反应，阳极发生氧化反应。因此，从铜锌原电池的内电路看，锌极是阳极，铜极是阴极。在装置构成上，原电池和电解池都需要有电极反应物、电极材料、离子导体和电子导体，只是电解池还需要外接直流电源。

二、电解原理的应用

1. 电解食盐水制备烧碱、氢气和氯气

活动 · 探究

电解饱和食盐水

按图 1–3–3 所示组装电解装置，电极材料为石墨，离子导体为饱和食盐水。

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

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

3. 判断阴极和阳极，写出电极反应和该电解反应的化学方程式。

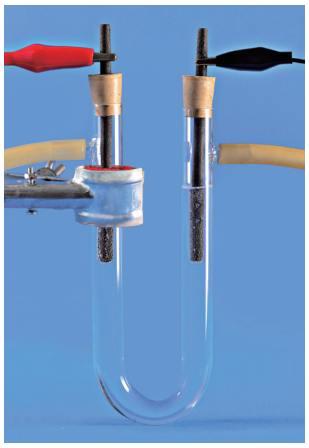


图1–3–3　实验室电解饱和食盐水装置图

	现象	电极反应
阴极		
阳极		

电解反应的化学方程式：

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

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

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

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

知识支持

水的电离

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

离子放电顺序

离子在电极表面得到或失去电子的过程通常叫作“放电”。当电解质溶液中存在多种阳离子或阴离子时，离子在电极上放电的顺序是存在某种规律的。根据大量的实验事实，人们总结出一些离子的放电顺序。

阴极上，金属阳离子得电子能力越强越先放电。通常，常见阳离子的放电顺序为：

$$Zn^{2+} \quad Fe^{2+} \quad Sn^{2+} \quad Pb^{2+} \quad H^+ \quad Cu^{2+} \quad Ag^+ \longrightarrow$$

得电子由难到易

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

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

失电子由难到易

在食盐水的电解过程中，由于阴极区 H^+ 浓度变小，水的电离平衡向生成 H^+ 和 OH^- 的方向移动，而且随着 H^+ 不断变为氢原子并最终形成氢气逸出，阴极区溶液中的 OH^- 越来越多。在碱性较强的溶液中，阴极上的电极反应也可能为 $2H_2O + 2e^- = H_2 \uparrow + 2OH^-$。

如果设法用隔膜阻止 OH^- 移向阳极，则 Na^+ 和 OH^- 可以在阴极附近的溶液中富集，这样就可以从阴极溶液中得到 NaOH。这就是电解食盐水制备烧碱的原理。

电解食盐水的总反应为：

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

电解食盐水可以得到三种重要的化工产品——氯气、氢气和烧碱。

化学与技术

工业电解食盐水制备烧碱

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

离子交换膜（简称离子膜）是一类高分子膜，它能选择性地使物质通过。阳离子能通过阳离子交换膜，而阴离子则不能通过。在电解食盐水的过程中，Na^+ 不断从阳极区进入阴极区，而阴极区不断产生的 OH^- 只能留在阴极附近的溶液中，因此由阴极附近的溶液可以得到浓度较高的 NaOH 溶液。

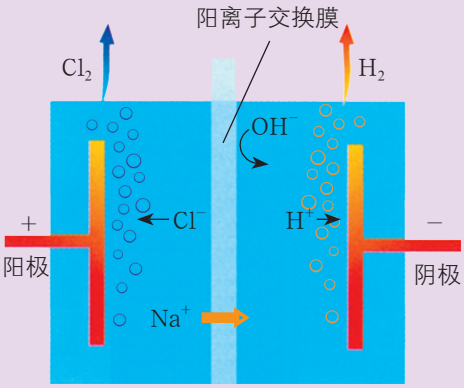


图1–3–4　离子膜法电解食盐水的原理示意图

2. 铜的电解精炼

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

在如图 1–3–5 所示的精炼铜的电解池中，粗铜作为阳极材料，精铜作为阴极材料，离子导体为硫酸酸化的 $CuSO_4$ 溶液。电解过程中，阳极发生的主要反应是粗铜作为电极反应物氧化为 Cu^{2+} 而进入溶液。

$$Cu（粗铜）- 2e^- = Cu^{2+}$$

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

在电解过程中，Cu^{2+} 比 H^+、Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子优先在阴极上得到电子被还原，从而在阴极材料上析出，Zn^{2+}、Fe^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子则留在了溶液中。

$$Cu^{2+} + 2e^- = Cu（精铜）$$

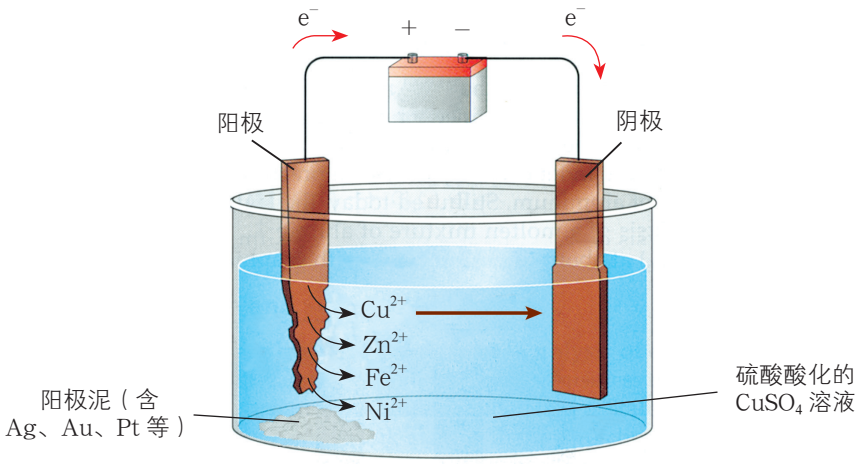


图1–3–5　铜的电解精炼示意图

在铜的电解精炼过程中，作为阳极的粗铜不断溶解，铜在阴极上不断析出，结果使粗铜变成精铜（工业上常称为电解铜）。精铜纯度可达到 99.95% ~ 99.98%，完全能满足作为导线的要求。电解过程形成的阳极泥中银、金、铂等贵金属的含量较高，具有提取回收价值。

3. 电镀

应用电解原理，在金属表面镀上一薄层金属或合金的方法叫作电镀。电镀的主要目的是提高金属的抗腐蚀能力、耐磨性能或改善金属制品的外观。例如，通常在铁制品表面镀上锌、锡、铬、镍等金属，以达到保护铁制品的目的。又如，利用金的优良性能，在火箭插销的金属片上镀金，以确保插销处于良好的接触状态从而具有优良的导电性能。

活动 · 探究

学生必做实验

铁钉镀铜

实验目的

设计一个电镀装置并实施实验，给铁钉镀铜。

实验用品

铁钉，铜片，石墨棒，$CuSO_4$ 溶液；

烧杯，导线，电源。

实验方案设计及实施

请按以下表格中的要求设计实验方案、进行实验，观察并记录实验现象。

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

讨论

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

方法导引

设计电镀装置的基本思路

电镀装置包括阴、阳极材料，阴、阳极反应物，离子导体和电子导体。与电解相比，电镀具有独特的目的。如何利用电解装置实现电镀呢？在设计电镀装置时，通常需要重点考虑以下两个方面的问题：

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

电镀是电解原理的一种重要应用，所用的装置与电解装置相同。在本实验中，铜盐溶液作为电镀液，待镀的铁钉作为阴极，铜片作为阳极。在电镀过程中，电镀液中的 SO_4^{2-}、H^+ 和 OH^- 等不参加电极反应，两极上发生的电极反应分别为：

阳极　$Cu - 2e^- = Cu^{2+}$

阴极　$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$（在镀件上析出）

由此例可见，在电镀装置中，镀件用作阴极材料；镀层金属用作阳极材料，利用其氧化溶解来提供镀层金属，也可以用惰性电极材料做阳极材料，由电镀液提供镀层金属；电镀液通常采用含有镀层金属离子的盐溶液。镀层能否很好地附着在镀件上，与镀层表面的洁净和平整程度有很大的关系。电镀时，为了得到均匀、光洁、致密的镀层，往往需要在电镀液中加入有关助剂。

电解工业上还常利用电解法获得钠、镁、氟等元素的单质。除了实现物质转化外，人们还可以利用电解将电能转化为化学能，从而实现能量的储存。二次电池的充电过程实际上就是通过电解来实现的。以铅蓄电池为例，两极板上的硫酸铅在电流作用下重新转化为铅和二氧化铅，将化学能存储其中。充电宝、电动汽车等的电池都是利用电解来实现小规模储能的，利用电解原理的大规模储能技术则在电力工业中具有非常重要的应用。

化学与技术

电化学储能技术

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

目前，液流电池是电化学储能领域的一个研究热点，其优点是储能容量大、使用寿命长。以全钒液流电池为例，酸性溶液中钒通常以 V^{2+}、V^{3+}、VO^{2+}、VO_2^+ 等形式存在。一种简单钒液流电池的结构及工作原理示意图如图 1–3–6 所示，其电解液存储在储液罐中，使用时将电解液分别泵入阴极室和阳极室中。充电时，VO^{2+} 在阳极被氧化为 VO_2^+，V^{3+} 在阴极被还原为 V^{2+}；具有较高能量的产物被泵回储液罐，将能量储存起来。放电时，发生相反的过程，储液罐中的离子被泵回，在正极室和负极室分别得到或失去电子，释放电能。由于储液罐和反应场所是分离的，液流电池能够突破传统电池的体积限制，这样就可以将储液罐做得很大，以增大储能容量。

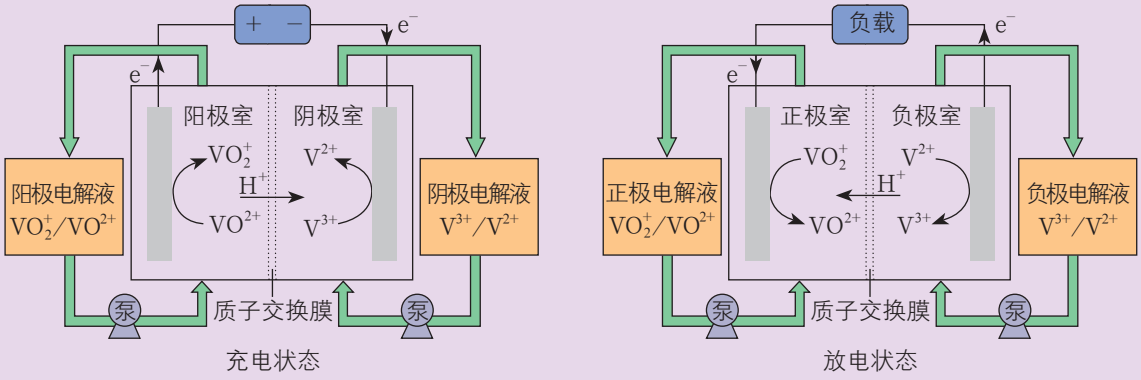


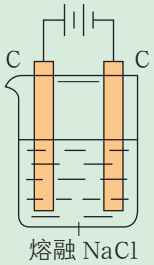
图1−3−6　钒液流电池的结构及工作原理示意图

以液流电池为代表的电化学储能技术可为可再生能源发电提供有力的支持，缓冲昼夜、季节的用电变化对电网的影响。2022 年 10 月，首个国家级大型化学储能项目——辽宁大连液流电池储能调峰电站一期工程正式并网发电。

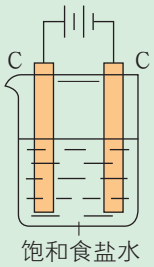
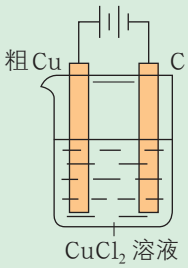
练习与活动

学习 · 理解

1. 写出下列电解池中各部分的作用并分析其工作原理；再写出电极反应与总反应的化学方程式。

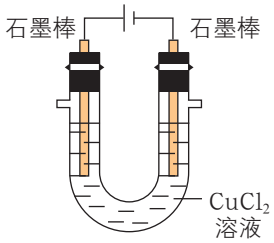
电解池装置	各部分作用	工作原理	电极反应与总反应
	C： 熔融 NaCl：		阴极： 阳极： 总反应：

续表

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

应用 · 实践

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



第2题图

A. 阴极的电极反应：$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$

B. 阳极有黄绿色气体产生

C. 电解过程中，Cl^- 向阴极移动

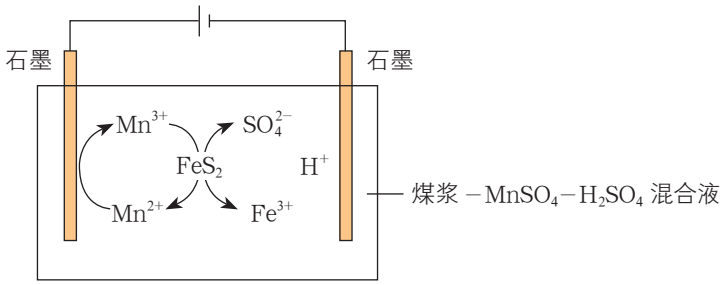
D. 总反应：$CuCl_2 = Cu^{2+} + 2Cl^-$

3. 在大烧杯中加入电镀液（含硝酸银的溶液）。用银片作为阳极，用待镀的铁制品（即镀件）作为阴极。接通直流电源几分钟后，就可看到镀件的表面镀上了一层银。请分析电镀过程中 Ag^+ 的移动与放电情况以及电镀液浓度是否发生变化，并写出电极反应。

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

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

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



第5题图

（1）阳极的电极反应为 _____。

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

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

第 4 节　金属的腐蚀与防护

联想 · 质疑

金属腐蚀现象在生产和生活中普遍存在。据统计，每年因金属腐蚀造成的经济损失远远超过因自然灾害和各类事故造成的经济损失的总和。那么，造成金属腐蚀的原因是什么？有哪些防止金属腐蚀的措施？任何事物都有两面性，你能说出金属腐蚀原理的一些应用吗？



图1–4–1　常见的金属腐蚀现象

金属表面因与周围的物质发生氧化还原反应而遭到破坏的现象，称为**金属腐蚀**（corrosion of metal）。金属腐蚀可分为化学腐蚀和电化学腐蚀。铜在高温下被空气中的氧气氧化而变黑，这种腐蚀属于化学腐蚀。铁在潮湿的空气中生成红褐色的铁锈，这种腐蚀属于电化学腐蚀。

一、金属电化学腐蚀的原理

交流 · 研讨

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

图 1–4–2 为一块铆有铁铆钉的铜板暴露在潮湿空气中腐蚀情况的示意图。铜板表面凝结有一层水膜，空气中的二氧化碳、二氧化硫或沿海地区空气中的氯化钠等物质都可能溶解到水膜中形成电解质溶液。铜板和铁铆钉与电解质溶液互相接触形成原电池。铁铆钉和铜板直接相连，铁原子又比铜原子容易失去电子，因此铁发生氧化反应成为负极

反应物，电极反应为：

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

铁原子失去的电子传递到铜板上，氧气在铜板上发生还原反应成为正极反应物。

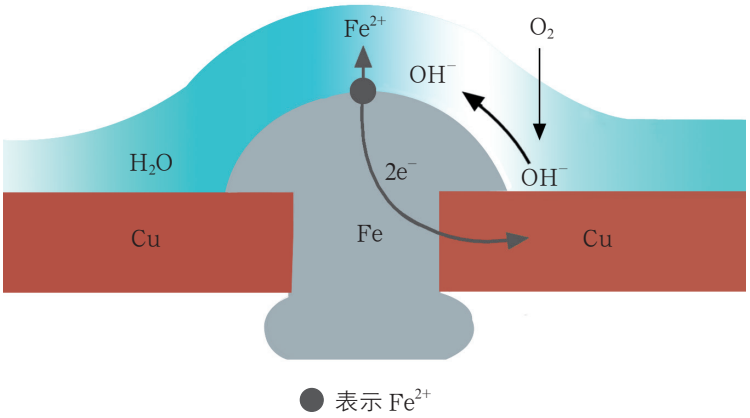


图1–4–2　铜板上铁铆钉处的腐蚀原理示意图

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

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

铁原子变成 Fe^{2+} 进入溶液，与溶液中的 OH^- 结合生成氢氧化亚铁。两极的电极反应构成原电池反应：

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

具有强还原性的氢氧化亚铁与潮湿空气中的水和氧气反应生成氢氧化铁。

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

所生成的氢氧化铁进一步转化为铁锈（主要成分为 $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$）。这种腐蚀过程中，环境消耗的物质主要是氧气，铁生成含氧化合物，因此这种腐蚀也称为“吸氧腐蚀”。

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

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

这时所发生的腐蚀称为“析氢腐蚀”。

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

上述例子是由于形成原电池而使金属发生了腐蚀，这种腐蚀就是金属的电化学腐蚀。与电池的工作原理一致，电化学腐蚀发生了电极反应，有微电流产生。

金属发生电化学腐蚀的根本原因是被腐蚀的金属（如上例中的铁）成为原电池的负极，其原子失去电子变成金属阳离子进入电解质溶液而使金属发生损耗。显然，越活泼的金属，越容易发生电化学腐蚀。在引起电化学腐蚀的原电池中，正极金属（如上例中的铜）只是作为电极材料，不参与反应。在吸氧腐蚀中，空气中的氧气是正极反应物，潮湿空气或电解质溶液充当离子导体。

日常使用的金属中往往含有杂质，如钢铁中常含有杂质碳等，这些杂质也可以充当原电池的正极材料而不参与反应。当这样的金属与潮湿空气或电解质溶液接触时，也会在其表面的杂质附近形成许多微小的原电池而被腐蚀。在现实生活中，电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象更为常见。

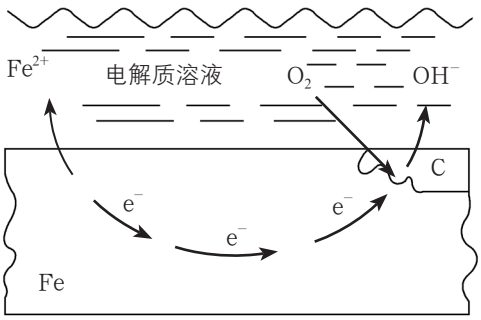


图1−4−3　钢铁吸氧腐蚀原理示意图

二、金属腐蚀的防护

金属的腐蚀通常发生在金属表面，因此给金属表面加上保护层将金属与外界环境隔离开，可以起到防止金属腐蚀的作用。保护层可以是耐腐蚀的油漆、搪瓷、陶瓷、沥青、塑料、橡胶等，也可以是通过电镀而覆盖在被保护金属表面的耐腐蚀性较强的金属或合金。

交流 · 研讨

1. 不同金属镀层对金属的保护作用一样吗？如果在铁制品表面镀上锌保护层或锡保护层，请根据铁、锌、锡三种金属的原子失电子能力分析：当镀层局部破损时，锌镀层或锡镀层还能对铁制品起保护作用吗？

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

电镀是一种常用的防止金属腐蚀的方法。当金属镀层完好时，防护原理与非金属保护层如油漆、搪瓷等相同，但是当金属镀层部分损坏时，镀层金属与被保护金属会形成原电池，情况就不同了。如果镀层金属的活泼性比被保护金属的活泼性强，镀层金属将作为负极反应物发生氧化反应，被保护金属将作为正极材料而受到保护；反之，被保护金属则将作为负极反应物发生氧化反应，使腐蚀更加严重。

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

例如，将活泼性较强的金属作为保护极，与被保护金属相连构成原电池，活泼性较强的金属将作为负极反应物发生氧化反应而损耗，被保护金属作为正极材料就可以避免被腐蚀。这种牺牲阳极金属（原电池的负极反应物），保护阴极金属（原电池的正极材料）的防护方法常叫作牺牲阳极保护法。人们在航海船只的船底四周镶嵌锌块，就是利用了牺牲阳极保护法来保护金属船体。

又如，将被保护金属与外加直流电源的负极相连，使其成为阴极，而将外加直流电源的正极接到一些废铁上，使废铁成为阳极，也可以防止阴极金属被腐蚀。这种防止金属腐蚀的方法叫作阴极电保护法，也叫作外加电流阴极保护法。化工厂中盛装酸性溶液的容器或管道，常用这种方法来防止腐蚀；我国港珠澳大桥则采用自主研发的新型涂层和阴极保护联合防护技术来防止腐蚀。

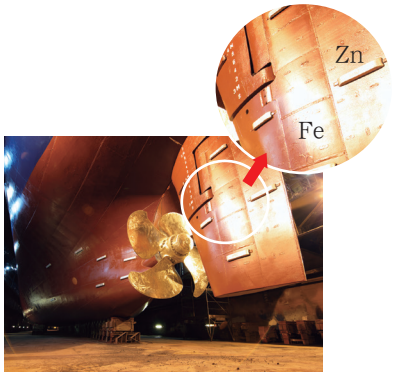
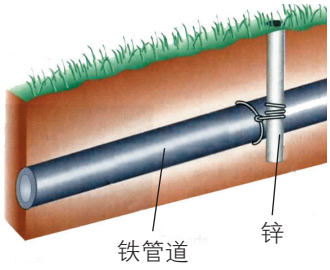


图1–4–4　用牺牲阳极保护法保护金属船体和铁管道



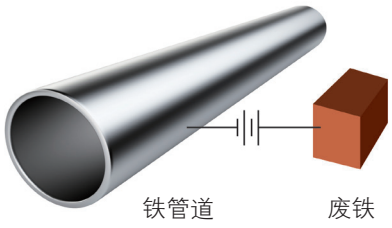


图1–4–5　阴极电保护法示意图

再如，受金属表面可因浓硝酸等强氧化剂作用生成一层致密的膜而钝化的启发，可以运用电化学方法使金属表面钝化，从而使内部金属得到保护。具体做法是将被保护金属与外加电源的正极相连使其成为阳极，并使电压维持在可使该金属发生钝化作用的范围内，就能防止其腐蚀。合成氨工厂常用这种方法来防止反应塔腐蚀。

防止金属腐蚀的方法多种多样，但迄今为止，没有哪一种方法是一劳永逸的，金属的防护仍然是一个重大课题。研制耐腐蚀的新型材料取代现有的钢铁等常用金属材料，将是解决此问题的重要途径之一。

三、电化学腐蚀原理的应用

金属电化学腐蚀的原理不仅可用于保护金属不被腐蚀，还有其他重要应用。例如，铁腐蚀能消耗空气中的氧气，利用这一原理可以快速测定空气中氧气的含量；铁腐蚀的反应消耗氧气和水，以铁粉为主要成分制成双吸剂放入食品包装袋，可以延长食物的保质期；铁腐蚀的过程放热，利用这一特点可以制成一次性保暖贴。

交流 · 研讨

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

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

图1–4–6　保暖贴使用说明

1. 保暖贴在发热过程中，其主要成分分别起什么作用？
2. 为什么保暖贴能较持久而又稳定地提供热量？
3. 保暖贴使用的是双层包装。外层由不透气的明胶层制成，内层由微孔透气膜制成。为什么要这样设计？
4. 为什么保暖贴使用后会变得较硬？

铁与氧气的反应是一个放热反应，这个反应在自然条件下进行得很慢，但当它以电池反应的形式发生时则会变得很快，并放出大量的热。在保暖贴的内袋中，当空气中的氧气通过微孔透气膜进入后，活性炭成为正极材料，食盐溶于水成为离子导体，氧气与铁粉通过无数个微小的电池发生反应且进行得很快，反应放出的热量很快就将发热袋加热。为了使温度能够保持一段时间，保暖贴使用了矿物材料蛭石做保温材料，其放热的时间和温度可以通过透气膜的透氧速率进行控制。使用后，保暖贴内袋中的物质变为深褐色固体，其主要成分为炭粉、氯化钠固体、三氧化二铁固体以及含镁和铝的盐，因而变得较硬。

利用微电解技术处理工业废水也是金属电化学腐蚀原理应用的一个实例。该技术利用铁屑中的铁和碳组分分别作为微小电池的负极材料和正极材料，铁屑中的铁和废水中的 H^+ 或氧气分别作为负极反应物和正极反应物，废水作为离子导体，发生的电极反应如下：

