

经全国中小学教材审定委员会2005年初审通过
普通高中课程标准实验教科书·化学

化学反应原理

主编 王祖浩



 江苏凤凰教育出版社

选修

主 编 王祖浩
副 主 编 吴 星 刘宝剑 王云生

本册主编 王祖浩
副 主 编 吴 星 马宏佳
编 者 本书编写组

写给同学们的话

亲爱的同学们，欢迎你们学习高中化学选修课程《化学反应原理》。回顾初中的化学学习经历，我们有过曲折，但更多的是快乐。虽然只是化学的启蒙，但我们已经初步了解了化学发展的历程，领略了化学科学的魅力，体验了科学探究的乐趣。通过高中必修课程《化学1》、《化学2》的学习，我们进一步领悟了化学博大精深的科学思想，理解了化学与人类文明的密切关系，学到了许多有用的化学知识。

化学是什么？著名科学家 R. 布里斯罗在就任美国化学会会长期间撰写了一部经典的著作，名为《化学的今天和明天》。在该书的副标题中，化学被神圣地定义为“一门中心的、实用的、创造性的科学”。

与人类已知的几百万种生物相比，已知的化合物已达数千万种，近来每年化学家创造的新化合物就达 100 万种以上。

物质的结构决定物质的性质，物质的性质关系到物质的用途。时至今日，化学家们积累起来的知识和技术虽能使人们根据需要来设计材料的结构，但难以全部如愿。

化学与制药、石油、橡胶、造纸、建材、钢铁、食品、纺织、皮革等与国民经济息息相关的产业衰荣与共。据统计，大约有50%的工业化学家活跃在这些行业中。

为了保卫地球、珍惜环境，化学家们开创了绿色时代。“绿色化学”正在努力并且已经能够做到：使天空更清洁，使化工厂排放的水与取用时一样干净。

.....

千姿百态的物质世界与高度发达的科学技术将一个飞速膨胀的知识系统呈现在我们眼前；而千变万化的自然现象诱发出无数充满好奇的中学生的思维火花。在这“多样”与“变化”的背后，同学们或许已隐隐发现，万物都有其变化的规律，这种规律就是通常所说的学问。高中化学课程将以一种新的方式来展现这些学问。

如果说在初中阶段，我们只是泛舟荡漾在化学的河川之上，为沿途的旖旎风景所倾倒，那么进入高中阶段，我们眼前的河面越发开阔，景色更加优美。扬起风帆，我们将遨游于神奇的化学海洋之中。

我细心观察过今天的高中学生，欣喜地发现，随着时代的进步，同学们的视野更为开阔，思维愈发活跃。教师们常常在为高中生各种新奇的创意与问题惊讶甚至烦恼的同时，不能不从内心叹服他们对化学内涵的深刻理解，以及表现出来的巨大思维潜力。有了如此乐观的基础，在高中化学必修和选修课程的学习过程中，同学们能体验到实验探究的乐趣，掌握科学研究的方法，感受化学在解决人类面临的重大挑战时所作出的贡献。总之，在学习化学基础知识、基本技能的同时，我们应从简单入手，逐步学会解决复杂的问题，学会用化学的眼光和思维去审视我们赖以生存的世界，为日后参与社会决策打下一定基础，从而获益终身。

《化学反应原理》作为继必修课程《化学1》、《化学2》之后的选修课程，她从化学反应与能量、化学反应速率与化学平衡以及溶液中的离子反应等方面入手，引导同学们研究化学反应现象，探索化学反应规律。在继承科学传统的基础上，本书更好地融合了学生的认知特征和化学学科发展的线索，建构了新的内容体系，介绍了化学反应中能量变化所遵循的基本原理，阐述了影响化学反应速率的因素和判断化学反应方向的依据，讨论了化学平衡的基本理论，分析了溶液中离子反应的有关规律，帮助同学们用变化、平衡的观点去分析化学问题。同时，教材结合一系列实际问题和探究活动，培养学生解决问题的能力。

教材设置了丰富多彩的探究活动，帮助同学们学好化学反应原理。

不同功能的教材栏目体现了作者的编写理念，有助于同学们学习方式的多样化。

【你知道吗】引导同学们回顾已有知识，在新旧知识之间架起“桥梁”，联系自己原有的经验，激发探究的欲望。

【活动与探究】引领同学们积极投身实践活动，在“做中学”的自主探究中享受发现的快乐。

【交流与讨论】设置了一系列的问题情境，引导同学们展开讨论，为充分表现大家的聪明才智和丰富的想象力提供机会。

【观察与思考】展示的实验、模型、图表中蕴涵深刻的化学道理，帮助同学们开启化学思维。

【问题解决】在教材阐述的化学反应原理、规律之后插入相关的问题，考查同学们知识迁移和解决问题的能力。

【信息提示】以简洁的语言介绍化学的核心概念、基本原理、物质性质和技能方法等。

【拓展视野】提供更多、更生动的素材，使同学们在完成必要的学习任务之余开拓视野，进一步领略化学的奇妙和魅力。

【回顾与总结】提示同学们参照所给的问题或线索整理知识，以问题的形式联系本专题重点的知识、技能和方法，增加自我反思和评价的力度。

【练习与实践】帮助同学们巩固知识，应用知识解决某些实际问题。

化学，伴随我们一生的科学。在过去的岁月中，我们渴望了解化学，为此我们有过喜悦，也有过失望，但探索的步伐一直没有停歇。今天，当我们以一种新的姿态来学习化学、理解化学时，你眼中的物质世界将会变得更加美好！让我们充满信心，用智慧和勤奋去努力地完成高中阶段化学课程的学习任务，登上更高的台阶。

王祖浩

2014年春

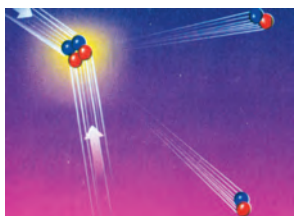
目 录



专题 1

化学反应与能量变化 1

- 第一单元 化学反应中的热效应 2
- 第二单元 化学能与电能的转化 13
- 第三单元 金属的腐蚀与防护 23



专题 2

化学反应速率与化学平衡 31

- 第一单元 化学反应速率 32
- 第二单元 化学反应的方向和限度 42
- 第三单元 化学平衡的移动 52



专题 3

溶液中的离子反应 61

- 第一单元 弱电解质的电离平衡 62
- 第二单元 溶液的酸碱性 71
- 第三单元 盐类的水解 79
- 第四单元 难溶电解质的沉淀溶解平衡 87

- 附录 I 中英文名词对照表 97
- 附录 II 常见酸、碱和盐的溶解性表 (20 °C) 98
- 附录 III 难溶电解质的溶度积常数 (25 °C) 99
- 附录 IV 弱电解质在水中的电离平衡常数 (25 °C) 100
- 元素周期表

1 专题

化学反应与能量变化



- **第一单元**
化学反应中的热效应
- **第二单元**
化学能与电能的转化
- **第三单元**
金属的腐蚀与防护



第一单元 化学反应中的热效应

早在 50 万年以前，人类就开始使用火，这是科学技术史上的一次伟大创举。有了火，人们不仅可以获取热能，改变生活方式，而且也促进了对化学反应本质的进一步认识。

化学反应过程中既有物质变化，又有能量变化。释放或吸收热量是化学反应中能量变化的主要形式之一。人们广泛利用化学反应中释放或吸收的热量为生产生活服务，如生命体中糖类与氧气的反应、生产生活中燃料的燃烧等都是化学反应热效应的重要应用。



图 1-1 化学反应中能量变化的应用

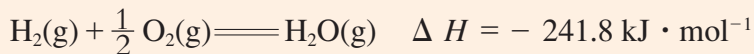
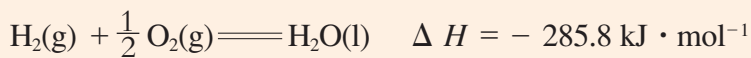
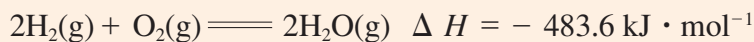
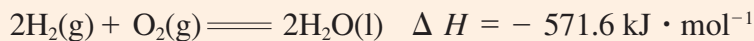
化学反应的焓变

在化学反应过程中，当反应物和生成物具有相同温度时，所吸收或放出的热量称为化学反应的**反应热**（heat of reaction）。在化工生产和科学实验中，化学反应通常是在敞口容器中进行的，反应体系的压强与外界压强相等，即反应是在恒压下进行的。在恒温、恒压的条件下，化学反应过程中吸收或释放的热量称为反应的**焓变**（enthalpy change）^①，用 ΔH 表示，单位常采用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



交流与讨论

请观察下列表示氢气在氧气中燃烧生成水的反应热效应的化学方程式，分析其在书写上与化学方程式有何不同。



^① 严格地讲，焓变是指在恒温、恒压的条件下，体系仅做体积功、不做其他功（如电功等）的变化过程的热效应。如不特别注明，化学反应的反应热就是该反应的焓变。

一个化学反应是吸收能量还是放出能量,取决于反应物的总能量和生成物的总能量的相对大小。若反应物的总能量小于生成物的总能量,则反应过程中吸收能量;若反应物的总能量大于生成物的总能量,则反应过程中放出能量。

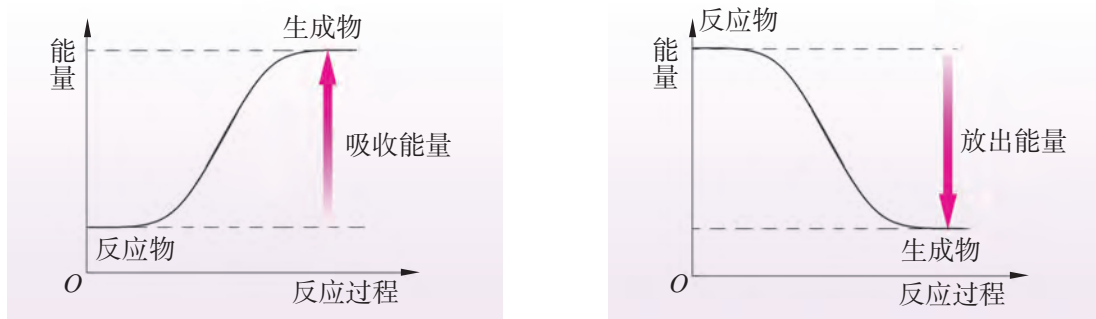


图 1-2 化学反应过程中的能量变化

在化学反应中能量的变化通常以热量等形式表现出来。吸收热量的反应称为**吸热反应**(endothermic reaction), 吸热反应的 $\Delta H > 0$; 放出热量的反应称为**放热反应**(exothermic reaction), 放热反应的 $\Delta H < 0$ 。能够表示反应热的化学方程式叫做**热化学方程式**(thermochemical equation)。

发射卫星时可用肼 (N_2H_4) 作燃料, 已知在 298 K 时 1 g 肼气体燃烧生成氮气和水蒸气, 放出 16.7 kJ 的热量。请观察并判断下列肼燃烧反应的热化学方程式是否正确。总结书写热化学方程式的原则, 将你的思考结果与同学交流讨论。

- (1) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \text{====} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = 534.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (2) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \text{====} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = -534.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (3) $\text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \text{====} \text{N}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
 $\Delta H = -534.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (4) $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \text{====} \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\Delta H = -534.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
- (5) $\frac{1}{2} \text{N}_2\text{H}_4(\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \text{====} \frac{1}{2} \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$
 $\Delta H = -267.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

交流与讨论



由于反应热与温度、压强、反应物及生成物的状态等因素有关, 在书写热化学方程式时应标明反应物及生成物的状态、反应温度和压强。若不标明温度和压强, 则表示是在 25 °C (即 298 K)、101 kPa 条件下的反应热。在热化学方程式中, 反应物和生成物的聚集状态是用英文小写字母在其化学式的后面标注的, 一般用“g”表示气体 (gas), “l”表示液体 (liquid),



“s”表示固体(solid)，“aq”表示水溶液(aqueous)。在热化学方程式中，物质化学式前面的化学计量数表示物质的量，可以用整数或简单分数表示。同一化学反应，热化学方程式中物质的化学计量数不同，反应的 ΔH 也不同。

【例1】25℃时，1 g 甲烷气体完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水，放出 55.644 kJ 热量，写出该反应的热化学方程式。

解：甲烷燃烧的化学方程式为：

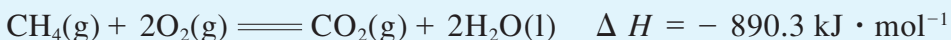


设 1 mol 甲烷完全燃烧放出的热量为 x ，则有：

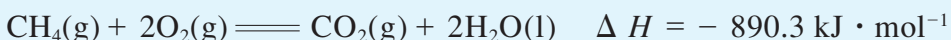
$$1 \text{ g} : (1 \text{ mol} \times 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}) = 55.644 \text{ kJ} : x$$

解得 $x \approx 890.3 \text{ kJ}$

则该反应的热化学方程式为：



答：甲烷气体完全燃烧生成二氧化碳气体和液态水的热化学方程式为：



问题解决

写出下列反应的热化学方程式。

(1) $\text{N}_2(\text{g})$ 与 $\text{H}_2(\text{g})$ 反应生成 17 g $\text{NH}_3(\text{g})$ ，放出 46.1 kJ 热量。

(2) 1 mol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$ 完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 1 366.8 kJ 热量。

(3) 标准状况下，44.8 L $\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$ 在 $\text{O}_2(\text{g})$ 中完全燃烧生成 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，放出 2 599.2 kJ 热量。

(4) 24 g C(石墨)与足量 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ ，吸收 262.6 kJ 热量。

化学反应过程中为什么会伴随能量变化呢？我们以氮气与氧气反应生成一氧化氮的反应为例讨论这一问题。

实验测得，1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 2 mol $\text{NO}(\text{g})$ 时吸收 182.6 kJ 的热量。化学反应中的能量变化，是由化学反应中反应物中化学键断裂时吸收的能量与生成物中化学键形成时放出的能量不同所导致的。如图 1-3 所示，当 1 mol $\text{N}_2(\text{g})$ 与 1 mol $\text{O}_2(\text{g})$ 在一定条件下

反应生成 2 mol NO(g) 时, 1 mol N₂ 分子中的化学键断裂时需要吸收 946 kJ 的能量, 1 mol O₂ 分子中的化学键断裂时需吸收 498 kJ 的能量, 而 2 mol NO 分子中的化学键形成时可释放 632 kJ · mol⁻¹ × 2 mol = 1 264 kJ 的能量。

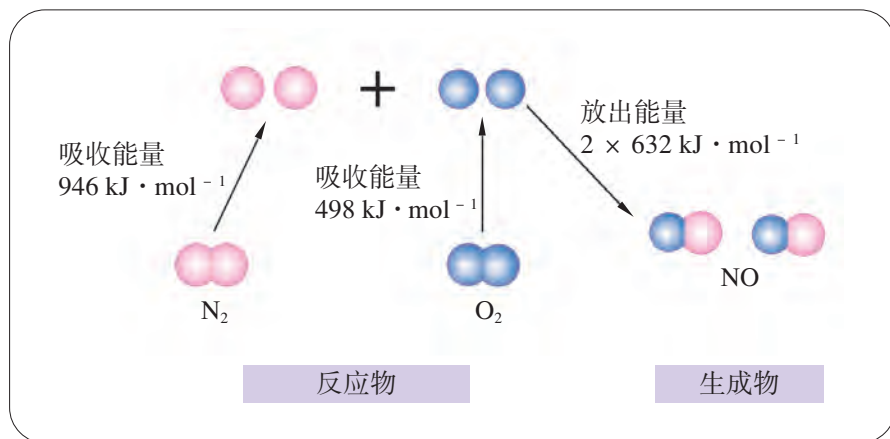


图 1-3 N₂(g)与 O₂(g)反应生成 NO(g)过程中的能量变化

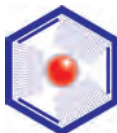
反应 $\text{N}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g})$ 的反应热应等于断裂反应物分子中的化学键吸收的总能量 ($946 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 498 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 1\,444 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与形成生成物分子中的化学键放出的总能量 ($1\,264 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 之差, 即吸热 $180 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。分析结果与实验测定结果很接近, 这说明化学反应中化学键的断裂和形成是反应过程中有能量变化的本质原因。

问题解决



已知断裂 1 mol H₂(g) 中的 H—H 键需要吸收 436 kJ 的能量, 断裂 1 mol O₂(g) 中的共价键需要吸收 498 kJ 的能量, 生成 H₂O(g) 中的 1 mol H—O 键能放出 463 kJ 的能量。试写出 O₂(g) 与 H₂(g) 反应生成 H₂O(g) 的热化学方程式。

拓展视野



提供能量的食品

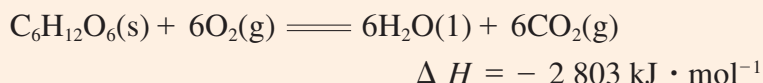
人的生命活动需要能量, 成年男性平均每天约需要 12 000 kJ 的能量, 成年女性平均每天约需要 9 000 kJ 的能量。人体所需的能量主要依靠三大营养物质——糖类、脂肪、蛋白质来提供。



表 1-1 三大营养物质的热值

物质	糖类	脂肪	蛋白质
热值/ $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$	约 17	约 38	约 17

