

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修 4

化学反应原理

教师教学用书

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心 编著

人教版®

人民教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

普通高中课程标准实验教科书化学选修4 化学反应原理教师教学用书/人民教育出版社,课程教材研究所化学课程教材研究开发中心编著. —3版. —北京:人民教育出版社,2007.2(2019.7重印)

ISBN 978-7-107-18474-1

I. ①普… II. ①人… ②课… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G633.83

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第034172号

普通高中课程标准实验教科书 化学 选修4 化学反应原理 教师教学用书

出版发行 人民教育出版社

(北京市海淀区中关村南大街17号院1号楼 邮编:100081)

网 址 <http://www.pep.com.cn>

经 销 全国新华书店

印 刷 唐山市润丰印务有限公司

版 次 2007年2月第3版

印 次 2019年7月第27次印刷

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 7

字 数 156千字

定 价 15.20元

版权所有·未经许可不得采用任何方式擅自复制或使用本产品任何部分·违者必究
如发现内容质量问题、印装质量问题,请与本社联系。电话:400-810-5788

说 明

本书是根据中华人民共和国教育部制订的《普通高中化学课程标准(实验)》和《普通高中课程标准实验教科书 化学 选修4 化学反应原理》的内容和要求编写的,供高中化学教师参考。

根据课程标准,《化学反应原理》课程要求学生学习化学反应与能量、化学反应速率和化学平衡以及溶液中的离子平衡等内容,并要求达到以下学习目标:

1. 认识化学变化所遵循的基本原理,初步形成关于物质变化的正确观念;
2. 了解化学反应中能量转化所遵循的规律,知道化学反应原理在生产、生活和科学研究中的应用;
3. 赞赏运用化学反应原理合成新物质对科学技术和人类社会文明所起的重要作用,能对生产、生活和自然界中的有关化学变化现象进行合理的解释;
4. 增强探索化学反应原理的兴趣,树立学习和研究化学的志向。

《化学反应原理》课程共36课时,各章的课时分配建议如下:.

绪论	1课时
第一章	6课时
第二章	11课时
第三章	10课时
第四章	6课时
复习	2课时

本书按章编排,每章分为“本章说明”、“教学建议”和“教学资源”三部分。

“本章说明”包括教学目标、内容分析和课时分配建议等。教学目标反映知识与技能、过程与方法 and 情感态度与价值观几方面的教学目的要求。内容分析主要说明本章教材的内容及其在教学中的地位和功能、知识间的逻辑关系以及教材的特点。课时分配建议可供教师安排课时参考。

“教学建议”分节编排,包括本节的教学目标、教学重点、难点、教学设计的思路、活动建议、问题交流和习题参考等部分。活动建议主要是对如何组织实验、科学探究和调查研究等教学活动的建议。问题交流主要介绍“学与问”、“思考与交流”的设计意图或对栏目活动的组织提出建议,有些还给出了相应的参考答案。习题参考包括提示、参考答案以及补充习题等。

“教学资源”主要编入一些本章教材的注释或疑难问题的解答,及与本章内容有关的原理拓展、科技信息、化学史、国内外化学与化工生产中的某些新成就等。这些内容意在帮助教师理解和掌握教材,一般不宜对学生讲授,以免增加学生的负担。

应该指出的是,教参是供教师备课时参考的,而采用什么教学方法,应该由教师根据具体情况决定。

本书编写者：何少华、裴群、金仲鸣、冷燕平、黄明建（按编写顺序）

本书审定者：李文鼎、王晶

责任编辑：冷燕平

责任绘图：李宏庆

人民教育出版社 课程教材研究所
化学课程教材研究开发中心

2006年4月

人教版®

目 录



目 录

绪 言 1

说明	1
教学建议	2
教学资源	6

第一章 化学反应与能量 9

本章说明	9
教学建议	10
第一节 化学反应与能量的变化	10
第二节 燃烧热 能源	14
第三节 化学反应热的计算	18
教学资源	23

第二章 化学反应速率和化学平衡 32

本章说明	32
教学建议	34
第一节 化学反应速率	34
第二节 影响化学反应速率的因素	36
第三节 化学平衡	39
第四节 化学反应进行的方向	43
教学资源	44

第三章 水溶液中的离子平衡 54

本章说明	54
教学建议	56
第一节 弱电解质的电离	56
第二节 水的电离和溶液的酸碱性	61
第三节 盐类的水解	66
第四节 难溶电解质的溶解平衡	71
教学资源	76



第四章 电化学基础 80

本章说明 80

教学建议 82

第一节 原电池 82

第二节 化学电源 85

第三节 电解池 88

第四节 金属的电化学腐蚀与防护 93

教学资源 97

2

普通高中课程标准实验教科书

化学 选修4

教师教学用书

人教版®



说 明

一、教学目标

1. 认识物质的各种化学性质是有规律可循的，而这些规律是化学的精髓，需要下功夫学习掌握。
2. 了解本书的基本内容和学习方法，认识学习概念模型是学习和研究化学反应原理的基础。
3. 初步了解“有效碰撞”、“活化分子与活化能”的概念模型，认识催化剂对于化学科学研究和化工生产的巨大作用，为以后的学习打下基础。

二、内容分析

1. 地位和功能

绪言作为全书的开篇，目的在于让学生从一开始就对本书的基本内容、学习方法有一个初步的了解，并简要地介绍有效碰撞理论、活化分子与活化能的概念模型，以及催化剂对于化学科学和化工生产的巨大作用，以起到提纲挈领、引起学生学习化学反应原理兴趣的作用。

在前面的学习中，学生已经知道了化学反应的发生是由于反应物分子之间发生激烈碰撞，破坏化学键，使得各原子间的组合发生变化形成新的化学键，产生了新的分子，同时也了解了化学键的断裂和形成与化学反应中能量变化的关系。本模块是以学生此前的化学学习为基础，以学生对许多具体化学反应的知识积累为前提，为适应学生的学习心理发展需求而设立的选修课程，旨在帮助学生进一步从理论上认识一些化学反应原理的基础知识和研究问题的方法。教科书中介绍的简化后的有效碰撞模型和活化分子、活化能模型及催化剂的重要作用，将为学生后面的学习打下重要基础。

2. 内容结构

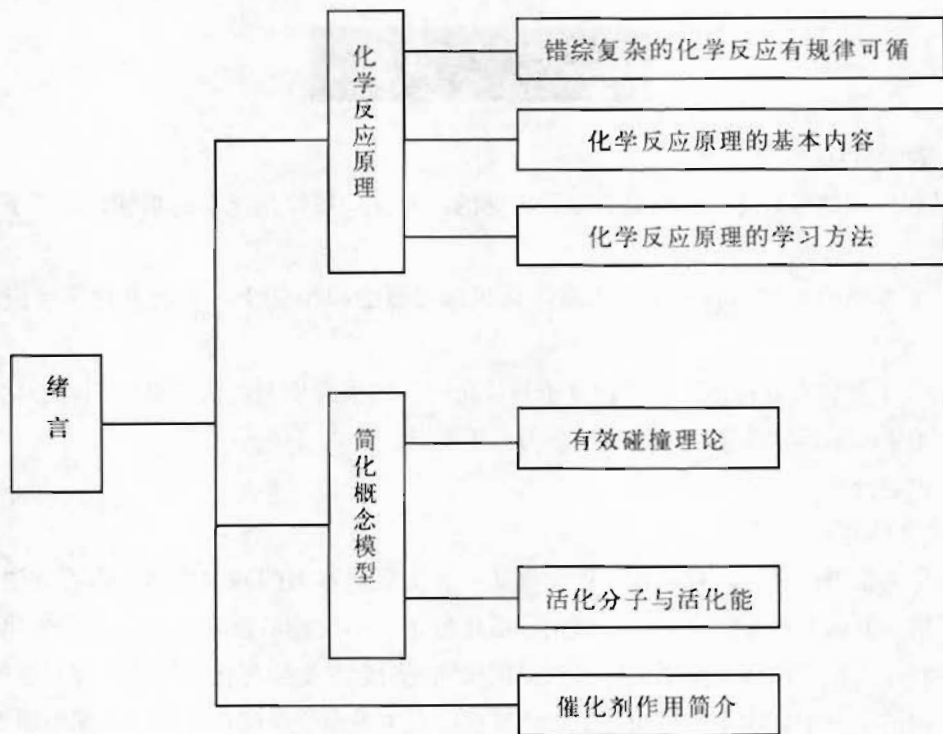
绪言在内容上主要可分为两个部分：一是第一、第二自然段，简要地介绍本模块的基本教学内容。教科书以大量事例说明，化学反应种类繁多，条件极其复杂，但都有规律可循。而这些规律恰好是化学的精髓，是吸引人们学习、钻研化学科学的魅力所在。二是第三、第四自然段，凸显研究问题的过程与方法，侧重介绍了简化后的有效碰撞模型的构建思路，及活化分子、活化能等概念。培养学生自觉地用辩证的观点看待各种复杂的化学反应，认识事物的存在具有多样性，物质的稳定具有相对性，而化学变化的复杂性和规律性相辅相成。与此同时，还指出了学习化学反应原理的方法：

- (1) 完成书中规定的实验、活动；
- (2) 观察周围（包括大自然）发生的化学现象，思考或进行模拟实验；

(3) 认真学习概念模型，它是学习、研究化学反应原理的基础。

值得注意的是，绪言在论证了有效碰撞模型的合理性之后，坦陈现有理论的缺憾：“到目前为止，人们还没有完全掌握计算或推测化学反应活化能的理论方法”。这种客观的科学态度不仅有利于学生对相关理论有一个客观的认识，更对培养学生的情感态度与价值观会起到潜移默化的作用。同时也会激发学生将来进行更深入探究的意识。

绪言的内容结构如下图所示：



3. 内容特点

绪言中概括地介绍了课程的主要内容和学习方法与思路，同时还简介了“有效碰撞理论”和“活化分子与活化能”两个概念模型，对全书起着提纲挈领、画龙点睛的作用。

三、课时分配建议

建议用1课时。

教学建议

一、教学设计

由于本课的理论性较强，概念较为抽象，学生接受相关知识有较大难度，所以绪言教学采取以教师讲授与学生探究活动相结合的方法为宜。教学中对概念模型的表述应尽量简化，对概念模型的认识还需要在后面的学习中逐渐深入，这里更多地是强调研究问题的方法和意识。通过绪言的教学，应使学生在内容上对化学反应原理研究的范围有所了解，在方法上对科学的研究方法——概念模型法有所领悟。

教学重点：了解化学反应原理的基本学习方法——概念模型法。



教学难点：“有效碰撞”和“活化分子与活化能”的概念模型。

教学建议：

根据绪言内容特点，本课可设计成下述教学模式：课前自学→查阅资料→课上交流讨论→师生共同研究。教师在课前布置学生自学，然后将学生分成若干小组，要求他们通过查阅资料、小组整理资料、先行讨论形成共识，再通过课堂上的汇报、讲解、交流和评价，完成对本课内容的学习。

新课引入 首先教师指出，化学研究的核心问题是化学反应。化学中最有创造性的工作是设计和创造新的分子。化学家们通常是利用已发现的原理来进行设计并实现这个过程，如果对化学原理的理解不够清楚则无法做到。化学反应是怎样发生的？为什么有的反应快、有的反应慢？它遵循怎样的规律？如何控制化学反应为人所用？这是我们学习化学反应原理的目的。化学反应原理所包含的内容及学习化学反应原理的方法正是本书要探讨的问题。

教学中的主要过程可以结合学生汇报交流自学与讨论的成果，围绕下列问题展开：

1. 化学反应原理研究的内容 可列举学生熟悉的化学反应进行分析。

情景 1：

氢气与其他物质的反应	反应条件	难易程度
$\text{H}_2 + \text{O}_2$	点燃	易
$\text{H}_2 + \text{CuO}$	加热	易
$\text{H}_2 + \text{N}_2$	高温、高压、催化剂	难

说明：同样都与 H_2 反应，由于 O_2 、 CuO 、 N_2 的性质不同，反应的难易程度不同。物质之间能否发生反应，是由物质本身的性质决定的，对于能够发生的化学反应，影响化学反应速率的根本原因也是反应物本身的性质，我们称之为“内因”。

情景 2：将 H_2 与 O_2 混合，在室温条件下可以稳定存在数百年，但点燃后却会发生剧烈的爆炸反应，而且只要配比相当，可以完全转化成生成物。

说明：外界条件可以促使其反应发生。而且在一定的条件下，反应进行得比较“彻底”。物质之间反应的“内因”已经具备，“外因”则是变化的条件。不同的外界条件都能够改变化学反应的速率。

情景 3： H_2 与 N_2 即使在高温、高压、有催化剂的条件下反应，也不能完全转化成生成物。

说明：该反应是有一定限度的。

总结：化学反应速率、方向及限度正是“化学反应原理”要研究的问题。此时有必要指出：在不同物质体系、不同的环境中，化学反应所遵循的规律是不同的，如在第三单元将介绍水溶液中的离子反应；在第一单元和第四单元将分别介绍化学反应中物质与能量之间的定量关系以及电化学的基础知识；等等，这些都是“化学反应原理”研究的范围。这些基本原理与我们身边经常发生的化学现象密切相关，只要我们注意观察、研究，大自然将成为无所不在的大课堂。

2. 研究化学反应原理的思路与方法——概念模型法。

教科书介绍了合理简化的概念模型以及如何运用概念模型学习化学反应原理。对该段内

容的处理可分三步进行：

(1) 建立简化的有效碰撞模型的设想。

为了突出化学反应最重要的内涵，忽略其他因素的干扰作用，选择气相反应体系作为研究有效碰撞的基础模型。其优点是：气体分子运动空间远大于自身体积所占有的空间，环境影响因素相对较少。该概念模型最重要的内涵也更加突出，更容易掌握。如在水溶液中的反应，水是大量的，研究水溶液中的化学反应就不能忽略水分子的作用。

(2) 模型的基本构架。

模型的建构：在一洁净的容器中，使氢气与氧气按体积比 2:1 的比例混合，气体分子因自由运动而不断发生碰撞（互相接触）——这是发生化学反应的必要条件。

假设与事实：研究表明，从分子的热运动来看，分子发生碰撞的机会很多。如在常温常压下每个氢分子、氧分子自身或它们之间的碰撞频率为 2.355×10^{10} 次/秒。假如每次碰撞都能发生化学反应，则化学变化瞬间即可完成，但事实并非如此。

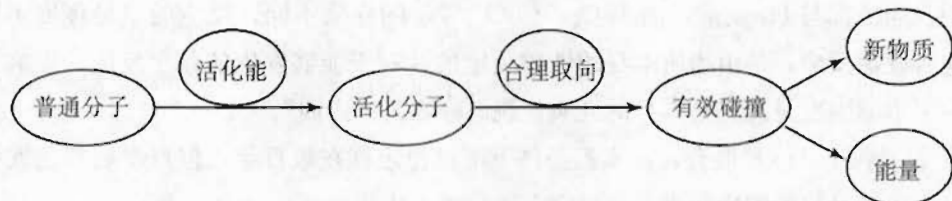
立论：并不是每次分子间的碰撞都会引发化学反应，只有其中部分的气体分子碰撞是有效的，即有效碰撞——这是发生化学反应的充分条件。

(3) 活化分子和活化能。

对该模型的进一步认识可结合教科书上的图示（图 1）。具有足够能量（活化能）的分子——活化分子的碰撞是有效碰撞的必要条件，但不充分。只有当活化分子采取适合的取向进行碰撞时才能反应。

活化分子——具有较高能量，能够发生有效碰撞的分子。

活化能——活化分子高出反应物分子平均能量部分。



教科书以活化能为 0 的反应从另一个侧面说明有效碰撞模型的合理性。进一步说明了活化能的大小与化学反应速率的关系。

结论：某一化学反应的速率大小与单位时间内有效碰撞次数有关；而有效碰撞次数的多少与单位体积内反应物中活化分子的多少有关；活化分子的多少又与该反应的活化能的大小有关。活化能的大小是由反应物分子的性质决定的，而反应物分子的性质又与分子的内部结构密切相关，可以说，反应物分子的内部结构是决定化学反应速率的内因。那么，对于一个特定反应，人类如何使用和控制，还需要研究外部条件对它的影响。这将在后面的学习中继续讨论。

最后教科书特别指出：化学反应的活化能可以用实验方法测定，当实验条件不同时，会得出不同的结果，催化剂的应用就是实例之一。人们尚未掌握化学反应活化能的有效理论推算方法，这种留有缺憾的教学观点值得关注，既有利于学生客观地认识科学规律，也有利于培养学生的科学精神。

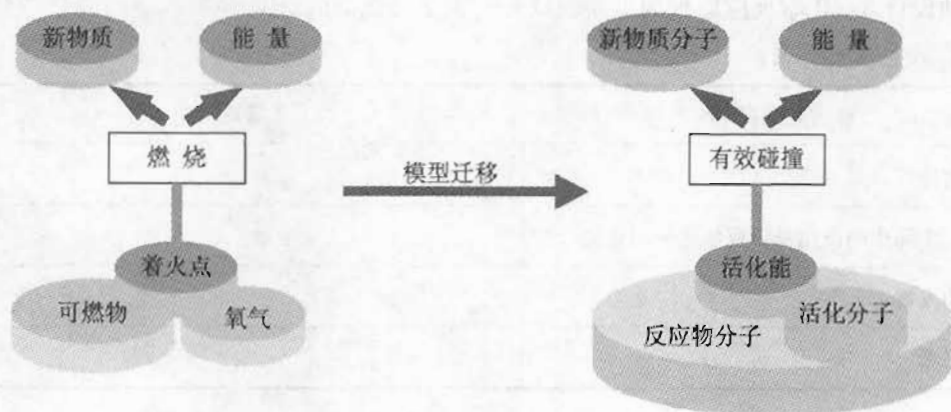
关于催化剂，在化学 2 中已有介绍，这里着重说明催化剂的作用、意义，在第二章中进



一步从由于催化剂的参与改变了活化能，从而改变了反应速率来认识催化剂的作用。

3. 模型研究的意义。

应该说学生根据自身的生活经验，对于简化后的有效碰撞模型接受起来并不困难，由于缺乏相关的知识，要达到真正领会该模型的要点是不现实的。这也是教科书采取简化处理方法的原因。为了便于学生理解模型研究的方法和意义，教师还可以利用学生已有的可燃物燃烧条件的知识，建立下列模型：



可燃物必须有氧气参与并达到着火点才能燃烧，产生新物质的同时有能量的释放；不同的可燃物，其着火点不同；同样道理，反应物分子获得足够的能量（活化能）并具有合理的取向才能发生有效碰撞，产生新物质并伴随有能量的变化。

总结时教师强调：同其他科学研究一样，当我们研究某个问题的时候，需要提取本质的内容而控制其他干扰因素来进行。概念模型是一种比较抽象的模型，需要有意识地忽略事物的某些特征，抽象出关键的因素，使各因素之间的关系更清晰，更利于研究对象的把握，以减少可能引起的偏差。概念模型法是科学认识史上重要的方法之一，学生们通过本课的学习应获得一定的认识。

二、活动建议

建议课前以小组为单位活动，对下列内容进行查阅和讨论。

活动设计 1：认识化学反应原理

可供讨论的问题和教学设计意图如下：

研究问题	设计意图
1. 你学过哪些化学反应？物质的化学性质的表现是否有规律可循？	使学生认识到物质发生化学反应是有规律的，与物质的本身属性和外界条件有关，掌握规律是学习的基础
2. “化学反应原理”研究的范围是什么？本书的基本内容是什么？	关键是使学生懂得化学反应原理研究的对象和研究的意义
3. 研究化学反应原理的基础是什么？	重视概念模型的学习，认识到合理简化的概念模型是研究化学反应原理的基本思路和方法
4. 你将如何学习化学反应原理？	使学生从思想和方法上做一些思考和准备

活动设计 2：简化后的有效碰撞模型、活化分子和活化能

要求学生简要回答下列问题：

基本内容	
研究的意义	
人们认识的局限性	
研究方法小结	

活动设计 3：化学反应原理的重要领域——关于催化剂的研究

要求学生填写下表：

研究内容	简要结论
催化剂的特性	
催化剂在实际中的应用及研究催化剂的意义	
催化剂的发展	
我们的思考	

教学资源

6

1. 化学反应的活化能

实验证明，只有发生碰撞的分子的能量等于或超过一定的能量 E_c （可称为临界能）时，才可能发生有效碰撞。具有能量大于或等于 E_c 的分子称为活化分子。

在一定温度下，将具有一定能量的分子百分数对分子能量作图，如图 1 所示。从图中可以看出，理论上来说，反应物分子的能量可以从 0 到 ∞ ，但是具有很低能量和很高能量的分子都很少，具有平均能量 E 的分子相当多。这种具有不同能量的分子百分数和能量的对应关系图，叫做一定温度下分子能量分布曲线图。

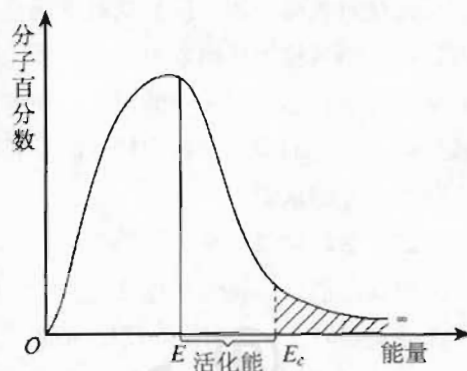


图 1 等温下的分子能量分布曲线

图 1 中， E 表示分子的平均能量， E_c 是活化分子具有的最低能量，能量等于或高于 E_c 的分子可能产生有效碰撞。活化分子具有的最低能量 E_c 与分子的平均能量 E 之差叫活化能。

不同的反应具有不同的活化能，反应的活化能越低，则在指定温度下活化分子数越多，反应就越快。

不同温度下分子能量分布是不同的。图 2 是不同温度下分子的能量分布示意图。当温度升高时，气体分子的运动速度增大，不仅使气体分子在单位时间内碰撞的次数增加，更重要的是由于气体分子能量增加，使活化分子百分数增大。图 2 中曲线 t_1 表示在 t_1 温度下的分子能量分布，曲线 t_2 表示在 t_2 温度下的分子能量分布（ $t_2 > t_1$ ）。温度为 t_1 时活化分子的多少可



由面积 A_1 反映出来；温度为 t_2 时，活化分子的多少可由面积 $A_1 + A_2$ 反映出来。从图中可以看到，升高温度，可以使活化分子百分数增大，从而使反应速率增大。

一个化学反应体系的活化能 E_a ，通常是通过温度对反应速率常数的影响来测定的，其关系式为阿累尼乌斯方程，即：

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

2. 为什么活化分子的碰撞不一定都发生有效碰撞

反应物分子之间发生有效碰撞，必须同时满足两个条件，一是反应物分子的能量必须达到某一临界数值，二是反应物分子必须按一定的方向互相碰撞。前者是能量因素，后者是空间因素。现以反应 $\text{NO}_2 + \text{CO} \longrightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ 为例来说明。

当 NO_2 与 CO 分子彼此靠近时，它们分子中的价电子云就互相影响，结果，分子的键长和分子的形状都发生变化。 NO_2 与 CO 分子在发生有效碰撞时，必须同时满足空间因素和能量因素两个条件。

(1) 空间因素： NO_2 与 CO 分子只有在一定方向上碰撞，即 $\text{N}-\text{O}$ 键和 $\text{C}-\text{O}$ 键要在一条直线上发生碰撞，才能发生反应，如图 3 所示。

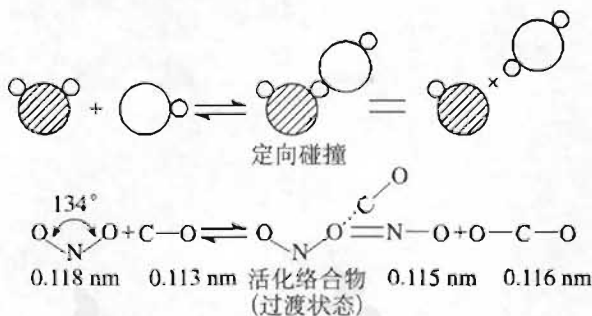


图 3 NO_2 和 CO 的反应过程

很显然，当 $\text{N}-\text{O}$ 与 $\text{C}-\text{O}$ 在一条直线时，两个分子之间电子云相互影响最大，才有利于形成中间产物——活化络合物。

(2) 能量因素： NO_2 与 CO 分子发生有效碰撞，必须克服它们价电子云之间的排斥作用。只有那些能量大的分子，当其平均能量具有或超过活化分子所具有的能量时，才能克服这种电子云间的排斥作用，形成一个处于活化状态的中间产物——活化络合物。此时原有的 $\text{N}-\text{O}$ 键部分断裂，新的 $\text{C}\cdots\text{O}$ 键部分地形成。这种活化络合物既可以分解而成反应物 NO_2 和 CO ，又可以形

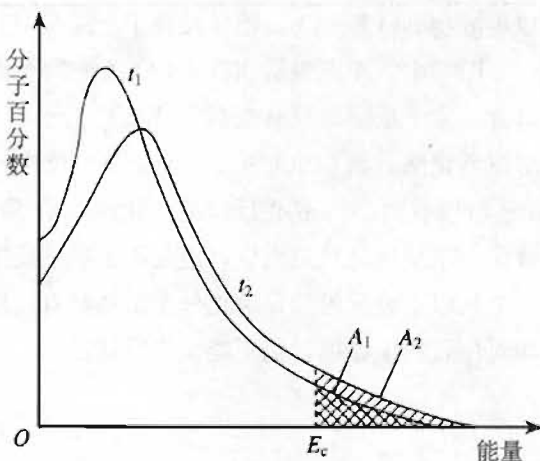


图 2 不同温度下分子能量分布曲线

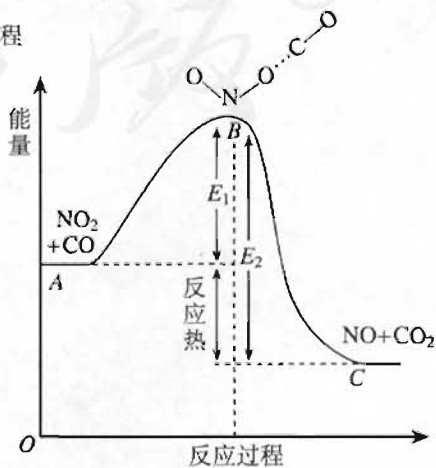


图 4 NO_2 和 CO 反应过程中能量的变化

成生成物 NO 和 CO_2 。图 4 反映了上述反应过程中能量的变化情况。

图 4 中, A 点表示 $\text{NO}_2 + \text{CO}$ 系统的平均能量, 在此条件下, NO_2 与 CO 分子发生碰撞时并不发生反应。只有当 NO_2 和 CO 分子的平均能量达到 B 处 (或高于 B 处) 时, 碰撞才能形成活化络合物 $\text{ONO}\cdots\text{CO}$, 而后发生反应。C 是反应产物 $\text{NO} + \text{CO}_2$ 系统的平均能量。从图 4 还可以看到, E_1 是正反应的活化能, E_2 是逆反应的活化能。 E_1 和 E_2 之差是化学反应的热效应。正反应是放热反应, 逆反应是吸热反应。

从以上分析可知, 活化分子虽然具有反应所必需的能量, 但如果两活化分子不在特定的相对位置发生碰撞, 仍不能发生反应。



第一章

化学反应与能量

本章说明

一、教学目标

1. 了解化学反应中能量转化的原因和常见的能量转化形式。
2. 认识化学反应过程中同时存在着物质和能量的变化，而且能量的释放或吸收是以发生变化的物质为基础的，能量的多少取决于反应物和生成物的质量。
3. 了解反应热和焓变的涵义。
4. 认识热化学方程式的意义并能正确书写热化学方程式。
5. 理解盖斯定律的意义，能用盖斯定律和热化学方程式进行有关反应热的简单计算。
6. 理解燃烧热的概念，认识能源是人类生存和发展的重要基础，了解化学在解决能源危机中的重要作用。知道节约能源、提高能量利用效率的实际意义。

二、内容分析

1. 地位和功能

本章包括“化学反应与能量的变化”“燃烧热 能源”和“化学反应热的计算”三节，属于热化学基础知识。热化学是研究化学反应热现象的科学，曾为建立热力学第一定律（能量守恒和转换定律）提供了实验依据，反过来，它又是热力学第一定律在化学反应中的具体应用。它主要解决各种热效应的测量和计算问题。

在必修化学2中，学生初步学习了化学能与热能的知识，对于化学键与化学反应中能量变化的关系、化学能与热能的相互转化有了一定的认识，本章是在此基础上的扩展与提高。

能源是人类生存和发展的重要物质基础，本章通过化学能与热能转化规律的研究帮助学生认识热化学原理在生产、生活和科学研究中的应用，了解化学在解决能源危机中的重要作用，知道节约能源、提高能量利用率的实际意义。

2. 内容结构

(1) 反应热和焓变概念是本章学习的起点，必须让学生对它们有一个初步的认识，为以后的学习打下基础。由于课程标准对它们的要求不高，因此教科书做了简化处理。

(2) 热化学方程式是反应热计算的基础，要求学生较好地掌握。为了提高学生学习的积极性，教科书采用启发式的编写方法，让学生自己分析探讨热化学方程式的书写规则，得出结论后再与章末的“归纳与整理”对照更正，作为自己学习与归纳能力的一次测试。

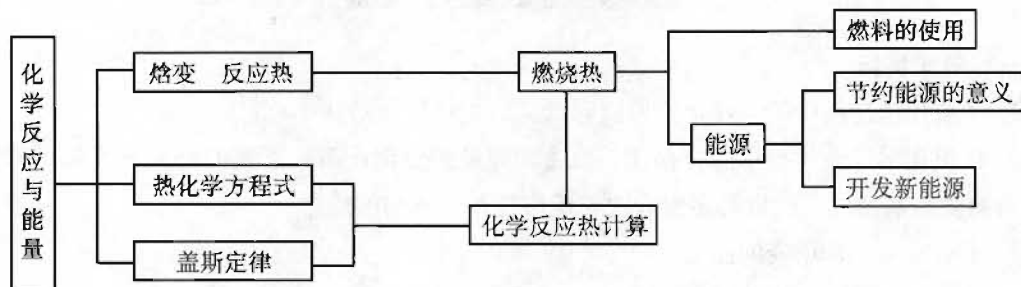
(3) 化学反应热有多种，其中燃烧热与燃料的品质有关，因而也就与能源有关，所以教科书将燃烧热与能源放在一节来讨论。这一节提供的燃烧热数据，是计算反应热的重要依据。教科书中编写的关于能源的“资料”和“科学视野”，对于学生了解我国能源发展状况以及如

何节约能源和开发新能源均会有一定的帮助。

(4) 化学反应热的计算是本章的重点, 因为热化学研究的主要内容之一就是反应热效应的计算。反应热的计算对于燃料燃烧和反应条件的控制、热工和化工设备的设计都具有重要意义。

在第三节中, 盖斯定律是个难点, 为了便于学生理解, 教科书以测山高为例, 并用能量守恒定律来论证。学生在掌握了热化学方程式和盖斯定律的基础上, 利用燃烧热的数据, 就可以进行简单的热化学计算。

本章的内容结构如下图所示:



3. 内容特点

通过初中和高中必修化学课程的学习, 对于化学反应中的能量变化, 学生并不陌生, 但系统地研究反应热问题, 这还是第一次。像焓变、燃烧热、热化学方程式、盖斯定律等热化学理论概念, 学生学习起来会觉得抽象、艰深。为了适应学生的认知水平, 能让学生初步理解这些理论概念, 编者在不影响科学性的前提下, 行文注意把握分寸, 力求简明、通俗, 回避对热化学理论深入的讨论和严格的数学推导。

三、课时分配建议

第一节	化学反应与能量的变化	2 课时
第二节	燃烧热 能源	1 课时
第三节	化学反应热的计算	2 课时
复习机动		1 课时
小计		6 课时

教学建议

第一节 化学反应与能量的变化

一、教学设计

通过化学 2 的学习, 学生已经知道物质发生化学反应产生新物质的同时, 伴随着能量变化; 知道反应物中化学键的断裂和生成物中化学键的形成是化学反应中能量变化的主要原因, 并通过探究实验体验了化学能与热能相互之间的转化; 同时还定性了解了吸热反应和放热反



应,了解了这些能量变化通常表现为热量变化,而目前人类所需能量的绝大部分是由化学反应产生的;了解了能源与人类社会发展的密切关系,并对研究化学反应及其能量变化的意义有了一定的认识。在此基础上,本章将继续引导学生加深对化学反应中物质变化和能量变化的认识,并通过定量地探讨“质”“能”关系,来进一步理解化学反应的本质。

教科书密切联系学生原有的知识,首先引出反应热的概念、符号和一般采用的单位等,并以 1 mol H_2 和 1 mol Cl_2 反应生成 2 mol HCl 为例,结合实验数据从微观的角度定量地讨论该反应中能量的变化,然后介绍热化学反应方程式。这部分内容的呈现方式注意运用简明的图示说明抽象的内容,注重学生的学习过程和知识形成过程,在教学中应予以充分利用。

本节教学重点:化学反应中的能量变化,热化学方程式的书写。

本节教学难点:焓变, ΔH 的“+”与“-”,热化学方程式的书写。

教学建议如下:

根据教学内容,本节可按两个环节来进行教学。

(一) 关于焓变和反应热

在教学中应注意并明确以下几点:

1. 教学方法上要充分调动学生利用已有的知识来学习新的内容,可采用讲授与讨论相结合的方法进行,注意启发和问题驱动。

2. 教学过程中可围绕下列内容来落实:

(1) 反应热在特定条件下等于焓变,用 ΔH 表示,单位为 kJ/mol ;

(2) 反应热产生的原因;

(3) 根据质量守恒定律和能量守恒定律,一特定反应的反应热数值应为生成物分子化学键形成时所释放的总能量与反应物分子化学键断裂时所吸收的总能量之差;

(4) 由于反应后放出的热量使反应体系的能量降低(使环境的能量升高),故放热反应的 ΔH 为“-”, $\Delta H < 0$;而吸热反应使反应体系的能量升高(使环境的能量降低), ΔH 为“+”, $\Delta H > 0$ 。

还需要说明的是:我们研究的对象是在恒定压强的条件下发生的反应,有的反应产生的能量变化可以直接测量,有的尚不能直接测量。

3. 由于内容抽象不好理解,在教学手段上,要充分利用好教科书中的两个图示,另外也可以采用电化教学手段,利用多媒体软件进行形象化教学,以利于学生理解 ΔH 的涵义及与放热反应、吸热反应的关系。

本节教学的关键是反应热的推求,教学设计可按下列流程进行:

对相关旧知识的简单回顾(相关基础)→提出问题(创设问题情景)→数据分析→讨论交流→形成认识→巩固理解

说明:

相关基础:化学反应产生新物质的同时伴随着能量的变化——回忆吸热反应和放热反应,并举出实例。

问题情景:化学键的断裂与形成和化学反应中能量的关系——从化学反应本质来认识。化学反应过程中为什么会有能量变化?可以 1 mol H_2 和 1 mol Cl_2 反应生成 2 mol HCl 的反应为例,从微观的角度去分析,让学生带着问题去学习。

数据分析：出示 H—H 、 Cl—Cl 、 H—Cl 的键能数据及实验测定的该反应热数据，通过在反应的过程中，原子进行重新组合，旧化学键的断裂和新化学键的形成，从理论上推算出该反应热的值，并与实验值 (184.6 kJ/mol) 进行比较，说明二者很接近。

最后落实在其宏观表现上。利用教科书中的图 1-2 巩固理解。

需要指出的是：化学反应中能量变化的多少首先取决于化学键的强弱，对一个特定反应，其能量大小也与物质质量有密切的关系（其认识对于后面正确书写热化学反应方程式以及进行相关计算十分重要）。

（二）关于热化学方程式

教科书针对科学文献上热化学方程式的表示方法提出问题：它与我们熟知的化学方程式有什么不同？进而采用对比的方法启发学生的思维。通过实例教学，学生能够比较容易地理解化学方程式的局限性、介绍热化学方程式的必要性以及热化学方程式的定义。正确书写热化学方程式是教学的难点，一方面要指导学生对化学方程式和热化学方程式进行对比总结，找出它们的区别与联系，使学生理解为什么书写热化学方程式时必须注明物质的聚集状态等，使学生在理解的基础上正确书写热化学方程式。另一方面，要加强练习，及时巩固，形成良好的书写习惯。

建议本部分内容的学习采用自学的方法完成。具体办法如下：

教师提出课题→学生自学教材→用对比的方法找出与化学方程式的异同点→归纳整理→交流（可列表汇报）。

提出课题：如何在化学方程式中正确反映其热量变化？

教师还可提出一些问题以强化正确规范的书写。如：

1. 书写热化学方程式是否要注明反应的温度和压强？（温度压强不同时，其 ΔH 也不同，如不注明，则一般是指 101 kPa 和 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。）
2. 对于相同的物质的反应，当物质的聚集状态不同时，其 ΔH 是否相同？
3. 热化学方程式各物质前的化学计量数是否表示分子个数？当化学计量数不同时，其 ΔH 是否相同？
4. 放热反应、吸热反应与 ΔH 的“+”与“-”的表示是如何对应的？

二、活动建议

化学反应所释放的能量是能量的主要来源之一。实际上反应热不仅与我们的生活密切相关，研究反应热对化工生产也有重要意义。为使学生加深对学习反应热重要性的了解，体会知识在实际中的应用，建议学生查阅资料，进行交流，如出一期墙报等。

【实践活动】

1. 作为量热器的仪器装置，其保温隔热的效果一定要好。可以用保温杯来做，也可用块状聚苯乙烯泡沫塑料制成与小烧杯外径相近的绝热外套来做，以保证实验时的保温隔热效果。如果按教材中的方法做，一定要使小烧杯杯口与大烧杯杯口相平，这样可以减少热量损失。

2. 盐酸和 NaOH 溶液浓度的配制须准确，且 NaOH 溶液的浓度须稍大于盐酸的浓度。为使测得的中和热更准确，所用盐酸和 NaOH 溶液的浓度宜小不宜大，如果浓度偏大，则溶液中阴、阳离子间的相互牵制作用就大，表观电离度就会减小，这样酸碱中和时产生的热量



势必要用去一部分来补偿未电离分子的离解热，造成较大误差（偏低）。

3. 宜用有 0.1 分刻度的温度计，且测量时应尽可能读准，并估读到小数点后第二位。温度计的水银球部分要完全浸没在溶液中，而且要稳定一段时间后再读数，以提高所测温度的精度。