负极　$Fe - 2e^- = Fe^{2+}$

正极　$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$（酸性条件）

$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$（碱性或中性条件）

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

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

练习与活动

学习 · 理解

1. 下列说法中，错误的是（　　）。

A. 铜锡合金在湿润环境中比在干燥环境中更易生锈

B. 生铁（铁碳合金）制作的铁锅不易生锈

C. 钢柱在水下比在空气与水的交界处更易生锈

D. 生铁比纯铁更易生锈

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

A. 石墨棒上放出氯气

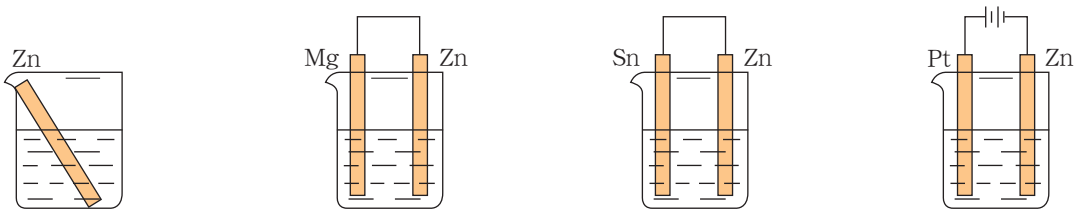
B. 石墨棒上放出氧气

C. 铁钉上放出氢气

D. 铁钉锈蚀

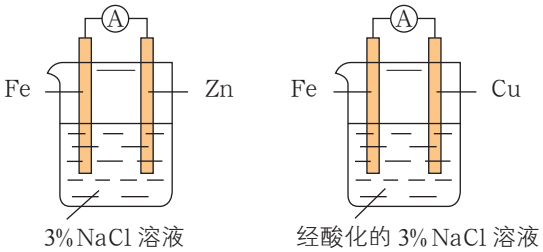
应用 · 实践

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



A　　B　　C　　D

4. 结合图示判断，下列叙述正确的是（　　）。



第4题图

A.（a）和（b）中正极均被保护

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

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

D.（a）和（b）中 Na^+ 均向铁电极方向移动

5. 潜艇的金属外壳浸在海水中，在海水和海水中所溶解的空气的作用下会被腐蚀。为有效地保护潜艇的金属外壳，可以采取哪些措施？说明所采取措施的防腐原理。

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

微项目

设计载人航天器用化学电池与氧气再生方案

——化学反应中能量及物质的转化利用

项目学习目标

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

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

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

在航天器中，电源是极其重要的组成部分，它好比人的“心脏”，其工作一刻也不能停歇。

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

由于航天运输成本极高，航天器上所携带的物质和提供的能量都需要得到充分利用。

在本项目活动中，你将尝试分析、设计载人航天器的化学电池，还将尝试设计利用舱内废物再生氧气的方案，并通过认识已有载人航天器的电源与氧气再生方法，形成分析、解决这类问题的基本思路。

项目活动 1　尝试设计载人航天器用化学电池

载人航天器中化学电池的设计需要考虑很多方面的问题，其中一个重要方面是提高电池单位质量输出的电能，因此需要选择合适的电池反应和优化电池装置结构。

航天器中经常使用的化学电池有镍镉电池、镍氢电池、氢氧燃料电池等。与其他化学电池相比，氢氧燃料电池具有单位质量输出电能较高、反应生成的水可作为航天员的饮用水、氧气可以作为备用氧源供给航天员呼吸等优点，因此适合做短寿命载人航天器的电源。

当电池反应确定后，需要进行电池装置结构的优化，如电解质（离子导体）、电极材料的选择，辅助装置的设计等。

小组交流、讨论以下问题：

1. 图 1–5–1 是“阿波罗”飞船中使用的氢氧燃料电池部分结构的示意图。请将该电池和你在本章第 2 节中设计的氢氧燃料电池进行比较、说明异同，并结合资料尝试解释“阿波罗”飞船使用的氢氧燃料电池中各部分材料选择的理由。

2. 为了保持电池的工作效率、有效地利用电极反应产物，你认为图 1–5–1 所示电池还需要解决哪些问题？

3. 如果你是电池设计人员，你会提出哪些思路或方案来解决以上问题？

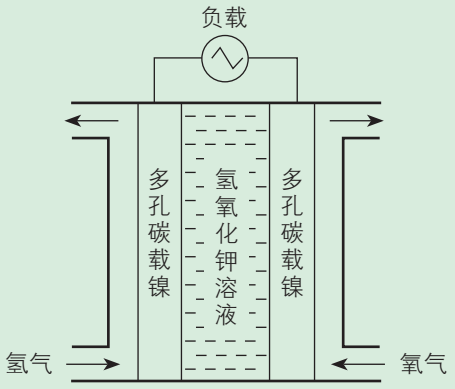


图1–5–1 “阿波罗”飞船氢氧燃料电池部分结构示意图

资料卡片

资料 1 降低电池内阻可以提高电池的工作效率，从而增大电池单位质量输出的电能。电池内阻与离子导体的导电性等因素有关。

表 1–5–1 在 298 K时，无限稀释溶液中几种离子的无限稀释摩尔电导率

离子种类	H^+	OH^-	$\frac{1}{2}SO_4^{2-}$	Cl^-	$\frac{1}{2}CO_3^{2-}$	K^+	Na^+
无限稀释摩尔电导率 $\times 10^4/(S\cdot m^2\cdot mol^{-1})$	349.82	198.0	79.8	76.34	72	73.52	50.11

（摩尔电导率是指把含有 1 mol 电解质的溶液置于相距单位距离的电导池的两个平行电极之间时所具有的电导。摩尔电导率越大，溶液的导电性越好。）

资料 2 铂、镍对燃料电池反应具有催化作用。

资料 3 质子交换膜是一种固体高分子材料，厚度仅有几十至几百微米，内部含有酸性基团，在水等极性溶剂存在时能电离出 H^+。该膜允许 H^+ 通过而不允许 OH^- 通过。

H_2SO_4 溶液导电性好，因此硫酸是最早用于燃料电池研究的电解质。但由于硫酸腐蚀性强，最早实际应用的是 KOH 溶液。考虑到催化活性、稳定性、成本等因素，对于碱性环境一般选用碳载镍作为电极材料，而酸性环境则一般选用碳载铂作为电极材料。电极材料上留有孔洞，以使氢气、氧气和溶液接触进行反应。

以电解质溶液作为离子导体的氢氧燃料电池在使用时生成的水会稀释电解质溶液，碱性电解质溶液还会与二氧化碳反应，这些问题都会导致电池内阻增大，从而降低电池的工作效率。

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

探究

1. 分析图 1–5–2 和图 1–5–3，对比培根型碱性氢氧燃料电池和质子交换膜氢氧燃料电池，从解决电解质溶液稀释和变质问题的角度找出二者所做设计的异同，评价解决问题的思路。

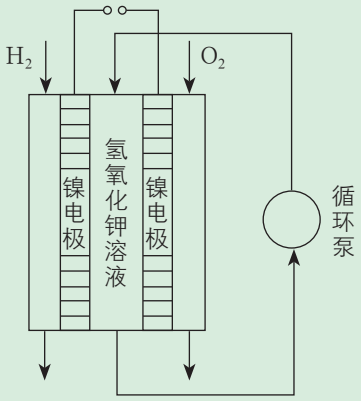


图1–5–2　一种培根型碱性氢氧燃料电池部分结构示意图（电池工作温度为200 ℃）

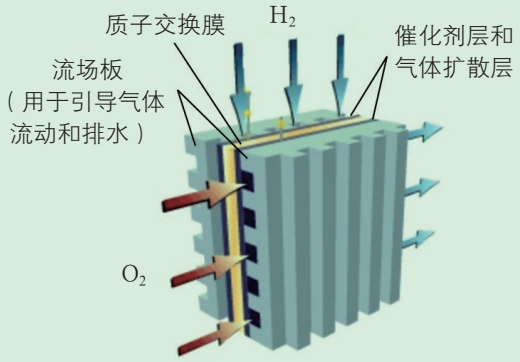


图1–5–3　质子交换膜氢氧燃料电池部分结构示意图

2. 若在上述两种电池中加装水蒸气冷凝装置回收生成的水，应该分别加装在什么位置？

3. 你还能提出哪些防止电解质溶液稀释和变质的方案？

培根型碱性氢氧燃料电池主要通过外加循环设备的方式解决电解质溶液稀释和变质的问题。由于电池工作温度较高，生成的水主要以气态形式存在，水蒸气可以由气态反应物带出并在出口冷凝。电解质循环泵使燃料电池的电解质溶液不断浓缩、循环；如果电解质已变质，可以很方便地更换新溶液。质子交换膜氢氧燃料电池则通过使用质子交换膜作为离子导体，从根本上解决了电解质溶液的稀释和变质问题。

此外，碱性环境中水在负极生成，而酸性环境中水在正极生成，因此培根型碱性氢氧燃料电池应在负极一侧的气体出口设置冷凝装置，而质子交换膜氢氧燃料电池生成的水则从正极一侧的流场板排出。

航天器所携带的氢气和氧气是有限的，氢氧燃料电池若应用于长寿命航天器，需要将其与太阳能电解水装置配合使用，实现充放电循环。中国空间站搭载了我国自主研发的航天用氢氧燃料电池。

拓展视野

“神舟”飞船中的电池

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

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

负极 $Cd(OH)_2 + 2e^- = Cd + 2OH^-$

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

NiOOH 常称氢氧化氧镍或碱式氧化镍，其中镍元素为 +3 价。

当飞船进入阴影区时，由镍镉电池提供电能，此时，电极反应为：

负极 $Cd + 2OH^- - 2e^- = Cd(OH)_2$

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

“神舟十一号”飞船所使用的砷化镓太阳电池是我国自主研发、自主生产的产品，拥有全部自主知识产权。

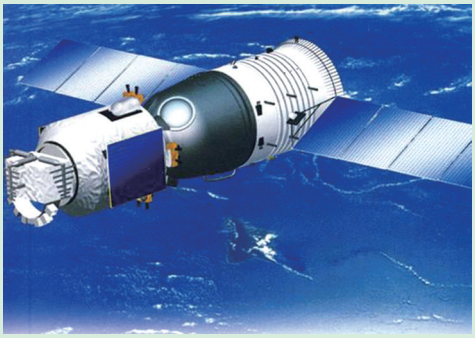


图1–5–4 “神舟”飞船

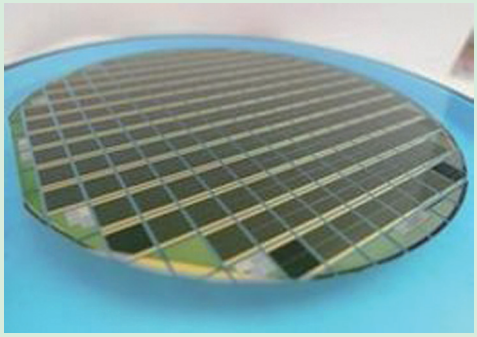


图1–5–5 砷化镓太阳电池

项目活动 2　尝试设计载人航天器的氧气再生方案

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

小组交流、讨论以下问题：

1. 如何在载人航天器长时间飞行时为航天员持续提供氧气？

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

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

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

$Na(s) + \frac{1}{2} O_2(g) = \frac{1}{2} Na_2O_2(s)$　　$\Delta H = -255.4\ kJ \cdot mol^{-1}$

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

$2Na(s) + C(s，石墨) + \frac{3}{2} O_2(g) = Na_2CO_3(s)$　　$\Delta H = -1\,130.7\ kJ \cdot mol^{-1}$

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

萨巴蒂尔（Sabatier）反应可以将二氧化碳转化为甲烷和水，配合水的电解可以实现氧气的再生。该方法可同时解决二氧化碳的清除问题，因此成为一种非常重要的载人航天器中氧气再生方法。

资料卡片

萨巴蒂尔反应为：

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

利用萨巴蒂尔反应再生氧气的大体流程如图 1–5–6 所示。

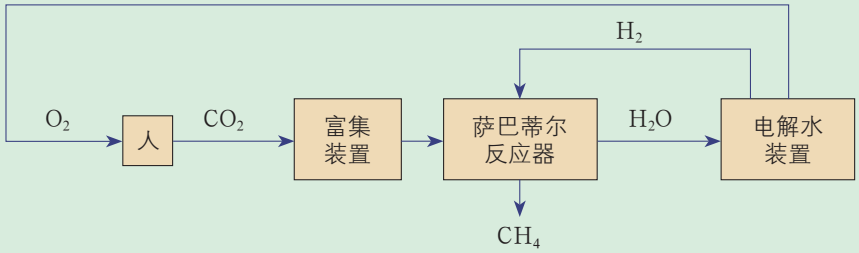


图1–5–6 利用萨巴蒂尔反应的氧气再生方法

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

探究

1. 请计算萨巴蒂尔反应的焓变，并考虑如何控制反应器内的温度。
2. 请分析萨巴蒂尔反应有什么缺点。

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

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

项目成果展示 ▶▶

1. 归纳、提炼载人航天器的电源配置与氧气再生的一般思路。
2. 归纳本项目所涉及的能量转化与物质转化方式。
3. 载人航天器中所能携带的物质和能源都十分有限，请概述这一限制条件对于能量转化与物质转化方式的选择产生的影响。
4. 实用化学电池装置非常复杂，请总结对化学电池的原理和装置的分析思路。
5. 结合本项目，谈一谈计算化学反应的焓变有什么实际价值。

本章自我评价

本章通过对化学反应的热效应、电池、电解和金属的腐蚀与防护的学习，继续发展“宏观辨识与微观探析”“科学探究与创新意识”化学学科核心素养，重点发展“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

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

学习·理解

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

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

其负极反应物是 _____，发生的是 _____ 反应 （填“氧化”或“还原”）；电池反应是 _____。

4. 钢是含有少量碳的铁合金。请分析钢发生电化学腐蚀的原理，写出钢生锈的电极反应和总反应的化学方程式。

应用 · 实践

5. 0.3 mol B_2H_6（气态高能燃料）在氧气中燃烧，生成固态的三氧化二硼和液态水，放出 649.5 kJ 的热量。请写出该反应的热化学方程式。

6. 已知下列反应在 298 K 时的反应焓变：

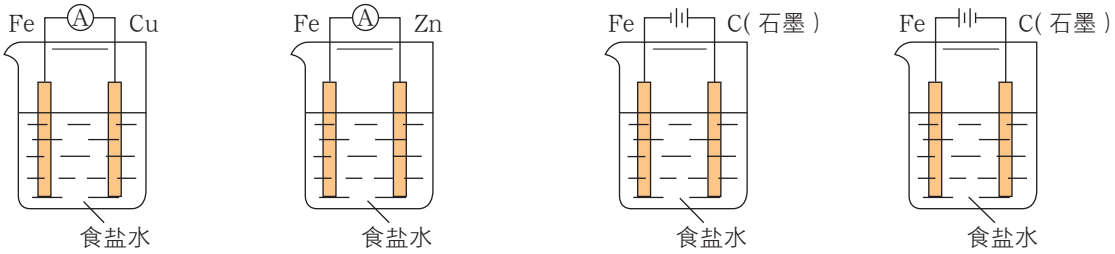
$$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s) \qquad \Delta H_1 = -176.0\ kJ \cdot mol^{-1}$$

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

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

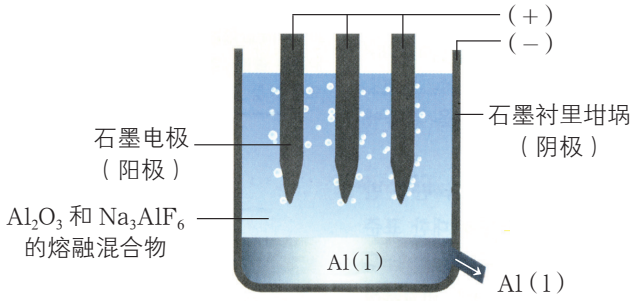
计算反应 $N_2(g) + 4H_2(g) + Cl_2(g) = 2NH_4Cl(s)$ 在 298 K 时的焓变。

7. 如图所示的四种情况里，在空气中可以加速铁的腐蚀的是（　　），可以减缓铁的腐蚀的是（　　）。



A　　B　　C　　D

8. 工业上采用电解的方法来制备活泼金属铝。纯净的氧化铝熔点很高（约为 2 045 ℃），在实际生产中，通过加入助熔剂冰晶石（Na_3AlF_6）的办法，使氧化铝在 1 000 ℃ 左右就可与冰晶石形成熔融体。



第8题图

电解时主要的电极反应为：

阴极　　$4Al^{3+} + 12e^- = 4Al$

阳极　　$6O^{2-} - 12e^- = 3O_2\uparrow$

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

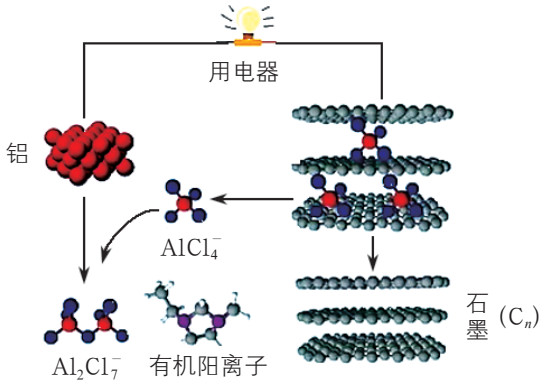
在阳极生成的氧气全部与石墨电极反应生成一氧化碳气体和二氧化碳气体，因此在电解过程中需要不断补充石墨电极，则：

（1）电解氧化铝生产 1 t 金属铝时，该反应所转移的电子的物质的量是多少？

（2）若生产 1 t 铝时阳极损失 0.6 t 石墨，则石墨被氧化的产物是什么？其质量为多少？

迁移 · 创新

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



第9题图

A. 放电时，铝为负极，石墨为正极

B. 放电时，有机阳离子向铝电极方向移动

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

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

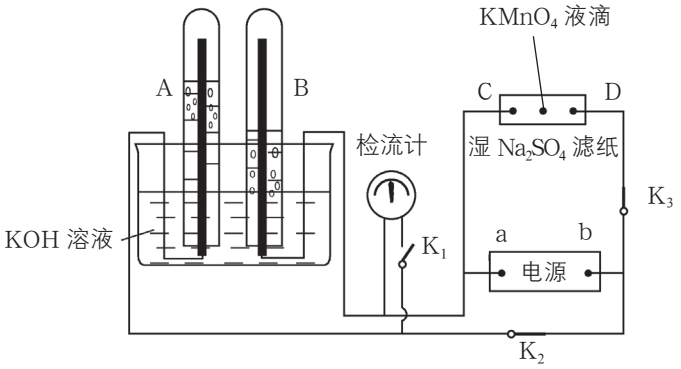
10. 在如图所示的装置中，试管 A、B 中的电极为多孔的石墨惰性电极；C、D 为两个铂夹，夹在被 Na_2SO_4 溶液浸湿的滤纸条上，滤纸条的中部滴有 $KMnO_4$ 溶液；电源有 a、b 两极。若将 A、B 充满 KOH 溶液后倒立于盛有 KOH 溶液的水槽中，断开 K_1，闭合 K_2、K_3，通入直流电，试管 A、B 中气体的量之间的关系如图所示，则：

（1）标出电源的正、负极：a 为_____极，b 为_____极。

（2）在 Na_2SO_4 溶液浸湿的滤纸条中部的 $KMnO_4$ 溶液处有什么现象发生？

（3）写出电极反应：A 中_____，B 中_____。

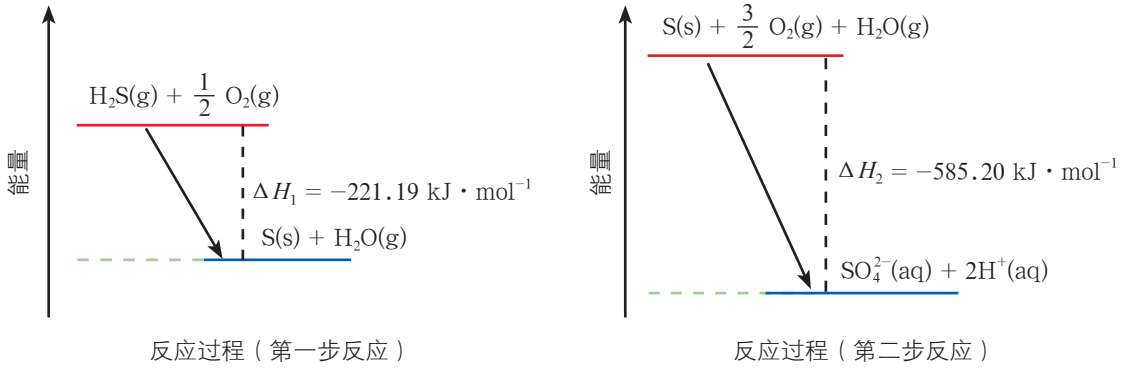
（4）电解一段时间后，A、B 中均有气体包围电极。此时切断 K_2、K_3，闭合 K_1，检流计的指针是否移动？_____（填“是”或“否”），原因是_____。



第10题图

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

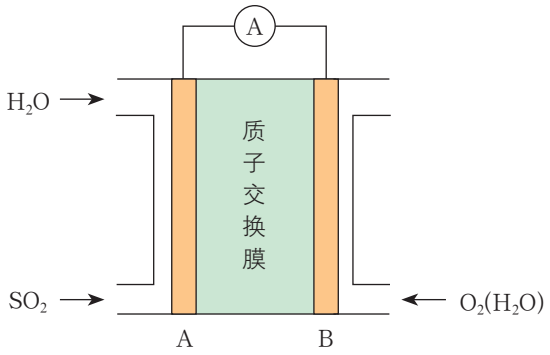
（1）土壤中的微生物可将大气中的 H_2S 经两步反应氧化成 SO_4^{2-}，两步反应的能量变化如图所示：



第11（1）题图

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

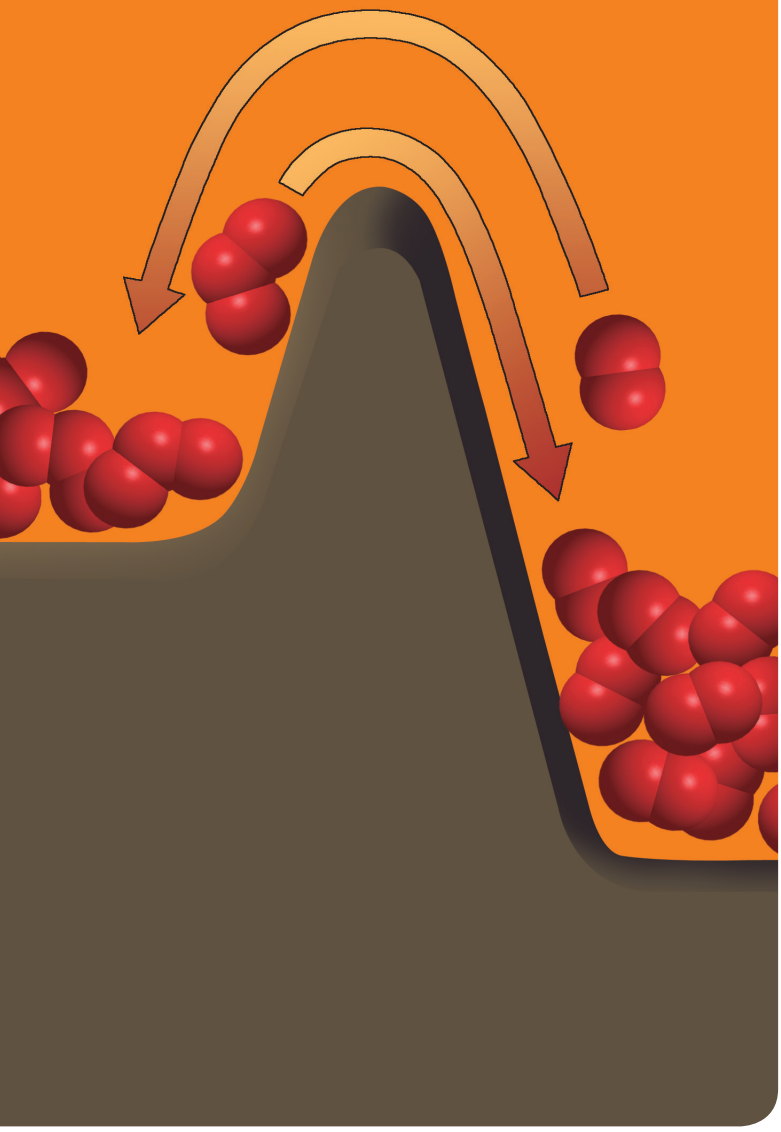
（2）二氧化硫－空气质子交换膜燃料电池可以利用大气所含的 SO_2 快速启动，下图为其装置示意图。