糖类中只有单糖能直接给人体提供热量，淀粉等多糖进入人体之后，首先在酶的作用下发生水解，生成葡萄糖。葡萄糖在人体内与氧气作用，发生如下反应：



糖氧化产生能量的速率很快，因此人体内糖类储存很少。当我们摄入的能量满足人体日常的需要之后，剩余的能量就会以脂肪的形式储存下来。

反应热的测量与计算

不同的化学反应具有不同的反应热，人们可以通过多种方法获得反应热的数据，其中最直接的方法是通过实验进行测定。



活动与探究

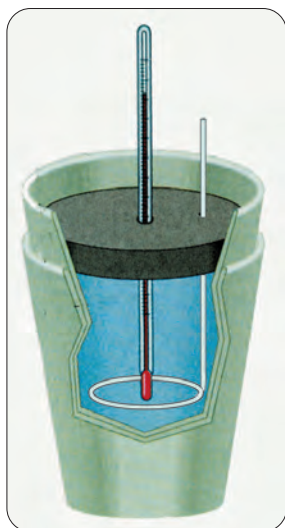


图 1-4 简易量热计

请按照下列操作步骤用简易量热计测定盐酸与氢氧化钠溶液反应的反应热。

(1) 用量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸，倒入简易量热计中，测量并记录盐酸的温度 (t_1)。

(2) 用另一量筒量取 50 mL $0.50 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液，测量并记录氢氧化钠溶液的温度 (t_2)。

(3) 将量筒中的氢氧化钠溶液迅速倒入盛有盐酸的简易量热计中，立即盖上盖板，用环形玻璃搅拌棒不断搅拌，观察温度计的温度变化，准确读出并记录反应体系的最高温度 (t_3)。

(4) 假设溶液的比热容与水的比热容相等，溶液的密度与水的密度相等，忽略量热计的比热，根据溶液温度升高的数值，计算该反应的反应热并写出热化学方程式。

表 1-2 测定反应热的实验记录

盐酸的温度 (t_1) / $^{\circ}\text{C}$	
氢氧化钠溶液的温度 (t_2) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的最高温度 (t_3) / $^{\circ}\text{C}$	
反应体系的温度变化 ($\Delta t = t_3 - \frac{t_1+t_2}{2}$) / $^{\circ}\text{C}$	
反应后溶液的质量 ($m = \rho_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} + \rho_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$) /g	
反应热 ^① ($\Delta H = -\frac{c \times m \times \Delta t \times 10^{-3}}{0.025}$) / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	

(5) 如果用同样的方法测定氢氧化钾溶液与盐酸反应、氢氧化钠溶液与硝酸反应的反应热, 请预测其反应热是否相同, 并设计实验方案加以验证。

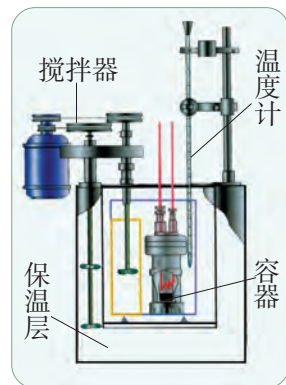


图 1-5 量热计

在科学研究中, 科学家常用量热计(见图 1-5)来测量反应热。在实验过程中, 尽可能保证反应物能充分反应, 同时减少与外界的热交换, 以减小实验误差。目前, 科学家已经用实验方法精确测定了许多反应的反应热。

但是, 并不是所有反应的反应热均可通过实验直接测定。如反应 $\text{C}(\text{石墨}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g})$ 的反应热就不能由实验直接测得, 因为在反应中总会有 $\text{CO}_2(\text{g})$ 生成。可见, 获取那些不易直接测定的反应的反应热, 是一项很有意义的研究工作。

1840 年, 俄国化学家盖斯在分析了许多化学反应的热效应的基础上, 总结出—条规律: “一个化学反应, 不论是一步完成, 还是分几步完成, 其总的热效应是完全相同的。”这个规律被称为**盖斯定律**(Hess's law)。

盖斯定律表明, 一个化学反应的焓变(ΔH)仅与反应的起始状态和反应的最终状态有关, 而与反应的途径无关。这就好比登泰山, 可经历不同的途径和采用不同的方式, 无论你是拾级而上, 还是乘坐索道缆车, 当你站在泰山之巅时, 与你站在山脚下相比, 两种方式所发生的势能变化是相同的。

在众多的化学反应中, 有些反应的反应速率很慢, 有些反应同时有副反应发生, 还有些反应在通常条件下不易直接进行, 因而测定这些反应的热效应就很困难, 运用盖斯定律可方便地计算出它们的反应热。

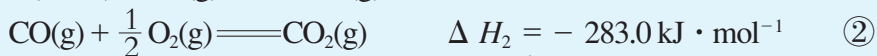
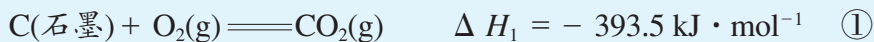
① 式中 c 表示反应溶液的比热容。单位质量的某种物质温度升高 1°C 所吸收的热量称为比热容。在本实验中, 反应溶液的比热容近似等于水的比热容, 为 $4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot ^{\circ}\text{C}^{-1}$ 。



图 1-6 俄国化学家盖斯 (G. H. Hess, 1802~1850)



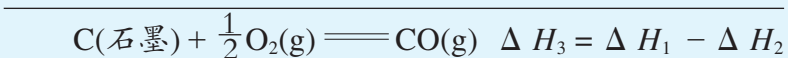
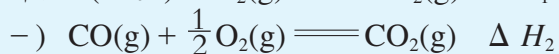
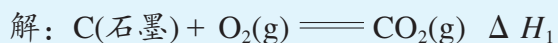
【例2】已知在298 K时，C(石墨)、CO(g)完全燃烧的热化学方程式如下：



请运用盖斯定律计算反应 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的焓变 ΔH_3 。

分析：C(石墨)与O₂(g)生成CO₂(g)的反应可以一步完成(反应焓变为ΔH₁)，也可以分两步完成，即先生成CO(g)(反应焓变为ΔH₃)，CO(g)再与O₂(g)反应生成CO₂(g)(反应焓变为ΔH₂)。根据盖斯定律可以得到ΔH₁ = ΔH₂ + ΔH₃(如图1-7)，则反应 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2$ 。

根据盖斯定律，直接将热化学方程式①、②左右两边分别相减，也可以求得C(石墨)与O₂(g)反应生成CO(g)的焓变。



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

$$= -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} - (-283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

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

答：反应 $\text{C(石墨)} + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g})$ 的焓变 $\Delta H_3 = -110.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

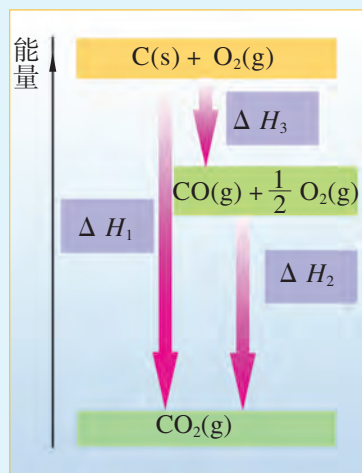
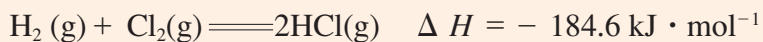


图 1-7 C(石墨)与O₂(g)反应生成CO(g)、CO₂(g)的能量变化图



问题解决

1. 已知：

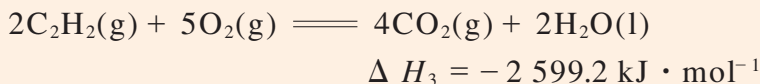
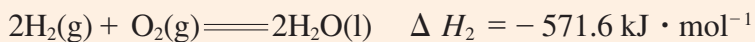
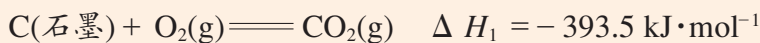


请计算下列反应的焓变。

(1) 氢气与氯气反应生成1 mol 氯化氢气体。

(2) 氯化氢气体分解生成1 mol 氢气和1 mol 氯气。

2. 根据下列反应的焓变, 计算 C(石墨)与 H₂(g) 反应生成 1 mol C₂H₂(g) 的焓变。



根据盖斯定律, 我们可以利用已知反应的焓变去求未知反应的焓变:

若一个反应的焓变 $\Delta H = a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则其逆反应的焓变 $\Delta H' = -a \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

若一个反应的化学方程式可由另外几个反应的化学方程式相加减而得到, 则该反应的焓变亦可以由这几个反应的焓变相加减而得到。

能源的充分利用

能源是可以提供能量的自然资源, 包括化石燃料、阳光、风力、流水、潮汐等。能源是国民经济和社会发展的重要物质基础。我国目前使用的主要能源是化石燃料, 但化石燃料的蕴藏量有限, 而且不可再生, 最终将会枯竭。通常我们使用的能量的主要形式是电能和热能, 热能主要通过燃烧煤、石油、天然气、植物秸秆等物质而获得。因此, 提高这些物质的燃烧效率对于节约能源十分重要。

燃料燃烧过程中放出的热能是人类生活和生产所需能量的重要来源。质量相同、组成不同的燃料, 完全燃烧后放出的热量也不相等。人们通常用标准燃烧热或热值来衡量燃料燃烧放出热量的大小。在 101 kPa 下, 1 mol 物质完全燃烧的反应热叫做该物质的标准燃烧热, 1 g 物质完全燃烧所放出的热量叫做该物质的热值。物质完全燃烧是指物质中含有的氮元素转化为 N₂(g), 氢元素转化为 H₂O(l), 碳元素转化为 CO₂(g)。



表 1-3 一些物质的标准燃烧热 (25 °C)

名称	化学式	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	名称	化学式	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
氢气	$\text{H}_2(\text{g})$	- 285.8	乙烷	$\text{C}_2\text{H}_6(\text{g})$	- 1 559.8
一氧化碳	$\text{CO}(\text{g})$	- 283.0	乙烯	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{g})$	- 1 411.0
甲烷	$\text{CH}_4(\text{g})$	- 890.3	乙炔	$\text{C}_2\text{H}_2(\text{g})$	- 1 299.6
甲醇	$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$	- 726.5	蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}(\text{s})$	- 5 640.9
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l})$	- 1 366.8	苯	$\text{C}_6\text{H}_6(\text{l})$	- 3 267.5

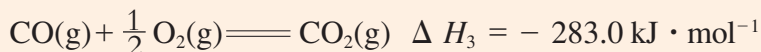
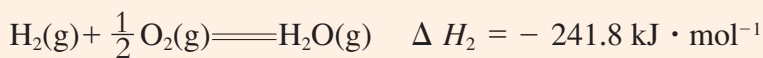
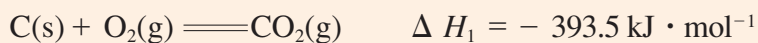


交流与讨论

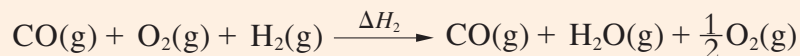
将煤转化为水煤气是通过化学方法将煤转化为洁净燃料的方法之一。煤转化为水煤气的主要化学反应为：



$\text{C}(\text{s})$ 、 $\text{CO}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2(\text{g})$ 完全燃烧的热化学方程式分别为：



甲同学根据 1 mol $\text{CO}(\text{g})$ 和 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 燃烧放出的热量总和比 1 mol $\text{C}(\text{s})$ 燃烧放出的热量多，认为：“煤炭燃烧时加少量的水，可以使煤炭燃烧放出更多的热量。”乙同学根据盖斯定律作出了下列循环图：



乙同学认为：“将煤转化为水煤气再燃烧放出的热量与直接燃烧煤放出的热量一样，而将煤转化为水煤气会增加消耗，因此，将煤转化为水煤气得不偿失。”

你认为他们的观点对吗？将你的想法与同学交流讨论。

资料卡

通过降低反应温度的节能措施

在工业生产中,降低能耗是重要的节能措施。可以通过合理设计工艺路线,优化工艺条件,从而达到降低能耗的目的。

例如,金属的冶炼是把金属从矿石中提取出来,金属氧化物的分解温度极高,分解需消耗大量的能量,但如果选用适当的还原剂,就可使反应在较低温度下进行,从而达到节能的目的。又如,在以 CaSO_4 为原料生产 H_2SO_4 的过程中,若直接分解 CaSO_4 制取 SO_2 , 反应温度约需 $1\ 200\ ^\circ\text{C}$, 而将 CaSO_4 与 SiO_2 混合加热制取 SO_2 , 反应温度只需约 $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, 不仅降低了能耗, 同时还能得到副产品水泥。此外, 催化剂可以使化学反应在比较低的温度和压强下迅速进行。因此, 研制出性能优良的催化剂可以使反应的温度降低, 提高反应速率, 从而起到很好的节能效果。

随着人类的文明和科学技术的发展,对能源的需求不断增大,开发新能源成为当前国际能源研究的重要课题。新能源应具有资源丰富、可再生、无污染或少污染等特点。目前,科学家们正在研究和开发太阳能、氢能、风能、地热能、潮汐能和生物质能等新能源,并已经取得了一定的进展。

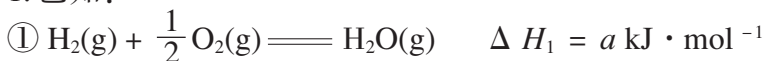
调查研究

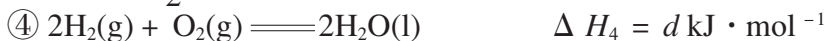
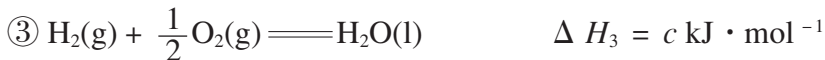


1. 查阅近年来我国能源利用效率的有关数据,并与其他国家作比较,讨论当前节能的重要意义。
2. 查阅资料,了解目前在节能方面有哪些新技术。
3. 请调查自家及邻居家所使用的主要燃料,并总结采取什么措施可提高家用燃料的燃烧效率。

练习与实践

1. 已知:

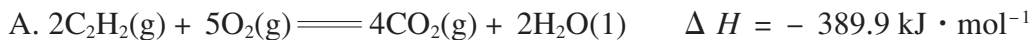




下列关系式中正确的是 ()

- A. $a < c < 0$ B. $b > d > 0$ C. $2a = b < 0$ D. $2c = d > 0$

2. 已知燃烧 7.80 g 乙炔气体生成二氧化碳气体和液态水时, 放出 389.9 kJ 的热量, 则下列有关乙炔气体燃烧的热化学方程式中, 正确的是 ()

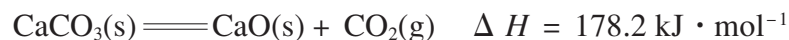


3. 下表列出了几种化学键的键能:

化学键	H—H	Cl—Cl	H—Cl
键能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	436	243	431

请根据以上信息写出氢气在氯气中燃烧生成氯化氢气体的热化学方程式。

4. 已知:



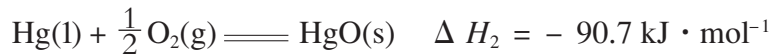
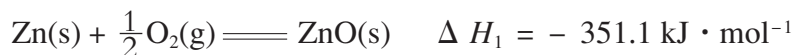
若要将 1 t 碳酸钙煅烧成生石灰, 理论上至少需用多少千克焦炭?

5. 0.3 mol 气态高能燃料乙硼烷 (B_2H_6) 在氧气中燃烧, 生成固态三氧化二硼和液态水, 放出 649.5 kJ 的热量。

(1) 写出反应的热化学方程式。

(2) 已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 转化为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的 $\Delta H = 44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试计算 11.2 L (标准状况) 气态乙硼烷完全燃烧生成气态水时放出的热量。

6. 已知下列热化学方程式:



由此可知反应 $\text{Zn}(\text{s}) + \text{HgO}(\text{s}) = \text{ZnO}(\text{s}) + \text{Hg}(\text{l})$ 的焓变为 _____。

7. 有科学家预言, 氢能将成为 21 世纪的主要能源, 而且是一种理想的绿色能源。

(1) 氢能被称为绿色能源的原因是 _____。

(2) 请根据表 1-3 所提供的数据计算氢气、一氧化碳及甲烷的热值, 并据此总结氢气作为能源的优点。

(3) 你认为用氢气作为气体燃料应解决哪些问题?