4. 实验操作时动作要快，以尽量减少热量的散失。

三、问题交流

【思考与交流】

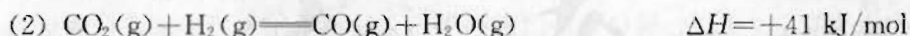
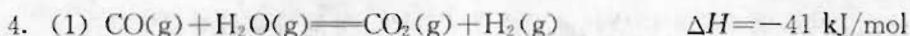
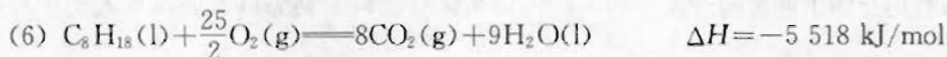
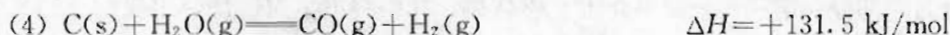
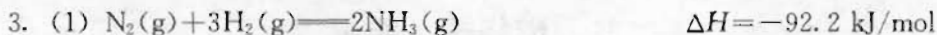
建议组织学生认真思考，做出答案，进行小组交流，然后与本章“归纳与思考”进行对比，加以补正。

四、习题参考

（一）参考答案

1. 化学反应过程中所释放或吸收的能量，叫做反应热，在恒压条件下，它等于反应前后物质的焓变，符号是 ΔH ，单位是 kJ/mol 。例如 1 mol $\text{H}_2(\text{g})$ 燃烧，生成 1 mol $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ ，其反应热 $\Delta H = -241.8 \text{ kJ/mol}$ 。

2. 化学反应的实质就是反应物分子中化学键断裂，形成新的化学键，重新组合成生成物的分子。旧键断裂需要吸收能量，新键形成则要放出能量。当反应完成时，若生成物释放的能量比反应物吸收的能量大，则此反应为放热反应；若生成物释放的能量比反应物吸收的能量小，反应物需要吸收能量才能转化为生成物，则此反应为吸热反应。



（二）补充习题

1. 下列说法不正确的是（ ）。

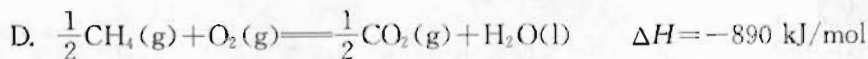
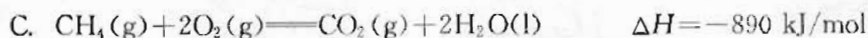
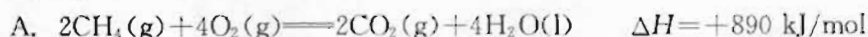
- A. 放热反应不需加热即可发生
- B. 化学反应过程中的能量变化除了热能外，也可以是光能、电能等
- C. 需要加热才能进行的化学反应不一定是吸热反应
- D. 化学反应热效应数值与参加反应的物质多少有关

2. 将铁粉和硫粉混合后加热，待反应一发生即停止加热，反应仍可持续进行，直至反应完全生成新物质硫化亚铁。该现象说明了（ ）。

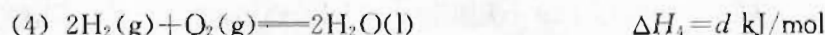
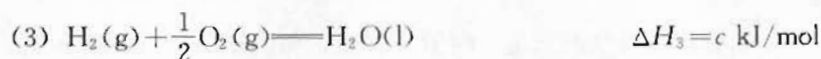
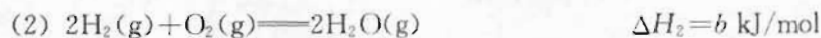
- A. 该反应是吸热反应
- B. 该反应是放热反应
- C. 铁粉和硫粉在常温下难以发生反应

D. 生成物硫化亚铁的总能量高于反应物铁粉和硫粉的总能量

3. 沼气是一种能源,它的主要成分是 CH_4 。0.5 mol CH_4 完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 时,放出 445 kJ 热量,则下列热化学方程式中正确的是 ()。



4. 已知 (1) $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \quad \Delta H_1 = a \text{ kJ/mol}$



下列关系式中正确的是 ()。

A. $a < c < 0$

B. $b > d > 0$

C. $2a = b < 0$

D. $2c = d > 0$

参考答案

1. A; 2. B、C; 3. C; 4. C。

第二节 燃烧热 能源

一、教学设计

本节分为两部分,第一部分简单介绍了燃烧热,其中突出了对燃烧热定义的介绍,并引导学生从诸多因素出发讨论选择燃料的标准,培养学生综合分析问题的能力;第二部分,结合燃烧热的利用介绍了能源的开发与利用,特别是化石燃料的利弊以及能源与人类生存和发展的关系。

在第一部分内容中,教科书对燃烧热的定义做了介绍,并通过实例对其定义进行了说明,进而说明由于燃烧热的定义规定,燃烧热是以燃烧 1 mol 纯物质作为标准来进行测量的(故而表示燃烧热的热化学方程式里的化学计量数常需用分数表示),同时还特别指出:物质完全燃烧生成稳定的氧化物就意味着不能再燃烧了。这里回避了完全燃烧生成其他产物(如 N_2)的情况,意在减少枝节,突出重点。

在第二部分内容中,教科书从人类对能源的需求以及如何合理利用并开发新能源的角度,以资料形式介绍了能源在国民经济和社会发展中的重要地位和作用,同时结合新能源的开发,通过科学视野简单介绍了最有希望的太阳能、风能和氢能等能源,以开阔学生的眼界,加强化学与社会的联系。特别指出:我们所使用的主要能源是化石燃料,而化石燃料是经过亿万年才形成的蕴藏量有限的非再生能源,社会的发展使得人类对能源的需求量越来越大,这是对人类的严峻考验,同时也为我们提出了极具研究价值的课题。

本节教学重点和难点:燃烧热的概念。

教学建议如下:



1. 对燃烧热的学习要突出该定义中的“101 kPa”——研究的条件,“1 mol 物质”——燃烧物的量,和“完全燃烧生成稳定的氧化物”——反应的程度等关键词,并加以举例说明,以明确研究燃烧热的限定条件。因此,①燃烧热其 $\Delta H < 0$; ②其热化学方程式中可燃物的化学计量数为 1,则以此为标准配平,其他反应物、生成物的化学计量数既可用整数表示,也可用分数表示; ③燃烧热是 1 mol 可燃物完全燃烧生成稳定氧化物所释放的热量,是特殊条件下的反应热。教学中应多举实例。

2. 资源、能源、环保是当今社会的重要热点问题,教学中应结合教科书渗透资源、能源和环保的意识,激发学生学习化学的兴趣,教育学生关心能源、环境等与现代社会有关的化学问题,以培养学生的社会责任感、使命感。教学中应尽量采用投影、录像、多媒体等现代教学手段,以激发学生的学习兴趣,通过自主学习、讨论交流、分析评价等教学方法,培养学生的阅读能力、调查研究能力、交流与合作的能力、综合分析能力等。

3. 在教学方法上,本节可以采用研究性学习的方式来进行。如课前布置学生结合教科书的【思考与交流】【资料】及【实践活动】等内容展开讨论,然后课上进行交流。也可以以小组为单位,由学生自学教科书内容并设计相关的研究课题,经过教师和学生共同筛选,确定课题内容、研究目标,通过查阅资料、小组学习讨论,然后各组派代表在课上汇报各自的研究成果。教师还可结合当地的实际情况,适当补充一些资料,或组织学生参观等。通过联系实际的学习讨论,不仅可强化学生课外阅读的意识 and 自学能力,也可培养学生对国家能源政策制定的参与意识、经济效益观念以及综合分析问题的能力。

4. 在化学 2 中学生对中和热已经有了一定的认识,并通过实验感受了中和热,知道它是反应热的一种形式,在此可将其与燃烧热进行比较,以加深对概念的理解。

	燃烧热	中和热
相同点	$\Delta H < 0$, 放热反应	$\Delta H < 0$, 放热反应
不同点	① 限定可燃物(反应物)为 1 mol ② 1 mol 纯物质完全燃烧生成稳定氧化物时放出的热量	① 限定生成物 H_2O 为 1 mol ② 生成 1 mol H_2O 时放出的热量

二、活动建议

可就如何充分利用能源、节约能量、开发新能源、能源与我们的生存环境等内容进行讨论、研究。如:

1. 讨论:煤作为燃料的利弊;从节约能源、提高燃烧效率的角度,阐述研究燃料充分燃烧的重要性。

2. 研究:提高煤炭利用率及减少污染物排放的重要途径。

3. 调查:就家庭所用燃料问题进行专题调查,如市民对能源的认识和利用(可选择某一社区进行)。

【实践活动】

可查阅《中国经济年鉴》《中国统计年鉴》和其他有关书籍或上网查询。教科书上列出的 4 个题目,学生可任选一个,小论文可在班上交流。

以下是这些题目的参考答案。

1. 关于国民生产总值与能源消耗的关系,可以研究以下数据表:

年度	国民生产总值/亿元	能源消耗/万吨标准煤
1991	21 617.8	103 783
1992	26 638.1	109 170
1993	34 634.4	115 993
1994	46 759.4	122 737
1995	58 478.1	131 176
1996	67 884.6	138 948
1997	74 462.6	137 798
1998	78 345.2	132 214
1999	82 067.5	130 119
2000	89 442.2	130 297
2001	95 933.3	132 000

从以上数据可以看出,国家国民生产总值与能源消耗成正相关关系,即国民生产总值越高,消耗的能源越多。但二者不是严格的正比关系,因为随着生产技术的提高,每创造一定量国民生产总值所消耗的能源将会逐步减少。这从1995~2001年的数据可以看出,国民生产总值由58 478.1亿元增加至95 933.3亿元,增长了39%,而能耗由131 176万吨标准煤增加至132 000万吨标准煤,只增加了0.62%。说明在这7年里我国生产技术水平有了很大的提高。

2. 人们的衣、食、住、行、文化娱乐都需要消耗能源,我国人民生活消耗的能源占总能源消耗的12%~17%。随着人民生活水平的提高,生活消费能源总量会增大;随着科学技术的进步,人均生活消费能源量又可能逐步降低。这可以从下表的数据看出。

年份	社会可供消费能源 万吨标准煤	生活消费能源 万吨标准煤	生活消费能源占总 能源的百分数	人均生活消费能源 吨标准煤
1985	77 603	13 318	17%	126.7
1990	96 138	15 799	16%	139.2
1995	129 535	15 745	12%	130.8
1999	115 829	14 552	12.5%	115.3
2000	115 150	14 912	13%	118.1

3. 能源与国防关系极为密切。现代化的军队是机械化、信息化的军队,开动坦克、军车、舰艇、飞机均需要燃油;发射导弹、火箭需要高能燃料;开动核动力舰艇需要核燃料;开动雷达、通信设备或使用激光武器需要电能;等等。因此说,现代化的国防是需要充足的能源作保证的。

4. 节约现有能源的一个重要措施是科学地控制燃烧过程,使燃料充分燃烧,提高能源的利用率,开发新能源,如氢能、生物质能等,均是化学科学研究的重要课题。理想地解决这



些问题,均需要化学科学去攻关,去创新。因此说,化学在节约现有能源和开发新能源中均能起到重要作用。

三、问题交流

【思考与交流】

书中已给出提示,但需要学生进一步举例说明。学生个人能举出的实例有限,大家可互相交流、补充。

四、习题参考

(一) 参考答案

1. 在生产和生活中,可以根据燃烧热的数据选择燃料。如甲烷、乙烷、丙烷、甲醇、乙醇、氢气的燃烧热值均很高,它们都是良好的燃料。

2. 化石燃料蕴藏量有限,不能再生,最终将会枯竭,因此现在就应该寻求应对措施。措施之一就是使用甲醇、乙醇代替汽油,农牧业废料、高产作物(如甘蔗、高粱、甘薯、玉米等)、速生树木(如赤杨、刺槐、桉树等),经过发酵或高温热分解就可以制造甲醇或乙醇。由于上述制造甲醇、乙醇的原料是生物质,可以再生,因此使用甲醇、乙醇代替汽油是应对能源危机的一种有效措施。

3. 氢气是最轻的燃料,而且单位质量的燃烧热值最高,因此它是优异的火箭燃料,再加上无污染,氢气自然也是别的运输工具的优秀燃料。在当前,用氢气作燃料尚有困难,一是氢气易燃、易爆,极易泄漏,不便于贮存、运输;二是制造氢气尚需电力或别的化石燃料,成本高。如果用太阳能和水廉价地制取氢气的技术能够突破,则氢气能源将具有广阔的发展前景。

4. 甲烷是一种优质的燃料,它存在于天然气之中。但探明的天然气矿藏有限,这是人们所担心的。现已发现海底存在大量水合甲烷,其储量约是已探明的化石燃料的2倍。如果找到了适用的开采技术,将大大缓解能源危机。

5. 柱状图略。关于如何合理利用资源、能源,学生可以自由设想。在上述工业原材料中,能源单耗最大的是铝;产量大,因而总耗能量大的是水泥和钢铁。在生产中节约使用原材料,加强废旧钢铁、铝、铜、锌、铅、塑料器件的回收利用,均是合理利用资源和能源的措施。

6. 公交车个人耗油和排出污染物量为私人车的1/5,从经济和环保角度看,发展公共交通更为合理。

(二) 补充习题

1. 下列性质中,能说明乙醇宜作燃料的是()。

①燃烧时发生氧化反应

②充分燃烧的产物不污染环境

③乙醇是一种再生能源

④燃烧时放出大量的热

A. ①②③

B. ①②④

C. ①③④

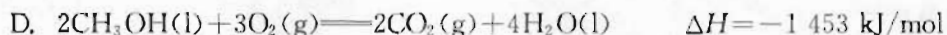
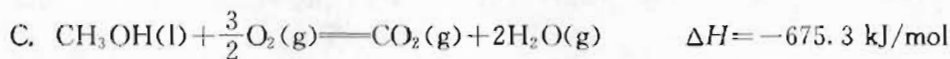
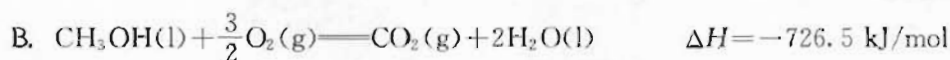
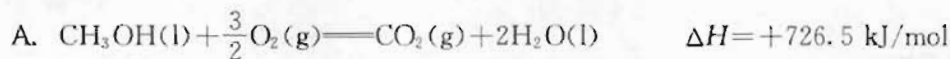
D. ②③④

2. 1.5 g 火箭燃料二甲基肼($\text{CH}_3\text{—NH—NH—CH}_3$)完全燃烧,放出 50 kJ 热量,则二甲基肼的燃烧热为()。

A. -1 000 kJ/mol B. -1 500 kJ/mol C. -2 000 kJ/mol D. -3 000 kJ/mol

3. 甲醇属于可再生能源,可代替汽油作为汽车燃料。下列热化学方程式中的反应热能正

确表示甲醇燃烧热的是 ()。



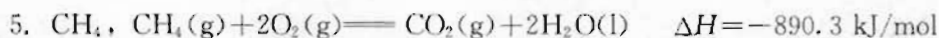
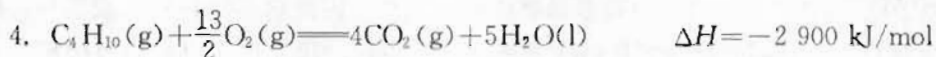
4. 家用液化气中主要成分之一是丁烷, 当 10 kg 丁烷完全燃烧并生成二氧化碳和液态水时, 放出热量 $5 \times 10^5 \text{ kJ}$ 。试写出丁烷燃烧的热化学方程式。

5. 为减少大气污染, 一些城市公共汽车逐步使用 CNG (压缩天然气) 清洁燃料, 实验测得 0.16 g 该气体燃料, 完全燃烧生成 224 mL CO_2 (标准状况) 和 0.36 g 液态水, 并放出 8.903 kJ 的热量。请写出:

CNG 的化学式 _____, 其完全燃烧的热化学方程式 _____。

参考答案

1. D; 2. C; 3. B。



第三节 化学反应热的计算

一、教学设计

前面学生已经定性地了解了化学反应与能量的关系, 通过实验感受到了反应热, 并且了解了物质发生反应产生能量变化与物质的质量的关系, 及燃烧热的概念。在此基础上, 本节介绍了盖斯定律, 并从定量的角度来进一步认识物质发生化学反应伴随的热效应。

本节内容分为两部分:

第一部分, 介绍了盖斯定律。教科书以登山经验“山的高度与上山的途径无关”, 浅显地对特定化学反应的反应热进行形象的比喻, 帮助学生理解盖斯定律。然后再通过对能量守恒定律的反证来论证盖斯定律的正确性。最后通过实例使学生感受盖斯定律的应用, 并以此说明盖斯定律在科学研究中的重要意义。

第二部分, 利用反应热的概念、盖斯定律和热化学方程式进行有关反应热的计算, 通过三道不同类型的例题加以展示。帮助学生进一步巩固概念、应用定律、理解热化学方程式的意义。

本节教学重点: 盖斯定律, 反应热的计算。

本节教学难点: 盖斯定律的应用。

教学建议如下:

(一) 盖斯定律的教学设计

1. 提出问题 在化学科学研究中, 常常需要知道物质在发生化学反应时的反应热, 但有



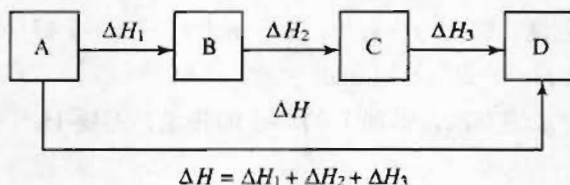
些反应的反应热很难直接测得，那么如何获得它们的反应热数据呢？

2. 创设情景 例如，我们可以让碳全部氧化成 CO_2 ，却很难控制碳的氧化只生成 CO 而不继续生成 CO_2 ，那么， $\text{C}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}(\text{g})$ 的反应热如何获得呢？

3. 引出定律 盖斯定律是本节的重点内容，可以从能量守恒的角度出发来介绍，说明盖斯定律是能量守恒定律的必然结果，也是能量守恒定律在化学过程中的应用。由于这部分内容比较抽象，从课程标准中的要求和学生的认知水平来看，宜于简化处理，重在应用。

4. 问题研究 经过讨论、交流，设计合理的“路径”，根据盖斯定律解决上述问题。

5. 归纳总结 (1) 反应物 A 变为生成物 D，可以有两个途径：①由 A 直接变成 D，反应热为 ΔH ；②由 A 经过 B 变成 C，再由 C 变成 D，每步的反应热分别是 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 。如下图所示：



(2) 盖斯定律在科学研究中的重要意义。

(二) 有关反应热计算的教学设计

化学计算是运用数学工具从“量”的方面来研究物质及其变化的规律，化学知识是化学计算的基础。通过前面的学习，学生已经知道了化学反应中反应物和生成物之间的质量关系、物质的量的关系等，在这一节里，将进一步讨论在特定条件下，化学反应中能量变化以热效应表现时的“质”“能”关系，这既是理论联系实际方面的重要内容，对于学生进一步认识化学反应规律和特点也具有重要意义。

这一节的内容实际上是前面所学知识和技能的综合运用，涉及了有关的物理量及各物理量间的换算，综合性较强，但属基础知识的综合，与课程标准的要求是一致的。【例 1】是依据反应热的概念、钠的摩尔质量，利用热化学方程式即可求解。【例 2】要求理解燃烧热的计量是以燃烧 1 mol 可燃物作为标准的，并将 1 kg $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 转换成物质的量，通过逆向思维来求解。【例 3】是对盖斯定律的应用。

教学中应注意以下问题：

1. 要注意引导学生准确理解反应热、燃烧热、盖斯定律等理论概念，熟悉热化学方程式的书写，重视概念和热化学方程式的应用。

2. 进行有关燃烧热计算时，要强调燃烧热规定以 1 mol 纯物质为标准，因此须注意热化学方程式中物质的化学计量数和反应的 ΔH 相对应（物质的化学计量数常出现分数的形式）。同时还要注意物质的量、物质的质量、气体的体积等之间的换算关系，但关键还是应强调以 1 mol 物质完全燃烧作标准来进行计算。

3. 有关反应热的计算与有关物质的量的计算联系很紧密，在计算过程中要注意培养学生综合运用知识的能力。

4. 可适当补充一些不同类型的习题作为课堂练习，发现问题并及时解决。如以煤、汽油和天然气的主要成分发生燃烧的反应为例，不仅巩固、落实了知识和计算技能，还能通过计

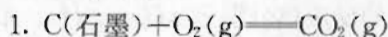
算的结果说明这些物质燃烧时,其 ΔH 的数值都很大,进一步认识煤、石油、天然气是当今世界上最重要的化石燃料。唤起学生资源利用和环境保护的意识和责任感。

5. 在教学中还应注意以下几点:

- (1) 明确解题模式: 审题→分析→求解。
- (2) 有关热化学方程式及有关单位书写正确。
- (3) 计算准确。
- (4) 反思解题关键处及错误易发处。

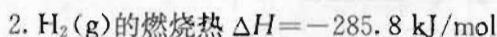
二、习题参考

(一) 参考答案



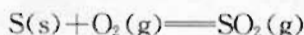
$$\Delta H = -393.5 \text{ kJ/mol}$$

2.5 mol C 完全燃烧,放出的热量为: $2.5 \text{ mol} \times (-393.5 \text{ kJ/mol}) = -983.8 \text{ kJ}$



欲使 H_2 完全燃烧生成液态水,得到 1 000 kJ 的热量,需要 H_2 $1\,000 \text{ kJ} \div 285.8 \text{ kJ/mol} = 3.5 \text{ mol}$

3. 设 S 的燃烧热为 ΔH



32 g/mol	ΔH
4 g	-37 kJ

$$\Delta H = 32 \text{ g/mol} \times (-37 \text{ kJ}) \div 4 \text{ g} = -296 \text{ kJ/mol}$$

4. 设 CH_4 的燃烧热为 ΔH



16 g/mol	ΔH
1 g	-55.6 kJ

$$\Delta H = 16 \text{ g/mol} \times (-55.6 \text{ kJ}) \div 1 \text{ g} = -889.6 \text{ kJ/mol}$$

5. (1) 3.00 mol C_2H_2 完全燃烧放出的热量



26 g/mol	ΔH
2.00 g	-99.6 kJ

$$\Delta H = 26 \text{ g/mol} \times (-99.6 \text{ kJ}) \div 2.00 \text{ g} = -1\,294.8 \text{ kJ/mol}$$

3.00 mol C_2H_2 完全燃烧放出的热量为:

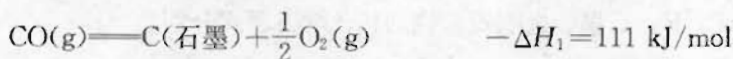
$$3.00 \text{ mol} \times 1\,294.8 \text{ kJ/mol} = 3\,884.4 \text{ kJ}$$

(2) 从 4 题已知 CH_4 的燃烧热为 -889.6 kJ/mol , 与之相比, 燃烧相同物质的量的 C_2H_2 放出的热量多。

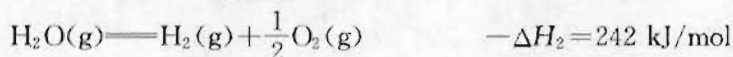


6. 解法一:

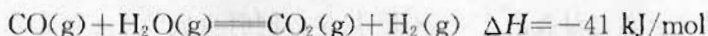
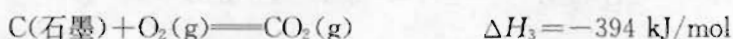
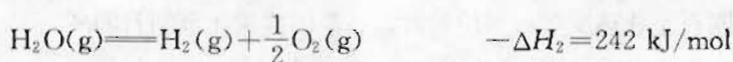
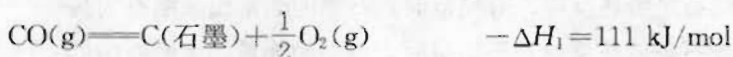
将题中 (1) 式反写, 得:



将题中 (2) 式反写, 得:



将上列两式与题中 (3) 式相加, 得:



答: 一氧化碳与水蒸气作用转化为氢气和二氧化碳反应的反应热为 -41 kJ/mol 。

解法二:

据题意可知由题中反应 (3) 减反应 (1) 和 (2) 可得一氧化碳与水作用转化为氢气和二氧化碳的反应, 因此有:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_3 - (\Delta H_1 + \Delta H_2) \\ &= -394 \text{ kJ/mol} + (111 \text{ kJ/mol} + 242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -41 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

答: 一氧化碳与水作用转化为氢气和二氧化碳反应的反应热为 -41 kJ/mol 。

7. 已知 1 kg 人体脂肪储存 $32\,200 \text{ kJ}$ 能量, 行走 1 km 消耗 170 kJ , 求每天行走 5 km , 1 年因此而消耗的脂肪量:

$$170 \text{ kJ/km} \times 5 \text{ km/d} \times 365 \text{ d} \div 32\,200 \text{ kJ/kg} = 9.64 \text{ kg}$$

8. 此人脂肪储存的能量为 $4.2 \times 10^5 \text{ kJ}$ 。快速奔跑 1 km 要消耗 420 kJ 能量, 此人脂肪可以维持奔跑的距离为: $4.2 \times 10^5 \text{ kJ} \div 420 \text{ kJ/km} = 1\,000 \text{ km}$

9. 1 t 煤燃烧放热 $2.9 \times 10^7 \text{ kJ}$

50 t 水由 20°C 升温至 100°C , 温差 $100^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C} = 80^\circ\text{C}$, 此时需吸热:

$$50 \times 10^3 \text{ kg} \times 80^\circ\text{C} \times 4.184 \text{ kJ}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}) = 1.673\,6 \times 10^7 \text{ kJ}$$

$$\begin{aligned} \text{锅炉的热效率} &= (1.673\,6 \times 10^7 \text{ kJ} \div 2.9 \times 10^7 \text{ kJ}) \times 100\% \\ &= 57.7\% \end{aligned}$$

10. 各种塑料可回收的能量分别是:

$$\text{耐纶} \quad 5 \text{ m}^3 \times 4.2 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 = 21 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$\text{聚氯乙烯} \quad 50 \text{ m}^3 \times 1.6 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 = 80 \times 10^4 \text{ kJ}$$

$$\text{丙烯酸类塑料} \quad 5 \text{ m}^3 \times 1.8 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 = 9 \times 10^4 \text{ kJ}$$

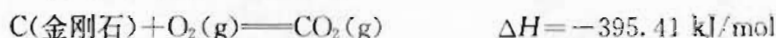
$$\text{聚丙烯} \quad 40 \text{ m}^3 \times 1.5 \times 10^4 \text{ kJ/m}^3 = 60 \times 10^4 \text{ kJ}$$

将回收的以上塑料加工成燃料, 可回收能量为:

$$21 \times 10^4 \text{ kJ} + 80 \times 10^4 \text{ kJ} + 9 \times 10^4 \text{ kJ} + 60 \times 10^4 \text{ kJ} = 170 \times 10^4 \text{ kJ} \approx 1.7 \times 10^6 \text{ kJ}$$

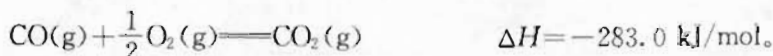
(二) 补充习题

1. 已知 25 °C、101 kPa 下, 石墨、金刚石燃烧的热化学方程式分别为



据此判断, 下列说法中正确的是 ()。

- A. 由石墨制备金刚石是吸热反应; 等质量时, 石墨的能量比金刚石的低
B. 由石墨制备金刚石是吸热反应; 等质量时, 石墨的能量比金刚石的高
C. 由石墨制备金刚石是放热反应; 等质量时, 石墨的能量比金刚石的低
D. 由石墨制备金刚石是放热反应; 等质量时, 石墨的能量比金刚石的高
2. 已知 $2\text{H}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ/mol}$,



某 H_2 和 CO 的混合气体完全燃烧时放出 113.74 kJ 热量, 同时生成 3.6 g 液态水, 则原混合气体中 H_2 和 CO 的物质的量之比为 ()。

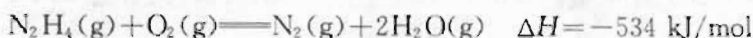
- A. 2 : 1 B. 1 : 2 C. 1 : 1 D. 2 : 3

3. 由氢气和氧气反应生成 1 mol 水蒸气放热 241.8 kJ, 写出该反应的热化学方程式:

22

若 1 g 水蒸气转化成液态水放热 2.444 kJ, 则反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的 $\Delta H =$ _____ kJ/mol。氢气的燃烧热为 _____ kJ/mol。

4. 火箭发射时可用肼(N_2H_4)为燃料, 以二氧化氮作氧化剂, 它们相互反应生成氮气和水蒸气。已知: $\text{N}_2(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g}) \quad \Delta H = +67.7 \text{ kJ/mol}$

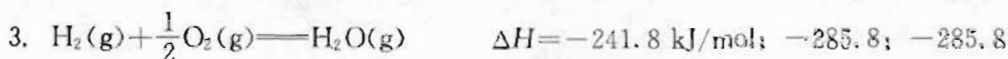


则 N_2H_4 和 NO_2 反应的热化学方程式为 _____。

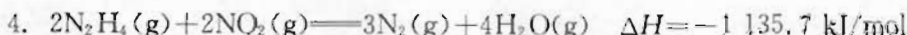
5. 已知 $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad \Delta H = -890 \text{ kJ/mol}$, 现有 CH_4 和 CO 的混合气体共 0.75 mol, 完全燃烧后, 生成 CO_2 气体和 18 g 液态 H_2O , 并放出 515 kJ 热量, CO 燃烧的热化学方程式为 _____, 写出求算过程。

参考答案

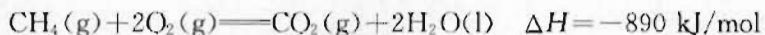
1. A; 2. C.



提示: 可将反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 看成两步: $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 问题就迎刃而解。



5. 解: 由于 CO 燃烧只生成 CO_2 , 故 18 g 液态水均由 CH_4 燃烧产生, 若生成 18 g 液态水放出的热量为 x , 用去 CH_4 的量为 y , 则有:



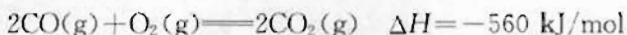
$$1 \text{ mol} \qquad \qquad \qquad 2 \times 18 \text{ g} \qquad \qquad \qquad 890 \text{ kJ/mol}$$

$$y \qquad \qquad \qquad 18 \text{ g} \qquad \qquad \qquad x$$

$$x = 445 \text{ kJ/mol} \quad \text{故由 CO 燃烧放出的热量为: } 515 \text{ kJ} - 445 \text{ kJ} = 70 \text{ kJ}$$

$$y = 0.5 \text{ mol} \quad n(\text{CO}) = 0.75 \text{ mol} - 0.5 \text{ mol} = 0.25 \text{ mol}$$

则 CO 燃烧的热化学方程式为:



教学资源

1. 热化学简介

(1) 热化学的研究对象

热力学第一定律是自然界的一条普遍规律,它是人们在生产实践和科学实验的基础上总结出来的,它又叫做能量守恒和转化定律,恩格斯将它誉为 19 世纪自然科学中具有决定意义的三大发现之一。这个定律的主要内容是:能量有各种不同的形式,能从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递给另一个物体,而在转化和传递中,能量的数值保持不变。

把热力学第一定律具体运用到化学反应上,用实验测定和计算化学反应的热量,研究这方面问题的科学称为热化学。

热化学主要是研究化学反应中的热量转化问题的。化学反应除了以热的形式与外界环境进行能量交换外,往往还以功的形式进行交换。例如,火药爆炸产生膨胀功,化学电池在电动势作用下输送电荷而做电功等。教科书提到“在化学反应过程中,不仅有物质的变化,还有能量的变化,这种能量变化,常以热能、电能、光能等形式表现出来”,其中“常以”是指除了以热、电、光的形式外,还以功的形式进行能量交换。应当指出,热化学里所讨论的化学反应,都是在一定条件下只做膨胀功,而不做非膨胀功(如电功)的反应。

同一反应,在不同条件下热量的变化不同。如果不指明反应条件而谈热量的多少,是没有意义的。同时,要想比较不同的化学反应的反应热,必须规定反应在同样的条件下进行。为此,规定在压强为 101 kPa 和 25 °C 的条件下的反应热为标准反应热,以便于比较。按状态变化过程的不同,反应热可分为等压反应热、等容反应热;按化学变化的类别不同,反应热可分为生成热、燃烧热、中和热等等。

(2) 热化学发展简史

化学作用的本质是什么?古希腊人认为它是导致物质化合和分解的“爱”和“憎”。早期化学家们接受了这种观点,把导致化学反应得以发生的力称为化学“亲合力”。近代有较大影响的亲合力理论不下十几种。用化学反应的热效应来量度亲合力的研究促进了化学与热力学的结合。

早在 1780 年,拉瓦锡(A. L. Lavoisier 1743—1794)和拉普拉斯(P. Laplace 1749—1827)就在他们的论文中报道了他们关于化学反应热的研究。他们设计了一台简陋的量热计,想用它来测定参加反应的热量。由于受到热质论的影响,这方面的研究中断了五十多年,而

且也未和当时热力学研究的热潮结合起来。

1836年,瑞士化学家盖斯(G. H. Hess, 1802—1850)在俄国测量了许多反应的热效应,总结出—条规律:—个化学反应,不论是一步完成或经过几个中间步骤完成,其总的热效应是相等的。1840年他在圣彼得堡发表了他的研究结果,并将其称为“总热量守恒定律”,后来人们以他的名字将这个规律命名为“盖斯定律”。这是热化学领域发现的第一个定律,也是自然科学上首先得出的能量守恒和转化的规律性结论。

19世纪50年代,法夫尔(R. A. Farue, 1813—1880)和西尔伯曼(T. Silbermann, 1806—1865)进行了热化学研究工作,得到了比较精确的反应热效应的数据。

丹麦物理学家汤姆生(J. Thomson, 1826—1909)的研究工作在发展热化学方面占有重要地位。他在1882~1886年间出版了四卷本的《热化学》著作,提出吸热和放热概念,把反应热作为反应物化学亲合力的量度。

贝特洛(M. Berthelot)发明了精确测定燃烧热的方法。他在发挥汤姆生关于反应热是化学亲合力的量度的原理时指出,只有伴随着放热过程的反应才能自发产生,在几个可能发生的反应中,只有放出最大热量的反应才能发生。这一原理被叫做贝特罗-汤姆生最大功原理。亥姆霍兹(H. V. Helmholtz, 1821—1894)对贝特罗的观点提出质疑,引起了很大争论,促进了热力学的发展。

在化学家们研究反应热效应的前后,热力学接连取得许多成就,其中特别重要的是确立了热力学第一定律(1842年)和热力学第二定律(1865年)。

热力学第一定律和第二定律的确立,为科学的发展提供了新的思想。第一定律强调的是能量转化时的守恒性和等值性,它要求从能量的转化恒等性上把握运动形式的变化,突破了仅用物质要素和成分解释世界的僵化模式,为边缘学科的形成提供了基础。第二定律强调的是能量实际转化的不可逆性(即变化有一定的方向与限度),否定了牛顿理论中衍生出来的用可逆反应的观点处理一切问题的简单方法。这两个定律在学术界的影响越来越大。直到1869年由霍斯特曼的工作开始,化学家们才逐步把热力学的成果引入化学研究之中。霍斯特曼用热力学第二定律研究了热分解反应中分解压力与温度的作用,研究了升华过程的热力学,建立了最大功与反应热之间的关系。随后,越来越多的物理学家和化学家走进了热力学和化学结合的领域,形成了物理化学的重要分支——化学热力学。

2. 焓与焓变

焓的定义是

$$H=U+pV$$

即焓是体系内能加上体系的压强与体积乘积的一个物理量,无明确的物理意义。但是它具有以下性质:

(1) 焓是状态函数。因为 U 、 p 、 V 均为状态函数,它们的组合 $(U+pV)$ 也必然是状态函数。体系的焓值仅与体系所处的状态有关,与通过什么途径达到这个状态无关。

(2) 焓具有能量的量纲,因为 U 和 pV 的量纲都是能量的量纲。

当体系经受一个只做体积功的等压变化过程,从状态1变到状态2时,体系的焓变为:

$$\Delta H=H_2-H_1$$

此时 ΔH 数值正好等于这个过程的热效应 Q_p 。这样这个等压过程的焓变就有了一个明确的物



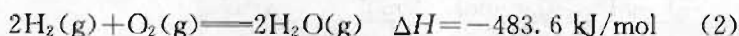
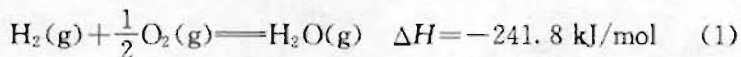
理意义:

$$Q_p = H_{\text{生成物}} - H_{\text{反应物}} = \Delta H$$

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

3. 反应进度

我们知道, $\text{H}_2(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 时, 其焓变 ΔH 与化学方程式的写法有关, 即:



也就是说, 同一反应体系中各物质的组合方式不同时, 摩尔焓变不同。不仅如此, 在同一反应体系, 当选择不同的物质 (如 H_2 或 O_2) 发生 1 mol 变化为基准时, 其焓变也不一定相同。

为了处理化学反应的焓变, 1922 年唐德尔 (Domder) 引入了化学反应进度这个参量。反应进度是描述化学进展程度的状态参变量。符号为 ξ , 单位是 mol。

通常我们可以把任何化学方程式写成:



式中 ν_D 、 ν_E 、 ν_F 、 ν_G 等是所给化学方程式中各物质的计量系数, 是无量纲的量。对反应物, ν 取负值, 对生成物, ν 取正值。

设某反应



当 $t=0$ $\xi=0$

$$n_D^\circ \quad n_E^\circ \quad n_F^\circ \quad n_G^\circ$$

当 $t=t$ $\xi=\xi$

$$n_D \quad n_E \quad n_F \quad n_G$$

将反应进度 ξ 定义为

$$\xi = \frac{n_B - n_B^\circ}{\nu_B}$$

由此可得:

$$d\xi = \frac{dn_B}{\nu_B} \quad \Delta\xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$$

式中下标 B 代表任一组分, n_B° 是任一组分 B 在反应起始时 (即 $\xi=0$ 时) 的物质的量, n_B 是 B 组分在反应进度为 ξ 时的物质的量。

引入反应进度这个量的最大优点是在反应进行到任意时刻时, 可用任一反应物或任一生成物来表示反应进行的程度, 所得值总是相等的。即:

$$\Delta\xi = \frac{\Delta n_D}{\nu_D} = \frac{\Delta n_E}{\nu_E} = \frac{\Delta n_F}{\nu_F} = \frac{\Delta n_G}{\nu_G} = \dots$$