第11（2）题图

①质子的流动方向为_____（填“从 A 到 B”或“从 B 到 A”）。

②负极的电极反应为_____。



第 2 章

化学反应的方向、限度与速率

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

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

第 1 节　化学反应的方向

第 2 节　化学反应的限度

第 3 节　化学反应的速率

第 4 节　化学反应条件的优化
——工业合成氨

微项目　探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇
——化学反应选择与反应条件优化

本章自我评价

第 1 节　化学反应的方向

联想 · 质疑

汽车尾气中的主要污染物是一氧化氮和一氧化碳，它们是现代化城市中的重要大气污染物。

为了减轻大气污染，人们提出通过以下反应来处理汽车尾气的想法。

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

请判断该想法是否可行，并说明理论依据。



图2–1–1　城市中越来越多的汽车

现代社会从环境保护、可持续发展以及循环经济等方面不断地对化学家提出更高的要求。为了满足人类生存和发展的需要，化学家需要创造性地研究和设计新的化学反应。一个化学反应在给定条件（通常指温度、压强）下能否自发进行以及在什么条件下有可能按预期的方向发生，仅用实验方法来摸索可能要付出极大的代价，甚至会徒劳无功，因此有必要寻求一种客观的判据，用它来判断一个化学反应能否正向自发进行。

一、反应焓变与反应方向

交流 · 研讨

19 世纪，一些化学家曾认为决定化学反应能否自发进行的因素是反应热：放热反应可以自发进行，而吸热反应则不能自发进行。你同意这种观点吗？请举例说明。

分析了大量化学反应及其焓变后人们得知，多数能自发进行的化学反应是放热反应。例如在常温、常压下，氢氧化亚铁被氧化为氢氧化铁的反应是自发的且反应放热：

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

但是，有不少吸热反应也能自发进行，如：

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

另外，有一些反应焓变不大的吸热反应，在室温条件下不能自发进行，在高温条件下其焓变并没有显著减小，但反应却能自发进行，如碳酸钙的分解反应。

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



图2–1–2　煅烧碳酸钙

因此，不能仅用反应焓变来判断反应能否自发进行。

二、反应熵变与反应方向

交流 · 研讨

固体硝酸铵、氢氧化钠、氯化钠和蔗糖都能溶于水，是什么因素决定它们的溶解过程能自发进行？

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

由分析可知，固体溶解过程的一个共同特点是固体中排列整齐的离子（如氯化钠晶体中的 Na^+ 和 Cl^-）或分子（如蔗糖固体中的蔗糖分子）进入溶剂，溶质的离子或分子由有序变为无序。在这一过程中，体系的有序程度降低，无序程度增大。

对于一个由大量粒子组成的体系，人们定义了一个物理量——熵，用它来描述体系的无序程度，符号为 S；熵值越大，体系的无序程度越大。

与焓一样，纯物质熵值的大小与物质的种类、数量、聚集状态以及温度、压强等因素有关。例如对同一物质来说，$S\ (g) > S\ (l) > S\ (s)$。在同一条件下，不同物质的熵不同。

固体的溶解、水的汽化、墨水在水中的扩散以及气体的扩散过程，都是体系无序程度

增大的过程，即熵增加的过程。

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

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

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

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

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

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

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

（本书中，如不做特别说明，所列化学反应的焓变或熵变均指在 298 K 时的焓变或熵变。）

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

事实上，有些熵减小的反应在一定条件下也可以自发进行，如：

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

可见，不能仅用反应熵变来判断反应能否自发进行。

三、用焓变与熵变综合判断反应方向

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

$\Delta H - T\Delta S < 0$　反应正向能自发进行

$\Delta H - T\Delta S = 0$　反应达到平衡状态

$\Delta H - T\Delta S > 0$　反应正向不能自发进行

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

拓展视野

反应方向的吉布斯自由能判据

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

$\Delta G < 0$　反应正向能自发进行

$\Delta G = 0$　反应达到平衡状态

$\Delta G > 0$　反应正向不能自发进行

在以上条件下，自发反应总是朝着吉布斯自由能减小的方向进行，直至达到平衡状态。

放热反应的焓变小于零，熵增加反应的熵变大于零，都对 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 有所贡献，因此放热和熵增加有利于反应正向自发进行。显然，放热的熵增加反应一定能正向自发进行，而吸热的熵减小反应一定不能正向自发进行。

表2-1-1　几个反应的焓变、熵变以及自发进行的可能性

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

（假设反应的焓变、熵变不随温度的改变而变化。）

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

值得注意的是，反应方向与反应条件有关，不能随意将常温、常压下的结论用于其他温度、压强条件下发生的反应。而且，反应发生的条件有多种，“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”只能用于判断等温、等压条件下的反应，不能用于判断其他条件（如等温、等容）下的反应。

需要指出的是，“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”只能用于判断等温、等压及除了体积功以外不做其他功条件下反应正向自发进行的趋势，即反应发生的可能性，但它并不能说明在该条件下可能正向自发进行的反应能否实际发生，这是因为反应能否实际发生还涉及反应速率问题。

身边的化学

用于汽车尾气净化的反应剖析

对于反应：

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

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

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



图2–1–3　一种汽车尾气净化器

练习与活动

学习 · 理解

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

2. 判断下列说法是否正确并结合具体实例说明理由。

（1）放热反应都能正向自发进行。

（2）熵增加反应都能正向自发进行。

应用 · 实践

3. 以下化学反应，反应物是否可以自发转变为反应产物？请予以判断并写出你的判断依据（反应均在 298 K、100 kPa 下进行）。

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

_____（填“可以”“不可以”或“无法判断”）。判断依据是_____

_____。

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

_____（填“可以”“不可以”或“无法判断”）。判断依据是_____

_____。

4. 请分析过氧化氢分解为水和氧气的反应在常温下能正向自发进行的理由。

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

$\Delta H = -189.3\ kJ \cdot mol^{-1}$　　$\Delta S = +57.2\ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$

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

第 2 节　化学反应的限度

联想 · 质疑

在工业生产和实验室中，人们会遇到各种各样的可逆反应，如合成氨的反应：

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

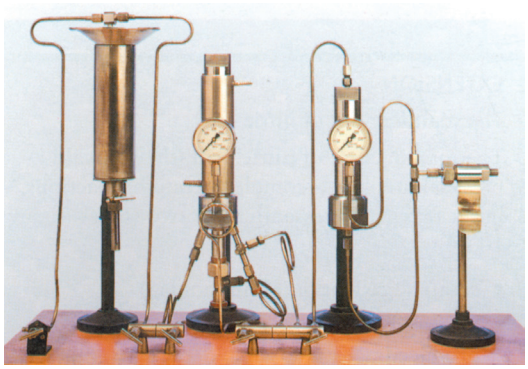


图2–2–1　哈伯合成氨实验装置

该反应在一定条件下不可能进行完全，即存在一定的限度。反应限度对人类的生产活动和日常生活有着重要影响。因此，对化学反应来说，仅研究化学反应的方向是远远不够的，还需要关注化学反应的限度问题。那么，怎样才能定量地描述化学反应的限度呢？化学反应中反应物的转化程度会受到哪些因素的影响呢？

研究表明，可逆反应在适当条件下进行一段时间后一定会达到化学平衡状态。此时，平衡混合物的组成不再随时间的延续而变化，反应达到一定的限度。在研究了大量实验的基础上，人们发现可以用化学平衡常数来定量描述化学反应的限度。

一、化学平衡常数

交流 · 研讨

表中所列为测量反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ 在 698.6 K 时各物质的初始浓度和平衡浓度所获得的数据。

初始浓度 /(mol · L^{-1})			平衡浓度 /(mol · L^{-1})			$\frac{c^2_{平}(HI)}{c_{平}(H_2)\cdot c_{平}(I_2)}$
$c_{始}(H_2)$	$c_{始}(I_2)$	$c_{始}(HI)$	$c_{平}(H_2)$	$c_{平}(I_2)$	$c_{平}(HI)$	
0.010 67	0.011 96	0	0.001 83	0.003 13	0.017 67	
0.011 35	0.009 04	0	0.003 56	0.001 25	0.015 59	
0.011 34	0.007 51	0	0.004 57	0.000 74	0.013 54	
0	0	0.004 49	0.000 48	0.000 48	0.003 53	
0	0	0.010 69	0.001 14	0.001 14	0.008 41	

1. 根据表中的实验数据计算平衡时的 $\frac{c^2_{平}(HI)}{c_{平}(H_2)\cdot c_{平}(I_2)}$ 值，将计算结果填入表中。

2. 分析计算所得数据，寻找其中的规律。

c(B) 表示物质 B 的物质的量浓度。本书中，用 c(B) 表示反应体系中物质 B 在任意状态时的浓度，用 $c_{始}$(B) 表示物质 B 在初始状态时的浓度，用 $c_{平}$(B) 表示物质 B 在化学平衡状态时的浓度。

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

人们对其他化学平衡体系的数据进行分析，发现了类似的关系。

对于化学反应：

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

$$K = \frac{c^c_{平}(C)\cdot c^d_{平}(D)}{c^a_{平}(A)\cdot c^b_{平}(B)}$$

温度一定时，K 为常数，称为化学平衡常数，简称**平衡常数**（equilibrium constant）。上式称为该反应的化学平衡常数表达式。对于有纯固体或纯液体参与的反应，纯固体或纯液体不列入平衡常数的表达式中。

交流 · 研讨

1. 写出下表中各反应的平衡常数表达式，并讨论下面的问题。

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

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

（2）对于一个反应，其正反应和逆反应的平衡常数之间有什么关系？

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

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

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

资料在线

反应的平衡常数与反应可能进行的程度

一般来说，如果一个反应的平衡常数数值大于 10^5（或 10^6），通常认为该反应可以进行得较完全；相反，如果一个反应的平衡常数数值小于 10^{-5}（或 10^{-6}），则认为这个反应很难进行。

表 2-2-1　反应的平衡常数及反应可能进行的程度

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

借助平衡常数，人们可以判断一个化学反应是否达到了化学平衡状态。对化学反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 的任意状态，$\frac{c^c(C) \cdot c^d(D)}{c^a(A) \cdot c^b(B)}$ 称为浓度商（Q）。人们可以通过实验数据计算出反应在某一时刻的浓度商，将其与该时刻温度下的平衡常数 K 进行比较，如果二者相等，则说明该反应在该温度下已经达到化学平衡状态。对于在一定温度下已经达到化学平衡状态的反应，当物质的浓度（或压强）改变时，也可以通过比较该温度条件下平衡常数与浓度商的数值的大小来判断化学平衡移动的方向。

二、平衡转化率

用平衡常数表示反应限度有时不够直观，因此在实际应用中常用**平衡转化率**（equilibrium conversion degree）α 来表示一定条件下的反应限度。对于化学反应：

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

反应物 A 的平衡转化率可以表示为：

$$\alpha(A) = \frac{\text{初始时 A 的物质的量} - \text{平衡时 A 的物质的量}}{\text{初始时 A 的物质的量}} \times 100\%$$

同样，运用这种方法也可以表示反应物 B 的平衡转化率。对于溶液体系和恒容的气态反应体系，可以用物质的量浓度进行计算。

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

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

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

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

$$\alpha(SO_2) = \frac{c_{始}(SO_2) - c_{平}(SO_2)}{c_{始}(SO_2)} \times 100\%$$

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

$$\alpha(O_2) = \frac{c_{始}(O_2) - c_{平}(O_2)}{c_{始}(O_2)} \times 100\%$$

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

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

由例 1 可知，对于一个已标明化学方程式的化学反应，温度一定时只有一个平衡常数，但不同反应物的平衡转化率却可能不同。因此，脱离具体的反应物谈化学反应的平衡转化率是没有意义的。

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

解：设平衡时生成的 $H_2O(g)$ 的浓度为 x。

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

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

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

$x_2>c_{始}(H_2)$ 不合理，应舍去，则：

$$\begin{aligned}c_{平}(H_2)=c_{平}(CO_2)&=0.010\ 0\ mol\cdot L^{-1}-x\\&=0.010\ 0\ mol\cdot L^{-1}-0.006\ 0\ mol\cdot L^{-1}\\&=0.004\ 0\ mol\cdot L^{-1}\end{aligned}$$

$$c_{平}(H_2O)=c_{平}(CO)=x=0.006\ 0\ mol\cdot L^{-1}$$

$$\alpha(H_2)=\frac{c_{始}(H_2)-c_{平}(H_2)}{c_{始}(H_2)}\times 100\%$$

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

$$\alpha(CO_2)=\frac{c_{始}(CO_2)-c_{平}(CO_2)}{c_{始}(CO_2)}\times 100\%$$

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

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

方法导引

平衡浓度的求算

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

观察 · 思考

对于 1 200 ℃时的反应 $H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$，观察、分析表 2–2–2 中数据，你能得出什么结论？

表 2–2–2　反应物的初始浓度及相应的平衡转化率

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

分析表 2–2–2 可以发现，增大氢气在原料气中的浓度，可使二氧化碳的平衡转化率提高；同理，增大二氧化碳在原料气中的浓度，可使氢气的平衡转化率提高。根据这一原理，在化工生产中常常通过增大某一种价廉、易得的反应物的浓度来提高另一种昂贵、稀缺的反应物的转化率，从而降低生产成本。

化学平衡常数与平衡转化率是密切相关的，可以利用化学平衡常数计算化学反应中某反应物的平衡转化率，也可以由实验测定的平衡转化率计算化学平衡常数。

三、反应条件对化学平衡的影响

化学平衡是在一定条件下建立起来的。受温度、压强或浓度变化的影响，化学反应由一种平衡状态变为另一种平衡状态的过程，称为化学平衡移动。

活动 · 探究

学生必做实验

反应条件对化学平衡的影响

预测

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

资料在线

温度与化学平衡常数的关系

温度改变时，化学平衡常数会发生变化，变化关系见表 2–2–3。

表 2–2–3　温度与化学平衡常数的关系

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

实验目的

探究温度、浓度对化学平衡的影响。

实验用品

装有二氧化氮－四氧化二氮混合气体的装置，1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，0.01 mol·L^{-1} $FeCl_3$ 溶液，1 mol·L^{-1} KSCN 溶液，0.01 mol·L^{-1} KSCN 溶液，铁粉，冰水混合物，热水；

烧杯，试管，胶头滴管。

在密闭的烧瓶中，二氧化氮可转化成四氧化二氮。

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

红棕色　　无色

$$\Delta H = -57.2\ kJ \cdot mol^{-1}$$

实验方案设计及实施

请按下列表格中要求的内容设计、实施实验方案，并完成表格。

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

思考

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

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

1. 温度的影响

通过对比装有二氧化氮－四氧化二氮混合气体的装置两端的球形容器在室温和分别浸入冷水与热水中的实验可知，升高温度时，二氧化氮－四氧化二氮反应体系颜色加深，表明二氧化氮浓度增大，即化学平衡向吸热方向移动，足够时间后反应体系颜色不再改变，表明在新的温度下体系达到新的平衡状态；降低温度时，二氧化氮－四氧化二氮反应体系颜色变浅，表明平衡向放热方向移动。实验结果证实，升高温度，化学平衡向吸热方向移动；降低温度，化学平衡向放热方向移动。



图2－2－2　温度对二氧化氮－四氧化二氮平衡体系的影响

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

表2－2－4　反应 $2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$ 在不同温度下的平衡常数

T/ K	K/ (mol^{-1} · L)
298	6.80
333	0.601

2. 浓度的影响

温度一定时，反应 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ 的平衡常数是一个定值。在同一温度下，对于一个已达化学平衡状态的反应，反应物浓度增大或反应产物浓度减小时，浓度商减小，$Q < K$，平衡状态被破坏。此时，平衡只有向消耗反应物的方向移动，即平衡正向移动，才能使 $Q = K$，反应达到新的平衡状态。反之，反应物浓度减小或反应产物浓度增大时，则 $Q > K$，化学平衡只有向消耗反应产物的方向移动，即平衡逆向移动，才能使 $Q = K$，反应达到新的平衡状态。以上关系如图 2－2－3 所示。

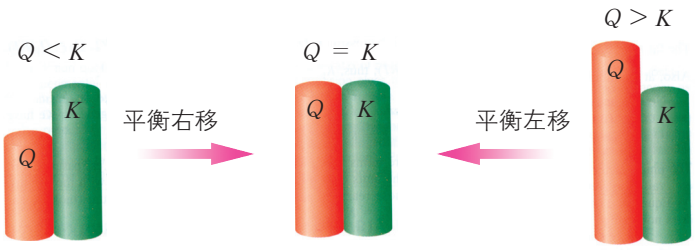


图2–2–3　Q和K的相对大小与平衡移动的关系示意图

为了提高产率，生产过程中常常将反应产物及时从体系中移走，使反应所建立的化学平衡不断地正向移动。

3. 压强的影响

研究发现，对于有气态物质参与的反应，在一定温度下，增大体系压强，各气态物质的浓度也同等倍数增大。因此，对于 $\Delta v_g = 0$ 的反应，增大压强，Q 仍然等于 K，化学平衡状态不变。对于 $\Delta v_g < 0$ 的反应，增大压强，$Q < K$，只有气态反应物减少而气态反应产物增加，才能达到新的化学平衡，即化学平衡向化学方程式中气态物质化学式前系数减小的方向移动。同理，对于 $\Delta v_g > 0$ 的反应，增大压强，$Q > K$，化学平衡向气态物质系数减小的方向移动，即：

$\Delta v_g = 0$　改变压强，化学平衡状态不变

$\Delta v_g \neq 0$　增大压强，化学平衡向化学方程式中气态物质化学式前系数减小的方向移动

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

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

身边的化学

氧气、一氧化碳与血红蛋白结合过程中的平衡移动

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

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

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

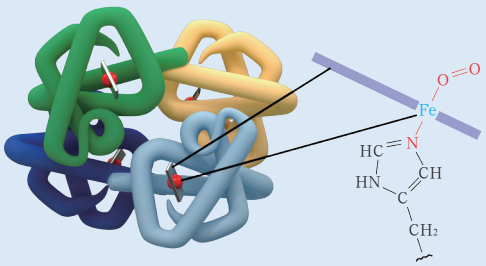


图2–2–4　血红蛋白分子示意图

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

煤气中的一氧化碳分子也能与血红蛋白分子结合，即：

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

一氧化碳分子与血红蛋白分子结合的能力比氧气分子强，大约是氧气分子与血红蛋白分子结合能力的 200 倍。在正常情况下，空气中一氧化碳浓度很低，血液中与一氧化碳分子结合的血红蛋白分子极少。当空气中一氧化碳的浓度增大时，更多的 Hb(CO) 取代 $Hb(O_2)$，造成人体缺氧，严重时导致死亡。如果发现有人一氧化碳中毒，应马上切断一氧化碳源并将中毒者移至空气流通处，必要时应将其放入高压氧舱中，使氧气的浓度远大于一氧化碳的浓度。此时，由于一氧化碳的浓度低于平衡浓度（$Q > K$），一氧化碳分子结合 Hb 反应的化学平衡左移，Hb(CO) 分解；而此时氧气的浓度大于平衡浓度（$Q < K$），氧气分子结合 Hb 反应的化学平衡右移。这样，煤气中毒者就能获得充足的氧气，使中毒情况得到缓解。

根据上述讨论，可以将化学平衡移动规律简单地总结为：

升高温度，有利于平衡向吸热方向移动

改变浓度，若 $Q > K$，平衡逆向移动；若 $Q < K$，平衡正向移动

改变压强，若 $Q > K$，平衡逆向移动；若 $Q < K$，平衡正向移动（对有气体参与的反应）

利用化学平衡移动规律，人们可以在反应限度允许的前提下尽可能地让化学反应向人们需要的方向进行，以更科学、有效地利用化学反应。

资料在线

勒·夏特列原理

历史上，勒·夏特列曾经提出了一个经验性的“平衡移动原理”：如果改变平衡体系的一个条件（如温度、浓度或压强），平衡将向减弱这个改变的方向移动。例如，增大反应体系中反应物的浓度，平衡向消耗反应物的方向移动；增大平衡体系的压强，平衡向气态物质分子数减小的方向移动；升高温度，平衡向吸热方向移动；等等。后人将这一经验规律称为“勒·夏特列原理”。

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

练习与活动

学习 · 理解

1. 煤焦与水蒸气的反应是煤气化过程中的主要反应。

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

已知：该反应为吸热反应，$K(700\ ℃) = 0.2\ mol \cdot L^{-1}$。

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

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

B. t 时刻 $H_2O(g)$、$CO(g)$、$H_2(g)$ 的浓度

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

D. t 时刻生成 $CO(g)$ 的速率与消耗 $H_2(g)$ 的速率

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

（1）该反应的化学平衡常数表达式为_____。

（2）增大压强（如压缩容器容积为原来的一半），平衡向正反应方向移动，请利用 K、Q 的关系说明理由：_____。

应用 · 实践

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

（1）如果升高温度，平衡混合物的颜色_____（填“变深”“变浅”或“不变”）。

（2）如果在容积固定的容器中加入一定量的氢气，化学平衡_____移动（填“向左”“向右”或“不变”）。

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

（1）正反应是_____反应（填“吸热”或“放热”）。

（2）化学方程式中反应物与反应产物化学式前的系数关系是 $a + b$_____$c + d$（填“>”“=”或“<”）。

（3）为了提高 A 的转化率，可以采用什么方法？

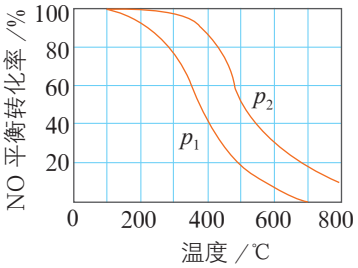
5. 在 800 ℃ 密闭容器中进行反应：$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$。若 CO 起始浓度为 2.0 mol·L^{-1}，水蒸气起始浓度为 3.0 mol·L^{-1}，达到平衡状态后，测得 CO_2 浓度为 1.2 mol·L^{-1}，求 800 ℃ 时反应的平衡常数及 $CO(g)$ 和 $H_2O(g)$ 的平衡转化率。

6. 吸热反应 $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$，在 2 000 ℃ 时 $K = 6.2 \times 10^{-4}$。2 000 ℃ 时，向 10 L 密闭容器中充入 2.9×10^{-3} mol NO、2.5×10^{-1} mol N_2 和 4.0×10^{-2} mol O_2，通过计算回答下列问题。

（1）此反应的初始状态是否为化学平衡状态？

（2）若非化学平衡状态，反应将向哪个方向进行以达到化学平衡状态？

7. 一定条件下，将 $NO(g)$ 和 $O_2(g)$ 按物质的量之比 2 ∶ 1 充入反应容器，发生反应：$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$。其他条件相同时，分别测得 NO 的平衡转化率在不同压强（p_1、p_2）下随温度变化的曲线如右图所示。下列说法正确的是（　　）。



第7题图

A. $p_1 < p_2$

B. 其他条件不变，温度升高，该反应的反应限度增大

C. 400 ℃、p_1 条件下，O_2 的平衡转化率为 20%

D. 400 ℃ 时，该反应的化学平衡常数的数值为 10/9

8. 工业上通过熔融状态下的反应 $KCl + Na \rightleftharpoons K + NaCl$ 来制取金属钾，反应温度通常为 850 ℃。请根据下表数据，运用平衡观点分析，为什么温度最好控制在 850 ℃ 左右？

物质	熔点 /℃	沸点 /℃
Na	97.8	883
K	63.7	774
NaCl	801.0	1 413
KCl	770	1 500

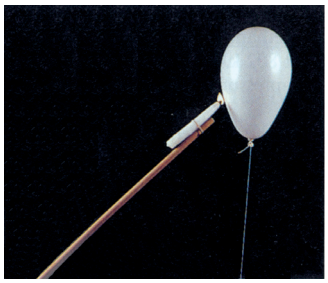
第3节　化学反应的速率

联想 · 质疑

根据有关计算可知，在常温、常压下，反应：

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

其化学平衡常数的数量级高达 10^{83}，表明反应正向进行的趋势极大。但是，在常温、常压下，即使经过几千年，氢气和氧气的混合气也不会发生反应生成水，而将混合气点燃时反应却在爆鸣声中瞬间完成。这说明，在研究化学反应时只关注反应的方向和限度是不够的，还要考虑化学反应的速率。那么，化学反应为什么会有快有慢？化学反应是如何进行的？怎样定量地表示化学反应的速率？反应条件是怎样影响化学反应速率的？



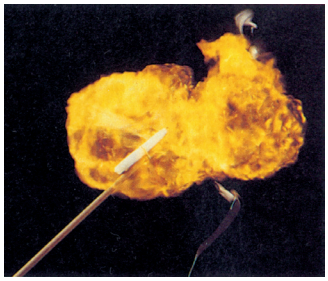


图2-3-1　氢气和氧气混合气体的爆炸反应

化学反应的速率千差万别，有的进行得极其缓慢，如聚乙烯塑料的降解反应，需要上百年才能完成；有的一触即发瞬间完成，如氢气和氧气的爆炸反应；更多的则介于二者之间。100 多年来，科学家进行了大量的研究，正在逐步揭开化学反应速率之谜。

表2-3-1　某些自然过程的持续时间

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

一、化学反应是有历程的

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

交流 · 研讨

请仔细阅读所给材料，针对以下问题与同学们交流研讨。

1. 你对“化学反应是有历程的”这一说法有哪些认识？

2. 造成化学反应速率千差万别的原因是什么？

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

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

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

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

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

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

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

大多数化学反应都是分几步完成的，其中的每一步反应称为基元反应。例如，$H\cdot + O_2 \longrightarrow \cdot OH + O\cdot$ 即为氢气与氧气生成水的反应中的一个基元反应。