(4) 请写出你所知道的制取氢气的反应的化学方程式, 选出你认为最适合作为将来大规模制取氢气的方法, 并说明理由。

8. 有一种观点认为: 与燃烧化石燃料相比, 以乙醇为燃料不会增加大气中 CO_2 的含量。你认为这种观点是否正确? 请根据乙醇的来源说明理由。

第二单元 化学能与电能的转化

化学能与电能的相互转化,是能量转化的重要形式之一。这种能量转化形式在生产生活和科学研究中的应用十分广泛,如用于电解、电镀和生产化学电源等。因此,认识和研究化学能与电能相互转化的原理和所遵循的规律具有重要的意义。

原电池的工作原理

活动与探究



请完成下列实验探究活动,分析锌与硫酸铜溶液反应中发生的能量转化。

【实验1】向一只小烧杯中加入 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液 30 mL,再加入适量锌粉,用温度计测量溶液的温度,观察温度的变化。

【实验2】按图 1-8 组装好仪器,向两只烧杯中分别加入 30 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液和 30 mL $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ZnSO}_4$ 溶液,将连接导线和电流计的锌片和铜片分别插入 ZnSO_4 溶液和 CuSO_4 溶液中,将盐桥^①插入两只烧杯内的电解质溶液中,观察实验现象。取出盐桥,观察实验现象。

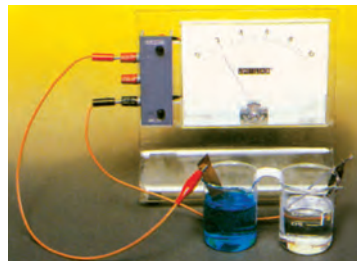


图 1-8 铜锌原电池实验图

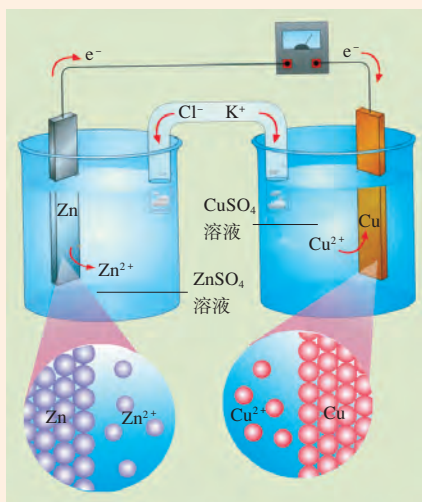


图 1-9 铜锌原电池构造和原理示意图

1. 分析图 1-9, 写出实验 2 中发生反应的化学方程式和离子方程式。

2. 指出实验 1 和实验 2 中能量变化的主要形式。

① 盐桥中通常装有含 KCl 饱和溶液的琼脂, 离子在盐桥中能移动。

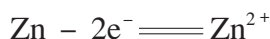


金属锌与硫酸铜溶液的反应为：

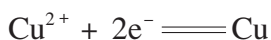


在通常情况下，该反应过程中化学能转化为热能。如果该反应在原电池（voltaic cell）中进行，化学能将转化为电能。

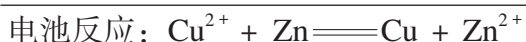
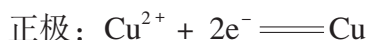
在如图 1-8 所示的铜锌原电池中，锌片为负极，Zn 失去电子，被氧化成 Zn^{2+} 进入 ZnSO_4 溶液，锌片逐渐溶解。负极的电极反应式如下：



铜片为正极，锌片上释放出的电子经过导线流向铜片， CuSO_4 溶液中的 Cu^{2+} 从铜片上得到电子，被还原成金属铜并沉积在铜片上。正极的电极反应式如下：



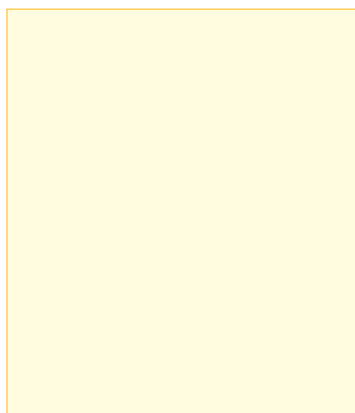
在反应中，盐桥中的 Cl^- 移向 ZnSO_4 溶液， K^+ 移向 CuSO_4 溶液，使两电解质溶液均保持电中性，氧化还原反应得以继续进行。铜锌原电池中发生的电池反应为：



从上述实验可以看出，原电池由两个半电池组成。半电池包括电极材料和电解质溶液，两个隔离的半电池通过盐桥连接起来。在原电池中，负极上发生氧化反应，给出电子；正极上发生还原反应，得到电子。电流由原电池的正极流向负极，即电子由负极流向正极。



活动与探究



请根据离子反应 $\text{Fe} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Cu}$ 设计一个原电池，并与同学讨论解决下列问题。

1. 请在左边的方框中画出原电池构造示意图，并指出正、负极。

2. 写出该原电池的电极反应式及电池反应方程式。

负极：_____

正极：_____

电池反应：_____

3. 参考图 1-8，制作上述原电池并进行实验。

4. 你还能设计其他原电池吗？将你的设计方案与同学交流。

化学电源

根据原电池的反应原理，人们设计和生产了多种化学电源，包括一次电池、二次电池和燃料电池等。它们在生产生活和国防等方面得到了广泛的应用。

在化学电源中，一次电池最常见。一次电池中发生氧化还原反应的物质大部分被消耗后，就不能再使用。使用最广泛的一次电池是干电池，如普通锌锰干电池、碱性锌锰电池、银锌钮扣电池等。



图 1-10 化学电源

问题解决



1. 银锌钮扣电池(构造示意图见图 1-11)的电极分别为 Ag_2O 和 Zn ，电解质溶液为 KOH 溶液，发生氧化还原反应后生成 Ag 和 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 。请写出该电池的电极反应式和电池反应方程式。

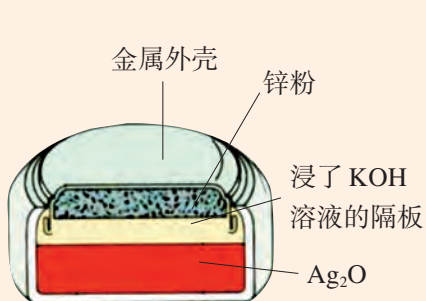


图 1-11 钮扣式银锌电池的构造示意图

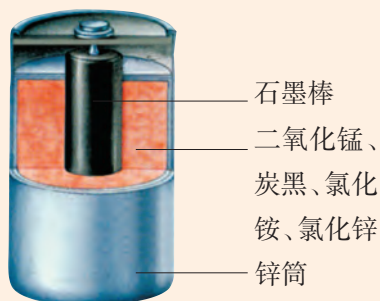
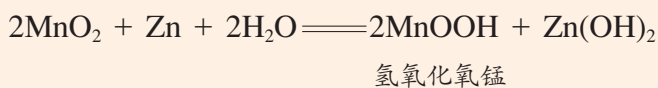


图 1-12 普通锌锰干电池的构造示意图

2. 普通锌锰干电池是最早进入市场的实用电池，其构造如图 1-12 所示。普通锌锰干电池制作简单、价格便宜，但存在放电时间短、放电后电压下降较快等缺点。碱性锌锰电池比普通锌锰干电池性能优越，它的比能量^①大，能提供较大电流并连续放电。目前，在我国碱性锌锰电池正在逐渐代替普通锌锰干电池。碱性锌锰电池的构造如图 1-13 所示，其电池反应方程式为：



① 参与电极反应的单位质量的电极材料放出电能的大小称为该电池的比能量。



请指出该电池的正、负极，并写出该电池的电极反应式。

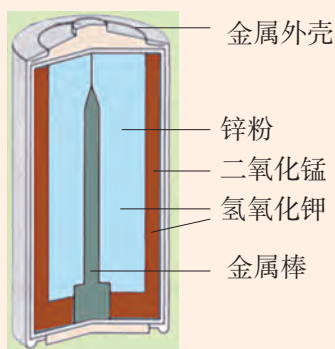


图 1-13 碱性锌锰电池的构造示意图



图 1-14 使用燃料电池的汽车

资料卡

燃料电池

燃料电池是利用燃料和氧化剂之间发生的氧化还原反应，将化学能直接转化为电能的化学电源。燃料电池的氧化剂和还原剂不是全部储藏在电池内，而是在工作时不断从外界输入，同时将电极反应产物不断排出电池。因此，燃料电池能连续不断地提供电能。燃料电池种类很多。氢氧燃料电池是以氢气为燃料，氧气为氧化剂的燃料电池，其工作原理如图1-16所示。氢气、氧气分别在多孔金属电极上发生氧化、还原反应，其反应可表示如下：

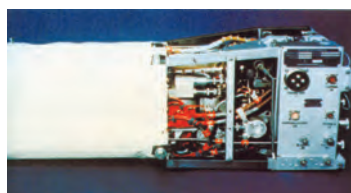
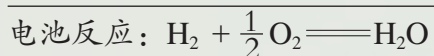
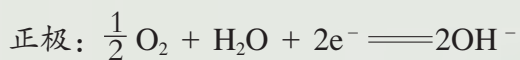
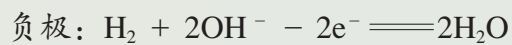


图 1-15 用于航天器上的氢氧燃料电池

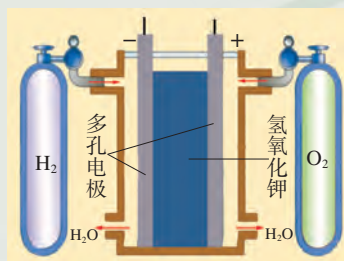


图 1-16 氢氧燃料电池原理示意图

除氢气外，甲烷、甲醇、肼（ N_2H_4 ）、氨等都可以作为燃料电池的燃料。燃料电池的能量转换效率远高于普通燃料燃烧的能量转换效率，应用燃料电池建立的发电站，具有能量转换效率高、排放的废弃物少、运行噪音小等优点。因此，燃料电池具有广阔的发展前景。

铅蓄电池是最常见的二次电池。由于铅蓄电池的性能优良、价格低廉、安全可靠，可多次充放电，所以在生产生活中使用广泛，如汽车等机动车辆多数都使用这种蓄电池。铅蓄电池的缺点是比能量低，废弃电池污染环境等。

铅蓄电池是由两组平行排列的栅状铅合金极板作为主架，正极板上覆盖 PbO_2 ，负极板上覆盖 Pb ，电解质是硫酸。

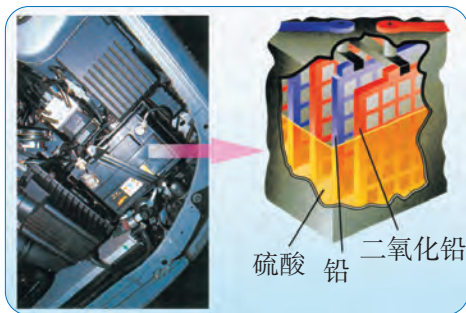
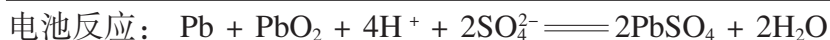
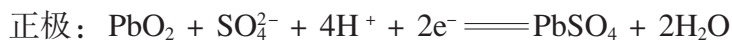
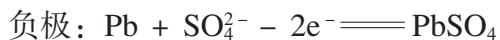
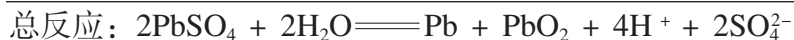
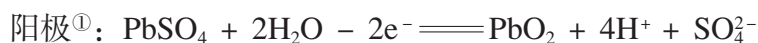


图 1-17 铅蓄电池

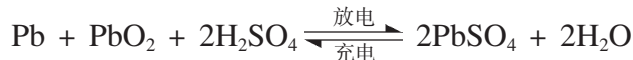
铅蓄电池的放电反应是原电池反应，其电极反应式和电池反应方程式为：



铅蓄电池的充电反应是上述反应的逆反应：



铅蓄电池的充、放电原理可用下列化学方程式表示：



由铅蓄电池的电池反应可以看出，随着放电反应的进行，硫酸的浓度不断下降，密度不断减小，人们常常根据硫酸密度的大小来判断铅蓄电池是否需要充电。

随着科学技术的发展，特别是信息技术的发展，为了适应移动通讯、便携式电脑和各种电子产品等的广泛使用，科研工作者不断研制出小型化、高比能量、工作寿命长、不需要特殊维护的二次电池。目前已经开发出镍镉电池、镍氢电池、银锌电池、锂电池和锂离子电池等新型二次电池。



图 1-18 新型二次电池

① 在电能转化为化学能的装置中，人们常将发生氧化反应的电极叫做阳极，发生还原反应的电极叫做阴极。

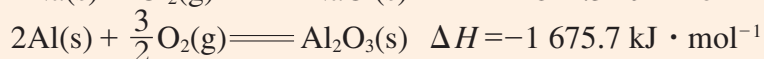
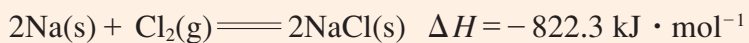


电解池的工作原理及应用



你知道吗

我们已经知道，常温下金属钠与氯气能自发反应，放出大量的热。金属铝也能在常温下与氧气发生反应。



工业生产中分别以NaCl和Al₂O₃为原料生产金属钠和金属铝。你知道工业上是如何实现这一过程的吗？上述生产过程中发生了什么形式的能量转化？

利用原电池能实现化学能向电能的转化。而在工业生产和日常生活中，人们常常需要通过电解使许多不能自发进行的反应顺利进行，电解过程中电能转化为化学能。



交流与讨论

图1-19是电解熔融态氯化钠的原理图(电解时电极不参与反应)。请与同学交流讨论下列问题。

1. 通电前(图1-20左图)和通电后(图1-20右图)，熔融态氯化钠中Na⁺和Cl⁻的运动有何差异？请在图1-20中用箭头表示Na⁺和Cl⁻的运动情况。

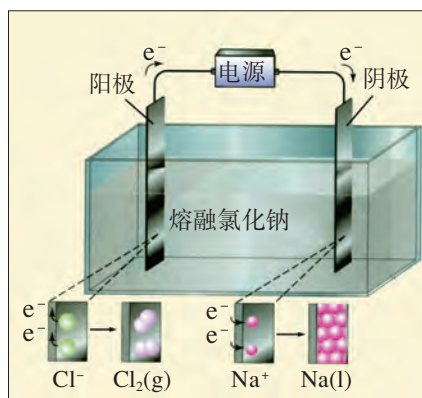


图 1-19 电解熔融态氯化钠原理图

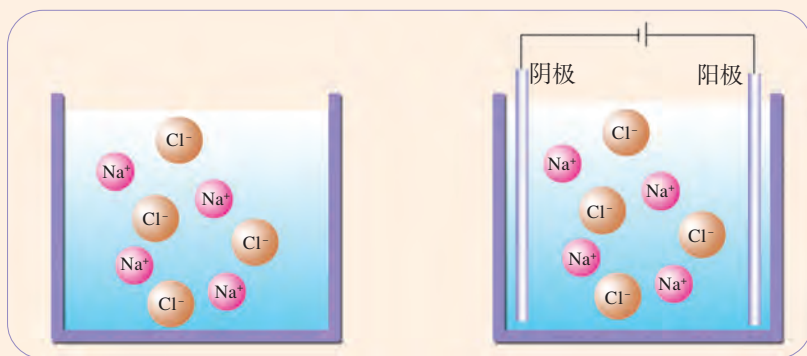


图 1-20 熔融态氯化钠通电前后离子的运动

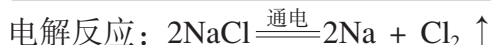
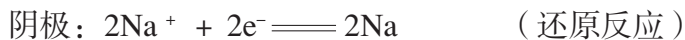
2. 通电后电极表面分别发生了什么化学反应？请写出两电极上发生反应的电极反应式。

阳极：_____

阴极：_____

3. 请分析电解过程中电子的流向。

氯化钠在高温下熔融并发生电离，生成可以自由移动的 Na^+ 和 Cl^- 。在电场中， Na^+ 和 Cl^- 分别移向与电源负极和电源正极相连的电极。与电源负极相连的电极上有电子流入， Na^+ 在该电极上得到电子，被还原为钠原子；在与电源正极相连的电极上， Cl^- 将电子转移给该电极，有电子流出， Cl^- 被氧化为氯原子，进而结合成氯分子。其电极反应和电解反应可表示为：



在直流电的作用下，在两电极上分别发生氧化反应和还原反应的过程叫**电解**(electrolysis)。电解过程中电能转化为化学能。因此，人们把将电能转化为化学能的装置称为**电解池**(electrolytic cell)。在电解池中，与电源负极相连的电极是阴极，在阴极上发生还原反应；与电源正极相连的电极是阳极，在阳极上发生氧化反应。

活动与探究

如图1-21所示，U形管中装有氯化铜溶液，插入两根石墨棒作为电极，接通直流电源，将湿润的淀粉碘化钾试纸放在阳极附近，观察U形管内的现象和试纸颜色的变化。

1. 在氯化铜溶液中存在 Cu^{2+} 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- ^①，请根据实验事实指出，在直流电的作用下，哪些离子优先在电极上发生反应。

2. 写出电极反应式和电解反应方程式。

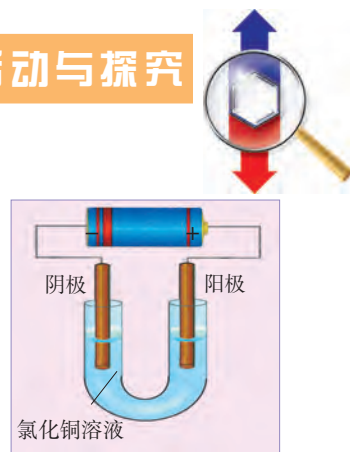
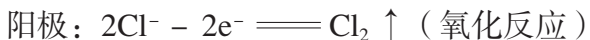


图 1-21 电解氯化铜溶液示意图

电解氯化铜溶液时，理论上 Cu^{2+} 、 H^+ 都可能在阴极上被还原。由于 Cu^{2+} 优先于 H^+ 在电极上发生反应，因此，在阴极 Cu^{2+} 得到电子，发生还原反应生成铜。



同理， OH^- 、 Cl^- 均可能在阳极被氧化，由于 Cl^- 优先于 OH^- 在电极上发生反应，因此，在阳极 Cl^- 失去电子，发生氧化反应生成氯气。



所以电解反应为：



电解原理在生产中有着广泛的应用。对于比较活泼的金属，我们常用电解其熔融盐的方法制取，如工业上钠的制取就是通过电解熔融氯化钠，而铝的制取是通过电解熔融氧化铝。在氯碱工业中，通过电解饱和食盐水的方法获取烧碱和氯气这两种重要的化工原料。人们还常用电解的方法对某些金属进行精炼，如用电解的方法精炼铜。

① 水是一种弱电解质，能电离出少量 H^+ 和 OH^- 。



交流与讨论



图 1-22 氯碱车间

电解饱和食盐水时，发生如下反应：



请与同学交流讨论下列问题：

1. 在氯化钠溶液中存在 Na^+ 、 H^+ 、 Cl^- 和 OH^- ，请根据实验事实指出哪些离子优先在电极上发生反应。
2. 写出阴极和阳极的电极反应式。
3. 如图 1-23 所示，电解池的阴极区和阳极区用阳离子交换膜隔开，使得阴极区的 OH^- 不能进入阳极区。电解饱和食盐水时为什么要阻止阴极区的 OH^- 进入阳极区？