当反应按所给化学方程式的系数比例进行了一个单位的化学反应时, 即 $\Delta n_B/\text{mol} = \nu_B$, 这时反应进度 ξ 就等于 1 mol。

假定 O_2 和 H_2 的混合体系在某个时刻发生的净变化为:

$$\Delta n_{\text{O}_2} = -0.2 \text{ mol} \quad \Delta n_{\text{H}_2} = -0.4 \text{ mol} \quad \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 0.4 \text{ mol}$$

若按反应式 (1) 计算, 反应进度为:

$$\Delta\xi_1 = \frac{\Delta n_{\text{H}_2}}{\nu_{\text{H}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{O}_2}}{\nu_{\text{O}_2}} = \frac{\Delta n_{\text{H}_2\text{O}}}{\nu_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$= \frac{-0.4 \text{ mol}}{-1} = \frac{-0.2 \text{ mol}}{-0.5} = \frac{0.4 \text{ mol}}{1} = 0.4 \text{ mol}$$

若按反应式 (2) 计算, 反应进度为:

$$\Delta \xi_1 = \frac{-0.4 \text{ mol}}{-2} = \frac{-0.2 \text{ mol}}{-1} = \frac{0.4 \text{ mol}}{2} = 0.2 \text{ mol}$$

再假定在另一时刻, 这个体系发生的净变化为:

$$\Delta n_{\text{O}_2} = -0.5 \text{ mol} \quad \Delta n_{\text{H}_2} = -1 \text{ mol} \quad \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ mol}$$

若按反应式 (1) 计算, 反应进度为:

$$\Delta \xi_1' = \frac{-1 \text{ mol}}{-1} = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-0.5} = \frac{1 \text{ mol}}{1} = 1 \text{ mol}$$

若按反应式 (2) 计算, 反应进度为:

$$\Delta \xi_2' = \frac{-1 \text{ mol}}{-2} = \frac{-0.5 \text{ mol}}{-1} = \frac{1 \text{ mol}}{2} = 0.5 \text{ mol}$$

比较上述结果:

(1) $\Delta \xi_1$ 与 $\Delta \xi_2$ 及 $\Delta \xi_1'$ 与 $\Delta \xi_2'$ 不相等, 表明反应进度与化学计量反应式写法有关。

(2) 同一反应, $\Delta \xi = \frac{\Delta n_B}{\nu_B}$, 说明 ξ 或 $\Delta \xi$ 与物质的选择无关。

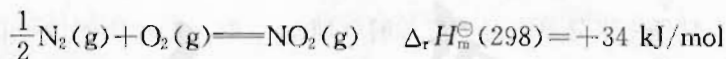
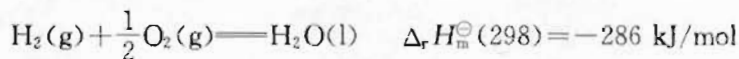
(3) $\Delta \xi_1' > \Delta \xi_1$, $\Delta \xi_2' > \Delta \xi_2$, 这表明, 在不同的时刻反应进度不同, 反应进度可量度反应的进展程度。 $\Delta \xi$ 越大, 反应完成的程度越大。

(4) 对于指定的反应, 计量反应式中的计量系数的绝对值不同, 则各物质变化的量 Δn_B 的绝对值也不相等。这说明, 不能直接用一种物质的 “ Δn ” 来表示所有物质或整个反应的进展情况。

(摘自刘士荣 杨爱云《物理化学概念辨析》)

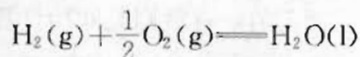
4. 热化学方程式

对于热化学方程式如:



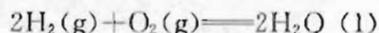
焓 (H) 左下角的 r 代表化学反应 (reaction); 右下角 m 代表摩尔 (mol); 右上角的 ($\ominus$) 代表热力学标准状态 (简称标态); 括号内的数字代表热力学温度, 单位为 K; ΔH 则为焓变。气态物质的标态用压力表示, 用 101 kPa。溶液的标态则指溶质浓度或活度为 1 mol/kg, 对稀溶液而言, 也可用 1 mol/dm³。液体和固体的标态则指处于标准压力下的纯物质。最常用的焓变值是 298 K (25 °C) 的, 严格地说焓变值是随温度变化的, 但在一定温度范围内变化不大, 凡未注明温度的 $\Delta_r H_m^\ominus$ 就代表在 298 K 及标态时的焓变, 也可以简写为 $\Delta H^\ominus$, 随后数值的单位用 kJ/mol。总之 ΔH 泛指任意状态的焓变, $\Delta_r H_m^\ominus(T)$ 代表压力在标态、温度为 T 时化学反应的摩尔焓变的完整符号, 而 $\Delta H^\ominus$ 则为在标态和 298 K 时摩尔焓变的简写符号。

ΔH 的单位用 kJ/mol。焓是容量性质, ΔH 的大小与物质的量成正比。书写化学反应方程式时须注意焓变值应该与一定的反应式相对应 (如在 298 K)。



$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = -286 \text{ kJ/mol} \text{ 或简写成 } \Delta H^\ominus = -286 \text{ kJ/mol}$$

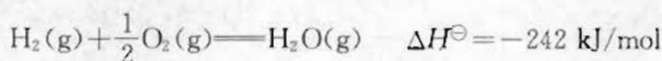
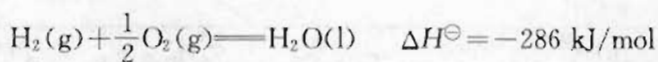
而



$$\Delta_r H_m^\ominus(298) = -572 \text{ kJ/mol} \text{ 或简写成 } \Delta H^\ominus = -572 \text{ kJ/mol}$$

在此 mol^{-1} 已不是指 1 mol H_2 或 1 mol O_2 ，而是指“1 mol 反应”。所谓 1 mol 反应可以是 1 mol H_2 和 $\frac{1}{2}$ mol O_2 起反应，也可以是 2 mol H_2 和 1 mol O_2 起反应，前者放热 286 kJ，后者放热 572 kJ。这种单位表示方法是 1977 年国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 物理化学分会所推荐的。所以 ΔH 值应和化学方程式相对应，以使“1 mol 反应”有明确的含义，笼统地说反应热是多少 kJ/mol 容易引起误解。

由于物质状态变化时总伴随焓变，所以书写热化学方程式时应注明物态，如下列两个反应



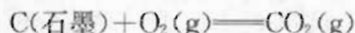
两个 $\Delta H^\ominus$ 值的不同在于：在标态及 298 K 下 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的焓值不同，液态 H_2O 变为气态的 H_2O 要吸热，所以 $\text{H}_2(\text{g})$ 和 $\frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ 化合生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 的放热量要比生成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的小些。

5. 关于反应热的测量

有些化学反应的热效应可以用实验方法测得，用来测量反应热的仪器被称为“量热器”，测量操作是：将反应器置于充满水的绝热容器中，当反应放热时，其热量即传入水中，根据水的质量、热容，和水温的变化求出反应所放出的热量。一般，由于测量反应热时，很难保证没有热的散失（如热传导或辐射等），故要准确测量反应的热效应比较困难。如许多化学反应由于速率过慢，测量时间过长，因热量散失而难于测准反应热，也有一些化学反应由于条件难于控制，产物不纯，也难于测准反应热。于是如何通过热化学方法计算反应热，成为化学家关注的问题。

6. 生成焓

化学反应的焓变虽然是重要的、常用的数据，但任何一种化学手册不可能记载成千上万化学反应的 ΔH 值，因为化学反应种类太多，不胜刊载。能从手册查到的仅是几千种常见纯净物的标准生成焓。在标态和 $T(\text{K})$ 条件下由稳定态单质生成 1 mol 化合物（或不稳定态单质或其他形式的物种）的焓变叫做该物质在 $T(\text{K})$ 时的标准生成焓，简称生成焓（也称生成热），符号是 $\Delta_f H_m^\ominus(T)$ ，其中 H 的左下标“f”表示生成，在 298 K 的标准生成焓的符号可以简写为 $\Delta_f H^\ominus$ ，例如在 298 K



$$\Delta_f H^\ominus = -394 \text{ kJ/mol}$$

生成焓并非另一个新概念，而只是一种特定的 ΔH 。一种物质焓的绝对值 H 无法测定，

生成焓是一种相对值，有些是实验测定的，有些则是间接计算得到的。当知道了各种物质的生成焓后，我们就可以很容易地计算出许多化学反应的焓变。

任何一个反应的焓变等于生成物生成焓之和减去反应物生成焓之和：

$$\Delta_r H_m^\ominus = \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{生成物}) - \sum \nu_i \Delta_f H_m^\ominus (\text{反应物})$$

这是一个非常有用的关系式，式中 ν_i 表示化学计量数。例如，对于反应：



$$\begin{aligned} \text{其 } \Delta_r H_m^\ominus &= \{\Delta_f H_m^\ominus [\text{CO}_2\text{(g)}] + \Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{(g)}]\} - \{\Delta_f H_m^\ominus [\text{CO(g)}] + \Delta_f H_m^\ominus [\text{H}_2\text{O(g)}]\} \\ &= (-394 \text{ kJ/mol} + 0) - (-111 \text{ kJ/mol} - 242 \text{ kJ/mol}) \\ &= -41 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

即 $\text{CO(g)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$

$$\Delta_r H_m^\ominus = -41 \text{ kJ/mol}$$

下表列出的是一些常见化合物在 298 K 时的标准生成焓。

化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$	化合物	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}$
AgCl(s)	-127.07	n-C ₈ H ₁₈ (g)	-208.4	MgO(s)(方镁石)	-601.70
AgBr(s)	-100.4	C ₂ H ₅ OH(l)	-277.7	Mg(OH) ₂ (s)	-924.54
AgI(s)	-61.84	CH ₃ COOH(l)	-484.3	MgSO ₄ (s)	-1 285
AgNO ₃ (g)	-124.4	CrO ₃ (s)	-1 140	MnO ₂ (s)	-520.03
Ag ₂ O(s)	-31.1	CuO(s)	-157	NaCl(s)	-411.15
AlCl ₃ (s)	-704.2	Cu ₂ O(s)	-169	NaOH(s)	-425.61
α-Al ₂ O ₃ (s)	-1 676	Cu ₂ S(s)(α)	-79.5	NH ₃ (g)	-46.11
B ₂ O ₃ (s)	-1 272.8	CuS(s)	-53.1	NH ₄ Cl(s)	-314.4
BaCl ₂ (s)	-858.6	CuSO ₄ (s)	-771.36	NH ₄ NO ₃ (s)	-365.6
BaCO ₃ (s)	-1 216	CuSO ₄ · 5H ₂ O(s)	-2 279.7	NO(g)	+90.25
Ba(NO ₃) ₂ (s)	-768.2	Fe ₂ O ₃ (s)(赤铁矿)	-824.2	NO ₂ (g)	+33.2
Ba(OH) ₂ (s)	-944.7	Fe ₃ O ₄ (s)(磁铁矿)	-1 120.9	N ₂ O ₄ (g)	+9.16
BaSO ₄ (s)	-1 473	HF(g)	-271	N ₂ H ₄ (g)	+95.40
CaF ₂ (s)	-1 220	HCl(g)	-92.31	N ₂ H ₄ (l)	+50.63
CaCl ₂ (s)	-795.8	HBr(g)	-36.40	NiO(s)	-240



续表

化合物	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)	化合物	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)	化合物	$\Delta_f H_m^\ominus$ (kJ · mol ⁻¹)
CaCO ₃ (s)	-1 206.9	HI(g)	+25.9	PbCl ₂ (s)	-359.4
CaO(s)	-635.09	HNO ₃ (l)	-174.1	PbO(s)(黄)	-215.33
Ca(OH) ₂	-986.09	H ₂ O(g)	-241.8	PbO ₂ (s)	-277.40
CaSO ₄ (s)	-1 434.1	H ₂ O(l)	-285.84	Pb ₃ O ₄ (g)	-718.39
CCl ₄ (l)	-135.4	H ₂ O ₂ (l)	-187.8	PCl ₃ (g)	-287
CH ₄ (g)	-74.81	H ₂ O ₂ (aq)	-191.2	PCl ₅ (g)	-343
CH ₃ OH(l)	-238.7	H ₂ S(g)	-20.6	SiCl ₄ (l)	-687.0
CO(g)	-110.52	H ₂ SO ₄ (l)	-813.99	SiF ₄ (g)	-1 614.9
CO ₂ (g)	-393.51	HgO(s)(红)	-90.83	SiO ₂ (s)(石英)	-910.94
C ₂ H ₂ (g)	+226.75	HgS(s)(红)	-58.2	SnCl ₂ (s)	-325
C ₂ H ₄ (g)	+52.26	KCl(s)	-436.75	SnO(s)	-286
C ₂ H ₆ (g)	-84.68	KBr(s)	-393.80	SnO ₂ (s)	-580.7
C ₃ H ₈ (g)	-103.85	KI(s)	-327.90	SO ₂ (g)	-296.83
n-C ₄ H ₁₀ (g)	-124.73	KClO ₃ (s)	-397.7	SO ₃ (g)	-395.7
C ₆ H ₆ (l)	+49.03	KOH(s)	-424.76	ZnO(s)	-348.3
C ₆ H ₆ (g)	+82.93	KMnO ₄ (s)	-837.2	ZnS(s)(铅锌矿)	-192.6
C ₆ H ₁₂ (g)(环己烷)	-123.1	MgCO ₃ (s)(菱镁石)	-1 096	ZnS(s)(闪锌矿)	-206.0

7. 中和热

发生中和反应时,由于所用的酸和碱有强弱不同,又有一元、二元或多元之分,因而中和热各不相同。

(1) 一元强酸与一元强碱的中和热

一元强酸跟一元强碱中和时,中和热为-57.3 kJ/mol。

(2) 一元强酸与一元弱碱或一元弱酸与一元强碱的中和热

如果有一元弱酸或弱碱参加中和反应,其中和反应所放出热量一般都低于 57.3 kJ,也有个别高于 57.3 kJ 的。这主要取决于弱酸或弱碱电离时吸热还是放热。

一般地说,弱酸或弱碱的电离是吸热的,因此,中和反应所放出的热量还要扣除电离时吸收的那部分热量,放出的热也就低于 57.3 kJ。例如,1 mol CH₃COOH 与 1 mol NaOH 溶液反应时,中和热是-56.0 kJ/mol。

有的弱电解质电离时是放热的。例如,1 mol 氢氟酸电离时放出 10.4 kJ 热量。当它与 1 mol NaOH 溶液反应时,中和热是-67.7 kJ/mol。

(3) 二元酸与一元强碱的中和热

二元酸的电离是分两步进行的, 两个 H^+ 的中和热各不相同。中和第一个 H^+ 的中和热, 等于 57.3 kJ/mol 减去二元酸电离出第一个 H^+ 所吸收的热量 ΔH_1 ; 中和第二个 H^+ 的中和热, 等于 57.3 kJ/mol 减去二元酸电离出第二个 H^+ 所吸收的热量 ΔH_2 。因此, 二元酸与一元强碱的中和热 ΔH 可用下式表示:

$$\Delta H = -[2 \times 57.3 \text{ kJ/mol} - (\Delta H_1 + \Delta H_2)]$$

(4) 多元酸与一元强碱的中和热

三元酸与一元强碱的中和热为 ΔH , 三元酸里的三个 H^+ 电离时所吸收的热量依次是 ΔH_1 、 ΔH_2 、 ΔH_3 , 则得: $\Delta H = -[3 \times 57.3 \text{ kJ/mol} - (\Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3)]$

8. 反应热与化工生产的关系

化学反应中的热量问题, 对于化工生产有重要意义。例如, 合成氨反应是放热的, 如果不设法将这些热量移走, 反应器内的温度就会过高。这样, 不仅会破坏催化剂, 使产量降低, 还可能发生爆炸事故。在制造水煤气的反应中, 需要吸收大量的热, 如果不及时供应所需要的热量, 反应就不能顺利进行, 甚至停止。因此, 在进行化工设计时, 为了保证生产的正常进行, 必须事先获得准确的反应热数据, 作为制造热交换设备和规定工艺操作条件的依据。

在化工生产中, 热能的综合利用问题, 不但直接关系到产品成本的高低, 而且影响产率的大小。化工设备中的热交换器、余热锅炉、热风炉等的设计和使用, 都是为了综合利用热能, 以便提高产品产率, 降低成本。

综上所述, 研究反应热, 对于化工生产适宜条件的选择, 设备的设计和使用, 以及对热能的综合利用, 都有很大的意义。

9. 节约能源是我国的一项基本国策

国民经济的发展要求能源有相应的增长, 人口的增长和生活条件的改善也需要消耗更多的能量。可以说现代社会是一个耗能的社会, 没有相当数量的能源是谈不上现代化的。现代主要能源是煤、石油和天然气, 它们都是短期内不可能再生的化石燃料, 储量都极其有限, 因此必须节能。节能不是简单地指少用能量, 而是指要充分有效地利用能源, 尽量降低各种产品的能耗, 这也是国民经济建设中一项长期的战略任务。节能问题现已受到各国的普遍重视, 作为能源经济发展的重要政策。自 1973 年和 1979 年石油输出国组织 (OPEC) 两次大幅度提高石油价格以来, 工业发达国家不可能再依靠廉价石油来发展经济, 美国、日本率先积极开展各种节能技术研究以缓解“能源危机”的冲击, 使单位产品的能耗有明显降低。例如国际先进水平是每炼 1 t 钢需消耗 $0.37 \sim 0.9 \text{ t}$ 标准煤, 而我国目前每吨钢的能耗约为 1.3 t 标准煤, 也就是说我国炼钢的能耗是国际水平的 1.6 倍, 所以在我国节能应该有很大的潜力可挖。

一个国家或一个地区能源利用率的高低一般是按生产总值和能源总消耗量的比值进行统计比较的, 它与产业结构、产品结构和技术状况有关。如在 80 年代末, 上海市每万元国民经济生产总值要消耗 5.08 t 标准煤, 浙江省是 5.38 t , 而有的省却高达 26 t , 可见它们之间能源利用率差别很大。和国际相比, 我国的能耗比日本高 4 倍, 比美国高 2 倍, 比印度高 1 倍, 所以若能赶上印度的能源利用率, 要实现生产翻一番, 似乎不必增加能源消费量。要实现国民经济现代化, 既要开发能源, 又必须降低能耗, 开源节流必须同时并举, 并且要把节流放



到更重要的位置。

能耗高的原因是复杂的，从化学变化释放能量的角度看，无非一是燃烧是否完全，二是释放的能量是否充分利用。我国的工业锅炉和工业窑炉耗费全国总能源的 65%，它们是节能潜力最大的行业。设计节能的炉型、选择节能的燃气比（燃料和空气的比例）、控制锅炉进水温度，及时清理锅炉积垢、积灰等等都可以节能。供电系统和电能利用系统也是能源消耗量大而能量利用率低的领域，节能潜力较大。火力发电是将化学能转化为电能，通过电动机又将电能转化为机械能，可以供机床、水泵、通风、电动车、照明等用，这些能量转化过程中的利用率也大有潜力可挖。例如将发电站的余热与城市供热供暖相结合，组成电热联产，将分散的供热（热损耗很大）改为集中供热，都可有效地提高能源利用率；电动机的材料质量、电机结构的改进可以大大降低损耗；白炽灯的照明效率是荧光灯的一半，研制高效节能灯，并推广使用，也是节能措施之一。总之围绕着节能工作有许多科学技术问题亟待研究，但要使节能工作真正落到实处，不是单纯的技术问题，还要涉及行政管理、能源政策、节能法规、能源价格等各方面的因素。

我国长期面临能源供不应求的局面，人均能源水平低，同时能源利用率低，单位产品能耗高。所以必须用节能来缓解供需矛盾，促进经济发展，同时也有利于环境保护。因此节能是我国的一项基本国策。

（摘自浙江大学普通化学教研组编

《普通化学》第 4 版）

人教版®

本章说明

一、教学目标

1. 知道化学反应速率的概念及表示方法；认识浓度、压强、温度和催化剂等对化学反应速率的影响。
2. 了解化学平衡的建立，知道化学平衡常数的涵义，并能利用化学平衡常数进行简单的计算，了解影响化学平衡的因素，认识化学反应速率和化学平衡的调控在生活、生产和科学研究领域中的重要作用。
3. 初步了解焓变和熵变与反应进行的方向之间的关系。
4. 结合实验培养学生的观察能力、记录实验现象及设计简单实验的能力，培养学生实事求是的科学态度。教学中注意提高学生分析问题、解决问题、交流和表达的能力。

二、内容分析

1. 地位和功能

化学反应速率、化学平衡和反应进行的方向等化学反应原理知识，是在学习了化学反应与能量、物质结构、元素周期律等知识的基础上学习的中学化学的重要理论之一，有助于加深理解以前所学的元素化合物知识及化学反应，后续学习的电离平衡、水解平衡等，实际上是化学平衡知识的延续，因此它还是后一章内容学习的基础。

2. 内容结构

本章内容是按照如下顺序安排的：化学反应速率→化学平衡→化学平衡常数→化学反应进行的方向。

化学反应速率属于化学动力学的范畴。为了让学生在研究化学反应进行的快慢及如何定量表述上有感性知识，教科书安排了简单易行的实验。在实验过程中使学生体会到，要想准确表达化学反应进行的快慢，就必须建立起一套行之有效的办法：确定起点，确定时间单位，找出易于测量的某种量或性质的变化。要明确反应物的本质决定了反应速率，在影响速率的因素方面着重介绍浓度、压强、温度及催化剂等外界条件对化学反应速率的影响；通过实验和理论分析，使学生由感性认识上升到理性认识。

化学平衡属于化学热力学的范畴。当化学反应的正反应速率和逆反应速率相等时，反应就达到在该条件下的最大限度，即达到了化学平衡状态。化学平衡是一种动态平衡，它只与起始状态和终了状态有关，与变化途径无关。这就为我们在思考问题时提供了灵活利用所学知识的可能，在始态和终态保持不变的前提下，我们可以设计不同的途径来达到同一个平衡，从而使问题简化。教科书通过实验，介绍浓度、压强（气体反应）、温度等外界条件对化学平



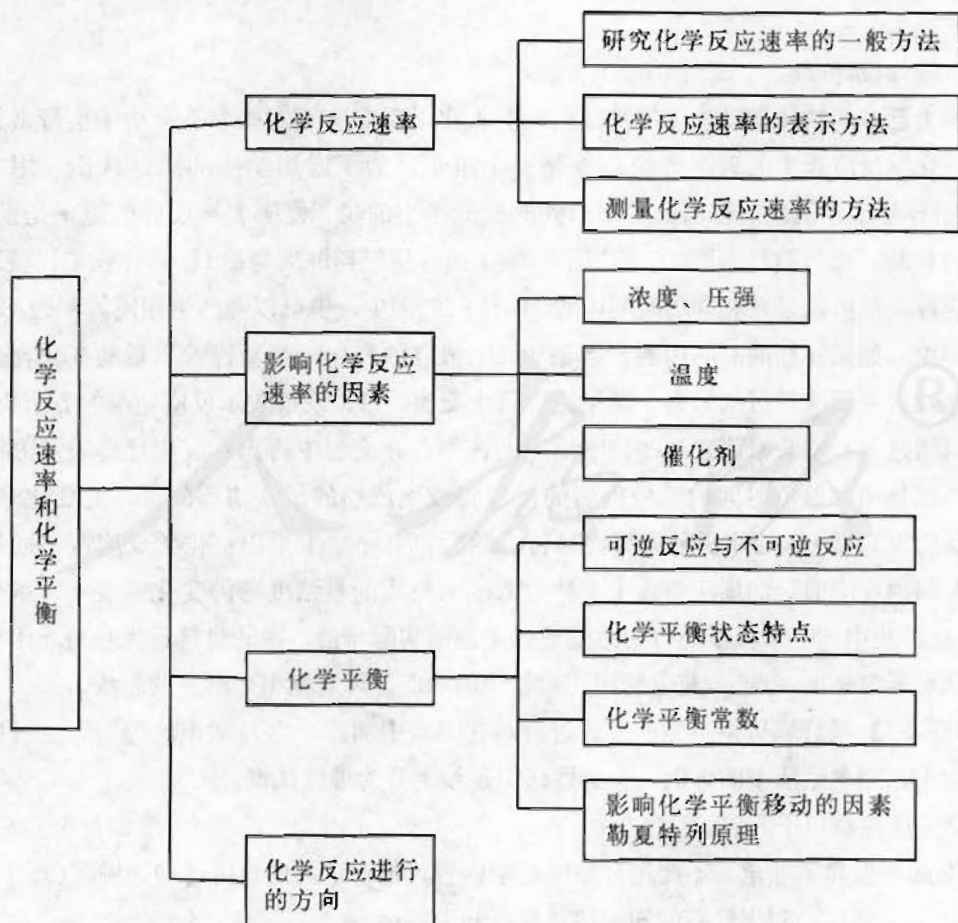
衡的影响。由于有了化学反应速率的知识做基础,学生可以通过实验及相应的【思考与交流】、【学与问】等栏目的引导推理,得出正确的结论,认识化学平衡移动,是正反应速率和逆反应速率发生变化的结果,化学平衡总是向着反应速率变化幅度最大的方向移动。

本章虽然没有具体的化工生产内容,但选择化工生产最适宜的条件必然涉及化学反应速率和化学平衡等理论的应用。可以引导学生学习分析具体反应的特点,如反应物的聚集状态,气体体积的变化,能量变化等,进而利用所学理论知识进行合理选择。同时要学习全面思考问题,兼顾各种条件的相互影响,如温度对平衡和速率的影响,高压对平衡的影响及对设备材料的要求,在比较中趋利避害,取得最优化的条件。使学生了解化学理论对生产实际的指导作用。

化学平衡常数有利于从定量角度加深对化学平衡的认识理解,教科书利用某一反应体系的一组浓度数据,导出化学平衡常数以及化学平衡常数只随温度变化、不随浓度变化的结论。

化学反应进行的方向涉及到反应的自由能变化(ΔG),要用到焓变和熵变知识,需要对化学反应的实质有更多的领悟,所以把它放在本章的最后(第四节),以知识介绍的方式呈现出来,让学生了解决定反应进行方向的因素不是单一的焓变,熵变也是决定因素之一。教材通过生活中的实际事例,力争使知识浅显易懂,使学生从混乱度的角度形成对熵的概念的粗浅认识。只要求学生能利用化学反应原理知识解释日常生活中某些现象,思考问题时能够更加全面。

本章知识的内容结构如下图所示:



3. 内容特点

本章内容既抽象又具体。抽象在它的理论解释对学生来说是全新的，有些反应的深层本质学生是接触不到的，只能凭思考，想象，增大了学习的难度；说它具体，是在生活中有大量鲜活的事实。教科书利用数据、图片等引发学生思考，把抽象的知识适度地直观化，引发学生联想，从而培养学生的思维能力和知识迁移能力。

三、课时建议

第一节	化学反应速率	1 课时
第二节	影响反应速率的条件	2 课时
第三节	化学平衡	5 课时
第四节	化学反应进行的方向	1 课时
复习机动		2 课时
小计		11 课时

教学建议

第一节 化学反应速率

一、教学设计

在学生已有的物体运动速度的基础上，引入化学反应速率的概念不会给学生带来太大的困难，但化学反应速率的表示方法却将是一个难点。为了增加学生的感性认识，用【实验 2-1】来引导学生，使他们得出只根据看到的气泡产生的快、慢来表示反应的速率是模糊的、不准确的判断。通过教科书图 2-1 的提示，学生很容易想到可从测量 H_2 的体积来比较反应的快慢。这种测量可以是在相同的时间内看 H_2 体积的多少，也可以看产生相同体积的 H_2 所耗时间的多少。如果在相同时间内测量溶液中 H^+ 浓度的变化，测量锌粒质量的变化，也都可以定量比较这个反应进行的快慢。学生通过讨论交流，可以发现表示反应速率的方法有多种，因此可以通过多种实验来测定某些化学反应的速率。在交流中得出：反应速率表示方法的共同之处，都是用在单位时间内反应前后的反应物或生成物的量（物质的量）的变化来表示。显然该反应以测量 H_2 的体积最为简便易行。然后，引导学生得出：化学反应速率通常总是用单位时间内反应前后的反应物或生成物的浓度（物质的量浓度）的变化来表示。维果茨基指出：“在游戏中，一个孩子的行为总是超越于他的实际年龄，他的日常行为在游戏中比他本身的实际水平要高出一点”。充分利用实验教学的功能，可启发引导学生的思维。

【实验 2-1】最好以边讲边做的形式进行，在实验中加深学生对知识的理解。也可以让学生分组讨论，列举生活中的事例，由感性认识逐步上升为理性认识。

教学中应注意以下几点：

1. 准确把握教学要求，不要过分拓展教学内容，把规定的内容讲透彻，讲明白。
2. 让学生调动、利用已有的知识储备与新知识嫁接。



3. 利用好教科书, 给学生阅读和思考的空间, 把握化学反应速率表示方法的要点。
4. 充分利用好【实验 2-1】, 让学生讨论清楚实验目的和实验方法, 做好实验。
5. 准备 1~2 个练习题, 强化化学反应速率是用单位时间内反应前后反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示的。

本节教学重点和难点: 化学反应速率的表示方法。

二、活动建议

【实验 2-1】 注意检验装置的气密性, 尤其是注射器的内外管是否密合得很好。酸的浓度要适中, 否则, 控制生成 H_2 的速率会发生困难。气体收集可以用排水量气装置代替, 如图 2-1 所示。

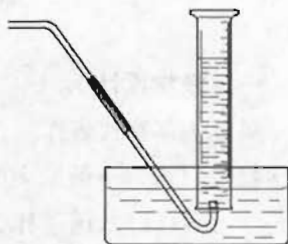


图 2-1 排水量气装置

三、问题交流

【学与问 1】

1. $v(H_2) = 1.2 \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{min})$ 。

2. 在同一个化学反应中, 反应物浓度的减少和生成物浓度的增加都是按照化学方程式中各物质的计量数关系成比例变化的。当计量数不同时, 在相同的时间内浓度变化量是按照其计量数关系增大或减少的, 反应速率值自然不同。所以, 在同一个化学反应中以不同物质为标准时, 速率值可能不同, 反应速率之比等于其计量数之比。例如: 反应 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ 在一定条件下发生, 分别以四种物质表示的反应速率值之比为 $1:1:1:1$, 而对反应 $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, 分别以 SO_2 、 O_2 、 SO_3 表示的反应速率值之比为 $2:1:2$ 。

【学与问 2】

对于锌粒和硫酸的反应, 测定反应速率的方法不止一种, 如测量溶液中 H^+ 浓度的变化, 测量锌粒质量的变化, 甚至使用一些物理仪器测量溶液的电导变化、反应的热量变化等, 都可以比较出二者的反应速率的不同。不要限制学生的思路, 要鼓励学生敢想, 多想, 在众多的正确答案中找出最简单易行的方法。

可以考虑设计一些补充思考题, 如:

- (1) 化学反应速率是怎样定义的?
- (2) 你是怎样理解化学反应速率定义的? 从反应物的聚集状态、生产实际出发, 应该如何表示反应速率为好?

四、习题参考

(一) 参考答案

1. 略。
2. 化学计量数
3. (1) A; (2) C; (3) B。
4. D。
5. A。

(二) 补充习题

在 $A(g) + pB(g) \rightleftharpoons qC(g)$ 的反应中, 经 t 秒后 C 的浓度增加 $m \text{ mol/L}$, 则用 B 浓度的变化来表示的反应速率是 ()。

A. $\frac{pq}{mt}$ mol/(L·s)

B. $\frac{mt}{pq}$ mol/(L·s)

C. $\frac{mp}{qt}$ mol/(L·s)

D. $\frac{tp}{mq}$ mol/(L·s)

参考答案：C。

第二节 影响化学反应速率的因素

一、教学设计

奥苏伯尔在代表作《教育心理学——认知观点》的扉页上写道：“假如让我把全部教育心理学仅仅归纳为一条原理的话，那么，我将一言以蔽之曰：影响学习的唯一最重要的因素，就是学习者已经知道了什么。要探明这一点，并应据此进行教学。”

在学生积累了大量影响化学反应速率现象的感性认识之后，有必要从理论上给以升华，让学生实现从现象到本质，进而利用理论指导实践，完成一次认识的飞跃。为了让学生清楚化学与生活息息相关，教科书列举了生活中的常见事实，让学生在观察、体悟的过程中感受化学。

要明确反应物的本质决定了反应速率。在讨论影响速率的因素时着重介绍浓度、压强、温度及催化剂等外界条件对化学反应速率的影响，并利用绪言中的有效碰撞模型加以解释，其中除活化分子、活化能概念外，还提到了活化分子百分数，虽然这是新出现的概念，但从数学的观点看不是新知识，应不难理解。教学中在利用理论模型加深学生对实验现象的理解的同时，应注意让学生体会理论模型的意义。催化剂在化工生产中是至关重要的，教科书简单提到了它的选择性，以及在寻找良好催化剂的研究上还需要理论上的重大突破，以激发学生努力学习、探究的欲望。

浓度、压强、温度、催化剂对化学反应速率的影响，是本章教学内容的重点。教科书安排了【实验 2-2】【实验 2-3】和【实验 2-4】，意图是通过实验加深学生对浓度、温度、催化剂对化学反应速率影响的认识，为后续化学平衡移动的学习打下基础；同时通过科学探究激发学生的学习热情，进一步加深他们对知识的理解。

浓度对化学反应速率的影响是教学中的重点。建议在教学中直接应用有关的名词概念，不做进一步的扩展（根据学生情况，可让学生自己查阅相关资料）。适度介绍其他条件对反应速率的影响，进而得出所有能向反应体系中输入能量，增加有效碰撞机会的方法都能提高反应速率的结论。

具体教学建议如下：

1. 尽可能采用边讲边实验的方式，增加学生动手的机会，加深体验，有利于他们从中领悟教科书内容。

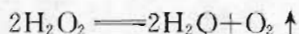
2. 尽可能利用数据、动画等方法进行说明，以使教学深入浅出、生动形象。

3. 可以自行设计、开发实验，以增强教学效果，如：

(1) 改变 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 H_2SO_4 的浓度，观察出现浑浊所需的时间。

(2) 用两张滤纸条蘸 FeSO_4 的浓溶液，其一置于空气中，另一置于 O_2 中，观察纸条颜色变化的快慢。

(3) 取 30% 的 H_2O_2 2 mL 于试管中，插入用砂纸打光的铜丝，有气泡迅速生成。



4. 也可以设计思考题, 如:

- (1) 请列举生活中有关影响化学反应速率的事实。
- (2) 影响化学反应速率的因素有哪些? 是如何影响的? 怎样解释?
- (3) 从化学键角度思考反应物分子中键能的高低对反应的活化能及反应速率的影响。

二、活动建议

【实验 2-2】

(1) KMnO_4 溶液的浓度不要大, 否则溶液颜色过重, 需要草酸的量及褪色时间都要发生相应变化。配制成 0.01 mol/L 比较合适。 KMnO_4 溶液要用浓硫酸酸化, 每 4 份 KMnO_4 溶液加 1 份浓硫酸为宜。

(2) 为保证 KMnO_4 溶液的紫红色彻底褪去, 本实验中草酸用量分别过量了 1 倍和 3 倍, 可以调整草酸用量, 探求更好的实验效果。

(3) 实验开始时溶液褪色较慢, 由于反应中生成的 Mn^{2+} 具有催化作用, 随后褪色会加快。

【实验 2-3】

本实验所用的冷水用自来水即可, 若用冰水混合物温度更低, 出现浑浊的时间更长, 更利于比较。为了便于比较, 使浑浊程度相同, 可在试管背后做一个黑色标记, 以其被遮住为准。最好用体育比赛用的秒表来连续计时。

【实验 2-4】

MnO_2 的催化反应, 根据 H_2O_2 的浓度来调整木条余烬距离液面的高度, 直接使用浓度较高的 (30%) H_2O_2 时, 余烬距离液面远些 (3 cm 左右), 否则会因泡沫过多而使余烬熄灭。开头带余烬的木条悬在液面上没有明显变化 (说明 H_2O_2 没有明显分解), 从漏斗加入 MnO_2 粉末后, 立刻看到木条余烬复燃, 说明瓶中有大量气体逸出 (突显了催化剂的作用)。 H_2O_2 浓度较低时余烬离液面应近些 (2 cm 左右), 以免实验现象不明显。实验时要把准备工作做好, 当把带余烬的木条放入锥形瓶时, 要迅速从漏斗撒入 MnO_2 粉末, 不要让余烬在瓶内停留时间过长, 以免烟多影响观察。

【科学探究 1】

1. 因为方程式已经给出信息 $4\text{I}^- + \text{O}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 在不加酸的情况下, O_2 不能氧化 I^- , 所以, 要先向一定体积的 KI 溶液中滴加淀粉溶液, 然后再加入稀硫酸。

2. 直链淀粉主要是 1, 4- α -糖苷型的结合, 它们盘旋成一个螺旋, 每一圈约含 6 个葡萄糖单位, 每个分子中的一个基团和另一个基团保持着一定的关系和距离。分子的结构不仅取决于分子中原子间的化学键联系, 还要看立体形象, 而这个立体形象取决于分子中的长链的盘旋情况。直链淀粉形成螺旋后, 中间的隧道恰好可以装入碘分子, 形成一种蓝色络合物。温度高 (近沸) 时, 淀粉中的氢键作用大大削弱, 长链的螺旋结构被破坏, I_2 分子与淀粉的作用大大削弱, 溶液呈无色。冷却后长链的螺旋结构重新形成, 又出现蓝色。建议本实验做室温和 0°C (冰水混合物) 时的比较。

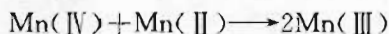
【科学探究 2】

1. 向 5% 的 H_2O_2 中滴入 FeCl_3 或 CuSO_4 溶液时都有细小气泡产生, 滴入 FeCl_3 溶液产生的气泡更快些, 说明不同的催化剂催化效果不同。可以参考【实验 2-1】把本实验变成一个定量

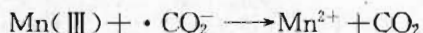
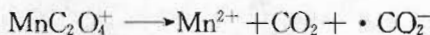
实验。

2. 本实验是【实验 2-2】的延续。

由于 Mn^{2+} 对 KMnO_4 的氧化作用有催化功能，所以加入 Mn^{2+} 的试液中的颜色褪色明显快些。反应机理可能如下：



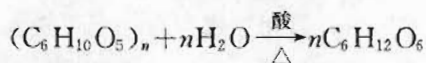
Mn(III) 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 生成一系列络合物， MnC_2O_4^+ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$ 、 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 等，它们慢慢分解为 Mn(II) 和 CO_2 。