基元反应构成的反应序列称为反应历程（又称反应机理），基元反应的总和称为总反应。由几个基元反应组成的总反应也称复杂反应。因此，平常所写的化学方程式是总反应的化学方程式，它只能表示出最初的反应物和最终的反应产物以及它们之间的化学计量关系。当然，也有一些化学反应是反应物一步直接转化为反应产物的，其总反应就是基元反应，这类反应又称为简单反应，如：

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

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

拓展视野

飞秒化学

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

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

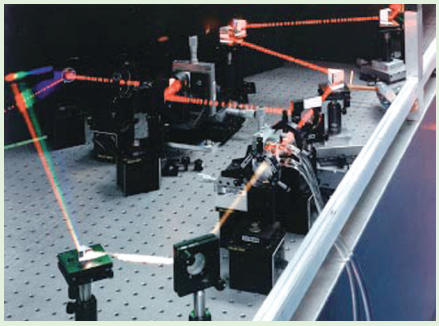


图2–3–2　泽维尔的实验装置

飞秒化学是以飞秒为时间标度研究化学反应详细过程的化学前沿领域。目前，人们不仅利用飞秒探测技术研究简单的化学反应过程，而且正在试图利用这一技术探索复杂的化学反应过程，并已将目光移向光合作用、视觉的基元过程等生命科学中的尖端问题。

我国在飞秒激光器的研究方面已达到国际水平。

二、化学反应速率

活动·探究

化学反应速率的表示方法

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

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

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

2. 如果分别用单位时间内盐酸浓度的减小、$MgCl_2$ 溶液浓度的增大来表示该化学反应的速率，需要哪些数据？二者在数值上相等吗？为什么？

3. 盐酸浓度的改变对该化学反应的速率产生了怎样的影响？

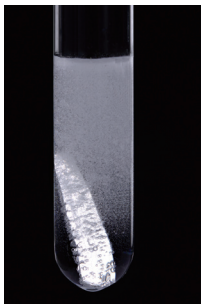


图2-3-3 镁与盐酸的反应

对于反应体系体积不变的化学反应 $aA + bB = dD + eE$，可以用单位时间内某物质浓度（或质量、物质的量等）的改变量（取绝对值）来表示该物质的化学反应速率，如：

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

对于一个具体的化学反应，用不同的反应物或反应产物表示的化学反应速率的数值往往不同，用各物质表示的化学反应速率的数值之比等于化学方程式中各物质化学式前的系数之比。为了统一起见，将**化学反应速率**（rate of chemical reaction）定义为：

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

这样，对于一个化学反应来说，无论用哪一种物质表示，化学反应速率都是相同的。

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

拓展视野

化学反应速率的物理测定法

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

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

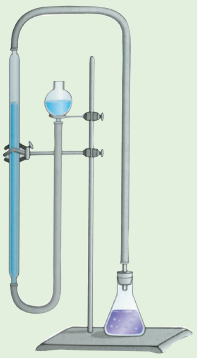


图2–3–4　量气法测定化学反应速率

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

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

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

电导法　根据离子导电能力的差异，可以通过电导率的变化测定反应物中离子浓度的变化，进而计算化学反应速率。例如，在碱性条件下乙酸乙酯的水解反应中：

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

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

此外，激光技术也已应用于化学反应速率的测定。

三、浓度对化学反应速率的影响

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



图2–3–5　铁丝在氧气中燃烧

交流 · 研讨

在 298 K 时，实验测得溶液中的反应 $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ 在反应物浓度不同时的反应速率见表 2–3–2。

表 2–3–2 反应 $H_2O_2 + 2HI = 2H_2O + I_2$ 在不同反应物浓度时的反应速率

实验编号	1	2	3	4	5
$c(HI)/(mol \cdot L^{-1})$	0.100	0.200	0.300	0.100	0.100
$c(H_2O_2)/(mol \cdot L^{-1})$	0.100	0.100	0.100	0.200	0.300
$v/(mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1})$	0.007 6	0.015 3	0.022 7	0.015 1	0.022 8

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

2. 针对“化学反应速率与反应物浓度的关系”发表自己的看法。

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

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

式中：k 称为反应速率常数，它表示单位浓度下的化学反应速率。

反应速率常数与浓度无关，但受温度、催化剂、固体表面性质等因素的影响。通常，反应速率常数越大，反应进行得越快。

根据化学反应速率与反应物浓度的关系式，可以清楚地判断反应物浓度的改变对化学反应速率的影响。但必须指明的是，一个化学反应的速率与参与反应的物质的浓度的关系式是实验测定的结果，不能随意根据反应的化学方程式直接写出。对于很多反应，这种关系式中浓度的方次与化学方程式中各物质化学式前的系数并无确定关系（表 2–3–3）。

表2-3-3　一些化学反应的速率与参与反应物质的浓度的关系

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

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

四、温度对化学反应速率的影响

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

交流 · 研讨

温度会影响反应速率常数，从而影响化学反应速率。因此，可以通过研究温度对反应速率常数的影响来了解温度对化学反应速率的影响。表 2-3-4 列出了一些反应在 308 K 和 298 K 时的反应速率常数之比。

表 2-3-4　一些反应在不同温度时的反应速率常数之比

化学反应	$\frac{k(308\ K)}{k(298\ K)}$
$NO + O_3 = NO_2 + O_2$	1.15
$H_2 + I_2 = 2HI$（气体反应）	8.99
$NH_4CNO = CO(NH_2)_2$	3.58

1. 温度对化学反应速率有怎样的影响？

2. 升高相同温度，对不同化学反应的反应速率的影响程度一样吗？

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

基元反应 $H_2 + Cl\cdot \longrightarrow HCl + H\cdot$ 是 $Cl\cdot$ 与 H_2 分子碰撞，导致 H—H 键断裂、H — Cl 键形成的过程。研究表明，这个过程需经历一个高能量的中间状态，此时形成一种旧键没有完全断裂、新键没有完全形成的过渡态 H···H···Cl，如图 2−3−6 所示。过渡态的能量与反应物的平均能量之差 E_a 称为基元反应 $H_2 + Cl\cdot \longrightarrow HCl + H\cdot$ 的活化能。活化能的存在是化学反应通常需要获得能量才能实际发生的原因。不同的基元反应活化能大小不同，因此化学反应速率不同。显然，活化能越高，反应越难发生。

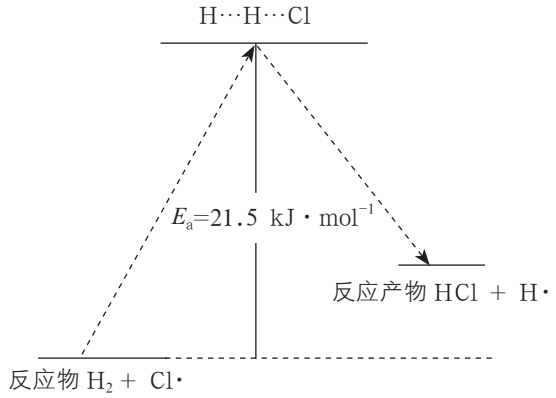


图2−3−6 基元反应$H_2 + Cl\cdot \longrightarrow HCl + H\cdot$的活化能示意图

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

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

表2−3−5 一些化学反应的活化能

化学反应	E_a /(kJ · mol^{-1})
$NH_4CNO = CO(NH_2)_2$	97.1
$CH_3N_2CH_3 = N_2 + C_2H_6$	219.7
$2NO + Cl_2 = 2NOCl$	15.5

追根寻源

对活化能本质的认识

100 多年来，为了正确认识活化能并从理论上进行计算，科学家一直在进行探讨，提出了若干个化学反应速率理论。其中，最著名的是基元反应碰撞理论和基元反应过渡态理论。

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

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

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

过渡态是反应过程中具有最高能量的一种结构状态，过渡态能量与反应物的平均能量的差值相当于活化能。实验研究已证实过渡态确实存在。

阿伦尼乌斯公式

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

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

式中：k 为反应速率常数；A 为比例系数；e 为自然对数的底；R 为理想气体常数；E_a 为活化能，单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 或 $kJ \cdot mol^{-1}$。

该经验公式表明，当 $E_a > 0$ 时，升高温度，反应速率常数增大，化学反应速率随之提高。由该公式还可知，E_a 值越大，改变温度对反应速率的影响程度就越大。这就是升高相同温度时，不同化学反应的速率提高的倍数不同的原因。

五、催化剂对化学反应速率的影响

交流 · 研讨

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

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

表 2–3–6 一些化学反应使用催化剂前后的活化能及反应速率常数之比

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

催化剂是能改变化学反应速率而在反应前后本身的质量和化学性质不变的物质。由于催化剂的质量和化学性质在反应前后不变，反应历程中必定既包括有催化剂参与的反应，又包括使催化剂再生成的反应。可见，催化剂通过参与反应改变反应历程、改变反应的活化能来改变化学反应速率（如图 2–3–7 所示臭氧分解反应的历程）。需要注意的是，催化剂不能改变化学反应的平衡常数，不能改变平衡转化率。

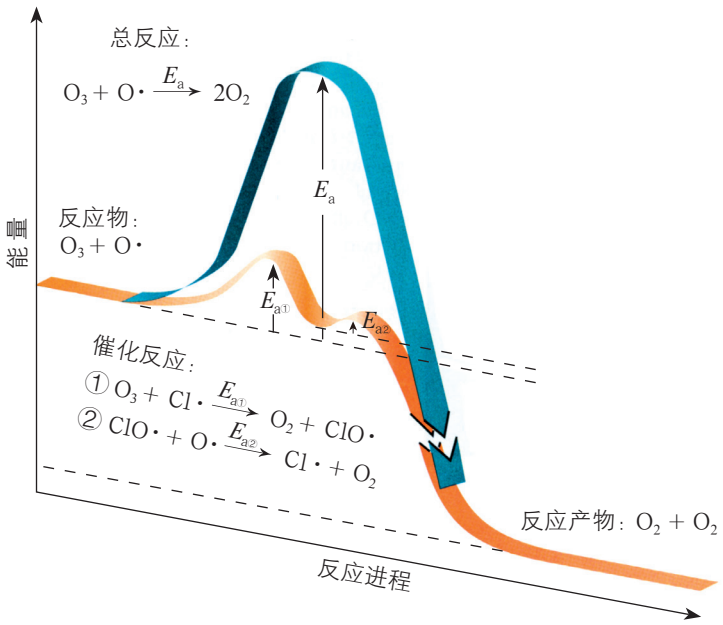


图2–3–7 臭氧分解反应以及氯自由基催化臭氧分解反应过程中的能量变化示意图

平流层中的氯氟烃为什么会对臭氧层产生破坏作用？这是由于氯氟烃光解产生的氯自由基的催化作用改变了臭氧分解反应的历程，降低了反应的活化能，加快了臭氧的分解反应。

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

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

（环氧乙烷）

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

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

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

升高温度和使用催化剂都可以提高化学反应的速率。但是，采用升高温度的方法提高化学反应速率往往对设备有着很高的要求，难以实现。而由表 2–3–6 中的数据可以看出，催化剂可以较大幅度地降低反应的活化能，从而非常有效地提高化学反应速率。因此，研制高效催化剂来提高有关化学反应的速率对于化工生产具有十分重要的意义。

练习与活动

学习·理解

1. 在一定容积的密闭容器中进行如下反应：

$$4A(g) + 5B(g) = 2C(g)$$

（1）开始时 A 的浓度为 8 mol·L^{-1}，2 s 后 A 的浓度为 4 mol·L^{-1}，计算该化学反应的速率。

（2）请用适当的理论模型解释下列现象。

① 温度升高，化学反应的速率提高。

② 使用催化剂，化学反应的速率提高。

应用 · 实践

2. 请你解释下列现象。

（1）医用药品常在低温、干燥的环境中密封保存。

（2）向一堆篝火“鼓风”，可以使火势变强。

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

3. 向容积固定的密闭容器中通入 1 mol H_2 和 1 mol I_2 蒸气，发生反应：

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

在其他条件不变的情况下，分别升高温度、加入催化剂、充入更多的氢气，讨论该反应的速率变化情况并说明理由。

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

资料 1：室温下，过氧化氢溶液可与氢碘酸反应：

$$H_2O_2 + 2HI \rightleftharpoons I_2 + 2H_2O$$

资料 2：碘单质溶于水后，溶液为棕黄色。

资料 3：实验数据见下表。

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

（1）通过资料 3 中的数据，可以得出的结论是_____

_____。

（2）资料 3 中编号为①的实验中反应继续进行，20 s 后测得过氧化氢的浓度为 0.08 mol · L^{-1}，则 $v(HI)$ =_____。

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

① 该小组同学提出上述假设的依据是_____

_____。

② 请设计实验方案验证：碘化钾能提高过氧化氢分解反应的速率（仪器和试剂可自选）。

实验方案：_____

_____。

5. 某研究人员通过研究得到以下两组数据（E_a 为反应的活化能）。

第 1 组：

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

第 2 组：

反应	E_a/(kJ · mol^{-1})	v(A)/v(B)
A	100	3 205
B	120	

结合第 1 组和第 2 组的数据，你认为他所研究的问题是_____。

第 4 节　化学反应条件的优化——工业合成氨

联想 · 质疑

自 1784 年氨被发现以来，人们一直在研究如何利用化学方法由氮气和氢气合成氨，但直到 1913 年才实现了合成氨的工业化生产。经过研究人员的不断努力，几十年后终于建造了日产氨 1 000 吨的大型装置。

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



图2–4–1　合成氨厂一角

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

一、合成氨反应的限度

交流 · 研讨

工业合成氨的反应为：$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$。

1. 已知在 298 K 时：$\Delta H = -92.2\ \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$，$\Delta S = -198.2\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$。根据反应的焓变和熵变分析在 298 K 时合成氨反应能否正向自发进行。

2. 利用化学平衡移动的知识分析什么条件有利于氨的合成。

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

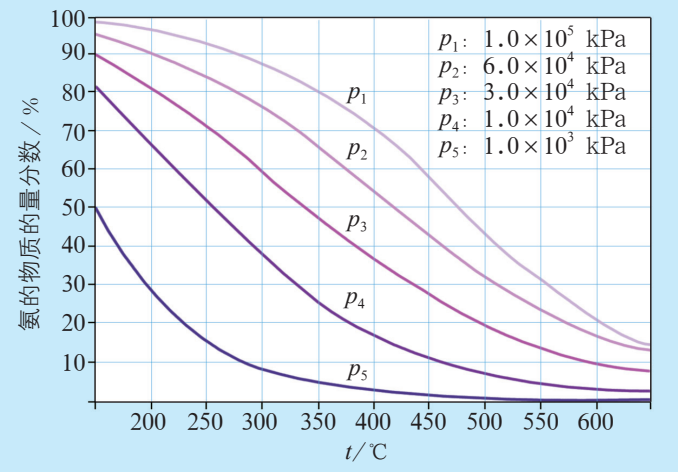


图2–4–2　平衡混合物中氨的含量与温度、压强的关系

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

二、合成氨反应的速率

由化学平衡移动的原理可知，合成氨反应要在高压和低温的条件下进行才能得到较高的平衡转化率。但是，高压条件对设备提出了苛刻的要求，而反应温度的降低势必延长达到化学平衡的时间，致使生产效率降低，失去工业化生产的意义。因此，在寻找最佳的生产条件时，除了要考虑影响化学平衡的有关因素外，还要研究应采取哪些措施来提高反应的速率。

交流 · 研讨

1. 可以通过控制哪些反应条件来提高合成氨反应的速率？

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

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

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

3. 根据表 2–4–1 所给数据分析催化剂对合成氨反应的速率的影响。

表 2–4–1　催化剂对合成氨反应的速率的影响

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

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

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

除此之外，温度对合成氨反应的速率也有显著影响：温度越高，反应进行得越快。

化学与技术

工业合成氨的催化历程

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

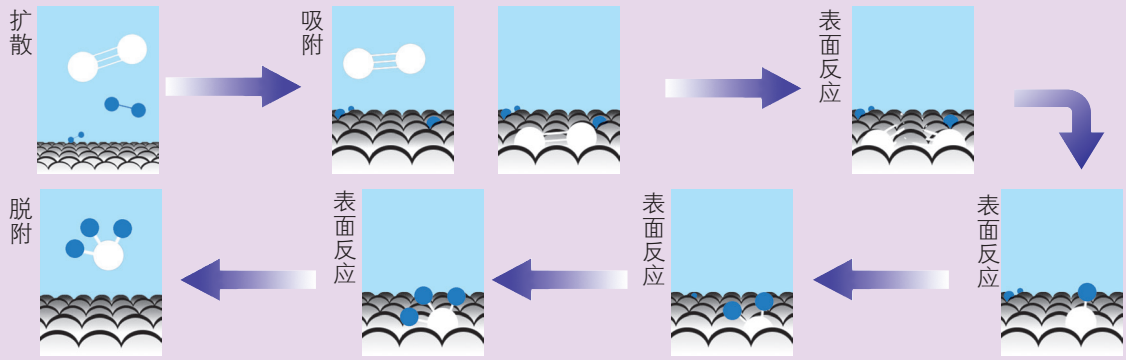


图2–4–3　合成氨反应的催化历程示意图

根据对合成氨反应的速率及催化反应历程的研究，得出以下结论：

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

2. 为了提高氨的脱附速率，以空出活性中心供继续合成氨使用，必须降低反应后混合气体中氨的比例，适时地将氨从反应后的混合气体中分离出来。

三、合成氨生产的适宜条件

交流 · 研讨

1. 根据合成氨反应的特点，应分别采取什么措施提高该反应的平衡转化率和反应速率？将有关建议填入下表中。

提高反应的平衡转化率		提高反应的速率	
反应特点	措施	反应特点	措施
放热		活化能高	
正向反应分子数减小		低温时反应速率低	
反应可逆		原料气浓度增大能提高反应速率	
		氨气浓度增大能降低反应速率	

2. 尝试为合成氨生产选择适宜的条件。

3. 在确定合成氨生产的适宜条件的过程中，你遇到了哪些问题，又是怎样解决的？

4. 为了提高合成氨生产的能力，还可以在哪些方面做进一步改进？

在合成氨生产中，达到高转化率与高反应速率所需要的条件有时是相互矛盾的。例如，从化学平衡的角度分析，在氮气和氢气的物质的量之比为 1∶3 时平衡转化率最高。根据反应速率与参与反应的物质的浓度关系式分析，提高氢气的压强似乎更有利于提高合成氨反应的速率，但是，氮气在催化剂上的吸附分解为总反应中最慢的步骤，即这是影响反应速率的关键步骤。实验表明，适当提高氮气的比例，使氮气和氢气的物质的量之比为 1∶2.8 时更能加快合成氨反应的进行。因此，选择合成氨生产的条件时，既不应片面地追求高转化率，也不应只追求高反应速率，而应该寻找以较高的反应速率获取适当转化率的反应条件。此外，还应该考虑原料的价格、未转化的合成气（氮气和氢气）的循环使用、反应热的综合利用等问题。

目前，合成氨生产一般选择铁做催化剂；反应温度控制在 700 K 左右；根据反应器可使用钢材的质量及综合指标来选择压强，大致分为低压（1×10^7 Pa）、中压（2×10^7 ~ 3×10^7 Pa）和高压（8.5×10^7 ~ 1×10^8 Pa）三种类型；通常采用氮气与氢气物质的量之比为 1 ∶ 2.8 的投料比。在中压工艺条件下，合成氨厂出口气中的氨含量一般为 13% ~ 14%。

合成氨工业生产需要高温、高压的反应条件，而且催化剂易中毒、使用寿命不长。据估计，在自然界里，常温、常压下，通过生物固氮酶催化剂（如根瘤菌）的作用每年可以从空气中固定 1 亿吨氮。因此，仿生固氮酶催化剂的研制这一前沿课题一直备受关注，人们仍在不断探索中。

化学与技术

合成氨的生产流程

合成氨的整个工业生产包括造气、净化、合成氨三大部分。

造气 原料气中的氮气来自空气，而氢气来自天然气、煤和炼油产品。以天然气为原料时，反应可简单表示为：

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温}} CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{高温}} CO_2 + H_2$$

净化 消除造气过程中夹带的杂质，防止催化剂中毒。

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

合成氨生产过程中，要使用多种催化剂、十几个反应塔或吸收塔、上百个热交换器和循环泵以及上千米的管道，这些构成了合成氨厂错落有致的设备布局。

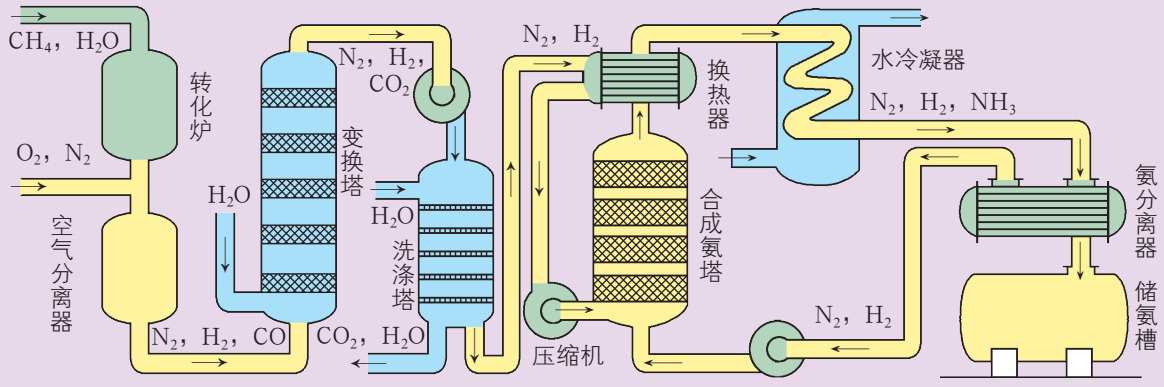


图2–4–4 合成氨工业生产流程示意图

练习与活动

学习 · 理解

1. 请查找资料，了解在合成氨的工业生产中采取了哪些措施来提高原料的利用率，以及合成氨工艺有哪些新的进展。

2. 你认为化工生产中，选择适宜的反应条件需要从哪些角度考虑，需要考虑哪些因素？请尝试用图示的方式表示自己的想法。

应用 · 实践

3. 硫酸工业制法涉及的主要反应为：

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

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

反应①的平衡常数 K 随温度升高而减小，所用催化剂的主要成分为 V_2O_5（6% ~ 12%）、K_2SO_4（17% ~ 20%）、SiO_2（50% ~ 70%），能使催化剂中毒的物质有 As_2O_3、SeO_2、HF 等。

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

4. 煤的液化是获得清洁燃料的一种方式，主要是将煤转化成乙醇（C_2H_5OH）。有人设想先用煤与水蒸气反应生成一氧化碳，再通过下面的反应实现煤的液化：

$$2CO(g) + 4H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_5OH(l) + H_2O(l) \qquad \Delta H = -342.5\ kJ \cdot mol^{-1}$$

若要利用这个反应进行乙醇的工业化生产，应采取哪些措施？

微项目

探讨如何利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇

——化学反应选择与反应条件优化

项目学习目标

- 通过利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇反应的选择以及对反应条件的优化，体会反应的焓变、熵变、化学平衡和速率相关知识的应用价值，形成从物质转化以及反应的方向、限度、快慢等多个角度综合分析、解决工业生产实际问题的基本思路。
- 通过本项目的学习，树立绿色化学理念，认识到利用化学反应将无用物质转化为有用物质是解决环境问题的重要途径之一。

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

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

如果能利用含有二氧化碳的工业废气为碳源合成甲醇，既可为减少二氧化碳的排放提供一种良好的解决方法，又可为甲醇的合成提供一条绿色合成的新途径，意义重大。

本项目活动中，你将以利用工业废气中的二氧化碳为原料实现甲醇的工业生产为目的，尝试选择适宜的反应，并优化其反应条件。

项目活动 1　选择合适的化学反应

利用工业废气中的二氧化碳合成甲醇，还需要寻找氢源。如果选取常见的氢气或水作为氢源，可能设计出以下两个反应。你认为哪个反应更适宜于甲醇的工业生产？请说明理由。

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

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

表 2–5–1　上述两个化学反应的焓变和熵变

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

注：1）反应温度为 298 K，各气体分压为 100 kPa。在相同温度下，当气体混合物中的某一组分占据与该气体混合物相同的体积时，所形成的压强为该组分的分压。

2）假设反应的焓变和熵变不随温度的改变而变化。

设计适于工业生产的化学反应时，首先要考虑反应在指定条件下能否正向自发进行，其次要考虑原料的来源等。

假设反应焓变和熵变不随温度的改变而变化，根据表 2–5–1 提供的数据可知，反应①为放热的熵减小反应，低温下能正向自发进行；而反应②为吸热的熵减小反应，不能通过改变温度使其正向自发进行。因此，工业上可以工业废气中的二氧化碳为原料，利用反应①合成甲醇。