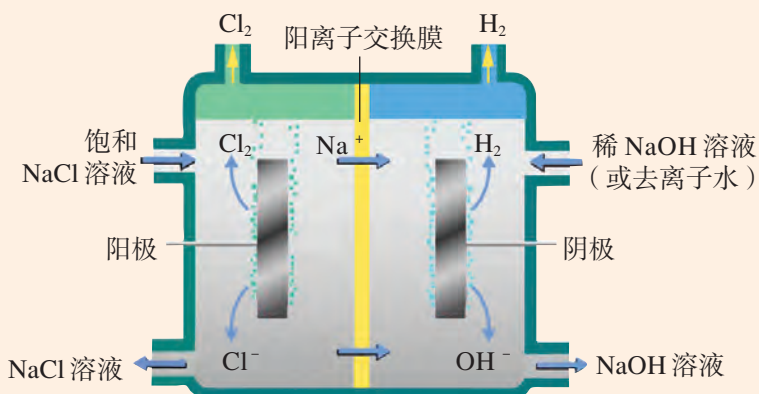


图 1-23 离子交换膜电解槽示意图

电解饱和食盐水时，理论上 Na^+ 、 H^+ 都可能在阴极上被还原。由于 H^+ 优先于 Na^+ 在电极上发生反应，因此，在阴极 H^+ 得到电子，发生还原反应生成氢气。



同理，由于 Cl^- 优先于 OH^- 在电极上反应，因此，在阳极 Cl^- 失去电子，发生氧化反应生成氯气。



电镀是应用电解原理在某些金属或非金属材料表面镀上一薄层其他金属或合金的过程。电镀的主要目的之一是增强材料的抗腐蚀能力，所以电镀所用的镀层金属通常是一些在空气中或溶液里不易被腐蚀的金属或合金，如铬、镍、银、铜等。也有许多电镀是为了美观或增加表面硬度。

观察与思考



电子元件、餐具及一些工艺制品常需要在表面镀一层金属银。镀银时常以需要镀银的金属制品作阴极，金属银作阳极，含有银离子的溶液作电解质溶液，其原理如图1-25所示。观察

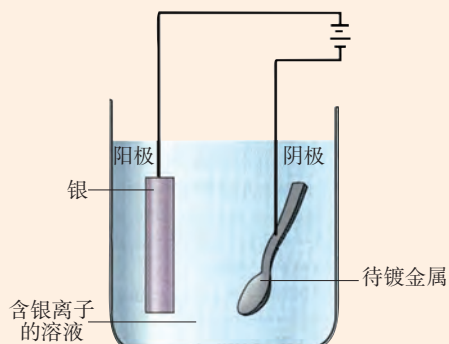


图 1-25 电镀银工作原理示意图

电镀银的实验(或参观镀银车间),与同学讨论下列问题:

1. 试分析电镀过程中电子的流向。
2. 写出电镀银时阳极和阴极的电极反应式。
3. 指出电镀过程中发生的能量转化形式。



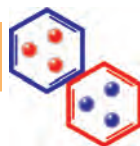
图 1-24 表面镀银的餐具

在上述镀银过程中,发生的反应是:



金属材料电镀时,通常以待镀金属制品为阴极,以镀层金属为阳极,用含有镀层金属离子的溶液作电解质溶液。镀层金属在电解条件下失去电子,溶解形成离子,并进入溶液中;在待镀金属制品表面镀层金属离子得到电子,被还原为金属,形成均匀、光亮而致密的镀层。

整理与归纳



根据所学知识,对原电池和电解池的相关内容进行分析、比较,并填入表1-4。

表 1-4 原电池与电解池的比较

	原电池	电解池
电极名称		
电极反应 (氧化、还原反应)		
能量转化形式		
实例 (写化学方程式)		



练习与实践

1. 下列说法中正确的是 ()
 - A. 在原电池中, 物质在负极发生氧化反应
 - B. 在原电池中, 电子由正极流向负极
 - C. 在电解池中, 物质在阴极发生氧化反应
 - D. 在电解池中, 与电源正极相连的电极是阴极
2. 用铂(惰性)电极进行电解, 下列说法中正确的是 ()
 - A. 电解稀硫酸, 在阴极和阳极分别产生氢气和氧气
 - B. 电解氯化钠溶液, 在阴极析出钠
 - C. 电解硫酸钠溶液, 在阴极和阳极析出产物的物质的量之比为 1 : 2
 - D. 电解氯化铜溶液, 在阴极和阳极析出产物的物质的量之比为 1 : 1

3. 若要在铜片上镀银时, 下列叙述中错误的是 ()
①将铜片接在电源的正极 ②将银片接在电源的正极 ③在铜片上发生的反应是 $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$ ④在银片上发生的反应是 $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ ⑤可用 CuSO_4 溶液作电解质溶液 ⑥可用 AgNO_3 溶液作电解质溶液

- A. ①③⑥ B. ②③⑥ C. ①④⑤ D. ②③④⑥

4. 氢氧燃料电池是最常见的燃料电池, 该电池在正极通入氧气, 在负极通入氢气, 而电解质溶液通常是 KOH 溶液。

(1) 请写出氢氧燃料电池的电极反应式及电池反应方程式。

(2) 氢氧燃料电池有何优点?

5. 镍镉 (Ni-Cd) 可充电电池在现代生活中有广泛应用。该电池的电解质溶液为 KOH 溶液, 它的充、放电反应按下式进行:



已知 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 NiOOH 都难溶于 KOH 溶液。请分别写出该电池在充电及放电时的电极反应式。

6. 电解精炼铜的电解槽里装的电解液是用硫酸酸化的硫酸铜溶液。与直流电源正极相连的电极是含有少量锌、金、银等金属杂质的粗铜板, 在电解时发生氧化反应, 铜、锌转化为阳离子进入溶液; 与直流电源负极相连的电极是薄纯铜片, 溶液中的铜离子结合电子成为金属铜在纯铜片上析出。电解消耗电能, 得到纯度大于 99.9% 的电解铜。

试分析:

(1) 当电路中通过电流时, 在两个电极上各发生什么样的化学变化? 为什么一个电极上的铜溶解, 另一个电极上有铜析出?

(2) 电路通过的电量与析出的铜的质量有什么关系?

(3) 为什么电解槽里会有含金、银等杂质的“阳极泥”?

第三单元 金属的腐蚀与防护

在日常生活中，我们经常看到铁制品生锈，铝制品表面出现白斑，铜制品表面产生铜绿，一些美观的金属制品使用一段时间后表面失去光泽……这些都属于金属腐蚀现象。

在生产生活中，金属腐蚀所带来的损失非常巨大。金属生产设备的腐蚀会导致工厂停产，金属腐蚀还会使桥梁、建筑物等损坏甚至坍塌，地下金属管道会因腐蚀而泄漏，金属船体会因腐蚀而损坏，许多场所的金属腐蚀还会导致火灾、爆炸等安全事故的发生。据报道，全世界每年因金属腐蚀造成的直接经济损失约占各国国内生产总值(GDP)的2%~4%，超过地震、水灾、台风等自然灾害造成损失的总和。因此，了解金属腐蚀的原因，寻求防止金属腐蚀的方法和措施，具有十分重要的意义。



图 1-26 钢铁的腐蚀

金属的电化学腐蚀

我们已经知道，钢铁生锈是铁与空气中的氧气及水蒸气反应的结果。那么，空气中的氧气和水是怎样使钢铁生锈的呢？

你知道吗



金属腐蚀是指金属或合金与周围环境中的物质发生化学反应而腐蚀损耗的现象。金属的腐蚀可分为化学腐蚀与电化学腐蚀两种。**化学腐蚀** (chemical corrosion) 是指金属与其他物质直接接触发生氧化还原反应而引起的腐蚀。**电化学腐蚀** (electrochemical corrosion) 是指不纯的金属或合金发生原电池反应，使较活泼的金属失去电子被氧化而引起的腐蚀。钢铁在潮湿的空气中生锈就是最典型的电化学腐蚀。在现实生活中，电化学腐蚀现象比化学腐蚀现象严重得多。

根据环境的不同，钢铁的电化学腐蚀又可以分为吸氧腐蚀和析氢腐蚀。

向还原铁粉中加入少量的炭粉，混合均匀后，撒入内壁分别用氯化钠溶液和稀醋酸润湿过的两支具支试管(分别标记为 a、b) 中，按图 1-27 组装好仪器。几分钟后，打开止水夹，观察、比较导管中水柱(在水中滴加几滴红墨水)的变化和试管中的现象，思考下列问题：

活动与探究





1. 向还原铁粉中加入炭粉的作用是什么？
2. 两个实验的现象有何差异？产生差异的可能原因是什么？

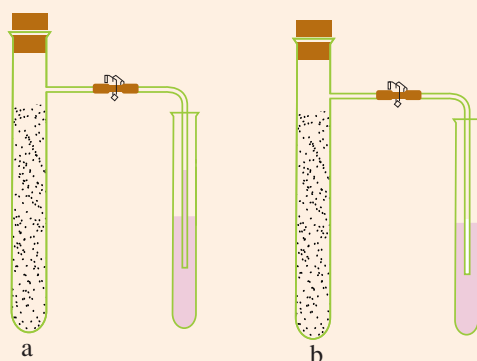


图 1-27 铁的腐蚀实验

通常情况下，在潮湿的空气中，钢铁表面凝结了一层溶解有氧气的水膜，它与钢铁中的碳和铁形成了原电池。这些微小的原电池遍布钢铁的表面。在这些原电池中，铁是负极，碳是正极，在两电极分别发生氧化反应、还原反应而导致钢铁腐蚀。由于上述电化学腐蚀过程中吸收氧气，因此称为吸氧腐蚀。

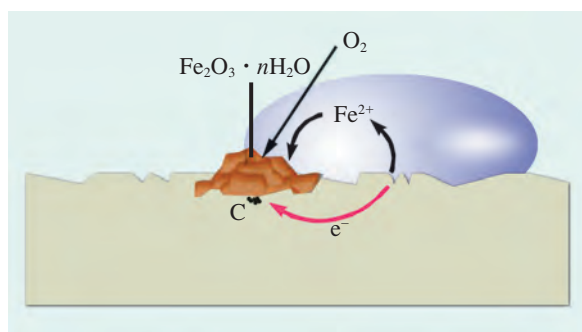
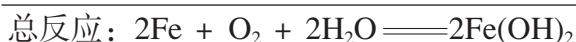
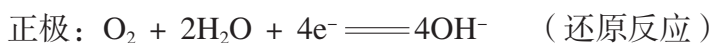
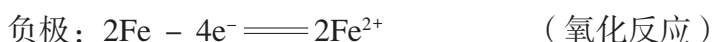


图 1-28 铁吸氧腐蚀的原理示意图

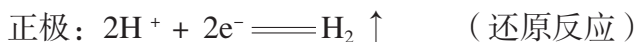
铁在潮湿的空气中发生吸氧腐蚀的电极反应式及电池反应方程式如下：



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 进一步被 O_2 氧化生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 脱去一部分水生成 $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，它就是铁锈的主要成分。



如果钢铁表面水膜的酸性较强（如在某些化工厂附近的酸性气氛中），此时正极就会析出氢气发生析氢腐蚀。其电极反应如下：



如果钢铁表面水膜的酸性较弱，随着氢气的析出，水膜的 pH 上升， Fe^{2+} 与 OH^- 结合生成 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 继续与空气中的 O_2 作用，生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，进而形成铁锈。

交流与讨论



铁生锈除了必须有空气及水的参与之外,还受其他一些因素的影响。请解释下列有关铁生锈现象的原因。

1. 相对于在内河行驶的轮船来说,海轮更容易被腐蚀。
2. 1910年遗留在南极的食品罐头盒,至今其表面很少有铁锈出现。
3. 用于连接铜板的铁螺丝容易生锈。
4. 当化工厂排出的废气为酸性时,工厂附近的钢铁设施容易生锈。

从本质上看,金属的电化学腐蚀和化学腐蚀都是金属原子失去电子而被氧化的过程。在一般情况下,这两种腐蚀往往同时发生,只是电化学腐蚀比化学腐蚀更为普遍,腐蚀速率也大得多。

金属的电化学防护

调查研究



我们知道,人们在生产生活中采取了多种防止金属腐蚀的措施。请通过实地调查、参观走访、查阅资料等多种方式,了解在生产生活中采用的防止金属腐蚀的方法,分析这些方法能防止金属腐蚀的原因,并将你获取的信息与同学讨论后填入表 1-5 中。

表 1-5 防止金属腐蚀的措施和原理

防止金属腐蚀的措施	能防止金属腐蚀的原理
在金属制品表面镀一层其他金属	

防止金属锈蚀最常用的方法是在金属的表面覆盖保护层,如在钢铁表面涂油或油漆、覆盖塑料、镀不活泼金属等。通过上述措施使钢铁与空气、水隔绝,以达到防止钢铁锈蚀的目的。

由于金属常常发生电化学腐蚀,而电化学腐蚀的原因是在金属表面形成原电池。因此,除了采用在金属表面覆盖保护层外,我们还可以利用原电池原理来保护金属,防止金属腐蚀。



金属在发生电化学腐蚀的过程中，总是作为原电池负极（阳极）的金属被氧化（失去电子）而腐蚀，作为原电池正极（阴极）的金属不被腐蚀。因此，使被保护金属作为正极，是有效地防止被保护金属腐蚀的方法之一。



交流与讨论

在铁的表面镀上一层其他金属是常见的防止铁生锈的方法，常见的有镀锡（马口铁）和镀锌（白铁皮），当马口铁和白铁皮上的金属镀层损坏时，镀层金属和铁在潮湿的空气中会形成原电池。试分析上述两种原电池中，哪一种情况下铁不容易被腐蚀？为什么？

利用原电池原理保护金属的一种方法是牺牲阳极的阴极保护法。该方法是将被保护金属与比其更活泼的金属连接在一起，更活泼的金属（如镁、锌等）作阳极（负极）不断被腐蚀，可定期更换，而作为阴极（正极）的金属就能不被腐蚀而得到保护。此法常用于保护海轮外壳及石油管道等。

此外，还可用外加电流的阴极保护法防止金属腐蚀。例如，将被保护的钢铁设备作为阴极，另一附加惰性电极作为阳极，两者都处在电解质溶液（如海水）中，接上外加直流电源。通电后，电子流向被保护的钢铁设备，在钢铁表面积累了大量的负电荷，从而抑制钢铁失去电子，阻止钢铁被腐蚀。外加电流的阴极保护法主要用于防止土壤、海水及河水中的金属设备的腐蚀。

除了用电化学方法防止金属腐蚀外，也可以采用改变金属组成或结构的方法防止金属腐蚀。如在金属中添加其他元素形成耐蚀合金等。

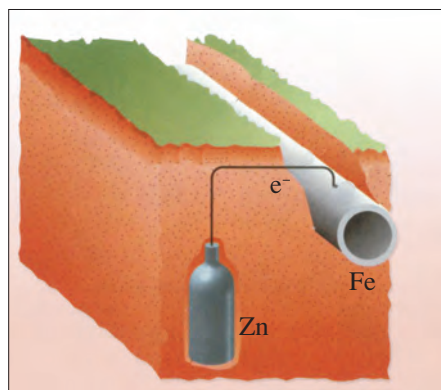
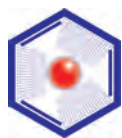


图 1-29 牺牲阳极的阴极保护法示意图



拓展视野

金属腐蚀原理的应用

金属腐蚀会给社会带来巨大损失，但我们也可以利用金属腐蚀的原理为生产生活服务，如印刷电路的制作、电化学刻蚀、等离子刻蚀技术等。我们还可以利用腐蚀来防腐。例如，将铝片浸入浓硫酸或浓硝酸时，铝片表面就会生成一层致密的薄膜，从而阻止铝进一步被氧化，达到了保护铝的效果。因此，可以用铝罐车运输冷的浓硫酸和浓硝酸。再如，铁在 NaOH 和 NaNO₂ 的混合溶液中发蓝、发黑，使铁表面生成一层致密的氧化膜，也可防止钢铁腐蚀。

练习与实践

1. 下列事实中，与电化学腐蚀无关的是（ ）
- A. 埋在潮湿土壤里的铁管比埋在干燥土壤里的铁管更易被腐蚀
 - B. 为保护海轮的船壳，常在船壳上镶入锌块
 - C. 在空气中，金属银的表面生成一层黑色物质
 - D. 镀银的铁制品，镀层部分受损后，露出的铁表面易被腐蚀

2. 请说明以下防锈方法的原理。

- (1) 在电线的外面常包裹一层塑料。
- (2) 海轮的外壳除了喷上一层漆外，还会附上一些镁块。
- (3) 减少钢铁中的含碳量，可以增强钢铁的耐腐蚀能力。
- (4) 大型水闸常与直流电源的负极相连，再在电源的正极连上惰性电极，置于水中。

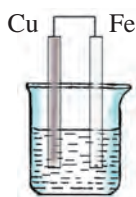
3. 市场出售的“热袋”中的主要成分是铁粉、炭粉、木屑、少量氯化钠和水等，“热袋”用塑料袋密封，使用时从袋中取出轻轻揉搓就会放出热量，用完后袋内有大量铁锈生成。

- (1) 请指出炭粉和氯化钠的作用。
- (2) 请写出“热袋”中所形成的原电池的电极反应式及电池反应方程式，并分析铁锈产生的原因。

4. 下图各烧杯中盛有海水，铁在其中会发生腐蚀。铁腐蚀的速率由快至慢的顺序为_____。



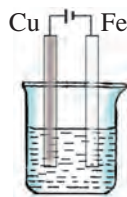
A.



B.



C.



D.