总反应为： $2\text{MnO}_4^- + 5\text{C}_2\text{O}_4^{2-} + 16\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 10\text{CO}_2 \uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$

MnSO_4 的用量要少，或者改用溶液效果较好。

3. 淀粉在酸的催化下可以水解生成葡萄糖



如果欲达到使淀粉水解完全的目的，需要很长时间；在淀粉溶液中加入碘水后，淀粉溶液变蓝。实验时，把另一支试管中事先备好的唾液倒入淀粉和碘水的混合溶液中，稍加振荡，蓝色迅速褪去。这是由于唾液中含有一种淀粉酶，它在很温和的实验条件下，具有很高的催化活性。

本实验进一步说明了催化剂有选择性。

三、习题参考

(一) 参考答案

1. (1) 加快。增大了反应物的浓度，使反应速率增大。

(2) 没有加快。通入 N_2 后，容器内的气体物质的量增加，容器承受的压强增大，但反应物的浓度（或其分压）没有增大，反应速率不能增大。

(3) 降低。由于加入了 N_2 ，要保持容器内气体压强不变，就必须使容器的容积加大，造成 H_2 和 I_2 蒸气的浓度减小，所以，反应速率减小

(4) 不变。在一定温度和压强下，气体体积与气体的物质的量成正比，反应物的物质的量增大一倍，容器的容积增大一倍，反应物的浓度没有变化，所以，反应速率不变

(5) 加快。提高温度，反应物分子具有的能量增加，活化分子的百分数增大，运动速率加快，单位时间内的有效碰撞次数增加，反应速率增大

2. A. 催化剂能够降低反应的活化能，成千上万倍地提高反应速率，使得缓慢发生的反应 $2\text{CO} + 2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2 + 2\text{CO}_2$ 迅速进行。给导出的汽车尾气再加压、升温的想法不合乎实际

(二) 补充习题

1. 从下列实验事实所引出的相应结论正确的是 ()。



选项	实验事实	结论
A	其他条件相同, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度越大, 析出硫沉淀所需时间越短	当其他条件不变时, 增大反应物浓度化学反应速率增大
B	在化学反应前后, 催化剂的质量和化学性质都没有发生改变	催化剂一定不参与化学反应
C	H^+ 浓度相同的盐酸和醋酸分别与等质量的形状相同的锌粒反应	反应开始时速率相同
D	在容积可变的密闭容器中发生反应 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}(\text{g})$, 把容积缩小一倍	正反应速率增大, 逆反应速率不变

2. 在锌与某浓度的盐酸起反应的实验中, 一个学生得到下面的结果:

序号	锌的质量/g	锌的形状	温度/ $^{\circ}\text{C}$	完全溶解于酸的时间/s
A	2	薄片	5	400
B	2	薄片	15	200
C	2	薄片	25	100
D	2	薄片	30	t_1
E	2	薄片	35	50
F	2	颗粒	15	t_2
G	2	粉末	15	t_3

则下列说法正确的是 ()。

① $t_1 = 75 \text{ s}$ ② $t_2 > 200 > t_3$ ③ 单位时间内消耗的锌的质量 $m_G > m_F > m_B$

A. ① B. ①② C. 只有② D. 全部正确

参考答案

1. A、C; 2. C。

第三节 化学平衡

一、教学设计

随着化学知识的不断积累和对实验现象的深入观察, 学生可能会产生是不是所有的化学反应都能进行完全 (达到反应的限度) 这样的疑问。教学中可本着温故知新的原则, 从学生已有关于溶解的知识, 从溶解平衡导入化学平衡。从一个熟悉的内容出发引领学生进行思考, 充分利用学生的“最近发展区” (最近发展区理论强调人的思维是有弹性、有潜力的, 在不同的社会环境中具有伸缩性。这样, 对同一内容的学习, 在不同时间多次进行, 而且每次都是经过改组的, 目的不同的, 分别着眼于问题的不同侧面, 就会使学生的认识逐步深入)。通过对溶解平衡的理解和迁移, 让学生建立起化学平衡是个动态平衡的概念。再用颇具启发性的化学实验引导学生得出使化学平衡移动的条件, 达到既激发学习兴趣, 又启发思维的目的。

为了加深学生对化学平衡的认识,教科书列举了 $\text{H}_2(\text{g}) + \text{I}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{HI}$ 反应中的相关数据,从定量角度给以深化,希望学生能够从变化的数据中找出规律,即化学平衡常数,并学会描述化学平衡的建立过程,知道化学平衡常数的涵义,能利用化学平衡常数计算反应物的转化率。

对化学平衡的教学应重视实验,教师应精心准备实验,最好以边讲边实验的形式进行。引导学生认真观察实验现象,启发学生充分讨论,一方面要提供建构理解所需的基础,同时又要留给學生广阔的建构的空间,让他们针对具体情境采用适当的策略,师生共同归纳出平衡移动原理。对于影响化学平衡的条件应重点讲解浓度对化学平衡的影响,启发学生运用浓度变化对化学反应速率的影响来解释浓度变化对化学平衡的影响,进而推及压强变化对化学平衡的影响;要通过实验引导学生得出总是吸热方向的反应速率对温度的变化较敏感,变化幅度较大,从而得出温度变化导致平衡移动的方向;要引导学生从化学平衡状态的定义(各组分百分含量保持不变)来理解化学平衡常数,学会利用数据,从中分析总结规律。对 K 而言,它只受温度影响,不受浓度影响,不必进一步推导说明。

本节教学的重点和难点是:

1. 建立化学平衡的概念;
2. 影响化学平衡移动的条件;
3. 勒夏特列原理的归纳总结。

建议采用如下模式进行教学:



还可以设计提出下述思考题:

1. 反应物浓度的变化如何影响化学平衡? 加以理论解释。
2. 能否把它们用于解释压强对气体反应的化学平衡的影响?
3. 通过观察 $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$ 这个平衡体系在冷水和热水中颜色的变化, 你可以得出何种推论?
4. 怎样用图形表示浓度、压强、温度等对化学平衡的影响?
5. K 值的大与小说明了什么? 在同一条件下, 正、逆反应的化学平衡常数有何关系?

二、活动建议

【实验 2-5】

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是橙红色晶体。

为了使溶液的体积变化忽略不计, 加酸和碱的浓度都要大些, 以使加入量不多, 且可避免生成多酸。可以在滴入酸观察溶液颜色变化后, 再滴入碱液, 进行颜色对比。使学生留下清晰的印象。

【实验 2-6】

在 0.005 mol/L 的 FeCl_3 溶液中加入 0.01 mol/L 的 KSCN 溶液, 振荡, 所得溶液的红色



较浅。本实验的关键是第一次获得的 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 溶液浓度要小, 然后滴加浓的 FeCl_3 、 KSCN 溶液时才会有明显的颜色变化。

因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 的溶解度非常小, 滴加 NaOH 溶液后发生反应 $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, 使溶液中的 Fe^{3+} 浓度降低, 混合液的颜色变浅。 NaOH 溶液不要加入过多, 只要使溶液的颜色变浅即可。

【实验 2-7】

实验时, 可把 NO_2 的平衡球在热水和冰水中交替浸泡, 观察颜色变化。

三、问题交流

【思考与交流】

1. 化学平衡状态发生了改变。当滴加浓的 FeCl_3 或 KSCN 溶液时, 溶液颜色都变得更红, 说明 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的浓度增大, 化学平衡向正反应方向移动。当向溶液中滴加 NaOH 溶液时, 红色变浅, 说明 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ 的浓度变小。

2. 通过上述实验结果, 可以推知: 增大反应物浓度化学平衡向正反应方向移动, 减小反应物浓度化学平衡向逆反应方向移动。

【学与问】

对于已经达到化学平衡的可逆反应, 减小反应物浓度正反应速率减小, 平衡向逆反应方向移动; 增大反应物浓度, 正反应速率增大, 平衡向正反应方向移动。

四、习题参考

(一) 参考答案

1. 正、逆反应速率相等, 反应物和生成物的质量 (或浓度) 保持不变

$$2. K = \frac{c^2(\text{C})}{c(\text{A}) \cdot c^3(\text{B})} \quad K = \frac{1}{16}$$

3. 反应混合物各组分的百分含量, 浓度、温度、压强 (反应前后气体的物质的量有变化的反应), 同等程度地改变正、逆反应, 不能使

4. (1) 该反应是可逆反应, 1 mol N_2 和 3 mol H_2 不能完全化合生成 2 mol NH_3 , 所以, 反应放出的热量总是小于 92.4 kJ

(2) 适当降低温度, 增大压强。

5. A; 6. C、D; 7. C; 8. C。

9. 设: CO 的消耗浓度为 x 。

$$K = \frac{c(\text{CO}_2) \cdot c(\text{H}_2)}{c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})} = \frac{x^2}{(0.01-x)^2} = 9.4$$

$$\text{直接开方, 舍去负值, } \frac{x}{(0.01-x)} = 3.066 \quad x = 0.00754$$

$$\text{CO 的转化率为 } \frac{0.00754}{0.01} \times 100\% = 75.4\%$$

(二) 补充习题

1. 某化学反应 $2\text{A}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{B}(\text{g}) + \text{D}(\text{g})$ 在四种不同条件下进行, B、D 起始浓度为零, 反应物 A 的浓度随反应时间的变化情况如下表:

实验 序号	温度/℃	浓度/(mol·L ⁻¹)						
		0	10 min	20 min	30 min	40 min	50 min	60 min
(1)	800	1.0	0.80	0.67	0.57	0.50	0.50	0.50
(2)	800	c_2	0.60	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
(3)	800	c_3	0.92	0.75	0.63	0.60	0.60	0.60
(4)	820	1.0	0.40	0.25	0.20	0.20	0.20	0.20

根据上述数据,完成下列填空:

在(1)中,反应在10~20 min内平均速率为____ mol/(L·min)。

在(2)中,A的初始浓度 c_2 = ____ mol/L。

设(3)的反应速率为 v_3 , (1)的反应速率为 v_1 , 则 v_3 ____ v_1 (填>、=、<) 且 c_3 ____ 1.0 mol/L (填>、=、<)。

比较(4)和(1),可推测该反应是____反应(选填吸热、放热)。理由是_____。

2. 某温度下,在一容积可变的容器中,反应 $2A(g)+B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$ 达到平衡时,A、B和C的物质的量分别为4 mol、2 mol和4 mol,保持温度和压强不变,对平衡混合物中三者的物质的量做如下调整,可使平衡右移的是()。

- A. 均减半 B. 均加倍
C. 均增加1 mol D. 均减少1 mol

参考答案:

1. 0.013; 1.0; >, >; 吸热, 温度升高时, 平衡向右移动

【简析】要学会分组对比,(1)和(2)反应温度相同,虽然达到平衡浓度所需时间不同,但平衡浓度相同,只有起始浓度相等才行。为什么(2)达到平衡所需时间短,该反应是一个气体 $\Delta n=0$ 的反应,可以理解为(2)反应时的压强较高或是加入了催化剂。(2)、(3)反应温度相同,平衡浓度(3)>(2),只有(3)的起始浓度大才行。(1)和(4)起始浓度相同,但(4)的反应温度高、平衡浓度低,只有吸热反应才行。

2. C。

【简析】

本题是一个气体物质的量减小的反应,它的特殊条件是:“容积可变的容器”“保持温度和压强不变”。在保持温度和压强不变的情况下,把平衡混合物中三者的物质的量“均减半”或“均加倍”,容器的容积必须减半或加倍。反应混合物的浓度没有发生变化,对一个气体物质的量减小的反应,改变条件后,反应混合物的浓度不发生变化,平衡是不移动的。

题目给的条件是A、B、C三种物质的物质的量之比为2:1:2,若把A、B、C三种物质各增加1 mol拆分为A、B、C,依次为1 mol、0.5 mol、1 mol,使之符合2:1:2,在“容积可变的容器”“保持温度和压强不变”的条件下,各物质的浓度仍然不变,多余了0.5 mol B,就可以判断为增大了反应物的浓度,使平衡向正反应方向移动。若各减少1 mol,思路与之相似,应向左移动。



第四节 化学反应进行的方向

一、教学设计

认识新知识与旧知识之间的联系，并把新知识纳入自己已有的学科知识结构，使知识成为自己的，是学生主动建构知识体系的必经之路。在学生学习了化学反应及其能量变化、化学反应速率、化学反应的限度之后，教科书安排了难度较大的化学反应进行的方向的内容。本节内容要用到自由能知识 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$)，这对高中学生来说有一定难度。根据《普通高中化学课程标准》只要求学生“能用焓变和熵变说明化学进行的方向”，对自由能知识没有相关要求。从学生的知识基础考虑，教材回避了焓判据、熵判据的理论推导，从学生的已有知识和生活经验出发，分四个层次就化学反应的方向进行了介绍。首先，以学生熟悉的自发进行的放热反应为例，介绍化学反应有向能量降低方向自发进行的倾向——焓判据；以生活现象为例，说明混乱度（熵）增加是自然界的普遍规律，也是化学反应自发进行的一种倾向——熵判据。其次，用实例说明单独运用上述判据中的任一种，都可能出现错误，都是不全面的。第三，要正确的判断化学反应进行的方向，需要综合考虑焓变和熵变的复合判据，这一判据的推导是大学化学的内容，需留待以后学习。第四，在【科学视野】中简单介绍了自由能判据的结论性内容。这只是为特别有兴趣的学生准备的，教学中对此不作要求。为了使学生对化学反应方向判据形成科学的认识，教材利用日常生活中的见闻诱导学生得出：根据反应的焓变和熵变的大小，只能判断反应自发进行的可能性，不能确定反应是否一定发生或反应速率的大小。教学中要通过上述知识的介绍，使学生体会事物的发展、变化常常受多种因素的制约，要全面分析问题。

本节教学重点和难点：焓减与熵增与化学反应方向的关系。

教学建议如下：教学中对于化学反应进行方向的问题要充分发挥学生的想象力，在他们的热烈交流中，逐渐得出化学反应总是向着使体系能量降低的方向进行。反应的等压热效应（焓变）与反应热是一致的，不必把焓变与反应的等容热效应联系起来。对熵的教学，建议也只停留在混乱度这个层面上，不必给出严格的熵的定义，以免使问题复杂化。在整个教学活动中要营造一个能让学生展现自我的氛围，充分发展学生的思维，要多向互动，充分交流，为学生主动构建、发展自己的知识体系提供帮助，达到能初步了解焓变和熵变对化学反应方向的影响的教学目的。

二、活动建议

可以提出一些问题、补充一些实验，启发学生思考。如可提出这样的问题：

请列举你所知道的自发进行的过程（酚酞试液在 NaOH 溶液中的扩散，香水香气的扩散等），由此你能得出何种结论？

可补充气体扩散的实验：充满 NO_2 的集气瓶上倒扣一个空集气瓶，静置，上瓶逐渐出现棕色。 NO_2 自发扩散到空瓶中。

三、问题交流

【学与问】

由于反应中生成气体是熵增大的过程，所以增大了反应的自发性。与之类似的如用浓硫酸

与食盐固体反应制取 HCl 气体, 对复分解反应来说看似矛盾, 但生成了 HCl 气体, 是熵增大的过程, HCl 脱离反应体系, 使得反应得以正常进行。在熔融态, 用金属钠与 KCl 反应制取钾, 把反应温度控制在金属钾的沸点以上, 使钾以气体形式产生, 既是熵增大的过程, 又是减少生成物浓度平衡向正反应方向移动等, 都是利用理论知识使看似不能发生的反应得以进行。

四、习题参考

参考答案

1. 铵盐溶解常常是吸热的, 但它们都能在水中自发地溶解。把两种或两种以上彼此不发生反应的气体依次通入到同一个密闭容器中, 它们能自发地混合均匀。

2. 在封闭体系中焓减和熵增的反应是容易自发发生的。在判断化学反应的方向时不能只根据焓变 $\Delta H < 0$ 或熵增中的一项就得出结论, 而是要全面考虑才能得出正确结论。

教学资源

1. 化学反应速率

在等容体系中进行的化学反应, 其反应速率通常是用一种反应物或产物的浓度在单位时间内的变化来表示。随着反应的不断进行, 反应物的浓度在减小, 生成物的浓度在增加, 反应速率随时都在变化, 正反应速率减小, 逆反应速率增大。所以, 化学反应速率有平均反应速率和即时反应速率之分。

教科书中的计算方法求出的速率是平均速率, 是在某一时间段内反应物或生成物浓度的变化量:

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

在浓度计算过程中, 总是用某一时刻的浓度减去起始浓度来求浓度的变化。为了保证速率为正值, 在求算反应物的浓度变化时, 要在差值前加一个负号 “-”, 即反应物的浓度变化 = -(某一时刻的浓度 - 起始浓度)。

对于反应



在进行时, 反应物和生成物都是按其计量数比消耗和生成的, 如果 A 的消耗浓度为 w , B 的消耗浓度则为 bw/a , 即 A、B 的消耗浓度之比为 $a:b$; 同理, C、D 的生成浓度之比为 $c:d$, 所以在同一个化学反应中以不同物质表示的反应速率其数值可能不同, 其关系为

$$v(A) : v(B) : v(C) : v(D) = a : b : c : d$$

表示化学反应的即时速率要用到高等数学中的微分学知识, 如反应物 A 的即时速率为 $\frac{dc(A)}{dt}$ (无限小的浓度变化与无限小的时间变化之比), 但其速率大小关系仍为

$$v(A) : v(B) : v(C) : v(D) = a : b : c : d$$

测定化学反应速率的方法一般分为化学方法和物理方法两种。

化学方法 利用化学分析方法测定某时刻反应体系中各物质的浓度。使用这种方法测定反应速率时, 必须让取出的样品立即停止反应, 否则所测定的浓度值就不准确。使反应立



即停止的方法有骤冷、冲稀、加入阻化剂或去除催化剂等。要根据具体反应的特点选择适宜的方法，这种方法可以直接得出不同时刻的浓度数据。

物理方法 通过反应物、生成物物理性质的测定来求出其对应的浓度。例如测定体系的旋光度、折光率、电导、电动势、导热率、吸收光谱、压力或体积的变化等。利用这种方法进行测定，必须先找出物质浓度与被测物理性质之间的关系才行。此类方法快速便捷，可以连续测定，自动记录。

2. 催化剂加速化学反应的原理

催化作用原理十分复杂。几十年来，有关催化剂的资料积累了许多，也提出过不少的催化理论，但至今还缺乏适用范围广泛的理论来阐明催化剂的作用原理，并指导人们更好地选择催化剂。这是由于催化反应，特别是多相催化反应，是一个十分复杂的问题。它不仅涉及一般的化学反应机理，而且还涉及到固体物理学、结构化学和表面化学等学科，而这些都是人们至今还在探索的科学领域。另一方面，催化理论的研究，还必须借助于先进的实验手段，但目前研究催化剂反应机理的实验工具还不够完善，至今人们还无法洞察催化反应在进行过程中催化剂表面的结构变化，以及反应物在具体催化过程中的转化情况。目前催化理论落后于催化剂在工业生产中所获得的巨大成就，所以必须加强催化学科基础理论的研究。

催化剂与反应物同处于均匀的气相或液相中的催化称为单相催化（又叫均相催化）。单相催化一般认为是反应物与催化剂先生成一定的中间产物，然后催化剂又从这些中间产物中产生出来。反应物与催化剂形成中间产物，再由中间产物变为产物，其总的活化能，要比反应物之间直接反应成为生成物的活化能小得多。例如，乙醛分解为甲烷和一氧化碳的反应：



在 518 °C 时，如果没有催化剂，此反应的活化能是 190 kJ/mol。但若有碘蒸气作催化剂，此反应分两步进行：



两步反应所需的总的活化能为 136 kJ/mol。用碘作催化剂后，活化能降低了 54 kJ/mol，使反应速率加大约 1 万倍。

在水溶液中的单相催化，大都是由 H^+ 或 OH^- 所引起的。例如，在水溶液中糖的转化、酯的水解、酰胺及缩醛的水解等，都因有 H^+ 的参加而加速。

催化剂自成一相（固相），在催化剂表面进行的催化作用叫做多相催化。对于多相催化反应，目前有三种理论：即活性中心理论、活化络合物理论和多位理论。

（1）活性中心理论

活性中心理论认为，催化作用发生在催化剂表面上的某些活性中心。由于这些活性中心对反应物分子产生化学吸附，使反应物分子变形，化学键松弛，呈现活化状态，从而发生催化作用。在固体表面，活性中心存在于棱角、突起或缺陷部位。因为这些部位的价键具有较大的不饱和性，所以具有较大的吸附能力。通常活性中心只占整个催化剂表面的很小部分。例如，合成氨的铁催化剂的活性中心只占总表面积的 0.1%。活性中心理论可以解释：为什么微量的毒物就能使催化剂丧失活性（毒物破坏或占据活性中心），为什么催化剂的活性与制备条件有关（制备条件能影响晶体结构，即影响活性中心的形成）。

(2) 活化络合物理论

活化络合物理论阐明了活性中心是怎样使反应物活化的, 这种理论认为, 反应物分子被催化剂的活性中心吸附以后, 与活性中心形成一种具有活性的络合物 (称为活化络合物)。由于这种活化络合物的形成, 使原来分子中的化学键松弛, 因而反应的活化能大大降低, 这就为反应的进行创造了有利条件。

(3) 多位理论

活性中心理论和活化络合物理论都没有注意到催化剂表面活性中心的结构, 因而不能充分解释催化剂的选择性。多位理论认为, 表面活性中心的分布不是杂乱无章的, 而是具有一定的几何规整性。只有活性中心的结构与反应物分子的结构成几何对应时, 才能形成多位的活化络合物, 从而发生催化作用。这时催化剂的活性中心不仅使反应物分子的某些键变得松弛, 而且还由于几何位置的有利条件使新键得以形成。

上述的三种多相催化理论都能解释一些现象, 但还有许多事实不能说明。在这三种理论中, 有两点是共同的: 第一, 认为催化剂表面有活性中心存在, 催化剂表面结构不是均匀的, 催化能力不是各处一样。第二, 认为反应物分子与活性中心之间相互作用的结果使化学键发生改组, 从而生成产物。至于活性中心的本质和活化络合物的本质, 是今后需进一步研究的重要课题。

3. 化学平衡常数

(1) 平衡常数表达式及其意义

对于化学反应 $m\text{A} + n\text{B} \rightleftharpoons p\text{C} + q\text{D}$

在一定温度下达到化学平衡时, 其平衡常数表达式为:

$$K = \frac{c^p(\text{C}) \cdot c^q(\text{D})}{c^m(\text{A}) \cdot c^n(\text{B})}$$

在书写平衡常数表达式时, 要注意以下问题:

① 在应用平衡常数表达式时, 稀溶液中的水分子浓度可不写。因为稀溶液的密度接近于 1 g/mL 。水的物质的量浓度为 55.6 mol/L 。在化学变化过程中, 水量的改变对水的浓度变化影响极小, 所以水的浓度是一个常数, 此常数可归并到平衡常数中去。例如:



平衡常数表达式为:

$$K = \frac{c^2(\text{CrO}_4^{2-}) \cdot c^2(\text{H}^+)}{c(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-})} = 2.3 \times 10^{-15}$$

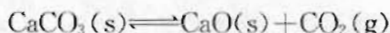
对于非水溶液中的反应, 溶剂的浓度同样是常数。

② 当反应中有固体物质参加时, 分子间的碰撞只能在固体表面进行, 固体的物质的量浓度对反应速率和平衡没有影响, 因此, 固体的“浓度”作为常数, 在平衡常数表达式中, 就不写固体的浓度。例如, 赤热的四氧化三铁与氢气的反应:



$$\text{平衡常数 } K = \frac{c^4(\text{H}_2\text{O})}{c^4(\text{H}_2)}$$

又如:





平衡常数 $K=c(\text{CO}_2)$

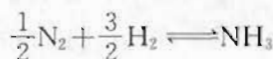
③ 化学平衡常数表达式与化学方程式的书写方式有关。同一个化学反应，由于书写的方式不同，各反应物、生成物的化学计量数不同，平衡常数就不同。但是这些平衡常数可以相互换算。例如：氨的合成反应，如写成



则

$$K = \frac{c^2(\text{NH}_3)}{c(\text{N}_2) \cdot c^3(\text{H}_2)}$$

若写成



则

$$K' = \frac{c(\text{NH}_3)}{c^{\frac{1}{2}}(\text{N}_2) \cdot c^{\frac{3}{2}}(\text{H}_2)}$$

这里 $K \neq K'$ ，显然 $K = (K')^2$

④ 不同的化学平衡体系，其平衡常数不一样。平衡常数大，说明生成物的平衡浓度较大，反应物的平衡浓度相对较小，即表明反应进行得较完全。因此，平衡常数的大小可以表示反应进行的程度。

(2) 平衡常数的测定

平衡常数可以用实验方法测定，也可以利用热力学数据计算而得。

实验方法通常有化学方法和物理方法。

化学方法是通过化学分析法测定反应达到平衡时各物质的浓度。但必须防止因测定过程中加入化学试剂而干扰了化学平衡。因此，在进行化学分析之前必须使化学平衡“冻结”在原来平衡的状态。通常采用的方法是采取骤冷、稀释或加入阻化剂使反应停止，然后进行分析。例如，要测定反应 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$ 在 2000°C 达到平衡时的平衡常数，可以将一定量的水置于耐高温的合金管中加热，在 2000°C 时保持一段时间，使之达到化学平衡。然后，将管子骤然冷却，再分析其中 H_2O 、 H_2 、 O_2 的含量，便可计算出在 2000°C 时这个反应的平衡常数。

物理方法就是利用物质的物理性质的变化测定达到平衡时各物质浓度的变化，如通过测定体系的折光率、电导、颜色、压强或容积的改变来测定物质的浓度。物理方法的优点是在测定时不会干扰或破坏体系的平衡状态。

(3) 平衡常数的单位

平衡常数有标准平衡常数和标准平衡常数之分，前者的量纲为一，后者的量纲取决于平衡常数的表达式。

根据标准热力学函数算得的平衡常数是标准平衡常数，记作 $K^\ominus$ ，又称之为热力学平衡常数；用平衡时生成物对反应物的压力商或浓度商表示的平衡常数是经验平衡常数 (K_p 或 K_c)，或称作非标准平衡常数。中学教材中涉及的平衡常数是经验平衡常数。只有标准平衡常数才能用与之相对应的 $\Delta_r G_m^\ominus$ 计算：

$$K^\ominus = \exp(-\Delta_r G_m^\ominus / RT)$$

大家知道，一些重要的热力学函数，如 U 、 H 、 F 、 G 等的绝对值是无法确定的。为了计算它们的相对大小，需要统一规定一个状态作为比较的标准，这样才不致引起混乱。所谓标准状态是指在温度 T 和标准压力 $p^\ominus$ ($101\,325\text{ Pa}$) 下物质的特定状态，简称标准态。热力学数据表中的标准态，国际上都已有明确规定。

对于反应物计量系数之和等于生成物计量系数之和的反应,其经验平衡常数是无量纲的纯数,与压力、浓度所用的单位无关,而且也等于标准平衡常数之值。

对于反应物计量系数之和不等于生成物计量系数之和的反应,则其经验平衡常数是有量纲的量,其数值就与压力、浓度所用的单位有关。也只有当压力、浓度的单位与热力学数据表中对应标准态的单位相同时,所计算的平衡常数数值才与标准平衡常数数值相同。

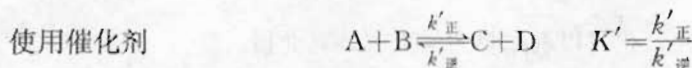
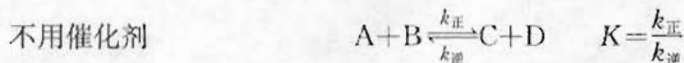
4. 催化剂对反应速率、化学平衡的影响

对于一个确定的可逆反应来说,由于反应前后催化剂的化学组成、质量不变,因此,无论是否使用催化剂,反应的始、终态都是一样的,则反应的标准吉布斯函数变化($\Delta G^\ominus$)是相等的。根据标准吉布斯函数变化($\Delta G^\ominus$)与平衡常数(K)的关系式:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K$$

R 为摩尔气体常数,在一定温度下, $\Delta G^\ominus$ 有确定的数值,则化学平衡常数 K 也是确定的,不因是否使用催化剂而改变,亦即说明催化剂不影响化学平衡。

对于一个可逆反应,若 $k_{\text{正}}$ 、 $k_{\text{逆}}$ 分别为正、逆反应的速率常数,则达平衡后:



$$\text{由于 } K = K' = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} = \frac{k'_{\text{正}}}{k'_{\text{逆}}}$$

假设使用催化剂后逆反应的速率常数改变为原来的 m 倍:

$$k'_{\text{逆}} = m k_{\text{逆}}$$

则

$$k'_{\text{正}} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} \times k'_{\text{逆}} = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}} \times m k_{\text{逆}} = m k_{\text{正}}$$

即正反应的反应速率常数也改变为原来的 m 倍,说明一个化学反应采用同一种催化剂,可以同等程度改变正、逆反应速率。

5. 化学平衡的移动

平衡移动原理阐明了浓度、压强、温度对平衡移动的影响。在恒温条件下改变浓度、压强,平衡可能发生移动,但平衡常数不变;改变温度,平衡常数有相应改变。

(1) 浓度、压强对平衡移动的影响

恒温下,改变反应物或(和)生成物的浓度,均能导致平衡移动。对于有气态物质参与的反应,在恒温、恒容条件下,气态反应物或(和)生成物浓度的改变,就是相应各气态物质压强的改变,平衡将发生相应移动。

若在恒温条件下,改变有气态物质参与反应的总压强,则气态反应物、生成物的浓度或分压将以同等倍数增大或减小,对于气态反应物和生成物物质的量不同的反应,平衡将发生移动。

我们以 $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ 为例讨论如下。

① 恒温、恒容下加 N_2 (改变浓度),平衡向正反应方向移动的结果是:

$$c_2(\text{N}_2) > c_1(\text{N}_2), c_2(\text{H}_2) < c_1(\text{H}_2), c_2(\text{NH}_3) > c_1(\text{NH}_3)。$$

H_2 转化率增大与 $c(\text{NH}_3)$ 增大是一致的,但 N_2 的转化率却下降了。

恒温、恒容下加 H_2 ,平衡发生移动, $c(\text{NH}_3)$ 增大和 N_2 转化率增大一致,但 H_2 的转



化率下降。

结论是：恒温、恒容下增大一种反应物浓度，可提高其他反应物的转化率，而增大了浓度的反应物本身的转化率下降。或者说，恒温、恒容条件下改变一种反应物的浓度，不可能出现所有反应物（若不止一种）转化率都升高或下降的情况。

② 恒温下加大总压，如使 $p \rightarrow 2p$ 。在加压瞬间， N_2 、 H_2 、 NH_3 的浓度或分压强都增大 1 倍，平衡将向正反应方向移动。若和 $2c_1$ 相比， N_2 、 H_2 浓度或分压强减小， NH_3 增大。即 $c_3(NH_3) > 2c_1(NH_3)$ ， $2c_1(N_2) > c_3(N_2) > c_1(N_2)$ ， H_2 同 N_2 。

平衡移动结果若和原先 c_1 相比， N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度都增大了，只是 NH_3 浓度或分压强增大更多。即 N_2 、 H_2 转化率都增大了。

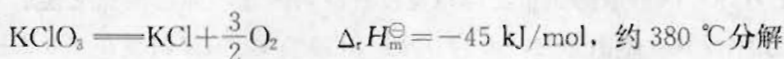
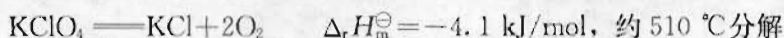
③ 恒温减压，如使 $p \rightarrow p/2$ 。在减压瞬间， N_2 、 H_2 、 NH_3 的浓度或分压强都减半，平衡向逆反应方向移动。与 $c_1/2$ 相比， N_2 、 H_2 浓度均增大， NH_3 浓度减小。即 $c_4(N_2) > c_1(N_2)/2$ （ H_2 同 N_2 ）， $c_4(NH_3) < c_1(NH_3)/2$ 。若平衡移动结果与原先 c_1 比， N_2 、 H_2 、 NH_3 浓度都减小，只是 NH_3 减小更甚。

恒温时，对以上三种平衡移动讨论的区别是：(1) 恒容，而 (2)、(3) 不是恒容。前者，若有 A、B 两种反应物，增大 A 的浓度或分压，可提高 B 的转化率，A 的转化率却下降。后者平衡移动的结果是：气态反应物、生成物的浓度或分压都增大或下降，只是反应物或生成物浓度或分压强改变更为显著（对于气态反应物物质的量和生成物物质的量不同的反应）。

这个结论具有普遍性。

(2) 温度对化学平衡的影响

化学反应的热效应取决于正、逆反应活化能的差值。若正反应活化能更大，则正向反应为吸热过程。热效应和反应温度、反应速率间没有直接关系。例如，



① 改变温度对热效应（吸收或释放）大的反应的影响大。

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = \frac{\Delta H(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}$$

k_1 、 k_2 分别是在 T_1 、 T_2 下的平衡常数， $\Delta_r H_m^\ominus$ 为反应焓变， R 为摩尔气体常数。

下列两表分别列出几个反应在不同温度下的平衡常数：

温度/K	$HCl \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 92.3 \text{ kJ/mol}$	$HBr \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 51.6 \text{ kJ/mol}$	$HI \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2(g)$ $\Delta_r H_m^\ominus = 5.3 \text{ kJ/mol}$
298	$K = 2.1 \times 10^{-17}$	$K = 3.8 \times 10^{-10}$	$K = 4.2 \times 10^{-2}$
400	2.8×10^{-13}	6.9×10^{-8}	7.1×10^{-2}
600	3.0×10^{-9}		1.2×10^{-1}
800	3.3×10^{-7}		1.6×10^{-1}
1 000	5.5×10^{-6}		1.9×10^{-1}

温度/K	$\text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 242 \text{ kJ/mol}$	$\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 283 \text{ kJ/mol}$	$\text{NH}_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 46.2 \text{ kJ/mol}$
400	$K = 5.8 \times 10^{-33}$	$K = 3.9 \times 10^{-33}$	$K = 1.6 \times 10^{-2}$
600	2.3×10^{-19}	8.6×10^{-21}	23
800	5.1×10^{-14}	1.3×10^{-14}	3.3×10^2
1 000	8.7×10^{-11}	6.3×10^{-11}	1.7×10^3

分析上表数据可得到两个结论:

- 反应焓变大的反应, K 值随温度改变时的变化大。
- 对于某个具体反应, 低温下改变温度对平衡常数的影响更大。

② 反应焓变和反应的关系。

实际情况是, 发生化学反应(含平衡移动)必伴随焓变, 因此反应体系温度必有改变, 只是改变量不同。下面讨论 3 个典型实例。

a. $4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $\Delta_r H_m^\ominus = -907 \text{ kJ/mol}$ 反应释放大热量, 在 NH_3 和 O_2 的物质的量之比适当时, 催化剂 Pt-Rh 网的温度(Pt-Rh 网处于红热状态)由反应释出的热维持。

$4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = -3 411 \text{ kJ/mol}$ 焙烧 FeS_2 时, 反应释放的热量维持焙烧炉的高温(若 FeS_2 矿石中 S 的质量分数低于 35%, 反应释放的热量不足以维持焙烧炉温度)。

铝热法也是借反应释放的热量使还原反应持续进行的。

b. 释放中等程度热量的反应 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ $\Delta_r H_m^\ominus = -99 \text{ kJ/mol}$

在接触室中 SO_2 转化为 SO_3 时释放的热量使体系温度升高, 因此气体需经热交换适度冷却后, 再次进入接触室。如含 7% (体积分数, 下同) SO_2 和 11% O_2 的原料气在 450 °C 进入第一段接触室, 约 70% SO_2 被氧化, 温度上升到约 600 °C; 经热交换器温度降到约 450 °C, 进入第二段接触室, SO_2 转化总量达 94%, 温度升高达 480 °C。多段接触, 转化可缩短 $\frac{1}{3}$ 或更多的反应时间(和一段接触转化所需时间相比)。

原料气中 SO_2 为 7%、 O_2 为 11% 的有关数据列于下表:

温度/°C	450	475	500	525	500	575	600	650
SO_2 转化率/%	99.2	97.5	95.8	93.5	90.5	85.6	79.9	73.7

$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ $\Delta_r H_m^\ominus = -92.4 \text{ kJ/mol}$ 反应释放的热量不算很小, 因转化率不大, 流出气体中含 14%~18% (体积分数) NH_3 , 所以释放的热量也不多。加上 14%~18% NH_3 已接近平衡浓度, 所以合成氨只进行一次(而不像 SO_2 需经二段)转化。

c. 生成水煤气是吸热反应 $\text{C} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ $\Delta_r H_m^\ominus = 131.5 \text{ kJ/mol}$, 所以需要补充热量。实际生产过程是: 通空气燃烧煤, 使煤层温度升高, 而后通水蒸气生成水煤气, 煤层温度下降, 待下降到一定温度后, 再次通空气使煤燃烧, 煤层温度升高……

(本资料由北京大学化学系严宣申教授提供)



6. 化学反应方向的自由能判据

自由能 $G \equiv H - TS$ 是体系的一个重要的热力学性质，也是一个状态函数。可以用自由能的变化 ΔG 来判断等温、等压条件下化学反应的自发性，即当

$$\Delta G < 0 \quad (\text{为负值}) \quad \text{反应自发}$$

$$\Delta G > 0 \quad (\text{为正值}) \quad \text{反应不自发}$$

$$\Delta G = 0 \quad \text{反应处于平衡状态}$$

由于 $G \equiv H - TS$ ，所以，等温时， $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，此式叫吉布斯-亥姆霍兹公式。根据这个公式，可以将焓变、温度和熵变三个因素综合起来判断化学反应进行的方向。

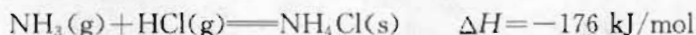
类型	ΔH	ΔS	ΔG 及反应方向	反应实例
1	- 焓减	+ 熵增	-, (任何温度) 均自发 自由能减少	$2\text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g})$
2	+ 焓增	- 熵减	+, (任何温度) 均不自发 自由能增加	$\frac{3}{2}\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{O}_3(\text{g})$
3	+ 焓增	+ 熵增	+, (常温) 不自发 -, (高温) 自发	$\text{N}_2\text{O}_4(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$
4	- 焓减	- 熵减	-, (常温) 自发 +, (高温) 不自发	$\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{NH}_3(\text{g})$