项目活动 2　选择适宜的反应条件

研究发现，以二氧化碳和氢气为原料合成甲醇时，通常还伴随着以下副反应：

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

298 K 时，该反应的焓变为 +41.17 kJ · mol^{-1}，熵变为 +42.08 J · mol^{-1} · K^{-1}。

1. 在选择适宜的反应条件时，应当考虑哪些因素？请尝试为以二氧化碳和氢气为原料工业生产甲醇的反应选择适宜的反应条件并说明理由。

2. 下列是某些同学在选择反应条件时，利用相关理论和资料卡片中所提供的实验数据对其观点进行的论证。请你对他们的观点和论证过程进行分析、评价，并帮助他们完善论证。

同学甲：理论上反应物的浓度越大、总压越高、温度越低，越有利于平衡正向移动。因此，应尽可能增大反应物浓度，并在低温、高压条件下进行反应。反应物中氢气较难获得，因此最好增大二氧化碳的浓度；高压对设备要求比较高，还存在安全问题，在实际生产中压强不宜太高。

同学乙：工业废气中二氧化碳的浓度是有一个大致固定范围的。从资料 1 中的数据看，增大氢气的浓度对提高产率是比较有效的。另外，根据资料 2 中的数据分析，温度在 520 K 左右时甲醇的产率最高，可见低温不是最佳生产条件。可是，为什么温度升高时，甲醇的产率会先增大后减小呢？

同学丙：反应速率对工业生产也很重要，所以应该选择合适的催化剂。而且由资料 3 可以看出，合适的催化剂不仅能提高一定反应时间内的产率，还能提高选择性，减小副反应的影响。

同学丁：如果考虑副反应，增大氢气和二氧化碳的浓度都不好，因为副反应的平衡也会正向移动，速率也会提高，最好想办法移走产物甲醇。

同学乙：与副反应相比，增大氢气的浓度对主反应还是比较有利的。

同学甲：如果催化剂对工业生产很重要，在选择温度时也要考虑温度对所用催化剂的催化效率的影响。

3. 在为工业生产选择适宜条件时，你认为需要从哪些角度进行综合分析？在分析过程中，需要注意哪些问题？

资料卡片

资料 1　反应物的物质的量之比对反应的影响

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

$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$	2 ∶ 1	3 ∶ 1	5 ∶ 1	7 ∶ 1
$\alpha(CO_2)$/%	11.63	13.68	15.93	18.71
$\varphi(CH_3OH)$/%	3.04	4.12	5.26	6.93

注：1）α 为转化率，φ 为产率，反应条件为温度 553 K、总压 2 MPa，催化剂为 $CuO–ZnO–Al_2O_3$。

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

资料 2　压强与温度对甲醇产率的影响

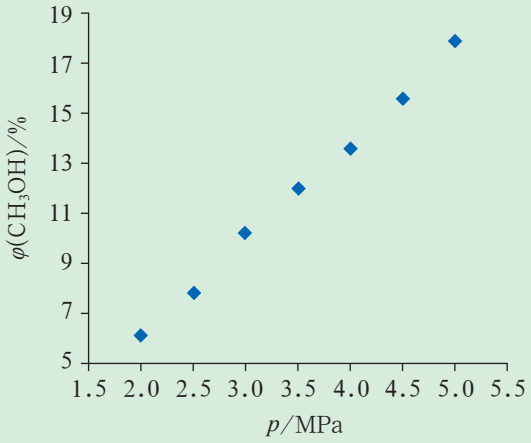


图2–5–1　不同总压对甲醇产率的影响

523 K，$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3 ∶ 1，
催化剂为 Cu/Zn/Al/Zr 纳米纤维

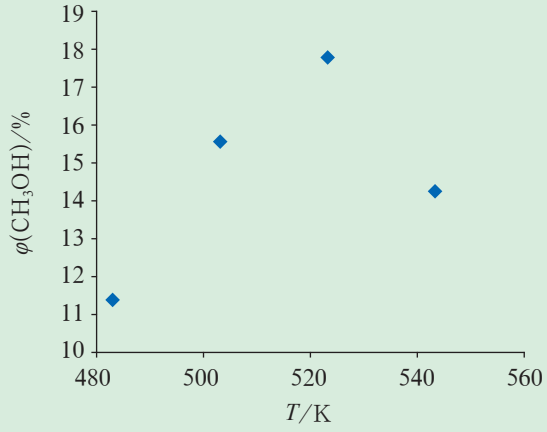


图2–5–2　不同温度对甲醇产率的影响

总压 5 MPa，$n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3 ∶ 1，
催化剂为 Cu/Zn/Al/Zr 纳米纤维

资料 3　催化剂的组成对反应的影响

表 2–5–3　催化剂组成的改变对甲醇产率和选择性的影响

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

注：1）反应条件为 $n(H_2)$ ∶ $n(CO_2)$ = 3 ∶ 1，温度 553 K，总压 4 MPa。

2）wt.%：质量分数。

3）选择性：生成甲醇的二氧化碳在全部二氧化碳反应物中所占的比例。

4）甲醇产率单位［g·(kg− 催化剂)$^{-1}$·h^{-1}］：单位质量催化剂在单位时间内所获得的产物量；该产率多称为时空收率，常用于评价催化剂活性。

选择适宜的反应条件时，一般要从化学平衡和化学反应速率、主反应和副反应等多个方面综合考虑，并依据有关理论和实验数据对所选择的条件进行论证。例如，在选择温度条件时，需要综合考虑温度对平衡移动方向、反应速率和催化剂活性的影响；在考虑调控反应体系中各组分浓度、促使平衡正向移动时，需要考虑如何避免或减少副反应的发生及如何选择性地促进主反应正向移动。

此外，催化剂的使用对甲醇产率的提高具有不可忽视的作用。由理论计算得知，室温下二氧化碳与氢气合成甲醇反应的平衡常数 K 为 $6.8\times10^{-3}\ \text{mol}^{-2}\cdot\text{L}^{2}$，结合实验数据可知该反应正向进行的程度并不理想。在这种情况下，寻找催化效率高、选择性高的催化剂，有效缩短反应达到平衡的时间，在尽可能短的时间内获得尽量多的产物，是推动该反应投入实际生产的一个重要研究方向。以 Cu、CuO 为主要活性成分的铜基催化剂是目前二氧化碳加氢合成甲醇研究的主要对象之一，这种催化剂的活性温度范围通常为 433 ~ 543 K。目前，人们正在努力开发在较低温度下具有优良活性和选择性的催化剂。

在工业生产中，还需要考虑成本、工艺、安全性等多方面因素，如常常配置一些辅助装置，包括二氧化碳富集装置、甲醇－水分离装置以及副产物一氧化碳回收装置等。

除甲醇外，还有很多化工产品可以利用二氧化碳为碳源来进行合成，如乙烯、乙醇和二甲醚等。合成这些物质时，可以用类似的思路来分析其可能性和可行性。这样，既可以解决二氧化碳排放过多带来的环境问题，又可以将其转化为有价值的产品，是十分值得探索的课题。

项目成果展示 ▶▶

1．归纳总结设计化学反应解决实际问题的一般思路。

2．将一个化学反应用于实际化工生产时，必然遇到选择适宜反应条件的问题。请归纳总结解决这类问题的基本思路。

3．归纳总结通过本项目的学习形成的对利用化学反应规律调控化学反应的新认识。

本章自我评价

本章通过对化学反应的方向、化学平衡常数、影响化学平衡的因素的学习和对化学反应历程、影响化学反应速率因素的深入了解，继续发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”化学学科核心素养，重点发展“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

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

学习 · 理解

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

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

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

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

3. 关于反应 $A(g) + B(g) \overset{\text{催化剂}}{\rightleftharpoons} C(g)$ $\Delta H < 0$，下列说法中，正确的是（　　）。

A. 一定是自发反应

B. 温度升高，化学反应速率加快

C. 反应物浓度增大，平衡向正反应方向移动

D. 催化剂不参与化学反应

应用 · 实践

4. 请判断以下过程是熵增加过程还是熵减小过程。

（1）$C_2H_5OH(l) = C_2H_5OH(s)$　　（2）$N_2O_4(g) = 2NO_2(g)$

（3）$\frac{1}{2}O_2(g) + Cu(s) = CuO(s)$　　（4）$NH_3(g) + HCl(g) = NH_4Cl(s)$

（5）$N_2(g) + 3H_2(g) = 2NH_3(g)$

5. 工业上氧化二氧化硫制三氧化硫反应的热化学方程式为：

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

假设该反应处于平衡状态，在容积不变的条件下，下列措施会对化学平衡产生怎样的影响？

（1）增加二氧化硫　（2）升高温度　（3）增大压强　（4）移出三氧化硫

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

（1）如果降低温度有利于氢气的生成，那么，正反应是放热反应还是吸热反应？

（2）如果要提高一氧化碳的平衡转化率，应该采取哪些措施？

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

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

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

迁移 · 创新

8. 工业上利用一氧化碳和水蒸气在一定条件下发生以下反应来制取氢气：

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

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

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

（1）容器①中反应达到平衡时，生成 H_2 的物质的量为_____。

（2）若容器①的容积变为原来的一半，则 CO 的平衡转化率_____（填“增大”“减小”或“不变”）。

（3）计算容器②中反应的平衡常数 K =_____。

（4）容器②中反应的速率大于容器①中反应的速率，原因是_____

_____。

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

9. 某化学小组为了研究外界条件对化学反应速率的影响，进行了如下实验。

【实验原理】

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

【实验内容及记录】

实验编号	室温下，试管中所加试剂及其用量 /mL				室温下溶液颜色褪至无色时所需时间 /min
	0.2 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 溶液	H_2O	0.04 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液	0.36 mol·L^{-1} 稀硫酸	
①	2.0	2.0	1.0	1.0	4.1
②	3.0	1.0	1.0	1.0	3.7

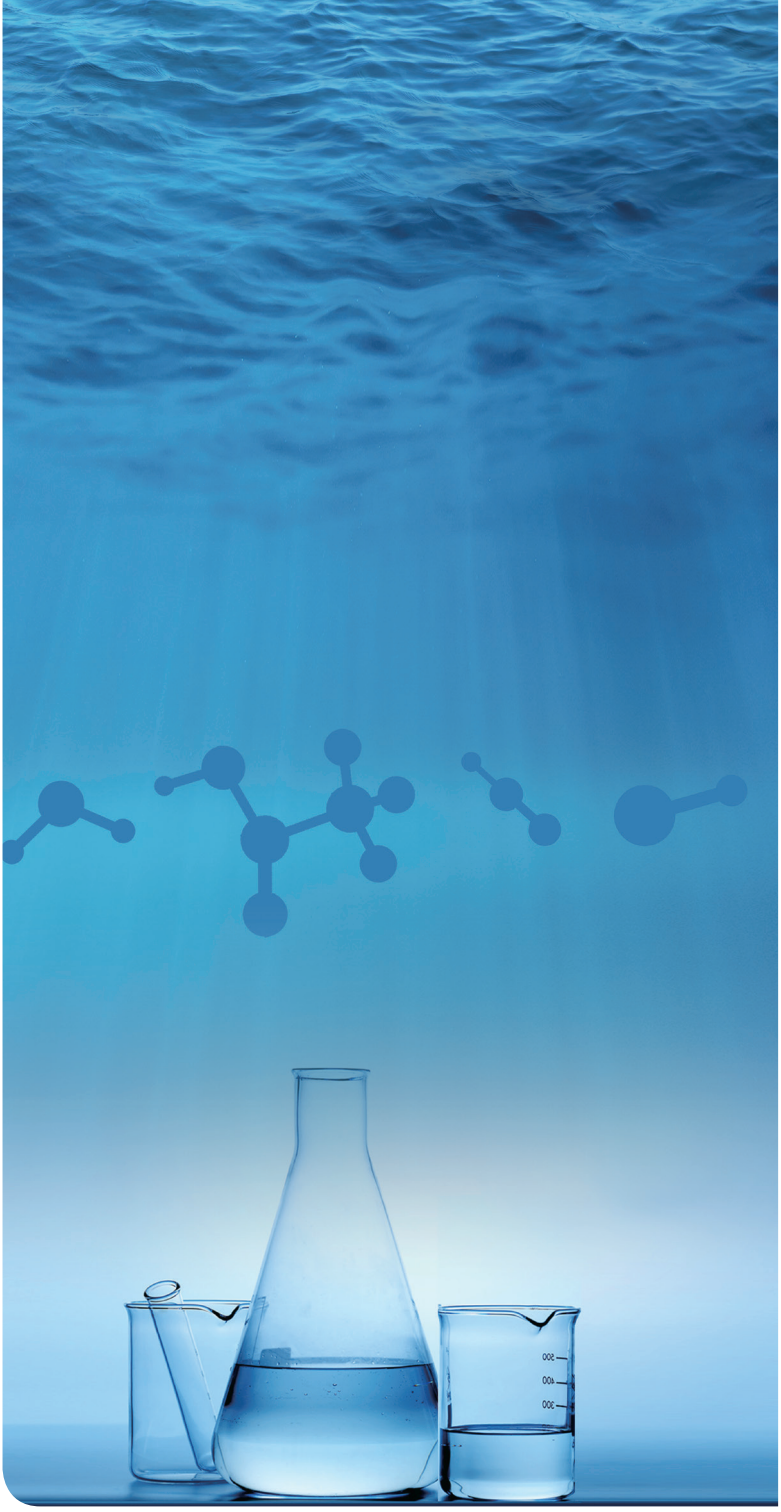
（1）实验目的是_____。

（2）请解释实验②中加入1.0 mL蒸馏水的原因：_____。

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

实验编号	室温下，试管中所加试剂及其用量 /mL				向试管中加入少量固体	室温下溶液颜色褪至无色时所需时间 /min
	0.2 mol·L^{-1} $H_2C_2O_4$ 溶液	H_2O	0.04 mol·L^{-1} $KMnO_4$ 溶液	0.36 mol·L^{-1} 稀硫酸		
③	3.0	_____	_____	_____	_____	t

若所加固体对反应确有催化作用，应观察到的现象是 _____。



第3章 物质在水溶液中的行为

在地球演变与生物进化的过程中，水承担了重要角色，水溶液的作用也无可替代。

无论是在自然界里，还是在工农业生产和科学研究中，许多重要的化学反应都需要在水溶液中进行。而谈到水溶液，人们往往会联想到许多问题。例如：

物质溶于水后会发生什么变化？

物质在水中是如何存在的？

物质在水中会与水发生怎样的相互作用？

物质在水中的反应有哪些规律？

……

要弄清这些问题，首先需要了解作为溶剂的水自身具有什么性质，然后需要探讨加入溶质后水与溶质之间会发生什么相互作用，进而研究水溶液中溶质之间会发生什么反应。事实上，溶质在水中既可能电离——溶质是电解质，也可能不电离——溶质是非电解质。本章讨论的对象只限于在水溶液中能够电离的溶质——电解质。

第 1 节　水与水溶液

第 2 节　弱电解质的电离　盐类的水解

第 3 节　沉淀溶解平衡

第 4 节　离子反应

微项目　揭秘索尔维制碱法和侯氏制碱法

——化学平衡思想的创造性应用

本章自我评价

第 1 节　水与水溶液

联想 · 质疑

电解质溶液（如盐酸、CH_3COOH 溶液等）能够导电。那么，纯水能导电吗？为了研究这个问题，有人曾经用经过很多次纯化处理所制得的纯水进行导电性实验。你认为实验结果会是怎样的？

一、水的电离

实验证明，经过很多次纯化处理所制得的水仍然具有导电性。这说明纯水中存在着能自由移动的离子。经分析得知纯水中存在 H^+ 和 OH^-，它们是由水分子电离产生的。水的电离方程式为：

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

水的电离在一定条件下可以达到**电离平衡**（ionization equilibrium），根据化学平衡原理可知：

$$K_W = c_{平}(H^+) \cdot c_{平}(OH^-)$$

在水溶液中，H^+ 和 OH^- 都不是单独存在的。例如，1 个 H^+ 一般与 4 个水分子结合。为了书写方便，通常仍写成 H^+ 和 OH^-。

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

在一定温度下，K_W 是一个常数；在不同温度下，K_W 的数值有所不同。水的电离是吸热过程，所以升温有利于水的电离，水的离子积也随之增大。实验测得，25 ℃时纯水中的 $c_{平}(H^+)$ 和 $c_{平}(OH^-)$ 都是 $1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，由此计算得到 25 ℃时的 K_W 为 $1.0 \times 10^{-14}\ mol^2 \cdot L^{-2}$。室温下 K_W 一般也取这个数值。

表3-1-1　不同温度下水的离子积常数

t /℃	K_W/(mol^2 · L^{-2})	t /℃	K_W/(mol^2 · L^{-2})
25	1.0×10^{-14}	80	2.5×10^{-13}
55	7.3×10^{-14}	100	5.5×10^{-13}

K_W 的数值很小，由此可知水的电离程度很小，水中存在的主要是水分子。

二、电解质在水溶液中的存在形态

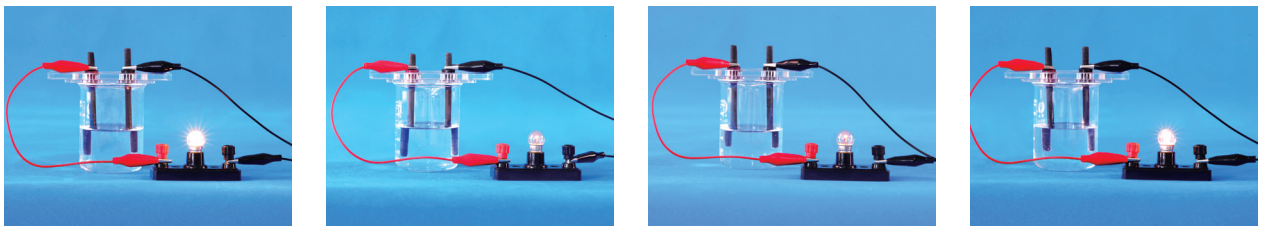
观察 · 思考

电解质溶液的导电能力一样吗

纯水的导电能力非常弱，但是向其中加入电解质形成溶液后导电能力会增强。请通过实验检验盐酸、氨水、CH_3COOH 溶液和 NaCl 溶液具有的导电能力并比较它们导电能力的强弱。

实验

在四个烧杯中分别盛有等体积、等浓度（0.5 mol·L^{-1}）的盐酸、氨水、CH_3COOH 溶液、NaCl 溶液，按图 3-1-1 连接仪器并接通电源，观察灯泡的亮度。



盐酸　　氨水　　CH_3COOH 溶液　　NaCl 溶液

图3-1-1　溶液的导电实验

思考

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

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

在稀的水溶液中能完全电离的电解质称为**强电解质**（strong electrolyte）。书写强电解质的电离方程式时常用符号“$=$”，如氯化氢和氯化钠的电离方程式分别为：

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

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

这种在溶于水时部分电离的电解质称为**弱电解质**（weak electrolyte）。弱酸（如醋酸）、弱碱（如一水合氨）都是弱电解质。水是极弱的电解质。弱电解质溶液中存在着电离平衡。书写弱电解质的电离方程式时常用符号“$\rightleftharpoons$”，如醋酸和一水合氨的电离方程式分别为：

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

强电解质在稀的水溶液中全部以离子的形态存在，而弱电解质的电离趋势很小，在水溶液中弱电解质主要以分子的形态存在。例如，CH_3COOH 溶液中，H^+ 和 CH_3COO^- 很少，醋酸主要以 CH_3COOH 分子的形态存在。

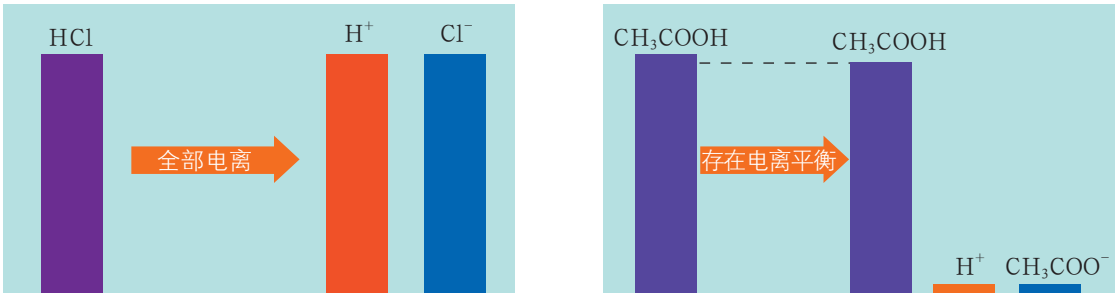


图3−1−2　HCl和CH_3COOH电离情况的比较

电解质溶液中，不论是离子还是分子，都不是单独存在的，而是与水分子相互吸引、相互结合，以“水合离子”或“水合分子”的形态存在的。这种溶质离子或分子与溶剂分子相互吸引的作用叫作溶剂化作用。

三、水溶液的酸碱性与pH

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

交流 · 研讨

利用水的离子积可以计算溶液中 H^+ 或 OH^- 的浓度。例如，室温下测得某酸溶液中的 $c_{平}(H^+)$ 为 1.0×10^{-5} mol · L^{-1}，根据

$$K_W = c_{平}(H^+)\cdot c_{平}(OH^-) = 1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}$$

可得该酸溶液中的 $c_{平}(OH^-)$ 为：

$$c_{平}(OH^-) = \frac{K_W}{c_{平}(H^+)} = \frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}}{1.0\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}} = 1.0\times10^{-9}\ mol\cdot L^{-1}$$

1. 下表列出了室温下一些溶液的 $c_{平}(H^+)$ 或 $c_{平}(OH^-)$，请填上空缺的数据。

化合物	c/(mol · L^{-1})	$c_{平}(H^+)$/(mol · L^{-1})	$c_{平}(OH^-)$/(mol · L^{-1})
HCl	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	
HNO_3	1.0×10^{-3}	1.0×10^{-3}	
NaOH	1.0×10^{-2}		1.0×10^{-2}
KOH	1.0×10^{-3}		1.0×10^{-3}

2. 由表中的数据你能发现什么规律？

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

$c_{平}(H^+) > c_{平}(OH^-)$，溶液呈酸性，且 $c_{平}(H^+)$ 越大，酸性越强

$c_{平}(H^+) = c_{平}(OH^-)$，溶液呈中性

$c_{平}(H^+) < c_{平}(OH^-)$，溶液呈碱性，且 $c_{平}(OH^-)$ 越大，碱性越强

在实际应用中，人们常用 pH 来表示溶液的酸碱度。

$$pH = -\lg c_{平}(H^+)$$

室温下，水溶液的 pH、$c_{平}(H^+)$ 与酸碱度的关系如图 3–1–3 所示。

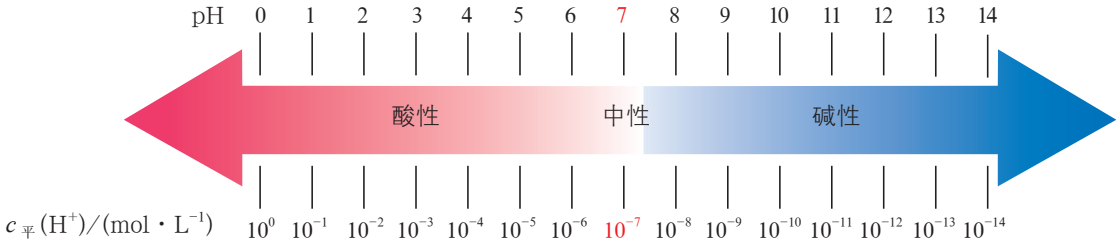


图3–1–3　室温下水溶液的pH、$c_{平}(H^+)$与酸碱度的关系

室温下：

酸性溶液　$c_{平}(H^+) > c_{平}(OH^-)$，

$c_{平}(H^+) > 1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，

$pH < 7$

中性溶液　$c_{平}(H^+) = c_{平}(OH^-) = 1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，