整理与归纳



回顾与总结

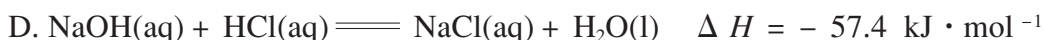
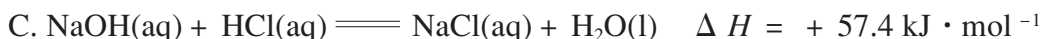
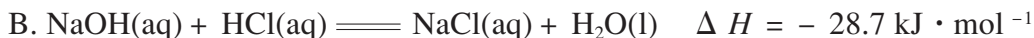
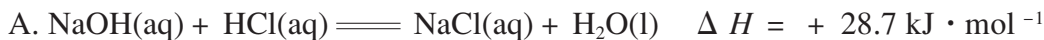
请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

- 化学反应为什么伴随着能量的变化？
- 什么是化学反应的焓变？
- 如何表示化学反应的反应热？如何书写热化学方程式？
- 盖斯定律的基本内容是什么？如何应用盖斯定律计算化学反应的焓变？
- 为了提高能源的利用效率，目前主要采取了哪些措施？
- 什么样的反应才能将化学能转化为电能？原电池由哪几部分组成？如何书写原电池的电极反应式和电池反应方程式？
- 常见化学电源的原理是什么？化学电源有哪些重要的应用？
- 原电池原理在生产生活中有何应用？请举例说明。
- 电解池由哪几部分组成？请举例说明如何书写电解池的电极反应式和电解反应方程式。
- 电解原理在生产生活中有何应用？请举例说明。
- 金属的腐蚀可以分为哪两种类型？钢铁的腐蚀主要是由什么原因造成的？请写出钢铁发生电化学腐蚀的电极反应式和电池反应方程式。
- 如何防止金属的腐蚀？常见的防止金属腐蚀的方法分别应用了什么原理？请举例说明。

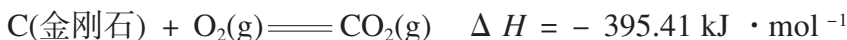


本专题作业

1. 含 20.0 g NaOH 的稀溶液与稀盐酸反应，放出 28.7 kJ 的热量，表示该反应中和热的热化学方程式正确的是 ()



2. 已知 25℃、101 kPa 下，石墨、金刚石燃烧的热化学方程式分别为：



(1) 请写出石墨转化为金刚石的热化学方程式。

(2) 已知体系的能量越低越稳定，请根据热化学方程式比较金刚石与石墨的稳定性。

3. 为了比较铁、铜的还原性强弱，两位同学分别设计了如下方案：

甲方案：分别将铁片和铜片插入稀硝酸中，有气体产生的是铁，无气体产生的是铜。

乙方案：用惰性电极电解含有 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 的溶液，首先在阴极上析出的是铜。

(1) 请对两位同学的方案作出评价。

(2) 请设计另外两种方案，证明铁的还原性强于铜。

4. 我国实施的“西气东输”工程，就是将西部的天然气通过管道运输至东部以逐渐代替煤气、液化石油气等作为燃料。目前，在华东地区的某些城市，天然气已经进入家庭作为燃料。

(1) 已知天然气的主要成分为 CH_4 ，标准燃烧热为 $- 889.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。煤气的种类较多，多为氢气、一氧化碳等的混合物。已知氢气的标准燃烧热为 $- 285.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，一氧化碳的标准燃烧热为 $- 283.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。假设某煤气中一氧化碳的体积分数为 80%，其余为氢气，请比较燃烧相同体积的天然气和煤气，哪种气体放出的热量多。

(2) 家用灶具有进气口及进风口（即进空气口），现用天然气代替煤气作为燃料，若保持进气口不变，则应如何调整进风口？

(3) 甲烷除了直接用作燃料之外，还可以用于燃料电池。甲烷燃料电池是以铂为电极，以 KOH 溶液为电解质溶液，在两极区分别通入 CH_4 和 O_2 即可产生电流。下列叙述正确的是_____。

A. 通甲烷的电极为正极

B. 正极的电极反应式为： $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

C. 通甲烷的电极的电极反应式为： $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 + 4\text{e}^- = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

D. 负极的电极反应式为： $\text{CH}_4 + 10\text{OH}^- - 8\text{e}^- = \text{CO}_3^{2-} + 7\text{H}_2\text{O}$

5. 某蓄电池的正、负极标志难以辨别，请设计实验方案，将蓄电池的正、负极辨别出来。

2 专题

化学反应速率与化学平衡



- **第一单元**
化学反应速率
- **第二单元**
化学反应的方向和限度
- **第三单元**
化学平衡的移动



第一单元 化学反应速率

化学反应的快慢可以用化学反应速率来衡量。在生产生活中，人们常希望控制化学反应速率。钢铁的生锈、塑料的老化、食物的腐败、机体的衰老等，人们希望其速率越慢越好；口腔补牙镶牙材料的固化、化工产品的生产等，人们希望其速率适中；泄漏到海洋中的石油的分解、废弃有机高分子材料的降解等，人们希望能加快其反应速率。那么，化学反应速率如何表示？究竟哪些因素影响化学反应速率呢？

化学反应速率的表示方法

化学反应不同，反应速率也不相同。有些反应，如酸碱中和反应、爆炸反应等进行得非常迅速，在瞬间就能完成；但有些反应，如岩石风化、石油的形成等进行得非常缓慢，在有限的时间内难以察觉。那么，如何表示化学反应速率的大小呢？

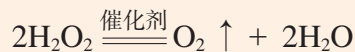


图 2-1 爆炸反应和中和反应



观察与思考

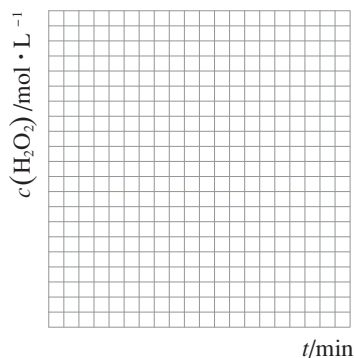
在室温下，有少量催化剂存在时，过氧化氢在水溶液中发生分解反应：



反应过程中过氧化氢的物质的量浓度变化如表2-1所示。

表 2-1 H_2O_2 溶液在室温下分解时 $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 的变化

t/min	0	20	40	60	80
$c(\text{H}_2\text{O}_2)/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.80	0.40	0.20	0.10	0.05



1. 在左边的坐标纸中作出 H_2O_2 分解反应的浓度-时间曲线。

2. 以 10 min 为时间间隔，请计算任意一个 10 min 间隔中平均每分钟 H_2O_2 的物质的量浓度的改变值。将你计算所得到的数据与同学交流讨论。这些数据能给你什么启迪？

通常用单位时间内反应物浓度（常用物质的量浓度）的减少或者生成物浓度的增加来表示**化学反应速率**（chemical reaction rate）。

对于化学反应：



若以 v 表示化学反应速率， Δc 表示反应物或生成物物质的量浓度的变化（取绝对值）， Δt 表示一定的时间间隔，化学反应速率可分别用 A、B、C、D 四种物质的浓度变化来表示：

$$v(A) = \frac{\Delta c(A)}{\Delta t}, \text{ 或 } v(B) = \frac{\Delta c(B)}{\Delta t}, \text{ 或 } v(C) = \frac{\Delta c(C)}{\Delta t}, \text{ 或 } v(D) = \frac{\Delta c(D)}{\Delta t}$$

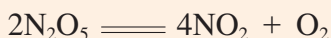
反应物（或生成物）的物质的量浓度的单位可以用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，反应时间的单位可以用 s、min、h（秒、分钟、小时）等表示。

根据 $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 求得的反应速率是在反应时间间隔 Δt 内反应的平均速率。当时间间隔 Δt 非常小时，可求得化学反应在某一时刻的瞬时速率。瞬时速率也可以由物质的浓度随时间的变化曲线通过数学方法得到。

交流与讨论



N_2O_5 在四氯化碳溶液中的分解反应为：



实验测得在 67°C 时反应体系中各物质的浓度随时间的变化如表 2-2 所示。

表 2-2 N_2O_5 在四氯化碳溶液中发生分解反应的实验数据

t / min		0	1	2	3	4	5
N_2O_5	$c(\text{N}_2\text{O}_5) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.00	0.71	0.50	0.35	0.25	0.17
	$\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—					
	$\frac{\Delta c(\text{N}_2\text{O}_5)}{\Delta t} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	—					
NO_2	$c(\text{NO}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.58	1.00	1.30	1.50	1.66
	$\Delta c(\text{NO}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—					
	$\frac{\Delta c(\text{NO}_2)}{\Delta t} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	—					
O_2	$c(\text{O}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.15	0.25	0.33	0.38	0.42
	$\Delta c(\text{O}_2) / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	—					
	$\frac{\Delta c(\text{O}_2)}{\Delta t} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	—					

1. 请分别用反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化来表示该反应的速率，将计算结果填入表 2-2。



2.通过计算可以发现,虽然反应物和生成物的物质的量浓度在单位时间内的变化都可表示该反应的速率,但是其数值却不一定相同。请将其数值与化学方程式中相应物质前的化学计量数进行比较,归纳总结它们之间的关系。

化学反应速率可通过实验测定。要测定不同反应时刻反应物或生成物的浓度,可通过观察和测量体系中的某一物质(反应物或生成物)的相关性质,再进行适当的转换和计算。例如,过氧化氢的分解反应中有气体生成,可以测量在一定温度和压强下释放出来的气体的体积;有些反应物(或生成物)有颜色,随着反应的进行,溶液的颜色不断变化,可以用比色的方法测定溶液颜色的深浅,再根据溶液颜色与反应物浓度(或生成物浓度)的关系,换算成反应物(或生成物)在不同反应时刻的浓度。



图 2-2 用于比色分析的分光光度计



活动与探究

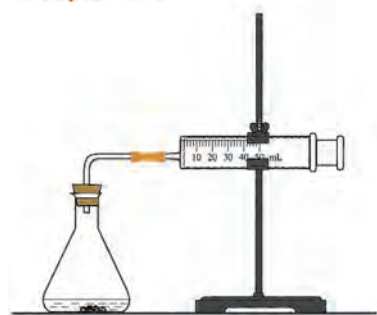
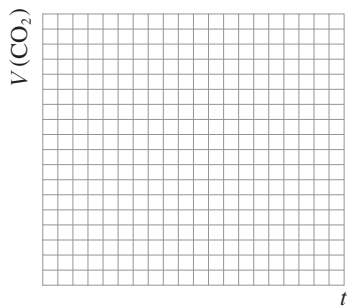


图 2-3 大理石与盐酸反应的实验装置图



盐酸与碳酸钙反应生成 CO_2 ,通过测量一定时间内产生 CO_2 气体的体积,可测定该反应的速率。请完成下列反应速率的测定实验。

1.如图 2-3 所示,在锥形瓶中放入 5 g 大理石,加入 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸。每隔 10 s 观测玻璃注射器中气体的体积,将实验数据记录到表 2-3 中。

2.以 $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$ 为反应速率的单位,计算每 10 s 时间间隔内的反应速率,将计算结果填入表 2-3。

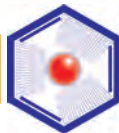
表 2-3 盐酸与碳酸钙反应的实验数据

时间/s	10	20	30	40	50	60
气体体积/mL						
反应速率/ $\text{mL} \cdot \text{s}^{-1}$						

3.以反应时间为横坐标,产生气体的体积为纵坐标,在左边的坐标纸上绘制二氧化碳气体体积 $[V(\text{CO}_2)]$ -反应时间 (t) 曲线图。

4.比较你与其他同学的实验结果,如有差异,分析产生差异的可能原因。

拓展视野



化学动力学的发展

自1850年以威廉米(L. F. Wilhelmy)测定蔗糖水解反应的速率作为化学动力学研究的开始到现在,化学动力学的理论和实验研究技术取得了重大进展。其研究内容不但涉及一般的反应,还涉及聚合反应、催化反应、爆炸反应、生化反应、光化学反应以及化学振荡反应等的动力学的规律。20世纪40年代基元反应速率理论提出后,化学动力学的研究开始深入到微观领域。由于闪光光解技术的应用,寿命短暂的自由基相继被发现。至20世纪70年代,闪光光解技术的时间分辨率达到 10^{-9} s(纳秒, ns)和 10^{-12} s(皮秒, ps)的水平。而激光技术的应用,又使化学动力学的研究进入了分子动态学的领域。自20世纪80年代初产生了 6×10^{-15} s(飞秒, fs)的超短光脉冲以来,许多化学和物理学家利用飞秒激光研究超快速化学、物理和生物过程的动力学。其中,具有埃及和美国双重国籍的化学和物理学家泽维尔(A. H. Zewail)在利用飞秒激光脉冲研究化学反应方面取得了开拓性的进展,作出了杰出的贡献,并因此获得1999年的诺贝尔化学奖。

影响化学反应速率的因素

科学研究表明,对于特定的化学反应,除了反应物的性质外,反应物的浓度、反应体系的温度、压强和催化剂等都会影响化学反应速率。人们利用冰箱保存食物,控制温度提高发酵的速率,鼓入更多的空气以加快燃料的燃烧等,都是通过改变反应条件来改变反应速率。为了更好地利用化学反应,人们需要知道改变反应条件能使反应速率发生什么变化,为什么改变反应条件能改变反应速率等问题。

1. 浓度对反应速率的影响

在两个大小相同的气球中各放入1.0 g碳酸氢钠粉末。取两只同样大小的锥形瓶,向其中一只锥形瓶中加入60 mL

活动与探究

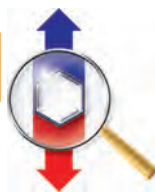




图 2-4 碳酸氢钠与不同浓度盐酸的反应

2.0 mol·L⁻¹ 盐酸，向另一只锥形瓶中加入 60 mL 0.20 mol·L⁻¹ 盐酸。然后在锥形瓶瓶口套上上述两个气球，同时将气球中的碳酸氢钠粉末加入到锥形瓶中，观察并比较气球膨胀的快慢。

实验原理：_____

实验现象：_____

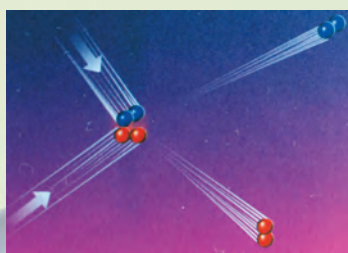
实验结论：_____

理论和实验研究表明，其他条件相同时，增大反应物的浓度，反应速率增大；减小反应物的浓度，反应速率减小。

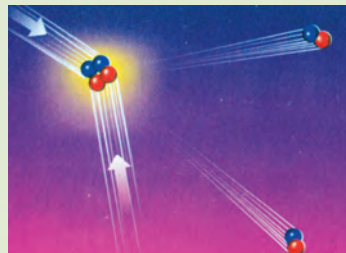
信息提示

碰撞理论

碰撞理论是一种较直观的反应速率理论。该理论认为，反应物分子间必须相互碰撞才有可能发生反应，反应速率的大小与单位时间内反应物分子间的碰撞次数成正比。但是，不是每次碰撞都能发生反应。能发生反应的碰撞称为有效碰撞 (effective collision)。有效碰撞必须满足两个条件：一是发生碰撞的分子具有足够高的能量，二是分子在一定的方向上发生碰撞。



无效碰撞



有效碰撞

图 2-5 A₂ 分子与 B₂ 分子碰撞的方向

在化学反应中，能量较高、有可能发生有效碰撞的分子称为**活化分子** (activated molecule)。活化分子的平均能量与所有分子的平均能量之差称为**活化能** (activation energy)。

当增加反应物的浓度时，单位体积内反应物的活化分子数目增多，反应物发生有效碰撞的次数增多，所以反应速率增大。

2. 压强对反应速率的影响

在化学反应中，若反应物可能以气体、液体或固体三种状态存在，改变反应体系的压强，反应物的浓度是否都发生变化呢？

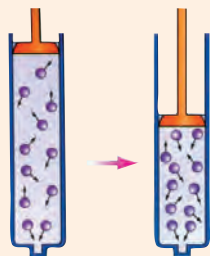


图 2-6 增大体系的压强对气体浓度的影响

你知道吗

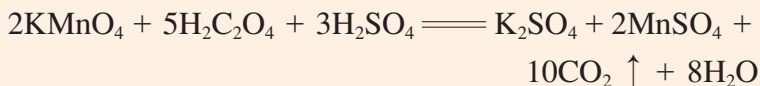


对于有气体参加的反应，在密闭容器中保持温度不变时，增大压强，气体体积必然减小，相当于增大反应物的浓度，反应速率将增大；减小压强，气体的体积增大，相当于减小反应物的浓度，因而反应速率将减小。

由此可见，压强对反应速率的影响可以归结为浓度改变对反应速率的影响。若反应物为固体、液体，或反应在溶液中进行时，由于改变压强对它们体积的影响很小，因此可以忽略改变压强对反应速率的影响。

3. 温度对反应速率的影响

酸性高锰酸钾溶液与草酸发生下列反应：



取 3 支试管，向试管中分别加入 2 mL 0.01 mol·L⁻¹ 酸性 KMnO₄ 溶液，再向试管中分别加入 2 mL 0.1 mol·L⁻¹ H₂C₂O₄ 溶液。将其中一支试管放入冰水中，一支试管放入约 80℃ 的热水中，另一支试管置于室温下。你认为能观察到什么现象？三种情况下反应的实验现象会有什么差异？请用实验检验你的预测。

你的预测：_____

实验现象：_____

实验结论：_____

活动与探究



实验表明，在其他条件相同时，升高温度，化学反应的反应速率增大；降低温度，反应速率减小。

随着温度升高，反应物的活化分子数目增多，分子运动加快，活化分子碰撞的次数增加，反应速率增大。据测定，许多反应的温度每升高 10 K，其反应速率增加 2~4 倍。在实验室或工业生产中，常采用加热的方法使化学反应在较高的温度下进行，以提高反应速率。



4. 催化剂对反应速率的影响



活动与探究

向 A、B、C 3 支试管中分别加入等体积 5% 的 H_2O_2 溶液，再向试管中分别加入 2~3 滴洗涤剂。向试管 A 中加入 2~3 滴 FeCl_3 溶液，向试管 B 中加入少量 MnO_2 粉末，C 试管留作比较用。观察、比较 3 支试管中发生的实验现象，并试着分析导致实验现象差异的原因。