从上表可以看出，类型1的反应， ΔH 为负值， ΔS 为正值，即为焓减熵增的反应。不论温度多高， ΔG 总是小于零，是负值，因此反应是自发的，向正方向进行。类型2的反应 ΔH 为正值， ΔS 为负值，即为焓增熵减的反应，无论温度多高， ΔG 总是大于零，因而反应总是不自发的，但逆反应却可以自发进行。这两类反应中，焓效应和熵效应对 ΔG 的贡献（影响）是互相加强的，方向是一致的，因此温度因素不能改变 ΔG 的符号。类型3和类型4的反应，由于焓效应和熵效应对 ΔG 作出方向不同的贡献（影响），一般说来，低温焓效应影响为主，高温熵效应影响为主，而温度影响的大小要看 ΔH 、 ΔS 的具体情况而定。

需要注意的是，一个体系的熵不能永远增加，最终会达到一个最大的无序状态，此时，体系呈现有确定的（不变的）性质，尽管分子水平上的变化仍在发生。我们讲的化学体系，当它具有不变的可观察的性质，就处在平衡状态，所以当体系达到它的最大熵时，即处于平衡状态。

典型例题分析

【例1】氨与氯化氢的反应如下：



这是一个自发反应，它是由气体反应物生成固体产物的熵减小的过程，为什么能自发进行呢？

解：在 298 K、 1.01×10^5 Pa 下上述反应中各物质的熵值如下：

$$S(\text{NH}_3) = 192 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$S(\text{HCl}) = 187 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$S(\text{NH}_4\text{Cl}) = 95 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\text{则 } \Delta S = S_{\text{产物}} - S_{\text{反应物}} = 95 - (192 + 187) = -284 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

这是一个放热反应，在反应过程中，释放的热量为 $\Delta H = -176 \text{ kJ/mol}$ ，即该化学反应体系将释放的能量传递给了周围的环境，导致环境的熵增加，增加的熵 ΔS 与吸收的热能焓变 ΔH 之间存在下列关系：

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-\Delta H_{\text{体系}}}{T}$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-(-176)}{T}$$

在室温 298 K (25 °C) 时，

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{环境}} &= \frac{-(-176)}{298} \\ &= 0.59 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K}) \\ &= 590 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})\end{aligned}$$

该反应的熵变 $\Delta S = -284 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ，若仅仅考虑反应物和生成物时，这是熵减小的反应，不可能发生。若将环境的熵增加一起考虑，则该反应总的熵变为：

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{总}} &= \Delta S_{\text{体系}} - \Delta S_{\text{环境}} \\ &= -284 + 590 \\ &= 306 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})\end{aligned}$$

由此可见，环境增加的熵超过了反应体系减少的熵，该自发反应总的熵变是增加的， ΔS 为正值。

【例 2】工业上可以用焦炭还原氧化铁得到金属铁，但是金属铝冶炼时，却是用电解熔融氧化铝的方法。请从热力学的角度判断为什么不能用焦炭还原 Al_2O_3 炼制金属铝？

解：298 K 时， $2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{C}(\text{s}) \longrightarrow 4\text{Al}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$

$$\Delta H = 2171 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S = 635.5 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= 2171 \text{ kJ/mol} - 298 \text{ K} \times 635.5 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

$$= 1982 \text{ kJ/mol}$$

因此室温下反应不能自发进行。

该反应为吸热的熵增加反应，升高温度可使 $\Delta H - T\Delta S < 0$ ，使反应能自发进行。假设反应焓变与反应熵变不随温度变化而变化：

因为当 $\Delta G < 0$ 时，反应才能发生，即 $2171 \times 1000 - T \times 635.5 < 0$

$$T > 3416 \text{ K}$$

所以当 $T > 3416 \text{ K}$ 时，该反应才能自发进行，而这么高的温度在工业生产中一般是很难满足的。

(本资料中“典型例题分析”由周志华教授提供)

7. 熵的生物学意义

熵的概念对于生命的认识有重要的意义。生命体与环境不断交换着物质（物质流）和能



量（基本上是热流），同时还交换着熵（熵流）。机体摄入的食物如蛋白质、淀粉、核苷酸等，都是结构复杂的高分子物质，它们的熵值很小。机体排泄的都是小分子代谢产物，它们的熵值很大。假设排泄的总量等于摄入的总量，摄入物来自环境，排泄物回到环境，机体的生命活动将使环境的熵增大。机体还不断向环境释放出生化反应产生的热，这也使环境的熵增大。与此同时，机体本身的熵也发生了变化。机体不断产生新的复杂结构（发育成长），是熵减小，而细胞死亡和代谢过程将结构复杂的生化物质转化为简单的小分子，则是熵增大。机体总的熵变取决于年龄的增长。当机体处于生长发育阶段时（年轻人），熵要减少；当机体处于发育成熟阶段时（成年人），熵变几乎等于零；当机体处于衰老阶段时（老年人），熵会增大；机体老死时，熵增至极大。这正如量子化学奠基人薛定谔所说：“一个生命有机体不断地……产生正的熵……因此就势必接近具有极大熵值的危险状态，即死亡。……新陈代谢作用最基本的内容是有机体成功地使自身释放出它活着时不得不产生的全部熵。”（《生命是什么》，1956年版）此话不但精辟地指出熵这一热力学概念对理解生命的意义，而且也启示了熵的概念对所有过程的重要意义。

（参见高教出版社《无机化学》第四版上册）

人教版®

本章说明

一、教学目标

1. 认识电解质有强弱之分, 能应用化学平衡理论描述弱电解质在水溶液中的电离平衡。
2. 知道水是一种极弱的电解质, 在一定温度下, 水的离子积是常数。
3. 初步掌握测定溶液 pH 的方法, 能进行 pH 的简单计算, 知道溶液 pH 的调控在工农业生产和科学研究中的重要作用。
4. 认识盐类水解的原理、影响盐类水解程度的主要因素, 了解盐类水解在生产、生活中的应用。
5. 能应用化学平衡理论描述溶解平衡, 知道转化的本质。

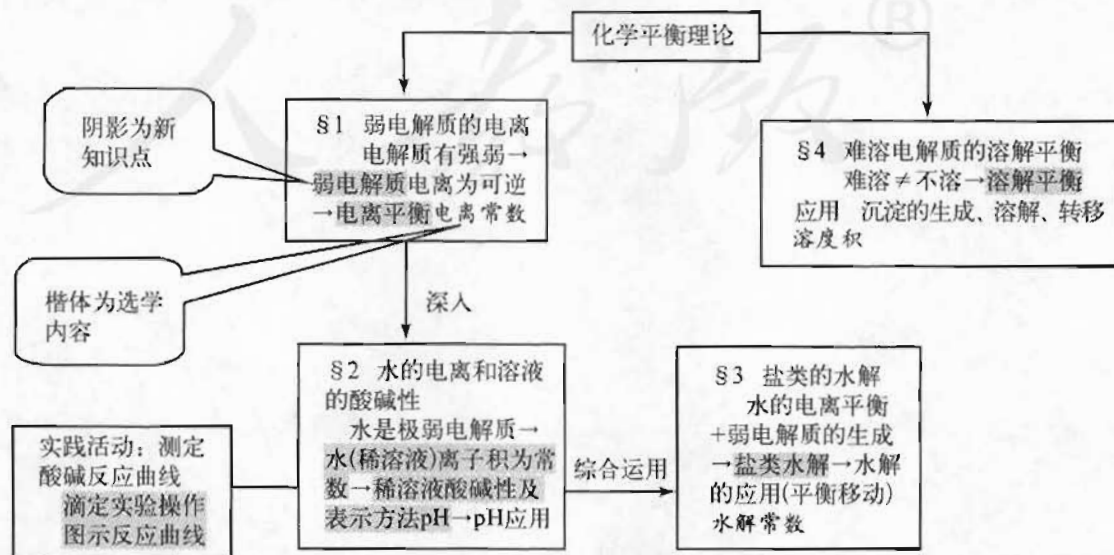
二、内容分析

1. 地位和功能

本章内容实际上是应用前一章所学化学平衡理论, 探讨水溶液中离子间的相互作用, 内容比较丰富, 理论与实际、知识与技能兼而有之: 电离平衡、水解平衡、沉淀溶解平衡的过程分析, 体现了化学理论的指导作用; pH 的应用、盐类水解反应的应用、沉淀反应的应用等, 展示了相关知识在生产、生活中的应用价值; 酸碱中和滴定介绍和测定酸碱反应曲线的实验则是学习实验操作技能。在教学功能上, 这一章起着延伸、拓展和巩固前一章所学知识的作用。

2. 内容结构

全章的主要内容和知识点之间的相互关系可以图示如下:





3. 内容特点

本章内容在选择和编排上有下面一些特点：

(1) 注意与初中和高中必修内容的衔接，知识的逻辑性较强。

充分利用前面已学知识，理论推理与实验探究相结合，逐步分析并推出一系列新知识点（概念），知识点之间环环相扣。全章4节内容可分为两条知识链：一是与弱电解质相关的电离平衡，包括1~3节，它们在知识的认识水平上是渐进的，前一节是后一节的基础和铺垫；二是沉淀溶解平衡，安排在第4节，它的知识基础是溶解度和化学平衡理论。

(2) 适当控制内容的深广度和分量，进一步体现选择性。

在保证达到课程标准规定的基本要求的前提下，一方面控制教材正文容量，注意内容的深广度，某些相关数据、事例等以资料的形式提供，既达到帮助学生更好理解正文内容的目的，又不增加学生负担；另一方面在运用已学知识分析、推导新知识的过程中，通过搭设小台阶，减小理论学习的坡度（如上面各节框图所示），降低学习难度，给学生留出自主学习的时间和空间。同时在科学视野栏目中，又提供了一些与正文内容紧密相连的更深入些的知识，如电离常数、水解常数、溶度积等，为学生的选择性学习提供内容。

(3) 理论分析与实验探究并重，重视学习过程的作用。

理论性比较强是本课程的特点。理论分析是研究、阐述理论问题最重要、最常用的方法，也是学生学习理论性知识和训练逻辑思维、推理能力的必要途径。根据化学学科的特点及学生的心理、生理特点，本章的理论分析穿插了一定量的实验、科学探究、思考与交流，或验证推理，或引导探究和分析，使理论分析丰富、生动起来，同时也促使学生主动参与其中，使之在习得科学知识的同时，也培养了逻辑思维能力，获取了科学探究的体验。

(4) 注意理论联系实际，体现化学知识的社会价值。

本章内容涉及的应用知识较丰富，覆盖面也较大，呈现形式多样。不仅在2~4节的正文中均有一定篇幅的应用内容，在家庭小实验、资料等栏目及问题的引出中，教材多处以不同方式涉及了相关知识的应用。由于其中相当部分的内容不仅仅是简单的事实介绍，而是于实际问题中应用所学进行理论分析或技能实践，因此在教科书里这些理论联系实际的内容，不仅有展示相关知识价值的作用，还有巩固、加深学生对相关知识理解的作用。

三、课时建议

第一节	1 课时
第二节	3 课时
第三节	2 课时
第四节	2 课时
复习机动	2 课时
小计	10 课时

第一节 弱电解质的电离

一、教学设计

本章引言开门见山地指明了即将进一步研究的知识范围——酸、碱、盐在水溶液中发生的离子反应及其影响因素，并简要揭示了应用这类反应的广泛领域，给人以开阔的视野，感受到天地之间的生态平衡、自然奇观、矿产资源以及许多现代科技的应用都与离子的存在、迁移和物质间的转化有着密切联系。使学生意识到：整个自然界实际就是各类物质相互依存、各种变化相互制约的复杂的平衡体系，而离子平衡就是其中的一个重要方面。这种理念在教学中的贯彻对学生在学习过程中开阔思路、完善知识体系是有帮助的。

从具体知识结构来看，化学平衡、电离平衡、溶解平衡是研究电解质在溶液中发生各种变化的理论基础，而电离理论又是联系化学平衡与溶解平衡的纽带。因此，本节知识对于后续章节的学习有着重要的指导作用。

本节包括两大部分：一是“电解质有强弱之分”；二是“弱电解质的电离过程是可逆的”，并存在着电离平衡。要求学生在已经学过化学平衡理论并了解电解质发生电离和发生离子反应的条件等知识的基础上，进一步学习强电解质和弱电解质的概念，了解强、弱电解质与酸、碱、盐在物质类别方面的联系，及弱电解质的电离平衡以及浓度等条件对电离平衡的影响。

本节教学重点：强、弱电解质的概念和弱电解质的电离平衡。

本节教学难点：弱电解质的电离平衡。

教学建议如下：

1. 新课导入。可以依据引言选择几幅有代表性的画面展示自然奇观和科技时事资料，帮助学生了解：为什么说地球上广阔的水域是离子反应广泛存在的先决条件，为什么说离子反应是了解生命过程的基础，以及研究离子反应在现代化工生产和环保建设中有何意义。

2. 【实验 3-1】的目的是帮助学生建立强电解质和弱电解质的概念，是本课的基本要求，实验中应强调以下知识点：

(1) HCl 和 CH_3COOH 都是电解质，在水溶液中都能发生电离；

(2) 镁无论是与盐酸还是醋酸反应，其实质都是与溶液中的 H^+ 反应；

(3) 由于酸液浓度、温度、体积均相同，且镁条的量也相同，因此，实验中影响反应速率的因素只能是溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的大小，通过对溶液 pH 的测定也能证实这一点；

(4) 对于学习基础较好的学生，可以向他们说明 pH 的实际意义是指溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的负对数，以利于学生对盐酸中 HCl 的完全电离有更为确切的理解。

据此，可通过实验现象得出结论：

(1) 由于镁与盐酸反应速率较大，表明同体积、同浓度的盐酸比醋酸溶液中 $c(\text{H}^+)$ 大，并由此推断：在水溶液中， HCl 易电离， CH_3COOH 较难电离；

(2) 由于相同物质的量浓度的盐酸比醋酸溶液的 pH 小，且盐酸的物质的量浓度与盐酸



中 H^+ 浓度几乎相等, 表明溶液中 HCl 分子是完全电离, 而 CH_3COOH 分子只有部分电离。

最终的实验结论是: 不同电解质在水中的电离程度不一定相同。进而引出强电解质和弱电解质的概念:

强电解质——在水分子作用下, 能完全电离为离子的化合物 (如强酸、强碱和大多数盐)。

弱电解质——在水分子作用下, 只有部分分子电离为离子的化合物 (如弱酸、弱碱等)。

3. 为了帮助学生认识弱电解质的电离过程是动态的、可逆的, 理解弱电解质的电离平衡是一个动态平衡, 可以补充相关实验或实验事实, 即让学生通过感性认识加深对相关理论的理解。

【补充实验 3-1-1】

用两支试管分别取 0.1 mol/L 盐酸和 0.1 mol/L 醋酸各 5 mL , 测其溶液的 pH 。

另取两只小烧杯, 分别盛 50 mL 蒸馏水。向其中一只烧杯内滴入 1 滴 (约 0.05 mL) 0.1 mol/L 盐酸, 向另一只烧杯中滴入 1 滴 0.1 mol/L 醋酸, 搅拌后, 分别测其 pH 。

现象: 盐酸被稀释 1 000 倍后, 溶液的 pH 增大 3 个单位值, 表明盐酸中氢离子浓度减小到了原来的 $1/1\,000$; 而醋酸被稀释 1 000 倍后, 溶液的 pH 增大不足 2 个单位值, 表明醋酸中 $c(\text{H}^+)$ 降低程度要小得多, 甚至未低于原溶液的 $1/100$ 。

讨论: 引导学生重点分析醋酸稀释 1 000 倍后, 溶液中 $c(\text{H}^+)$ 降低程度较小的原因。

结论: 进一步证明了强电解质—— HCl 在水中是完全电离的, 弱电解质——醋酸在水中只有部分分子发生电离; 但随着溶液稀释, 发生电离的醋酸分子数目增多。

即醋酸在水中的电离过程是动态的, 其电离程度并非固定不变, 而是随着溶液的稀释而增大。

最终的实验结论是: 醋酸的电离程度可以随着外界条件的改变而改变。

思考与交流: 既然 CH_3COOH 的电离过程是动态的, 那么, 已经电离产生的 CH_3COO^- 和 H^+ 是否可能重新结合成 CH_3COOH 分子呢? 有没有什么办法可以证明这一点呢?

【补充实验 3-1-2】

取【补充实验 3-1-1】中盛有剩余溶液的两支试管, 在盛有盐酸的试管内加入 0.5 g NaCl 晶体, 在盛有醋酸的试管内加入 0.5 g $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 晶体, 充分振荡后, 测其溶液的 pH 。

现象: 在盛盐酸的试管中加入 NaCl 晶体, 溶液的 pH 没有明显变化; 在盛醋酸溶液的试管中加入 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 晶体, 溶液的 pH 明显变大。

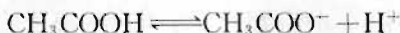
结论: 由于 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 增大, 导致 pH 明显变大, 即 $c(\text{H}^+)$ 明显减小, 所以醋酸分子电离为离子的过程是可逆的。

综合【补充实验 3-1-1】和【补充实验 3-1-2】的实验可得结论: 弱电解质的电离是可逆的, 其电离程度可以随着外界条件的改变而改变。因此, 弱电解质的电离也与可逆的化学反应一样, 它的两种相反的变化趋势最终会达到平衡。即在一定条件下, 弱电解质分子电离成离子的速率与其离子重新结合成分子的速率相等, 溶液中弱电解质的分子和离子的浓度保持不变, 这就是电离平衡。

4. 围绕图 3-3 的教学, 可采取先微观后宏观、先具体后抽象的原则, 并借助学生已经具备的化学平衡移动原理的知识来实现教学目标。具体过程设计如下:

(1) 以少量冰醋酸溶于水形成 0.1 mol/L 溶液为例

①先从微观粒子间的作用分析。当 CH_3COOH 分子进入水中，必然受到水分子的包围，并在水分子的作用下使一部分 CH_3COOH 离解为自由移动的 CH_3COO^- 和 H^+ ；与此同时，已经电离出的 CH_3COO^- 和 H^+ 在向四周扩散的过程中，也会有部分重新结合成 CH_3COOH 分子。其过程可表示为：



②再分别从正向和逆向两个变化过程分析物质浓度对变化速率的影响。

由于醋酸的电离，使 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 不断减小， CH_3COOH 分子电离速率相应不断降低（即单位时间里，在单位体积内能够发生电离的 CH_3COOH 分子数目不断减少）。

另一方面，由于溶液中 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 和 $c(\text{H}^+)$ 的逐渐增大， CH_3COO^- 和 H^+ 间的平均距离逐渐减小，离子重新结合成分子的速率就逐渐增大。

经过一段时间后，当醋酸分子发生电离的速率与相应离子结合成分子的速率相等时，其电离过程就达到了平衡状态。

相关变化图象可抽象地表示为图 3-1。

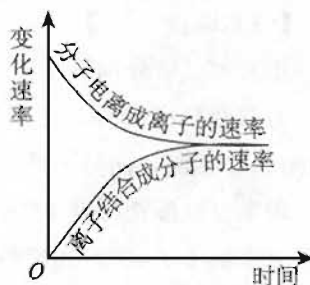


图 3-1 弱电解质电离过程中正逆反应速率与时间的关系

(2) 讨论：关于上述电离平衡，哪些条件的改变会导致该平衡向电离方向移动？

①加入少量冰醋酸；②加水稀释；③加少量 NaOH 溶液；④加锌粒或加入硝酸铅等均可。

（说明：升高温度，一般有利于弱电解质的电离平衡向电离方向移动，但对醋酸的电离平衡影响比较复杂，所以尽量回避在此讨论。）

温度/ $^{\circ}\text{C}$	10	20	30	40	50	60
电离常数	1.729×10^{-5}	1.753×10^{-5}	1.750×10^{-5}	1.703×10^{-5}	1.633×10^{-5}	1.542×10^{-5}

另外，教材中相应的【思考与交流】可以认为是对上述图象分析的补充。

5. 本节教材通过【科学视野】引入了“电离常数”的概念，意在使有兴趣的学生比照化学平衡常数了解电离平衡常数表达式的意义，了解影响电离常数大小的因素以及电离常数大小与弱电解质相对强弱的关系。教学中不作要求，但指导学生阅读时可注意以下几个方面：

(1) 电离常数表达式的意义

以醋酸电离为例，强调电离常数表达式中的 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ 和 $c(\text{CH}_3\text{COOH})$ 均为达到电离平衡后各粒子在溶液中的浓度值，并不是直接指溶质的物质的量的浓度值。并且，在温度一定时，其电离常数就是一个定值。

$$K_{\text{电离}} = \frac{c(\text{CH}_3\text{COO}^-) \cdot c(\text{H}^+)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

(2) 影响电离常数大小的因素

①通过同一温度下，不同弱电解质的电离常数不同，说明电离常数的大小首先由物质的本性决定。

②弱电解质的电离常数受温度变化的影响，但在室温下一般变化不大。



③同一弱电解质在同一温度下发生浓度变化时,其电离常数不变,说明弱电解质的电离常数大小不受其浓度变化的影响。

(3) 电离常数大小与弱电解质相对强弱之间的关系

通过【实验 3-2】可得出如下结论:

同一温度下,不同种弱酸,电离常数越大,其电离程度越大,酸性越强。

需要说明:弱电解质的电离常数越大,只能说明其分子发生电离的程度越大,但不一定其溶液中离子浓度大,也不一定溶液的导电性强。例如:1 mol/L CH_3COOH 溶液就比 0.01 mol/L HF ($K_{\text{电离}} = 7.2 \times 10^{-4}$) 溶液中的 $c(\text{H}^+)$ 大。

二、活动建议

【实验 3-1】

1. 溶液 pH 的测定,应在加入镁条之前进行,由于其中 1 mol/L 盐酸的 pH 为 0, 1 mol/L 醋酸的 pH 为 2.4。显然,实验中使用 pH 计测量比较合适。

2. 实验中,镁条表面应用砂纸打磨,除去氧化层。该实验只要求学生通过 pH 的相对大小了解两种溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的相对大小。得出“溶液中 HCl 比 CH_3COOH 易电离”的结论。

【实验 3-2】

硼酸在水中属于可溶性物质,在常温下,饱和硼酸溶液的浓度约为 1 mol/L。实验中,可先测饱和硼酸溶液的 pH(约等于 5),了解其弱酸性,再使其与 Na_2CO_3 溶液反应。

三、问题交流

【学与问】

学生通过必修化学 1 的学习,已经知道电解质在水中都能发生电离,在此基础上,善于思考的学生可能会进一步想到电离程度的问题。这个【学与问】意在启发学生思考,同时引出本节的教学内容——弱电解质的电离。

【思考与交流】

应用化学平衡原理分析弱酸弱碱的电离平衡过程,意在加深学生对化学平衡、电离平衡的理解。要求学生填写的表格与教科书中图 3-3 表述的是同一件事,其目的是让学生在分析平衡过程的同时学习图示和表格的运用。

1. 弱酸电离方程式: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$

弱碱电离方程式: $\text{BOH} \rightleftharpoons \text{B}^+ + \text{OH}^-$

2. 填写下表中的空白

表 3-1 HA 电离过程中体系各粒子浓度的变化

	$c(\text{H}^+)$ 变化	$c(\text{A}^-)$ 变化	$c(\text{HA})$ 变化
HA 初溶于水时	最小	最小	最大
达到电离平衡前	变大	变大	变小
达到电离平衡时	不变	不变	不变

表 3-2 BOH 电离过程中体系各粒子浓度的变化

	$c(\text{B}^+)$ 变化	$c(\text{OH}^-)$ 变化	$c(\text{BOH})$ 变化
等体积等浓度的 B^+ 、 OH^- 溶液相混合时	最大	最大	最小
达到电离平衡前	变小	变小	变大
达到平衡时	不变	不变	不变

四、习题参考

(一) 参考答案

1.	加入的物质	氯化铵	氨气	氢氧化钠
	平衡移动方向	逆反应方向	正反应方向	逆反应方向

2. 红

3. (1) 错。导电能力的强弱取决于电解质溶液中离子的浓度，因此强、弱电解质溶液导电能力与二者的浓度及强电解质的溶解性有关。

(2) 错。酸与碱反应生成盐，所需碱的量只与酸的物质的量有关，盐酸和醋酸都是一元酸，物质的量浓度相同的盐酸和醋酸中含有相同物质的量的 H^+ 。

(3) 错。一水合氨是弱碱，在水溶液中是部分电离的，其电离平衡受氨水浓度的影响，浓溶液的电离程度低于稀溶液。因此氨水稀释一倍时，其 OH^- 浓度降低不到一半。

(4) 错。醋酸中的氢没有全部电离为 H^+ 。

* (5) 错。此题涉及水解较复杂，不要求学生考虑水解。

4. (1) 不变。一定温度下，该比值为常数——平衡常数。

(2) $4.18 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

5. (1) 略；

(2) 木头中的电解质杂质溶于水，使其具有了导电性。

(二) 补充习题

1. 25°C 时， $50 \text{ mL } 0.10 \text{ mol/L}$ 醋酸中存在下述平衡：

若分别作如下改变，对上述平衡有何影响？

(1) 加入少量冰醋酸，平衡将_____，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 将_____（增大、减小、不变）；

(2) 加入一定量蒸馏水，平衡将_____，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 将_____（增大、减小、不变）；

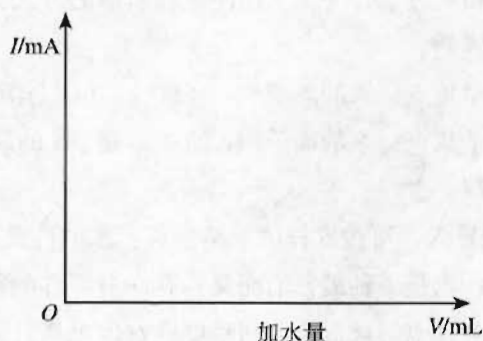
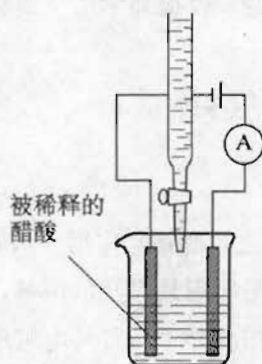
(3) 加入少量 0.10 mol/L 盐酸，平衡将_____，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 将_____（增大、减小、不变）；

(4) 加入 $20 \text{ mL } 0.10 \text{ mol/L NaCl}$ 溶液，平衡将_____，溶液中 $c(\text{H}^+)$ 将_____（增大、减小、不变）。



2. 已知 CH_3COOH 分子内的相邻原子间都是以共价键结合的, 在水分子作用下, 可以电离产生 CH_3COO^- 和 H^+ 。并且, 溶液的导电能力将随着溶液中离子浓度的增大而增强。

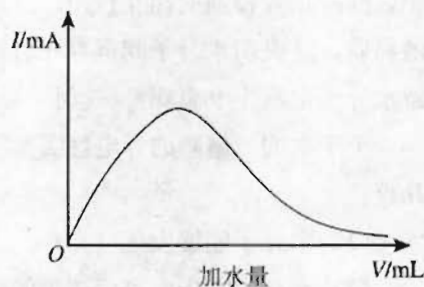
向盛有 2 mL 冰醋酸的烧杯中, 滴加一定量水使其稀释为 0.001 mol/L 的醋酸, 同时测量通过该溶液的电流 (实验装置如下图所示)。试在下面的坐标图中绘出电流计中指示的电流随着加水量增多而发生变化的图像。



参考答案:

1. (1) 向电离方向移动, 增大; (2) 向电离方向移动, 减小; (3) 向离子结合成分子的方向移动, 增大; (4) 向电离方向移动, 减小

2. 见右图。



第二节 水的电离和溶液的酸碱性

一、教学设计

最常见的溶液无疑是水溶液, 在溶液中发生的酸碱中和反应也是最基础的反应之一, 并且, 溶液的酸碱性还在很大程度上影响着许多化学反应及其在生产和生活中的应用。本节是以了解水的电离作为理解影响溶液酸碱性本质因素的突破口。由于要得到真正意义上的纯净水并不容易, 因此, 教科书以提供“精确的导电性实验”的结果这种方式来说明水的微弱电离, 证明水是一种极弱的电解质, 并以此作为后面讨论问题的实验依据。

通过水的离子积的导出, 可以加深学生对弱电解质电离的理解, 找到溶液发生酸碱性变化的平衡点。帮助学生认识到水不仅是促使酸、碱、盐等电解质发生电离的环境因素, 它自身也是一种弱电解质, 尽管水的离子积非常微小, 但恰恰是它对溶液酸碱性变化起着重要的杠杆作用。

通过教科书表 3-2 可以告诉学生: 我们一方面需要了解水的离子积大小受温度变化的影响, 可以通过“水的离子积随温度升高而增大”这一事实认定水的电离是一个吸热过程; 但另一方面, 由于水的离子积在室温条件下的变化不是很大, 所以为了实际应用的方便, 通常“可忽略温度的影响, K_w 值为 1×10^{-14} 。”

教科书中的【思考与交流】要求学生分析酸或碱的稀溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大

小,主要是为理解 pH 的大小与溶液酸碱性关系作铺垫。

关于溶液 pH 的教学可大致分为这样几部分: pH 的概念、pH 的大小与溶液酸碱性的关系、溶液 pH 的测定方法和 pH 的应用。为了扩大学生的知识面,教科书以图示和资料的方式介绍 pH 与农业生产的密切关系,在教学中利用这些资源可使教学的知识更加鲜活。

【实践活动】是本节教材的一个重要组成部分,要求学生理解实践活动设计的原理、了解化学定量分析的方法,并学会用图像和表格的方式去分析问题,以提高学生从事科学探究的能力和综合素质。

本节教学重点:水的离子积, $c(\text{H}^+)$ 、pH 与溶液酸碱性的关系。

本节教学难点:水的离子积,有关溶液 pH 的简单计算。

教学建议:

1. 新课导入,可按这样的思路进行:水的性质→水分子之间的相互作用→水的电离。让学生注意到:水是一种最普通而又具有许多特性的物质,也是应用最广泛的溶剂。在水分子的作用下,各种电解质都会不同程度地发生电离,这表明,在水分子与各种电解质的结构粒子之间存在着较强的相互作用。并且,在相对分子质量接近的化合物中,水是熔、沸点较高的物质,这表明水分子间也存在着较强的相互作用。那么,水分子彼此间的作用是否可能导致水分子也发生电离呢?(这时可以引导学生阅读教科书第 47 页中的第二自然段)

关于水的“精确的导电性实验”,可引导学生通过阅读和分析,将其中的信息归纳为以下几点:

- (1) 水分子能够发生电离;
- (2) 水分子发生电离后产生的离子分别是 H_3O^+ 和 OH^- ;
- (3) 发生电离的水分子所占比例很小。

最终的结论:水是一种弱电解质。

2. 关于水的离子积常数(K_w)的导出,可按教科书中的基本思路:

水的电离方程式的书写 → 水的电离平衡常数 → 水的离子积常数

讲清水的离子积的涵义是完成本节教学任务的关键。让学生借助对化学平衡状态以及化学平衡常数的了解,去理解水的电离平衡;然后强调在酸或碱的稀溶液中,水的浓度基本不变,进而引出:水的离子积在一定温度下是个常数,并为认识溶液 pH 和后面学习盐类水解打下基础。

3. 要使学生从本质上认识稀溶液的酸碱性 with $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 的关系,关键还是要学生在思路上紧扣平衡移动原理,通过对水的电离平衡及其影响因素的分析,明确一个变化趋势:外界对溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 所作的任何改变,结果总是 $c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K_w$, 而与此相反的是, K_w 值并不随溶液中 $c(\text{H}^+)$ 、 $c(\text{OH}^-)$ 的改变而改变,这就是水的电离平衡的特点。

教学中,可以组织学生讨论下面的问题:

25 °C 时,在 10 mL 蒸馏水中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 各是多少? 向其中加入 10 mL 0.2 mol/L HCl 溶液后,其 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 将发生怎样的变化? 对水的电离平衡有何影响?

讨论的结果可用下面表格的方式来体现:



		$\frac{c(\text{H}^+)}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}$	$\frac{c(\text{OH}^-)}{(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})}$	$c(\text{H}^+)$ 与 $c(\text{OH}^-)$ 大小比较	酸碱性	加酸后水的 电离平衡
蒸馏水	加酸前	10^{-7}	10^{-7}	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$	中性	向 H^+ 与 OH^- 结合 合成 H_2O 的方向 移动
	加酸后	10^{-1}	10^{-13}	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$	酸性	

讨论的基本思路：引导学生从加入盐酸后使溶液中 $c(\text{H}^+)$ 增大入手[不能在蒸馏水与盐酸中 $c(\text{OH}^-)$ 的变化问题上兜圈子]，利用平衡移动原理，分析水的电离平衡移动方向，进而说明溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 减小的根本原因。

通过讨论，要帮助学生认识到，分析问题的方法，就是要首先关注影响事物变化的主要原因和主流趋势，不能让次要因素干扰了自己的整体思路。例如HCl是强电解质，在水中是完全电离的，且电离产生的 $c(\text{H}^+)$ 远远大于纯水电离产生的 $c(\text{H}^+)$ ，所以加入盐酸引起溶液中 $c(\text{H}^+)$ 的增大是影响水的电离平衡移动方向的主导因素；同理，确定混合后溶液中 $c(\text{H}^+)$ 仍以盐酸为主，而水电离出的 H^+ 因为太少而被忽略不计。

另外，可以结合水溶液中 H^+ 与 OH^- 互相依存、互相制约的关系，对学生进行矛盾的对立统一的辩证唯物主义观点教育。

4. 【思考与交流】可作为第二课时的课前预习思考题，并作为第二课时的引入内容。

5. 溶液pH是本节教学的重点之一。教学可围绕下列问题进行：

- (1) 什么叫做溶液的pH?
- (2) 溶液的酸碱性和pH有什么关系?
- (3) 为什么要引进pH?

对于 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都较小($<1 \text{ mol/L}$)的稀溶液，用pH表示溶液的酸碱性强弱比直接用 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 要方便。

这里可与“pH的应用”结合起来，如人体内各种体液的pH与人体健康；土壤酸碱度对农作物生长的影响；化工生产中对电解质溶液pH的调控；等等。

(4) 测定溶液pH的方法有哪些?

(可演示pH计测溶液pH的方法，展示广泛pH试纸和精密pH试纸。强调使用过程中的注意事项。如用pH试纸测溶液pH时，试纸不能事先用蒸馏水润湿，以免降低被测溶液的浓度。)

6. 关于溶液pH计算，只要求学生能够对强酸、强碱溶液的稀释以及强酸、强碱之间发生中和反应前后的溶液pH进行一些简单的计算。为掌握相关的计算方法，了解水的离子积与溶液pH的关系，建议补充适当习题供课堂讨论。

【补充题1】取 1 mL $\text{pH} = 3$ 的 H_2SO_4 溶液加水稀释到 100 mL 后，溶液的pH是多少?

【解】稀释后溶液中

$$c(\text{H}^+) = \frac{n(\text{H}^+)}{V[\text{H}_2\text{SO}_4(\text{aq})]} = \frac{10^{-3} \text{ mol/L} \times 10^{-3} \text{ L}}{10^{-1} \text{ L}} = 10^{-5} \text{ mol/L}$$

$$\text{pH} = -\lg c(\text{H}^+) = -\lg 10^{-5} = 5$$

答：稀释后溶液的pH为5。

【补充题2】取 $\text{pH} = 12$ 的NaOH溶液与水按1:99的体积比混合后，溶液的pH是

多少?

【解】 稀释前溶液中 $c(\text{OH}^-) = 10^{-2} \text{ mol/L}$

稀释后溶液中 $c(\text{OH}^-) = \frac{10^{-2}}{1+99} \text{ mol/L} = 10^{-4} \text{ mol/L}$

即: $\text{pOH} = -\lg c(\text{OH}^-) = -\lg 10^{-4} = 4$

所以, 稀释后溶液的 pH: $\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 4 = 10$

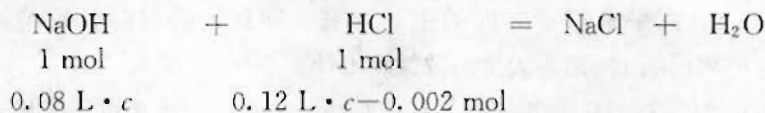
答: 稀释后溶液的 pH 为 10。

【补充题 3】 取 80 mL NaOH 溶液加入到 120 mL 盐酸中, 所得溶液的 pH 为 2。如果混合前 NaOH 溶液和盐酸的物质的量浓度相同, 则它们的浓度是多少?