$pH = 7$

碱性溶液　$c_{平}(H^+) < c_{平}(OH^-)$，

$c_{平}(H^+) < 1.0 \times 10^{-7}\ mol \cdot L^{-1}$，

$pH > 7$

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

解：

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

因为　$K_W = c_{平}(H^+)\cdot c_{平}(OH^-)$

所以　$c_{平}(H^+) = \dfrac{K_W}{c_{平}(OH^-)}$

$$\mathrm{pH} = -\lg c_{平}(H^+)$$

$$= -\lg \frac{K_W}{c_{平}(OH^-)}$$

$$= -\lg \frac{1.0\times10^{-14}}{1.0\times10^{-3}}$$

$$= 11.0$$

答：该溶液的 pH 为 11.0。

溶液的 pH 可用酸碱指示剂、pH 试纸等来测定；精确地测定溶液的 pH，则需要使用酸度计。

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



图3–1–4　用于精确测量溶液pH的酸度计

练习与活动

学习·理解

1. 下列说法中，正确的是（　　）。

A. 在任何温度下，纯水的 pH 都等于 7

B. 在任何温度下，纯水都呈中性

C. 在 95 ℃时，纯水的 pH 小于 7

D. 在 95 ℃时，纯水中 $c_{平}(H^+)$ 小于 10^{-7} mol·L^{-1}

2. CH_3COOH 溶液是实验室中的常用试剂。

（1）请分析 CH_3COOH 溶液的组成：_____。

（2）下列说法中，能够解释 CH_3COOH 溶液呈酸性的是（　　）。

A. CH_3COOH 中含氢元素

B. CH_3COOH 电离使溶液中 $c_{平}(H^+) > c_{平}(OH^-)$

C. CH_3COOH 能电离出 H^+

D. CH_3COOH 能促使水电离出更多的 H^+

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

应用·实践

3. 有下列四种物质：

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

（1）属于强电解质的是_____，属于弱电解质的是_____。（填序号）

（2）请写出四种物质的电离方程式。

NaOH：_____；

CH_3COOH：_____；

$NH_3 \cdot H_2O$：_____；

$Al_2(SO_4)_3$：_____。

4. 计算室温下下列溶液的 pH。

（1）物质的量浓度为 0.01 mol·L^{-1} 的盐酸。

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

5. pOH 也可以用来表示溶液的酸碱度，其规定如下：

$$pOH = -\lg c_{平}(OH^-)$$

请计算 1.0×10^{-3} mol·L^{-1} NaOH 溶液的 pOH。

6. 室温下，测得某溶液中 $c_{平}(H^+) = 2.4 \times 10^{-7}$ mol·L^{-1}，则 OH^- 的物质的量浓度为_____，该溶液呈_____（填“酸性”“中性”或“碱性”）。

第 2 节　弱电解质的电离　盐类的水解

联想 · 质疑

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

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

一、弱电解质的电离平衡

1. 电离平衡常数

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

弱酸在水中的电离常数通常用 K_a 表示。例如：

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

$$K_a = \frac{c_{平}(CH_3COO^-) \cdot c_{平}(H^+)}{c_{平}(CH_3COOH)}$$

弱酸的电离常数越大，弱酸电离出 H^+ 的能力就越强，酸性也就越强；反之，酸性越弱。例如，氢氰酸（HCN）、醋酸、氢氟酸这三种一元酸在室温下的电离常数分别为：

$$K_a(HCN) = 6.2 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$K_a(CH_3COOH) = 1.7 \times 10^{-5}\ mol \cdot L^{-1}$$

$$K_a(HF) = 6.8 \times 10^{-4}\ mol \cdot L^{-1}$$

K_a 表明，这三种酸的酸性由弱到强的顺序是氢氰酸、醋酸、氢氟酸。

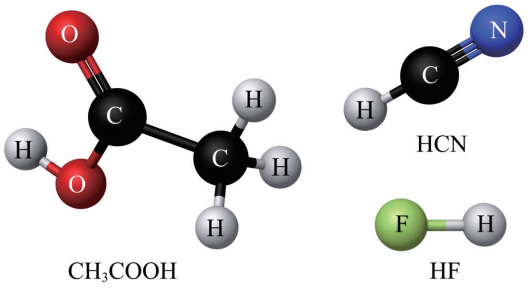


图3–2–1　三种弱酸分子的模型



图3–2–2　三种弱酸的酸性强弱与电离常数大小的关系

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

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

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

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

$$NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{c_{平}(NH_4^+) \cdot c_{平}(OH^-)}{c_{平}(NH_3 \cdot H_2O)}$$

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

拓展视野

电离度

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

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

例如，在 25 ℃时，0.10 $mol \cdot L^{-1}$ CH_3COOH 溶液中，醋酸的电离度是 1.3%，即大约每 77 个醋酸分子中有 1 个醋酸分子电离成 H^+ 和 CH_3COO^-。

表 3–2–1　几种弱电解质的电离度（25 ℃，0.10 mol · L^{-1}）

弱电解质	化学式	α/%	弱电解质	化学式	α/%
醋酸	CH_3COOH	1.3	氢氰酸	HCN	0.0079
亚硝酸	HNO_2	7.0	一水合氨	$NH_3 \cdot H_2O$	1.3
氢氟酸	HF	7.8	苯甲酸	C_6H_5COOH	2.5

电离度实质上是一种平衡转化率，表示弱电解质在水中的电离程度。弱电解质溶液的浓度不同，弱电解质的电离度就不同；溶液越稀，弱电解质的电离度就越大。

2. 影响电离平衡的因素

观察 · 思考

1. 观察表 3–2–2 给出的数据，可以得出什么结论?

表 3–2–2　不同温度下一水合氨的电离常数

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

2. 请根据化学平衡影响因素的相关知识，分析温度、浓度等外界条件对电离平衡的影响。

与其他平衡相同，弱电解质的电离在水中达到电离平衡时，其电离程度的大小主要是由电解质本身的性质决定的，同时受到外界条件的影响。通常电离过程为吸热过程，温度升高，平衡常数增大，电离平衡正向移动。但是，电离过程的热效应较小，在温度变化不大的情况下，一般不考虑通过改变温度来调控电离平衡。

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

此外，如果向弱电解质溶液中加入某种强电解质，强电解质又能电离出弱电解质电离产生的某种离子，便会使弱电解质的电离平衡向生成弱电解质分子的方向移动。例如，向 CH_3COOH 溶液中加入少量醋酸钠固体，由于醋酸钠完全电离为 Na^+ 和 CH_3COO^-，它电

离产生的 CH_3COO^- 使溶液中 CH_3COO^- 的浓度增大，因此醋酸的电离平衡向生成醋酸分子的方向移动。

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

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

平衡逆向移动

图3–2–3　加入CH_3COONa对CH_3COOH电离平衡产生的影响

追根寻源

如何计算CH_3COOH溶液中的$c_{平}(H^+)$和$c_{平}(OH^-)$

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

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

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

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

$$K_a=\frac{c_{平}(H^+)\cdot c_{平}(CH_3COO^-)}{c_{平}(CH_3COOH)}=\frac{x^2}{0.10\ mol\cdot L^{-1}-x}$$

当 K_a 数值很小时，x 的数值很小，可作近似处理：

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

所以

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

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

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

即

$$c_{平}(H^+)=1.3\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}$$

$$c_{平}(OH^-)=\frac{K_W}{c_{平}(H^+)}=\frac{1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2}}{1.3\times10^{-3}\ mol\cdot L^{-1}}=7.7\times10^{-12}\ mol\cdot L^{-1}$$

二、盐类的水解

活动 · 探究

盐溶液都呈中性吗

1. 表中所列盐溶液的浓度均为 0.10 mol · L^{-1}，用 pH 试纸测定它们的 pH。

2. 这些盐既不能电离出 H^+，也不能电离出 OH^-，它们的水溶液是否都呈中性？为什么？



图3–2–4　溶液pH的测定

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

1. 盐类水解的原理

盐的水溶液并非都呈中性，而且其酸性或碱性的强弱也不相同。

实验表明，盐的加入可能破坏纯水中 $c_{平}(H^+)$ 与 $c_{平}(OH^-)$ 的等量关系。现以 CH_3COONa 溶液和 NH_4Cl 溶液为例分析这种等量关系是如何改变的。

CH_3COONa 溶液中存在着下列过程：

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

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

平衡正向移动

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

醋酸钠电离产生的 CH_3COO^- 可以与水中的 H^+ 结合成弱电解质 CH_3COOH 分子，使水的电离平衡向电离的方向移动，最终导致溶液中 $c_{平}(OH^-)$ 大于 $c_{平}(H^+)$，因而 CH_3COONa 溶液呈碱性。这一过程通常表示为：

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

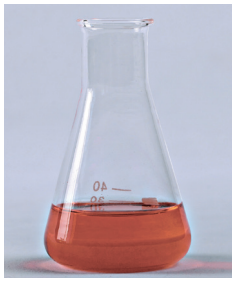


图3–2–5 CH_3COOH溶液使石蕊溶液变红



图3–2–6 CH_3COONa溶液使石蕊溶液变蓝

而在 NH_4Cl 溶液中存在着下列过程：

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

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

平衡正向移动

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

氯化铵电离产生的 NH_4^+ 可以与水中的 OH^- 结合成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$ 分子，使水的电离平衡向电离的方向移动，最终导致溶液中 $c_{平}(H^+)$ 大于 $c_{平}(OH^-)$，因而 NH_4Cl 溶液呈酸性。这一过程通常表示为：

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

以上在溶液中由盐电离产生的弱酸酸根离子或弱碱阳离子与水中的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的过程，叫作盐类的**水解**（hydrolysis）。盐类的水解在水溶液中可以建立一类重要的化学平衡——水解平衡。

在盐的水溶液中，若某种盐电离产生的离子有弱酸酸根离子，弱酸酸根离子的水解会导致溶液中 OH^- 的浓度增大；弱酸的酸性越弱，其酸根离子的

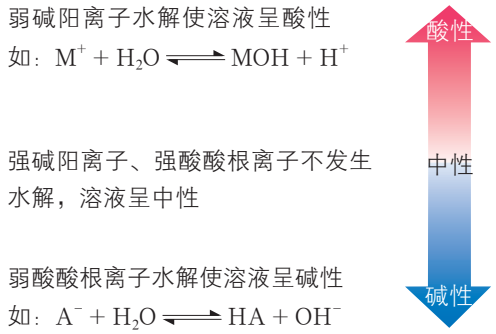


图3–2–7 盐类水解规律示意图

水解能力就越强，相应弱酸盐溶液中 OH^- 的浓度增大得就越多。若某种盐电离产生的离子有弱碱阳离子，弱碱阳离子的水解会导致溶液中 H^+ 的浓度增大；弱碱的碱性越弱，其阳离子的水解能力就越强，相应弱碱盐溶液中 H^+ 的浓度增大得就越多。

多元弱酸酸根离子的水解与 CH_3COO^- 的水解相似，但却是分步进行的。例如，碳酸钠水解时发生的离子反应为：

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

多元弱碱阳离子也是分步水解的，但这类水解反应一般比较复杂，通常以总反应表示。例如，氯化铁水解时发生的离子反应可以表示为：

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

大多数盐的水解反应进行的程度很小，水解产物很少，无明显沉淀或气体生成。

拓展视野

水解平衡常数

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

$$\begin{array}{rll} & H_2O \rightleftharpoons OH^- + H^+ & K_W = 1.0\times10^{-14}\ mol^2\cdot L^{-2} \\ +) & CH_3COO^- + H^+ \rightleftharpoons CH_3COOH & \dfrac{1}{K_a} = \dfrac{1}{1.7\times10^{-5}\ mol\cdot L^{-1}} \\ \hline & CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH & \end{array}$$

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

对于二元弱酸酸根离子 CO_3^{2-} 的水解来说，其第一步的水解常数为 $1.8\times10^{-4}\ mol\cdot L^{-1}$，第二步的水解常数为 $2.4\times10^{-8}\ mol\cdot L^{-1}$，二者相差很大，因此通常可以忽略第二步水解。

2. 水解平衡的移动

活动 · 探究

影响盐类水解平衡的因素

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

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

2. 分别讨论 CH_3COONa 溶液和 NH_4Cl 溶液中的水解平衡在下列情况下将如何移动，水解程度有何变化。

（1）增加溶液中溶质的量，使盐的浓度增大一倍。

（2）加水稀释，将盐的浓度稀释为原来的一半。

（3）加热溶液。

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

交流 · 研讨

人们利用盐类水解的原理设计出了泡沫灭火器。泡沫灭火器中装有 $NaHCO_3$ 浓溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 浓溶液。二者混合时会发生剧烈反应，产生气体和沉淀，在起泡剂的作用下迅速产生大量泡沫，用以灭火。

$NaHCO_3$ 浓溶液和 $Al_2(SO_4)_3$ 浓溶液混合后为什么会发生剧烈反应？反应生成的气体和沉淀分别是什么？请运用盐类水解的相关知识进行分析。

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

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

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

二者混合后，HCO_3^- 和 Al^{3+} 水解分别生成的 OH^- 和 H^+ 结合成水，促使两个水解平衡都正向移动。此时，发生的总反应为：

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

由此可知，由弱酸、弱碱反应生成的可溶性盐溶于水后，弱酸酸根离子和弱碱阳离子都发生水解。例如，醋酸铵（CH_3COONH_4）的水溶液中存在两个水解平衡，NH_4^+ 和 CH_3COO^- 水解分别生成的 H^+ 和 OH^- 结合成水，促使两个水解平衡都正向移动：

$$\begin{array}{l} CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH \\ \qquad\qquad\qquad\quad + \\ NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H^+ + NH_3 \cdot H_2O \\ \qquad\qquad\qquad\quad \downarrow \\ \qquad\qquad\qquad\quad H_2O \end{array}$$

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

此时发生的总反应为：

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

硫化铝（Al_2S_3）等盐，其阴、阳离子都能水解并分别生成气体和沉淀，因此这样的盐在水中是不能存在的，也不能通过水溶液中的离子反应来制取。硫化铝水解的反应为：

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

3. 盐类水解的应用

活动 · 探究

学生必做实验

利用盐类水解制备胶体、净水和除污

实验目的

利用水解反应解决实际问题。

实验用品

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

试管，烧杯，胶头滴管，酒精灯，三脚架，石棉网，激光笔。

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

实验方案设计及实施

利用所提供的实验用品，设计并实施实验，解决下列实际问题。

1. 制备氢氧化铁胶体。

2. 除去略浑浊的天然淡水中的悬浮颗粒物。

3. 清除厨房的油污。

实验	实验方案	实验现象及结论
1		
2		
3		

讨论

1. 请分析上述实验的原理，并结合离子方程式进行说明。

2. 你认为应用盐类水解知识解决实际问题的思路是什么？

3. 盐类水解的知识对你认识电解质溶液之间的化学反应有什么帮助？

方法导引

分析复杂溶液体系的一般思路

面对多种溶质组成的复杂溶液体系，可以从溶液组成、微粒之间的相互作用以及作用结果等方面进行系统分析。

1. 分析溶液组成：同时关注溶质与溶剂，区分强、弱电解质。（如果溶质之间有反应发生，并且明确知道反应的结果，可以直接根据反应后的溶液组成进行分析）

2. 分析相互作用：关注每种物质在水中的电离、电离平衡等情况，再考虑微粒之间和各平衡之间的相互作用。

3. 分析作用结果：微粒之间相互作用的结果是微粒的种类和数量发生变化，这种变化最终会反映在宏观现象上，如 pH 的变化、导电性的变化、颜色变化、生成气体、生成沉淀等。

人们在实验室研究、日常生活和生产实践中常常用到盐类的水解知识。例如，实验室制备氢氧化铁胶体就是利用了 Fe^{3+} 水解生成 $Fe(OH)_3$ 及加热促进水解的原理。又如，人们常用硫酸铝钾或硫酸铝作为净水剂，这是因为 Al^{3+} 的水解与天然水中 HCO_3^- 的水解互相促进，生成 $Al(OH)_3$ 胶体，而 $Al(OH)_3$ 胶体吸附水中的悬浮物，加速悬浮物的沉降，起到净水的作用。再如，利用加热能促进水解的原理使用热碱水来清洗厨房里的油污。

身边的化学

人体内的酸碱平衡

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

研究表明，人体血液中存在的 H_2CO_3–$NaHCO_3$ 等体系，通过平衡的移动起到稳定血液 pH 的作用。H_2CO_3–$NaHCO_3$ 体系建立下列平衡:

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

当代谢产生的酸进入血液时，血液中 HCO_3^- 和 H^+ 反应生成 H_2CO_3，H_2CO_3 分解产生 CO_2，CO_2 从肺部呼出，上述平衡逆向移动，及时将进入的 H^+ 从血液中除去，从而维持血液的 pH 基本不变。如果代谢产生的碱进入血液，则上述平衡正向移动，产生的 H^+ 与 OH^- 结合，从而抑制 pH 的升高，而血液中增多的 HCO_3^- 可通过肾脏来调节。

这种能够缓解少量外来酸、碱或水产生的影响，维持溶液 pH 不发生明显变化的作用叫作缓冲作用；具有缓冲作用的溶液叫作缓冲溶液。弱酸及其对应的盐（如 CH_3COOH–CH_3COONa、H_2CO_3–$NaHCO_3$）、多元弱酸的酸式盐及其对应的次级盐（如 $NaHCO_3$–Na_2CO_3、NaH_2PO_4–Na_2HPO_4）、弱碱及其对应的盐（如 $NH_3 \cdot H_2O$–NH_4Cl）都可以组成缓冲溶液。

练习与活动

学习 · 理解

1. 现有 0.1 $mol \cdot L^{-1}$ 的 CH_3COOH 溶液，判断当下列条件改变时溶液中发生的变化。

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

2. 请你判断下列溶液的酸碱性，并说明理由。

① CH_3COOK 溶液 ② NH_4NO_3 溶液 ③ KCl 溶液

3. 请你列举能证明氨水中存在电离平衡的实验事实。

应用 · 实践

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

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

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

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

（2）在实验室里配制 $FeCl_3$ 溶液时，加入少量盐酸。

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

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

（1）请从化学角度分析海水呈弱碱性的原因：_____。

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

第 3 节　沉淀溶解平衡

联想 · 质疑

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

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

$CaCO_3$、$Mg(OH)_2$ 和 FeS 等电解质在水中难以溶解，所以称为难溶电解质。尽管难溶电解质难溶于水，但在水中也会建立起一种动态平衡——沉淀溶解平衡。

一、沉淀溶解平衡与溶度积

观察 · 思考

PbI_2 固体的沉淀溶解平衡

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

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

你能解释所观察到的现象吗？

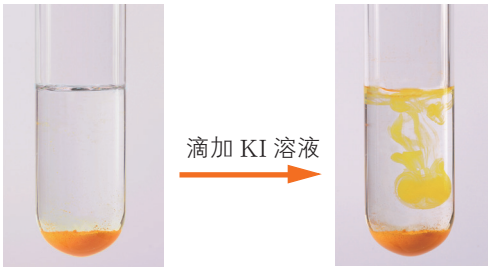


图3–3–1　向PbI_2饱和溶液中滴加KI溶液后的变化

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

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

$$K_{sp} = c_{平}(Pb^{2+}) \cdot c^2_{平}(I^-) = 7.1 \times 10^{-9}\ mol^3 \cdot L^{-3}$$

为了书写简便，人们常常将“aq”省略。

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

表 3–3–1　几种难溶电解质的 K_{sp}（18 ~ 25 ℃）

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

K_{sp} 反映了难溶电解质在水中的溶解程度。通常，对于相同类型的难溶电解质（如 AgCl、AgBr 和 AgI），K_{sp} 越大，难溶电解质在水中的溶解程度就越高。

二、沉淀溶解平衡的应用

沉淀溶解平衡在科学研究与生产、生活实践中有着广泛的应用。与解决一般的化学平衡问题相同，有关沉淀溶解平衡的问题也可以用浓度商（Q）和平衡常数（K_{sp}）的关系来分析解决。

1. 沉淀的溶解与生成

Q 和 K_{sp} 的相对大小与沉淀的溶解和溶液中离子生成沉淀之间的关系，如图 3–3–2 所示。

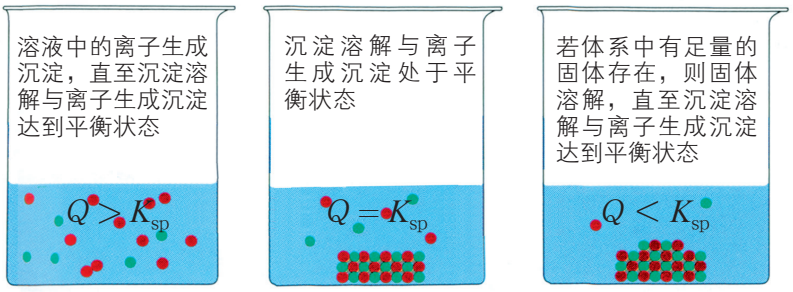


图3–3–2　Q和K_{sp}的相对大小与沉淀溶解平衡的关系

对于 PbI_2 固体与其饱和溶液共存的体系，加入 KI 溶液前，体系中 PbI_2 已经达到沉淀溶解平衡状态；向上层清液滴加 KI 溶液，溶液中 I^- 浓度增大，使浓度商大于溶度积，平衡逆向移动，因此又有 PbI_2 黄色沉淀生成。

沉淀的溶解与生成的关系在生产、生活实践中具有重要应用。

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



图3–3–3　钡餐透视

$BaCO_3$ 和 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡分别为：

$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 5.1 \times 10^{-9}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$
$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + SO_4^{2-}(aq) \qquad K_{sp} = 1.1 \times 10^{-10}\ mol^2 \cdot L^{-2}$$

由于胃酸的酸性很强（pH 为 0.9 ~ 1.5），如果 $BaCO_3$ 入胃，胃酸可与 CO_3^{2-} 反应生成二氧化碳和水，使 CO_3^{2-} 的浓度降低，$Q < K_{sp}$，此时 $BaCO_3$ 的沉淀溶解平衡正向移动，使 Ba^{2+} 浓度增大而导致人体中毒：

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

平衡正向移动

所以，$BaCO_3$ 不能用作钡餐。而 SO_4^{2-} 是强酸的酸根离子，在溶液中难以与 H^+ 结合成硫酸分子，胃液中高浓度的 H^+ 对 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡基本没有影响，Ba^{2+} 浓度可以保持在安全浓度范围内，因此 $BaSO_4$ 可用作钡餐。

再如，如果误将可溶性钡盐［如 $BaCl_2$、$Ba(NO_3)_2$ 等］当作食盐或纯碱食用，会造成钡中毒。中毒者应尽快用 5% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃，随后导泻使钡盐尽快排出。Na_2SO_4 溶液进入胃中后，由于 $Q > K_{sp}$，SO_4^{2-} 可与误食的 Ba^{2+} 结合生成沉淀而解毒。

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

身边的化学

5%的Na_2SO_4溶液能否有效除去误食的Ba^{2+}

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

若所用 Na_2SO_4 溶液中 Na_2SO_4 的质量分数为 5%，溶液中 SO_4^{2-} 的物质的量浓度近似为 0.35 mol·L^{-1}。当反应达到 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡后，由 $K_{sp}(BaSO_4) = c_{平}(Ba^{2+}) \cdot c_{平}(SO_4^{2-})$ 可得：

$$c_{平}(Ba^{2+}) = \frac{K_{sp}}{c_{平}(SO_4^{2-})} = \frac{1.1 \times 10^{-10}\ mol^2 \cdot L^{-2}}{0.35\ mol \cdot L^{-1}}$$
$$= 3.1 \times 10^{-10}\ mol \cdot L^{-1}$$

由计算可知，在这种情况下误食的 Ba^{2+} 可以充分转化为 $BaSO_4$ 沉淀，因此用 5% 的 Na_2SO_4 溶液洗胃可有效地除去胃中的 Ba^{2+}。

交流·研讨

1. 溶洞里美丽的石笋、钟乳石和石柱是大自然创造的奇迹。石灰岩里不溶性的碳酸钙与水及二氧化碳反应能转化为微溶性的碳酸氢钙。溶有碳酸氢钙的水从溶洞顶向下滴落时，水分蒸发、二氧化碳压强减小及温度的变化都会使二氧化碳溶解量减小，致使碳酸钙沉淀析出。这些沉淀经过千百万年的积聚，渐渐形成了钟乳石、石笋等。请写出上述过程所涉及反应的化学方程式，并从沉淀溶解平衡的角度进行解释。