表 2-4 过氧化氢分解反应的实验现象

试管序号	A	B	C
实验现象			

根据另一种常用的反应速率理论（过渡态理论），反应物转化为生成物的过程中要经过能量较高的过渡状态。过渡状态的平均能量与反应物分子的平均能量的差为反应的活化能（如图 2-7 所示）。图 2-7 中， E_a 为正反应的活化能， E_a' 为逆反应的活化能。

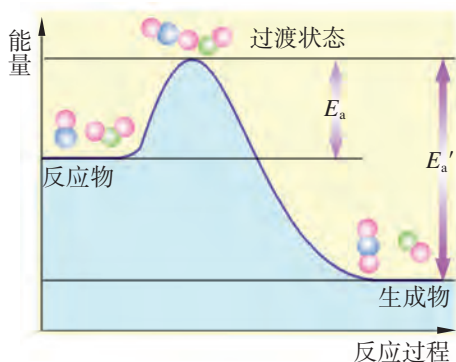


图 2-7 正反应与逆反应的活化能

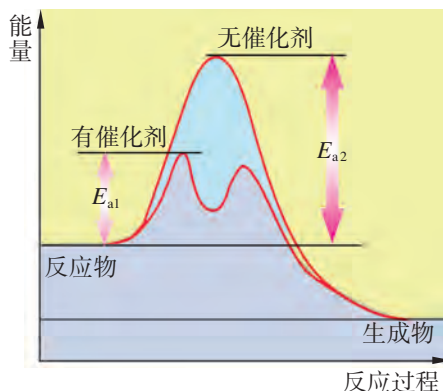


图 2-8 催化剂对反应活化能的影响

实验表明，催化剂对化学反应速率有显著影响。催化剂是通过降低反应所需的活化能来增大反应速率的。如图 2-8 所示，没有催化剂参与的反应，活化能 (E_{a2}) 较大，则反应速率较小；而有催化剂参与的反应，活化能 (E_{a1}) 较小，则反应速率较大。

催化剂是改变化学反应速率最有效的手段之一。据统计，90% 以上的化学工业涉及的化学反应都使用催化剂，使用催化剂可以带来巨大的经济效益。在环境保护领域，如汽车尾气的净化、废水的处理等，也需应用各种性能优异的催化剂。目前，各种高效、经济、选择性强的催化剂的研制是全世界科学家关心和研究的课题。



图 2-9 催化剂用于汽车尾气的净化

酶的催化作用

酶(enzyme)是一种特殊的、具有催化活性的生物催化剂,它存在于动物、植物和微生物中。与生命现象关系密切的化学反应大多是酶催化的,可以说,没有酶的催化作用,就不可能有生命现象。

通常认为,酶的催化作用是酶与反应物先形成中间化合物,然后中间化合物进一步分解成产物并释放出酶。其作用过程如图 2-10 所示。



图 2-10 酶催化原理示意图

与一般非生物催化剂相比,酶的催化作用主要有以下特点:

(1)高度的催化活性。酶的催化效率比非酶催化要高得多。如在人体正常体温时,食物中蛋白质的水解在胃蛋白酶的作用下短时间内就能完成,而在体外需要在浓的强酸或强碱的作用下煮沸相当长时间才能完成。

(2)高度的选择性。一种酶只能催化一种或一类物质的反应。如淀粉酶只能催化淀粉的水解,而不能催化纤维素的水解;尿素酶只能催化尿素的水解,对尿素取代物的水解反应无催化作用。

(3)特殊的温度效应。酶对温度非常敏感。酶催化反应通常在比较温和的条件或常温常压下进行,温度过高会引起酶蛋白变性,从而使酶失去活性。

5. 其他因素对反应速率的影响

除了改变反应物的浓度、温度、压强和使用催化剂能改变化学反应速率外,还有一些方法也能改变反应速率。如增大反应物间的接触面积,反应速率会随之增大。例如,在硫酸工业中,硫铁矿在焚烧前要先用粉碎机粉碎,以增大矿石与氧气的接触面积,加快燃烧;在三氧化硫的吸收阶段,吸收塔里要装填瓷环,增大气液接触面积,使 SO_3 的吸收速率增大。此外,光、电磁波、超声波等因素也会对反应速率产生影响。



交流与讨论

请依据影响化学反应速率的因素,与同学交流讨论以下问题。

1. 工业上用氮气与氢气反应合成氨时,常在高温、高压下进行,并使用适当的催化剂。这些反应条件对于合成氨的反应速率有何影响?

2. 在燃烧木柴时,若使用较细的木柴,并将木柴架空,则木柴的燃烧会更旺。为什么?

3. 将食品置于低温条件下,常常可以保存更长时间。为什么?

4. 实验室通过分解双氧水的反应制取氧气时,常加入少量二氧化锰。为什么?

在化工生产和化学实验中,人们常常综合考虑影响化学反应速率的因素,通过控制反应的条件,使化学反应按人们所期望的速率进行。

练习与实践

1. 反应 $4\text{NH}_3(\text{g}) + 5\text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{NO}(\text{g}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 在 10 L 的密闭容器中进行,半分钟后,水蒸气的物质的量增加了 0.45 mol,则此反应的平均速率 $v(\text{X})$ 可表示为 ()

A. $v(\text{NH}_3) = 0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

B. $v(\text{O}_2) = 0.001 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

C. $v(\text{NO}) = 0.001 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

D. $v(\text{H}_2\text{O}) = 0.045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

2. 下列因素中,对发生在溶液中且无气体参加的反应的速率不产生显著影响的是 ()

A. 浓度

B. 温度

C. 压强

D. 反应物的性质

3. 要增大铁与盐酸反应的速率,所采取的下列措施中无效的是 ()

A. 增大盐酸的浓度

B. 提高反应的温度

C. 增大压强

D. 用铁粉代替铁片

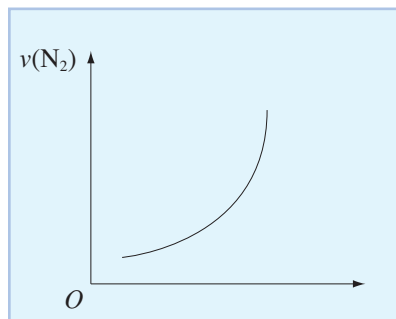
4. 右图为反应 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 的速率 $v(\text{N}_2)$ 变化的图象,则横坐标不可能是 ()

A. 反应时间

B. 温度

C. 压强

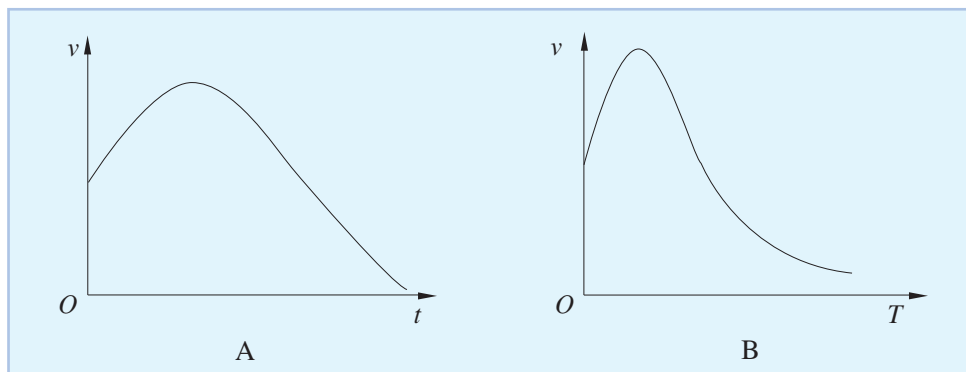
D. N_2 的浓度



5. 解释下列化学反应的反应速率变化关系曲线。

(1) 将除去氧化膜的镁条投入盛有稀盐酸的试管中，产生氢气的速率随时间的变化关系(见图 A)。

(2) 过氧化氢在酶催化作用下的分解反应速率随温度的变化关系(见图 B)。



6. A 与 B 反应生成 C，假定反应由 A、B 开始，它们的起始浓度均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。反应进行 2 min 后 A 的浓度为 $0.8 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，B 的浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，C 的浓度为 $0.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(1) 2 min 内反应的平均速率为：

$$v(\text{A}) = \underline{\hspace{2cm}}, v(\text{B}) = \underline{\hspace{2cm}}, v(\text{C}) = \underline{\hspace{2cm}}。$$

(2) 三者数值之间的关系是： $v(\text{A}) = \underline{\hspace{1cm}}v(\text{B}) = \underline{\hspace{1cm}}v(\text{C})$ 。

(3) 该反应的化学方程式为： $\underline{\hspace{4cm}}$ 。

7. 世界上许多国家规定未成年人不得饮用酒精饮料。乙醇是酒精饮料的主要成分，由葡萄糖发酵生成。反应的化学方程式为：



当 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 减少的速率是 $0.23 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 时， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 增加的速率是多少？

8. 等质量的铁与过量盐酸在不同的实验条件下进行反应(实验数据见下表)， c 为盐酸的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)，测定反应相同时间后产生氢气的体积 V 。则 V 值最大的组是 $\underline{\hspace{2cm}}$ (填组别序号)，其原因是 $\underline{\hspace{4cm}}$ 。

组别	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	温度/ $^{\circ}\text{C}$	铁的状态
1	2.0	25	块状
2	2.5	30	粉末
3	2.5	50	块状
4	2.5	50	粉末



第二单元 化学反应的方向和限度

我们是否想过,在一定条件下,为什么有些物质间会发生化学反应,有些则不能?如盐酸和氢氧化钠溶液混合,立即反应生成氯化钠和水,但氯化钠溶液就不可能自发地转变成盐酸和氢氧化钠。化学反应发生时,反应物能完全转化为生成物吗?如在一定条件下,1 mol 二氧化硫与0.5 mol 氧气混合,能否得到1 mol 三氧化硫?要回答这些问题,需要讨论化学反应的方向和限度。

化学反应的方向



你知道吗

你是否想过:为什么室温下冰会融化?美丽的瀑布为何总是从高处落向低处?



图 2-11 自然界变化的方向性

与自然界中的许多变化一样,化学反应具有方向性。许多化学反应的正反应能自动进行,而其逆反应无法自动进行。例如,把锌片插入硫酸铜溶液时,锌从硫酸铜溶液中置换出铜的反应会自动发生:



但将铜片插入硫酸锌溶液中却不会自动发生化学反应。



交流与讨论

与同学讨论下列反应在室温下能否自动进行。如能自动进行,请写出相应的化学方程式。

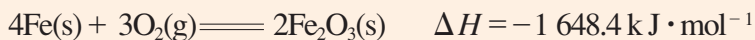
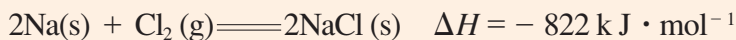
1. 水分解成氢气和氧气的反应。
2. 氯气与溴化钾溶液的反应。
3. 乙烯与溴单质的四氯化碳溶液的反应。
4. 氮气和氧气生成一氧化氮的反应。

像锌与硫酸铜溶液反应、氯气与溴化钾溶液反应、乙烯与溴单质反应等反应那样，在一定温度和压强下，无需外界帮助就能自动进行的反应，我们称之为**自发反应**（spontaneous reaction）。

下列反应在一定条件下都能自发进行，你知道这些反应能自发进行的主要原因吗？



$$\Delta H = -2\,217.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



你知道吗



自然界中的许多自发过程，无论是物理过程还是化学过程，都有由能量较高状态向能量较低状态转化的倾向。研究表明，对于化学反应而言，绝大多数放热反应都能自发进行，且反应放出的热量越多，体系能量降低得也越多，反应越完全。可见，反应的焓变是制约化学反应能否自发进行的因素之一。

然而，并非所有自发进行的化学反应都是放热的。例如，硝酸铵溶于水是一个吸热过程，但常温下能自发进行；碳酸钙的分解反应需吸收大量的热，但在高温下也能自发进行。

向干燥的锥形瓶中加入约 20 g NH_4Cl 晶体。在一小木块上洒少量水，将锥形瓶放在木块上。再向其中加入约 40 g 氢氧化钡晶体 $[\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$ ，用玻璃棒将固体充分混合均匀，静置。片刻后拿起锥形瓶，观察实验现象并思考如下问题：

1. 该反应是吸热反应还是放热反应？
2. 该反应能自发进行的可能原因是什么？

观察与思考

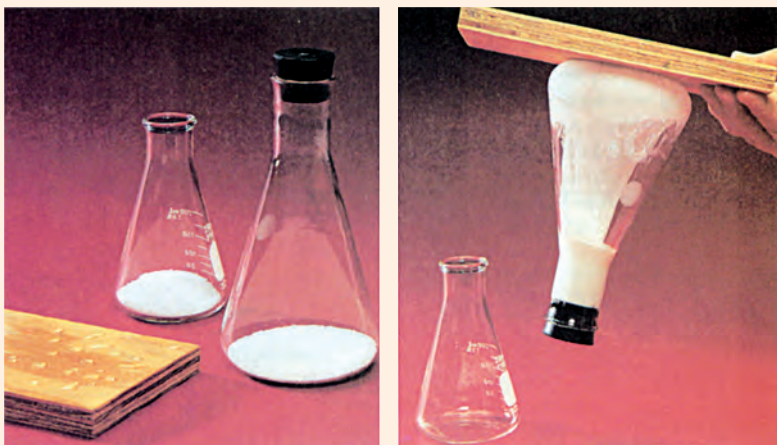
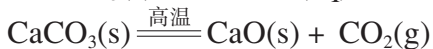


图 2-12 氯化铵与氢氧化钡晶体的反应



硝酸铵溶解、碳酸钙的分解以及氯化铵与氢氧化钡晶体的反应可分别表示为：



虽然上述变化都需吸收热量，但在一定条件下却都能自发进行。是什么因素促使这些变化自发进行的呢？研究表明，在变化过程中，体系的混乱度增大，因而反应能自发进行。例如，硝酸铵晶体中规则排列的硝酸根离子和铵根离子在硝酸铵溶于水后形成水合离子，无序地分散在溶液中，体系的混乱度增大；碳酸钙分解生成二氧化碳气体，氯化铵与氢氧化钡晶体反应生成氨气，气体的产生导致体系混乱度增大。

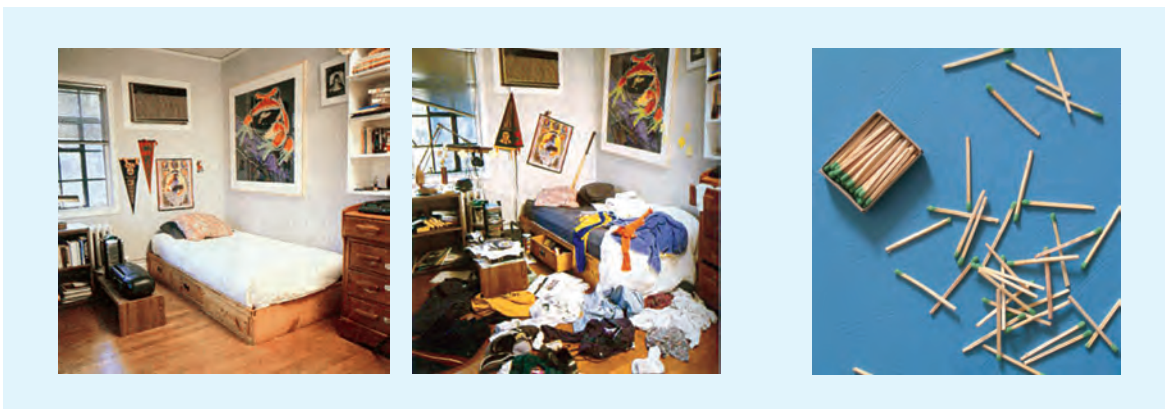


图 2-13 混乱程度不同的现象

由上述分析可知，除了热效应外，决定化学反应能否自发进行的另一个因素是体系的混乱度。大多数自发反应有趋向于体系混乱度增大的倾向。衡量一个体系混乱度的物理量叫做熵(entropy)，用符号 S 表示。在一个由大量微粒(分子、原子、离子)构成的体系中，微粒之间无规则排列的程度越大，体系的熵越大。反应前后体系熵的变化叫做反应的熵变，可用 ΔS 表示。如果发生变化后体系的混乱度增大，该过程的 $\Delta S > 0$ ；反之， $\Delta S < 0$ 。化学反应的 ΔS 越大，越有利于反应自发进行。

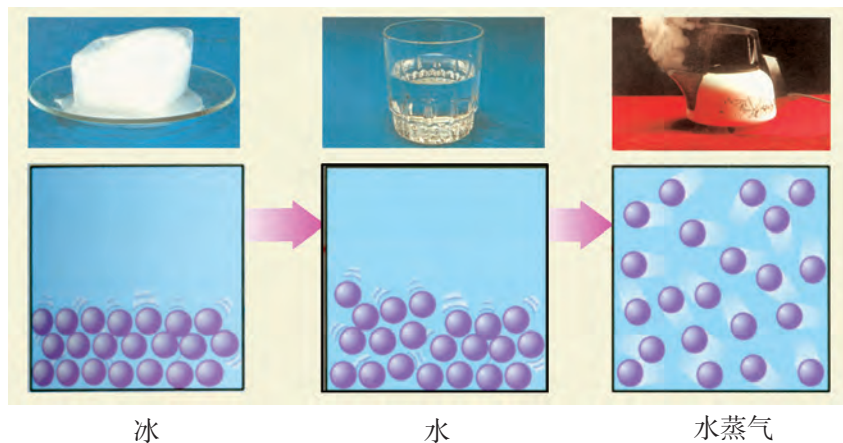
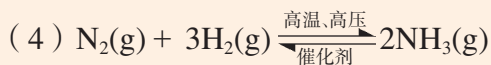
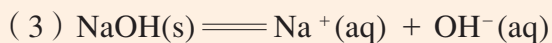
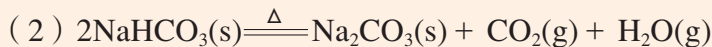
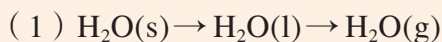