【解】 依题意, 两种溶液中和后盐酸过量, 且反应后的溶液中:

$$c(\text{H}^+) = 0.01 \text{ mol/L} \quad n(\text{HCl}) = (0.08 + 0.12) \text{ L} \times 0.01 \text{ mol/L} = 0.002 \text{ mol}$$

设反应前两种溶液的物质的量浓度为 c



即: $0.08 \text{ L} \cdot c = 0.12 \text{ L} \cdot c - 0.002 \text{ mol}$ 解得: $c = 0.05 \text{ mol/L}$

答: 反应前, 盐酸和 NaOH 溶液的物质的量浓度均为 0.05 mol/L 。

7. 教材从 pH 应用的角度介绍了酸碱中和滴定。这部分内容既体现了 pH 与溶液酸碱性的关系, 及 pH 的应用价值, 又为后面的实践活动作了必要的铺垫。教学中应注意使学生在了解中和滴定方法和原理的同时, 体会 pH 在这种最常用的定量分析中的作用, 以及酸碱反应过程中溶液酸碱性与 pH 的动态变化。

二、活动建议

【实践活动】

本栏目中用了较大篇幅对实验测定酸碱反应曲线要用到的仪器进行介绍、对实验预习提出具体而明确的要求、对操作和记录给出必要的提示。原因有三: 一是实验原理比较复杂; 二是实验仪器目前在中学少见; 三是本实验在中学是为数不多的定量实验操作之一, 要求较高, 有一定难度。因此, 一方面应要求学生做好预习, 另一方面需要教师指导学生进行必要的基本实验操作练习, 并通过对实验误差分析帮助学生了解实验操作中应注意的事项。考虑到本活动的内容和形式, 可将该活动纳入到高中“综合实践活动”之中。

关于“实验预习”中的几个思考题:

(1) 不能用量筒代替滴定管, 因为计量的精确度不同。在量取液体的体积时, 量筒只能读至 0.1 mL , 而滴定管可读至 0.01 mL 。用滴定管的优点有: 测定值的精确度较高, 读数方便, 操作简单。

(2) 由于碱性溶液会腐蚀玻璃, 尤其是容易使酸式滴定管上的玻璃活塞因腐蚀导致无法使用。所以酸式滴定管不能盛装碱性溶液。

(3) 在加入反应液时如果不用所要盛装的反应液润洗, 就会由于管内壁附着的蒸馏水使反应液稀释, 使溶液浓度降低, 影响测定结果。

(4) 滴定管下端的气泡有可能在滴定过程中被排出, 导致该反应液的用量读数值偏高, 使实验结果误差偏大。



(5) 读取滴定管内液面所在体积数时, 应使滴定管与水平的实验台面保持垂直, 并使视线与滴定管内液体的凹面最低处相切。

关于“实验操作提示”还应注意几个问题:

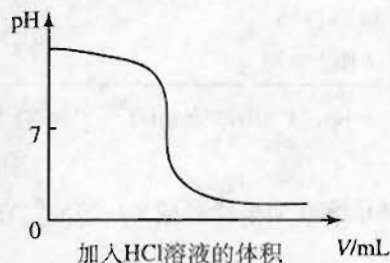
(1) 在向 0.1000 mol/L 盐酸中滴加 NaOH 溶液时, 应在锥形瓶下垫一张白纸, 并边滴边摇动锥形瓶, 使反应液混匀。

(2) 滴定过程中, 操作者应注视锥形瓶内溶液颜色的变化, 以准确把握滴定终点。

关于“实验要求”中问题:

问题 4 在使用 NaOH 溶液滴定盐酸时, 选用酚酞溶液指示滴定终点更好一些。

问题 5 如果反过来改为向 NaOH 溶液中滴入 HCl 溶液, 则变化曲线将是溶液的 pH 随酸液滴入量的增加而呈减小趋势 (如下图所示)。



三、问题交流

【思考与交流】

此栏目中的三个思考题, 一步步带领学生弄清在稀酸、稀碱溶液中仍然有:

$$c(\text{H}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = 1.0 \times 10^{-14}$$

酸性溶液中有 OH^- , 碱性溶液中有 H^+ 。

	纯水中的离子浓度	加少量盐酸	加少量氢氧化钠
$c(\text{H}^+)$	$1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$	增加	减少
$c(\text{OH}^-)$	$1.0 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$	减少	增加
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 大小比较	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$

四、习题参考

(一) 参考答案

1. ③④①②; ②①④③

2. NH_4^+ 、 OH^- 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 NH_3 、 H_2O 、 H^+ ; Cl_2 、 Cl^- 、 H^+ 、 ClO^- 、 HClO 、 H_2O 、 OH^-

3. C; 4. C; 5. D; 6. D; 7. A; 8. A、D。

9. 注: 不同品牌的同类物品, 其相应的 pH 可能不尽相同。

物品	醋	酱油	酒	洗涤灵	84 消毒液	洗发液	洁厕剂	洗衣液	柔软剂
pH	5	6	7	8	12	6	1	8	6
$c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-12}	10^{-6}	10^{-1}	10^{-8}	10^{-6}

10. 样品号	A	B	C	D	E
样品 $c(\text{H}^+)/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	6.3×10^{-5}	7.2×10^{-6}	8.5×10^{-7}	5.6×10^{-8}	2.1×10^{-8}
样品 pH	4.2	5.1	6.1	7.3	7.7
适种作物		马铃薯、苹果、草莓、烟草	水稻、玉米、大豆、油菜、棉花、洋葱、生菜、苹果、香蕉、草莓、水仙花、玫瑰	小麦、薄荷、草莓、棉花	薄荷
改良建议	加适量熟石灰使近中性				

11. 图略。(1) 酸性 (2) $10, 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ (3) 9 mL

(二) 补充习题

1. 把 1 mL 0.1 mol/L H_2SO_4 溶液加水稀释成 2 L 溶液, 在此溶液中 H^+ , 其浓度接近于 ()。

- A. $1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ B. $1 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$
C. $1 \times 10^{-11} \text{ mol/L}$ D. $1 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

2. 99 °C 时, $K_w = 1 \times 10^{-12}$, 在该温度下, 将 1 mL 0.1 mol/L KOH 溶液加水稀释至 1 L, 则溶液的 pH 为 _____; 若加水稀释至 1 000 L, 则溶液的 pH 为 _____。

参考答案:

1. A。
2. 稀释至 1 L 时, pH 为 8; 稀释至 1 000 L 时, pH 为 6

第三节 盐类的水解

一、教学设计

盐溶液的酸碱性主要决定于盐类的组成, 与盐类水解密切相关。本节教学就是要利用电离平衡的理论来揭示盐类水解的实质, 同时帮助学生形成水解平衡的概念。

教材包括了三个部分:

第一部分是找规律, 从学生比较熟悉的盐类物质入手, 引导学生通过实验并运用归纳法分析盐类的组成与盐溶液酸碱性的对应关系。

第二部分是查原因。以水的电离平衡为基础, 分析盐类电离出的阴、阳离子与水电离出的 H^+ 和 OH^- 结合成弱酸或弱碱的趋势, 明确不同盐溶液呈现不同酸碱性的本质原因, 同时深化对过去所学“离子反应发生的条件”的认识。为此, 教科书设计了【思考与交流】、【学与问】和【家庭小实验】等多种活动与探究的形式。这部分是本节教学的重心, 也是对化学平衡、电离平衡以及水的离子积等知识的综合运用。

由于盐类发生水解, 使得我们的研究对象成为多个平衡并存的体系, 它们相互依存, 相



互制约，有时还相互促进。但是，由于溶液的酸碱性取决于 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小，而 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的相对大小又由 K_w 来制约，因此水的电离平衡就必然地成为分析问题的关键。这也正好为培养学生辩证思维能力提供了良好素材。

第三部分是谈变化。讨论影响盐类水解的主要因素，同时介绍盐类水解反应的利用。注重理论分析与实验探究相结合，强调了以下几点：

- (1) 从变化的过程和限度来看，盐类水解是可逆反应；
- (2) 从能量的变化来看，盐类水解是吸热反应；
- (3) 用平衡移动原理分析，影响盐类水解程度大小的因素主要有：

①所形成弱电解质的相对强弱；②盐溶液浓度的大小；③温度的高低；④溶液酸碱度的改变（如加入少量强酸或强碱抑制盐类水解）等。

本节教学应注意的问题：

(1) 因电离常数在本章属于选学内容，因此教科书中没有对弱酸弱碱盐溶液的酸碱性进行讨论。这一点在教学中是否引入需视学生实际而定。对于具体的弱酸弱碱盐溶液，其酸碱性可由成盐的弱酸和弱碱的电离常数大小来判断。例如，25℃时，HF 的电离常数为 7.2×10^{-4} ， H_2CO_3 的第一步电离常数为 4.3×10^{-7} ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的电离常数为 1.77×10^{-5} 。则 NH_4F 溶液呈酸性，而 NH_4HCO_3 溶液呈碱性。

$\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 溶液呈中性，这是一个特例，它与 NaCl 溶液呈中性既相似又不同。

(2) 关于酸式盐溶液的酸碱性以及多元弱酸盐的分步水解，情况比较复杂，例如 NaHCO_3 溶液呈碱性，而 NaHSO_4 呈酸性。由于本节教学的重心是正盐溶液的酸碱性分析，因此教科书中也未就此作具体讨论。

本节教学重点：盐类水解的本质。

本节教学难点：影响水解平衡的因素及水解反应方程式的书写。

教学建议如下：

1. 新课引入。以【科学探究】的内容为基础，测定一组盐溶液的 pH，然后找出盐类组成与溶液酸碱性之间的规律性联系（实验可以由学生分组进行，每组测三四种盐溶液即可，然后将实验结果汇总）。实验结果可用下面的表 1 记录：

记录表 1

盐溶液 (0.1 mol/L)	盐类型	pH	溶液 酸碱性	盐溶液 (0.1 mol/L)	盐类型	pH	溶液 酸碱性
NaCl				KNO_3			
Na_2CO_3				NH_4Cl			
Na_3PO_4				$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
CH_3COONa				MgCl_2			

对上述实验结果进行分析归纳后，形成对盐溶液酸碱性的规律性的认识，其结论可用下面的表 2 记录：

记录表 2

盐的类型	强酸强碱盐	强酸弱碱盐	强碱弱酸盐
溶液的酸碱性	中性	酸性	碱性

注：关于表 1 中所测各溶液 pH 相对大小的比较，它不仅定性说明成盐的类型不同，溶液酸碱性不同；还可以借助弱酸、弱碱的电离常数说明成盐时，酸和碱的相对强度相差越大，则对所形成的盐溶液的酸碱性影响程度越大。这一点，可根据学生的实际情况，作为教学的机动素材留待后面（或课后）讨论。

2. 在分析盐溶液呈现不同酸碱性的原因时，应准确把握教材中【思考与交流】的设计意图，那就是要充分调动学生学习的主动性。不宜首先让学生通过阅读教材填写表格，使学生的思维活动陷入被动状态。而是要让学生在观察前面的实验现象基础上，学会主动的发现问题、寻找规律、分析原因。在分析过程中，教师的作用应表现为适时地给学生引导，最终应让学生明确以下问题：

(1) 上述各种盐在溶于水后均完全电离，但都不产生 H^+ 或 OH^- ，溶液中的 H^+ 和 OH^- 全部来自水的电离： $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$

(2) 在纯水中，由水电离产生的 H^+ 和 OH^- 数目应该是相等的，当加入某些盐之后，溶液的酸碱性发生了明显变化，表明 $c(H^+) \neq c(OH^-)$ 。[这就是要让学生发现的异常现象，因为无论盐的电离还是水的电离都不会直接导致溶液中 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 不相等！]

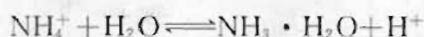
那么，导致 $c(H^+)$ 和 $c(OH^-)$ 不相等的原因是什么？为什么相同类型的盐对溶液酸碱性的影响相似？（这正是要引起学生关注并研究的问题。）

(3) 盐溶于水并电离都是在水分子的作用下发生的，由此可见，在溶液中的各种离子并非孤立存在，它们在运动过程中相互作用。那么，这些离子间的相互作用又是如何影响溶液酸碱性的呢？（这时，就是要使学生的思维从宏观深入到微观，从静态转到动态，并直抵问题的核心。）

3. 在重点剖析 NH_4Cl 的水解过程时，应引入矛盾的“对立与统一”以及矛盾的“特殊性与普遍性”的哲学观点，通过讨论明确：

(1) 由于 HCl 是强电解质，所以 NH_4Cl 电离出的 Cl^- 不能水解。而 NH_4Cl 电离出的 NH_4^+ 与 H_2O 电离产生的 OH^- 能形成弱电解质 $NH_3 \cdot H_2O$ ，使 OH^- 成为两种弱电解质电离平衡争夺的焦点，它必须同时满足两个电离平衡的需求。正是由于部分 OH^- 与 NH_4^+ 的结合，使溶液中 $c(OH^-)$ 降低，并迫使 H_2O 的电离平衡向电离的方向移动，导致溶液中 $c(H^+)$ 增大，这就是 NH_4Cl 溶液呈酸性的根本原因。

(2) 尽管溶液中 $c(H^+)$ 增大是 NH_4^+ 水解的必然结果，但与此同时，因水解反应而增加的 H^+ 又能与弱碱—— $NH_3 \cdot H_2O$ 发生中和反应，从而抑制 NH_4^+ 的进一步水解，最终达到水解平衡。因此，上述作用的总过程可表示为：



在上面讨论的基础上，再简略分析 $Al_2(SO_4)_3$ 等强酸弱碱盐溶液呈酸性的原因，即可发现它们与 NH_4Cl 溶液呈酸性的原因极为类似，从而理解这类具有普遍意义的现象在本质上的联系。



4. 关于强碱弱酸盐的水解反应, 也可视学生情况, 以 Na_2CO_3 为例, 介绍多元弱酸根离子的分步水解:



这对学生比较完整地理解水解反应原理有一定的帮助, 但不宜扩展太多。

5. 在分析不同盐类水解过程之后, 应使学生对盐类水解有一个总体认识。

(1) 盐类水解属于离子反应, 其实质是: 在溶液中盐电离出来的离子与水所电离出来的 H^+ 或 OH^- 结合生成弱电解质的反应, 叫做盐类的水解。教科书中设计的【学与问】应该是强化这一概念的必要活动。

(2) 水解平衡就是一种化学平衡, 盐类水解的程度大小与物质的本性有关。因此, 反应中形成的弱酸或弱碱电离程度越小, 则盐的水解程度越大。本节后面的【科学视野】中介绍了盐的水解常数及其与弱酸、弱碱电离常数的关系。这些内容有利于加深学生对水解平衡的理解, 教学中可根据学生的实际情况选择介绍, 但只限于加深学生对水解平衡的认识, 对水解常数不作要求。

(3) 盐类水解也就是酸碱中和反应的逆过程。中和反应是放热反应, 因此水解反应是吸热反应。

6. 组织【科学探究】和【思考与交流】活动, 主要是分析影响水解平衡移动的因素。以 NH_4Cl 的水解为例:



当条件发生如下改变时, 均会导致平衡发生移动。

①加入少量 NH_4Cl 晶体; ②加水稀释; ③滴加少量 NaOH 溶液; ④滴加少量浓氨水; ⑤滴加少量盐酸; ⑥加入少量锌粒; ⑦加入少量 Na_2CO_3 粉末; ⑧加热; 等等。

但要注意加水稀释 NH_4Cl 溶液时, 尽管能促使水解平衡右移, 并且 NH_4^+ 的水解程度也确实增大。但在分析原因时, 应指出是因为稀释时生成物 $c(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})$ 和 $c(\text{H}^+)$ 都减小, 而反应物只有 $c(\text{NH}_4^+)$ 减小, 所以平衡向右移动不能认为是由于 $c(\text{H}_2\text{O})$ 增大的结果, 因为在稀的盐溶液中, $c(\text{H}_2\text{O})$ 基本是一个常数。

如果借助水解平衡常数表达式进行分析, 对上述结论都比较方便理解。但新课程标准和教科书对水解平衡常数的推导和应用均不作要求, 因此, 只能利用平衡移动原理作一些定性的说明, 不宜深入探讨。

7. 关于高价阳离子(如 Fe^{3+})的水解, 实际是分步进行的。但常常为了讨论问题的方便, 就作一步写出, 如:



8. 关于水解反应的应用, 可在教科书中相关知识介绍的基础上, 适当扩充一些。

二、活动建议

【科学探究】

1. 因 FeCl_3 属于强酸弱碱盐, 生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是一种弱碱, 并且难溶, 所以 FeCl_3 易水解。其水解反应的离子方程式为:



2. 影响 FeCl_3 水解的因素有：①加入少量 FeCl_3 晶体，增大 $c(\text{Fe}^{3+})$ ；②加水稀释；③加入少量盐酸，增大 $c(\text{H}^+)$ ；④加入少量 NaF 晶体，降低 $c(\text{Fe}^{3+})$ ；⑤加入少量 NaHCO_3 ，降低 $c(\text{H}^+)$ ；⑥升高温度等。

判断上述水解平衡移动的方向依据有多种。一是平衡移动原理；二是可以通过溶液颜色深浅变化作判断（如加热时，溶液颜色明显变深，表明平衡是向水解方向移动）；三是通过溶液酸度变化（如加入少量 FeCl_3 晶体前后，测溶液 pH 变化）；四是观察有无红褐色沉淀析出（如加入少量 NaHCO_3 后，使 Fe^{3+} 的水解程度趋向完全）。

3. 通过实验得出的主要结论有：① Fe^{3+} 的水解是一个可逆过程；②水解平衡也是一个动态平衡；③ Fe^{3+} 的水解属于吸热反应；④改变平衡的条件（如温度、浓度等），水解平衡就会发生移动；⑤当加入的物质能与溶液中的离子结合成很难电离的弱电解质， Fe^{3+} 的水解程度就可能趋向完全。

三、问题交流

【思考与交流 1】

	NaCl 溶液	NH_4Cl 溶液	CH_3COONa 溶液
$c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 相对大小	$c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$	$c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$
溶液中的粒子	Na^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 OH^- 、 H_2O	NH_4^+ 、 Cl^- 、 H^+ 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 OH^- 、 H_2O	CH_3COO^- 、 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 、 CH_3COOH 、 H_2O
有无弱电解质生成	无	有	有
相关离子方程式	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ $\text{NaCl} = \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{OH}^- + \text{H}^+$ $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH}$

【学与问】

离子反应发生的条件中，有水生成一条可扩展为有弱电解质生成。

四、习题参考

（一）参考答案

1. D；2. B；3. C；4. D。

5. 甲，即使是弱酸，所电离出的 H^+ 必须与强碱电离出的 OH^- 相等（ $\text{pH} = 7$ ），即 $c(\text{A}^-) = c(\text{M}^+)$

6. $>$ ， $\text{Al}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Ba}^{2+} + 4\text{OH}^- = 2\text{BaSO}_4 \downarrow + \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ；

$=$ ， $2\text{Al}^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 3\text{Ba}^{2+} + 6\text{OH}^- = 3\text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$

7. $\text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$ ， $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{CaCO}_3 \downarrow$

8. Na_2CO_3 溶液的 $\text{pH} > \text{NaHCO}_3$ 溶液的 pH ，因为由 HCO_3^- 电离成 CO_3^{2-} 比由 H_2CO_3 电离成 HCO_3^- 更难，即 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 是更弱的弱酸盐，所以水解程度会大一些。

9. (1) $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \uparrow + 2\text{HCl} \uparrow$

(2) AlCl_3 溶液易发生水解， $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 SOCl_2 混合加热， SOCl_2 与 $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中的结晶水作用，生成无水 AlCl_3 及 SO_2 和 HCl 气体。



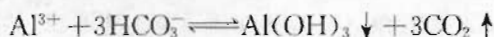
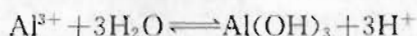
10. 加水的效果是增加水解反应的反应物 $c(\text{SbCl}_3)$, 加氨水可中和水解反应生成的 HCl , 以减少生成物 $c(\text{H}^+)$, 两项操作的作用都是使化学平衡向水解反应的方向移动。

* 11. 受热时, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水解反应的生成物 HCl 逸出反应体系, 相当于不断减少可逆反应的生成物, 从而可使平衡不断向水解反应方向移动; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 没有类似可促进水解反应进行的情况。

(二) 补充习题

泡沫灭火器内装有 NaHCO_3 饱和溶液, 该溶液呈碱性的原因是: _____; 灭火器内另有一容器中装有 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 该溶液呈酸性的原因是: _____。当意外失火时, 使泡沫灭火器倒过来即可使药液混合, 喷出 CO_2 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 阻止火势蔓延。其相关的离子方程式为: _____。

参考答案: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$



第四节 难溶电解质的溶解平衡

一、教学设计

在学生学习了弱电解质的电离平衡、水的电离和溶液的酸碱性、盐类水解平衡之后, 教科书接着介绍“难溶电解质的溶解平衡”, 可帮助学生更全面的了解水溶液中离子平衡相关的理论, 使他们更为透彻地理解在溶液中发生离子反应的原理。

本节内容的基本知识框架是:



在教学方法上, 本节教材以理论分析与实验探究并重, 注重学习过程的作用。先后以四个【思考与交流】为主线, 辅助以必要的【资料】查询、“废水处理化学沉淀法工艺流程”介绍和“实验”活动, 始终强调学生的主动参与。

关于学习过程中的思维训练, 教科书突出地以辩证思维为特征, 以溶解与沉淀这两个互逆的过程作为研究的对象, 从“沉淀的生成”“沉淀的溶解”和“沉淀的转化”等不同角度反复地论证物质溶解的绝对性和物质溶解限度大小的相对性, 并且在论证物质的“溶”与“不溶”之间更使水溶液中各种微观粒子的相互作用以动态的形式展示出来, 最终得出结论: 沉淀的生成、溶解和转化实质就是沉淀溶解平衡的建立和移动的过程。

教学中应注意的问题:

1. 为了便于学生深入理解难溶电解质的溶解平衡, 教科书通过【科学视野】提供了有关

“溶度积”的阅读材料供学生选学和参考。教学中不要求学生掌握有关“溶度积”的计算。

2. 把握住知识的深度和教学语言的科学性,在难电离物质的溶解平衡问题上的讨论宜粗不宜细。需要指出的是,难溶电解质的溶解平衡和难电离物质(弱电解质)的电离平衡不能混为一谈。首先从物质类别方面看,难溶电解质可以是强电解质也可以是弱电解质[如 BaSO_4 是强电解质,而 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 是弱电解质],而难电离物质只能是弱电解质。再从变化的过程来看,溶解平衡是指已溶解的溶质与未溶解的溶质之间形成的沉淀与溶解的平衡状态;而电离平衡则是指已经溶解在溶液中的弱电解质分子与离子之间的转化达到平衡状态。关于这类问题要让学生了解,但不必深入探讨。

本节教学重点:难溶电解质的溶解平衡。

本节教学难点:难溶电解质的溶解和转化。

教学建议如下:

1. 新课引入。通过一组补充实验,帮助学生回顾溶解平衡的相关知识,为后面将“有难溶物生成的离子反应”转化为“难溶电解质溶解的问题”来研究作铺垫。

【补充实验 3-4-1】展示室温下 NaCl 的饱和溶液,并明确 NaCl 的溶解是在水分子的作用下实现的。

【讨论】

(1) 可采用什么方法判断该溶液是否为 NaCl 的饱和溶液? NaCl 在水溶液里达到溶解平衡状态时有何特征?

取 2 mL NaCl 溶液于一支试管中,加入少量 NaCl 晶体,充分振荡后,晶体没有溶解,表明该溶液是 NaCl 的饱和溶液,否则就不是。(可同时用实验验证)

当 NaCl 在水溶液里达到溶解平衡状态时,其溶解速率与结晶速率相等;并且只要溶解平衡的条件(如温度、溶剂的量等)不变,该溶液中溶解的 NaCl 的量就是一个恒定值。

(2) 欲使该溶液中 NaCl 析出的方法有哪些?

①加热浓缩;

②冷冻降温。

【补充实验 3-4-2】取 4 mL NaCl 饱和溶液,滴加 1~2 滴浓盐酸(约 12 mol/L),即可观察到大量白色沉淀产生。(提示:常温下 NaCl 饱和溶液的质量分数约为 26.5%,密度约为 1.20 g/cm³,物质的量浓度约为 5.43 mol/L。)

【讨论】你认为发生上述变化现象的原因是什么?

根据溶液中离子的组成,析出的只能是 NaCl 晶体。由于浓盐酸的加入,使 $c(\text{Cl}^-)$ 明显增大,进而使溶液中 Na^+ 和 Cl^- 结晶速率加快,所以有 NaCl 晶体析出。

上面的实验和讨论共同证明了一点:溶解在溶液中的 Na^+ 和 Cl^- 仍然存在着相互作用,仍然有机会重新结合,甚至形成 NaCl “沉淀”析出,这与溶液中有难溶电解质生成的离子反应有极大的相似性。同时,也证明了 NaCl 的溶解过程是可逆的,在 NaCl 的饱和溶液中确实存在着溶解平衡。

【问题】可溶性电解质的溶解既然存在着溶解平衡,那么难溶电解质在水中是否也存在着溶解平衡呢?(可以由此引出新课中的第一个【思考与交流】)

2. 教学中,应让学生明白:为什么要将“生成沉淀的离子反应”转化成“固体溶解的问



题”来讨论。这是因为“生成沉淀的离子反应”常常给人的印象是一种单向的变化过程，是不可逆的，而“固体溶解”却是一种双向互变的、动态的过程。因此，这种讨论问题方式的改变不仅仅是为了介绍一个知识点，更是对一种思维方式的探讨。当我们需要深入了解事物变化的原因时，常常需要摆脱习惯的定势思维模式，学会变换观察问题的角度来重新认识和思考，并且我们关注的也不应仅仅是发生变化的事物本身，还要关注影响事物变化的环境。

以 AgNO_3 溶液与 NaCl 溶液反应为例。在 AgNO_3 溶液中， Ag^+ 显然是在水分子的作用下成为溶液中自由移动的离子，但是与 NaCl 溶液混合时立即会出现白色沉淀，这表明 Ag^+ 和 Cl^- 之间存在着强烈的相互作用，环境的改变使离子存在的形态也发生了根本性的改变。但是，对于已经形成沉淀的 AgCl 来说，溶液中的水分子是否可能使其中的部分 Ag^+ 和 Cl^- 重新溶解呢？当学生查阅了相关资料后，答案应该是肯定的。至此，对于 AgCl 沉淀的生成可以有如下几点认识：

- (1) Ag^+ 和 Cl^- 之间存在着强烈的相互作用；
- (2) AgCl 在水中的溶解度确实很小；
- (3) 在一定条件下， AgCl 在水中的溶解可以处于平衡状态。

通常，我们习惯认为 AgCl 是“不溶”性物质， AgNO_3 溶液与 NaCl 溶液的反应是“不可逆反应”，现在看来，这些都不是绝对的。当我们将“生成沉淀的离子反应”转化成“固体溶解的问题”来讨论时，我们所研究的对象就自然地处于动态地、变化的状态之中，我们对生成沉淀的离子反应本质就有了更为透彻地理解，这也为后面学习沉淀的溶解与转化奠定了基础。

3. 关于沉淀的生成和溶解，实际是分别围绕着难溶电解质溶解平衡中两个不同的方面进行讨论。这部分设计了两个【思考与交流】活动，主要是激发学生的思维，起一个导向作用，至于讨论问题的广度和深度须视学生实际情况而定。

但需要使学生明白：生成难溶电解质的沉淀，是工业生产、环保工程和科学研究中除杂质或提纯物质的重要方法之一（并不是唯一方法）。可以在重点讨论溶液中 Fe^{3+} （也可以是其他离子）的沉淀方法的基础上，大概地介绍以下几点：

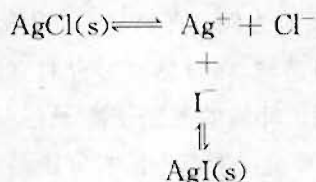
- (1) 沉淀剂的选择（要求除去溶液中的某种离子，又不能影响其他离子的存在，并且由沉淀剂引入溶液的杂质离子还要便于除去）；
- (2) 形成沉淀和沉淀完全的条件（由于难溶电解质溶解平衡的存在，在合理选用沉淀剂的同时，有时还需要考虑溶液 pH 和温度的调控）；
- (3) 不同沉淀方法的应用。
 - ①直接沉淀（为除去指定的溶液中某种离子或获取该难溶电解质）；
 - ②分步沉淀（为鉴别溶液中含有哪些离子，或是为分别获得不同难溶电解质）；
 - ③共沉淀（为除去一组某种性质相似的离子，加入合适的沉淀剂）；
 - ④通过氧化还原反应等方式改变某离子的存在形式，促使其转变为溶解度更小的难溶电解质以便分离出去。

另一方面，关于沉淀溶解的讨论，必须以探讨影响溶解平衡移动的条件为中心，了解几种促使沉淀溶解的基本方法，如通过温度的改变、溶液 pH 的调控、弱电解质的形成等等。根据学生情况，还可以简略介绍配位化合物的形成或氧化还原反应等因素对难溶电解质溶解

平衡的影响。

4. 关于沉淀的转化, 应该理解为难溶电解质溶解平衡移动的一种特殊形式 (尽管原有的难溶电解质并没有完全转化为可溶物的形式)。

围绕【实验 3-4】的讨论, 结合卤化银的转化和硫化银的生成, 需要从溶解平衡移动的角度具体分析, 例如:



尽管课程标准并不要求学生掌握“溶度积相关的计算”, 但为了便于学生在【思考与交流】活动中能真正理解难溶电解质转化的原理, 可以考虑把相关溶度积常数作为信息提供给学生, 通过教师的辅助, 使学生大致了解: 虽然 AgCl 饱和溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 很小, 但 AgI 的溶解度更小, 所以能使溶液中 $c(\text{Ag}^+)$ 降到更低, 致使 AgCl 的溶解平衡发生移动, 最终会全部转化为 AgI 。

在完成上述分析之后, 应引导学生写出相关反应的离子方程式:



这有助于学生对难溶电解质的转化有一个比较完整的理解。

二、活动建议

【实验 3-3】

实验中的 Mg(OH)_2 沉淀可以通过 MgCl_2 溶液与 NaOH 溶液反应生成, 然后通过过滤或离心机分离获得沉淀物。

实验中应使用过量的 NH_4Cl 浓溶液, 并要注意充分振荡, 以加速 Mg(OH)_2 的溶解。实际上, Mg(OH)_2 沉淀溶于 NH_4Cl 溶液具有较大的可逆性。 Mg(OH)_2 可以溶于 NH_4Cl 溶液转化成 MgCl_2 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 而 MgCl_2 溶液也能与氨水作用生成 Mg(OH)_2 沉淀。原因是: Mg^{2+} 在溶液中开始沉淀的 pH 为 9.5, 完全沉淀时的 pH 为 11.0。

虽然 Mg(OH)_2 属于难溶电解质, 但其溶解于水的部分足以使酚酞溶液变红。如果在该实验中补充这个内容, 也可以帮助学生直观认识到物质的“不溶性”是相对的。

实验现象如下表所示:

滴加试剂	蒸馏水	盐酸	氯化铵溶液
现象	固体无明显溶解现象	迅速溶解	可溶

【实验 3-4】

实验中, 先后滴加 NaCl 溶液、 KI 溶液、 Na_2S 溶液, 最好均为 10 滴。若滴入量太少 (如各 2~3 滴), 虽可能先后观察到 AgCl 、 AgI 、 Ag_2S 的沉淀形成, 但只是形成几种难溶电解质的混合物, 并不是难溶电解质间的转化, 以致不能真正达到实验的预期目的。

步骤	NaCl 和 AgNO_3 溶液混合	向所得固液混合物中滴加 KI 溶液	向新得固液混合物中滴加 Na_2S 溶液
现象	有白色沉淀析出	白色沉淀转化为黄色	黄色沉淀转化为黑色



【实验 3-5】

为加速 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，可在滴加 FeCl_3 溶液之后充分振荡，再静置观察。

步骤	MgCl_2 溶液中滴加 NaOH 溶液	向白色沉淀中滴加 FeCl_3 溶液	静置
现象	有白色沉淀析出	白色沉淀变红褐色	红褐色沉淀析出，溶液褪至无色

三、问题交流

【思考与交流 1】

此交流的作用在于让学生应用已学知识积极思考，有利于其对沉淀溶解平衡的理解。

1. 溶解度可以很小很小，但仍有度。溶与不溶，是相对的，没有绝对不溶的物质。
2. 生成沉淀的离子反应不能真正进行到底。说生成沉淀的离子反应能够完全也是相对的。

【思考与交流 2】

该交流具有对沉淀生成反应应用进行小结的性质。

1. 在无需考虑其他因素的情况下，从溶解度大小考虑，应选择钡盐。
2. 从溶解度是否足够小考虑。选择合适的沉淀剂或不断破坏溶解平衡使平衡向生成沉淀的反应方向移动。在溶液中，不能通过沉淀的方法除去要除去的全部离子。但一般认为，当欲除去的离子浓度小于 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 时，沉淀基本完全。

【思考与交流 3】

1. 溶于盐酸： $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

溶于氯化铵： $\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

2. 上面两个反应中， $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 在水中少量溶解、电离出的 OH^- 分别与酸和盐电离出的 H^+ 、 NH_4^+ 作用，生成弱电解质 H_2O 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，它们的电离程度小，在水中比 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 更难释放出 OH^- ， H_2O 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的生成使 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的溶解沉淀平衡向溶解方向移动，直至完全溶解。

设法从沉淀溶解平衡体系中不断移去沉淀溶解、电离出的离子，如使生成弱电解质，可达到使沉淀溶解的目的。

【思考与交流 4】

1. 如教科书下文中所述。
2. 颠倒操作步骤，转化不会发生。沉淀一般从溶解度小的转化为溶解度更小的。解释略。

四、习题参考

(一) 参考答案

1. 文字描述略。

	$c(\text{Ag}^+)$	$c(\text{Cl}^-)$	$m(\text{AgCl})$
反应初始	最大	最大	最小
达到溶解平衡前	变小	变小	变大
达到溶解平衡时	不变	不变	不变

2. C; 3. C; 4. D。

5. (1) S^{2-} 与 H^+ 作用生成的 H_2S 气体会逸出反应体系, 使 FeS 的沉淀溶解平衡向溶解方向移动。

(2) 硫酸钙也难溶于水, 因此向碳酸钙中加硫酸是沉淀转化的问题, 但硫酸钙的溶解度大于碳酸钙, 转化不能实现。醋酸钙溶于水, 且醋酸提供的 H^+ 与碳酸钙沉淀溶解平衡中的 CO_3^{2-} 作用, 可生成 CO_2 逸出反应体系, 使其沉淀溶解平衡向溶解的方向移动。

(3) 硫酸溶液中的 SO_4^{2-} 对 $BaSO_4$ 的沉淀溶解平衡有促进平衡向生成沉淀的方向移动的作用。

6. 略。

(二) 补充习题

1. 要除去 $MgCl_2$ 酸性溶液里少量的 $FeCl_3$, 不宜选用的试剂是 ()。

(A) MgO (B) $MgCO_3$ (C) $NaOH$ (D) $Mg(OH)_2$

2. 已知 $25^\circ C$, AgI 的饱和溶液中 $c(Ag^+)$ 为 $1.22 \times 10^{-8} \text{ mol/L}$, $AgCl$ 的饱和溶液中 $c(Ag^+)$ 为 $1.25 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。若在 5 mL 含有 KCl 和 KI 各为 0.01 mol/L 的溶液, 加入 $8 \text{ mL } 0.01 \text{ mol/L } AgNO_3$ 溶液, 这时溶液中所含溶质的离子浓度由大到小的次序是: _____。

参考答案:

1. C; 2. $c(K^+) > c(NO_3^-) > c(Cl^-) > c(Ag^+) > c(I^-)$

教学资源

1. 决定强、弱电解质的因素

决定强、弱电解质的因素较多, 有时一种物质在某种情况下是强电解质, 而在另一种情况下, 又可以是弱电解质。下面从键型、键能、溶解度、浓度和溶剂等方面来讨论这些因素对电解质电离的影响。

(1) 电解质的键型不同, 电离程度就不同。已知典型的离子化合物, 如强碱 [$NaOH$ 、 KOH 、 $Ba(OH)_2$]、大部分盐类 ($NaCl$ 、 $CaCl_2$ 等) 以及强极性化合物 (如 HCl 、 H_2SO_4 等), 在极性水分子作用下能够全部电离, 导电性很强, 我们称这种在水溶液中能够完全电离的物质为强电解质。而弱极性键的共价化合物, 如 CH_3COOH 、 HCN 、 $NH_3 \cdot H_2O$ 等, 在水中仅部分电离, 导电性较弱, 我们称这种在水溶液中只能部分电离的物质为弱电解质。所以, 从结构的观点来看, 强、弱电解质的区分是由于键型的不同所引起的。但是, 仅从键型来区分强、弱电解质是不全面的, 即使强极性共价化合物也有属于弱电解质的情况, HF 就是一例。因此, 物质在溶液中存在离子的多少, 还与其他因素有关。

(2) 相同类型的共价化合物由于键能不同, 电离程度也不同。例如, HF 、 HCl 、 HBr 、 HI 就其键能来说是依次减小的, 这可从它们的电负性之差或气体分子的偶极矩来说明。

从它们分子内核间距的依次增大, 分子的键能依次减小来看, HF 的键能最大, 分子结合得最牢固, 在水溶液中电离最困难。再加上 HF 分子之间由于形成氢键的缘故而有缔合作用, 虽然在水分子的作用下一部分 HF 离子化, 离解为 H_3O^+ 和 F^- , 但离解出来的 F^- 很快



地又和 HF 结合成为 HF_2^- 、 H_2F_3^- 、 H_3F_4^- 等离子。在 1 mol/L HF 溶液中, F^- 仅占 1%, HF_2^- 占 10%, 而大部分都是多分子聚合的离子: H_2F_3^- 、 H_3F_4^- ……这样就使 HF 成为一种弱酸, 而 HCl、HBr、HI 都是强酸。从 $\text{HCl} \rightarrow \text{HI}$, 它们分子内的核间距依次增大, 键能依次减小, 所以它们的电离度逐渐略有增大。但是, 仅从键能大小来区分强、弱电解质也是片面的, 有些键能较大的极性化合物也有属于强电解质的情况。例如, H—Cl 的键能 (431.3 kJ/mol) 比 H—S 的键能 (365.8 kJ/mol) 大, 在水溶液中 HCl 却比 H_2S 容易电离。

(3) 电解质的溶解度也直接影响着电解质溶液的导电能力。有些离子化合物, 如 BaSO_4 、 CaF_2 等, 它们溶于水时全部电离, 属强电解质, 但它们的溶解度很小, 使它们的水溶液的导电能力很弱, 但它们在熔融状态时导电能力很强。

(4) 电解质溶液的浓度不同, 电离程度也不同。溶液越稀, 电离度越大。因此, 有人认为如盐酸和硫酸只有在稀溶液中才是强电解质, 在浓溶液中, 则是弱电解质。由蒸气压的测定知道 10 mol/L 的盐酸中有 0.3% 是共价分子, 因此 10 mol/L 的盐酸中 HCl 是弱电解质。通常当溶质中以分子状态存在的部分少于千分之一时就可认为是强电解质, 当然在这里“强”与“弱”之间是没有严格界限的。

(5) 溶剂的性质也直接影响电解质的电离。例如, 对于离子化合物来说, 水和其他极性溶剂的作用主要是削弱晶体中离子间的引力, 使之解离。根据库仑定律, 离子间的引力为:

$$F = \frac{k}{\epsilon} \cdot \frac{Q_1 Q_2}{r^2}$$

式中 k 为静电力常量, Q_1 、 Q_2 为离子的电量, r 为离子间距离, ϵ 为溶剂的介电常数。从上式可以看出, 离子间引力与溶剂的介电常数成反比。水的介电常数 $\epsilon=81$, 所以像 LiCl、KCl 这些离子化合物, 在水里易于电离, 表现出强电解质的性质。而乙醇和苯等介电常数较小 (乙醇 $\epsilon=27$, 苯 $\epsilon=2$), 离子化合物在其中难于电离, 表现出弱电解质的性质。

因此弱电解质和强电解质, 并不是物质在本质上的一种分类, 而是由于电解质在溶剂等不同条件下所造成的区别, 彼此之间没有明显的界限。

2. 盐类是否都是强电解质

大多数盐类是强电解质, 少数的盐有形成共价键的倾向, 电离度很小, 属于弱电解质。例如, 氯化汞、碘化镉等虽然也是由离子组成的, 但是 Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 容易被阴离子所极化, 而 Cl^- 、 I^- 等又是容易极化的阴离子, 由于阳、阴离子间的相互极化作用, 电子云产生较大的变形, 引起了键的性质的改变, 它们的熔点和沸点不如离子晶体那样高。