图3–3–4 美丽的溶洞

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

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

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

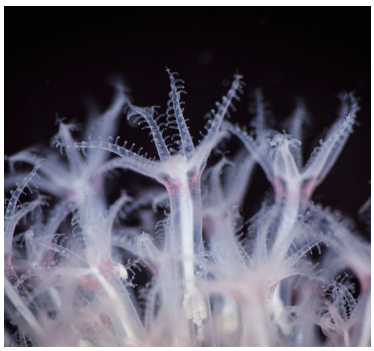


图3–3–5　珊瑚虫

2. 沉淀的转化

观察 · 思考

ZnS转化为CuS

请观察以下实验的现象，并尝试用沉淀溶解平衡的原理进行解释。

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

（2）静置后倾去上层清液，并用蒸馏水洗涤沉淀 2 ~ 3 次。

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

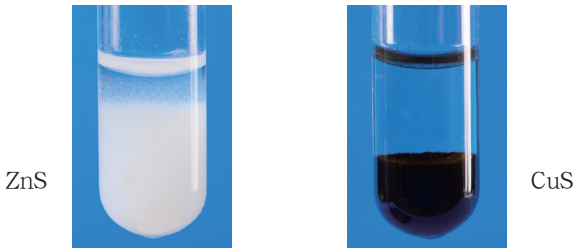


图3–3–6　ZnS和CuS沉淀

实验证明，白色 ZnS 沉淀能与 $CuSO_4$ 溶液反应生成黑色的 CuS 沉淀，即发生 ZnS 沉淀向 CuS 沉淀的转化。

ZnS 在水中存在如下沉淀溶解平衡：

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

CuS 在水中存在如下沉淀溶解平衡：

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

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

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

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

（平衡正向移动）

这种转化的总反应为：

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

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

迁移 · 应用

参阅本书附录 2，分析在工业废水处理过程中为何可用 FeS 等作为沉淀剂除去废水中的 Cu^{2+}、Hg^{2+}、Pb^{2+} 等重金属离子。

在工业生产和科学研究中，除 FeS 之外，难溶物 MnS 也可用作沉淀剂；常用的沉淀剂还有 H_2S、Na_2S、NaHS、$(NH_4)_2S$ 等。

身边的化学

水垢中的$Mg(OH)_2$是怎样生成的

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

天然水中含有 $Ca(HCO_3)_2$、$Mg(HCO_3)_2$、$MgSO_4$、$CaSO_4$、$CaCl_2$、$MgCl_2$ 等钙盐和镁盐，在煮沸过程中可发生以下反应：

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

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

反应生成的 $MgCO_3$ 在水中建立起以下平衡：

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

弱酸酸根离子 CO_3^{2-} 发生水解反应：$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$，使水中 OH^- 浓度增大，对于 $Mg(OH)_2$ 的沉淀溶解平衡 $Mg(OH)_2 \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$ 而言，$Q > K_{sp}$，氢氧化镁沉淀生成。因此，持续加热可以使碳酸镁逐渐转化为更难溶的氢氧化镁。这样，水垢的主要成分就成为碳酸钙和氢氧化镁的混合物了。



图3–3–7　用醋酸除水垢

通常家用的自来水在受热过程中会形成水垢，可用食醋除去。食醋的主要成分 CH_3COOH 能与 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 分别电离出的 CO_3^{2-} 和 OH^- 发生反应，降低 CO_3^{2-} 和 OH^- 的浓度，使 $CaCO_3$ 和 $Mg(OH)_2$ 的沉淀溶解平衡向沉淀溶解的方向移动，从而使水垢逐渐溶解而将其除去。

练习与活动

学习·理解

1. 在 119 页“观察·思考”PbI_2 固体的沉淀溶解平衡实验中，哪些现象能证明 PbI_2 溶液中存在沉淀溶解平衡？

2. 用图示的方法表示你对电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡的认识。

应用 · 实践

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

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

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

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

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

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

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

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

残留在牙齿上的糖会发酵产生 H^+，这会对牙釉质产生什么影响？对此应采取哪些措施来保护牙齿？

第4节　离子反应

联想 · 质疑

当向水中加入一种电解质时，所形成的水溶液中可能存在电离平衡、水解平衡或沉淀溶解平衡；当向水中加入两种或两种以上电解质时，溶液中的各种离子之间可能发生反应；当向电解质溶液中加入金属单质或通入气体时，电解质电离出的离子与所加物质的原子或分子之间可能发生反应。这些反应都有什么特点？它们为什么会发生？研究这样的反应有什么意义？

一、离子反应发生的条件

交流 · 研讨

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

（1）Na_2SO_4 溶液与 $BaCl_2$ 溶液；

（2）石灰乳［$Ca(OH)_2$ 浊液］与 Na_2CO_3 溶液；

（3）Na_2CO_3 溶液与盐酸；

（4）盐酸与锌粒；

（5）CH_3COONa 溶液与盐酸；

（6）KI 溶液与溴水。

2. 你学过的离子反应还有哪些？它们各有什么特点？满足哪些条件时离子反应能够发生？为什么在这些条件下离子反应能够发生？



图3–4–1　盐酸与锌的反应

通常将溶液中离子之间以及离子与原子或分子之间发生的反应称为离子反应。

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

1. 生成沉淀

Na_2SO_4 溶液与 $Ba(OH)_2$ 溶液混合时，Ba^{2+} 与 SO_4^{2-} 结合生成难溶的 $BaSO_4$ 沉淀，使溶液中 Ba^{2+} 和 SO_4^{2-} 的浓度显著降低，所发生的离子反应为：

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



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

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

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

总反应为：

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

2. 生成弱电解质

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

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

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

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

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

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

后两个反应分别反映了强酸制取弱酸、强碱制取弱碱的反应实质。

3. 生成气体（或挥发性物质）

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

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

$(NH_4)_2SO_4$ 溶液与 NaOH 溶液混合时，可发生以下离子反应：

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

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

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

这时的总反应为：

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

实验室里常用这一反应检验溶液中有无 NH_4^+ 存在。

生成气体的离子反应与生成弱电解质的离子反应本质上是相同的，它们生成的也是弱电解质，只是由于某些弱电解质不稳定，进一步分解生成气体逸出，从而发生有关的离子反应。

4. 发生氧化还原反应

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

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

离子参与氧化还原过程而发生的离子反应很常见，例如：

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

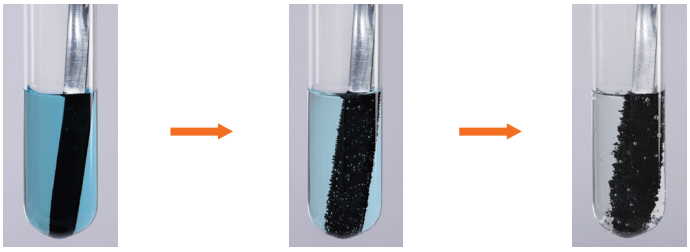


图3–4–3 Zn与Cu^{2+}的反应

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

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

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

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

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

拓展视野

如何判断离子反应的方向

通常可利用“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”、平衡常数判据等来判断离子反应的方向。

1.“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”

在等温、等压及除了体积功以外不做其他功的条件下，利用“$\Delta H - T\Delta S$ 判据”可以

判断离子反应能否正向自发进行。例如，室温时，下列 $\Delta H - T\Delta S < 0$ 的离子反应都能正向自发进行：

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

反应 $Cu^{2+} + Zn = Cu + Zn^{2+}$ 的 $\Delta H - T\Delta S = -212.5\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} < 0$，说明该离子反应可以自发进行，可将该反应设计成铜锌原电池。反应 $2Cl^- + 2H_2O = 2OH^- + H_2\uparrow + Cl_2\uparrow$ 的 $\Delta H - T\Delta S = +422.2\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$，说明该离子反应正向不能自发进行，必须在电流作用下才能发生。

2. 平衡常数判据

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

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

（在此省略平衡常数的单位。）

二、离子反应的应用

1. 物质检验与含量测定

人们常利用离子的特征反应来检验一些常见离子。例如，可根据有无不溶于稀硝酸的 AgCl 白色沉淀生成来检验溶液中有无 Ag^+ 或 Cl^- 存在，根据有无不溶于稀盐酸的 $BaSO_4$ 白色沉淀生成来检验溶液中有无 SO_4^{2-} 或 Ba^{2+} 存在，利用 I^- 与 Ag^+ 反应生成黄色的 AgI 沉淀这一反应来检验溶液中的 I^-，利用 Fe^{3+} 与 SCN^- 反应生成血红色溶液这一反应来检验溶液中的 Fe^{3+}。此外，还可以利用有关的离子反应检验溶液中的 Ca^{2+}、Cu^{2+}、Fe^{2+}、NH_4^+、CO_3^{2-}、Br^- 等离子。



图3–4–4 Ag^+与Cl^-、Br^-、I^-反应生成沉淀

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

活动 · 探究

学生必做实验

强酸与强碱的中和滴定及其应用

实验目的

通过已知浓度的强酸、强碱溶液，确定待测强碱、强酸溶液的浓度。

实验用品

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

酸式滴定管，碱式滴定管，锥形瓶，滴定管架（铁架台和蝴蝶夹），胶头滴管等。

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

实验方案设计及实施

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

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

即

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

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

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

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

2. 在你设计的方案中，如何判断 NaOH 和 HCl 恰好完全反应？

3. 实验中，如何准确测定溶液的体积，以减小实验误差？

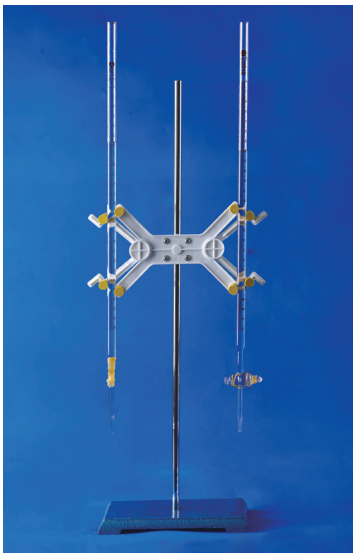


图3–4–5　碱式（左）和酸式（右）滴定管

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

方法导引

滴定管的使用方法

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

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

3. 如图 3–4–6 所示，将滴定管中溶液逐滴滴入锥形瓶中，并不断摇动锥形瓶使溶液混合均匀；至锥形瓶中溶液颜色发生突变时，停止滴加，记录读数 V_2，读至小数点后第二位。

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

现在已有了酸碱通用的聚四氟乙烯滴定管，其结构与酸式滴定管相同。



使用酸式滴定管滴定



使用碱式滴定管滴定

图3–4–6 滴定操作

讨论

1. 某小组同学用 pH 传感器监测上述实验过程中溶液 pH 的变化，得到的 pH 变化曲线如图 3–4–7 所示。请解释曲线的变化趋势。

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

3. 请设计实验，测定食醋的总酸量。

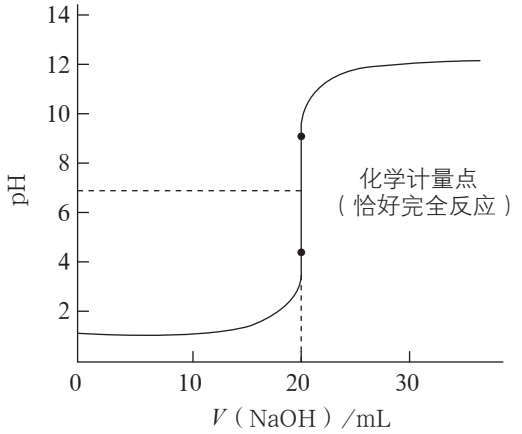


图3–4–7 用NaOH溶液滴定盐酸过程中溶液pH的变化曲线

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

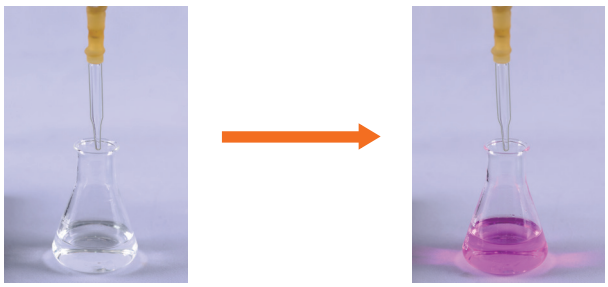


图3–4–8　滴定过程中溶液颜色的变化

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

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

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

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

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

2. 物质制备与纯化

离子反应可以用于制备物质。氯碱工业通过电解饱和食盐水生产烧碱和氯气，利用的就是在通电条件下食盐水中发生的离子反应。

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

交流 · 研讨

海水中含有 HCO_3^- 等离子，呈弱碱性。海洋表层水的 pH 曾为 8.3，当空气中过量的二氧化碳进入海洋中时，海水就会酸化。研究表明，由于人类活动的影响，过量的二氧化碳排放已将海洋表层水的 pH 降低了 0.2。海水酸性的增强将使多种海洋生物乃至生态系统面临巨大威胁，因而引起了全世界相关领域研究人员的高度重视。有研究者提出，用图 3–4–9 所示方法从海水中提取二氧化碳，可以降低环境中温室气体二氧化碳的含量。

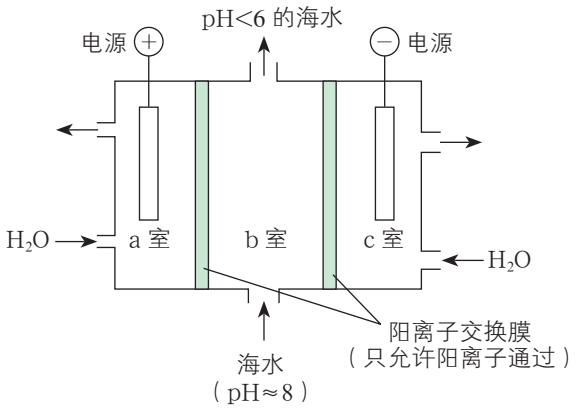


图3–4–9　从海水中提取二氧化碳装置示意图

1. 请分析用上述方法从海水中提取二氧化碳的原理，写出相关的电极反应和离子方程式。

2. 若用图 3–4–9 所示装置产生的物质处理 b 室排出的海水，可获得可排回大海的合格海水，请分析采用的是什么处理方法。

使用电解装置，通过离子反应可制备和纯化物质。例如，在上述装置中，a 室阳极附近的水分子失电子生成氧气，同时产生大量 H^+；H^+ 通过阳离子交换膜进入 b 室，与 HCO_3^- 反应生成二氧化碳，实现二氧化碳的提取。这个过程涉及氧化还原型离子反应和非氧化还原型离子反应，离子交换膜可实现离子的分隔和选择性透过，为离子反应的选择与调控提供了很大空间。

3. 生活中常见的离子反应

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

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

再如，自然界里含 Ca^{2+}、Mg^{2+} 较多的水称为硬水。有一种硬水（暂时硬水），是水中的二氧化碳与岩石中的碳酸钙和碳酸镁发生反应生成碳酸氢盐，使 Ca^{2+}、Mg^{2+} 进入水中而形成的，所发生的主要离子反应为：

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

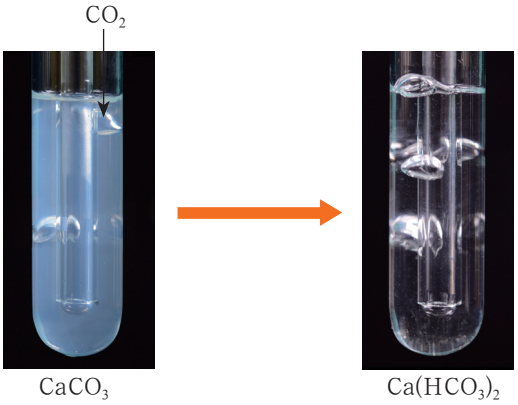


图3–4–10　通入二氧化碳使$CaCO_3$沉淀溶解

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

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

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

交流 · 研讨

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

练习与活动

学习·理解

1. 请判断下列各组离子在水溶液中能否大量共存，并说明原因。

（1）K^+、NH_4^+、HCO_3^-、OH^-；

（2）Fe^{3+}、Zn^{2+}、SO_4^{2-}、I^-；

（3）H^+、K^+、NO_3^-、HSO_3^-；

（4）Ca^{2+}、Na^+、SO_4^{2-}、CO_3^{2-}。

2. 请判断下列离子方程式的书写是否正确；如不正确，请改正。

（1）NaOH 溶液中加入盐酸：$OH^- + H^+ = H_2O$。

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

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

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

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

应用·实践

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



第3题图

（1）用文字描述溶液②的组成，并在图中标示出来。

（2）你认为可以通过哪些实验研究溶液②的性质？请在图中标示出来。

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

4. 准确称取 0.86 g 不纯的苛性钠样品配成 250 mL 溶液，取出 10.00 mL，用已知浓度为 0.040 mol · L^{-1} 的盐酸进行滴定（杂质不与盐酸反应），达到滴定终点时共消耗盐酸 20.50 mL。

（1）求该样品中苛性钠的质量分数。

（2）若操作过程中未用盐酸润洗滴定管，对测定结果有何影响？

（3）盛装待测液的锥形瓶是否需要用待测液润洗？为什么？

5. 下文介绍了关于漂白粉生产和使用的相关问题，请你用学过的知识分析其中的化学原理并写出相关反应的化学方程式，属于离子反应的请写出离子方程式。

（1）将氯气通入熟石灰（含水的质量分数要略小于 1%）即可制得漂白粉。漂白粉的有效成分是次氯酸钙［$Ca(ClO)_2$］，市售漂白粉还含有氢氧化钙。

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

（3）氢氧化钙的存在使溶液的碱性较强，因此漂白作用进行缓慢。如需在短时间内达到漂白的效果，必须除去氢氧化钙，所以工业上使用漂白粉时常加入少量弱酸如醋酸等或加入少量的稀盐酸。

（4）家庭使用漂白粉不必加酸，因为空气中的二氧化碳溶于水也可起到弱酸的作用。

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

微项目

揭秘索尔维制碱法和侯氏制碱法

——化学平衡思想的创造性应用

项目学习目标

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

纯碱是重要的基础化工原料，其产量和消费量通常作为衡量一个国家工业发展水平的指标。工业纯碱常用于制造玻璃、洗涤剂、建筑材料等。食用纯碱可用于食品工业，如生产味精、作为食品添加剂等。历史上比较重要的制碱方法有路布兰（N.Leblanc）法、索尔维（E.Solvay）法和侯氏制碱法。我国对纯碱的需求量大，但纯碱工业起步较晚。化学工业科学家侯德榜为我国的制碱工业作出了突出的贡献，他发明的“侯氏制碱法”在人类化学工业史上写下了光辉的一页。

在本项目活动中，你将通过实验模拟索尔维法了解制碱原理，并通过解读侯氏制碱法认识联合制碱的创新之处，体会化学平衡思想的应用价值，了解我国科学家对于制碱工业作出的巨大贡献。

项目活动 1　解读索尔维制碱法

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

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

侯德榜带领团队，经过五年摸索终于用索尔维法制得了高质量的纯碱，并于 1933 年出版巨著《纯碱制造》，打破了技术垄断，对社会的发展作出了巨大的贡献。

索尔维法中的关键反应为：

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

实验室模拟索尔维制碱法

实验目的

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

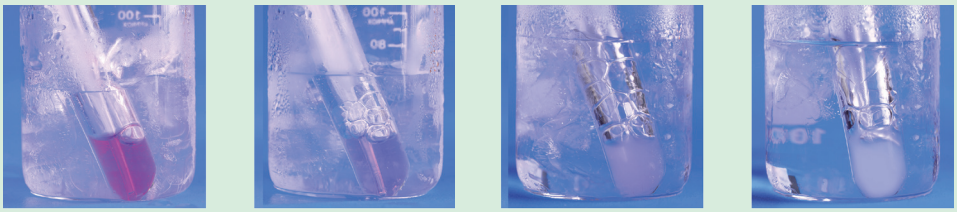


图3–5–1　模拟索尔维法的实验装置

实验内容

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

观察记录



开始反应　15 min　30 min　45 min

图3–5–2　不同反应时间下的现象

思考

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

2. 实验中氨盐水的作用是什么？为什么要先向饱和食盐水中通入氨气制得氨盐水，再通入二氧化碳？

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

资料卡片

表 3–5–1　几种盐的溶解性数据

盐	NaCl	NH_4HCO_3	$NaHCO_3$	NH_4Cl	Na_2CO_3	$(NH_4)_2CO_3$
溶解度 /g（20 ℃，100 g H_2O）	35.9	21.7	9.6	37.2	21.5	100

索尔维法以食盐、氨气和二氧化碳为反应物，在溶液中可能产生 Na^+、NH_4^+、Cl^-、HCO_3^-、CO_3^{2-} 等离子。可溶性物质的溶解也存在限度，当相应离子浓度过大时，可溶性物质也会析出，这类似于沉淀溶解平衡。由表 3–5–1 可知，碳酸氢钠的溶解度最小，设法

增大 Na^+ 和 HCO_3^- 的浓度可以使碳酸氢钠沉淀析出。

使用饱和食盐水，Na^+ 的浓度可以达到最大。为了增大 HCO_3^- 的浓度并避免最终生成 CO_3^{2-}，在吸收二氧化碳时需要控制氨气的用量。先通入氨气，再持续通入二氧化碳就可以达到这一目的。

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

以上分析如图 3–5–3 所示。

近期研究认为，二氧化碳与过量的氨水反应时，先生成中间产物氨基甲酸铵（NH_2COONH_4），中间产物水解生成碳酸铵。

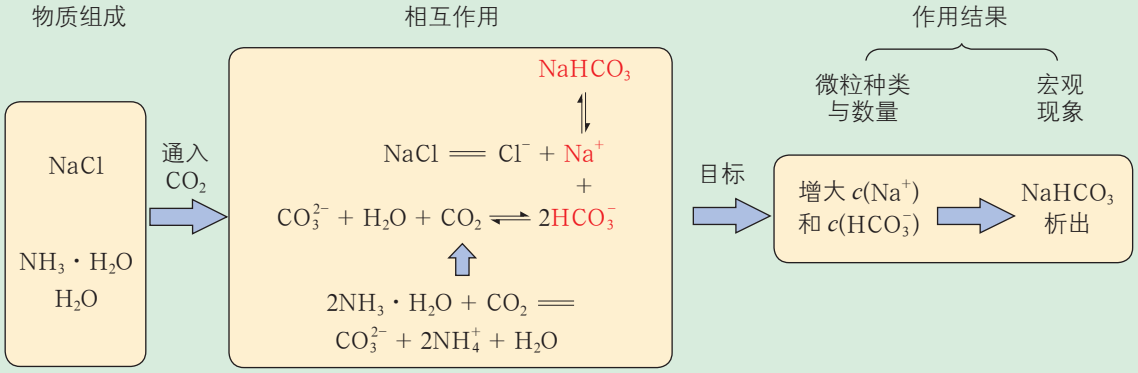


图3–5–3 索尔维法原理分析

实际上，索尔维法制碱的工艺流程（图 3–5–4）正是先将氨气通入饱和食盐水制成氨盐水，再向氨盐水中通入二氧化碳来获得碳酸氢钠沉淀；析出的碳酸氢钠经过滤分离出来，再煅烧转化成产品纯碱。“碳酸化”过程所需的二氧化碳，部分来自煅烧石灰石，另一部分来自碳酸氢钠的受热分解。

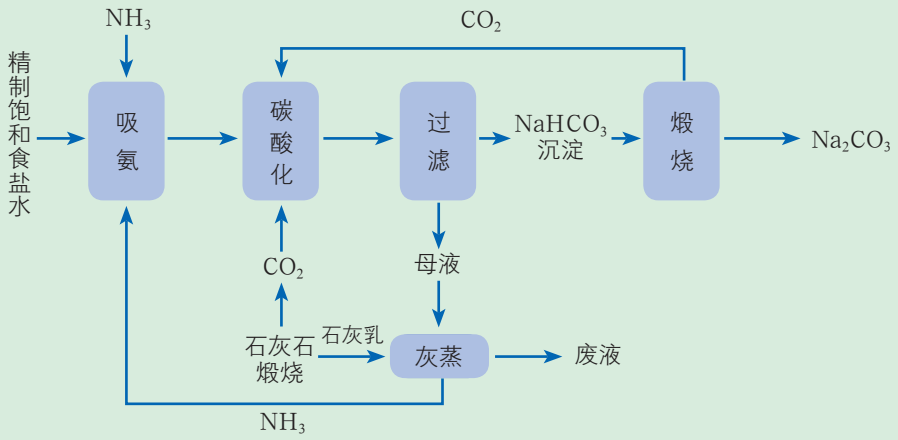


图3–5–4 索尔维法的基本工艺流程

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

索尔维法原料易得，氨气和二氧化碳都得到了循环利用，很适合大规模连续生产。

项目活动 2　体会侯氏制碱法的创新

范旭东最初将制碱厂设在天津塘沽，塘沽靠海，原料食盐容易获得。1937 年，卢沟桥事变后不久，日军攻占天津，制碱厂被迫停产。范旭东、侯德榜等将工厂迁至四川。四川没有廉价的海盐，只能使用从深井中吊上来的低浓度“井盐水”。索尔维法的食盐利用率低，只有 72% ~ 74%，使生产成本很高，这也导致中国的纯碱工业陷入困境。