图 2-14 水的不同聚集状态的混乱程度

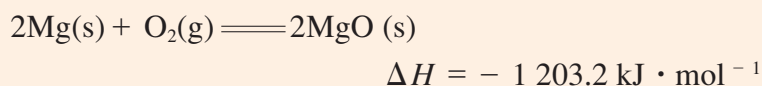
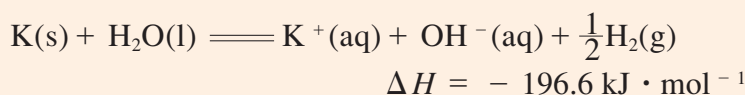
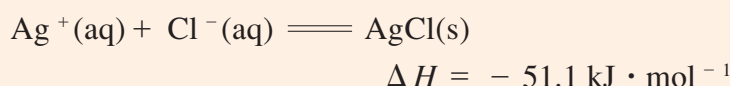
问题 解决



1. 根据你已有的知识和经验,判断下列过程的熵变大于零还是小于零。



2. 已知下列热化学方程式:



根据你所学的知识及已有的生活经验,分析图2-15所示的变化在常温下是否能自发进行。这些变化过程的焓变和熵变是否有利于变化自发进行? 将你的结论填入表2-5。

表 2-5 几种变化的方向性

变化	方向性	焓变	熵变
$\text{CO}_2(\text{s}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g})$			
$2\text{Mg}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) = 2\text{MgO}(\text{s})$			
$\text{K}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l}) = \text{K}^+(\text{aq}) + \text{OH}^-(\text{aq}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g})$			
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq}) = \text{AgCl}(\text{s})$			

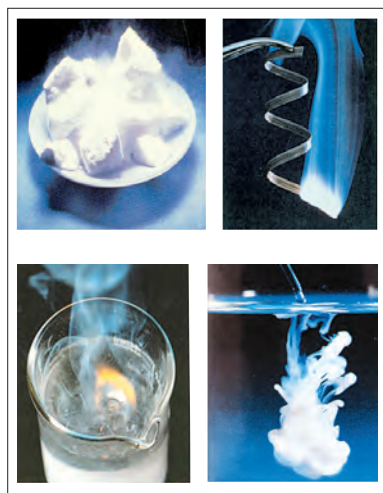
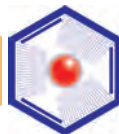


图 2-15 几种变化

体系能量降低和混乱度增大都有促使反应自发进行的倾向。因此,要正确判断一个化学反应是否能自发进行,必须综合考虑反应的焓变 (ΔH) 和熵变 (ΔS)。

拓展 视野



ΔH 、 ΔS 与反应的方向

在一定温度下,综合考虑反应的焓变与熵变,可以判断反应能否自发进行。



如果反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，则该反应一定能自发进行；如果反应的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，则该反应一定不能自发进行；如果反应的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ 或 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，反应是否能自发进行与反应的温度有关。

例如，反应 $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的 $\Delta H < 0$ 、 $\Delta S < 0$ ，该反应在较低温度下能自发进行，而在较高温度下不能自发进行。又如，反应 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ 的 $\Delta H > 0$ 、 $\Delta S > 0$ ，该反应在较低温度下不能自发进行，而在较高温度下能自发进行。

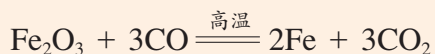
化学平衡状态

实验表明，对有些进行得极为完全的化学反应，如碳酸钠溶液与氢氧化钙溶液反应生成碳酸钙沉淀，氯气与溴化钠溶液反应生成溴单质和氯化钠等，在进行有关计算时，一般不考虑反应能否进行到底的问题。



你知道吗

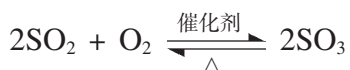
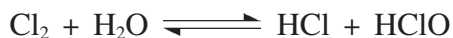
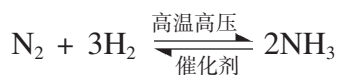
高炉炼铁的主要反应为：



从炼铁炉口排出的尾气中含有一定量的 CO 。100 多年前，人们曾认为这是由于 CO 与铁矿石接触时间不够的缘故。为使反应进行得完全，当时曾耗巨资改建高炉，以延长 CO 和 Fe_2O_3 的接触时间，结果尾气中 CO 的体积分数并未减少。你知道这是什么原因吗？

上述炼铁反应进行的程度是有限的。在高温下，氧化铁能与一氧化碳反应生成铁和二氧化碳；同时，铁与二氧化碳反应也能生成氧化铁和一氧化碳。该反应是可逆反应。

事实上，许多化学反应都是难以进行到底的，在以前的学习中也曾接触过一些实例，如 N_2 与 H_2 合成 NH_3 ， Cl_2 与 H_2O 反应生成 HCl 和 HClO ， SO_2 被 O_2 氧化生成 SO_3 等，它们都是可逆反应。



因此，研究化学反应，不仅要了解反应的方向性，还应关注反应进行的限度。

交流与讨论



图 2-16 是某个可逆反应的反应物和生成物的浓度随时间的变化曲线，图 2-17 是可逆反应的正、逆反应速率随时间的变化曲线。观察这两幅图，与同学交流讨论下列问题：

1. 随着反应的进行，反应物和生成物的浓度如何变化？正、逆反应速率如何变化？
2. 当反应进行足够长时间后，反应物和生成物的浓度是否发生变化？正、逆反应速率是否发生变化？
3. 当反应进行足够长时间后，是否意味着反应就停止了？

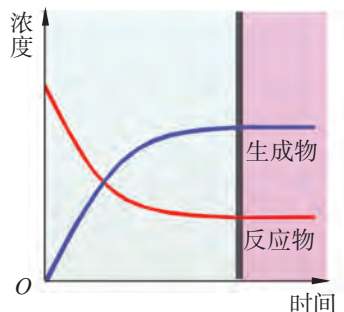


图 2-16 可逆反应中生成物和反应物的浓度随时间的变化

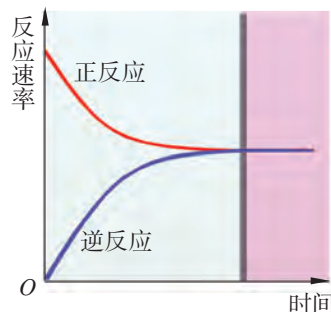


图 2-17 可逆反应的反应速率随时间的变化

对一个可逆反应而言，在反应物生成产物的一瞬间，逆反应就开始进行了。由于起初生成物浓度很小，逆反应速率也很小，开始反应时正反应速率最大（如图 2-17）。随着反应的进行，产物不断生成，反应物不断被消耗，正反应速率随着反应物浓度的下降而逐渐变小；逆反应速率随着生成物浓度的上升而不断增大。最终，正反应速率等于逆反应速率，达到化学平衡状态，此时正、逆反应都没有停止。当外界条件不变时，反应物和生成物的浓度不再随时间而发生变化。

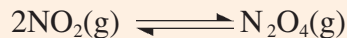
化学平衡常数

化学平衡（chemical equilibrium）状态是在一定条件下可逆反应进行的最大限度。在生产和科学实验中，人们常常需要知道，当一个可逆反应达到化学平衡状态时，有多少反应物转化成了生成物，反应物和生成物的浓度之间又有怎样的定量关系。



交流与讨论

二氧化氮、四氧化二氮的相互转化是一个可逆反应：



如果用不同起始浓度的二氧化氮或四氧化二氮进行反应，平衡后得到以下实验数据。

表 2-6 NO₂(g) - N₂O₄(g) 体系中各物质的物质的量浓度(25 °C)

起始浓度 / mol · L ⁻¹		平衡浓度 / mol · L ⁻¹		平衡浓度关系	
c(NO ₂)	c(N ₂ O ₄)	c(NO ₂)	c(N ₂ O ₄)	$\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c(\text{NO}_2)}$	$\frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$
2.00 × 10 ⁻²	0	6.32 × 10 ⁻³	6.84 × 10 ⁻³		
3.00 × 10 ⁻²	0	8.00 × 10 ⁻³	1.10 × 10 ⁻²		
0	2.00 × 10 ⁻²	9.46 × 10 ⁻³	1.52 × 10 ⁻²		
0	0.100	2.28 × 10 ⁻²	8.86 × 10 ⁻²		

请根据表 2-6 中的已知数据填写空格，并总结归纳平衡时反应物和生成物的物质的量浓度之间的关系。

大量实验事实表明，对于下列可逆反应：



在一定温度下，无论反应物的起始浓度如何，反应达到平衡状态后，将各物质的物质的量浓度代入以下表达式，得到的结果是一个定值。

$$K = \frac{c^c(\text{C})c^d(\text{D})}{c^a(\text{A})c^b(\text{B})}$$

我们把这个常数称作该反应的**化学平衡常数**，简称平衡常数 (equilibrium constant)。平衡常数 K 的大小能说明反应进行的程度 (也叫反应的限度)。 K 值越大，表示反应进行得越完全； K 值越小，表示反应进行得越不完全。

表 2-7 卤化氢生成反应的平衡常数 (25 °C)

化学方程式	平衡常数 K
$\text{F}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HF}$	6.5×10^{95}
$\text{Cl}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HCl}$	2.57×10^{33}
$\text{Br}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HBr}$	1.91×10^{19}
$\text{I}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$	8.67×10^2

交流与讨论



阅读分析表2-8和表2-9, 总结可逆反应平衡常数的使用条件和书写平衡常数表达式的注意事项。

表 2-8 $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ 的平衡常数与温度的关系

T/K	373	473	573	673	773
K	3.35×10^9	1.00×10^7	2.45×10^5	1.88×10^4	2.99×10^3

表 2-9 部分可逆反应的平衡常数表达式

化学方程式	平衡常数表达式
$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$	$K = \frac{c(\text{N}_2\text{O}_4)}{c^2(\text{NO}_2)}$
$\text{NO}_2 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4$	$K = \frac{c^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2\text{O}_4)}{c(\text{NO}_2)}$
$2\text{Fe}^{3+} + \text{Fe} \rightleftharpoons 3\text{Fe}^{2+}$	$K = \frac{c^3(\text{Fe}^{2+})}{c^2(\text{Fe}^{3+})}$
$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Br}^- + \text{HBrO}$	$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Br}^-) \cdot c(\text{HBrO})}{c(\text{Br}_2)}$

平衡常数随反应温度的变化而变化, 因此, 在使用平衡常数时应注明温度。固体、水溶液中水的浓度可视为定值, 其浓度不列入平衡常数表达式中。

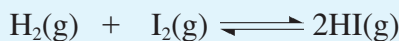
除了化学平衡常数外, 还可以运用平衡转化率表示一定温度下某反应的限度。某一反应物的转化率等于该物质在反应中已转化的量与该物质总量的比值。可逆反应在一定条件下达到平衡时, 某一反应物的平衡转化率可表示为:

$$\alpha = \frac{\text{该反应物的起始浓度} - \text{该反应物的平衡浓度}}{\text{该反应物的起始浓度}} \times 100\%$$

反应的平衡转化率能表示在一定温度和一定起始浓度下反应进行的限度。利用化学平衡常数可预测一定温度和起始浓度下反应进行的限度。

【例 1】某温度下, 向 10 L 真空容器中注入 1.00 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 和 1.00 mol $\text{I}_2(\text{g})$, 反应达平衡状态后 $\text{I}_2(\text{g})$ 的浓度为 $0.020 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。试求该温度下 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数。

解: 依据题意可知, 起始时 $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 平衡时 $c(\text{H}_2) = c(\text{I}_2) = 0.020 0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 生成的 $c(\text{HI}) = 0.160 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。



起始时各物质的浓度 /mol · L ⁻¹	0.100	0.100	0
平衡时各物质的浓度 /mol · L ⁻¹	0.020 0	0.020 0	0.160

$$K = \frac{c^2(\text{HI})}{c(\text{H}_2) \cdot c(\text{I}_2)} = \frac{(0.160)^2}{(0.020\ 0)^2} = 64.0$$

答：平衡常数为 64.0。

【例 2】在一密闭容器中，CO 与 H₂O 混合加热到 800 °C 达到下列平衡：



若反应开始时 CO 和 H₂O 的浓度均为 0.200 mol · L⁻¹，求达到平衡时 CO 转化为 CO₂ 的转化率。

解：设达到平衡时被转化的 CO 的物质的量浓度为 x mol · L⁻¹。



起始时各物质的浓度 /mol · L ⁻¹	0.200	0.200	0	0
平衡时各物质的浓度 /mol · L ⁻¹	0.200 - x	0.200 - x	x	x

$$K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x^2}{(0.200 - x)(0.200 - x)} = 1.00$$

解方程得 $x = 0.100$ 。

CO 转化为 CO₂ 的转化率为 $\frac{0.100}{0.200} \times 100\% = 50\%$ 。

答：平衡时 CO 转化为 CO₂ 的转化率为 50%。

平衡转化率对控制化学工艺的条件、提高化工生产的效益有直接的指导意义。



问题解决

850 K 时，在一密闭反应器中充入一定量的 SO₂ 和 O₂，当反应达到平衡后测得 SO₂、O₂ 和 SO₃ 的浓度分别为 6.0×10^{-3} mol · L⁻¹、 8.0×10^{-3} mol · L⁻¹ 和 4.4×10^{-2} mol · L⁻¹。计算：

(1) 该温度下反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 的平衡常数。

(2) 平衡时 SO₂ 的转化率。

练习与实践

- 下列变化过程中, $\Delta S < 0$ 的是 ()
 - 氯化钠溶于水中
 - $\text{NH}_3(\text{g})$ 与 $\text{HCl}(\text{g})$ 反应生成 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
 - 干冰(CO_2)的升华
 - $\text{CaCO}_3(\text{s})$ 分解为 $\text{CaO}(\text{s})$ 和 $\text{CO}_2(\text{g})$
- 在一定温度下, 可逆反应 $\text{A}(\text{g}) + 3\text{B}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{C}(\text{g})$ 达到平衡的标志是 ()
 - C 的生成速率与 C 的分解速率相等
 - 单位时间内生成 $n \text{ mol A}$ 的同时生成 $3n \text{ mol B}$
 - A、B、C 的浓度不再发生变化
 - A、B、C 的物质的量之比为 1 : 3 : 2
- 当可逆反应 $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$ 达到平衡后, 通入 $^{18}\text{O}_2$ 气体, 再次达到平衡时 ^{18}O 存在于 ()

A. SO_2 、 O_2 中	B. SO_2 、 SO_3 中
C. SO_3 中	D. SO_2 、 O_2 、 SO_3 中
- 根据所学知识和已有生活经验, 指出下列反应能自发进行的温度条件, 并判断反应的 ΔH 、 ΔS 是大于零还是小于零。
 - $2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightleftharpoons 2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
 - $\text{NH}_3(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$
- 已知在 448 °C 时, 反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$ 的平衡常数为 49, 求下列化学方程式在该温度下的平衡常数。
 - $2\text{HI}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g})$
 - $\frac{1}{2}\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HI}(\text{g})$
 - $2\text{H}_2(\text{g}) + 2\text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 4\text{HI}(\text{g})$
- 将 1.00 mol SO_2 和 1.00 mol O_2 通入 1.00 L 的密闭容器中, 1 000 K 时, 反应达到平衡, 测得平衡时 SO_3 的物质的量浓度为 $0.925 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。计算该温度下反应 $2\text{SO}_3(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$ 的平衡常数。



第三单元 化学平衡的移动

化学平衡状态只有在一定的条件下才能保持。当平衡体系条件改变时，原有平衡状态被破坏，一段时间后会达到新的平衡状态。化学平衡的移动，就是改变外界条件，破坏原有的平衡状态，建立起新的平衡状态的过程。

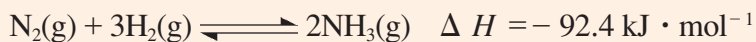


交流与讨论



图 2-18 农业生产是合成氨最大的应用领域

1914 年，德国化学家弗雷兹·哈伯 (F. Haber, 1868 ~ 1934) 进行实验，将 N_2 和 H_2 直接化合来合成氨气。



这是一个放热反应，但当产生少量氨气后，反应就达到了平衡状态。哈伯和他的合作者希望通过影响化学平衡移动来增加平衡时氨的产量。他们研制出一套切实可行的系统合成氨气，人们称该过程为合成氨工艺或哈伯工艺。如今，合成氨工艺成为人工固氮最重要的途径，用该工艺制造的氮肥使全球数以亿计的人免于饥饿。

在探索合成氨工艺的过程中，哈伯力图寻找能提高 NH_3 产量的因素。他和合作者研究了一定条件下反应达到平衡后的各组分浓度，测定了相应条件下合成氨反应的平衡常数，并通过大量的实验得到不同条件下反应达到平衡后氨的产量。实验的部分结果如图 2-19 所示。根据图中显示的信息，你认为平衡状态下氨的物质的量分数^①与温度、压强存在怎样的关系？

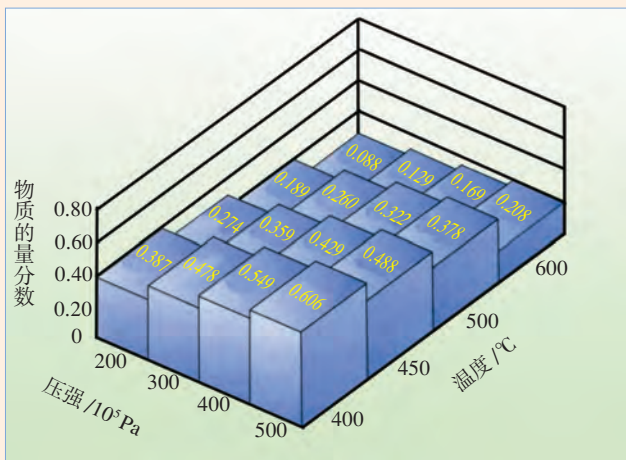
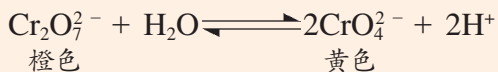


图 2-19 不同温度和压强下，合成氨平衡体系中 NH_3 的物质的量分数 (H_2 和 N_2 起始物质的量之比为 3 : 1)

① 物质的物质的量分数为该物质的物质的量与体系中所有物质的物质的量之和的比值。

浓度变化对化学平衡的影响

已知重铬酸根 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 和铬酸根 (CrO_4^{2-}) 离子间存在如下平衡:



进行以下实验,记录实验结果,并分析改变反应物的浓度对平衡移动的影响。

【实验1】向试管中加入 4 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,再滴加数滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液,观察溶液颜色的变化。

【实验2】将上述溶液分成两份,向其中一份中滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液,观察溶液颜色的变化,并和另一份溶液作对比。

表 2-10 实验现象记录及实验分析

	实验现象	结论
实验 1		
实验 2		

活动与探究

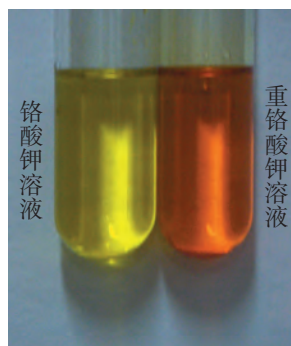


图 2-20 铬酸钾溶液和重铬酸钾溶液的颜色

大量实验表明,在其他条件不变的情况下,增大反应物的浓度或减小生成物的浓度,平衡向正反应方向移动;减小反应物的浓度或增大生成物的浓度,平衡向逆反应方向移动。

工业上往往根据上述原理,通过适当增加相对廉价反应物或及时分离出生成物的方法提高产量、降低成本。例如,在硫酸工业中常通入过量的空气使二氧化硫充分氧化,以得到更多的三氧化硫。

压强变化对化学平衡的影响

1. 根据图 2-19 的数据,分析压强的改变是如何影响合成氨的平衡的?