	HgCl_2	CdI_2
熔点/ $^{\circ}\text{C}$	276	388
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	302	713

实验证明, HgCl_2 的水溶液几乎不导电, 即使在很稀的溶液中, 它的电离度也不超过 0.5%。这说明 HgCl_2 在溶液里主要是以分子形式存在的, 只有少量的 HgCl^+ 、 Hg^{2+} 和 Cl^- 离子。

过渡金属的盐在水溶液中常出现类似于上述的情况。

3. 影响弱酸、弱碱电离平衡的因素

弱酸、弱碱的电离平衡是一个暂时的、相对动态平衡。当外界条件改变时, 电离平衡

也会发生平衡移动,从而使弱酸或弱碱的电离程度有所增减。因此可以应用平衡移动原理,通过改变外界条件,控制弱酸、弱碱的电离程度。下面主要讨论温度、共同离子和盐的影响。

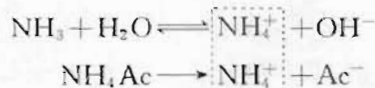
(1) 温度的影响

温度变化能使化学平衡发生移动,但是由于温度变化时,电离平衡常数的改变极小,因此常温范围下可以认为温度对电离平衡没有影响。

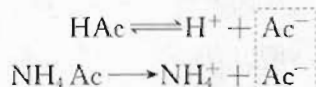
(2) 同离子效应

离子浓度的改变,对弱酸、弱碱电离程度的影响极为显著。

例如在氨水中,加入一些 NH_4Ac 时,由于 NH_4Ac 是强电解质,在溶液中完全电离,这样,溶液中 NH_4^+ 离子浓度就会大大增加。使 $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 电离平衡向左移动,从而降低了氨水的电离度。



对于 HAc 溶液,情况也是如此。当加入强电解质 NH_4Ac 时, Ac^- 离子浓度大大增加,电离平衡 $\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$ 向左移动,这时 HAc 的电离度降低。



综合上面的分析,可得出下列结论:在弱电解质溶液中,加入与该弱电解质有共同离子的强电解质时,弱电解质的电离平衡会向左移动,以致弱电解质的电离度减小。这种现象,叫做同离子效应。

同离子效应在生产和科学实验中应用很广。

(3) 盐效应

在弱电解质溶液中,如加入其他强电解质盐时,则该弱电解质的电离度将会增大。例如在 0.1 mol/L HAc 溶液中,加入 0.1 mol/L NaCl 则 $c(\text{H}^+)$ 不再是 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,而是 $1.68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;其电离度也不是 1.33% ,而是 1.68% 了。这种影响,叫做盐效应。

盐效应的产生,是由于强电解质的加入,增大了溶液中的离子浓度,使溶液中离子间的相互牵制作用增强,即活度降低,离子结合为分子的机会减少,降低了分子化的速度,因此,重新达到平衡时 HAc 的电离度要比未加 NaCl 时大。

在前述同离子效应发生的同时,必然伴随着盐效应的发生。盐效应虽然可使弱酸或弱碱的电离度增加一些,但是数量级一般是不改变的。如在上述 0.1 mol/L HAc 溶液中,加入 0.1 mol/L NaCl 后,电离度从 1.33% 增到 1.68% , $c(\text{H}^+)$ 从 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 增到 $1.68 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,在数值上似乎增加不少(25%),但从数量级来比较,就没有多大差别。而同离子效应的影响要大得多, 0.1 mol/L NH_4Ac 的存在,使 0.1 mol/L HAc 溶液的电离度从 1.33% 减低到 0.0176% , $c(\text{H}^+)$ 从 $1.33 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 减为 $1.76 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,这些实例充分说明同离子效应和盐效应,在影响溶液的酸性或碱性的作用上,不能相提并论。对于很稀的溶液,倘若不考虑盐效应,并不会因此而引起严重错误。

4. 影响水解平衡移动的因素

盐类水解程度的大小,除与盐的本性有关外,还受下列因素的影响:



(1) 温度的影响

中和反应是放热反应，水解反应是吸热反应。升高温度平衡会向吸热方向移动，即加热可促进水解。例如， FeCl_3 稀溶液加热时，溶液颜色变深，最后可析出棕色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀。在化学实验中常采用加热促进水解来达到分离和合成的目的。

(2) 盐浓度的影响

以醋酸盐的水解为例：



稀释盐溶液可促进水解，是因为稀释时，生成物 $c(\text{HAc})$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 都减小，而反应物中只有 $c(\text{Ac}^-)$ 减小，所以平衡向右移动。

(3) 酸度的影响

盐类的水解会引起溶液酸度的变化，因此根据平衡移动原理，通过控制溶液的酸度就可以控制水解平衡。如向 Na_2CO_3 溶液中加入酸， H^+ 中和了水解产生的 OH^- ，水解平衡右移，产生 CO_2 气体。又如 SnCl_2 溶液中，由于水解产生碱式氯化亚锡沉淀，要配制 SnCl_2 溶液，常用盐酸而不用蒸馏水，就是利用提高酸度使下列水解平衡向左移动：



从而达到减小水解程度而不至析出沉淀的目的。

人教版®

第四章 电化学基础

本章说明

一、教学目标

1. 进一步了解原电池的工作原理，能写出其电极反应和电池反应方程式。
2. 了解常见的化学电源的种类及其工作原理，知道它们在生产、生活和国防中的实际应用。
3. 了解电解池的工作原理，知道电解在氯碱工业、电镀、电冶金方面的应用。
4. 能解释金属发生电化学腐蚀的原因，认识金属腐蚀的危害，知道防护金属腐蚀的方法，并能从实验探究中获得体会。

二、内容分析

1. 地位和功能

本教科书的第一章着重研究了化学反应与热能的关系，本章着重研究化学反应与电能的关系，二者都属于热力学研究的范畴。

电化学是研究化学能与电能相互转换的装置、过程和效率的科学，它的应用十分广泛，在分析、合成等领域应用很广，由此形成的工业也很多，如电解、电镀、电冶金、电池制造等。因此本章知识有利于学生了解电化学反应所遵循的规律，知道电化学知识在生产、生活和科学研究中的作用。同时，本章还设计了一些有趣的实验和科学探究活动，这有利于学生增强探索化学反应原理的兴趣，树立学习和研究化学的志向。

2. 内容结构

本章包括原电池、化学电源、电解池、金属的电化学腐蚀与防护四部分内容。

原电池 学生在必修化学2中学习了由锌片、铜片和稀硫酸溶液组成的简单原电池，初步了解了原电池原理。在本章第一节中将学习带有盐桥的较复杂的原电池，进一步认识原电池的构成和反应原理，了解设计原电池、选用正、负电极的原则。

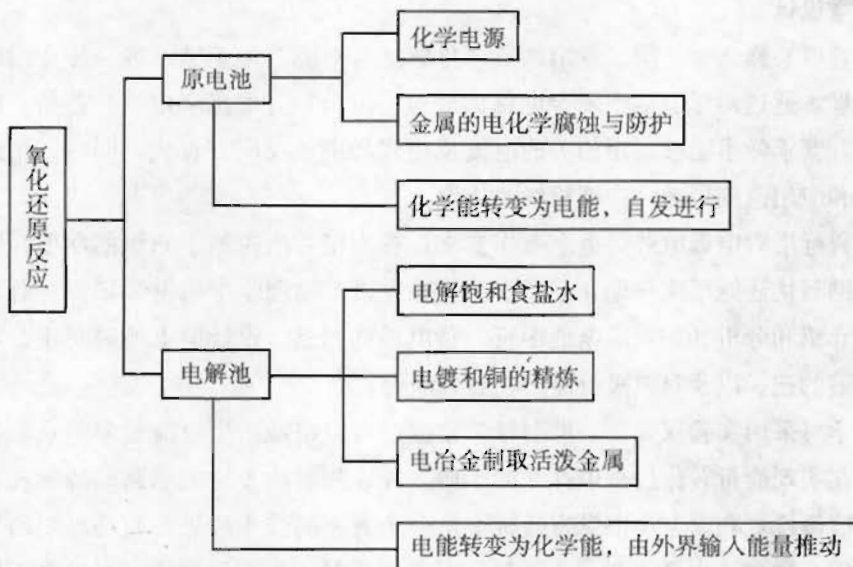
化学电源 学生在必修化学2中对于化学电池的原理和应用，已有了初步的了解，本章在电池选用的标准，以及在一次电池、二次电池和燃料电池的反应原理方面，均有所拓宽和加深。

电解池 教科书以 CuCl_2 溶液的电解为例，介绍了电解的原理。由于课程标准不要求介绍电极电势、分解电压等概念，因此这里只是简单地说明电解的产物，而不能定量地分析电解过程中什么离子能参与放电。在电解原理的应用中，教科书简单地介绍了电解饱和食盐水和食盐水制取烧碱、氯气和氢气，电镀，铜的电解精炼以及电冶金制取活泼金属的知识，目的是拓宽学生的知识面，开拓他们的科学技术视野。



金属的电化学腐蚀与防护 教科书阐述了金属腐蚀造成的严重危害，指出金属腐蚀分为化学腐蚀和电化学腐蚀两类。这里着重讨论了电化学腐蚀的机制，阐述了析氢腐蚀和吸氧腐蚀的反应原理，指出金属电化学腐蚀的本质是金属表面形成了微型原电池，使金属失去电子而被氧化。同时指出，人们根据对金属电化学腐蚀本质的认识，发明了防护金属电化学腐蚀的方法，并具体地介绍了牺牲阳极的阴极保护法和外加电流的阴极保护法。

本章知识的逻辑关系如下：



3. 内容特点

前面已经谈到，本章部分内容在必修化学2中已经涉及，在这里做了扩展与提高。由于在材料广度和理论深度上有所限制，不涉及技术细节和电极电势、分解电压等概念，所以本章内容还是比较容易掌握的。

本章内容密切联系社会生产和生活实际，而且设计了一些有趣的实验和科学探究活动，教学中能够引起学生的学习兴趣。

三、课时分配建议

第1节 原电池	1课时
第2节 化学电源	1课时
第3节 电解池	2课时
第4节 金属的电化学腐蚀与防护	1课时
复习机动	1课时
小计	6课时

教学建议

第一节 原电池

一、教学设计

本节内容以必修化学2第二章第二节“化学能与电能”为基础,进一步介绍原电池的组成和工作原理,通过对原电池中闭合电路形成过程的分析,引出半电池、盐桥、内电路、外电路等概念,要求学生能够写出相关的电极反应式和电池反应方程式。同时,帮助学生从电化学的研究和应用范围形成一个概貌性的认识。

鉴于课程标准对电极电势等概念不作要求,在理论方面控制了知识的深度,因此在教学中只需要借助氧化还原反应理论和金属活动性顺序以及物理学中的电学知识对有关问题进行一些定性的介绍和分析(如对原电池中正、负电极的判断,设计原电池时对正、负电极材料和电解质溶液的选择以及对电极反应产物的判断等)。

本节教学可采用实验探究法,即引导学生通过对原电池产生电流现象的观察和分析,去发现原电池在实现能量转化过程中存在的矛盾,并设想解决矛盾的思路,理解现有的解决矛盾的方法。应该说,在原电池中设置盐桥不是一个普通的技术改进,而是对旧的思维模式的一个质的突破。过去认为氧化剂、还原剂只有直接接触、相互作用才能发生电子转移,而现在,是使氧化剂和还原剂近乎完全隔离,并在不同的区域之间通过特定的装置实现了电子的定向转移,为原电池持续、稳定地产生电流创造了必要的条件,也为原电池原理的实用性开发奠定了理论基础。

本节教学重点:进一步了解原电池的工作原理,能够写出电极反应式和电池反应方程式。

本节教学难点:原电池的工作原理。

教学建议如下:

1. 本课教学,应充分调动学生在学习过程中的自主意识,以实验为载体,创设问题情境,将对原有知识的回顾与新知识的引入融为一体,将实验探究与思考交流交替进行,凸现学生的主体作用。

2. 新课引言,需要从知识的系统性方面让学生对本章内容有一个总体认识。了解电化学“是研究化学能与电能相互转换的装置、过程和效率的科学”,了解电化学包含的两种反应过程与能量转换的关系。同时,可通过播放一些有关氯碱工业、电镀、电冶金工艺和各类电池的图像,帮助学生从电化学的研究领域和工艺形成一些感性认识。

3. 关于本课教学的重心——原电池,可以在教科书【实验4-1】的基础上补充一组探究性实验,以深化对原电池原理的理解。

具体方案:

【补充实验4-1-1】学生分组实验(或投影相关的实验过程) 将锌片和铜片分别通过导线与电流计连接,并使锌片和铜片直接接触,然后浸入盛有硫酸铜溶液的烧杯中。

现象:铜片表面明显有铜析出,电流计指示有电流通过。



问题与思考：上述实验装置构成了原电池吗？如果没有发生原电池反应，铜片表面为什么明显有红色的铜析出，并且锌片逐渐溶解？如果实验装置就是原电池，为什么电流计的指针又不动，表现出无电流产生？

（实验中可单独置一铜片于该 CuSO_4 溶液中，以作对比，说明铜不与硫酸铜溶液反应。）

判断：根据“铜片表面明显有红色的铜析出，并且锌片逐渐溶解”的实验现象，应该表现出原电池中电极反应的特点；借助物理学中的电学知识可以判断，电流计指针不动的原因可能跟锌片与铜片直接接触有关。

设想：如果要证明上述装置就是原电池，确实实现了化学能与电能之间的转换，就必须证明锌片与铜片之间确实有电流通过，如何证明？

【补充实验 4-1-2】将锌片和铜片分别通过导线与电流计连接，并使锌片和铜片不直接接触，再同时放入盛有 CuSO_4 溶液的烧杯中。

现象 1：电流计指针发生偏转，并指示电子是由锌片流向铜片，在铜片表面有红色的铜析出。

结论：发生了原电池反应，可以肯定【补充实验 4-1-1】中的装置构成了原电池。并且，其中锌为原电池的负极，铜为正极。

现象 2：随着上述实验时间的延续，电流计指针偏转的角度逐渐减小，最终又没有电流通过。同时锌片表面逐渐被铜全部覆盖。

分析：由于锌片与 CuSO_4 溶液直接接触，在反应一段时间后，难以避免溶液中有 Cu^{2+} 在锌片表面被直接还原，一旦有少量铜在锌片表面析出，即在负极（锌）表面也构成了原电池，进一步加速铜在负极表面析出，致使向外输出的电流减弱。当锌片表面完全被铜覆盖后，反应终止了，也就无电流再产生。

思考：作为原电池，其功能就是要将化学能转换成电能，上述实验中负极上的变化势必影响原电池的供电效率。能否设法阻止溶液中的 Cu^{2+} 在负极（锌）表面还原？

讨论后，演示教科书中的【实验 4-1】。

分析：改进后的装置能持续、稳定的产生电流的原因。分析过程中，要求学生指出上述原电池装置是将什么反应的化学能转换成电能，并分别写出其中负极和正极的电极反应式以及该电池的总反应方程式。

【补充实验 4-1-3】将上述实验装置中的硫酸铜溶液换成相同浓度的稀硫酸，观察并比较产生电流的大小。

分析：可借助金属活动性顺序分析上述实验电流大小不同的原因，同时也可以说明溶液中 H^+ 和 Cu^{2+} 离子在正极放电的顺序。

【补充实验 4-1-4】师生共同探讨如何利用： $\text{Cu} + 2\text{AgNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ 的反应原理，设计一个能持续产生电流的原电池装置。（设计中需注意烧杯中电解质溶液和盐桥内电解质溶液的合理选用，在进行讨论后，可根据实际情况由教师或学生在讲台上演示实验。）

4. 关于本课的小结可组织学生完成，最终归纳时可侧重以下几个方面：

（1）原电池的功能：将化学能转换成电能。

（2）原电池输出电能的能力：首先取决于组成原电池的反应物的氧化还原能力；同时，装置设计的合理性以及影响电极反应的条件也是至关重要的因素。

(3) 对本课教学过程中的探究活动予以适度评价。

另外,关于原电池原理应用于技术产品的开发应注意哪些方面的问题,可作为学生预习下一节——“化学电源”的思考题,也可作为学生利用课外时间开展的小型研究性活动课题。

二、活动建议

【实验 4-1】

实验前应用砂纸将锌片表面打磨,除去氧化膜,以便观察到正常的电流由大到小的变化情况。

所用电解质溶液的浓度一般控制在 1 mol/L 。

盐桥的制作方法:

方法 1: 取 1 g 琼脂置于烧杯中,加入 100 mL 饱和 KCl 溶液,加热,使琼脂熔化成糊状,趁热加入 U 形管中,待冷却后即可充当盐桥。

方法 2: 将 KCl 饱和溶液装入 U 形管,用棉花堵住管口即可。

【科学探究】

准备以下金属片: Cu 、 Ag 、 Zn 、 Fe 、 Al

正极: Cu 或 Ag

负极: Zn 或 Fe 、 Al

电解质溶液: NaCl 溶液 (实验装置如图 4-1 所示)

操作步骤:

1. 将用作正、负极的金属片用砂纸打磨干净 (银电极可以自制,通过银镜反应在一洁净的小玻璃片上镀上银即可)。
2. 用导线分别将正、负极与灵敏电流计相连,将 4 层滤纸夹在正极片与负极片之间,置于一塑料方盒中 (可用盛装过试纸的空塑料盒,务必使两极与滤纸紧贴在一起),再滴入食盐水浸湿滤纸,观察现象。
3. 按上述操作分别用 Cu 、 Ag (正极) 和 Zn 、 Fe 、 Al (负极) 组成的原电池作实验,观察它们的差异。

讨论:

- (1) 通过以上探究活动,你认为哪两种金属组成原电池正、负极时,产生的电流较大?
- (2) 你认为上面组成的各原电池具体是利用什么反应使化学能转换成电能的?
- (3) 关于原电池的电流大小除了受金属活动性影响之外,还与哪些因素有关?
- (4) 在利用原电池原理研制具有实用性的化学电池时,你认为需要考虑哪些问题?

三、习题参考

参考答案

1. 由化学能转变为电能的装置。氧化反应,负;还原反应,正
2. 铜, $\text{Cu} - 2\text{e}^- = \text{Cu}^{2+}$; 银, $\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$
3. a、c、d、b

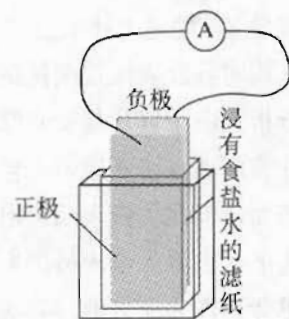


图 4-1 用不同金属片制作原电池



4. B; 5. B、D。

6. 装置如图 4-2 所示。

负极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- = \text{Zn}^{2+}$

正极: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$

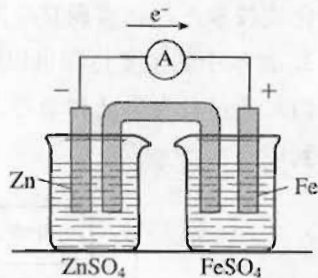


图 4-2 锌铁原电池装置

第二节 化学电源

一、教学设计

前面关于原电池的学习,是了解化学能怎样转换成电能的理论性问题,而本节教学是要进一步了解依据原电池原理开发的技术产品——化学电池。

化学电池是一类应用范围广、实用性强的电源,小到手表、单放机、儿童玩具,大到航空航天、卫星通信,几乎无处不在。因此,学生在过去的学习和生活中已经对许多不同类型的电池有所了解。正是基于这一点,教科书一开始设置的“学与问”就是要学生自觉地将自己已经积累的感性知识与新课教学内容紧密联系起来。

为了帮助学生对化学电池的了解深入一步,在具体知识方面,教科书概要性地介绍了电池的分类、优点以及质量优劣的判断标准,并以三大类型电池——一次电池、二次电池、燃料电池的相关知识为主线,以碱性锌锰电池、铅蓄电池和氢氧燃料电池为代表,简要介绍了电池的基本构造、工作原理、性能和适用范围,引出了“活性物质”“比能量”“比功率”“自放电率”“记忆效应”以及“绿色”环保等概念。

其他各类电池的内部构造、各类电池电极反应的实际过程比较复杂,不便逐一探究,所以教学中对相关知识深度的把握应以课程标准和教科书为准。

本节教学注重电化学知识与科技发展的紧密联系,教科书中提供了“锌银电池”“锂电池”“微型燃料电池”等阅读资料,目的是帮助学生了解电池工业发展的现状和前景。在教学中,我们还应密切关注能源、环保方面的时事新闻,关注科技发展的动态,以适时地为教学补充相关素材。

本节教学重点:一次电池、二次电池和燃料电池的反应原理、性能及其应用。

本节教学难点:化学电池的反应原理。

教学建议如下:

本课可采取讲授与讨论相结合的模式和分类比较的方法进行教学。

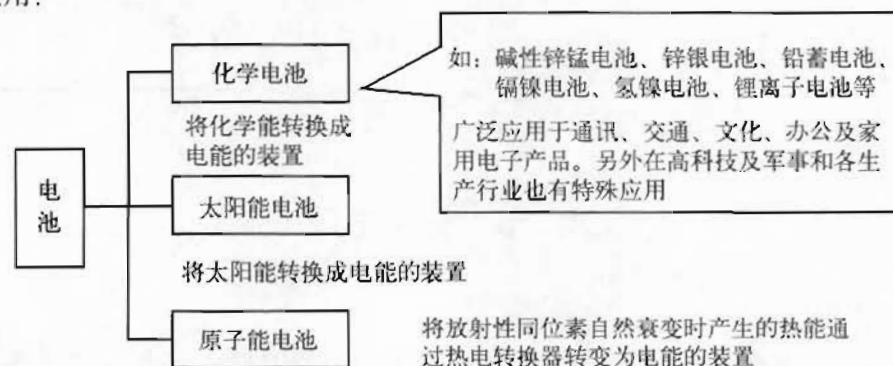
1. 新课引入,重在激发学生学习的兴趣。在学生活动的基础上,可配合使用一些实物或图片的展示,加上对各类电池标志的辅助说明,或者引用一段关于电池工业的新闻报道,都有助于引起学生对本课教学内容的关注和积极参与探究的意识。

2. 关于一次电池、二次电池和燃料电池的教学可以从不同角度展开,既可以从学科知识的角度介绍化学电池的分类、工作原理和用途,也可以从历史的角度介绍化学电池工业随社会、科技发展而发展的历程和前景,同时还应注意帮助学生理解——要使一项理论性研究成

果转化成技术产品, 实现其应用价值, 需要考虑许多复杂的技术问题和社会问题。

3. 教学中的主要过程可以围绕下列问题进行:

(1) 通过日常生活和学习, 你知道哪些电池? 其中有哪些属于化学电池? 它们在哪些方面得到应用?

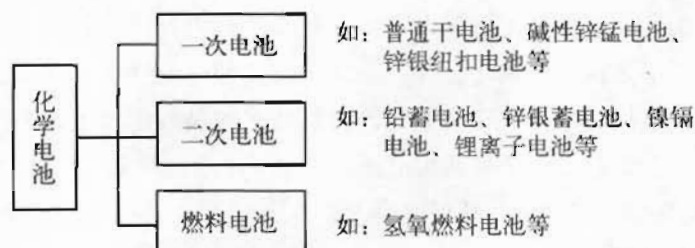


(2) 化学电池与其他能源相比较有哪些优点? (参考教科书)

(3) 判断电池的优劣标准主要是什么? (参考教科书)

(4) 目前化学电池主要分为哪几大类? 主流产品有哪些? 在性能等方面它们各自有何特点? 产生电能的基本原理是什么?

关于化学电池的分类:



教学中可结合【实践活动】, 就上述各类电池的代表性产品作些具体的介绍和交流, 然后在比较的基础上列表归纳, 以便了解各自的特点。

表 4-1 部分主流产品供电的基本原理、性能和相对价格 (供参考)

电池名称	电极反应	电压	主要优缺点
普通电池 (锌锰电池)	负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ 正极: $2\text{MnO}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{MnOOH} + 2\text{NH}_3$	1.5 V	优点: 使用方便, 便宜; 缺点: 寿命短, 存放期短, 约 1.5 年, 不能充电
碱性锌锰 电池	负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ 正极: $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{MnOOH} + 2\text{OH}^-$	1.5 V	优点: 电容量大, 使用寿命长; 缺点: 不能充电, 价格较高
锌银纽扣 电池	负极: $\text{Zn} + 2\text{OH}^- - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$ 正极: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Ag} + 2\text{OH}^-$	1.5 V	优点: 体积和质量很小, 使用寿命较长, 存放期约 2 年; 缺点: 不能充电, 价格高
镍镉电池	$\text{Cd} + 2\text{NiOOH} + 2\text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{Cd}(\text{OH})_2$	1.3 V	优点: 体积小, 质量轻, 使用寿命长, 可充放电约 3 000 次; 缺点: 价格高
铅蓄电池	$\text{PbO}_2 + \text{Pb} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightleftharpoons[\text{充电}]{\text{放电}} 2\text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	2 V	优点: 电压稳定, 电容量大, 可充电, 较便宜; 缺点: 笨重, 防震性差, 不防漏 (酸液能从电池里渗出)



二、活动建议

【实践活动】

建议（可有选择地组织以下活动）：

1. 前往超市、电器商店、汽车配件商店调查：

（1）电池的种类、型号、用途；

（2）选购电池的注意事项（质量、产地、厂家、价格等）。

2. 到图书馆或上网查阅有关资料：

（1）电池的发明及电池工业的发展史；

（2）目前几种主要类型电池的供电原理（同时要注意将物理中电学知识与化学中的电化学知识相联系）；

（3）电池的应用范围以及生产和销售的市场走向；

（4）电池的生产和使用与环境问题；

（5）电池回收的价值以及目前在相关管理和技术操作中有待解决的问题。

3. 可组织到生产电池的企业参观考察。

4. 在实践活动的基础上，可组织学生探讨以下问题：

（1）如果你是一个电池制造业的管理者，你在开发新产品时将主要考虑哪些问题？

①对市场需求信息的准确把握，以便了解新产品的市场开发前景和预期可能获得利润的大小；

②本企业研制、生产新产品的技术、资金、设备、人力等条件。

（2）如果你是一个研制电池的工程师，在开发新产品时将主要考虑哪些问题？

需要了解新产品的技术指标和生产成本的最基本要求。例如：

①电池功率的大小（这涉及活性物质及相关电解质溶液等填充物的选择）；

②电池的使用环境（涉及电池使用的安全性以及对电池的外形、质量和外包装等方面的要求）；

③电池的连续工作时间或使用寿命（涉及活性物质用量、电池的记忆效应以及电池自放电率的大小等因素）；

④电池废弃后，其内容物可能对环境的影响等等。

（3）如果你拥有一台笔记本电脑，你希望电脑中的电池有哪些优点？

电容量大，工作寿命长，充电时间短，体积小，质量轻，性价比高等。

以上三个问题旨在引导学生综合运用所学知识，立足于社会这个大背景之下，以更开阔的视野从管理、技术、环境和消费等不同角度来分析实际问题。在教学中可作为研究性学习的小课题并依据实际情况选用。

三、习题参考

参考答案

1. A； 2. D； 3. C。

4. 铅蓄电池放电时的电极反应如下：

负极： $\text{Pb(s)} + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) - 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s})$

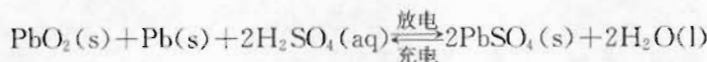
正极： $\text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2\text{e}^- = \text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O(l)}$

铅蓄电池充电时的电极反应如下：

阴极： $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Pb}(\text{s}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

阳极： $\text{PbSO}_4(\text{s}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l}) - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{PbO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$

总反应方程式：



第三节 电解池

一、教学设计

本节内容包括两大部分：一是电解原理，二是电解原理的应用。

电解原理和原电池原理都是电化学的重要基础理论。不同的是，原电池原理研究的是如何利用能够自发进行的氧化还原反应将化学能转变为电能；而电解原理研究的是如何借助电能使不能自发进行的氧化还原反应能够发生，从而使电能转换成化学能。

教科书将理论研究与实践探讨都放在了十分突出的地位，“电解池”是将理论与实际相联系的实体，通过“电解氯化铜溶液实验”引出电解原理，又在理解电解原理的基础上介绍相关化工生产方面的应用，如氯碱工业、电解精炼铜、电镀工业以及电冶金等。教科书中还安排了两个活动，一是【思考与交流】，将原电池和电解池作对比，另一个是【科学探究】，要求设计一套电解饱和食盐水的装置并进行实验。以帮助学生了解使电能转变为化学能的条件和方法，加深对氧化还原反应的认识，提高辩证思维的能力。同时，还可以帮助学生牢固树立理论联系实际的学风。

本节教学的重心是认识“电能如何转换成化学能”，为避免重心偏移，对以下知识点的深度要予以适当控制。

(1) 对于电解过程中阴、阳两极上离子的放电顺序，只要求学生通过对实验现象的观察和分析有一个粗略的了解。

具体来说，在阳极，几种阴离子的放电顺序可依据常例为： $\text{Cl}^- > \text{OH}^- > \text{SO}_4^{2-}$ 。若是金属单质作阳极，则除 Pt、Au、Ti 等少数金属以外，其他金属将优先于阴离子在阳极放电。

在阴极，阳离子的放电顺序一般是：按金属活动性顺序，越不活泼金属，其阳离子越容易被还原。而铝以前的金属均不可能在水溶液中被还原。

要特别注意：教学中不要把阴、阳离子在电极上的放电顺序绝对化。因为阴、阳离子在两极上的放电情况比较复杂，与离子性质、溶液浓度、电流密度和电极材料等都有关系。

(2) 关于电解原理在氯碱工业、电解精炼铜和电冶金工业中金属钠的冶炼等方面的应用仅限于主要原理介绍，对生产的主要设备只作一般性的了解，而对具体生产流程则不作要求。

本节教学可采取实验探究与讲授相结合的方式。

本节教学重点和难点：电解原理及其应用。

教学建议如下：

1. 课时分配。第一课时，电解原理；第二课时，电解原理的应用。
2. 新课引入。第一课时，可以通过“电解氯化铜溶液”的实验直接引入；也可以通过回



顾科学发展史引入,例如可以用这样一段话作为引言(同时投影背景图片资料):

“1799年,当意大利人发明了最原始的电池——伏打电池之后,许多科学家对电产生了浓厚的兴趣,电给世界带来了太多的不可思议,好奇心驱使着人们去进行各种尝试,想看看它还能否出现什么奇特的现象。1807年,当英国化学家戴维将铂电极插入熔融的氢氧化钾并接通直流电源时,奇迹终于发生了,在阴极附近产生一种银白色的金属,随即形成紫色的火焰。这就是发现钾元素的主要过程,当时在社会上引起了轰动。他随后用电解法又相继发现了钠、钙、锶、钡、镁、硼、硅等元素,戴维成为发现化学元素最多的人。这其中的奥妙是什么呢?电解时,物质的变化是如何发生的呢?……”

通过这种引入方式可以使将前面学习的原电池原理与本课将要了解的电解池原理自然地结合在一起,有利于激发学生的求知欲。

3. 教学中要把握好重心。“电解氯化铜溶液”的实验既是理解电解原理的突破口,也是本节教学的重心,应充分发挥该实验在教学中的作用,努力引导学生通过自己的观察,了解电解装置和电解过程中的实验现象,并用所学知识分析电极表面发生变化的原因,进而认识电解池的功能,认识“电解质溶液的导电过程,就是电解质的电解过程”。

教学过程中,“电解氯化铜”的实验可以是教师演示,学生通过观察、记录,再予以分析;如果条件允许,最好是由学生分组实验、分组讨论,然后由教师组织大家归纳总结。

围绕“电解氯化铜溶液”的实验,应要求学生注意以下几点:

(1) 仿照教科书中的装置示意图(图4-8)进行组装,了解电解装置的基本构造(包括电解池及其与直流电源的连接方式)。

(2) 如实记录实验过程和现象,并加以准确的表述。

(3) 应用电解质的电离和氧化还原反应等理论知识,对有关变化的过程和现象进行分析并作出结论。

上述实验的具体过程可分三步进行(以突出电流对阴、阳两极发生化学反应的影响,并区别于原电池的反应)。

①将两根碳棒分别插进U形管内的 CuCl_2 溶液中(稍候,若碳棒表面无明显实验现象,可取出碳棒继续下一步操作);

②将两根碳棒用导线连接后,浸入U形管内的 CuCl_2 溶液中(稍候,若碳棒表面无明显实验现象,可取出碳棒继续下一步操作);

③将两根碳棒分别跟直流电源的正极和负极相连接,浸入U形管内的 CuCl_2 溶液中,再接通直流电(稍候,若碳棒表面有气泡产生,则应分析产生气泡的可能原因,并设计方案予以检验)。

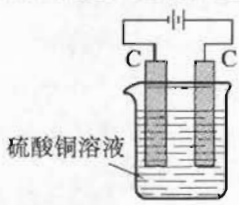
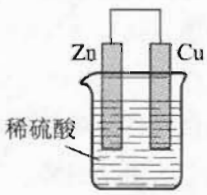
最终的结论是:在没有接通直流电时,两根碳棒无论是否用导线相连,都不能使 CuCl_2 溶液发生变化。但是,在直流电的作用下,溶液中的 CuCl_2 被分解了,在阴极析出还原产物 Cu ,在阳极析出氧化产物 Cl_2 ,实现了电能转换为化学能的过程。

4. 为强化学生对电离与电解、原电池与电解池等知识点的理解,可引导学生采用列表比较法进行归纳。在完成“电解氯化铜溶液”的实验及相关讨论之后,就可以插入教科书安排的【思考与交流】活动,基本内容如表4-2和表4-3所示。

表 4-2 电离与电解的比较

	电 离	电 解
条件	电解质溶于水或熔化状态下	电解质电离后, 再通直流电
过程	电解质电离成为自由移动的离子	阴、阳离子定向移动, 在两极上放电
举例	$\text{CuCl}_2 = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$	$\text{CuCl}_2 \xrightarrow{\text{通电}} \text{Cu} + \text{Cl}_2 \uparrow$
特点	只产生自由移动的离子	发生氧化还原反应, 形成新物质
联系	电解必须建立在电离的基础上	

表 4-3 原电池与电解池的比较

装置类别	电 解 池		原 电 池	
举例				
电极名称	阴极 (与电源负极相连接)	阳极 (与电源正极相连接)	负极 (电子流出的电极)	正极 (电子流入的电极)
电极反应	还原反应	氧化反应	氧化反应	还原反应
能量转变	将电能转变为化学能		将化学能转变为电能	
反应是否自发进行	反应不能自发进行		反应能够自发进行	

5. 第二课时, 可将教科书中的【科学探究】作为课前思考题, 组织有兴趣的学生在课前进行实验探究活动, 然后在上课时作为讨论题引入, 并演示“电解饱和食盐水”的实验。为了引导学生思考, 必要时可将问题分解为以下几点:

- (1) 通电前, 饱和食盐水中存在哪些离子? 这些离子的运动情况怎样?
- (2) 在电解装置中, 可否选用铜作阴、阳极的电极材料, 为什么?
- (3) 通电后, 溶液中的离子运动发生了什么变化?
- (4) 溶液中的 Na^+ 是否可能被还原为金属钠, 为什么?
- (5) 电解后, 在阴极区和阳极区分别得到的产物是什么? 如何证明?