图3–5–5　化学工业实业家范旭东

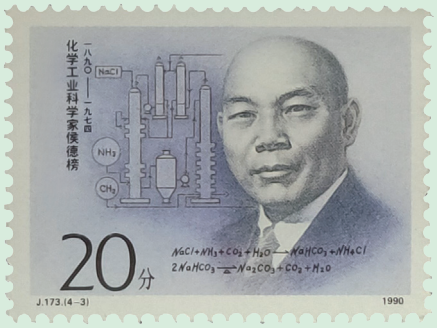


图3–5–6　化学工业科学家侯德榜纪念邮票

根据当时的实际情况，侯德榜创造性地提出了侯氏制碱法，其流程如图 3–5–7 所示。

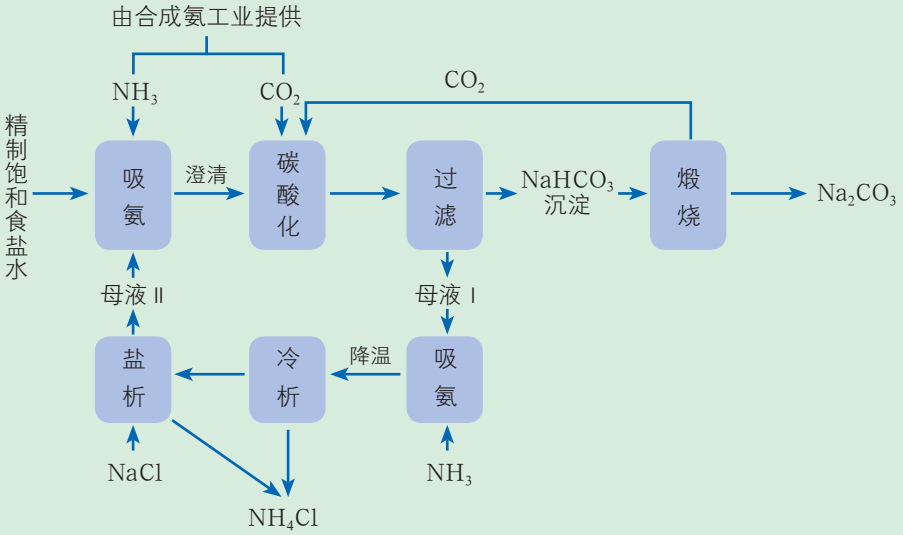


图3–5–7　侯氏制碱法工艺流程图

资料卡片

表 3-5-2 氯化铵在不同温度下的溶解度

t/℃	0	10	20	30	40	50	60	70
溶解度/g（100 g H_2O）	29.4	33.2	37.2	41.4	45.8	55.3	65.6	71.2

为了解决制碱成本高的问题，请你结合侯氏制碱法思考以下问题。

1. 索尔维法的食盐利用率较低的原因是什么？

2. 侯氏制碱法是如何提高食盐利用率的？

方法导引

分析真实溶液问题的一般思路

1. 分析溶液的物质组成、微粒和相互作用

真实溶液的复杂问题归根结底是溶液中的物质及其相互作用的问题。例如，要寻找索尔维法食盐利用率低的原因，需要分析制碱母液的组成及微粒，母液处理过程中的反应和平衡移动，以及废液的组成及微粒。

2. 根据目标确定待解决的关键问题

真实问题解决需要明确目标，有目的地调控溶液中的物质组成、微粒和平衡。例如，要提高食盐利用率、避免 Na^+ 的浪费，就需要重新利用索尔维法排放的废液。为此，需要设法增大母液中有用微粒 Na^+ 和 HCO_3^- 的浓度，同时考虑母液中其他微粒是否会影响生产，以及如何处理。

3. 基于信息和数据进行推理

真实溶液中，物质可能发生多次、多种相互作用。基于信息和数据，可以进行合理的推论。例如，基于氯化铵的溶解度数据以及氯化钠溶解度随温度的变化，可以推测“冷析”过程的产物及目的。

索尔维法制碱母液中含有大量 NH_4^+ 和 Cl^-，以及高浓度的 Na^+ 和 HCO_3^-。“灰蒸”过程只实现了 NH_4^+ 的回收利用，Na^+、Cl^- 等都随废液排放，因此食盐的利用率低。

要提高食盐的利用率，循环利用母液至关重要。通过补充氨气、食盐和二氧化碳可以提高母液中 Na^+ 和 HCO_3^- 的浓度，便于生成碳酸氢钠。但是，母液中的大量 NH_4^+ 和 Cl^- 不利于这一过程。高浓度的 Cl^- 会使补加的食盐难以溶解。参考表 3–5–1 中数据可知，NH_4^+ 浓度过高时可能与 HCO_3^- 结合析出碳酸氢铵，从而影响碳酸氢钠的产率和纯度。

如何降低 NH_4^+ 和 Cl^- 的浓度？如图 3–5–7 所示，侯氏制碱法利用氯化铵溶解度随温度变化大的特点，通过降温进行“冷析”，使氯化铵沉淀析出而脱离体系。生成的氯化铵可以用作化肥。添加食盐进行“盐析”，可使更多的氯化铵析出，同时补充母液中的 Na^+，有利于碳酸氢钠的析出。

侯氏制碱法巧妙地设计了加入物质的顺序和反应条件，促使多个平衡发生移动，同时实现循环使用母液、补充原料和联产有价值副产物氯化铵等多个目标，体现了化学平衡思想的创造性应用。

侯氏制碱法的食盐利用率可达 98%，并可以与合成氨工业联合生产，充分利用合成氨工业提供的氨气、二氧化碳等原料，因此侯氏制碱法也称为“联合制碱法”。侯氏制碱法对我国纯碱工业和国民经济发展作出了巨大贡献，至今仍是我国纯碱生产的主要方法之一。

项目成果展示 ▸▸

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

2. 总结通过本项目的学习形成的对溶液中的离子平衡和平衡移动的新认识。

3. 从反应原理的角度向同学们介绍我国化学工业科学家侯德榜对制碱工业作出的巨大贡献。

本章自我评价

本章通过对水的电离、弱电解质的电离平衡、盐类的水解和沉淀溶解平衡的学习，继续发展“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养，重点发展“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

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

学习·理解

1. 物质在水溶液中的行为包括电离和溶解等，人们可以用电离平衡常数和溶度积常数分别描述弱电解质的电离平衡和难溶电解质的沉淀溶解平衡。请你尝试用图示的方法总结物质在水溶液中的行为。

2. 下列哪些事实能说明醋酸是弱酸？

（1）醋酸不易腐蚀衣服。

（2）25℃时，0.1 mol·L^{-1} 的 CH_3COONa 溶液的 pH 约为 9。

（3）进行酸碱中和滴定时，等体积等物质的量浓度的 H_2SO_4 溶液比等体积等物质的量浓度的 CH_3COOH 溶液消耗的 NaOH 溶液多。

（4）25℃时，0.1 mol·L^{-1} 的 CH_3COOH 溶液的 pH 约为 3。

（5）相同体积的 pH 均为 4 的盐酸和 CH_3COOH 溶液，用相同物质的量浓度的 NaOH 溶液中和，CH_3COOH 溶液消耗的 NaOH 溶液更多。

（6）镁粉与一定量的稀硫酸反应，如果向其中加入少量醋酸钠，可以降低反应速率，但不改变产生气体的总量。

应用·实践

3. 酸碱指示剂一般是有机弱酸或有机弱碱。例如，石蕊是一种有机弱酸，如果用 HIn 表示石蕊分子，HIn 在水中发生电离：

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

请用电离平衡的知识解释其指示溶液酸碱性的化学原理。

4. 请查找相关数据，回答下列问题。

（1）CH_3COOH、HF、HClO 三种一元酸的酸性由强到弱的顺序是_____。

（2）相同物质的量浓度的 CH_3COONa 溶液、NaF 溶液、NaCl 溶液的 pH 由大到小的顺序是_____。

（3）NaF 溶液中有哪些微粒？请将溶液中的各种离子按浓度由大到小的顺序排列。

（4）向 NaF 溶液中加入少量盐酸，溶液中各种微粒的浓度将如何变化？

（5）加热 NaF 溶液，溶液中各种微粒的浓度将如何变化？

5. 某同学设计用 $AlCl_3$ 溶液和 Na_2S 溶液反应制取硫化铝（Al_2S_3）固体的实验方案，你认为他能达到实验目的吗？为什么？

6. 向含有大量碳酸钙固体的饱和溶液中分别加入以下试剂，请你分析沉淀溶解平衡如何移动，溶液中 Ca^{2+} 浓度和 CO_3^{2-} 浓度将如何变化，以及 Ca^{2+} 浓度和 CO_3^{2-} 浓度的乘积将如何变化。

（1）少量氯化钙固体；

（2）少量碳酸钠固体。

7. 请回答下列关于离子共存的问题。

（1）下列各组离子能大量共存于同一溶液中，且加入过量 NaOH 溶液或少量稀硫酸时都能产生白色沉淀的是（　　）。

A．Ba^{2+}、Mg^{2+}、NO_3^-、Cl^-　　B．Na^+、Al^{3+}、Cl^-、Ba^{2+}

C．K^+、Ba^{2+}、Cl^-、CO_3^{2-}　　D．NH_4^+、Ba^{2+}、Fe^{3+}、Cl^-

（2）某无色透明的溶液，在 pH = 0 和 pH = 14 的条件下都能大量共存的是（　　）。

A．Fe^{2+}、K^+、SO_4^{2-}、NO_3^-　　B．Mg^{2+}、NH_4^+、SO_4^{2-}、Cl^-

C．Na^+、K^+、SO_4^{2-}、NO_3^-　　D．Ba^{2+}、Na^+、NO_3^-、SO_4^{2-}

8. 判断下列离子方程式的书写是否正确，并说明理由。

（1）在 $FeBr_2$ 溶液中通入足量氯气：$2Fe^{2+} + 2Br^- + 2Cl_2 = 2Fe^{3+} + Br_2 + 4Cl^-$。

（2）用石墨电极材料电解饱和 NaCl 溶液：$2Cl^- + 2H_2O \xlongequal{\text{通电}} Cl_2\uparrow + H_2\uparrow + 2OH^-$。

（3）澄清石灰水与过量 $NaHCO_3$ 溶液反应：$Ca^{2+} + OH^- + HCO_3^- = CaCO_3\downarrow + H_2O$。

（4）向 KOH 溶液中加入稀硫酸：$H^+ + OH^- = H_2O$。

（5）醋酸与锌粒反应：$2H^+ + Zn^{2+} = H_2\uparrow + Zn$。

9. 计算 25 ℃时下列溶液的 pH。

（1）0.01 mol·L^{-1} NaCl 溶液；

（2）0.005 mol·L^{-1} 盐酸；

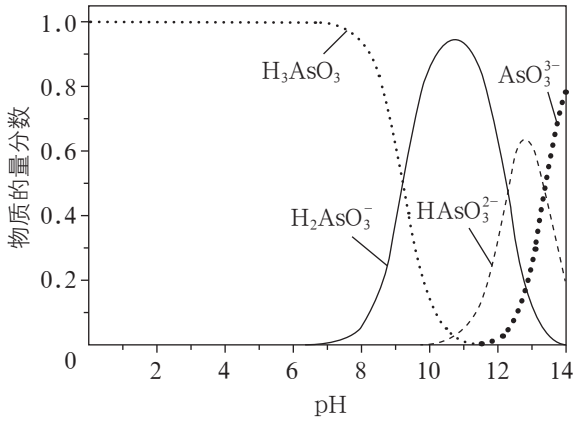
（3）0.02 mol·L^{-1} NaOH 溶液；

（4）pH = 12 的 NaOH 溶液和 pH = 13 的 NaOH 溶液等体积混合所形成的溶液（不考虑体积效应）。

迁移·创新

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

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



第10（1）题图

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

② 将 KOH 溶液滴入 H_3AsO_3 溶液中，当 pH 调至 11 时，所发生反应的离子方程式是_____。

③ 下列说法中，正确的是_____（填字母序号）。

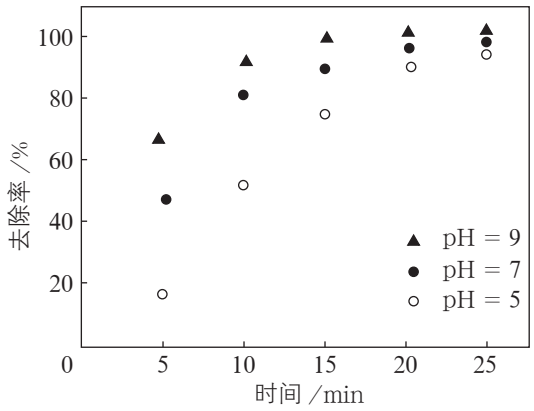
A. 当 $n(H_3AsO_3) : n(H_2AsO_3^-) = 1:1$ 时，溶液呈碱性

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

C. pH = 14 时，$c(AsO_3^{3-}) > c(HAsO_3^{2-}) > c(H_2AsO_3^-) > c(OH^-)$

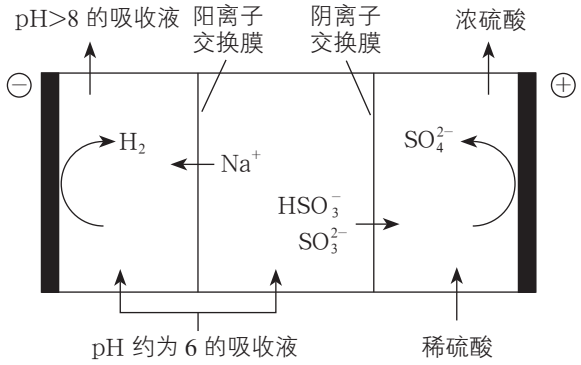
（2）工业含砷（Ⅲ）废水常用铁盐处理后排放。其原理是：铁盐混凝剂在溶液中产生 $Fe(OH)_3$ 胶粒，其表面带有正电荷，可吸附含砷化合物。通过实验测得不同 pH 条件下铁盐对含砷（Ⅲ）化合物的去除率，如图所示。pH 为 5 ~ 9 时，随溶液 pH 的增大，铁盐混凝剂对含砷（Ⅲ）化合物的吸附效果增强。结合本题（1）和（2）中的图示，解释可能的原因：

_____。



第10（2）题图

11. 烟气中的 SO_2 可以用钠碱循环法加以处理，用 Na_2SO_3 溶液作为吸收液。



第11题图

当吸收液与 SO_2 反应至 pH 降低为 6 左右时，可将吸收液通入如图所示的电解槽进行再生。当吸收液的 pH 升至 8 左右时再生完毕，吸收液可再次使用。吸收液 pH 随微粒组成的变化关系见下表。

$n(SO_3^{2-})$ ：$n(HSO_3^-)$	91 : 9	1 : 1	9 : 91
pH	8.2	7.2	6.2

（1）请写出阴极的电极反应。

（2）为什么当 pH 升至 8 左右时，吸收液就再生完毕可以重新使用？

（3）当吸收液呈中性时，比较 $c(Na^+)$、$c(HSO_3^-)$ 和 $c(SO_3^{2-})$ 的大小。

附　录

1. 部分酸、碱在水中的电离常数

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

注：以上均为 18 ~ 25 ℃的数据，单位省略。

2. 部分难溶电解质的溶度积

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

注：以上均为 18 ~ 25 ℃的数据，单位省略。

3. 各章节的主要术语

术语名称	英文	章	节	页
反应热	heat of reaction	1	1	2
内能	internal energy	1	1	4
焓变	enthalpy change	1	1	6
热化学方程式	thermochemical equation	1	1	6
盖斯定律	Hess law	1	1	8
电极反应	electrode reaction	1	2	15
电解	electrolysis	1	3	24
阳极	anode	1	3	24
阴极	cathode	1	3	24
金属腐蚀	corrosion of metal	1	4	34
熵变	entropy change	2	1	54
平衡常数	equilibrium constant	2	2	59
平衡转化率	equilibrium conversion degree	2	2	61
化学反应速率	rate of chemical reaction	2	3	74
电离平衡	ionization equilibrium	3	1	100
水的离子积	ionic product of water	3	1	100
强电解质	strong electrolyte	3	1	102
弱电解质	weak electrolyte	3	1	102
水解	hydrolysis	3	2	112
溶度积	solubility product	3	3	120

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 $3s^23p^4$ 32.06	17 Cl 氯 $3s^23p^5$ 35.45	18 Ar 氩 $3s^23p^6$ 39.95	M L K	8 8 2
4	19 K 钾 $4s^1$ 39.10	20 Ca 钙 $4s^2$ 40.08	21 Sc 钪 $3d^14s^2$ 44.96	22 Ti 钛 $3d^24s^2$ 47.87	23 V 钒 $3d^34s^2$ 50.94	24 Cr 铬 $3d^54s^1$ 52.00	25 Mn 锰 $3d^54s^2$ 54.95	26 Fe 铁 $3d^64s^2$ 55.85	27 Co 钴 $3d^74s^2$ 58.93	28 Ni 镍 $3d^84s^2$ 58.69	29 Cu 铜 $3d^{10}4s^1$ 63.55	30 Zn 锌 $3d^{10}4s^2$ 65.38	31 Ga 镓 $4s^24p^1$ 69.72	32 Ge 锗 $4s^24p^2$ 72.63	33 As 砷 $4s^24p^3$ 74.92	34 Se 硒 $4s^24p^4$ 78.97	35 Br 溴 $4s^24p^5$ 79.90	36 Kr 氪 $4s^24p^6$ 83.80	N M L K	8 18 8 2
5	37 Rb 铷 $5s^1$ 85.47	38 Sr 锶 $5s^2$ 87.62	39 Y 钇 $4d^15s^2$ 88.91	40 Zr 锆 $4d^25s^2$ 91.22	41 Nb 铌 $4d^45s^1$ 92.91	42 Mo 钼 $4d^55s^1$ 95.95	43 Tc 锝 $4d^55s^2$ 〔98〕	44 Ru 钌 $4d^75s^1$ 101.1	45 Rh 铑 $4d^85s^1$ 102.9	46 Pd 钯 $4d^{10}$ 106.4	47 Ag 银 $4d^{10}5s^1$ 107.9	48 Cd 镉 $4d^{10}5s^2$ 112.4	49 In 铟 $5s^25p^1$ 114.8	50 Sn 锡 $5s^25p^2$ 118.7	51 Sb 锑 $5s^25p^3$ 121.8	52 Te 碲 $5s^25p^4$ 127.6	53 I 碘 $5s^25p^5$ 126.9	54 Xe 氙 $5s^25p^6$ 131.3	O N M L K	8 18 18 8 2
6	55 Cs 铯 $6s^1$ 132.9	56 Ba 钡 $6s^2$ 137.3	57~71 La~Lu 镧系	72 Hf 铪 $5d^26s^2$ 178.5	73 Ta 钽 $5d^36s^2$ 180.9	74 W 钨 $5d^46s^2$ 183.8	75 Re 铼 $5d^56s^2$ 186.2	76 Os 锇 $5d^66s^2$ 190.2	77 Ir 铱 $5d^76s^2$ 192.2	78 Pt 铂 $5d^96s^1$ 195.1	79 Au 金 $5d^{10}6s^1$ 197.0	80 Hg 汞 $5d^{10}6s^2$ 200.6	81 Tl 铊 $6s^26p^1$ 204.4	82 Pb 铅 $6s^26p^2$ 207.2	83 Bi 铋 $6s^26p^3$ 209.0	84 Po 钋 $6s^26p^4$ 〔209〕	85 At 砹 $6s^26p^5$ 〔210〕	86 Rn 氡 $6s^26p^6$ 〔222〕	P O N M L K	8 18 32 18 8 2
7	87 Fr 钫 $7s^1$ 〔223〕	88 Ra 镭 $7s^2$ 〔226〕	89~103 Ac~Lr 锕系	104 Rf 𬬭 * $(6d^27s^2)$ 〔267〕	105 Db 𬭛 * $(6d^37s^2)$ 〔270〕	106 Sg 𬭳 * 〔269〕	107 Bh 𬭛 * 〔270〕	108 Hs 𬭶 * 〔270〕	109 Mt 鿏 * 〔278〕	110 Ds 𫟼 * 〔281〕	111 Rg 𬬭 * 〔281〕	112 Cn 鿔 * 〔285〕	113 Nh 鉨 * 〔286〕	114 Fl 铁 * 〔289〕	115 Mc 镆 * 〔289〕	116 Lv 𫟷 * 〔293〕	117 Ts 𫓧 * 〔293〕	118 Og 氮 * 〔294〕	Q P O N M L K	8 18 32 32 18 8 2

原子序数 — 92 U — 元素符号，红色指放射性元素

元素名称，注 * 的是人造元素 — 铀

$5f^36d^17s^2$ — 价电子排布，加括号的表示可能的价电子排布

238.0 — 相对原子质量，加括号的数据为该放射性元素半衰期最长同位素的质量数

过渡元素

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

后 记

鲁科版《普通高中教科书 化学》经教育部审定通过，共五册，包括必修两册、选择性必修《化学反应原理》《物质结构与性质》和《有机化学基础》三册。

本套教材的编写工作，认真贯彻《普通高中化学课程标准（2017 年版）》的要求，全面体现学生发展核心素养和化学学科核心素养，落实“立德树人”的根本任务，综合反映学生发展、社会发展和学科发展对普通高中化学教材在基础性、时代性、选择性方面的要求，遵循科学教育的规律，倡导积极主动的多样化学习方式和科学有效的学习策略，培养学生的创新精神和实践能力，在义务教育的基础上为进一步提高学生的核心素养构建新的发展平台。

全套教材由普通高中化学课程标准研制组负责人和修订组核心成员、北京师范大学王磊教授，及北京师范大学陈光巨教授共同担任主编。参加本版教材编写的人员有北京师范大学、北京大学、清华大学、首都师范大学、北京海淀教师进修学校等著名高校和教研机构的化学学科专家与化学教育专家，以及来自全国多所著名重点中学和区域教研机构的特级教师与中青年骨干教师。高水平的编写队伍、审读专家和教学实践试用团队，保证了全套教材的科学性、先进性和教学适宜性。

选择性必修《化学反应原理》教材由王明召、王磊、高盘良教授担任主编，核心作者有薛芳渝、支瑶、尹博远、靳豪、陈伯瀚、李莹、相红英、门毅。

严宣申、曹居东、尹冬冬、魏锐、李雅婷、张博、江合佩、白林灵、史凡、闫芬、于少华、刘银、张建国等专家和老师参与了教材编写的研讨和教学试用研究。张晔为教材修订做了许多助理工作。本教材部分模型图片由北京海码迷笛多媒体技术有限公司制作，实验图片由济南德润高级中学协助拍摄。

此次教材修订编写过程中，许多高校学科专家对教材提出了诸多宝贵的修改建议。同时，从第一版教材 2004 年进入实验区以来，山东、广东、海南、宁夏、安徽、福建、河南、陕西、四川等省区的教育部门和广大教研人员、一线教师，通过多种方式对教材提出了宝贵意见和修改建议，并积极参与到此次修订编写、讨论和试教试用中。在此，不一一列出名字，编写组对各位的热忱付出，表示衷心的感谢！

本套教材的编写得到了教育部教材局的关心和指导。山东科学技术出版社对本套教材的出版极为重视，在人力、物力等方面给予了大力支持。

本套教材中的部分图片引自有关图书资料，特向这些图片的制作者和有关图书的出版者表示感谢；因多种原因，事先未联系上个别图片的制作者和出版者，特向他们表示歉意。

在此，向所有关心和支持本套教材编写、出版、发行的单位和同志致以诚挚的谢意！

由于时间仓促，书中难免有疏漏之处，恳请广大师生和教学研究人员提出宝贵意见，以便使其不断完善。

北京师范大学基础教育化学教材编写委员会

2019 年 10 月

普通高中教科书

化 学

必修　第一册

必修　第二册

选择性必修1　化学反应原理

选择性必修2　物质结构与性质

选择性必修3　有机化学基础

普通高中教科书

化　学

选择性必修1　化学反应原理

PUTONG GAOZHONG JIAOKESHU
HUAXUE XUANZEXING BIXIU 1
HUAXUE FANYING YUANLI

总 主 编　王　磊　陈光巨

本册主编　王明召　王　磊　高盘良

主管单位：山东出版传媒股份有限公司

出 版 者：山东科学技术出版社

地址：济南市市中区舜耕路517号

邮编：250003　电话：（0531）82098088

网址：www.lkj.com.cn

电子邮箱：sdkj@sdcbcm.com

发 行 者：山东新华书店集团有限公司

地址：济南市市中区英雄山路189号

邮编：250002　电话：（0531）82797666

印 刷 者：山东新华印务有限公司

地址：济南市高新区世纪大道2366号

邮编：250104　电话：（0538）6119360

规格：大16开（210 mm × 297 mm）　印张：10　字数：213千字

版次：2019年12月第1版　2022年12月第7次印刷

ISBN 978-7-5331-9990-6　定价：11.31元

价格批准编序号：鲁发改价格核（2022）609020　举报电话：12345

绿色印刷产品

ISBN 978-7-5331-9990-6

定价：11.31元