2. 对于某些有气体参与的可逆反应,通过改变反应容器的体积来改变体系的压强,有可能使平衡发生移动。请写出下列可逆反应的平衡常数表达式,并利用反应物和生成物浓度的变化来分析:通过增大或减小反应容器的体积,以改变体系的压强,对平衡有何影响?

交流与讨论





表 2-11 压强变化对平衡移动的影响

可逆反应	平衡常数表达式	改变压强对平衡的影响	
		增大压强	减小压强
$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$			
$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}_2(\text{g})$			
$\text{FeO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$			

若将有气体参加的可逆反应简单表示成：



则平衡常数可表示为：

$$K = \frac{c^b(\text{B})}{c^a(\text{A})}$$

通过改变容器体积的方法增大压强，反应物的浓度和生成物的浓度将同时增大。

分析体系压强的改变对物质浓度的影响，不难发现：

若 $a > b$ ，即正反应方向是气体分子数目减小的反应，增大压强，平衡正向移动；

若 $a = b$ ，即反应前后气体分子数目不变的反应，改变反应体系的压强，平衡不发生移动；

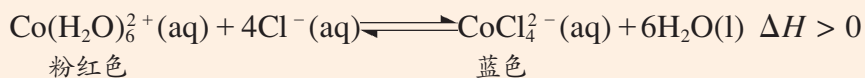
若 $a < b$ ，即正反应方向是气体分子数目增大的反应，增大压强，平衡逆向移动。

温度变化对化学平衡的影响



活动与探究

将 CoCl_2 溶于浓盐酸中能形成 CoCl_4^{2-} ，溶液中存在如下平衡：



取一支试管，向其中加入少量氯化钴晶体 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，再逐滴加入浓盐酸至晶体完全溶解，然后滴加水至溶液呈紫色为止。将所得溶液分装于三支试管中，并分别置于热水、冰水和室温下，观察实验现象，把观察到的现象填入表 2-12。

表 2-12 温度变化对 $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 4\text{Cl}^- \rightleftharpoons \text{CoCl}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O}$ 平衡影响的实验记录

	溶液的颜色	平衡移动的方向
室温		
热水		
冰水		

试根据实验事实说明：升高温度，平衡向吸热反应方向移动还是向放热反应方向移动？

大量实验研究表明，在其他条件不变的情况下，升高温度，化学平衡向吸热反应方向移动；降低温度，化学平衡向放热反应方向移动。

通过分析上述影响化学平衡移动的因素，我们发现：

增大（减小）反应物浓度或减小（增大）生成物浓度，平衡朝着正（逆）反应方向移动；

通过改变容器体积，增大（减小）体系压强，平衡朝着气态物质减少（增多）的方向移动；

升高（降低）体系温度，平衡朝着吸（放）热方向移动。

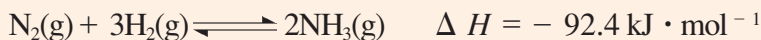
早在 1888 年，法国科学家勒夏特列就发现了体系条件改变对化学平衡移动影响的规律，并总结出**化学平衡移动原理**（被人们称为勒夏特列原理）：改变影响化学平衡的一个因素，平衡将向着能够减弱这种改变的方向移动。

化学平衡移动原理在实际生产过程中有着广泛的应用。例如，在合成氨工业中，人们就充分应用化学平衡移动的原理来选择和确定合成氨的工艺条件。



图 2-21 勒夏特列 (Le Chatelier, 1850~1936)

已知 N_2 与 H_2 反应合成 NH_3 是一个可逆反应，其热化学方程式为：



合成氨的工艺流程如图 2-22 所示。在工业生产中，可以通过以下途径来提高合成氨的产率。请利用有关知识分析采取这些措施的原因。

1. 向反应器中注入过量 N_2 。
2. 采用适当的催化剂。
3. 在高压下进行反应。
4. 在较高温度下进行反应。
5. 不断将氨液化，并移去液氨。

问题解决



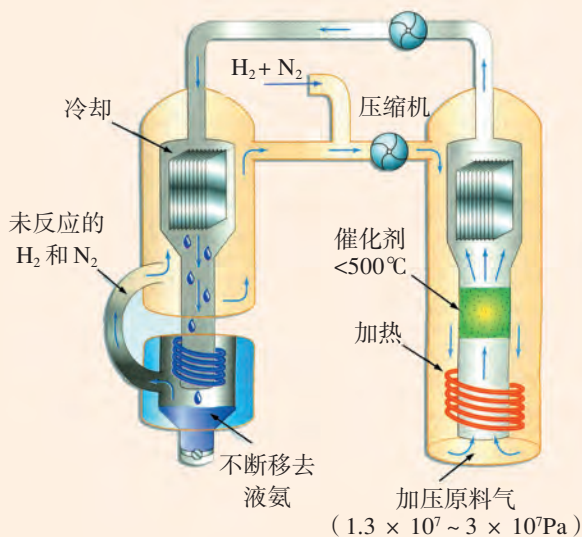


图 2-22 合成氨的工艺流程



信息提示

化学平衡原理的应用

有关化学平衡的计算规则和化学平衡移动原理有着广泛的适用性，可用于研究所有的化学动态平衡，如后续即将讨论的电离平衡、水解平衡和沉淀溶解平衡等。我们要学会用平衡的观点去解释有关的化学现象，揭示化学反应的规律。

练习与实践

1. 某一化学反应，反应物和生成物都是气体，改变下列条件一定能使化学平衡向正反应方向移动的是 ()

A. 增大反应物浓度	B. 减小反应容器的体积
C. 增大生成物浓度	D. 升高反应温度
2. 改变反应容器体积使压强变化，但不会使下列化学反应的平衡发生移动的是 ()

A. $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$
B. $3\text{H}_2(\text{g}) + \text{N}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$
C. $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{SO}_3(\text{g})$
D. $\text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g})$

3. 已知化学反应 $2A(?) + B(g) \rightleftharpoons 2C(?)$ 达到平衡, 当增大压强时, 平衡向逆反应方向移动, 则下列情况可能的是 ()

- A. A 是气体, C 是固体
B. A、C 均为气体
C. A、C 均为固体
D. A 是固体, C 是气体

4. 反应 $A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ $\Delta H < 0$ 达平衡后, 将反应体系的温度降低, 下列叙述中正确的是 ()

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

5. 一定条件下, 二氧化氮和四氧化二氮之间存在下列平衡:



在测定 NO_2 的相对分子质量时, 下列条件中, 测定结果误差最小的是 ()

- A. 温度 130°C 、压强 $3.03 \times 10^5 \text{ Pa}$
B. 温度 25°C 、压强 $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$
C. 温度 130°C 、压强 $5.05 \times 10^4 \text{ Pa}$
D. 温度 0°C 、压强 $5.05 \times 10^4 \text{ Pa}$

6. 在一密闭容器中, 反应 $aA(g) \rightleftharpoons bB(g)$ 达平衡后, 保持温度不变, 将容器体积增加一倍, 当达到新的平衡时, B 的浓度是原来的 60%, 则 ()

- A. 平衡向正反应方向移动了
B. 物质 A 的转化率减小了
C. 物质 B 的质量分数增加了
D. $a > b$

7. 在一定条件下, 反应 $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$ $\Delta H < 0$ 在一密闭体系中达到化学平衡。

(1) 请写出该反应的平衡常数表达式: _____。

(2) 请说明改变下列条件时, 平衡如何移动。

- a. 保持压强不变, 升高温度;
b. 保持温度不变, 缩小容器的体积;
c. 保持体积不变, 通入氢气。

8. 在硫酸工业中有如下反应:

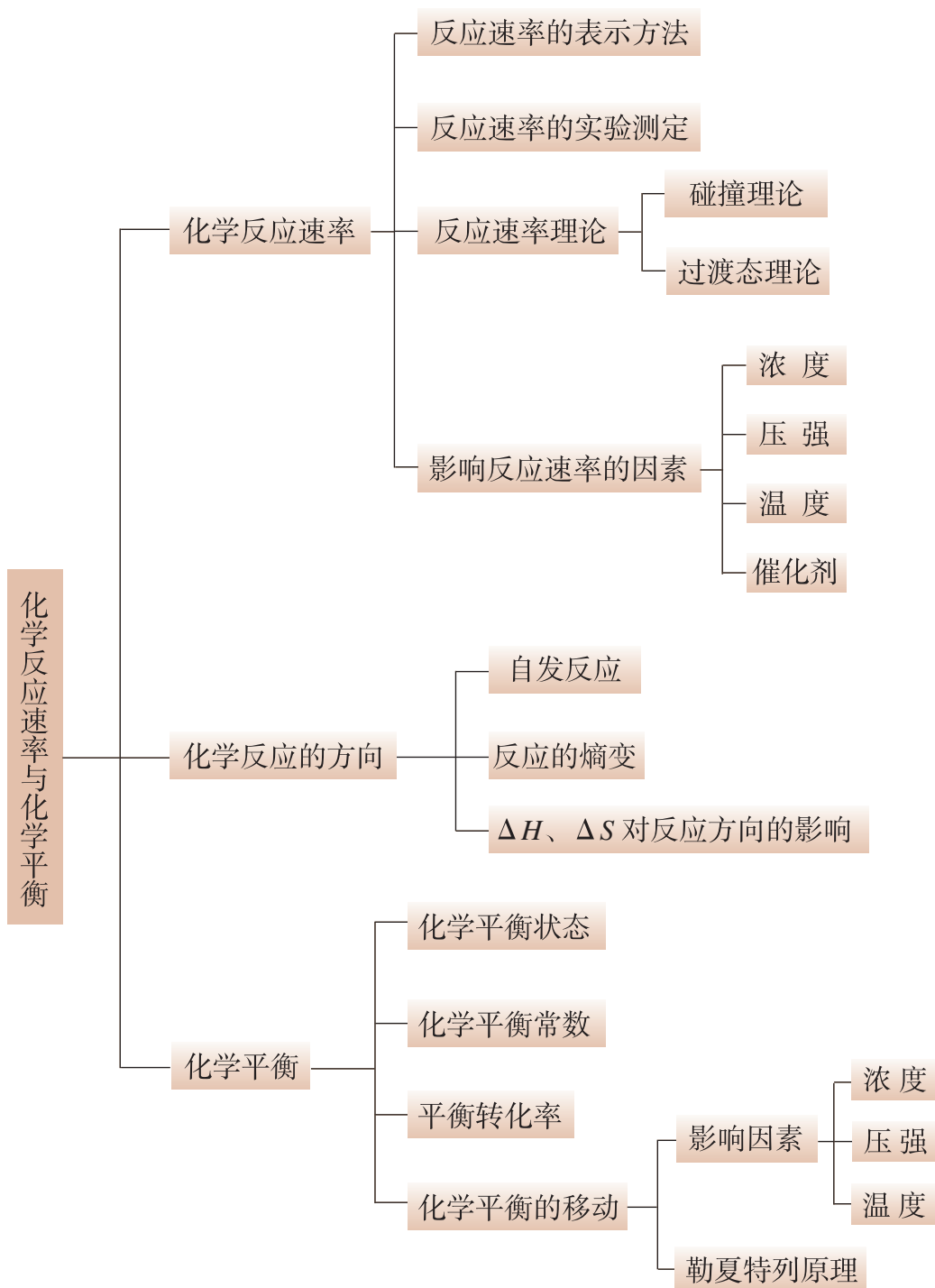


请回答以下问题:

- (1) 为什么在生产上要用过量的空气?
(2) 为什么要使用催化剂?
(3) 为什么不在高温下进行反应?



整理与归纳



回顾与总结

请参照下列问题或线索，回顾和总结本专题的学习内容。

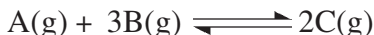
- 化学反应速率是如何表示的？
- 什么是反应的活化能？它与反应速率的关系如何？
- 浓度和压强是如何影响化学反应速率的？你能解释其中的原因吗？
- 一般而言，温度和催化剂对化学反应速率有怎样的影响？你能解释其中的原因吗？
- 在实际生活中，人们是如何利用浓度、温度、催化剂来增大或者减小反应速率的？
- 什么是自发反应？它有哪些特点？举例说明哪些反应属于自发反应。
- 化学反应方向的判断依据有哪些？
- 什么是化学平衡状态？化学平衡状态有哪些特征？
- 化学平衡常数表示什么？它有什么意义？
- 如何利用平衡常数计算可逆反应中反应物的转化率？
- 何为化学平衡的移动？请举例说明。
- 用自己的话概括勒夏特列原理，并依次分析浓度、压强、温度的变化对化学平衡的影响。
- 联系合成氨工艺说明怎样提高化学反应的转化率，在实际生产中可采取哪些措施。



本专题作业

- 下列有关化学反应速率的说法中，正确的是（ ）
 - 用铁片与硫酸反应制取氢气时，用98%的浓硫酸可以加快产生氢气的速率
 - 等质量的锌粉和锌片与相同体积、相同物质的量浓度的盐酸反应，反应速率相等
 - SO₂的催化氧化是一个放热反应，所以升高温度，反应速率减慢
 - 汽车尾气中的NO和CO可以缓慢反应生成N₂和CO₂，使用催化剂可以加快该化学反应的速率

- 某体积可变的密闭容器中盛有适量的A和B的混合气体，在一定条件下发生反应：



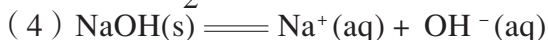
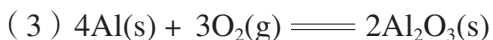
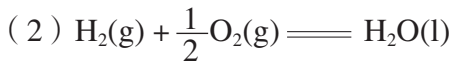
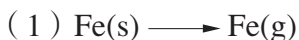
若维持温度和压强不变，当达到平衡时，容器的体积为VL，其中气体C的体积为0.1VL。

下列推断中正确的是（ ）

- 原混合气体的体积为1.2VL
- 原混合气体的体积为1.1VL
- 反应达平衡时气体A消耗掉0.05VL
- 反应达平衡时气体B消耗掉0.05VL

3. 20℃时，将0.1 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液与0.1 mol·L⁻¹ H₂SO₄溶液等体积混合，2 min后溶液中明显出现浑浊，化学方程式为Na₂S₂O₃ + H₂SO₄ = Na₂SO₄ + S↓ + H₂SO₃。已知温度每升高10℃，化学反应速率增大为原来的2倍，那么50℃时，同样的反应要看到同样的浑浊现象所需时间为多少？

- 下列过程吸热还是放热？体系的混乱度增大还是减小？



5. 汽油不完全燃烧会产生CO气体，人吸进含有CO的空气后，CO、O₂与人体血红蛋白(Hb)建立如下平衡：



当HbCO浓度为HbO₂浓度的2%时，人的智力将受到严重损伤。根据平衡移动原理分析，应采用什么办法抢救CO中毒患者？

6. 反应Fe³⁺ + SCN⁻ ⇌ Fe(SCN)²⁺在一定温度下达到平衡时，c(Fe³⁺) = 0.04 mol·L⁻¹，c(SCN⁻) = 0.1 mol·L⁻¹，c[Fe(SCN)²⁺] = 0.68 mol·L⁻¹。试回答下列问题：

- 该反应的平衡常数K为多少？
- 加入固体KSCN后，平衡将向哪个方向移动？

7. Fe³⁺和I⁻在水溶液中的反应为2I⁻ + 2Fe³⁺ = 2Fe²⁺ + I₂。

(1) 该反应的平衡常数K的表达式为_____。当上述反应达到平衡后，加入CCl₄萃取I₂，且温度不变，上述平衡如何移动？

(2) 请设计一种促使化学平衡向逆反应方向移动的方案。