在上述活动中, 应尽量避免“老师问, 学生答”的格式化, 努力为学生主动地发现问题、提出问题并解决问题提供必要的时间和思维空间。帮助学生在理解电解原理的基础上将思维的触角向应用方面自然延伸。

6. 关于电镀, 为方便学生形成感性认识, 加深理解, 可补充电镀铜的演示实验, 并将电镀铜与电解氯化铜溶液作对比。



表 4-4 电镀铜和电解氯化铜溶液的比较

		电镀铜	电解氯化铜溶液
能量转变		将电能转变为化学能	将电能转变为化学能
阳极材料		镀层金属——铜	石墨
阴极材料		待镀件（如无锈铁钉）	石墨
电镀时	阳极反应	铜溶解	溶液中 Cl^- 在阳极氧化为 Cl_2
	阴极反应	溶液中 Cu^{2+} 在阴极析出	溶液中 Cu^{2+} 在阴极析出
	电解质溶液及其变化	CuSO_4 溶液，电镀过程中溶液浓度不变	CuCl_2 溶液，电解过程中溶液浓度逐渐减小

7. 关于电冶金，是以电解熔融 NaCl 为例，说明电解原理在冶金方面的应用。教学中需要强调电冶金工业在生产原理和反应条件方面的特殊性，并和电解饱和食盐水的原理作对照。使学生了解：对于一些活泼的金属，由于难有还原剂将它们从其化合物中还原出来，而“电解法是最强有力的氧化还原手段”，所以“电解法几乎是唯一可行的工业方法”。这也从一个侧面说明，为什么在人类数千年的文明发展历程中，这些活泼的金属直到近三四百年才被陆续发现和制得的原因。

8. 由于本节知识容量较大，课堂教学中需要注重对知识深度的把握，以保证教学重点目标的落实。若根据学生实际需要，对知识适度拓展，可另行安排。例如电解精炼铜，可利用教科书中习题 4 补充课后讨论：已知粗铜中含有锌、镍、银、金等杂质，那么在两个电极上将发生什么变化？

二、活动建议

【实验 4-2】

(1) 该实验用 25% 的 CuCl_2 溶液（呈亮绿色）为宜，如果溶液中所含溶质的质量分数太大，通电后阴极区溶液往往会出现黑色。

(2) 电解所用电压以 6~12 V 为宜。

(3) 碳棒的下端平面边缘应磨得稍尖一些，以利于生成的气体逸出。

(4) 湿润的淀粉碘化钾试纸显蓝色后，就应拿开，通气时间过长，蓝色反而会消失（因会发生下列反应： $5\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{HIO}_3 + 10\text{HCl}$ ）。

(5) 该实验也可以在小烧杯中进行，使两电极相距 2~3 cm 平等插入 CuCl_2 溶液，这样可以使演示时间缩短，通电约 1 min 即可观察到阳极表面有气泡逸出，约 3 min 即可观察到阴极表面有一薄层红色的铜。

【补充实验 4-3-1】 电镀铜

(1) 电镀时最好使用新铁钉（如使用其他铁制品，应预先把镀件打磨光亮），经水洗（除铁制品表层尘污）、碱洗（除油污）、酸洗（用盐酸中和沾附的碱液）、水洗（除残留的酸液），洗净后应立即进行电镀。

(2) 为了能调节电镀过程中的电压和电流, 建议在电路上串联一个可变电阻和一个电流表。电镀时建议使用 2 V 电压, 调节电流密度在 $2\sim 3\text{ A/dm}^2$, 电流密度不宜太大, 否则由于金属沉积速率太快, 镀层不牢固也不光滑。

(3) 在浓度约为 1 mol/L CuSO_4 溶液中, 边搅拌边加入浓氨水至溶液全部变为深蓝色的铜氨溶液, 此时把洗净的新铁钉放入, 几秒钟后取出, 没有铜析出, 表明所配溶液浓度适宜。

在室温下, 用上述铜氨溶液做电镀液, 通电 10 s (通电时可用玻璃棒轻轻搅拌), 在铁钉表面可看到光亮的紫红色。

(4) 该实验中的电镀液也可采用下列配方:

用蒸馏水把 175~250 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、22~38 mL 98% H_2SO_4 、1.0~1.5 g 酚磺酸配成 1 000 mL 溶液即可。电镀时, 控制平均电流密度为 $1\sim 2\text{ A/dm}^2$, 温度为 $20\sim 30\text{ }^\circ\text{C}$ 。

【科学探究】

可以仿照教材中 CuCl_2 溶液的电解装置 (图 4-8), 仍用两根石墨棒作电极, 电解质溶液改为饱和食盐水, 将电极与直流电源接通之后, 即可见到阴极和阳极上均有气泡放出。在阴极上产生的是 H_2 , 阳极上产生的是 Cl_2 , 有刺鼻气味, 可使湿润的淀粉碘化钾试纸变蓝。

在溶液中, $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$

$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

阳极: $2\text{Cl}^- - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cl}_2 \uparrow$ (氧化反应)

阴极: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$ (还原反应)

若向两个电极附近的溶液中分别滴入酚酞试剂, 可观察到阴极区溶液变红色, 这是由于 H_2O 电离产生的 H^+ 在阴极不断放电, 使阴极附近 $c(\text{OH}^-)$ 持续增大所致。

三、问题交流

【思考与交流】

该活动是以电解池和原电池为研究对象, 要实现三个目标:

(1) 在教学理念上, 要让学生在学习过程中变被动为主动, 促使学生的思维活动活跃起来;

(2) 在方法上, 帮助学生学习用比较、归纳的方法将一些具体事物抽象化, 以突出它们的内在联系和区别;

(3) 在知识上, 加深对电化学的两大核心内容——电解原理和原电池原理的理解。

四、习题参考

参考答案

1. A; 2. D。

3. 原电池是把化学能转变为电能的装置, 电解池是由电能转化为化学能的装置。例如锌铜原电池, 在锌电极上发生氧化反应, 称为负极, 在铜电极上发生还原反应, 称为正极。

负极: $\text{Zn} - 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ (氧化反应)

正极: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$ (还原反应)

电子通过外电路由负极流向正极。

电解池: 以 CuCl_2 溶液的电解装置为例。与电源正极相连的电极叫做阳极, 与电源负极相连的电极叫做阴极。



电子通过外电路由阳极流向阴极。

4. 电镀是把待镀金属制品作阴极，把镀层金属作阳极，电解精炼铜是把纯铜板作阴极，粗铜板作阳极，通过类似电镀的方法把铜电镀到纯铜板上去，而粗铜中的杂质留在阳极泥或电解液中，从而达到精炼铜的目的。其电极主要反应如下：

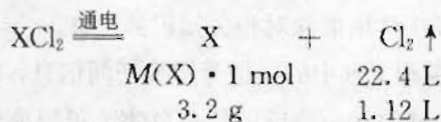


5. 电解饱和食盐水的电极反应式为：



在阴极析出 1.42 L H_2 ，同时在阳极也析出 1.42 L Cl_2 。

6. 依题意，电解 XCl_2 溶液时发生了如下变化：



$$M(\text{X}) = 3.2 \text{ g} \times 22.4 \text{ L} / (1 \text{ mol} \times 1.12 \text{ L}) = 64 \text{ g/mol}$$

即 X 的相对原子质量为 64。



$$\begin{array}{ccc} 2 \text{ mol} & 22.4 \text{ L} \\ n(\text{e}^-) & 1.12 \text{ L} \end{array}$$

$$n(\text{e}^-) = 2 \text{ mol} \times 1.12 \text{ L} / 22.4 \text{ L} = 0.1 \text{ mol}$$

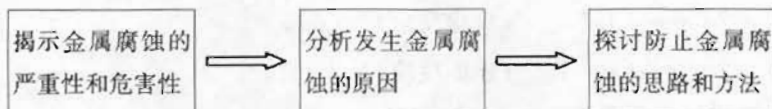
即电路中通过的电子有 0.1 mol。

第四节 金属的电化学腐蚀与防护

一、教学设计

“金属的腐蚀与防护”始终是一个世界性的异常棘手的科技难题。本节开篇提供的统计资料——“发达国家每年由于金属腐蚀造成的直接损失约占全年国民生产总值的 2%~4%”，远远超过各种自然灾害造成损失的总和，这无疑会给人们一个重要的警示：金属腐蚀，不可等闲视之！金属曾是人类文明发展的历史标志，如铜器时代、铁器时代。在现代社会中，钢铁等金属材料的产量和质量仍是反映国民经济发展水平的重要指标。然而人们对随处可见的金属腐蚀现象早已习以为常，不以为怪。因此，本节教学一方面是让学生了解金属发生腐蚀的原因及现代防腐措施，同时还要让学生知道：防止金属腐蚀，任重道远！

本节内容可大致分为三部分，如下图所示：



鉴于金属的电化腐蚀比化学腐蚀更为普遍，也更为严重，教科书中又重点以最常见的钢铁锈蚀为例，剖析了金属的两种电化腐蚀过程——析氢腐蚀和吸氧腐蚀，并重点介绍了金属的电化学防护方法——牺牲阳极的阴极保护法和外加电流的阴极保护法。

教科书中安排了一个铁钉锈蚀的演示实验，帮助学生认识金属的吸氧腐蚀原理。另外又安排了一个【科学探究】，验证牺牲阳极的阴极保护法，通过实验说明较活泼金属锌如何阻止铁的析氢腐蚀。

为了拓展学生的知识面与培养他们的合作精神，教科书还安排了一项【实践活动】，要求学生查阅有关防治钢铁腐蚀方法的资料并交流。

本节教学可采用讲授与讨论相结合的方法。

本节教学重点：金属的电化学腐蚀及金属的电化学防护。

本节教学难点：金属发生吸氧腐蚀的电化学原理。

教学建议如下：

1. 本节教学在整体设计上应以色彩鲜明的图像和现象明显的实验作为重要的辅助手段，以强化学生的直观感受，有利于学生加深对相关知识的理解。

2. 新课引入。以一组音像和文献中的数据资料或新闻信息，简要介绍金属在社会经济发展中的重要地位，同时揭示金属腐蚀所造成的严重危害，可以使使学生通过感官刺激产生强烈的心理震撼，进而激发学生探讨金属腐蚀相关问题的欲望。

3. 教科书中的【实验 4-3】可安排在讨论金属的电化学腐蚀之前，帮助学生通过实验来了解金属发生电化学腐蚀的条件和相关的电极反应。同时可增补两组实验，按图 4-17 另备两套同样装置，其中一套只装一干燥的无锈铁钉，另一套只装少量盐水，几分钟后再比较三个装置中的现象有何不同，这样更有利于说明金属发生电化学腐蚀的条件。观察实验后，可与学生一道讨论以下问题：

(1) 金属腐蚀的本质是什么？

(2) 金属的电化学腐蚀与化学腐蚀有何不同？（从反应条件和反应原理上加以说明，并由此介绍金属电化学腐蚀的两种过程——析氢腐蚀和吸氧腐蚀）

(3) 为什么说金属的电化学腐蚀比化学腐蚀的危害程度更大？（电化学腐蚀现象更具有普遍性，并且电化学腐蚀更快）

(4) 自 20 世纪以来，金属遭受腐蚀的现象较过去数百年更为严重，其主要原因是什么？（可从酸雨形成的地区范围更广、降雨次数更为频繁等环境变化方面说明）

针对上述实验，还有些问题可以探讨，如怎样判断具支试管内减少的气体就是氧气？应根据教学实际灵活处理。

4. 关于金属防腐的思路和方法，可以在课堂上组织学生讨论：

(1) 鉴于金属发生腐蚀的原因，可以从哪些方面设想解决问题的思路？（即研究问题的方向）

①直接隔离。即可选用适当的材料使金属与空气或其他腐蚀性试剂隔离开，以阻止金属



的腐蚀。

②因势利导。电化学腐蚀还是用电化学方法来解决，不回避金属与氧化剂的直接接触，采用还原性更强的物质或其他替代方式来满足氧化剂对电子的需求，从而保护主体金属构件免受腐蚀。

③改变本质。即改变金属的内部组成结构，使其具有较强的抗腐蚀性能。

(2) 在生活和学习的过程中，你了解哪些防止金属腐蚀的具体方法？（即学习解决问题的方法）

①给金属穿上“防护服”。具体方式有（以下内容只需借助图片作补充性的简略介绍）：

涂漆——如在钢铁表面涂防锈油漆；

热镀——加热锌或锡等耐腐蚀性能较强的金属，使其均匀覆盖于钢铁表面；

电镀——在钢铁表面形成锌或铬等耐腐蚀性较强的金属镀层；

喷涂有机或无机涂层材料等。

②电化学防护法——即牺牲阳极的阴极保护法和外加电流的阴极保护法。这是本节教学的重点内容之一，可先结合图片分析原理，再组织【科学探究】，演示并讨论教科书中图 4-21 相关的实验，同时还可与【实验 4-3】作对比，说明锌、铁与酸化的氯化钠溶液构成原电池后，锌能够有效地保护铁制品。

③在钢铁中加入一定比例的铬和镍（如 14%~18%Cr，7%~9%Ni），改变钢铁内部的组成和结构，可极大程度地提高钢铁抗腐蚀性能，这就是常见的“不锈钢”。

其他防腐措施一般也只作简略介绍。

5. 在本课小结时，可组织学生对金属的化学腐蚀和电化腐蚀、析氢腐蚀和吸氧腐蚀等内容进行比较。

表 4-5 化学腐蚀和电化学腐蚀的比较

	化学腐蚀	电化学腐蚀
条件	金属跟氧化性物质直接接触	不纯金属或合金跟电解质溶液及氧化剂接触
现象	无电流产生	有微弱的电流产生
本质	金属被氧化的过程	较活泼的金属被氧化的过程
相互关系	化学腐蚀与电化学腐蚀往往同时发生	

表 4-6 钢铁的析氢腐蚀和吸氧腐蚀的比较

	析氢腐蚀	吸氧腐蚀
条件	水膜酸性较强	水膜呈弱酸性或中性
正极反应	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$	$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \longrightarrow 4\text{OH}^-$
负极反应	$\text{Fe} - 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	

二、活动建议

【实验 4-3】

实验中须注意以下几点：

(1) 多用几枚铁钉，增大铁钉腐蚀时的耗氧量，以便在短时间内可观察到更为明显的实验效果。

(2) 经过酸洗除锈的铁钉，须用清水洗（避免残留酸液干扰实验），然后用饱和食盐水浸洗一下，即可加入到具支试管中。

(3) 整个装置应保证密封状态良好，几分钟后就可以看到导管中水柱明显上升。原因是铁钉发生吸氧腐蚀时，使具支试管内 O_2 减小，压强降低，促使导管内水柱上升。

【补充实验 4-4-1】 为了增强实验的探究性，可补充下面的实验。

(1) 向 100 mL 烧杯中加入约 50 mL 饱和食盐水后，插入两个玻璃筒（无底）；

(2) 将一颗无锈铁钉和一个碳棒分别用导线与电流计连接后，再分别插入两个玻璃筒中（装置如图 4-3 所示），立即可观察到有电子自铁钉流向碳棒，表明铁钉与碳棒已构成原电池的两个电极；

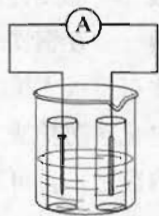


图 4-3 铁的吸氧腐蚀实验

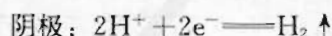
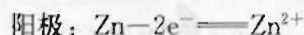
(3) 1 min 后，向插入铁钉的玻璃筒内滴入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液，即可观察到铁钉附近的溶液变蓝色，表明铁被氧化，生成了 Fe^{2+} ；

(4) 向插入碳棒的玻璃筒内滴入酚酞溶液，可观察到碳棒附近的溶液变红色，表明溶液 pH 增大，呈碱性。

将该实验中观察到的现象与【实验 4-3】结合起来讨论，能更好地说明钢铁生锈时发生吸氧腐蚀的原理。

【科学探究】

这个实验的目的是验证牺牲阳极的阴极保护法。实验中以 Zn 片作阳极，Fe 片作阴极，以经过酸化的 NaCl 溶液作电解液。在这种条件下，Zn 片与 Fe 片构成了原电池的两个电极，发生如下电极反应：



H^+ 来自 H_2O 的电离，为了加大 H_2O 中 $c(H^+)$ ，故在 NaCl 溶液加入了少量酸液。

在实验现象上，可以看到电压计指针有偏移，Fe 电极上有气泡产生，但往 Fe 电极附近滴入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液，溶液不变蓝色。即溶液中不存在 Fe^{2+} ，证明 Fe 未被腐蚀。

【实践活动】

可组织社会调查等活动，然后进行交流。相关专题可以是：

1. 在当地，金属腐蚀的现状及其危害；
2. 在当地，人们对金属腐蚀的严重性和危害性的认识程度；
3. 通过观察和资料收集，你了解哪些防治金属腐蚀的方法？在社会上相关的科学技术有无新的进展？



三、习题参考

参考答案

1. 负, $\text{Fe}-2\text{e}^-=\text{Fe}^{2+}$, 正, 析氢腐蚀: $2\text{H}^++2\text{e}^-=\text{H}_2\uparrow$, 吸氧腐蚀: $2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}^-=4\text{OH}^-$

2. (1) 电化腐蚀, 铁和铁中的杂质碳以及残留盐溶液形成了原电池

(2) 提示: 主要是析氧腐蚀。 $2\text{Fe}-4\text{e}^-=2\text{Fe}^{2+}$; $2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}^-=4\text{OH}^-$

$\text{Fe}^{2+}+2\text{OH}^-=\text{Fe}(\text{OH})_2$, $4\text{Fe}(\text{OH})_2+\text{O}_2+2\text{H}_2\text{O}=4\text{Fe}(\text{OH})_3$

3. C; 4. B、D; 5. A、C; 6. D。

7. 金属跟接触到的干燥气体(如 O_2 、 Cl_2 、 SO_2) 或非电解质液体直接发生化学反应而引起的腐蚀, 叫做化学腐蚀。不纯的金属跟电解质溶液接触时, 会发生原电池反应, 比较活泼的金属失去电子而被氧化, 这种腐蚀叫做电化学腐蚀。金属腐蚀造成的危害甚大, 它能使仪表失灵, 机器设备报废, 桥梁、建筑物坍塌, 给社会财产造成巨大损失。

8. 当钢铁的表面有一层水膜时, 水中溶解有电解质, 它跟钢铁中的铁和少量的碳形成了原电池。在这些原电池里, 铁是负极, 碳是正极。电解质溶液的 H^+ 在正极放电, 放出 H_2 , 因此这样的电化腐蚀叫做析氢腐蚀。如果钢铁表面吸附的水膜酸性很弱或呈中性, 溶有一定量的氧气, 此时就会发生吸氧腐蚀, 其电极反应如下:

负极: $2\text{Fe}-4\text{e}^-=2\text{Fe}^{2+}$ 正极: $2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2+4\text{e}^-=4\text{OH}^-$

总反应: $2\text{Fe}+2\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2=2\text{Fe}(\text{OH})_2$

9. 镀锌铁板更耐腐蚀。当镀锌铁板出现划痕时, 暴露出来的铁将与锌形成原电池的两个电极, 且锌为负极, 铁为正极, 故铁板上的镀锌层将先被腐蚀, 镀锌层腐蚀完后才腐蚀铁板本身。镀锡铁板如有划痕, 锡将成为原电池的正极, 铁为负极, 这样就会加速铁的腐蚀。

可设计如下实验:

取有划痕的镀锌铁片和镀锡铁片各一块, 放在经过酸化的食盐水中浸泡一会儿, 取出静置一段时间, 即可见到镀锡铁片表面较快出现锈斑, 而镀锌铁片没有锈斑。即说明上述推测是正确的。

10. 略。

教学资源

1. 电极电势

用导线连接原电池的两极, 就有电流通过, 可见两个电极之间存在着电势差, 或者说, 构成原电池两个电极的电势是不相等的。

当金属片放入盐溶液中时, 如果金属离子在金属晶体中所具有的能量比它在溶液中成为水合离子的能量高, 那么金属离子就有成为水合离子而进入溶液的趋势。相反, 如果金属离子在晶体中比它在水溶液中成为水合离子所具有的能量低, 那么溶液中的金属离子有沉积到金属晶体上去的趋势。当金属离子由晶体进入溶液时, 就使金属晶体上有过多的电子而带负电荷。随着由晶体进入溶液的金属离子数的增加, 金属上所带的负电荷数也就增加, 由于静电作用, 晶体上的离子进入溶液的速度逐渐减小。另一方面, 盐溶液中的金属离子也可能再

从溶液中沉积到晶体上去,盐溶液浓度越大,那么金属离子沉积到晶体上去的速度越大。最后,金属和它一定浓度的盐溶液必然会达到平衡,金属带一定量的负电荷,盐溶液则带同量的正电荷。金属越活泼,愈容易失去电子,它的离子进入溶液的倾向越大。进入溶液的金属离子受晶体负电荷的吸引,聚集到金属表面附近,成为一个正电荷层,跟晶体上的负电荷层形成所谓的双电层,在正负电层之间,也就是金属和盐溶液之间,产生了一定的电势差,如图4-4a。相反的,如果把另一种金属放入盐溶液中时,溶液中的金属离子沉积到金属晶体上去,当达到平衡时,金属带正电荷,而溶液则由于有过多的负离子而带负电荷,金属跟盐溶液之间也产生了相反的电势差,也形成了双电层,如图4-4b。

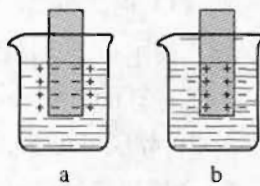


图4-4 双电层

2. 电极电势的测定

我们现在还无法测定金属和盐溶液之间电极电势的绝对值,只能选用某种电极作为标准,其他电极与之比较,求得电极电势的相对值。通常采用的是标准氢电极。

标准氢电极(如图4-5)是这样构成的,在铂片上镀一层蓬松的铂黑,并把它放入氢离子浓度为 1 mol/kg 的硫酸溶液中,在 25°C 时,不断地通入压强为 101 kPa 的纯氢气,这时氢被铂黑吸收,而被吸收的氢又力图把自己的离子投入溶液。因此,这个电极像是由氢气构成的,被氢气饱和的铂片跟 1 mol/kg 硫酸溶液之间所产生的电势差叫做标准氢电极的电极电势,规定它为零。

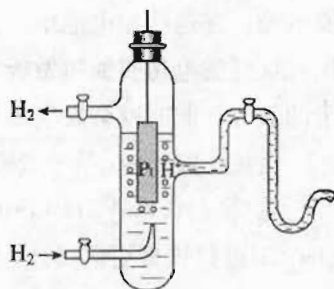


图4-5 氢电极

为了测定金属的标准电极电势,可以把某种金属放入它的离子浓度为 1 mol/kg 的盐溶液中,并跟标准氢电极构成原电池。测定这个原电池的电动势,就可以求得这种金属的标准电极电势。几种常见电极的标准电极电势列于表4-7中。

表4-7 常见电极的标准电极电势(25°C)

电极 (氧化型/还原型)	电极过程	电极电势 $E^\ominus$ V
Li^+/Li	$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045
K^+/K	$\text{K}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{K}$	-2.924
Ca^{2+}/Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.76
Na^+/Na	$\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.7109
Mg^{2+}/Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.375
Al^{3+}/Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.706
Zn^{2+}/Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.7628
Fe^{2+}/Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.409
Ni^{2+}/Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.23
Sn^{2+}/Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.1364
Pb^{2+}/Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.1263



续表

电极 (氧化型/还原型)	电极过程	电极电势 $E^\ominus$ V
H^+/H_2	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.00
$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15
Cu^{2+}/Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340 2
O_2/OH^-	$\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{OH}^-$	+0.401
Cu^+/Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.522
I_2/I^-	$\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-$	+0.535
$\text{O}_2/\text{O}_2^{2-}$	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0.682
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.770
Ag^+/Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799 6
Br_2/Br^-	$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1.087
Cl_2/Cl^-	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.358 3
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{SO}_4^{2-}$	+2.0(+2.05)
F_2/F^-	$\text{F}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87

$E^\ominus$ 值的大小标志着还原型物质在溶液中失去电子转变为氧化型物质的难易程度。 $E^\ominus$ 值越负, 说明该电对中还还原型物质失电子的能力越强, 是强还原剂, 其对应的氧化型物质氧化能力越弱; $E^\ominus$ 值越正, 说明该电对中氧化型物质得电子的能力越强, 是强氧化剂, 其对应的还原型物质还原能力越弱。表中物质 Li 是最强的还原剂, F_2 是最强的氧化剂。

氧化还原反应总是在夺电子本领强的氧化剂和失电子本领强的还原剂间发生, 换言之, 较强的氧化剂和较强的还原剂相互反应而生成较弱的还原剂和较弱的氧化剂。因此, 利用电极电势可以判断氧化还原反应进行的方向。

从标准电极电势表上的位置来看, 右上方的还原剂跟左下方的氧化剂能自发地发生氧化还原反应。例如, 判断 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Sn}^{4+} + 2\text{Fe}^{2+}$ 的反应能否自发地向右进行, Sn^{2+} 是还原剂, Fe^{3+} 是氧化剂, 查表得:



电极电势代数值小的电对中的还原型物质是较强的还原剂, 而电极电势代数值大的电对中的氧化型物质是较强的氧化剂, 所以反应可以进行。反之, 以 Sn^{4+} 为氧化剂, Fe^{2+} 为还原剂, 反应就不能进行。

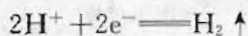
必须注意, 电极电势可以说明氧化还原反应能否进行, 但它却丝毫不能说明反应的速率。例如, 用氧气氧化氢气的电对的电势差(1.23 V)是足够大的, 反应能够进行。但在室温下, 这个反应的速率小得不能量度, 只有在升高温度或加入催化剂时才能使反应速率增大。

3. 分解电压

电解时, 电解池两极上的外加电压从零开始逐渐增加。当外加电压很小时, 几乎没有电流通过电路, 也看不到任何电解现象。直到电压增加到一定数值以后, 电流才显著增大, 电解才能顺利进行。我们把电解顺利进行时所必需的最小电压, 叫做分解电压。

现在以铂电极电解 0.1 mol/L NaOH 溶液为例, 说明分解电压产生的原因。

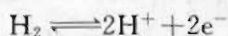
电解时, 在阴极放电的不是 Na^+ , 而是 H^+ 。



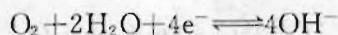
在阳极放电的是 OH^- 。



生成的氢和氧吸附在铂电极上而成为氢电极和氧电极, 构成了化学电池。其中氢电极为负极, 电极反应是:



氧电极为正极, 电极反应是:



上述反应表明, 氢电极的形成使阴极有电子的聚积, 而氧电极则使阳极缺少电子, 它们之间的电势差恰恰跟外加电压方向相反。要使电解顺利进行, 外加电压必须克服这一电势差, 这就是分解电压存在的原因。从这个意义来说, 分解电压就是由电解产物构成的原电池所产生的电势差。它的大小可以这样来计算: 在 0.1 mol/L NaOH 溶液中,

$$c(\text{H}^+) = \frac{1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{c(\text{OH}^-)} = \frac{1 \times 10^{-14} (\text{mol/L})^2}{0.1 \text{ mol/L}} = 1 \times 10^{-13} \text{ mol/L}$$

$$c(\text{OH}^-) = 0.1 \text{ mol/L}$$

在阴极上的反应是: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \uparrow$ $E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus = 0.000 \text{ V}$

$$\begin{aligned} E_{\text{H}^+/\text{H}_2} &= E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus + \frac{0.059}{2} \lg \{c(\text{H}^+)\}^2 \\ &= 0 \text{ V} + 0.059 \lg 10^{-13} \text{ V} = -0.767 \text{ V} \end{aligned}$$

在阳极上的反应是: $4\text{OH}^- - 4\text{e}^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus = 0.401 \text{ V}$

$$\begin{aligned} E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} &= E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{\{c(\text{OH}^-)\}^4} \\ &= +0.401 \text{ V} - 0.059 \lg 0.1 \text{ V} = 0.46 \text{ V} \end{aligned}$$

理论分解电压 = $+0.46 \text{ V} - (-0.767 \text{ V}) = 1.227 \text{ V}$

实际测定的分解电压为 1.70 V 左右, 这个差值的存在是由于极化现象引起的 (在电解过程中, 由于电流的通过, 两极的电极电势发生了某种改变, 这种现象叫做极化)。极化的主要原因是产物在电极上析出时, 其中某一过程, 如离子放电、原子结合成分子、气泡的形成等受到阻碍, 引起了迟缓放电, 从而使阳极和阴极产生了超电势。超电势跟电极材料、电流密度、温度以及析出物质的性质、状态等多种因素有关, 超电势在电解过程中有着重要的实际意义。

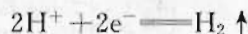
4. 电解产物

电解的产物首先决定于在阳、阴两极放电的离子。当电解水溶液时, 电解液中除了电解质的阳、阴离子外, 还有水电离出来的 H^+ 和 OH^- , 它们也分别移向阴、阳两极。这样, 在阴极或阳极上就有几种离子可能放电。究竟哪一种离子放电, 不仅决定于它们的电极电势, 还决定于离子浓度的大小。此外, 如果电解时用的不是惰性电极而用 Cu、Zn、Fe 等金属电极, 那么电极也可以参加反应。再有, 当电解产物为气体时, 电极材料的不同也会对放电有不同的影响, 这就增加了电极反应的复杂性。尽管如此, 因为阳极上进行的是氧化反应, 放

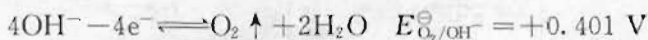


电的必然是容易给出电子的物质,也就是把各种因素考虑在内以后,放电的是电极电势代数值较小的物质。在阴极上进行的是还原反应,放电的必定是容易获得电子的物质,即电极电势代数值较大的物质。

现在以石墨为电极,以电解 Na_2SO_4 溶液为例。电解液中存在的离子有 Na^+ 、 H^+ 、 OH^- 和 SO_4^{2-} 。通电后, Na^+ 、 H^+ 移向阴极,虽然 $c(\text{H}^+)$ 很小,它的电极电势代数值比其标准电极电势为小,但仍不可能小于钠的电极电势,所以在阴极上放电的是 H^+ :



在阳极上, OH^- 和 SO_4^{2-} 的反应分别为:



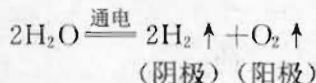
考虑到离子浓度的影响,

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus + \frac{0.059}{4} \lg \frac{1}{\{c(\text{OH}^-)\}^4}$$

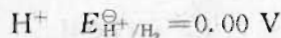
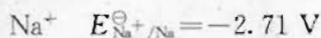
在 Na_2SO_4 溶液中, $c(\text{OH}^-)$ 可以认为是 10^{-7} mol/L , 此时, 氧的电极电势应为

$$E_{\text{O}_2/\text{OH}^-} = 0.401 \text{ V} - 0.059 \lg 10^{-7} \text{ V} = 0.814 \text{ V}$$

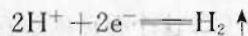
即使把放电受阻的因素考虑进去, 总的结果仍然是 $E_{\text{O}_2/\text{OH}^-}^\ominus < E_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}}^\ominus$, 所以阳极产物是 O_2 (OH^- 放电的产物)。由此可知, 受电流作用进行分解的不是 Na_2SO_4 , 而是 H_2O 。



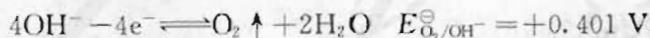
再以电解食盐水为例。精制的饱和食盐水有 Na^+ 、 Cl^- 和水电离的 H^+ 、 OH^- 。电解时, Na^+ 、 H^+ 移向阴极, Cl^- 、 OH^- 移向阳极。在阴极区,



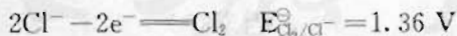
尽管溶液中 $c(\text{Na}^+)$ 大于 $c(\text{H}^+)$, 由于 H^+/H_2 的 $E^\ominus$ 值远大于 Na^+/Na 的 $E^\ominus$ 值, 所以是 H^+ 放电:



在阳极区, 如果是 OH^- 放电:

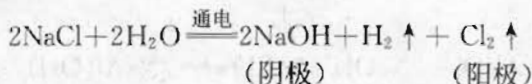


如果是 Cl^- 放电:



按理, 在阳极上放电的是电极电势数值较小的 OH^- , 但在石墨阳极上, 析出氯的超电压仅为 0.2 V , 而析出 O_2 的超电压达到 1.09 V , O_2 析出受阻碍, 所以实际上放电的是 Cl^- , 产生的是氯气。

总的电解反应为:



5. 电解熔融氯化钠制取金属钠

常用的电解槽如图 4-6 所示。电解液是含 $40\% \text{ NaCl}$ 和 $60\% \text{ CaCl}_2$ 的混合熔融物, 槽温

600℃, 槽压 7 V。阴极产物是钙的液钠溶液, 浮在电解质液面上, 经垂直管上升流入收集器。在液钠溶液上升过程中, 温度下降到能使金属钙结晶并回到电解槽, 收集器中得到的几乎是纯钠。

6. 铝的冶炼

铝是地壳里存在最多的金属元素, 占地壳总质量的 7.73%。铝主要以化合态存在, 地壳中的含铝矿物约有 250 余种, 其中各种铝硅酸盐约占 40% 左右。例如:

高岭土: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

长石: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$

云母: $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

铝的最重要矿石有:

铝土矿: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

明矾石: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

霞石: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

其中铝土矿是目前炼铝的主要原料。

由于铝的化学性质很活泼, 它极易氧化, 而很难还原, 即不能用碳还原氧化铝, 或用电解铝盐水溶液的方法来获得纯的金属铝。1886 年在冰晶石熔体中电解氧化铝的方法试验成功。氧化铝的熔点很高(2 045℃), 很难熔化, 而熔融的冰晶石能溶解氧化铝。冰晶石-氧化铝熔盐的熔点相对说来不高(930~1 000℃), 而且冰晶石在电解温度时不发生水解, 并有足够的流动性, 挥发又较少, 这样就有利于电解的进行。因此, 在近代工业中, 制备金属铝都是采用电解冰晶石-氧化铝熔盐的方法。

工业上炼铝主要分两个阶段, 即从铝土矿制取纯净的氧化铝和电解熔融的冰晶石-氧化铝而获得金属铝。

(1) 从铝土矿制取纯净的氧化铝

天然铝土矿里常混有铁和硅的氧化物, 电解时, 它们将首先在阴极析出而使铝的质量降低。因此, 必须先从铝土矿制取纯净的氧化铝。

在制取 Al_2O_3 的工业中, 首先把铝土矿通过高温烧结, 研碎后用浓碱液处理, 生成可溶的铝酸盐。



过滤除去不溶性杂质后, 向碱溶液中通入 CO_2 , 使氢氧化铝析出。

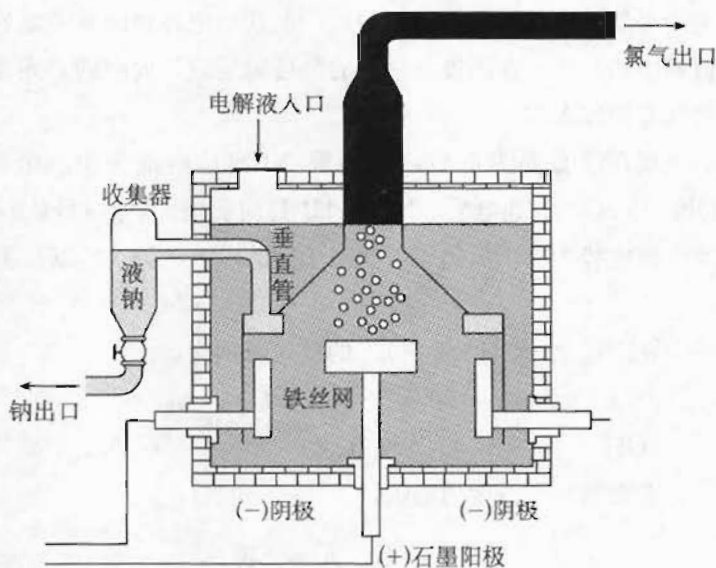
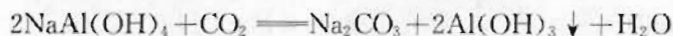
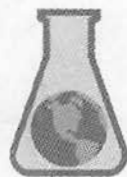


图 4-6 电解熔融氯化钠制钠



或通过控制温度、碱浓度使铝酸盐溶液自发分解，使氢氧化铝析出。



再把 Al(OH)_3 过滤分离，干燥后煅烧，便得到符合电解要求的氧化铝。

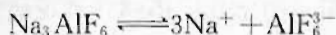


(2) 电解氧化铝

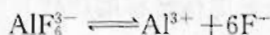
电解氧化铝的反应是在电解槽中进行的，以冰晶石-氧化铝熔体为电解质，以炭素材料为两极。直流电经阳极导入电解液与铝液层，而后从阴极导出。电解的产物，在阳极上为 CO_2 与 CO 气体，而在阴极上为液态铝。

电解熔融冰晶石-氧化铝的过程极其复杂，反应机理众说纷纭，也就是说，关于电解机理问题至今尚未十分明了。

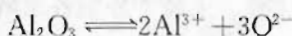
多数人认为，冰晶石在电解液中是以这样方式进行解离的：



AlF_6^{3-} 进一步解离



氧化铝在熔融冰晶石中也按下式进行解离，



在阴极： $\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \longrightarrow \text{Al}$

在阳极： $12\text{F}^- + 2\text{Al}_2\text{O}_3 - 12\text{e}^- \longrightarrow 4\text{AlF}_3 + 3\text{O}_2 \uparrow$



在熔体中： $\text{AlF}_6^{3-} + 3\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{AlF}_6$

即： $2\text{Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{电解}} 4\text{Al} + 3\text{O}_2 \uparrow$

为了降低电解质的熔度（几种盐混合在一起，熔化时的熔化温度范围），在冰晶石-氧化铝熔体中常加入少量氟化钙、氟化镁、氟化锂等添加盐，但总量不超过 10%。

阳极的原材料是炭素。在电解过程中，由于炭素阳极要参与电极反应，不断地被氧化变成气体，因此它必须定期轮流更换。炭素阳极是由石油焦、沥青焦及沥青烧结制成。

一次电解所得的铝的纯度可达 99% 左右，一般为 95%~98%，主要杂质为硅、铁和微量的镓、铜、钠等。为了制取高纯铝还需进一步精炼，工业上多数采用“三层液电解精炼法”来生产高纯铝，它以铜铝合金为阳极，氯化钡、冰晶石等为电解质，高纯石墨（或液体铝）作为阴极进行电解，所得高纯铝可以达到 99.999%。

7. 电化学简史

电化学研究的最早记录是 1791 年，伽伐尼（Galvani L）用外科手术小刀的刀尖触及已被解剖的青蛙的脚杆神经，发现这时青蛙四肢肌肉强烈收缩发生痉挛。伽伐尼认为这是一种生物电现象。伏特（Volta A）知道这一结果后，从物理学角度进行研究，他认为这种所谓生物电是由两种金属接触所形成，青蛙肌肉起了导电的作用。1800 年，他发明将铜片和锌片用由盐水浸过的纸板隔开而形成的伏特电池组。同年，卡列斯尔（Carlisle A）和尼科尔逊（Nicholson W）就是用这种电池进行水的电解，得到氢气和氧气。接着是戴维（Davy J），1807 年他利用伏特电池电解钾碱得到金属钾，1808 年他利用汞作为阴极，又得到镁、钙、

镅、钷。1833年，法拉第发表了著名的电解定律。1839年，格罗夫（Sir Grove WR）发明了燃料电池，利用氢气和氧气获得电能。1889年，能斯特（Nernst W）提出了计算电极电势的热力学方程。1905年塔菲尔（Tafel J）发现超电势与电流密度的对数呈线性关系，得出了塔菲尔方程。能斯特方程与塔菲尔方程分别在热力学和动力学两方面为电化学研究奠定了基础。然而20世纪上半叶，热力学的研究占主导地位，动力学研究相对迟缓，除了前苏联弗鲁姆金（Фрумкин А. Н.）的电极过程动力学研究外，几乎都是在能斯特方程的基础上的进展。50年代以后，超电势得到确认，人们开始认识到，实际的电化学过程偏离平衡相当远，电化学动力学研究又开始活跃起来。

除了宏观层次的热力学动力学研究外，分子层次的研究也在不断发展。其中，电极-溶液界面双电层的结构自1879年亥姆霍兹第一个平板电容器模型以来，跨越了一百多年的历史，这种研究的目的是从理论上阐明电极电势的本质并能进行预测。研究中主要应用统计力学和静电学原理。50年代以后，利用量子力学和固体物理理论研究电极-溶液界面又有新的发展。分子层次的另一类研究是电极反应的机理和速率理论，从1931年格内（Gurney R）应用薛定谔方程研究金属到溶液的位垒，以及电荷转移的速率开始，特别是20世纪下半叶，出现了许多新的理论和模型。

电化学应用遍及化工、材料、能源、生命、环境各领域。举例如下：

电合成 食盐电解制氯和烧碱，丙烯腈电化还原制己二腈，有机酸的电化氟化。

电催化 制氢，烃类氧化。电极材料起关键作用。

电生长 电冶炼制铝、钽，电镀。

电分离 不同金属由于析出电势不同而实现电解分离。

化学电源 蓄电池，干电池（包括钮扣电池），燃料电池（氢-氧、肼-空气、镁-空气、铝-空气、锌-空气电池等）。

材料保护 电化学腐蚀，电化学防腐。

光电化学 以半导体 TiO_2 或 Ge 为电极吸收光使水分解，光电化学电池（用光使试剂解离形成燃料电池）。

生物电化学 细胞膜（绝缘体）的电势，血凝对基体电势的依赖，心电图，脑电波。

电化学分析 极谱分析，安培滴定，库仑滴定。

所有这些应用领域，其基本过程都涉及电极-溶液界面所发生的化学反应，都要应用电化学原理。

（本资料摘自高等教育出版社《物理化学下册第四版》）